Charakterisierung und Reaktionsverhalten technischer Katalysatoren am Beispiel der Hydrierung von Kohlendioxid an Cobalt- und der partiellen Oxidation von Methanol an Silberkatalysatoren

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Michael Voß
aus Erlangen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:	18.12.1998

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. W. Buggisch
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. G. Wedler
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. H.-P. Steinrück

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1994 bis Dezember 1998 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II unter Anleitung von Prof. Dr. G. Wedler durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Wedler für das große Interesse während der Arbeit und die intensive Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.

Ebenfalls danken möchte ich Herrn Prof. Dr. H.-P. Steinrück und Herrn Dr. D. Borgmann für ihre stete Unterstützung.

Meinen lieben Kollegen Herrn Dr. G. Fröhlich und Herrn Dipl. - Chem. R. Kleyna danke ich für ihre immerwährende Hilfsbereitschaft beim Lösen praktischer und theoretischer Probleme, die sehr zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen hat.

Herrn Dr. K. Rührnschopf danke ich für die kompetente Einarbeitung und die stets anregenden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. G. Emig und Herrn Dipl. - Ing. E. Panzer, Lehrstuhl für Technische Chemie I, danke ich für die enge Kooperation im Rahmen des ForKat – Projektes C6. In diesem Zusammenhang möchte ich mich ebenfalls bei Herrn Dr. D. Arntz und Dr. J. Sauer, Degussa AG, sowie Herrn Dr. Hübner, Bayer AG, bedanken.

Eine Vielzahl von Untersuchungen zur Katalysatorcharakterisierung wäre ohne die Untersützung von Herrn Dipl. - Ing. M. Seitz, Herrn Dr. E. Klemm und Herrn P. Widlok, Lehrstuhl für Technische Chemie I, nicht möglich gewesen. Vielen herzlichen Dank.

Weiterhin bin ich den Herrn Dr. R. Kowalewski, Herrn Dr. O. Massler und Herrn D. Puppel, Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaften I, für ihre Hilfe bei der Aufnahme der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu Dank verpflichtet.

Frau S. Kammerer danke ich für ihre Unterstützung bei der Aufnahme der XRD-Messungen.

Bei meinem Mitarbeiter Herrn F. Hauke bedanke ich mich für sein großes Engagement und die vielen freiwilligen Meßwochenenden.

Mein Dank gilt ebenfalls den Institutswerkstätten unter der Leitung von Herrn A. Bergfeld, Herrn H. Schunk und Herrn E. Wallner, welche durch ihre stete Hilfsbereitschaft die praktische Durchführung dieser Arbeit erst erlaubt haben.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meiner Freundin Inga für ihr großes Verständnis während der gesamten Arbeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Beschreibung der verwendeten Apparaturen 5

2.1 Die Strömungsapparatur 5

2.1.1 Reaktionstechnische Charakterisierung des Strömungsreaktors 11

2.1.1.1 Grundlagen 11

2.1.1.2 Idealer Strömungsrohrreaktor 13

2.1.1.3 Realer Strömungsrohrreaktor 13

2.1.1.4 Bestimmung der Verweilzeitverteilung 14

2.2 Die Hybridapparatur 20

2.3 Ultrahochvakuumapparatur - VG ESCALAB 200 23

2.3.1 Beschreibung der Apparatur 23

2.3.2 Apparative Umbauten 28

2.4 Apparatur zur Durchführung temperaturprogrammierter Messungen 33

2.5 Apparatur zur Durchführung statischer Adsorptionsmessungen 36

2.6 Weitere Anlagen 39

3. Theoretische Grundlagen 41

3.1 Elektronenspektroskopische Methoden 41

3.1.1 Augerelektronenspektroskopie (AES) 41

3.1.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) 42

3.1.3 Quantitative Röntgenphotoelektronenspektroskopie 46

3.1.4 Ultraviolettphotolelektronenspektroskopie (UPS) 57

3.2 Adsorptionsmethoden 58

3.2.1 BET-Methode 58

3.2.2 Statische Chemisorption 59

3.2.3 Dynamische Pulschemisorption 61

3.3 Temperaturprogrammierte Methoden 62

3.3.1 Temperaturprogrammierte Oxidation und Reduktion (TPO, TPR) 62

3.3.2 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) 63
3.3.3 Temperaturprogrammierte Reaktionsspektroskopie (TPRS) 64
3.4 Elektronenmikroskopische Techniken 64
3.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 66
3.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 66
3.5 Röntgenbeugung (XRD) 68

4. Eichung des XP-Spektrometers 72

5. Charakterisierung von Co-Katalysatoren zur Hydrierung von CO_2 79
5.1 Arbeiten an polykristalliner Co-Folie 79
5.2 Arbeiten an Co-Trägerkatalysatoren 83
5.2.1 Herstellung der Katalysatoren 83
5.2.2 Elektronenmikroskopische Ergebnisse 83
5.2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie 84
5.2.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie 86
5.2.3 Ergebnisse aus Röntgenbeugungsexperimenten 102
5.2.4 Ergebnisse der TPR/TPO-Messungen 109
5.2.5 Chemisorptionsmessungen 125
5.2.5.1 Dynamische Experimente 125
5.2.5.2 Statische Experimente 128
5.2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie 138
5.3 Zusammenfassende Diskussion zur Charakterisierung der Co-Trägerkatalysatoren 153

6. Ergebnisse der katalytischen Hydrierung von CO_2 an Co-Katalysatoren 159
6.1 Experimentelle Grundlagen 159
6.1.1 Kalibrierung des Gaschromatographen 160
6.1.2 Durchführung der Messungen 161
6.1.3 Auswertung der Meßergebnisse 162
6.2 Ergebnisse an polykristalliner Cobaltfolie 165
6.2.1 Isotherme Messungen 165

6.2.2 Variation der Reaktionstemperatur 167
6.2.3 Variation der Eduktpartialdrücke 172
6.3 Ergebnisse an Cobaltträgerkatalysatoren 177
6.3.1 Experimentelle Ergebnisse an Co/Al_2O_3 177
6.3.1.1 Produktverteilung der CO_2-Hydrierung 177
6.3.1.2 Variation der Verweilzeit 184
6.3.1.3 Variation der Eduktpartialdrücke 188
6.3.1.4 Untersuchungen zur Kohlenstoffabscheidung mittels TPRS 190
6.3.2 Vergleich der CO_2-Hydrierung an Co/Al_2O_3, Co/SiO_2 und Co/TiO_2 194
6.4 Diskussion der Ergebnisse 198

7. Selektivitätslenkung der CO_2-Hydrierung durch Ethenzusätze 210
7.1 Experimentelle Ergebnisse 210
7.2 Diskussion der Ergebnisse 217

8. Kinetik und Reaktionsmechanismus der CO_2-Hydrierung an Co 227
8.1 Verfahren zur Auswertung kinetischer Meßdaten 227
8.2 Mechanistische Vorstellungen zur CO_2-Hydrierung an Cobalt 230
8.3 Ergebnisse der kinetischen Modellierung 232

9. Charakterisierung der Ag-Katalysatoren 243

10. Adsorption von Sauerstoff auf polykristallinen Silberkatalysatoren 253
10.1 Adsorptionsexperimente unter UHV-Bedingungen 253
10.2 Adsorptionsexperimente unter hohem Druck 258
10.3 Diskussion der Ergebnisse 263

11. Adsorption von Methanol auf polykristallinen Silberkatalysatoren 268
11.1 Experimentelle Ergebnisse 268
11.2 Diskussion der Ergebnisse 281

12. Wachstum von Eisen auf polykristallinen Silberkatalysatoren 290
12.1 Experimentelle Ergebnisse 290
12.2 Temperaturstabilität der Fe/Ag-Filme 298
12.3 Diskussion der Ergebnisse 303

13. Adsorption von Sauerstoff auf Fe/Ag-Schichtsystemen 308
13.1 Adsorption auf dicken Eisenfilmen 308
13.2 Adsorption auf dünnen Eisenfilmen 316
13.3 Diskussion der Ergebnisse 318

14. Zusammenfassung 323

15. Literaturverzeichnis 326

Anhang 334
Anhang A: Konstruktionszeichnungen 334
Anhang B: Mathematischer Anhang 338
Anhang C: Mathematischer Anhang 339
Anhang D: Mathematischer Anhang 341

1. Einleitung

Mehr als 90 % aller chemischen Herstellungsprozesse werden unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt, der weitaus größte Anteil der erzeugten Produkte wird dabei über heterogen katalysierte Reaktionen hergestellt [1, 2].

Die außerordentliche Vielzahl von Reaktionsprodukten, welche sich durch eine geeignete Wahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen erzielen läßt, kann eindrucksvoll anhand des Reaktions- oder Produktschemas des sogenannten Synthesegases demonstriert werden (Abb. 1.1). Als Synthesegas bezeichnet man Gemische aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff variabler Zusammensetzung. Es wird großtechnisch über verschiedene Verfahren (Steam Reforming, Kohlevergasung usw.) aus petrochemischen Vorstufen (Kohle, Erdöl, Erdgas) durch partielle Oxidation mit Luftsauerstoff und/oder Wasser hergestellt.

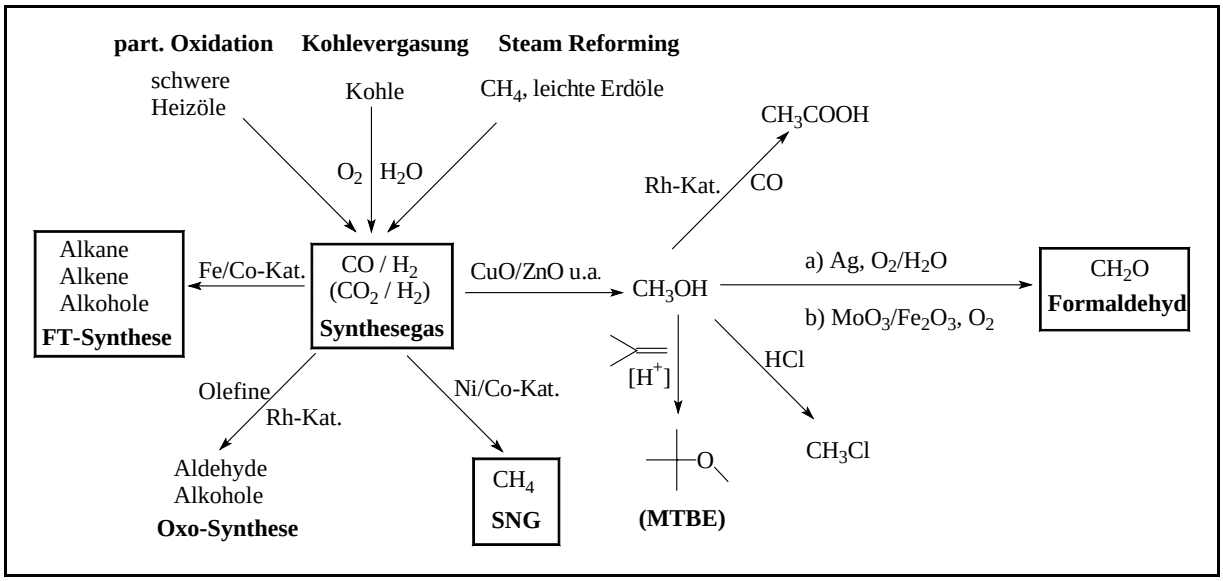


Abb. 1.1: *Produktschema der Synthesegaserzeugung und -verwendung*

Die Verwendung von H_2/CO-Gemischen umfaßt z.B. die Erzeugung von synthetischem Erdgas (substitute natural gas, SNG) durch Hydrierung des Kohlenmonoxids an Nickelträgerkatalysatoren. Die Hydroformylierung von Olefinen

an metallorganischen Rh-Katalysatoren bezeichnet man als Oxo-Synthese. Sie dient dem Aufbau organischer Aldehyde und Alkohole [3].

In der Zeit knapper werdender Rohstoffvorräte gewinnt die Erzeugung synthetischer Treibstoffe wieder zunehmend an Bedeutung. In diesem Zusammenhang ist vor allem die Synthese flüssiger Treibstoffe über ein bereits 1923 von F. Fischer und H. Tropsch entwickeltes Verfahren zu nennen [4]. Die nach den Entdeckern benannte FT-Synthese wird industriell an Fe- oder Co-Katalysatoren unter erhöhtem Druck durchgeführt. In Abhängigkeit von Katalysator und Reaktionsbedingungen werden aus Synthesegas langkettigte Alkane, Alkene bzw. Alkohole in unterschiedlichen Ausbeuten erhalten.

Angesichts der großen Mengen an Kohlendioxid, welche global durch Verbrennungsprozesse emittiert werden, und seiner Bedeutung als Treibhausgas wäre es wünschenswert, CO_2 im verstärkten Umfang ebenfalls in den Wertstoffkreislauf einzubinden. Aus diesem Grund wurde die Hydrierung von Kohlendioxid in jüngster Zeit intensiv studiert [5]. An Co-Katalysatoren wird bei dieser Umsetzung unter niedrigem Druck vorwiegend Methan mit hoher Selektivität erhalten:

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\,H_2O \qquad \Delta H_R = -148.5\ \text{kJ/mol} \qquad (1.1)$$

Neben dieser Reaktion, die eine Alternative zum SNG-Prozeß darstellt, können auch höhere Kohlenwasserstoffe aus dem Produktspektrum des FT-Prozesses durch eine geeignete Wahl des metallischen Katalysators und der Reaktionsbedingungen erhalten werden.

Bei der Verwendung oxidischer Katalysatoren auf CuO/ZnO-Basis hingegen entsteht bei der Hydrierung von CO/CO_2-Gemischen mit hoher Selektivität Methanol.

Methanol dient seinerseits wiederum der Synthese einer Vielzahl wichtiger Industriechemikalien. Die Carbonylierung von Methanol an Rh-Katalysatoren führt zur Erzeugung von Essigsäure. Die sauer katalysierte Addition von Methanol an Isobuten wird in zunehmendem Maße zur Herstellung des Antiklopfmittels Methyl-*tert*.-butylether (MTBE) verwendet, die Hydrochlorierung von Methanol dient der Herstellung von Methylchlorid.

Das wichtigste Methanolfolgeprodukt stellte 1991 mit nahezu 40 % weltweit Formaldehyd dar [2, 16]. Formaldehyd, welcher vorwiegend als Edukt für Polymerisationen zur Darstellung von Kunstharzen verwendet wird, wird großtechnisch nahezu ausschließlich durch die partielle Oxidation von Methanol synthetisiert. Industriell haben sich hierbei im wesentlichen zwei Produktionsverfahren entwickelt.

Das sogenannte „Formox-Verfahren“ basiert auf der Verwendung von hochselektiven MoO_3/Fe_2O_3-Katalysatoren. Das eingesetzte Methanol wird mit einem hohen Luftüberschuß bei 350 – 450 °C umgesetzt, der Methanolumsatz beträgt hierbei 95 - 99 %, die Produktselektivät zu Formaldehyd 91 - 94 % [2].

Das Silberkontaktverfahren arbeitet hingegen mit Elektrolytsilberkristallen (Kristallitgröße ≤ 3 mm) als katalytisch aktiver Komponente [16, 17]. Das Methanol wird zusammen mit einem Luftunterschuß bei 600 – 650 °C unter Atmosphärendruck umgesetzt. Die Formaldehydausbeute beträgt je nach Betriebsweise des Reaktors ca. 90 %, die Selektivität 91 – 98 %.

Allgemein kann die Formaldehydsynthese durch eine endotherme Dehydrierungs- bzw. eine exotherme Oxydehydrierungsreaktion über die nachfolgenden Gleichungen beschrieben werden [18]:

$$CH_3OH \rightleftharpoons CH_2O + H_2 \qquad \Delta H_R = +84\ kJ/mol \qquad (1.2)$$

$$CH_3OH + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons CH_2O + H_2O \qquad \Delta H_R = -159\ kJ/mol \qquad (1.3)$$

Aufgrund der enormen technischen Bedeutung der geschilderten Prozesse sind Untersuchungen zur Aufklärung der zugrundeliegenden Reaktionen von großer Wichtigkeit. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in diesem Zusammenhang mit zwei ausgewählten Themengebieten, welche über das Schema der CO/CO_2-Verwendung in einem inhaltlichen Zusammenhang gesehen werden können und in Abb. 1.1 durch einen Rahmen gekennzeichnet sind.

Der erste Teil dieser Arbeit stellt den Abschluß einer Vielzahl von Untersuchungen zur Hydrierung des CO_2 an Co-Katalysatoren am hiesigen Institut dar. In diesem Zusammenhang wurden sowohl Co-Trägerkatalysatoren [6 - 10], als auch aktivierte

Reinmetallkatalysatoren (Co-Folien) [11 - 15] eingehend untersucht. Während sich die vorangegangenen Arbeiten vorwiegend mit den katalytischen Eigenschaften des Reaktionssystems beschäftigten, war über die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren bisher nur wenig bekannt. Die vorliegende Arbeit soll diese Lücke schließen und die Relevanz der erhaltenen Ergebnisse für das katalytische Verhalten aufzeigen. Aufgrund der Komplexität der auftretenden Fragestellungen wurde zur Durchführung der Untersuchungen eine Vielzahl verschiedener experimenteller Methoden eingesetzt. Nach einer einleitenden Beschreibung der verwendeten Apparaturen und der theoretischen und experimentellen Grundlagen (Kap. 2 - 4) werden in den darauffolgenden Kapiteln zunächst die Experimente zur Hydrierung von CO_2 an Co-Katalysatoren vorgestellt. Diese umfassen sowohl eine grundlegende Charakterisierung der verwendeten Katalysatorproben (Kap. 5) als auch Untersuchungen zur Hydrierung des CO_2 (Kap. 6 - 7) in einem katalytischen Festbettreaktor. Anhand dieser Experimente konnten detaillierte Rückschlüsse über die Kinetik der Reaktion und deren Mechanismus (Kap. 8) gewonnen werden.

Der zweite Teil der Arbeit widmet sich der partiellen Oxidation von Methanol am Silberkontakt. Während das industrielle Verfahren seit Jahrzehnten erfolgreich betrieben wird, ist über die Elementarschritte der beschriebenen Reaktionen bislang nur sehr wenig bekannt. Erst in jüngster Zeit wurden verstärkt systematische Untersuchungen durchgeführt; hier sind vor allem die Arbeiten der Arbeitsgruppen um R. Schlögl und G. Ertl zu nennen [18 - 24]. In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl Katalysatorproben der Industriepartner Bayer AG und Degussa AG als auch polykristalline Ag-Folien auf Katalysatoralterungsphänomene (Kap. 9) bzw. ihre Wechselwirkung mit bekannten Katalysatorgiften hin untersucht (Kap. 12 - 13). Fragen zum Adsorptions- und Reaktionsverhalten von Sauerstoff und Methanol an Industriesilberkatalysatoren werden in Kap. 10 und Kap. 11 behandelt.

2. Beschreibung der verwendeten Apparaturen

2.1 Die Strömungsapparatur

Zur Durchführung einer Vielzahl von Experimenten diente eine Strömungsapparatur mit katalytischem Festbettreaktor. Als Reaktormaterial wurde Quarzglas verwendet. Der Aufbau der verwendeten Apparatur ist in Abb. 2.1 dargestellt. Die bereits vorhandene Anlage wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit stark erweitert und läßt sich im wesentlichen in drei Abschnitte unterteilen.

Die ***Gasdosiereinheit*** umfaßt die Reinigung, Dosierung und Durchmischung des Reaktionsgemisches. Als Edukte dienten H_2, CO_2 (Reinheit: 99.999 %) und C_2H_4 (99.8 %), als Inertkomponente wurde He (99.999 %) verwendet. Speziell zur Katalysatorpräparation (vgl. Kap. 5.1 bzw. Kap. 5.2.5.1) wurde ein Spezialgas 10 % O_2 in N_2 eingesetzt. Die Gasentnahme erfolgt hierbei aus Gasflaschen der Fa. Linde.

Zur Entfernung von Sauerstoffspuren aus den Rohrleitungen wurden H_2, He und CO_2 durch sogenannte Oxisorbpatronen *(GR)* der Fa. Messer-Griesheim nachgereinigt. C_2H_4 wurde ungereinigt verwendet, da es mit den Gasreinigungspatronen reagiert und diese zerstört.

Da in vorangegangenen Arbeiten [7, 8] festgestellt wurde, daß inbesondere die Gasdosierung stark fehlerbehaftet war, wurden die vorhandenen Durchflußmesser der Firma Rota durch elektronische Massendurchflußregler *(MFC)* der Firmen Bronkhorst Hi-Tec bzw. Brooks ersetzt. Die Massendurchflußregler werden werkseitig auf ein gewünschtes Gas ausgelegt und kalibriert (Index: cal), können jedoch bei geeigneter Bauweise auch zur Dosierung alternativer Gase verwendet werden. Die Berechnung des zu erwartenden Volumenstromes $\dot{v} = dV/dt$ erfolgt in diesem Fall über einen Proportionalitätsfaktor C nach folgender Beziehung [25]:

$$\dot{v} = \frac{c_{p,cal} \cdot \rho_{cal}}{c_p \cdot \rho} \cdot \dot{v}_{cal} = C \cdot \dot{v}_{cal} \qquad (2.1)$$

c_p = molare Wärmekapazität und ρ = Dichte der jeweiligen Gase.

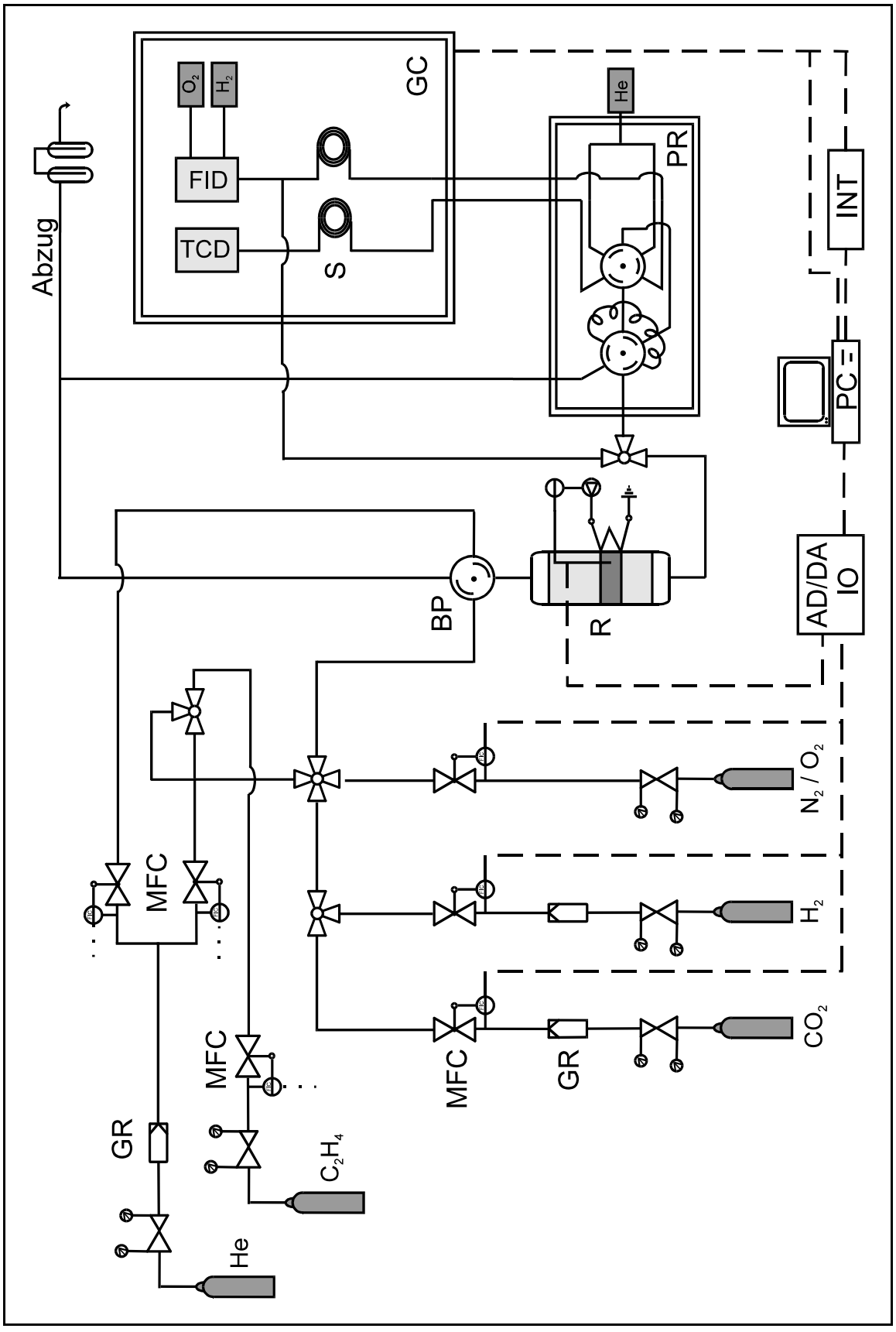


Abb. 2.1: *Aufbau der Strömungsapparatur*

Zur Überprüfung der geschilderten Zusammenhänge wurden alle Durchflußregler experimentell kalibriert und die Ergebnisse mit den Herstellerangaben verglichen. Die Kalibrierung erfolgt hierbei über die Messung der Zeit, welche ein zu eichendes Gas benötigt, um ein bekanntes Volumen in einem Seifenblasenzähler zu durchströmen. Bei bekanntem Druck und bekannter Temperatur kann dadurch der Volumenstrom $\dot{v}_N$ unter Normbedingungen (p = 101.3 kPa, T = 273.15 K) berechnet und mit dem theoretischen Solldurchfluß verglichen werden. Das Ergebnis einer solchen Eichung ist in Abb. 2.2 dargestellt.

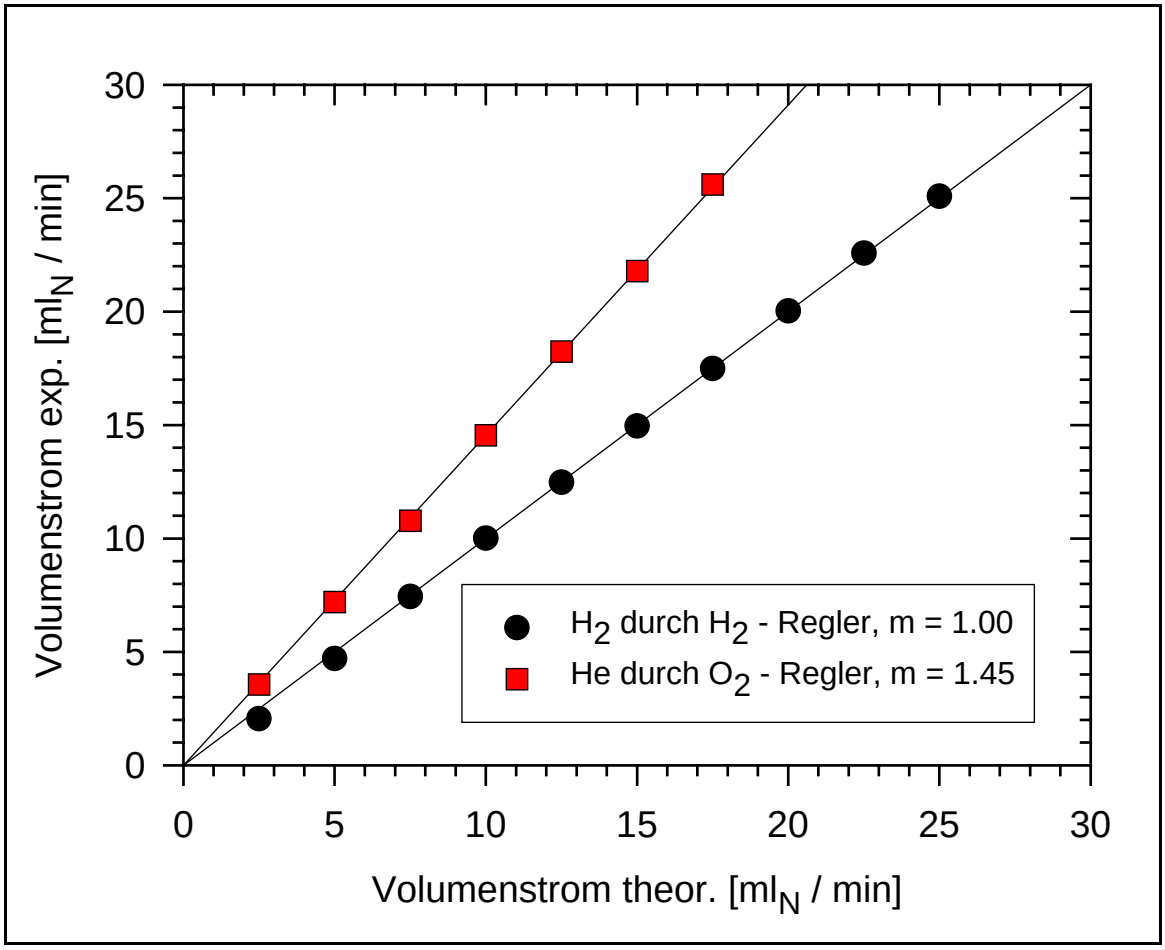


Abb.2.2: *Eichung der Massendurchflußregler*

Die Steigungen *m* der Regressionsgeraden aus Abb. 2.2 entsprechen direkt den experimentell ermittelten Proportionalitätsfaktoren $C_{exp.}$ nach Gl. 2.1.

Aus den tabellierten Werten für Dichte und Wärmekapazität läßt sich im Falle der Strömung von He durch einen auf O_2 kalibrierten Regler ein Proportionalitätsfaktor $C = 1.44$ in hervorragender Übereinstimmung zum experimentellen Ergebnis ($m = C_{exp.} = 1.45$) ermitteln. Weiterhin ist aus Abb. 2.2 ersichtlich, daß die verwendeten Massendurchflußregler eine hervorragende Linearität über den gesamten Dosierungsbereich aufweisen.
Zur Automatisierung wurde die gesamte Anlagensteuerung auf den Betrieb durch einen Personal Computer *(PC)* umgerüstet. Die Kommunikation erfolgt über eine in den PC integrierte Multifunktions - AD/DA/IO – Steuerkarte, Modell ME30, der Firma Meilhaus. Alle benötigten Steuerprogramme wurden in der Programmiersprache C unter Verwendung des Borland C/C++ Compilers, v. 4.5, entwickelt.
Soll- und Istwert des gewünschten Durchflusses der MFC werden als Analogspannung (jeweils $0 – 5$ V) vom PC oder alternativ über ein Steuergerät der Hersteller vorgegeben bzw. ausgelesen. Lediglich die Dosierung des Oxidationsgases zur Katalysatoraufbereitung erfolgt weiterhin über einen Durchflußmesser der Firma Rota.

Im Rahmen des Umbaus der Gasdosiereinheit wurde weiterhin festgestellt, daß die in vorangegangenen Arbeiten verwendeten Teflonleitungen und teflongedichteten Gasumschalthähne eine nicht zu vernachlässigende Durchlässigkeit für Luft aufweisen. Aus diesem Grund wurden alle teflonhaltigen Komponenten durch Edelstahlrohrleitungen bzw. Edelstahlhähne der Fa. Whitey ersetzt.
Ein zusätzlich vor dem Reaktor eingebauter Bypasshahn *(BP)* erlaubt die Aufbewahrung des Katalystors unter einem Inertgasstrom aus He, während im Gasdosierteil ein beliebiges Gasgemisch zur Reaktion/Präparation vorbereitet werden kann.

Der ***Reaktionsteil (R)*** der Anlage besteht aus einem Quarzglasreaktor mit einem Innendurchmesser von 7 mm und einer Länge von ca. 220 mm.
Eine exakte Beschreibung der Reaktorbauweise kann vorangegangenen Arbeiten [8, 11] entnommen werden. Die Temperaturmessung erfolgt über ein dünnes NiCr/Ni-Mantelthermoelement ($\varnothing = 0.5$ mm), welches über eine einseitig verschlossene

Quarzkapillare direkt in die durch Quarzwolle fixierte Katalysatorschüttung eingeführt wird.

Zur Heizung dient ein um den Quarzreaktor gewickeltes, direkt beheiztes Kanthalband. Die Temperaturregelung erfolgt über einen PID-Regler 818P der Firma Eurotherm mit angeschlossener regelbarer Konstantstromquelle der Fa. Gossen. Der PID-Regler wurde um ein analoges Ausgabemodul erweitert, so daß die gemessene Temperatur als analoge Spannung (0 - 10 V) ebenfalls über den PC abgegriffen werden kann. Um eine präzise Synchronisation von PID-Regler und PC (inbesondere bei schnellen Temperaturrampen) zu gewährleisten, wurde der PID-Regler um eine elektronische Schaltung erweitert, welche das Starten eines Temperaturprogramms durch einen digitalen Triggerpuls des PC erlaubt.

Zur Optimierung wurden dem PID-Regler Temperaturrampen mit unterschiedlichen linearen Aufheizraten $\beta = dT / dt$ vorgegeben und das Regelverhalten justiert.

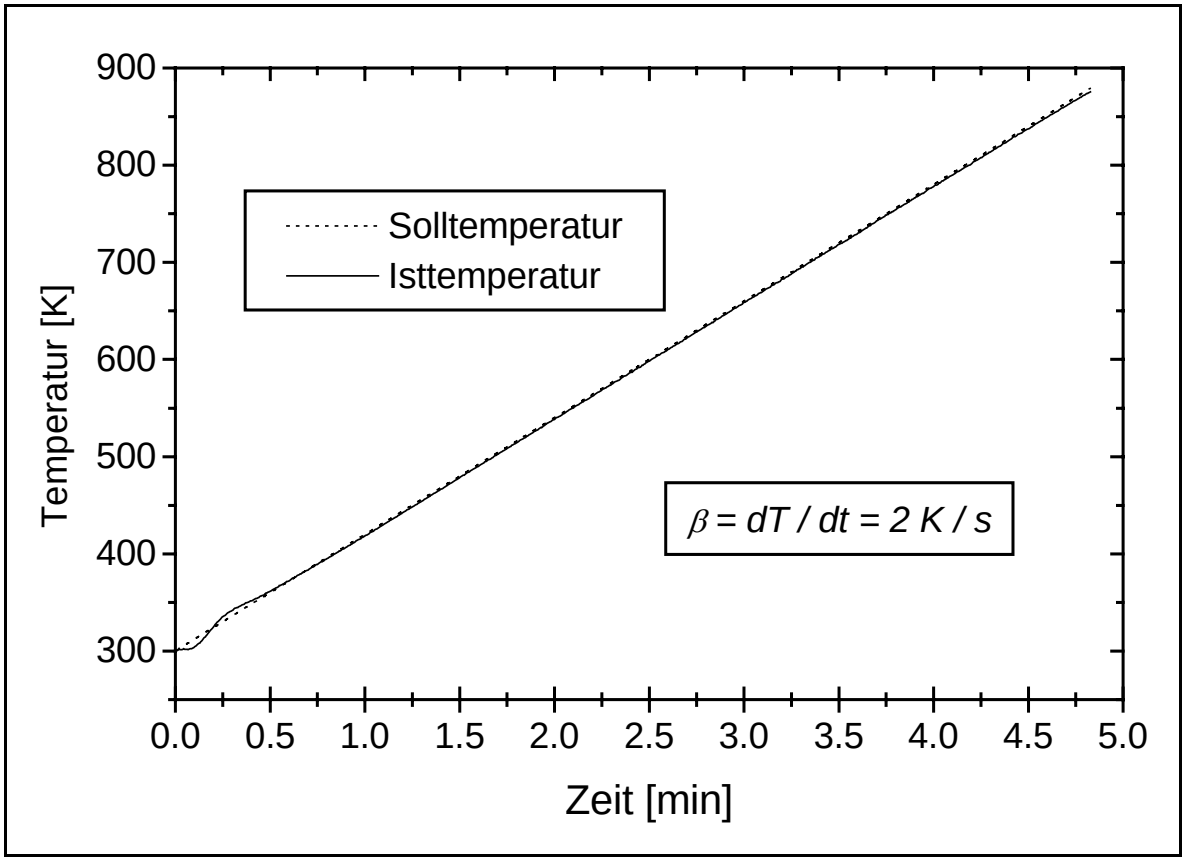


Abb.2.3: *Überprüfung der Temperaturrampenlinearität*

Abb. 2.3 zeigt exemplarisch eine gemessene Temperaturrampe von 300 K bis 873 K mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 K / s. Abgesehen von einem kurzen Einschwingen des Reglers, welches bereits bei ca. 350 K beendet ist, verläuft die Temperturrampe bis zur eingestellten Endtemperatur absolut linear und synchron zur Sollwertrampe.

Der ***Analysenteil*** der Strömungsapparatur besteht aus einer automatisierten Probenentnahme *(PR)* und einem Gaschromatographen *(GC)* der Fa. Carlo-Erba, Typ Vega Series GC 6000 zur Analyse der Gaszusammensetzung am Reaktorausgang.
Die Probenentnahme erfolgt über zwei vom GC geschaltete, pneumatisch betriebene 6-Portventile der Fa. Valco, welche sich zusammen mit der Probenschleife (V = 1ml) in einem auf 378 K beheizten Probenentnahmekästchen befinden.
Zur gaschromatographischen Analyse des Reaktionsgemisches werden ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) mit vorgeschalteter Porapack QS Trennsäule *(S)* und ein Flammenionisationsdetektor (FID) mit vorgeschalteter Carbowax-Porasil Trennsäule verwendet. Als Trägergas diente He (99.999 %).
Die Speicherung der gemessenen Chromatogramme erfolgt mit Hilfe eines Spektrenintegrators *(INT)* der Fa. Spectra Physics, Modell SP 4290, welcher zum Datenaustausch über eine digitale RS232-Schnittstelle mit dem PC verbunden ist.
Da der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen durch die Zeitdauer des verwendeten chromatographischen Temperaturprogramms (ca. 20 min) limitiert wird, wurde ein Verfahren zur schnellen kontinuierlichen Aufzeichnung der Meßdaten entwickelt. Hierzu wurde der Reaktorausgang unter Umgehung der chromatographischen Trennsäule direkt mit dem FID verbunden und das Detektorsignal als Analogspannung (0 – 10 V) kontinuierlich vom PC verarbeitet. Diese Art von Meßanordnung soll im folgenden als „FID-Direktmessung“ bezeichnet werden.
Eine weiterführende Beschreibung der Versuchsdurchführung und -auswertung erfolgt im Kap. 6.1.

2.1.1 Reaktionstechnische Charakterisierung des Strömungsreaktors

2.1.1.1 Grundlagen

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der Aufbau der Strömungsappraratur beschrieben wurde, soll an dieser Stelle der verwendete Rohrreaktor einer eingehenderen Betrachtung aus Sicht der Reaktionstechnik unterzogen werden. Da insbesondere kinetische Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt werden sollten, ist eine genaue Kenntnis der hydrodynamischen Reaktorcharakteristik hierbei von großer Bedeutung.
Die Modellierung chemischer Reaktoren erfolgt meist durch das Aufstellen von Bilanzgleichungen (Erhaltungsgleichungen) für den Transport von Energie, Stoffen bzw. Impuls [26, 27]. Hierbei muß zunächst ein geeigneter Bilanzraum ausgewählt werden. Häufig wird in der Reaktionstechnik eine Unterscheidung in das Reaktionsvolumen, z.B. das von der Katalysatorschüttung eingenommene Volumen, und das meist wesentlich größere Reaktorvolumen V_R getroffen. In jedem Fall muß der Bilanzraum groß genug gewählt werden, so daß die interessierenden Zustandsgrößen innerhalb dieses Raumes als konstant angesehen werden können.

Allgemein gilt für die Stoffbilanz in einem gewählten Bilanzraum:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{u}\, c_i) + \operatorname{div}(D_i^e \operatorname{grad} c_i) + \sum_j \nu_{ij} r_j \qquad (2.2)$$

In Gl. 2.2 wird die Akkumulation im Bilanzraum als Summe dreier Einzelbeiträge dargestellt. Der erste Summand stellt die Bilanz für konvektiven Stofftransport dar, hierbei bezeichnet die Größe $\vec{u}$ den Vektor der Strömungsgeschwindigkeit. Der Stofftransport durch effektive Diffusion wird über den zweiten Term berücksichtigt (D_i^e = effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i). Der letzte Summand in Gl. 2.2 gibt die durch die chemischen Reaktionen pro Zeiteinheit hervorgerufene

Konzentrationsänderung im Bilanzraum unter Berücksichtigung der Reaktionsgesschwindigkeiten r_j der Einzelreaktionen wieder.
Die entsprechende Wärmebilanzgleichung lautet:

$$\frac{\partial(\rho \cdot c_p T)}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho \cdot c_p T \vec{u}) + \operatorname{div}(\lambda^e \operatorname{grad} T) + \sum_j r_j (-\Delta H_{Rj}) \qquad (2.3)$$

Die Akkumulation der Wärmemenge im Bilanzraum kann ebenfalls als Summe dreier Einzelbeiträge beschrieben werden. Analog zur Stofftransportgleichung stellt der erste Summand stellt die Bilanz für konvektiven Wärmetransport dar. In diesem Zusammenhang bezeichnet ρ die Dichte der fluiden Phase, c_p deren spezifische Wärmekapazität und T die Temperatur.
Die Wärmeleitung wird mit Hilfe des effektiven Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten λ^e durch einen weiteren Term berücksichtigt. Schließlich muß in Gl. 2.3 noch die Änderung der Wärmemenge, welche durch die Reaktionsenthalpien ΔH_{Rj} aller auftretenden chemischen Reaktionen j hervorgerufen wird, berücksichtigt werden.
Zwar eignet sich ein Stömungsreaktor durch die Größe der wärmeabführenden Wandfläche im Verhältnis zum Reaktionsvolumen prinzipiell gut zur Durchführung stark endo- oder exothermer Reaktionen, jedoch sollte eine experimentelle Überprüfung des Einflusses der einzelnen Terme in Gl. 2.3 auf die Wärmebilanz des Reaktors erfolgen.

Fröhlich [12] konnte zeigen, daß der Einfluß der Reaktionsenthalpien auf die Wärmebilanz des Reaktors bei der Hydrierung von CO_2, bedingt durch die stark exotherme Kohlenwasserstoffbildung (vgl. Gl. 1.1), nur bei kleinen CO_2-Umsätzen $X(CO_2)$ vernachlässigt werden kann. Ein empirisch ermittelter Temperatur-korrekturfaktor

$$\Delta T = 61.1\ \mathrm{K} \cdot X(CO_2) \qquad (2.4)$$

beschreibt die Temperaturerhöhung ΔT im Vergleich zur eingestellten Solltemperatur des Reaktors mit guter Genauigkeit.

Es zeigte sich im Rahmen dieser Arbeit, daß die beschriebene Korrekturformel, welche an einem 5 % $Co/Mn/Al_2O_3$ Katalysator (Reaktionsbedingungen: $H_2 / CO_2 = 4 / 1$, p = 1 bar, T = var.) ermittelt wurde, für andere Katalysatorsysteme (z. B. Co/SiO_2, Co/TiO_2 und Co/Al_2O_3) unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen ebenfalls gut geeignet ist. Gl. 2.3 fand daher, falls nötig, auch in der vorliegenden Arbeit Verwendung.

Während Wärmetransportvorgängen bei der Beschreibung der CO_2-Hydrierung also bereits Rechnung getragen wird, war über die Stofftransporteigenschaften des verwendeten Rohrreaktors bisher nur wenig bekannt. Aus diesem Grund soll im folgenden, ausgehend von Idealvorstellungen, ein Reaktormodell vorgestellt werden, welches die vorliegenden Verhältnisse adäquat beschreibt.

2.1.1.2 Idealer Strömungsrohrreaktor

Bei einem *idealen* Strömungsrohr ändert sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches *örtlich* längs des Rohres als Funktion des Umsatzes, bleibt im Idealfall jedoch *zeitlich* konstant. Es wird angenommen, daß sich die im Reaktor befindlichen Volumenelemente in Strömungsrichtung nicht vermischen, die Reaktionsmasse also wie ein Pfropf den Reaktor durchläuft (engl.: Plug Flow Reactor, PFR). Weiterhin soll der Vektor der Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls lediglich eine axiale Komponente besitzen, der definitionsgemäß die *z*-Richtung in kartesischen Koordinaten zugewiesen wird. Aufgrund dieser Annahmen vereinfacht sich Gl. 2.2 für das ideale Strömungsrohr zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial (u_{ax} \cdot c_i)}{\partial z} + \sum_j \nu_{ij} r_j \qquad (2.5)\,.$$

2.1.1.3 Realer Strömungsrohrreaktor

Einen gängigen Ansatz zur Beschreibung des hydrodynamischen Verhaltens *realer* Rohrreaktoren stellt das sogenannte *Dispersionsmodell* dar. Zusätzlich zu den geschilderten Annahmen des Idealfalls wird ein axialer Dispersionsterm eingeführt,

der analog dem Fick´schen Gesetz die Abweichung von der idealen Pfropfenströmung berücksichtigt. An Stelle von Gl. 2.5 erhält man für das Dispersionsmodell:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial (u_{ax} \cdot c_i)}{\partial z} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \sum_j \nu_{ij} r_j \qquad (2.6).$$

Aufgrund des Einflusses turbulenter Strömungsanteile und Wirbelbildung im Reaktor ist der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} häufig bedeutend größer als der molekulare Diffusionskoeffizient D_i^e aus Gl. 2.2.

2.1.1.4 Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Zur experimentellen Überprüfung der geschilderten Zusammenhänge wird eine Spursubstanz am Reaktoreingang zugegeben und die Antwort des Reaktors auf diese Markierung registriert. Dabei wird eine chemische Reaktion ausgeschlossen und Volumenkonstanz angenommen.
Für die Zugabe der Spur- oder Tracersubstanz bieten sich prinzipiell zwei Möglichkeiten an:

- die kontinuierliche Sprungmarkierung
- die diskontinuierliche Pulsmarkierung.

Bei der kontinuierlichen Sprungmarkierung wird die Konzentration der Tracersubstanz sprunghaft bei einer Zeit t = 0 von $c_{Tr.} = 0$ auf den Wert $c_{Tr.}$ erhöht, bei der diskontinuierlichen Pulsmarkierung wird die gesamte Tracersubstanz $c_{Tr.,0}$ innerhalb eines möglichst kurzen Zeitintervalls bei t = 0 zugegeben. Im Idealfall läßt sich der Puls durch die Dirac´sche Deltafunktion $\delta(t)$ mit folgenden Eigenschaften beschreiben:

$$\begin{aligned} &t = 0 \quad \delta(t) = \infty \\ &t \neq 0 \quad \delta(t) = 0 \\ &\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t)\, dt = 1 \end{aligned} \qquad (2.7).$$

In Analogie zu Gl. 2.6 erhält man dann für den Konzentrationsverlauf der Tracersubstanz im Rahmen des Dispersionsmodells:

$$\frac{\partial c_{Tr.}}{\partial t} = -u\frac{\partial c_{Tr.}}{\partial z} + D_{ax}\frac{\partial^2 c_{Tr.}}{\partial z^2} \qquad (2.8).$$

Es lassen sich nun eine Reihe von Funktionen definieren, die zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung eines Spurstoffes von praktischem Interesse sind. Für die sogenannte C-Kurve gilt:

$$C(t) = \frac{c_{Tr.}(t)}{c_{Tr.,0}} = \tau \cdot \frac{c_{Tr.}(t)}{\int_0^\infty c_{Tr.}(t)\,dt} \quad ; \quad \tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \qquad (2.9).$$

Der Faktor τ bezeichnet die hydrodynamische Verweilzeit, welche sich als Quotient von Reaktorvolumen und zugeführtem Volumenstrom ergibt.
Die normierte Verweilzeitverteilung *E(t)* stellt die Wahrscheinlichkeit dar, mit der ein zur Zeit *t* = 0 in den Reaktor gelangtes Volumenlement diesen nach einer Zeit *t* wieder verläßt. *E(t)* beschreibt also die äußere Altersverteilung der Volumenelemente. Man erhält:

$$E(t) = \frac{1}{\tau}\cdot C(t); \quad \int_0^\infty E(t)\,dt = 1 \qquad (2.10).$$

Allgemein wird die Integration der Verweilzeitverteilung *E(t)* über die Zeit als Verweilzeitverteilungssummenkurve *F(t)* bezeichnet:

$$F(t) = \int_0^t E(t)\,dt \qquad (2.11).$$

Ein idealer Strömungsrohrreaktor wirkt bezüglich der Verweilzeitverteilung lediglich als Verzögerungsglied, unter Berücksichtigung der mittleren Verweilzeit $\bar{t}$ ergibt sich:

$$E(t) = \delta\ (t-\bar{t}) \qquad (2.12)$$

Bei realen Reaktoren kann die mittlere Verweilzeit aus der Verweilzeitverteilung nach

$$\bar{t} = \int_0^\infty t\,E(t)\,dt = \frac{\int_0^\infty t\,c(t)\,dt}{\int_0^\infty c(t)\,dt} \approx \frac{\sum_i t_i\,c_i\,\Delta t_i}{\sum_i c_i\,\Delta t_i} \qquad (2.13)$$

analytisch bestimmt werden. Die mittlere Verweilzeit stimmt dabei nur im Idealfall mit der hydronamischen Verweilzeit τ überein.

Eine vereinfachte Behandlung der Zusammenhänge ergibt sich durch die Einführung einer dimensionslosen Zeiteinheit

$$\theta = \frac{t}{\tau} \qquad (2.14)$$

$$\text{bzw.} \quad E(\theta) = E = \tau \cdot E(t) \qquad (2.15).$$

Reale Rohrreaktoren, die bzgl. der Dispersion als beidseitig offen bezeichnet werden können (siehe hierzu [26, 27]), lassen sich durch folgende Beziehungen für die C-Kurve bzw. die Verweilzeitverteilung charakterisieren:

$$C(\theta) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{Bo}{\pi\cdot\theta}}\cdot\exp\left(\frac{-(1-\theta)^2\cdot Bo}{4\theta}\right) \qquad (2.16)$$

und

$$E(\theta) = \frac{1}{2\theta}\sqrt{\frac{Bo}{\pi\cdot\theta}}\cdot\exp\left(\frac{-(1-\theta)^2\cdot Bo}{4\theta}\right) \qquad (2.17).$$

Der Parameter *Bo* stellt die sogenannte Bodensteinzahl dar. Sie beschreibt das Verhältnis der Geschwindigkeit von Konvektion und axialer Dispersion. Bei vernachlässigbarer Dispersion ($Bo \to \infty$) geht das Reaktorverhalten in das eines idealen Strömungsrohres mit Pfropfenströmung über.

Die Bodensteinzahl ist über

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \tag{2.18}$$

mit dem axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax}, der Strömungsgeschwindigkeit u und der Reaktorlänge L verknüpft. Weiterhin gilt:

$$\frac{\bar{t}}{\tau} = 1 + \frac{2}{Bo} \tag{2.19}.$$

Ausgehend von den geschilderten Zusammenhängen wurde ein experimenteller Aufbau gewählt, der die experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung erlaubt. Insbesondere sollte die Bodensteinzahl unter verschiedenen Betriebsbedingungen als Maß für den Anteil der Dispersion am Stofftransport bestimmt werden.

Zu diesem Zweck wurde direkt vor dem Reaktor ein gasdichtes Septum eingebaut, über das definierte Volumina der gewählten Tracersubstanz CH_4 pulsartig zugegeben werden können. Die Aufzeichnung der Antwortfunktion erfolgte mit dem hochempfindlichen FID, welcher ebenfalls direkt an den Reaktorausgang angeschlossen wurde. Der Bilanzraum umfaßt demnach den eigentlichen Quarzreaktor und die Zuleitung zum FID. Um den realen Betriebsbedingungen des Reaktors während der CO_2-Hydrierung möglichst nahe zu kommen, wurde in den Reaktor eine Katalysatorschüttung (50 mg 5% Co/Al_2O_3) eingebaut. Die Injektion der CH_4-Pulse erfolgte dann in das Reaktionsgemisch $H_2 / CO_2 = 4 / 1$ bei variablem Gesamtvolumenstrom. Um jedoch eine Reaktion der Edukte zu verhindern, wurde der Reaktor bei allen Experimenten auf Raumtemperatur gehalten. Da sich der Volumenstrom im Reaktor gemäß dem idealen Gasgesetz mit zunehmender Temperatur erhöht und die Bodensteinzahl eine nahezu lineare Funktion des Volumenstromes ist (vgl. Abb. 2.6), stellt diese experimentelle Anordnung sogar eine bzgl. der Dispersion besonders ungünstige Situation dar. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die im nachfolgenden beschriebenen Abbildungen das Reaktorverhalten unter Betriebsbedingungen zufriedenstellend wiedergeben.

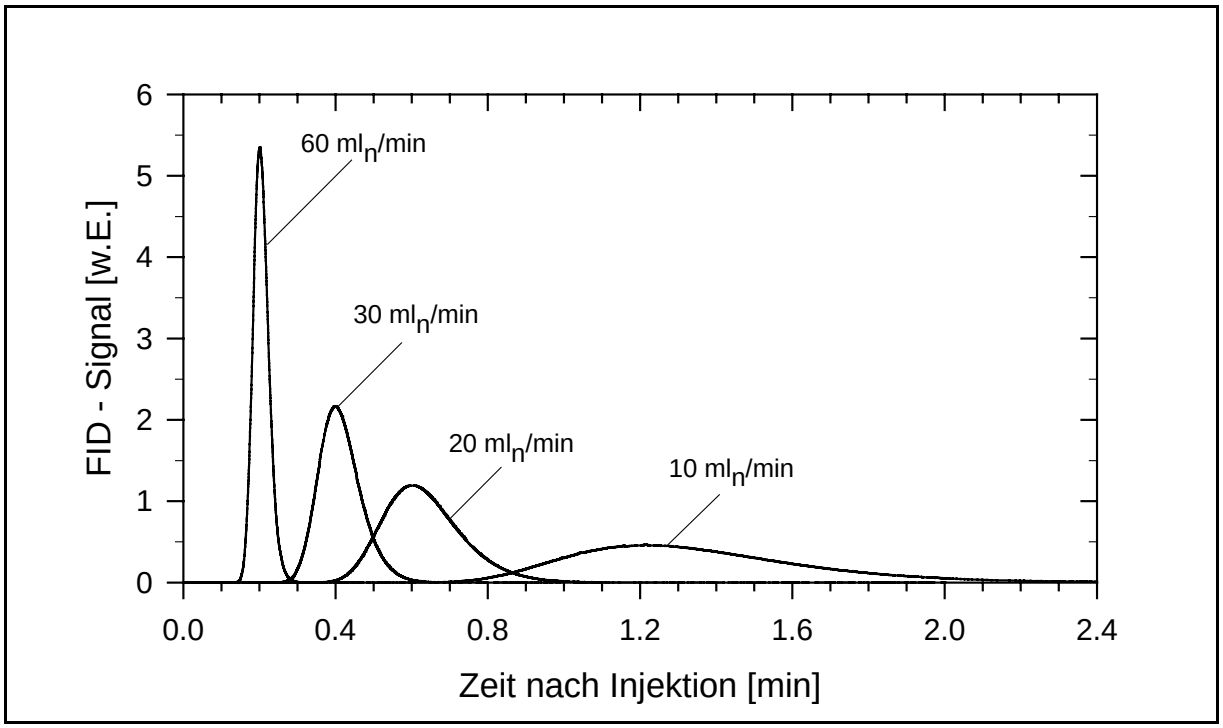


Abb. 2.4: *FID-Signal als Antwort auf eine Pulsmarkierung von 100 µl CH_4*
Kat.: 50 mg 5 % Co/Al_2O_3, H_2/CO_2 = 4/1, p = 1 bar, T = 300 K, $\dot{v}_N$ wie angegeben

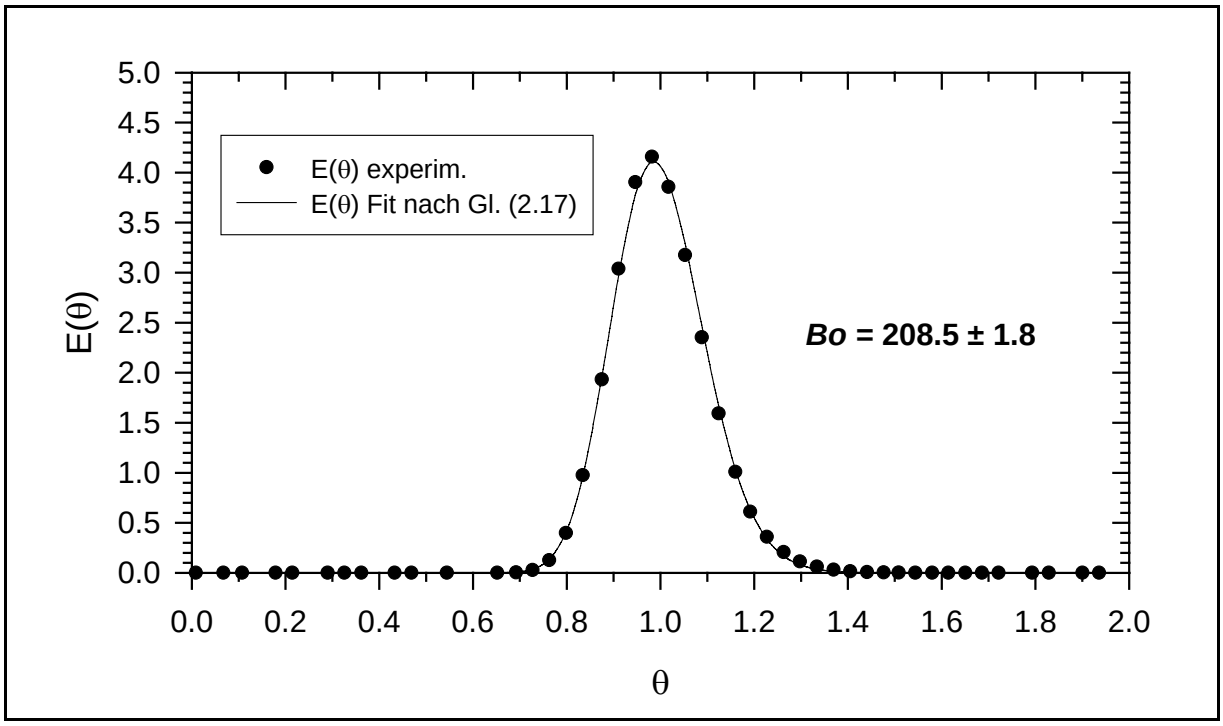


Abb.2.5: *Aus Abb. 2.4 ermittelte Verweilzeitverteilung $E(\theta)$ für $\dot{v}_N$ = 60 ml_N/min*

Abb. 2.4 zeigt die gemessenen Konzentrationsprofile der Tracersubstanz am Reaktorausgang bei einer Eingangsmarkierung von jeweils 100 µl CH_4. Die starke Verbreiterung und die zunehmende Asymmetrie der Signale bei kleinen Volumenströmen ist deutlich ersichtlich. Die Fläche unter den Meßkurven bleibt dabei jedoch nahezu konstant. Die erhaltenen Kurven wurden in eine Verweilzeitverteilung umgerechnet und durch einen least-square-fit mit Gl. 2.17 verglichen. Abb. 2.5 läßt die sehr gute Übereinstimmung zwischen experimenteller und modellierter Verteilungsfunktion, Abb. 2.6 den nahezu linearen Zusammenhang zwischen der ermittelten Bodensteinzahl und dem eingestellten Volumenstrom erkennen.

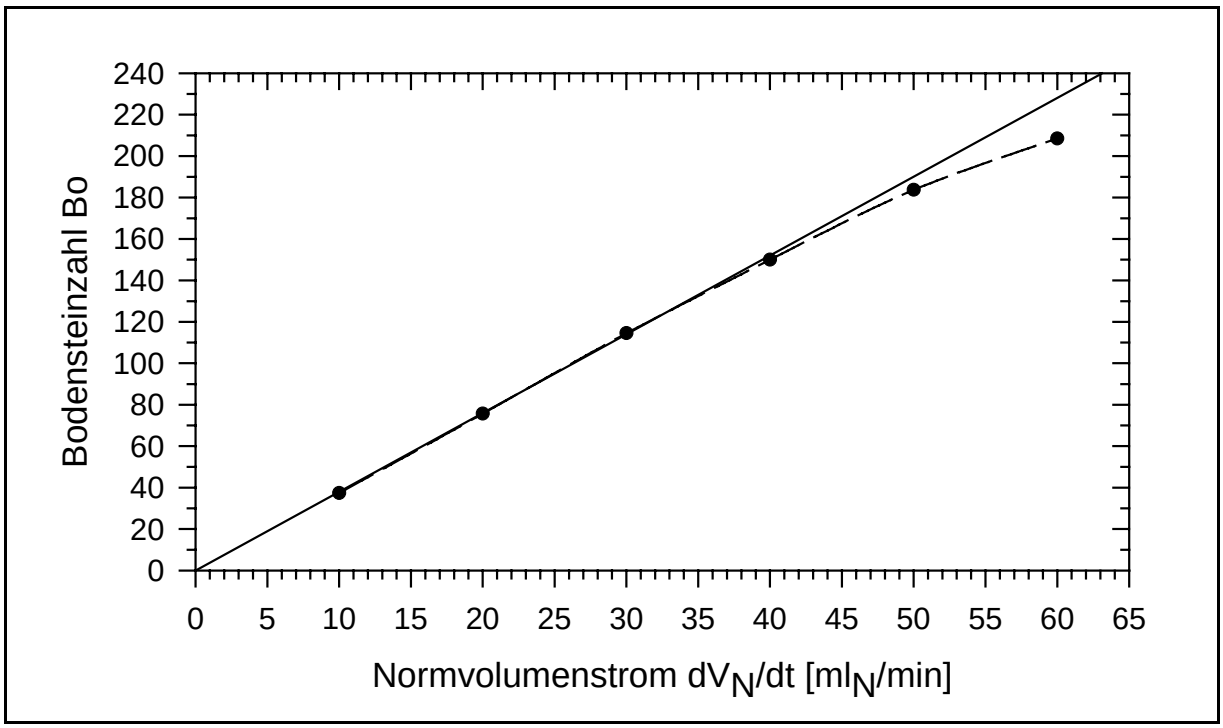


Abb.2.6: *Nach Gl. 2.17 ermittelte Bodensteinzahlen als Funktion von* $\dot{v}_N$

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß sich der verwendete Reaktor für kinetische Untersuchungen eignet und der Stofftransport durch Dispersion bei hinreichend großen Volumenströmen ($\dot{v}_N$ > 25 ml_N / min; *Bo* > 100) vernachlässigt werden kann.

2.2 Die Hybridapparatur

Obwohl sich die beschriebene Strömungsapparatur sehr gut zur Durchführung katalytischer Experimente unter Normaldruck eignet, kann sie jedoch keine Aussagen über die molekularen Vorgänge an einer Katalysatoroberfläche oder die Natur der adsorbierten Spezies liefern. Aus diesem Grund kam in der vorliegenden Arbeit eine weitere Apparatur zum Einsatz. Der Aufbau dieser sogenannten Hybridapparatur ist schematisch in Abb. 2.7 dargestellt.

Analog zur Strömungsapparatur kann die Hybridappratur gedanklich ebenfalls in drei Untereinheiten aufgeteilt werden:

Die *Reaktionskammer* besteht aus einem diskontinuierlich betriebenen Satzreaktor mit einem Reaktorvolumen von 275 ± 5 ml mit angeschlossener gaschromatographischer Analyse [12]. Der Edelstahlreaktor ist gegen die umgebende Außenatmosphäre bzw. den Präparationsteil der Anlage beidseitig über differentiell gepumpte Schleusen abgedichtet. Die verwendete Turbomolekularpumpe dient ebenfalls zur Evakuierung des Reaktors, hierbei wird ein Restdruck $p_R < 10^{-5}$ mbar erreicht.

Die Dosierung der Edukte oder Präparationsgase erfolgt aus Druckdosen der Firmen Linde bzw. Messer-Griesheim, der Gesamtdruck im Reaktor (10 – 2000 mbar) wird dabei über ein Membranmanometer der Fa. Leybold kontrolliert. Nach erfolgter Zugabe werden die eingesetzten Edukte zur gleichmäßigen Verteilung im Reaktor mittels einer Pumpe über eine Ringleitung umgewälzt.

Der eigentliche Katalysator sitzt in Form eines kleinen Blechstreifens in der Aussparung einer Edelstahlschubstange, welche einen Probentransfer zwischen allen Untereinheiten der Anlage innerhalb weniger Minuten erlaubt. Die Messung der Katalysatortemperatur erfolgt über ein direkt an die Probe angebrachtes NiCr/Ni - Mantelthermoelement. Zur Beheizung des Katalysators dient eine direkte elektrische Widerstandsheizung, die Temperaturregelung geschieht über einen PID - Regler durch eine Variation des angelegten Heizstromes.

Die *Präparationskammer* dient im wesentlichen der Reinigung der Katalysatoroberfläche durch den Beschuß mit Edelgasionen (Sputtern). Die angeschlossene Ionenkanone wird mit einer Betriebsspannung von 750 V betrieben. Je

nach verwendeter Probe und Fokussierung werden dabei Probenströme von 2 – 5 µA erreicht.

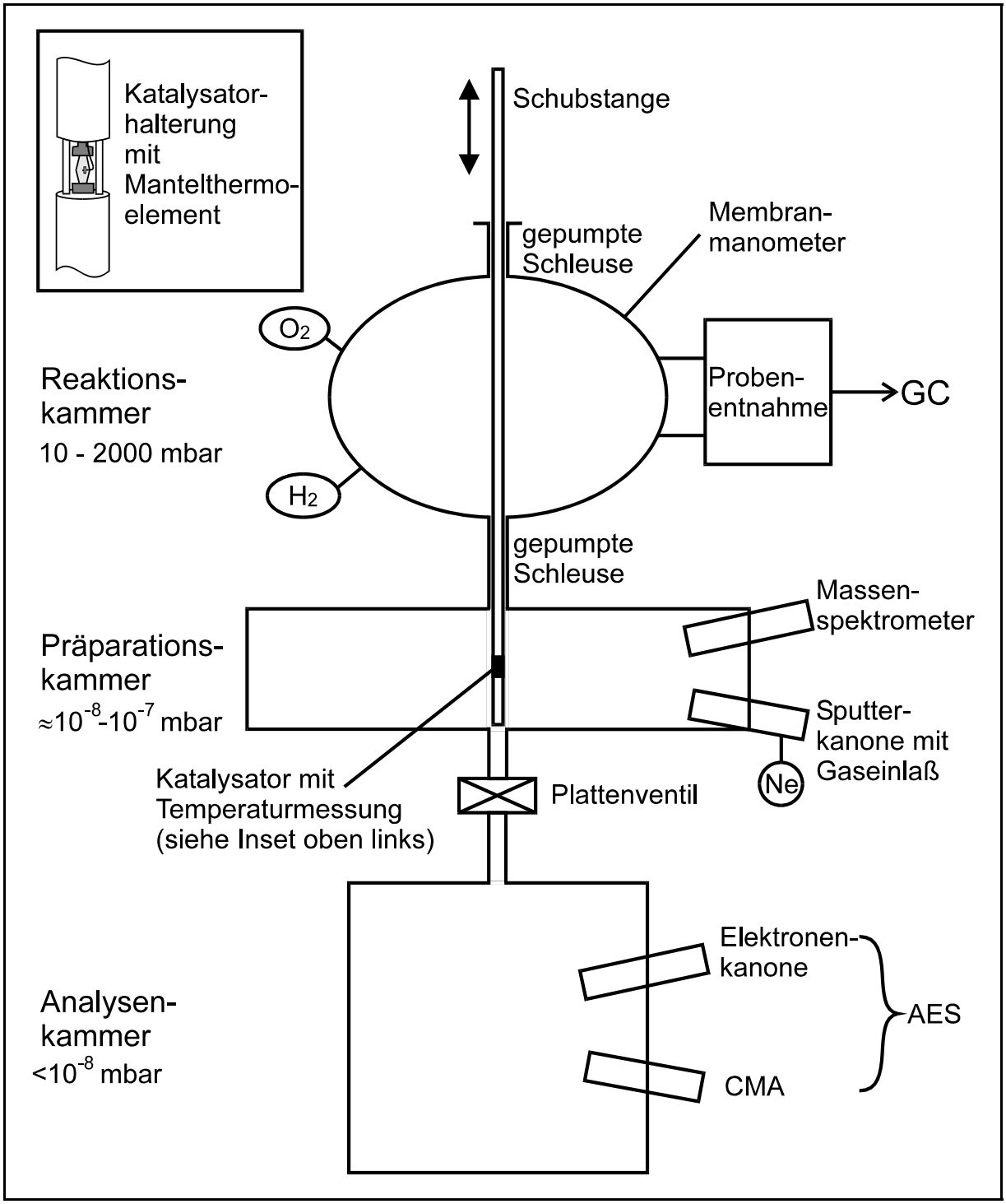


Abb. 2.7 : *Schematische Darstellung der Hybridapparatur nach* [12]

Zur Aufnahme thermischer Desorptionsspektren bzw. zur Restgasanalyse ist ein Quadrupolmassenspektrometer vom Typ QMA 125 der Fa. Balzers vorhanden. Die

Präparationskammer wird separat über ein zweistufiges Pumpsystem bestehend aus einer Öldiffusions- und einer Turbomolekularpumpe gepumpt. Im Routinebetrieb ist direkt nach dem Ausschleusen einer Probe aus dem Reaktor ein Restdruck im Bereich von ca. 10^{-8} mbar innerhalb weniger Minuten erreichbar.

Die *Analysenkammer* dient der Bestimmung der Elementzusammensetzung an der Katalysatoroberfläche mittels Augerelektronenspektroskopie (AES). Die Augereinheit besteht dabei aus einer Elektronenkanone vom Typ EG5 der Firma VSW, als Analysator findet ein zylindrischer Spiegelanalysator (CMA) Verwendung, welcher in den Institutswerkstätten hergestellt wurde. Die Analysenkammer kann durch ein Plattenventil von der Präparationskammer getrennt werden und wird ebenfalls separat über eine Ionengetterpumpe gepumpt. Der Basisdruck liegt nach 14 - 16 stündigem Ausheizen der gesamten Anlage bei ca. 473 K bei ca. $2 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Die gesamte Anlagensteuerung und Meßwerterfassung (PID-Regler, GC, MS, AES) wurde von G. Fröhlich [12] auf den Betrieb mittels eines Personal Computers umgerüstet und ist dort ausführlich beschrieben.

Da bereits mit dieser Arbeit sehr umfangreiche Experimente zur Hydrierung von CO_2 an polykristalliner Co-Folie vorlagen, wurde auf eine weitere Untersuchung der Reaktion an der Hybridapparatur verzichtet. Die Anlage wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich zur Untersuchung der Adsorption und Reaktion von H_2 und O_2 mit polykristalliner Ag-Folie im Rahmen des ForKat-Projektes C6 eingesetzt.

Im Gegensatz zu klassischen Adsorptionsexperimenten, die zumeist unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) und niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, bietet die Hybridappararatur zusätzlich die Möglichkeit, Experimente unter katalytisch relevanten Bedingungen durchzuführen.

Dies ist besonders wichtig bei Katalysatoren, die bezüglich ihres Adsorptions- und Reaktionsverhaltens unter UHV-Bedingungen weitgehend inert sind (z.B. Ag) oder/und bei Reaktionen, die unter extremen katalytischen Bedingungen durchgeführt werden. Hier sind vor allem Reaktionen zu nennen, die unter hohem Druck und/oder hohen Temperaturen bzw. kurzen Katalysatorkontaktzeiten durchgeführt werden, wie bei der untersuchten partiellen Oxidation von Methanol am Ag - Kontakt.

2.3 Ultrahochvakuumapparatur - VG ESCALAB 200

2.3.1 Beschreibung der Apparatur

Zur Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren und zur Durchführung gezielter Adsorptionsexperimente stand eine weitere Apparatur zur Verfügung. Der Aufbau dieser handelsüblichen UHV-Apparatur des Typs ESCALAB 200 der Fa. Vacuum Generators (VG) ist schematisch in Abb. 2.8 dargestellt.

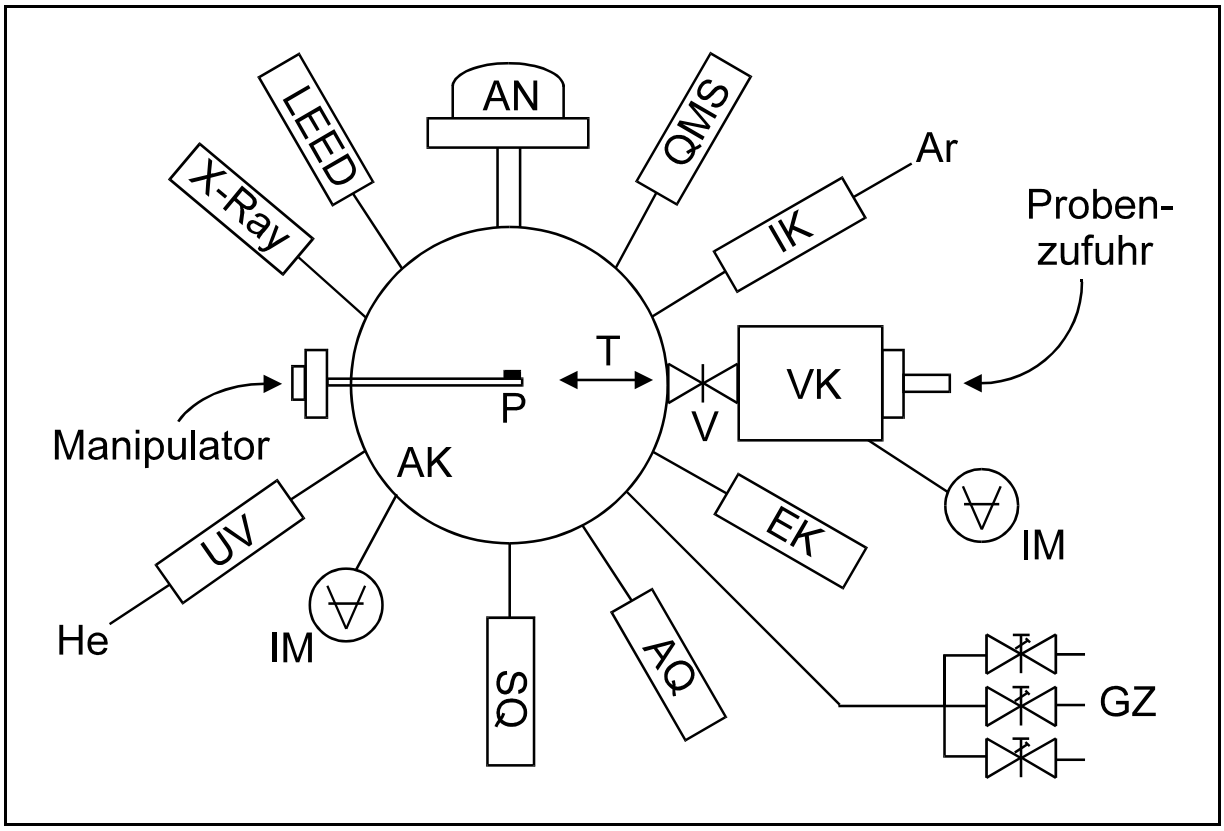


Abb. 2.8: *Schematische Darstellung des VG ESCALAB 200*

Die Anlage besteht aus einem kugelförmigen Rezipienten, der im folgenden als Analysenkammer (AK) bezeichnet werden soll. Alle weiteren Komponenten sind in sternförmiger Form direkt an die Analysenkammer angeflanscht. Die Analysenkammer ist über eine Schleuse (V) mit einer Vorkammer (VK) verbunden, welche sepearat belüftet werden kann und zum schnellen Einschleusen zu

untersuchender Proben dient. Analysenkammer und Vorkammer werden jeweils separat über ein zweistufiges Pumpsystem aus Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe gepumpt. Nach Ausheizen (463 K, 16 h) und sorgfältigem Ausgasen aller Filamente wird in der Analysenkammer ein Enddruck $< 5 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht. Bedingt durch die Konstruktion der Vorkammer, die lediglich über eine vitongedichtete Tür mit der Außenatmosphäre verbunden ist, läßt sich hier nur ein Enddruck von ca. $2 \cdot 10^{-8}$ mbar erzielen. Mit der an der Vorkammer angeschlossenen Turbomolekularpumpe kann zusätzlich das gesamte Gaszuleitungssystem (GZ) bzw. die Sputtergaszuleitung evakuiert werden. Weiterhin dient sie als 1. Pumpstufe der Heliumgasentladungslampe im Rahmen der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie. Zur Verbesserung des Endvakuums ist zusätzlich eine Titansublimationspumpe mit drei Filamenten (∅ = 2.0 mm) im unteren Teil der Anlage vorhanden.

Die Druckmessung im Ultrahochvakuum erfolgt in beiden Kammern über Ionisationsmanometer (IM) vom Bayard-Alpert Typ. Da ein solches Manometer an der Vorkammer bislang noch nicht vorhanden war, wurde diese um ein Manometer vom Typ UHV24 der Fa. Varian erweitert.

Als oberflächensensitive Analysenmethoden stehen an der Anlage drei unterschiedliche elektronenspektroskopische Techniken zur Verfügung; der zugrundeliegende experimentelle Aufbau soll im folgenden kurz beschrieben werden.
Als Anregungsquelle für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie diente eine handelsübliche Röntgenröhre (X-Ray) der Fa. VG, welche mit einer wassergekühlten Al/Mg - Zwillingsanode ausgestattet ist. Im Routinebetrieb wird die Röhre mit einer Röntgenleistung von 400 W (Al) bzw. 300 W (Mg) bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV betrieben. Zur Vermeidung einer Kontamination des Anodenmaterials bei Arbeiten mit reaktiven Adsorbaten (z.B. O_2) kann die Röhre vakuumseitig von der Analysenkammer getrennt und mit Hilfe einer Ionengetterpumpe der Fa. Varian differentiell gepumpt werden. Da der Röntgenfluß auf die Probe mit zunehmendem Abstand von der Anregungsquelle stark abfällt [28, 29], ist die Röhre auf einen Linearshift (25 mm) montiert, mit dessen Hilfe der Abstand zur

Probe auf ca. 1 cm verringert werden kann, ohne emittierte Photoelektronen vom Analysator abzuschirmen.

Zur Anregung von Augerelektronen im Rahmen der Augerelektronenspektroskopie kann entweder die Strahlung der Röntgenröhre (XAES) oder ein fokussierter Elektronenstrahl aus einer Elektronenkanone (EK) vom Typ LEG 31 der Fa. VG verwendet werden. Die Elektronenkanone wird hierbei mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV bei einem Filamentstrom von 2.0 – 2.2 A betrieben.

Für die Aufnahme von Ultraviolettphotoelektronenspektren (UP-Spektren) ist weiterhin eine Heliumgasentladungslampe (UV) vorhanden. Die über einen externen Ventilator gekühlte UV-Lampe wird im Betrieb über eine zweistufige Pumpeinheit, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe und einer weiteren Drehschieberpumpe, differentiell gepumpt. Nach mehrmaligem Spülen der Gaszuleitung und dem Ausfrieren von Verunreinigungen in einer mit flüssigem Stickstoff auf 77 K eingekühlten Adsorptionsfalle wird das He über eine dünne Kapillare in die UV-Lampe eingelassen. Das Zünden der Gasentladung geschieht durch Anlegen einer Hochspannung von 1 kV bei einem Rezipientendruck von ca. $1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Anschließend wird die Hochspannung auf ca. 700 V bei einem Emissionstrom von 50 mA reduziert. Die Auswahl der Anregungsstrahlung erfolgt durch den eingestellten Betriebsdruck der UV-Lampe. Bei einem Rezipientendruck von ca. $5 \cdot 10^{-10}$ mbar wird vorwiegend die sogenannte He I - Strahlung ($h\nu$ = 21.22 eV) erhalten, bei noch niedrigeren Drücken (~ $1 \cdot 10^{-10}$ mbar) dominiert hingegen die höher energetische He II - Strahlung mit einer Anregungsenergie von 40.82 eV.

Die Detektion der emittierten Photoelektronen erfolgt bei allen elektronenspektroskopischen Techniken mit Hilfe eines konzentrischen hemisphärischen Analysators (AN) mit einem mittleren Hemisphärenradius von 152.5 mm und einem Akzeptanzwinkel von 4.01°. Nach dem Durchtritt durch ein zur Vermeidung von störenden Streufeldern vorgeschaltetes, elektrostatisches und magnetisches Linsensystem treten die Photoelektronen durch einen Eintrittsspalt variabler Breite in den eigentlichen Analysator ein. Im Anschluß daran werden die Photoelektronen an der sogenannten Herzogplatte durch eine variable Gegenspannung auf eine definierte Paßenergie abgebremst und durchlaufen den Analysator auf einer

Kreisbahn. Nach Passieren des Austrittsspaltes, dessen Schlitzbreite der des Eintrittsspaltes entspricht, treffen die Photolelektronen zur Detektion auf drei aufeinander abgestimmte Channeltrons auf. Die Betriebsspannung der Channeltrons betrug hierbei 2.9 kV. Die Ansteuerung des Analysators erfolgt ebenso wie die Erfassung der Photoelektronenspektren über eine IEEE-Schnittstelle vom Personal Computer aus.

Zur in-situ Reinigung der verwendeten Proben stand eine Ionensputterkanone (IK) vom Typ AS10 der Fa. VSW zur Verfügung. Als Sputtergas diente Ar, welches über eine Edelstahlzuleitung direkt in die Ionisationskammer der Kanone eingelassen wird. Nach dem Zünden der Ar-Gasentladung bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar wird dieser auf $8 \cdot 10^{-6}$ mbar reduziert und die Kanone bei einem Emissionsstrom von 30 mA und einer Beschleunigungsspannung von 460 V betrieben. Unter den genannten Betriebsbedingungen werden dabei Probenströme zwischen 2 und 12 µA erreicht.

Weiterhin ist an der Anlage einer Zwei-Gitter-Optik zur Beugung langsamer Elektronen an Festkörperoberflächen (LEED) vorhanden. Da die Anwendung dieser Technik eine langreichweitige Ordnung der untersuchten Probenoberfläche voraussetzt, in der vorliegenden Arbeit jedoch ausschließlich polykristalline oder amorphe Proben untersucht wurden, wird auf eine nähere Beschreibung an dieser Stelle verzichtet.

Eine wassergekühlte Metalldepositionsquelle (AQ) ermöglicht das weitgehend kontaminationsfreie Aufdampfen dünner Metallfilme unter UHV-Bedingungen. Die Aufdampfquelle besteht aus einer elektrisch beheizbaren Metallwendel aus spektralreinem Fe - Draht (∅ = 0.5 mm, Fa. Goodfellow), welche exakt mittig unter zwei Austrittsblenden in eine Abschirmhaube aus Edelstahl montiert ist. Durch eine der Blenden trifft das verdampfte Eisen auf die Probe auf. Simultan wird über die zweite Blende ein mit einer Resonanzfrequenz von 6 MHz betriebener, ebenfalls wassergekühlter Schwingquarz (SQ) der Fa. Sycon bedampft.
Durch die Massenzunahme ändert sich die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes. Diese Änderung kann nach Eichung zur Bestimmung der aufgedampften Schichtdicke

des Substrates benutzt werden. Aufgrund der sehr geringen absoluten Substanzmengen, welche in der vorliegenden Arbeit aufgedampft wurden (häufig im Submonolagenbereich), und weiterer Quellen für systematische Fehler (Wachstumsmechanismus, Kontamination, Abstand zur Probe) ist die in der Anleitung beschriebene, absolute Schichtdickenbestimmung allerdings stark fehlerbehaftet. Die relative Konstanz der Aufdampfrate kann hingegen mit guter Genauigkeit ermittelt werden, da sie sowohl material- als auch abstandsunabhängig ist. Um einen möglichst gleichmäßigen Abstand von Probe und Schwingquarz zur Aufdampfquelle einhalten zu können sind die Aufdampfquelle und der Schwingquarz jeweils auf einen Linerarshift (75 mm) montiert. Zur Speicherung der Daten ist der Schwingquarz über eine digitale RS232 - Schnittstelle mit einem Personal Computer verbunden. Eine weiterführende Beschreibung der Aufdampfquelle und des Schwingquarzes findet sich in der Arbeit von Rührnschopf [30].

Zur exakten Positionierung der Probe dient ein handelsüblicher UHV-Manipulator der Firma VG. Dieser erlaubt die Bewegung der Probe (P) in x,y und z-Richtung (Auslenkungen: 25 bzw. 50 mm) sowie die freie Drehbarkeit um insgesamt 330°. Zusätzlich kann der gesamte Manipulatorstab in Richtung der z-Achse um 7° über einen eingebauten Tiltmechanismus verkippt werden. Auf den Manipulatorstab ist ein in den Institutswerkstätten gefertigter Probenträger montiert, der den Bedürfnissen der angewandten Untersuchungsmethoden entspricht. Der elektrisch gegen den Rest der Apparatur isolierte Probenkopf kann mittels eines mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühltanks problemlos auf 85 K eingekühlt bzw. mit Hilfe einer innerhalb dieses Kühltanks befindlichen Wolframwendel auf Temperaturen über 1000 K aufgeheizt werden. Der exakte Aufbau des Probenträgers wird ebenfalls bei Rührnschopf beschrieben [30].
Aufgrund der vorliegenden Konstruktion, bei der die Probe fest mit dem verwendeten Probenträger verschraubt war, mußte die Anlage zum Probenwechsel belüftet und der Manipulator ausgebaut werden. Der Zeitaufwand zum Probenwechsel betrug mit nachfolgendem Ausheizen und Entgasen der Filamente demnach mehrere Tage.

Da in der vorliegenden Arbeit eine Vielzahl von Proben untersucht werden sollte, wurde ein einfacher und effektiver Transfermechanismus (T) konstruiert, der einen schnellen Probenwechsel *ohne* Belüften der Analysenkammer gestattet. Die hierfür notwendigen Umbauten werden nachfolgend beschrieben.

2.3.2 Apparative Umbauten

Das Transfersystem besteht im wesentlichen aus vier Einzelkomponenten, deren Konstruktionszeichnungen sich im Anhang A befinden. Um auf bewährte Konstruktionen zurückgreifen zu können, wurde der Probenträger beibehalten und lediglich der Probenkopf ersetzt. Dazu wurden die Bohrungen der Probenbefestigungsschrauben ausgefräst und zwei Blattfedern aus Molybdän aufgeschraubt (Abb. A1). Diese dienen der Fixierung eines quadratischen Probentellers (Abb. A2), in dessen Mitte sich die Probe in einer kreisrunden Vertiefung (∅ = 9 mm) befindet. Zur Temperaturmessung am Probenkopf wurde ein keramisch isoliertes NiCr/Ni –Thermoelement an die Halterungsschraube der Molybdänfedern montiert.

Ein bereits in die Vorkammer eingebauter Transferstab wurde um ca. 10 cm verlängert, um nach Öffnen des Ventils zwischen Rezipient und Vorkammer den Probenschlitten (Abb. A4) mit bis zu 2 Proben bis in die Mitte der Analysenkammer einfahren zu können. Daraufhin wird eine Probe mit Hilfe einer Übersetzgabel (Abb. A3) entnommen und unter die Molybdänfedern des Probenträgers geschoben.

Das Einsetzen der Proben in die Vorkammer erfolgt nach deren Belüftung über die bereits beschriebene vitongedichtete Tür. Nach Anpumpen der Vorkammer kann in dieser bereits nach ca. 2 h ein Vakuum von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht werden, welches zum Öffnen des Ventils zur Analysenkammer ausreicht. Nach dem Übersetzen der Probe innerhalb von wenigen Minuten bleibt das Ultrahochvakuum in der Analysenkammer ($p < 1 \cdot 10^{-10}$ mbar) kontaminationsfrei erhalten. Das beschriebene Transfersystem erwies sich im Laufe der vorliegenden Arbeit als äußert einfach und zuverlässig.

Eine weitere Neuerung stellt die computergestützte Ansteuerung des vorhandenen Quadrupolmassenspektrometers (QMS) der Fa. Balzers vom Typ QMG 112A dar. Das Steuergerät des Massenspektrometers wurde werkseitig bereits auf eine externe Ansteuerung vorbereitet, diese aber bis zur vorliegenden Arbeit noch nicht implementiert.

Aus diesem Grund wurde eine Analog-Digital-Wandlerkarte (BlueChip AIP-24, 12 Bit, Fa. Farnell Electronic), eine Digital-Analog-Wandlerkarte (BlueChip AOP-8, 12 Bit, Fa. Farnell Electronic) sowie eine Digital-IO-Steuerkarte (32 Bit) in den vorhandenen Meßrechner eingesetzt. Die Verbindung der Steuerkarten mit dem Steuergerät des Spektrometers erfolgt über eine in der Elektronikwerkstatt des Instituts entwickelte Schaltbox. Das verwendete Meßprogramm wurde in der Programmiersprache Turbo-Pascal 6.0 (Fa. Borland) entwickelt, es umfaßt alle wichtigen Steuerfunktionen des Spektrometers [12]. Nach Einschalten des Filaments werden die Empfindlichkeit, die Betriebsspannung des Sekundärelektronen-vervielfachers (SEV), die Auswahl von Signalfiltern und Massenbereich eingestellt. Das erhaltene Massenspektrum wird als Analogsignal eingelesen und kann nach einer Analog-Digital-Wandlung abgespeichert werden.

Ein aufgezeichnetes Restgasspektrum, welches unmittelbar nach dem Ausheizen der Anlage bei einem Rezipientendruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar erhalten wurde, ist in Abb. 2.9 dargestellt. Neben den für Ultrahochvakuumanlagen typischen Hauptkomponenten H_2, H_2O, CO und CO_2 können noch Spuren von Methan massenspektrometrisch erfaßt werden. Durch den Einsatz der Titansublimationspumpe wird der Basisdruck weiter erniedrigt, so daß das Restgasspektrum bei einem Basidruck $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar fast ausschließlich aus Wasserstoff besteht.

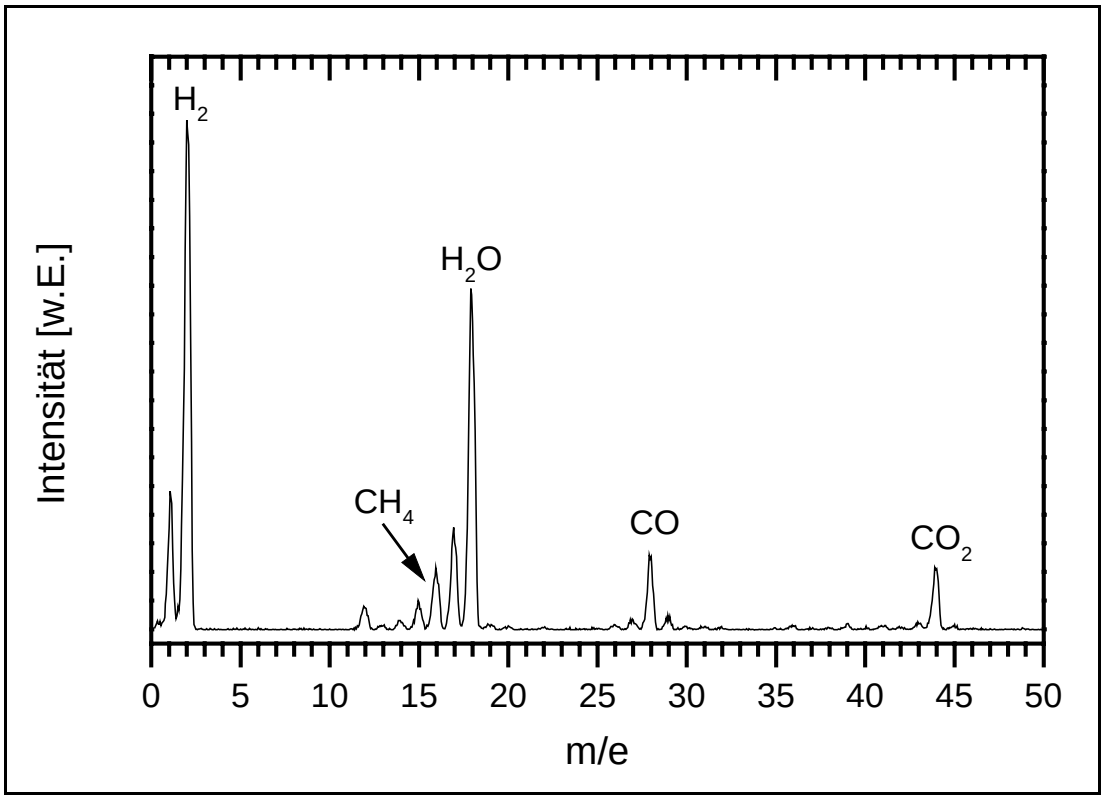


Abb. 2.9: *Restgasspektrum bei $p = 5 \cdot 10^{-10}$ mbar.*

Da in der vorliegenden Arbeit außer gasförmigen Komponenten auch Methanol als Adsorbat verwendet wurde, mußte das Gaszuleitungssystem ebenfalls erweitert werden. Der experimentelle Aufbau zur Methanoldosierung ist in Abb. 2.10 dargestellt. Zunächst wurde handelsübliches Methanol p.A. nach einer gängigen Literaturvorschrift absolutiert und zur weiteren Trocknung über einem Molekularsieb (3Å) aufbewahrt [31]. Das Abfüllen in das verwendete Vorratskölbchen und das Aufschrauben des Verschlußventils (V1) erfolgt anschließend unter einer Schutzgasatmosphäre aus trockenem Argon. Danach wurde das Vorratskölbchen über eine CF16-Edelstahlflanschverbindung mit der Apparatur verbunden und die in den Rohrleitungen enthaltene Luft bei geschlossenem Ventil (V1) über das vorhandene Pumpsystem aus Drehschieberpumpe (DP) und Turbomolekularpumpe (TP) abgezogen. Zur weiteren Reinigung kann das Methanol durch Eintauchen des Vorratskölbchens in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewar-Gefäß ausgefroren und die überstehende Gasphase bei geöffneten Ventilen (V1), (V2) und (V4)

abgezogen werden. Nach Schließen der Ventile und dem Auftauen auf Raumtemperatur wird der geschilderte Vorgang mehrmals wiederholt.

Während des gesamten Reinigungsverfahrens bleiben die Ventile (V5) und (V6), welche die Verbindung zur Vorkammer bzw. UV-Lampe bilden, geschlossen. Durch die beschriebene Reinigungsprozedur wird hochreines Methanol erhalten, welches nach einer schrittweisen Expansion über die Ventile (V1) und (V2) über ein Feindosierventil (V3) zu einem Adsorptionsexperiment in den Rezipienten eingelassen wird. Die Überprüfung der Reinheit des dosierten Methanols erfolgt dabei massenspektrometrisch.

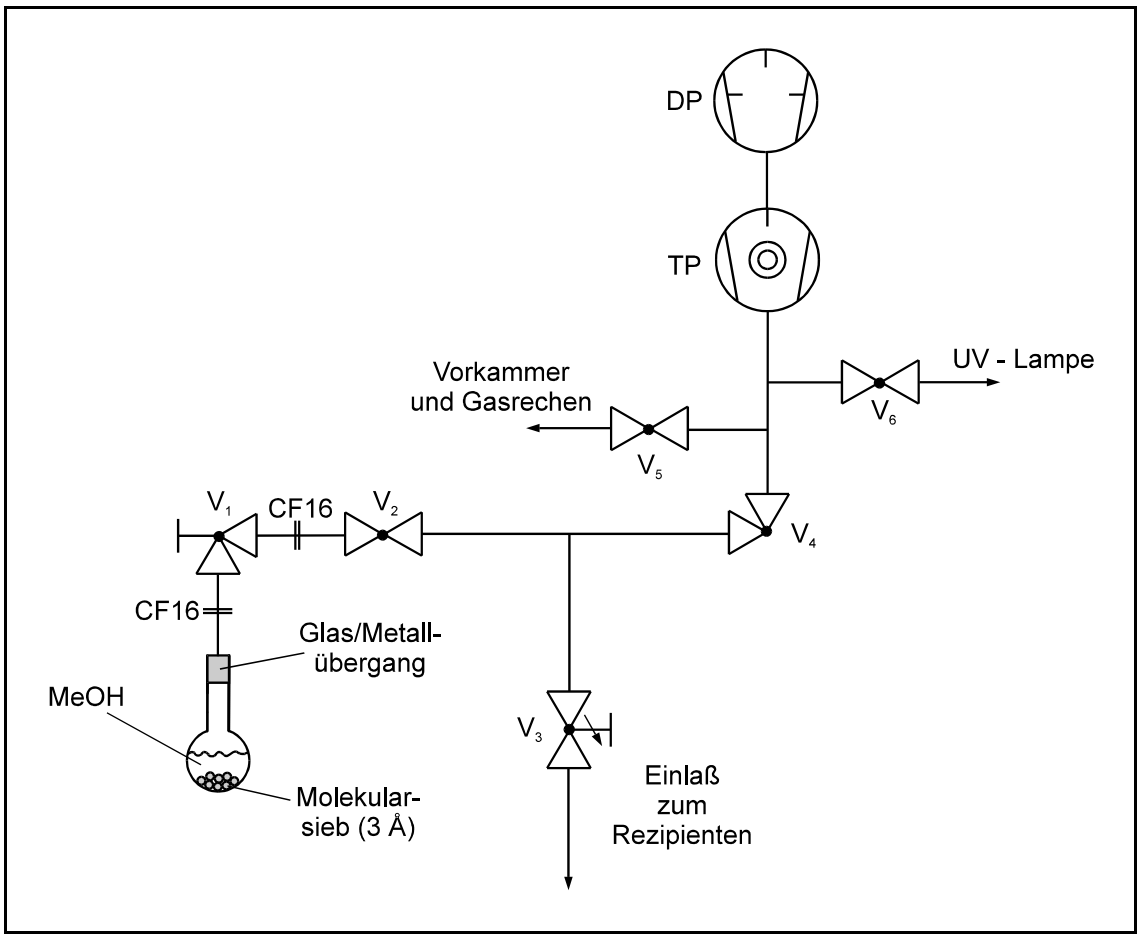


Abb. 2.10: *Modifiziertes Einlaßsystem zur Methanoldosierung*

Abb. 2.11 zeigt ein solches Massenspektrum, welches unter einem konstanten Einlaßdruck von p(MeOH) = $2 \cdot 10^{-9}$ mbar erhalten wurde. Das gemessene Spektrum stimmt mit dem Fragmentierungsschema für gasförmiges Methanol überein.

Verunreinigungen (insbesondere Wasser, m/e = 18) können nach Subtraktion eines vor der Dosierung aufgenommen Restgasspektrums nicht detektiert werden.

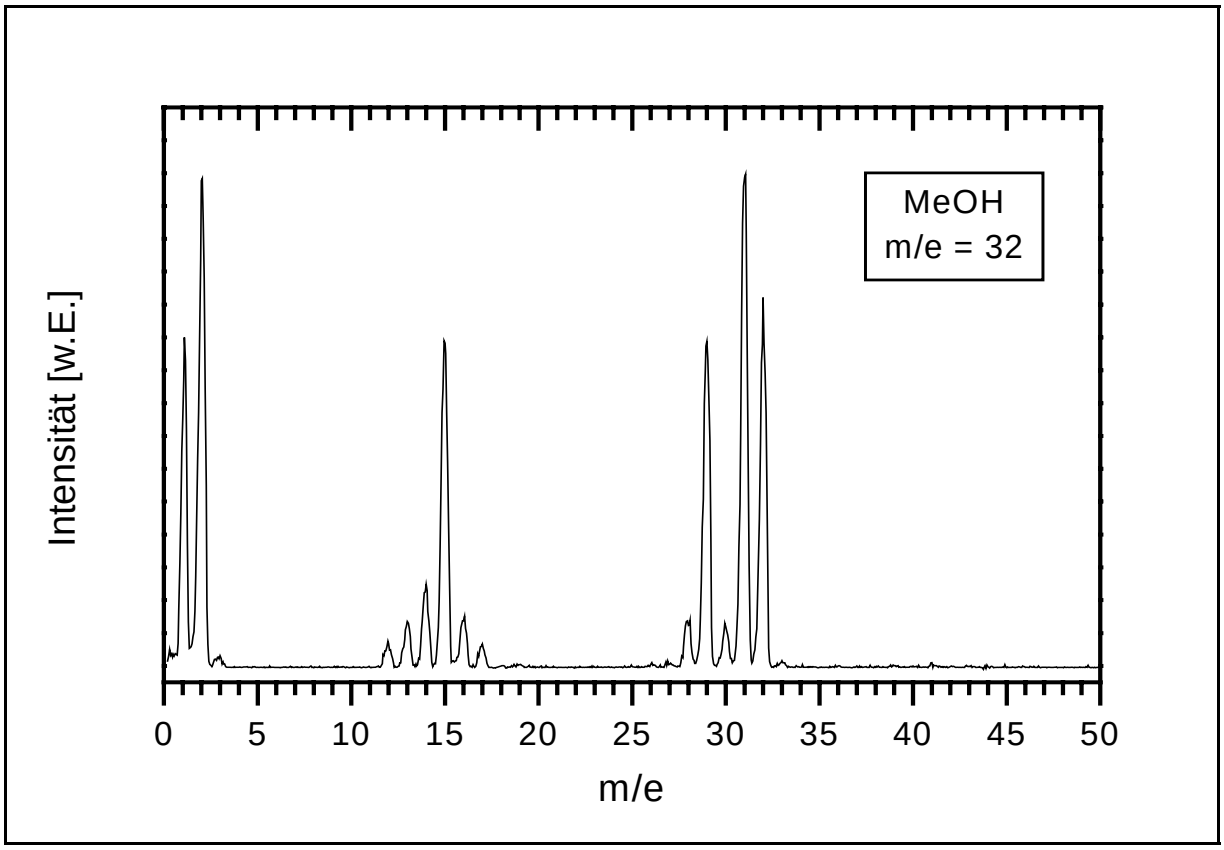


Abb. 2.11: *Massenspektrum von Methanol, $p = 2 \cdot 10^{-9}$ mbar.*

2.4 Apparatur zur Durchführung temperaturprogrammierter Messungen

Der Einsatz temperaturprogrammierter Methoden zur Charakterisierung unterschiedlichster Eigenschaften heterogener Katalysatoren hat aufgrund ihrer einfachen Durchführbarkeit in den letzten Jahren breite Anwendung gefunden [32]. Grundprinzip aller angewandten Methoden ist das Verfolgen einer chemischen Veränderung an einem Katalysator, während dieser in einem Inert- oder Reaktionsgasstrom mit einer zeitlich linearen Temperaturrampe aufgeheizt wird. Prinzipiell können hierbei sowohl chemische Reaktionen als auch Adsorptions- oder Desorptionsvorgänge erfaßt werden. Als Detektoren werden fast ausschließlich Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (TCD) oder Massenspektrometer (MS) eingesetzt.

Der experimentelle Aufbau unterscheidet sich von Methode zu Methode meist nur geringfügig, so daß an einer flexibel ausgelegten Apparatur häufig eine Vielzahl unterschiedlicher Experimente routinemäßig durchgeführt werden kann. Aus den genannten Gründen werden in letzter Zeit in zunehmendem Maße weitgehend automatisierte Apparaturen kommerziell angeboten.

Am Lehrstuhl für Technische Chemie I (Prof. Dr. G. Emig) stand ein solches Gerät vom Typ AMI-100 der Fa. Altamira zur Verfügung. Der Aufbau der Apparatur ist vereinfacht in Abb 2.12 dargestellt. Die Konzeption des Altamira AMI 100 kann dabei weitgehend mit dem Aufbau der Strömungsapparatur (vgl. Kap. 2.1) verglichen werden.

Der Dosierungsteil der Anlage umfaßt die Entnahme der Reaktions- bzw. Trägergase aus Edelstahlgasflaschen und deren elektronische Durchflußkontrolle über Massendurchflußregler (MFC) der Fa. MKS. Insgesamt können an das Gerät bis zu vier verschiedene Träger- bzw. Reaktionsgase angeschlossen werden. Da jedoch nur jeweils ein MFC für die Reaktions- bzw. Trägergase vorhanden ist und Gasmischhähne nicht vorgesehen wurden, ist deren simultane Verwendung jedoch ausgeschlossen.

Das ausgewählte Reaktions- oder Trägergas kann daraufhin entweder kontinuierlich oder in Form eines Pulses der zu untersuchenden Probe zugeführt werden.

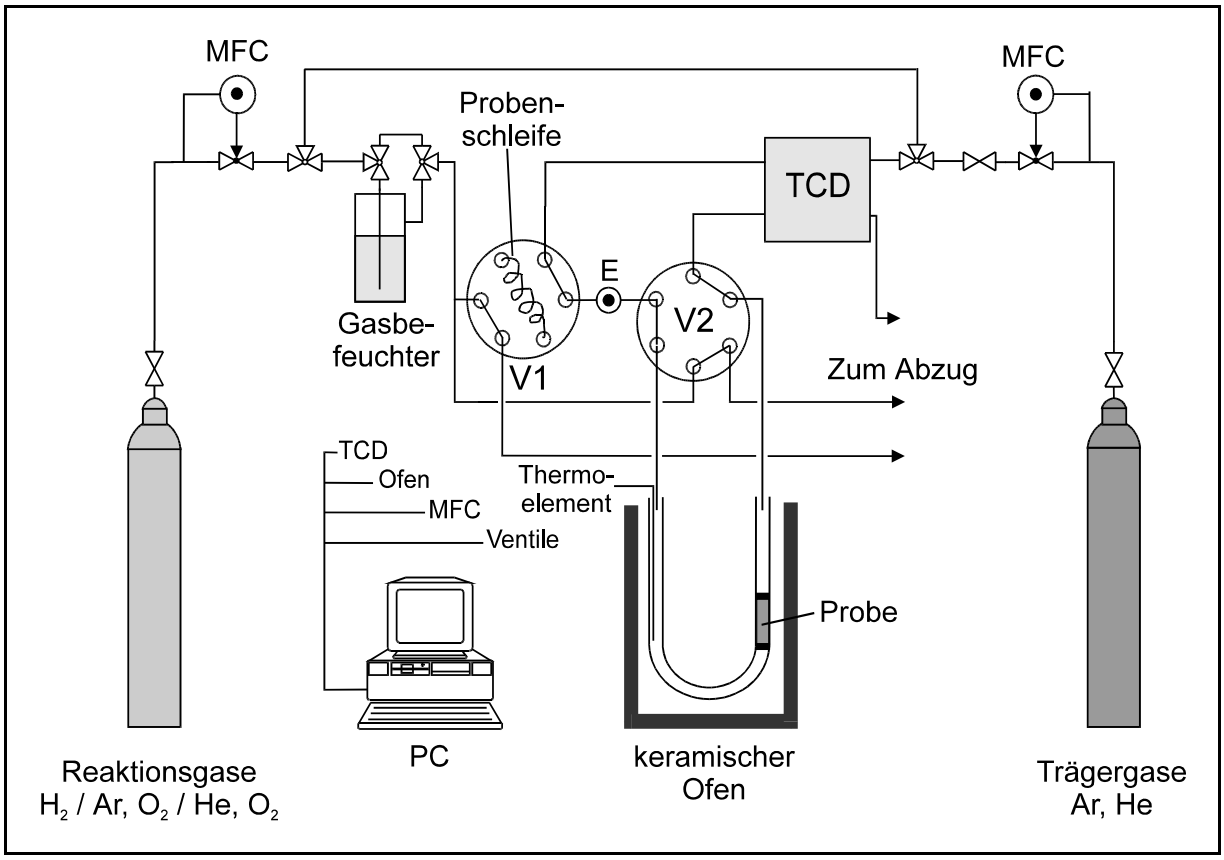


Abb. 2.12: *Schematischer Aufbau des Altamira AMI100*

Hierzu wird ein definiertes Gasvolumen des Reaktionsgases aus einer Probenschleife entnommen und in den Trägergasstrom injiziert. Das Umschalten der jeweiligen Gaswege erfolgt über die pneumatisch gesteuerten 6-Port-Ventile (V1) bzw. (V2).

Auf dem Weg zum Reaktor durchläuft das Träger-/Reaktionsgas eine Hälfte eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (TCD). Zusätzlich ist im Reaktionsgasweg noch ein Gasbefeuchter eingesetzt, der allerdings im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht verwendet wurde.

Die Probe befindet sich in einem Schenkel eines dünnen U-förmigen Quarzreaktors. Sie ist durch Quarzwolle beidseitig gegen das Ausblasen aus dem Reaktor gesichert. In den anderen Schenkel ist zur Messung der Katalysatortemperatur ein NiCr/Ni-Mantelthermoelement eingeführt. Der Reaktor kann durch einen externen keramischen Ofen auf Temperaturen von 300 K bis 1200 K beheizt werden. Die Erfassung der Ofentemperatur erfolgt über ein weiteres Thermolement. Die Linearität der

Aufheizrate bei temperaturprogrammierten Messungen wurde überprüft und ist bei Aufheizraten < 20 K/min gewährleistet.

Ändert sich die Zusammensetzung der Gasphase durch einen Adsorptions- oder Desorptionsvorgang bzw. eine chemische Reaktion am Katalysator, so ändert sich ebenfalls die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches. Die Veränderung kann als Signal nach erneutem Durchgang durch den TCD registriert werden. Die Kalibrierung der Anlage auf ein zu analysierendes Gas erfolgt am einfachsten über die numerische Integration des TCD-Signals eines sogenannten Kalibrierpulses. Zu diesem Zweck kann entweder ein Puls aus der Probenschleife entnommen werden oder alternativ über einen Einspritzblock (E) in den Gasweg injiziert werden. In jedem Fall muß der Reaktor bei der Registrierung des Pulses durch den TCD umgangen werden, um eine Adsorption/Reaktion am Katalysator auszuschließen.

Die Steuerung der Anlage erfolgt nach Programmierung eines gewünschten Meßprogramms oder einer Pulskalibrierung vollautomatisch. Weitere Details zur Bedienung des Gerätes können dem Benutzerhandbuch der Herstellerfirma entnommen werden [34]. Die Beschreibung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandten Untersuchungstechniken wird im Kap. 3.3 ausführlich behandelt.

2.5 Apparatur zur Durchführung statischer Adsorptionsmessungen

Die intrinsische Aktivität und die spezifischen Eigenschaften eines heterogenen Katalysators hängen stark von der chemischen (und elektronischen) Struktur bzw. der Anzahl der katalytisch aktiven Zentren ab. Diese können aus einzelnen Atomen, Clustern, aber z. B. auch aus Oberflächendefekten bestehen. Bei metallischen Katalysatoren wird die Anzahl der für die Reaktanden zugänglichen Oberflächenmetallatome häufig der Anzahl der aktiven Zentren gleichgesetzt. Zu ihrer quantitativen Bestimmung haben sich vor allem statische Adsorptionsmethoden mit einem volumetrischen Meßprinzip etabliert. Da die Anzahl der aktiven Zentren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Co-Katalysatoren bislang nicht bekannt war, wurde zu deren Quantifizierung eine am Lehrstuhl für Technische Chemie I vorhandene kommerzielle Apparatur eingesetzt. Der Aufbau der Anlage (Fa. Micromeritics, ASAP2010C) ist in Abb. 2.13 dargestellt. An der Apparatur können einerseits selektive Chemisorptionsmessungen mit für Cobalt geeigneten Adsorbaten wie H_2 oder CO durchgeführt werden. Andererseits ist auch die Bestimmung der Gesamtkatalysatoroberfläche sowie die Porengrößenverteilung der hochporösen Trägerkatalysatoren nach der sogenannten BET-Methode (N_2-Physisorption bei 77 K) möglich.

Eine Katalysatorprobe wird in einen Schenkel eines U-förmigen Quarzrohres (Chemisorptionmessung) bzw. in ein kleines Quarzkölbchen eingewogen (BET-Methode). Das Probengefäß wird bei Chemisorptionsuntersuchungen von einem keramischen Ofen umgeben, welcher im Falle einer BET-Messung gegen eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle ausgetauscht wird.

Zur Durchführung einer Adsorptionsmessung wird die Probe zunächst gründlich bei geschlossenem Auslaßventil (V5) evakuiert. Zu diesem Zweck ist an der Anlage ein zweistufiges Pumpsystem, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe (Fa. Alcatel) und einer Drehschieberpumpe (Fa. Edwards), installiert. Um eine Verwirbelung der Probe zu vermeiden, erfolgt das Evakuieren bis zu einem frei wählbaren Restgasdruck

zunächst sehr langsam über die Ventile (V2) und (V4), welche zur Begrenzung der Pumpleistung lediglich über eine Kapillare (KP) verbunden sind.

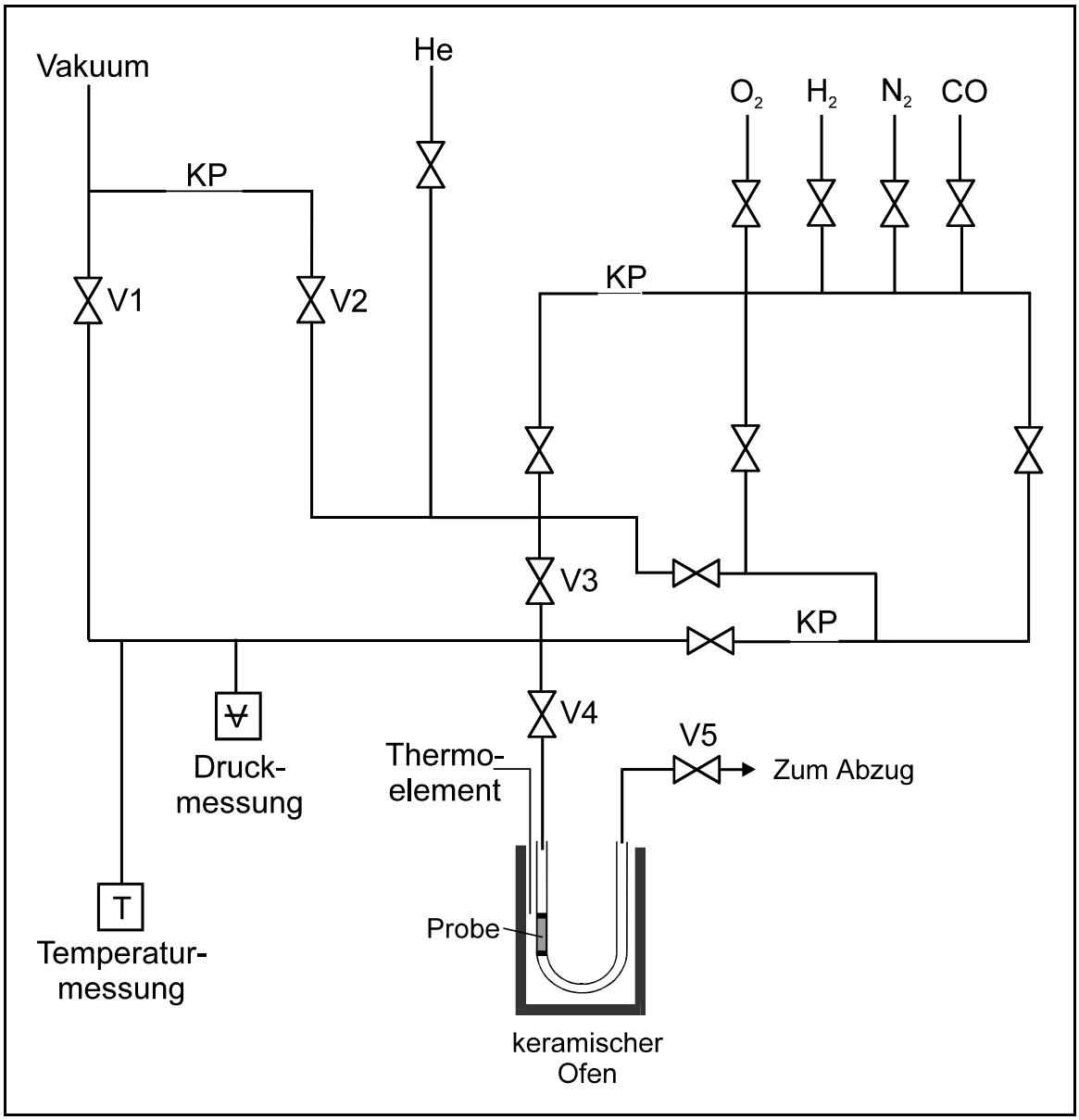


Abb. 2.13: *Schematischer Aufbau des Micromeritics ASAP 2010C für Chemisorptionsmessungen*

Ist der gewünschte Restgasdruck erreicht, wird das Ventil (V1) zusätzlich geöffnet und die Probe schnell auf einen Enddruck von 10^{-4} – 10^{-5} mbar evakuiert.

Anschließend kann im Falle einer Chemisorptionsmessung ein Präparationsschritt unter Normaldruck erfolgen (Reduktion, Oxidation usw.). Hierzu wird das

Pumpsystem über die Ventile (V1) und (V2) abgetrennt und die Probe über die Ventile (V3) und (V4) mit dem gewünschten Gas am Gasrechen verbunden. Das mit dem Abzug verbundene Auslaßventil (V5) ist hierbei geöffnet, um einen kontinuierlichen Gasfluß durch die Probe zu ermöglichen. Nach dem Präparationsschritt wird erneut evakuiert und das eigentliche Chemisorptionsexperiment gestartet.

Hierzu wird das gewünschte Adsorbat in einen Teil des zunächst evakuierten Rohrleitungssystems zwischen den Ventilen (V1) und (V4) expandiert, dessen Volumen genau bekannt ist. Der Gasdruck und die Temperatur in diesem Vorratsreservoir werden über entsprechende Meßgeräte aufgezeichnet. Anschließend wird das Einlaßventil zur Probe (V4) geöffnet, wobei das Gas weiter in das Probengefäß expandiert und auf der Probe adsorbiert. Der Druckabfall am Manometer wird nach der Einstellung des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichts registriert. Dieser Vorgang wird sukzessive bei zunehmendem Druck und konstanter Probentemperatur wiederholt, er entspricht der Aufzeichnung einer Adsorptionsisotherme.

Bei dem beschriebenen Adsorptionsvorgang kann es zur Überlagerung von einer Chemisorption des Adsorbates auf der katalytisch aktiven Komponente und Physisorptionsvorgängen auf dem Katalysatorträgermaterial kommen. Aus diesem Grund wird bei der Durchführung des Experiments die Adsorptionstemperatur deutlich unterhalb der Desorptionstemperatur der chemisorbierten Spezies gehalten. Bei einer erneuten Evakuierung der Probe wird dann lediglich der physisorbierte Anteil entfernt. Wiederholt man also den gesamten Adsorptionsvorgang, so kann bei der Aufzeichnung einer zweiten Isotherme lediglich dieser evakuierte Anteil readsorbiert werden. Die Differenz zur ersten Messung gibt dann den chemisorbierten Anteil wieder.

Zur Auswertung der Meßdaten muß zusätzlich das Totvolumen (engl.: free space volume) der Probe bekannt sein. Dieses sogenannte „free space“-Volumen wird nach dem Aufzeichen der Adsorptionsisothermen bestimmt. Dazu wird das Adsorbat gegen das Inertgas He ausgetauscht, welches unter den gewählten Bedingungen nicht auf der Probe adsorbiert wird. Die Volumenbestimmung erfolgt erneut durch die Dosierung einer definierten Gasportion aus dem Gasreservoir in das Probengefäß über eine Messung des Druckabfalls am Manometer.

Die Anlagensteuerung und Aufzeichnung der Meßwerte erfolgt vollautomatisch von einem Personal Computer aus.

2.6 Weitere Anlagen

Die morphologischen Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop und einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Beide Geräte wurden vom Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaften I zur Verfügung gestellt. Zur Durchführung von Röntgenbeugungsaufnahmen wurde ein Pulverdiffraktometer am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I benutzt. Eine ausführliche Beschreibung der Anlagen würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen. Die wichtigsten technischen Daten der Geräte sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt, die theoretischen Grundlagen der eingesetzten Techniken werden in Kap. 3.4 bzw. Kap. 3.5 erläutert.

Hersteller / Modell	Phillips CM200
Beschleunigungsspannung	max. 200 kV
Kathodenmaterial	LaB_6
Pumpsystem Endvakuum	Öldrehschieberpumpe + Ionengetterpumpe $< 10^{-7}$ mbar
Manipulatorverkippung	± 70° axial ± 30° senkrecht zur Achse
Techniken	Hell- und Dunkelfeldaufnahmen Elektronenbeugung EDAX / STEM
Bilderfassung	Kleinbildkamera (35 mm) Computer

Tab. 2.1: *Technische Daten des Transmissionselektronenmikroskopes*

Hersteller / Modell	Jeol JSM6400
Beschleunigungsspannung	max. 30 kV
Kathodenmaterial	Wolfram
Pumpsystem / Endvakuum	Öldrehschieberpumpe + Turbomolekularpumpe $< 10^{-6}$ mbar
Bilderfassung	Kleinbildkamera (35 mm) Computer

Tab. 2.2: *Technische Daten des Rasterelektronenmikroskopes*

Hersteller	Huber
Monochromator	GeO_2
Anregungsstrahlung	Cu Kα_1
Probenhalterung	Spezialglaskapillare (∅ 0.2 mm)
Detektor	Szintillationszähler

Tab. 2.3: *Technische Daten des Pulverdiffraktometers*

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Elektronenspektroskopische Methoden

Bestrahlt man einen Festkörper mit Elektronen oder elektromagnetischer Strahlung ausreichend hoher Energie, so kommt es zur Emission von Elektronen. Dieser von A. Einstein im Jahre 1905 gedeutete Photoeffekt stellt die Grundlage der Elektronenspektrokopie dar [35]. Je nach zugrundeliegendem physikalischem Prozeß und der verwendeten Anregungsquelle unterscheidet man Augerelektronenspektroskopie (AES), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS). Aufgrund der starken Wechselwirkung von Elektronen mit kondensierter Materie beträgt die Ausdringtiefe (engl.: escape depth) emittierter Elektronen (und damit die analysierte Probentiefe) nur einige wenige Atomlagen. Die Techniken sind somit im besonderen Maße zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen geeignet. Eine Einführung in die theoretischen Grundlagen wird in den folgenden Abschnitten gegeben.

3.1.1 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Die physikalischen Grundlagen des Auger-Prozesses verdeutlicht Abb. 3.1. Im nicht dargestellten Primärschritt wird zunächst ein Loch in einem kernnahen Rumpfniveau der Energie E_A erzeugt. Zur Anregung eignen sich hochenergetische Elektronen aus einer Elektronenkanone (AES) oder die charakteristische Strahlung einer Röntgenröhre (XAES). Nach der Ionisation relaxiert das entstandene Ion durch den Übergang eines Elektrons aus einem energetisch höher liegenden Niveau E_B. Der beim Übergang freiwerdende Energiebetrag wird entweder durch Emission von Fluoreszenzstrahlung abgegeben oder strahlungslos auf ein weiteres Elektron der Energie E_C übertragen, welches als sogenanntes Auger-Elektron den Atomverband verläßt und in einem Analysator mit einer kinetischen Energie E_k detektiert wird.

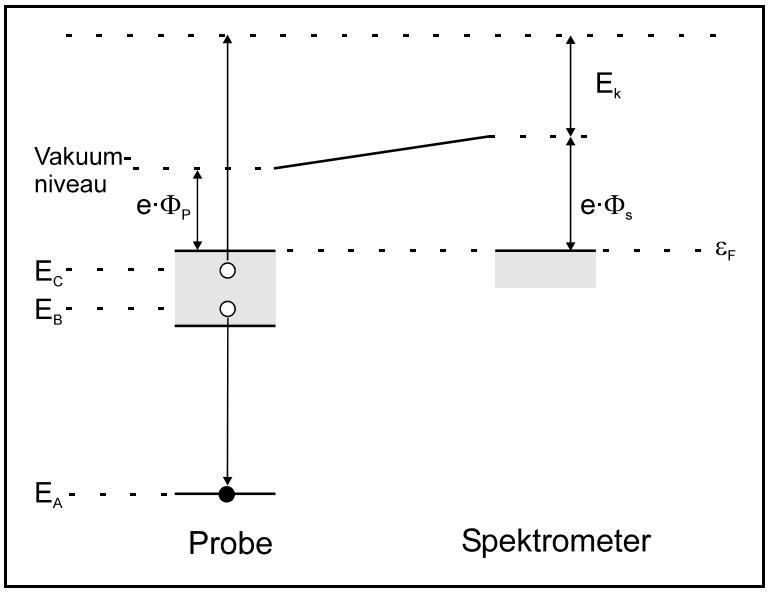


Abb. 3.1: *Energiediagramm des Auger-Prozesses*

Der Auger-Prozeß erzeugt also ein zweifach positives Ion, die Energiebilanz lautet:

$$E_k = |E_A - E_B - E_C| - e \cdot \Phi_S \qquad (3.1).$$

Den Energienullpunkt stellt das gemeinsame Ferminiveau von Probe und Spektrometer dar. Daher muß in Gl. 3.1 zusätzlich zu den Energien der Zustände A, B und C noch die Austrittssarbeit des Spektrometers $e \cdot \Phi_s$ berücksichtigt werden.

3.1.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Im Gegensatz zur Auger-Elektronenspektroskopie beruht die Röntgenphotoelektronenspektroskopie auf der Analyse der kinetischen Energien der durch den Photoeffekt erzeugten Primärphotoelektronen. Als Anregungsquelle für XPS dient fast ausschließlich weiche Röntgenstrahlung. Am häufigsten wird hierbei die Mg $K\alpha_{1/2}$- oder Al $K\alpha_{1/2}$-Strahlung einer Röntgenzwillingsanode mit Anregungsenergien von 1253.6 eV (Mg) bzw. 1486.6 eV (Al) verwendet.

Im Gegensatz zu Gl. 3.1 ist es bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie üblich, direkt die Bindungsenergien E_b der Elektronen im Festkörper zu betrachten. Die

Energiebilanz enthält dann neben der kinetischen Energie E_k der Photoelektronen auch die Anregungsenergie $h \cdot \nu$ der Röntgenquelle:

$$E_b^{XPS} = h \cdot \nu - E_k^{XPS} - e \cdot \Phi_S \tag{3.2}$$

Die Bindungsenergie wird in Analogie zu Gl. 3.1 ebenfalls auf das gemeinsame Ferminiveau von Probe und Spektrometer bezogen. Gl. 3.2 berücksichtigt ausschließlich elastische Streuprozesse. Aufgrund von zusätzlich auftretenden inelastischen Streuprozessen tritt bei jedem XP-Signal im Spektrum eine stufenweise Erhöhung des Untergrunds zu höheren Bindungsenergien hin auf.

Primärstruktur von XP-Signalen

Die Signalform eines XP-Signals wird wiederum von verschiedenen Faktoren beeinflußt. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung liegen außer bei s-Zuständen nach der Ionisation in einem Atom zwei energetisch unterscheidbare Zustände vor, welche sich in ihrer Gesamtdrehimpulsquantenzahl *j* unterscheiden und als Signal getrennt beobachtet werden können. Der energetische Abstand der beiden Signale, welcher als Spin-Bahn-Aufspaltung bezeichnet wird, kann dabei mehrere eV ausmachen. Das Intensitätsverhältnis des auftretenden Dubletts entspricht der relativen Multiplizitätsregel $2j + 1$. Für p-Zustände wird demnach ein Intensitätsverhältnis des $p_{3/2}$ - Signals zum $p_{1/2}$ - Signal von 2 / 1 erwartet, d-Zustände ergeben ein Signalverhältnis von 3 / 2 ($d_{5/2}$ / $d_{3/2}$), usw. Bei nicht monochromatisierten Röntgenquellen kommt es neben der Anregung durch die $K\alpha_{1,2}$-Hauptlinie zum Auftreten weiterer Signale durch Anregungen über Satellitenlinien. Die Intensität und der energetische Abstand von der $K\alpha_{1,2}$-Hauptlinie hängen von der Anregungsquelle und der verwendeten Paßenergie des Analysators ab, die wichtigsten Satellitenlinien sind der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt [28]:

Paßenergie des Analysators	Satelliten-linie	Intensität bez. auf die Hauptlinie [%]	Abstand von der Hauptlinie [eV]	Intensität bez. auf die Hauptlinie [%]	Abstand von der Hauptlinie [eV]
		Mg $K\alpha_{1,2}$		Al $K\alpha_{1,2}$	
	$K\alpha_3$	7.8	8.3	7.33	9.8
20 eV	$K\alpha_4$	5.0	10.0	3.66	11.9
	$K\beta$	~ 2.0	48.0	~ 2.0	70.0
	$K\alpha_3$	8.8	8.3	8.0	9.8
50 eV	$K\alpha_4$	6.1	10.0	4.0	11.9
	$K\beta$	~ 2.0	48.0	~ 2.0	70.0

Tab. 3.1: *Röntgensatellitenlinien und deren Intensitäten bzgl. des ESCALAB 200*

shake-up- und shake-off-Prozesse

Die Erhöhung der Kernladung im Rahmen des Photoemissionsprozesses führt zu einer signifikanten Reorganisation der Elektronenhülle der verbleibenden Elektronen. Im Rahmen dieser Reorganisation kann es zu einer zusätzlichen Anregung eines Valenzelektrons in einen unbesetzten gebundenen Zustand höherer Energie kommen. Dieser sogenannte shake-up–Prozeß wird häufig bei paramagnetischen Übergangsmetallen mit ungepaarten Elektronen in der d-Schale beobachtet. Der zur Erzeugung des angeregten Zustandes benötigte Energiebetrag führt zu einer Verminderung der kinetischen Energie der Photoelektronen und zum Auftreten zusätzlicher diskreter Signale im XP-Spektrum. Die Intensität der shake-up-Signale ist vom betrachteten Atom und der Zahl seiner ungepaarten Elektronen abhängig.
Stark ausgeprägte shake-up-Signale werden z.B. bei Co(II)-Verbindungen in der high-spin Konfiguration (Termsymbol: ^4F) beobachtet. Low-spin Co(II)-Verbindungen (^2D) weisen hingegen nur schwache shake-up-Satelliten auf, das diamagnetische low-spin Co(III)-Ion (^1S) zeigt keine shake-up-Strukturen. Das Auftreten von shake-up-Strukturen ist deshalb bei der Bestimmung der Oxidationsstufe von Übergangsmetallen von großem diagnostischem Wert. Erfolgt die Anregung eines

Elektrons nicht in einen gebundenen Valenzbandzustand, sondern ins Kontinuum oberhalb des Vakuumniveaus, so spricht man von einem shake-off-Prozeß.

Übergangsmetalle, welche eine hohe Zustandsdichte energetisch dicht beieinander liegender Zustände in der Nähe der Fermikante haben (Fe, Co, Pt u.a.), weisen weiterhin aufgrund von Elektron/Loch-Paaranregungen (Intrabandübergänge) eine stark ausgeprägte Asymmetrie der XP-Signale zu höheren Bindungsenergien hin auf.

Multiplettsplitting

Beim Entfernen eines Elektrons aus einem Rumpfniveau kann es zum Auftreten des sogenannten „Multiplettsplitting“ kommen, falls die untersuchte Substanz über ungepaarte Elektronen im Valenzbereich verfügt. Handelt es sich bei dem emittierten Elektron z.B. um ein Elektron aus einem s-Zustand, so kann das verbleibende s-Elektron mit einem ungepaarten d-Elektron eine parallele oder antiparallele Spin-Spin-Kopplung eingehen. Das Signal des s-Elektrons erscheint aufgrund des energetischen Unterschiedes dieser Gesamtspinzustände als Dublett im Spektrum. Bei Übergangsmetallen, die eine Vielzahl solcher Spinzustände aufweisen, führt das Multiplettsplitting allgemein zu einer energetischen Verbreiterung der Signale. Ferner steigt die Spin-Bahn-Aufspaltung mit der Zahl der ungepaarten d-Elektronen an. Dieser Effekt kann z.B. bei der Spin-Bahn-Aufspaltung des Co $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ - Dubletts durchaus in der Größenordnung von 1 eV liegen.

Elektronenenergieverlustsignale

Wird durch eine Wechselwirkung der emittierten Elektronen beim Durchtritt durch einen Festkörper eine kollektive Oszillation des „Elektronengases“ bzw. eine Gitterschwingung angeregt, so kommt es zum Auftreten von sogenannten Plasmonen- bzw. Phononenverlustsignalen. Die Intensität von Plasmonenverlustsignalen ist stark materialabhängig und z.B. bei den Elementen Al, Si und Mg auch in ionischen Verbindungen stark ausgeprägt.

Eine weiterführende Einführung in die quantenmechanischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie findet sich in der Arbeit von Seyller [37].

3.1.3 Quantitative Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die theoretischen Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie behandelt wurden, soll der folgende Abschnitt die Basis für eine quantitative Behandlung der beschriebenen Zusammenhänge liefern. Allgemein gilt für die gemessene Signalintensiät $I_{i,k}$ einer Linie i des Elementes k in einer Verbindung A folgende Beziehung [30]:

$$I_{i,k} = F \cdot \sigma_{i,k} \cdot P_{i,k} \cdot T_{i,k} \cdot \int_0^\infty N_k \cdot e^{\frac{-z}{{}^A\lambda_{i,k} \cdot \cos\varphi}} dz \qquad (3.3)$$

mit

$\sigma_{i,k}$	Totaler Röntgenanregungsquerschnitt
$T_{i,k}$	Transmissionsfaktor des Analysators
$P_{i,k}$	Asymmetriefaktor
z	Analysierte Probentiefe
N_k	Teilchenzahldichte des Elementes k in der Verbindung A als Funktion der Probentiefe z
${}^A\lambda_{i,k}$	inelastische mittlere freie Weglängen der Photoelektronen im Material A
F	Apparatefunktion
φ	Winkel zwischen Proben- und Analysatornormale (Elektronenaustrittswinkel)

Der totale Anregungsquerschnitt $\sigma_{i,k}$ wurde als Funktion der Anregungsstrahlung für jede Linie eines Elementes von verschiedenen Autoren berechnet. Am häufigsten werden die von Scofield für die Anregungsstrahlungen Al Kα und Mg Kα tabellierten Werte verwendet [38].

Für den Transmissionsfaktor $T_{i,k}$ gilt als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen [28]:

$$T_{i,k} \propto E_k^{-x} \tag{3.4}$$

Der Exponent *x* in Gl. 3.4 ist vom verwendeten Analysatortyp und der eingestellten Paßenergie abhängig, er kann experimentell unter geeigneten Vorraussetzungen ermittelt werden (vgl. Kap. 4).
Der Asymmetriefaktor $P_{i,k}$ läßt sich bei bekanntem Winkel ϑ zwischen Röntgenquelle und Analysatornormale nach

$$P_{i,k} = 1 - \frac{1}{4} \cdot \beta_{i,k} \cdot (3 \cdot \cos^2 \vartheta - 1) \tag{3.5}$$

berechnen [28]. Der sogenannte Asymmetrieparameter $\beta_{i,k}$ ist in der Literatur tabelliert [39]. Für s-Zustände gilt allgemein $\beta_{i,k} = 2$, für andere Zustände ist $\beta_{i,k}$ eine Funktion der Anregungsstrahlung und der Ordnungszahl *Z* des emittierenden Atoms. Der Winkel ϑ beträgt am ESCALAB 200 51.5°.

Die inelastische mittlere freie Weglänge ${}^{A}\lambda_{i,k}$ („inelastic mean free path“, IMFP) stellt den zurückgelegten Weg der Photoelektronen zwischen zwei inelastischen Stößen im Festkörper dar. IMFP´s sind eine Funktion der chemischen Dichte des durchdrungenen Materials *A*, sowie der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen. Die IMFP darf nicht mit der sogenannten „attenuation length (AL)“ verwechselt werden, wie sie z.B. von Seah und Dench tabelliert wurden [40]. Die „attenuation length“ berücksichtigt zusätzlich auch elastische Stöße, ist also kleiner als die IMFP. Für eine Reihe von Verbindungen wurden IMFP´s von Powell und Penn tabelliert [41], die Autoren geben ebenfalls eine Vorschrift zur Berechnung der IMFP´s von unbekannten Verbindungen nach einer Näherungsmethode an.
Die Apparatefunktion *F* enthält die Größe der analysierten Probenfläche, den Photonenfluß auf die Probe, den Akzeptanzwinkel α des Analysators und weitere Detektorfunktionen. Da die Apparatefunktion experimentell nur schwer zugänglich ist,

wird bei der Quantifizierung von XPS-Messungen meist mit Eichsubstanzen oder Konzentrationverhältnissen gearbeitet, bei denen eine explizite Bestimmung der Apparatefunktion vermieden wird.

Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses zweier Elemente in einer homogenen Probe [30]

Im Falle einer homogenen Referenzprobe, deren Teilchenzahldichte nicht von der analysierten Probentiefe *z* abhängt, ergibt sich bei einer für XPS unendlichen Meßtiefe ($z = \infty$) aus Gl. 3.3:

$$I_{i,k}^{\infty} = F \cdot \sigma_{i,k} \cdot P_{i,k} \cdot T_{i,k} \cdot N_k \cdot {}^{A}\lambda_{i,k} \cdot \cos\varphi \qquad (3.6),$$

so daß das relative Konzentrationsverhältnis zweier Elemente *k* und *l* in einer homogenen binären Verbindung *A* nach

$$\frac{I_{i,k}^{\infty}}{I_{j,l}^{\infty}} = \frac{\sigma_{i,k} \cdot P_{i,k} \cdot T_{i,k} \cdot N_k \cdot {}^{A}\lambda_{i,k}}{\sigma_{j,l} \cdot P_{j,l} \cdot T_{j,l} \cdot N_l \cdot {}^{A}\lambda_{j,l}} \qquad (3.7)$$

über die Intensität zweier Linien *i* und *j* berechnet werden kann. Hierzu werden die konstanten Größen σ, *P*, *T* und λ zu sogenannten Empfindlichkeitsfaktoren (atomic sensitivity factors) $S_{i,k}$ bzw. $S_{j,l}$ zusammengefaßt (Gl. 3.8), und Gl. 3.7 nach dem Teilchenzahldichtenverhältnis der Elemente *k* und *l* aufgelöst (Gl. 3.9).

$$S_{i,k}^{\infty} = \sigma_{i,k} \cdot P_{i,k} \cdot T_{i,k} \cdot {}^{A}\lambda_{i,k}; \qquad S_{j,l}^{\infty} = \sigma_{j,l} \cdot P_{j,l} \cdot T_{j,l} \cdot {}^{A}\lambda_{j,l} \qquad (3.8)$$

$$\frac{N_k}{N_l} = \frac{I_{i,k}^{\infty} \cdot S_{j,l}^{\infty}}{I_{j,l}^{\infty} \cdot S_{i,k}^{\infty}} \qquad (3.9)$$

Bestimmung der Schichtdicke dünner Deckschichten auf einem Substrat [28], [30]

Aufgrund seiner Oberflächenempfindlichkeit kann XPS nicht nur zur Ermittlung der relativen Elementzusammensetzung einer homogenen Probe, sondern auch zur Ermittlung von Schichtdicken ultradünner Oberflächenschichten eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang kann sowohl die Schichtdicke von Adsorbatschichten oder dünnen Metallfilmen auf einem Substrat bestimmt als auch die Verteilung einer aktiven Katalysatorkomponente auf einem inerten Trägermaterial charakterisiert werden.

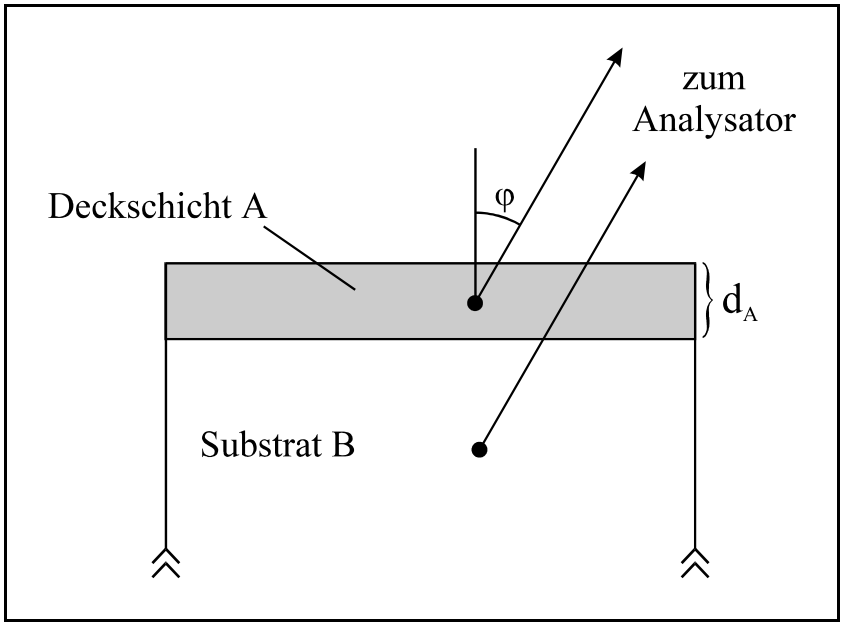


Abb. 3.2: *Schichtsystem, bestehend aus einer Deckschicht A auf einem Substrat B*

Den einfachsten Fall eines Schichtsystems stellt eine homogene, geschlossene Deckschicht der Komponente *A* auf einem für XPS halbunendlichen Substrat *B* dar (Abb. 3.2). Zur Berechnung der Schichtdicke d_A der Deckschicht gibt es vielfältige Möglichkeiten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden im wesentlichen zwei verschiedene Ansätze benutzt und die Übereinstimmung der Ergebnisse im Rahmen des Meßgenauigkeit überprüft.

Methode 1:

Die Intensität einer Deckschicht der Schichtdicke d_A erhält man durch Integration von Gl. 3.3 zwischen den Grenzen $d_A = 0$ und d_A:

$$ {}^{A}I_{i,k} = F \cdot \sigma_{i,k} \cdot P_{i,k} \cdot T_{i,k} \cdot N_k \cdot {}^{A}\lambda_{i,k} \cdot \cos\varphi \cdot \left(1 - e^{\frac{-d_A}{{}^{A}\lambda_{i,k} \cdot \cos\varphi}} \right) \qquad (3.10). $$

Für die Intensität einer für XPS unendlich dicken Schicht der Verbindung A ($d_A = \infty$) gilt wiederum Gl. 3.6. Aus dem Verhältnis ${}^{A}I_{i,k} / {}^{A}I_{i,k}^{\infty}$ kann die Schichtdicke der Deckschicht nach

$$ d_A = -{}^{A}\lambda_{i,k} \cdot \cos\varphi \cdot \ln\left(1 - \frac{{}^{A}I_{i,k}}{{}^{A}I_{i,k}^{\infty}} \right) \qquad (3.11) $$

berechnet werden. Das Substrat B bleibt bei der Berechnung unberücksichtigt.

Methode 2:

Untersucht man mit XPS die Signalintensitäten eines Zweischichtsystems unter zwei verschiedenen Elektronenaustrittswinkeln φ, so nimmt die Intensität von Signalen aus der Deckschicht gegenüber denen des Substrates bei steigendem Austrittswinkel zu. Dieser Effekt, der auf der unterschiedlichen Ausdringtiefe der Photoelektronen beruht, kann ebenfalls zur Schichtdickenbestimmung herangezogen werden. Hierzu wird zunächst die Intensität einer Linie *j* des *reinen* Substrates unter verschiedenen Austrittswinkeln bestimmt und mit der Intensiät bei $\varphi = 0°$ verglichen.

Das Intensitätsverhältnis wird als spektrometrische Winkelfunktion $W(\varphi)$ bezeichnet:

$$ W(\varphi) = \frac{{}^{B}I_{j,l}(\varphi)}{{}^{B}I_{j,l}(\varphi = 0°)} = \frac{F'(\varphi) \cdot \cos\varphi}{F(\varphi = 0°)} \qquad (3.12) $$

Da sich die Apparatefunktion *F(φ)* im allgemeinen durch eine Variation des Austrittswinkels φ ändert, muß die Winkelfunktion an einer kontaminationsfreien Substratprobe experimentell bestimmt werden (vgl. Kap. 4).

Ist das Substrat *B* hingegen von einer Deckschicht *A* belegt, so erfährt die Signalintensität der Linie *j* in Abhängigkeit von der Schichtdicke von *A* eine exponentielle Dämpfung. Anstelle von Gl. 3.12 erhält man

$$V(\varphi) = \frac{{}^{B}I_{j,l}(\varphi)}{{}^{B}I_{j,l}(\varphi = 0°)} = \frac{F'(\varphi) \cdot \cos\varphi}{F(\varphi = 0°)} \cdot \frac{e^{\frac{-d_A}{{}^{A}\lambda_{j,l} \cdot \cos\varphi}}}{e^{\frac{-d_A}{{}^{A}\lambda_{j,l}}}} \qquad (3.13).$$

Aus dem Vergleich von Gl. 3.12 mit Gl. 3.13 kann dann die Schichtdicke der Deckschicht für einen gewählten Austrittswinkel φ nach

$$d_A = \ln\left(\frac{V(\varphi)}{W(\varphi)}\right) \cdot \left[\frac{1}{{}^{A}\lambda_{j,l}} \cdot \left(1 - \frac{1}{\cos\varphi}\right)\right]^{-1} \qquad (3.14)$$

bestimmt werden. Eine wesentliche Voraussetzung für die Berechnung nach Gl. 3.14 ist eine sehr glatte Oberfläche, da sich nur in diesem Fall ein einheitlicher Austrittswinkel φ definieren läßt. Streng genommen gilt dies nur für atomar glatte Einkristalloberflächen.

Vergleicht man die vorgestellten Methoden bezüglich ihrer Genauigkeit, so erkennt man, daß sich Gl. 3.11 aufgrund der logarithmischen Zusammenhänge sehr gut zur Bestimmung dünner Schichten eignet, während Gl. 3.14 vorwiegend bei großen Schichtdicken exakte Resultate liefert. Weitere Berechnungsmöglichkeiten zur Schichtdickenbestimmung finden sich bei Rührnschopf [30].

Quantifizierung von heterogenen Metallträgerkatalysatoren mittels XPS

Während sich die quantitative Behandlung von Schichtsystemen bei glatten („idealen“) Oberflächen als relativ einfach erweist, sind für komplexe Metallträgerkatalysatorsysteme in der Literatur nur relativ wenige Quantifizierungsverfahren beschrieben worden. Frühere Arbeiten zu diesem Thema [42 - 44] ließen teilweise wesentliche theoretische Aspekte außer Acht, physikalisch begründete Modelle wurden erst in jüngster Zeit entwickelt. In diesem Zusammenhang sind vor allem die Arbeiten von Kuipers et al. zu nennen [45, 46]. Im folgenden sollen die Modellvorstellungen, die der Quantifizierung von heterogenen Katalysatoren nach Kuipers zugrunde liegen, erörtet werden.

Im Rahmen des Modells kann man sich einen Trägerkatalysator zunächst als ein System alternierender dünner Schichten vorstellen, welches aus einer aktiven Komponenente A (Deckschicht) und einem inerten Trägermaterial B (Substrat) besteht (Abb. 3.3 a). Der Belegungsgrad der aktiven Komponente auf dem Substrat soll im folgenden mit θ_A bezeichnet werden. Es läßt sich leicht zeigen, daß der Belegungsgrad und die Schichtdicke d_A der aktiven Komponente über folgende Beziehung miteinander verknüpft sind:

$$\theta_A \cdot d_A = \frac{1}{\rho_A \cdot \sigma_B} \cdot \frac{c_A}{1 - c_A} \tag{3.15}$$

In Gl. 3.15 bezeichnet ρ_A die Dichte der aktiven Komponente, c_A die zugehörige Volumenkonzentration (Gewichtsanteil). Der Faktor σ_B stellt die spezifische Oberfläche des Trägermaterials dar. Eine sehr komplexe Situation bei der mathematischen Behandlung ergibt sich, wenn das Trägermaterial eine sehr große spezifische Oberfläche σ_B aufweist. In diesem Fall liegen die Schichtdicken bzw. Kristallitgrößen des Trägermaterials und die IMFP der Photoelektronen in derselben Größenordnung, d. h. Schichten des Trägermaterials können für emittierte Photoelektronen aus darunterliegenden Schichten transparent werden (vgl. Abb. 3.3a).

Es ist deshalb bei der Bestimmung von d_A notwendig, über die einzelnen Schichten aus aktiver Komponente und Trägermaterial zu summieren.

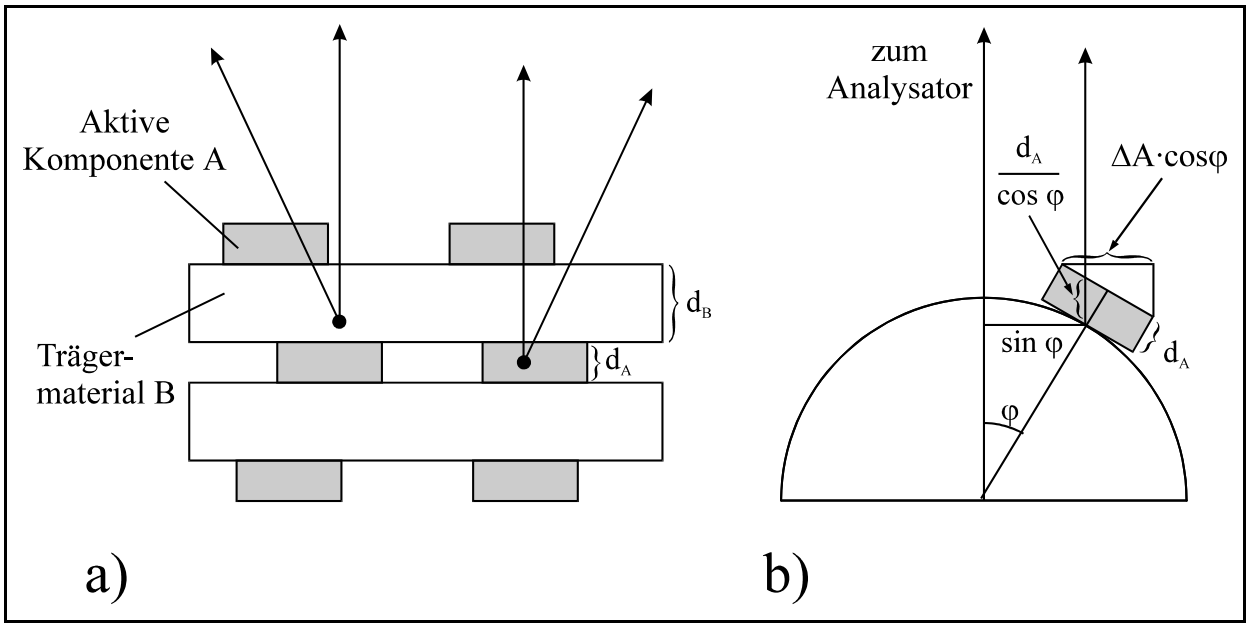


Abb. 3.3: *a) Trägerkatalysator, aufgebaut aus alternierenden Schichten von aktiver Komponente A und Trägermaterial B; b) Geometrische Verhältnisse bei der Integration über verschiedene Austrittswinkel bei einem Kristallit mit zufälliger Ausrichtung zum Analysator.*

Zunächst soll dieser Effekt jedoch vernachlässigt werden. Für das Intensitätsverhältnis zweier Linien *i* und *j* der Elemente *k* bzw. *l* der aktiven Komponente und des Trägermaterials erhält man im Falle einer partiell bedeckten Substratoberfläche:

$$\frac{{}^{A}I_{i,k}}{{}^{B}I_{j,l}} = \frac{{}^{A}I^{\infty}_{i,k}}{{}^{B}I^{\infty}_{j,l}} \cdot \frac{\theta_A \cdot \left(1 - e^{\frac{-d_A}{{}^{A}\lambda_{i,k} \cdot \cos\varphi}}\right)}{(1-\theta_A) \cdot \left(1 - e^{\frac{-d_A}{{}^{A}\lambda_{j,l} \cdot \cos\varphi}}\right)} \tag{3.16}$$

Der Faktor

$$ {}^{A}\Gamma_{i,k} = e^{\frac{-d_A}{{}^{A}\lambda_{i,k}\cdot\cos\varphi}} \tag{3.17} $$

stellt in Analogie zu Gl. 3.10 die exponentielle Dämpfungsfunktion beim Durchtritt durch die aktive Komponente dar. Gl. 3.17 geht zunächst wieder von einer glatten Probenoberfläche aus. Diese Annahme ist im Falle eines pulverförmigen Katalysatormaterials nicht haltbar, da die kleinen Kristallite viele verschiedene Ausrichtungen ihrer Oberflächennormalen bzgl. der Eintrittsachse des Analysators einnehmen können. Aus diesem Grund muß an Stelle von Gl. 3.17 die Verteilungsfunktion aller möglichen Orientierungen bzgl. des Analysators ermittelt werden. Die geometrischen Verhältnisse sind in Abb. 3.3b dargestellt. Ein Oberflächenelement eines Kristallits wird in Abb. 3.3b durch die Form eines kleinen Quaders symbolisiert. Die Orientierung der Oberflächennormalen dieser schichtförmigen Oberflächenelemente beschreibt eine Hemisphäre bzgl. der Eintrittsöffnung des Analysators. Da die Projektion eines willkürlichen Oberflächenelements der Fläche ΔA in Richtung des Analysators mit cos φ abnimmt, die azimutale Integration jedoch mit sin φ zunimmt, ergibt sich anstelle von Gl. 3.17 durch eine Integration über den Winkel φ:

$$ {}^{A}\Gamma_{i,k}^{ROLM} = 2\cdot\int_{\varphi=0}^{\pi/2}\sin\varphi\cdot\cos\varphi\cdot e^{\frac{-d_A}{{}^{A}\lambda_{i,k}\cdot\cos\varphi}}d\varphi \tag{3.18} $$

Um die zufällige Orientierung der Kristallite zu kennzeichnen, wurde das Modell als „randomly-oriented layer model“ (ROLM) bezeichnet. Es läßt sich zeigen, daß Gl. 3.18 durch ein bekanntes Exponentialintegral $E_3(x)$ ersetzt werden kann (vgl. Math. Anhang B):

$$ {}^{A}\Gamma_{i,k}^{ROLM} = 2\cdot\int_{0}^{\infty}\frac{1}{y^3}\cdot e^{\frac{-d_A}{{}^{A}\lambda_{i,k}}\cdot y}dy = 2\cdot E_3\left(\frac{d_A}{{}^{A}\lambda_{i,k}}\right) \tag{3.19} $$

welches zur weiteren Vereinfachnung näherungsweise durch

$$ {}^{A}\Gamma_{i,k}^{ROLM} \approx \frac{e^{\frac{-d_A}{{}^{A}\lambda_{i,k}}}}{2 - e^{\frac{-d_A}{{}^{A}\lambda_{i,k}}}} \tag{3.20} $$

ausgedrückt werden kann. Aus dem Vergleich von Gl. 3.20 mit Gl. 3.17 erhält man an Stelle von Gl. 3.16:

$$ \frac{{}^{A}I_{i,k}}{{}^{B}I_{j,l}} = \frac{{}^{A}I_{i,k}^{\infty}}{{}^{B}I_{j,l}^{\infty}} \cdot \frac{\theta_A \cdot \left(1 - {}^{A}\Gamma_{i,k}^{ROLM}\right)}{(1-\theta_A) \cdot \left(1 - {}^{A}\Gamma_{j,l}^{ROLM}\right)} \tag{3.21}. $$

Die Bestimmung der Kristallitschichtdicke und des zugehörigen Belegungsgrades erfolgt dann durch die Kombination mit Gl. 3.15.

Durch eine vergleichbare Betrachtung auf geometrischer Basis können auch die Dämpfungsfunktionen für sphärische oder hemisphärische Kristallitformen ermittelt werden. Im Falle eines sphärischen Kristallits erhält man:

$$ {}^{A}\Gamma_{i,k}^{Kugel} = 2 \cdot \left(\frac{{}^{A}\lambda_{i,k}}{2 \cdot r_A}\right)^2 \cdot \left[1 - e^{\frac{-2 \cdot r_A}{{}^{A}\lambda_{i,k}}} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot r_A}{{}^{A}\lambda_{i,k}}\right)\right] \tag{3.22} $$

r_A bezeichnet hierbei den Radius der kugelförmigen Kristallite der aktiven Komponente. Vergleicht man die Dämpfungsfunktionen für verschiedene Kristallitformen miteinander, so können diese mit guter Genauigkeit zur Deckung gebracht werden, wenn bestimmte Annahmen bezüglich der Kristallitausdehnung getroffen werden. Entscheidend für die Betrachtung ist das Oberflächen/Volumenverhältnis der jeweiligen Kristallitform, welches für einige wichtige Fälle in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt ist:

Kristallitform	Oberflächen/Volumenverhältnis
Schicht (Lage)	$\frac{S}{V} = \frac{2 \cdot \theta_A}{\theta_A \cdot d_A} = \frac{2}{d_A}$
Halbkugel	$\frac{S}{V} = \frac{3 \cdot r_A^{\,2} \cdot \pi}{2/3 \cdot r_A^{\,3} \cdot \pi} = \frac{9}{2 \cdot r_A}$
Kugel	$\frac{S}{V} = \frac{4 \cdot r_A^{\,2} \cdot \pi}{4/3 \cdot r_A^{\,3} \cdot \pi} = \frac{3}{r_A}$

Tab. 3.2: *Geometrischer Vergleich verschiedener Kristallitformen*

Setzt man die Oberflächen/Volumenverhältnisse aus Tab. 3.2 einander gleich, so kann der Zusammenhang zwischen den Dimensionen der Kristallitformen ermittelt werden. Beispielweise wird nach Tab. 3.2 für Kristallite in Schichtform der Dicke d_A und kugelförmige Kristallite mit einem Radius von $r_A = 3/2 \cdot d_A$ das gleiche Intensitätverhältnis der Linien *i* und *j* nach Gl. 3.21 erhalten, die beiden Fälle können demnach mit XPS *nicht* unterschieden werden.

Abschließend soll noch der eingangs erwähnte Fall eines für Photoelektronen transparenten Trägermaterials behandelt werden. Über eine Summation der einzelnen Schichten in Abb. 3.3a erhält man im Falle des ROLM-Modells aus Gl. 3.21:

$$\frac{{}^{A}I_{i,k}}{{}^{B}I_{j,l}} = \frac{{}^{A}I^{\infty}_{i,k}}{{}^{B}I^{\infty}_{j,l}} \cdot \frac{\theta_A \cdot {}^{A}f_{i,k}^{ROLM} \cdot \left[1 + {}^{B}\Gamma_{i,k}^{ROLM} \cdot \left(1 - \theta_A \cdot {}^{A}f_{i,k}^{ROLM}\right)\right] \cdot \left[1 - {}^{B}\Gamma_{j,l}^{ROLM} \cdot \left(1 - \theta_A \cdot {}^{A}f_{j,l}^{ROLM}\right)^2\right]}{\left(1 - \theta_A \cdot {}^{A}f_{j,l}^{ROLM}\right) \cdot \left[1 - {}^{B}\Gamma_{i,k}^{ROLM} \cdot \left(1 - \theta_A \cdot {}^{A}f_{i,k}^{ROLM}\right)^2\right]}$$

$$\text{mit } {}^{A}f_{i,k}^{ROLM} = 1 - {}^{A}\Gamma_{i,k}^{ROLM} \text{ bzw. } {}^{A}f_{j,l}^{ROLM} = 1 - {}^{A}\Gamma_{j,l}^{ROLM} \qquad (3.23).$$

Es ist leicht einzusehen, daß die Faktoren ${}^{B}\Gamma_{i,k}^{ROLM}$ und ${}^{B}\Gamma_{j,l}^{ROLM}$ für große Schichtdicken d_B des Trägermaterials verschwinden, und Gl. 3.23 in Gl. 3.21 übergeht. Eine Überprüfung ergab, daß die in dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien TiO_2

und Al_2O_3 (σ_{TiO_2} = 35.2 m^2 / g bzw. $\sigma_{Al_2O_3}$ = 85.3 m^2 / g, vgl. Kap. 5.2.5.2), *nicht* jedoch das Trägermaterial SiO_2 (σ_{SiO_2} = 166.2 m^2 / g) eine vereinfachte Beschreibung nach Gl. 3.21 erlauben. Es wurde deshalb generell Gl. 3.23 zur Berechnung von θ_A bzw. d_A herangezogen. Die Umrechnung der Schichtdicke d_A in die charakteristischen Dimensionen anderer Kristallitformen erfolgt nach Lösen von Gl. 3.15 und Gl. 3.23 wiederum durch die Beziehungen aus Tab. 3.2.

3.1.4 Ultraviolettphotolelektronenspektroskopie (UPS)

Im Falle der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) wird ein Photoemissionsprozeß durch die Bestrahlung einer Probe mit niederenergetischem UV-Licht ausgelöst. Die Anregungsenergien, welche bei der Verwendung einer handelsüblichen He-Gasentladungslampe zur Verfügung stehen, betragen $h\nu$ = 21.22 eV (He I-Linie) bzw. $h\nu$ = 40.82 eV (He II-Linie). Aufgrund dieser geringen Anregungsenergien und der schmalen Halbwertsbreite der anregenden Strahlung (He I: 0.003 eV, He II: 0.17 eV [37]) eignet sich UPS vorwiegend zur Untersuchung von Zuständen im Bereich des Valenzbandes. In Analogie zur Energiebilanz der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Gl. 3.2) gilt:

$$E_b^{UPS} = h \cdot \nu - E_k^{UPS} - e \cdot \Phi_S \tag{3.24}$$

Der Nullpunkt der Bindungsenergieskala wird ebenfalls durch die energetische Lage der Fermikante des Substrates festgelegt. Ferner kann aus He I - UP-Messungen die Austrittsarbeit $e \cdot \Phi_P$ der Probe unter Berücksichtigung der energetischen Breite E_S des gesamten Spektrums nach

$$e \cdot \Phi_P = h \cdot \nu - E_S \tag{3.25}$$

quantitativ ermittelt werden. Die UP-Signale liegen im Falle der Anregung mit der He I-Linie auf einem durch inelastische Streuprozesse verursachten, starken Untergrund. Der Untergrundverlauf, welcher als Sekundärelektronenkaskade

bezeichnet wird, steigt zu niedrigen kinetischen Energien im UP-Spektrum stark an. Der sogenannte „cut-off“ der Sekundärelektronenkaskade bei E_k = 0 eV läßt sich experimentell häufig nur schwer bestimmen. Legt man jedoch ein geringfügiges negatives Potential (-5 bis -10 V) an die Probe an, so können auch Photoelektronen mit sehr niedrigen kinetischen Energien sicher detektiert werden. Zudem verläuft der Abfall der Sekundärelektronenkaskade bei E_k = 0 eV sehr viel steiler, wodurch eine exakte Bestimmung der Austrittarbeit nach Gl. 3.25 erheblich erleichtert wird. Liegt ein zu untersuchendes Signal im stark ansteigenden Bereich der Sekundärelektronenkaskade kann alternativ/zusätzlich mit der höherenergetischen He II - Linie gearbeitet werden. Diese weist allerdings eine viel geringere Intensität als die He I-Linie auf, wodurch längere Aufzeichnungszeiten der Spektren und ein schlechteres Signal/Rauschverhältnis in Kauf genommen werden müssen.

3.2 Adsorptionsmethoden

3.2.1 BET-Methode

Die BET-Methode stellt eine Routinemethode zur Bestimmung der Gesamtoberfläche eines porösen Katalysatormaterials dar. Sie beruht auf einer Theorie der Mehrschichtadsorption, welche 1938 von den Namensgebern Brunauer, Emmet und Teller entwickelt wurde [47]. Bei einer BET-Messung wird eine Probe mit dem Adsorbat N_2 bei 77 K belegt. Als Meßgröße dient das von der Probe adsorbierte N_2-Volumen V_{ads}^0 [cm^3/g] als Funktion des sich einstellenden Gleichgewichtsdruckes. Die Theorie geht von einer konstanten Adsorptionswärme in der ersten Schicht der Probe aus, wobei laterale Wechselwirkungen der Adsorbatteilchen vernachlässigt werden. Die Adsorptionswärme in höheren Adsorptionsschichten wird der Kondensationswärme des Stickstoffs gleichgesetzt. Unter den genannten Annahmen ergibt sich folgende Adsorptionsisotherme:

$$\frac{p}{V_{ads}^0 \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p^0} \qquad (3.26)$$

p N_2-Druck im Gleichgewicht mit der Oberfläche

p^0 Sättigungsdampfdruck des N_2 bei 77 K (p^0 = 1013.25 mbar)

C Faktor, der die Adsorptionswärme des N_2 in der ersten Adsorptionsschicht, sowie die Kondensationswärme höherer Schichten enthält

V_m spez. adsorbiertes N_2-Volumen [cm^3/g], welches der Bildung einer Monoschicht entspricht.

V_{ads}^0 spez. adsorbiertes N_2-Volumen [cm^3/g] als Funktion von p

Die Herleitung von Gl. 3.26 würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen, eine ausführliche Beschreibung findet sich bei Boudart [48]. Gl. 3.26 stellt die BET-Isotherme in einer linearisierten Form dar. Trägt man die linke Seite der Gleichung gegen den Quotienten p / p^0 auf, so kann aus der Kombination von Achsenabschnitt und Steigung das Volumen V_m berechnen, das einer monomolekularen N_2-Belegung entspricht. Nimmt man weiterhin für den Platzbedarf eines N_2-Moleküls auf einer Oberfläche einen Wert von $1.62 \cdot 10^{-19}$ m^2 an, so läßt sich die Gesamtoberfläche des Katalysators aus V_m berechnen. Ein Wert von V_m = 1 cm^3/g entspricht dann einer Gesamtoberfläche von 4.374 m^2/g [48].

3.2.2 Statische Chemisorption

Während mit der BET-Methode lediglich die Gesamtoberfläche eines Katalysators ermittelt werden kann, stellt die statische Chemisorption eine Methode zur selektiven, quantitativen Bestimmung der Oberfläche der katalytisch aktiven Phase dar. Die experimentelle Vorgehensweise bei dieser Technik wurde bereits im Rahmen von Kap. 2.5 erläutert. Deshalb sollen an dieser Stelle lediglich die theoretischen Grundlagen zur Auswertung der Experimente vorgestellt werden. In Analogie zur BET-Methode wird das auf einer Probe adsorbierte Gasvolumen V_{ads}^0 als Funktion des Gleichgewichtsdrucks p gemessen. Das Adsorbat und die Adsorptionstemperatur werden so gewählt, daß im Idealfall nur eine Chemisorption auf der aktiven Komponente stattfindet. Um dennoch geringe Physisorptionsanteile zu eliminieren, wird nach einer Evakuierung der Probe eine zweite Adsorptionsisotherme aufgezeichnet. Aus der Differenz der 1. Isotherme (Chemisorption + Physisorption)

zur 2. Isotherme (nur Physisorption) kann das chemisorbierte Volumen $V^0_{Chemis.}$ ermittelt werden. Hierzu wird der linear verlaufende Teil der Adsorptionsisothermen auf den Druck $p = 0$ extrapoliert und die Differenz der adsorbierten Volumina bestimmt (Abb. 3.4).

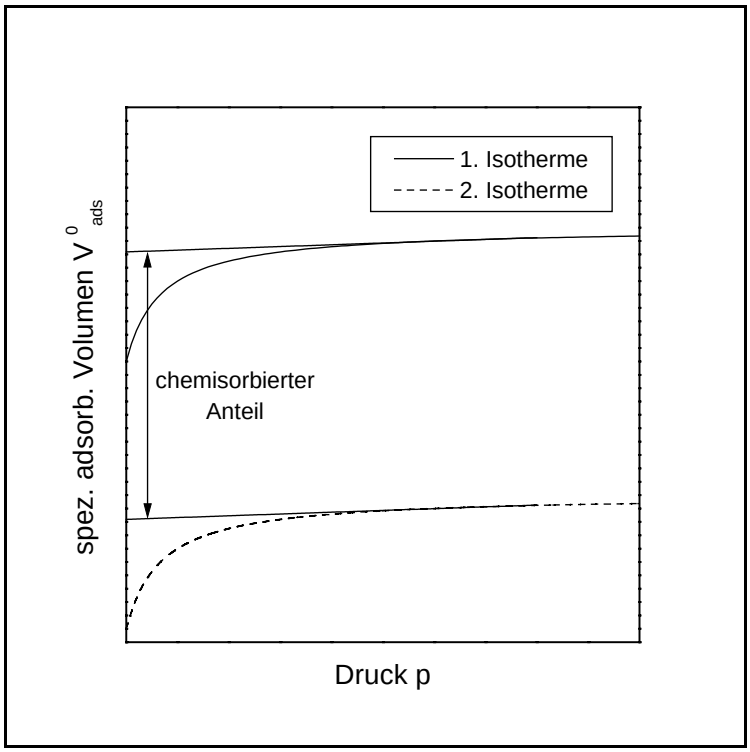


Abb. 3.4: *Zur Auswertung von statischen Chemisorptionsmessungen*

Aus dem chemisorbierten Volumen $V^0_{Chemis.}$ kann die Anzahl der Oberflächenatome $N_{S,i}$ der aktiven Phase mit Hilfe des idealen Gasgesetzes quantitativ ermittelt werden:

$$N_{S,i} = N^0_{Chemis.} = \frac{p^0 \cdot V^0_{Chemis.}}{R \cdot T^0} \cdot x_i \cdot m \cdot N_A \cdot f_{St.} \qquad (3.27).$$

N_A Avogadrokonstante

$f_{St.}$ Stöchiometriefaktor der Adsorption

x_i Gewichtsanteil der aktiven Komponente i

m Katalysatoreinwaage

p^0, T^0 Standarddruck bzw. -temperatur (1013.25 mbar, 273.15 K)

Die Gesamtanzahl der Atome der aktiven Phase kann unter Berücksichtigung der Molmasse M_i nach

$$N_{tot,i} = \frac{m_i}{M_i} \cdot N_A \qquad (3.28).$$

berechnet werden. Der prozentuale Dispersionsgrad D bezeichnet das Verhältnis aus der Anzahl der Oberflächenatome zur Gesamtanzahl der Atome der katalytisch aktiven Komponente. Durch Division von Gl. 3.27 und Gl. 3.28 erhält man:

$$\%D = \frac{N_{S,i}}{N_{tot,i}} \cdot 100 = \frac{p^0 \cdot V^0_{Chemis.}}{R \cdot T^0} \cdot x_i \cdot M_i \cdot f_{St.} \cdot 100 \qquad (3.29).$$

Weiterhin gilt für die spezifische Oberfläche S_i [m^2/g] der aktiven Komponente:

$$S_i = \frac{N_{S,i} \cdot A_i}{m_i} \qquad (3.30)$$

A_i = Platzbedarf eines Oberflächenatoms in der aktiven Phase [m^2]

Aus der spezifischen Oberfläche kann bei einem kristallinen Katalysator eine mittlere Kristallitgröße berechnet werden. Im Falle eines kugelförmigen Kristalliten ergibt sich dessen Durchmesser d_i aus Gl. 3.31:

$$d_i = \frac{6}{\rho_i \cdot S_i} \qquad (3.31)$$

Zur Berechnung muß lediglich die Dichte ρ_i der aktiven Phase bekannt sein.

3.2.3 Dynamische Pulschemisorption

Bei der dynamischen Pulschemisorption werden sukzessiv definierte Volumina eines Adsorbates in einen Inertgasstrom injiziert und der zu untersuchenden

Katalysatorprobe zugeführt. Erst wenn die Katalysatoroberfläche mit dem Adsorbat abgesättigt ist, durchläuft ein Puls die Probe unverändert. Aus der Anzahl der verbrauchten Pulse kann ebenfalls der Dispersionsgrad der aktiven Komponente ermittelt werden. Die Methode weist allerdings gegenüber der statischen Chemisorption verschiedene Nachteile auf, die eine korrekte Bestimmung der Dispersion erschweren oder unmöglich machen können. Aufgrund der Versuchsführung kann nicht zwischen der Chemisorption auf der aktiven Komponente und Adsorptionsvorgängen auf dem Trägermaterial unterschieden werden. Bei der Auswertung der Ergebnisse wird im Falle einer signifikanten Adsorption auf dem Trägermaterial ein zu hoher Dispersionsgrad ermittelt. Handelt es sich bei dem Adsorptionsvorgang hingegen um einen stark reversiblen oder aktivierten Prozeß, so wird im allgemeinen keine Sättigung mit dem Adsorbat erreicht und der gemessene Dispersionsgrad ist zu niedrig. Trotz dieser Schwierigkeiten gibt es eine Vielzahl von Anwendungen für Pulschemisorptionsexperimente. Wird z.B. ein reaktives Adsorbat verwendet (O_2, N_2O usw.), so ist die Methode nicht auf Chemisorptionsvorgänge an der Katalysatoroberfläche beschränkt. Die reaktive O_2-Pulschemisorption kann bei Metallträgerkatalysatoren der VIII. Nebengruppe (Fe, Co, Ni) als „bulk-Methode“ eingesetzt werden, um den oxidierbaren Anteil eines Katalysators zu bestimmen. Die erhaltenen Ergebnisse können dann mit Werten aus temperaturprogrammierten Messungen verglichen werden, welche im folgenden Kapitel beschrieben werden.

3.3 Temperaturprogrammierte Methoden

3.3.1 Temperaturprogrammierte Oxidation und Reduktion (TPO, TPR)

Reduktions- und Oxidationsvorgänge sind bei der Herstellung heterogener Katalysatoren von enormer Bedeutung. Häufig wird die aktive Komponente eines Katalysators erst durch eine Reduktions- oder Oxidationsreaktion aus einer Vorstufe erzeugt. Aus diesem Grund sind in jüngerer Zeit Techniken entwickelt worden, die detaillierte Kenntnisse über das Oxidations- bzw. Reduktionsverhalten von Katalysatoren liefern.

Bei der temperaturprogrammierten Oxidation bzw. Reduktion wird eine Katalysatorprobe in einem O_2- bzw. H_2-Strom aufgeheizt und der Verbrauch dieser Gase (durch eine Reaktion mit der Probe) kontinuierlich mit einem Detektor (TCD oder Massenspektrometer) erfaßt. Bei Verwendung eines TCD wird mit verdünnten Gasgemischen (5 - 10 % O_2 in He bzw. 5 – 10 % H_2 in Ar) gearbeitet, um die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz von Inertgas und Reaktivgas, und damit die Signalgröße, zu maximieren. Da es sich bei der Durchführung von TPR/TPO-Experimenten um Gas/Festkörperreaktionen im Sinne von Phasenumwandlungen handelt, liegt den Reaktionen häufig eine sehr komplexe Reaktionskinetik zugrunde. Die quantitative Beschreibung von TPR/TPO-Signalen ist daher außerordentlich schwierig. Durch einen Vergleich mit Signalen, welche an definierten Referenzsubstanzen erhalten wurden, können jedoch einzelne Phasen einer unbekannten Probe eindeutig identifiziert werden. Die Gesamtmenge an aufgenommenem H_2 bzw. O_2 ist dann ein Maß für den oxidierbaren/reduzierbaren Anteil eines Katalysators.

3.3.2 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Die temperaturprogrammierte Desorption stellt eine Routinemethode zum Nachweis von adsorbierten Spezies an einer Katalysatoroberfläche dar. Hierzu wird der Katalysator zunächst mit dem gewünschten Adsorbat belegt oder dieses durch eine chemische Reaktion an der Oberfläche erzeugt. Anschließend wird die Probe mit einer linearen Temperaturrampe erhitzt, und die desorbierenden Spezies werden mit einem Detektor (TCD oder Massenspektrometer) nachgewiesen. Bei der selektiven Adsorption auf einem Katalysator ist die desorbierte Gasmenge wiederum ein Maß für die Dispersion der aktiven Komponente. Die Desorption erfolgt entweder in einen Inertgasstrom oder, bei Ultrahochvakuumanlagen, ins Vakuum. In letzterem Falle wird das desorbierende Gas kontinuierlich abgepumpt und die Technik als „thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)“ bezeichnet. Um möglichst scharfe Desorptionsignale zu erhalten, muß die Pumpleistung in der Vakuumkammer ausreichend hoch sein.

3.3.3 Temperaturprogrammierte Reaktionsspektroskopie (TPRS)

Die temperaturprogrammierte Reaktionsspektroskopie (TPRS) stellt eine Variante der thermischen Desorptionsspektroskopie dar. In diesem Fall erfolgt das Erhitzen der Probe nicht in einem Inertgasstrom sondern in einem Strom eines reaktiven Gases. Ziel der Methode ist es, die Reaktivität adsorbierter Spezies gegenüber dem angebotenen Gas zu erfassen. Die Detektion erfolgt wie bei den anderen Methoden mit einem TCD oder Massenspektrometer.

3.4 Elektronenmikroskopische Techniken

Bei der Charakterisierung heterogener Trägerkatalysatoren spielen neben den katalytischen Eigenschaften der untersuchten Systeme morphologische Aspekte eine wesentliche Rolle. In diesem Zusammenhang können neben der äußeren Form der Kristallite auch deren Größenverteilung und die Wechselwirkung der aktiven Komponente mit dem Trägermaterial untersucht werden.

Aufgrund der vergleichsweise großen Wellenlänge des sichtbaren Lichts eignen sich optische Mikroskope jedoch lediglich zur Visualisierung von Teilchen mit einer Größe von ≥ 1 µm. Da die Kristallite hochdisperser Metallträgerkatalysatoren meist deutlich kleiner sind, werden zu deren Untersuchung nahezu ausschließlich elektronenmikroskopische Techniken angewandt. Die Wellenlänge λ_e der eingestrahlten Primärelektronen läßt sich bei einem Elektronenmikroskop über eine angelegte Beschleunigungsspannung variieren und nach der relativistischen Beziehung

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU \cdot \left(1 + \frac{eU}{2m_e c^2}\right)}} \tag{3.32}$$

berechnen. In Gl. 3.32 bezeichnet h das Plancksche Wirkungsquantum, m_e die Ruhemasse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, e die Elementarladung und U die Beschleunigungsspannung der Elektronen. Bei einer

Beschleunigungsspannung von 200 kV erhält man z.B. aus Gl. 3.32 für λ_e einen Wert von $2.51 \cdot 10^{-12}$ m, die Wellenlänge ist demnach kleiner als die atomaren Abstände in der Probe.

Bei der Wechselwirkung eines hochenergetischen Elektronenstrahles mit einer Katalysatorprobe kommt es zum Auftreten unterschiedlicher Phänomene, welche in Abb. 3.5 schematisch dargestellt sind. Neben der bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Erzeugung von Auger- und langsamen Sekundärelektronen treten vor allem elastische und inelastische Streuprozesse in Erscheinung. Bei hinreichend dünnen Proben kann der Primärstrahl die Probe durchdringen. Aufgrund der geringen Wellenlänge der Primärelektronen treten an kristallinen Proben zusätzlich Beugungsphänomene auf.

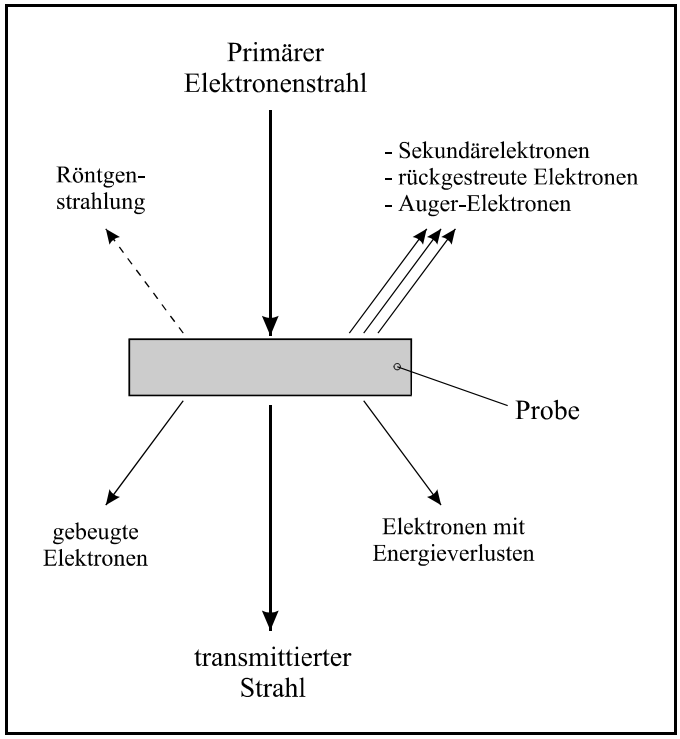


Abb. 3.5: *Wechselwirkung von hochenergetischen Elektronen mit einer festen Probe*

Die Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlung kann beim Vorhandensein eines geeigneten Detektors zum Elementnachweis benutzt werden. Viele Elektronenmikroskope enthalten daher eine sogenannte EDAX - Einheit (energy dispersive analysis of X-rays). Je nach Bilderzeugungsverfahren haben sich im

Rahmen der Elektronenmikroskopie verschiedene Techniken etabliert, die im folgenden kurz beschrieben werden sollen.

3.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie nutzt Sekundär- und rückgestreute Elektronen zur Bilderzeugung. Der primäre Elektronenstrahl wird nach der Fokussierung in einem Linsensystem über die Probe gerastert und die Ausbeute der erzeugten Sekundär- oder rückgestreuten Elektronen mit einem Detektor verfolgt. Der Kontrast wird dabei durch die unterschiedlichen Orientierungen der Probenoberfläche relativ zum Detektor hervorgerufen [32]. Die Rasterelektronenmikroskopie bildet demnach in erster Linie die Topologie der Probenoberfläche ab. Elektrisch leitfähige Proben können ohne spezielle Präparationstechniken untersucht werden, Isolatorproben werden zur Vermeidung von Aufladungserscheinungen mit einem dünnen Goldfilm bedampft. Kommerzielle REM-Geräte arbeiten routinemäßig mit Beschleunigungsspannungen im Bereich von ca. 20 kV.

3.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie arbeiten moderne Transmissionselektronenmikroskope mit wesentlich höheren Beschleunigungs-spannungen (bis 1 MeV). Bei einer Probe, deren Dicke im Bereich ≤ 100 nm liegt, können die hochenergetischen Primärelektronen diese durchdringen. Beim Durchgang durch die Probe kommt es in Abhängigkeit von deren Dicke und Dichte zu einer Dämpfung der Intensität des Primärstrahles. Es entsteht eine zweidimensionale Projektion der Probenmasse, welche auf einer Photoplatte registriert wird (Hellfeldabbildung).

Bei kristallinen Proben kann der Primärstrahl zusätzlich an Netzebenen der Probe gebeugt werden, welche durch ihre Orientierung zum Primärstrahl die Braggsche Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \tag{3.33}$$

erfüllen.

n Beugungsordnung

d_{hkl} Netzebenenabstand paralleler (hkl)-Ebenen

θ Beugungswinkel

Aufgrund der geringen Wellenlängen der Primärelektronen werden nur sehr kleine Beugungswinkel (θ << 1°) erhalten. Die Sinusfunktion in der Braggschen Gleichung kann dann durch ihr Argument (sin $\theta \cong \theta$) ersetzt werden. Durch eine Verkippung des Primärstrahls können nur die Kristallite zur Bilderzeugung verwendet werden, deren Netzebenen die Reflexbedingung nach Gl. 3.33 erfüllen. Der Abbildungsmodus wird als Dunkelfeldmodus bezeichnet.

Alternativ kann die sogenannte Objektivaperturblende, welche sich beim Hellfeld- und Dunkelfeldmodus zwischen Probe und Photoplatte befindet, aus dem Strahlengang entfernt und das gesamte Beugungsbild der Probe registiert werden.

Im Falle einer polykristallinen Probe werden konzentrische Beugungsringe (Debye-Scherrer-Ringe) erhalten. Der Durchmesser R_{hkl} eines Beugungsringes wird durch den zugehörigen Beugungswinkel θ_{hkl} und die sogenannte Kameralänge L festgelegt, welche den Abstand zwischen der Probe und der Photoplatte wiedergibt:

$$R_{hkl} = 2L \cdot \theta_{hkl} \tag{3.34}$$

Überlicherweise wird das Produkt $L \cdot \lambda$ als Kamerakonstante K bezeichnet, durch eine Kombination von Gl. 3.33 und Gl. 3.34 erhält man für eine Beugung erster Ordnung (n = 1):

$$d_{hkl} = \frac{K}{R_{hkl}} \tag{3.35}.$$

Durch einen Vergleich der nach Gl. 3.35 berechneten d_{hkl}-Werte mit den d_{hkl}-Werten bekannter Referenzsubstanzen kann die chemische Phasenzusammensetzung bestimmt werden, die zum Auftreten des Beugungsbildes führt.

Um ortsaufgelöste Informationen über die Probenzusammensetzung zu erhalten, können die Vorzüge von REM- und TEM-Geräten kombiniert werden. Bei sogenannten STEM-Geräten (STEM = scanning transmission electron microscopy) kann der Elektronenstrahl im Hell- oder Dunkelfeldmodus über die Probe gerastert werden. Verfolgt man die charakteristische Röntgenfluoreszenz (EDAX) als Funktion der Strahlposition, so erhält man ein sogenanntes „Elementmapping“.

3.5 Röntgenbeugung (XRD)

Neben der Elektronenbeugung stellt die Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) die wichtigste Methode zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung einer kristallinen Probe dar. Zur Untersuchung von Metallträgerkatalysatoren eignet sich vor allem die Technik der Pulverdiffraktometrie. Bei Pulverdiffraktometern wird eine Katalysatorprobe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und die Intensität der gebeugten Strahlen als Funktion des Beugungswinkels mit einer Zähleinheit registriert. In Analogie zur Elektronenbeugung gilt die Braggsche Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \tag{3.33}$$

Aus den Netzebenenabständen und Intensitäten der Beugungsreflexe kann wie bei allen Beugungsmethoden die Phasenzusammensetzung der Probe ermittelt werden. Als zusätzliche Information kann aus Pulverdiffraktometeraufnahmen die mittlere Kristallitgröße der untersuchten Probe erhalten werden. Unterschreitet diese einen Wert von ca. 100 nm, so kommt es zu einer zusätzlichen experimentellen Verbreiterung der Beugungsreflexe. Die Verbreiterung steigt mit abnehmender Kristallitgröße stark an und kann zur quantitativen Analyse benutzt werden.

Das Auswerteverfahren wird als „X-ray line broadening analysis (XLBA)“ bezeichnet. Die Methode beruht auf der von Scherrer im Jahre 1918 gefundenen Gleichung [33, 50]:

$$t_{hkl} = K \cdot \frac{\lambda}{f_{hkl} \cdot \cos\theta} \qquad (3.36).$$

t_{hkl} Kristallitdicke, berechnet aus dem hkl-Reflex

f_{hkl} intrinsische Halbwertsbreite des hkl-Reflexes [rad]

K Scherrer-Konstante, K = 0.89 bei gaußförmigen Reflexprofilen

Die intrinsische Halbwertsbreite eines Reflexes kann aus der gemessenen Halbwertsbreite $f_{exp.}$ und der der apparativen Verbreiterung $f_{app.}$ berechnet werden (Warren-Gleichung):

$$f_{hkl}(\theta) = \sqrt{f_{\exp.}(\theta)^2 - f_{app.}(\theta)^2} \qquad (3.37)$$

Die apparative Verbreiterung ist gerätespezifisch und muß daher gesondert bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird eine Probe vermessen, deren Kristallitgrößen im Bereich > 100 nm liegen. In diesem Fall entspricht die Halbswertsbreite eines Reflexes der apparativen Verbreiterung. Als Referenzmaterial wurde in dieser Arbeit ein polykristallines Si-Pulver verwendet, die Referenzmessung ist in Abb. 3.6 dargestellt.

Aus Abb 3.6 und zwei weiteren, unabhängigen Messungen wurden die Halbwertsbreiten der Reflexe durch eine Linienanpassung mit einem Gauß-Profil gewonnen und gemittelt. Das Resultat der Bestimmung zeigt Abb. 3.7.

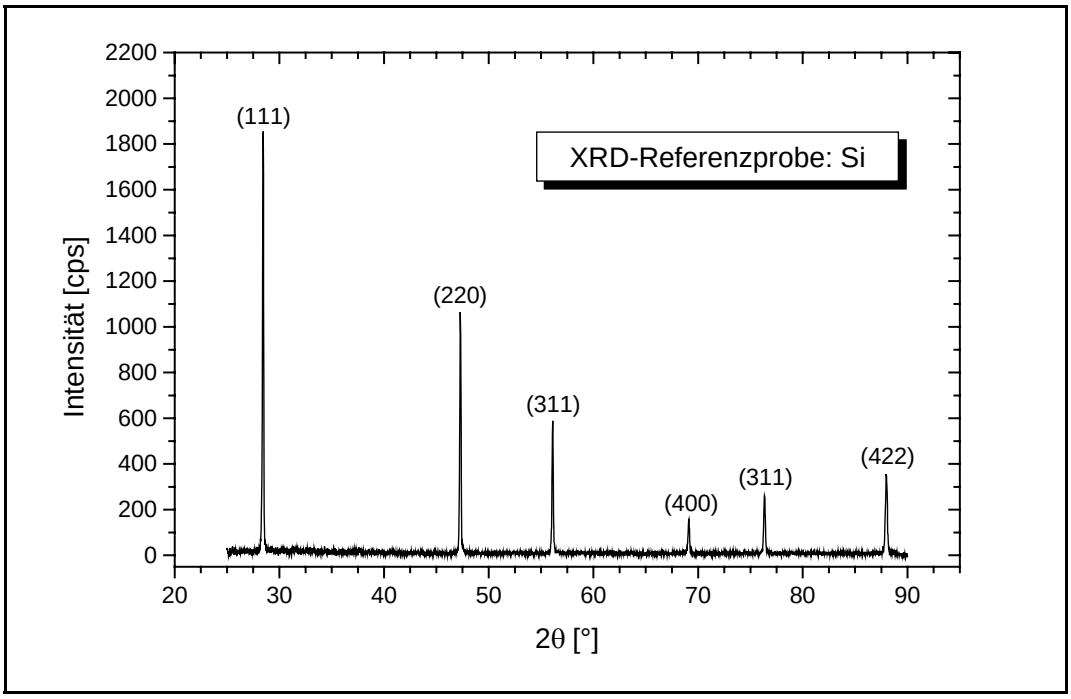


Abb. 3.6: *XRD-Referenzmessung an polykristallinem Si (Cu Kα_1-Strahlung)*

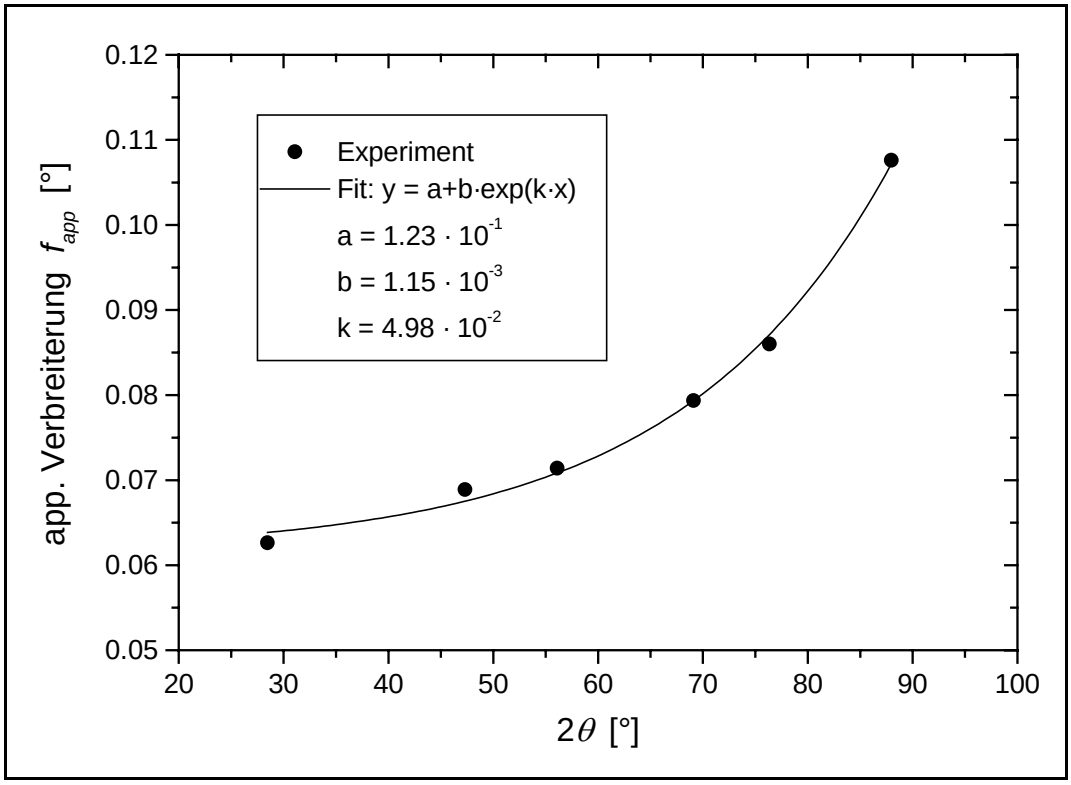


Abb. 3.7: *Apparative Verbreiterung des Diffraktometers, bestimmt an Si*

Wie aus Abb. 3.7 zu erkennen ist, steigt die apparative Verbreiterung mit zunehmendem Beugungswinkel stark an. Dieser Effekt ist für alle Proben zu beobachten und muß bei der Auswertung nach Gl. 3.37 berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde die apparative Verbreiterung empirisch an eine Exponentialfunktion angepaßt, und die Werte für $f_{app.}$ wurden dieser „universellen" Kurve entnommen.

Um die Ergebnisse von XLBA-Messungen mit denen anderer Techniken (z.B. XPS, TEM, Chemisorption) vergleichen zu können, muß berücksichtigt werden, daß über die Scherrergleichung lediglich eine mittlere „Kristallitdicke" bestimmt werden kann.

Zur Umrechnung von t_{hkl} in eine charakterische Abmessung d eines realen Kristalls muß zusätzlich ein geometrischer Faktor g berücksichtigt werden:

$$d = g \cdot t_{hkl} \tag{3.38}$$

Aus Gl. 3.38 kann beispielsweise der Durchmesser d eines kugelförmigen Kristalliten berechnet werden, wenn für den geometrischen Faktor ein Wert von $g = 4/3$ eingesetzt wird [33].

4. Eichung des XP-Spektrometers

Die Charakterisierung heterogener Katalysatoren mittels quantitativem XPS setzt detaillierte Kenntnisse über die Spektrometer- und Analysatorcharakteristik voraus. Aufgrund des Umfangs der notwendigen Eichmessungen werden diese an dieser Stelle gesondert behandelt. Die notwendigen Arbeiten umfaßten folgende Punkte:

- Kalibrierung der Bindungsenergieskala
- Bestimmung des Transmissionsfaktors des Spektrometers
- Bestimmmung der spektrometrischen Winkelfunktion $W(\varphi)$
- Optimierung der Auflösung des Spektrometers

Eichung der Bindungsenergieskala

Zur Eichung eines XP-Spektrometers eignen sich inerte, leitfähige Materialien, die in einer UHV-Kammer leicht in situ zu reinigen sind. Aus diesem Grund werden in der Literatur nahezu ausschließlich die Edelmetalle Cu, Ag und Au verwendet. Die Energieskala wird dann auf die niederenergetischen Au $4f_{7/2}$- oder Ag $3d_{5/2}$-Signale geeicht. Zur Überprüfung der Linearität der Energieskala sollte zusätzlich noch ein hochenergetisches Signal (z.B. Cu 2p) vermessen werden.
Für das vorliegende Spektrometer wurde in vorangegangenen Arbeiten eine Bindungsenergie von 83.8 eV für das Au $4f_{7/2}$-Signal als Standard benutzt [30, 52, 53]. Zur Überprüfung der Kalibration bei höheren Energien wurden in der vorliegenden Arbeit zusätzlich polykristalline Ag- und Cu-Folien vermessen. Die Proben wurden durch wiederholte Präparationszyklen, bestehend aus einem Sputterprozeß (30 min, 300 K) mit anschließendem Ausheilen der Probenoberfläche bei 823 K (30 min) gereinigt, bis keinerlei Verunreinigungen mehr detektiert werden konnten. Abb. 4.1 zeigt die Einzelspektren verschiedener Cu- und Ag-Niveaus. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung treten alle untersuchten Signale als Dubletts auf.

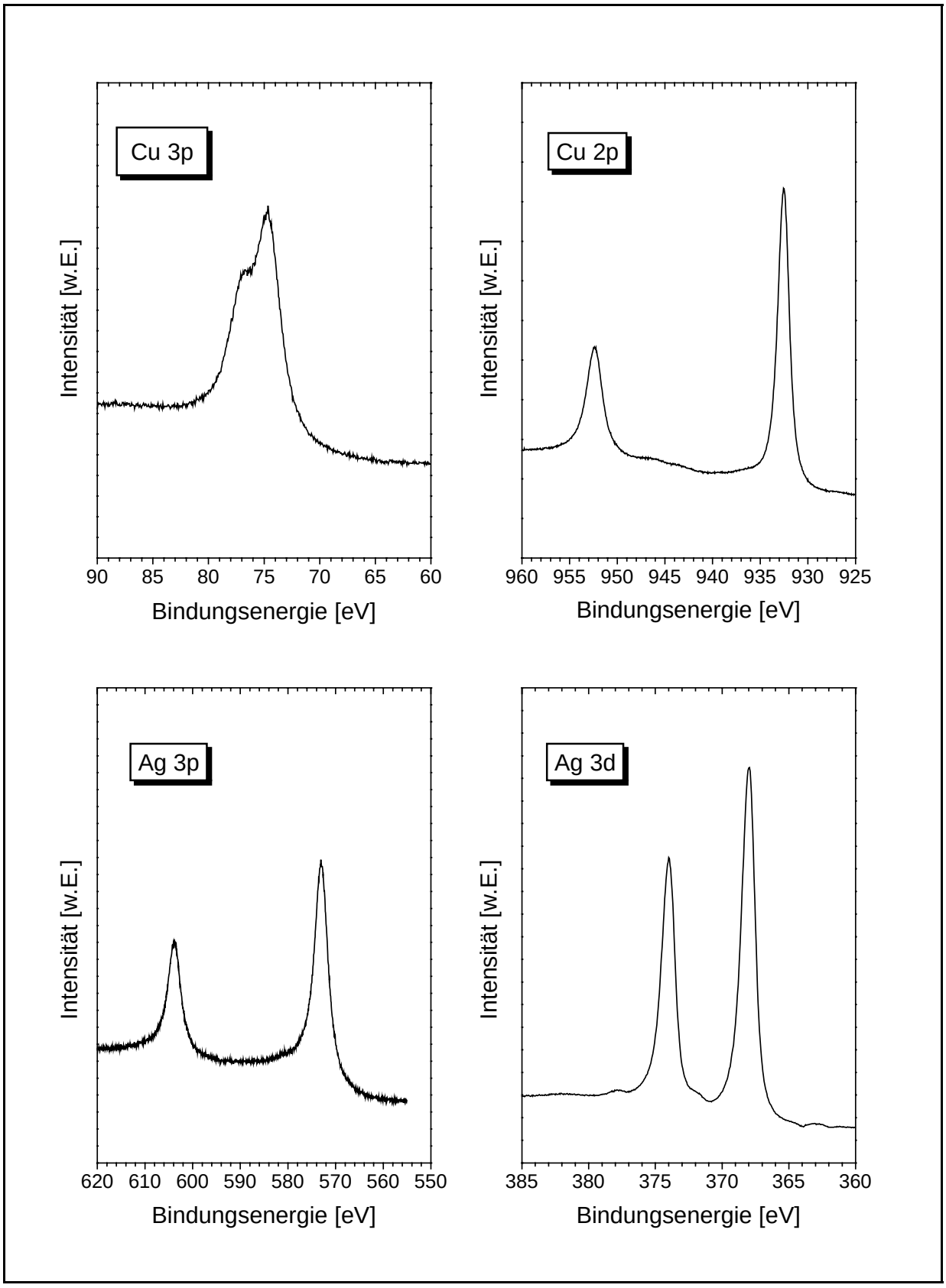


Abb.4.1: *XP-Eichspektren von Cu und Ag, Al Kα, Paßenergie E_p : 20 eV*

Aus den Spektren werden folgende Bindungsenergien ermittelt:

Cu		Ag	
Signal	Bindungsenergie [eV]	Signal	Bindungsenergie [eV]
$2p_{3/2}$	932.5	$3d_{5/2}$	368.0
$2p_{1/2}$	952.3	$3d_{3/2}$	374.0
$3p_{3/2}$	74.6	$3p_{3/2}$	573.0
$3p_{1/2}$	77.0	$3p_{3/2}$	603.8

Tab. 4.1: *XP-Bindungsenergien ausgewählter Signale von Cu und Ag*

Die Signallagen in Tab 4.1 stimmen unter Berücksichtigung der Kalibration auf das Au $4f_{7/2}$-Signal bei 83.8 eV sehr gut mit Literaturdaten (Cu $2p_{3/2}$: 932.47 eV bzw. Ag $3d_{5/2}$: 368.02 eV) überein [28].

Auflösung des Spektrometers

Die effektive Auflösung $\Delta E_{Eff.}$ eines XP-Spektrometers wird (unter der Annahme gaußförmiger Linienprofile) von der Anregungsbreite der verwendeten Röntgenstrahlung $\Delta E_{Anr.}$, sowie einer gerätespezifischen apparativen Verbreiterung $\Delta E_{app.}$ bestimmt:

$$\Delta E_{Eff.} = \sqrt{\Delta E_{Anr.}{}^2 + \Delta E_{App.}{}^2} \tag{4.1}$$

Die apparative Verbreiterung ist eine Funktion der eingestellten Paßenergie. Für Spektrometer mit konzentrischem Halbkugelanalysator (CHA) gilt:

$$\Delta E_{App.} = E_P \cdot \left(\frac{S}{2 \cdot r_H} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \tag{4.2}$$

r_H mittlerer Hemisphärenradius des CHA

α Akzeptanzwinkel

S Breite des Analysatoreintritts- bzw. Austrittsspalts

Mit der in dieser Arbeit eingestellten Spaltbreite von S = 6 mm und den gerätespezifischen Werten α = 4.01 ° (0.07 rad) bzw. r_H = 152.5 mm ergeben sich für E_p = 20 eV folgende Werte für die Einzelbeiträge von Gl. 4.1:

Anregungsstrahlung	Mg Kα	Al Kα
$\Delta E_{Anr.}$	0.70	0.85
$\Delta E_{App.}$	0.42	0.42
$\Delta E_{eff.}$	0.82	0.95
$\Delta E_{exp.}$ (Ag $3d_{5/2}$)	1.03	1.15

***Tab. 4.2**: Kenngrößen zur Berechnung der Spektrometerauflösung, E_p= 20 eV*

Die natürliche Linienbreite eines XP-Signals ist nach der Heisenbergschen Unschärferelation indirekt proportional zur Lebensdauer des angeregten Zustandes nach der Photoionisation. Zum Vergleich mit der theoretischen Auflösung des Spektrometers wurde die experimentell ermittelte Halbwertsbreite des sehr scharfen Ag $3d_{5/2}$-Signals ebenfalls in Tab. 4.2 aufgenommen, da angeregte Zustand in diesem Fall relativ langlebig ist. Die ermittelten Halbwertsbreiten liegen, unabhängig von der Anregungsstrahlung, aufgrund der Lebensdauerverbreiterung jeweils etwa 0.2 eV über der theoretischen Auflösung des Spektrometers.

Bestimmung des Transmissionsfaktors

Bei der quantitativen Auswertung von XP-Messungen muß der Transmissionsfaktor T des Spektrometers bekannt sein. Der Transmissionsfaktor ist eine direkte Funktion der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen. Er kann aus dem

Intensitätsverhältnis zweier Signale einer Probe ermittelt werden, welche energetisch möglichst weit auseinander liegen. Zur Bestimmung bieten sich die 2p- und 3p-Signale von Cu an, da deren Abstand nahezu die gesamte energetische Breite eines XP-Spektrums umfaßt (vgl. Tab. 4.1). Der Transmissionsfaktor ist weiterhin eine Funktion der eingestellten Paßenergie, er wurde deshalb bei E_p = 20 eV und E_p = 50 eV gesondert bestimmt. Es gelten folgende Beziehungen:

$$T_{Cu2p}(E_p) \propto E_{kin(Cu2p)}^{-x} \tag{4.3}$$

$$T_{Cu3p}(E_p) \propto E_{kin(Cu3p)}^{-x} \tag{4.4}$$

$$\frac{T_{Cu2p}(E_p)}{T_{Cu3p}(E_p)} = \frac{I_{Cu2p}(E_p)}{I_{Cu3p}(E_p)} \cdot \frac{\sigma_{Cu3p} \cdot P_{Cu3p} \cdot {}^{Cu}\lambda_{Cu3p}}{\sigma_{Cu2p} \cdot P_{Cu2p} \cdot {}^{Cu}\lambda_{Cu3p}} \tag{4.5}$$

Zur Lösung der Gleichungen wird zunächst aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis der Cu-Signale die rechte Seite von Gl. 4.5 berechnet. Gl. 4.5 ergibt sich aus Gl. 3.7, Kap. 3.1.3, durch Auflösen nach den Transmissionsfaktoren und Kürzen der identischen Teilchenzahldichten. Anschließend wird der unbekannte Exponent *x* in Gl. 4.3 und Gl. 4.4 so bestimmt, daß das ermittelte Verhältnis T_{Cu2p} / T_{Cu3p} korrekt wiedergegeben wird. Für das vorliegende Spektrometer wurden folgende Werte für *x* erhalten:

Paßenergie E_p [eV]	Exponent *x* in Gl. 4.4 und Gl. 4.5
20	0.69
50	0.47

Tab. 4.3: *Transmissionsfaktor des Spektrometers*

Die korrekte Bestimmung des Transmissionsfaktors zeigt ein Vergleich mit Werten, die von Rührnschopf am selben Spektrometer ermittelt wurden (*x* = 0.65 – 0.73 bei E_p = 20 eV) [30, 51].

Bestimmung der spektrometrischen Winkelfunktion W(φ)

Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenempfindlichkeit eignen sich XP-Spektren, welche durch eine Variation des Elektronenaustrittswinkels φ erhalten wurden, zur quantitativen Schichtdickenbestimmung (vgl. Kap. 3.1.3).

Zur Auswertung der Meßdaten muß jedoch die spektrometrische Winkelfunktion *W(φ)* bekannt sein. Diese stellt das Verhältnis der Intensität eines Signals einer homogenen, kontaminationsfreien Probe unter verschiedenen Elektronenaustrittswinkeln dar. Zur experimentellen Kalibrierung wurde das $3d_{5/2}$-Signal einer polykristallinen Ag-Folie vermessen. Da sich bei der Ermittlung der spektrometrischen Winkelfunktion lediglich die Intensität des Ag $3d_{5/2}$-Signals, nicht jedoch dessen Form verändert, wird an dieser Stelle auf eine Darstellung der Spektren verzichtet. Die ermittelte Winkelfunktion ist in Abb. 4.2 dargestellt:

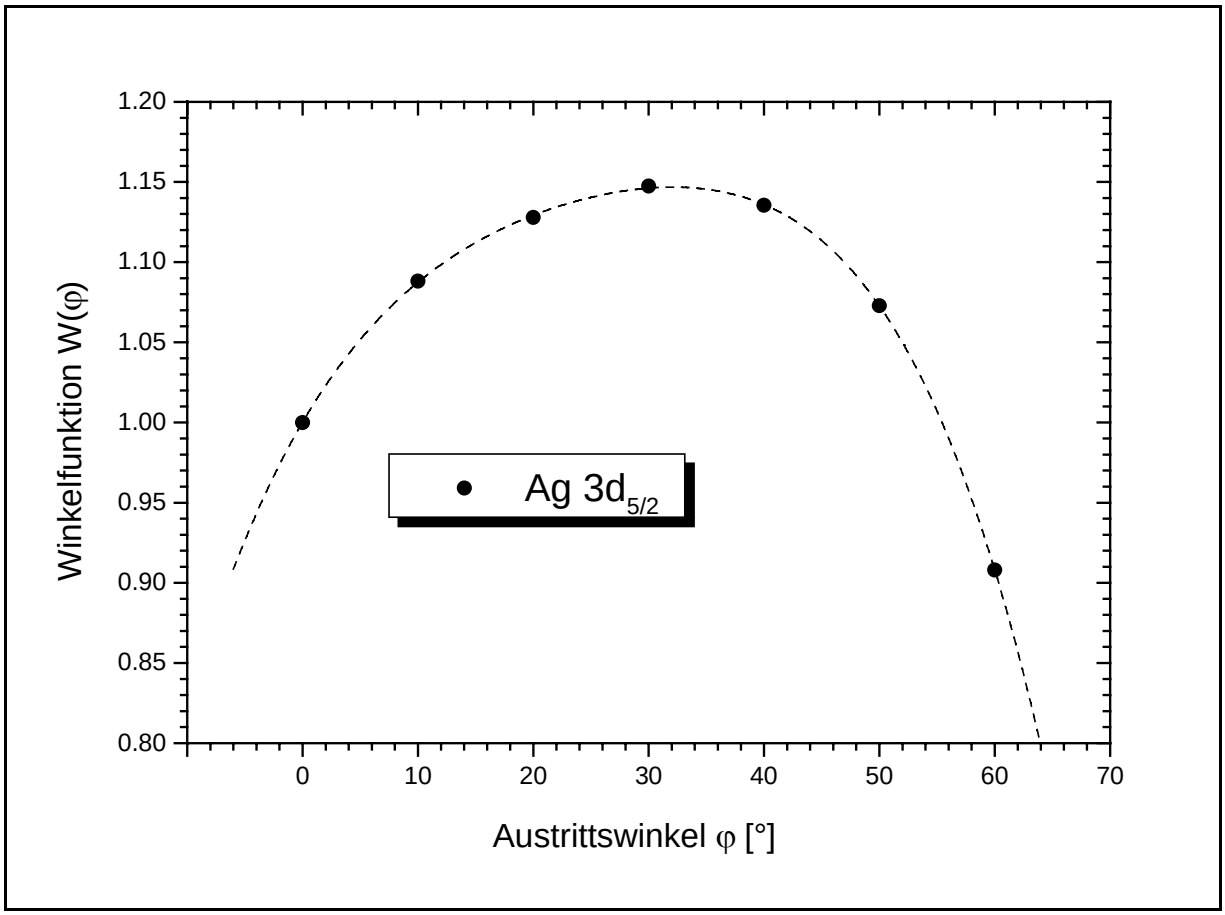


Abb. 4.2: *Bestimmung der spektrometrischen Winkelfunktion W(φ)*

Die Werte aus Abb. 4.2 können *nicht* direkt mit Werten aus vorangegangenen Arbeiten verglichen werden, da der Kurvenverlauf für $W(\varphi)$ sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit (Rauhigkeit) und Positionierung der Probe abhängt. Aus diesem Grund wurde die spektrometrische Winkelfunktion bei jedem Probenwechsel neu kalibriert.

5. Charakterisierung von Co-Katalysatoren zur Hydrierung von CO_2

Nach der Einführung in die theoretischen Grundlagen und Meßmethoden werden in den folgenden Kapiteln die experimentellen Arbeiten zur CO_2-Hydrierung an Co-Katalysatoren vorgestellt. Der vorliegende Abschnitt befaßt sich zuerst mit den experimentellen Arbeiten zur Charakterisierung der Katalysatoren, da diese die Grundlage für eine korrekte Interpretation katalytischer Experimente darstellen. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen an polykristalliner Co-Folie (Kap. 5.1) und Cobaltträgerkatalysatoren (Kap. 5.2) erschienen folgende Fragestellungen von besonderem Interesse:

- Charakterisierung der morphologischen Katalysatoreigenschaften
- Bestimmung der Phasenzusammensetzung im Volumen und an der Katalysatoroberfläche
- Ermittlung des Dispersionsgrades, quantitative Bestimmung der Anzahl der aktiven Zentren
- Charakterisierung des Reduktions- und Oxidationsverhaltens der Katalysatoren
- Einblicke in die elektronischen Eigenschaften an der Katalysatoroberfläche
- Einfluß des Trägermaterials und der Herstellungsbedingungen auf die genannten Eigenschaften
- Einfluß der Ergebnisse auf das katalytische Verhalten bei der Hydrierung des CO_2

5.1 Arbeiten an polykristalliner Co-Folie

Als Reinmetallkatalysator diente in der vorliegenden Arbeit eine polykristalline Co-Folie (99.9 %, Dicke: 50 µm) der Fa. Goodfellow. Diese wurde im Rahmen der katalytischen Experimente in Form von insgesamt 25 Co-Bändern (7 x 1 mm) verwendet. Wie bereits aus früheren Arbeiten bekannt ist, weisen die Co-Bänder nach

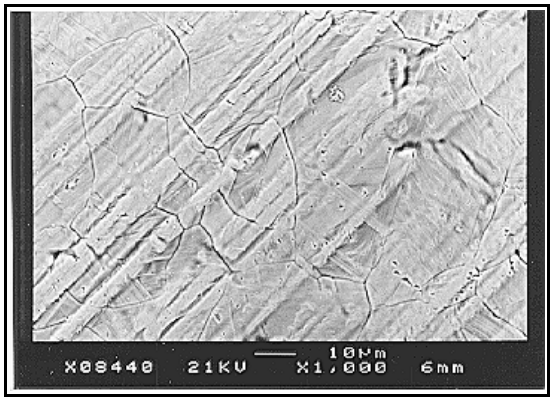
dem Einbau in den Festbettreaktor (Abb. 2.1) zunächst nur eine sehr geringe Aktivität bzgl. der Hydrierung des CO_2 auf [8, 11, 14]. Amariglio et al. konnten jedoch zeigen, daß sich die Aktivität von polykristallinen Co- und Rh-Katalysatoren erheblich steigern läßt [54 - 59], wenn diese durch wiederholte Oxidations/Reduktionszyklen „aktiviert“ werden. Aus diesem Grund wurde der Katalysator vor jedem katalytischen Experiment folgendem Präparationszyklus unterworfen:

Präparationsschritt	Gasart	Bedingungen
1. Reduktion	H_2	T = 873 K, t = 600 min $\dot{v}$ = 15 ml_N/min
2. Oxidation	0.1 vol.% O_2 in N_2	T = 823 K, t = 30 min $\dot{v}$ = 15ml_N/min/
3. Aufbewahrung bis zur katalyt. Messung	He	T = 300 K, t = variabel $\dot{v}$ = 15ml_N/min

Tab. 5.1: *Präparationsschritte bei der Aktivierung und Katalysatorregeneration polykristalliner Co-Folien im Rahmen der CO_2-Hydrierung*

Die von Amariglio beobachtete Aktivierung konnte in früheren Arbeiten am hiesigen Institut bestätigt werden. Bei diesen Untersuchungen wurde gezeigt, daß der Katalysator nach ca. zehn Präparationszyklen eine stabile, reproduzierbar hohe katalytische Aktivität aufweist [8, 14]. Die Aktivierung wurde im wesentlichen auf morphologische Aspekte zurückgeführt, die mit Hilfe eines Rasterelektronen-mikroskopes aufgeklärt wurden. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für weiterführende Untersuchungen und sollen deshalb an dieser Stelle noch einmal kurz zusammengefaßt werden.

Abb. 5.1 zeigt eine REM-Aufnahme der Co-Folie vor dem Einbau in den Reaktor. Aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit konnte die Probe dabei ohne spezielle Präparationstechniken untersucht werden.

5.1 

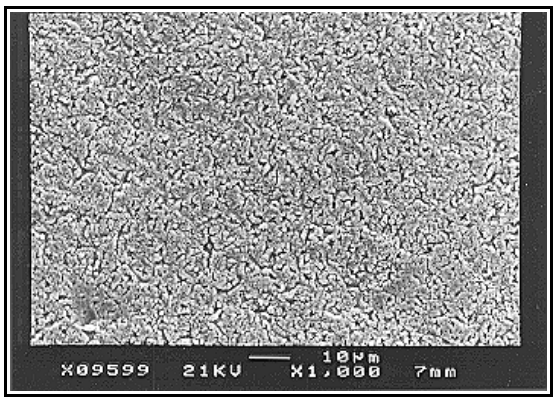
5.2 

Abb. 5.1: *REM- Aufnahme der unbehandelten Co-Folie*
Abb 5.2: *REM- Aufnahme der aktivierten Co-Folie nach Lit. [8];*
Vergrößerungsfaktoren der Originalphotos: 1000

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, weist die unbehandelte Co-Folie eine vergleichsweise glatte Oberflächenstruktur auf. Eine durch den Herstellungsprozeß bedingte Walztextur verläuft in Abb. 5.1 in diagonaler Richtung. Zum direkten Vergleich wurde eine aktivierte Co-Folie, die einer Vielzahl von katalytischen Experimenten (und damit Präparationsschritten) ausgesetzt war, aus dem Reaktor ausgebaut und erneut rasterelektronenmikroskopisch untersucht (Abb. 5.2).

Nach der Aktivierung durch die genannten Reduktions/Oxidationszyklen wird eine stark aufgerauhte Oberflächenstruktur mit tiefen Poren im µm-Bereich beobachtet. Das Ausmaß dieser Oberflächenvergrößerung konnte in vorangegangenen Arbeiten jedoch noch nicht quantitativ erfaßt werden. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit ergänzende Adsorptionsuntersuchungen durchgeführt. Wie im Kap. 3.2 ausführlich gezeigt wurde, läßt sich die Anzahl der Oberflächenatome eines Katalysators aus selektiven Chemisorptionsexperimenten mit einem geeigneten Adsorbat oder, bei Reinsubstanzen, aus einer BET-Messung bestimmen. Aufgrund der einfacheren Durchführbarkeit und der geringeren Anzahl systematischer Fehlerquellen wurde im vorliegenden Fall die BET-Methode einer selektiven Chemisorptionsmessung vorgezogen. Abb. 5.3a zeigt die erhaltene BET-Adsorptionsisotherme. Die linearisierte Form der BET-Gleichung (Gl. 3.26, Kap. 3.2.1) ist in Abb. 5.3b dargestellt.

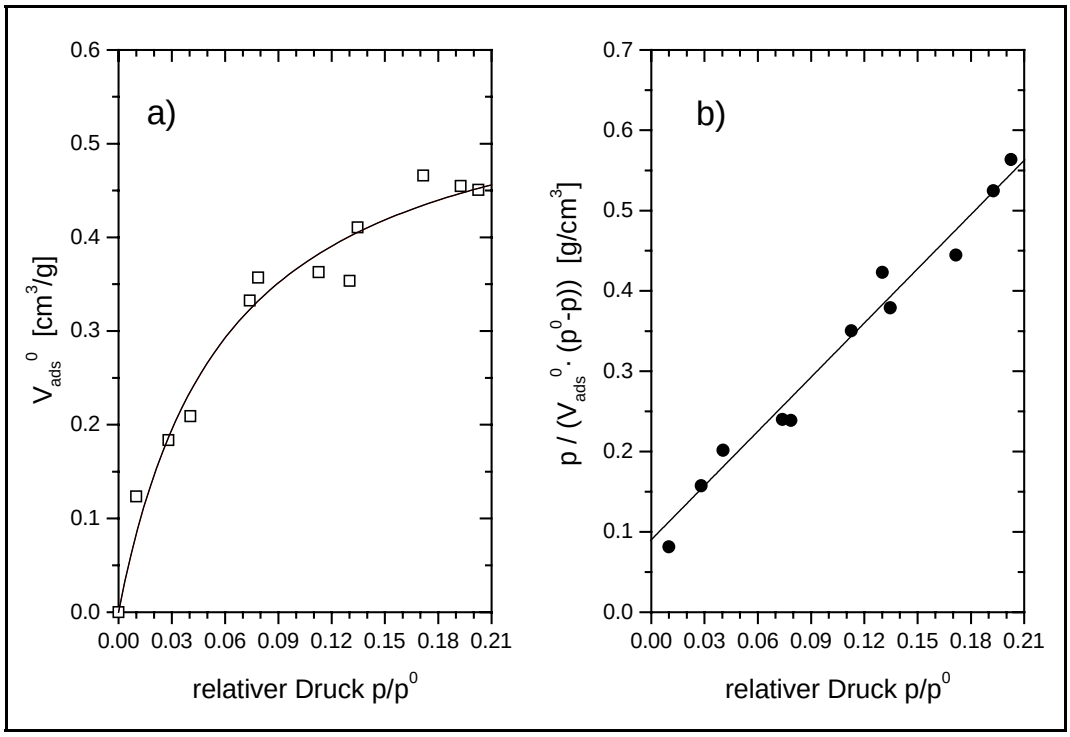


Abb. 5.3: *BET- Untersuchung an der aktivierten polykristallinen Co-Folie*
a) BET-Isotherme b) linearisierte Form der BET-Isotherme

Die Meßwerte weisen zwar eine nicht unerhebliche Streuung auf, die spezifische Metalloberfläche der Co-Folie kann dennoch mit guter Genauigkeit ermittelt werden. Aus Abb. 5.3b ergibt sich ein Wert von 1.82 ± 0.14 m^2/g. An dieser Stelle bietet sich der direkte Vergleich mit der geometrischen Oberfläche der unbehandelten Co-Folie an. Diese beträgt ca. $4.75 \cdot 10^{-3}$ m^2/g. Aus dem Vergleich wird ersichtlich, daß die katalytisch aktive Oberfläche der Co-Folie durch die wiederholten Reduktions/Oxidationszyklen ca. 400 fach vergrößert wurde. Der Aktivierungseffekt durch die diskutierten Redoxzyklen ist demnach, wie in früheren Arbeiten [8, 11, 12, 14] bereits vermutet, im wesentlichen auf den starken Aufrauhungseffekt zurückzuführen. Aus der quantitativen Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Co-Folie kann weiterhin die Anzahl der katalytisch aktiven Oberflächenatome (Zentren) ermittelt werden (Kap. 3.2). Die Kenntnis der Anzahl der aktiven Zentren ist von enormer technischer Bedeutung, da sie den Vergleich von kinetischen Messungen ermöglicht, welche an unterschiedlichen Katalysatoren durchgeführt wurden (Kap. 6).

5.2 Arbeiten an Co-Trägerkatalysatoren

5.2.1 Herstellung der Katalysatoren

Die verwendeten Co- und Co/Mn-Trägerkatalysatoren wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Dziembaj an der Jagiellonischen Universität in Krakau nach dem Verfahren der trockenen Imprägnierung (engl.: incipient wetness impregnation) hergestellt. Hierzu wurde das gewünschte Trägermaterial (Al_2O_3, SiO_2 oder TiO_2) mit einer $Co(NO_3)_2$- bzw. $Mn(NO_3)_2$-Lösung getränkt, deren Konzentration und Volumen dem gewünschten Metallgehalt des jeweiligen Katalysators entsprach. Anschließend wurden die Proben getrocknet (T = 403 K, t = 3 h) und im Luftstrom calciniert (T = 873 K, t = 3 h), wobei sich die Nitrate thermisch zu den entsprechenden Oxiden zersetzen. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die untersuchten Katalysatoren [60]:

Katalysator	Trägermaterial	Gew. % Co	Gew. % Mn
Co/SiO_2	SiO_2, Degussa AG, Typ: Aerosil 200	4.71	-
Co/TiO_2	TiO_2, Degussa AG, Typ: P25	5.22	-
$Co/Mn/TiO_2$	TiO_2, Degussa AG, Typ: P25	6.27	2.67
Co/Al_2O_3	Al_2O_3, Degussa AG, Typ: C	5.04	-

Tab. 5.2: *Spezifische Metallgehalte der verwendeten Co-Katalysatoren*

5.2.2 Elektronenmikroskopische Ergebnisse

Um einen Überblick über die morphologischen Eigenschaften der verwendeten Trägerkatalysatoren zu erhalten, wurden diese zunächst mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht.

5.2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Probenpräparation

Da es sich bei den untersuchten Co- und Co/Mn-Trägerkatalysatoren um oxidische, elektrisch nichtleitende Proben handelt, können diese, im Gegensatz zu der verwendeten Co-Folie, nicht unmittelbar in ein Rasterelektronenmikroskop eingesetzt werden. Um die zu erwartenden Aufladungserscheinungen durch den auftreffenden Elektronenstrahl zu vermeiden, wurde daher ein dünner Goldfilm auf die pulverförmigen Proben aufgedampft [61].

Experimentelle Ergebnisse

Bei den Aufnahmen wurde zunächst ein niedriger Vergrößerungsfaktor gewählt, der einen Überblick über die Korngrößenverteilung der Katalysatorpartikeln gestattet. Eine der erhaltenen Übersichtsaufnahmen ist exemplarisch für den Co/SiO_2-Katalysator in Abb. 5.4 dargestellt.

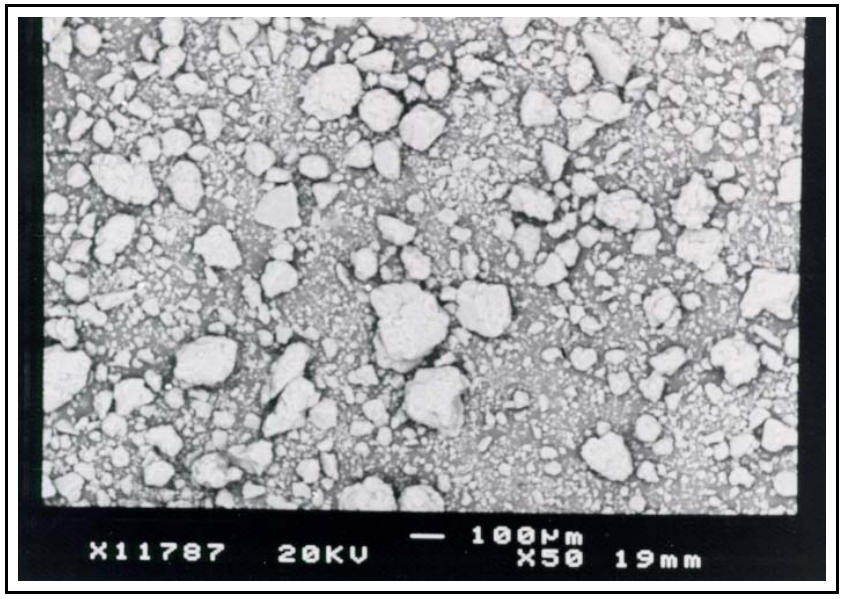


Abb. 5.4: *REM- Aufnahme des Co/SiO_2-Katalysators, Vergrößerungsfaktor des Originalphotos: 50*

Aus der Abbildung ist unmittelbar ersichtlich, daß der untersuchte Co/SiO_2-Katalysator eine stark heterogene Korngrößenverteilung aufweist. Neben einer Vielzahl kleinerer Partikeln im Größenbereich von wenigen µm werden auch größere Partikeln mit Ausdehnungen bis zu 200 µm gefunden. Im Anschluß an die geschilderte Aufnahme wurde der Elektronenstrahl auf ein größeres Katalysatorkorn (Ausdehnung: ca. 50 µm) fokussiert und eine Detailaufnahme mit einem hohen Vergrößerungsfaktor gemacht (Abb. 5.5).

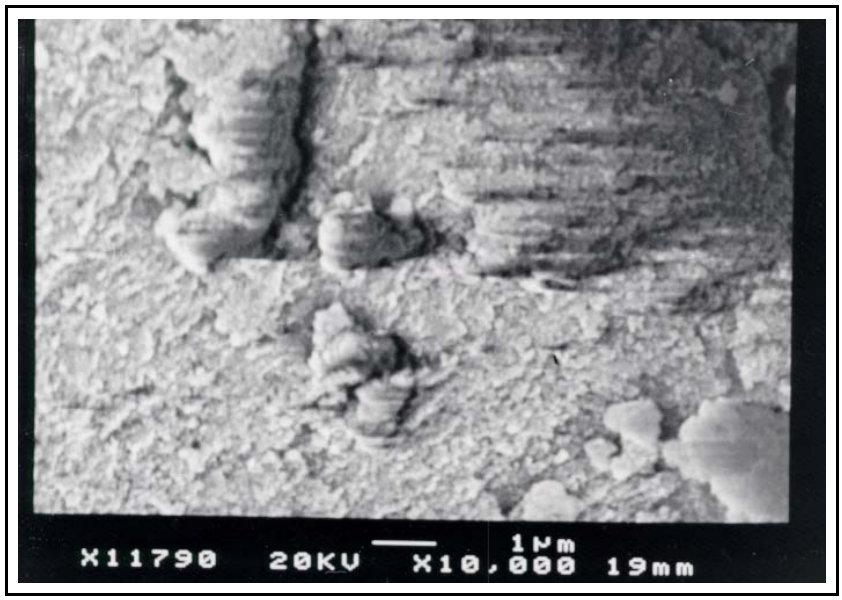


Abb. 5.5: *REM- Aufnahme eines Korns des Co/SiO_2-Katalysators, Vergrößerungsfaktor des Originalphotos: 10000*

Bei der Auswertung der Aufnahme zeigte es sich, daß das Katalysatorkorn eine sehr rauhe Oberflächenstruktur aufweist, welche mit der großen spezifischen Oberfläche der untersuchten Probe (166.2 m^2/g, vgl. Kap. 5.2.5.2) in Einklang steht. Allerdings reicht das Auflösungsvermögen des verwendeten Rasterelektronenmikroskopes nicht aus, um detaillierte Einblicke über die Verteilung der aktiven Komponente auf dem Trägermaterial zu erhalten. Aus diesem Grund wurde für alle weiterführenden Untersuchungen ausschließlich ein Transmissionselektronenmikroskop herangezogen, dessen Ortsauflösung um Größenordnungen höher ist. Die erhaltenen Resultate sind im folgenden Abschnitt dargestellt.

5.2.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Probenpräparation

Im Gegensatz zu rasterelektronenmikroskopischen Experimenten gestaltet sich die Propenpräparation für TEM-Experimente relativ aufwendig. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine geringe Menge der jeweiligen Katalysatorprobe mit einem hochviskosen Zweikomponentenkleber auf Epoxidharzbasis (Fa. Gatan, G1) zu einer Suspension angerührt. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf ein feinmaschiges Cu-Netz aufgebracht (Dicke: 40 – 50 µm, Durchmesser: ca. 3 mm). Bei einer anschließenden Temperaturerhöhung auf 323 K wird die Suspension zunächst dünnflüssig und durch Kapillareffekte partiell in die Maschen des Kupfernetzes „gesaugt“. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 393 K härtet der Zweikomponentenkleber aus. Anschließend wird die überstehende Katalysatormasse mechanisch bis auf die Dicke des Cu-Netzes abgeschliffen. Zur weiteren Dünnung der Probe wird diese in eine Apparatur, welche mit einer Ionenkanone ausgestattet ist, eingesetzt und mit Ar^+-Ionen (7 kV, 2 mA) unter einem streifenden Winkel von 8° beschossen. Nach längeren Sputterzeiten (ca. 5 h) entsteht in der Mitte der Probe ein kleines Loch. An den Rändern des auf diese Weise erzeugten „Sputterkraters“ weist die Probe dann eine genügend kleine Dicke auf, um vom hochenergetischen Elektronenstrahl des Mikroskops durchdrungen zu werden.

Experimentelle Ergebnisse an Co/SiO_2

Abb. 5.6 zeigt zunächst eine TEM-Hellfeldaufnahme des calcinierten Co/SiO_2-Katalysators. In der Aufnahme sind dunkle kristalline Bereiche zu erkennen, die sich eindeutig von hellen amorphen Bereichen abheben. Aufgrund der wesentlich größeren Atommasse des Cobalts im Vergleich zu Si entsteht durch elastische Streuprozesse beim Durchtritt des Elektronenstrahls durch die Probe ein unterschiedlicher Massenkontrast (vgl. Kap. 3.4). Es kann daher sofort vermutet werden, daß es sich bei den dunklen Bereichen um oxidische Co-Kristallite handelt.

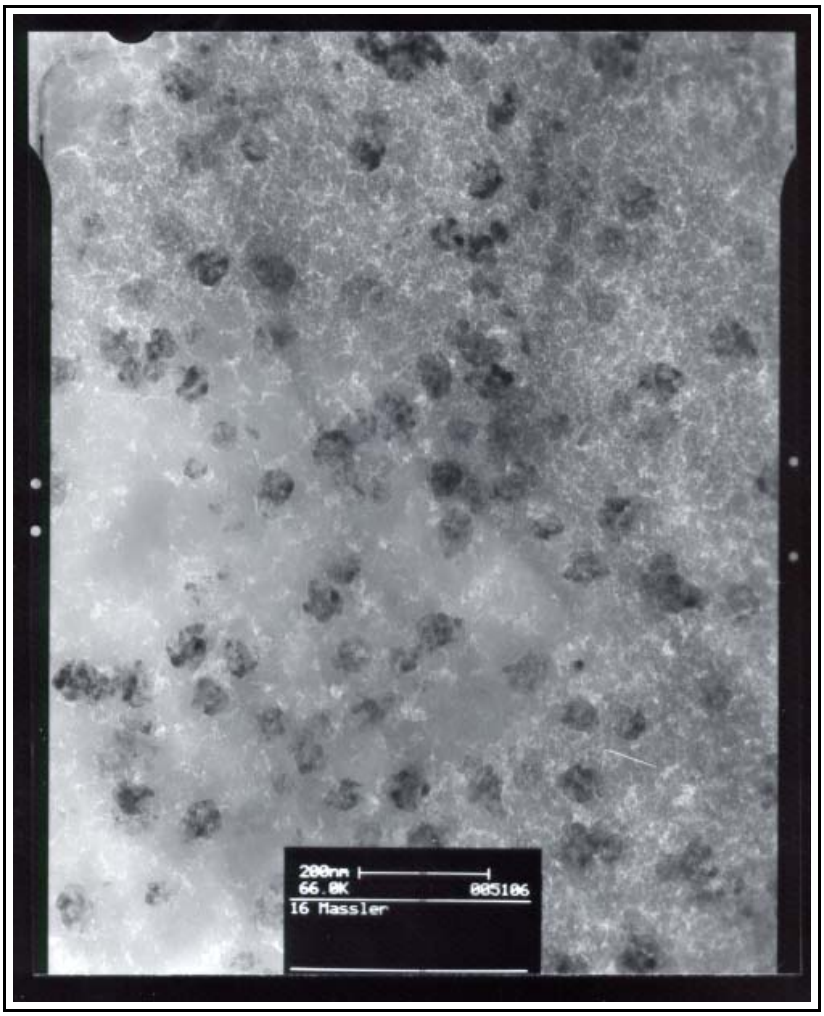


Abb. 5.6: *TEM-Hellfeldaufnahme des Co/SiO_2-Katalysators, Vergrößerungsfaktor des Originalphotos: 66000*

Zur weiteren Aufklärung wurde für den gesamten in Abb. 5.6 dargestellten Probenausschnitt ein Feinbereichsbeugungsbild aufgenommen (Abb. 5.7).
Die konzentrischen Debye-Scherrer-Ringe sind in der Abbildung lediglich schwach zu erkennen. Anhand des in Kap. 3.4 beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung der Netzebenenabstände konnte das Beugungsbild dennoch eindeutig identifiziert werden. Die Auswertung ergab, daß es bei den dunklen Bereichen um Co_3O_4-Kristallite handelt, welche in die amorphe SiO_2-Matrix des Trägermaterials eingebettet sind.

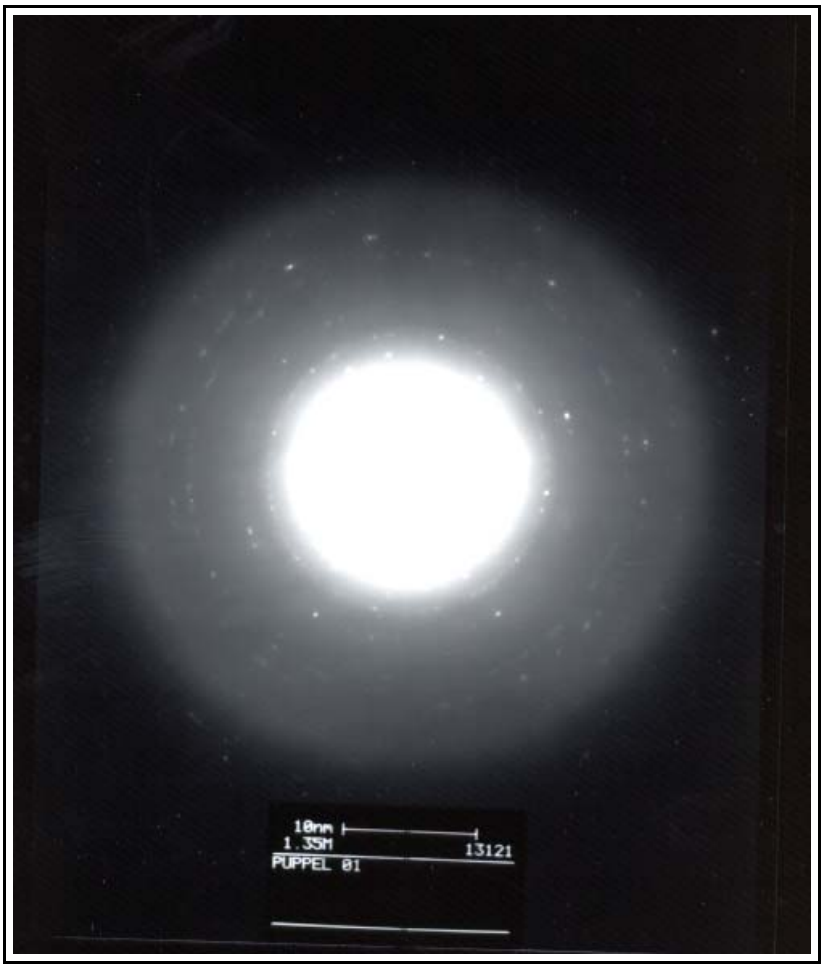


Abb. 5.7: *Feinbereichsbeugungsaufnahme des Co/SiO_2-Katalysators*

Eine Übersicht über die ermittelten Netzebenenabstände gibt die nachfolgende Tabelle:

Co/SiO_2		Co_3O_4, Lit.: [62]	
(hkl)	d [Å]	d [Å]	rel. Intensität
(220)	2.890	2.860	40
(311)	2.434	2.438	100
(400)	2.023	2.021	25
(511)	1.556	1.556	35
(440)	1.432	1.429	45

Tab. 5.3: *Vergleich der experimentell an Co/SiO_2 ermittelten Netzebenenabstände mit Literaturdaten zu Co_3O_4*

Noch eindeutiger gelingt die Zuordnung der einzelnen Komponenten im STEM-Modus des Mikroskops. Hierzu wurde der Elektronenstrahl fokussiert (∅ < 4 nm) und über die Probe gerastert. Die auf diese Weise erhaltene Hellfeldaufnahme (Abb. 5.8) stimmt qualitativ sehr gut mit der Aufnahme aus Abb. 5.6 überein.

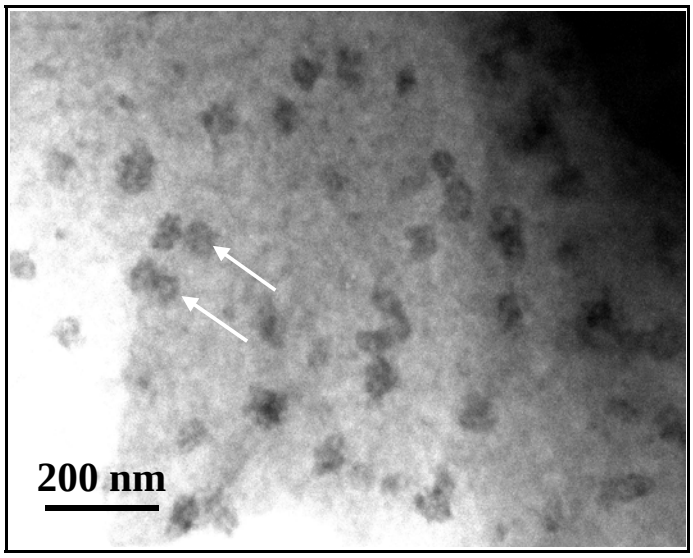


Abb. 5.8: *STEM-Image von Co/SiO_2, Vergrößerungsfaktor: 100 000*

Weiterhin kann beim Abrastern der Probe die spezifische Röntgenfluoreszenz eines ausgewählten Elementes der Probe ortsaufgelöst verfolgt werden. Auf diese Weise entsteht ein sogenanntes „Elementmapping“ des untersuchten Probenbereichs. Das erhaltene Co-Kα-Mapping des Bereichs aus Abb. 5.8 ist in Abb. 5.9 dargestellt.

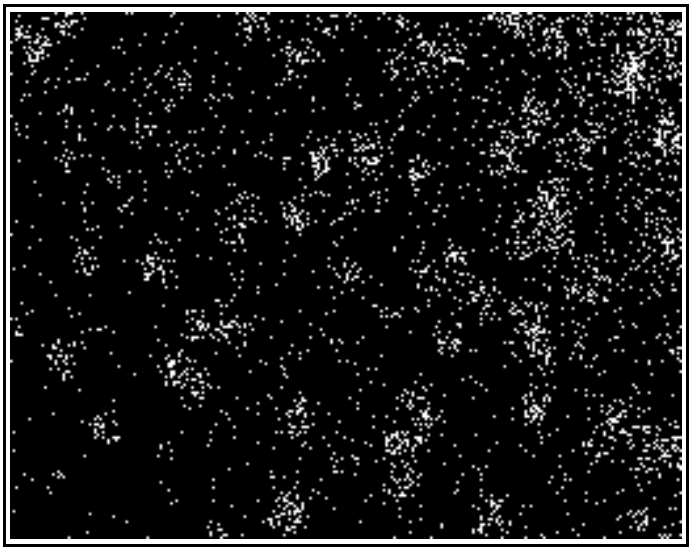


Abb. 5.9: *Co Kα-Mapping zu Abb. 5.8, Katalysator: Co/SiO_2*

Bei der Aufnahme des Co-Kα-Mappings (digitale Aufzeichnung) wird ein bestimmter Schwellwert für die Fluoreszenzintensität des Cobalts eingestellt. Wird dieser Wert an einem Ort der Probe überschritten, so erscheint dieser Bereich in Abb. 5.9 in weißer Farbe. Anhand des erhaltenen Kontrastbildes ist gut zu erkennen, daß nur an den dunklen kristallinen Stellen von Abb. 5.8 (s. Pfeilmarkierung) eine erhöhte Intensität registriert wird und die eingangs getroffene Zuordnung dieser Bereiche zu Co_3O_4-Kristalliten korrekt ist. Um die Verteilung des Trägermaterials im untersuchten Bereich zu charakterisieren, wurde das zugehörige Si-Mapping des untersuchten Bereiches ebenfalls aufgezeichnet. Die erhaltene Aufnahme ist in Abb. 5.10 dargestellt.

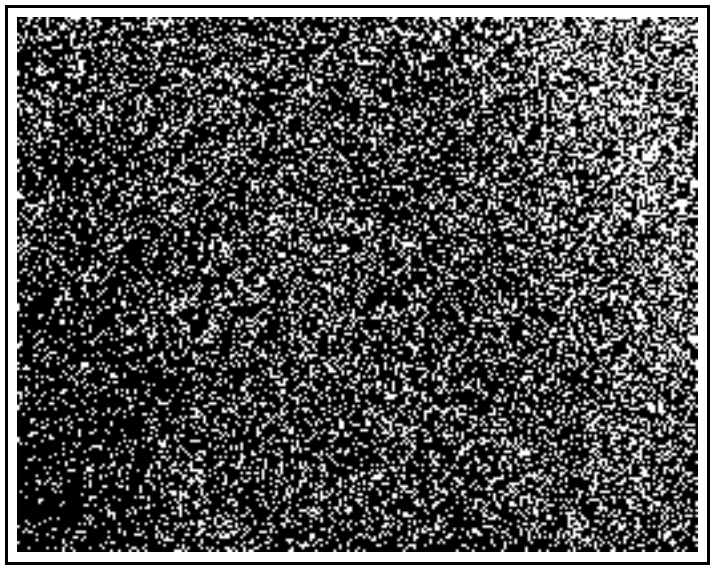


Abb. 5.10: *Si Kα-Mapping zu Abb. 5.8, Katalysator: Co/SiO_2*

Im Gegensatz zur lokalisierten Verteilung des Cobalts wird die Fluoreszenzintensität des Siliziums im gesamten untersuchten Probenbereich beobachtet. Dieses Ergebnis kann mit der Tatsache erklärt werden, daß sich das Trägermaterial auch oberhalb und unterhalb der Co_3O_4-Kristallite befinden kann und in den Hellfeldaufnahmen durch den geringen Massenkontrast in den dunklen kristallinen Bereichen nicht sichtbar ist.

Abschließend sollen noch Gesamtfluoreszenzspektren (EDAX) im Bereich der amorphen SiO_2-Matrix (Abb. 5.11) und im Bereich der Co_3O_4-Kristallite (Abb. 5.12) betrachtet werden, da diese einen Aufschluß über etwaige Verunreinigungen der Probe liefern können.

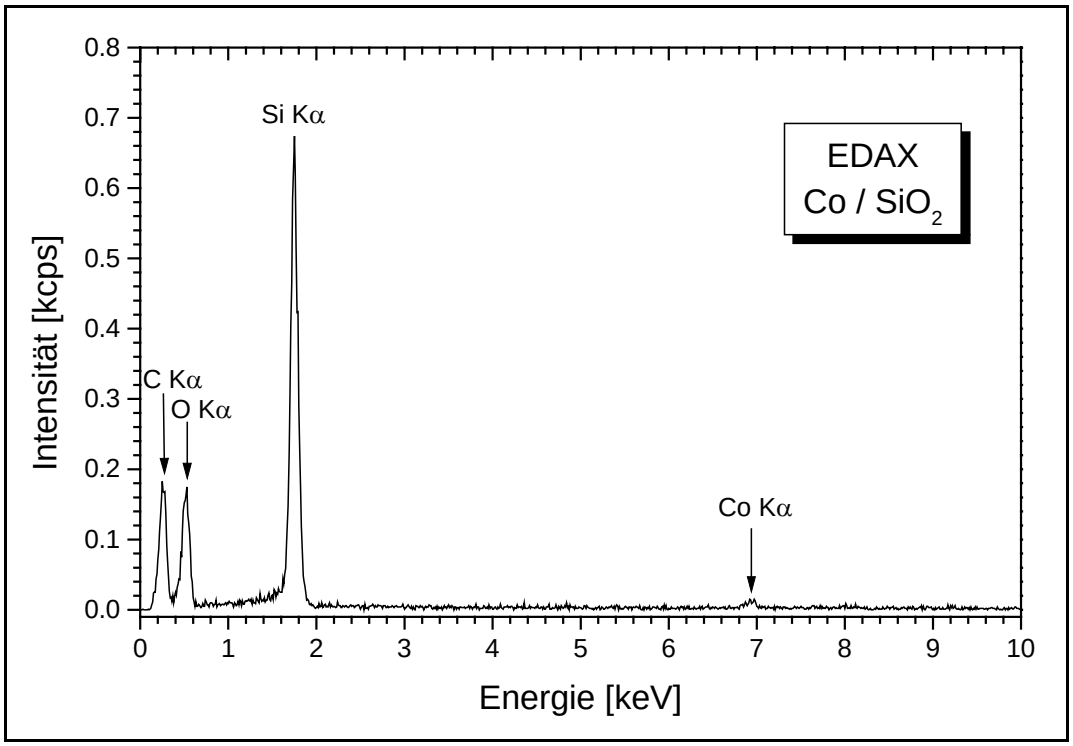


Abb. 5.11: *Röntgenfluoreszenzanalyse (EDAX): Co/SiO_2 - amorpher SiO_2-Bereich*

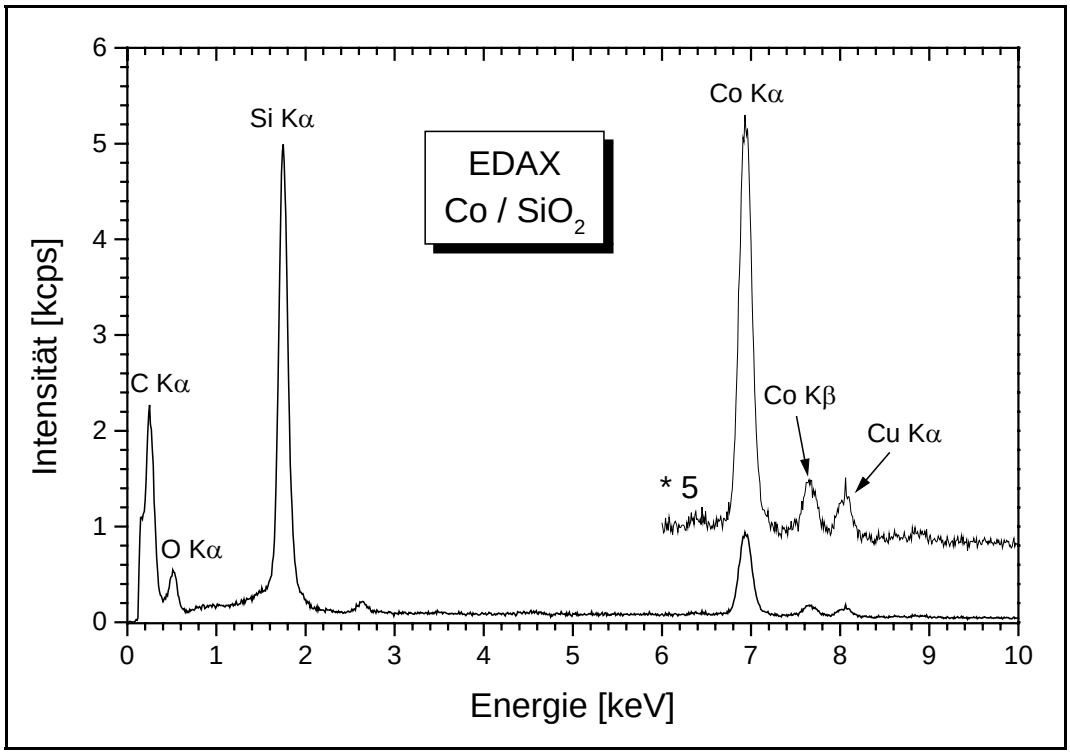


Abb. 5.12: *Röntgenfluoreszenzanalyse (EDAX): Co/SiO_2 - kristalliner Co_3O_4-Bereich*

Außer den zu erwartenden Elementen Co, O und Si werden in den Abbildungen noch weitere Signale geringer Intensität registriert. Diese sind auf die C Kα-Emission aus Kleberrückständen sowie die Cu Kα-Emission des Cu-Trägernetzes zurückzuführen. Die zur Identifizierung der einzelnen Linien benötigten Röntgenenergien wurden der Literatur [63] entnommen. Weitere Verunreinigungen sind nicht nachweisbar. Die erhöhte Co-Fluoreszenzintensität in den kristallinen Bereichen der Probe ist beim Vergleich von Abb. 5.11 mit Abb. 5.12 wiederum deutlich zu erkennen.

Ergebnisse an Co/TiO_2 und $Co/Mn/TiO_2$

Die TEM-Hellfeldaufnahmen, welche an Co/TiO_2- oder $Co/Mn/TiO_2$-Katalysatoren erhalten wurden, weisen eine Struktur auf, die sich stark von der des Co/SiO_2-Katalysators unterscheidet (Abb. 5.13).

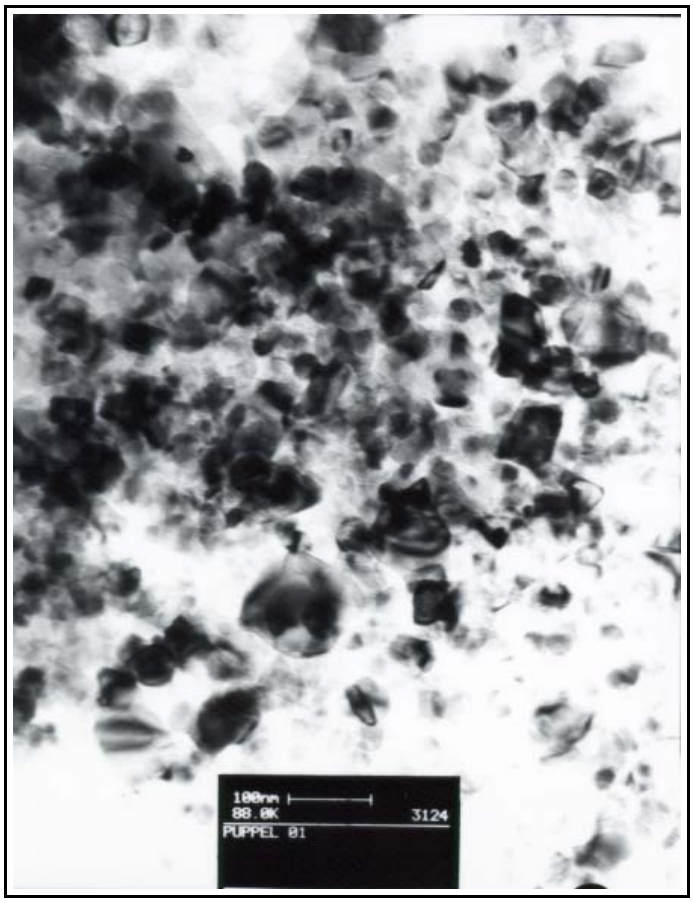


Abb. 5.13: *TEM-Hellfeldaufnahme des Co/TiO_2-Katalysators, Vergrößerungsfaktor des Originalphotos: 88000*

Eine genaue Betrachtung zeigt, daß es sich beim verwendeten TiO_2 im Gegensatz zu SiO_2 um ein kristallines Trägermaterial handelt. Weiterhin weisen die Elemente Co und Ti aufgrund ihrer ähnlichen Atommasse keinen nennenswerten Massenkontrast zueinander auf. Es war aus diesem Grund zunächst nicht möglich, die Kristallite der aktiven Co-Komponente von denen des Trägermaterials zu unterscheiden.

Zur weiteren Identifikation der beteiligten Phasen wurde eine Vielzahl von Beugungsbildern aufgenommen. Viele der Aufnahmen deuteten lediglich auf unterschiedliche TiO_2-Modifikationen (Rutil, Anatas) hin. Auf eine Darstellung der Beugungsbilder soll an dieser Stelle verzichtet werden. Bei der Auswertung der Aufnahmen konnten jedoch auch Probenbereiche gefunden werden, in denen das Beugungsbild durch eine cobalthaltige Phase bestimmt wird. Ein solches Feinbereichsbeugungsbild ist für den Fall des Co/TiO_2-Katalysators in Abb. 5.14 dargestellt:

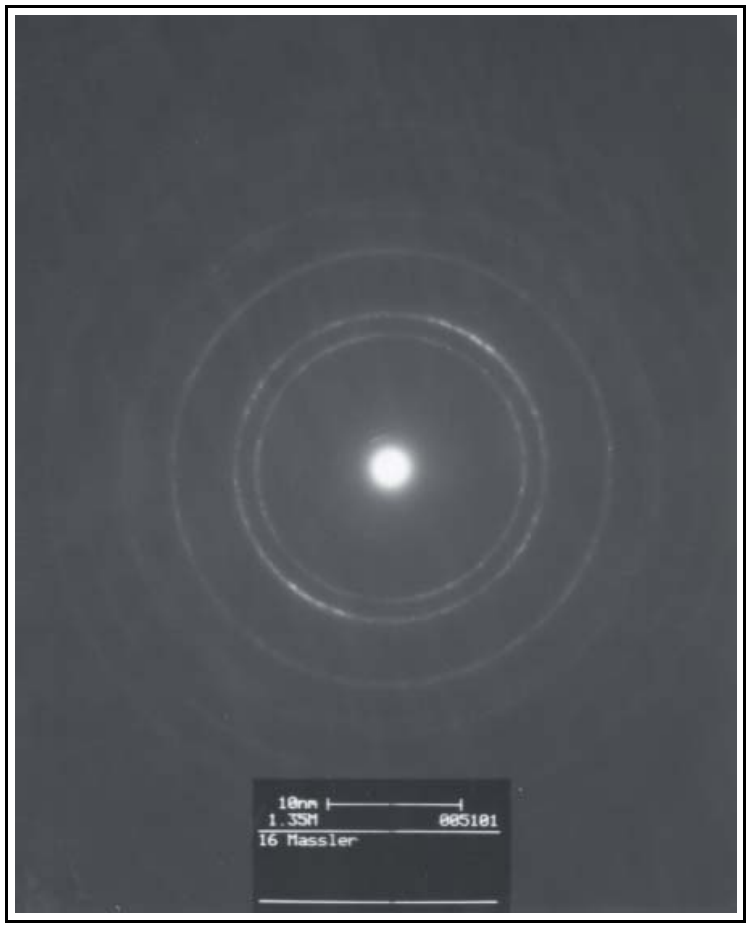


Abb. 5.14: *Feinbereichsbeugungsaufnahme des Co/TiO_2-Katalysators*

Bei Untersuchungen am Co/Mn/TiO_2-Katalysator konnte ebenfalls ein zu Abb. 5.14 identisches Beugungsmuster nachgewiesen werden. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, daß es sich im Gegensatz zum Co/SiO_2-Katalysator nicht um ein Beugungsbild des gemischtvalenten Co-(II,III)-Oxids Co_3O_4, sondern um das des Co-(II)-Oxids CoO handelt. Die ermittelten Beugungsparameter sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Co/TiO_2 bzw. Co/Mn/TiO_2		CoO, Lit.: [62]	
(hkl)	d [Å]	d [Å]	rel. Intensität
(111)	2.468	2.460	75
(200)	2.133	2.130	100
(220)	1.506	1.506	50
(311)	1.285	1.285	20
(222)	1.223	1.230	16
(400)	1.063	1.065	10
(420)	0.951	0.953	30

Tab. 5.4: *Vergleich der experimentell an Co/TiO_2 bzw. Co/Mn/TiO_2 ermittelten Netzebenenabstände mit Literaturdaten zu CoO*

Weitere Informationen über die Verteilung der einzelnen Elemente und Komponenten können wiederum über den STEM-Modus erhalten werden. Die Hellfeldaufnahme des Co/TiO_2-Katalysators ist in Abb. 5.15 dargestellt, der Vergleich mit den zugehörigen Elementmappingaufnahmen kann den Abb. 5.16 (Co Kα) bzw. Abb. 5.17 (Ti Kα) entnommen werden. Bei der Auswertung der Aufnahmen wurde deutlich, daß der gewählte Probenausschnitt im wesentlichen in drei Unterbereiche unterteilt werden kann (vgl. Markierung in Abb. 5.15):

- Der erste Bereich besteht aus Kristalliten, die in der Hellfeldaufnahme vergleichsweise dunkel erscheinen. Das Co Kα-Mapping belegt, daß ausschließlich diese Kristallite die aktive Komponente enthalten.

- Der zweite Bereich ist durch etwas hellere Kristallite gekennzeichnet. In diesem Bereich wird zwar Ti, nicht aber Co nachgewiesen. Es handelt sich demnach um die Rutil- bzw. Anataskristallite des Trägeroxids.

- Der dritte, amorphe Bereich schließlich umfaßt Regionen, in denen weder Ti noch Co nachgewiesen kann. Bei diesem Bereich handelt es sich um den zur Fixierung verwendeten Zweikomponentenkleber.

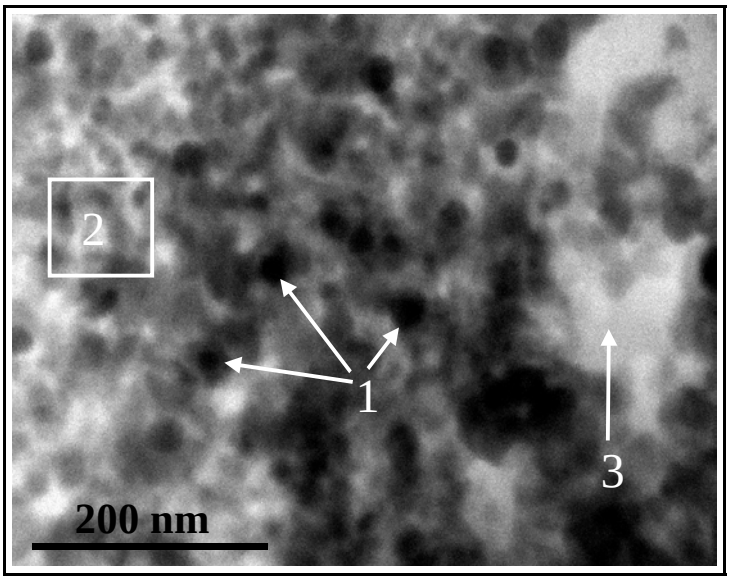


Abb. 5.15: *STEM-Image von Co/TiO_2, Vergrößerungsfaktor: 200 000*

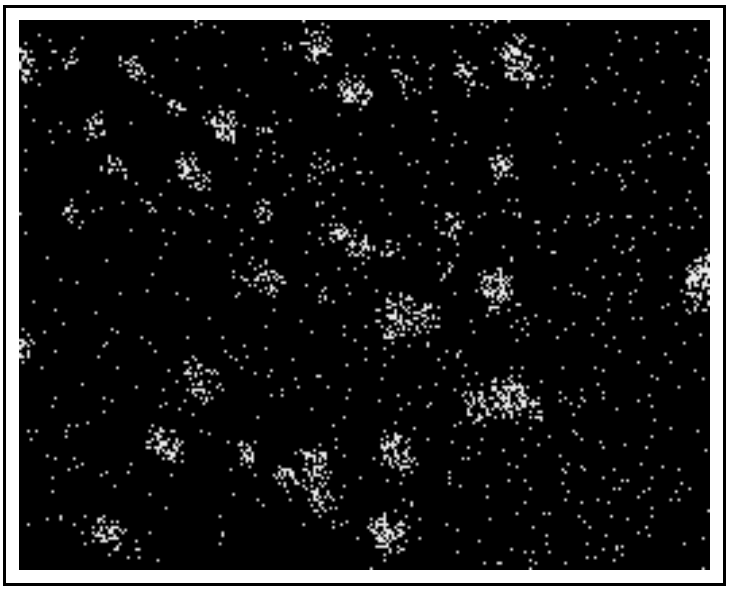


Abb. 5.16: *Co Kα-Mapping zu Abb. 5.15, Katalysator: Co/TiO_2*

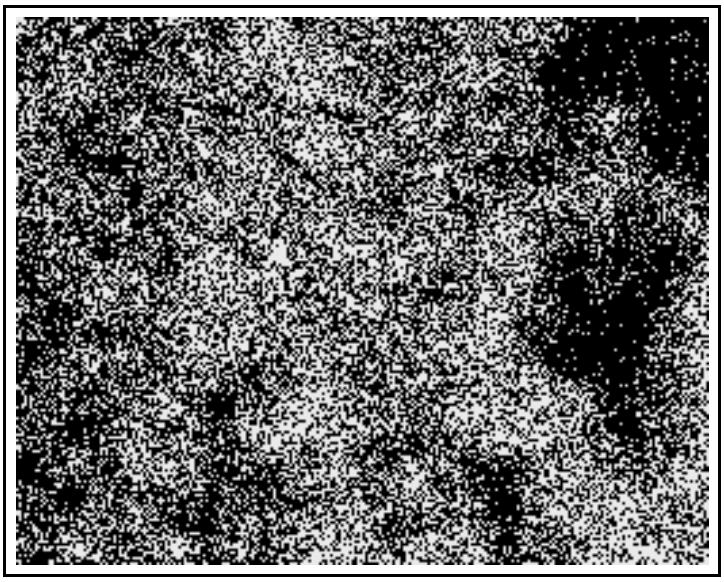


Abb. 5.17: *Ti Kα-Mapping zu Abb. 5.15, Katalysator: Co/TiO_2*

Die Ergebnisse der Gesamtfluoreszenzanalysen (EDAX) bestätigen die getroffenen Aussagen. Lediglich im Bereich 1 kann ein erhöhter Co-Anteil nachgewiesen werden (Abb. 5.18), der 2. Bereich (Abb. 5.19) ist eindeutig dem Trägermaterial zuzuordnen. Verunreinigungen können nicht identifiziert werden.

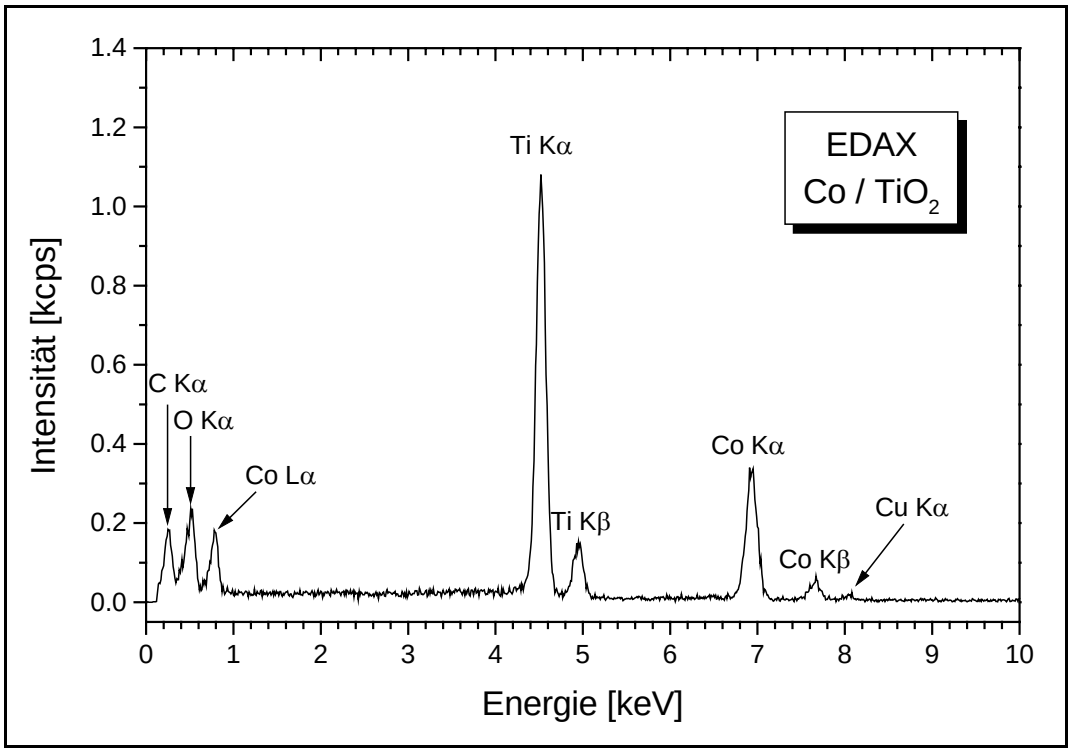


Abb. 5.18: *Röntgenfluoreszenzanalyse (EDAX): Co/TiO_2 im Bereich 1 von Abb. 5.15*

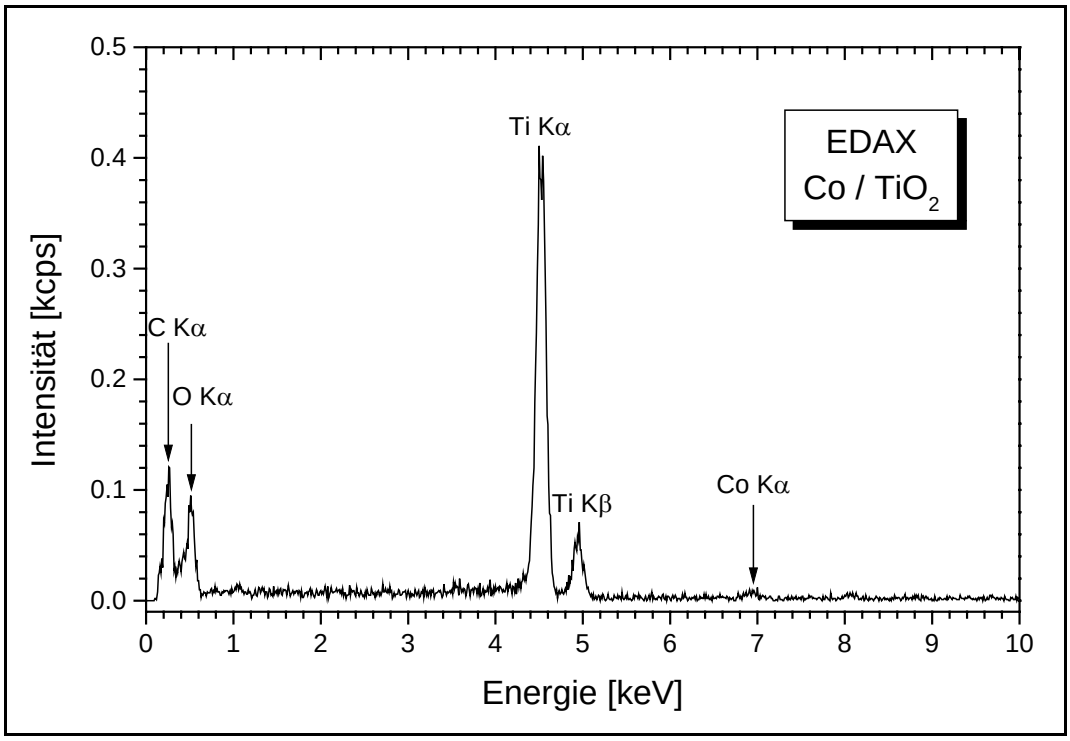


Abb. 5.19: *Röntgenfluoreszenzanalyse (EDAX): Co/TiO_2 im Bereich 2 von Abb. 5.15*

Ergebnisse an Co/Al_2O_3

Abschließend sollen noch die Ergebnisse der Untersuchungen an Co/Al_2O_3-Proben diskutiert werden. Eine exemplarische TEM-Hellfeldaufnahme dieses Katalysators ist in Abb. 5.20 dargestellt. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, handelt es sich ebenfalls um eine weitgehend kristalline Probe. Die Kristallite weisen aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche des Trägermaterials (vgl. Kap. 5.2.5.2) jedoch eine wesentlich kleinere Ausdehnung als beim Co/TiO_2-Katalysator auf. Da die Aufnahme keine eindeutige Unterscheidung der einzelnen Komponenten (Cobaltoxide bzw. Trägermaterial) ermöglicht, liegt die Vermutung nahe, daß die aktive Cobaltphase entweder in hochdisperser Form auf dem Trägermaterial vorliegt oder sogar mit diesem unter Verbindungsbildung abreagiert hat. Eine Unterscheidung dieser Fälle kann zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht getroffen werden.

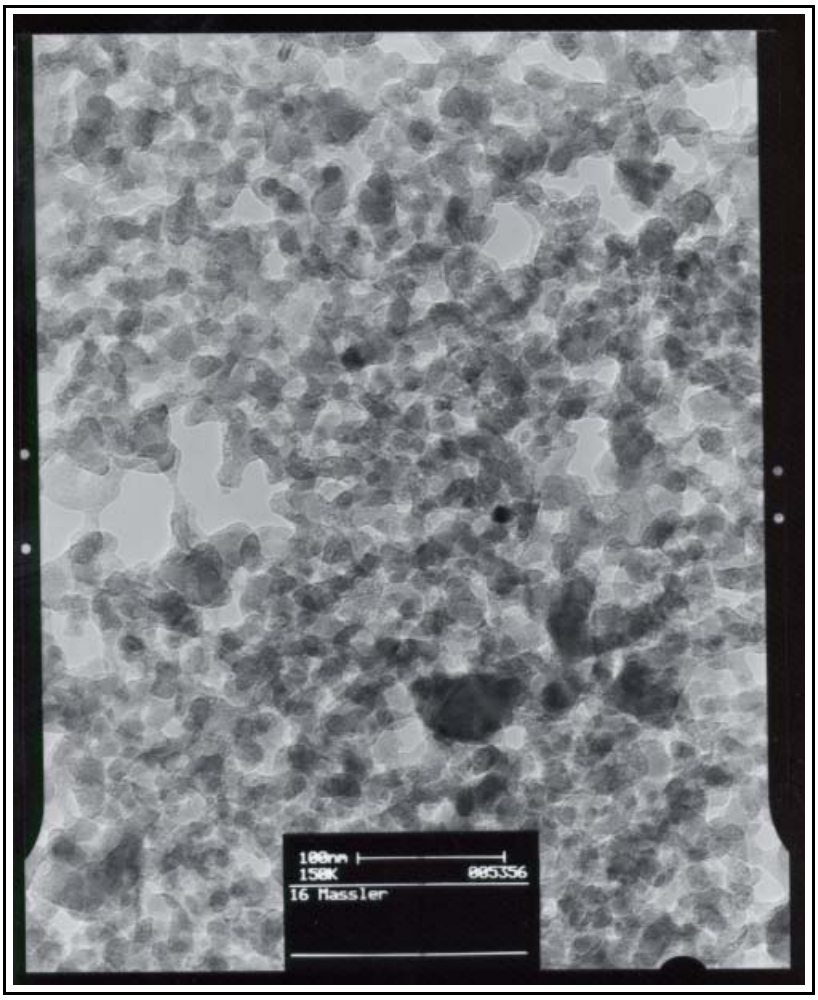


Abb. 5.20: *TEM-Hellfeldaufnahme des Co/Al_2O_3-Katalysators, Vergrößerungsfaktor des Originalphotos: 150000*

Weitere Aufschlüsse über die Phasenzusammensetzung der Probe werden mit Hilfe von Feinbereichsbeugungsaufnahmen erhalten. Das im Anschluß dargestellte Beugungsbild (Abb. 5.21) ist im wesentlichen auf die Reflexe des Trägermaterials Al_2O_3 zurückzuführen, welches ausschließlich in der kubischen γ-Phase vorliegt. Die aus Abb. 5.21 ermittelten Beugungsparameter sind zum Vergleich mit Literaturwerten für γ-Al_2O_3 in Tab. 5.5 zusammengefaßt.

Abb. 5.21: *Feinbereichsbeugungsaufnahme des Co/Al_2O_3-Katalysators*

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, wird für eine Vielzahl der Reflexe eine gute Übereinstimmung (± 0.01 Å) mit den Netzebenenabständen des γ-Al_2O_3 gefunden. Einige Reflexe (in Tab. 5.5 fett gedruckt) zeigen jedoch eine größere Abweichung von den Literaturwerten (0.03 – 0.04 Å). Weiterhin kann ein zusätzlicher Reflex (d = 2.115 Å) nachgewiesen werden, der nicht dem Trägermaterial zugeordnet werden kann. Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert der Vergleich mit Tab. 5.4. Die angesprochenen Reflexe fallen in Bereiche der Netzebenenabstände, in denen intensive Reflexe des Co-(II)-Oxids CoO zu erwarten sind. Es läßt sich also auch bei dieser Probe auf das Vorliegen von kleinen, hochdispersen CoO-Kristalliten schließen. In Analogie zum Co/TiO_2-Trägerkatalysator kann das gemischtvalente Co-(II,III)-Oxid Co_3O_4 hingegen nicht nachgewiesen werden.

Co/Al_2O_3		γ-Al_2O_3, Lit.: [62]	
(hkl)	d [Å]	d [Å]	rel. Intensität
(220)	2.791	2.800	20
(311)	**2.431**	**2.390**	80
???	**2.115**	-	-
(400)	1.977	1.977	100
(511)	**1.493**	**1.520**	30
(440)	1.396	1.395	100
(444)	1.133	1.140	20
(800)	0.991	0.989	10
(840)	0.895	0.884	10
(844)	0.802	0.806	20

Tab. 5.5: *Vergleich der experimentell an Co/Al_2O_3 ermittelten Netzebenenabständen mit Literaturdaten zu γ-Al_2O_3*

Der hochdisperse Charakter der Probe konnte durch Aufnahmen im STEM-Modus bestätigt werden. Abb. 5.22 zeigt die erhaltene Hellfeldaufnahme. Die zugehörigen Elementmappingaufnahmen (Co Kα, Al Kα) sind in den darauffolgenden Abbildungen dargestellt.

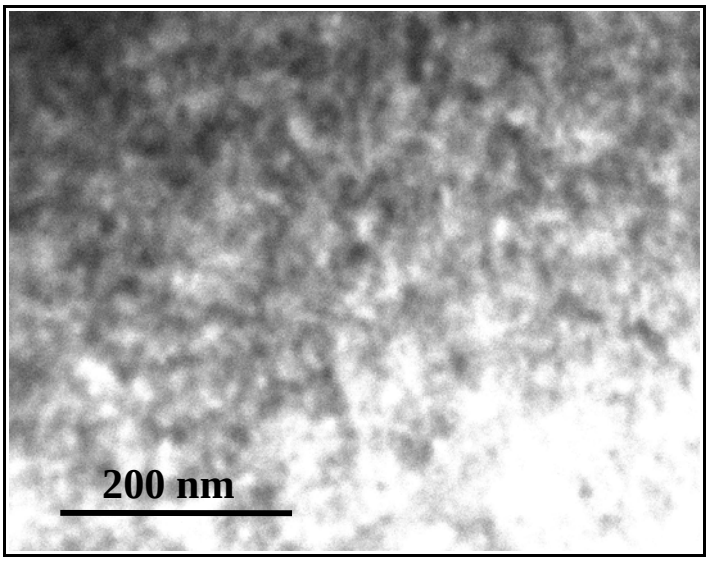


Abb. 5.22: *STEM-Image von Co/Al_2O_3, Vergrößerungsfaktor: 200 000*

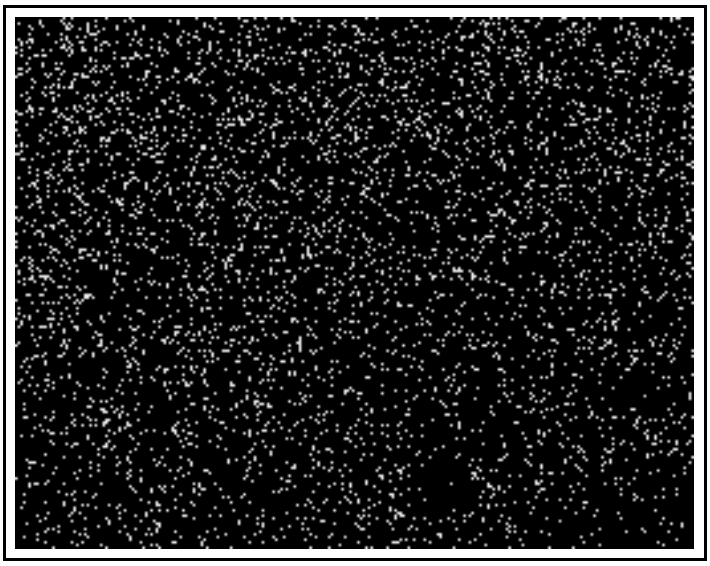


Abb. 5.23: *Co Kα-Mapping zu Abb. 5.22, Katalysator: Co/Al_2O_3*

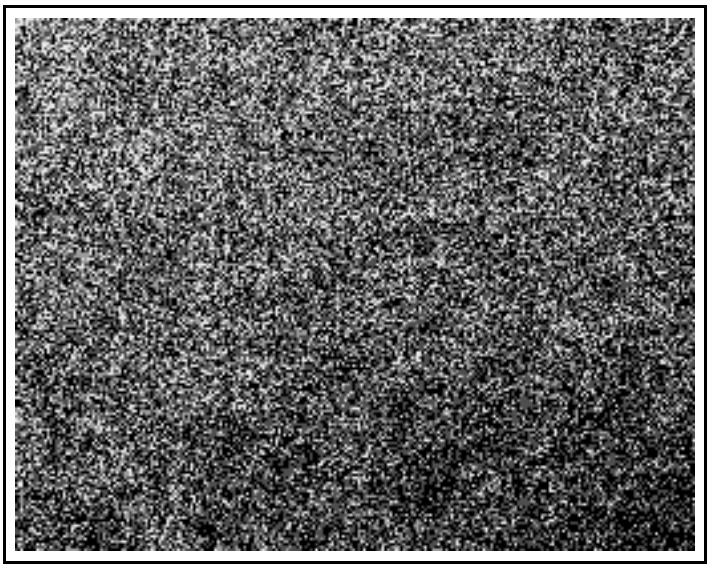


Abb. 5.24: *Al Kα-Mapping zu Abb. 5.22, Katalysator: Co/Al_2O_3*

Sowohl Hellfeldaufnahme als auch die Elementmappingaufnahmen weisen eindeutig auf eine *homogene* Verteilung der Elemente Al und Co hin. Diese Aussage konnte ebenfalls durch die Aufnahme von Fluoreszenzspektren bestätigt werden, da in keinem Bereich der Probe nennenswerte Unterschiede in den Al- oder Co-Signalintensitäten bzw. deren Intensitätsverhältnis nachgewiesen werden konnten. Eines der erhaltenen Spektren ist in Abb. 5.25 dargestellt, die Probe enthält wiederum keinerlei Verunreinigungen.

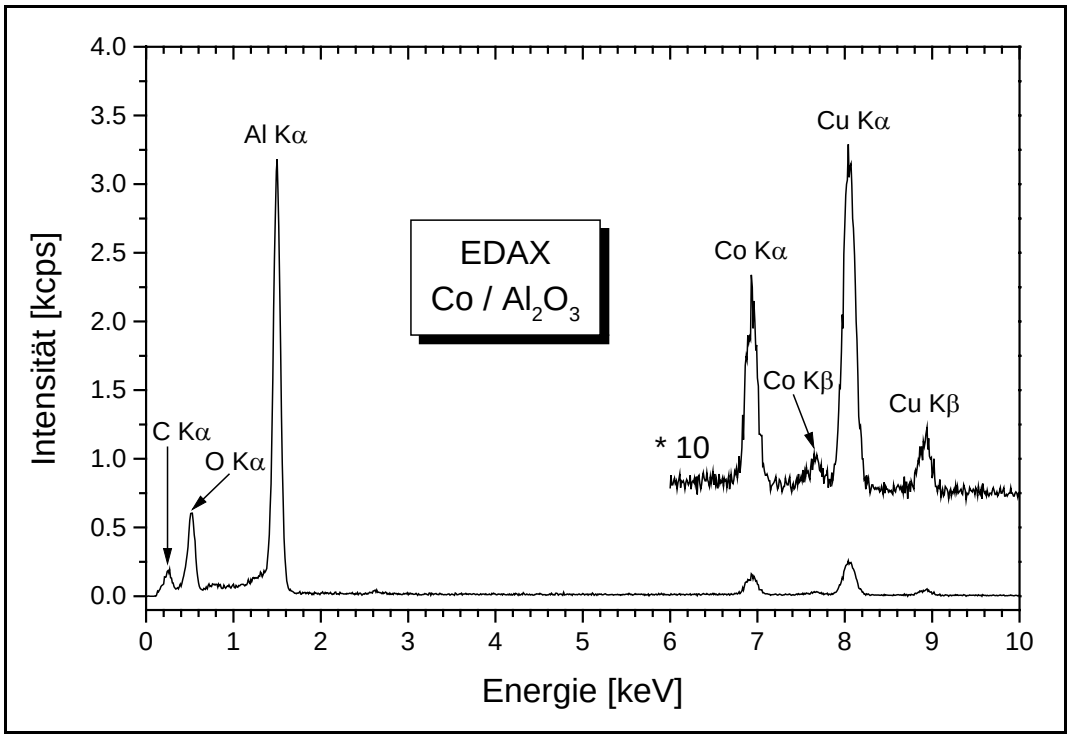


Abb. 5.25: *Röntgenfluoreszenzanalyse (EDAX): Co/Al_2O_3*

5.2.3 Ergebnisse aus Röntgenbeugungsexperimenten

Um zusätzliche Informationen über die untersuchten Katalysatoren bzgl. ihrer Phasenzusammensetzung und Kristallitgrößenverteilung zu erhalten, wurden ergänzende Röntgenbeugungsexperimente (XRD) durchgeführt. Die Zuordnung der Beugungsdiagramme zu bestimmten Verbindungen ist dabei vergleichsweise einfach, da bei der Auswertung von Pulverdiffraktometeraufnahmen nicht nur die exakte Lage der Beugungspeaks sondern auch deren Intensität als Information zur Verfügung steht. Um diese zu bestimmen, wurden die Signale nach einer geeigneten Untergrundkorrektur numerisch integriert und die erhaltenen Intensitäten mit tabellierten Werten aus der Literatur verglichen.

Experimentelle Ergebnisse an Co/SiO_2

Die nachstehende Abbildung zeigt eine Pulverdiffraktometeraufnahme des calcinierten Co/SiO_2-Katalysators. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TEM-Untersuchungen enthält das Beugungsdiagramm auch in diesem Fall ausschließlich die Signale des im kubischen Spinell-Typ kristallisierenden Oxids Co_3O_4 (Raumgruppe: Fd3m). Das Fehlen weiterer Signale belegt wiederum die amorphe Struktur des Trägermaterials.

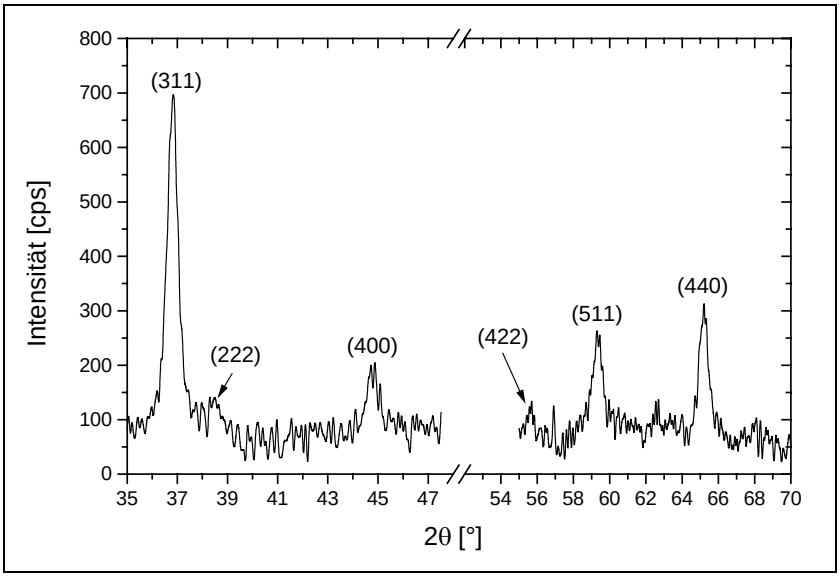


Abb. 5.26: *Pulverdiffraktometeraufnahme des Co/SiO_2-Katalysators*

Co/SiO_2					Co_3O_4, Lit.: [62]	
(hkl)	2θ [°]	FWHM [°]	d [Å]	rel. Intensität	d [Å]	rel. Intensität
(311)	36.81	0.25	2.440	100	2.438	100
(400)	44.79	-	2.022	25	2.021	25
(511)	59.34	-	1.556	34	1.556	35
(440)	65.19	0.30_5	1.430	45	1.429	45

Tab. 5.6: *Vergleich der experimentell ermittelten Beugungsparameter des Co/SiO_2-Katalysators mit Literaturangaben zu Co_3O_4*

Die Gegenüberstellung mit den Literaturwerten für Co_3O_4 in Tab. 5.6 zeigt die sehr gute Übereinstimmung sowohl für die Reflexlagen als auch für die ermittelten Intensitäten.

Weiterhin kann aus den Halbwertsbreiten der Signale die mittlere Kristallitgröße des Co_3O_4 ermittelt werden. Zwar kann prinzipiell jeder Reflex aus Abb. 5.26 für die Berechnung herangezogen werden, die Auswertung der intensiven (311)- bzw. (440)-Beugungsreflexe ergibt jedoch die kleinsten Fehler. Zur exakten Ermittlung der Halbwertsbreiten wurde an die genannten Signale ein gemischtes Gauß/Lorentz-Profil (Voigtfunktion) mit dem Programm Origin 5.0, Fa. Microcal, angepaßt und die Breite bei halber Signalhöhe (FWHM) aus dem Least-Square-Fit entnommen [64]. Die Halbwertsbreiten lassen sich anschließend über die Scherrer-Gleichung nach dem im Kapitel 3.5 geschilderten Verfahren in charakteristische Kristallitgrößen umrechnen (XLBA-Analyse). Für die Annahme von kugelförmigen Kristalliten ergeben sich Durchmesser von jeweils 47 nm aus der Halbwertsbreite der (311)- und (440)-Reflexe.

An dieser Stelle bietet sich ein Vergleich mit den Resultaten der TEM-Untersuchungen aus dem vorangegangenen Kapitel an. Die Größe der Co_3O_4-Kristallite kann in diesem Falle direkt durch das Ausmessen der Hellfeldaufnahmen (z.B. Abb. 5.6 oder Abb. 5.8) ermittelt werden. Es ergeben sich Kristallitgrößen zwischen 40 und 60 nm, die mittlere Kristallitgröße beträgt ca. 50 nm. Der Vergleich zeigt, daß sowohl TEM als auch XRD weitgehend übereinstimmende Resultate liefern.

Experimentelle Ergebnisse an Co/TiO_2 und $Co/Mn/TiO_2$

Bei XRD-Untersuchungen an Co/TiO_2 oder $Co/Mn/TiO_2$ werden sehr komplexe Beugungsmuster erhalten, die von der Überlagerung mehrerer Verbindungen herrühren. Abb. 5.27 zeigt zunächst die Pulverdiffraktometeraufnahme des Co/TiO_2-Katalysators, welche zum direkten Vergleich dem Beugungsbild des $Co/Mn/TiO_2$-Katalysators gegenübergestellt ist (Abb. 5.28).

Die Auswertung der Aufnahmen ergab, daß die überwiegende Anzahl der Linien auf die kristallinen Anteile der TiO_2-Modifikationen Anatas und Rutil zurückzuführen sind, welche jeweils im tetragonalen Kristallsystem kristallisieren.

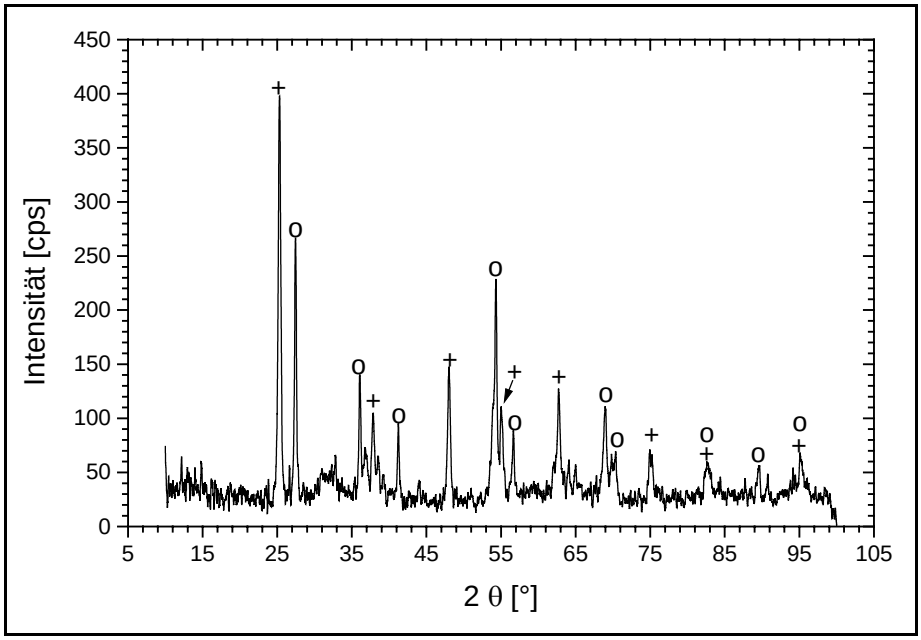


Abb. 5.27: *Pulverdiffraktometeraufnahme des Co/TiO_2-Katalysators*
Zuordnung der Signale: + = *TiO_2 (Anatas),* o = *TiO_2 (Rutil)*

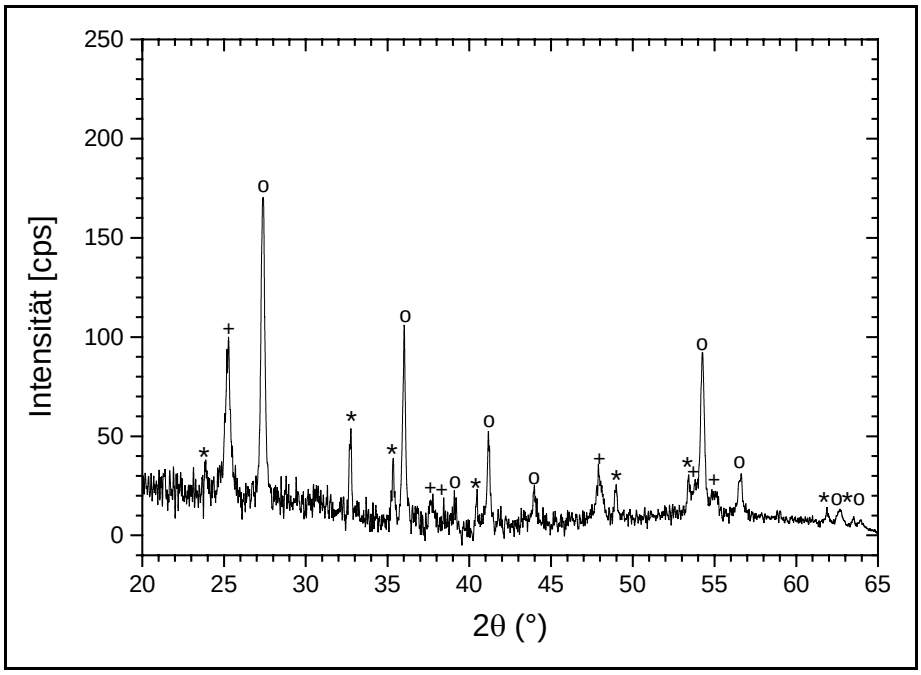


Abb. 5.28: *Pulverdiffraktometeraufnahme des Co/Mn/TiO_2-Katalysators*
Zuordnung der Signale: + = *TiO_2 (Anatas),* o = *TiO_2 (Rutil),* * = *$CoTiO_3$*

Wie aus dem Vergleich der Abbildungen zu ersehen ist, treten beim manganhaltigen Katalysator jedoch zusätzliche Reflexe auf, die nicht vom Trägermaterial herrühren.

Der Vergleich mit Literaturangaben zeigt, daß es sich bei diesen Reflexen nicht etwa um eine manganhaltige Phase, sondern um die ternäre Verbindung $CoTiO_3$ handelt (Tab. 5.7).

$CoTiO_3$, welches offensichtlich beim Calcinierungsvorgang durch eine Festkörperreaktion zwischen dem Trägermaterial TiO_2 und den beteiligten Cobaltoxiden, z.B. CoO, entstanden ist, kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ [62]. Die isomorphe Stammverbindung zu $CoTiO_3$ stellt der sogenannte Ilmenit $FeTiO_3$ dar. Im Gegensatz zu den Ergebnissen des vorherigen Abschnitts kann das mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie identifizierte Co-(II)-Oxid CoO mit XRD hingegen an keiner der Proben nachgewiesen werden. Weitere Hinweise auf die Oxidationsstufe des Cobalts wurden jedoch mit Hilfe von temperaturprogrammierten Messungen erhalten. Diese werden im Abschnitt 5.2.4 diskutiert.

$Co/Mn/TiO_2$				$CoTiO_3$, Lit.: [62]	
(hkl)	2θ [°]	d [Å]	rel. Intensität	d [Å]	rel. Intensität
(012)	23.88	3.724	35	3.717	35
(104)	32.84	2.726	100	2.727	100
(110)	35.35	2.537	72	2.534	75
(113)	40.49	2.232	< 30	2.224	25
(024)	48.98	1.858	36	1.857	30
(116)	53.42	1.714	40	1.711	40
(214)	61.88	1.498	-	1.497	25
(300)	63.50	1.464	-	1.463	30

Tab. 5.7: *Vergleich der experimentell ermittelten Beugungsparameter des $Co/Mn/TiO_2$-Katalysators mit Literaturangaben zu $CoTiO_3$*

Experimentelle Ergebnisse an Co/Al_2O_3

Abschließend soll das erhaltene XRD-Profil des Co/Al_2O_3-Katalysators diskutiert werden (Abb. 5.29).

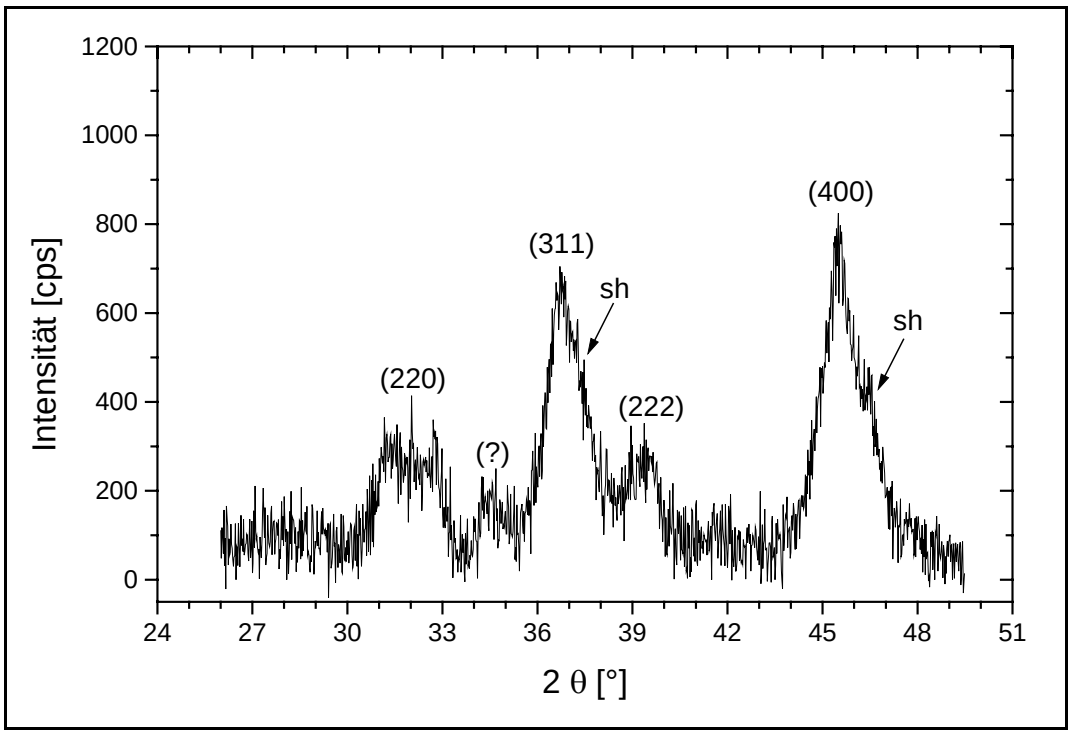


Abb. 5.29: *Pulverdiffraktometeraufnahme des Co/Al_2O_3-Katalysators*

Aufgrund der relativ kleinen Kristallitgrößen werden bei dieser XRD-Messung vergleichsweise breite Reflexe erhalten. Weiterhin ist aus der Abbildung ersichtlich, daß einige der Beugungsreflexe bei höheren Beugungswinkeln eine Schulter aufweisen. Diese sind in der Abbildung mit dem Index „sh“ gekennzeichnet. Da bereits aus den beschriebenen TEM-Untersuchungen die Vermutung nahelag, daß die auftretenden Beugungsreflexe auf das Vorliegen mehrerer Spezies hindeuten könnten, wurden die Peakmaxima und Halbwertsbreiten dieser „Doppelsignale“ durch eine Entfaltung über voneinander unabhängige Voigt-Funktionen [64] separat bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Co/Al_2O_3					γ-Al_2O_3 Lit.: [62]		$CoAl_2O_4$ Lit.: [62]	
(hkl)	2θ [°]	FWHM [°]	d [Å]	rel. Intens.	d [Å]	rel. Intens.	d [Å]	rel. Intens.
(311)	36.67	0.45 - 0.5	2.449	Σ 77	2.390	80	2.443	100
(311) sh	~ 37.3		~ 2.41					
(400)	45.48	0.55 - 0.6	1.993	Σ 100	1.977	100	2.026	18
(400) sh	46.52		1.951					

Tab. 5.8: *Vergleich der experimentell ermittelten Beugungsparameter des Co/Al_2O_3-Katalysators mit Literaturangaben zu γ-Al_2O_3 und $CoAl_2O_4$*

Vergleicht man die ermittelten Netzebenenabstände mit den Literaturdaten für γ-Al_2O_3, so werden geringfügig abweichende Werte gefunden. Dieser Befund könnte auf die Überlagerung der Linien mit Reflexen des Co_3O_4 (vgl. Tab. 5.3) oder des Spinells $CoAl_2O_4$ (Thenards Blau) hindeuten. Eine Unterscheidung dieser Spezies ist außerordentlich schwierig, da sowohl γ-Al_2O_3 als auch Co_3O_4 und $CoAl_2O_4$ in derselben Raumgruppe kristallisieren (kubisch, Fd3m) und sich weiterhin die Gitterkonstanten der Elementarzellen lediglich um 0.23% (Co_3O_4 bzgl. $CoAl_2O_4$) bzw. 2.3% (Co_3O_4 bzgl. γ-Al_2O_3) unterscheiden [62]. Die relativen Intensitätsverhältnisse der Signale hingegen entsprechen weitgehend den für γ-Al_2O_3 zu erwartenden Werten.

Aus den Halbwertsbreiten der Signale werden nach der Scherrer-Gleichung (für die Annahme von sphärischen Kristalliten) Kristallitdurchmesser im Bereich von 20 - 25 nm ermittelt (XLBA-Analyse). Berechnet man weiterhin den mittleren Kristallitdurchmesser der Trägermaterialkristallite, welcher aus der spezifischen Oberfläche der Probe (85.3 m^2/g, vgl. Kap. 5.2.5.2) und der Dichte (2.9 g/cm^3 [65]) abgeschätzt werden kann, so wird mit ca. 24 nm ein Wert in derselben Größenordnung erhalten. Aus diesem Grund muß, in Übereinstimmung mit den Resultaten der TEM-Untersuchungen, von einer starken Wechselwirkung der vorliegenden Cobaltspezies mit dem Trägermaterial ausgegangen werden.

Aus der Diskussion wird ersichtlich, daß die Ergebnisse der TEM- oder XRD-Untersuchungen jedoch nicht ausreichen, um die Phasenzusammensetzung des Co/Al_2O_3-Katalysators nach dem Calcinierungsvorgang exakt zu bestimmen.
Weitere Aufschlüsse können jedoch mit temperaturprogrammierten Untersuchungen (TPR/TPO) erhalten werden, da die diskutierten Verbindungen eine stark unterschiedliche Reaktivität gegenüber den Reaktionsgasen H_2 oder O_2 aufweisen. Die erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

5.2.4 Ergebnisse der TPR/TPO-Messungen

Nachdem mit den geschilderten TEM- bzw. XRD-Untersuchungen bereits detaillierte Einblicke in die Phasenzusammensetzung der Katalysatoren vorlagen, wurden diese zusätzlich einer Reihe von Messungen mit temperaturprogrammierten Methoden unterzogen. Die durchgeführten TPR/TPO-Untersuchungen (vgl. Kap. 3.3.1) ergaben vielfältige Informationen über das Reduktions- und Oxidationsverhalten der Katalysatoren, insbesondere über die Bildung und Stabilität der beteiligten Phasen. Die erhaltenen Ergebnisse sind von fundamentaler Bedeutung für die Aufklärung von Prozessen, die bei der Aktivierung und Aufbereitung der Katalysatoren eine Rolle spielen.

Durchführung der Messungen

Die Durchführung der Messungen erfolgte am AMI-100-Gerät der Fa. Altamira nach einem standardisierten Verfahren. Zunächst wurden jeweils ca. 50 - 100 mg der gewünschten Substanz in das Probengefäß aus Quarzglas eingewogen (vgl. Kap. 2.4). Danach wurde die jeweilige Probe gründlich in einem Inertgasstrom aus He bzw. Ar entgast und anschließend die eigentliche TPR- oder TPO-Messung gestartet. Einen Überblick über die verwendeten Geräteeinstellungen und Meßparameter gibt die nachfolgende Tabelle:

	TPR	**TPO**
1.Schritt: Entgasen		
Trägergas	Ar, $\dot{v}$ = 30 ml_N/min	He, $\dot{v}$ = 30ml_N/min
Temperaturrampe	a) 323 – 573 K, 30 K/min b) 573 – 323 K, 30 K/min	a) 323 – 573 K, 30 K/min b) 573 – 323 K, 30 K/min
2. Schritt: Messung		
TCD-Current	75 mA	150 mA
Trägergas	Ar, $\dot{v}$ = 30 ml_N/min	He, $\dot{v}$ = 30 ml_N/min
Reaktionsgas	8.99% (vol.) H_2 in Ar, $\dot{v}$ = 30 ml_N/min	10 % (vol.) O_2 in He, $\dot{v}$ = 30 ml_N/min
Temperaturrampe	323 – max. 1323K, 10 K/min	323 K – max. 1323K, 10 K/min

Tab. 5.9: *Geräteeinstellungen und Meßparameter bei TPR/TPO-Messungen*

Auswertung der Messungen

Für die quantitative Auswertung der Meßdaten wurde ein eigenständiges Verfahren entwickelt, da sich das Softwarepaket der Herstellerfirma für diesen Zweck als völlig unbrauchbar erwies.

Zur Kalibrierung des Gerätes wird ein Puls des Trägergases (Ar oder He) aus einer Probenschleife, deren Volumen, Druck und Temperatur genau bekannt ist, in den Gasweg des jeweiligen Reaktionsgases (H_2/Ar bzw. O_2/He) injiziert und die Änderung der Wärmeleitfähigkeit als Signal am TCD registriert. Es ist dabei unerheblich, ob ein Ar- bzw. He-Puls in das H_2/Ar- oder O_2/He-Gemisch injiziert wird oder umgekehrt, da sich im Falle einer Vertauschung der Gase nur das Vorzeichen des erhaltenen Signals ändert. Das erhaltene TCD-Signal ist exemplarisch für den Fall einer TPR-Eichung (Injektion von 100 µl Ar in H_2/Ar, T = 383 K, p = 1 atm) in Abb. 5.30 dargestellt.

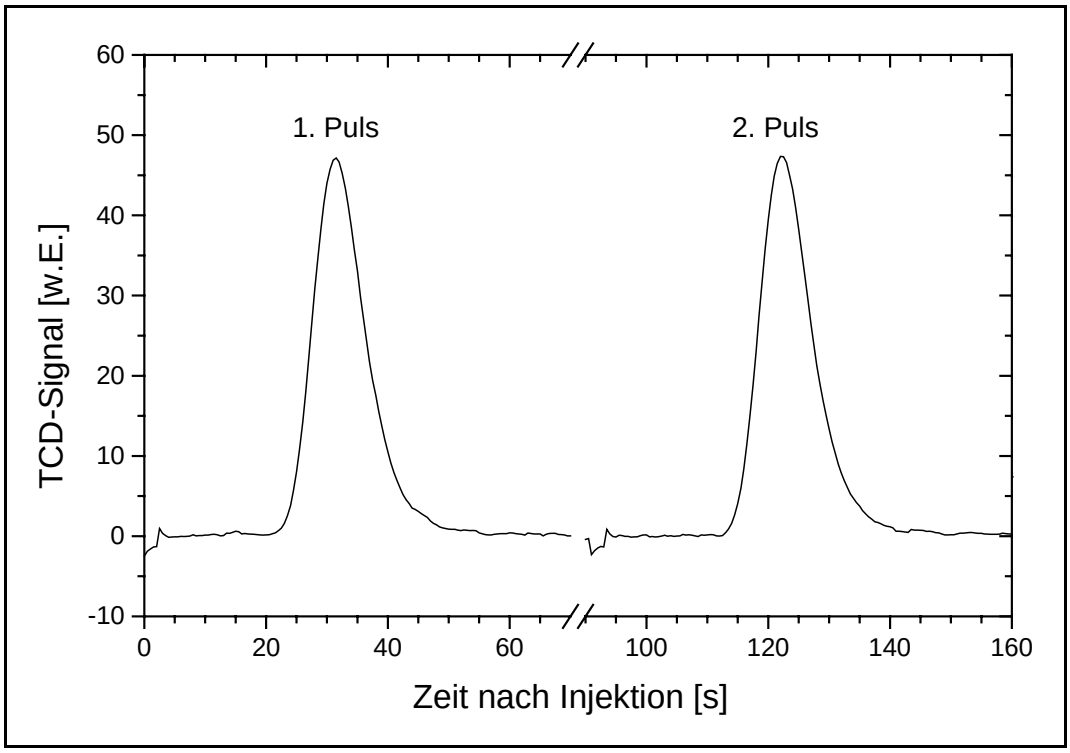


Abb. 5.30: *H_2/Ar-Kalibrierungspulse zur quantitativen Auswertung der TPR-Daten*

Die Abbildung zeigt die exzellente Reproduzierbarkeit der Kalibrierung anhand von zwei direkt nacheinander aufgenommenen Pulsen. Nach der Aufzeichnung wurde das Signal numerisch integriert und der injizierten Stoffmenge zugeordnet.

Zur weiteren Auswertung wurde die eigentliche TPR/TPO-Messung nach einer linearen Untergrundkorrektur ebenfalls numerisch integriert. Das Integral unter der Meßkurve besitzt zunächst die Dimension [TCD-Signal · Temperatur] und kann unter der Annahme einer linearen Heizrampengeschwindigkeit $\beta = dT/dt$ in ein Integral der Dimension [TCD-Signal · Zeit] umgerechnet werden. Durch einen Vergleich mit den Daten des Kalibrierungspulses erhält man quantitativ die H_2- bzw. O_2-Stoffmenge, welche vom Katalysator während des Experimentes aufgenommen wurde. Diese steht bei vollständig verlaufenden Reaktionen im direkten Bezug zum Wasserstoff- bzw. Sauerstoffbedarf der beteiligten Elementarschritte und kann somit zur Bestimmung der beteiligten Oxidationstufen verwendet werden. Es gilt:

$$Co_3O_4 + 4\,H_2 \rightarrow 3\,Co^0 + 4\,H_2O; \qquad H_2\text{/Metall-Verhältnis} = 1.33$$

$$CoO + H_2 \rightarrow Co^0 + H_2O; \qquad H_2\text{/Metall-Verhältnis} = 1.00$$

bzw.

$$Co + ½\,O_2 \rightarrow CoO; \qquad O_2\text{/Metall-Verhältnis} = 0.50$$

$$3\,Co + 2\,O_2 \rightarrow Co_3O_4; \qquad O_2\text{/Metall-Verhältnis} = 0.66$$

Experimentelle Ergebnisse

Experimentelle Ergebnisse an Co/SiO_2

Da alle Katalysatorproben nach dem Calcinierungsprozeß vollständig in oxidischer Form vorlagen, wurden diese zu Beginn der Untersuchungen zuerst einem TPR-Experiment unterzogen. Abb. 5.31 zeigt eine TPR-Messung, welche am calcinierten Co/SiO_2-Trägerkatalysator erhalten wurde.

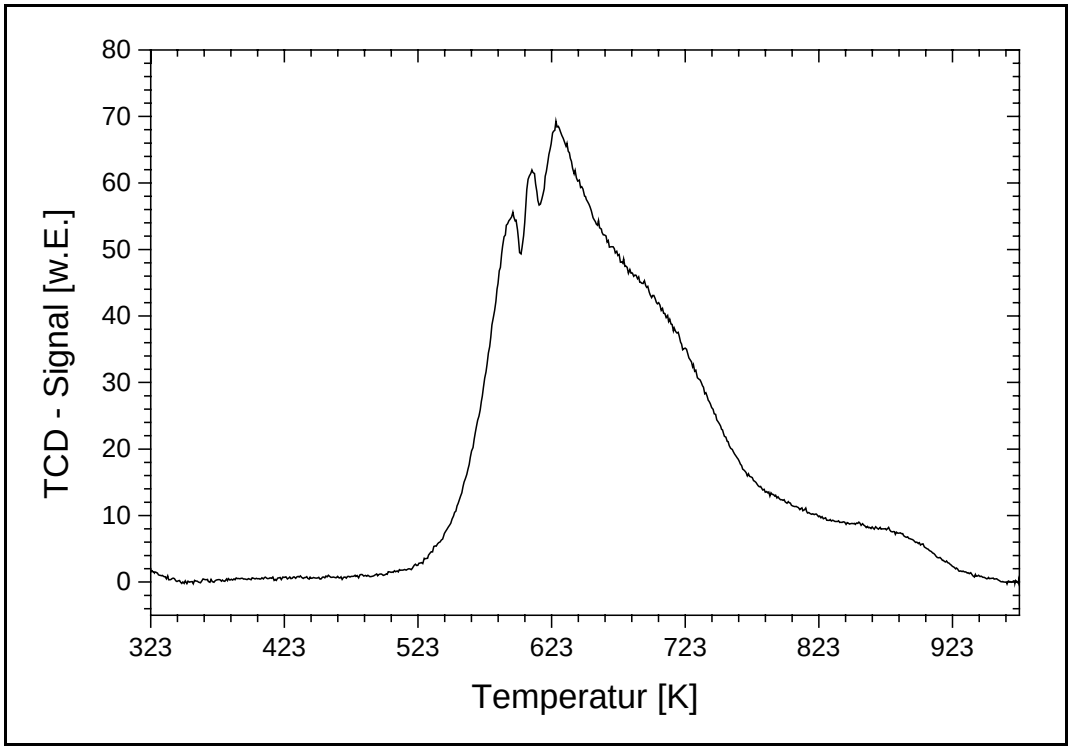


Abb. 5.31: *TPR-Messung am calcinierten Co/SiO_2-Trägerkatalysator*

Man erkennt, daß die Reduktion des Katalysators bei ca. 523 K beginnt. Das Ansteigen des TCD-Signals ist dabei ausschließlich auf den Wasserstoffverbrauch der Probe zurückzuführen, da das gleichzeitig gebildete Wasser nahezu die gleiche

Wärmeleitfähigkeit wie das Trägergas Ar aufweist, und somit bei der Messung nicht registriert wird. Das Maximum der H_2-Aufnahme ist durch ein Signal bei ca. 630 K gekennzeichnet, welches eine Schulter bei ~710 K aufweist. Die Reduktion ist jedoch erst bei 923 K vollständig abgeschlossen. Eine quantitative Analyse ergab ein H_2/Metall-Verhältnis von 1.42 für die Integration des Gesamtsignals. Es liegt daher nahe, daß Abb. 5.31 im wesentlichen die Reduktion von Co_3O_4 zu metallischem Cobalt (H_2/Metall-Verhältnis = 1.33) widerspiegelt. Um diese Annahme zu belegen, wurde mit reinem Co_3O_4 ebenfalls ein TPR-Experiment durchgeführt (Abb. 5.32).

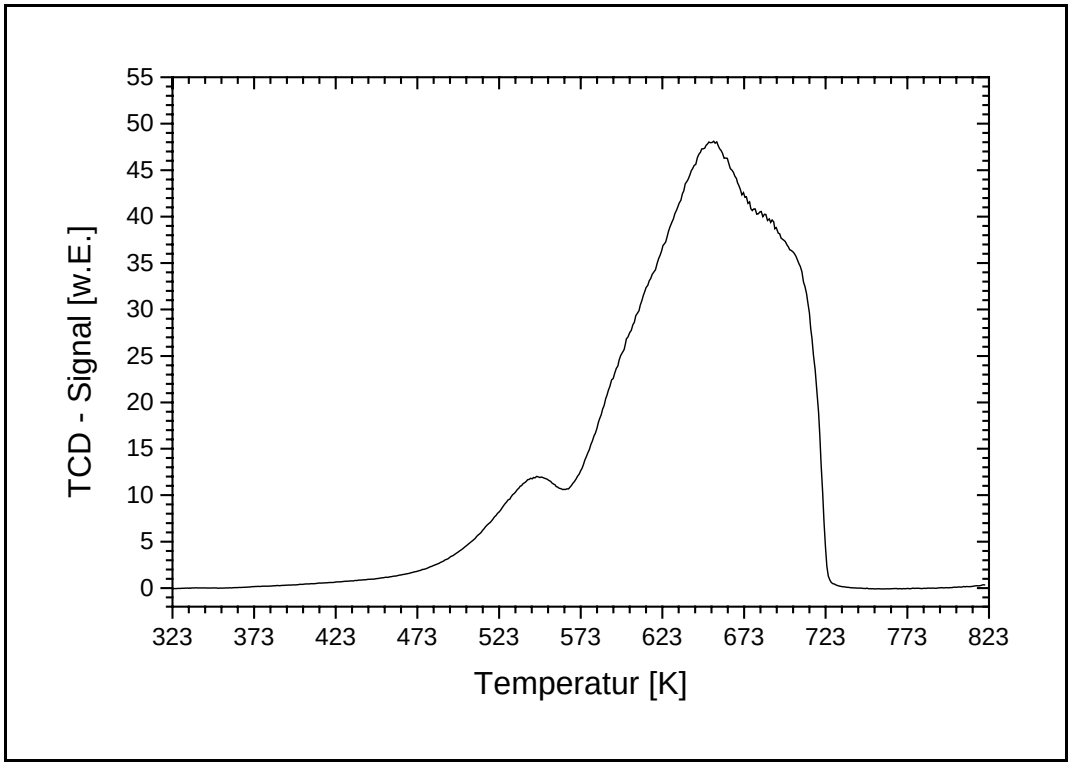


Abb. 5.32: *TPR-Vergleichsmessung an reinem Co_3O_4*

Wie der Kurvenverlauf zeigt, verläuft die Reduktion des Co_3O_4 über mehrere Zwischenstufen. Dabei wird zunächst die Reduktion des dreiwertigen Cobalts ($Co_3O_4 \rightarrow CoO$) bei 545 K beobachtet, während das Hauptsignal bei 650 K und die Schulter bei 710 K im wesentlichen auf die anschließende Reduktion von CoO zu metallischem Co zurückzuführen sind. Die Temperaturmaxima der TPR-Signale stimmen dabei sehr gut mit der Messung am Co/SiO_2-Katalysator überein, die Reduktion des Co_3O_4 ist jedoch schon bei 723 K vollständig abgeschlossen. Der

geringfügige Wasserstoffverbrauch des Co/SiO_2-Katalysators bei Temperaturen > 723 K konnte nicht geklärt werden.

Im Anschluß an das TPR-Experiment an Co/SiO_2 wurde eine TPO-Messung gestartet, da der Katalysator nun vollständig in metallischer Form vorlag (Abb. 5.33).

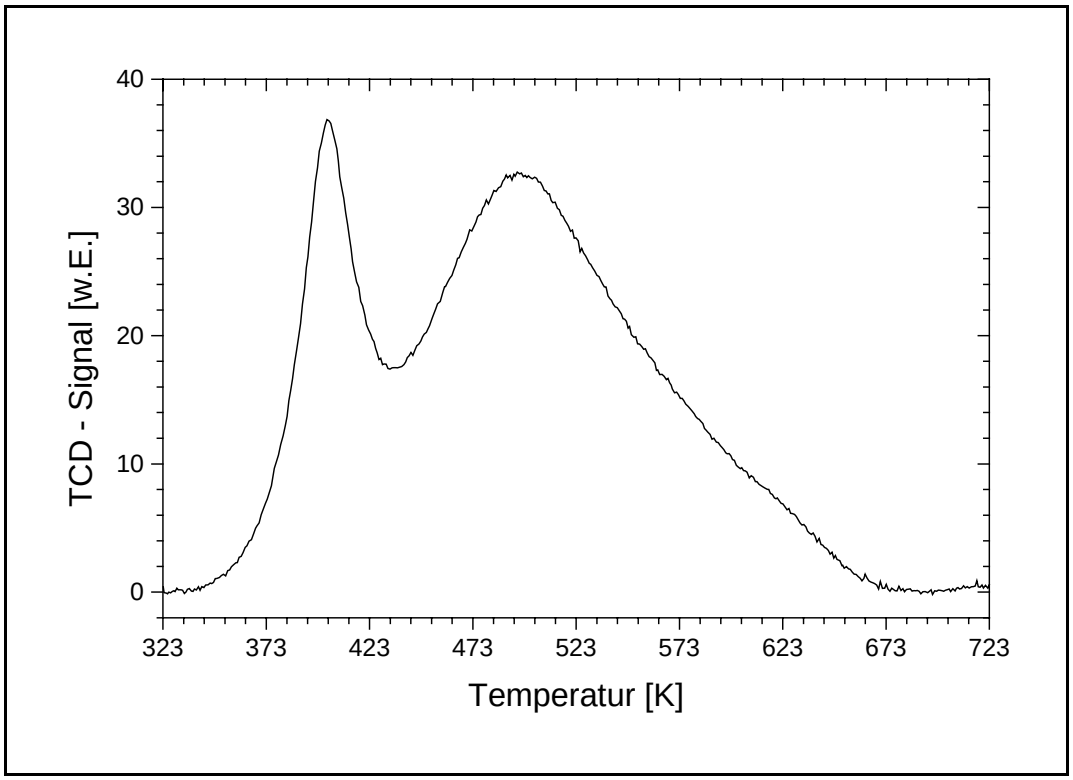


Abb. 5.33: *TPO-Messung am reduzierten Co/SiO_2-Trägerkatalysator*

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, beginnt die Oxidation eines vollständig reduzierten Co/SiO_2-Katalysators bereits bei ca. 350 K. Der Oxidationsprozeß verläuft dabei über zwei Stufen mit Peakmaxima bei 400 und 495 K. Die Auswertung der Messung ergab ein O_2/Metall-Verhältnis von 0.63, in Einklang mit einer quantitativen Reoxidation des metallischen Cobalts zu Co_3O_4 (O_2/Metall-Verhältnis = 0.67). Dies wird durch ein weiteres TPR-Experiment bestätigt, welches im Anschluß an die TPO-Untersuchung durchgeführt wurde und in der nachfolgenden Abbildung dargestellt ist.

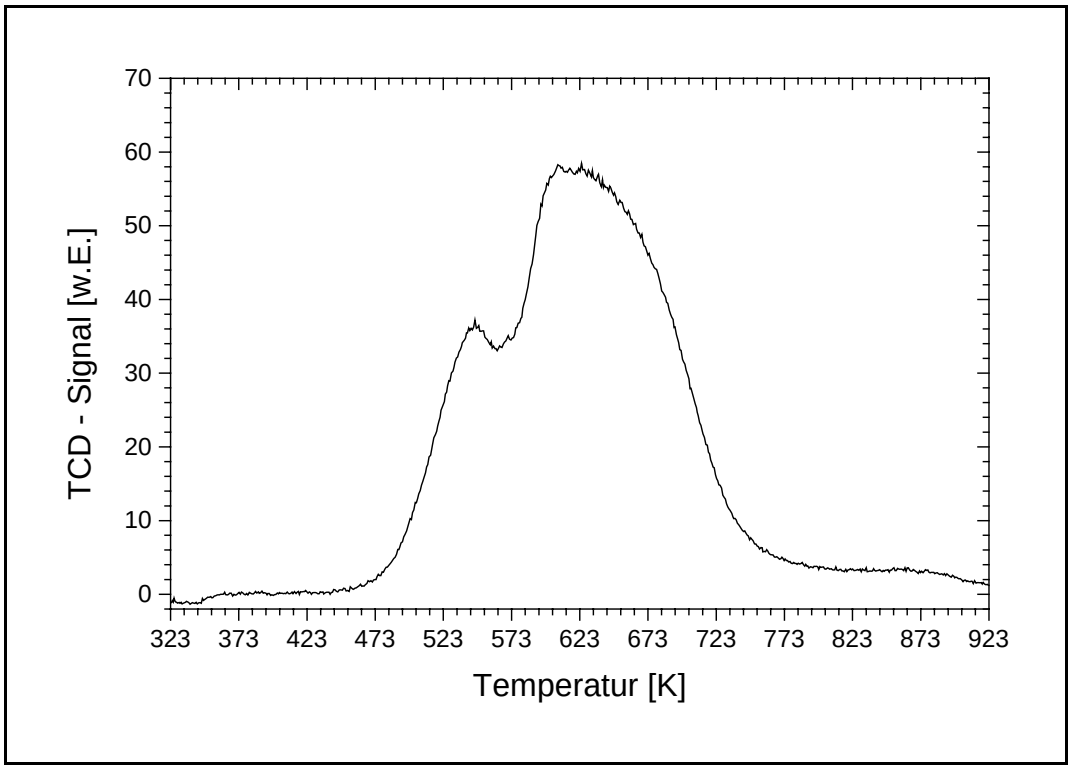


Abb. 5.34: *TPR-Messung an Co/SiO_2 nach der Durchführung des TPO-Experimentes aus Abb. 5.33*

In Abb. 5.34 ist erneut die zweistufige Reduktion des gebildeten Co_3O_4 zu Co^0 zu beobachten, die Lagen der Peakmaxima stimmen mit 545 K und ca. 620 K ebenfalls gut mit der Referenzmessung an Co_3O_4 überein.

Experimentelle Ergebnisse an Co/TiO_2 und $Co/Mn/TiO_2$

Die Untersuchungen wurden wiederum mit TPR-Experimenten an den calcinierten Katalysatorproben begonnen. Ein solches TPR-Experiment ist für den Co/TiO_2-Katalysator in Abb. 5.35 dargestellt, Abb. 5.36 zeigt das analoge Experiment am $Co/Mn/TiO_2$-Katalysator. Beim Vergleich der Messungen ist allerdings zu beachten, daß sich die Intensitäten der TCD-Signale aufgrund von unterschiedlichen Substanzeinwaagen, Metallgehalten und Verstärkungsbereichen unterscheiden. In Analogie zu den Messungen an Co/SiO_2 verläuft der Reduktionsvorgang ebenfalls in mehreren Einzelschritten mit klar getrennten TPR-Peaks.

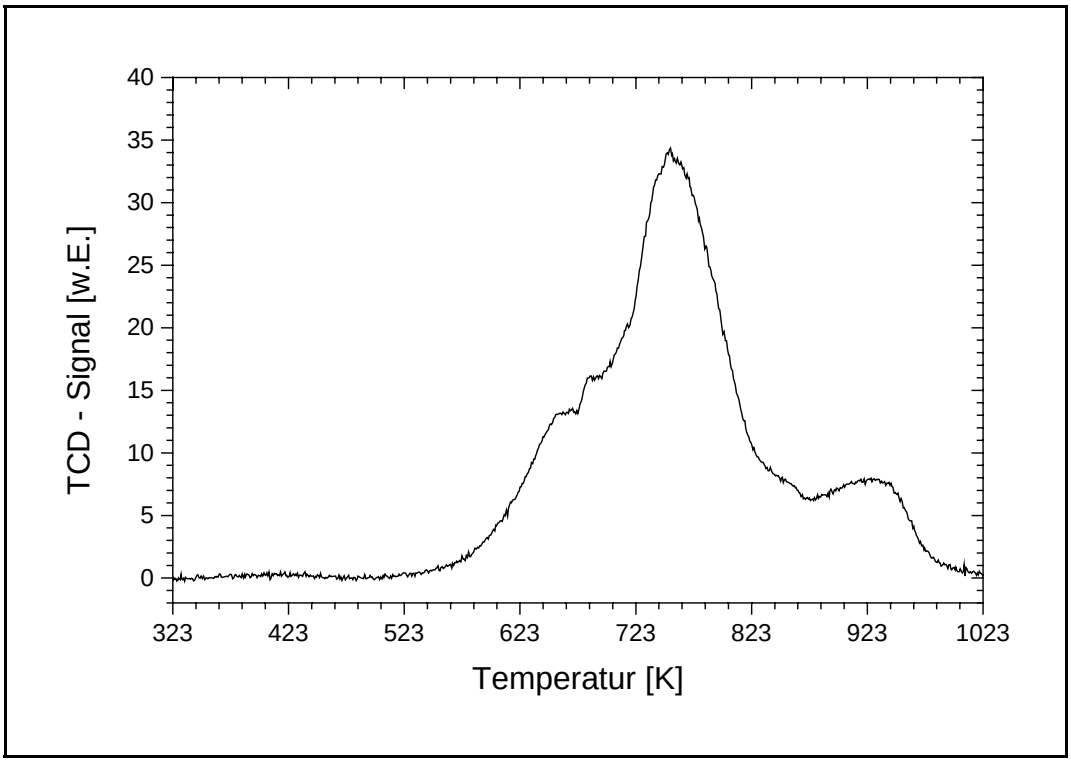


Abb. 5.35: *TPR-Messung am calcinierten Co/TiO_2-Trägerkatalysator*

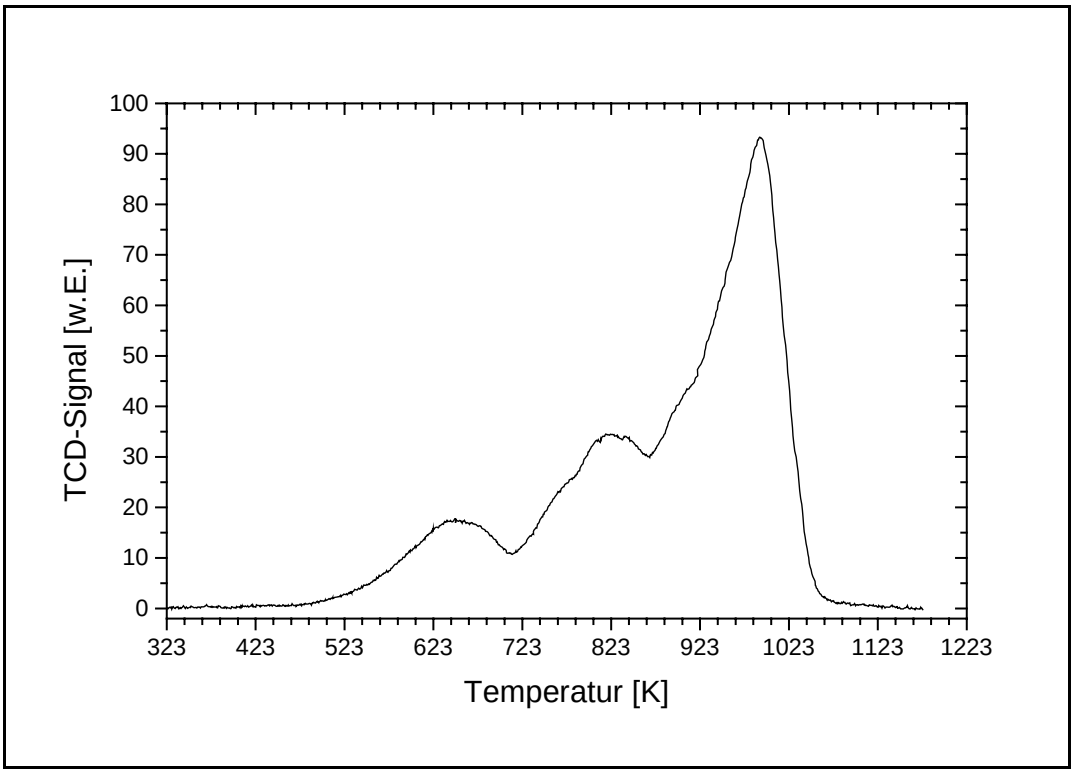


Abb. 5.36: *TPR-Messung am calcinierten Co/Mn/TiO_2-Trägerkatalysator*

Bei beiden Messungen werden jeweils Signale im Bereich von ca. 650, 760 und 830 K beobachtet. Die Meßkurve für Co/TiO_2 enthält ein weiteres Signal geringer Intensität bei ca. 930 K. Dieses TPR-Signal tritt bei der Messung an $Co/Mn/TiO_2$ ebenfalls auf, es weist jedoch eine höhere Reduktionstemperatur (990 K) und eine ungleich höhere Intensität auf. Die Messungen zeigen, daß der Reduktionsvorgang bei Katalysatoren auf TiO_2-Basis erst bei Temperaturen > 1000 K quantitativ abgeschlossen ist.

Vergleicht man die erhaltenen TPR-Profile mit der Referenzmessung an reinem Co_3O_4, so findet sich nur eine schlechte Übereinstimmung. Lediglich das Signal bei 650 K stimmt gut mit einem Reduktionsmaximum des Co_3O_4 überein. Wie bereits gezeigt wurde, wird reines Co_3O_4 in zwei Stufen ($Co_3O_4 \rightarrow CoO \rightarrow Co^0$) reduziert. Da bei den Katalysatoren auf TiO_2-Basis lediglich die zweite Reduktionsstufe registriert wird, liefern diese Experimente in Übereinstimmung mit den TEM-Untersuchungen einen weiteren Beweis für das Vorliegen von CoO in den calcinierten Proben. Die ermittelten H_2/Metall-Verhältnisse von 1.17 (Co/TiO_2) bzw. 1.22 ($Co/Mn/TiO_2$) deuten hingegen auf die Reduktion einer Mischung von CoO und Co_3O_4 hin. Der quantitative Vergleich der Meßdaten belegt außerdem, daß oxidische Manganspezies, die auf dem $Co/Mn/TiO_2$-Katalysator nach der Calcinierung vorliegen, unter den genannten Bedingungen nicht reduziert werden können.

Nach dem Experiment wurde wiederum eine TPO-Messung durchgeführt, um das Reaktionsverhalten der Katalysatoren gegenüber O_2 zu überprüfen (Co/TiO_2, Abb. 5.37). Bei diesem Experiment wurde ein bemerkenswerter Kurvenverlauf erhalten. Erwartungsgemäß führt das Aufheizen des Katalysators zunächst zu einer Sauerstoffaufnahme durch den vollständig reduzierten Katalysator. Es sind zwei kleine vorgelagerte Signale bei 415 und 495 K zu erkennen, das Hauptsignal wird bei 695 K registriert. Im weiteren Verlauf der Messung tritt hingegen ein *negatives* Signal bei 1050 K auf, welches (trotz der oxidierenden Bedingungen) auf eine O_2-Abgabe durch den Katalysator schließen läßt. Ein völlig analoger Kurvenverlauf ergibt sich an der $Co/Mn/TiO_2$-Probe. Auf eine Darstellung der Meßkurve wird daher verzichtet. Aus Abb. 5.37 erhält man für die Sauerstoffaufnahme des Katalysators unterhalb von 800 K einen Wert für das O_2/Metall-Verhältnis von 0.68, bei 1050 K werden von dieser Menge ca. 24 % (O_2/Metall-Verhältnis = - 0.16) wieder abgegeben. Diese Werte zeigen, daß sich bei dem geschilderten TPO-Experiment zunächst das gemischtvalente

Co_3O_4 = $Co^{II}Co^{III}{}_2O_4$ gebildet hat. Offensichtlich sind die gebildeten Co^{III}-Ionen jedoch thermisch nicht stabil und werden in einem weiteren Schritt wieder zu Co^{II}-Spezies reduziert (Sauerstoffabgabe).

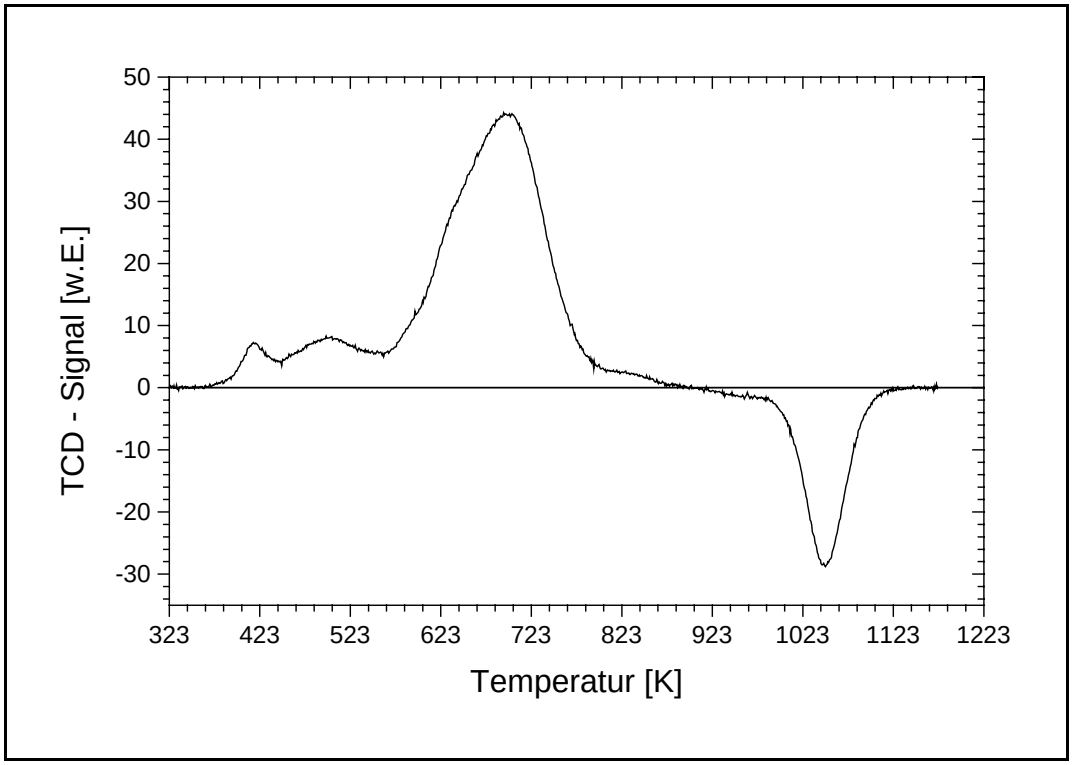


Abb. 5.37: *TPO-Experiment an einem vollständig reduzierten Co/TiO_2-Katalysator*

Um diese Hypothese zu bestätigen, wurden weitere TPO-Experimente bis zu unterschiedlichen Endtemperaturen durchgeführt und der Katalysator anschließend wiederum mit einer TPR-Messung untersucht. Bei den Experimenten wurde zunächst eine Oxidationstemperatur gewählt, bei der die anfängliche O_2-Aufnahme der Katalysatorproben vollständig abgeschlossen ist, der Temperaturbereich für die nachfolgende O_2-Abgabe aber noch nicht erreicht wird.

Das TPR-Profil, welches nach einer Oxidation bis zu einer Endtemperatur von 773 K erhalten wird, ist zunächst in Abb. 5.38 dargestellt. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, wird ein zweistufiger Kurvenverlauf gefunden, der charakteristisch für die Reduktion des entstandenen Co_3O_4 ist. Die gute Übereinstimmung der Peakmaxima (560, 630 K) mit den Daten für reines Co_3O_4 (545, 655 K) belegt diese Zuordnung.

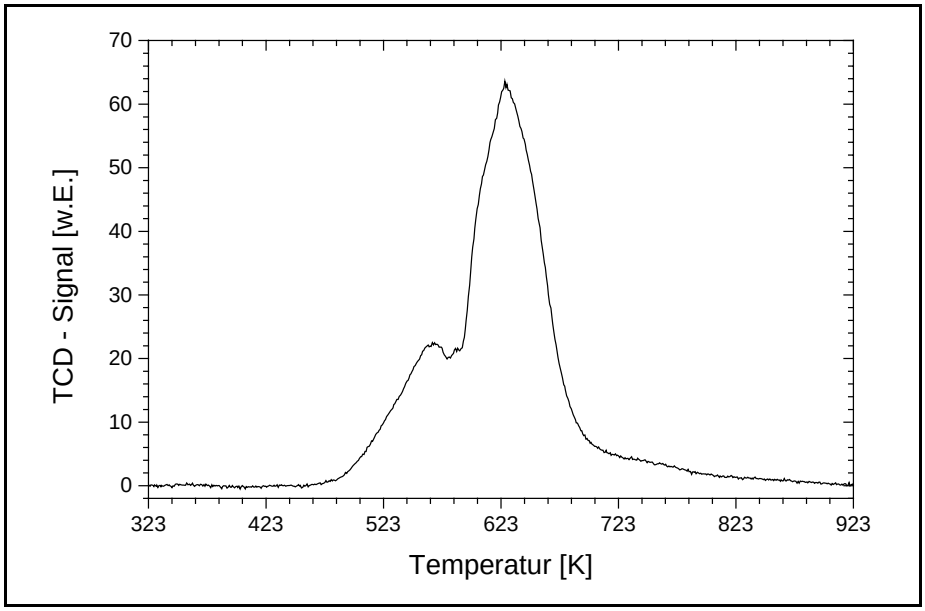


Abb. 5.38: *TPR-Messung an Co/TiO_2 nach einer vorgelagerten Oxidation bei 773K*

Wird das TPO-Experiment hingegen bis zu einer Endtemperatur von 1173 K fortgesetzt, so ergibt sich bei einer nachfolgenden TPR-Untersuchung ein völlig anderes Bild (Abb. 5.39).

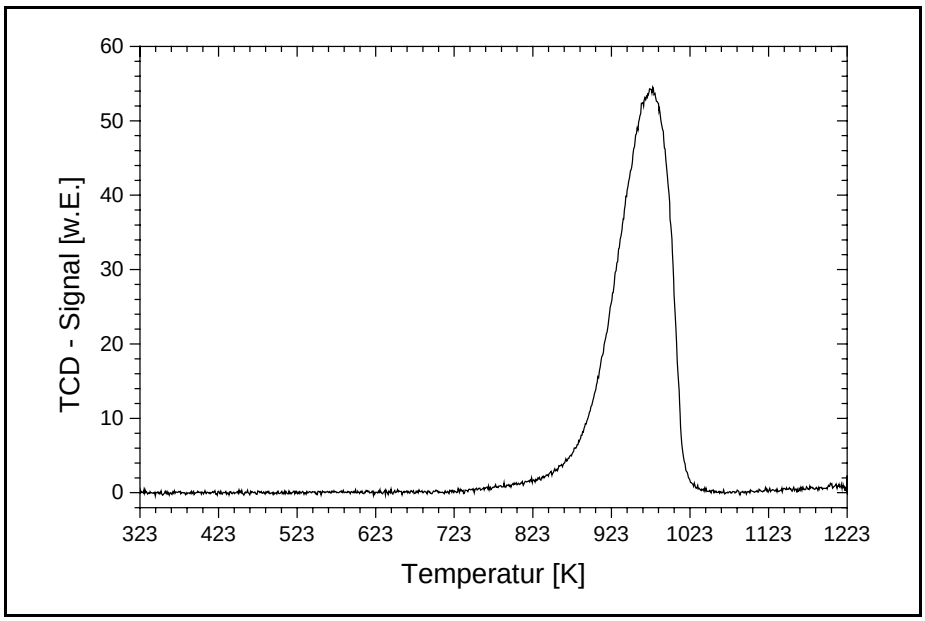


Abb. 5.39: *TPR-Messung an Co/TiO_2 nach einer vorgelagerten Oxidation bei 1173K*

Im Falle der Hochtemperaturoxidation läßt sich der Katalysator erst bei Temperaturen > 800 K reduzieren. Die Meßkurve weist nun ein einzelnes scharfes Signal bei 975 K auf. Das ermittelte H_2/Metall-Verhältnis von 1.03 deutet eindeutig auf die Reduktion einer Co^{II}-Spezies hin. Vergleicht man die Lage dieses Reduktionsmaximums mit den Temperaturen, die für den jeweils letzten Reduktionspeak in Abb. 5.35 (930 K, Co/TiO_2) und Abb. 5.36 (990 K, $Co/Mn/TiO_2$) ermittelt wurden, so wird eine weitgehende Übereinstimmung gefunden. Der Vergleich deutet darauf hin, daß diese Spezies also auch bei den calcinierten Katalysatoren vorliegt. Vergleicht man weiterhin die Intensitäten der jeweiligen TPR-Peaks, so stellt man fest, daß der calcinierte $Co/Mn/TiO_2$-Katalysator deutlich größere Mengen dieser Verbindung enthält. Die chemische Zuordnung dieser Spezies gelingt mit Hilfe der durchgeführten XRD-Messungen. Bei diesen Experimenten konnte gezeigt werden, daß lediglich der $Co/Mn/TiO_2$-Katalysator eine nennenswerte Menge der kristallinen Verbindung $CoTiO_3$ enthält, nicht aber der Co/TiO_2-Katalysator. Daher wird das TPR-Signal im Bereich von 950 ± 30 K der Reduktion von $CoTiO_3$ zu metallischem Cobalt zugeordnet. Folgende Bruttogleichungen bestimmen demnach den Oxidationsvorgang aus Abb. 5.37:

$$3\,Co^0 + 2\,O_2 \rightarrow Co_3O_4 \qquad O_2/\text{Metallverh.} = +0.67$$

$$Co_3O_4 + 3\,TiO_2 \rightarrow 3\,CoTiO_3 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \qquad O_2/\text{Metallverh.} = -0.17$$

Die Reaktionssequenz verläuft wahrscheinlich über die intermediäre Bildung von CoO aus Co_3O_4, welches an den calcinierten Proben ebenfalls nachgewiesen werden konnte. Die nachfolgende Bildung von $CoTiO_3$ ($= CoO \cdot TiO_2$) könnte dann in einem Schritt über eine stöchiometrische Reaktion zwischen CoO und TiO_2 stattfinden.

Experimentelle Ergebnisse an Co/Al_2O_3

Ein ebenfalls sehr komplexes Verhalten wird bei einem TPR-Experiment an einer calcinierten Co/Al_2O_3-Probe beobachtet (Abb. 5.40). Der Reduktionsvorgang verläuft über mindestens vier getrennte Stufen (A - D).

Es ergeben sich Reduktionsmaxima bei 720 K (Spezies A) , ~820 K (Spezies B), 930 K (Spezies C) und 1060 K (Spezies D).

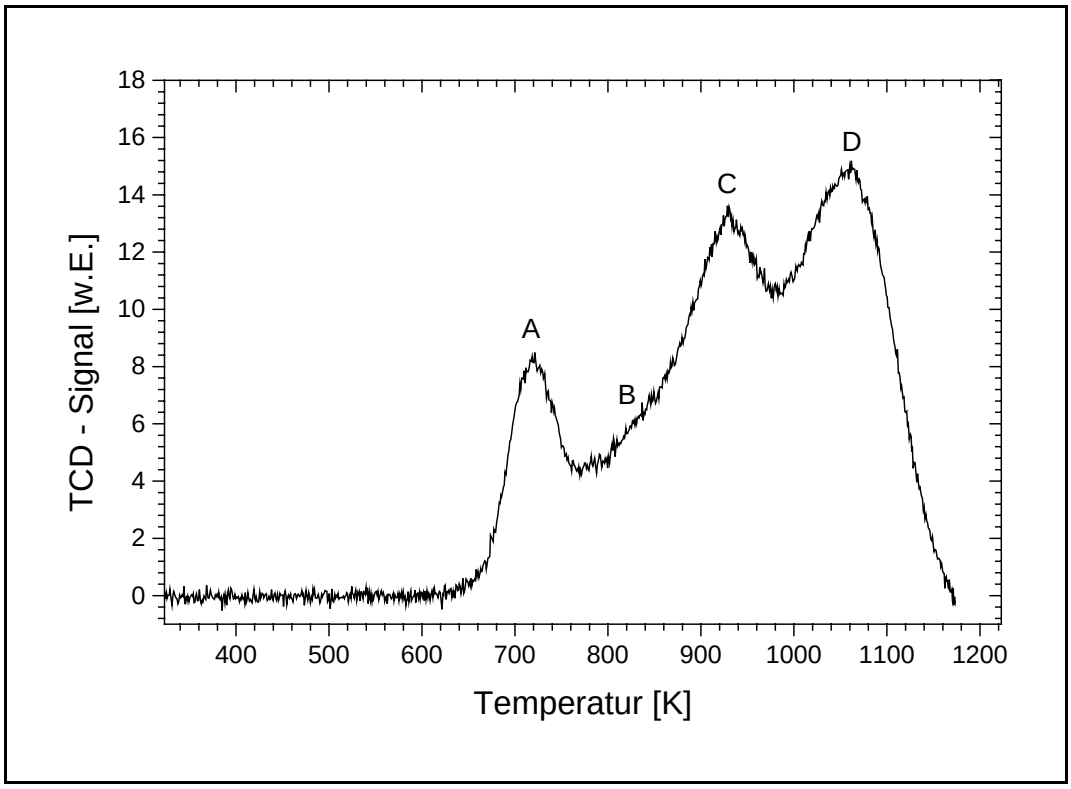


Abb. 5.40: *TPR-Messung am calcinierten Co/Al_2O_3-Trägerkatalysator*

Von diesen TPR-Signalen läßt sich zunächst nur das erste (Peak A) eindeutig einer bereits identifizierten Verbindung zuordnen. Ein Vergleich mit der Diskussion zum Reduktionsverhalten der Katalysatoren auf TiO_2-Basis zeigt, daß das Signal auf die Reduktion von CoO zurückzuführen ist. Der prozentuale Anteil des CoO-Peaks an der Gesamtfläche unter der Meßkurve beträgt jedoch nur etwa 20 %.

Zur Identifizierung der weiteren Spezies wurde wiederum ein TPO-Experiment durchgeführt (Abb. 5.41). Bereits bei 323 K wird bei diesem Experiment eine signifikante O_2-Aufnahme beobachtet, der Katalysator ist im reduzierten Zustand demnach deutlicher reaktiver gegenüber O_2 als Proben auf SiO_2- oder TiO_2-Basis. Das Verhalten ist wahrscheinlich auf den hohen Dispersionsgrad des metallischen Cobalts zurückzuführen.

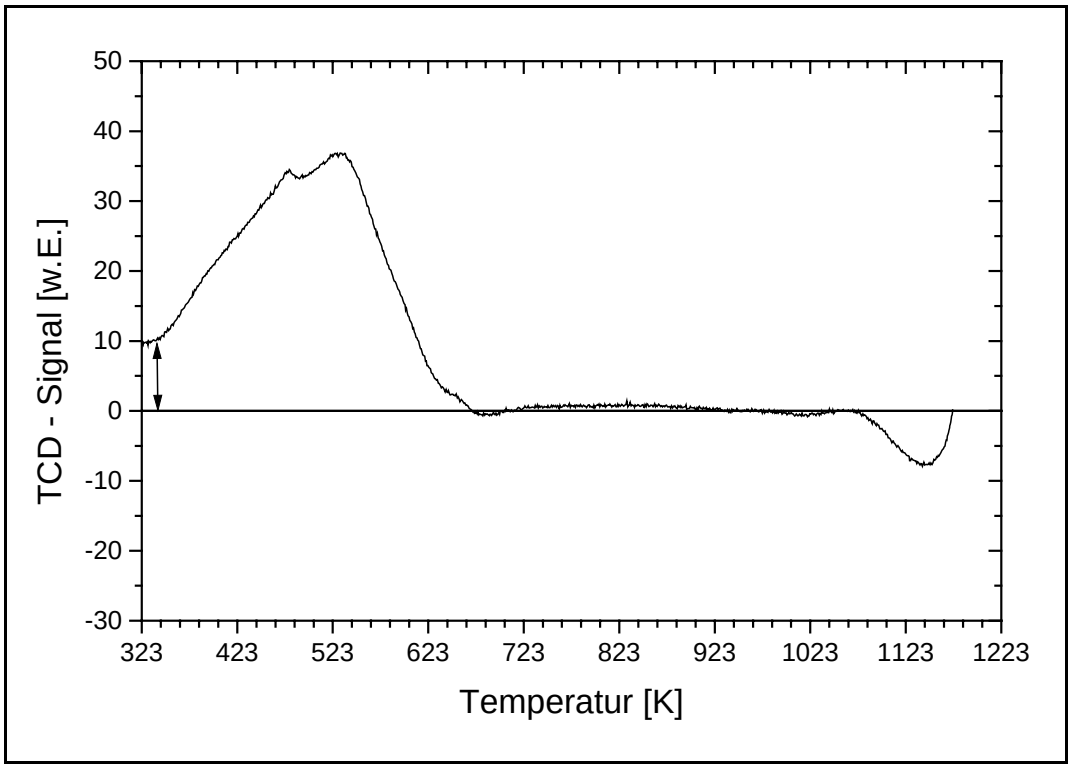


Abb. 5.41: *TPO-Messung am vollständig reduzierten Co/Al_2O_3-Trägerkatalysator*

Die Oxidation des Katalysators ist bei ca. 650 K abgeschlossen, die maximale O_2-Aufnahme wird bei 530 K registriert. Im weiteren Verlauf der Messung ergibt sich bis zu einer Temperatur von ca. 950 K keine Veränderung im Kurvenverlauf. Wird diese Temperatur jedoch überschritten, so kommt es ähnlich wie den Proben auf TiO_2-Basis zu einer O_2-Abgabe (Maximum bei 1150 K) durch den Katalysator. Der Effekt ist allerdings nur relativ schwach ausgeprägt und wiederum auf die Reduktion von Co^{III}-Spezies zu Co^{II} zurückzuführen.

Zum Beweis dieser Aussage wurden erneut TPO-Experimente bis zu unterschiedlichen Endtemperaturen durchgeführt und der Katalysator anschließend wieder einer TPR-Messung unterzogen. Bei einem ersten Experiment wurde der Oxidationsvorgang zunächst bei 773 K abgebrochen. Das im Anschluß erhaltene TPR-Profil ist in Abb. 5.42 dargestellt. In Analogie zu den Messungen an Co/TiO_2 deutet der Kurvenverlauf auf die Reduktion von Co_3O_4 hin. Dieses wird offensichtlich durch die Matrix des Trägermaterials stabilisiert, da im Vergleich zu den anderen Proben mit 575 K bzw. 740 K etwas höhere Reduktionstemperaturen gefunden werden.

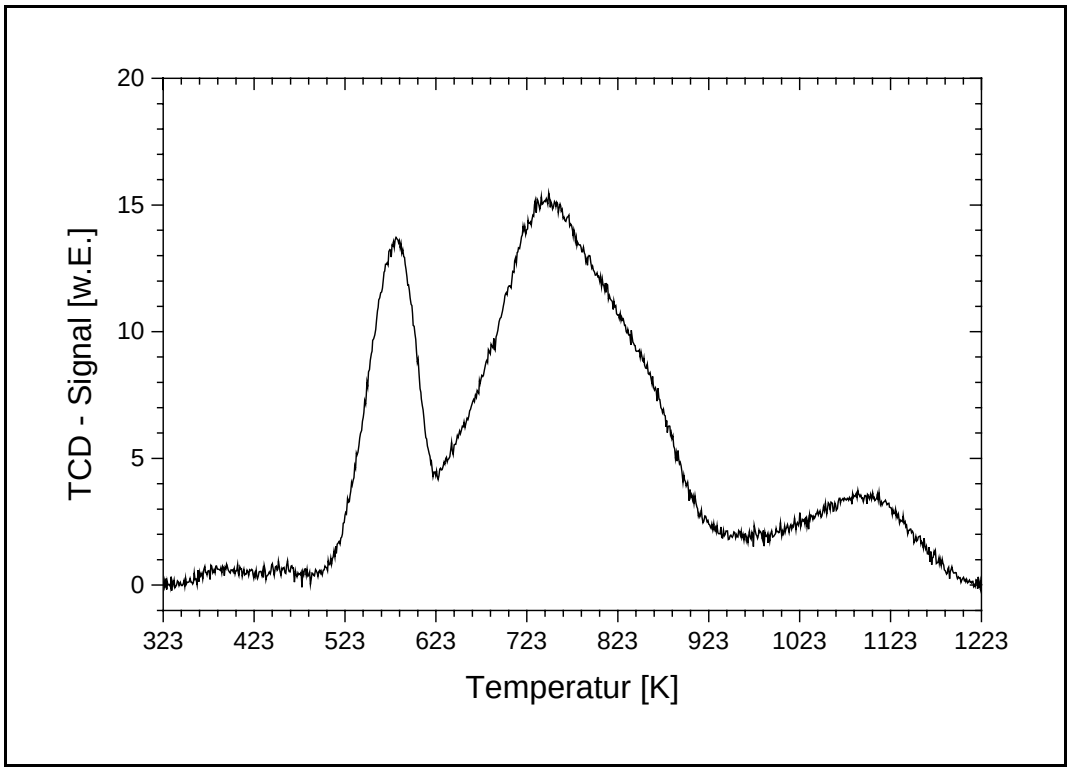


Abb. 5.42: *TPR-Messung an Co/Al_2O_3 nach einer vorgelagerten Oxidation bei 773 K*

Aus der Abbildung wird allerdings ebenfalls deutlich, daß nach dem Oxidationsvorgang bereits signifikante Anteile der Spezies C und D (Reduktionsmaxima bei 840 bzw. 1100 K) vorlagen.

Erwartungsgemäß ergibt eine TPR-Messung nach einer Oxidation bis zu einer Endtemperatur von 1173 K ein völlig anderes Bild. Nach dem TPO-Experiment hatte die Probe eine intensive Blaufärbung angenommen. Der Katalysator läßt sich jetzt erst bei Temperaturen > 950 K reduzieren (Abb. 5.43). Die Reduktion verläuft über einen zweistufigen Prozeß mit Peakmaxima bei 1160 bzw. 1260 K. Die vollständige Reduktion ist erst bei ca. 1330 K abgeschlossen. Es kann davon ausgegangen werden, daß das TPR-Profil aus Abb. 5.43 auf die zweistufige Reduktion des Spinells $Co^{II}Al_2O_4$ (Thenards Blau) zu metallischem Cobalt zurückzuführen ist. Der Vergleich mit der TPR-Messung an der calcinierten Probe (Abb. 5.40) deutet darauf hin, daß diese sehr unreaktive Phase auch bei der ursprünglichen Probe vorlag und somit der Spezies D zuzuordnen ist.

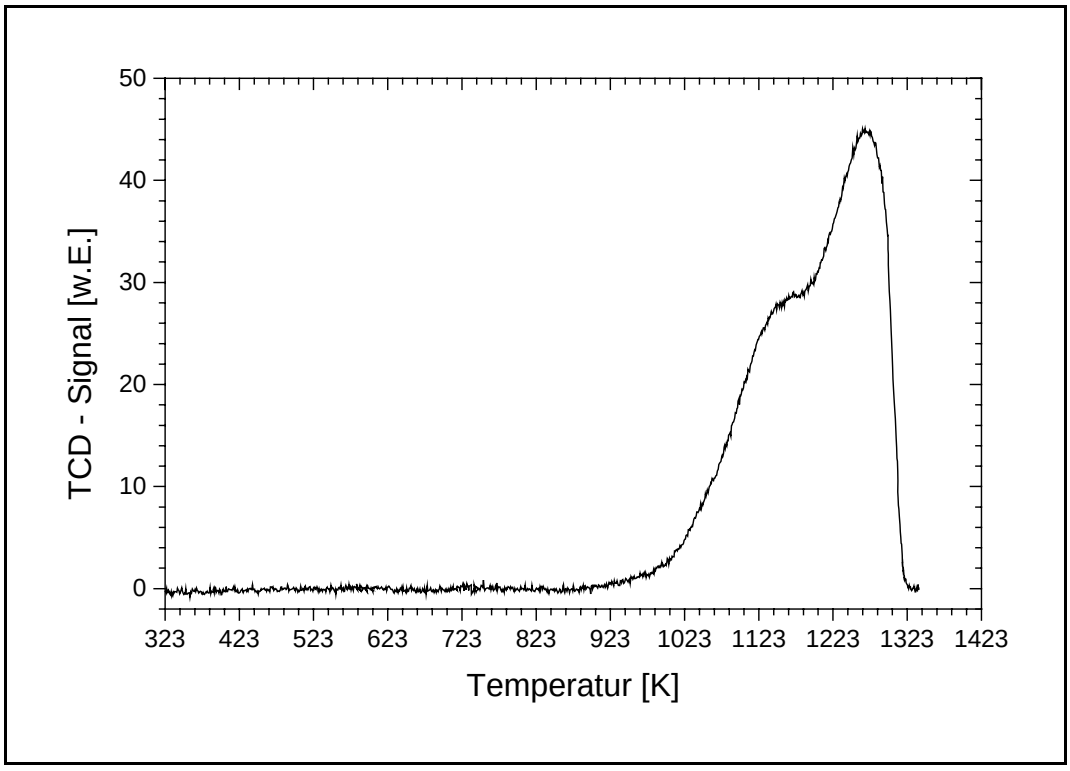


Abb. 5.43: *TPR-Messung an Co/Al_2O_3 nach einer vorgelagerten Oxidation bei 1173 K*

Durch die geschilderten Experimente konnten demnach die Verbindungen CoO (Spezies A) und $CoAl_2O_4$ (Spezies D) eindeutig identifiziert werden. Es handelt sich jeweils um Verbindungen, in der das Cobalt in zweiwertiger Form vorliegt. Betrachtet man allerdings den Gesamtwasserstoffverbrauch der calcinierten Probe (H_2/Metallverh. = 1.16), so wird ein zu hoher Verbrauch für eine reine Reduktion von zweiwertigen Cobaltionen registriert. Daher muß mindestens eine der weiteren Komponenten (Spezies B oder C) dreiwertige Cobaltionen enthalten. In jedem Fall handelt es bei diesen Spezies um hochdisperse oder amorphe Phasen, da diese weder mit TEM noch mit XRD identifiziert werden konnten. Auf diesen Umstand wird bei der zusammenfassenden Diskussion zur Katalysatorcharakterisierung im Abschnitt 5.3 noch näher eingegangen werden.

5.2.5 Chemisorptionsmessungen

5.2.5.1 Dynamische Experimente

Aus einer Vielzahl von früheren Arbeiten zur Hydrierung von CO_2 an den untersuchten Cobaltträgerkatalysatoren [6 - 15] ist bekannt, daß diese vor jedem katalytischen Experiment einer Aufarbeitungsprozedur unterzogen werden müssen. Diese umfaßt jeweils einen Oxidations- und einen Reduktionsschritt. Die Oxidation dient im wesentlichen dem „Abbrennen“ von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen zu CO und CO_2, die im Rahmen von Desaktivierungsvorgängen im Verlauf der katalytischen Reaktion auf der Oberfläche abgeschieden werden. Beim anschließenden Reduktionsvorgang werden die vorliegenden Cobaltoxide zu metallischem Cobalt reduziert, welches den eigentlichen Katalysator für die Hydrierung des CO_2 darstellt. Bei den Untersuchungen zur CO_2-Hydrierung wurden in früheren Arbeiten [6 - 9, 12] Reduktions- bzw. Oxidationstemperaturen im Bereich von 593 - 683 K verwendet. Um die Aufarbeitungsprozedur zu vereinheitlichen und die katalytische Aktivität unter definierten Präparationsbedingungen vergleichen zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit eine einheitliche Temperatur von 673 K für beide Präparationsschritte gewählt. Bei dieser Temperatur besteht noch keine Gefahr, daß die aktive Oberfläche der Katalysatoren durch Sinterungsvorgänge erniedrigt wird. Das Aufarbeitungsprogramm umfaßte jetzt folgende Schritte:

Präparationsschritt	Gasart	Bedingungen
1. Oxidation	0.1 vol.% O_2 in N_2	T = 673 K, t = 30 min $\dot{v}$ = 15ml_N/min
2. Reduktion	H_2	T = 673 K, t = 600 min $\dot{v}$ = 15 ml_N/min
3. Aufbewahrung bis zur katalyt. Messung	He	T = 300 K, t = variabel $\dot{v}$ = 15ml_N/min

Tab. 5.10: *Präparationsschritte bei der Aktivierung und Katalysatorregeneration*

Da aus den TPR-Messungen bereits bekannt war, daß die Proben unter diesen Aufarbeitungsbedingungen nicht quantitativ reduzierbar sind, wurden Experimente durchgeführt, um den reduzierbaren Anteil der jeweiligen Katalysatoren exakt zu bestimmen.

Dazu wurde eine bestimmte Menge (ca. 50 - 100 mg) der jeweiligen Probe zunächst isotherm bei 673 K im H_2-Strom ($\dot{v}$ = 25 ml_N/min, t = 120 min) reduziert und anschließend definierten O_2-Pulsen bei der gleichen Temperatur ausgesetzt. Die Messungen wurden wiederum am Gerät der Fa. Altamira (AMI-100) durchgeführt. Die Entnahme der O_2-Pulse erfolgt in Analogie zur Pulskalibrierung bei TPR/TPO-Experimenten aus einer Probenschleife, deren Volumen, Druck und Temperatur genau bekannt ist. Bei dieser Art von Experiment wird nur derjenige Anteil des Katalysators reoxidiert, der vor dem Experiment in metallischer Form vorlag. Das Ergebnis eines solchen Pulsexperimentes ist für den Co/SiO_2-Katalysator in Abb. 5.44 dargestellt.

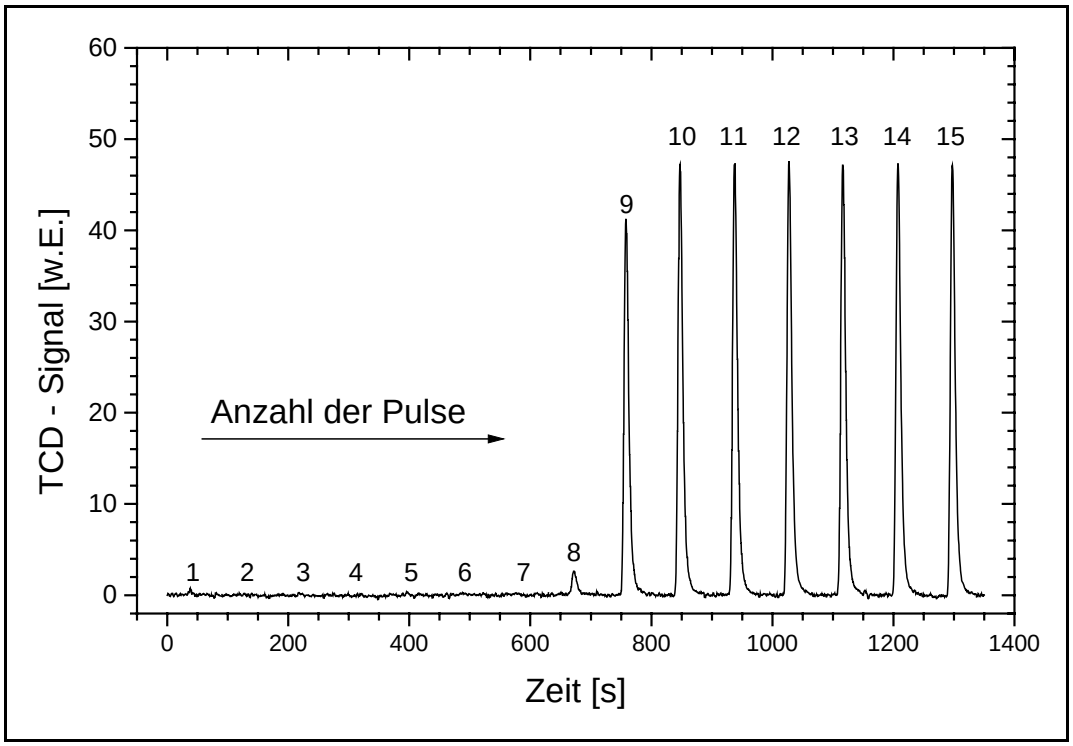


Abb. 5.44: *O_2-Pulschemisorption an Co/SiO_2 bei T = 673 K*

Man erkennt, daß die ersten sieben O_2-Pulse vollständig durch die Probe verbraucht werden. Nach neun Pulsen ist die Oxidation hingegen bereits abgeschlossen und die

Pulse durchlaufen die Probe bis zum Detektor in unveränderter Form. Aus der Fläche unter den Pulsen kann anschließend die spezifische O_2-Aufnahme des Katalysators berechnet und mit der Anzahl der eingewogenen Cobaltatome korreliert werden. Aus diesem Vergleich ergibt sich der Reduktionsgrad des Katalysators vor dem Pulsexperiment (Abb. 5.45):

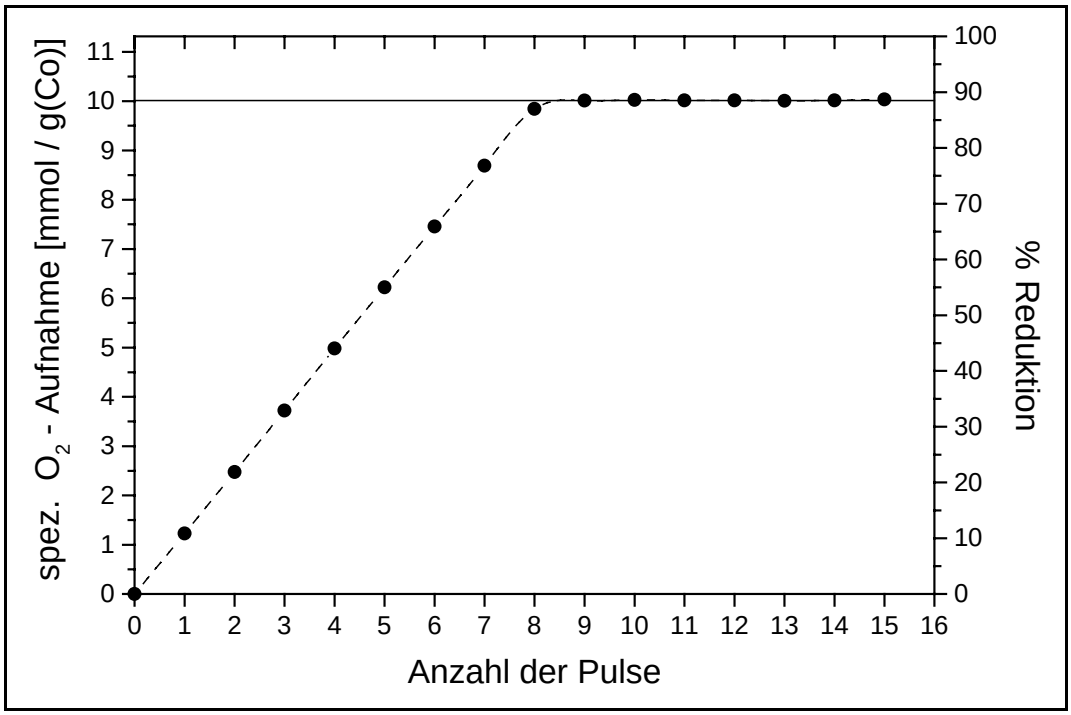


Abb. 5.45: *Spezifische O_2-Aufnahme und Reduktionsgrad des Co/SiO_2-Katalysators als Funktion der Anzahl der Oxidationspulse*

Aus dem Kurvenverlauf der O_2-Aufnahme kann gefolgert werden, daß keine signifikante Diffusionshemmung für die bulk-Oxidation des metallischen Cobalts bei 673 K vorliegt, da ein absolut linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der Pulse (O_2-Angebot) und der aufgenommenen O_2-Menge besteht.

Zur Vervollständigung der Ergebnisse wurden analoge Experimente mit den Trägerkatalysatoren auf Al_2O_3- und TiO_2-Basis durchgeführt. Erwartungsgemäß fällt die spezifische O_2-Aufnahme (und damit der vorangegangene Reduktionsgrad) bei diesen Katalysatoren bei 673 K geringer aus. Während der Co/TiO_2-Katalysator bei dieser Temperatur noch einen Reduktionsgrad von ca. 80 % aufweist, können bei Co/Al_2O_3 lediglich 18 ± 2 % der gesamten Co-Atome reduziert werden. Zur

Reproduktion der Ergebnisse wurden an jeder Probe jeweils drei Messungen durchgeführt, die nachfolgende Tabelle faßt die erhaltenen Ergebnisse zusammen:

	Co/SiO_2	Co/TiO_2	Co/Al_2O_3
1. Messung	89	76	18
2. Messung	89	79	16
3. Messung	87	79	20

Tab. 5.11: *Reduktionsgrad [%] nach sukzessiven Pulsoxidationen bei 673 K*

Aus dem Vergleich mit den Ergebnissen der TPR-Experimente des vorangegangenen Abschnitts wird deutlich, daß bei der Regeneration der Katalysatoren im Wasserstoffstrom bei Temperaturen ≤ 673 K lediglich die Cobaltoxide Co_3O_4 und CoO, nicht aber die binären Verbindungen $CoTiO_3$ oder $CoAl_2O_4$ reduziert werden können. Dieser Effekt muß bei der Berechnung des Dispersionsgrades des metallischen Cobalts unbedingt berücksichtigt werden.

5.2.5.2 Statische Experimente

Ergebnisse aus BET-Untersuchungen

Wie bereits im Verlauf dieser Arbeit ausführlich dargelegt wurde, dienen statische Adsorptionsuntersuchungen mit der BET-Methode der Bestimmung der Gesamtoberfläche eines porösen Katalysatormaterials. Ein Teil der Messungen an Co-Trägerkatalysatoren wurde bereits in früheren Arbeiten durchgeführt [6 - 9]. Die vorhandenen Ergebnisse wurden in der vorliegenden Arbeit reproduziert und vervollständigt. Um die unterschiedlichen Katalysatorproben direkt miteinander vergleichen zu können, wurden die BET-Messungen nach einem einheitlichen Verfahren ausgewertet. Eine vergleichende Übersicht über die erhaltenen BET-Isothermen (in linearisierter Form) enthält die nachfolgende Abbildung:

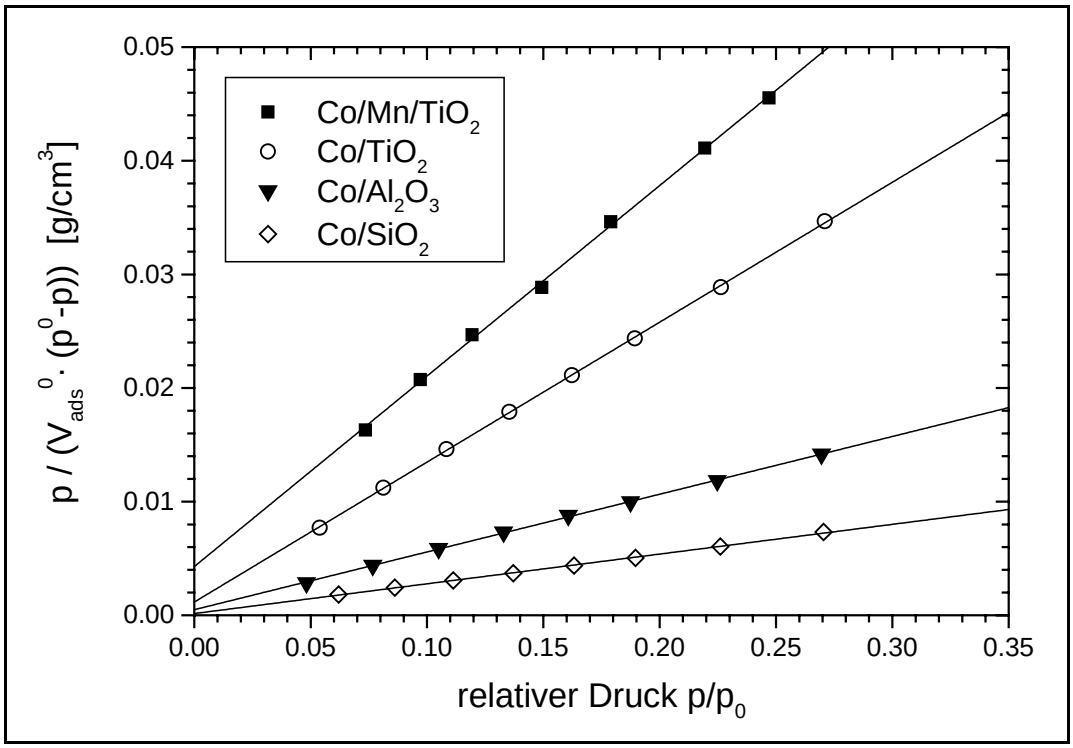


Abb. 5.46: *Vergleichende Übersicht über die linearisierten BET-Isothermen der untersuchten Trägerkatalysatoren*

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geraden lassen sich folgende Werte für die jeweiligen BET-Oberflächen berechnen:

Katalysator	Dichte des Trägermaterials [g/cm^3]	spez. Oberfläche lt. Herstellerangaben [m^2/g]	BET-Oberfläche [m^2/g]
$Co/Mn/TiO_2$	3.7	25	25.4 ± 0.3
Co/TiO_2	3.7	25	35.2 ± 0.2
Co/Al_2O_3	2.9	100	85.3 ± 0.8
Co/SiO_2	2.2	200	166.2 ± 2.3

Tab. 5.12: *Experimentell ermittelte BET-Oberflächen der Trägerkatalysatoren im Vergleich zur spezifischen Oberfläche des Trägermaterials laut Herstellerangaben* [65]

Wie der Vergleich der ermittelten BET-Oberflächen mit den Herstellerangaben für die reinen Trägermaterialien zeigt, werden für die untersuchten Katalysatorproben nach dem Calcinierungsvorgang deutliche Abweichungen erhalten.

Ergebnisse aus selektiven Chemisorptionsmessungen

Die im nachfolgenden dargestellten statischen Chemisorptionsexperimente dienten der exakten Ermittlung der spezifischen Metalloberfläche der untersuchten Katalysatoren und somit der Bestimmung der Anzahl der katalytisch aktiven Co-Zentren. Die Vorgehensweise bei dieser Art von Experimenten wurde bereits im Kapitel 2.5 ausführlich diskutiert, die Auswertung der Meßergebnisse ist im Kap. 3.2.2 erläutert. Als Adsorbate wurden im vorliegenden Fall CO und H_2 verwendet.
Da die jeweiligen Proben im calcinierten Zustand in die Apparatur eingebaut wurden, war es zunächst wiederum notwendig, sie im Wasserstoffstrom zu reduzieren. In Übereinstimmung mit der Vorgehensweise des vorangegangenen Kapitels wurde eine Reduktionstemperatur von 673 K gewählt, da der prozentuale Reduktionsgrad aus den bereits vorliegenden Ergebnissen genau bekannt ist. Das Meßprogramm umfaßte folgende Schritte:

Schritt Nr.	Vorgang	Gasart	Temperatur [K]	Dauer [min]
1	Evakuierung	-	373	30
2	Evakuierung	-	673	5
3	Reduktion	H_2	673	120
4	Evakuierung	-	673	30
5	Evakuierung	-	T_{ads} = var.	30
6	Adsorptions-messung	H_2 oder CO	T_{ads} = var.	var.

Tab. 5.13: *Meßprogramm bei statischen Adsorptionsexperimenten*

Bei einem ersten Experiment wurde das bei 323 K adsorbierte H_2-volumen V_{ads}^0 des reduzierten Co/SiO_2-Katalysators als Funktion des H_2-Gleichgewichtsdruckes *p* gemessen (Abb. 5.47). Aus der Differenz der 1. Isotherme (Chemisorption + Physisorption) zur 2. Isotherme (reine Physisorption) erhält man den chemisorbierten H_2-Anteil auf den metallischen Cobaltzentren (vgl. Kap. 3.2.2).

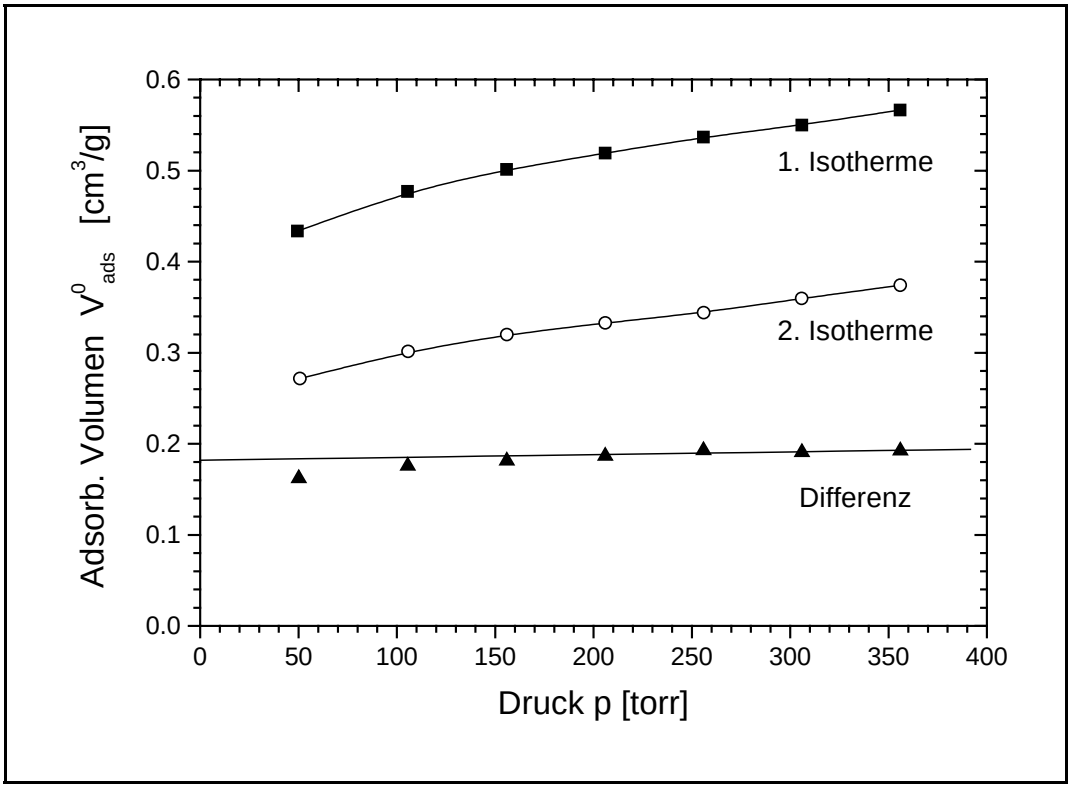


Abb. 5.47: *Statische Chemisorptionsmessung an Co/SiO_2, T = 323 K, Adsorbat: H_2*

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, besteht die Gesamtaufnahme an Wasserstoff zu ca. 60 % aus physisorbierten Anteilen. Es kann daher geschlossen werden, daß es sich bei der H_2-Adsorption auf Co/SiO_2 (im gewählten Temperaturbereich) um einen weitgehend reversiblen Vorgang handelt. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurden weitere Experimente im Temperaturbereich von 308 - 423 K durchgeführt. Bei der Auswertung dieser Messungen wurde ein ausgeprägtes Maximum der H_2-Aufnahme bei einer Adsorptionstemperatur von 323 K beobachtet (Abb. 5.48).

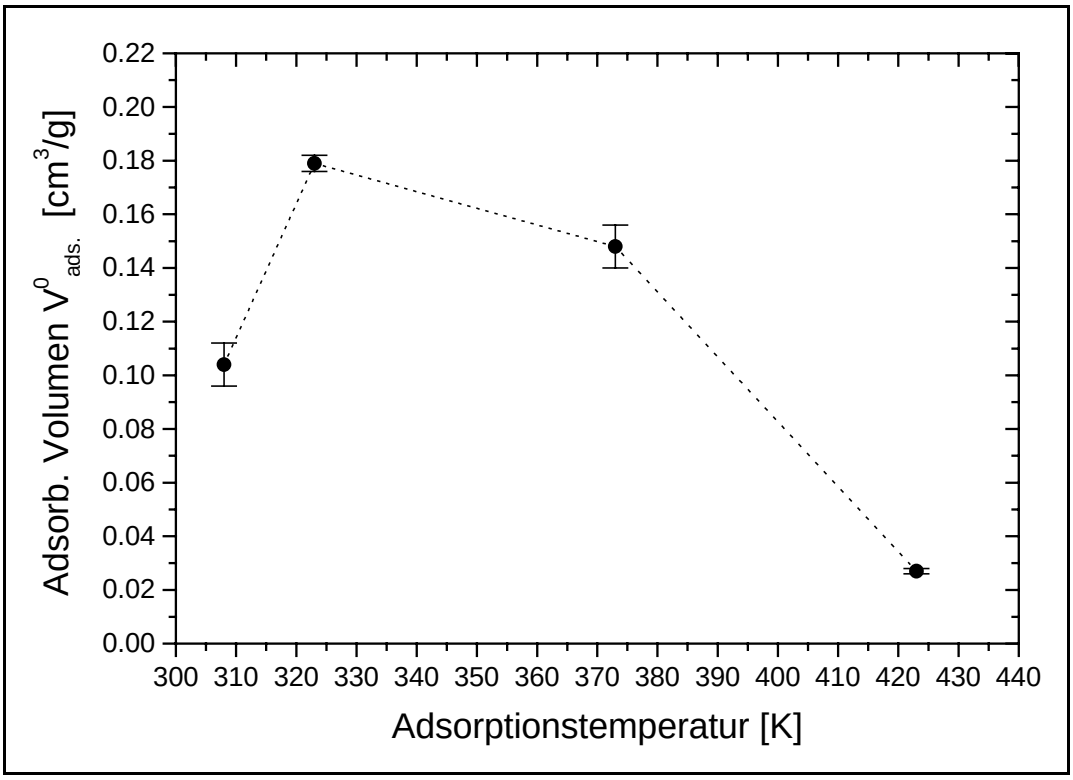


Abb. 5.48: *Spezifisches adsorbiertes H_2-Volumen der Co/SiO_2-Probe als Funktion der Adsorptionstemperatur*

Aus dem Temperaturverlauf der H_2-Adsorption können folgende Rückschlüsse gezogen werden: Zum einen handelt es bei der H_2-Adsorption auf Co-Trägerkatalysatoren um einen reversiblen, aktivierten Prozeß, da bei Temperaturen < 323 K während der Versuchsdauer signifikant geringere H_2-Mengen adsorbiert werden können. Weiterhin muß bei statischen Chemisorptionsmessungen die Temperatur der maximalen H_2-Aufnahme ermittelt werden, da nur bei dieser aus dem adsorbierten H_2-Volumen sinnvolle Rückschlüsse auf den Dispersionsgrad der untersuchten Probe gezogen werden können.

Da Messungen bei Adsorptionstemperaturen ≥ 323 K keine reproduzierbaren Ergebnisse lieferten, wurden alle CO-Adsorptionsexperimente bei einer Adsorptionstemperatur von 308 K durchgeführt. Die im Falle des Co/SiO_2-Katalysators erhaltenen Isothermen sind in Abb. 5.49 dargestellt. Der physisorbierte Anteil beträgt in diesem Fall lediglich 29 % der Gesamtmenge. Aus dem Vergleich der

Achsenabschnitte der Differenzisothermen von Abb. 5.47 mit Abb. 5.49 wird ersichtlich, daß für die spez. CO-Aufnahme ein um 34 % höherer Wert im Vergleich zur H_2-Aufnahme gefunden wird.

In diesem Zusammenhang muß jedoch die Adsorptionsstöchiometrie der jeweiligen Adsorbate berücksichtigt werden. Seit langem ist bekannt, daß H_2 auf vielen Übergangsmetallen (z.B. Co) dissoziativ adsorbiert wird [66, 67] (2/1-Stöchiometrie), während das CO bei Temperaturen < 350 K in molekularer Form gebunden wird (1/1-Stöchiometrie) [68]. Unter Berücksichtigung dieser Stöchiometrien beträgt das adsorbierte CO-Volumen demnach nur 67 % des H_2-Anteils. Als Erklärung für dieses Verhalten wird in der Literatur vermutet, daß aus sterischen Gründen auf Ni- oder Co-Trägerkatalysatoren neben linear gebundenem CO auch verbrückt adsorbierte CO-Spezies vorliegen, bei denen ein CO-Molekül an zwei oder mehr Metallzentren gleichzeitig gekoppelt ist [69 - 71]. Es kann daher im vorliegenden Fall davon ausgegangen werden, daß die Adsorptionsstöchiometrie des CO an Co-Trägerkatalysatoren nicht exakt definiert ist; der im Vergleich zur H_2-Messung zu niedrige Wert für $V^0_{ads.}$ zeigt die sterisch behinderte CO-Adsorption an.

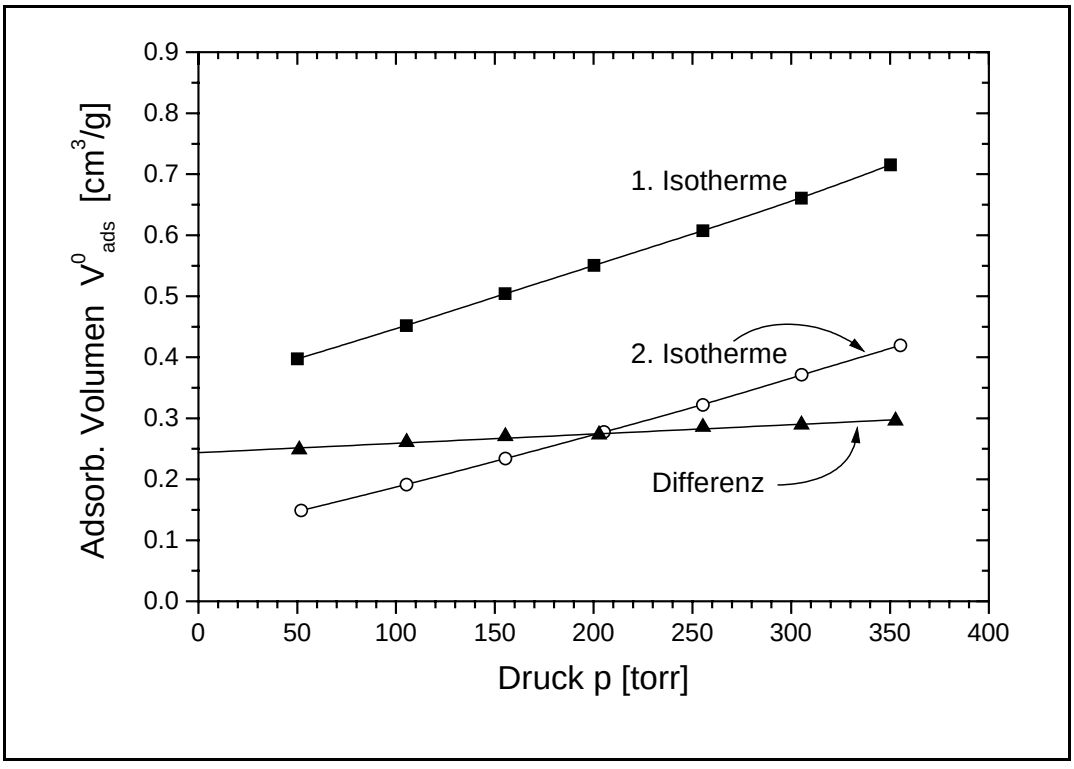


Abb. 5.49: *Statische Chemisorptionsmessung an Co/SiO_2, T = 308 K, Adsorbat: CO*

Bei der selektiven H_2-Chemisorption auf Co/TiO_2 wird ein bemerkenswertes Resultat erhalten. Der Co/TiO_2-Katalysator zeigt im Temperaturbereich von 308 – 423 K nach der Reduktion bei 673 K keine signifikante H_2-Chemisorption (Abb. 5.50).

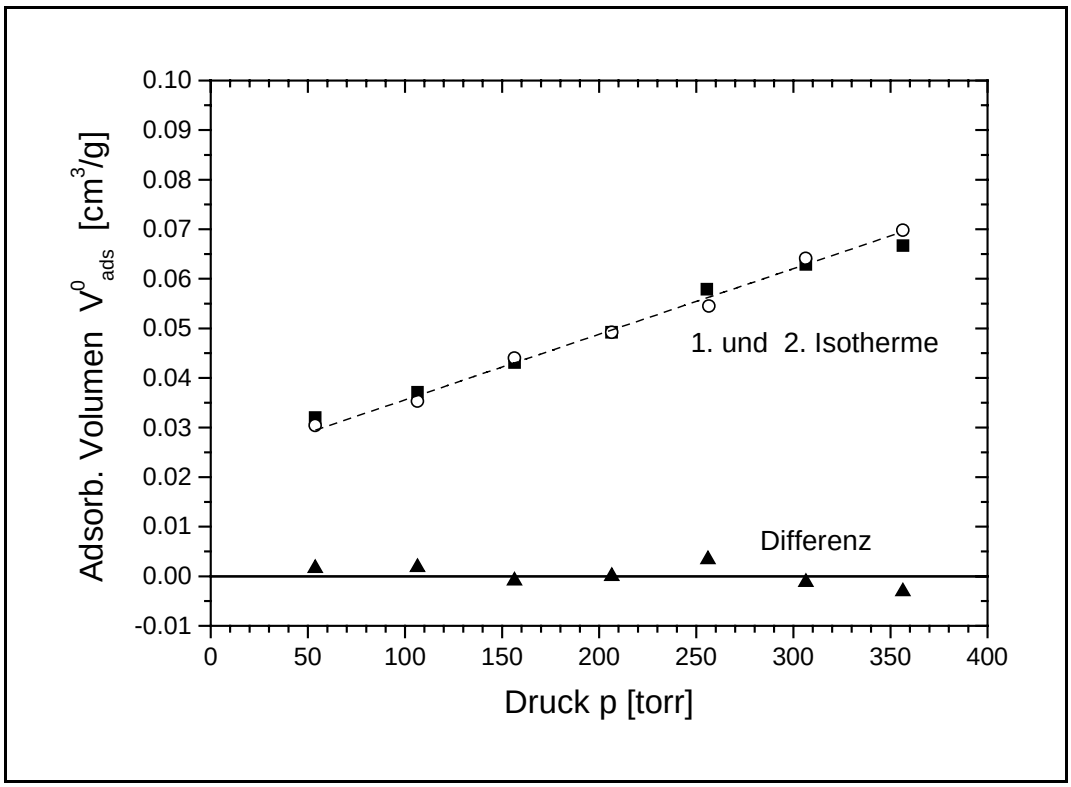


Abb. 5.50: *Statische Chemisorptionsmessung an Co/TiO_2, T = 323 K, Adsorbat: H_2*

Dieser Effekt wurde zuerst von Tauster et al. an Platinmetallträgerkatalysatoren auf TiO_2-Basis [72, 73] gefunden und später von Bartholomew et al. an Ni/TiO_2- und Co/TiO_2-Katalysatoren [69 - 71] bestätigt. Es wird allgemein angenommen, daß die verminderte oder fehlende H_2-Sorptionsfähigkeit auf die starke Wechselwirkung der katalytisch aktiven Metallkomponente mit dem Support TiO_2 (**S**trong **M**etal **S**upport **I**nteraction, SMSI) zurückgeführt werden kann. Die Beschreibung des SMSI-Effektes würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen, es sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [74, 75].

Im Gegensatz zur vollständig unterdrückten H_2-Chemisorption, kann eine (wenn auch geringe) Aufnahme von CO bei 308 K beobachtet werden (Abb. 5.51). Der reversibel gebundene Anteil beträgt jedoch 80 – 90 % des Gesamtmenge, so daß die gesamte CO-Aufnahme nur ca. 35 % der Menge ausmacht, die an Co/SiO_2 gebunden werden kann.

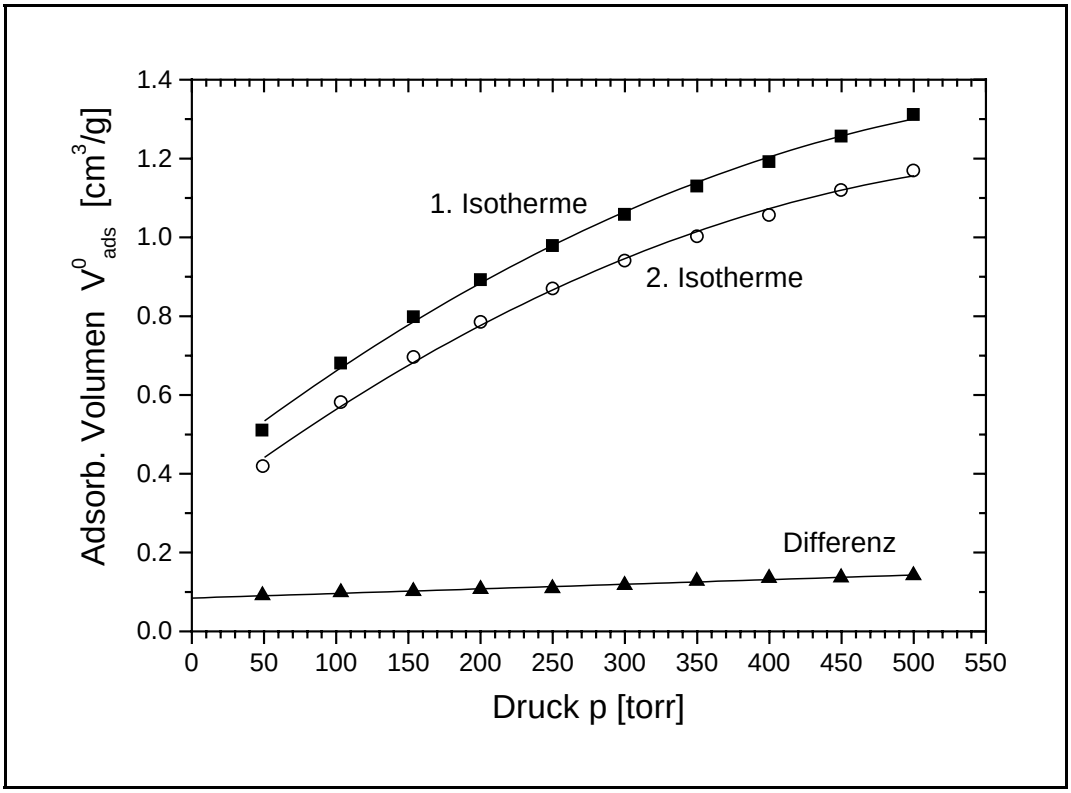


Abb. 5.51: *Statische Chemisorptionsmessung an Co/TiO_2, T = 308 K, Adsorbat: CO*

Die maximale H_2-Aufnahme des Co/Al_2O_3-Katalysators wird bei einer Adsorptionstemperatur von 373 K registriert. Auf diese Temperatur bezieht sich Abb. 5.52. Der physisorbierte Anteil liegt mit ca. 60 % in der Größenordnung des Wertes, welcher am Co/SiO_2-Katalysators gefundenen wird. Die Gesamtaufnahme an H_2 beträgt 46 % der der Co/SiO_2-Probe. In Analogie zu den Ergebnissen an Co/SiO_2 ergibt eine CO-Adsorptionsmessung (Abb. 5.53) für Co/Al_2O_3 bei 308 K wiederum einen um ca. 30 % geringeren Wert für $V^0_{ads.}$ (verbrückte CO-Adsorption).

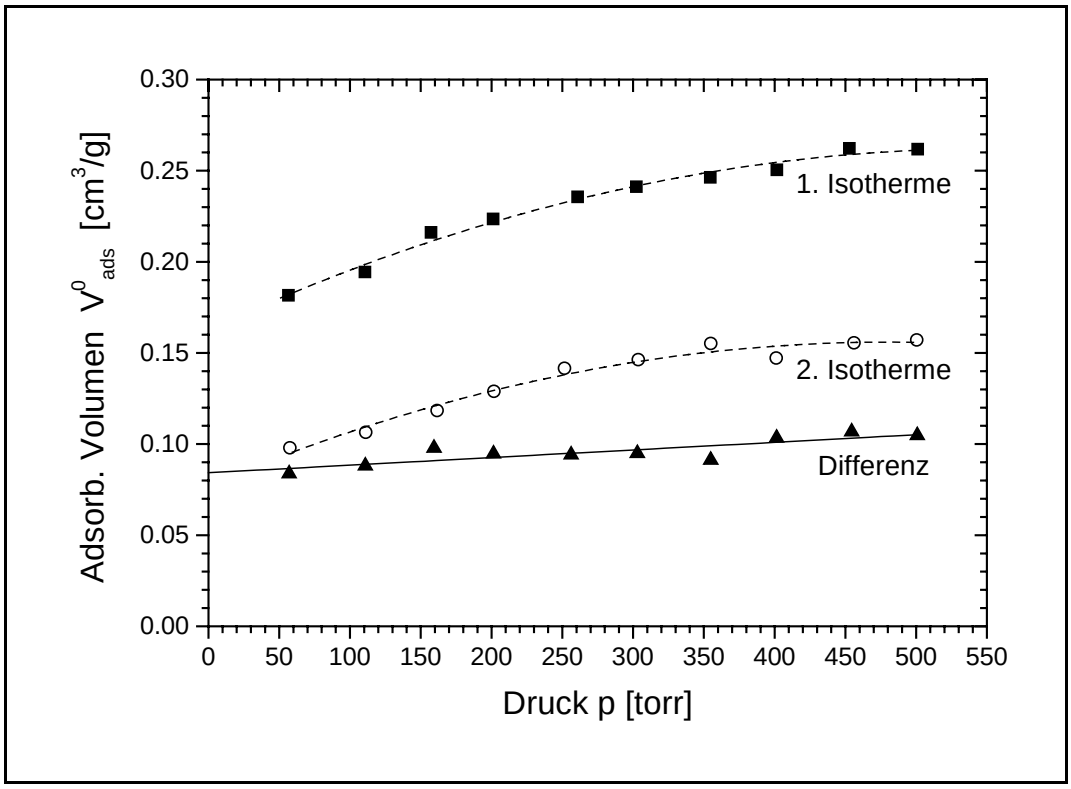


Abb. 5.52: *Statische Chemisorptionsmessung an Co/Al_2O_3, T = 373 K, Adsorbat: H_2*

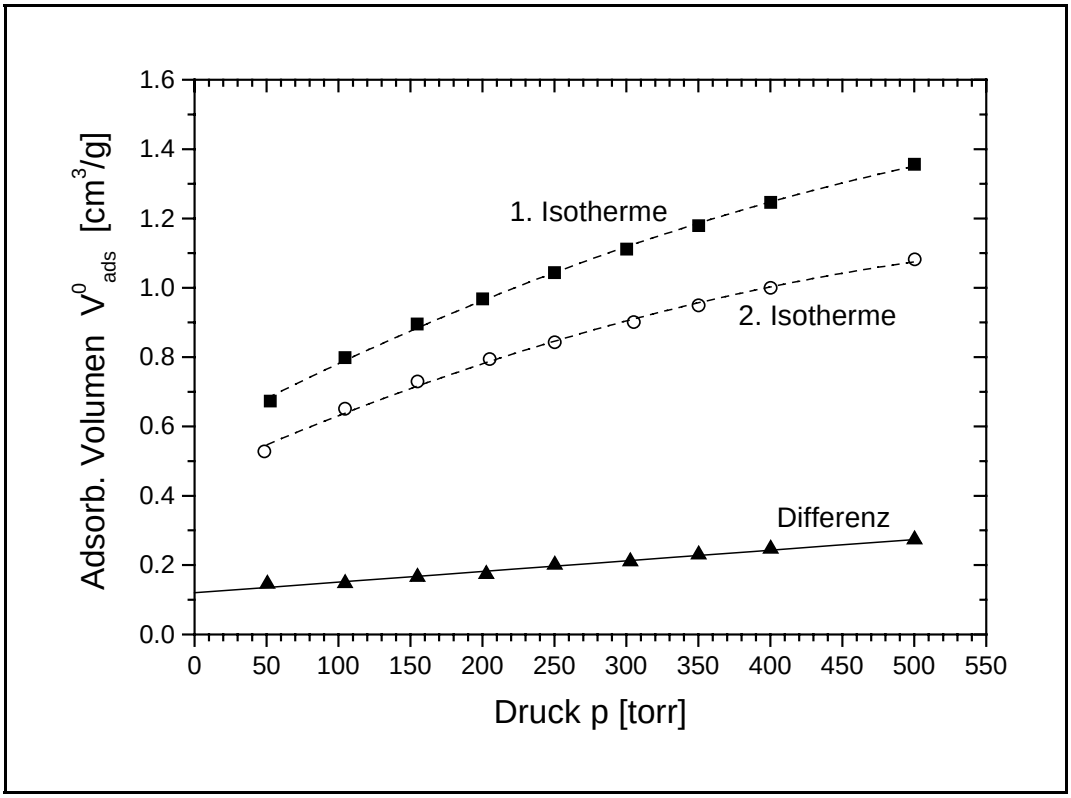


Abb. 5.53: *Statische Chemisorptionsmessung an Co/Al_2O_3, T = 308 K, Adsorbat: CO*

Auf Untersuchungen am $Co/Mn/TiO_2$-Katalysator wurde verzichtet, da dieser nicht zu katalytischen Experimenten herangezogen wurde und somit der Dispersionsgrad dieser Probe nicht von weiterem Interesse war.

Abschließend sollen die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt werden. Die nachfolgende Tabelle enthält die aus $V^0_{ads.}$ berechneten Werte für die spez. Anzahl der metallischen Cobaltzentren ($N_{S,Co}$), die spezifische metall. Cobaltoberfläche der Proben (S_{Co}), den zugehörigen Dispersionsgrad D [%], sowie den Kristallitdurchmesser d_{Co} der als kugelförmig angenommenen Co-Kristallite. Aufgrund der geschilderten Problematik bei der Bestimmung der genauen CO-Adsorptionsstöchiometrie wurden dabei nur Werte tabelliert, die aus H_2-Messungen errechnet wurden.

Probe	Temp. [K]	$V^0_{ads.}$ [cm^3/g]	$N_{S,Co}$ [g^{-1}]	S_{Co} [m^2/g]	d_{Co} [a)] [nm]	%D [a)]
Co/SiO_2	323	0.182	$2.1 \cdot 10^{20}$	13.8	44	2.3
Co/Al_2O_3	373	0.084	$9.0 \cdot 10^{19}$	5.9	21	4.9
Co/TiO_2	308 - 423	-	-	-	-	-

[a)] Unter Berücksichtigung des Reduktionsgrades der Proben (vgl. Kap. 5.2.5.1).

Tab. 5.14: *Vergleichende Übersicht über die ermittelten Chemisorptionsdaten, s. Text.*

Bei dem Vergleich des Dispersionsgrades von Co/Al_2O_3 und Co/SiO_2 ist zu beachten, daß zur Kristallitgrößenbestimmung des Cobalts nur der reduzierbare Anteil der Proben (vgl. Kap. 5.2.5.1) herangezogen wurde. Da dieser bei Co/Al_2O_3 viel geringer ist, weist die Probe trotz der geringeren spez. Metalloberfläche (welche auf die Gesamtmasse des Katalysators bezogen ist) einen höheren Dispersionsgrad der *reduzierbaren* Cobaltzentren auf. Die ermittelten Kristallitdurchmesser stehen in hervorragender Übereinstimmung mit der Bestimmung über XRD-Messungen (s. Kap. 5.2.3).

5.2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Probenpräparation und Durchführung der Messungen

Bei der Durchführung der im folgenden beschriebenen XP-Experimente ergab sich zunächst die Schwierigkeit, pulverförmige Proben am VG ESCALAB zu untersuchen. Zur Befestigung der Proben auf dem Probenteller (Abb. A2, Anhang A) eignet sich das „Aufkleben“ des Pulvers mit einer elektrisch leitfähigen Leitsilbersuspension (SilverPrint, Fa. Baltec). XP-Messungen, die an zu Pellets gepreßten Proben durchgeführt wurden, führten zu identischen Ergebnissen. Soweit es die jeweilige Probe erlaubte, wurde diese zunächst in einem Trockenschrank bei 150 °C für 30 min getrocknet und entgast. Anschließend wurde die Probe in die Vorkammer der Apparatur eingesetzt und diese bis auf einen Druck $< 1 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert (ca. 2 - 3 h). Daraufhin kann die Probe mit dem Probentransferschlitten in die Analysenkammer hineingefahren und die XP-Messung durchgeführt werden. Bei keiner der Messungen wurde dabei ein Restgasdruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar überschritten.

Aufgrund des isolierenden Charakters der calcinierten (oxidischen) Proben kommt es beim Photoemissionsprozeß zu einer positiven Aufladung der Probe, die durchaus ca. 10 eV betragen kann. Diese muß entweder durch einen zusätzlichen Beschuß mit niederenergetischen Elektronen („electron flooding“) kompensiert oder ein „interner Standard“ zur Referenzierung der Energieskala herangezogen werden. Als Standard eignet sich hierbei das C 1s-Signal, welches von auf der Probe adsorbierten kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen herrührt. Eine, wenn auch geringe, Menge dieser Kontaminationen wurde auf jeder der untersuchten Proben nach dem Einbau in die Apparatur registriert. In Einklang mit Literaturangaben [143] und eigenen Messungen wurde die C 1s-Bindungsenergie der Kontamination auf einen Wert von E_b(C 1s) = 284.8 eV festgelegt. Die Unsicherheit in den ermittelten Bindungsenergien im Vergleich zu Literaturuntersuchungen muß aufgrund der Fehlerquellen bei der Bestimmung dieser Referenzbindungsenergie mit ca. ± 0.2 eV angegeben werden.

Experimentelle Ergebnisse

Das Meßprogramm umfaßte die Untersuchung folgender Verbindungen:

Trägeroxide	Trägerkatalysatoren	Referenzverbindungen
Al_2O_3, SiO_2, TiO_2	Co/Al_2O_3, Co/SiO_2 Co/TiO_2, $Co/Mn/TiO_2$	CoO, Co_3O_4 $CoAl_2O_4$

Tab. 5.15: *Übersicht über die mit XPS untersuchten Verbindungen*

Um zunächst einen Überblick über die Elementzusammensetzung an den Katalysatoroberflächen zu erhalten und etwaige Verunreinigungen zu identifizieren, wurden für alle Proben XP-Übersichtsspektren aufgezeichnet. Ein solches Übersichtsspektrum, welches an der calcinierten Co/Al_2O_3-Probe erhalten wurde, ist in Abb. 5.54 dargestellt:

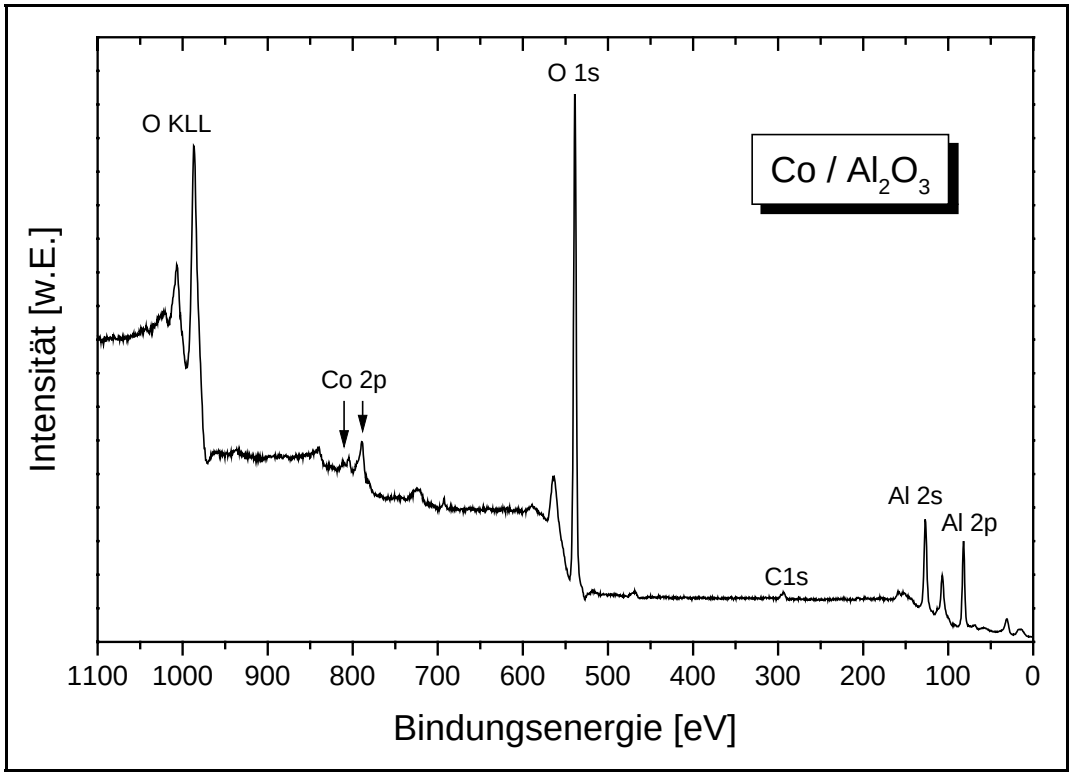


Abb. 5.54: *XP-Übersichtsspektrum von calc. Co/Al_2O_3, Al Kα, Paßenergie: 50 eV*

Aus der Zuordnung der Signale wird deutlich, daß die Oberfläche der Probe weitgehend kontaminationsfrei ist. Die geringe Intensität des C 1s-Signals, welches zur Referenzierung der Energieskala benutzt wurde, ist gut zu erkennen. Lediglich bei ca. 685 eV wird ein intensitätsschwaches Signal detektiert, welches nicht auf ein Auger- oder XP-Signal der Elemente Al, Co oder O zurückgeführt werden kann. Um zu überprüfen, ob diese Kontamination bereits auf dem reinen Trägeroxid vorlag, wurde dieses im Energiebereich von E_b = 650 – 900 eV ebenfalls XP-spektroskopisch untersucht (Abb. 5.55). Bei dieser Messung wurden zwei eindeutige Signale registriert. Durch einen Vergleich mit Referenzwerten aus der Literatur konnte das Element Fluor identifiziert werden. Die Signallagen stimmen dabei sehr gut mit den Bindungsenergien (Al Kα) für ionische Fluorverbindungen (LiF: F KLL: 831.9 eV, F 1s: 685.1 eV [76]) überein. Der Ursprung der Verunreinigung ist im Herstellungsprozeß des Trägeroxids zu suchen, da zur Reinaluminiumdarstellung häufig fluorhaltige Verbindungen, wie z.B. Kryolith, (Na_3AlF_6) verwendet werden [144]. Alle anderen Proben enthielten keine Verunreinigungen an ihrer Oberfläche.

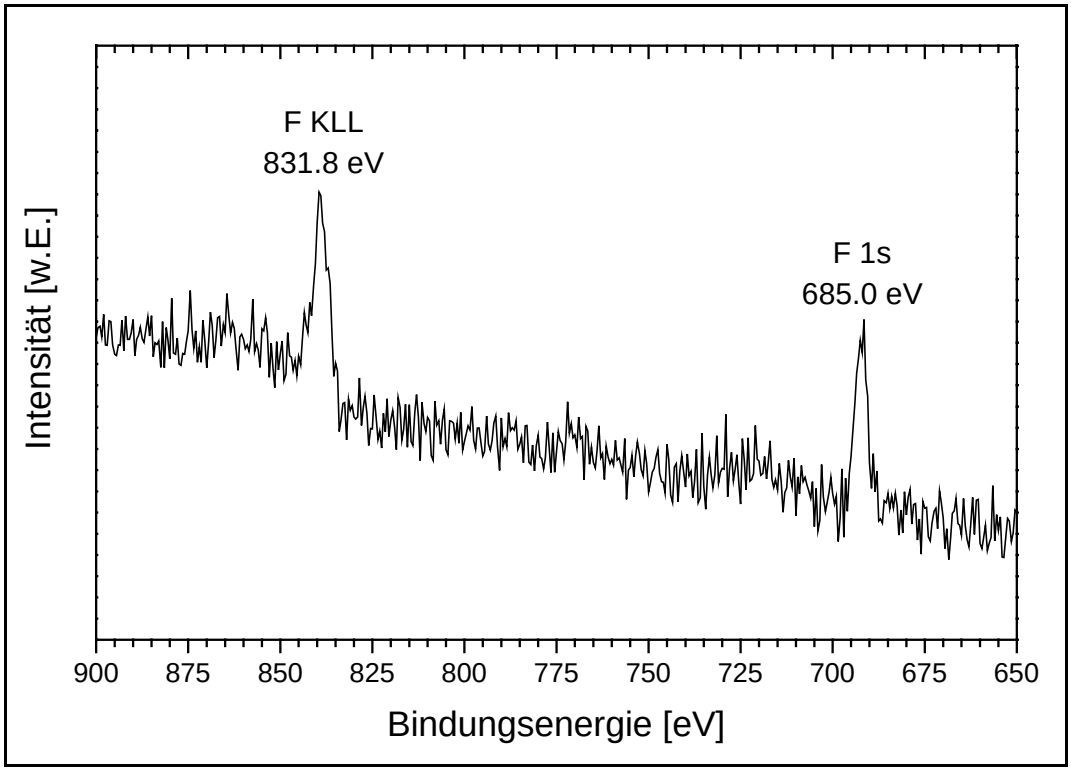


Abb. 5.55: *XP-Spektrum der Fluorverunreinigung auf dem Al_2O_3-Trägermaterial*

Nach der Aufnahme der Übersichtsspektren wurden Einzelspektren mit erhöhter Meßpunktdichte vermessen, um die Zuordnung der XP-Signale zu einzelnen Verbindungen zu ermöglichen. Aufgrund der niedrigen Signalintensität im Bereich der Co 2p-Signale (vgl. Abb. 5.54) wurden alle Einzelspektren mit einer Analysator-paßenergie von 50 eV aufgezeichnet. Die relative hohe Paßenergie bedingt zwar eine schlechtere energetische Auflösung der Spektren, führt jedoch zu einem akzeptablen Signal/Rausch-Verhältnis im Co 2p-Bereich.

Bei der Diskussion der Ergebnisse werden zunächst die XP-Signale betrachtet, die wesentlichen von Beiträgen des Trägeroxids herrühren. Im Falle des Co/SiO_2-Katalysators ergibt sich für das Si 2p- und das O 1s-Signal jeweils in scharfes Singulett (Abb. 5.56). Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Si 2p-Signals, welches bei einer Bindungsenergie von 103.2 eV detektiert wird, ist mit 0.8 eV zu klein, um durch die nicht monochromatisierte Röntgenanregung aufgelöst zu werden. Das zugehörige O 1s-Signal wird bei 532.6 eV registriert. Die ermittelten Bindungsenergien stimmen gut mit Werten überein, wie sie typischerweise für amorphe SiO_2-Schichten gefunden werden (Si 2p: 103.2 eV, O 1s: 532.9 eV [30]).

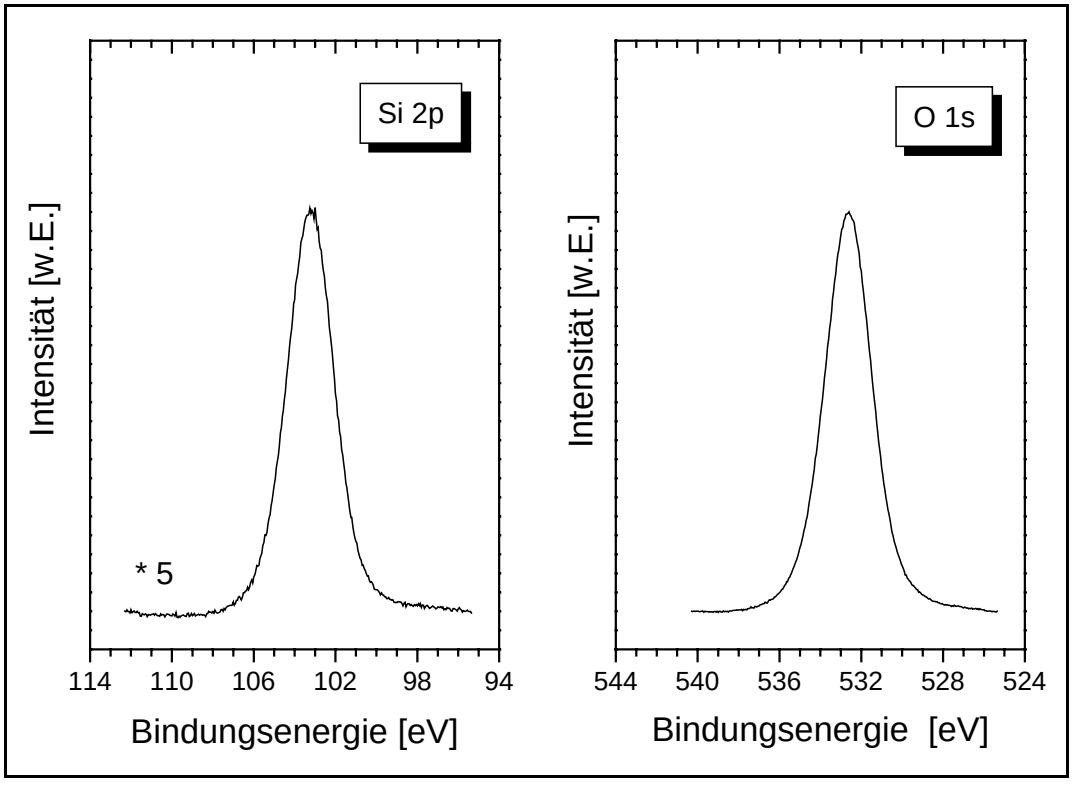


Abb. 5.56: *Si 2p- und O 1s-XP-Spektren des Co/SiO_2-Trägerkatalysators*

Aufgrund des wesentlich geringeren Röntgenanregungsquerschnitts weist das Si 2p-Signal jedoch eine viel geringere Intensität als das O 1s-Signal auf. Die erhaltenen Spektren stimmen sehr gut mit den Daten für das reine Trägermaterial SiO_2 (Signallagen, äußere Form) überein. Aus diesem Grund wird auf die Darstellung der Si 2p- bzw. O 1s-Spektren des reinen Supports verzichtet.

Die erhaltenen XP-Spektren der Ti 2p- und O 1s-Region des Co/TiO_2-Katalysators sind in Abb. 5.57 dargestellt. Im Gegensatz zum Si 2p-Signal kann das Ti $2p_{3/2}/2p_{1/2}$-Dublett unter den experimentellen Bedingungen aufgelöst werden. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt ca. 5.7 eV. Im Falle des O 1s-Spektrums wird mit 529.5 eV eine um ca. 3 eV niedrigere Bindungsenergie im Vergleich zu SiO_2 ermittelt. Die quantitative Auswertung der Spektren ergibt für das reine Trägermaterial, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert, ein O/Ti-Oberflächenatomverhältnis von 2.12 / 1.

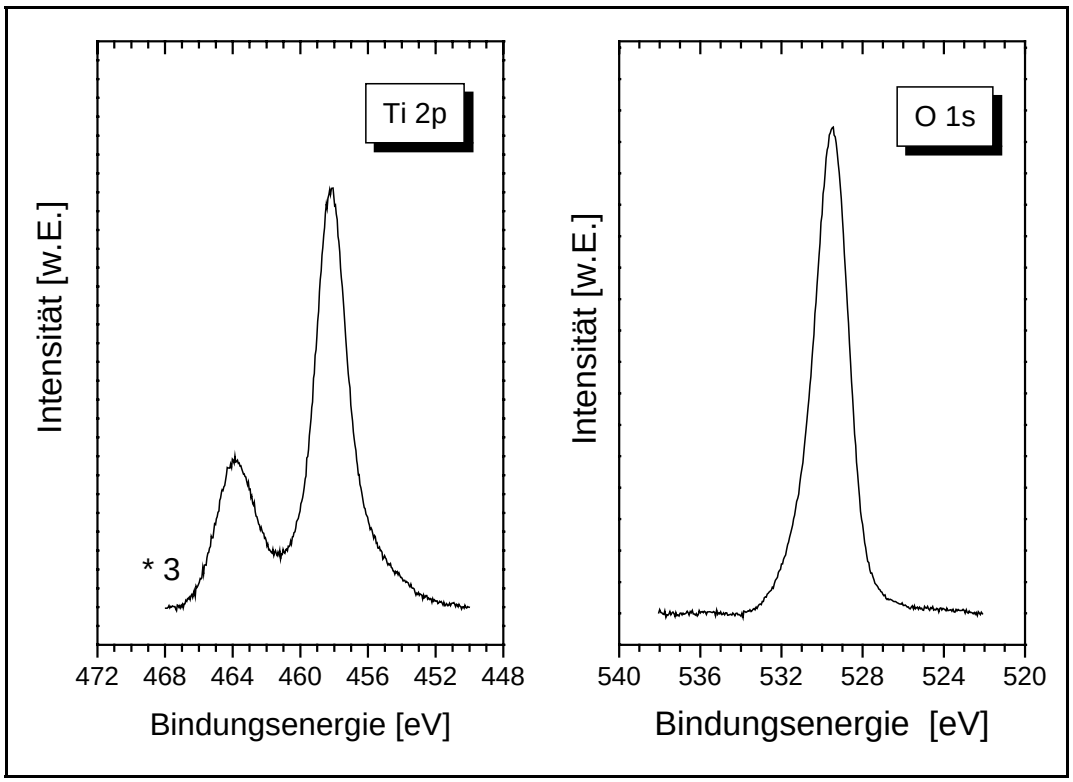


Abb. 5.57: *Ti 2p- und O 1s-XP-Spektren des Co/TiO_2-Trägerkatalysators*

Einen Überblick über die Al 2p- und O 1s-Spektren von Co/Al_2O_3 zeigt Abb. 5.58. In Analogie zum Co/SiO_2-Katalysator ergibt sich jeweils ein scharfer Peak bei einer Bindungsenergie von 73.8 eV (Al 2p) bzw. 530.7 eV (O 1s). Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Al 2p-Signals ist wie im Falle des Si 2p-Signals zu klein, um unter den experimentellen Bedingungen aufgelöst werden zu können.

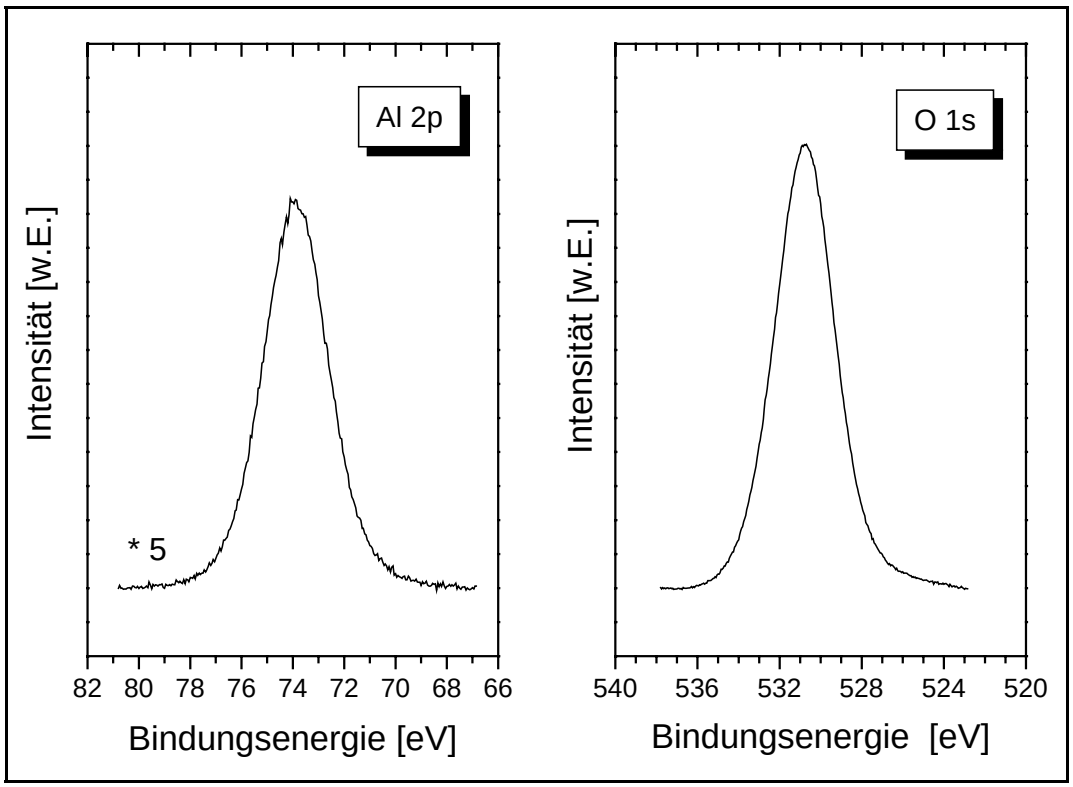


Abb. 5.58: *Al 2p- und O 1s-XP-Spektren des Co/Al_2O_3-Trägerkatalysators*

Nach dieser kurzen Beschreibung der XP-Signale, welche im wesentlichen auf Beiträge der Trägeroxide zurückzuführen sind, wird im folgenden ein ausführlicher Vergleich zwischen den erhaltenen XP-Spektren der Co 2p-Region angestellt (Abb. 5.59).

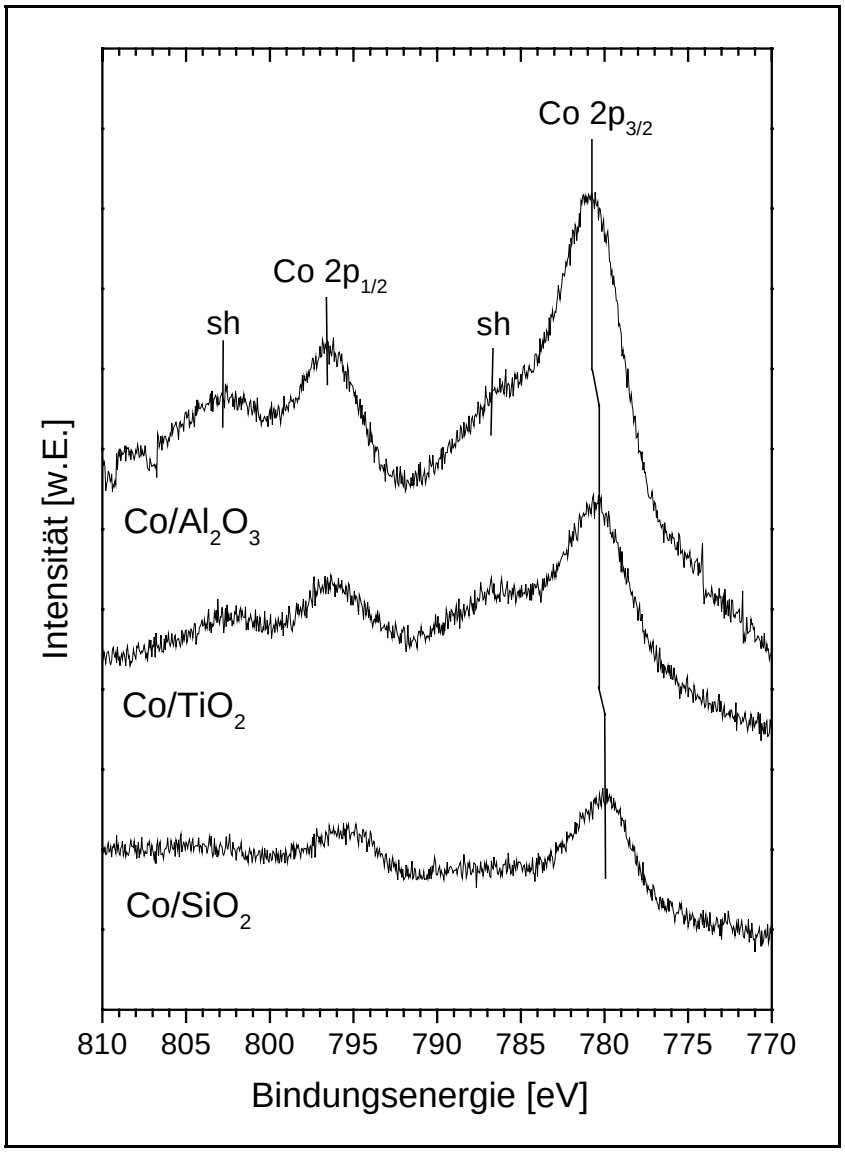


Abb. 5.59: *Vergleich der Co 2p-XP-Spektren der untersuchten Trägerkatalysatoren Co/SiO_2, Co/TiO_2 und Co/Al_2O_3*

Da alle Spektren unter den gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden, stellt die jeweilige Intensität der Signale ein direktes Maß für den Dispersionsgrad der Co-Verbindungen dar. Man erkennt, daß der Dispersionsgrad in Einklang mit den Ergebnissen der TEM- bzw. XRD-Untersuchungen in der Reihenfolge $Co/Al_2O_3 > Co/TiO_2 > Co/SiO_2$ ansteigt.

Bei einem Vergleich der Peakstruktur der Co 2p-Signale sind ebenfalls signifikante Unterschiede in den Spektren erkennbar. Die Hauptsignale des Co $2p_{3/2}/2p_{1/2}$-Dubletts weisen jeweils eine Schulter auf der hochenergetischen Seite auf, welche auf einen shake-up-Prozeß (sh) zurückzuführen ist. Wie bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit erläutert wurde (vgl. Kap. 3.1.2), werden stark ausgeprägte shake-up-Signale ausschließlich bei Co-(II)-Verbindungen im „high-spin"-Zustand beobachtet, während das diamagnetische low-spin Co^{3+}-Ion keine shake-up-Strukturen zeigt. Von den untersuchten Trägerkatalysatoren weisen lediglich Co/TiO_2 und Co/Al_2O_3 eine relative hohe Intensität im Bereich der shake-up-Emission auf, nicht jedoch Co/SiO_2. Der energetische Abstand der shake-up-Satelliten von den Hauptsignalen variiert ebenfalls von Träger zu Träger. Für Co/Al_2O_3 und Co/TiO_2 liegt dieser im Bereich von 5.5 ± 0.5 eV, während der Abstand im Falle des Co/SiO_2-Katalysators ca. 7 eV beträgt.

Weitere Unterschiede ergeben sich bei der Spin-Bahn-Aufspaltung des Co $2p_{3/2}/2p_{1/2}$-Dubletts. Beträgt diese bei Co/TiO_2 und Co/Al_2O_3 jeweils 15.7 eV, so wird im Falle von Co/SiO_2 lediglich ein Wert von 15.2 eV ermittelt. Aus den Abbildungen wird weiterhin ersichtlich, daß die Bindungsenergie des Co $2p_{3/2}$-Signals in der Reihenfolge $Co/Al_2O_3 > Co/TiO_2 > Co/SiO_2$ abfällt. Die im einzelnen erhaltenen Werte sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt.

XP-Signal	Co/SiO_2	SiO_2
O 1s	532.6	532.6
Si 2p	103.2	103.2
Si 2s	154.3	154.3
Co $2p_{3/2}$	779.9	-
Co $2p_{1/2}$	795.1	-

Tab. 5.16 : *Experimentell ermittelte XP-Bindungsenergien E_b [eV] von Co/SiO_2 und SiO_2 (Degussa Aerosil 200)*

XP-Signal	Co/TiO_2	$Co/Mn/TiO_2$	TiO_2
O 1s	529.5	529.5	529.5
Ti $2p_{3/2}$	458.2	458.0	458.2
Ti $2p_{1/2}$	463.9	463.7	463.9
Mn $2p_{3/2}$	-	640.9	-
Mn $2p_{1/2}$	-	652.7	-
Co $2p_{3/2}$	780.3	780.3	-
Co $2p_{1/2}$	796.0	796.1	-

Tab. 5.17: *Experimentell ermittelte XP-Bindungsenergien E_b [eV] von Co/TiO_2 , $Co/Mn/TiO_2$ und TiO_2 (Degussa P25)*

XP-Signal	Co/Al_2O_3	Al_2O_3
O 1s	530.7	530.8
Al 2p	73.8	73.8
Al 2s	118.6	118.7
Co $2p_{3/2}$	780.7	-
Co $2p_{1/2}$	796.4	-

Tab. 5.18: *Experimentell ermittelte XP-Bindungsenergien E_b [eV] von Co/Al_2O_3 und Al_2O_3 (Degussa Typ C)*

Zur genauen Zuordnung der Co-Verbindungen, welche an den Oberflächen der Co-Trägerkatalysatoren (Abb. 5.59) vorliegen, bietet sich der Vergleich mit XP-Spektren an, welche an definierten Referenzverbindungen vermessen wurden. Weitere Aufschlüsse können durch einen Vergleich mit den Ergebnissen alternativer Untersuchungsmethoden (z.B. XRD, TEM) erhalten werden.

Abb. 5.60 zeigt Referenzpektren der Verbindungen CoO, Co_3O_4 und $CoAl_2O_4$ im Bereich der Co 2p-Signale.

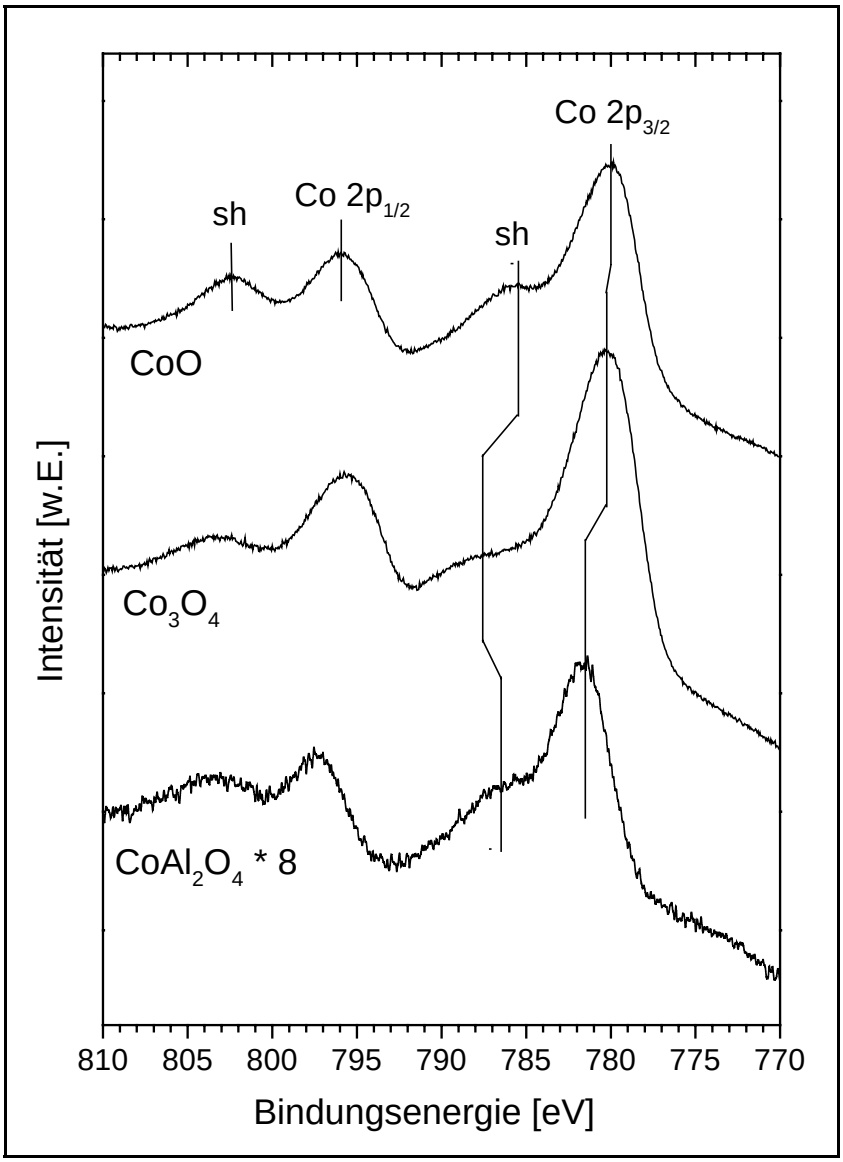


Abb. 5.60: *Co 2p-XP-Spektren von Co_3O_4, CoO und $CoAl_2O_4$*

Wie aus den Abbildungen zu erkennen ist, weisen Co_3O_4 und CoO eine nahezu identische Co $2p_{3/2}$-Bindungsenergie auf, während für die ternäre Spinell-Verbindung $CoAl_2O_4$ eine deutliche höhere Bindungsenergie gefunden wird. Einen Überblick über die ermittelten Bindungsenergien gibt Tab. 5.19.

XP-Signal	Co_3O_4	CoO	$CoAl_2O_4$
Co $2p_{3/2}$	780.2	780.0	781.5
Co $2p_{1/2}$	795.5	795.9	797.2
O 1s	529.2, 530.8*	529.3, 531.2*	531.3
Al 2p	-	-	74.2

* Das Auftreten von Doppelsignalen im O 1s-Bereich wird eingehend bei Jimenez et al. diskutiert, Lit.: [77].

Tab. 5.19.: *Experimentell ermittelte XP-Bindungsenergien E_b [eV] von Co_3O_4, CoO und $CoAl_2O_4$*

Signifikante Unterschiede können weiterhin im Bereich der shake-up-Satelliten (rel. Intensität, energetischer Abstand zum Hauptsignal) und in der Größe der Spin-Bahn-Aufspaltung ausgemacht werden. Während bei den reinen high-spin Co-(II)-Verbindungen (CoO, $CoAl_2O_4$) intensive shake-up-Signale registriert werden, deren energetischer Abstand ~ 5.5 eV vom Hauptsignal beträgt, zeigt Co_3O_4 nur eine schwache Emission im Bereich von ~ 7 eV oberhalb des Hauptsignals. Diese ist auf den untergeordneten Anteil an zweiwertigem Cobalt (33 %) in der gemischtvalenten Verbindung ($Co_3O_4 = Co^{II}Co^{III}{}_2O_4$) zurückzuführen.

Ein Vergleich des Co_3O_4-Spektrums mit dem Spektrum des Co/SiO_2-Katalysators zeigt weitgehende Übereinstimmungen. Sowohl Spin-Bahn-Aufspaltung (15.2 eV) als auch die geringe Intensität und der energetische Abstand der shake-up-Satelliten (~7 eV) bzgl. der Hauptsignale stimmen sehr gut mit den Daten der Referenzverbindung überein. Die geringfügig geringeren Bindungsenergien im Falle von Co/SiO_2 (-0.3 eV) können auf Ungenauigkeiten bei der Kalibrierung der Energieskala und/oder auf elektronische Effekte (Wechselwirkung mit dem Support, Teilchengröße) zurückgeführt werden.

Vergleicht man hingegen das Co 2p-Spektrum des Co/TiO_2-Katalysators mit den Referenzspektren, so wird eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des Cobalt-(II)-Oxids CoO gefunden. Auch in diesem Fall stimmen shake-up-Struktur und das Ausmaß der Spin-Bahn-Aufspaltung überein. Die etwas höhere Bindungsenergie des Co $2p_{3/2}$-Signals im Vergleich zu CoO (+ 0.3 eV) könnte durch eine Überlagerung

mit dem Spektrum der Verbindung $CoTiO_3$ herrühren, der demnach eine höhere Bindungsenergie zugeordnet werden müßte.

Die an Co/Al_2O_3 ermittelte Co $2p_{3/2}$-Bindungsenergie von 780.7 eV liegt nahezu in der Mitte zwischen den Werten, welche für CoO (780.0 eV) und $CoAl_2O_4$ (781.5 eV) gefunden werden. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß das XP-Spektrum des Co/Al_2O_3-Katalysators durch eine Überlagerung der Spektren von CoO und $CoAl_2O_4$ hervorgerufen wird. In jedem Fall deutet die hohe Intensität der shake-up-Signale auf einen hohen Co^{2+}-Anteil an der Katalysatoroberfläche hin. Es muß an dieser Stelle betont werden, daß das Auftreten von shake-up-Strukturen zwar die Existenz von Co^{2+}-Ionen eindeutig belegt, das Vorliegen von Co^{3+}-Ionen jedoch durch die Spektren nicht ausgeschlossen werden kann. Insofern steht das Co 2p-Spektrum des Co/Al_2O_3-Katalysators nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen der TPR-Messungen, mit denen eine zusätzliche Phase mit dreiwertigen Co-Ionen identifiziert wurde.

Zum Abschluß sollen noch die XP-Ergebnisse an $Co/Mn/TiO_2$ diskutiert werden. Die nachstehende Abbildung zeigt die erhaltenen XP-Spektren im Bereich der Mn 2p- bzw. Co 2p-Region im direkten Vergleich.

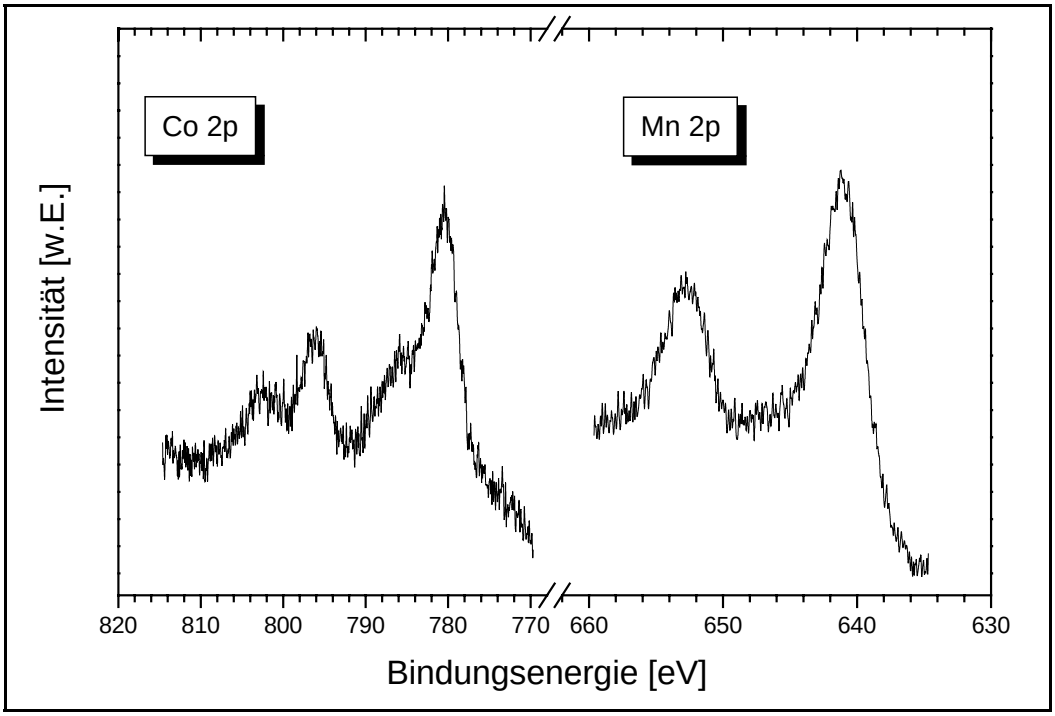


Abb. 5.61: *Mn 2p- bzw. Co 2p-XP-Spektren des $Co/Mn/TiO_2$-Trägerkatalysators*

Die energetische Lage der Co 2p-Signale stimmt ebenso wie ihre äußere Form (shake-up-Struktur usw.) erwartungsgemäß gut mit den Ergebnissen an Co/TiO_2 bzw. CoO überein. Im Bereich der Mn 2p-Region wird für Mn $2p_{3/2}$-Signal eine Bindungsenergie von 640.9 eV ermittelt, die Spin-Bahn-Aufspaltung des Mn $2p_{3/2}/2p_{1/2}$-Dubletts beträgt 11.8 eV. Die energetische Lage der Signale ist typisch für zweiwertige Mn-Ionen (E_b(MnO) = ~ 641.0 eV) [78, 79]. Manganoxide in höheren Oxidationsstufen (+III, +IV) weisen aufgrund der chemischen Verschiebung mit ca. 641.5 eV (Mn_2O_3, Mn_3O_4) bzw. ~ 642.3 eV (MnO_2) signifikant höhere Bindungsenergien auf [78, 79].

Beim Vergleich der Spektren wird ein weiterer interessanter Effekt beobachtet. Berücksichtigt man den niedrigeren Mn-Gehalt der Probe (43 % der Cobaltbeladung, vgl. Tab. 5.2) sowie den ebenfalls niedrigeren Röntgenanregungsquerschnitt [38] der Mn 2p-Signale im Vergleich zu den Co 2p-Signalen ($\sigma_{Mn\ 2p} = 0.73 \cdot \sigma_{Co\ 2p}$), so wäre für das Intensitätsverhältnis der Co 2p/Mn 2p-Peaks ein Wert von ca. 3/1 bei gleichem Dispersionsgrad zu erwarten. Wie aus dem Vergleich der Spektren zu erkennen ist, weisen die Co 2p- und Mn 2p-Signale hingegen eine vergleichbare Intensität auf. Der Vergleich zeigt, daß der Dispersionsgrad des Mangan-(II)-oxids wesentlich höher als der der Cobaltverbindungen ist. Auf eine quantitative Auswertung der Signalintensitäten wurde jedoch verzichtet, da aus den Messungen keine Aussage über den strukturellen Aufbau des $Co/Mn/TiO_2$-Schichtsystems getroffen werden kann.

Quantitative Auswertung der Spektren

Abschließend werden Berechnungen zum Dispersionsgrad der Proben nach der Methode von Kuipers et al. [45, 46] vorgestellt. Die theoretischen Grundlagen der Methode wurden ausführlich im Kapitel 3.1.3 dargelegt. Die Berechnung erfolgt über das Intensitätsverhältnis zweier Photoemissionslinien *i* und *j* der Elemente *k* bzw. *l* der aktiven Komponente A und des Trägermaterials B. Zur Ermittlung des Dispersionsgrades aus XP-Signalintensitäten muß eine Reihe von Parametern wie Röntgenanregungsquerschnitt, mittlere freie Weglängen, Transmissionsfaktor des Spektrometers usw., bekannt sein. Zur Bestimmung der jeweiligen Signalintensitäten

wurden die Spektren nach der Subtraktion eines geeigneten Untergrundverlaufes (Shirley-Methode [80]) numerisch integriert.

Um die Zuverlässigkeit der verwendeten Parameter zu überprüfen, wurde zunächst die Stöchiometrie der relevanten Reinverbindungen mit Hilfe der erhaltenen Signalintensitäten berechnet. Die Basis für die Berechnung stellt Gl. 3.7., Kap. 3.1.3 dar, aus deren Lösung man das Verhältnis der Teilchenzahldichten N_A und N_B zweier Elemente A und B an der Oberfläche einer homogenen Verbindung AB erhält. Es ergeben sich folgende Werte.

Verbindung	Atomsorte A	Atomsorte B	N_A/ N_B (theor.)	N_A/N_B (exp.)
SiO_2	O	Si	2.00	1.60
TiO_2	O	Ti	2.00	2.12
Al_2O_3	O	Al	1.50	1.36
CoO	O	Co	1.00	1.04
Co_3O_4	O	Co	1.33	1.42

Tab. 5.20: *Experimentell ermittelte Teilchenzahldichtenverhältnisse an der Oberfläche der untersuchten Reinverbindungen*

Die Gegenüberstellung der Werte zeigt die gute Übereinstimmung der berechneten Atomverhältnisse an der Oberfläche mit der bulk-Stöchiometrie der Proben und somit die Zuverlässigkeit des verwendeten Parametersatzes. Lediglich im Falle des SiO_2 wird eine etwas größere Abweichung erhalten.

Anschließend wurde die Schichtdicke d_A der Cobaltoxiddeckschicht der jeweiligen Trägerkatalysatoren mit der Methode von Kuipers et al. berechnet. Die Auswertung erfolgte über die Kombination von Gl. 3.15 mit Gl. 3.21 (Kap. 3.1.3).

Zur Lösung von Gl. 3.21 wurden folgende Signalintensitäten bestimmt:

- Intensität des Co 2p-Signals der verschiedenen Trägerkatalysatoren (${}^{A}I_{i,k}$).
- Intensität des Co 2p-Signals bei XP-unendlicher Meßtiefe aus einer Referenzmessung von CoO bzw. Co_3O_4 (${}^{A}I_{i,k}^{\infty}$).
- Intensität des Ti 2p-, Si 2p- bzw. Al 2p-Signals der verschiedenen Trägerkatalysatoren (${}^{B}I_{i,k}$).
- Intensität des Ti 2p-, Si 2p- bzw. Al 2p-Signals bei XP-unendlicher Meßtiefe aus einer Referenzmessung an den reinen Trägermaterialien (${}^{B}I_{j,l}^{\infty}$).

Im Falle der Co 2p-Signalintensitäten bei XP-unendlicher Meßtiefe (${}^{A}I_{i,k}^{\infty}$) diente CoO für Co/TiO_2 und Co/Al_2O_3 als Basis, im Falle des Co/SiO_2-Katalysators wurde hingegen die Co 2p-Intensität von Co_3O_4 als Referenz verwendet. Die Schichtdicke d_A der Cobaltoxiddeckschicht wurde anschließend in den Durchmesser kugelförmiger Kristallite umgerechnet (Tab. 5.21).

Katalysator	XPS	Chemisorption von H_2 [a)]	TEM	XRD
Co/SiO_2	43	44	~50	47
Co/Al_2O_3	17	21	-	20 - 24
Co/TiO_2	30	-	~30	-

[a)] Unter Berücksichtigung des Reduktionsgrades der Proben (vgl. Kap. 5.2.5.1).

Tab. 5.21: *Vergleichende Übersicht über die mit verschiedenen Methoden bestimmten Teilchendurchmesser [nm] der aktiven Co-Komponente (kugelförmige Teilchen)*

Die Tabelle zeigt, daß die mit XPS ermittelten Teilchendurchmesser im Rahmen der experimentellen Genauigkeit gut mit den Werten aus anderen Methoden übereinstimmen. Der große Vorteil der XP-Auswertung liegt in ihrer universellen Anwendbarkeit. Während der Dispersionsgrad der Proben mit anderen Methoden nicht in jedem Fall bestimmt werden konnte, liefert die XP-Methode bei allen Proben zuverlässige Ergebnisse.

5.3 Zusammenfassende Diskussion zur Charakterisierung der Co-Trägerkatalysatoren

Die untersuchten Katalysatorproben wurden bereits in einer Reihe von vorangegangenen Arbeiten zur CO_2-Hydrierung auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet [6 - 9, 12]. Mit der vorliegenden Arbeit konnten zusätzlich umfangreiche Einblicke über die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren erhalten werden. Zur Charakterisierung der Katalysatoren wurde eine Vielzahl von Techniken eingesetzt. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen zeigte es sich, daß nur über die Kombination der erhaltenen Ergebnisse ausreichende Rückschlüsse auf die spezifischen Eigenschaften der Proben gezogen werden konnten. Die von Dziembaj et al. hergestellten Trägerkatalysatoren weisen nach ihrer Herstellung starke Unterschiede bzgl. ihrer Phasenzusammensetzung, der Reduzierbarkeit und des Dispersionsgrades auf. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei die sehr hohe Calcinierungstemperatur von 873 K beim Herstellungsprozeß.

Co/SiO_2

Die geringste Wechselwirkung mit dem amorphen Trägermaterial konnte in der vorliegenden Arbeit im Falle des Co/SiO_2-Katalysators gefunden werden. Nach dem Calcinierungsvorgang bei 873 K liegt das Cobalt vorwiegend in Form von wohldefinierten Co_3O_4-Kristalliten vor, welche sich leicht im H_2-Strom bei 673 K zu metallischem Cobalt reduzieren lassen. Die Oxidation dieser metallischen Cobaltpartikel auf SiO_2 bei der Regeneration der Katalysatoren führt bei Temperaturen < 773 K wiederum ausschließlich zur Ausbildung von Co_3O_4, wie eindeutig aus den durchgeführten TEM-, TPR/TPO-, XRD- und XP-Untersuchungen hervorgeht. Aufgrund der geringen Wechselwirkung mit dem Trägermaterial werden bei ausreichender Co-Beladung beim Calcinierungsvorgang vergleichsweise große Cobaltoxidkristallite gebildet ($d > 40$ nm), gleichbedeutend mit einem niedrigen Dispersionsgrad der untersuchten Probe (< 3%).

Bartholomew und Reuel untersuchten Co-Trägerkatalysatoren auf SiO_2-Basis mit TEM-, XRD- und selektiven Chemisorptionsmessungen [69]. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wiesen die Proben jedoch einen Dispersionsgrad in der Größenordnung von 10 - 11 % auf. Die auffällige Diskrepanz kann durch die unterschiedlichen Herstellungsbedingungen erklärt werden. Die Proben wurden bei den Literaturuntersuchungen nicht calciniert, sondern lediglich getrocknet und anschließend sofort bis zu einer Endtemperatur von 673 K im H_2-Strom reduziert. Aus dem Vergleich wird ersichtlich, daß Calcinierungsvorgänge bei hohen Temperaturen offensichtlich die Ausbildung von größeren Cobaltoxidkristalliten durch Sinterungsvorgänge fördern. Der damit verbundene niedrige Dipersionsgrad ist unerwünscht, die Calcinierung sollte daher vermieden werden. Diese Hypothese wird durch Untersuchungen an Ni-Trägerkatalysatoren bestätigt [70].

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kap. 5.2.5.2, konnten Bartholomew und Reuel weiterhin feststellen, daß es sich bei der H_2-Chemisorption auf Cobaltträgerkatalysatoren um einen aktivierten, stark reversiblen Vorgang handelt. Der Wasserstoff wird dabei in atomarer Form adsorbiert, während für CO eine variable Adsorptionsstöchiometrie gefunden wird. Es kann daher geschlossen werden, daß sich H_2-, nicht aber CO-Chemisorptionsexperimente zur Bestimmung des Dispersionsgrades von Co/SiO_2 und anderer Co-Trägerkatalysatoren eignen.

Prins et al. untersuchten Co/SiO_2- und Rh/SiO_2-Katalysatoren mit Hilfe von TPR/TPO-Experimenten [81]. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit schlossen die Autoren jedoch auf eine starke Wechselwirkung des Cobalts mit dem Trägermaterial. Sie begründeten diese Annahme mit der Komplexität eines TPR-Profils, welches nach einer Oxidation bei 773 K mehrere TPR-Peaks im Temperaturbereich von 473 – 973 K aufwies. Die Autoren nahmen an, daß die hohe Reduktionstemperatur von 973 K auf die Reduktion eines Cobaltsilikates zurückzuführen ist, welches durch eine Festkörperreaktion von Co_3O_4 mit dem Trägermaterial entstanden sein könnte. Die Existenz von Cobaltsilikaten auf Co/SiO_2 kann durch die vorliegenden Ergebnisse nicht bestätigt werden. Eine Vielzahl von TPR-Messungen nach einer vorgelagerten Oxidation bei 773 K zeigten, daß die

Reduktion des untersuchten Co/SiO_2-Katalysators bereits bei ca. 750 K vollständig beendet ist und das TPR-Profil ausschließlich auf die Reduktion von Co_3O_4 zurückzuführen ist.

In einem Übersichtsartikel [75] zum Einfluß von Metall/Trägerwechselwirkungen an heterogenen Katalysatoren weisen Jaeger und Schulz-Ekloff darauf hin, daß viele Übergangsmetalle (z.B. Ni, Pt) lediglich schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial SiO_2 eingehen. Erst bei hohen Temperaturen (~900 K) kommt es z.B. an Ni/SiO_2 im Wasserstoffstrom zur Legierungsbildung der Elemente Ni und Si unter der Ausbildung des kubischen Nickelsilizids Ni_3Si. Da solch hohe Temperaturen bei katalytischen Experimenten in der vorliegenden Arbeit nicht erreicht wurden, kann eine vergleichbare Cobaltsilizid- oder Cobaltsilikatbildung an Co/SiO_2 ausgeschlossen werden.

Co/TiO_2

Die Oxidation von Co/TiO_2 führt in Analogie zu den Ergebnissen an Co/SiO_2 bei niedrigen Temperaturen ebenfalls zur Ausbildung von Co_3O_4-Kristalliten ($d \cong 30$ nm), wie durch die TPR-Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und Literaturstudien von Prins und van´t Blik [82] bestätigt wird. Bei Oxidationstemperaturen > 800 K, wie sie beim Herstellungsprozeß angewandt wurden, wird hingegen ein erhöhter CoO-Anteil mit Hilfe von TPR, TEM und XPS an der Oberfläche der Proben detektiert. Im Gegensatz zu Co/SiO_2 kann dabei an Co/TiO_2 eine starke Wechselwirkung des Cobalts und seiner Oxide mit dem Trägermaterial TiO_2 beobachtet werden (SMSI-Effekt). Dies zeigt sich einerseits in der fehlenden H_2-Sorptionsfähigkeit des reduzierten Katalysators (vgl. Kap. 5.2.5.2) und andererseits in der hohen Reaktivität der Cobaltoxide gegenüber TiO_2, welche im Rahmen des Calcinierungsvorgangs zur Ausbildung von $CoTiO_3$ führt. Die Verbindung $CoTiO_3$ konnte eindeutig durch eine Kombination der Ergebnisse von TPR/TPO-Untersuchungen und XRD-Messungen identifiziert werden. Prins et al. untersuchten eine Reihe von Cobaltträgerkatalysatoren auf TiO_2-Basis mit Hilfe von TPR/TPO- und H_2-Chemisorptionsexperimenten [82]. Der ausgeprägte SMSI-Effekt an Co/TiO_2 wurde sowohl in dieser Arbeit als auch von Bartholomew et al. [69] bestätigt. Die Bildung von $CoTiO_3$ bei der Hochtemperaturoxidation von Co/TiO_2

wurde hingegen in Literatur noch nicht beschrieben, da diese erst im Temperaturbereich > 800 K nachzuweisen ist (vgl. Abb. 5.37, Kap. 5.2.4). Der Co/TiO_2-Katalysator nimmt bezüglich des Dispersionsgrades eine Mittelstellung zwischen Co/SiO_2 und Co/Al_2O_3 ein.

Co/Mn/TiO₂

Der Einfluß einer Mangandotierung bei Cobaltträgerkatalysatoren wurde am Beispiel des $Co/Mn/TiO_2$-Katalysators mit Hilfe von TPR/TPO-, XRD- und XP-Messungen studiert. Die XP-Untersuchungen zeigen, daß das Mangan nach der Calcinierung in hochdisperser, amorpher Form als zweiwertiges MnO auf dem Katalysator vorliegt. MnO läßt sich bei Temperaturen < 700 K durch Wasserstoff nicht reduzieren [32], so daß das Manganoxid wohl als weiteres inertes „Trägermaterial“ dienen dürfte und keinen signifikanten Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften bei der CO_2-Hydrierung hat. Untersuchungen zum Einfluß der Mangandotierung bei Cobalttägerkatalysatoren liegen mit EXAFS- und XP-Studien von Klabunde und Tan an Co/Al_2O_3 und Co/SiO_2-Katalysatoren vor, die durch einen SMAD-Prozeß (**s**olvated **m**etal **a**tom **d**ispersed) hergestellt wurden [83, 84]. Die Autoren stellten ebenfalls fest, daß das Mn vorwiegend in Form von MnO hochdispers direkt an das Trägermaterial gebunden ist, während Cobalt in metallischer Form als Deckschicht auf dem Manganoxid stabilisiert wird. Die TPR-Experimente der vorliegenden Arbeit deuten weiterhin darauf hin, daß an $Co/Mn/TiO_2$ im Vergleich zu Co/TiO_2 ein erhöhter Anteil des schwer reduzierbaren $CoTiO_3$ gefunden wird. Aus diesem Grund weist der $Co/Mn/TiO_2$-Katalysator, wie H. Mex [6] zeigen konnte, trotz des höheren Metallgehalts eine wesentlich niedrigere katalytische Aktivität bei der CO_2-Hydrierung auf.

Co/Al₂O₃

Bei der Auswertung der XRD- und TPR-Experimente an Co/Al_2O_3 wurde ein komplexes Gemisch verschiedener cobalthaltiger Phasen gefunden. Arnoldy und Moulijn untersuchten die Phasenzusammensetzung von Co/Al_2O_3-Katalysatoren

(Cobaltgehalt: 7.2 %) in Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur mit Hilfe von XRD- und TPR-Messungen [85]. In Analogie zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit konnten die Autoren bei einer Calcinierungstemperatur von 875 K vier TPR-Signale im Bereich von 630, 740, 875 und 1110 K detektieren. Diese Ergebnisse wurden später in einer weiteren Arbeit von Tung et al. weitgehend bestätigt [86]. Vergleicht man die von Arnoldy et al. ermittelten Temperaturen mit den Werten der TPR-Messungen aus Kap. 5.2.4 (720, 820, 960 und 1060 K, Spezies A-D, Abb. 5.40), so liegen erstere bis auf den letzten Reduktionspeak jeweils um ca. 80 ± 10 K bei tieferen Temperaturen. Die systematische Abweichung läßt sich auf Unterschiede in den experimentellen Bedingungen oder Fehler bei den jeweiligen Temperaturmessungen zurückführen. Während Arnoldy et al. die Temperatur des Reduktionsmaximums für bulk-Co_3O_4 mit 590 K angeben, wird in einer Reihe von weiteren Literaturuntersuchungen [87 - 89] von wesentlich höheren Temperaturen im Bereich von 700 ± 30 K berichtet.

Bei der Zuordnung der vier Phasen auf Co/Al_2O_3 wurde der erste TPR-Peak (Spezies A) von Arnoldy ebenfalls der Reduktion von kristallinem CoO oder Co_3O_4 zu metallischem Cobalt zugeordnet [85]. In Übereinstimmung mit Abb. 5.40 stellten die Autoren weiterhin fest, daß der Anteil der Cobaltoxide CoO/Co_3O_4 am Gesamtanteil der cobalthaltigen Phasen, unabhängig von der Calcinierungstemperatur, weniger als 25% beträgt. Diese Beobachtung steht ebenfalls in völligem Einklang mit den Ergebnissen der durchgeführten Chemisorptionsexperimente (O_2-Pulschemisorption, statische H_2-Chemisorption), die einen reduzierbaren Anteil von ca. 20 % bei 673 K ergaben.

Hercules und Strannick [44] sowie Bartholomew et al. [69] konnten zeigen, daß der reduzierbare Anteil von Co/Al_2O_3 mit wachsendem Cobaltgehalt der Katalysatoren zunimmt. Katalysatoren mit einem Cobaltgehalt <1.5 % lassen sich auch bei hohen Temperaturen im H_2-Strom *nicht* reduzieren, da die geringe Cobaltmenge vollständig in das Gitter des Al_2O_3 eingebaut wird. Die starke Wechselwirkung des Cobalts mit dem Trägermaterial kann durch Existenz mehrerer stabiler Phasen bestätigt werden. Einerseits belegen die TPR-Experimente der vorliegenden Arbeit, daß bei der Calcinierung von Co/Al_2O_3-Katalysatoren signifikante Mengen des Spinells $CoAl_2O_4$ entstehen (Spezies D), welcher sich erst bei Temperaturen > 1050 K reduzieren läßt.

Weiterhin wurde von Arnoldy [85] die Existenz einer Co^{3+}-Oberflächenverbindung (Spezies B) und einer Co^{2+}-Oberflächenphase (Spezies C) auf dem Al_2O_3-Support diskutiert. Die quantitative Auswertung der TPR-Daten und das Fehlen von XRD-Peaks in der vorliegenden Arbeit unterstützen diese Zuordnung.

Abschließend soll nochmals betont werden, daß die hohe Calcinierungstemperatur bei keiner der Proben einen positiven Effekt auf deren Dispersität und Reduzierbarkeit im Vergleich zu Literaturuntersuchungen hat und daher in zukünftigen Arbeiten bei der Herstellung von Cobaltträgerkatalysatoren strikt vermieden werden sollte.

6. Ergebnisse der katalytischen Hydrierung von CO_2 an Co-Katalysatoren

Im folgenden Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse zum Reaktionsverhalten verschiedener Co-Katalysatoren im Rahmen der CO_2-Hydrierung vorgestellt. Nach einer kurzen Einführung in die experimentellen Grundlagen (Kap. 6.1) werden im Kap. 6.2 die experimentellen Ergebnisse an polykristalliner Co-Folie als Katalysator behandelt. Der anschließende Abschnitt (Kap. 6.3) befaßt sich mit der Hydrierung des CO_2 an Co-Trägerkatalysatoren (Co/Al_2O_3, Co/SiO_2 und Co/TiO_2). Besonderer Wert wurde dabei auf den Vergleich der Katalysatoren bzgl. ihrer Reaktivität und ihrer spezifischen katalytischen Eigenschaften gelegt. Spezielle Fragestellungen zum Themenkomplex der CO_2-Hydrierung an Co werden in gesonderten Kapiteln behandelt. In diesem Zusammenhang werden Messungen zur Selektivitätslenkung bei der CO_2-Hydrierung durch Ethenzusätze im Kap. 7 vorgestellt. Kapitel 8 befaßt sich eingehend mit der Reaktionskinetik und dem Mechanismus der CO_2-Hydrierung an Co.

6.1 Experimentelle Grundlagen

Alle katalytischen Messungen zur CO_2-Hydrierung an Co wurden an der im Kap. 2.1 beschriebenen Strömungsapparatur durchgeführt. Der folgende Abschnitt enthält zunächst einen Überblick über die notwendige Kalibrierung des Gaschromatographen zur Analyse der Produktzusammensetzung. Im Anschluß wird die Vorgehensweise bei der Durchführung der Messungen vorgestellt, und die Verfahren zur Auswertung der erhaltenen Meßergebnisse werden diskutiert.

6.1.1 Kalibrierung des Gaschromatographen

Bei der gaschromatographischen Analyse werden periodisch Proben aus dem Reaktionsgemisch am Reaktorausgang über eine auf 378 K temperierte Probenschleife (V = 1 ml) entnommen und durch die Säulen des Gaschromatographen aufgetrennt. Anschließend können die detektierten Substanzen anhand ihrer charakteristischen Retentionszeiten identifiziert werden. Zur Quantifizierung der Ergebnisse wurde der Gaschromatograph auf das zu erwartende Reaktionsgemisch (CO_2, CO, div. Kohlenwasserstoffe) kalibriert. Hierzu wurden definierte Volumina der jeweiligen Gase über gasdichte Spritzen (Fa. Machery & Nagel) aus Gasdruckdosen entnommen und in den Gaschromatographen injiziert. Anschließend wurde die injizierte Teilchenzahl (oder Stoffmenge) über das ideale Gasgesetz berechnet (p = 1 atm). Nach der numerischen Integration der erhaltenen GC-Signale durch den Spektrenintegrator kann die injizierte Teilchenzahl mit den ermittelten Peakflächen korreliert werden. Es wurden folgende Proportionalitätsfaktoren ermittelt:

Substanz	Teilchenzahl/Flächeneinheit **(TCD)**	Teilchenzahl/Flächeneinheit **(FID)**
CO	$1.49 \cdot 10^{12}$	-
CO_2	$1.28 \cdot 10^{12}$	-
CH_4	$1.79 \cdot 10^{12}$	$4.02 \cdot 10^{10}$
C_2H_6	$1.19 \cdot 10^{12}$	$2.11 \cdot 10^{10}$
C_3H_8	-	$1.41 \cdot 10^{10}$
n-C_4H_{10}	-	$1.06 \cdot 10^{10}$
n-C_5H_{12}	-	$0.84 \cdot 10^{10}$
n-C_6H_{12}	-	$0.68 \cdot 10^{10}$
C_2H_4	$1.32 \cdot 10^{12}$	$2.16 \cdot 10^{10}$
C_3H_6	-	$1.44 \cdot 10^{10}$
1-C_4H_8	-	$1.11 \cdot 10^{10}$

Tab. 6.1: *Proportionalitätsfaktoren zur Berechnung der detektierten Teilchenzahlen der Reaktionsgase aus den integrierten GC-Peakflächen*

Die Auswertung der FID-Werte aus Tab. 6.1 ergibt, daß die Empfindlichkeit des FID linear mit der Kettenlänge des analysierten Kohlenwasserstoffs ansteigt und gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (bei gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen) nahezu den gleichen Kalibrierfaktor aufweisen.

Weiterhin zeigt die Gegenüberstellung der TCD- und FID-Faktoren, daß die Messung mit dem FID um einen Faktor von 40 – 60 empfindlicher ist. Aus diesem Grund wurde die Analyse der zu erwartenden Kohlenwasserstoffgemische nahezu ausschließlich mit dem FID durchgeführt und der TCD lediglich zur Detektion der anorganischen Verbindungen (CO, CO_2) herangezogen.

Bei der gaschromatographischen Analyse konnten alle Reaktionsgase außer H_2 und H_2O zuverlässig nachgewiesen werden. Da H_2 und das GC-Trägergas He eine sehr ähnliche Wärmeleitfähigkeit aufweisen, führt die Analyse mit dem TCD zu ungenauen Ergebnissen. Im Falle des Reaktionsproduktes H_2O besteht vorwiegend bei großen Umsätzen die Gefahr der Kondensation in den Rohrleitungen zwischen Reaktorausgang und GC. Der H_2-Umsatz bzw. die gebildete H_2O-Menge wurden deshalb indirekt aus den Stöchiometrien der beteiligten Reaktionen über Bilanzgleichungen berechnet.

6.1.2 Durchführung der Messungen

Da bei allen Katalysatoren im Rahmen der durchgeführten Experimente Alterungs- bzw. Desaktivierungsphänomene bei längeren Standzeiten im Reaktor auftraten, mußte der jeweils eingesetzte Katalysator vor jedem katalytischen Experiment einem Aufarbeitungsprogramm unterworfen werden. Die Einzelschritte bei der Katalysatorregeneration wurden für Co-Folien bereits im Kapitel 5.1 vorgestellt, Kap. 5.2.5.1 enthält das Aufarbeitungsprogramm für Co-Trägerkatalysatoren.

Nach der Katalysatorregeneration wurden das jeweils gewünschte Mischungsverhältnis der Reaktanden H_2 und CO_2 und deren Volumenstrom über die elektronischen Massendurchflußregler eingestellt. Die Reaktionsgase wurden dabei zunächst ca. 30 min lang gemischt und in den Abzug geleitet, während der Katalysator bis zur eigentlichen Messung im He-Strom aufbewahrt wurde. Anschließend wurde der Katalysator im Inertgasstrom auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt.

Nach Erreichen der Temperaturkonstanz (ca. 2 min) wurde der „Bypass“-Hahn (vgl. Abb. 2.1) umgeschaltet und das Reaktionsgemisch dem Katalysator zugeführt. Nach weiteren 5 min wurde die automatische Probenentnahme durch den Gaschromatographen gestartet.

Bei der Analyse des Produktgemisches wurde bei jedem Durchlauf jeweils eine Probe aus dem Reaktionsgasstrom am Reaktorausgang entnommen und mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) und dem Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Das Temperaturprogramm des Gaschromatographen wurde der jeweiligen Trennaufgabe angepaßt und soll deshalb an dieser Stelle nicht näher diskutiert werden. Nach dem Durchlauf eines GC-Programms (ca. 20 min) wurde erneut automatisch eine Probe analysiert.

6.1.3 Auswertung der Meßergebnisse

a) Messungen mit gaschromatographischer Analyse des Reaktionsgemisches

Bei Messungen mit gaschromatographischer Analyse des Reaktionsgemisches wurden die erhaltenen Chromatogramme nach ihrer Aufzeichnung vom Spektrenintegrator verarbeitet und die erhaltenen GC-Peaks numerisch integriert. Die integrierten Meßwerte (Peakflächen) wurden anschließend über eine serielle Schnittstelle an den angeschlossenen Personal Computer übermittelt und gespeichert. Anschließend wurde über ein von G. Fröhlich entwickeltes Programm die Teilchenzahl N_i eines Produktgases i in der Probenschleife über die Proportionalitätsfaktoren aus Tab. 6.1 berechnet.

Aus der quantitativen Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Co-Folie (Kap. 5.1) wurde weiterhin die Anzahl der katalytisch aktiven Oberflächenatome N_S zu Beginn der Reaktion ermittelt (Kap. 3.2) und diese der Anzahl der aktiven Zentren N_Z gleichgesetzt.

Die Kenntnis der Anzahl der aktiven Zentren ist von enormer Bedeutung, da sie den Vergleich von Messungen ermöglicht, welche an unterschiedlichen Katalysatoren durchgeführt wurden. In diesem Zusammenhang wird in der Literatur häufig der

Begriff der „turnover frequency“ (TOF) verwendet [48]. Diese stellt die Anzahl der durchlaufenen katalytischen Zyklen pro aktivem Zentrum und Zeiteinheit dar. Es gilt:

$$TOF = \frac{1}{N_Z} \cdot \frac{dN_i}{dt} \qquad [s^{-1}] \tag{6.1}$$

N_Z = Anzahl der aktiven Zentren an der Katalysatoroberfläche
N_i = Anzahl der gebildeten Produktmoleküle der Komponente *i*
t = Zeit

Der Bezug zur Zeit *t* wird über die Füllzeit der Probenschleife hergestellt, welche aus dem zugeführten Volumenstrom und dem Volumen der Schleife berechnet werden kann.

b) Direkte Messungen mit dem FID

Um schnelle Veränderungen der katalytischen Aktivität bei der Methanbildung aus CO_2 erfassen zu können, wurde ein weiteres Meßprinzip angewandt, bei dem der Reaktorausgang direkt an den FID angeschlossen wurde. Das Signal des FID wurde in diesem Fall nicht vom Spektrenintegrator verarbeitet, sondern als analoge Spannung *U(t)* von einer AD-Wandlerkarte gespeichert. Zur Kalibrierung des FID wurde ein Verfahren gewählt, welches sich bereits bei der reaktionstechnischen Charakterisierung des Strömungsreaktors (vgl. Kap. 2.1.1) bewährt hatte.
Über ein direkt vor dem Reaktor eingebautes gasdichtes Septum wurden definierte Volumina von CH_4 pulsartig zugegeben. Die Injektion der CH_4-Pulse erfolgte in das Reaktionsgemisch $H_2 / CO_2 = 4 / 1$ bei Raumtemperatur und bei konstantem Gesamtvolumenstrom ($\dot{v}$ = 60 ml_N/min). Die injizierte Teilzahl an Methan $N(CH_4)$, welche über das ideale Gasgesetz aus dem injizierten Gasvolumen berechnet werden kann, ist der Fläche unter dem erhaltenen Analogsignal proportional:

$$N(CH_4) = k \cdot \int_{t=0}^{\infty} U(t)\,dt \tag{6.2}$$

Bei einer Auftragung von $N(CH_4)$ gegen die zugehörigen Signalflächen erhält man eine Gerade, aus deren Steigung die Proportionalitätskonstante *k* bestimmt werden kann (Abb. 6.1).

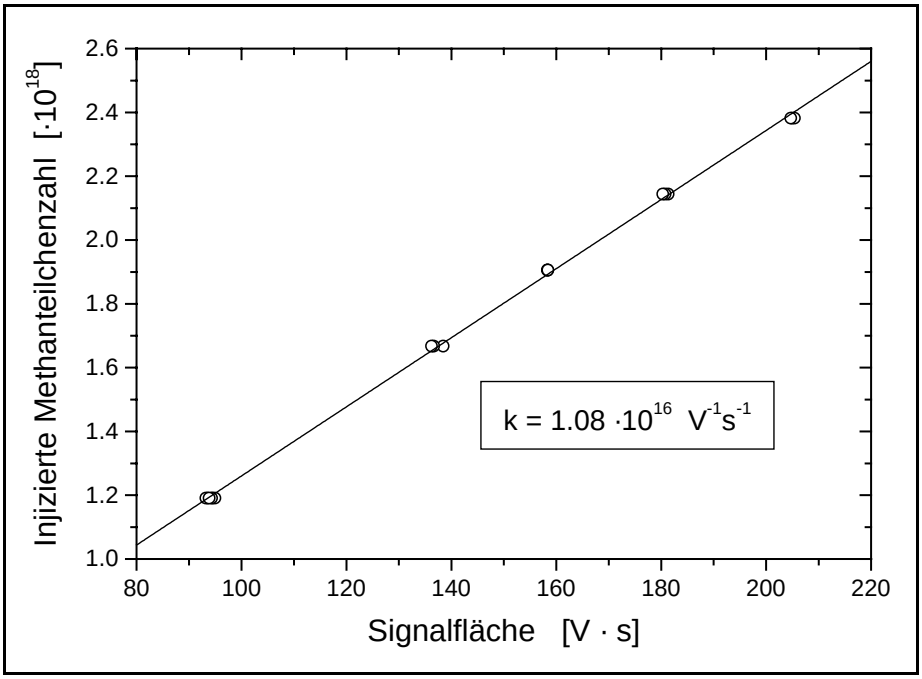


Abb. 6.1 : *Kalibrierung des FID bei Direktmessungen durch Zugabe von definierten Methanpulsen*

Die Proportionalitätskonstante *k* liefert folglich den Zusammenhang zwischen der aktuellen Methanbildungsgeschwindigkeit bei einer katalytischen Reaktion und der gemessenen Spannung an der AD-Wandlerkarte:

$$\frac{dN(\mathrm{CH_4})}{dt} = k \cdot U(t) \qquad (6.3)$$

Aus Gl. 6.3 kann bei Kenntnis der Anzahl der aktiven Zentren N_z an der Cobaltoberfläche wiederum die „turnover frequency“ für Methan durch eine Kombination mit Gl. 6.1 berechnet werden.

6.2 Ergebnisse an polykristalliner Cobaltfolie

6.2.1 Isotherme Messungen

Um einen Überblick über das Produktspektrum der CO_2-Hydrierung an polykristalliner Co-Folie zu erhalten, wurde eine isotherme Messung bei einer Reaktionstemperatur von 523 K durchgeführt. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten an der Strömungsapparatur [6 - 11] wurde jedoch mit einem Mischungsverhältnis $H_2/CO_2 = 4/1$ bei einem Gesamtvolumenstrom von $\dot{v} = 60\ ml_N/min$ gearbeitet. Abb. 6.1 zeigt das Resultat der Messung über einen Zeitraum von 120 min.

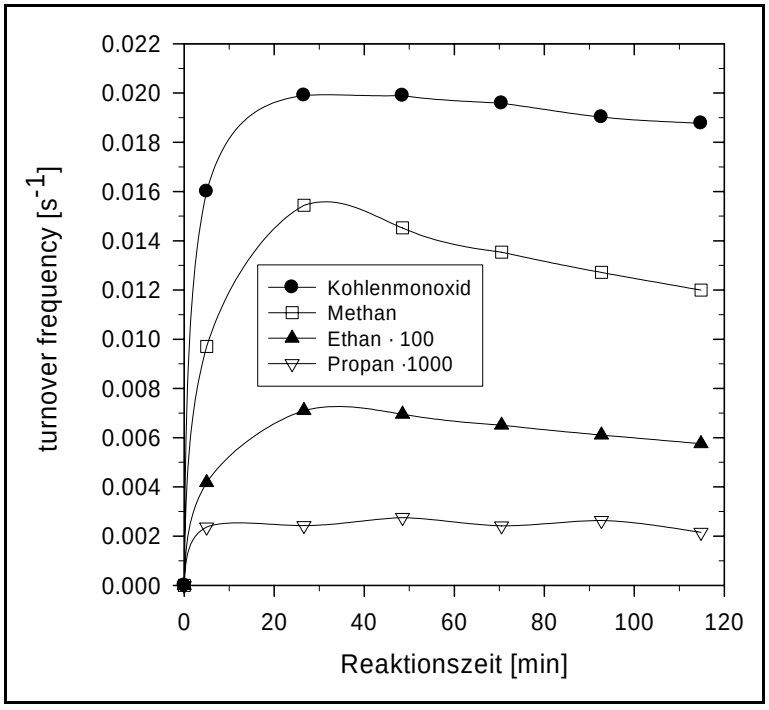


Abb. 6.2: *Isotherme Hydrierung von CO_2 an polykristalliner Co-Folie*
$T = 523\ K$, $H_2/CO_2 = 4/1$, $\dot{v} = 60\ ml_N/min$, $p = 1\ bar$

Wie bereits aus früheren Arbeiten [6 - 11] bekannt ist, besteht das Produktspektrum hauptsächlich aus CO und CH_4. Weiterhin werden geringe Mengen der höheren Kohlenwasserstoffe C_2H_6 und C_3H_8 detektiert. Um den zeitlichen Verlauf ihrer Bildung in Abb. 6.2 darstellen zu können, wurden die Meßwerte für C_2H_6 und C_3H_8

mit einem Faktor von 100 bzw. 1000 multipliziert. Die Auftragung zeigt, daß Methan zu über 99.5 % an der gesamten Kohlenwasserstoffproduktion beteiligt ist.

Zu Beginn der Messung wird zunächst ein steiler Anstieg der katalytischen Aktivität registriert. Dieser ist auf eine Reduktion der Co-Folie durch das wasserstoffhaltige Reaktionsgas zurückzuführen, da die Co-Folie nach der Katalysatorregeneration (vgl. Kap. 5.1) in oxidischer, katalytisch inaktiver Form vorliegt. Nach ca. 30 min ist die Reduktion abgeschlossen, es wird ein Maximum der katalytischen Aktivität durchlaufen. Im weiteren Verlauf der Messung klingt die Aktivität des Katalysators wieder ab (Katalysatordesaktivierung). Wie aus einem Vergleich der Meßkurven für CO und CH_4 zu ersehen ist, ist die Desaktivierung des Katalysators im Falle der Methanbildung stärker ausgeprägt als im Falle der CO-Produktion.
Die geschilderten Zusammenhänge wurden bereits in früheren Arbeiten ausführlich diskutiert [6 - 11]. Der genaue Verlauf der Aktivierungs- und Desaktivierungskurve konnte aufgrund der zeitlichen Limitierung der gaschromatographischen Analyse jedoch noch nicht bestimmt werden. In diesem Fall bietet sich das Verfahren der FID-Direktmessung an. Da das Produktgemisch der Kohlenwasserstoffe, wie erwähnt, zu über 99.5 % aus Methan besteht, kann die Geschwindigkeit der Methanbildung mit sehr guter Genauigkeit aus einer solchen Messung erhalten werden. Abb. 6.3 zeigt das Resultat einer Reihe von „FID-Direktmessungen“ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Meßpunkten betrug lediglich 5 s.
Während sich die Aktivierung des oxidierten Katalysators bei 493 K über einen Zeitraum von ca. 200 min erstreckt, wird das Maximum der katalytischen Aktivität bei 583 K bereits nach weniger als 5 min erreicht. Diese Zeitspanne ist viel zu kurz, um vom GC erfaßt werden zu können. Weiterhin steigt das Ausmaß der Desaktivierung mit steigender Reaktionstemperatur stark an. Dies wird besonders an der Messung bei 583 K deutlich, bei der nach einer Reaktionszeit von 240 min lediglich 38 % der Maximalaktivität vorlagen.

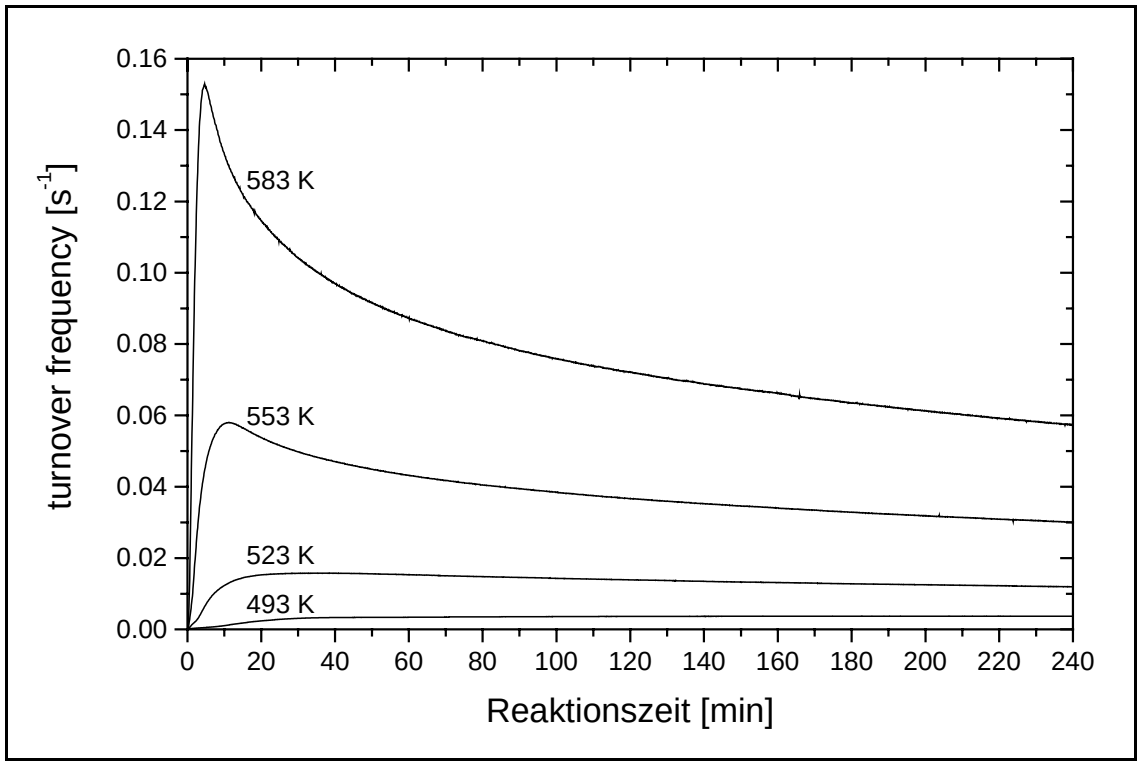


Abb. 6.3: *Hydrierung von CO_2 an polykristalliner Co-Folie (FID-Direktmessung) als Funktion der Reaktionstemperatur, H_2/CO_2 = 4/1, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min*

Aus den geschilderten Messungen konnten weitere Einblicke über den Verlauf der Aktivierung und Desaktivierung des Katalysators erhalten werden. Eine weiterführende Diskussion der erhaltenen Kurvenverläufe erfolgt im Kap. 6.4. Da die Meßmethode prinzipiell auf die Methanbildung limitiert ist, kann die genaue Produktverteilung als Funktion der Reaktionstemperatur nicht bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden temperaturabhängige Messungen mit einer Auftrennung des Produktgemisches durch den GC durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt zusammengefaßt sind.

6.2.2 Variation der Reaktionstemperatur

Zur Charakterisierung der Produktverteilung als Funktion der Reaktionstemperatur wurde der Katalysator nach der Katalysatorpräparation zunächst 2 h lang bei 473 K in einem reinen H_2-Strom reduziert.

Anschließend wurde das CO_2 bei 473 K zudosiert, der Gesamtvolumenstrom betrug erneut 60 ml_N/min. Direkt nach der Zudosierung wurden gleichzeitig eine zeitlich lineare Temperaturrampe und die gaschromatographische Analyse gestartet. In Analogie zu vergleichbaren Experimenten aus vorangegangenen Arbeiten wurde eine Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min gewählt. Nach Erreichen der eingestellten Endtemperatur von 673 K wurde der Katalysator mit einer Geschwindigkeit von ebenfalls 1 K/min wieder auf 473 K abgekühlt. Die erhaltenen Meßkurven für die Hauptprodukte CO und CH_4 sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

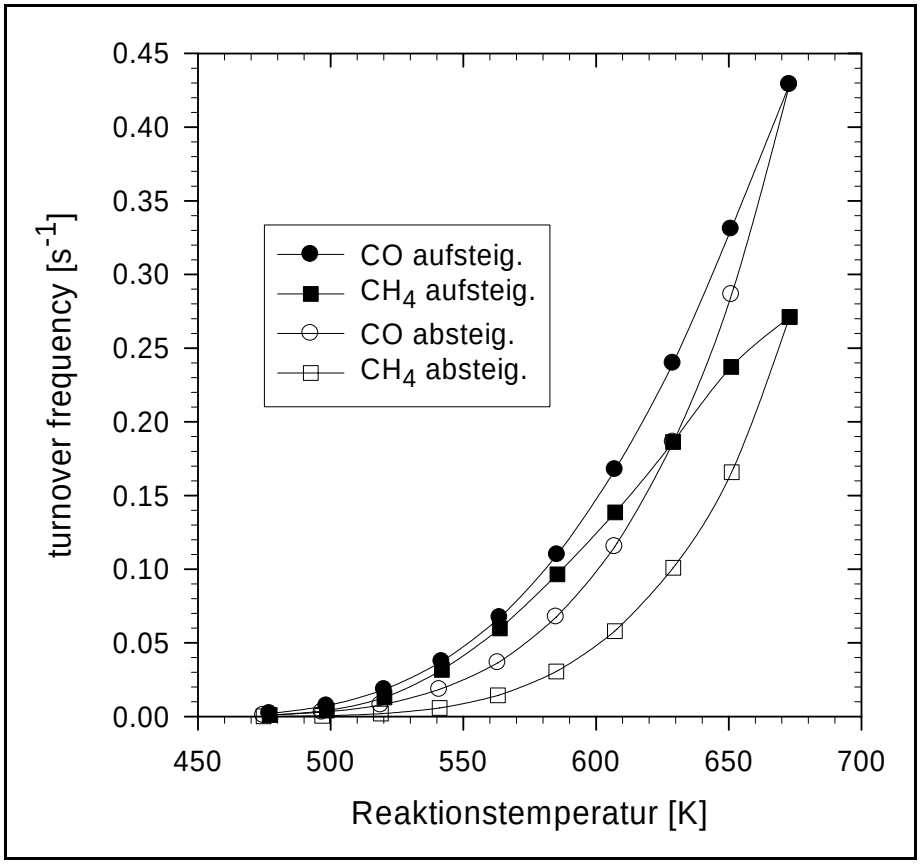


Abb. 6.4: *Hauptproduktverteilung bei der temperaturprogrammierten Messung an polykristalliner Co-Folie, H_2/CO_2 = 4/1, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min*

Erwartungsgemäß steigt die Bildungsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte CO und CH_4 mit zunehmender Reaktionstemperatur stark an. Die jeweiligen Bildungsgeschwindigkeiten für CO und CH_4 liegen bei niedrigen Reaktionstemperaturen in derselben Größenordnung.

Ab einer Reaktionstemperatur von ca. 550 K weichen die Meßkurven jedoch stärker voneinander ab, da die Meßkurve der CH_4-Bildung jetzt deutlich flacher verläuft. Nach dem Erreichen der Maximaltemperatur von 673 K werden im absteigenden Temperaturast sowohl für CO als auch für CH_4 geringere Bildungsraten registriert. Der Katalysator ist offensichtlich starken Desaktivierungsvorgängen im gesamten Verlauf der Messung unterworfen.

Einen genaueren Überblick über die Produktverteilung erhält man aus der Berechnung einiger reaktionstechnischer Kenngrößen. Der Umsatz an CO_2 kann wie folgt ermittelt werden [26, 27]:

Umsatz an CO_2:

$$X_{CO_2} = \frac{\dot{n}^0_{CO_2} - \dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}^0_{CO_2}} \qquad (6.4)$$

mit

$\dot{n}^0_{CO_2}$ Stoffmengenstrom CO_2 am Reaktoreingang

$\dot{n}_{CO_2}$ Stoffmengenstrom CO_2 am Reaktorausgang.

Da man im Falle des Eduktes CO_2 nicht von einer „turnover frequency“ im eigentlichen Sinne sprechen kann, wurde der Definition über die gasartunabhängigen Stoffmengenströme in Gl. 6.4 der Vorzug geben. Die Ausbeute an CO bzw. CH_4 läßt sich dann ebenfalls berechnen:

Ausbeute an CH_4 bzw. CO :

$$Y_{CO,CH_4} = \frac{\dot{n}_{CO,CH_4}}{\dot{n}^0_{CO_2}} \qquad (6.5)$$

Als integrale Selektivität bezeichnet man das Verhältnis von Ausbeute der Produkte CO und CH_4 zum Umsatz des Eduktes CO_2:

Int. Selektivität zu CH_4 bzw. CO:

$$S_{CO,CH_4} = \frac{Y_{CO,CH_4}}{X_{CO_2}} \qquad (6.6)$$

In der nachfolgenden Abbildung sind der CO_2-Umsatz und die Selektivität zu CO bzw. CH_4, welche aus den Werten von Abb. 6.4 ermittelt wurden, als Funktion der Reaktionstemperatur aufgetragen. Die Abbildung enthält aufgrund der Katalysatordesaktivierung nur die Meßwerte für den aufsteigenden Temperaturast. Auf eine Darstellung der Werte bei Temperaturen < 560 K wurde wegen einer starken Streuung der Meßwerte ebenfalls verzichtet.

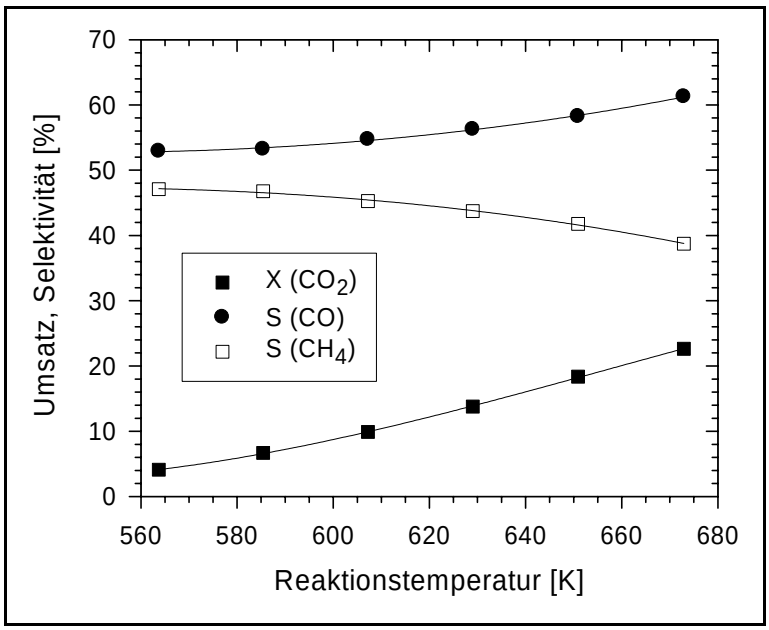


Abb. 6.5: *CO_2-Umsatz und Selektivitäten für die CH_4- und CO- Bildung bei einer temperaturprogrammierten Reaktion an polykristalliner Co-Folie (aufsteigender Temperaturast)*

Der Temperaturverlauf der CO- bzw. CH_4-Selektivität ist in Abb. 6.5 gut zu erkennen. Während bei niedrigen Reaktionstemperaturen vergleichbare CO- und CH_4-Mengen gebildet werden, steigt die CO-Selektivität auf Kosten der CH_4-Bildung mit zunehmender Reaktionstemperatur kontinuierlich an. Für den CO_2-Umsatz wird bei einer Temperaturerhöhung erwartungsgemäß ebenfalls ein ansteigender Kurvenverlauf erhalten, der Maximalumsatz bei 673 K beträgt ca. 23 %.

Abschließend soll noch auf die Bildung der Nebenprodukte C_2H_6 und C_3H_8 im Verlauf der temperaturprogrammierten Messung eingegangen werden. Abb. 6.6 gibt die

Bildungsraten als Funktion der Reaktionstemperatur wieder. Im Gegensatz zu den Hauptprodukten wird bei der Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe ein Maximum durchlaufen. Dieses Maximum wird im Falle des Ethans bei 650 K registriert, bei Propan tritt es schon bei ca. 585 K auf. Der Grund für das Auftreten dieser Bildungsmaxima konnte von G. Fröhlich bei Versuchen zur CO_2-Hydrierung im Batchreaktor aufgeklärt werden [12]. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die höheren Kohlenwasserstoffe nach ihrer Bildung an der Katalysatoroberfläche readsorbiert werden können und mit überschüssigem Wasserstoff zum thermodynamisch stabileren Methan umgesetzt werden (Hydrogenolyse). Weiterhin wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeitskonstante der Hydrogenolysereaktion exponentiell mit der Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe ansteigt. Aus diesem Grund wird das Bildungsmaximum der Propanbildung bereits bei niedrigeren Temperaturen beobachtet. Die starke Katalysatordesaktivierung kann auch im Falle der Nebenprodukte beobachtet werden.

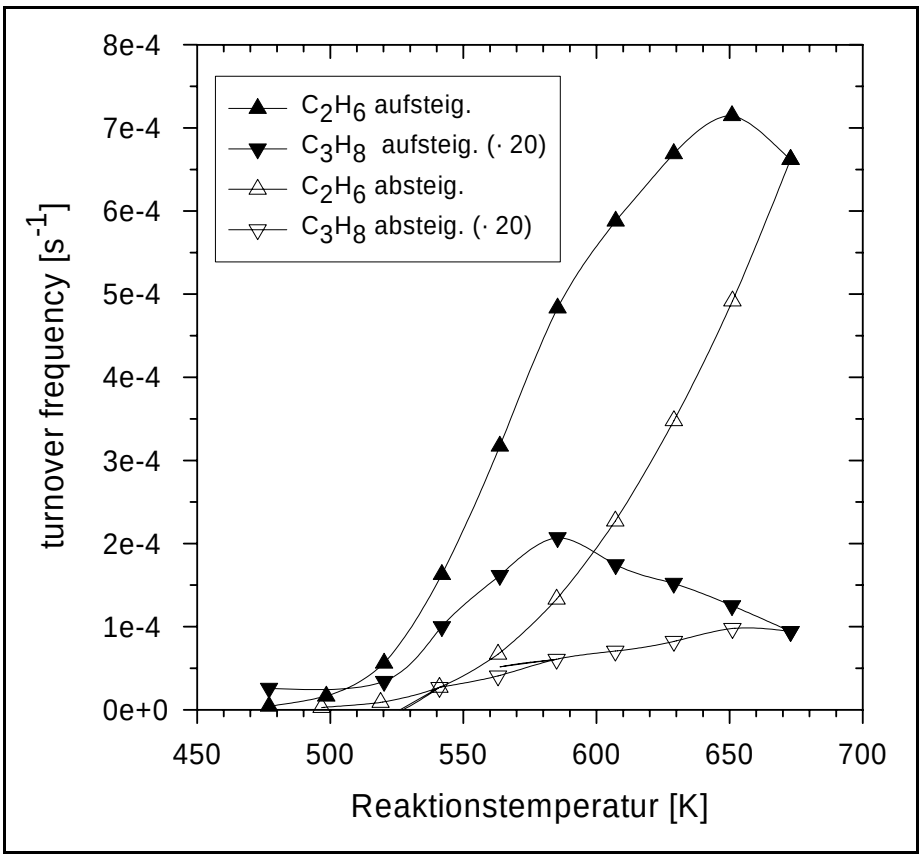


Abb. 6.6: *Nebenproduktverteilung bei der temperaturprogrammierten Messung an polykristalliner Co-Folie, H_2/CO_2 = 4/1, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min*

6.2.3 Variation der Eduktpartialdrücke

Um weitere Einblicke in die Elementarprozesse der CO_2-Hydrierung an Co zu erhalten, wurden Messungen zur Abhängigkeit der Produktverteilung von den Partialdrücken der Edukte durchgeführt. Die vorgestellten Untersuchungen knüpfen an Untersuchungen aus früheren Arbeiten an, in deren Rahmen jeweils das H_2/CO_2-Mischungsverhältnis variiert wurde [6 - 11]. Konkrete Aussagen konnten jedoch in diesen Arbeiten noch nicht getroffen werden, da bei einer Variation des Mischungsverhältnisses H_2- und CO_2-Partialdruck gleichzeitig verändert werden müssen, um den Gesamtvolumenstrom, und damit die Kontaktzeit am Katalysator, nicht zu verändern. Die gleichzeitige Variation der Partialdrücke beider Edukte kann jedoch vermieden werden, wenn die Partialdruckänderung einer Komponente durch die Zugabe eines Inertgases kompensiert wird. Die Kompensation wurde bei den vorliegenden Messungen durch die Zugabe von Helium realisiert.

Zunächst soll eine Messung zur Variation des CO_2-Partialdrucks vorgestellt werden. Da der Katalysator, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, bei höheren Temperaturen einer starken Desaktivierung unterworfen ist, wurde das Experiment bei einer Reaktionstemperatur von 493 K durchgeführt. Die Messung wurde mit dem „Standardmischungsverhältnis“ $H_2/CO_2 = 4/1$ bei einem Gesamtvolumenstrom von 60 ml_N/min gestartet und zunächst die Aktivierung des oxidierten Katalysators durch das Reaktionsgas mit den GC verfolgt. Nach ca. 70 min liegt der Katalysator bereits weitgehend in reduzierter Form vor, und die katalytische Aktivität strebt langsam einem Grenzwert entgegen (Abb. 6.7). Zu diesem Zeitpunkt wurde der CO_2-Partialdruck auf 167 mbar erniedrigt und der Gesamtvolumenstrom durch die Zugabe von He ausgeglichen. Sofort nach der Probenentnahme bei diesen Bedingungen wurde der He-Strom abgeschaltet und der CO_2-Partialdruck wieder auf 200 mbar erhöht. Anschließend erfolgte wiederum eine Probenentnahme unter den „Referenzbedingungen“: $p(H_2) = 800$ mbar, $p(CO_2) = 200$ mbar. Das Meßprinzip wurde für eine Vielzahl von CO_2-Partialdrücken wiederholt. Die Meßpunkte, die bei einem geänderten CO_2-Partialdruck erhalten wurden, sind in Abb. 6.7 durch vertikale Linien und geschlossene Symbole gekennzeichnet.

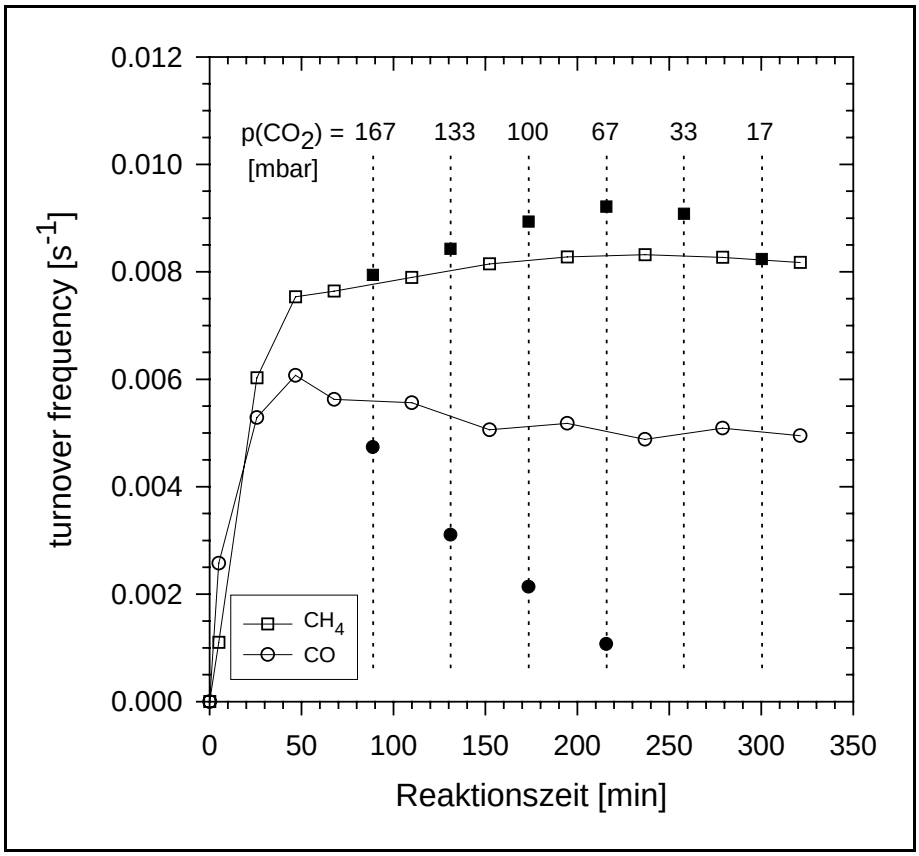


Abb. 6.7: *CH_4- und CO-Produktion bei einer Variation des CO_2-Partialdruckes bei T=493 K, p(H_2)= 800 mbar, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min , Offene Symbole: p(CO_2) = 200 mbar, Geschlossene Symbole: p(CO_2) = variabel*

Aus der Abbildung ist unmittelbar zu erkennen, daß die Methanproduktion durch die Variation des CO_2-Partialdruckes nur geringfügig beeinflußt wird und ein lediglich schwach ausgeprägtes Maximum bei einem CO_2-Partialdruck von 67 mbar durchläuft. Die CO-Bildungsrate nimmt hingegen bei einer Erniedrigung des CO_2-Partialdruckes stark ab und fällt bei CO_2-Partialdrücken < 67 mbar unter die Nachweisgrenze des TCD.

Aus der gemessenen Abhängigkeit der Bildungsraten vom CO_2-Partialdruck kann geschlossen werden, daß es sich im Falle des Kohlenmonoxids höchstwahrscheinlich um ein unmittelbares Folgeprodukt der CO_2-Adsorption an der Co-Oberfläche handelt. Dies gilt hingegen nicht für Methan, auf dessen Bildung die vorgelagerte CO_2-Adsorption offensichtlich nur einen untergeordneten Einfluß hat.

Völlig andere Verhältnisse werden bei einem Experiment zur Variation des H_2-Partialdruckes beobachtet, welches in analoger Weise durchgeführt wurde (Abb. 6.8). In diesem Fall läßt die Methanproduktion mit abnehmendem H_2-Partialdruck stark nach, während die CO-Bildung durch den niedrigeren Wasserstoffanteil kaum beeinflußt wird. Es ergeben sich demnach gegensätzliche Ergebnisse zur Messung bei einer Variation des CO_2-Partialdruckes.

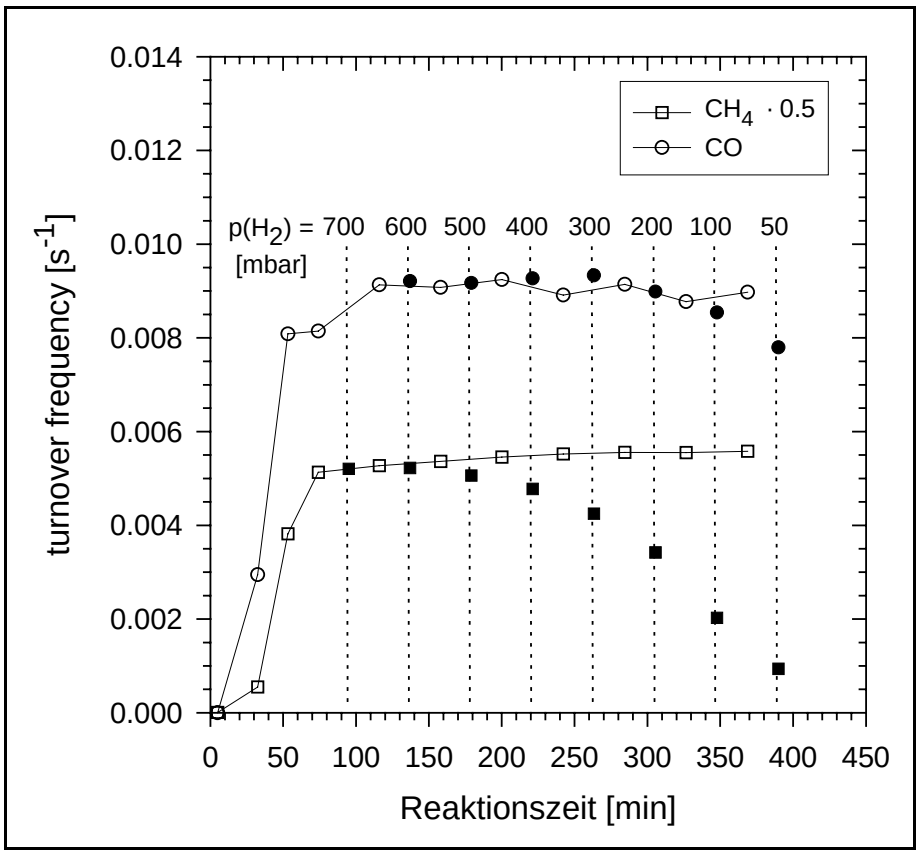


Abb. 6.8: *CH_4- und CO-Produktion bei einer Variation des H_2-Partialdruckes bei T=493 K, $p(CO_2)$ = 200 mbar, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min, Offene Symbole: $p(H_2)$ = 800 mbar, Geschlossene Symbole: $p(H_2)$ = variabel*

Da bei den vorgestellten Messungen jeder Meßpunkt, bei dem eine Variation eines Eduktpartialdruckes durchgeführt wurde, jeweils von zwei Meßpunkten umgeben ist, welche unter „Referenzbedingungen“ aufgenommen wurden, ergibt sich die Möglichkeit einer genauen Bestimmung des Einflusses der Eduktpartialdrücke auf die katalytische Aktivität des Katalysators.

Als einheitlicher Bezugspunkt für die katalytische Aktivität bei einem Meßpunkt zur Variation des Partialdruckes wurde die katalytische Aktivität gewählt, welche sich zwischen zwei Referenzpunkten durch eine lineare Interpolation ergibt. Diese „Referenzaktivität“ wurde anschließend auf den Ausgangswert bei t = 70 min normiert und alle Meßpunkte entsprechend skaliert. Die daraus erhaltene Abhängigkeit der CO- und CH_4-Bildungsrate vom H_2-Partialdruck ist in Abb. 6.9 dargestellt.

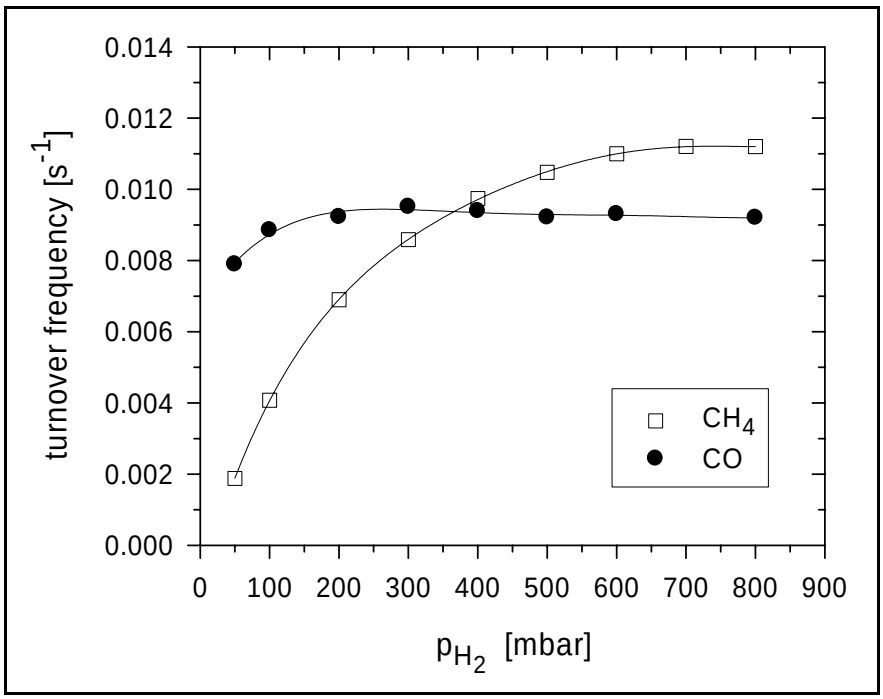


Abb. 6.9: *Abhängigkeit der CO- und CH_4-Bildungsrate vom H_2-Partialdruck, $T = 493$ K, $p(CO_2) = 200$ mbar, $\dot{v} = 60$ ml_N/min, Katalysator: polykristalline Co-Folie*

Da die auf diese Weise korrigierten Meßwerte für die Geschwindigkeit der CO-Bildung über einen weiten Bereich unabhängig vom eingestellten H_2-Partialdruck sind, kann unmittelbar eine Reaktionskinetik nullter Ordnung der CO-Bildung bzgl. des H_2-Partialdruckes abgeleitet werden.

Die geringfügige Abnahme der CO-Bildungsrate bei sehr geringen H_2-Partialdrücken kann durch die Wassergasreaktion erklärt werden. Aus der Bilanzgleichung des Wassergasgleichgewichtes (Gl. 6.7) ist unmittelbar ersichtlich, daß die Reaktion nicht nur zur Bildung des CO führt, sondern daß das „überschüssige“ Sauerstoffatom des CO_2 durch Wasserstoff simultan zu H_2O hydriert werden muß.

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad (6.7)$$

Diese Hydrierung ist bei sehr niedrigen Wasserstoffpartialdrücken nicht mehr in ausreichender Geschwindigkeit möglich, so daß sich Sauerstoff auf der Oberfläche akkumuliert, welcher seinerseits die CO_2-Adsorption und somit die CO-Bildung inhibiert (Rückkopplung). Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit der CH_4-Bildung steigt bei niedrigen H_2-Partialdrücken erst nahezu linear mit dem eingestellten H_2-Partialdruck an (Reaktionskinetik 1. Ordnung) und strebt bei hohen Partialdrücken asymptotisch einem Grenzwert entgegen (Reaktionskinetik 0. Ordnung). Der Kurvenverlauf ist typisch für heterogen katalysierte Reaktionen, bei denen eine Oberflächenreaktion oder ein Adsorptionsschritt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [27].

Die entsprechende Auftragung der Meßwerte für die CO- und CH_4-Bildungsreaktion als Funktion des CO_2-Partialdruckes ist in Abb. 6.10 dargestellt.

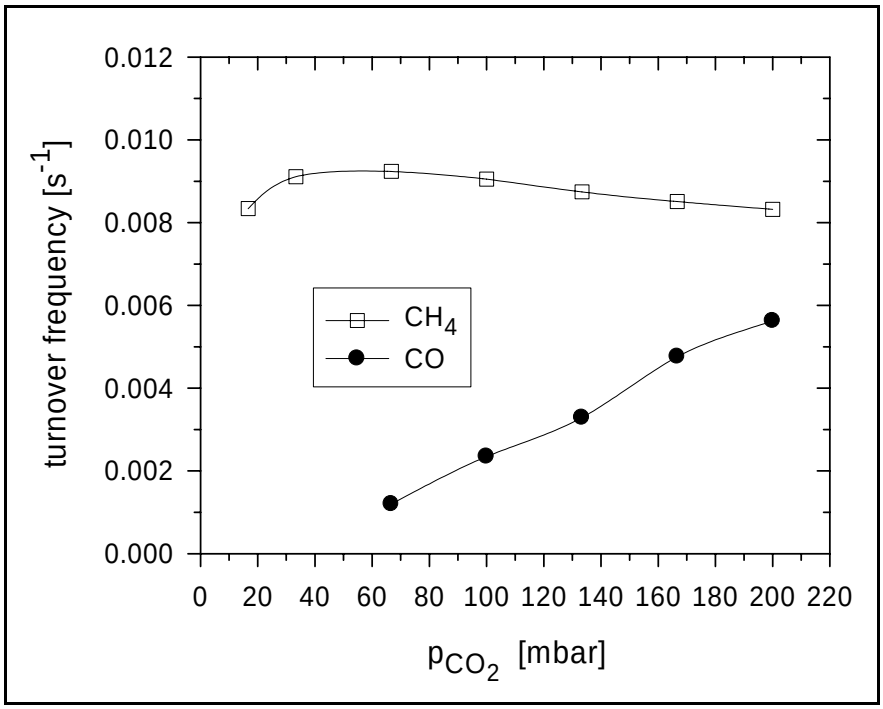


Abb. 6.10: *Abhängigkeit der CO- und CH_4-Bildungsrate vom CO_2-Partialdruck, $T = 493$ K, $p(H_2) = 800$ mbar, $\dot{v} = 60$ ml_N/min, Katalysator: polykristalline Co-Folie*

Im Falle der Methanbildung ist bis zu einem CO_2-Partialdruck von ca. 50 mbar eine schwach positive Reaktionsordnung zu erkennen. Bei höheren Partialdrücken nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch wieder ab. Die Variationen im Bereich der Methanbildungsgeschwindigkeit sind sehr klein. Im gesamten untersuchten Druckbereich ($p(CO_2)$ = 17 – 200 mbar) ändert sich die Rate lediglich um ca. 10 %. Die CO-Bildung hingegen ist nahezu linear vom Partialdruck des eingesetzten Kohlendioxids abhängig (Kinetik 1. Ordnung).

6.3 Ergebnisse an Cobaltträgerkatalysatoren

Die geschilderten Messungen zur CO_2-Hydrierung an polykristalliner Co-Folie bilden die Grundlage für weitere Untersuchungen an Cobaltträgerkatalysatoren, welche im vorliegenden Abschnitt vorgestellt werden. Die umfangreichsten Messungen wurden dabei am Co/Al_2O_3-Katalysator durchgeführt. Die Experimente umfaßten die Charakterisierung der Produktverteilung, die Abhängigkeit der CO_2-Hydrierung von verschiedenen Reaktionsparametern (Temperatur, Partialdrücke der Edukte, Verweilzeit am Katalysator) sowie einführende Untersuchungen zur Katalysatordesaktivierung. Nach einer ausführlichen Darstellung der erhaltenen Ergebnisse werden diese im Anschluß mit Messungen an Co/SiO_2 und Co/TiO_2 verglichen.

6.3.1 Experimentelle Ergebnisse an Co/Al_2O_3

6.3.1.1 Produktverteilung der CO_2-Hydrierung

Zur Untersuchung der Produktverteilung der CO_2-Hydrierung an Co/Al_2O_3 wurden 50 mg des Katalysators in den Reaktor eingewogen und zunächst 10 h lang bei 673 K im Wasserstoffstrom ($\dot{v}$ = 15 ml_N/min) reduziert. Die experimentellen Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung zeigen, daß der Katalysator nach dieser Behandlung einen Reduktionsgrad von 18 ± 2 % aufweist (Tab. 5.11, Kap. 5.2.5.1). Anschließend

wurde eine temperaturprogrammierte Messung durchgeführt. Um einen Vergleich mit der analogen Messung an polykristalliner Co-Folie (Abb. 6.4) anstellen zu können, wurde das Meßprogramm bei diesem Experiment beibehalten. Der Katalysator wurde demnach beginnend bei 473 K mit einer Geschwindigkeit von 1 K/min auf 673 K aufgeheizt und anschließend mit der gleichen Geschwindigkeit wieder auf 473 K abgekühlt. Abb. 6.11 zeigt das Ergebnis dieser ersten Messung.

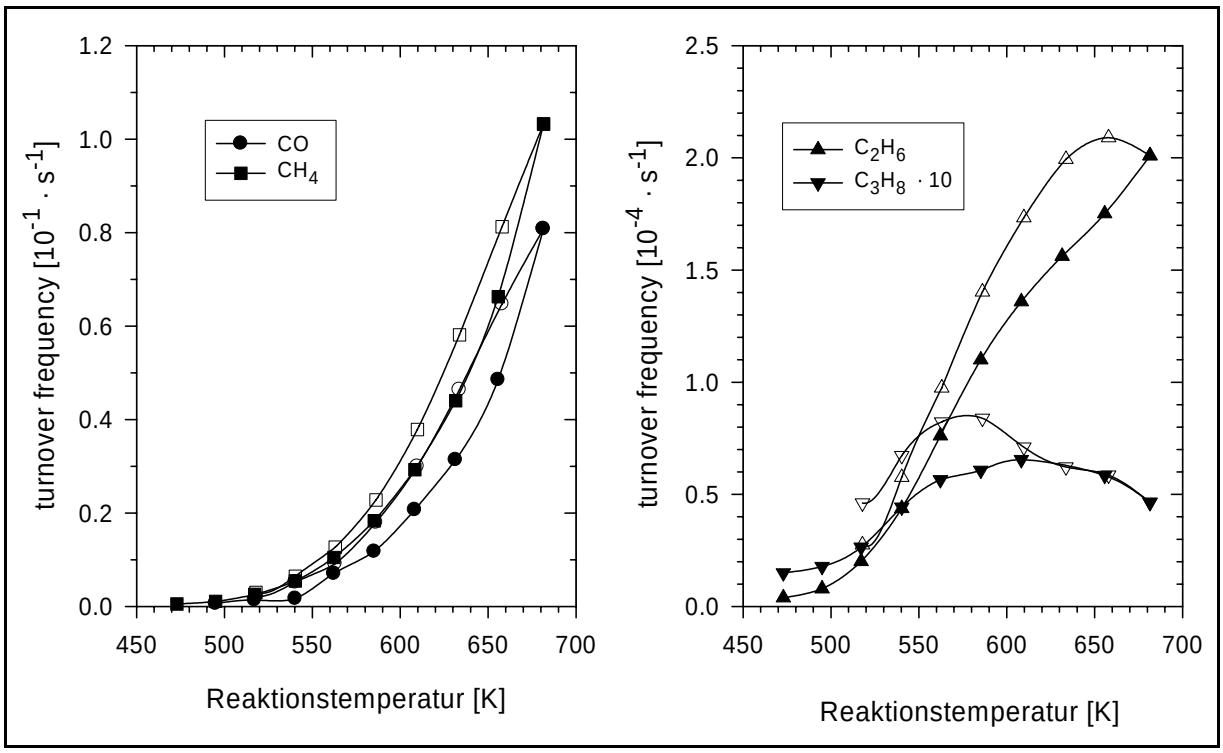


Abb. 6.11: *Produktverteilung bei einer temperaturprogrammierten Reaktion an Co/Al_2O_3, H_2/CO_2 = 4/1, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min, β = 1 K/min, geschlossene Symole: aufsteigender Temperaturast, offene Symbole : absteigender Temperaturast*

Als Hauptprodukte der CO_2-Hydrierung an Co/Al_2O_3 werden wiederum CO und CH_4 detektiert, die Nebenprodukte C_2H_6 und C_3H_8 tragen nur mit ca. 0.2 bzw. 0.01 % zum Produktspektrum der Kohlenwasserstoffe bei.

Im Gegensatz zur polykristallinen Co-Folie weist der Co/Al_2O_3-Katalysator im absteigenden Temperaturast jedoch eine *höhere* Aktivität im Vergleich zum Aufheizvorgang auf. Dieser Effekt wurde bereits von U. Kestel [9] an Co/Al_2O_3, von G. Fröhlich [12] an $Co/Mn/Al_2O_3$ und H. Mex [6] an Co/TiO_2 und $Co/Mn/TiO_2$

beobachtet. Cobaltträgerkatalysatoren auf SiO_2-Trägerbasis hingegen zeigten diesen Effekt bisher nicht [7, 8].

Da die Zunahme der katalytischen Aktivität direkt während der Reaktion beobachtet werden kann, wurde sie ausgehend von U. Kestel [9] in vorangegangenen Arbeiten als „reaktionsbedingte Aktivierung“ bezeichnet. In keiner dieser Arbeiten konnte jedoch ein plausibler Grund für die Aktivierung gefunden werden. Im wesentlichen bieten sich zwei Erklärungsversuche an:

1. Die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren bleibt im Verlauf der temperaturprogrammierten Messung konstant. Dann müßte sich die „Qualität“ der aktiven Zentren im Laufe der Messung positiv verändert haben, d.h. die „turnover frequency“ sollte, wie in Abb. 6.11 dargestellt, ansteigen.

2. Die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren steigt während der temperaturprogrammierten Reaktion an. Dies wäre gleichbedeutend mit einem höheren Reduktionsgrad des Katalysators bei einer konstanten „turnover frequency“ pro aktivem Zentrum.

Die beiden Fälle können jedoch zu diesem Zeitpunkt noch nicht unterschieden werden. Weitere Hinweise auf den Ursprung der „reaktionsbedingten Aktivierung“ ergeben sich jedoch durch einen Vergleich mit temperaturprogrammierten Messungen an Co/SiO_2 und Co/TiO_2, welche im Abschnitt 6.3.2 diskutiert werden.

Da vermutet werden mußte, daß die Aktivierung durch das einmalige Durchlaufen des Temperaturzyklus nicht abgeschlossen war, wurde ein erneuter, analoger Zyklus gestartet, ohne den Katalysator zwischenzeitlich einer Aufbereitungsprozedur zu unterziehen. Wiederum wurde eine erhöhte Aktivität festgestellt. Erst nach insgesamt vier identischen Zyklen wird kein weiter Aktivierungseffekt mehr registriert. Ein Vergleich der gemessenen „turnover frequencies“ für die CO- bzw. CH_4-Produktion im Rahmen der vier durchlaufenden Zyklen ist in Abb. 6.12 dargestellt.

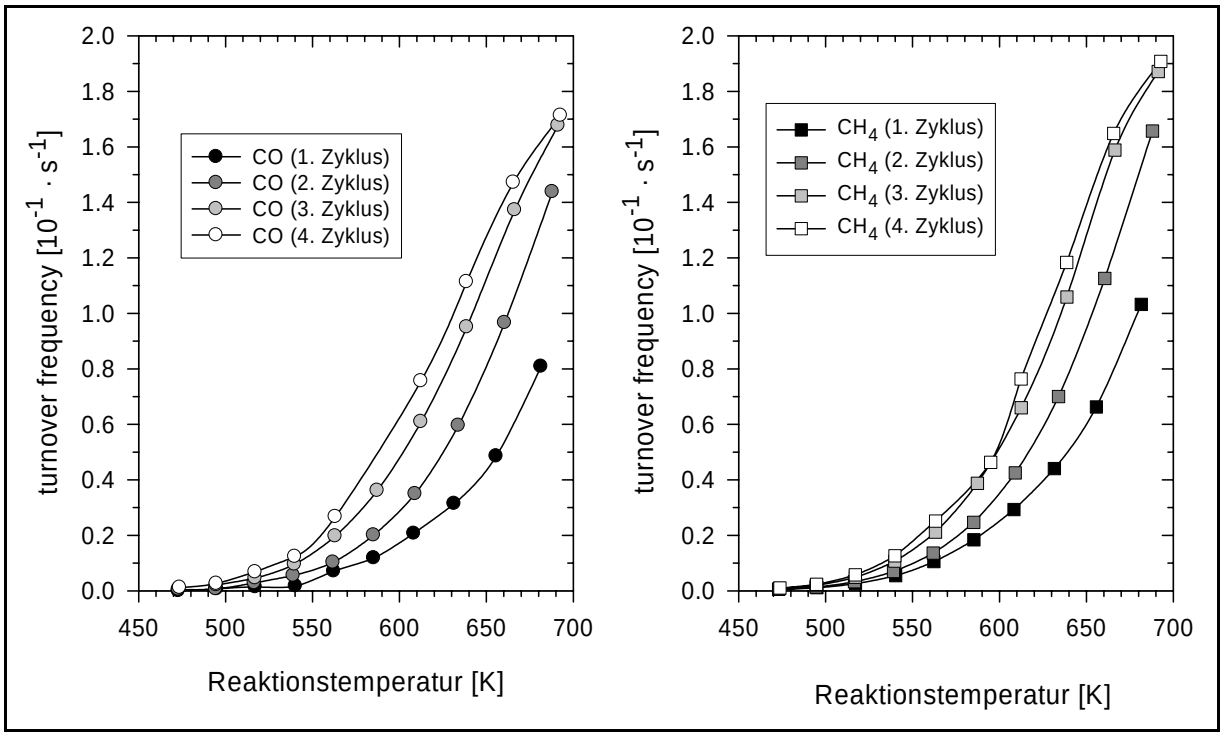


Abb. 6.12: *Vergleich der CO- und CH_4-Produktion bei vier sukzessiv durchgeführten temperaturprogrammierten Reaktionen an Co/Al_2O_3, H_2/CO_2 = 4/1, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min, β = 1 K/min. Dargestellt ist jeweils der aufsteigende Temperaturast.*

Man erkennt, daß der Effekt der “reaktionsbedingten Aktivierung” besonders beim 2. Temperaturzyklus stark ausgeprägt ist und die Katalysatoraktivität bei weiteren Zyklen langsam einem Maximalwert zustrebt, der etwa um einen Faktor 2 höher liegt als die anfängliche Aktivität im ersten Zyklus.

Zum Beleg für die hohe Temperaturstabilität des Katalysators soll die Produktverteilung im Rahmen des vierten Temperaturzyklus diskutiert werden (Abb. 6.13). Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, zeigt der Katalysator im Vergleich zur Cobaltfolie im gesamten Temperaturbereich eine stabile Aktivität und ist keiner signifikanten Desaktivierung unterworfen. Dies gilt für die Hauptprodukte und Nebenprodukte gleichermaßen. Die katalytische Aktivität war jetzt so hoch, daß sogar geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs n-Butan nachgewiesen werden konnten. Wie zu erwarten war, wird auch für die n-C_4H_{10}-Bildung ein Maximum bei 540 K im Verlauf der Messung durchlaufen. Die im Vergleich zu C_2H_6 und C_3H_8

niedrigere Temperatur des Bildungsmaximums kann wiederum durch die größere Hydrogenolysegeschwindigkeit mit zunehmender Kettenlänge erklärt werden (vgl. Diskussion zu Abb. 6.6).

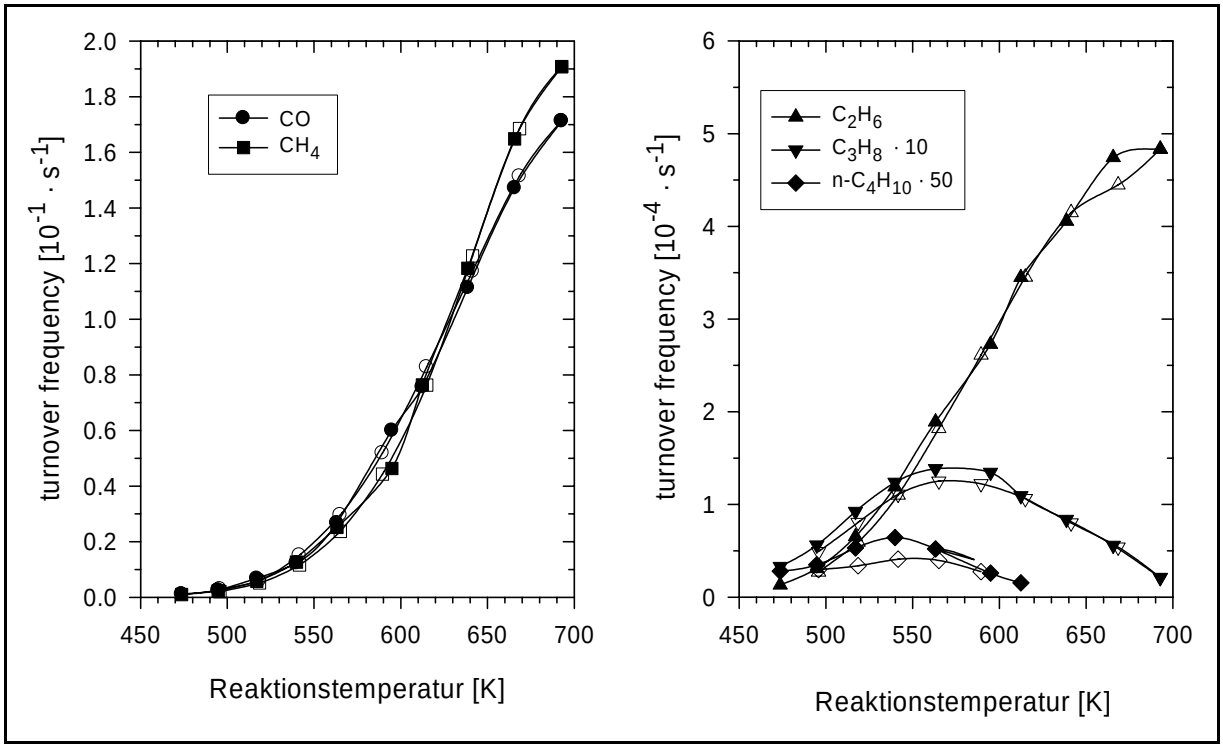


Abb. 6.13: *Produktverteilung bei einer temperaturprogrammierten Reaktion an Co/Al_2O_3 nach der "reaktionsbedingten Aktivierung" , H_2/CO_2 = 4/1, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min, β = 1 K/min, geschlossene Symole: aufsteigender Temperaturast, offene Symbole : absteigender Temperaturast*

Die Reproduzierbarkeit der jeweiligen Bildungsraten als Funktion der Reaktionstemperatur wird ebenfalls aus einer Auftragung des CO_2-Umsatzes und der Selektivitäten für die CO- bzw. CH_4-Bildung im Rahmen der vierten temperaturprogrammierten Messung deutlich, welche in der nachfolgenden Abbildung dargestellt ist.

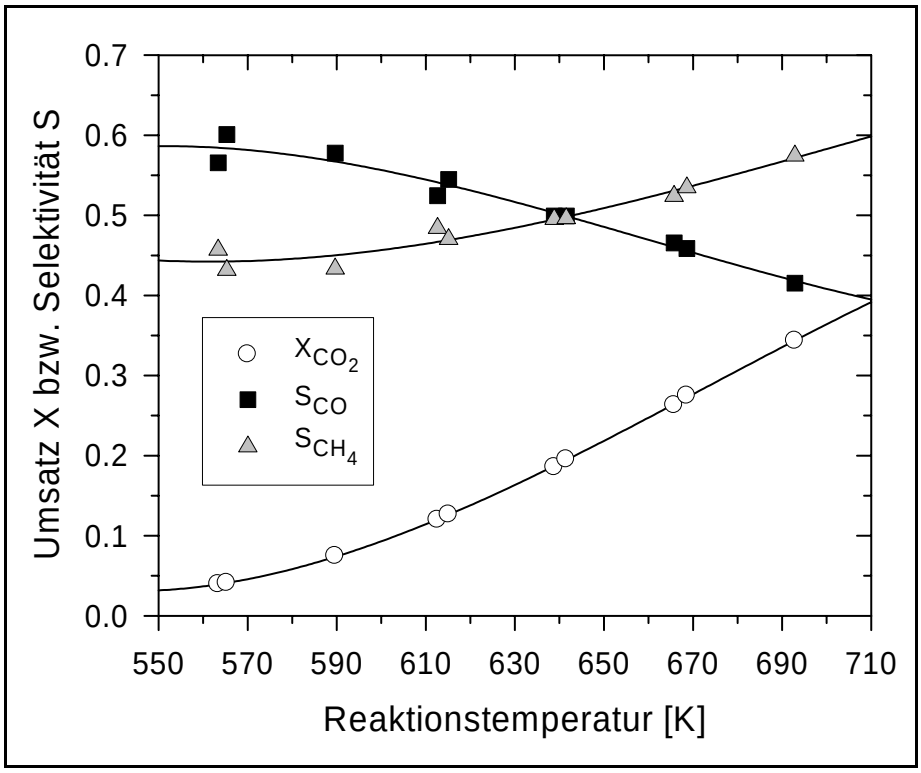


Abb. 6.14: *CO_2-Umsatz und Selektivitäten für die CH_4- und CO- Bildung bei einer temperaturprogrammierten Reaktion an Co/Al_2O_3*

Während bei niedrigen Temperaturen eine höhere Selektivität für CO gefunden wird, überwiegt die Methanproduktion ab einer Reaktionstemperatur von ca. 640 K. Die Kurvenverläufe sind dabei im aufsteigenden und absteigenden Temperaturast nahezu identisch. Es wurde deshalb in Abb. 6.14 auf eine Unterscheidung verzichtet. Für den CO_2-Umsatz ergibt sich ebenfalls ein einheitlicher Kurvenverlauf, der Umsatzgrad steigt bis zur eingestellten Endtemperatur von 673 K auf ca. 35 % an. Da bereits im Kapitel 2.1.1.1 gezeigt wurde, daß der Einfluß der Reaktionsenthalpien auf die Wärmebilanz des Reaktors bei solch großen Umsätzen nicht mehr vernachlässigt werden kann, wurde eine empirische Temperaturkorrektur nach Gl. 2.4 durchgeführt. Nach Gl. 2.4 kann die Temperaturerhöhung im Vergleich zur eingestellten Solltemperatur als Funktion des CO_2-Umsatzes abgeschätzt werden. Diese beträgt bei einem Umsatzgrad von 35 % immerhin ca. 20 K. Bei der Auswertung der temperaturprogrammierten Messungen an Cobaltträgerkatalysatoren wurde die notwendige Temperaturkorrektur deshalb grundsätzlich berücksichtigt.

Nach der Aktivierung durch die beschriebenen Temperaturzyklen wurde der Katalysator einem Aufarbeitungsprogramm (vgl. Kap. 5.2.5.1) unterzogen und die Langzeitstabilität durch eine isotherme Messung bei 523 K verfolgt (Abb. 6.15).

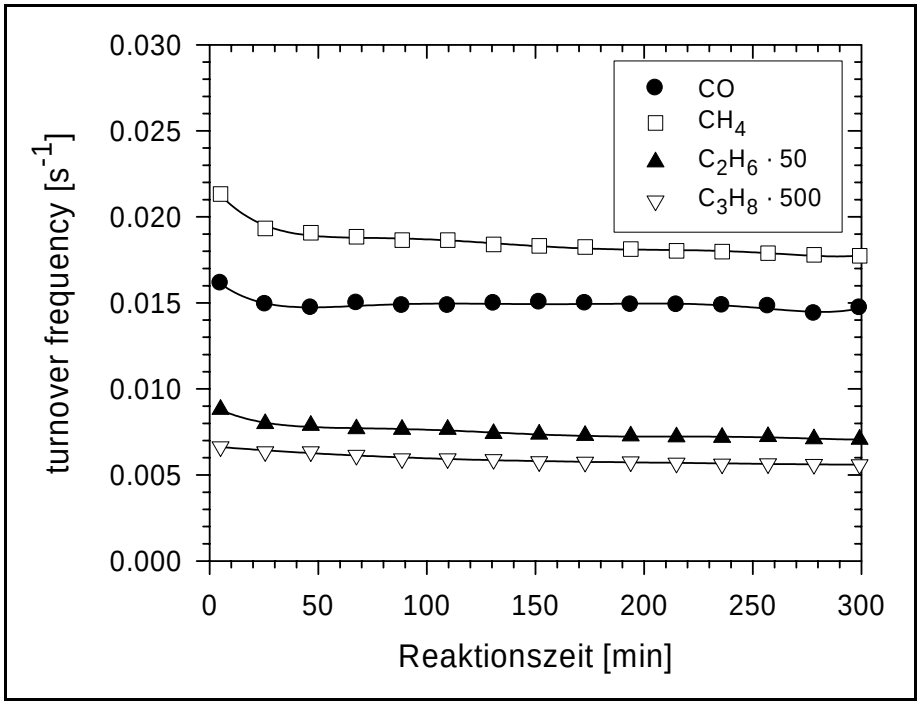


Abb. 6.15: *Isotherme Hydrierung von CO_2 an Co/Al_2O_3*
T = 523 K, H_2/CO_2 = 4/1, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min, p =1 bar

Da sich der Katalysator nach dem letzten Präparationsschritt bereits im reduzierten Zustand befand, kann im Vergleich zu den Untersuchungen an polykristalliner Co-Folie keine Aktivierung durch das Reaktionsgas beobachtet werden. Die Messung belegt eindeutig, daß nur der reduzierte Katalysator mit metallischen Co-Zentren katalytisch aktiv ist. Die höchste katalytische Aktivität wird für alle Reaktionsprodukte beim ersten Meßpunkt nach t = 5 min erhalten. Durch eine simultane Verfolgung der Reaktionstemperatur in der Katalysatorschüttung wurde deutlich, daß diese erhöhte Aktivität nicht auf chemische Effekte zurückzuführen ist. Die Ursache ist in einer Temperaturerhöhung in der Katalysatorschüttung zu sehen, da beim Anspringen der Reaktion die Reaktionswärme nicht schnell genug über die Rohrwandung abgeführt wird (Zündverhalten). Nach dem Anlaufen der Reaktion stellt sich jedoch schnell ein stationärer Zustand unter weitgehend isothermen Bedingungen ein.

Die leichte Desaktivierung des Katalysators im Verlauf der Messung ist auf eine Kohlenstoffabscheidung auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen, wie in vorangegangenen Arbeiten gezeigt werden konnte [6, 8 - 9]. Weitere Untersuchungen zur Natur der kohlenstoffhaltigen Rückstände werden im Abschnitt 6.3.1.4 vorgestellt.

6.3.1.2 Variation der Verweilzeit

Um weitere Hinweise auf die Reaktionskinetik und den Mechanismus der CO_2-Hydrierung zu erhalten, wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte als Funktion der Reaktionszeit untersucht wurde. Für Untersuchungen dieser Art bieten sich bei einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor zwei unterschiedliche Meßprinzipien an. Einerseits kann die eingewogene Katalysatormasse und damit die Länge der Katalysatorschüttung verändert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer Variation des Gesamtvolumenstromes, woraus unterschiedliche Verweilzeiten bei konstanter Länge der Katalysatorschüttung resultieren. Wegen der einfacheren Durchführbarkeit der Experimente wurde der Variation der Verweilzeit in der vorliegenden Arbeit der Vorzug gegeben. Wie bereits im Kap. 2.1.1.4 erläutert wurde, ist die hydrodynamische Verweilzeit in einem Strömungsrohrreaktor durch den Quotienten aus Reaktorvolumen v_R und zugeführtem Gasvolumenstrom $\dot{v}$ gegeben. Die Kontaktzeit (Verweilzeit) τ am Katalysator kann in analoger Weise über das Volumen $v_{Kat.}$ ermittelt werden, welches die Katalysatorschüttung im Reaktor einnimmt:

$$\tau_{rel.} = \frac{V_{Kat.}}{\dot{V}} \qquad (6.8)$$

Da Totvolumina im Bereich der Katalysatorschüttung bei dieser Definition nicht erfaßt werden, soll die Kontaktzeit in Anlehnung an Fröhlich [12] als relative Verweilzeit $\tau_{rel.}$ bezeichnet werden.

Das Volumen, welches der Katalysator einnimmt, kann aus dem Rohrquerschnitt (0.7 cm) und der Schüttlänge des Katalysators berechnet werden. Diese beträgt bei einer Einwaage von 50 mg Co/Al_2O_3 ca. 0.17 cm.

Bei der Berechnung der rel. Verweilzeit muß weiterhin die Reaktortemperatur berücksichtigt werden, da diese zu einem weit höheren Volumenstrom in der Katalysatorschüttung im Vergleich zum Eingangsvolumenstrom unter Normbedingungen (T = 273.15 K) führt.

Im Rahmen des durchgeführten Experimentes wurde der Katalysator bei T = 523 K zunächst 30 min lang isotherm eingefahren (H_2/CO_2 = 4/1). Anschließend wurde der Eingangsvolumenstrom ausgehend von 60 ml_N/min sukzessive auf 5 ml_N/min erniedrigt, ohne jedoch das Mischungsverhältnis der Edukte zu verändern. Die Kontaktzeit am Katalysator erhöhte sich demnach im Laufe der Messung um mehr als eine Zehnerpotenz. Zwischen zwei Messungen bei einem niedrigeren Volumenstrom wurde wiederum ein Meßpunkt bei $\dot{v}$ = 60 ml_N/min aufgezeichnet, um Referenzwerte für die katalytische Aktivität als Funktion der Reaktionsdauer zu erhalten und geringfügige Desaktivierungserscheinungen zu eliminieren.

Die Erhöhung der Verweilzeit hat, wie die nachfolgende Abbildung zeigt, drastische Auswirkungen auf die gemessenen Bildungsraten der Hauptprodukte CO und CH_4.

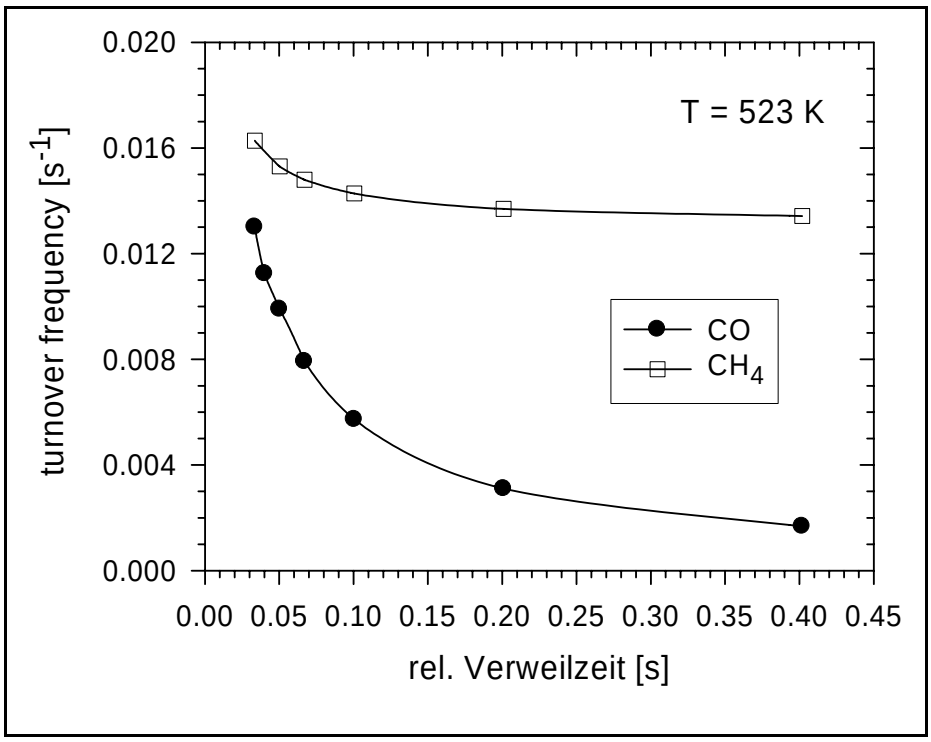


Abb. 6.16: *Abhängigkeit der CO- und CH_4-Bildungsrate an Co/Al_2O_3 von der rel. Verweilzeit am Katalysator, T =523 K*

Aus dem Kurvenverlauf wird offenkundig, daß die Bildungsrate für Methan nur in einem relativ geringen Umfang von der Verweilzeit am Katalysator beeinflußt wird. Eine Erhöhung der Verweilzeit um eine Zehnerpotenz bewirkt lediglich einen geringen Abfall der Methanbildungsgeschwindigkeit (ca. 15 %). Die CO-Bildungsrate nimmt mit zunehmender Verweilzeit am Katalysator hingegen wesentlicher stärker ab. Hier führt die Erhöhung der Verweilzeit um eine Zehnerpotenz zu einem Absinken der Rate von ebenfalls fast einer Größenordnung. Noch offensichtlicher wird das unterschiedliche Verhalten der Hauptprodukte CO und CH_4 im Rahmen der Verweilzeitvariation, wenn nicht die zeitabhängige Bildungsrate, sondern die jeweilige Ausbeute dieser Komponenten betrachtet wird (Abb. 6.17).

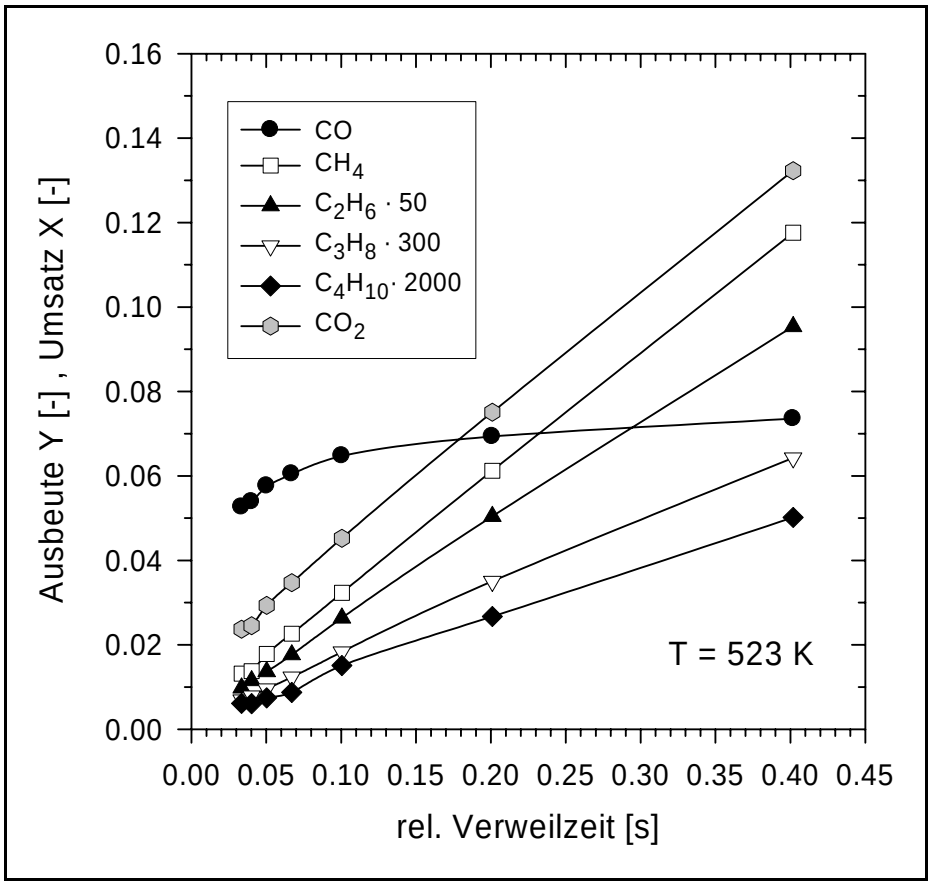


Abb. 6.17: *Abhängigkeit der CO- und CH_4-Ausbeute an Co/Al_2O_3 von der rel. Verweilzeit am Katalysator, T = 523 K*

Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, steigen die Kohlenwasserstoffausbeuten mit zunehmender Verweilzeit nahezu linear an. Dieses Verhalten ist typisch für

Endprodukte einer chemischen Reaktion. Die Ausbeute an CO wird hingegen nur wenig von der Verweilzeit am Katalysator beeinflußt und strebt bei längeren Verweilzeiten einem Grenzwert entgegen. Aus diesem Verlauf kann geschlossen werden, daß es sich im Falle des Kohlenmonoxids um ein Zwischenprodukt der CO_2-Hydrierung zu CH_4 handelt. Wäre CO ein Endprodukt der CO_2-Hydrierung, so sollte die Ausbeute linear mit der Verweilzeit ansteigen.

Die unterschiedlichen Ausbeuten der Produkte als Funktion der Verweilzeit sind weiterhin gleichbedeutend mit einer starken Verschiebung der Produktselektivität als Funktion der Verweilzeit (Abb. 6.18).

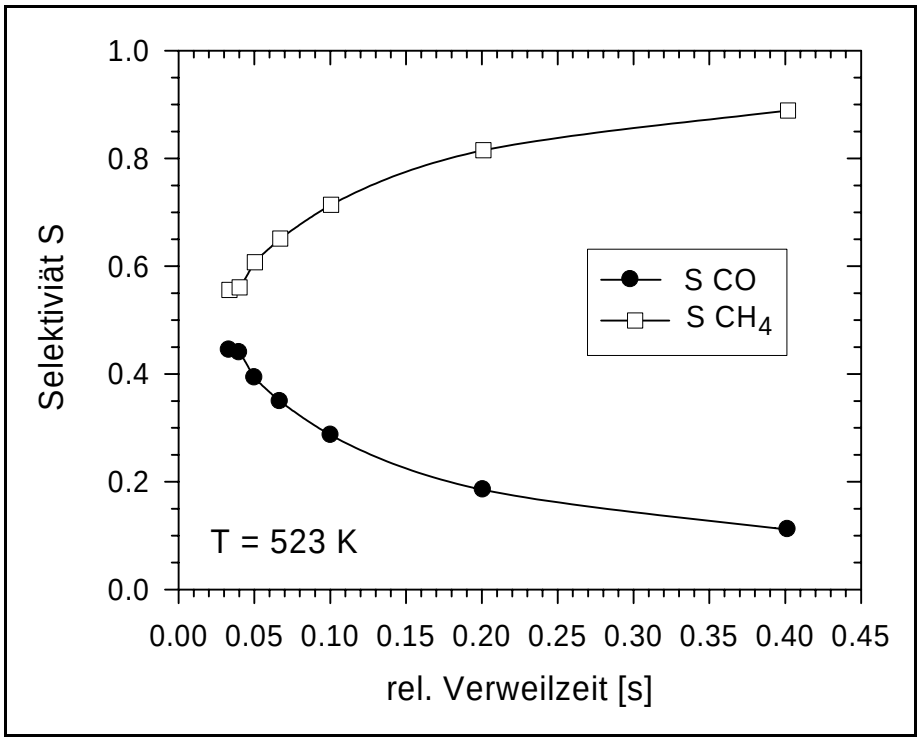


Abb. 6.18: *Integrale Selektivität für die CO- und CH_4-Bildung als Funktion der rel. Verweilzeit am Co/Al_2O_3-Katalysator*

Die Auftragung macht nochmals deutlich, daß längere Verweilzeiten zu einer Erhöhung der CH_4-Selektivität auf Kosten der CO-Bildung führen. Bei der längsten Verweilzeit, die im vorliegenden Experiment eingestellt wurde (ca. 0.4 s), beträgt die CH_4-Selektivität nahezu 90 %.

6.3.1.3 Variation der Eduktpartialdrücke

Nachdem mit den Ergebnissen zur Variation der Verweilzeit detaillierte Aufschlüsse über die Produktverteilung der CO_2-Hydrierung als Funktion der Reaktionszeit vorlagen, werden im vorliegenden Abschnitt ergänzende Experimente zur Abhängigkeit der CO_2-Hydrierung von den Eduktpartialdrücken vorgestellt.

Die Durchführung der Experimente entsprach dem im Abschnitt 6.2.3 diskutierten Verfahren. Nach einer 30-minütigen isothermen Messung bei 523 K (H_2/CO_2 = 4/1, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min) wurde der H_2-Partialdruck stufenweise variiert, der CO_2-Partialdruck hingegen konstant gehalten. Um die Kontaktzeit am Katalysator bei diesen Variationen nicht zu verändern, wurde der Gesamtvolumenstrom jeweils mit der Inertkomponente He ausgeglichen. Auf eine Darstellung der Messung als Funktion der Reaktionsdauer soll an dieser Stelle verzichtet werden, die nachfolgende Abbildung enthält direkt die ermittelte Abhängigkeit der Produktbildungsraten als Funktion des H_2-Partialdruckes.

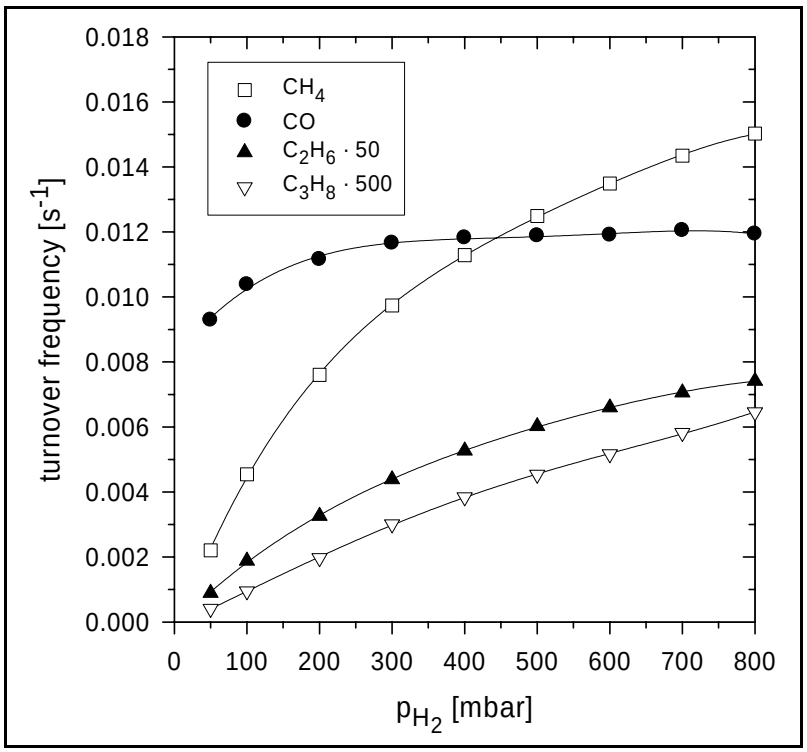


Abb. 6.19: *Produktbildungsraten an Co/Al_2O_3 als Funktion des H_2-Partialdruckes $p(CO_2)$ = 200 mbar, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min, T = 523 K*

Der Verlauf der erhaltenen Meßkurven entspricht weitgehend den im Abschnitt 6.2.3 geschilderten Zusammenhängen an polykristalliner Co-Folie (vgl. Abb. 6.9). Die Bildungsrate des CO wird über einen weiten Bereich nicht vom eingestellten H_2-Partialdruck beeinflußt (Kinetik 0. Ordnung), während die CH_4-Produktion stark vom H_2-Partialdruck abhängt. Die Meßkurven für die Spurengase Ethan und Propan nehmen bzgl. des Kurvenverlaufs der CO- und CH_4-Bildung eine Mittelstellung ein.

Das Resultat einer Messung zur Variation des CO_2-Partialdruckes bei 523 K zeigt Abb. 6.20.

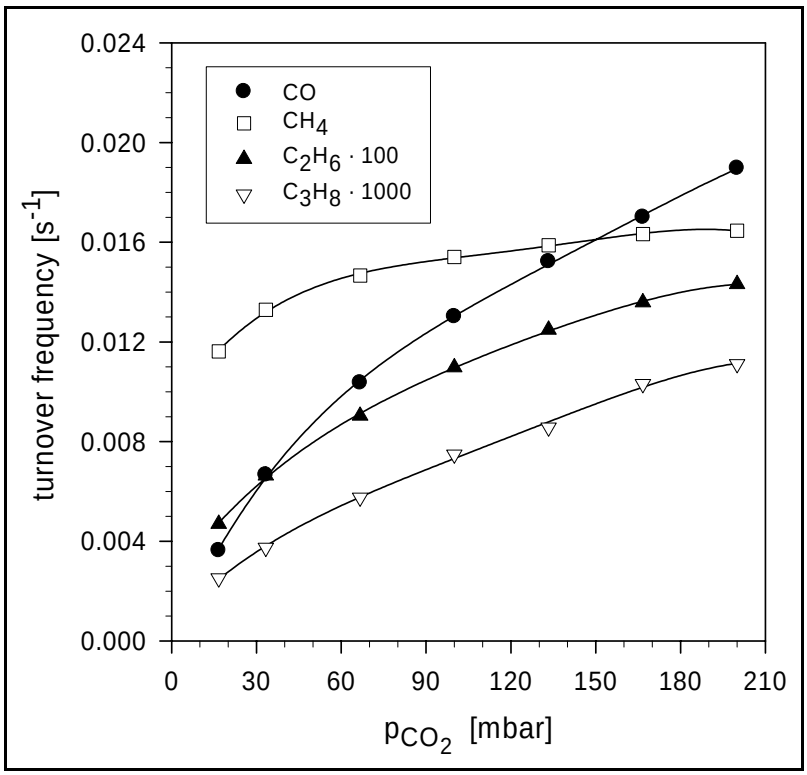


Abb. 6.20: *Produktbildungsraten an Co/Al_2O_3 als Funktion des CO_2-Partialdruckes $p(H_2) = 800$ mbar, $\dot{v} = 60$ ml_N/min, $T = 523$ K*

In Analogie zur Messung an polykristalliner Co-Folie (Abb. 6.10) wird ein starker Anstieg der CO-Bildung mit steigendem CO_2-Partialdruck registriert, während die Methanbildungsrate nur wenig vom Partialdruck des CO_2 beeinflußt wird. Die Meßkurven für die Spurengase Ethan und Propan nehmen wiederum eine Mittelstellung zwischen CO und CH_4 ein.

Um weitere Einblicke zu erhalten, wurde die Variation der Eduktpartialdrücke bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (493 K - 583 K) durchgeführt. Diese Experimente bilden zusammen mit den Messungen zur Variation der Verweilzeit die Grundlage für eine theoretische Modellierung der Methanbildungskinetik. Wegen des Umfangs der Untersuchungen werden diese gesondert behandelt und ausführlich im Kap. 8 diskutiert.

6.3.1.4 Untersuchungen zur Kohlenstoffabscheidung mittels TPRS

Zum Abschluß der Experimente an Co/Al_2O_3 soll eine Reihe von Untersuchungen vorgestellt werden, die Rückschlüsse über die Desaktivierung des Co/Al_2O_3-Katalysators im Rahmen der CO_2-Hydrierung (vgl. Abb. 6.15) ergaben. In früheren Arbeiten zu diesem Thema wurde von H. Mex an Co/TiO_2 [6] und U. Kestel an Co/Al_2O_3 [9] gezeigt, daß die Desaktivierung der Cobaltträgerkatalysatoren auf eine Kohlenstoffabscheidung auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen ist. In diesen Arbeiten wurde festgestellt, daß sich der abgeschiedene Kohlenstoff (partiell) zu CH_4 hydrieren läßt, wenn der Katalysator nach einem Experiment zur CO_2-Hydrierung mit reinem Wasserstoff reduziert wird. Die reduzierbare Kohlenstoffmenge steigt dabei mit zunehmender Reaktionszeit oder -temperatur an [6]. Keine der vorangegangenen Arbeiten konnte jedoch eine Aussage über die chemische Natur der adsorbierten Kohlenstoffspezies treffen.

Zur weiteren Aufklärung der Kohlenstoffabscheidung auf Co/Al_2O_3 wurde in der vorliegenden Arbeit das Prinzip der temperaturprogrammierten Reaktionsspektroskopie (TPRS, vgl. Kap. 3.3) angewandt. Im Verlauf einer temperaturprogrammierten Messung wurde die Reaktion des abgeschiedenen Kohlenstoffs mit molekularem Wasserstoff als Funktion der Katalysatortemperatur verfolgt. Zur Detektion der zu erwartenden Methanbildung wurde der Reaktorausgang direkt an den FID angeschlossen.

Zur Untersuchung der Kohlenstoffabscheidung als Funktion der Reaktionsdauer wurde eine Reihe von isothermen Messungen bei 523 K durchgeführt, die nach

unterschiedlichen Reaktionszeiten abgebrochen wurden (5, 30, 240 bzw. 600 min). Anschließend wurde der Katalysator im Reaktionsgasstrom ($H_2/CO_2 = 4/1$, $\dot{v} = 60\ ml_N/min$) schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, um die Zusammensetzung der kohlenstoffhaltigen Zwischenprodukte auf der Katalysatoroberfläche „einzufrieren“. Nach dem Abkühlvorgang wurde die Gaszufuhr auf He umgeschaltet und das Reaktionsgas vollständig aus der Apparatur verdrängt (ca. 2 h). Daraufhin wurde ein reiner Wasserstoffstrom ($\dot{v} = 15\ ml_N/min$) eingestellt und der Katalysator, beginnend bei 300 K, mit einer Rampengeschwindigkeit von 1 K/s auf eine Endtemperatur von 723 K aufgeheizt (TPRS-Experiment). Höhere Temperaturen wurden nicht angewandt, da diese zu einer irreversiblen Schädigung des Katalysators führen können [9]. Während des Aufheizvorgangs erfolgte die Aufzeichnung des FID-Signals als analoge Spannung über die AD-Wandlerkarte des Personal Computers.

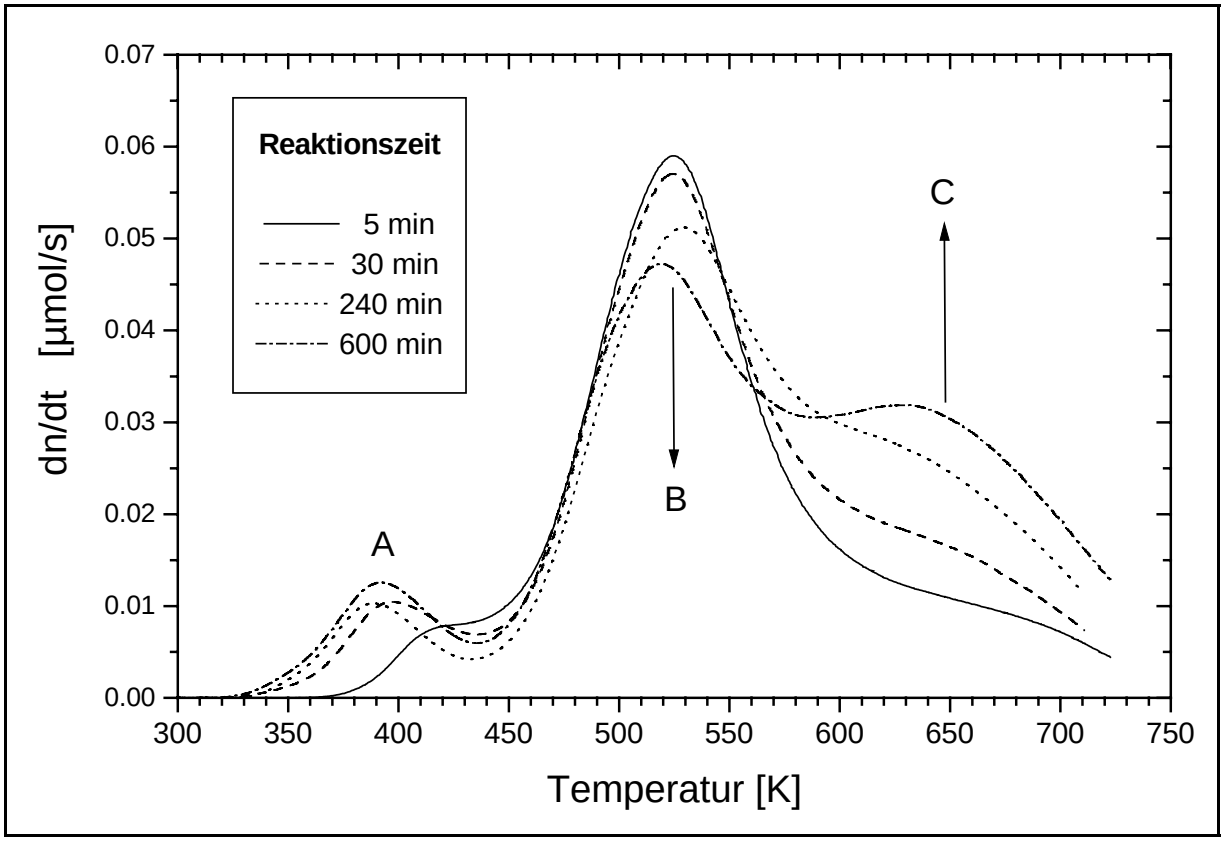


Abb. 6.21: *TPRS-Messungen zur Abhängigkeit der CH_4-Bildung von der Reaktionszeit der vorangegangen Reaktion bei der Hydrierung kohlenstoffhaltiger Rückstände an Co/Al_2O_3, Aufheizgeschwindigkeit: $\beta = 1$ K/s.*

Die erhaltenen Meßkurven für die Bildungsrate des Methans, ausgedrückt als Stoffmengenstrom am Reaktorausgang, sind in Abb. 6.21 dargestellt. Es lassen sich drei Temperaturbereiche der Methanbildung identifizieren, die mit den Buchstaben A - C gekennzeichnet sind. Im Verlauf der Messungen tritt jeweils ein intensitätschwaches TPRS-Signal bei ca. 390 K (Spezies A) auf, die stärkste Methanproduktion wird im Temperaturbereich von 520 - 530 K beobachtet (Spezies B). Die Intensität dieses Signals nimmt mit zunehmender Reaktionsdauer der vorgelagerten CO_2-Hydrierung kontinuierlich ab. Bei ca. 650 K wird ein weiteres Maximum für die Hydrierung des abgeschiedenen Kohlenstoffs registriert (Spezies C), welches mit zunehmender Reaktionsdauer signifikant an Intensität zunimmt. Dies führt dazu, daß die Methanbildung insbesondere nach längeren Reaktionszeiten auch bei 723 K noch nicht abgeschlossen ist.

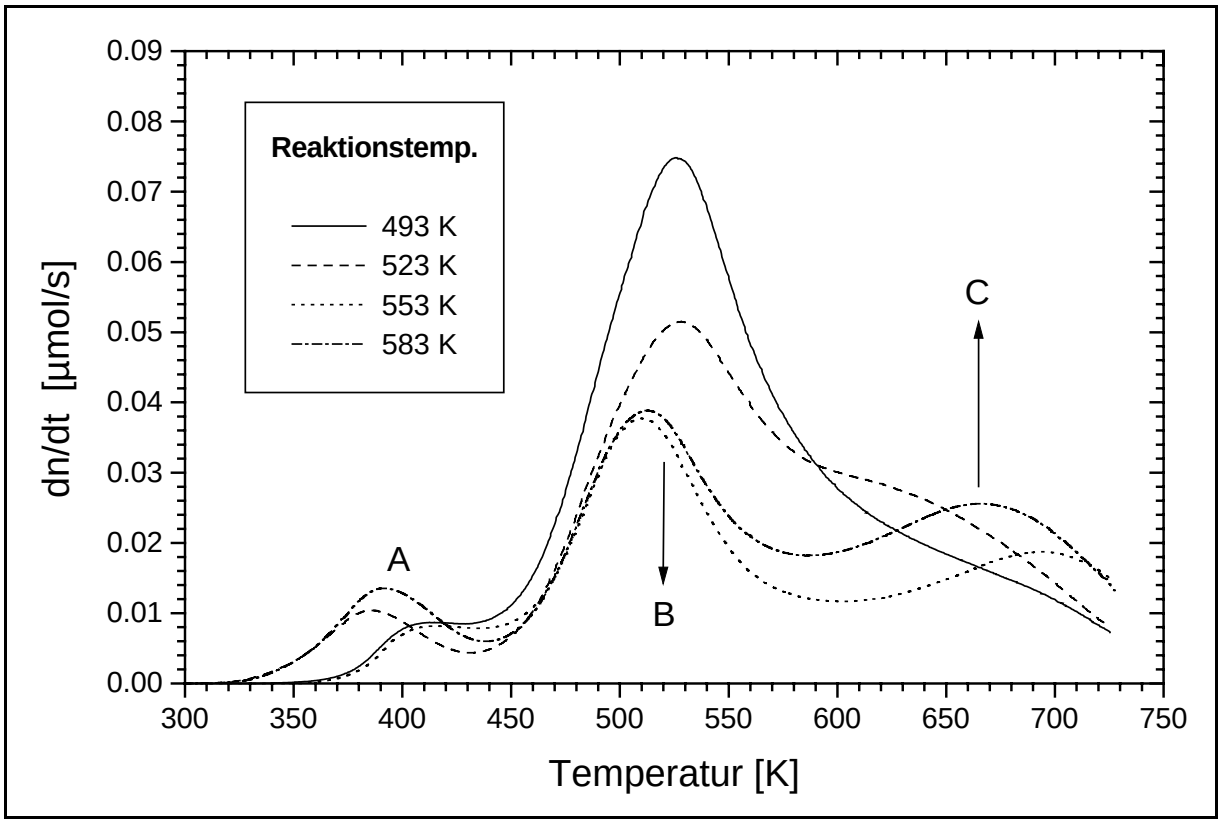


Abb. 6.22: *TPRS-Messungen zur Abhängigkeit der CH_4-Bildung von der Reaktionstemperatur der vorangegangen Reaktion (je 240 min) bei der Hydrierung kohlenstoffhaltiger Rückstände an Co/Al_2O_3*

Ein sehr ähnliches Verhalten läßt sich beobachten, wenn nicht die Reaktionsdauer, sondern die Reaktionstemperatur der vorgelagerten CO_2-Hydrierung variiert wird. Hierzu wurde eine Reihe von isothermen Messungen bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (493, 523, 553 und 583 K) durchgeführt und jeweils nach einer Reaktionszeit von 240 min abgebrochen. Anschließend wurde wiederum jeweils eine TPRS-Messung aufgezeichnet (Abb. 6.22).

In Analogie zu Abb. 6.21 treten, unabhängig von der Reaktionstemperatur der vorgelagerten CO_2-Hydrierung, wiederum drei Hydrierungsmaxima im Verlauf der TPRS-Messung auf. Die Intensität des Peaks bei 520 K (Spezies B) nimmt mit zunehmender Reaktionstemperatur stark ab, während für das Signal bei ca. 650 K (Spezies C) wiederum ein Anstieg der Intensität registriert wird.

Vergleicht man die Lage der Temperaturmaxima für die einzelnen Spezies aus Abb. 6.21 bzw. Abb. 6.22 mit der Reaktionstemperatur der vorgelagerten CO_2-Hydrierung (≤ 583 K), so lassen sich einige interessante Schlußfolgerungen ziehen. Es ist einerseits sehr wahrscheinlich, daß Spezies A und B während einer katalytischen Reaktion auch im Rahmen der CO_2-Hydrierung zu Methan hydriert werden können. Es handelt sich demnach um Kohlenstoffspezies, die *aktiv* am Reaktionsgeschehen der CO_2-Hydrierung beteiligt sind. Die Temperatur des Hydrierungsmaximums der Spezies C ist mit 650 K andererseits so hoch, daß diese Spezies nicht aktiv in die CO_2-Hydrierung unter den Bedingungen eingreifen kann, die bei den vorher geschilderten Versuchen herrschten.
Es läßt sich weiterhin vermuten, daß die Abnahme der Intensität des Signals der aktiven Spezies B mit zunehmender Reaktionsdauer mit der Abnahme der katalytischen Aktivität während der CO_2-Hydrierung korreliert werden kann. Da es im Falle der inaktiven Spezies C eindeutig zu einer Akkumulation auf der Oberfläche während der katalytischen Reaktion kommt, ist diese sehr wahrscheinlich für die Desaktivierung der Katalysatoren verantwortlich. Auf die Zuordnung der einzelnen Spezies zu chemischen Verbindungen wird bei der Diskussion der Ergebnisse im Abschnitt 6.4 näher eingegangen.

6.3.2 Vergleich der CO_2-Hydrierung an Co/Al_2O_3, Co/SiO_2 und Co/TiO_2

In den vorangegangenen Abschnitten wurde das Reaktionsverhalten des Co/Al_2O_3-Trägerkatalysators im Rahmen der CO_2-Hydrierung ausführlich diskutiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bilden die Grundlage für einen Vergleich mit Messungen an Co/SiO_2 und Co/TiO_2, welche in diesem Abschnitt behandelt werden. Zur Untersuchung der CO_2-Hydrierung an Co/SiO_2 und Co/TiO_2 wurde eine Reihe von temperaturprogrammierten Messungen durchgeführt, da im Rahmen solcher Untersuchungen eine Vielzahl von Informationen (Produktverteilung, Aktivierung und Desaktivierung der Katalysatoren usw.) als Funktion der Reaktionstemperatur erhalten werden konnte.

In diesem Zusammenhang soll zunächst eine temperaturprogrammierte Messung an Co/SiO_2 diskutiert werden. Vor dem Experiment wurde der calcinierte Katalysator (Einwaage: 50 mg) wiederum 10 h lang im reinem Wasserstoffstrom bei 673 K reduziert. Das Temperaturprogramm umfaßte in Analogie zu den Messungen an Co/Al_2O_3 eine auf- und eine absteigende Temperaturrampe im Bereich von 473 - 673 K mit einer Rampengeschwindigkeit von 1 K/min. Das Ergebnis dieser Messung zeigt Abb. 6.23. Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, weist der Co/SiO_2-Katalysator eine identische Produktverteilung zu Co/Al_2O_3 auf (CO, gesättigte Kohlenwasserstoffe). Der Einfluß des Trägermaterials auf das Produktspektrum der CO_2-Hydrierung ist demnach gering. Der Katalysator ist im untersuchten Temperaturbereich thermisch stabil und keiner Desaktivierung unterworfen, da der aufsteigende und der absteigende Temperaturast nahezu deckungsgleich verlaufen. An Co/SiO_2 kann weiterhin *keine* “reaktionsbedingte Aktivierung” beobachtet werden. Die gemessenen Bildungsraten für CO und CH_4 stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Bildungsraten überein, die an Co/Al_2O_3 *vor* der “reaktionsbedingten Aktivierung” erhalten werden (vgl. Abb. 6.11).

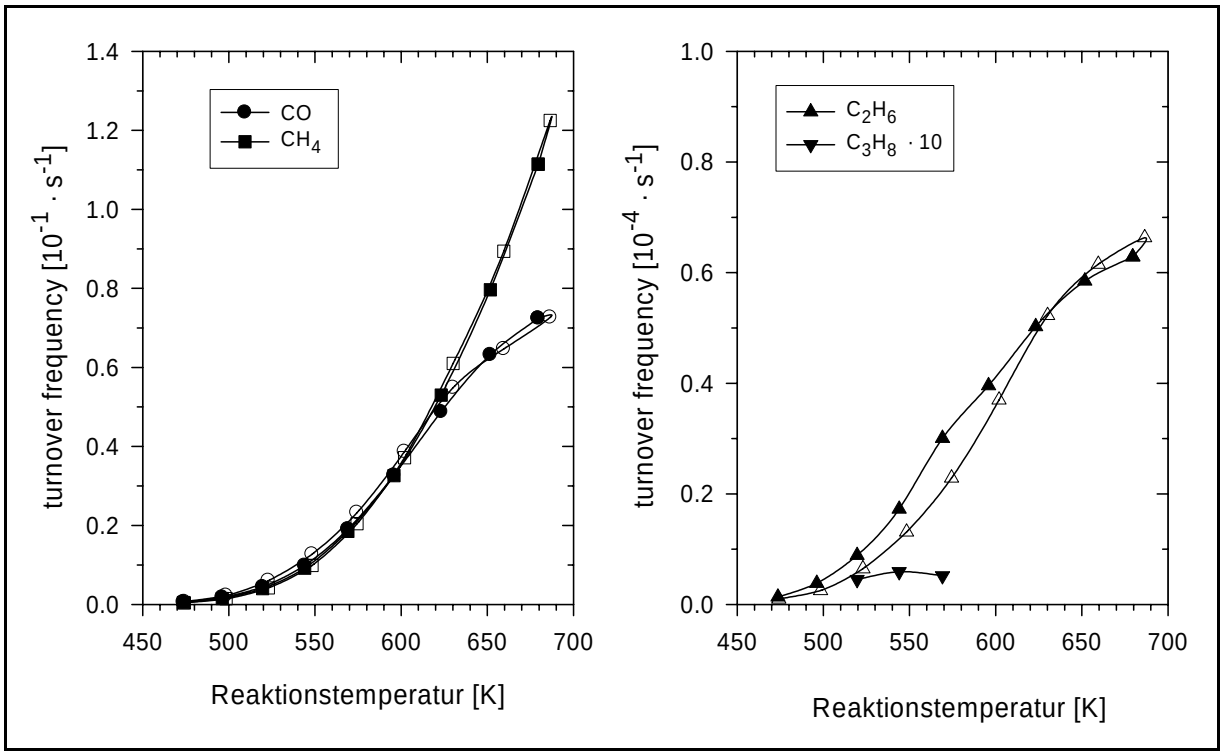


Abb. 6.23: *Produktverteilung bei einer temperaturprogrammierten Reaktion an Co/SiO_2, $H_2/CO_2 = 4/1$, $\dot{v} = 60\ ml_N/min$, $\beta = 1\ K/min$, geschlossene Symole: aufsteigender Temperaturast, offene Symbole : absteigender Temperaturast*

Zum direkten Vergleich mit Abb. 6.23 ist eine temperaturprogrammierte Messung an Co/TiO_2 in Abb. 6.24 dargestellt, welche ebenfalls nach einer vorgelagerten Reduktion der calcinierten Katalysatorprobe erhalten wurde.

Im Gegensatz zu Abb. 6.23 kann an Co/TiO_2 eine „reaktionsbedingte Aktivierung“ beobachtet werden. Die Bildungsraten der Hauptprodukte *vor* der Aktivierung stimmen ebenfalls gut mit den Messungen an Co/Al_2O_3 und Co/SiO_2 überein. Das Ausmaß der reaktionsbedingten Aktivierung ist im Vergleich zu Co/Al_2O_3 jedoch viel geringer ausgeprägt, wie eine zweite temperaturprogrammierte Messung an Co/TiO_2 zeigt, die im Anschluß durchgeführt wurde (Abb. 6.25).

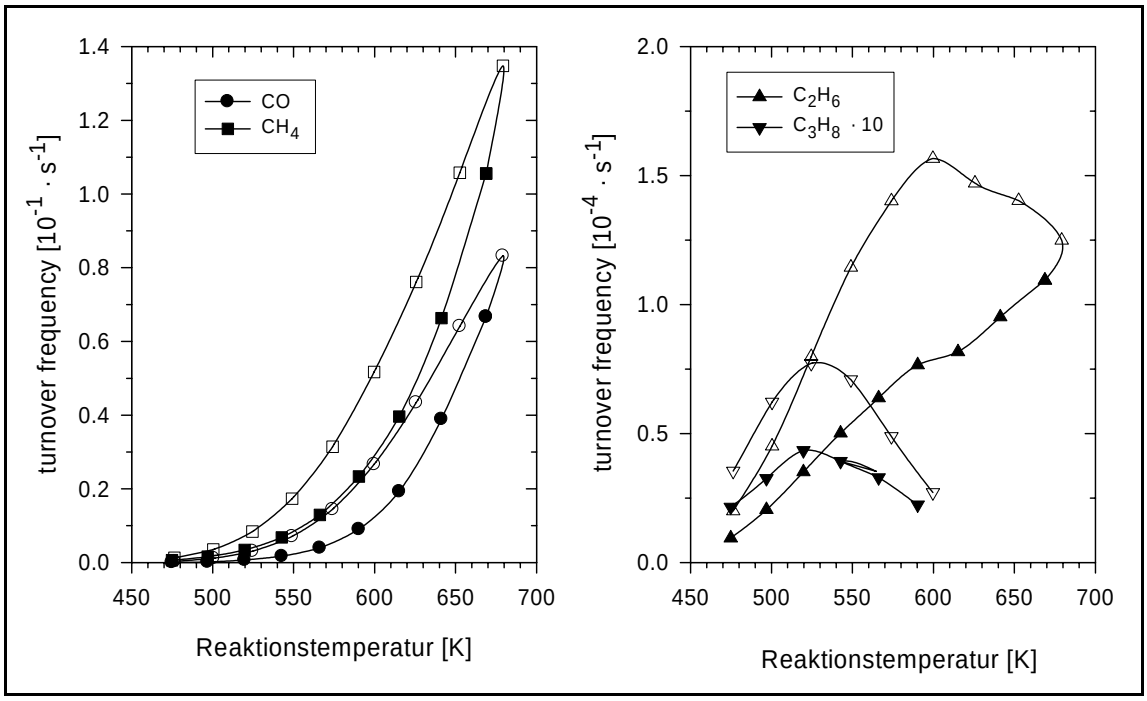


Abb. 6.24: *Produktverteilung bei einer temperaturprogrammierten Reaktion an Co/TiO_2, $H_2/CO_2 = 4/1$, $\dot{v} = 60\ ml_N/min$, $\beta = 1\ K/min$, geschlossene Symole: aufsteigender Temperaturast, offene Symbole : absteigender Temperaturast*

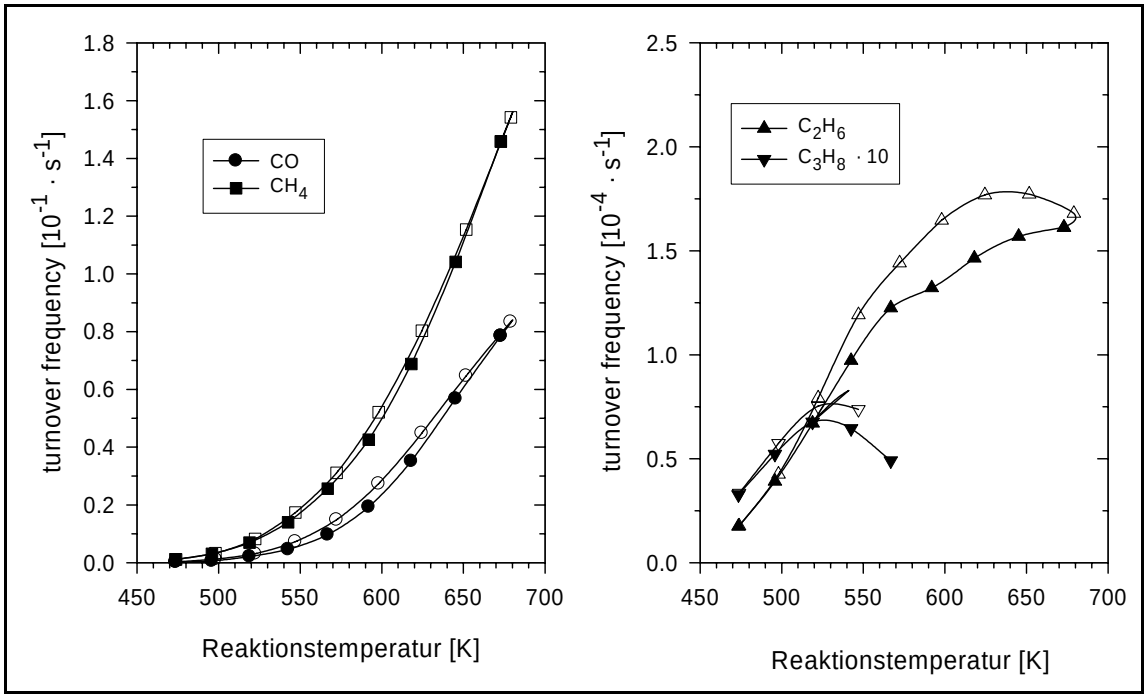


Abb. 6.25: *Produktverteilung der zweiten temperaturprogrammierten Reaktion an Co/TiO_2, $H_2/CO_2 = 4/1$, $\dot{v} = 60\ ml_N/min$, $\beta = 1\ K/min$, geschlossene Symole: aufsteigender Temperaturast, offene Symbole : absteigender Temperaturast*

Man erkennt, daß der Katalysator bereits nach dem zweiten Temperaturzyklus nahezu vollständig aktiviert ist, während an Co/Al_2O_3 vier identische Temperaturzyklen benötigt wurden.

Zur Erklärung dieses Verhaltens können die Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung herangezogen werden. Wie aus den Untersuchungen im Abschnitt 5.2.5.1 hervorgeht, weist der Co/SiO_2-Katalysator den höchsten Reduktionsgrad (ca. 90 %) nach der Reduktion bei 673 K auf, während die Katalysatoren auf Al_2O_3- bzw. TiO_2-Basis wesentlich schwerer reduzierbar sind. Der Vergleich führt zu der Schlußfolgerung, daß nur die schwer reduzierbaren Katalysatoren (Co/Al_2O_3 und Co/TiO_2) den Effekt der „reaktionsbedingten Aktivierung“ zeigen. Der Katalysator mit dem niedrigsten Reduktionsgrad (Co/Al_2O_3, ca. 20 %) zeigt den am stärksten ausgeprägten Aktivierungseffekt. Die „reaktionsbedingte Aktivierung“ ist demnach auf eine fortschreitende Reduktion des Co/Al_2O_3- bzw. Co/TiO_2-Katalysators im Reaktionsgasgemisch zurückzuführen.

Da weiterhin alle untersuchten Katalysatoren im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbare Bildungsraten und Produktverteilungen im ersten Temperaturzyklus aufweisen, ist die CO_2-Hydrierung an Co weitgehend unabhängig vom verwendeten Trägermaterial und lediglich eine Funktion der Anzahl der aktiven Zentren (reduzierte Co-Atome).

In diesem Rahmen scheint dem CO_2 eine Schlüsselrolle zuzukommen, da die Aktivierung der Katalysatoren *nicht* durch eine vorgelagerte Reduktion mit reinem Wasserstoff hervorgerufen werden kann, sondern erst bei der nachfolgenden CO_2-Hydrierung beobachtet wird. Die Funktion des Kohlendioxids im Rahmen der Katalysatoraktivierung kann jedoch durch die vorliegenden Experimente nicht aufgeklärt werden und bietet einen Ansatzpunkt für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet.

6.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen der vorangegangenen Kapitel wurde die CO_2-Hydrierung an Cobaltkatalysatoren intensiv studiert. Die Experimente umfaßten Untersuchungen zur Produktverteilung der CO_2-Hydrierung als Funktion wichtiger Reaktionsparameter (Temperatur, Verweilzeit, Eduktpartialdrücke) aber auch Untersuchungen zu Aktivierungs- und Desaktivierungsvorgängen im Verlauf der Experimente. In diesem Abschnitt sollen einige Aspekte der CO_2-Hydrierung an Co einer eingehenderen Betrachtung unterzogen werden. Auf eine Diskussion der Produktverteilung wird verzichtet, da diese im Rahmen eines gesonderten Kapitels behandelt wird, welches Untersuchungen zur Reaktionskinetik und zum Mechanismus der CO_2-Hydrierung behandelt (Kap. 8).

Aktivierung und Desaktivierung der Katalysatoren

Im Rahmen der Untersuchungen zur CO_2-Hydrierung an polykristalliner Cobaltfolie (Kap. 6.2) und Cobaltträgerkatalysatoren (Kap. 6.3) wurden signifikante Unterschiede hinsichtlich des Aktivierungs- und Desaktivierungsverhaltens der Katalysatoren festgestellt. Diese Unterschiede sind auf die abweichenden Präparationsbedingungen im Rahmen der Katalysatorregeneration und die Morphologie der jeweiligen Proben zurückzuführen:

Wird ein Katalysator im reduzierten Zustand zur Reaktion eingesetzt, wie dies bei den Messungen an den Trägerkatalysatoren der Fall ist, so wird bereits zu Beginn der jeweiligen Messung die höchste katalytische Aktivität erreicht. Die geringfügige Desaktivierung der Trägerkatalysatoren im Verlauf der Experimente ist aufgrund der vergleichsweise großen räumlichen Trennung der Cobaltkristallite (vgl. Abb. 5.6, Kap. 5.2.2.2) nicht auf Rekristallisationsvorgänge, sondern auf eine Kohlenstoffabscheidung während der katalytischen Reaktion zurückzuführen.

Bei Messungen an polykristalliner Cobaltfolie endet der Präparationsvorgang hingegen mit einem Oxidationsschritt (vgl. Tab. 5.1, Kap. 5.1). Da das entstandene Cobaltoxid

katalytisch nicht aktiv ist, kommt es zunächst zu einer Aktivierung (Reduktion) des Katalysators durch den hohen Wasserstoffanteil des Reaktionsgemisches. Die Kinetik der Katalysatoraktivierung wird demnach von der Geschwindigkeit der Reduktion des Cobaltoxids bestimmt. Nach der vollständigen Reduktion durchläuft die katalytische Aktivität ein Maximum, um im weiteren Verlauf der Messung wieder abzunehmen (Desaktivierung). Wie in vorangegangenen Arbeiten gezeigt wurde, ist die Katalysatordesaktivierung im Fall der Cobaltfolie hauptsächlich auf eine Rekristallisation (Sinterung) der metallischen Cobaltpartikeln zurückzuführen. Im folgenden werden Modellvorstellungen entwickelt, welche diese Aktivierungs- und Desaktivierungsprozesse näher beleuchten.

Für die ***Reduktion (Aktivierung)*** von Übergangsmetalloxidkatalysatoren werden in der Literatur zahlreiche kinetische Modelle vorgeschlagen [32, 90]. Die Reduktionsrate kann allgemein über folgende Beziehung definiert werden:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_R \cdot f(1-\alpha) \tag{6.9}$$

α = Reduktionsgrad ($0 \leq \alpha \leq 1$)
k_R = Geschwindigkeitskonstante der Reduktion

Die Funktion $f(1-\alpha)$ ist der Reduktionsrate proportional. Der mathematische Ausdruck für $f(1-\alpha)$ hängt dabei vom verwendeten Reduktionsmodell ab. In der Literatur haben sich im wesentlichen zwei wichtige Modelle etabliert [32, 90]:

Das erste Modell wird allgemein als „Shrinking core“-Prozeß bezeichnet. In Rahmen dieses Modells wird angenommen, daß der Reduktionsprozeß zunächst sehr schnell verläuft. Die Reduktion schreitet „schalenartig“ in das Katalysatorkorn hinein fort, da zunächst keine signifikante kinetische Hemmung für den Reduktionsvorgang vorliegt. Ist das Metalloxid hingegen weitgehend reduziert, so wird die Geschwindigkeit von der Diffusion des Wasserstoffs in das Volumen der Probe limitiert.

Das „Nucleation“- Modell, welches bereits 1939 von M. Avrami [91 - 93] entwickelt wurde, geht zunächst von einer langsamen Reduktionsrate aus, da molekularer Wasserstoff auf vielen Übergangsmetalloxiden nur sehr schlecht adsorbiert bzw. dissoziiert wird. Erst wenn im Verlauf des Reduktionsprozesses genug metallische Zentren (Nukleationskeime) zur Dissoziation des molekularen Wasserstoffs zur Verfügung stehen, verläuft die Reduktion mit höherer Geschwindigkeit. Ist der Katalysator schließlich weitgehend reduziert, geht das Modell in das „Shrinking core“-Modell über und die Reduktionsrate sinkt ab. Der beschriebene Formalismus entspricht dem einer autokatalytischen Reaktion.

Nach Wimmers et al. [90] ergeben sich im Rahmen der Modelle folgende vereinfachte Ausdrücke für $f(1\text{-}\alpha)$:

Modell	Dimensionalität	$f(1\text{-}\alpha)$	$g(1-\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{1}{f(1-\alpha)}d\alpha$
„Shrinking core“	zweidimensional	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
	dreidimensional	$3(1-\alpha)^{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
„Nucleation“	zweidimensional	$(1-\alpha)(-2\ln(1-\alpha))^{1/2}$	$(-2\cdot\ln(1-\alpha))^{1/2}$
	dreidimensional	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	$(-3\cdot\ln(1-\alpha))^{1/3}$

Tab. 6.2: *Kinetische Ausdrücke für die Reduktion von Übergangsmetalloxiden* [90]

Nach Trennung der Variablen und Integration von Gl. 6.9 zwischen den Grenzen $\alpha = 0$ und α erhält man für den zeitlichen Verlauf des Reduktionsgrades α im *n*-dimensionalen Fall folgende Beziehungen:

$$\alpha = 1 - (1-k_R t)^n \qquad \text{“Shrinking core“} \qquad (6.10)$$

$$\alpha = 1 - \exp(-1/n\cdot(k_R t)^n) \qquad \text{“Nucleation“} \qquad (6.11)$$

Die geschilderten Zusammenhängen sind für den Fall eines dreidimensionalen Wachstum (n = 3) in der nachfolgenden Abbildung veranschaulicht:

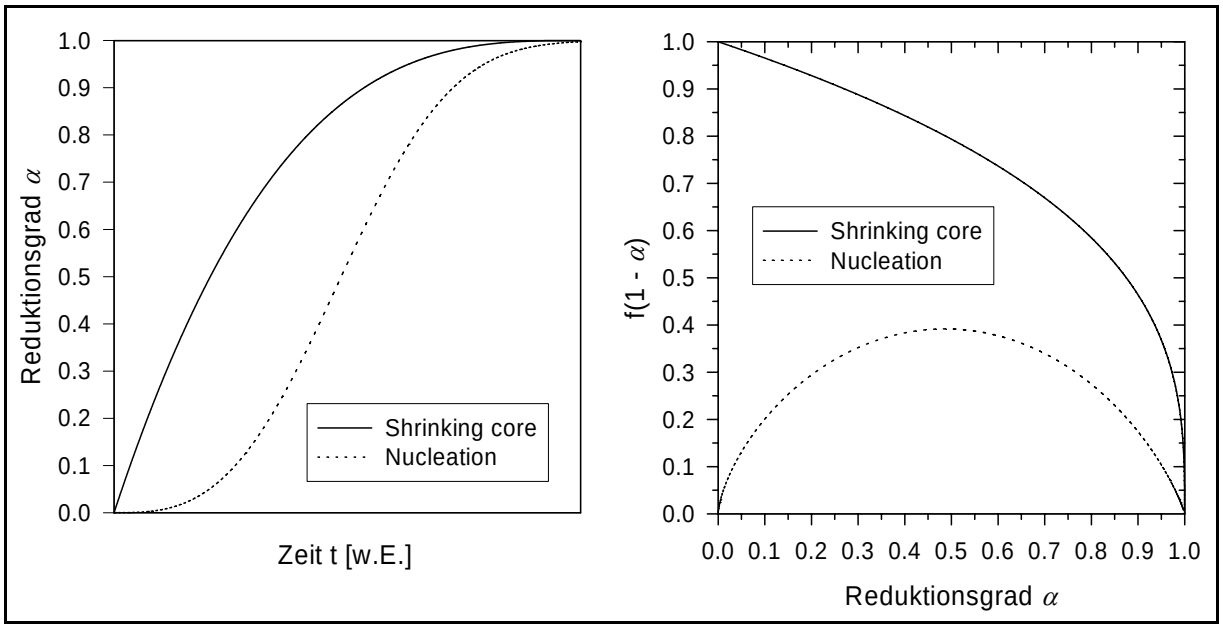


Abb. 6.26: *„Shrinking core"- und „Nucleation"-Modell zur kinetischen Beschreibung des Reduktionsvorganges bei der Reduktion von Übergangsmetalloxiden* [32]

Die ***Desaktivierung*** eines Katalysators kann allgemein durch den Einfluß einer chemischen Substanz (Vergiftung) aber auch durch einen Sinterungsvorgang erfolgen. Für die Geschwindigkeit der Desaktivierung kann in Analogie zu Gl. 6.9 folgende Beziehung aufgestellt werden:

$$\frac{da}{dt} = -k_D \cdot f(a, c_D) \qquad (6.12)$$

a = "Aktivität" des Katalysators zur Zeit t

k_D = Geschwindigkeitskonstante des Desaktivierungsvorgangs

c_D = Konzentration einer Komponente, die für die Vergiftung verantwortlich ist

Häufig wird Gl. 6.12 vereinfachend als Potenzansatz in der Form

$$\frac{da}{dt} = -k_D a^m c_D^x \tag{6.13}$$

formuliert [27]. Liegt ein reiner Sinterungsvorgang vor (x = 0) kann Gl. 6.13 nach Integration mit der Nebenbedingung $a(t = 0) = 1$ gelöst werden. Man erhält:

$$a(t) = \exp(-k_D t) \qquad \text{m = 1} \tag{6.14}$$

$$a(t) = \left(\frac{1}{1 + (m-1)\, k_D t}\right)^{1/(m-1)} \qquad \text{m > 1} \tag{6.15}$$

m = Reaktionsordnung des Desaktivierungsvorgangs.

Im folgenden soll versucht werden, die geschilderten Zusammenhänge mit den experimentellen Ergebnissen aus Kap. 6.2.1 zu korrelieren. Die Aktivierung und Desaktivierung der Cobaltfolie im Rahmen der CO_2-Hydrierung wurde durch sogenannte FID-Direktmessungen untersucht. Mit Hilfe dieser Untersuchungsmethode konnte die katalytische Aktivität der Cobaltfolie in Form der Methanbildungsgeschwindigkeit in sehr kurzen Zeitabständen gemessen werden. Berücksichtigt man weiterhin, daß die Methanbildungsreaktion viel schneller verläuft als die Aktivierung (Reduktion) und Desaktivierung des Katalysators, so ist die katalytische Aktivität $a(t)$ zu Beginn der Messung dem Reduktionsgrad $\alpha(t)$ des Katalysators direkt proportional, und die Kurvenverläufe aus Abb. 6.3, Kap. 6.2.1 geben direkt die Überlagerung von Aktivierungs- und Desaktivierungsprozeß wieder.

Eine mathematische Anpassung an die experimentellen Meßkurven muß deshalb eine Kombination (Produkt) aus Aktivierungs- und Desaktivierungsfunktion enthalten. Es wurde deshalb versucht, die Meßkurven aus Abb. 6.3 über einen Least-Square-Fit zu modellieren. Eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Modellen ergibt sich, wenn angenommen wird, daß die Reduktion des Katalysators nach dem „Nucleation“-Modell verläuft. In diesem Fall lautet die Modellfunktion:

$$TOF(\mathrm{CH_4}) \;=\; y_0 \cdot a(t) \;=\; y_0 \cdot (1-\exp(-1/n \cdot k_R t^n) \cdot \left(\frac{1}{1+(m-1)\,k_D t} \right)^{1/(m-1)} \qquad (6.16)$$

y_0 = Skalierungsfaktor.

Da die Desaktivierung der Cobaltfolie bei Temperaturen < 550 K sehr langsam verläuft, wurden nur die Messungen bei 553 und 583 K einer Anpassung unterzogen. Das Ergebnis des Least-Square-Fits ist exemplarisch für die Messung bei 553 K in Abb. 6.27 dargestellt.

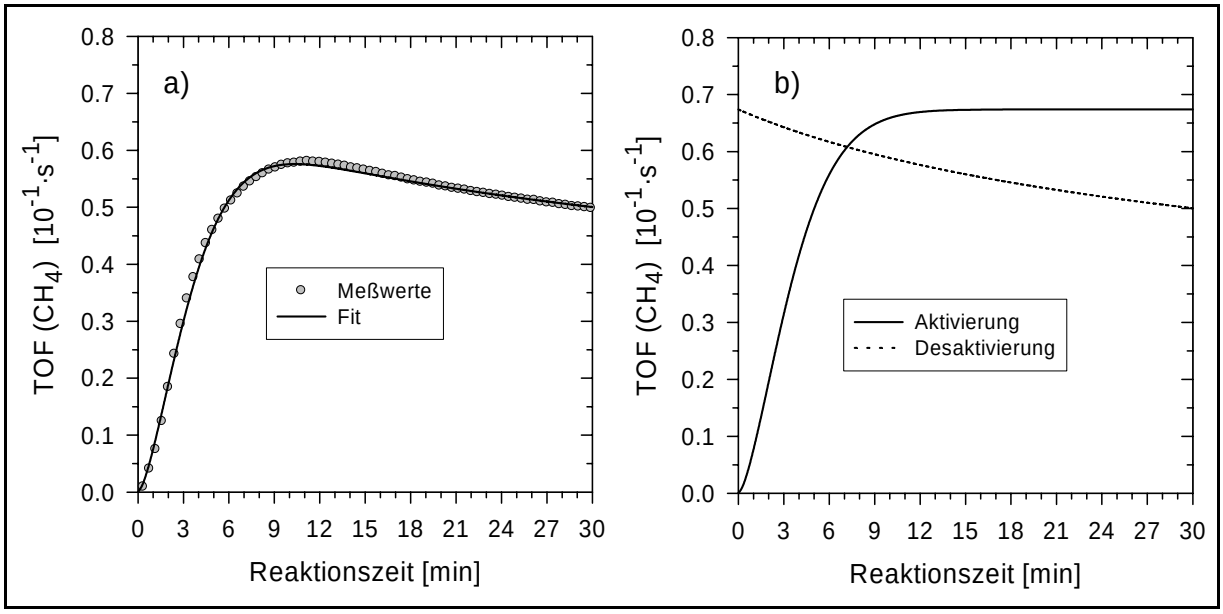


Abb. 6.27: *a) Anpassung der gemessenen Methanbildungsrate aus Abb. 6.3 an Gl. 6.16, T = 553 K, b) Einzelbeiträge von Aktivierung und Desaktivierung*

Man erkennt, daß die Modellfunktion (Gl. 6.16) den experimentellen Verlauf der Methanbildung als Funktion der Reaktionszeit mit guter Genauigkeit beschreibt. Dies gilt nicht nur für die dargestellte Messung bei 553 K, sondern auch für die Anpassung bei 583 K.

Im einzelnen wurden folgende Parameter ermittelt:

Temperatur [K]	y_0	n	m	k_R [min^{-n}]	k_D [min^{-1}]
553	0.067	1.50	4.39	0.182	0.017
583	0.182	1.86	4.32	0.457	0.054

Tab. 6.3: *Fitparameter bei der Anpassung von Gl. 6.16 an die gemessenen Methanbildungsraten aus Abb. 6.3*

Aus den tabellierten Werten für die Exponenten *n* und *m* wird ersichtlich, daß die Aktivierung und Desaktivierung des Katalysators allerdings nicht durch Prozesse mit ganzzahligen Reaktionsordnungen beschrieben werden kann. Während der Aktivierungsvorgang in erster Näherung durch ein zweidimensionales „Nucleation"-Modell wiedergegeben wird, wird für die Desaktivierung des Katalysators eine Reaktionsordnung $m > 4$ gefunden. Da Gl. 6.16 nur ein sehr vereinfachtes Modell zur Beschreibung der experimentell ermittelten Daten darstellt, kann jedoch nicht davon ausgegangen werden, daß den Exponenten *n* und *m* eine konkrete physikalische Bedeutung zukommt. Die Diskussion zeigt dennoch, daß die experimentellen Ergebnisse bereits durch einfache Modellvorstellungen zufriedenstellend wiedergeben werden. Weitere Untersuchungen zu diesem Themenkomplex können als Anreiz für zukünftige Arbeiten dienen.

Natur der katalytischen aktiven Spezies

Im Abschnitt 6.3.1.4 wurden einige Untersuchungen zur Aufklärung der Elementarprozesse bei der Hydrierung von CO_2 an Co/Al_2O_3 vorgestellt. Im Rahmen dieser Experimente wurde der Katalysator im Anschluß an eine isotherme Reaktion im Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und der auf der Cobaltoberfläche abgeschiedene Kohlenstoff im Wasserstoffstrom zu Methan hydriert (TPRS-Experiment). Bei den genannten Untersuchungen wurden drei unterschiedliche Kohlenstoffspezies auf der Co-Oberfläche nachgewiesen (vgl. Abb. 6.21 bzw. Abb. 6.22). Die erste Spezies (Spezies A) tritt nur in sehr geringer Konzentration auf

der Oberfläche auf und ist bezüglich der Hydrierung zu Methan sehr reaktiv. (CH_4-Bildungsmaximum bei ca. 390 K). Weitere Reduktionsmaxima ergaben sich bei 520 - 530 K (Spezies B) und ca. 650 K (Spezies C). Die Konzentration dieser Spezies hängt stark von der Reaktionsdauer und -temperatur der vorangegangenen Reaktion ab.

In der Literatur wurden TPRS-Experimente dazu benutzt, die Rolle von atomarem Kohlenstoff auf den Mechanismus der CO-Hydrierung an Co und Ni aufzuklären. Lee und Bartholomew [94] untersuchten die Adsorption von CO auf Co/Al_2O_3 bei erhöhten Temperaturen. Im Rahmen dieser Experimente wurde gezeigt, daß die Adsorption von CO bei 523 K zur Abscheidung von elementarem Kohlenstoff führt. In Analogie zur vorliegenden Arbeit wurden drei Kohlenstoffspezies nachgewiesen, die im nachfolgenden TPRS-Experiment zu Methan hydriert werden können. Bemerkenswert ist, daß die Reduktionsmaxima mit 400, 550 und 620 K sehr gut mit den oben genannten Werten korrelieren, obwohl es sich um völlig unterschiedliche Untersuchungen handelt.

Der erste Peak bei 400 K wurde in Einklang mit Untersuchungen von McCarty und Wise [95] bzw. Falconer et al. [96] an Ni/Al_2O_3 der Reduktion des sogenannten α-Kohlenstoffs zugeordnet, welcher durch den Zerfall des adsorbierten Kohlenmonoxids in die Elemente bei Temperaturen > 400 K entsteht. Diese Kohlenstofform liegt vermutlich in Form eines definierten, hochreaktiven Cobaltcarbids (Co_2C) vor, wie elektronenmikroskopische Untersuchungen von M. Wörn im Rahmen der CO_2-Hydrierung an polykristallinen Co-Filmen zeigen [49].

Die zweite Spezies (β-Kohlenstoff, T_{max} = 550 K) soll auf einem komplizierten Weg unter dem Einfluß des Al_2O_3-Supports entstehen [94]. Es wurde angenommen, daß CO und H_2 zunächst auf metallischen Zentren adsorbiert und dann auf den Support übertragen werden. Auf dem Support kann dann eine CH_xO-Spezies gebildet werden (z.B. Methoxy, Formiat), welche nach Rücktransport auf das Metall (Co, Ni) zerfällt. Ob diese Interpretation zutreffend ist, kann durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nicht entschieden werden. G. Fröhlich konnte jedoch zeigen, daß eine

Formiatspezies auch auf einem Reinmetallkatalysator (polykristalline Cobaltfolie) nachgewiesen werden kann [12]. Weiterhin wurde in dieser Arbeit festgestellt, daß adsorbiertes Formiat bereits bei Temperaturen < 400 K von der Co-Oberfläche desorbiert. Die Untersuchungen sprechen demnach eindeutig gegen den von Bartholomew et al. vorgeschlagenen Bildungsmechanismus des Formiations über die Beteiligung des Al_2O_3-Supports.

Die dritte Spezies (Spezies C, T_{max} > 600 K) wurde in Einklang mit den Untersuchungen aus Kap. 6.3.1.4 von Bartholomew et al. auf eine polymere Kohlenstofform zurückgeführt, die relativ inert gegenüber Wasserstoff ist [94].

Die vergleichende Diskussion zeigt, daß dem CO offensichtlich eine Schlüsselrolle bei der Hydrierung des CO_2 an Co zukommt. Die Methanbildung verläuft demnach über die Hydrierung von atomarem Kohlenstoff, welcher direkt oder indirekt aus CO (Folgeprodukt der CO_2-Adsorption) gebildet wird.

Unabhängig von der Entstehungsgeschichte ist es die sogenannte β-Kohlenstoffspezies, die aufgrund ihrer hohen Konzentration für den Hauptanteil der Methanbildung aus CO_2 verantwortlich ist. Die erhöhte Konzentration von polymeren Kohlenstoffketten (Spezies C, T_{max} > 600 K), die auf Kosten der β-Kohlenstofform bei langen Standzeiten im Reaktor oder hohen Reaktionstemperaturen ensteht, führt zur Desaktivierung der Trägerkatalysatoren.

Vergleich der katalytischen Aktivität mit Literaturdaten

Während eine Vielzahl von vergleichenden Studien zur katalytischen Aktivität von Metallen der VIII. Nebengruppe im Rahmen der CO-Hydrierung existieren, sind im Falle der CO_2-Hydrierung nur relativ wenige Untersuchungen veröffentlicht worden [97 - 100]. Da sich die experimentellen Bedingungen hinsichtlich des verwendeten Reaktortyps und der Betriebsbedingungen teilweise erheblich unterscheiden, sollen die Ergebnisse des folgenden Vergleichs jedoch nicht überbewertet werden. Um Wärme- und Stofftransportvorgänge auszuschließen, kann ein sinnvoller Vergleich weiterhin nur bei relativ geringen Gesamtumsätzen und damit Reaktionstemperaturen (< 600 K) angestellt werden. Als Maß für den Vergleich der katalytischen Aktivität dient die Rate der Methanbildung (ausgedrückt als „turnover

frequency“, TOF, vgl. Kap. 6.1.3). Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die genannten Literaturstudien. Es wird dabei keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit erhoben, die Gegenüberstellung mit den Daten der vorliegenden Arbeit dient lediglich dazu, wichtige Trends aufzuzeigen.

Katalysator	Temp. [K]	H_2/CO_2	$p_{ges.}$ (atm)	TOF CH_4 [10^{-2} s^{-1}]	Literatur
Co-Folie	499	4/1	1.0	0.41	diese Arbeit
-″-	520	4/1	1.0	1.29	-″-
-″-	542	4/1	1.0	3.16	-″-
-″-	585	4/1	1.0	9.65	-″-
5% Co/Al_2O_3	493	4/1	1.0	0.36	diese Arbeit
-″-	523	4/1	1.0	1.23	-″-
-″-	553	4/1	1.0	4.08	-″-
-″-	583	4/1	1.0	7.96	-″-
3% Co/SiO_2	500	4/1	0.07	0.31	[97]
-″-	525	4/1	0.07	0.67	-″-
-″-	550	4/1	0.07	1.02	-″-
15% Co/SiO_2	476	4/1	1.0	0.84	-″-
-″-	500	4/1	1.0	2.7	-″-
0.5% Ru/SiO_2	500	4/1	1.0	0.72	-″-
15 % Fe/SiO_2	500	4/1	1.0	0.008	-″-
Rh-Folie	523	3/1	1.0	12	[98]
-″-	573	3/1	1.0	36	-″-
5% Rh/Al_2O_3	548	4/1	1.0	19.4	[99]
5% Ru/Al_2O_3	548	4/1	1.0	11.3	-″-
5% Rh/SiO_2	548	4/1	1.0	5.3	[100]
5% Rh/Al_2O_3	548	4/1	1.0	23	[100]
5% Rh/TiO_2	548	4/1	1.0	240	-″-

Tab. 6.4: *CH_4-Bildungsrate (TOF) bei der Hydrierung von CO_2 im Literaturvergleich*

Wie aus den Meßwerten in der oberen Hälfte von Tab. 6.4 hervorgeht, stimmen die gemessenen TOF´s an Co-Folie und Co/Al_2O_3 im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Es besteht demnach *kein* Unterschied in der katalytischen Aktivität zwischen Reinmetall- und Trägerkatalysator. Vergleicht man die erhaltenen Werte hingegen mit Werten von Bartholomew et al. [97], welche an Co/SiO_2 ermittelt wurden, so wird unter vergleichbaren Bedingungen in der vorliegenden Arbeit eine etwas niedrigere Aktivität beobachtet. Da die Werte jedoch in derselben Größenordnung liegen, kann die Abweichung durchaus auf Unterschiede in den experimentellen Versuchsbedingungen oder systematische Fehler zurückgeführt werden.

Der *Einfluß des aktiven Metalls* auf die katalytische Aktivität wurde in der Literatur ebenfalls untersucht. Die Studie von Bartholomew et al. [97] ergab einen Anstieg der katalytischen Aktivität in der Reihenfolge Co > Ru >> Fe. Solymosi et al. stellten weiterhin fest, daß Rh-Trägerkatalysatoren eine höhere katalytische Aktivität als Katalysatoren auf Ru-Basis aufweisen [99]. Aus diesen Untersuchungen läßt sich der Schluß ziehen, daß die höchste Aktivität im Rahmen der CO_2-Hydrierung im Bereich der homologen Metalle Co und Rh vorliegt.

Der *Einfluß des Trägermaterials* auf die CO_2-Hydrierung wurde an Rh-Trägerkatalysatoren ebenfalls von Solymosi et al. untersucht [100]. In dieser Arbeit wurde ein starker Anstieg der katalytischen Reaktivität in der Reihenfolge Rh/TiO_2 >> Rh/Al_2O_3 > Rh/SiO_2 diskutiert und die sehr hohe Aktivität von Rh/TiO_2 auf starke Metall-Trägerwechselwirkungen (SMSI-Effekt, vgl. Kap. 5.2.5.2) zurückgeführt. Dieser Trend kann durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Die Untersuchungen im Abschnitt 6.3.2 zeigen vielmehr, daß die Geschwindigkeit der Methanisierungsreaktion an Co nicht vom verwendeten Trägermaterial abhängt und die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit der Zahl der aktiven Zentren (reduzierte Cobaltatome) direkt proportional ist. Zum selben Schluß kamen auch Iglesia et al., welche die CO-Hydrierung an Co/Al_2O_3, Co/SiO_2 und Co/TiO_2 untersuchten [101]. Zur Erklärung des stark abweichenden Verhaltens der Rh-Katalysatoren bietet sich eine einfache Erklärung an. Da bei der Berechnung der „turnover frequency“ (Gl. 6.1, Kap. 6.1.3) die Zahl der aktiven Metallzentren bekannt

sein muß, wird diese, wie in der Arbeit von Solymosi et al., häufig über selektive H_2-Chemisorptionsexperimente bestimmt. Im Kap. 5.2.5.2 wurde jedoch gezeigt, daß die selektive H_2-Chemisorption bei Trägerkatalysatoren auf TiO_2-Basis unzuverlässige Ergebnisse liefert, da die Katalysatoren aufgrund des starken SMSI-Effekts eine verminderte Wasserstoffsorptionsfähigkeit aufweisen. Die Anzahl der aktiven Zentren wird daher viel zu gering eingeschätzt. Da der SMSI-Effekt bereits bei einer Vielzahl von Metallen (z.B. Co, Ni, Pt, vgl. Kap. 5.2.5.2) beobachtet wurde, ist davon auszugehen, daß dieser Effekt auch bei Rh als aktiver Komponente auftritt und folglich bei Rh/TiO_2 zu hohe Methanbildungsraten berechnet wurden. Um diese Frage jedoch abschließend zu klären und detailliertere Rückschlüsse über den Einfluß der Trägerkomponente zu erhalten, müssen noch weitere Untersuchungen zur CO_2-Hydrierung an Rh (und anderen Metallen) angestellt werden.

7. Selektivitätslenkung der CO_2-Hydrierung durch Ethenzusätze

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, daß die CO_2-Hydrierung an Cobalt mit hoher Selektivität zu Methan als Endprodukt führt. Die CO_2-Hydrierung stellt unter den genannten experimentellen Bedingungen demnach keine Alternative zur technischen CO-Hydrierung (Fischer-Tropsch-Synthese) dar, welche die Synthese *langkettiger* Kohlenwasserstoffe und Alkohole als Basis für Brennstoffe zum Ziel hat. Die hohe Selektivität zu längerkettigen Produkten wird im Falle der FT-Synthese vor allem durch hohe Reaktionsdrücke erzielt. Bereits 1930 konnten Smith und Golden [102] jedoch feststellen, daß sich die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen im Rahmen der Fischer-Tropsch-Synthese ebenfalls signifikant erhöhen läßt, wenn dem Reaktionsgemisch aus CO und H_2 geringe Mengen an Ethen hinzugefügt werden. Es lag daher nahe, zu überprüfen, ob eine Selektivitätslenkung zu höheren Kohlenwasserstoffen auch im Rahmen der CO_2-Hydrierung an Cobalt herbeigeführt werden kann, wenn die katalytischen Reaktionen unter dem Zusatz von Ethen durchgeführt werden. Umfangreiche Ergebnisse zur Auswirkung von Ethenzusätzen auf die CO_2-Hydrierung in einem Batchreaktor lagen bereits mit der Arbeit von Fröhlich [12] vor. Um diese Messungen zu ergänzen und die erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren, wurde zeitgleich mit den Experimenten von Fröhlich eine Reihe von Versuchen am Strömungsreaktor durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden beschrieben werden. Als Katalysator diente ebenfalls eine polykristalline Co-Folie.

7.1 Experimentelle Ergebnisse

Zur Untersuchung des Etheneinflusses auf die CO_2-Hydrierung im Strömungsreaktor wurde zunächst eine isotherme Messung durchgeführt (Abb. 7.1). Um eine Desaktivierung des Katalysators im Verlauf der Reaktion zu vermeiden, wurden vergleichsweise milde Reaktionsbedingungen (T = 493 K, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min, H_2/CO_2 = 4/1) gewählt. Im Rahmen der Messung, die zunächst über einen Zeitraum

von 150 min *ohne* einen Zusatz von Ethen durchgeführt wurde, erhält man das übliche Produktspektrum der CO_2-Hydrierung (54 % CH_4, 40 % CO, 6 % C_2H_6). Der CO_2-Umsatz beträgt weniger als 2 %. Das Ansteigen der katalytischen Aktivität zu Beginn der Messung ist wiederum auf die Aktivierung (Reduktion) des oxidierten Katalysators zurückzuführen (vgl. Kap. 6.2).

Nach einer Reaktionszeit von 150 min wurde zusätzlich 1 ml_N/min Ethen zum Reaktionsgemisch aus H_2 (48 ml_N/min) und CO_2 (12 ml_N/min) zudosiert. Durch die geringe Menge des zugegebenen Ethens wird der Gesamtvolumenstrom und damit die Kontaktzeit am Katalysator nur um ca. 1.5 % verändert. Die Zugabe führt dennoch zu einer drastischen Veränderung in der Produktverteilung, welche sich in einem starken Anstieg der Kohlenwasserstoffproduktion äußert (Abb. 7.1).

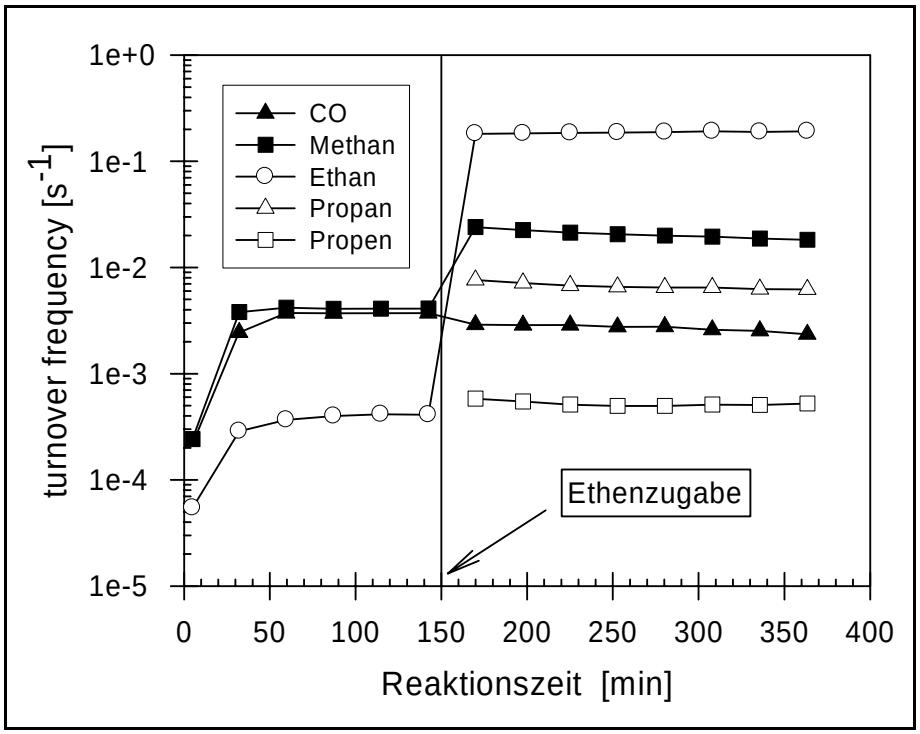


Abb. 7.1: *Isotherme Hydrierung von CO_2 an polykristalliner Co-Folie, T = 493 K, H_2/CO_2 = 4/1, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min; Nach einer Reaktionszeit von 150 min wurde zusätzlich 1 ml_N/min C_2H_4 zudosiert*

Die Bildungsrate nimmt im Falle des Methans um den Faktor 6 zu, im Falle des Ethans wird sogar ein Anstieg um den Faktor 450 beobachtet. Neben diesen Hauptprodukten treten weiterhin signifikante Mengen von linearen und verzweigten Alkenen und Alkanen bis zu einer Kettenlänge von sieben Kohlenstoffatomen im Rahmen der GC-Nachweisgrenze im Produktspektrum auf. Die gemessene Konzentration der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist dabei ca. eine Größenordnung kleiner als die ihrer gesättigten Analoga. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß es sich im Falle der Olefine um reaktive Intermediate handelt, die ebenfalls zu gesättigten Verbindungen hydriert werden können. Dies wird durch die genannten Untersuchungen von Fröhlich bestätigt [12], bei denen gezeigt werden konnte, daß sich Olefine im Batchreaktor nur bei unvollständigem Ethenumsatz bilden. Ist das absatzweise zugegebene Ethen nach einer bestimmten Reaktionszeit verbraucht, werden alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe ebenfalls hydriert.

Die Auswertung von Abb. 7.1 ergab weiterhin, daß die stark erhöhte Kohlenwasserstoffproduktion nach t = 150 min im wesentlichen auf einen sehr hohen Ethenumsatz (> 95 %) zurückzuführen ist. Der CO_2-Umsatz geht nach der Zugabe des Ethens hingegen leicht zurück. Dieser Rückgang spiegelt sich unter anderem in einer verminderten CO-Bildungsrate wieder (- 25%). Die vorgestellte Messung warf deshalb die Frage auf, inwieweit die CO_2-Hydrierung unter den genannten Bedingungen durch die Zugabe des offensichtlich viel reaktiveren Ethens blockiert wird. Um diese Frage zu klären, wurden Versuche durchgeführt, bei denen der CO_2-Partialdruck variiert und der Einfluß dieser Variation auf die Produktverteilung erfaßt wurde.

Einfluß des CO_2-Partialdruckes

Der Einfluß des CO_2-Partialdrucks auf die Produktselektivität wurde ebenfalls im Rahmen einer isothermen Messung bei 433 K an einem reduzierten Katalysator studiert. Während der CO_2-Partialdruck im Verlauf der Messung stufenweise variiert wurde, wurden H_2- und C_2H_4-Partialdruck, sowie der Gesamtvolumenstrom bei der Messung konstant gehalten. Die nachfolgende Abbildung zeigt, daß die Produktselektivtät (bezogen auf Ethen als Edukt) in keiner Weise vom CO_2-Partialdruck beeinflußt wird.

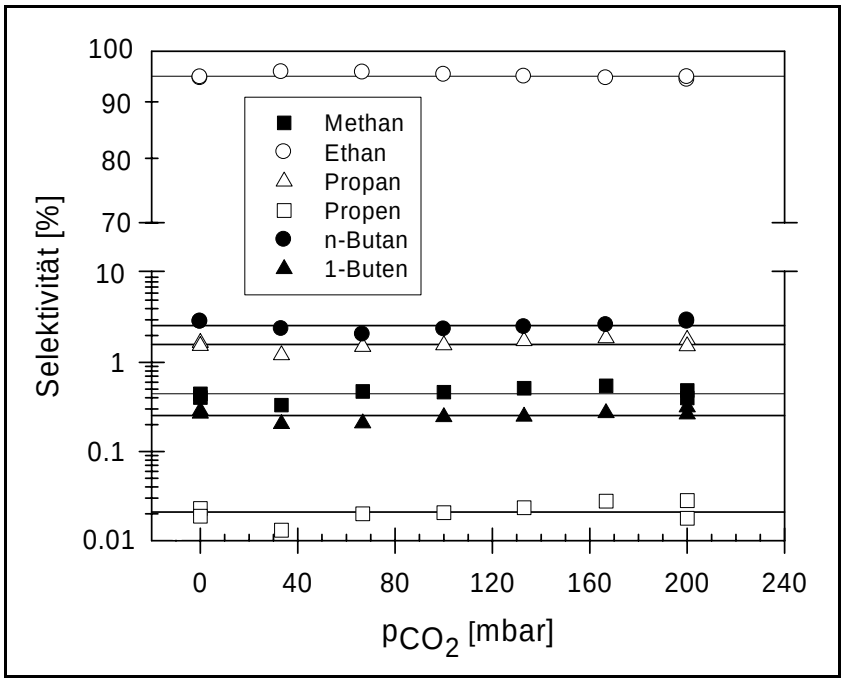


Abb. 7.2: *Produktselektivitäten als Funktion des CO_2-Partialdruckes bei der gemeinsamen Hydrierung von C_2H_4 und CO_2 an polykristalliner Co-Folie, $p(H_2)$ = 800 mbar, $p(C_2H_4)$ = 16 mbar , T = 433 K*

Dies trifft auch dann zu, wenn der Kohlendioxidpartialdruck den des Ethens um einen Faktor von 12 übersteigt. Es läßt sich deshalb folgern, daß die CO_2-Hydrierung an Co durch den Zusatz des reaktiveren Ethens im Bezug auf die Kohlenwasserstoffproduktion vollständig unterbunden wird. Zur selben Schlußfolgerung kam auch Fröhlich [12]. Es wurde gezeigt, daß die Hydrierung des Kohlendioxids im diskontuierlich betriebenen Rührkesselreaktor (Batchbetrieb) erst dann einsetzt, wenn das zugesetzte Ethen weitgehend verbraucht ist.

Die Auftragung beweist weiterhin, daß die gebildeten Kohlenwasserstoffe ausschließlich aus dem zudosierten Ethen entstanden sind und dieses auf der Cobaltoberfläche in C_1-Fragmente zerfallen muß, um das Auftreten von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen zu erklären.

Bei einer exakten Analyse der Produktzusammensetzung wird eine weitere auffällige Beobachtung gemacht. Man erkennt, daß die Selektivität (und Ausbeute) an Ethan die des Methans bei weitem übersteigt. Weiterhin tritt n-Butan oder 1-Buten in höherer Konzentration im Produktgemisch auf als Propan oder Propen. Gleiches gilt auch für die C_6-Fraktion, welche die C_5-Fraktion ebenfalls überwiegt. Es wird demnach eine *oszillierende* Produktverteilung als Funktion der Anzahl der Kohlenstoffatome gefunden, wobei die Produkte mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen überwiegen. Auf diesen Sachverhalt wird bei der Diskussion der Ergebnisse im Kap. 7.2 ausführlich eingegangen werden.

Einfluß des H_2-Partialdruckes

Im Gegensatz zur vorangegangenen Messung wird die Produktverteilung vom eingestellten H_2-Partialdruck bei 433 K signifikant beeinflußt (Abb. 7.3). Dies ist unmittelbar einsichtig, da zur Bildung der jeweiligen Kohlenwasserstoffe aus Ethen ein unterschiedlicher Wasserstoffbedarf vorliegt.

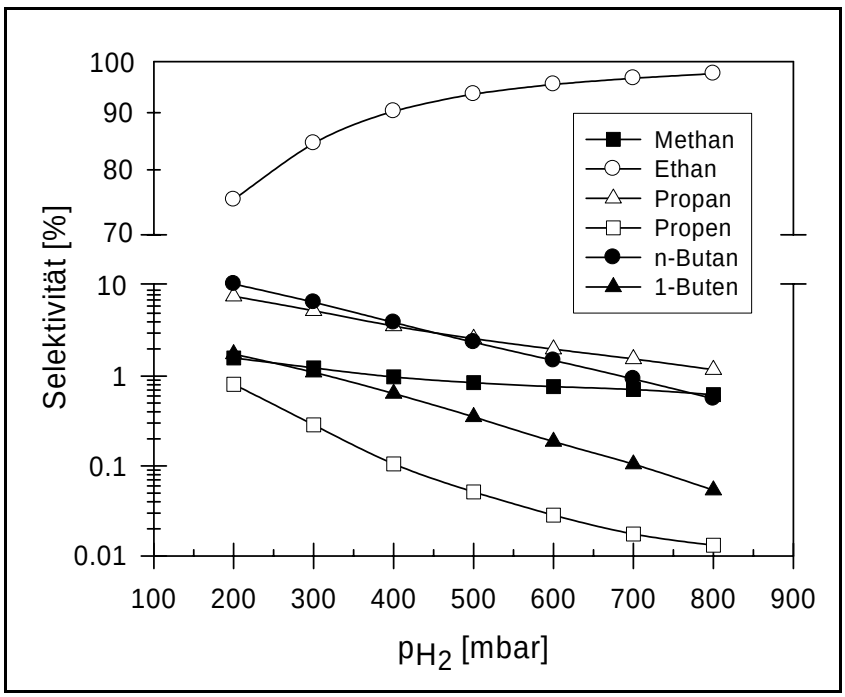


Abb. 7.3: *Produktselektivitäten als Funktion des H_2-Partialdruckes bei der gemeinsamen Hydrierung von C_2H_4 und CO_2 an polykristalliner Co-Folie, $p(CO_2)$ = 200 mbar, $p(C_2H_4)$ = 16 mbar , T = 433 K*

Im einzelnen wird eine Zunahme der Selektivität zu Ethan und eine Abnahme der Selektivität bzgl. aller übrigen Produkte mit steigendem H_2-Partialdruck registriert. Der Anteil der direkten Hydrierung (C_2H_6-Bildung) steigt erwartungsgemäß mit steigendem H_2-Partialdruck an, während die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit zurückgedrängt wird. Ein besonders starker Rückgang der Selektivität wird im Falle der ungesättigten Kohlenwasserstoffe beobachtet. Da diese, wie bereits erwähnt, als reaktive Zwischenprodukte zu ihren gesättigten Analoga hydriert werden können, ist dieser Trend leicht zu erklären. Die Methanbildung, die als Maß für die Fragmentierung des Ethenmoleküls an der Cobaltoberfläche angesehen werden kann, wird hingegen weit weniger vom H_2-Partialdruck beeinflußt.

Einfluß des C_2H_4-Partialdruckes

Eine Messung zum Einfluß des C_2H_4-Partialdrucks auf die Kohlenwasserstoff-bildungsraten im Rahmen der kombinierten Hydrierung von CO_2 und C_2H_4 ist in Abb. 7.4 dargestellt. Der ansteigende Kurvenverlauf für alle Meßkurven zeigt eine positive Reaktionsordnung bzgl. des C_2H_4-Partialdruckes an. Dies bedeutet, daß der Katalysator für die Ethenhydrierung auch bei höheren Ethenpartialdrücken noch nicht abgesättigt ist. Dementsprechend betrug der Ethenumsatz bei allen Meßpunkten jeweils über 90 %.

Einfluß der Reaktionstemperatur

Der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung wurde über eine Reihe von isothermen Messungen im Temperaturbereich von 433 - 523 K studiert. Eine Übersicht über das im Rahmen dieser Experimente erhaltene Produktspektrum enthält Tab. 7.1.

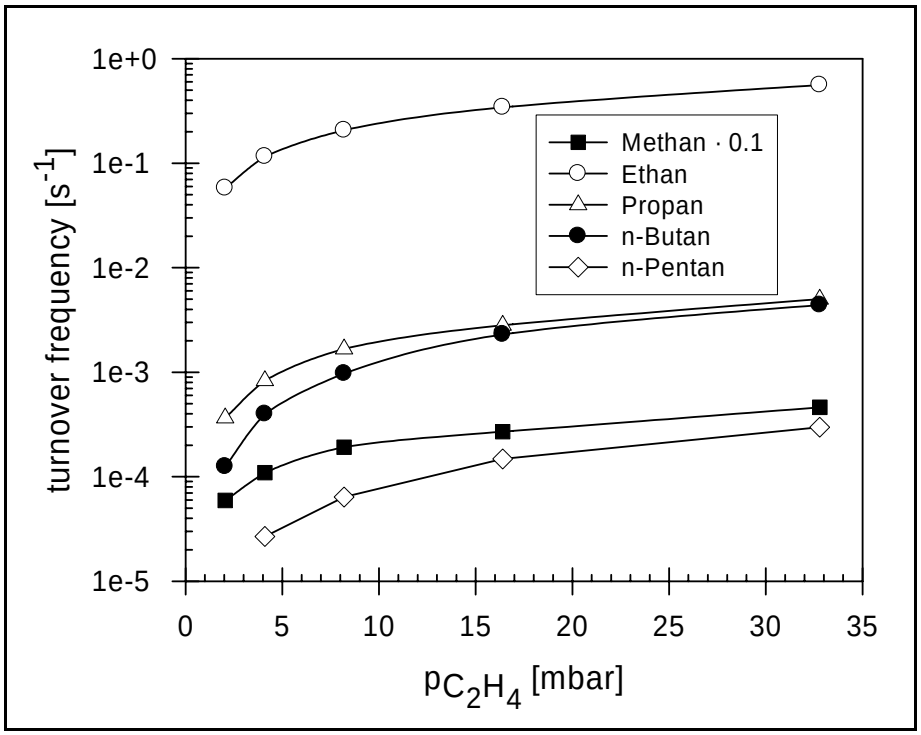


Abb. 7.4: *Produktbildungsraten als Funktion des C_2H_4-Partialdruckes bei der gemeinsamen Hydrierung von C_2H_4 und CO_2 an polykristalliner Co-Folie, $p(H_2)$ = 800 mbar, $p(C_2H_4)$ = 200 mbar , T = 433 K*

Temperatur [K]	Methan	Ethan	Propan	n-Butan	n-Pentan
433	1.0	94.5	2.3	1.2	0.1
463	4.6	85.3	5.8	3.2	0.3
493	11.5	75.8	8.0	3.4	0.6
523	27.7	63.1	6.3	2.0	0.3

Tab. 7.1: *Produktselektivität [%] als Funktion der Reaktionstemperatur, $p(H_2)$ = 800 mbar, $p(C_2H_4)$= 16 mbar, $p(CO_2)$ = 200 mbar, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min*

Man erkennt, daß die Produktselektivität stark von der Reaktionstemperatur abhängt. Die ansteigende Selektivität zu Methan und Propan mit zunehmender Reaktionstemperatur geht dabei offensichtlich zu Lasten der direkten Hydrierung des Ethens zu Ethan. Dies bedeutet, daß die Fragmentierung des adsorbierten Ethens in C_1-Fragmente mit der Reaktionstemperatur stark ansteigt. Weiterhin ist zu beobachten,

daß die Selektivität für die höheren Kohlenwasserstoffe bei 493 K ein Maximum durchläuft. Dieser Effekt ist auf einen Anstieg der Hydrogenolysegeschwindigkeit unter Bildung von Methan bei hohen Reaktionstemperaturen (vgl. Diskussion zu Abb. 6.6, Kap. 6.3.1.1) zurückzuführen.

7.2 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen der vorgestellten Experimente zur CO_2-Hydrierung unter dem Zusatz geringer Mengen an Ethen sollte der Versuch unternommen werden, die Selektivität der CO_2-Hydrierung an Co in die Richtung längerkettiger Kohlenwasserstoffprodukte zu verschieben. Es wurde allerdings festgestellt, daß die Hydrierung des CO_2 durch den Zusatz des sehr reaktiven Ethens unterbunden wird. Das Ethenmolekül fragmentiert dabei auf der Metalloberfläche eindeutig in C_1-Einheiten. Die entstandenen C_1-Fragmente werden (wie das Ethenmolekül selber) in eine wachsende Kohlenwasserstoffkette inkorporiert, was zum Auftreten eines komplexen Produktspektrums von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase führt.

Dieser Befund steht im Widerspruch zu einer Arbeit von Adesina et al. [103], in der gezeigt wurde, daß das Ethenmolekül an Co vorwiegend als Kettenstarter fungiert und auf der Metalloberfläche nicht fragmentiert. Percy et al. [104] konnten den Zerfall des Ethens an Co, in Einklang mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, durch NMR-Experimente hingegen eindeutig nachweisen.

Bei den Untersuchungen im Abschnitt 7.1 wurde weiterhin beobachtet, daß eine oszillatorische Verteilung in Bezug auf die Produktausbeuten geradzahliger und ungeradzahliger Kohlenwasserstoffe bei der Reaktion des Ethens mit Wasserstoff auftritt (s. auch Abb. 7.6). Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Jordan und Bell [105], welche den Einfluß von Ethenzusätzen auf die CO-Hydrierung an Ru/SiO_2 untersuchten. Die oszillatorische Produktverteilung wurde als Grundlage für theoretische Untersuchungen zum Mechanismus der C_2H_4-Hydrierung an Ru herangezogen. Die Überlegungen gehen dabei auf eine theoretische Arbeit von Novak et al. [106] zurück, welche verschiedene Aspekte der Produktverteilung im Rahmen der

CO-Hydrierung (FT-Synthese) beleuchteten. Im folgenden werden diese Überlegungen vorgestellt, und überprüft, inwieweit sich diese auf die Hydrierung des Ethens an Cobalt übertragen lassen:

1. Die Kohlenwasserstoffsynthese aus Ethen wird als Polymerisationsreaktion aufgefaßt.

2. Es existieren zwei unterschiedliche Monomere für ein Wachstum der Kohlenwasserstoffkette auf der Cobaltoberfläche:

a) Eine C_2-Einheit, die direkt in eine wachsende Kohlenwasserstoffkette eingebaut werden kann. Es könnte sich bei dieser C_2-Spezies z.B. um ein molekular adsorbiertes Ethenmolekül C_2H_4 (ads.) handeln. Die exakte chemische Natur dieser Spezies ist für die weitere Ableitung jedoch nicht von Bedeutung.

b) Eine C_1-Einheit, die durch die Fragmentierung der C_2-Spezies an den metallischen Zentren entsteht. Diese C_1-Einheit könnte z.B. von einer Methylengruppe CH_2 (ads.) repräsentiert werden, die als Monomer für das Kettenwachstum im Rahmen der Fischer-Tropsch-Synthese diskutiert wird [1].

3. Die beiden Monomere weisen unter stationären Bedingungen unterschiedliche Oberflächenbelegungen θ_1 und θ_2 als Funktion der Reaktionsparameter auf. Die jeweiligen Oberflächenbelegungen können im stationären Zustand als konstant angesehen werden.

4. Das Kettenwachstum wird mathematisch als Copolymerisationsreaktion behandelt. Dies bedeutet, daß eine adsorbierte Kohlenwasserstoffkette mit n Kohlenstoffatomen (C_n) sowohl durch die Addition eines C_1-Fragments als auch durch die Addition eines C_2-Fragments wachsen kann.

5. Als Kettenabbruchschritt der Reaktion wird eine einfache Desorption von C_n in die Gasphase unter der Ausbildung der Produkte $C_{n,g}$ angenommen.

Aus den geschilderten Zusammenhängen ergibt sich folgendes mechanistisches Bild:

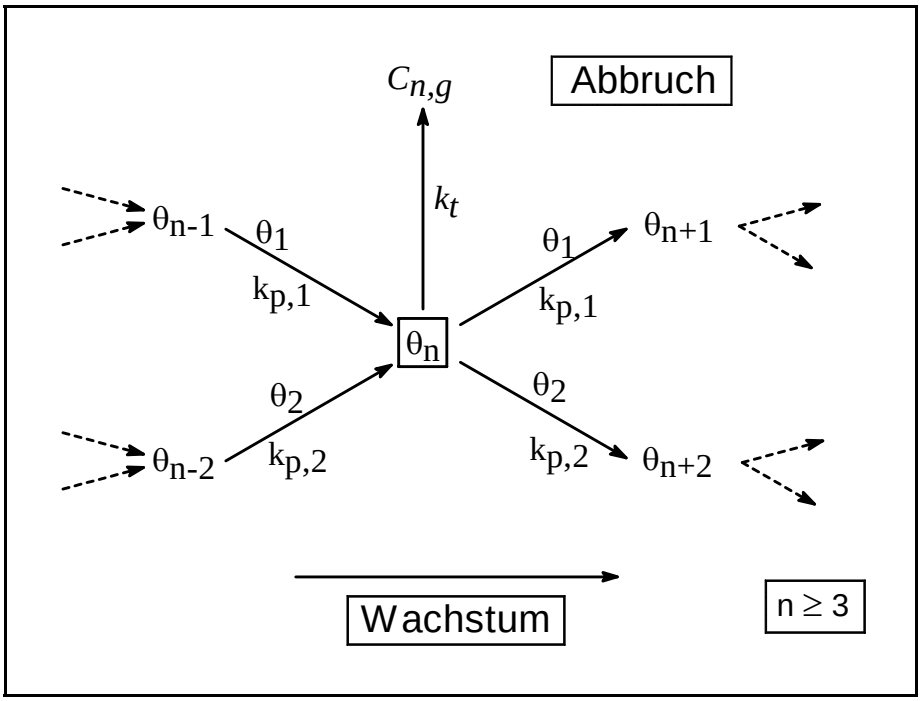


Abb. 7.5: *Reaktionsmodell zur Hydrierung des Ethens an Cobaltoberflächen, $k_{p,1}$ bzw. $k_{p,2}$: Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums über die Addition eines C_1- bzw. C_2-Monomers, k_t = Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs*

Aus dem Reaktionsmodell kann im stationären Zustand folgende kinetische Beziehung für die Bildung- bzw. Verbrauchsgeschwindigkeit von C_n abgeleitet werden:

$$\frac{d\theta_n}{dt} = k_{p,1}\theta_1\theta_{n-1} + k_{p,2}\theta_2\theta_{n-2} - k_{p,1}\theta_1\theta_n - k_{p,2}\theta_2\theta_n - k_t\theta_n \cong 0 \qquad (7.1)$$

Zur Vereinfachung von Gl. 7.1 werden folgende Größen definiert:

$$\alpha_1 = \frac{k_{p,1}\theta_1}{k_{p,1}\theta_1 + k_{p,2}\theta_2 + k_t} \qquad (7.2) \qquad \text{und} \qquad \alpha_2 = \frac{k_{p,2}\theta_2}{k_{p,1}\theta_1 + k_{p,2}\theta_2 + k_t} \qquad (7.3)$$

Die Faktoren α_1 und α_2 stellen die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit für die Addition von C_1 bzw. C_2 dar.

Man erhält dann aus Gl. 7.1:

$$\frac{d\theta_n}{dt} = \theta_n - \alpha_1\theta_{n-1} - \alpha_2\theta_{n-2} = 0, \; n \geq 3 \tag{7.4}$$

Unter den genannten Voraussetzungen läßt sich aus Gl. 7.4 folgende Beziehung für die Oberflächenbelegung θ_n eines Intermediats mit n Kohlenstoffatomen ableiten (vgl. Mathematischer Anhang C):

$$\theta_n = A x_1^{n-1} + B x_2^{n-1} \tag{7.5}$$

mit $$x_{1,2} = \frac{1}{2}(\alpha_1 \pm \sqrt{\alpha_1^2 - 4\alpha_2}) \tag{7.6}$$

und $$A = \frac{\theta_2 - \theta_1 x_2}{x_1 - x_2} \tag{7.7}$$ bzw. $$B = \frac{\theta_1 x_1 - \theta_2}{x_1 - x_2} \tag{7.8}$$

Die zugehörige molare Verteilungsfunktion m_n für die Konzentration der Kohlenwasserstoffe in der Gasphase ergibt sich zu:

$$m_n = \frac{A x_1^{n-1} + B x_2^{n-1}}{A/(1-x_1) + B/(1-x_2)} \tag{7.9}$$

Gl. 7.9 enthält nach Einsetzen von Gl. 7.6 - Gl. 7.8 vier Unbekannte (θ_1, θ_2, α_1 und α_2). Die Anzahl der Unbekannten kann jedoch reduziert werden, wenn in Gl. 7.7 und Gl. 7.8 nicht mit den Einzelbelegungen, sondern mit deren Verhältnis r gearbeitet wird:

$$r = \frac{\theta_2}{\theta_1} \tag{7.10}$$

Mit Gl. 7.10 erhält man dann für A und B folgende Ausdrücke:

$$A = \frac{\theta_1(r - x_2)}{x_1 - x_2} \qquad (7.11) \qquad \text{bzw.} \qquad B = \frac{\theta_1(x_1 - r)}{x_1 - x_2} \qquad (7.12)$$

Setzt man Gl. 7.6, Gl. 7.11 und Gl. 7.12 in Gl. 7.9 ein, so läßt sich θ_1 kürzen und es ergeben sich lediglich drei Parameter (r, α_1, α_2).

Zur Anpassung von Gl. 7.9 an die experimentellen Werte wurde zunächst der molare Anteil der Kohlenwasserstoffe am Produktgemisch als Funktion der Anzahl der Kohlenstoffatome berechnet und Gl. 7.9 anschließend über einen Least-Square-Fit (Programm: SigmaPlot 2.0, Fa. Jandel) an die experimentell ermittelte Verteilung angepaßt. Das Ergebnis der Modellierung ist für die Messung zur Variation des H_2-Partialdruckes (vgl. Abb. 7.3) für zwei ausgewählte H_2-Partialdrücke in Abb. 7.6 dargestellt:

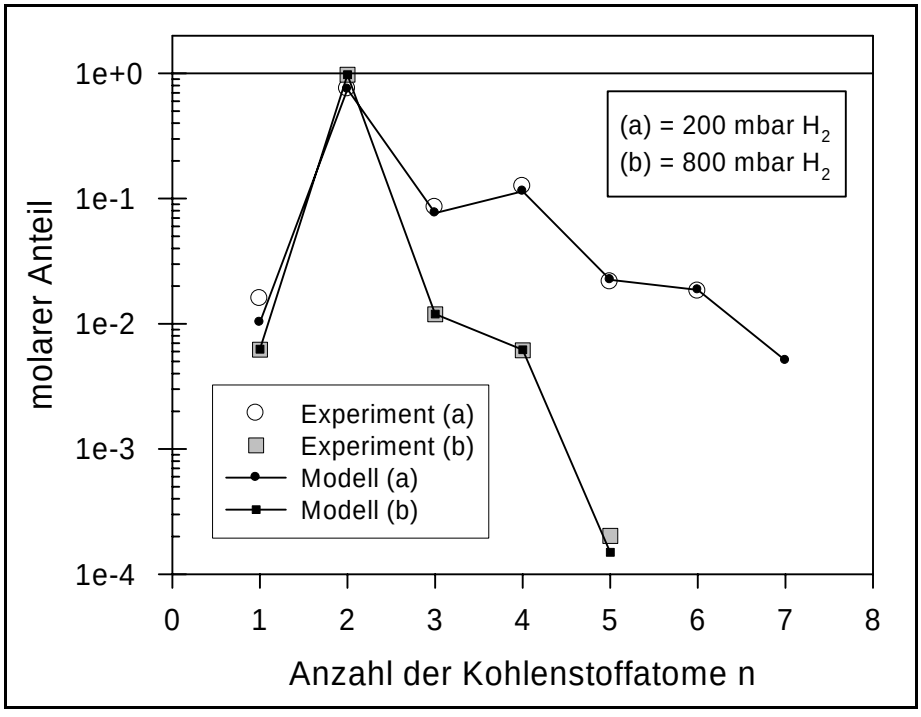


Abb. 7.6: *Anpassung der experimentell ermittelten molaren Produktverteilung der C_2H_4-Hydrierung aus Abb. 7.3 an Gl. 7.9*

Wie aus der Abbildung hervorgeht, beschreibt das Modell die gemessenen Produktverteilungen mit sehr guter Genauigkeit. Dies gilt nicht nur für die

exemplarisch dargestellten Verteilungen bei $p(H_2)$ = 200 mbar und $p(H_2)$ = 800 mbar, sondern auch für alle dazwischenliegenden Wasserstoffpartialdrücke.

Aus den jeweiligen Anpassungen wurden die Werte für α_1, α_2 und $r = \theta_2/\theta_1$ für jeden eingestellten Wasserstoffpartialdruck ermittelt. Abb. 7.7 zeigt, daß das Verhältnis $r = \theta_2/\theta_1$ linear mit dem Wasserstoffpartialdruck ansteigt. Die Oberflächenbelegung mit C_2-Fragmenten (θ_2) überwiegt die mit C_1-Fragmenten (θ_1) um ungefähr zwei Größenordnungen. Das Verhältnis θ_2/θ_1 stimmt gut mit den gefundenen Selektivitäten der Methan- bzw. Ethanbildung aus Abb. 7.3 überein.

Der lineare Anstieg von r mit $p(H_2)$ kann entweder auf einen Anstieg von θ_2, einen Abfall von θ_1, oder eine Überlagerung beider Effekte mit steigendem Wasserstoffpartialdruck zurückgeführt werden. Wahrscheinlich wird die direkte Hydrierung des Ethens zum Ethan mit steigendem H_2-Partialdruck bevorzugt. Dadurch wird die Fragmentierungsreaktion zu C_1-Fragmenten und auch die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe zurückgedrängt.

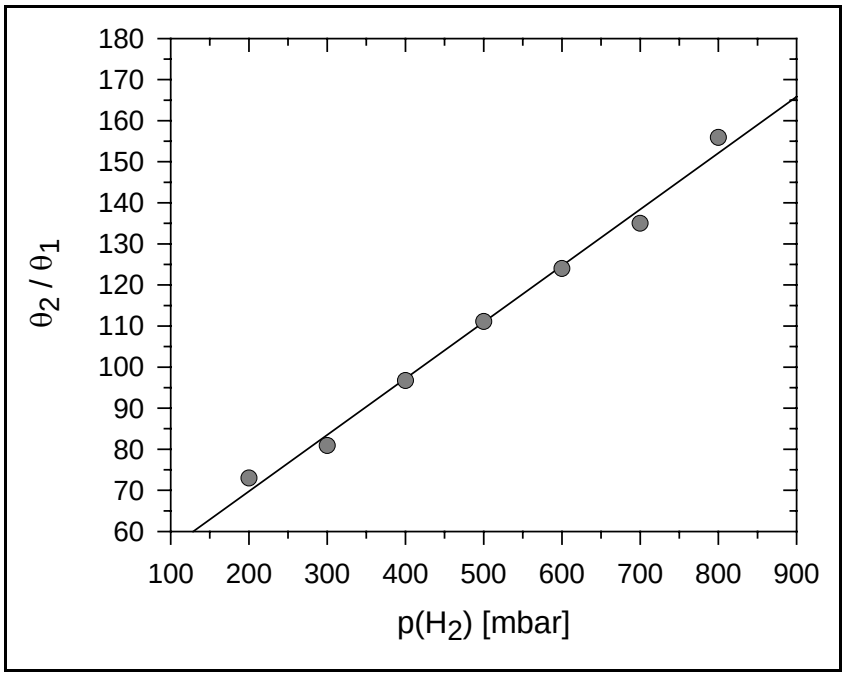


Abb. 7.7: *Abhängigkeit des Verhältnisses $r = \theta_2/\theta_1$ vom eingestellten H_2-Partialdruck im Rahmen der Hydrierung von C_2H_4*

Abb. 7.8a zeigt, daß für die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten α_1 und α_2 eine *umgekehrte* Proportionalität in Bezug auf den Wasserstoffpartialdruck erhalten wird. Dieser Verlauf läßt sich leicht durch die geschilderten mechanistischen Annahmen erklären. Bei der Ableitung von Gl. 7.9 wurde angenommen, daß der Kettenabbruch der Polymerisation durch eine einfache Desorption eines Kohlenwasserstoffs in die Gasphase beschrieben werden kann. Dieses Modell ist sicher zu einfach. Berücksichtigt man, daß ein adsorbiertes Ethylenmolekül C_2H_4(ads.) oder auch ein Methylenfragment CH_2(ads.) mit *zwei* atomar adsorbierten Wasserstoffatomen reagieren muß, um die gesättigten Kohlenwasserstoffe Ethan und Methan zu bilden, so ist leicht einzusehen, daß die Belegung mit Wasserstoffatomen θ_H quadratisch in die Geschwindigkeitskonstante k_t für den Kettenabbruch eingehen muß. Unter stationären Bedingungen ist die Belegung θ_H konstant und kann unter der Annahme eines eingestellten Adsorptions/Desorptionsgleichgewichtes durch

$$\theta_H^2 = K_{H_2}\, \theta_{frei}^2\, p_{H_2} \tag{7.13}$$

ausgedrückt werden.

K_{H_2} = Gleichgewichtskonstante der H_2-Adsorption

θ_{frei} = Zahl der freien Adsorptionsplätze

Aus Gl. 7.13 folgt, daß die Geschwindigkeitskonstante k_t den Wasserstoffpartialdruck enthalten muß. Nimmt man weiterhin an, daß $k_t >> k_{p,1}\theta_1$, $k_{p,2}\theta_2$ ist, wie aus den niedrigen Zahlenwerten für α_1 und α_2 (10^{-2} - 10^{-1}, Abb. 7.8a) hervorgeht, so wird der Nenner von Gl. 7.2 bzw. Gl. 7.3 von k_t dominiert und die umkehrte Proportionalität von α_1 und α_2 zum Wasserstoffpartialdruck ist unmittelbar einzusehen.

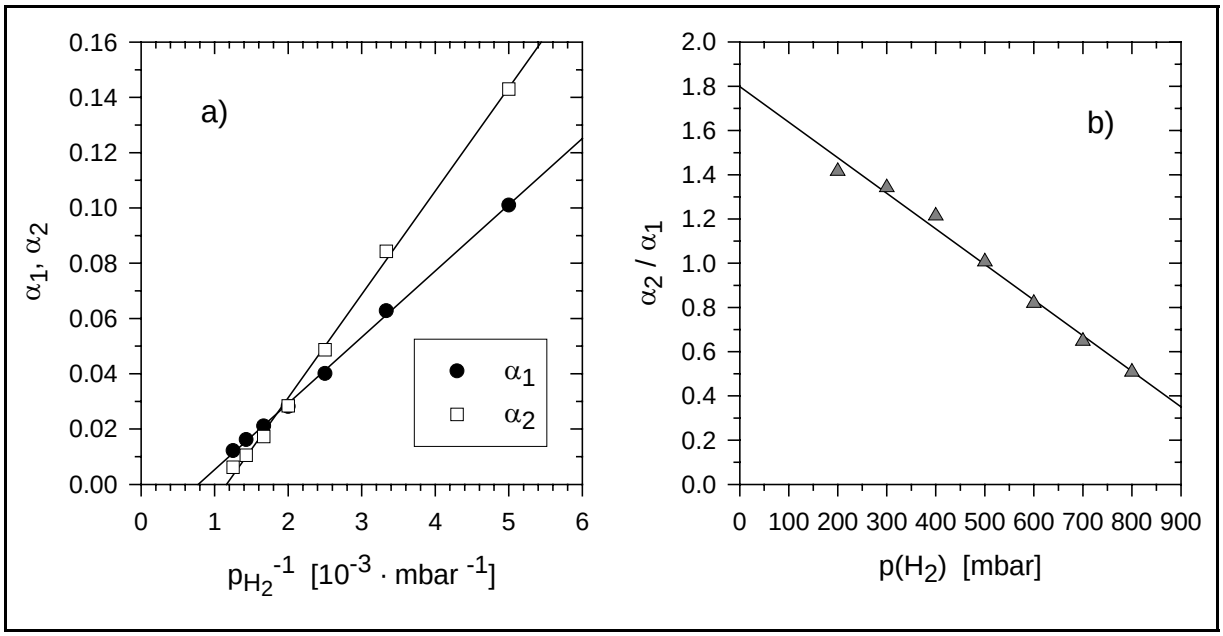


Abb. 7.8: *a) Abhängigkeit der Kettenwachstumsfaktoren α_1 und α_2 vom eingestellten H_2-Partialdruck im Rahmen der Hydrierung von C_2H_4, b) Verhältnis α_2/α_1*

Das Verhältnis α_2/α_1, in dem k_t nicht enthalten ist (Abb. 7.8b), liegt in der Größenordnung von eins und nimmt linear mit $p(H_2)$ ab. Da sich aus Gl. 7.2 und Gl. 7.3 folgende Beziehung für α_2/α_1 ableiten läßt:

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{k_{p,2}\,\theta_2}{k_{p,1}\,\theta_1} \tag{7.14}$$

und das Verhältnis θ_2/θ_1 aus Abb. 7.7 bekannt ist, läßt sich über Gl. 7.14 das Verhältnis $k_{p,2}/k_{p,1}$ berechnen. Für $k_{p,2}/k_{p,1}$ werden Werte im Bereich von 0.02 ($p(H_2)$ = 200 mbar) bis 0.003 ($p(H_2)$ = 800 mbar) ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstante für das Kettenwachstum über C_2-Einheiten ($k_{p,2}$) ist demnach um zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die Geschwindigkeitskonstante für das Wachstum über C_1-Fragmente ($k_{p,1}$). Dieser Befund kann durch eine niedrigere Mobilität eines C_2-Fragments (zwei Bindungen zum Substrat) auf der Oberfläche und damit eine höhere Aktivierungsbarriere für die Oberflächendiffusion (und Reaktion) erklärt werden.

Der Einfluß des Ethenpartialdrucks auf das Verhältnis θ_2/θ_1 ist in Abb. 7.9 dargestellt. Die Berechnung der dargestellten Werte für θ_2/θ_1 wurde über eine Modellierung der Meßwerte aus Abb. 7.4 durchgeführt. Obwohl die Werte in Abb. 7.9 eine relativ große Streuung aufweisen, wird deutlich, daß das Verhältnis θ_2/θ_1 erwartungsgemäß mit dem Ethenpartialdruck ansteigt.

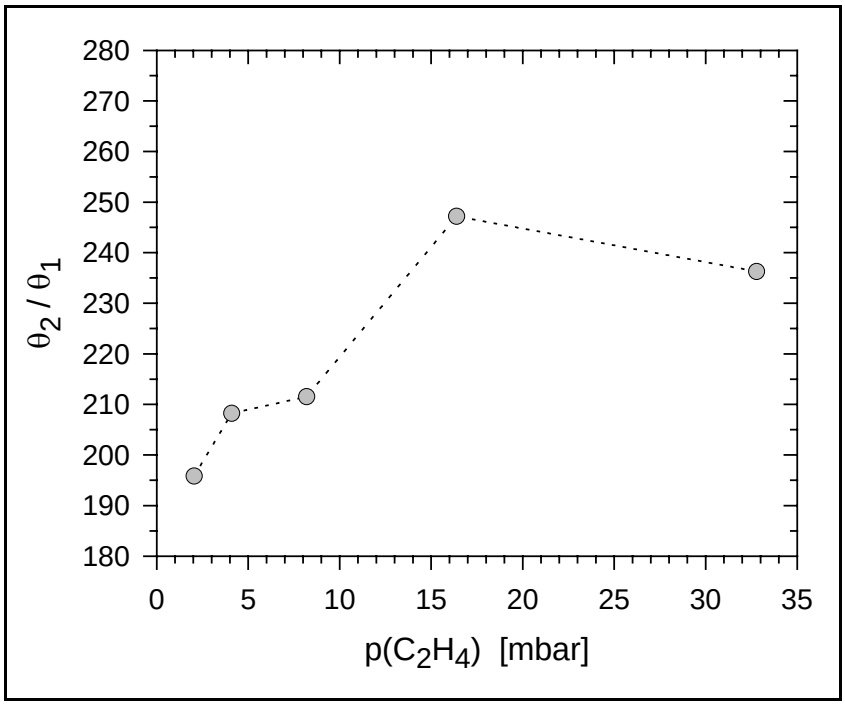


Abb. 7.9: *Abhängigkeit des Verhältnisses $r = \theta_2/\theta_1$ vom eingestellten C_2H_4-Partialdruck im Rahmen der Hydrierung von C_2H_4*

Die Kettenwachstumsfaktoren α_1 und α_2 (Abb.7.10a) liegen in der Größenordnung der Werte, welche für die Anpassung als Funktion des Wasserstoffpartialdrucks (Abb. 7.8) erhalten wurden. Die Auftragung zeigt, daß sowohl α_1 als auch α_2 mit steigendem Ethenpartialdruck ansteigen. Der Effekt ist im Falle von α_2 jedoch stärker ausgeprägt. Im Bereich der eingestellten Ethenpartialdrücke wird weiterhin eine umgekehrte Proportionalität für das Verhältnis α_1 / α_2 im Bezug auf den Ethenpartialdruck ermittelt (Abb. 7.10b).

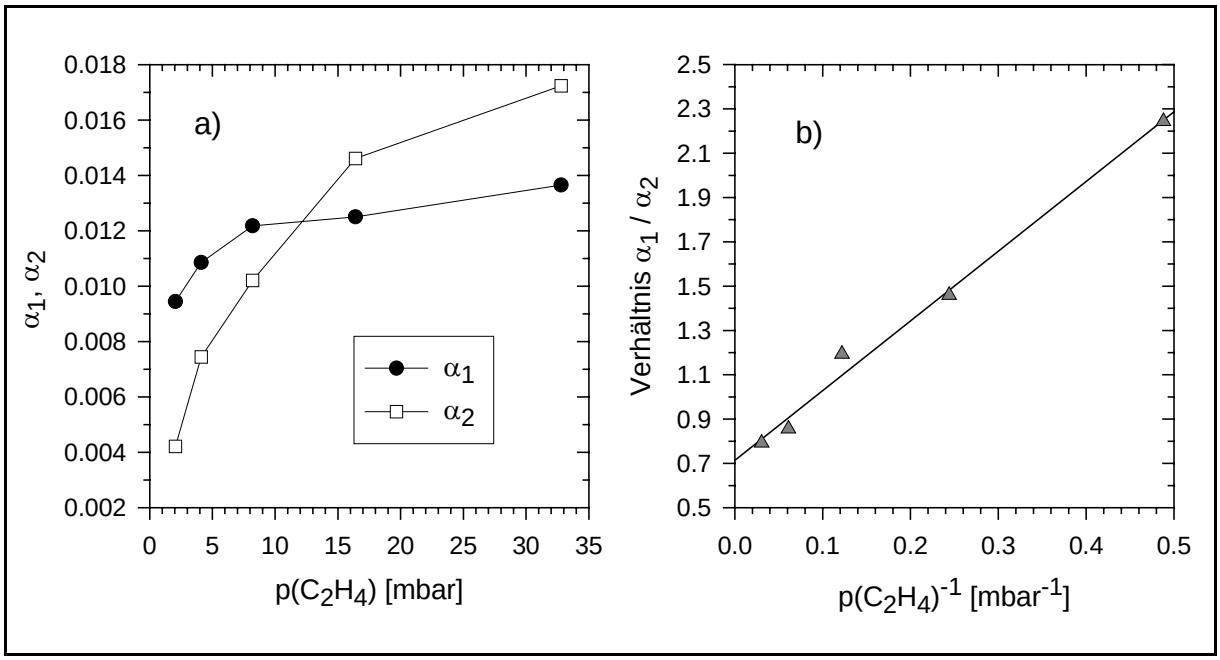


Abb. 7.10: *a) Abhängigkeit der Kettenwachstumsfaktoren α_1 und α_2 vom eingestellten C_2H_4-Partialdruck im Rahmen der Hydrierung von C_2H_4, b) Verhältnis α_2/α_1*

Über Gl. 7.14 kann wiederum das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{p,2}$ / $k_{p,1}$ berechnet werden. Für das Verhältnis wird lediglich ein Anstieg um ca. 50 % ($k_{p,2}$ / $k_{p,1}$ = 0.002 - 0.003) ermittelt, wenn der Ethenpartialdruck von $p(C_2H_4)$ = 2 mbar auf $p(C_2H_4)$ = 33 mbar erhöht wird. Der Vergleich zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten vom Ethenpartialdruck nur in untergeordnetem Maße beeinflußt werden.

Aus der Diskussion ist ersichtlich, daß die Hydrierung des Ethens an Co durch den beschriebenen Mechanismus mit guter Genauigkeit beschrieben werden kann und die Auswertung der Messungen nach Gl. 7.9 detaillierte Rückschlüsse über das Reaktionsgeschehen erlaubt. Für zukünftigte Arbeiten wäre jedoch eine Erweiterung des Modells wünschenswert, welche die geschilderten Zusammenhänge in Bezug auf den Wasserstoffpartialdruck berücksichtigt. Dieses Modell könnte dann durch weitere Experimente verifiziert werden.

8. Kinetik und Reaktionsmechanismus der CO_2-Hydrierung an Co

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten zur CO_2-Hydrierung an Co/Al_2O_3 (Kap. 6) wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanbildung als Funktion wichtiger Reaktionsparameter (Eduktpartialdrücke, Reaktionstemperatur, Verweilzeit) bereits eingehend untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen bilden die Grundlage für eine kinetische Modellierung der Methanisierungsreaktion, welche im vorliegenden Abschnitt behandelt wird. Kap. 8.1 befaßt sich zunächst mit den Grundlagen zur Durchführung und Auswertung kinetischer Experimente. Im Anschluß werden mögliche Reaktionsmechanismen der CO_2-Hydrierung an Co vorgestellt und die Ergebnisse der kinetischen Modellierung diskutiert.

8.1 Verfahren zur Auswertung kinetischer Meßdaten

Das Ziel einer Vielzahl von kinetischen Untersuchungen ist es, die Reaktionsgeschwindigkeit einer komplexen chemischen Reaktion als Funktion der Konzentrationen der Reaktionspartner, der Reaktionstemperatur und -dauer durch ein geeignetes theoretisches Modell (Geschwindigkeitsgesetz) zu beschreiben und den Reaktionsmechanismus der zugrundeliegenden Reaktion aufzuklären. Die Auswertung kinetischer Messungen kann dabei prinzipiell über eine differentielle oder integrale Auswertung der Meßdaten erfolgen [26 - 27].

Bei der *differentiellen* Auswertung führt die Differentiation der experimentell gemessenen Konzentrations/Zeit-Abhängigkeiten zu Reaktions- bzw. Konzentrationsänderungsgeschwindigkeiten. Die Korrelation der jeweiligen Konzentrationen mit der berechneten Reaktionsgeschwindigkeit ergibt die kinetischen Parameter (Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien usw.) der untersuchten Reaktion.

Bei der *integralen* Auswertung der Meßdaten werden die gemessenen Konzentrations/Zeit-Abhängigkeiten hingegen direkt mit der integrierten Form des Geschwindigkeitsgesetzes korreliert und die zugehörigen kinetischen Parameter ermittelt.

Zur weiteren Diskussion muß auf die speziellen Verhältnisse bei kontinuierlich betriebenen Strömungsrohrreaktoren eingegangen werden. Den Konzentrationsverlauf eines Reaktanden *i* in einem solchen Reaktor zeigt Abb. 8.1:

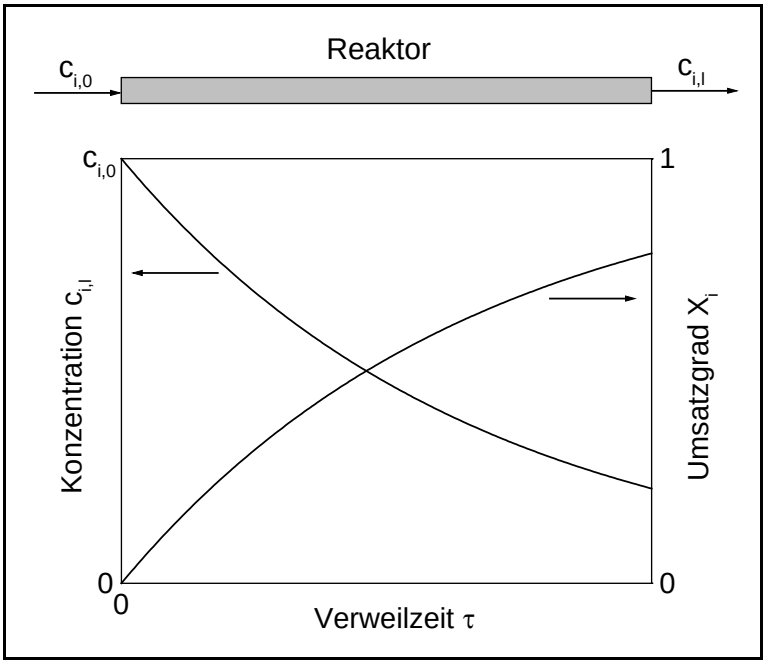


Abb. 8.1: *Konzentrationsprofil eines Reaktanden in einem Strömungsrohrreaktor* [26 - 27]

Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die Konzentration c_i des Reaktanden *i* beim Durchtritt durch den Reaktor vom Eingangswert $c_{i,0}$ auf den Wert $c_{i,l}$ abnimmt während der Umsatzgrad X_i mit zunehmender Verweilzeit (Reaktorlänge *l*) in der dargestellten Form ansteigt. Die Konzentration im Reaktor ist daher ortsabhängig und der Bezug zur Reaktionsgeschwindigkeit wird problematisch.

Ist der Reaktor hingegen klein genug oder wird dieser bei „milden“ Reaktionsbedingungen betrieben, so ändert sich die Zusammensetzung der Reaktionsmasse beim Durchgang durch den Reaktor praktisch nicht. Auch läßt sich der Einfluß von Wärmetransportphänomenen (vgl. Kap. 2.1.1.1) weitgehend ausschließen. Einen solchen Reaktor bezeichnet man als *Differentialreaktor*.

Im Fall eines Differentialreaktors wird eine Reaktionsgeschwindigkeit gemessen, welche der mittleren Zusammensetzung und Temperatur im Reaktor entspricht. Zur Auswertung der Reaktionskinetik kann die Reaktionsgeschwindigkeit $v_i r$

$$v_i r = \frac{c_{i,0} - \left(c_{i,0} + dc_i\right)}{dt} = -\frac{c_{i,0} \cdot dX_i}{dt} \tag{8.1}$$

v_i = Stöchiometrischer Koeffizient

dann direkt der mittleren Konzentration c_i im Reaktor

$$c_i = c_{i,0} + \frac{dc_i}{2} \tag{8.2}$$

zugeordnet werden [27].

Bei der *differentiellen* Auswertung der Ergebnisse werden die zeitlichen Konzentrationsänderungen dc_i/dt näherungsweise durch die entsprechenden Differenzenquotienten $\Delta c_i/\Delta t$ ersetzt. In jedem Fall sollten Umsatzgrade von 5 - 10 % bei der differentiellen Fahrweise des Reaktors keinesfalls überschritten werden, damit die geschilderten Zusammenhänge (Gl. 8.1 und Gl. 8.2) gültig bleiben. Aufgrund des geringen Umsatzes kann es beim differentiellen Betrieb des Reaktors zu Schwierigkeiten bei der analytischen Erfassung der Konzentrationen der Reaktanden, insbesondere der von Zwischenprodukten kommen. Dennoch wurde dieses Verfahren in der vorliegenden Arbeit gewählt, da es eine vergleichsweise einfache Auswertung der Reaktionskinetik der CO_2-Hydrierung erlaubt.

8.2 Mechanistische Vorstellungen zur CO_2-Hydrierung an Cobalt

Zur Anpassung eines kinetischen Modells an eine gemessene Reaktionsgeschwindigkeit muß der genaue Reaktionsmechanismus bekannt sein, aus dem das entsprechende Geschwindigkeitsgesetz abgeleitet werden kann. Der Vergleich der nach verschiedenen Ansätzen (Mechanismen) berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten mit den experimentellen Werten dient der Modelldiskriminierung.

Der Mechanismus der CO_2-Hydrierung an Metallen der VIII. Nebengruppe (z.B. Fe, Co, Ni) wird noch kontrovers diskutiert. In einer Studie an Nickelkatalysatoren wird angenommen, daß der Mechanismus in weiten Teilen dem Mechanismus der CO-Hydrierung gleicht, welcher allgemein als Carbidmechanimus bezeichnet wird [107]. An Cu-Katalysatoren, an denen die CO_2-Hydrierung zu Methanol als Hauptprodukt führt, wird hingegen ein völlig anderer Reaktionsweg diskutiert, der die Bildung einer Formiatspezies beinhaltet [1]. Die beiden Mechanismen sind in Abb. 8.2 dargestellt.

Beim **Carbidmechanismus** kann die Adsorption des CO_2 am Substrat S entweder in molekularer oder dissoziativer Form erfolgen. Im ersten Fall zerfällt das adsorbierte CO_2 unter den Reaktionsbedingungen erst in einem Folgeschritt zu $CO_{ads.}$ und O_{ads}. Als Vorläufer für diesen Zerfall wird an Fe- und Co-Oberflächen bei tiefen Temperaturen eine gewinkelte $CO_2^{\delta-}$-Spezies diskutiert [52, 109 - 110]. Das gebildete $CO_{ads.}$ ist unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls nicht stabil und zerfällt weiter in die Elemente. An diesem Punkt mündet die CO_2-Hydrierung in den Reaktionsmechanismus der CO-Hydrierung ein. Der atomar gebundene Sauerstoff wird anschließend durch eine Reaktion mit adsorbierten Wasserstoffatomen unter der Bildung von Wasser von der Oberfläche entfernt. Der atomare Kohlenstoff liegt auf polykristallinen Co-Oberflächen in „carbidischer“ Form vor, wie aus XP-Untersuchungen zur CO-Adsorption von Nakamura et al. hervorgeht [68]. M. Wörn

konnte in einer Arbeit zur CO_2-Hydrierung an polykristallinen Co-Filmen zeigen, daß sich der atomare Kohlenstoff sogar in Form des Cobaltcarbids Co_2C isolieren und über TEM-Experimente nachweisen läßt, wenn das Carbid durch geeignete Methoden vor einer Oxidation mit Luftsauerstoff geschützt wird [49]. Das Cobaltcarbid wird im Anschluß sukzessive mit atomarem Wasserstoff zu CH_4 hydriert. Als Intermediate werden dabei adsorbierte Methylidin-, Methylen- und Methylspezies (CH_n, n = 1-3) diskutiert [107].

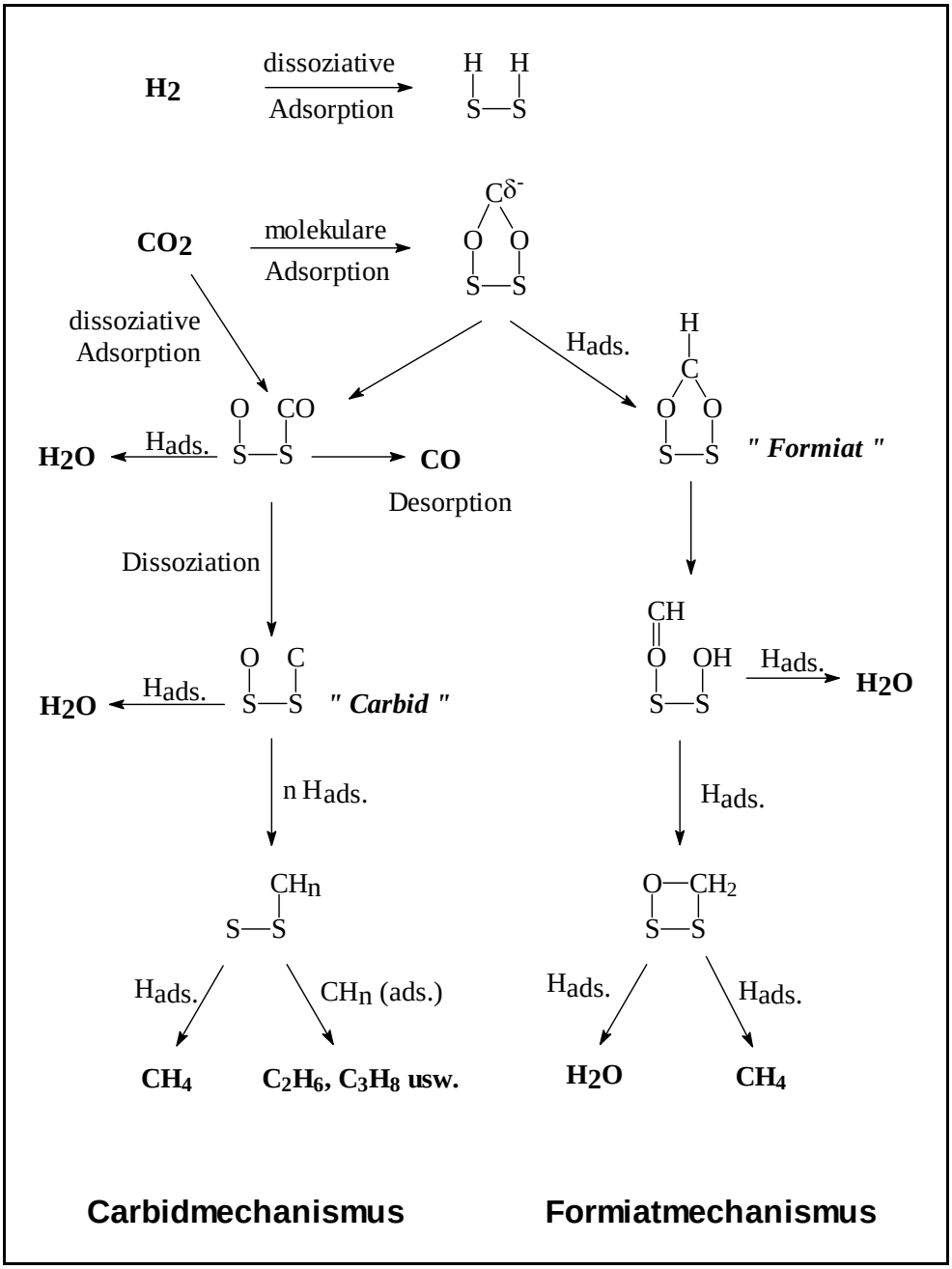


Abb. 8.2: *Modellvorschläge für Reaktionsmechanismen der CO_2-Hydrierung an Co/Al_2O_3*

Im Falle des **Formiatmechanismus** erfolgt die Adsorption des Kohlendioxids in molekularer Form. Durch die Reaktion mit atomarem Wasserstoff entsteht eine Formiatspezies, welche über verschiedene Zwischenstufen ebenfalls zu Methan abreagieren kann. Die in Abb. 8.12 vorgestellte Reaktionssequenz des Formiatmechanismus wurde von Fröhlich aufgestellt [12], welcher die Formiatbildung an Co im Rahmen der CO_2-Hydrierung an polykristalliner Co-Folie durch TD-Experimente eindeutig nachweisen konnte.
Die Diskussion der Ergebnisse der TPRS-Messungen im Abschnitt 6.4 zeigt jedoch, daß die Hydrierung des CO_2 von adsorbiertem Formiat nur in untergeordnetem Maße beeinflußt wird und die Methanbildung weitgehend über andere Spezies verläuft. Aus diesem Grund wurde dem „Carbidmechanismus“ in der vorliegenden Arbeit der Vorzug gegeben und die kinetische Auswertung der Meßdaten auf diesen Mechanismus beschränkt.

8.3 Ergebnisse der kinetischen Modellierung

Im Rahmen der kinetischen Modellierung wurde für den Carbidmechanismus eine Sequenz von chemischen Elementarschritten aufgestellt. Diese beinhaltet die Adsorption der Reaktanden CO_2 und H_2, die jeweiligen Oberflächenreaktionen und die Desorption der Produkte CO, CH_4 und H_2O (Langmuir-Hinshelwood-Ansatz) :

H_2 (gas) + 2 S	$\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$	2 H-S	(R.1)
CO_2 (gas) + 2 S	$\underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}}$	CO-S + O-S	(R.2)
CO-S	$\underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}}$	CO (gas) + S	(R.3)
CO-S + S	$\underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}}$	C-S + O-S	(R.4)

C-S + H-S	$\overset{k_5}{\underset{k_{-5}}{\rightleftharpoons}}$	CH-S + S	(R.5)
CH-S + H-S	$\overset{k_6}{\underset{k_{-6}}{\rightleftharpoons}}$	CH_2-S + S	(R.6)
CH_2-S + H-S	$\overset{k_7}{\underset{k_{-7}}{\rightleftharpoons}}$	CH_3-S + S	(R.7)
CH_3S + H-S	$\overset{k_8}{\underset{k_{-8}}{\rightleftharpoons}}$	CH_4-S + S	(R.8)
CH_4-S	$\overset{k_9}{\underset{k_{-9}}{\rightleftharpoons}}$	CH_4 (gas) + S	(R.9)
O-S + H-S	$\overset{k_{10}}{\underset{k_{-10}}{\rightleftharpoons}}$	OH-S + S	(R.10)
OH-S + H-S	$\overset{k_{11}}{\underset{k_{-11}}{\rightleftharpoons}}$	H_2O-S + S	(R.11)
H_2O-S	$\overset{k_{12}}{\underset{k_{-12}}{\rightleftharpoons}}$	H_2O (gas) + S	(R.12)

Abb. 8.3: *Kinetisch relevante Elementarschritte der CO_2-Hydrierung nach dem Carbidmechanismus, S = Adsorptionsplatz*

Zur vollständigen kinetischen Beschreibung des Carbidmechanismus sind demnach 12 Elementarschritte (R.1 - R.12) nötig, wodurch die mathematische Behandlung des Reaktionssystems außerordentlich erschwert wird. Da es analytisch nahezu unmöglich ist, das zu erwartende System aus gekoppelten Differentialgleichungen exakt zu lösen, muß zur weiteren Auswertung eine Reihe von Vereinfachungen eingeführt werden:

1. Eine der Elementarreaktionen (R.1 – R.12) stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (engl.: **r**ate **d**etermining **s**tep, rds) der Methanbildung dar. Die Gesamtgeschwindigkeit der Methanbildung wird der Geschwindigkeit des „rds“ gleichgesetzt.

2. Zur quantitativen Beschreibung der Oberflächenzusammensetzung werden nur diejenigen Oberflächenspezies herangezogen, welche an der Katalysatoroberfläche in signifikanter Konzentration auftreten. Diese werden nach Boudart als **m**ost **a**bundant **s**urface **i**ntermediates (masi) bezeichnet [48]. Es ist dabei nicht notwendig, daß diese aktiv in das Reaktionsgeschehen eingreifen, es kann sich im Falle eines „masi“ also auch um eine adsorbierte Inertkomponente handeln.

3. Für alle Reaktionsschritte vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird das Bodensteinsche Quasistationaritätsprinzip angewandt. Dies bedeutet, daß in der Reaktionssequenz alle Reaktionsschritte vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen und die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen der reaktiven Zwischenprodukte vernachlässigbar sind.

Unter Berücksichtigung dieser Näherungen kann eine Reihe von kinetischen Ansätzen aufgestellt werden, die in der nachfolgenden Übersicht zusammengestellt sind. Die Ableitung der Gleichungen folgt dabei in wesentlichen Zügen einer umfangreichen Arbeit von Bartholomew und Weatherbee zur Kinetik der CO_2-Hydrierung an Ni/SiO_2 [107].

a) RDS: CO_2-Adsorption, MASI: H-S

$$r(CH_4) = \frac{k_2\, p_{CO_2}}{\left(1 + K_1^{1/2}\, p_{H_2}^{1/2}\right)^2} \qquad \text{(K.1)}$$

b) RDS: H_2-Adsorption, MASI: CO-S, O-S

$$r(CH_4) = \frac{k_1\, p_{H_2}}{\left(1 + 2K_2^{1/2}\, p_{CO_2}^{1/2}\right)^2} \qquad \text{(K.2)}$$

c) RDS: CO-Dissoziation, MASI: H-S, CO-S

$$r(CH_4) = \frac{\left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_4 k_{11}}{2}\right)^{1/2} p_{CO_2}{}^{1/2} p_{H_2}{}^{1/2}}{\left(1 + K_1{}^{1/2} p_{H_2}{}^{1/2} + \left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_{11}}{2k_4}\right)^{1/2} p_{CO_2}{}^{1/2} p_{H_2}{}^{1/2}\right)^2} \qquad \text{(K.3)}$$

d) RDS: CO-Dissoziation, MASI: CO-S, O-S

$$r(CH_4) = \frac{\left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_4 k_{11}}{2}\right)^{1/2} p_{CO_2}{}^{1/2} p_{H_2}{}^{1/2}}{\left(1 + \left(\frac{2K_2 k_4}{K_1 K_{10} k_{11}}\right)^{1/2} \frac{p_{CO_2}{}^{1/2}}{p_{H_2}{}^{1/2}} + \left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_{11}}{2k_4}\right)^{1/2} p_{CO_2}{}^{1/2} p_{H_2}{}^{1/2}\right)^2} \qquad \text{(K.4)}$$

e) RDS: C-Hydrierung, MASI: H-S, C-S

$$r(CH_4) = \frac{\left(\frac{K_2 K_4 K_{10}{}^2 k_5 k_{11}{}^2}{4}\right)^{1/3} K_1{}^{5/6} p_{CO_2}{}^{1/3} p_{H_2}{}^{5/6}}{\left(1 + K_1{}^{1/2} p_{H_2}{}^{1/2} + \left(\frac{K_1 K_2 K_4 K_{10}{}^2 k_{11}{}^2}{4k_5{}^2}\right)^{1/2} p_{CO_2}{}^{1/3} p_{H_2}{}^{1/3}\right)^2} \qquad \text{(K.5)}$$

f) RDS: CH-Hydrierung, MASI: H-S, CH-S

$$r(CH_4) = \frac{\left(\frac{K_2 K_4 K_5 K_{10}{}^2 k_6 k_{11}{}^2}{4}\right)^{1/3} K_1 p_{CO_2}{}^{1/3} p_{H_2}}{\left(1 + K_1{}^{1/2} p_{H_2}{}^{1/2} + \left(\frac{K_1{}^{3/2} K_2 K_4 K_5 K_{10}{}^2 k_{11}{}^2}{4k_6{}^2}\right)^{1/3} p_{CO_2}{}^{1/3} p_{H_2}{}^{1/2}\right)^2} \qquad \text{(K.6)}$$

Abb. 8.4: *Kinetische Ausdrücke für verschiedene Langmuir-Hinshelwood-Ansätze zur CO_2-Hydrierung an Co/Al_2O_3 nach Bartholomew et al.* [107]

Die Ableitung der einzelnen Gleichungen aus Abb. 8.4 würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen. Um die prinzipielle mathematische Vorgehensweise zu verdeutlichen, wurde die Ableitung von Gl. K.4 in den mathematischen Anhang D aufgenommen. Die erhaltenen kinetischen Gleichungen weichen aus zwei Gründen geringfügig von der Literaturstudie ab. Zum einen wurde zur Berechnung der Oberflächenbelegung in Gl. K.3 und K.4 eine Readsorption des CO nach Reaktion R.3, Abb. 8.3 vernachlässigt, zum anderen enthalten die Gleichungen von Bartholomew et al. eine Reihe von Rechenfehlern, die bei der Zusammenstellung in Abb. 8.4 eliminiert wurden.

Bei einer eingehenden Betrachtung können die ersten beiden Modelle in Abb. 8.4, welche die Adsorption eines Reaktanden als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorsehen, sofort ausgeschlossen werden, da diese eine negative Reaktionsordnung bzgl. des H_2-Partialdruckes (Gl. K.1) bzw. CO_2-Partialdruckes (Gl. K.2) enthalten. Eine solche Abhängigkeit wird durch die experimentellen Ergebnisse im Kapitel 6.3.1.3 widerlegt, die positive Reaktionsordnungen für beiden Reaktanden ergaben (vgl. Abb. 6.19 und Abb. 6.20).

Zur Diskriminierung der weiteren Modelle wurde ein Meßprogramm aufgestellt, in dessen Rahmen die Methanbildungsrate über einen weiten Bereich von experimentellen Bedingungen ermittelt wurde:

Reaktionsgröße	Reaktionsbedingungen
Volumenstrom	5 - 70 ml_N/min
Reaktionstemperatur	463, 493, 523, 553 und 583 K
H_2-Partialdruck	10 – 900 mbar
CO_2-Partialdruck	10 – 700 mbar
Anzahl unabhängiger Meßpunkte	157

Tab. 8.1: *Meßprogramm zur Ermittlung der Reaktionskinetik der CH_4-Bildung bei der Hydrierung von CO_2 an Co/Al_2O_3*

Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten umfaßten ca. drei Größenordnungen, der CO_2-Umsatz betrug bei allen Messungen weniger als 10 % (differentielle Reaktorfahrweise). Die geringfügige Katalysatordesaktivierung im Verlauf der jeweils isothermen Messungen wurde wiederum nach dem im Kap. 6.2.3 vorgestellten Verfahren eliminiert.

Im Anschluß wurden die Beziehungen aus Abb. 8.4 für jede Reaktionstemperatur über einen Least-Square-Fit (Programm: SigmaPlot 2.0, Fa. Jandel Scientific) an die experimentellen Werte für $r(CH_4)$ angepaßt. Im Falle von Gl. K.4 enthält die Fitfunktion z.B. drei Fitparameter (*A*, *B* und *C*):

$$r(CH_4) = \frac{A \cdot p(CO_2)^{1/2}\ p(H_2)^{1/2}}{\left(1 + B \cdot \frac{p(CO_2)^{1/2}}{p(H_2)^{1/2}} + C \cdot p(CO_2)^{1/2} p(H_2)^{1/2}\right)^2} \qquad \text{(K.4a)}$$

Durch die jeweiligen Anpassungen konnte Gl. K.3 wie vorher schon Gl. K.1 und Gl. K.2 ausgeschlossen werden, da sich aus der Modellierung im gesamten Temperaturbereich ein physikalisch unsinniger, negativer Wert für die Gleichgewichtskonstante der H_2-Adsorption (K_1) ergab.

Eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten wird hingegen über die Least-Square-Fits von Gl. K.4, K.5 und K.6 erhalten. Die Anpassung nach Gl. K.4 wies jedoch den bei weitem geringsten Fehler im Bereich der Fitparameter auf. Dies wird aus einer Auftragung deutlich, bei der die Abhängigkeit der Methanbildungsrate von den jeweiligen Eduktpartialdrücken bei verschiedenen Reaktionstemperaturen dargestellt ist (Abb. 8.5). Die Auftragung zeigt die hervorragende Übereinstimmung bei allen Reaktionstemperaturen.

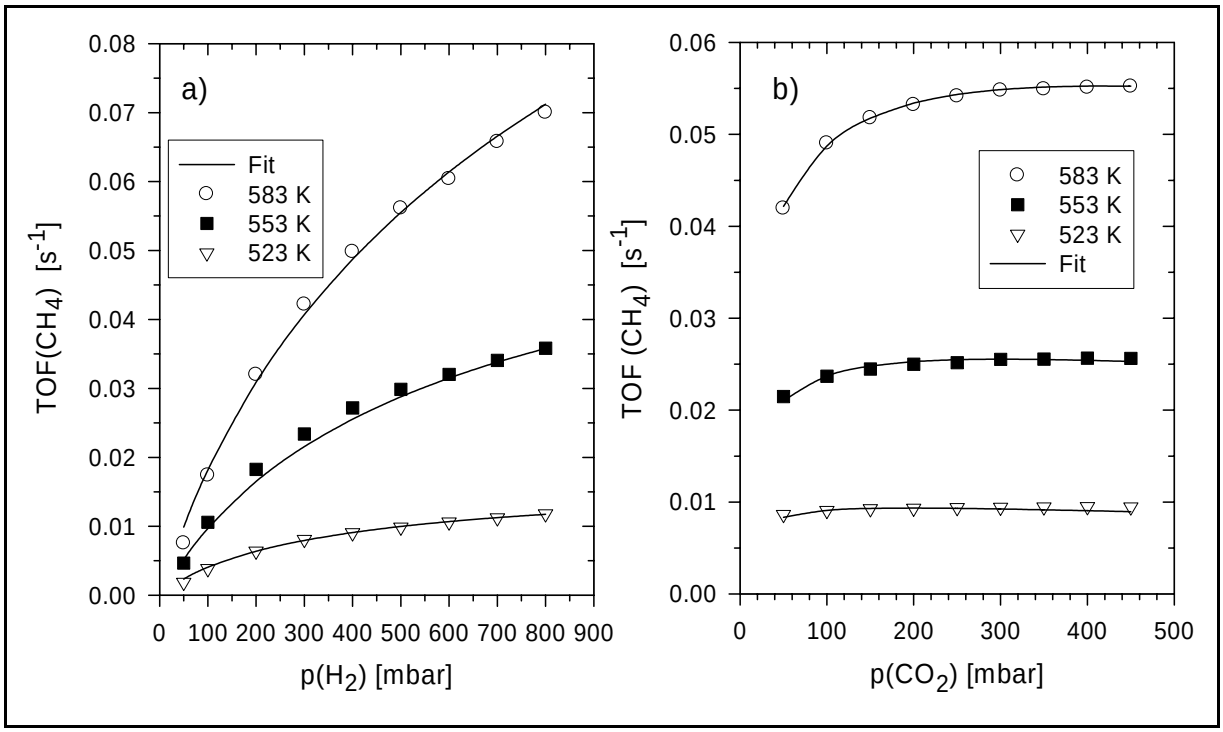


Abb. 8.5: *Vergleich der experimentell gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten der CH_4-Bildung mit der Anpassung nach Gl. K.4 als Funktion der Reaktionstemperatur*

a) Variation des H_2-Partialdruckes, $p(CO_2)$ = 100 mbar, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min

b) Variation des CO_2-Partialdruckes, $p(H_2)$ = 400 mbar, $\dot{v}$ = 60 ml_N/min

Bei der Anpassung von Gl. K.4 wurden folgende Werte für die Fitparameter *A, B* und *C* als Funktion der Reaktionstemperatur erhalten:

Reaktionstemp. [K]	Parameter *A* [mbar $^{-1}$ s^{-1}]	Parameter *B* [-]	Parameter *C* [mbar $^{-1}$]	$k_4 = A/C$ [s^{-1}]	$K_2 = B \cdot C$ [mbar $^{-1}$]
463	0.0092	0.320	2.466	0.0037	0.791
493	0.038	0.364	2.290	0.017	0.834
523	0.134	0.610	2.047	0.065	1.248
553	0.376	0.818	1.536	0.245	1.256
583	0.540	0.646	0.840	0.642	0.538

Tab. 8.2: *Fitparameter der kinetischen Modellierung nach Gl. 8.4 als Funktion der Reaktionstemperatur*

Durch einen mathematischen Vergleich der Fitparameter kann die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion ($k_4 = A / C$) und die Gleichgewichtskonstante der CO_2-Adsorption ($K_2 = B \cdot C$) für die untersuchten Reaktionstemperaturen ermittelt werden. Wie zu erwarten ist, steigt der Wert für k_4 mit steigender Reaktionstemperatur stark an, während die Gleichgewichtskonstante K_2 nach Durchlaufen eines Maximums mit zunehmender Reaktionstemperatur abnimmt. Ein sehr ähnliches Verhalten wurde auch in der Studie von Bartholomew et al. [107] beschrieben. Der unerwartete Antieg von K_2 bei niedrigen Reaktionstemperaturen wurde von den Autoren auf die Vereinfachungen bei der Ableitung der kinetischen Gleichungen zurückgeführt. Insbesondere können die Werte für Gleichgewichtskonstanten, welche aus den kinetischen Parametern eines Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes ermittelt werden, durch die Vereinfachungen im Bereich der Ableitung der Langmuir-Isothermen deutlich von denen aus Chemisorptionsstudien abweichen [108].

Aus der Temperaturabhängigkeit von k_4 erhält man die Aktivierungsenergie E_A der Methanbildung nach dem Arrheniusansatz:

$$k_4 = k_{4,0} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{8.3}$$

Bevor die Arrheniusauftragung zur Berechnung der Aktivierungsenergie vorgestellt wird, soll kurz auf die Bestimmung von Aktivierungsenergien in vorangegangenen Arbeiten eingegangen werden [6 - 11]. In diesen Arbeiten wurde angenommen, daß die Kinetik der Methanbildung durch einen einfachen Potenzansatz (engl.: power rate law) der Form

$$r(CH_4) = k \cdot p(CO_2)^x \; p(H_2)^y \tag{8.4}$$

approximiert werden kann. Die Exponenten x und y wurden experimentell jedoch nicht bestimmt. Gl. 8.4 wurde vielmehr dazu benutzt, die scheinbare Aktivierungsenergie $E_{app.}$ (engl.: apparent) der Reaktion nach dem Arrheniusansatz:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{app.}}{RT}} \tag{8.5}$$

zu ermitteln. Hierzu wurde angenommen, daß die Partialdruckterme in Gl. 8.4 bei niedrigen Umsätzen bzw. Reaktionstemperaturen als konstant angesehen werden können und die Aktivierungsenergie, nach einer Kombination von Gl. 8.4 mit Gl. 8.5, direkt aus einer Auftragung von *ln(r(CH₄))* gegen die reziproke Reaktionstemperatur ermittelt. Nach diesem Verfahren wurden Werte für $E_{app.}$ im Bereich von 80 - 115 kJ/mol erhalten.

Trägt man zum Vergleich den natürlichen Logarithmus von k_4 gegen die reziproke Reaktionstemperatur auf, so wird ein Arrheniusplot mit hervorragender Linearität erhalten:

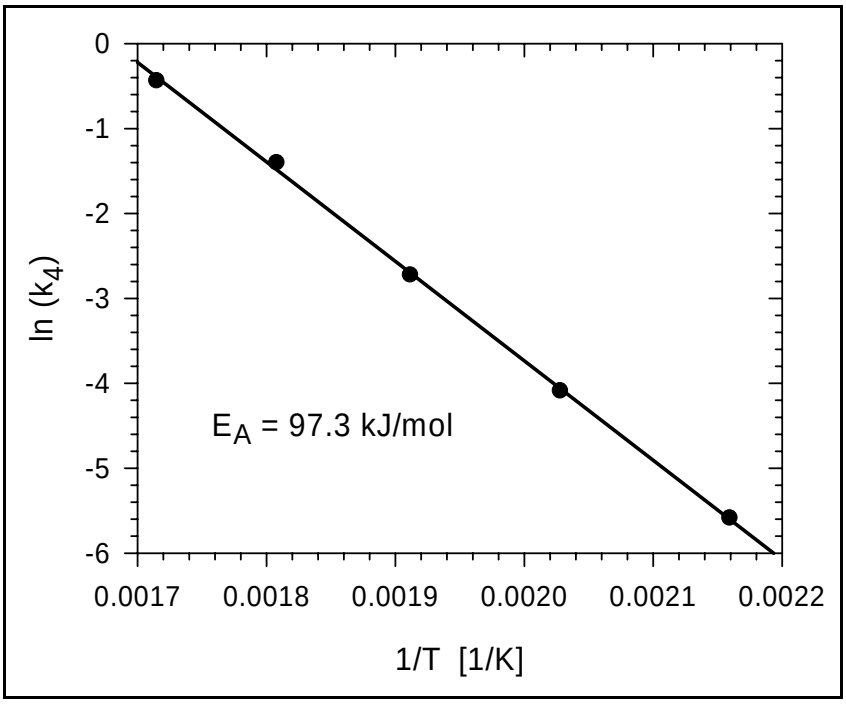


Abb. 8.6: *Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Methanbildung im Rahmen der CO_2-Hydrierung an Co/Al_2O_3*

Aus der Steigung der Geraden wird eine Aktivierungsenergie von 97.3 kJ/mol berechnet, welche im oben genannten Bereich der scheinbaren Aktivierungsenergien aus früheren Arbeiten liegt.

Der Wert von ca. 97 kJ/mol steht weiterhin in hervorragender Übereinstimmung mit der von Bartholomew und Weatherbee an Ni/SiO_2 bestimmten Aktivierungsenergie der CO_2-Hydrierung von 94 kJ/mol [107], bei der die CO-Dissoziation ebenfalls den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Es soll jedoch an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die Temperaturabhängigkeit der CO_2-Hydrierung nur unvollständig über die Temperaturabhängigkeit von k_4 (oder die in ihr enthaltenen Fitparameter *A* und *C*) beschrieben werden kann. Problematisch ist in diesem Zusammenhang der Fitparameter *B* in Gl. K.4a, dessen genauer Temperaturverlauf nicht bekannt ist. Es läßt sich demnach keine universelle kinetische Gleichung für alle Reaktionstemperaturen aufstellen, welche die Temperaturabhängigkeit der Parameter *A*, *B* und *C* explizit enthält.

Dennoch wird für den Bereich der untersuchten Reaktionstemperaturen eine ausgezeichnete Korrelation der experimentellen Werte für $r(CH_4)$ mit den nach Gl. K.4a berechneten Werten erhalten. Zur graphischen Darstellung wurde ein sogenanntes Paritätsdiagramm konstruiert, in dem die gemessene und modellierte Reaktionsgeschwindigkeit einander gegenüber gestellt sind (Abb. 8.7). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde dabei eine doppeltlogarithmische Darstellung gewählt. Man erkennt, daß die Meßpunkte bis auf wenige “Ausreißer” nur geringfügig von der im Idealfall zu erwartenden, winkelhalbierenden Geraden abweichen und über 90 % der Meßwerte mit einer Genauigkeit von ± 10 % durch Gl. K.4a wiedergegeben werden. Aus der gesamten Diskussion wird ersichtlich, daß die CO_2-Hydrierung an Co/Al_2O_3 über einen weiten Temperaturbereich mit sehr guter Genauigkeit über den diskutierten Carbidmechanimus beschrieben werden kann.

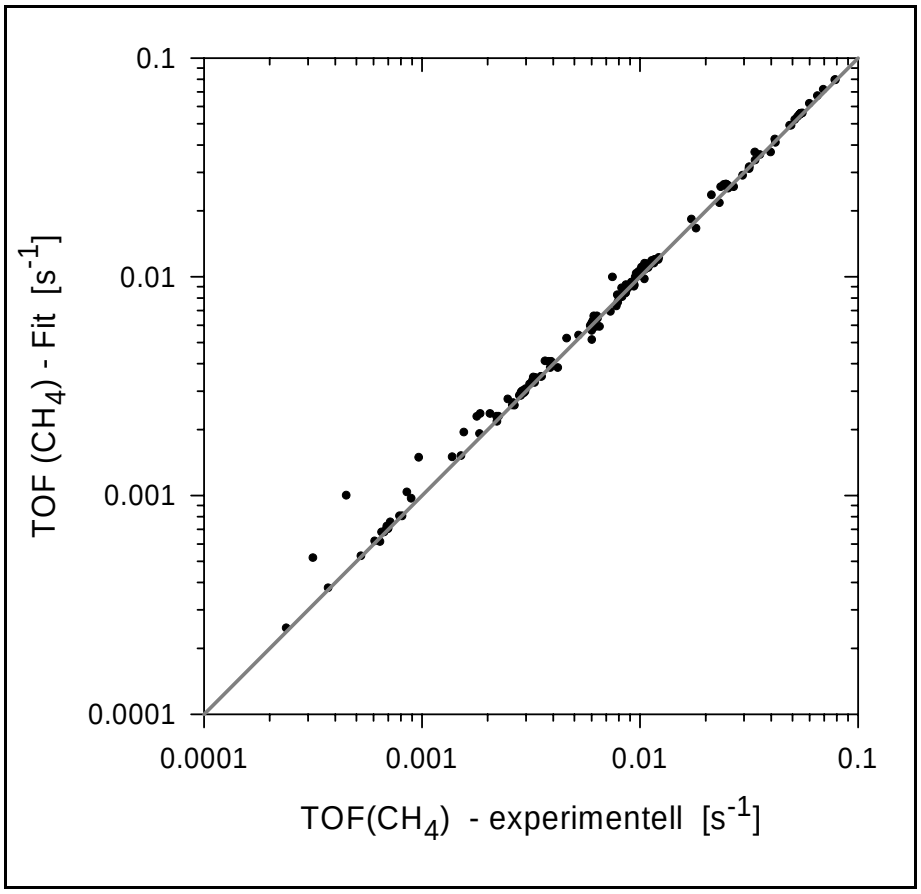


Abb. 8.7: *Paritätsdiagramm zur Korrelation der experimentell gemessenen Methanbildungsrate mit einer Anpassung nach Gl. 8.4*

9. Charakterisierung der Ag-Katalysatoren

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zur partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd an Ag-Katalysatoren, welche im Rahmen eines Forschungsprojektes des Bayerischen Forschungsverbundes Katalyse (ForKat) durchgeführt wurden. Es handelt sich hierbei um ein Gemeinschaftsprojekt mit dem Lehrstuhl für Technische Chemie I (Prof. Dr. G. Emig) und den Industriepartnern Bayer AG und Degussa AG. Im Rahmen des Projektes sollten der Mechanismus und die Reaktionskinetik der partiellen Methanoloxidation am Lehrstuhl für Technische Chemie I aufgeklärt werden, sowie Fragen zur Katalysatoralterung untersucht werden. Die gewonnenen Erkenntnisse können aus Sicht der physikalischen Chemie durch gezielte Experimente zum Adsorptions- und Reaktionsverhalten der Reaktanden bzw. durch Untersuchungen zur Katalysatoralterung mit oberflächensensitiven Meßmethoden gestützt werden. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Experimente werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

Wie bereits im einleitenden Kapitel erwähnt wurde, wird Methanol beim industriellen Prozeß zusammen mit einem Luftunterschuß bei 600 – 650 °C in einem Rohrreaktor hochselektiv zu Formaldehyd umgesetzt. Die Kontaktzeit an der nur wenige cm dicken Katalysatorschicht ist dabei kleiner als 0.01 s, um Folgereaktionen des gebildeten Formaldehyds zu vermeiden. Bedingt durch die extremen Reaktionsbedingungen werden Desaktivierungsphänomene am Katalysator beobachtet, welche die Standzeit des Katalysators auf 2 - 8 Monate begrenzen. Störend auf die Formaldehydselektivität und -ausbeute wirken sich die Nebenprodukte CO und CO_2 aus, welche nach

$$2\,CH_3OH + 3\,O_2 \rightleftharpoons 2\,CO_2 + 4\,H_2O \qquad (9.1)$$

$$CH_2O + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O \qquad (9.2)$$

$$CH_2O \rightleftharpoons CO + H_2 \qquad (9.3)$$

durch eine Dehydrierung oder Totaloxidation des Methanols entstehen. Eine signifikante Menge dieser Nebenprodukte wird vor allem bei hohen

Reaktionstemperaturen an gealterten Katalysatoren beobachtet. Um einen tieferen Einblick in die beschriebenen Prozesse zu erhalten, wurden Katalysatorproben aus dem industriellen Verfahren der Bayer AG und Degussa AG gezielt auf Alterungsphänomene untersucht.

Morphologische Aspekte der Katalysatoralterung konnten mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie aufgeklärt werden, die chemische Natur von Rückständen auf der Oberfläche der Proben wurde mit Hilfe der Röntgenphoto-elektronenspektroskopie untersucht. Die untersuchten Elektrolytsilberproben wiesen unterschiedliche Korngrößenverteilungen der Ag-Kristallite (Degussa AG: 0.5 - 2 mm, Bayer Ag : 0.4 - 0.8 mm) auf, es wurde deshalb darauf geachtet, möglichst allgemein gültige Aussagen über die Gemeinsamkeiten der untersuchten Proben herauszuarbeiten.

Zunächst werden die Ergebnisse der REM-Aufnahmen diskutiert. Aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit konnten die Proben ohne spezielle Präparationstechniken untersucht werden, die Beschleunigungsspannung der abbildenden Elektronen betrug bei allen Aufnahmen 20 kV. Der jeweilige Vergrößerungsfaktor wurde der zu untersuchenden Probe angepaßt, er kann den Abbildungen entnommen werden.

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, welche charakteristisch für eine ungebrauchte Katalysatorprobe der Degussa AG ist, zeigt Abb. 9.1. Auffällig sind die sehr glatte Oberfläche der Kristallite und deren scharfe Kanten. Ungebrauchte Proben der Bayer AG zeigen, unabhängig von der kleineren Kristallitgröße, sehr ähnliche Strukturen. Auf eine Darstellung der REM-Aufnahmen kann daher an dieser Stelle verzichtet werden.

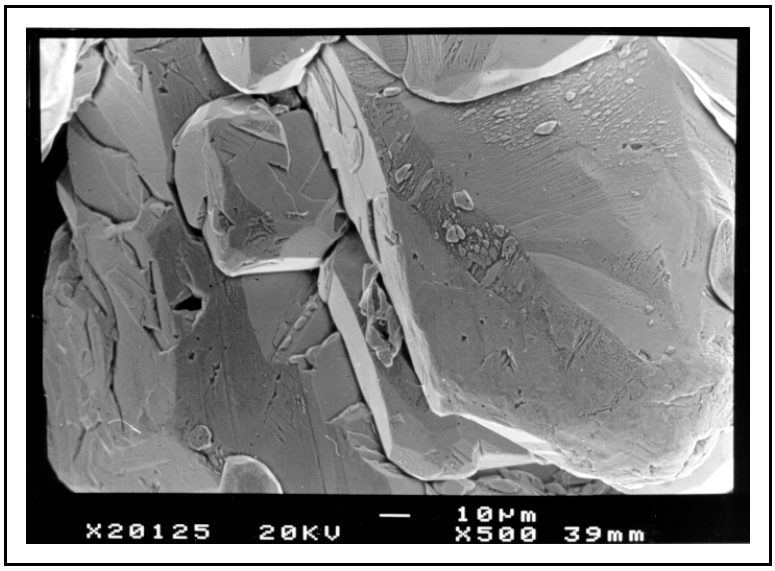
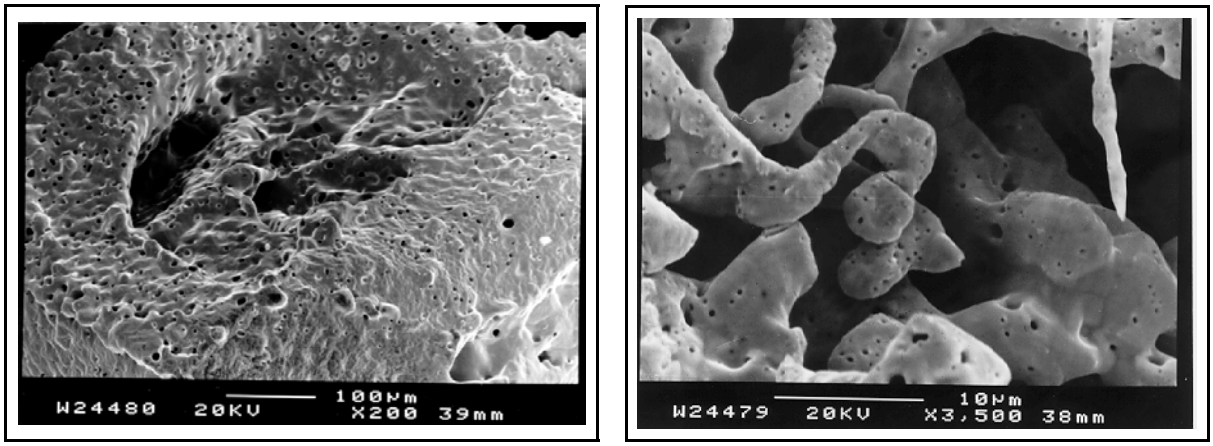


Abb. 9.1: *REM-Aufnahme eines ungebrauchten Ag-Katalysators, Probe: Degussa AG*

Die katalytische Reaktion führt nach längeren Standzeiten im industriellen Reaktor zu starken morphologischen Veränderungen der Katalysatorstruktur. Abb. 9.2 zeigt REM-Aufnahmen eines Katalysators der Bayer AG nach 6-monatiger Standzeit im Betrieb.



a) *b)*

Abb. 9.2: *REM-Aufnahme eines gebrauchten Ag-Katalysators, Probe: Bayer AG*
a) Übersichtsaufnahme b) Detailvergrößerung

Die lange Standzeit im Reaktor führt zum Auftreten ausgeprägter Porenstrukturen, die an ungebrauchten Proben nicht beobachtet werden können. Die Porenradien liegen im

Bereich von einigen hundert nm (Abb. 9.2 b) bis ca. 10 µm (Abb. 9.2 a). Die Ursache dieses Phänomens kann nur durch eine Reaktion der Reaktanden oder/und Reaktionsprodukte mit dem Katalysatormaterial erklärt werden. Klueh und Mullins [111] untersuchten die Wechselwirkung von präoxidierten, polykristallinen Ag-Proben mit Wasserstoff. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und den eingesetzten O_2- bzw. H_2-Partialdrücken konnten die Autoren das Auftreten von Blasen, Porenstrukturen und weiteren Phänomenen beobachten. Die Effekte wurden auf die Reaktion von (im Volumen der Ag-Kristalle) gelöstem Sauerstoff mit dem angebotenen Wasserstoff unter der Bildung von H_2O erklärt. Die Ergebnisse konnten in einer neueren Arbeit von Schlögl et al. bestätigt werden [20]. Angesichts des hohen Wasserstoffanteils des Produktgemisches der Methanoldehydrierung (vgl. Gl. 1.2), der bis zu 20 Vol. % beträgt [16], erscheint ein vergleichbarer Prozeß auch bei gealterten Industriesilberkatalysatoren für das Auftreten der Porenstruktur verantwortlich zu sein.

Neben den genannten Porenstrukturen können an Teilbereichen der Kristallite ausgeprägte Sinterungsphänomene beobachtet werden. Ein Ausschnitt aus einem gesinterten Bereich der Katalysatorschüttung ist in Abb. 9.3 dargestellt. Das Ausmaß der Sinterungsphänomene ist gut an den runden Formen und den Verbrückungen zwischen den kleineren Kristalliten erkennbar.

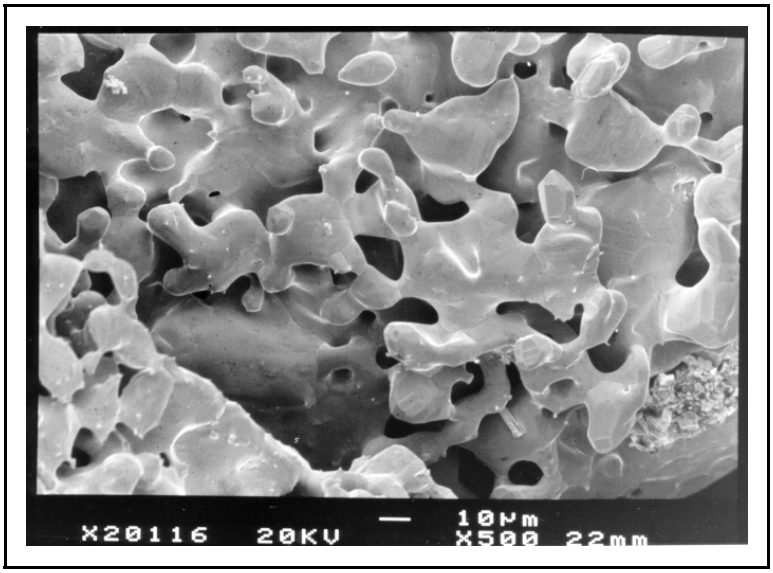


Abb. 9.3: *REM-Aufnahme eines gebrauchten Ag-Katalysators, Probe: Degussa AG*

Durch den auftretenden Druckverlust längs der durch Sinterung verdichteten Katalysatorschüttung wird die Kontaktzeit am Katalysator erhöht, die thermodynamisch kontrollierte Totaloxidation zu CO_2 und H_2O (vgl. Gl. 9.1 – 9.3) bevorzugt.

Um weitere Einblicke in die Katalysatoralterung zu erhalten, wurde eine Vielzahl gebrauchter Katalysatorproben mit XPS untersucht. Abb. 9.4 zeigt exemplarisch ein Übersichtsspektrum einer Katalysatorprobe der Bayer AG nach 6-monatiger Standzeit im Produktionsbetrieb. Alle auftretenden XP- oder Auger-Signale können eindeutig den Elementen C, O und Ag zugeordnet werden. Typische Katalysatorgifte, wie Cl, S oder P, die z.B. durch einen Segregationsvorgang (bedingt durch die hohen Reaktionstemperaturen) an die Oberfläche gelangt sein könnten, können nicht detektiert werden.

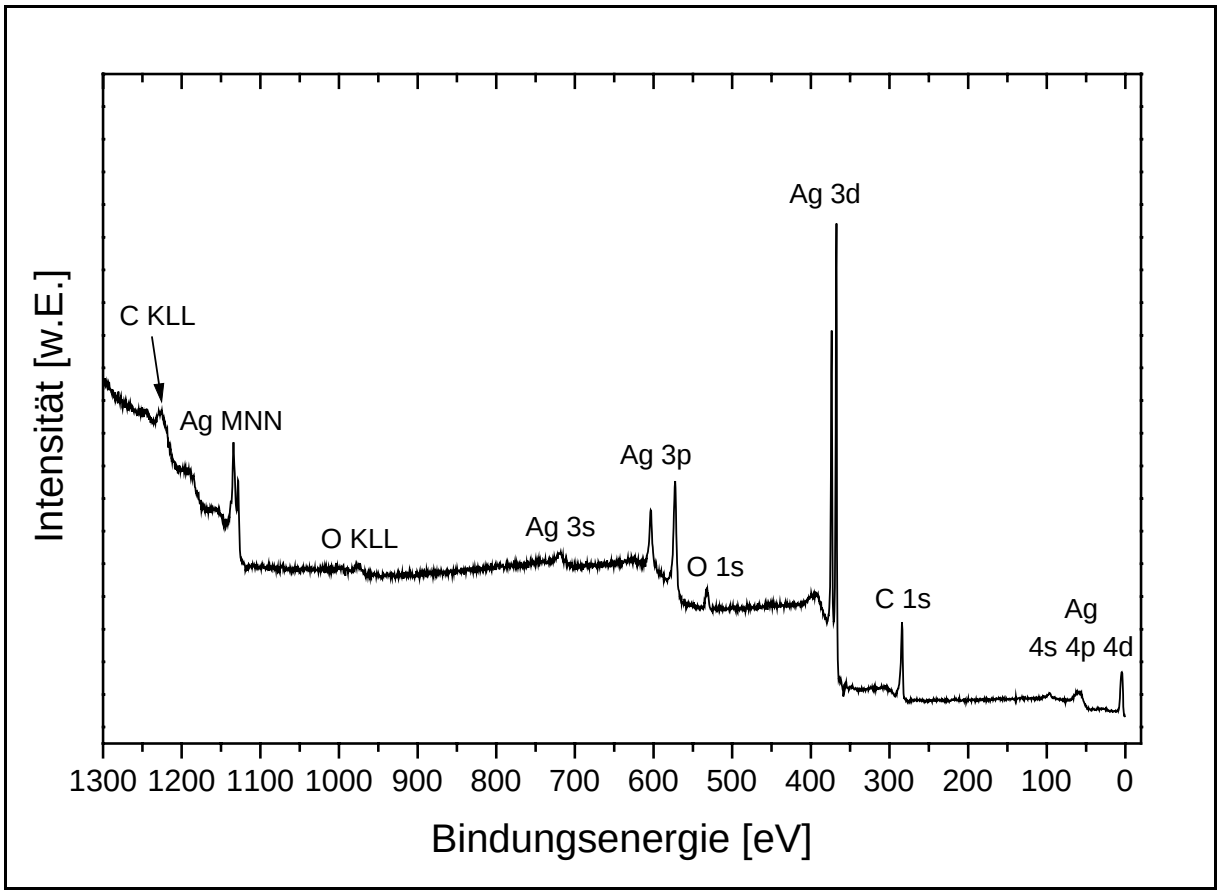


Abb. 9.4: *XP-Übersichtsspektrum (Al Kα) eines gebrauchten Ag-Katalysators, Probe: Bayer AG, Paßenergie: 50 eV*

Zur weiteren Aufkärung wurden Einzelspektren der C 1s- bzw. O 1s-Region aufgenommen (Abb.9.5a). Anschließend wurde die Probe kurz gesputtert (10 min) und erneut ein XP-Spektrum der O 1s- bzw. C 1s-Region vermessen (Abb. 9.5b).

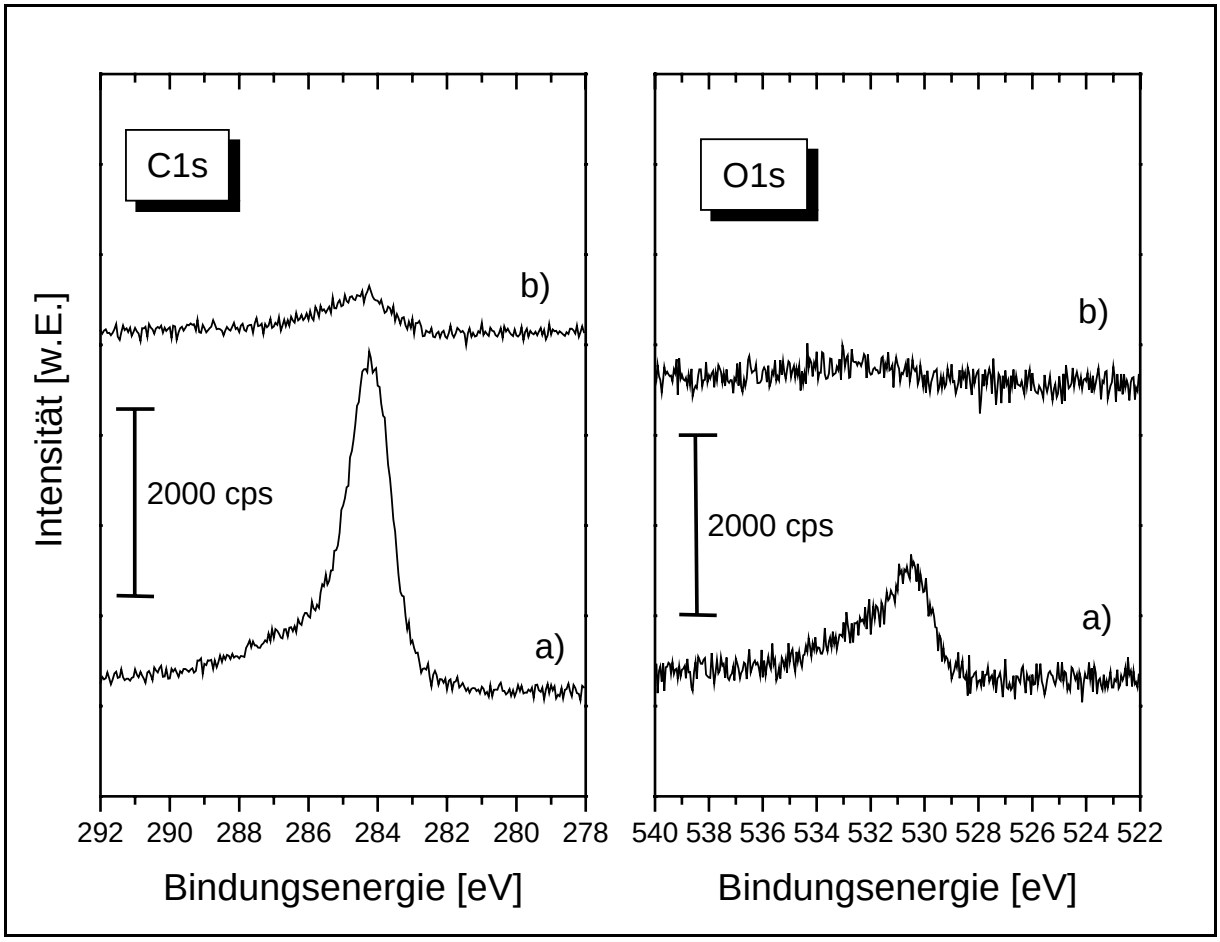


Abb. 9.5: *C 1s- und O 1s-Spektren von Silberkatalysatoren, Probe: Bayer AG*
a) gebrauchte Probe b) gebrauchte Probe, nach Sputtern

Im C 1s-Spekrum der gebrauchten Probe wird ein intensives, asymmetrisches Signal bei einer Bindungsenergie von 284.4 eV detektiert. Die Bindungslage und die Signalform sind typisch für Kohlenstoff eines geordneten, „graphitischen“ Typs [112]. Aufgrund der starken Intensität des Signals kann die Kontamination nicht von kohlenstoffhaltigen Verbindungen aus dem Restgas der UHV-Anlage herrühren. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich um Koksablagerungen auf dem Katalysatormaterial. Ein zusätzliches Signal geringer Intensität bei ca. 287 - 288 eV kann nicht ausgeschlossen werden. Durch den Sputterprozeß wird der größte Teil der

Verunreinigung entfernt. Ein geringer Anteil bleibt jedoch auch nach wiederholten (nicht dargestellten) Sputterzyklen erhalten. Da in der Literatur keine binären Kohlenstoff-Silber-Verbindungen außer dem hochexplosiven Ag_2C_2 (Silberacetelyd) bekannt sind [113] und sich die Lage des C 1s-Signals auch nach dem Sputterprozeß nicht ändert, handelt es sich vermutlich um Koksablagerungen in den Poren der Katalysatorprobe, die durch den Sputterprozeß nicht entfernt werden können.

Im O 1s-Spektrum ist ein Signal bei 530.4 eV mit einer breiten Schulter bei 532.0 eV zu erkennen. Da diese Signale bereits nach einem kurzen Sputterprozeß nicht mehr nachzuweisen sind, handelt es sich eindeutig um Verunreinigungen an der Katalysatoroberfläche. Um eine Verbindungsbildung an der Katalysatoroberfläche ausschließen zu können, wurden (zum Vergleich mit der gebrauchten Probe) Referenzspektren von Ag_2O und Ag_2CO_3 aufgenommen [114]. Abb. 9.6a zeigt zunächst den Vergleich der Ag 3d-XP-Signale, die Ag MNN-Auger-Region ist in Abb. 9.6b dargestellt.

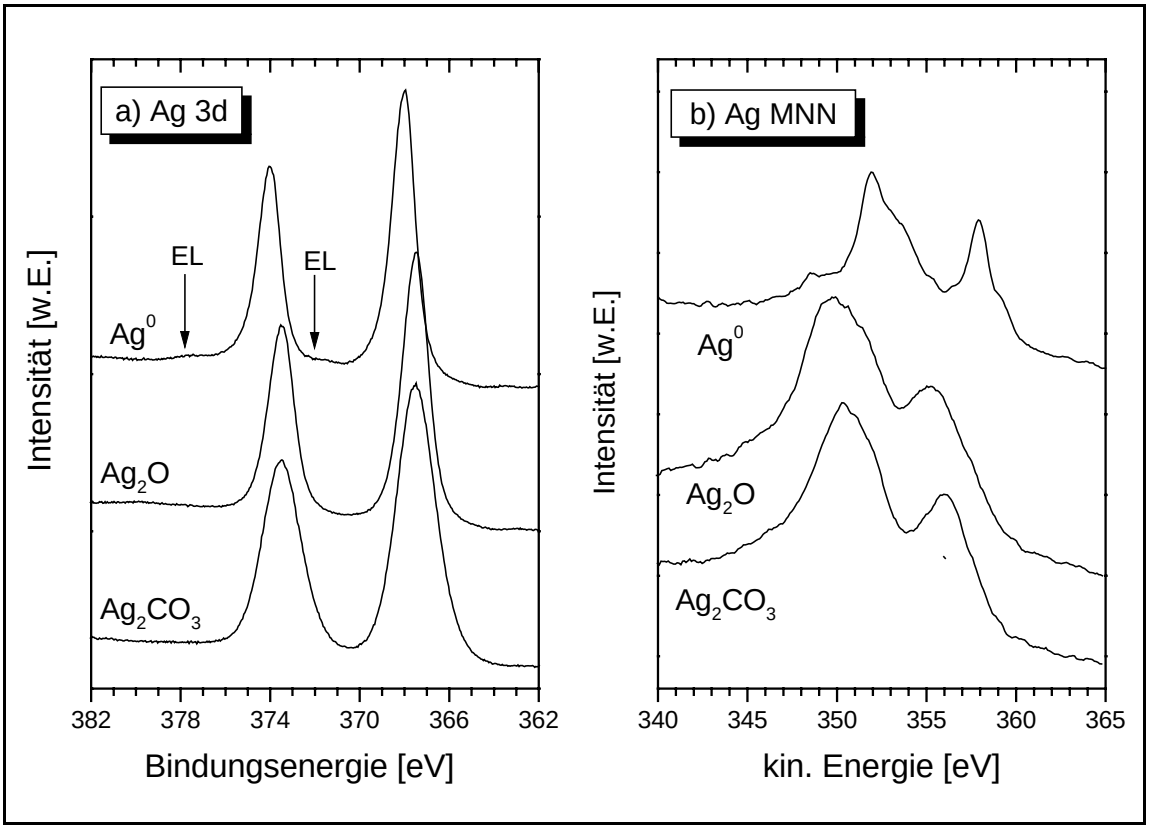


Abb. 9.6: *Vergleich der Ag 3d-XP-Signale (a) und der Ag MNN-Auger-Region (b) des gebrauchten Katalysators (Ag^0) mit Referenzspektren von Ag_2O bzw. Ag_2CO_3*

Die Signallage des Ag $3d_{5/2}$-Peaks (368.0 eV) und dessen Halbwertsbreite (1.15 eV) stimmen für den gebrauchten Katalysator exakt mit den Werten überein, welche für metallisches Silber in Kap. 4 ermittelt wurden. Im Gegensatz hierzu wird das Ag-$3d_{5/2}$-Signal von Ag_2O und Ag_2CO_3 jeweils bei 367.5 eV beobachtet, die Halbwertsbreiten sind mit 1.3 eV (Ag_2O) bzw. 2.0 eV (Ag_2CO_3) deutlich größer. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Ag 3d-Dubletts beträgt sowohl bei metallischem Silber als auch bei Ag_2O und Ag_2CO_3 exakt 6.0 eV. Weiterhin treten nur bei der gebrauchten Probe Elektronenenergieverlustsignale (EL) geringer Intensität auf, welche von den Hauptsignalen um jeweils 3.9 eV zu höherer Bindungsenergie hin verschoben sind. Bei diesen Signalen handelt es sich um Plasmonenverlustsignale, die charakteristisch für metallisches Silber sind (vgl. auch Abb. 4.1). Die Diskussion zeigt eindeutig, daß es trotz der extremen Reaktionsbedingungen im katalytischen Prozeß nicht zu einer Verbindungsbildung in oberflächennahen Schichten kommt. Dies wird auch bei einem Vergleich der Ag MNN-Auger-Signale deutlich. Charakterisch für metallisches Silber ist das Auftreten eines scharfen Dubletts, welches auf den $M_5N_{45}N_{45}$- (E_k = 351.9 eV) bzw. $M_4N_{45}N_{45}$-Auger-Übergang (E_k = 357.9 eV) zurückzuführen ist. Der energetische Abstand des Dubletts entspricht mit 6.0 eV der Aufspaltung des Ag 3d-Dubletts im XP-Spektrum, da hier dieselben Energieniveaus an den elektronischen Übergängen beteiligt sind. Diese Auger-Signale sind bei den Verbindungen Ag_2O und Ag_2CO_3 deutlich verbreitert und signifikant zu niedrigeren kinetischen Energien hin verschoben.

Abschließend sollen noch Einzelspektren der C 1s- bzw. O 1s-Region von Ag_2O und Ag_2CO_3 diskutiert werden. Diese sind in Abb. 9.7 dargestellt. Im C 1s-Bereich werden sowohl für Ag_2O als auch für Ag_2CO_3 zwei Signale erhalten. Dieser Befund ist zunächst verwunderlich, da in Ag_2CO_3 nur ein und in Ag_2O gar kein C 1s-Signal zu detektieren sein sollte. Der niederenergetische Peak bei 284.6 eV stellt eine Verunreinigung vom graphitischen Typ dar, die durch die Adsorption kohlenstoffhaltiger Komponenten oder durch den Herstellungsprozeß verursacht wird. Der höherenergetische Übergang bei 288.5 eV ist der C 1s-Emission der Carbonatgruppe zuzuordnen. Dieses Signal wird ebenfalls bei Ag_2O beobachtet. Dies läßt den Schluß zu, daß sich auf Ag_2O durch eine Reaktion mit CO_2 aus der Atmosphäre eine stabile, mehrere Atomlagen dicke Deckschicht aus Ag_2CO_3 gebildet

hat. Diese Annahme wird durch einen Vergleich der O 1s-Spektren gestützt. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, wird für Ag_2CO_3 nur ein O 1s-Signal beobachtet, während für Ag_2O zwei sich überlappende Signale detetektiert werden. Nur das niederenergetische Signal im Ag_2O-Spektrum ist der eigentlichen O 1s-Emission des Oxids zuzuordnen, das höherenergetische Signal weist erneut auf das Vorliegen einer Deckschicht aus Ag_2CO_3 hin.

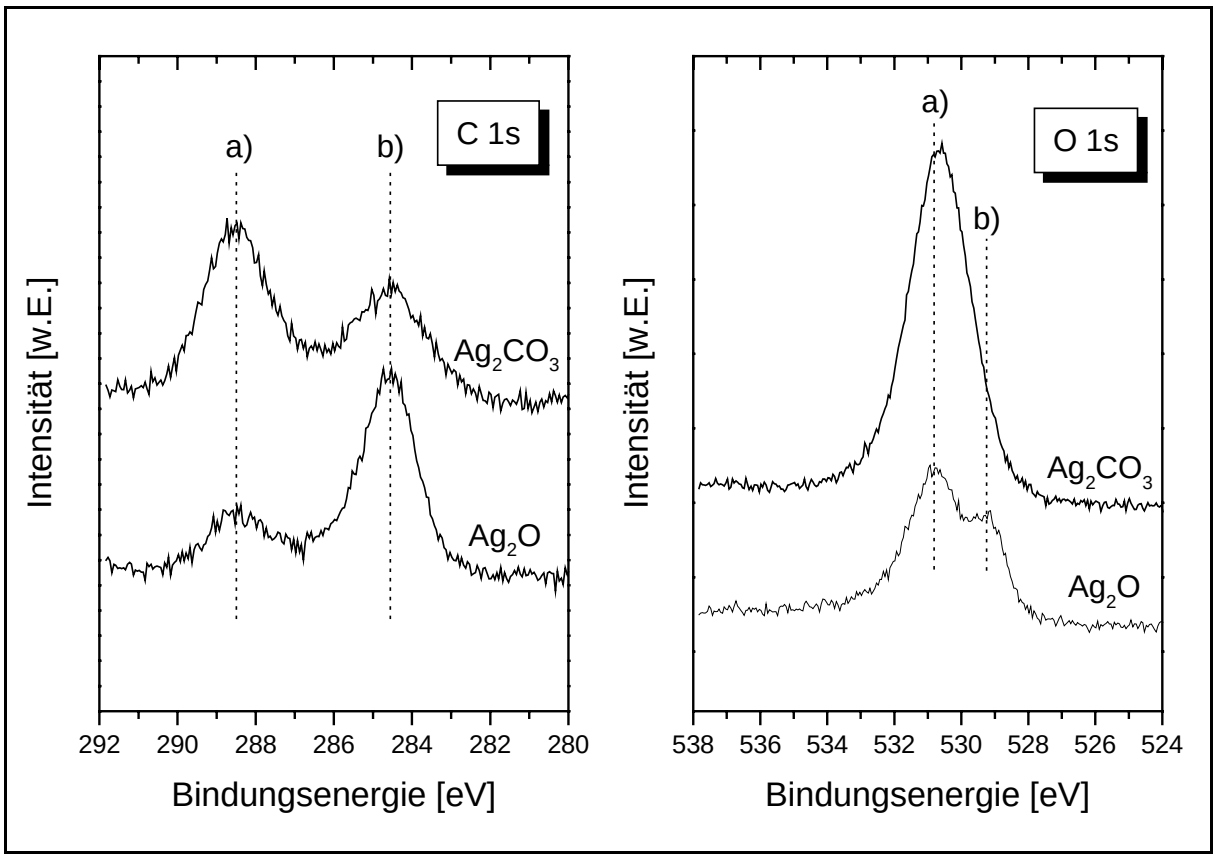


Abb. 9.7: *Vergleich der C 1s- und O 1s-XP-Signale von Ag_2O und Ag_2CO_3*

Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigte sich, daß sowohl Ag_2O als auch Ag_2CO_3 unter UHV-Bedingungen nicht stabil sind und sich langsam unter O_2- bzw. CO_2-Abgabe zu metallischem Silber zersetzen. Diese Zersetzung wird durch eine Temperaturerhöhung erwartungsgemäß stark beschleunigt [115]. Literaturuntersuchungen zeigen, daß sich Ag_2O und Ag_2CO_3 oberhalb von ca. 500 K vollständig zu metallischem Silber zersetzen [115, 116].

Abschließend sollen die ermittelten XP- und Auger-Signallagen von Ag_2O und Ag_2CO_3 tabellarisch zusammengefaßt und mit Literaturwerten verglichen werden.

Bindungsenergie [eV]	**Ag_2O**	**Ag_2CO_3**
Ag $3d_{5/2}$, diese Arbeit	367.5	367.5
Lit. [115]	367.5	-
Lit. [116]	367.5	367.3
Lit. [117]	367.6	-
O 1s, diese Arbeit	529.1 (O^{2-}), 530.8 (CO_3^{2-})	530.6
Lit. [115]	529.0 (O^{2-}), 530.4 (CO_3^{2-})	-
Lit. [116]	529.0 (O^{2-}), 530.8 (CO_3^{2-})	530.4
C 1s, diese Arbeit	288.4 (CO_3^{2-})	288.5
Lit. [116]	287.6 (CO_3^{2-})	288.2
Ag $M_5N_{45}N_{45}$ (^3P), diese Arbeit (kin. Energie [eV])	350.6	350.1
Lit. [117]	350.7	-

Tab. 9.1: *XP- und Auger-Linien von Ag_2O und Ag_2CO_3*

Tab. 9.1 zeigt die gute Übereinstimmung der ermittelten Signallagen mit den Literaturdaten. Vergleicht man die Bindungsenergien des C 1s- bzw. O 1s-Niveaus von Ag_2CO_3 mit den Signallagen der Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen des gealterten Ag-Katalysators, so läßt sich die Ausbildung einer chemisorbierten CO_3^{2-}-Schicht auch auf dieser Probe vermuten. Die Bildung einer Ag_2O-Schicht hingegen kann ausgeschlossen werden. Die Bildung von CO_3^{2-} auf Silberoberflächen ist auf die Reaktion von atomar adsorbiertem Sauerstoff mit CO_2 aus dem Restgas oder der Außenatmosphäre zurückzuführen. Die Reaktion wurde bereits von einer Vielzahl von Autoren nachgewiesen [118]. Um weitere Einblicke in das Sauerstoff/Silber-System zu erhalten, wurde das Adsorptionsverhalten von molekularem Sauerstoff auf polykristallinen Ag-Katalysatoren untersucht. Die durchgeführten Messungen werden im folgenden Abschnitt behandelt.

10. Adsorption von Sauerstoff auf polykristallinen Silberkatalysatoren

10.1 Adsorptionsexperimente unter UHV-Bedingungen

Zur Durchführung der im folgenden beschriebenen Adsorptionsexperimente wurde eine Ag-Katalysatorprobe der Bayer AG (Korngröße: 40 mesh) verwendet. Die Probe wurde nach dem Einbau in die Apparatur zunächst durch wiederholte Sputter- und Heizzyklen ($T = 800$ K) gereinigt, bis mit Hilfe der XP-Spektroskopie keine Verunreinigungen mehr nachzuweisen waren. Für das Adsorptionsexperiment wurde eine Probentemperatur von 550 K gewählt, um eine Kontamination mit Ag_2CO_3 auszuschließen. Da bei geringen O_2-Zugabemengen zunächst keine signifikante Veränderung in den O 1s-XP-Spektren festgestellt wurde, wurde die Sauerstoffdosis schrittweise bis auf einen Wert von $7 \cdot 10^4$ L (1 Langmuir (L) = $1 \cdot 10^{-6}$ torr $\cdot$ 1s) erhöht. Selbst bei dieser hohen Dosis kann lediglich ein schwaches Signal in der O 1s-Region bei 530.5 eV detektiert werden (Abb.10.1).

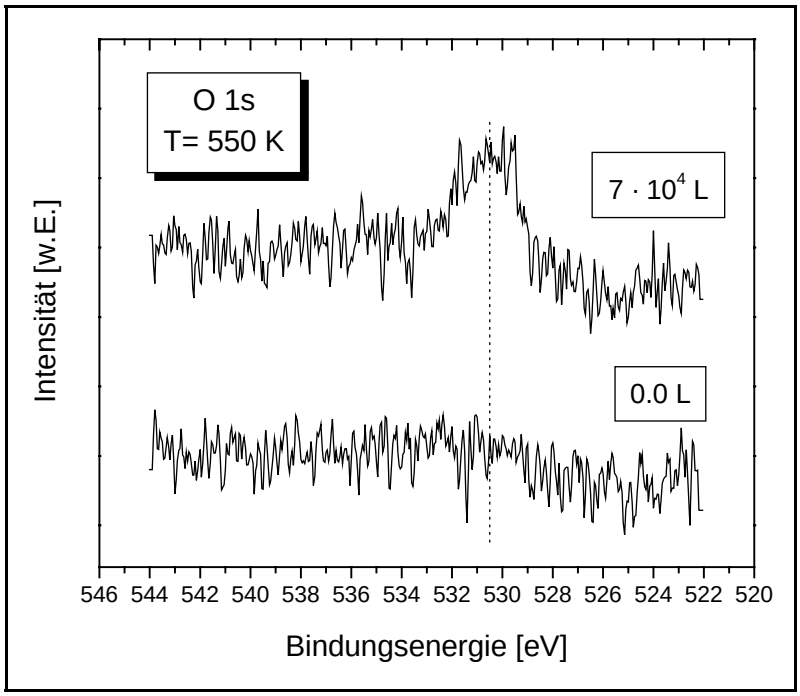


Abb. 10.1: *O 1s-XP-Spektrum nach der Zugabe von $7 \cdot 10^4$ L O_2 bei T = 550 K*

Die energetische Lage des O 1s-Signals ist charakteristisch für atomar chemisorbierten Sauerstoff auf Silberoberflächen [24]. Die geringe Intensität des Signals deutet auf einen sehr niedrigen Haftkoeffizienten bei der Adsorption hin. Eine quantitative Abschätzung ergibt eine maximale Belegung an atomarem Sauerstoff von $\theta_O = 0.4$ Monolagen bei der angebotenen O_2-Dosis von $7 \cdot 10^4$ L. Da befürchtet werden mußte, daß bei einer weiteren Erhöhung der Zugabedosis die Wolframwendel der internen Probenträgerheizung durchbrennt, wurde auf weitere XP-Adsorptionsexperimente verzichtet.

Ergänzend zu der geschilderten XP-Messung wurde die O_2-Adsorption mit Hilfe der He I-UP-Spektroskopie untersucht. Abb. 10.2 zeigt den Vergleich eines Spektrums der reinen Silberprobe mit einem Spektrum, welches nach der Zugabe von $1 \cdot 10^4$ L O_2 bei 523 K erhalten wurde.

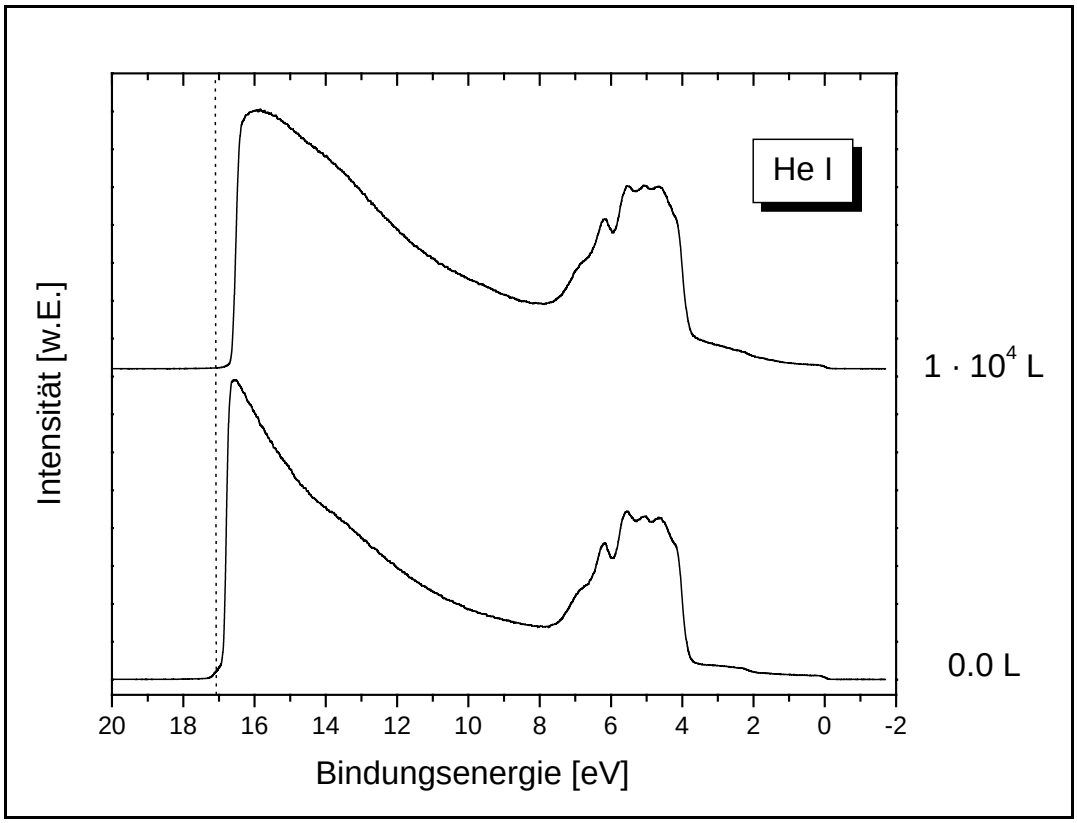


Abb.10.2: *He I-UP-Spektrum nach der Zugabe von $1 \cdot 10^4$ L O_2 bei 523 K*

Im Spektrum der reinen Probe ist die schwache Emission aus dem sp-Band metallischen Silbers durch einen leichten Anstieg der Zählrate an der Fermikante (E_b = 0 eV) zu erkennen. Bei einer Bindungsenergie von 4.0 eV wird das sp-Band von der intensiven Emission aus dem Ag d-Band überlagert, das sich mit einer Bandbreite von 3.5 eV bis zu einer Bindungsenergie von 7.5 eV hin erstreckt. Das d-Band weist eine starke Strukturierung mit Peakmaxima bei 4.3, 4.7, 5.2, 5.6, 6.3 und 6.8 eV auf.

Die Chemisorption des Sauerstoffs hat nur einen geringen Einfluß auf die Form der erhaltenen UP-Spektren. Zunächst ist nur eine geringe Intensitätsänderung der Signale im Bereich des Ag d-Bandes zu erkennen. Weiterhin verändert sich bei der Adsorption die Form der Sekundärelektronenkaskade. Der „cut-off“ der Kaskade verschiebt sich dabei zu niedrigeren Bindungsenergien. Die Verschiebung ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung des Austrittspotentials der Probe. Dieser Effekt kann durch die Entstehung eines Oberflächendipols der Form $Ag^{\delta+} \cdots O^{\delta-}$ erklärt werden, welcher senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet ist. Das negative Ende des Dipols (das Sauerstoffatom) zeigt dabei in Richtung des Vakuums.

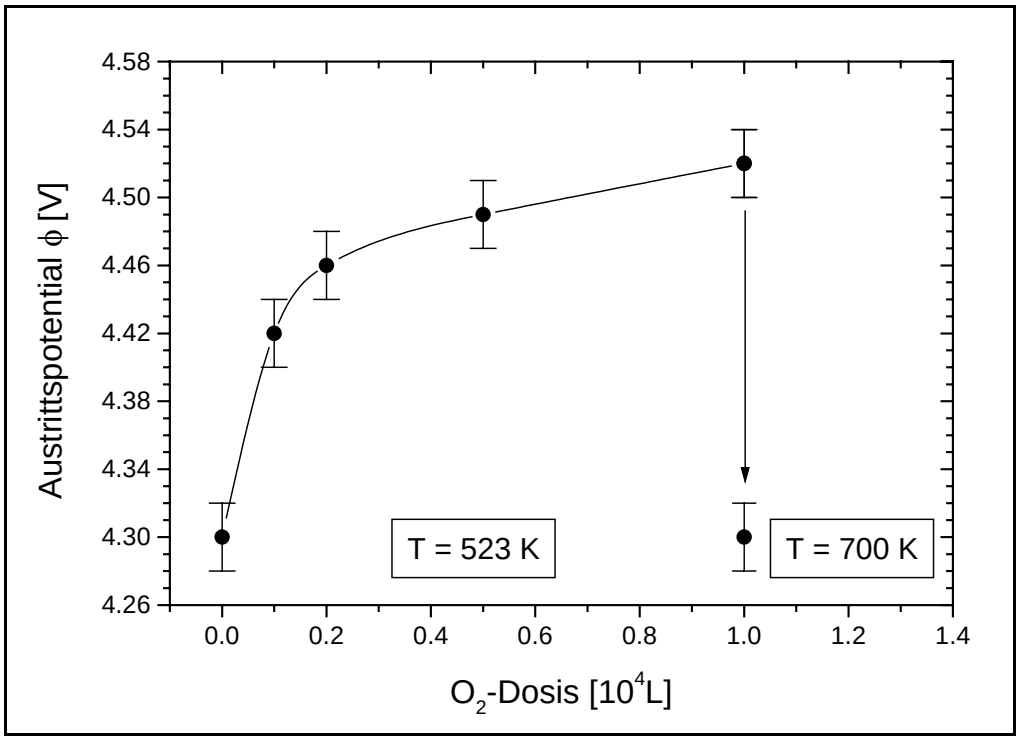


Abb. 10.3: *Aus He I-UP-Spektren bestimmte Austrittspotentialänderung bei der sukzessiven Adsorption von O_2 auf polykristallinem Silber*

Das Ausmaß der Austrittspotentialerhöhung ist in Abhängigkeit von der angebotenen O_2-Dosis in Abb. 10.3 dargestellt. Ausgehend von der reinen Silberprobe, für die ein Wert von $\Phi = 4.30$ V ermittelt wird, steigt das Austrittspotential bei der sukzessiven O_2-Adsorption auf einen Wert von 4.52 V an. Der Kurvenverlauf ist zunächst relativ steil und flacht dann deutlich ab. Auch bei einer Dosis von $1 \cdot 10^4$ L ist noch kein Sättigungswert erreicht.

Die Erhöhung der Probentemperatur auf 700 K führt zu einer Desorption des gebundenen Sauerstoffs. Das UP-Spektrum gleicht dann dem Spektrum der reinen Probe, das Austrittspotential wird erneut zu 4.30 V bestimmt. Auf eine graphische Darstellung des erhaltenen Spektrums wird daher an dieser Stelle verzichtet.

Weitere Aufschlüsse über die Wechselwirkung des Sauerstoffs mit dem Katalysator erhält man, wenn man die geringfügigen Intensitätsveränderungen im Bereich der Ag d-Band-Emission einer näheren Untersuchung unterzieht. Während die Intensität des d-Bandes allgemein durch eine Bedeckung mit dem Adsorbat gedämpft wird (vgl. Kap. 3.1.3), können Adsorbatemissionen in einigen Bereichen des d-Bandes zu einer Erhöhung der Zählrate führen. Bei geringen Substratbedeckungen im Submonolagenbreich sind diese Intensitätsveränderungen in den Originalspektren nur sehr schlecht zu erkennen. In diesem Falle bietet sich die Methode der Differenzspektrenbildung an. Bei stark strukturierten Metallbändern kann die Differenzspektrenbildung jedoch leicht zu Fehlinterpretationen führen. Um diese Fehler zu vermeiden, wurden Spektren ausgewählt, bei denen die Oberfläche bereits mit einer geringen Menge an Sauerstoff belegt ist, der Effekt der d-Band-Dämpfung also minimiert wird (Abb.10.4).
In der Abbildung sind zwei sehr breite Signale bei ca. 5.5 und 9.5 eV zu erkennen, die nahezu ausschließlich durch Emissionen des Adsorbates verursacht werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der XP-Messungen ist die energetische Lage der Signale charakteristisch für atomar chemisorbierten Sauerstoff auf Silberoberflächen [24].

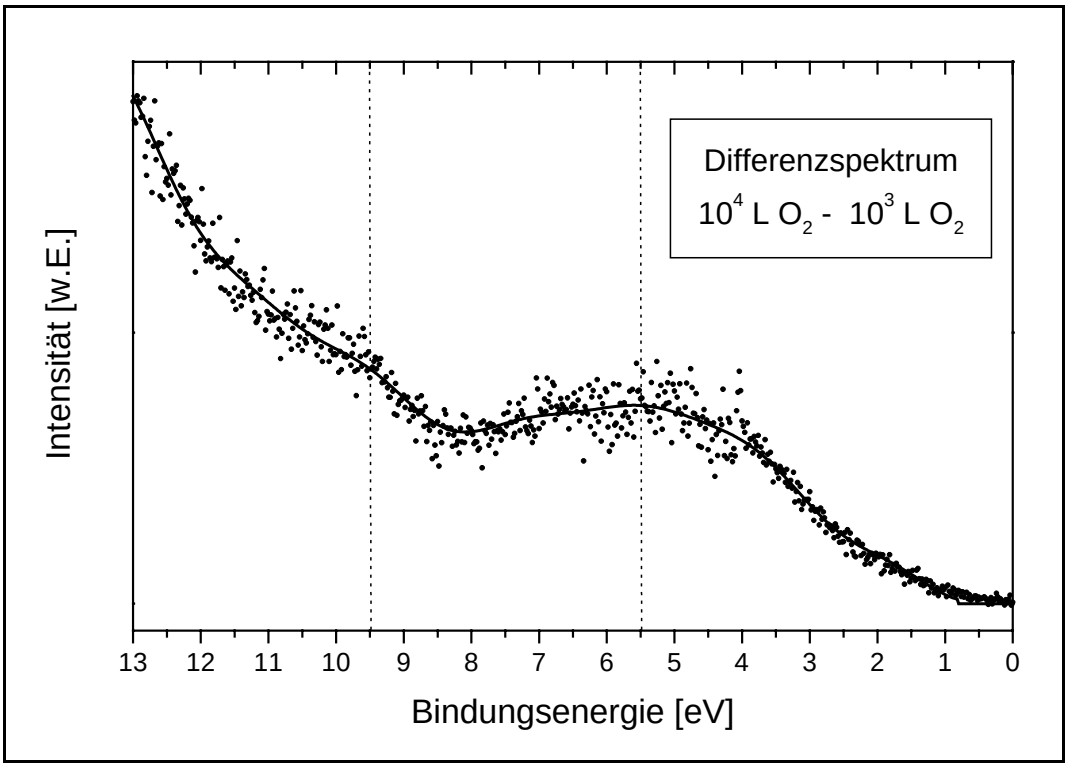


Abb. 10.4: *He I-UP-Differenzspektrum: 10^4 L O_2 - 10^3 L O_2, T = 523 K*

Die geschilderten Untersuchungen zeigen deutlich die geringe Reaktivität hochreiner Silberkatalysatoren gegenüber Sauerstoff unter typischen UHV-Bedingungen. Eine signifikante Beladung des Katalysators mit Sauerstoff kann nur unter ausreichend hohen Drücken erfolgen. Aus diesem Grund wurden weitere Adsorptionsexperimente unter technischen Bedingungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden Kapitel diskutiert.

10.2 Adsorptionsexperimente unter hohem Druck

Mit der im Kap. 2.2 beschriebenen Hybridapparatur stand eine Apparatur zur Durchführung von Adsorptionsexperimenten unter erhöhtem Druck zur Verfügung. Die Anlage wurde in vorangegangenen Arbeiten ausschließlich zur Untersuchung der CO_2-Hydrierung an Cobaltkatalysatoren eingesetzt. Als Katalysator diente ein rautenförmig zugeschnittenes Cobaltblech. Dieses wurde für die im folgenden beschriebenen Experimente zur thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) durch eine polykristalline Silberfolie der Fa. Goodfellow (Dicke: 50 µm, Reinheit: 99.9 %) ersetzt. Abb. 10.5 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe.

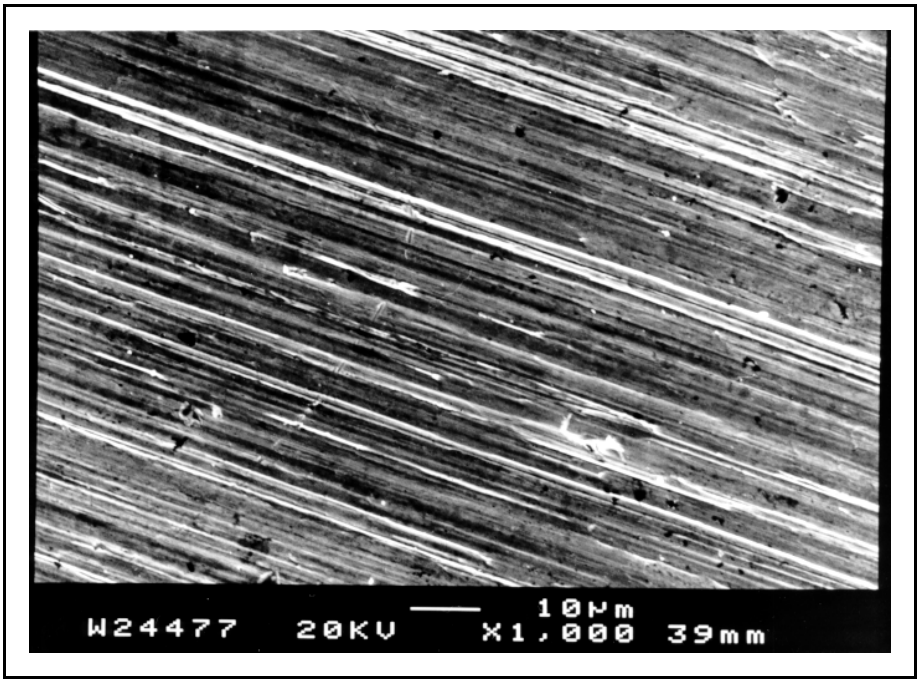


Abb. 10.5: *Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der verwendeten Silberfolie*

In Abb. 10.5 ist eine durch den Herstellungsprozeß bedingte Walztextur zu erkennen, welche in der Aufnahme in diagonaler Richtung verläuft. Ansonsten liegt eine relativ glatte Oberflächenstruktur vor.

Die rautenförmige Probengeometrie aus früheren Arbeiten mit einer maximalen Probenbreite von 7 mm konnte nicht beibehalten werden, da Silber die größte Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit unter allen metallischen Leitern

aufweist [119]. Da sich der elektrische Widerstand eines Leiters mit abnehmendem Leiterquerschnitt erhöht, wurde ein nur 2 mm breiter Silberstreifen als Probe verwendet. Trotz der geringen Breite (und Dicke) waren Heizströme bis zu 50 A nötig, um die Probe durch direkte Stromzufuhr gleichmäßig auf Temperaturen von 1000 K aufzuheizen.

Zur in-situ Reinigung wurde der polykristalline Silberstreifen wiederholt folgendem Präparationszyklus ausgesetzt:

- Reduktion: 100 mbar H_2, T = 873 K, 60 min
- Sputtern: E_{Ne} = 750 eV, I_{Ne} = 4 - 5 µA, T = 573 K, Vorder- und Rückseite je 15 min
- Ausheilen der Probenoberfläche im Vakuum: T = 873 K, 10 min
- Aufnahme eines Auger-Elektronenspektrums zur Kontrolle der Oberflächenreinheit

Nachdem keine Verunreinigungen mehr nachzuweisen waren, wurde die PID-Reglung der Probenheizung neu optimiert, um eine gleichmäßige, zeitlich lineare Aufheizrate für die thermischen Desorptionsexperimente zu gewährleisten (Abb.10.6).

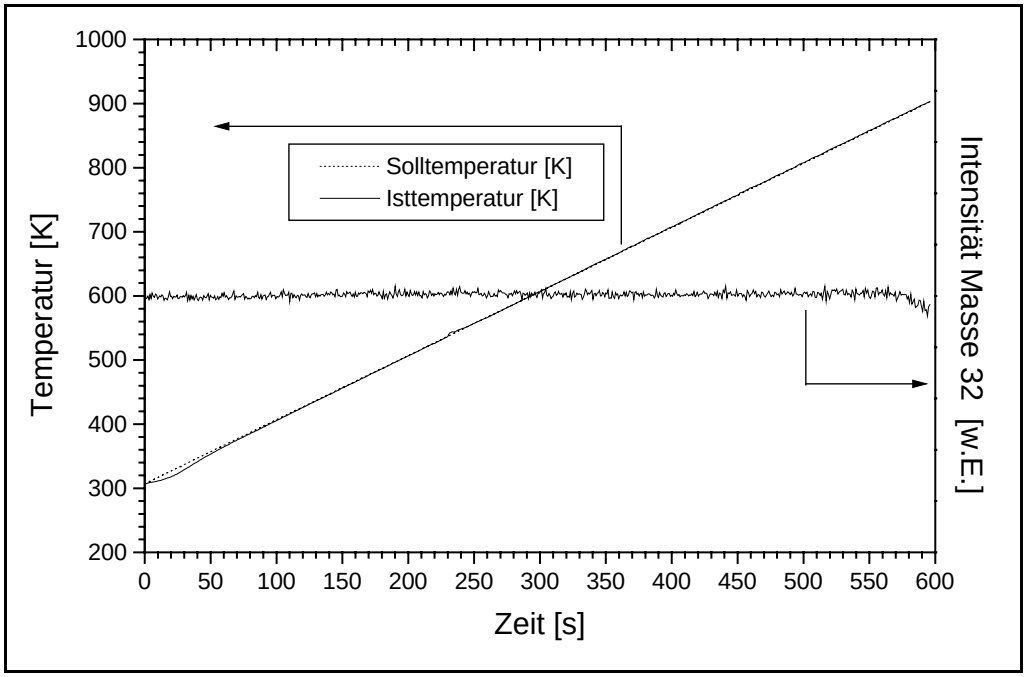


Abb. 10.6: *Überprüfung der Temperaturrampenlinearität an einer sauerstofffreien Silberprobe, $\beta = dT/dt$ = 1 K/s*

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, verläuft die Temperturrampe ab ca. 350 K bis zur eingestellten Endtemperatur von 900 K zeitlich linear und synchron zur Sollwertrampe. Simultan zur Aufzeichnung der Temperaturrampe wurde die Intensität der Masse 32 (O_2) mit dem Quadrupolmassenspektrometer registriert, um sicherzustellen, daß sich kein Restsauerstoff auf oder in der Probe befindet.

Nach der Reinigung wurde die Probe bei 573 K mit 100 mbar O_2 für 30 min oxidiert und ein Augerelektronenspektrum nach dem Ausschleusen der Probe ins UHV aufgezeichnet. Anschließend wurde ein thermisches Desorptionsexperiment gestartet (300 – 950 K, 1 K/s) und erneut ein Augerelektronenspektrum aufgezeichnet. Die AES-Kontrolle der verschiedenen Präparations- und Reaktionsschritte sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

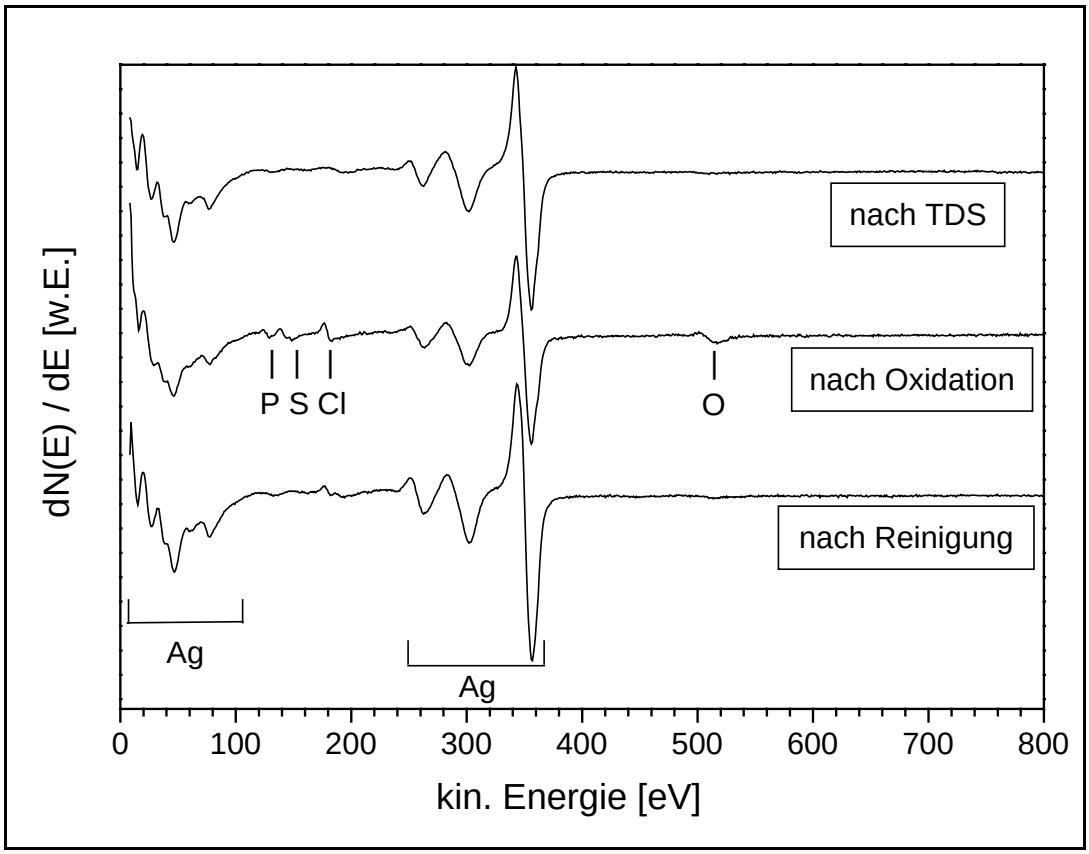


Abb.10.7: *Augerspektren der polykristallinen Silberfolie nach verschiedenen Präparationsschritten, s. Text*

Bei der Interpretation von Abb. 10.7 ist zu beachten, daß, bedingt durch den apparativen Aufbau der Hybridapparatur (CMA-Analysator mit Lock-in-Verstärker), nicht direkt die Anzahl *N(E)* der emittierten Augerelektronen, sondern die erste Ableitung des Signals nach der kinetischen Energie *dN(E) / dE* registriert wird. Alle Signale im Augerspektrum der gereinigten Probe sind den MNN-Augerübergängen (E_k = 263, 301 und 353 eV) bzw. NVV-Übergängen (E_k < 100 eV) metallischen Silbers zuzuordnen. Die Aufspaltung des intensitätsstärksten Signals, des M_4-/$M_5N_{45}N_{45}$-Dubletts (vgl. Abb. 9.6b) kann durch den CMA unter den gewählten Aufzeichnungsbedingungen nicht aufgelöst werden. Nach der Sauerstoffadsorption bei 573 K kann lediglich ein sehr intensitätsschwaches O KLL-Auger-Signal bei 515 eV detektiert werden. Weiterhin sind geringe Mengen der Elemente P, Cl und S nachweisbar, die durch die erhöhte Temperatur über Segregationsvorgänge an die Probenoberfläche gelangt sind. Die Struktur und Lage der Ag-Auger-Peaks wird durch die Sauerstoffadsorption nicht verändert, wodurch die Bildung eines Silberoxids an der Katalysatoroberfläche selbst unter diesen drastischen Bedingungen ausgeschlossen werden kann.

Nach dem thermischen Desorptionsexperiment ist kein Sauerstoff mehr an der Silberoberfläche nachweisbar. Im Anschluß daran wurde die Probe erneut gereinigt und die Adsorptionstemperatur von 573 K auf 673 bzw. 773 K erhöht. Die erhaltenen thermischen Desorptionsspektren sind zusammengefaßt in Abb. 10.8 dargestellt.

Nach der Adsorption bei 573 K können im thermischen Desorptionsspektrum zwei Signale beobachtet werden, die auf eine O_2-Desorption (*m/e* = 32) zurückzuführen sind. Neben einem intensiven, asymmetrischen Desorptionssignal bei 690 K (B) wird ein intensitätsschwaches Signal bei ca. 850 K (C) detektiert. Bei einer Erhöhung der Adsorptionstemperatur auf 673 K verschiebt sich das intensivere Signal um 50 K zu höheren Desorptionstemperaturen. Das intensitätsschwache Signal kann nicht mehr nachgewiesen werden, da es vom Desorptionssignal des Zustandes B überlagert wird. Die Erhöhung der Adsorptionstemperatur auf 773 K führt wiederum zu einer Verschiebung des intensiven Signals (Desorptionsmaximum bei 810 K). Zusätzlich kann jetzt ein weiteres, intensitätschwaches Desorptionssignal bei 585 K (A) detektiert werden. Dieses Signal ist nur bei hohen Adsorptionstemperaturen

nachweisbar, da es nicht mehr durch das Desorptionssignal des Zustandes B verdeckt wird.

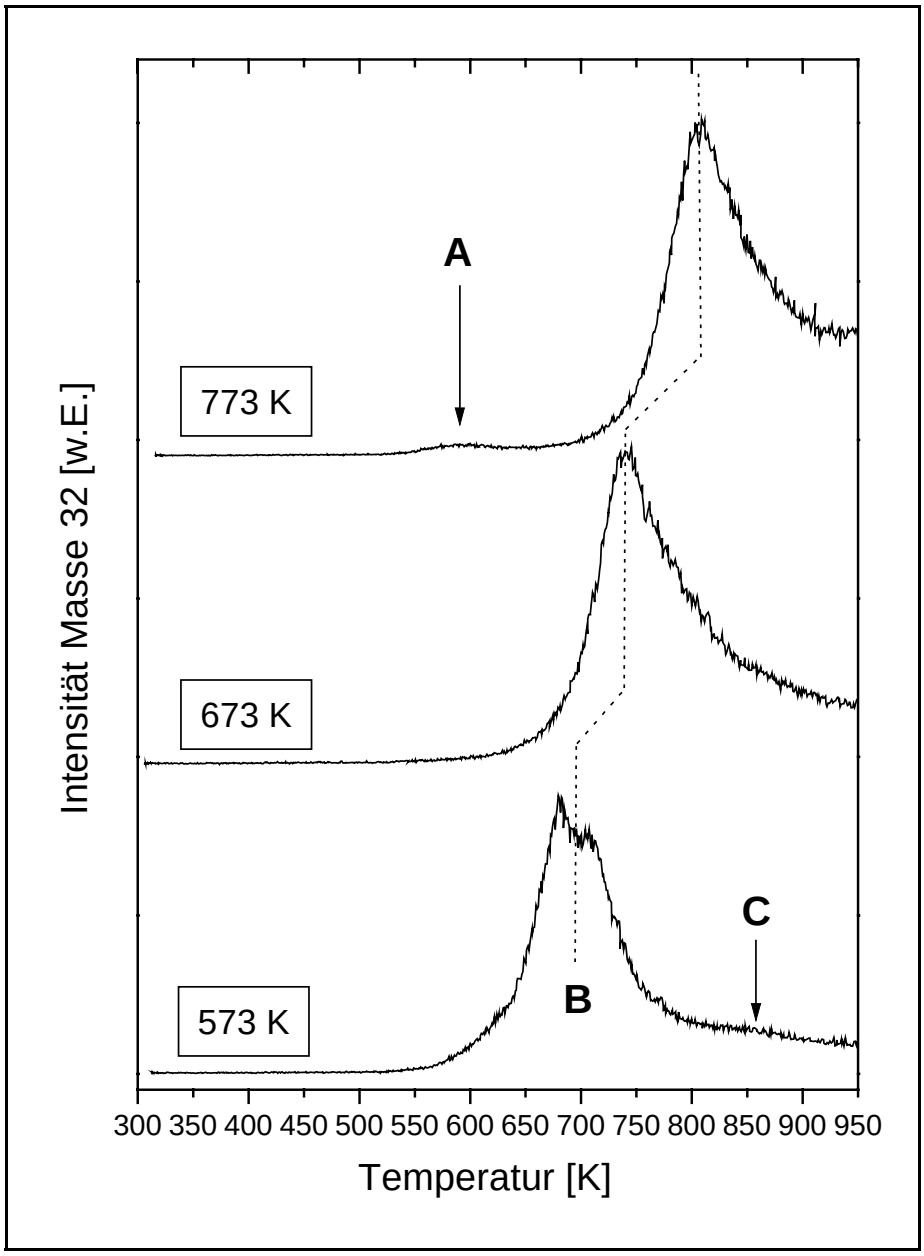


Abb. 10.8: *Thermische O_2-Desorptionsspektren nach Adsorption von jeweils 100 mbar O_2 (30 min) als Funktion der Adsorptionstemperatur, $\beta = dT/dt = 1K/s$*

Im Einklang mit den beschriebenen UPS-Untersuchungen unter UHV-Bedingungen kann das Desorptionssignal bei 585 K der rekombinativen Desorption von atomar chemisorbiertem Sauerstoff zugeordnet werden. Die Desorptionstemperatur läßt sich mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie genau bestimmen. Bei der

Desorption aus dem Zustand B handelt es sich hingegen eindeutig um Sauerstoff, der im Volumen des Silberstreifens gelöst ist. Dies wird sowohl aus der starken Intensität des Signals als auch anhand der Peakverschiebung als Funktion der Adsorptionstemperatur deutlich. Würde es sich um eine Sauerstoffspezies handeln, die an die Oberfläche der Ag-Probe gebunden ist, so sollte diese (unabhängig von der Adsorptionstemperatur) eine weitgehend konstante Bindungsenergie zur Oberfläche aufweisen. In diesem Fall wäre dann ebenfalls eine nahezu konstante Desorptionstemperatur zu erwarten. Dieser Befund steht im krassen Widerspruch zum experimentellen Ergebnis.

Das intensitätsschwache Desorptionssignal bei 850 K (Zustand C) kann wiederum einer Sauerstoffspezies zugeordnet werden, die an der Oberfläche oder zumindestens in einer oberflächennahen Schicht lokalisiert ist. Die sehr hohe Desorptionstemperatur zeigt die starke Wechselwirkung mit der Ag-Folie an.

10.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Adsorption von Sauerstoff auf Silberoberflächen wurde von einer Vielzahl von Autoren studiert. In diesem Zusammenhang wurden sowohl polykristalline Proben als auch Ag-Einkristalle eingehend untersucht [120-129]. Aufgrund der geringen Reaktivität des Silbers gegenüber Sauerstoff herrscht in der Literatur jedoch noch große Uneinigkeit über die Natur der adsorbierten Spezies.

Allgemein akzeptiert wird, daß molekular chemisorbierter Sauerstoff nur bei sehr niedrigen Temperaturen auf Silberoberflächen nachgewiesen werden kann. Campbell [120] gibt Desorptionstemperaturen von 190 K auf Ag(110) bzw. 217 K auf Ag(111) an. In neueren Arbeiten werden mit 170 K für Ag(110) [121] bzw. 200 K für Ag(111) [122] noch etwas niedrigere Werte gefunden. Unabhängig von der Kristallfläche werden für molekular adsorbierten Sauerstoff O 1s-XP-Bindungsenergien im Bereich von 528.1 – 528.3 eV ermittelt [120]. Der Anfangshaftkoeffizient S_0 ist bei T = 150 K außerordentlich klein, für die Ag(110)-Einkristallfläche wird ein Wert von $S_0 \cong 7 \cdot 10^{-4}$, für die dichtest gepackte Ag(111)-Kristallfläche lediglich ein Wert von $S_0 \cong 5 \cdot 10^{-6}$ angegeben [120].

Im Temperaturbereich von 300 K - 600 K adsorbiert Sauerstoff auf Ag(111) in atomarer Form, wie Benndorf et al. durch EELS- (electron energy loss spectroscopy) und UP-Experimente zeigen konnten [123]. Eine atomare Sauerstoffadsorption in diesem Temperaturbereich wird durch Experimente an Ag(110)-Einkristallen [120] und polykristallinen Proben [24, 125] bestätigt.

Der Anfangshaftkoeffizient ist auch für die atomare Chemisorption sehr klein. Es werden Werte von $S_0 = 10^{-5}$ - 10^{-6} auf Ag(111) bzw. $S_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ auf Ag(110) bei $T = 490$ - 500 K angegeben [120]. Bei Raumtemperatur wird auf Ag(110) ein Haftkoeffizient im Bereich von $S_0 = 10^{-3}$ - 10^{-4} gefunden [123]. Aus der Diskussion wird ersichtlich, daß in klassischen UHV-Anlagen ohne Hochdruckdosierteil allgemein nur sehr geringe Sauerstoffmengen auf Silberproben adsorbiert werden können. Dieser Befund wird durch die UP- und XP-Messungen der vorliegenden Arbeit an polykristallinem Silber bestätigt.

Bei thermischen Desorptionsexperimenten wird in der Literatur durchweg eine rekombinative Desorption des atomar gebundenen Sauerstoffs im Temperaturbereich von 570 bis 620 K beobachtet. Das genannte Temperaturintervall bezieht sich dabei sowohl auf Messungen an Ag-Einkristallen (Ag(111) [120, 126], Ag(110) [120]) als auch auf Untersuchungen an polykristallinen Proben [24, 124, 125, 129]. In Übereinstimmung mit den Literaturuntersuchungen wird die rekombinative Desorption des atomar gebundenen Sauerstoffs bei den TD-Experimenten der vorliegenden Arbeit bei 585 K beobachtet (Spezies A, Abb. 10.8).

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der thermischen Desorptionsstudien findet sich in der Literatur eine große Streuung für die O 1s-Bindungsenergien von atomar gebundenem Sauerstoff bei XP-Untersuchungen zur Sauerstoffadsorption auf Silber. Grant und Lambert geben auf Ag(111) eine O 1s-Bindungsenergie von 529.8 eV an [126]. Bao et al. können bereits nach einer Zugabe von 210 L O_2 bei Raumtemperatur auf polykristallinem Silber drei O 1s-Signale bei Bindungsenergien von 528, 530 und 532 eV beobachten [125]. Die Autoren ordnen die niederenergetischen Signale atomar adsorbierten Sauerstoffspezies zu, während für das Signal bei 532 eV eine molekulare Adsorption diskutiert wird. Campbell et al. [120] konnten jedoch zeigen, daß molekular adsorbierter Sauerstoff bei Temperaturen ≥ 220 K auf Silbereinkristallen nicht stabil ist. In einem neueren Übersichtsartikel, in dem Adsorptionsexperimente unter

erhöhtem Druck auf polykristallinem Silber bei 920 K vorgestellt werden [24], wird auf eine variable O 1s-Bindungsenergie als Funktion der Sauerstoffbelegung verwiesen. Während die O 1s-Bindungsenergie laut dieser Arbeit bis zu einer Oberflächenkonzentration von 16 % von 531.6 eV kontinuierlich auf 529.7 eV abnimmt, steigt das Austrittspotential der Ag-Probe in diesem Bereich von 4.3 auf 4.9 eV an. Die Autoren geben weiterhin eine Bindungsenergie von 530.3 eV für atomar adsorbierten Sauerstoff auf polykristallinem Silber an. Eine O 1s-Bindungsenergie von 530.4 eV wird auch in einer weiteren Arbeit an polykristallinem Silber beschrieben [19]. Die Ergebnisse der letztgenannten Untersuchungen stimmen gut mit der in dieser Arbeit ermittelten Bindungsenergie von 530.5 eV für atomar chemisorbierten Sauerstoff auf polykristallinem Silber überein.

Die Ergebnisse von UP-Untersuchungen zur Sauerstoffadsorption auf Silberoberflächen werden in der Literatur ebenfalls kontrovers diskutiert. Segeth et al. geben nach einer 30-minütigen Zugabe von 100 mbar O_2 auf Ag(110) HeI-UP-Signallagen von 3.1- 3.4 bzw. 8.9 - 9.7 eV im Temperaturbereich von 300 bis 470 K an [127]. Die Signale wurden der bindenden (3.1 - 3.4 eV) bzw. antibindenden O 2p-Wechselwirkung (8.9 - 9.7 eV) mit dem Silbersubstrat zugeordnet. Vergleichbare Signallagen mit 3.5 und 9.5 eV (He I) werden von Boronin et al. nach der Zugabe von 10^{-3} Pa O_2 im Temperaturbereich von 470 – 520 K diskutiert [128]. Ertl et al. [24] hingegen argumentieren, daß lediglich der Peak bei 9 - 10 eV auf einer Emission aus einem atomaren Sauerstoffzustand beruht, während der Peak bei ca. 3.5 eV auf eine Verunreinigung mit adsorbiertem CO_3^{2-} zurückzuführen ist. Bei diesen UP-Experimenten, welche mit unterschiedlichen Anregungsstrahlungen (He I, He II und Ne I) durchgeführt wurden, wird anstelle der genannten 3.1 - 3.5 eV eine Bindungsenergie von 5.0 eV für atomar gebundenen Sauerstoff angegeben. Dieses Ergebnis kann durch die vorliegende Arbeit gestützt werden. Nach einer sorgfältigen Differenzspektrenbildung (Abb. 10.4) werden in der vorliegenden Arbeit Peaks bei 5.5 und 9.5 eV beobachtet, die auf eine atomare Sauerstoffadsorption hindeuten.

Bei Adsorptionsexperimenten unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur kommt es neben einer atomaren Sauerstoffchemisorption zur Ausbildung weiterer Sauerstoffspezies, die im folgenden diskutiert werden.

Schlögl et al. untersuchten die Zugabe von 5 mbar O_2 (10 min) auf polykristallinem Silber mit Hilfe von thermischen Desorptionsexperimenten bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen [129]. Bei einer Adsorptionstemperatur von 520 K wurden O_2-Desorptionssignale (*m/e* = 32) bei 600 und 925 K registriert. Die Autoren argumentieren, daß das Signal bei 600 K nicht, wie bereits diskutiert, von einer rekombinativen Desorption atomar gebundenen Sauerstoffs herrühren kann, da eine starke Verschiebung der Temperatur des Desorptionsmaximums bei einer Erhöhung der Adsorptionstemperatur festgestellt wurde. Während das Desorptionsmaximum bei einer Adsorptionstemperatur von 573 K bei 650 K beobachtet wird, bewirkt eine Erhöhung der Adsorptionstemperatur auf 673 bzw. 773 K eine Verschiebung des Desorptionsmaximums auf 770 bzw. 850 K. Es wurde deshalb davon ausgegangen, daß es sich bei diesem Signal um die Desorption von Sauerstoff handelt, der im Bulk des metallischen Silbers gelöst ist. Das TD-Signal bei 925 K wurde dann der rekombinativen Desorption atomar gebundenen Sauerstoffs zugeordnet.

Die Desorptionstemperaturen des ersten Signals stimmen mit 690, 740 und 810 K gut mit den Werten überein, welche in der vorliegenden Arbeit nach einer 30 minütigen Zugabe von 100 mbar O_2 bei den gleichen Adsorptionstemperaturen ermittelt wurden (Spezies B, Abb. 10.8). Zusätzlich wird in der vorliegenden Arbeit jedoch ein intensitätsschwaches TD-Signal bei 585 K detektiert (Spezies A). Die Verschiebung des Desorptionsmaximums zu höheren Temperaturen führt bei Spezies B zu dem Schluß, daß es sich, wie von Schlögl et al. angenommen, um die Desorption von Sauerstoff handelt, welcher im Bulk des metallischen Silbers gelöst ist. Die getroffene Zuordnung des TD-Signals bei 925 K zu einer rekombinativen Desorption atomar gebundenen Sauerstoffs scheint jedoch nicht korrekt zu sein. Vielmehr wird die rekombinative Desorption von atomar gebundenem Sauerstoff, wie bereits diskutiert, im Temperaturbereich von 570 – 620 K beobachtet (Spezies A) und steht somit in Einklang mit den diskutierten Studien unter UHV-Bedingungen. Weiterhin wird in der vorliegenden Arbeit ein TD-Signal bei 850 K beobachtet (Spezies C). Die geringe Intensität dieses Signals zeigt, daß es sich im Vergleich zu Spezies B um eine Sauerstoffspezies handelt, die in einer oberflächennahen Region lokalisiert sein muß. Schlögl et al. fanden bei Adsorptionstemperaturen > 700 K ebenfalls ein weiteres Desorptionssignal bei ca. 900 K und ordneten es einer stark gebundenen „subsurface

oxygen species“ zu [129]. Diese Zuordnung von Spezies C erscheint durchaus plausibel, auch wenn sie durch die vorliegende Arbeit nicht bewiesen werden kann.

11. Adsorption von Methanol auf polykristallinen Silberkatalysatoren

11.1 Experimentelle Ergebnisse

Das Adsorptionsverhalten von Methanol auf polykristallinen Silberkatalysatoren wird im vorliegenden Abschnitt behandelt. Als Probe fand wiederum der Elektrolytsilberkatalysator der Bayer AG Verwendung, der bereits im vorangegangenen Abschnitt bei den Experimenten zur Sauerstoffadsorption unter UHV-Bedingungen eingesetzt wurde. Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden ebenfalls an der UHV-Apparatur der Firma VG durchgeführt.

Abb. 11.1 zeigt die XP-Spektren der O 1s - Region, welche bei einer sukzessiven Belegung mit Methanol bei T = 95 K erhalten wurden. Mit zunehmender Belegung kann ein einzelnes, symmetrisches Signal bei 533.1 eV mit einer Halbwertsbreite von ca. 1.6 eV detektiert werden. Ab einer Dosis von mehr als 2 L Methanol verschiebt sich das Signal zu höheren Bindungsenergien und wird zunehmend breiter. Bei der höchsten Dosis von 50 L Methanol, die im vorliegenden Experiment zugeben wurde, wird eine O 1s-Bindungsenergie von 533.9 eV und eine Halbwertsbreite von 2.0 eV ermittelt. Die Peakverschiebung ist auf eine Kondensation des Methanols bei der niedrigen Adsorptionstemperatur zurückzuführen. Die relativ hohe O 1s-Bindungsenergie von 533.1 eV im Submonolagenbereich ist gut mit Signallagen vergleichbar, die für molekular adsorbiertes Methanol oder Wasser auf Silbereinkristallen gefunden werden. Felter et al. geben auf Ag(111) eine O 1s-Bindungsenergie von 533.0 ± 0.2 eV für H_2O bzw. 532.8 ± 0.2 eV für molekular adsorbiertes Methanol an [130]. Der Vergleich zeigt, daß Methanol auch auf polykristallinem Silber bei T = 95 K molekular adsorbiert wird. Der Übergang von der Monolage zur Multilage kann anhand der Spektren jedoch nur relativ ungenau bestimmt werden, er läßt sich bei einer Methanoldosis von 1 - 2 L vermuten.

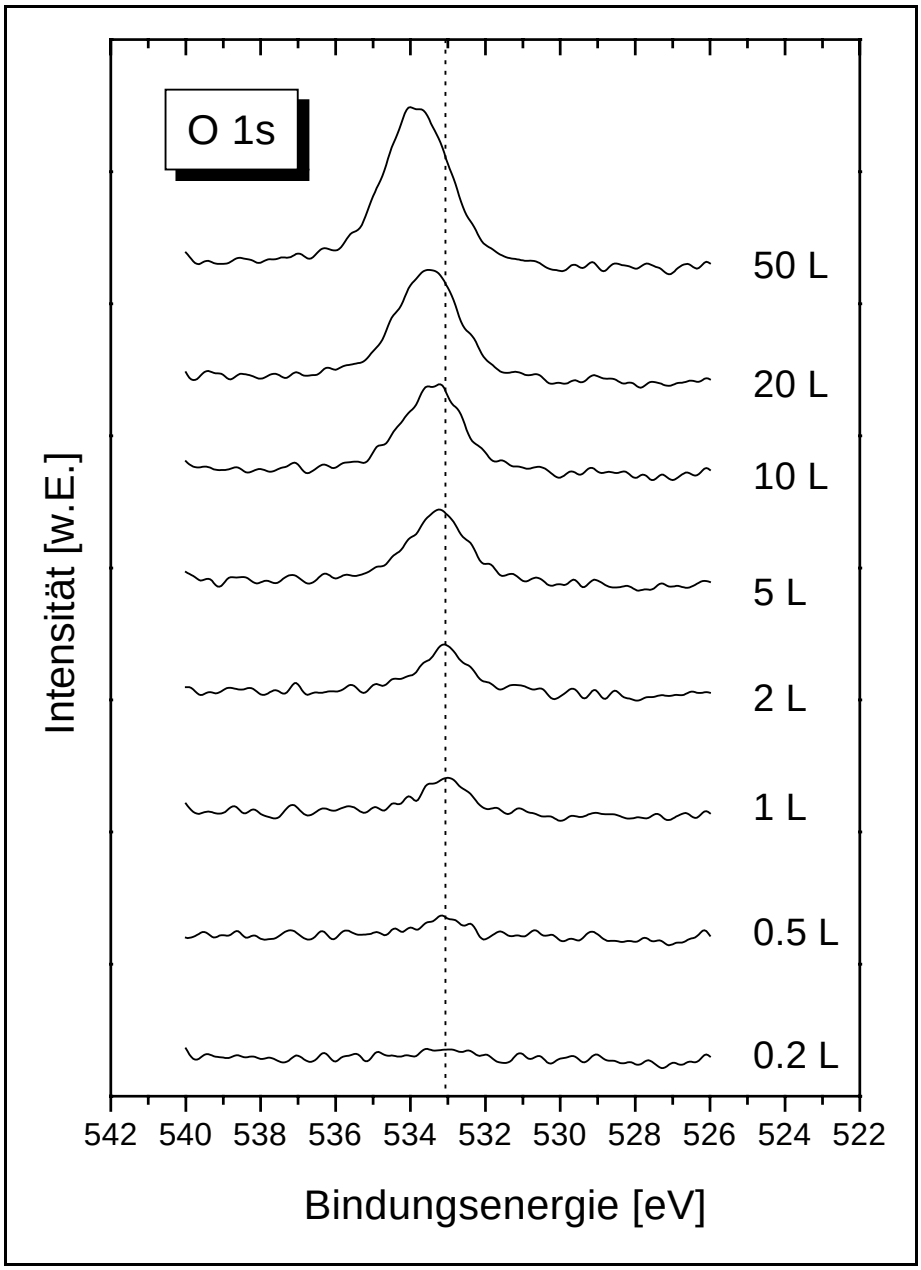


Abb. 11.1: *O 1s- XP-Spektren bei der sukzessiven Belegung mit Methanol, T = 95 K*

Aus den Spektren wurde die Peakfläche des O 1s-Signals nach Abzug eines linearen Untergrundes durch numerische Integration bestimmt. Abb. 11.2 zeigt den Verlauf der Peakfläche als Funktion der angebotenen Methanoldosis. Man erkennt zunächst einen linearen Anstieg der Kurve, der ab einer Dosis von ca. 1.5 L deutlich abflacht. Der Kurvenverlauf wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Signalintensität ${}^{A}I_{i,k}$ eines XP-Signals aus der Methanoladsorptionsschicht bis zu einer monomolekularen Belegung linear mit der Belegung θ_A ansteigt.

Unter Berücksichtigung der Nomenklatur aus Kap. 3.1.3 gilt:

$$ {}^{A}I_{i,k} = \left({}^{A}I_{i,k}^{\infty} - {}^{A}I_{i,k}^{\infty} \cdot e^{-\frac{d_M}{{}^{A}\lambda_{i,k} \cdot \cos\varphi}} \right) \cdot \theta_A = const. \cdot \theta_A \qquad (11.1). $$

In Gl. 11.1 bezeichnet d_m die Dicke einer Monolage des adsorbierten Methanols. Die zunehmende Abweichung von der Linearität ab einer Belegung von 1 L ist dann auf die Bildung von Multilagen zurückzuführen.

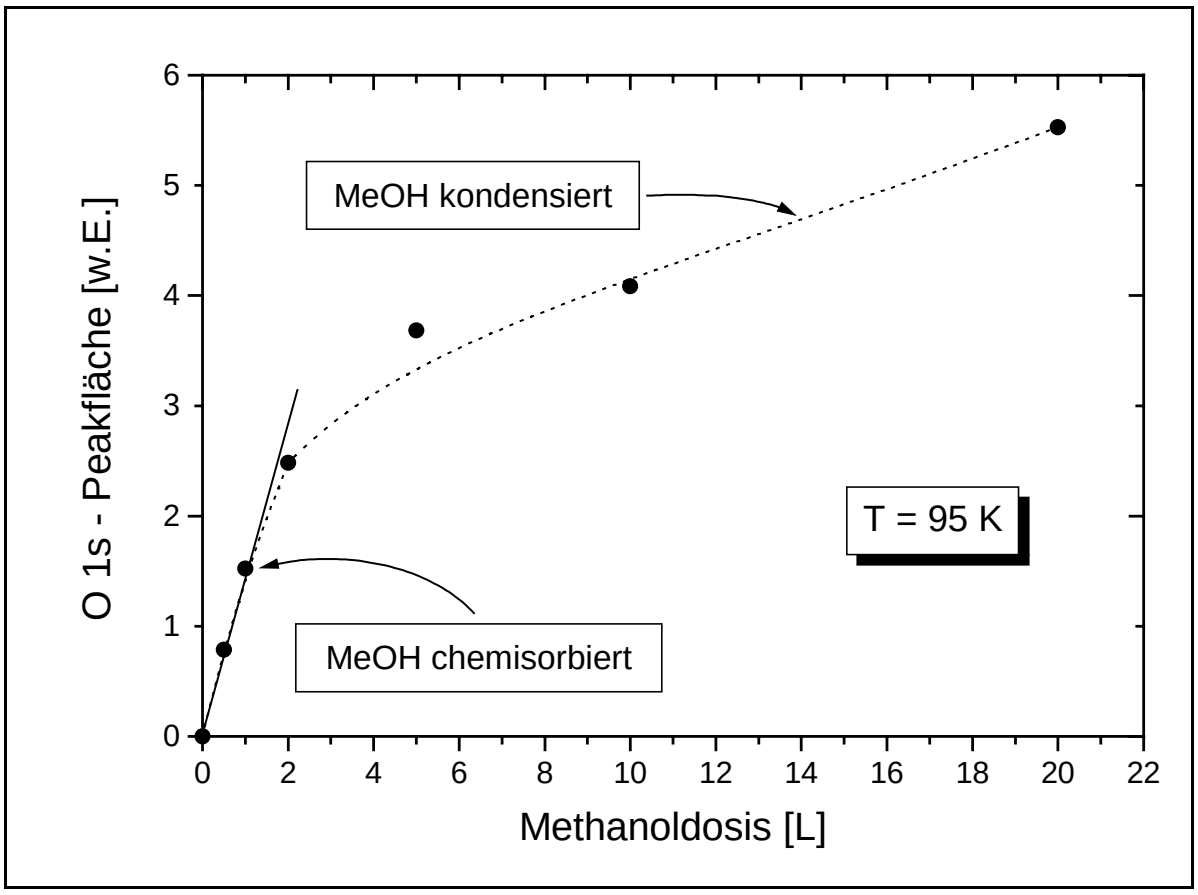


Abb. 11.2: *O 1s-Peakfläche als Funktion der angebotenen Methanoldosis, T = 95 K*

Die zugehörigen XP-Spektren der C 1s - Region, welche bei der sukzessiven Belegung mit Methanol erhalten wurden, sind in Abb. 11.3 dargestellt. In Analogie zur O 1s-Region wird ebenfalls nur ein Signal detektiert, welches im Submonolagen-bereich eine Bindungsenergie von 286.6 eV und eine Halbwertsbreite von ca. 1.8 eV

aufweist. Bei höheren Belegungen verschiebt sich das C 1s-Signal ebenfalls in Richtung höherer Bindungsenergien, so daß das C 1s-Signal bei einer Zugabedosis von 50 L Methanol bei einer Bindungsenergie von 287.4 eV mit einer Halbwertsbreite von 2.0 eV auftritt.

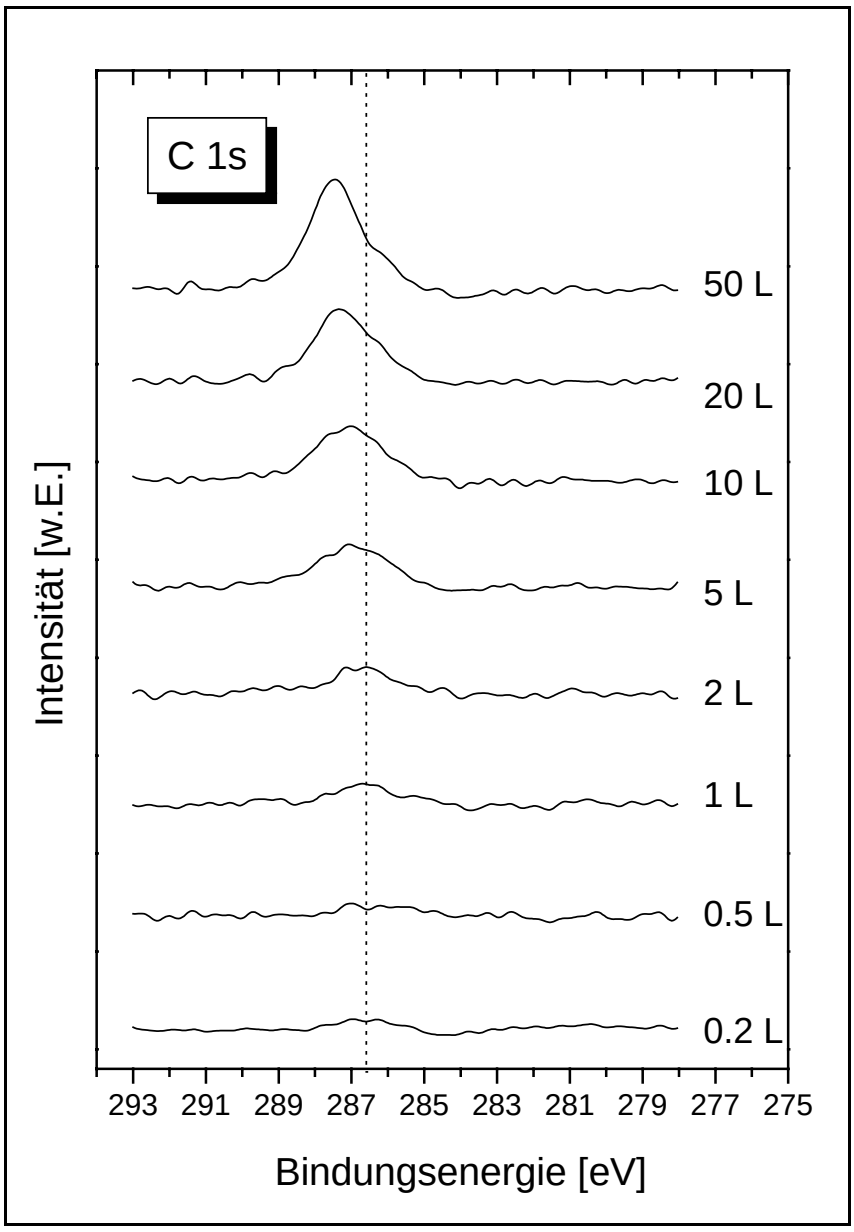


Abb. 11.3: *C 1s-XP-Spektren bei der sukzessiven Belegung mit Methanol, T = 95 K*

Nach einer Integration der C 1s-Spektren kann durch einen quantitativen Vergleich der bestimmten Peakflächen mit den Peakflächen aus den zugehörigen O 1s-Spektren das C/O-Verhältnis berechnet werden. Die Grundlage hierfür bietet Gl. 3.7, Kap. 3.1.3.

Bei einer Belegung mit 1.0 L - 2.0 L (Monoschicht) wird, in Einklang mit einer molekularen Adsorption, ein C/O-Verhältnis von 1.0 ± 0.1 erhalten.

Nach der Belegung mit 50 L Methanol wurde die Probe schrittweise von 95 K auf Raumtemperatur aufgeheizt. Die erhaltenen O 1s-Spektren sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt, Abb. 11.5 zeigt den Verlauf der O 1s-Peakfläche als Funktion der Temperatur.

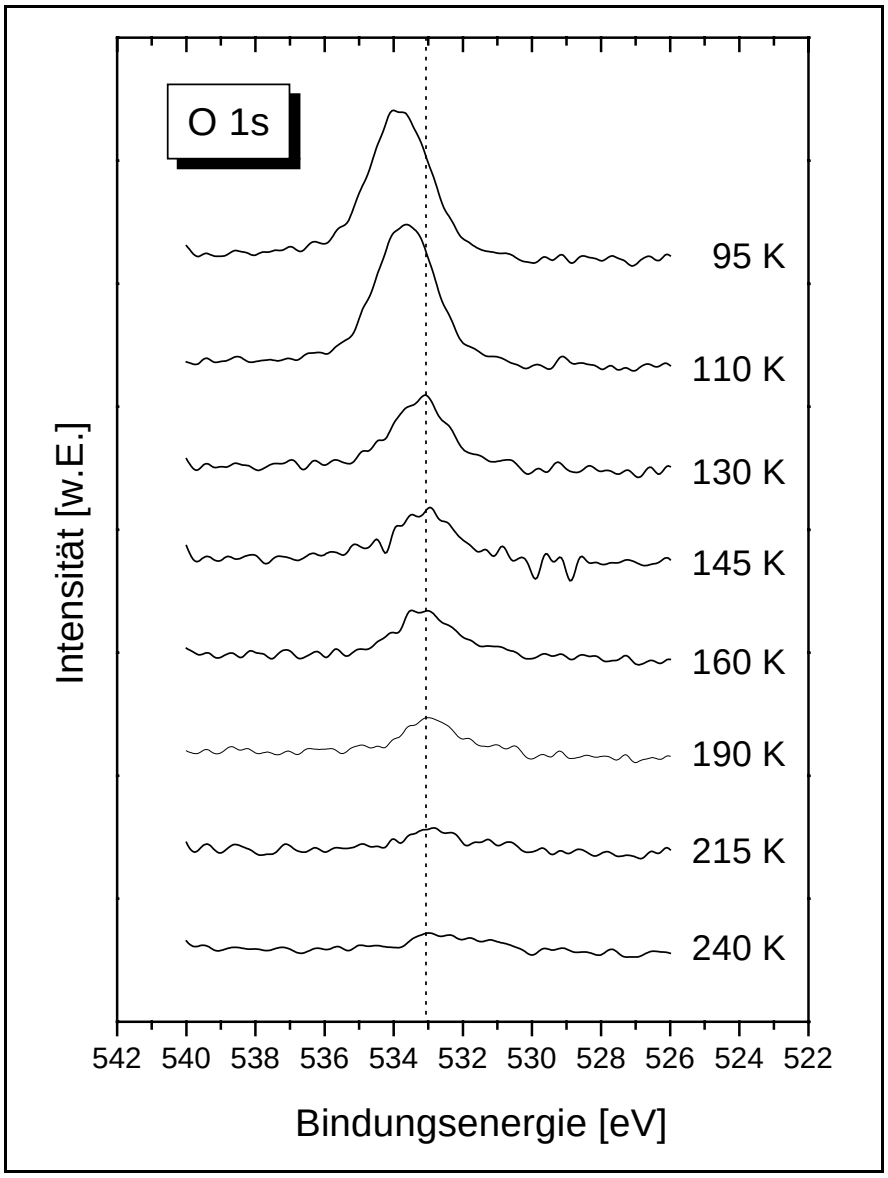


Abb.11.4: *O 1s-Region als Funktion der Probentemperatur nach der Zugabe von 50 L Methanol bei 95 K*

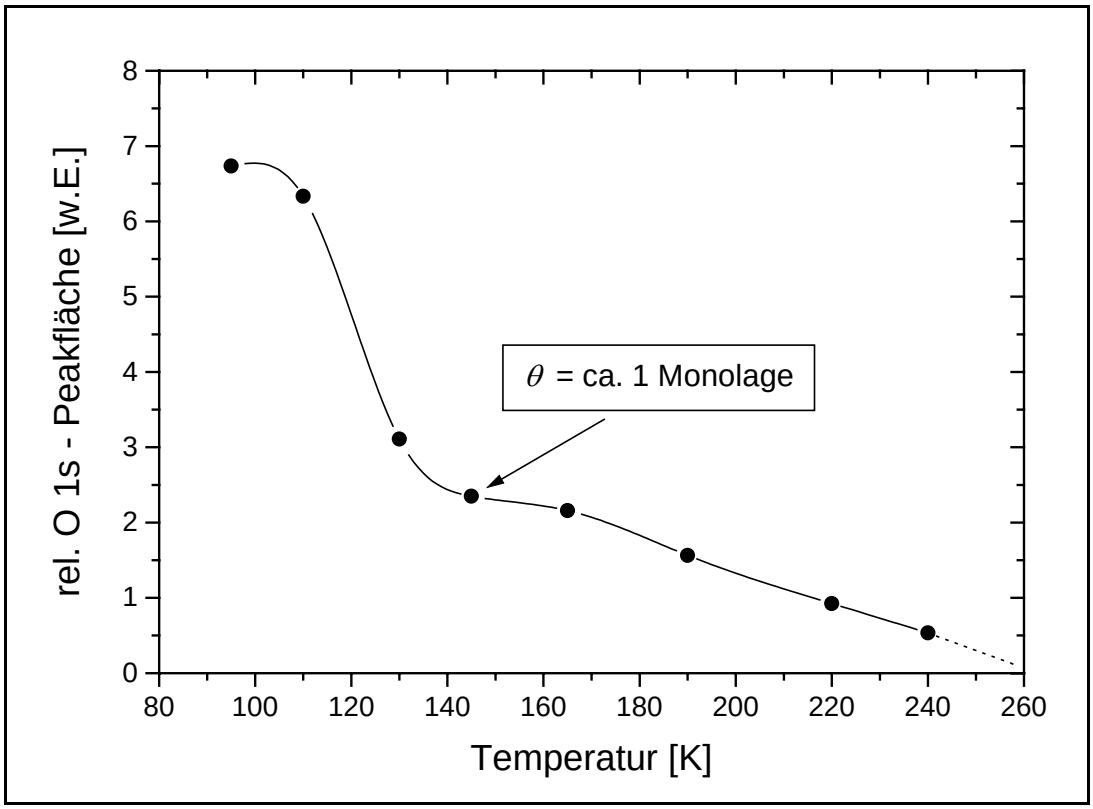


Abb.11.5: *O 1s-Signalintensität als Funktion der Probentemperatur nach der Zugabe von 50 L Methanol bei 95 K*

Bei einer Erwärmung auf 110 K nimmt die Signalintensität zunächst nur geringfügig ab. Die Desorption des kondensierten Methanols kann im Temperaturintervall von 110 K - 140 K beobachtet werden. Das O 1s- Signal verschiebt sich gleichzeitig zu niedrigeren Bindungsenergien.

Im Temperaturbereich von 140 - 160 K bleibt die Peakintensität näherungsweise konstant, die Signallage von 533.1 eV deutet in diesem Temperaturbereich auf eine Monolagenadsorption hin.

Bei einer weiteren Temperaturerhöhung tritt eine weitere graduelle Desorption auf. Eine einheitliche Desorptionstemperatur läßt sich nicht nachweisen.

Bei Temperaturen größer 240 K schließlich kann kein Signal mehr im O 1s-Spektrum detektiert werden. Daraus läßt sich schließen, daß das Methanol bei Temperaturerhöhung nicht zerfällt, sondern rückstandsfrei desorbiert.

Um weitere Einblicke in das Adsorptionsverhalten von Methanol auf polykristallinen Silberoberflächen zu erhalten, wurden ergänzende UP-Experimente durchgeführt. Abb. 10.6 zeigt zunächst He I-UP-Spektren, die als Funktion der angebotenen Methanoldosis bei T = 90 K erhalten wurden.

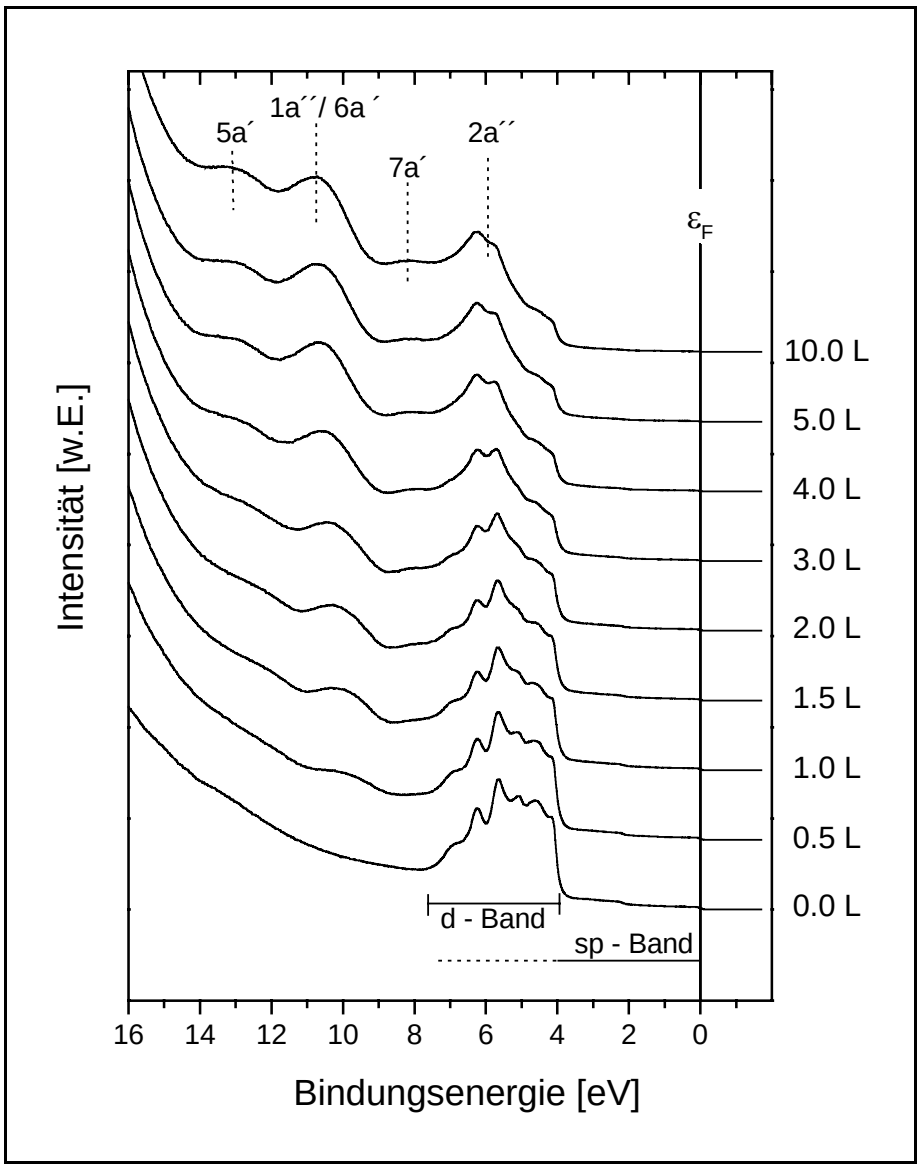


Abb. 11.6: *He I -UP-Spektren bei der sukzessiven Belegung mit Methanol, T = 90 K*

Mit zunehmender Belegung sind im dargestellten Energiebereich bis E_b = 16 eV vier Signale zu erkennen, die auf eine Adsorption des Methanols zurückgeführt werden können. Die energetische Lage dieser Signale ist stark belegungsabhängig, eine Erhöhung der Belegung führt generell zu einer Peakverschiebung zu höheren

Bindungsenergien hin. Die Zuordnung der UP-Signale geht wiederum von einer molekularen Adsorption des Methanols bei T = 90 K aus. Der Beweis für diese Annahme erfolgt im Kap. 11.2. Die Bezeichnung der Signale in Abb. 11.6 lehnt sich an die übliche Nomenklatur zur Klassifizierung der Molekülorbitale des freien Methanolmoleküls an. Methanol weist als einziges Symmetrieelement eine Spiegelebene in Richtung der Kohlenstoff-/Sauerstoffbindung auf und gehört somit zur Schönflies-Punktgruppe C_s. Die Wellenfunktion eines Molekülorbitals kann bzgl. ihres Vorzeiches entweder symmetrisch (Index: ´) oder antisymmetrisch (Index: ´´) zur Spiegelebene verlaufen. Die energetische Abfolge der Zustände einer Symmetrie wird durch die vorangestellte Ziffer charakterisiert, wobei die Numerierung beim Zustand niedrigster Energie beginnt. Im Rahmen dieser Nomenklatur sind die Signale, welche bei einer Belegung von 1.0 L bei 5.7, 7.5 und 12.0 eV detektiert werden, der Emission aus den 2a´´-, 7a´- und 5a´-Molekülorbitalen des adsorbierten Methanolmoleküls zuzuordnen. Das Signal bei 10.0 eV stellt eine kombinierte Emission aus dem 6a´- bzw. 1a´´-Zustand dar. Die Intensität des Ag 4d-Bandes wird mit steigender Belegung zunehmend geringer (Abb.11.7).

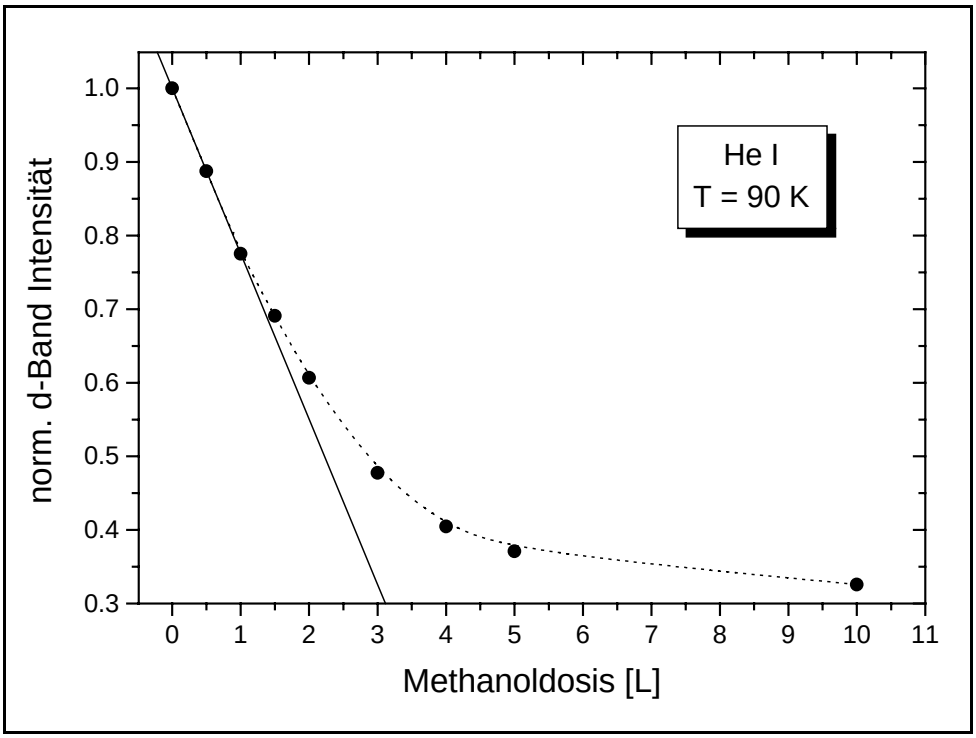


Abb. 11.7: *Normierte Ag 4d-Bandintensität als Funktion der angebotenen Methanoldosis*

Zur quantitativen Bestimmung der verbleibenden Restintensität des Ag 4d-Bandes wurde das Signal bei 4.3 eV herangezogen, da dieses nicht von der Emission aus dem 2a´´-Niveau des adsorbierten Methanols überlagert wird. Man erkennt, daß der Kurvenverlauf in Abb. 11.7 bis zu einer Belegung von 1.0 L linear ist und bei höheren Belegungen zunehmend flacher wird. Die Abweichung von der Linearität ist wiederum auf eine Kondensation des Methanols bei höheren Zugabemengen zurückzuführen. Anschließend wurde das Spektrum der reinen Oberfläche, gewichtet mit dem Faktor für die jeweilige Restintensiät des d-Bandes, von den Spektren aus Abb. 11.6 subtrahiert (Abb.11.8).

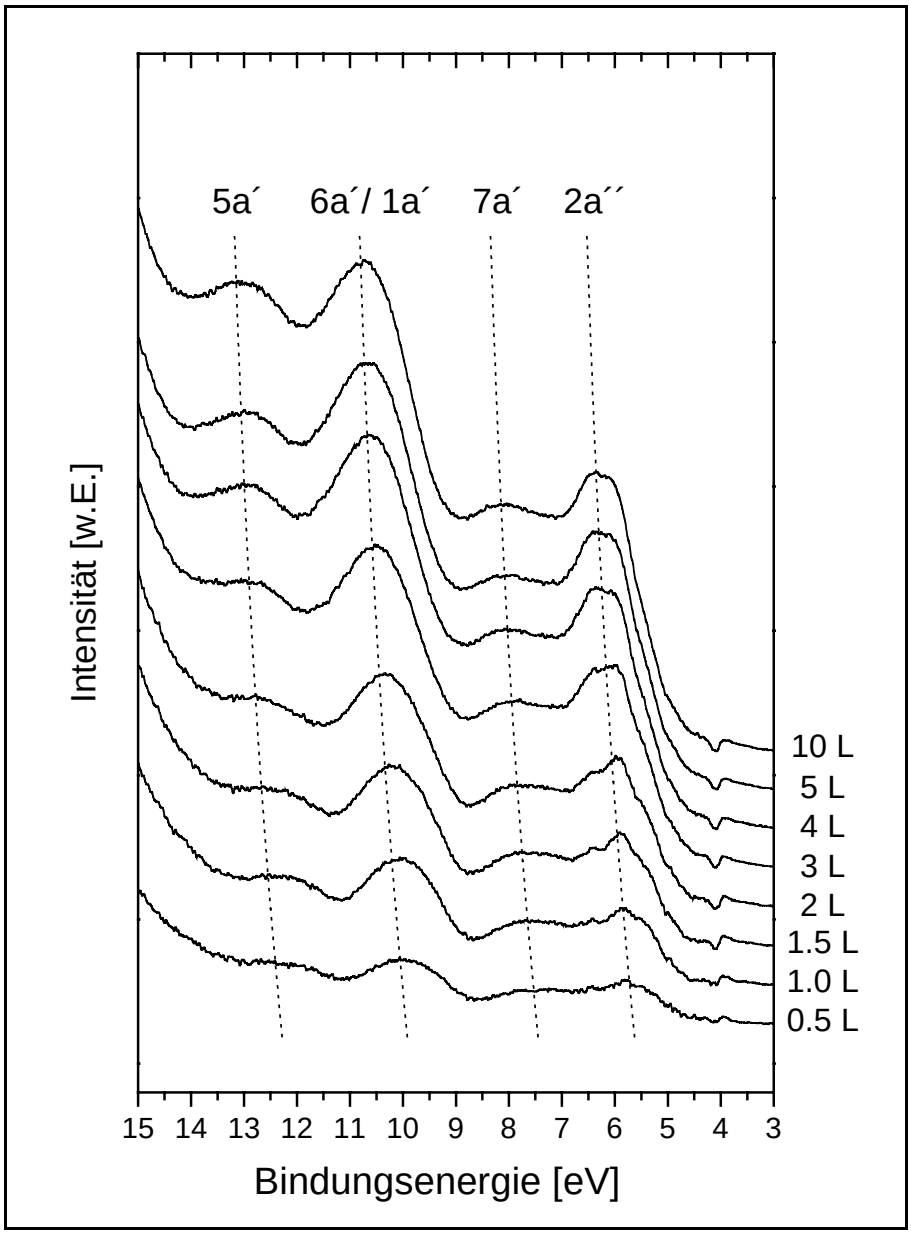


Abb. 11.8: *Ag 4d-Band korrigierte He I-Differenzspektren zu Abb. 11.6*

Durch die Differenzspektrenbildung sind alle Signale, die durch die Methanoladsorption hervorgerufen werden, klar erkennbar. Die bereits diskutierten Peakverschiebungen mit zunehmender Belegung sind in der Abbildung durch gestrichelte Linien verdeutlicht. Anhand der dargestellten Differenzspektren kann eine sehr genaue Bestimmung der Signallagen als Funktion der Methanoldosis erfolgen. Zur Auswertung wurde exemplarisch das intensive 6a´/1a´´-Signal herangezogen. Die energetische Lage dieses Signals in Abhängigkeit von der Methanolbelegung ist in Abb. 11.9 dargestellt. Die Bindungsenergie steigt mit steigender Belegung zunächst stark an, flacht dann zunehmend ab und strebt bei höheren Belegungen einem Grenzwert von ca. 10.6 eV entgegen. Ein entsprechender Kurvenverlauf wird auch für alle weitere Signale aus Abb. 11.8 gefunden.

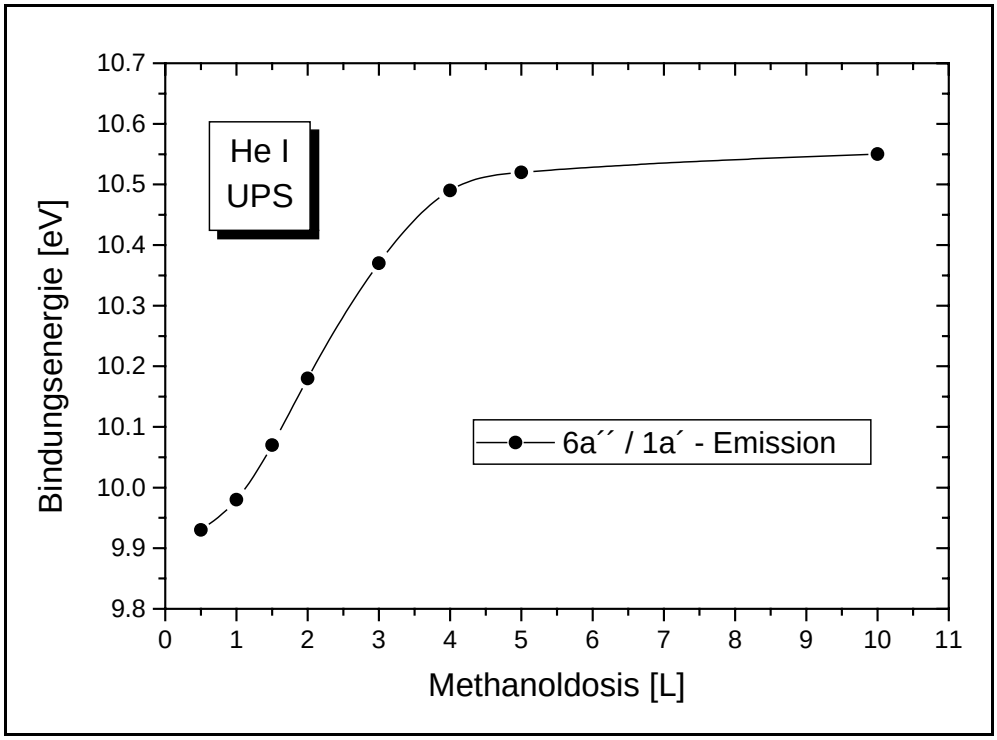


Abb. 11.9: *Signallage der kombinierten 6a´´/1a´-Emission als Funktion der angebotenen Methanoldosis*

Die Adsorption bzw. Kondensation des Methanols führt weiterhin zu einer starken Erhöhung der Intensität der Sekundärelektronenkaskade mit zunehmender Methanolbelegung. Außerdem ist eine starke Austrittspotentialerniedrigung der Probe

zu beobachten. Bei einer vollständigen graphischen Darstellung der UP-Spektren wären die Signale des adsorbierten Methanols aufgrund der großen Intensität der Sekundärelektronenkaskade nur sehr schlecht zu erkennen. Aus diesem Grund wurde auf eine graphische Darstellung des Sekundärelektronenbereichs generell verzichtet.
Das Austrittspotential der Probe kann dennoch mit guter Genauigkeit aus der energetischen Breite der UP-Spektren bestimmt werden. Der Austrittspotentialverlauf ist als Funktion der Zugabedosis in Abb. 11.10 dargestellt. Ausgehend vom Austrittspotential des reinen Silbers, für das im vorliegenden Experiment ein Wert von 4.24 V bestimmt wurde, wird eine Abnahme um 0.76 eV bei einer monomolekularen Methanolbelegung ermittelt. Die Austrittspotentialerniedrigung erreicht auch nach der Zugabe von 10 L Methanol noch keinen Grenzwert. Bei dieser Dosis beträgt die Austrittspotentialerniedrigung bereits 1.28 eV.

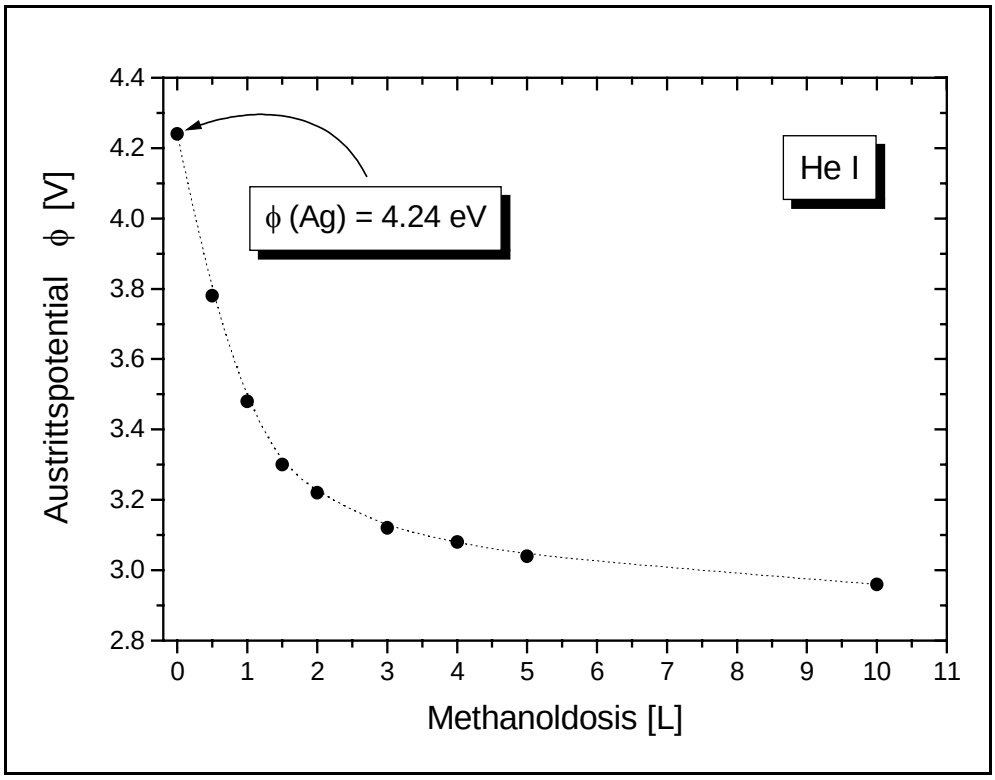


Abb. 11.10: *Austrittspotential der Ag-Probe als Funktion der angebotenen Methanoldosis, T = 90 K*

Die starke Austrittspotentialerniedrigung, die auch im Submonolagenbereich beobachtet wird, deutet auf das Vorliegen eines Oberflächendipols hin, dessen

positives Ende in Richtung des Vakuums zeigt. Aufgrund der größeren Elektronegativität des Sauerstoffatoms im Vergleich zum Kohlenstoffatom, liegt die Vermutung nahe, daß das Methanolmolekül über das Sauerstoffatom an die Silberoberfläche gebunden ist. Diese Vermutung wird bei der nachfolgenden Diskussion im Kap. 11.2 bestätigt.

Da bei den beschriebenen He I-UP-Experimenten nicht ausgeschlossen werden kann, daß weitere Signale durch die steil ansteigende Flanke der Sekundärelektronenkaskade verdeckt werden, wurden zusätzliche Experimente mit der höherenergetischen He II-Strahlung durchgeführt. Abb.11.11 zeigt die erhaltenen He II-UP-Spektren als Funktion der angebotenen Methanoldosis bei T = 90 K. Um einen direkten Vergleich mit der beschriebenen He I-Messung zu ermöglichen, wurde die gleiche Adsorptionstemperatur und Abstufung der Zugabeschritte für das Experiment gewählt.

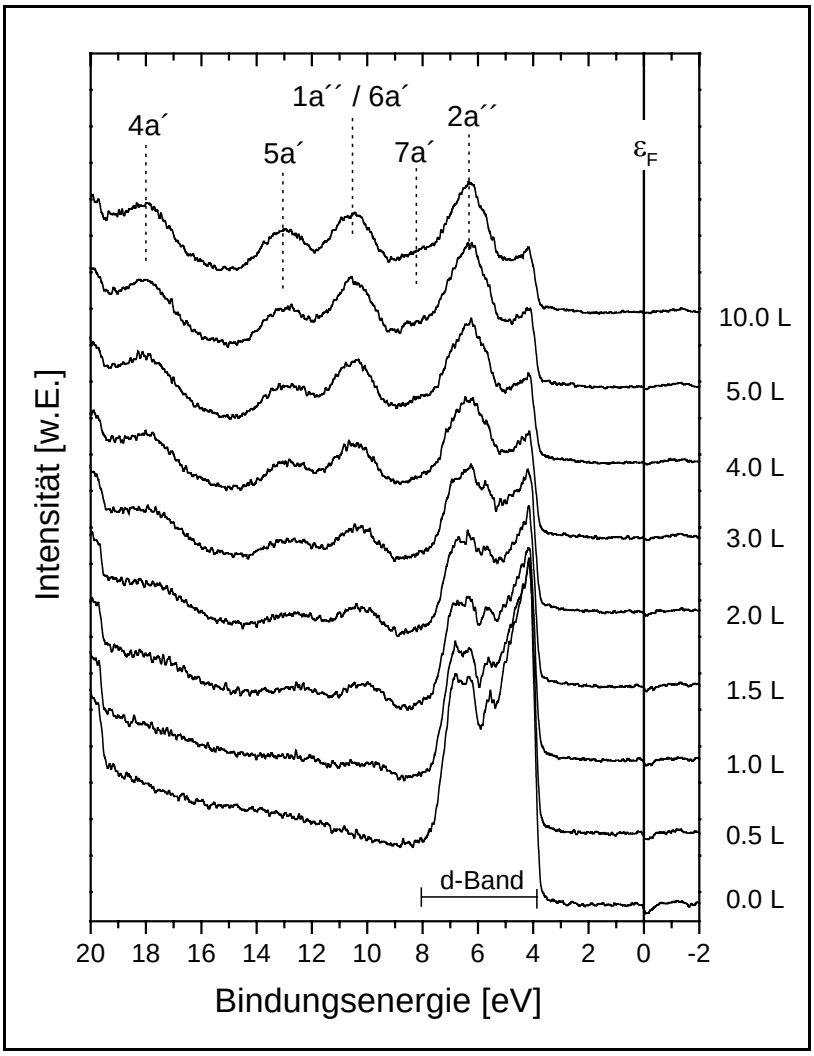


Abb. 11.11: *He II-UP-Spektren bei der sukzessiven Zugabe von Methanol, T = 90 K*

Zunächst soll das He II-UP-Spektrum (0.0 L) der reinen Oberfläche diskutiert werden. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, erstreckt sich das Ag 4d-Band über einen Bereich von 4 bis 7.5 eV. Im einzelnen kann ein durch die Überlappung mehrerer Signale zustandekommendes, sägezahnförmiges Signal im Bereich von 4.2 - 5.3 eV und weitere Signale bei 5.6, 6.2 und 6.8 eV detektiert werden. Die Signallagen und die energetische Breite der d-Band-Region stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der He I-Spektren überein (vgl. Kap. 10.1). Durch den Wechsel der Anregungsquelle verschieben sich jedoch die relativen Intensitäten der Signale zueinander. Dieser Effekt ist besonders bei den Edelmetallen Cu, Ag und Au stark ausgeprägt [131] und auf Wirkungsquerschnittseffekte zurückzuführen. Eine Diskussion findet sich in der Arbeit von Seyller [37]. Das sp-Band im Bereich der Fermikante ist hingegen wiederum nur sehr schwach ausgeprägt.

Bei der sukzessiven Adsorption von Methanol werden erneut die 2a´´, 7a´, 6a´+1a´´ und 5a´-Signale des molekular adsorbierten Methanols detektiert. Die ermittelten Peaklagen stimmen dabei gut mit den Ergebnissen der He-I-Messung überein. Bei einer monomolekularen Belegung werden Bindungsenergien von 5.7, 7.3, 10.0 und 12.4 eV für die genannten Signale ermittelt. Zusätzlich kann in den Spektren ein weiteres Signal bei einer Bindungsenergie von 17.4 eV beobachtet werden. Dieses Signal, welches im Falle der He I-Anregung durch den steilen Anstieg der Sekundärelektronenkaskade verdeckt wird, kann der Emission aus dem energetisch tiefliegenden 4a´-Orbital des Methanols zugeordnet werden. In Analogie zu den Ergebnissen der He I-Messung verschieben sich alle Peaks mit zunehmender Belegung zu höheren Bindungsenergien hin. Weiterhin ist in den Spektren ein Anstieg der Intensität bei einer Bindungsenergie von 19.6 eV zu beobachten, der auf eine Emission aus Zuständen an der Fermikante durch die stets überlagerte Anregung mit He I-Strahlung zurückzuführen ist. Die energetische Lage der „He I-Fermikante“ entspricht natürlich der Differenz der Anregungsenergien (He II – He I = 40.82 – 21.22 eV).

Abschließend sollen noch kurz die Effekte diskutiert werden, welche (ausgehend von der Adsorption von 10 L Methanol bei 90 K) bei einer anschließenden Temperaturerhöhung der Probe beobachtet werden. Eine Temperaturerhöhung von

90 K auf 140 K führt zunächst zur Desorption des kondensierten Methanols. Bei Temperaturen > 160 K desorbiert der monomolekular gebundene Anteil ebenfalls. He I- oder He II-Spektren, welche nach einer Erwärmung auf Raumtemperatur aufgenommen wurden, gleichen den Spektren der reinen Ag-Oberfläche. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen überein, die aus der geschilderten XP-Untersuchung erhalten wurden. Auf eine graphische Darstellung der UP-Spektren wird daher an dieser Stelle verzichtet.

11.2 Diskussion der Ergebnisse

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Untersuchungen zur Methanoladsorption auf polykristallinen Ag-Katalysatoren sollen an dieser Stelle einer eingehenden Diskussion unterzogen werden. In diesem Zusammenhang wird sowohl ein Vergleich mit Adsorptionsuntersuchungen aus der Literatur vorgestellt, als auch ein Vergleich mit Gasphasenuntersuchungen zur Diskussion herangezogen. Abschließend werden die Ergebnisse mit Resultaten aus quantenchemischen ab-initio-Rechnungen verglichen, da diese einen detallierten Einblick in die chemische Natur der Bindung des Methanolmoleküls an die Ag-Oberfläche erlauben.

Vergleich mit Literaturuntersuchungen zur Methanoladsorption

Im Gegensatz zur enormen technischen Bedeutung der partiellen Methanoloxidation an Ag- oder Cu-Katalysatoren sind in der Literatur nur relativ wenige Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Methanol auf diesen Übergangsmetallen bekannt [130, 132 - 133]. Die nachfolgende Tabelle zeigt zunächst einen Vergleich der ermittelten XP-Bindungsenergien des C 1s- bzw. O 1s-Rumpfniveaus mit Ergebnissen, die an Ag(111)- bzw. Cu(110)-Einkristallen erhalten wurden. Die tabellierten Bindungsenergien beziehen sich hierbei auf eine Belegung im monomolekularen Bereich.

	C 1s [eV]	O 1s [eV]
Ag(poly) – diese Arbeit	286.6 ± 0.2	533.1 ± 0.1
Ag(111), Lit. [130]	287.0 ± 0.2	533.0 ± 0.2
Cu(110), Lit. [132]	286.2 ± 0.2	532.4

Tab. 11.1: *C 1s- und O 1s-XP-Signallagen von molekular adsorbiertem Methanol im Literaturvergleich*

Während die an Ag(111)-Einkristallen bei T = 90 K ermittelten Signallagen gut mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit an polykristallinem Silber übereinstimmen, werden an der reaktiveren Cu(110)-Oberfläche bei 140 K niedrigere Bindungsenergien gefunden. Die unterschiedliche Reaktivität der Oberflächen zeigt sich vor allem bei einer nachfolgenden Erwärmung der Probe. Felter et al. untersuchten die Adsorption von Methanol auf der Ag(111)-Einkristallfläche mit XPS und He II-UPS [130]. Nach der Methanoladsorption bei 90 K und einer Erwärmung der Probe auf 200 K wird eine nahezu vollständige Desorption des Methanols beobachtet. Die Autoren können lediglich ein schwaches O 1s-Signal bei 531.0 ± 0.5 eV bei 200 K beobachten, welches sie auf die Bildung einer Methoxyspezies $CH_3O_{ads.}$ zurückführen. Die Belegung mit dieser Methoxyspezies wird jedoch nur mit ca. 1/10 Monolage angegeben, und keine UP-Spektren werden zum Beweis dieser Aussage angeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Methanoladsorption auf Cu(110) wurde von Bowker und Madix [132] mit UPS und XPS bzw. Sexton et al. [133] mit EELS (electron energy loss spectroscopy), TDS und UPS untersucht. Die molekulare Adsorption von Methanol wird auf Cu(110) bei einer Adsorptionstemperatur von 140 - 150 K beobachtet. Die nachfolgende Erwärmung der Probe auf 240 - 300 K führt lediglich zu einer partiellen Desorption des chemisorbierten Methanols. Der verbleibende Rückstand auf der Oberfläche bei Temperaturen > 240 K wird ebenfalls einer Methoxyspezies $CH_3O_{ads.}$ zugeordnet, zu deren Identifizierung vorwiegend UP- und EELS-Daten herangezogen wurden. Um zu überprüfen, ob die Existenz einer vergleichbaren Methoxyspezies auch

auf polykristallinem Silber nachgewiesen werden kann, werden im folgenden die Ergebnisse der UP-Messungen näher diskutiert.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten UP-Bindungsenergien mit den Literaturdaten ist in Tab. 11.2 dargestellt. Aufgrund der diskutierten Peakverschiebungen als Funktion der Methanoldosis wurde eine Unterscheidung in die Signallagen beim Vorliegen einer monomolekularen Adsorptionschicht und den Grenzwert für eine dicke kondensierte Methanolschicht (vgl. Abb. 11.9) getroffen.

		2a´´	7a´	6a´ / 1a´´	5a´	4a´
Ag(poly) Monolage	He I	5.7	7.5	10.0	12.0	-
Ag(poly) Multilage	He I	6.1	7.9	10.6	12.7	-
Ag(poly) Monolage	He II	5.7	7.3	10.0	12.4	17.4
Ag(poly) Multilage	He II	6.2	7.6	10.6	13.0	17.9
Ag(111) Monolage [130]	He II	5.5	7.2	9.5	11.9	16.9
Ag(111) Multilage [130]	He II	5.8	7.7	10.0	12.4	17.5
Cu(110) Monolage [133]	He II	6.1	7.5	10.0	12.1	17.4

Tab. 11.2: *He I- und He II-Signallagen von molekular adsorbiertem Methanol im Literaturvergleich*

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, stimmen die ermittelten Bindungsenergien bei tiefen Temperaturen gut mit den Einkristalldaten für eine molekulare Methanoladsorption überein. Die allgemein etwas geringeren Bindungsenergien sind

vermutlich sowohl auf chemische Effekte, als auch auf Unterschiede bei der Bestimmung der Signallagen zurückzuführen.

Vergleich mit Gasphasendaten

Weitere Aufschlüsse über die Bindung des Methanols an die Silberoberfläche werden durch einen Vergleich der gemessenen UP-Spektren mit UP-Spektren von gasförmigem Methanol erhalten. Abb. 11.12 zeigt ein von Lüth et al. [134] aufgenommenes He II-UP-Spektrum von gasförmigem Methanol. Zum direkten Vergleich ist dem Gasphasenspektrum in Abb. 11.13 das bei T = 90 K aufgenommene He II-UP-Spektrum des adsorbierten Methanols gegenübergestellt. Die verbleibende Restintensität des Ag 4d-Bandes wurde bei der Darstellung von Abb. 11.13 numerisch subtrahiert, so daß das Spektrum weitgehend der reinen Adsorbatstruktur bei einer monomolekularen Belegung entspricht. Beim Vergleich der Spektren ist zu beachten, daß diese nicht auf denselben Energienullpunkt bezogen sind. Während sich die Bindungsenergien des adsorbierten Methanols auf das Ferminiveau des metallischen Silbers beziehen, wird als Energienullpunkt des Gasphasenspektrums das Vakuumniveau herangezogen. Die Energieskala entspricht dann den vertikalen Ionisationspotentialen der gasförmigen Probe [29].

Trotz der Differenzspektrenbildung, die allgemein zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis führt, ist die Peakstruktur des adsorbierten Methanols in Abb. 11.13 deutlich zu erkennen. Die Form und Intensität der energetisch tiefliegenden Orbitale (4a´, 5a´, 6a´+1a´) stimmt sehr gut mit den Signalen des Gasphasenspektrums überein. Deutliche Unterschiede im Vergleich zum Gasphasenspektrum ergeben sich jedoch im Bereich der energetisch höchsten besetzten Molekülorbitale (2a´´, 7a´). Die Intensität des 7a´-Molekülorbitals erscheint im Vergleich zum Gasphasenspektrum stark reduziert. Außerdem ist eine deutliche Signalverbreiterung gegenüber dem Gasphasenspektrum zu erkennen. Weiterhin wird im adsorbierten Zustand ein geringerer energetischer Abstand der 2a´´/7a´-Emissionen zueinander beobachtet.

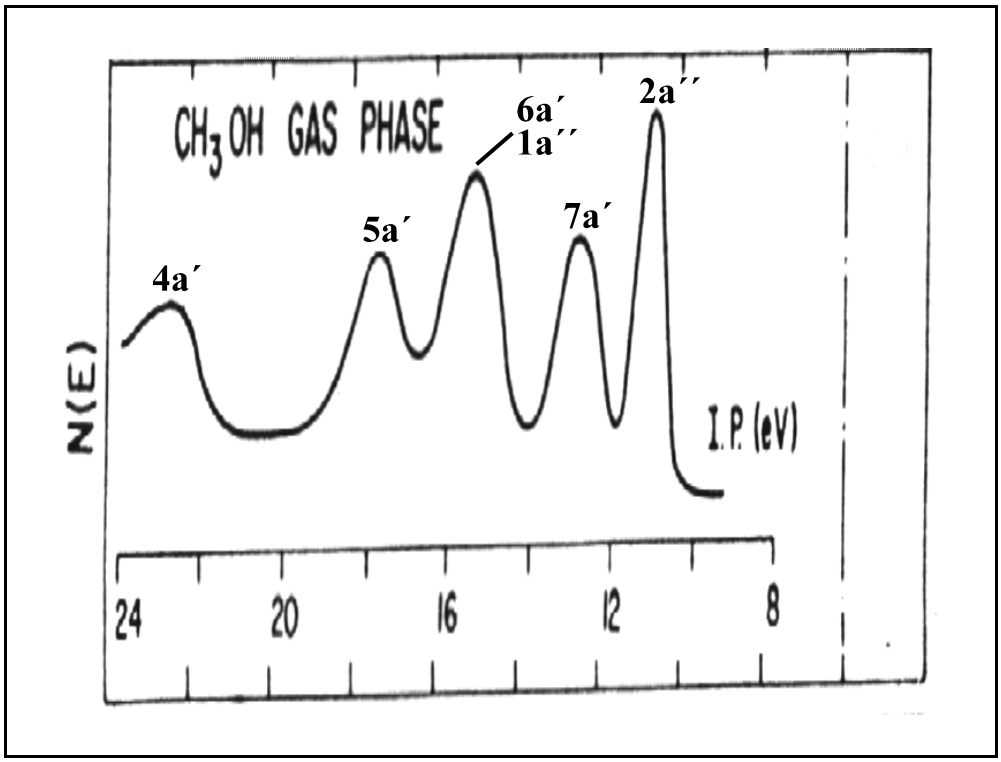


Abb. 11.12: *HeII-UP-Gasphasenspektrum von Methanol* [134]

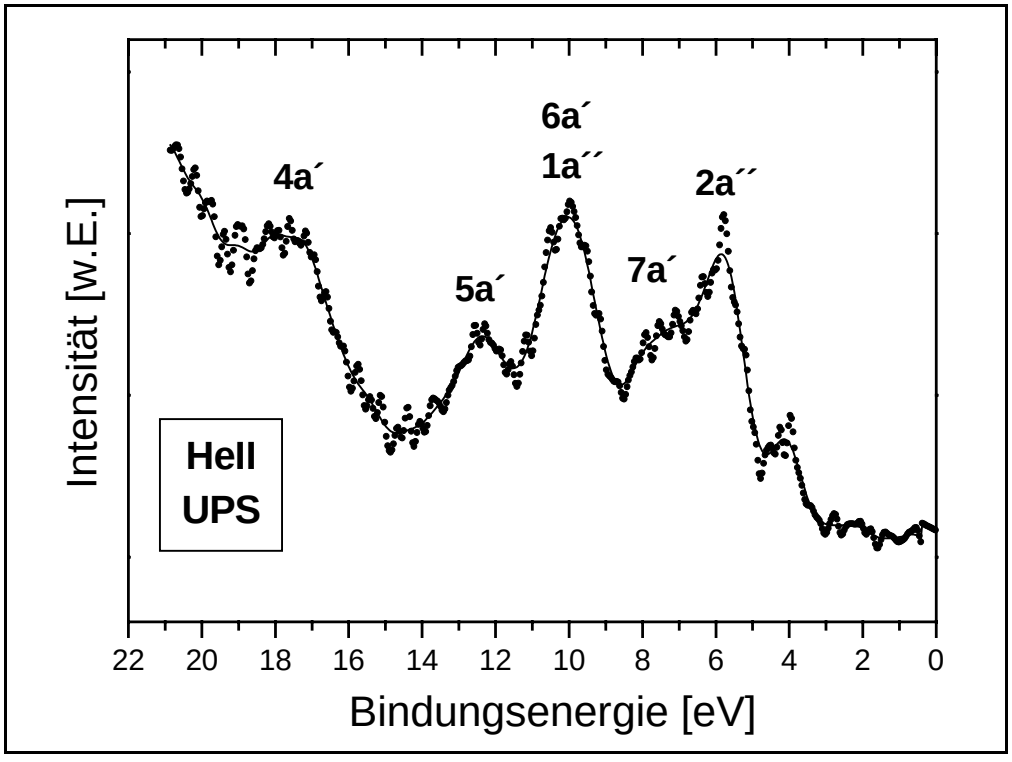


Abb. 11.13: *HeII-UP-Spektrum nach Zugabe von 1.0 L Methanol bei T = 90 K nach numerischer Subtraktion der d-Band-Emission*

Die aus Abb. 11.13 ermittelten Bindungsenergien können direkt mit den Ionisationspotentialen aus Abb. 11.12 verglichen werden, wenn auch für das Spektrum des adsorbierten Methanols das Vakuumniveau als gemeinsamer Energienullpunkt herangezogen wird. Zur Umrechnung der Bindungsenergien vom Ferminiveau auf das Vakuumniveau müssen das Austrittspotential Φ_{Ag} des reinen Silbers und die Austrittspotentialänderung $\Delta\Phi$, welche durch die Adsorption verursacht wird, zu $E_b(\varepsilon_f)$ addiert werden. Die nachfolgende Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung der auf diese Weise ermittelten Bindungsenergien. Da bei Lüth [134] zwar das He II-Gasphasenspektrum, nicht aber die zugehörigen vertikalen Ionisierungsenergien der Signale angegeben wurden, wurden diese aus Abb. 11.12 graphisch ermittelt.

		2a´´	7a´	6a´ / 1a´´	5a´	4a´
$E_b(Vak.)$ $= E_b(\varepsilon_f) + \Phi_{Ag} + \Delta\Phi$	He II	9.2	10.8	13.6	15.9	20.9
$I_v(Gas)$, Lit. [134]	He II	10.8	12.7	15.2	17.5	22.6
$I_v(Gas)$, Lit. [135]	He I	10.94	12.68	15.19 / 15.7	17.5	-
$E_b(Vak.) - I_v(Gas)$	He II	1.6	**1.9**	1.6	1.6	1.7
neg. Orbitalenergie $-\varepsilon_i$ ab initio: 6-31G++(d,p)		12.24	13.66	16.36 / 17.02	19.05	25.39

Tab. 11.3: *Vergleich der He II-Signallagen von molekular adsorbiertem Methanol mit Gasphasendaten unter Berücksichtigung eines gemeinsamen Energienullpunktes*

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, werden nach der Normierung auf das Vakuumniveau für das adsorbierte Methanol durchgehend um ca. 1.6 eV niedrigere Bindungsenergien im Vergleich zum Gasphasenwert ermittelt. Lediglich im Falle des 7a´-Signals wird eine Energiedifferenz von 1.9 eV berechnet. Die Abweichung von den Gasphasenwerten ist allgemein auf extraatomare Relaxationseffekte bei der Adsorption an Festkörperoberflächen zurückzuführen [29].

Aus der Diskussion wird ersichtlich, daß alle Orbitale, die um einen konstanten Energiebetrag vom zugehörigen Gasphasenwert abweichen, nicht signifikant an einer Bindung an die Ag-Oberfläche beteiligt sind. Im Gegensatz hierzu erfährt das 7a´-Niveau eine zusätzliche Stabilisierung um ca. 0.3 eV, gleichbedeutend mit einer schwachen bindenden Wechselwirkung mit der Oberfläche.

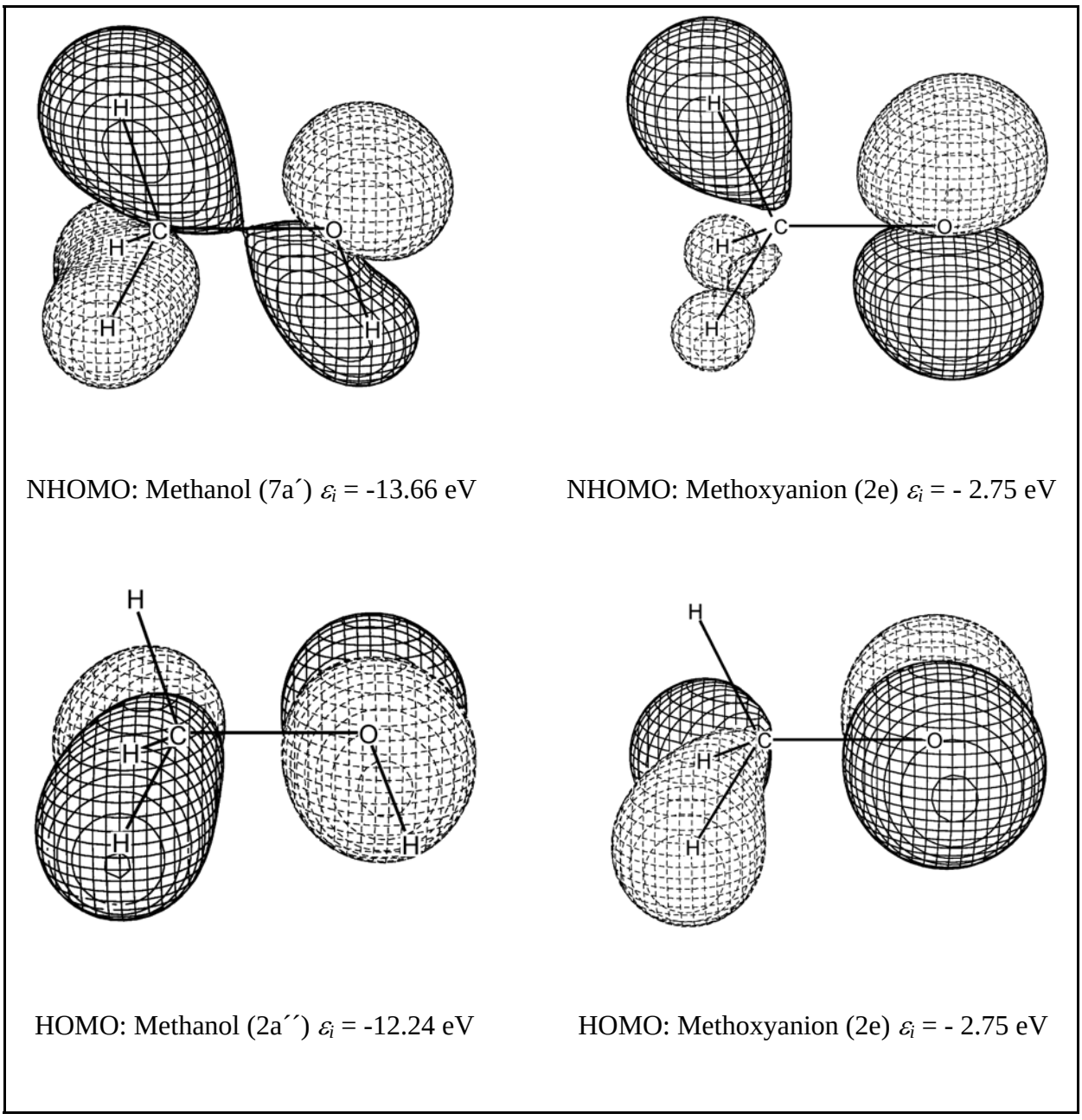
Ergebnisse aus quantenmechanischen ab-initio-Berechnungen

Da im vorangegangenen Abschnitt zwar auf eine Beteiligung des 7a´-Niveaus an der Bindung an die Ag-Oberfläche hingewiesen wurde, aber noch keine Aussagen über die chemische Natur dieses Orbitals getroffen wurden, wurden die Molekülorbitale des Methanolmoleküls mit Hilfe einer quantenmechanischen ab-initio-Berechnung ermittelt. Zusätzlich wurde eine weitere Rechnung mit dem deprotonierten Methoxyanion durchgeführt und die ermittelte Orbitalstruktur mit der des Methanolmoleküls verglichen.

Die ab-initio-Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 94 [136] unter Verwendung des RHF/6-31G++(d,p)-Basissatzes auf einer Unix-Workstation der Fa. Digital (Modell: Alpha 233) durchgeführt. Der verwendete Basissatz enthält Polarisations- und diffuse Basisfunktionen, da diese zu einer korrekten quantenmechanischen Berechnung von Anionen notwendig sind [137]. Die Rechnungen wurden mit den Keywords „Pop = Full“ und „FormCheck = All“ durchgeführt, da in diesem Fall die Ausgabe der Orbitalberechnung in eine sogenannte „checkpoint“-Datei erfolgt.

Die Molekülorbitale können anschließend mit dem FORTRAN-Programmpaket PSI/88 (v. 1.0) von W.L. Jorgensen und D.L. Severance visualiert werden [138]. Hierzu werden aus der Ausgabe des Gaussian-Programms (genauer: aus der „FChk-Datei“) zunächst mit einem „awk-Script“ von D. Lim [139] die relevante Information zur graphischen Darstellung der MO´s extrahiert und die Eingabedateien für PSI/88 erzeugt. Abb. 11.14 zeigt das energetisch höchste besetzte Molekülorbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) und das direkt folgende Molekülorbital niedrigerer Energie (NHOMO) des Methanols bzw. Methoxyanions im direkten Vergleich.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, handelt es sich bei diesen Orbitalen vorwiegend um freie O 2p-Elektronenpaare („lone-pairs“), deren größte Elektronendichte am Sauerstoffatom lokalisiert ist. Die Natur dieser Orbitale macht verständlich, daß das Methanolmolekül (molekular) über das Sauerstoffatom an die Silberoberfläche gebunden ist.



NHOMO: Methanol (7a´) ε_i = -13.66 eV

NHOMO: Methoxyanion (2e) ε_i = - 2.75 eV

HOMO: Methanol (2a´´) ε_i = -12.24 eV

HOMO: Methoxyanion (2e) ε_i = - 2.75 eV

Abb. 11.14: *Quantenmechanisch berechnete Strukturen und Energien ausgewählter Orbitale des Methanols und Methoxyanions auf dem RHF/6-31++G(d,p)-Niveau*

Aus der Abbildung wird weiterhin ersichtlich, daß im Falle des Methanolmoleküls eine geringfügige bindende Wechselwirkung der Hydroxylgruppe mit der Π-CH_3-Gruppe im Falle des 7a´-Niveaus (NHOMO) stattfindet. Diese Wechselwirkung ist beim 2a´´-Niveau aus Symmetriegründen nicht möglich. Experimentell führt die zusätzliche Wechselwirkung über die Hydroxylgruppe zu einer energetischen Separation der 2a´´/7a´-Orbitale von 1.7 - 1.9 eV. Aus der RHF-6-31++G(d,p)-Rechnung wird die energetische Aufspaltung der Orbitale zu 1.42 eV berechnet (vgl. Tab. 11.3).

Bedingt durch die höhere dreizählige Symmetrie des Methoxyanions (Schönflies-Punktgruppe: C_{3v}) und die Entfernung des Hydroxylprotons ist eine energetische Aufspaltung des HOMO/NHOMO-Orbitalpaares nicht möglich, es liegt ein energetisch vollständig entarteter Zustand (2e) vor.

Eine völlig anloge Diskussion gilt für die energetische Aufspaltung des 1a´´/5a´-Orbitalpaares, welche die bindende Wechselwirkung zwischen der Π-CH_3-Gruppe und der p-Funktion der OH-Gruppe bzw. des Sauerstoffatoms darstellt.

Die energetische Entartung der beiden Orbitalpaare führt zu dem Schluß, daß in einem UP-Spektrum einer adsorbierten Methoxyspezies nur drei statt der beobachteten fünf Signale in einem He II-Spektrum zu erwarten wären. An Cu(110)-Einkristallen wird die Bildung dieser Methoxyspezies bei 270 K durch He II-UP-Signale bei 5.0, 8.5 und 15.5 eV tatsächlich beobachtet [132, 133]. Bei noch reaktiveren Substraten, z.B. Pd(Film) zerfällt das adsorbierte Methanolmolekül bei einer Temperaturerhöhung sogar bis auf die Stufe des chemisorbierten Kohlenmonoxids [134]. An polykristallinem Silber kann die Bildung/Adsorption einer Methoxyspezies durch die vorliegenden UP-Ergebnisse und quantenmechanischen Betrachtungen ausgeschlossenen werden, da die diskutierte „3-Peak-Struktur“ einer adsorbierten Methoxyspezies nie beobachtet werden konnte. Es bleibt demnach festzuhalten, daß Methanol im Bereich tiefer Temperaturen ausschließlich in molekularer Form über das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe an die Silberoberfläche gebunden wird.

12. Wachstum von Eisen auf polykristallinen Silberkatalysatoren

Im Rahmen des industriellen Prozesses der partiellen Methanoloxidation führen Eisenverbindungen bereits in geringen Konzentrationen zu einer starken Desaktivierung des Ag-Katalysators [140]. Bao et al. stellten fest, daß die Selektivität zu den unerwünschten Nebenprodukten CO und CO_2 (vgl. Gl. 9.1 - 9.3) mit wachsendem Gehalt an Fe-Verbindungen an der Silberoberfläche stark ansteigt [141]. In der verwendeten UHV-Anlage (VG ESCALAB 200) können dünne Eisenfilme mit sehr hoher Reinheit auf dem Ag-Substrat präpariert werden. Daher eignet sich die Anlage sehr gut zur Untersuchung der Wechselwirkung von Eisenverbindungen mit dem Ag-Substrat. Die durchgeführten UP- und XP-Messungen werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

12.1 Experimentelle Ergebnisse

Als Substrat für die durchgeführten Messungen diente erneut eine polykristalline Ag-Folie der Fa. Goodfellow (vgl. Kap. 10.2). Für die im folgenden beschriebenen Aufdampfexperimente wurde ein spektralreiner Fe-Draht ($\varnothing = 0.5$ mm) der Fa. Goodfellow verwendet. Da der Fe-Draht bei einer längeren Lagerung an der Außenatmosphäre mit einer Oxidschicht überzogen ist, wurde dieser zunächst in einer UHV-Appratur aus Pyrex-Glas vorgereinigt. Zu diesem Zweck wurde der Fe-Draht in einen Glaskolben eingesetzt und einige Stunden in einer H_2-Atmosphäre ($p = 10^{-3}$ mbar) geglüht [142]. Anschließend wurde unter UHV-Bedingungen ein „Vorfilm“ auf die Glaswand des Kolbens gedampft und der Glaskolben dann abgeschmolzen. Der Fe-Draht wurde somit bis zur weiteren Verwendung unter Vakuum gelagert. Erst unmittelbar vor dem Einbau in die Metall-UHV-Apparatur wurde der Glaskolben belüftet und der Fe-Draht in die Aufdampfquelle eingesetzt.
Nach dem Einbau der Aufdampfquelle wurde zunächst die verwendete Ag-Folie durch wiederholte Sputter- und Heizzyklen ($T = 800$ K) gereinigt. Abb. 12.1 zeigt ein XP-Übersichtsspektrum der gereinigten Silberfolie. Wie aus der Zuordnung der

Signale in Abb. 12.1 zu erkennen ist, sind alle detektierten XP- und Auger-Signale auf metallisches Silber zurückzuführen, die Probe enthält keinerlei Verunreinigungen.

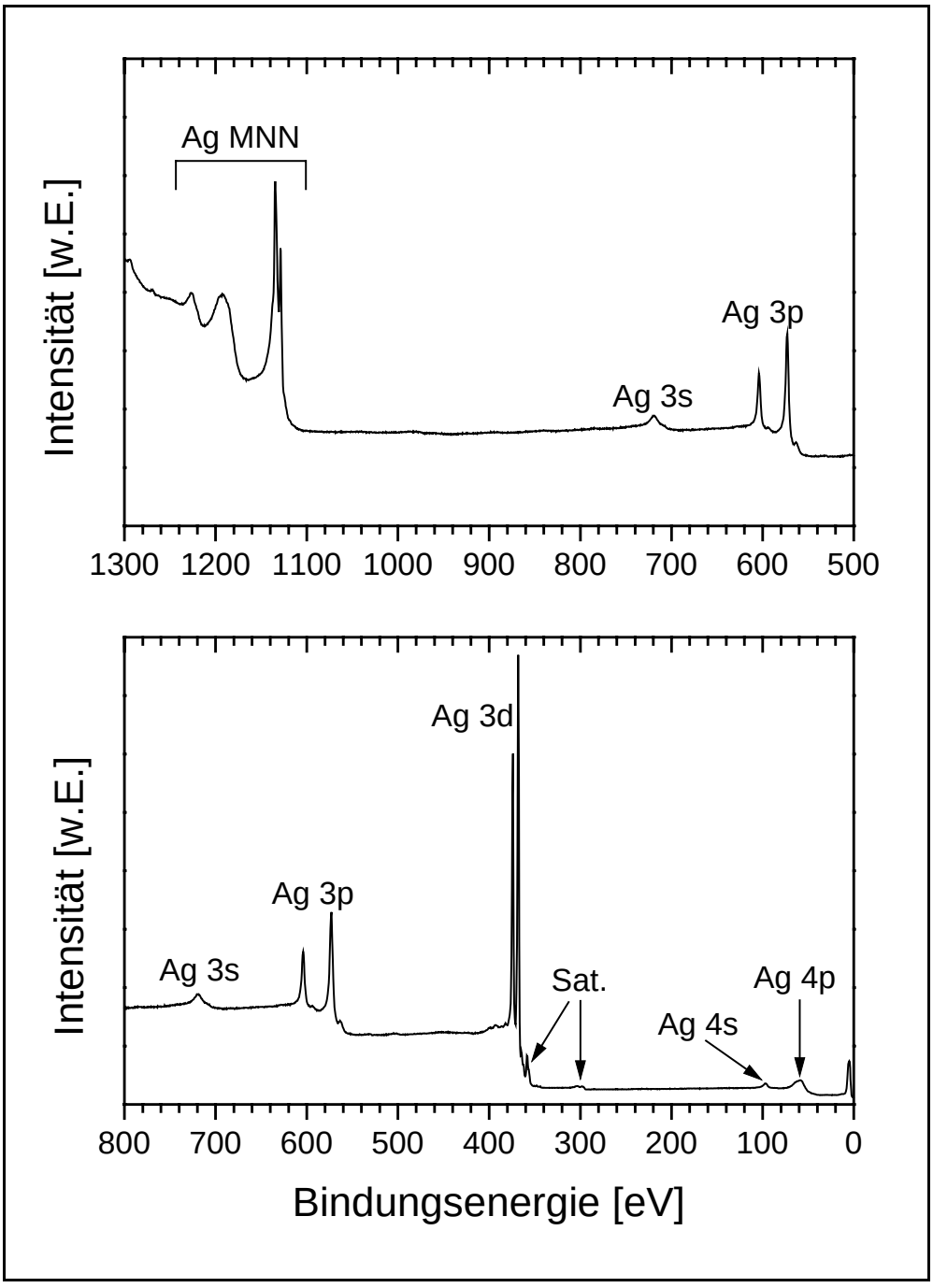


Abb. 12.1: *XP-Übersichtsspektrum der gereinigten Ag-Folie, Al Kα*

Nach der Reinigung des Ag-Substrates wurden die Wasserkühlungen der Aufdampfquelle und des Schwingquarzes eingeschaltet. Nach ca. 30 min, die zu einer

vollständigen Thermostatisierung notwendig waren, wurde die Probe unterhalb der Aufdampfquelle positioniert und der Schwingquarz seitlich an die Aufdampfquelle herangefahren. Der Abstand der Probe zur Austrittsblende der Aufdampfquelle betrug dabei ca. 1 cm. Anschließend wurde der Fe-Draht durch direkte Stromzufuhr (i = 3.5 - 4.0 A) aufgeheizt und zunächst ein Vorfilm abgedampft. Die gewünschte Aufdampfrate wurde dabei durch den angelegten Heizstrom eingestellt. Die Probe wurde zunächst so positioniert, daß nur der Kühltank des Probenträgerkopfes bedampft wird. Nach ca. 10 min wurde die Probe in den Aufdampfkegel der Aufdampfqulle gedreht und die Schichtdickenmessung gestartet. Der Restgasdruck lag bei allen Aufdampfexperimenten im Bereich von $1 - 8 \cdot 10^{-10}$ mbar. Nach der gewünschten Aufdampfzeit wurde die Heizung der Aufdampfquelle abgeschaltet und die Schichtdickenmessung beendet.

Um einen Überblick über die Reinheit der aufgedampften Fe-Filme zu erhalten, wurde zunächst ein dicker Fe-Film präpariert. Zu diesem Zweck wurde ein Fe-Film aufgedampft, dessen Dicke größer als die XP-Meßtiefe war. Anschließend wurde der erhaltene Eisenfilm spektroskopisch untersucht. Das erhaltene XP-Übersichtsspektrum ist in Abb. 12.2 dargestellt. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, wird das Spektrum von Signalen des metallischen Eisens dominiert [143]. Lediglich das Ag 3d-Signal kann noch mit einer sehr geringen Intensität bei 368.0 eV detektiert werden. Das intensivste Signal des Spektrums ist jetzt das Fe 2p-Dublett bei 706.8 eV (Fe $2p_{3/2}$) und 720.0 eV (Fe $2p_{1/2}$). Neben den Signalen des metallischen Eisens sind nur geringfügige Verunreinigungen im Bereich des O 1s-Niveaus nachweisbar. Weitere Verunreinigungen werden nicht beobachtet. Weiterhin ist aus der Abbildung zu erkennen, daß das O 1s-Signal bei einer Anregung mit der Mg Kα-Anregungsquelle mit der Fe LMM-Auger-Region überlappt. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Spektren mit Al Kα-Strahlung aufgenommen. Zur Charakterisierung der Verunreinigungen wurden Einzelspektren der C 1s- und O 1s- Region vermessen und mit den Spektren vor dem Aufdampfexperiment verglichen (Abb. 12.3). Wie die Abbildung zeigt, werden nach dem Aufdampfexperiment Signale sehr geringer Intensität bei 284.5 eV (C 1s) und 530.0 eV (O 1s) detektiert.

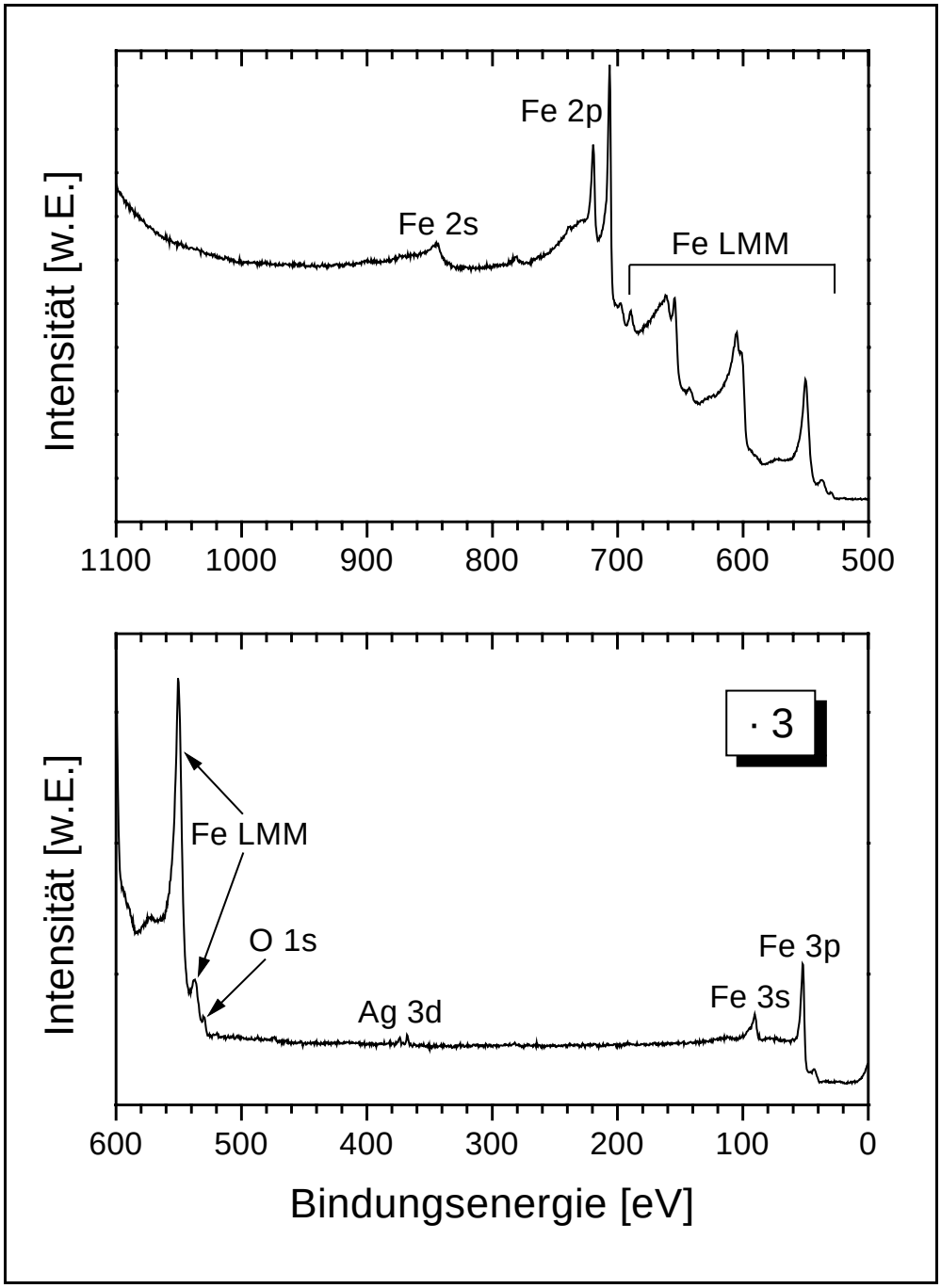


Abb. 12.2: *XP-Übersichtsspektrum eines aufgedampften Fe-Films mit XP-unendlicher Meßtiefe, Mg Kα*

Das C 1s-Signal bei 284.5 eV deutet auf geringe Mengen an „graphitischem“ Kohlenstoff hin, die energetische Lage des O 1s-Signals ist charakteristisch für Sauerstoff der in atomarer Form an Eisen (z.B. in Eisenoxiden) gebunden ist [154].

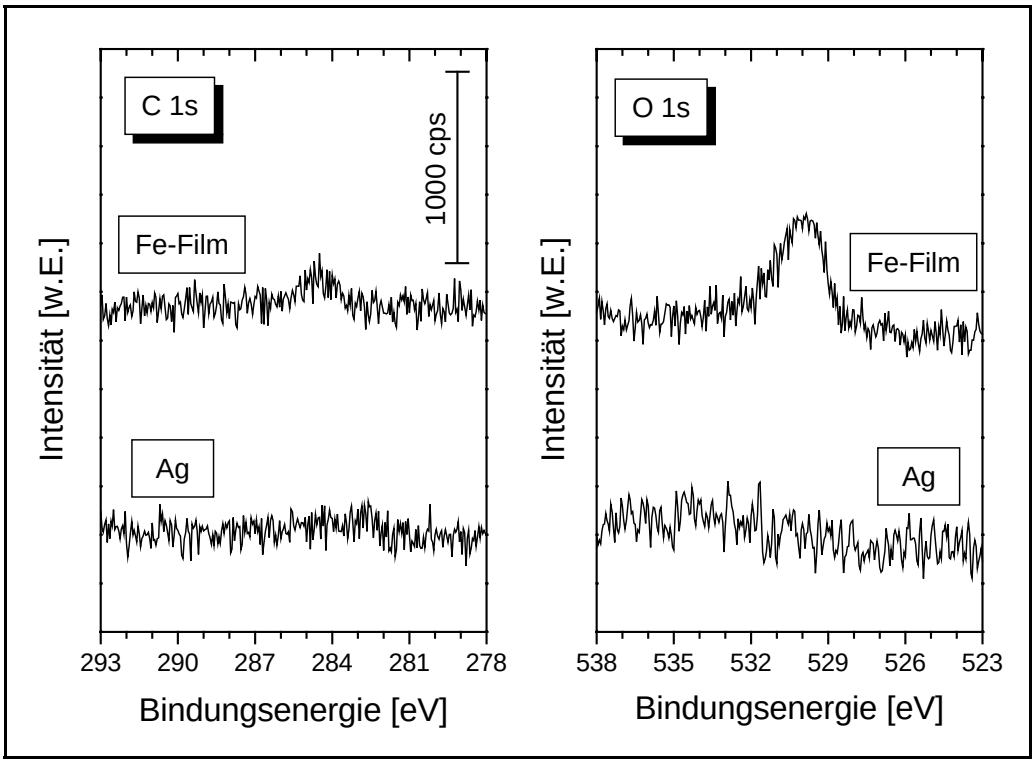


Abb. 12.3: *C 1s- und O 1s-XP-Spektren der reinen Ag-Folie und des aufgedampften Fe-Films mit XP-unendlicher Meßtiefe, Al Kα*

Weitere Aufdampfexperimente zeigten, daß diese Verunreinigungen in den wachsenden Film eingebaut werden. Die Verunreinigungen sind deshalb besonders gut bei dicken Filmen nachzuweisen.

Nach dem Experiment wurde der Fe-Film durch wiederholte Sputter- und Heizzyklen entfernt und erneut ein dicker Fe-Film präpariert. Im Vergleich zur vorangegangenen Messung wurde das Aufdampfexperiment nach bestimmten Zeitintervallen unterbrochen und das Ag 3d- bzw. Fe 2p-Signal unter den Elektronenaustrittswinkeln $\varphi = 0°$ und $\varphi = 50°$ vermessen. Nach Untergrundkorrektur (Shirley-Methode) und numerischer Integration der Spektren wurde eine quantitative Auswertung der Meßdaten zur Schichtdickenbestimmung durchgeführt. Die Schichtdicke der Fe-Filme wurde dabei zunächst unter der Annahme eines Lagenwachstums mit den im Kap. 3.1.3 vorgestellten Verfahren berechnet. Die erhaltenen Fe 2p-Spektren sind als Funktion der berechneten Schichtdicke in Abb. 12.4 dargestellt. Abb. 12.5 zeigt die zugehörigen Spektren der Ag 3d-Region.

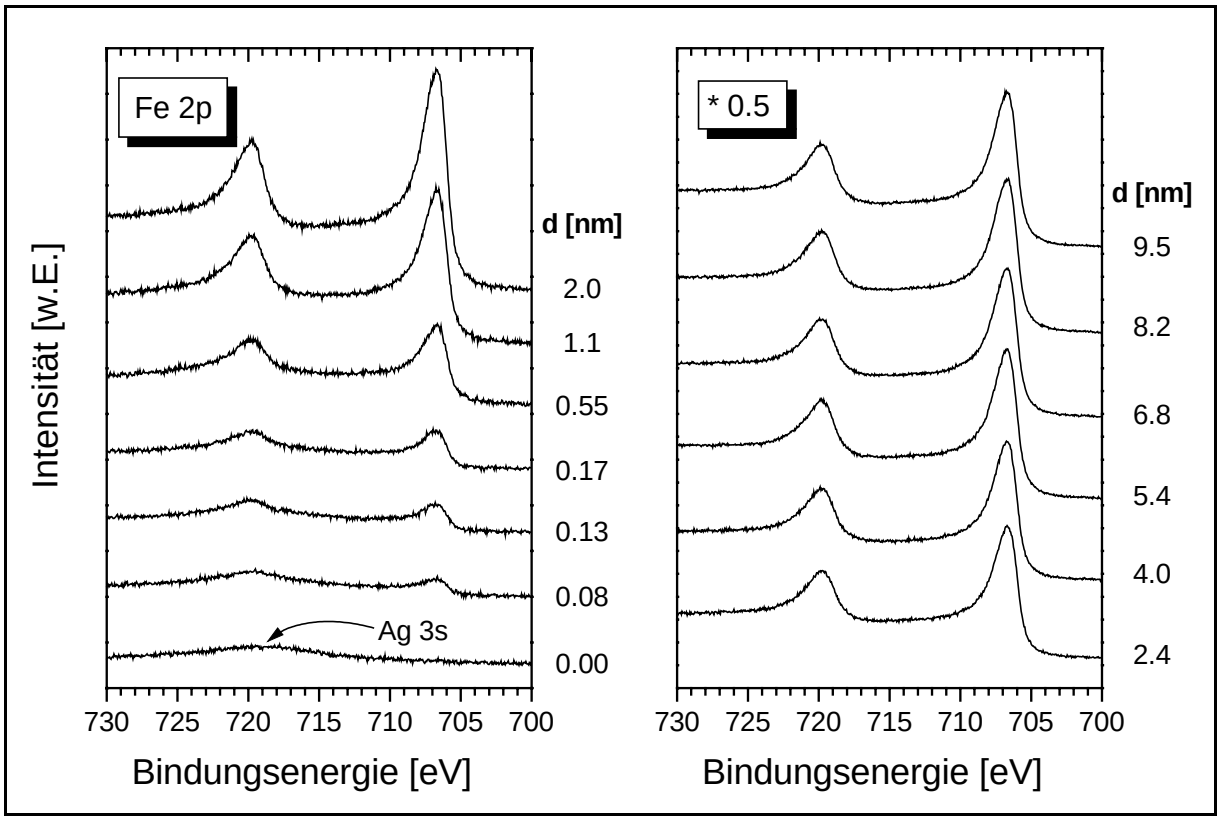


Abb. 12.4: *Fe 2p-XP-Spektren als Funktion der Schichtdicke des aufgedampften Fe-Films, Elektronenaustrittswinkel $\varphi = 0$ °*

Bei der Betrachtung von Abb. 12.4 erscheint es zunächst verwunderlich, daß bereits vor Beginn des Aufdampfexperimentes ein breites XP-Signal (FWHM: 10.5 eV) bei 719.0 eV detektiert wird. Dieses Signal ist nicht auf eine unvollständige Reinigung des Ag-Substrates, sondern auf eine Emission aus dem Ag 3s-Niveau zurückzuführen (vgl. Abb. 12.1). Mit zunehmender Schichtdicke wird dieses Signal von der Emission aus dem Fe $2p_{1/2}$-Niveau (E_b = 720.0 eV) des metallischen Eisens überlagert. Ab einer Schichtdicke von ca. 0.2 nm ist das Ag 3s-Signal nicht mehr nachweisbar.

Das stark asymmetrische Fe $2p_{3/2}$-Signal (vgl. Kap. 3.1.2) des metallischen Eisens ist bereits ab einer mittleren Schichtdicke von 0.08 nm bei einer Bindungsenergie von 706.8 eV deutlich zu erkennen. Da dieses Signal nicht signifikant vom Ag 3s-Signal überlagert wird, wurde es zur Bestimmung der Schichtdicke herangezogen.

Ein Vergleich der ermittelten Schichtdicken mit Kristallstrukturdaten des Eisens ermöglicht eine Bestimmung der Nachweisgrenze für das aufgedampfte Eisen.

Bei Temperaturen < 900 °C kristallisiert Eisen im kubisch innenzentrierten α-Typ. Die Gitterkonstante der kubischen Elementarzelle beträgt 0.286 nm [50]. Für metallisches Eisen wird ein Atomradius von 0.124 nm angegeben, der Eisen-Eisen-Abstand in der dichtest gepackten Fe(110)-Ebene beträgt demnach 0.248 nm [144]. Eine Schichtdicke von 0.08 nm entspricht deshalb einer Eisenbelegung von ca. 0.3 Monolagen. Aufgrund der erhaltenen Fe 2p-Spektren kann die Nachweisgrenze für eine quantitative Auswertung der Daten mit ca. 1/10 ML angegeben werden.

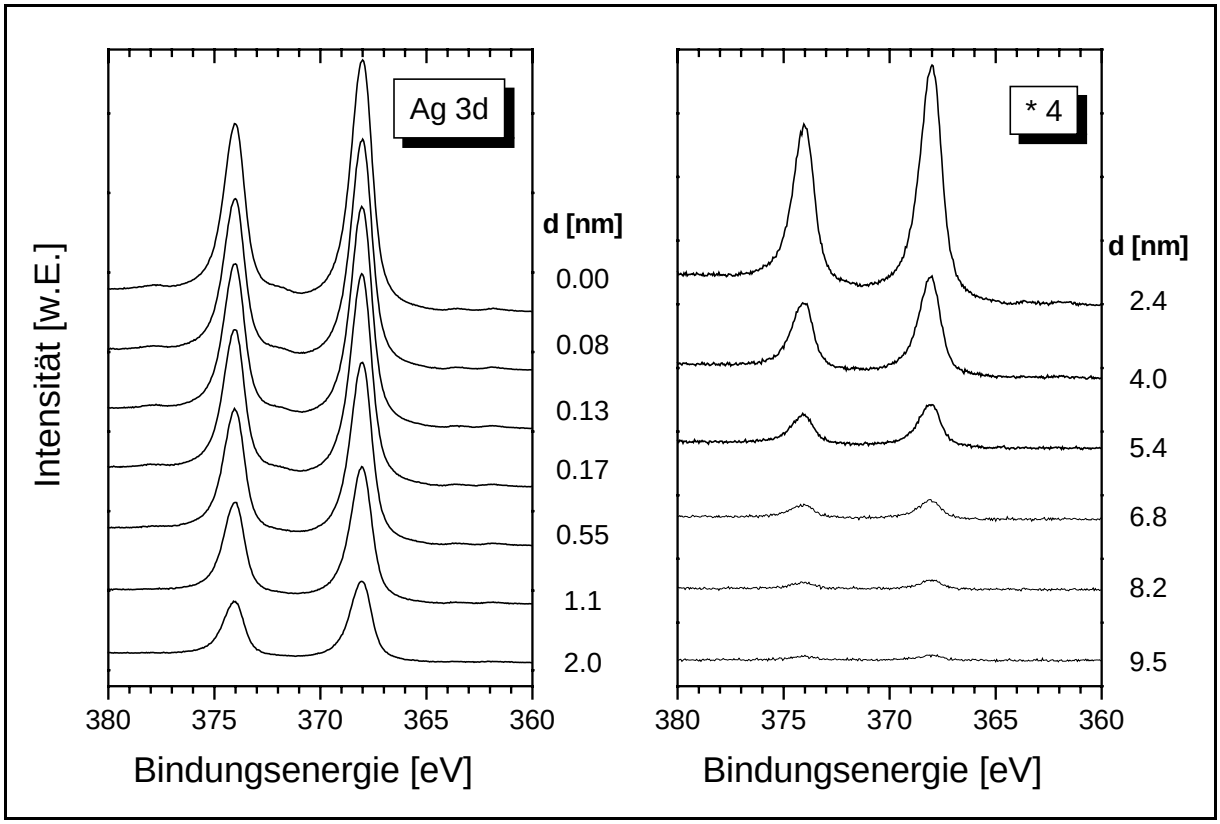


Abb. 12.5: *Ag 3d-XP-Spektren als Funktion der Schichtdicke des aufgedampften Fe-Films, Elektronenaustrittswinkel: $\varphi = 0°$*

Das Wachstum des Fe-Films führt mit zunehmender Schichtdicke erwartungsgemäß zu einer Dämpfung der Intensität des Ag 3d-Signals (Abb. 12.5). Aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie besitzen die Ag 3d-Photoelektronen eine vergleichsweise große mittlere freie Weglänge in der Fe-Deckschicht. Weiterhin weisen die Ag 3d-Signale eine sehr geringe Halbwertsbreite (1.15 eV) und das Ag 3d-Niveau einen vergleichweise hohen Röntgenanregungsquerschitt auf [38]. Aus diesen Gründen kann

das Ag 3d-Signal bis zu einer Schichtdicke des Eisenfilms von ca. 10 nm detektiert werden.

Die integrierten Signalintensitäten des Ag $3d_{5/2}$- bzw. des Fe $2p_{3/2}$-Signals sind als Funktion der Schichtdicke für die untersuchten Elektronenaustrittswinkel von $\varphi = 0°$ und $\varphi = 50°$ in Abb. 12.6 dargestellt. Da sich die Spektren bei $\varphi = 50°$ (außer in ihrer Intensität) nicht signifikant von den Spektren aus Abb. 12.4 und Abb. 12.5 ($\varphi = 0°$) unterscheiden, wird auf ihre Wiedergabe an dieser Stelle verzichtet.

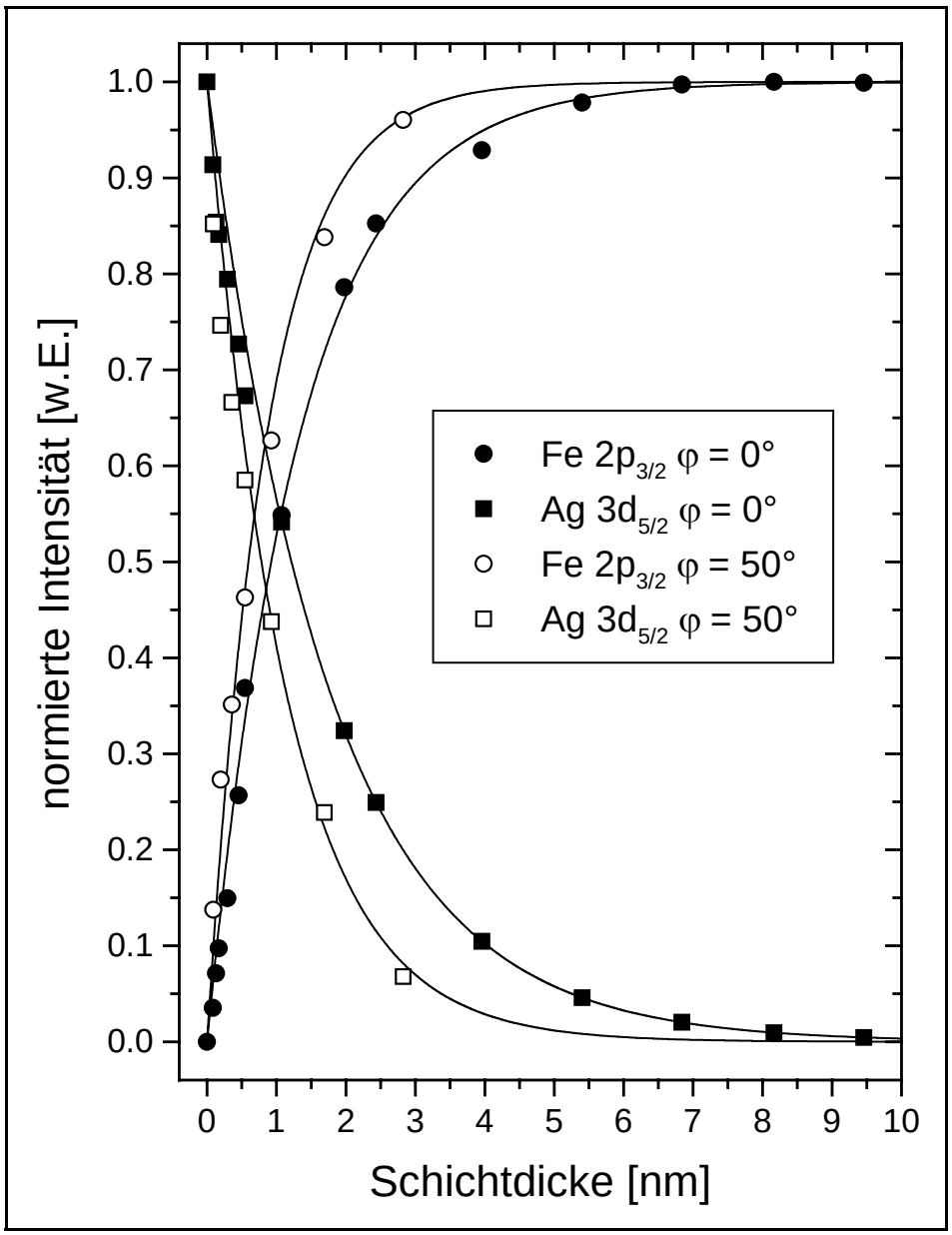


Abb. 12.6: *Normierte Ag 3d- und Fe 2p-XP-Signalintensität als Funktion der Schichtdicke des aufgedampften Fe-Films*

Die Intensitäten in Abb. 12.6 wurden zum einfachen Vergleich auf die jeweilige Maximalintenstät (reines Silber bzw. Fe-Film mit XP-unendlicher Meßtiefe) normiert. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, steigt die Intensität des Fe 2p-Signals mit zunehmender Filmdicke zunächst steil an und strebt bei großen Schichtdicken dem Grenzwert für einen Film mit XP-unendlicher Meßtiefe zu. Aufgrund der höheren Oberflächenempfindlichkeit verläuft der Kurvenverlauf bei einem Elektronenaustrittswinkel von $\varphi = 50°$ erwartungsgemäß steiler als bei $\varphi = 0°$. Jedoch muß in der normierten Darstellung selbstverständlich derselbe Grenzwert ($I = 1$) erreicht werden. Experimentell kann ab einer Schichtdicke von ca. 6 nm keine weitere Zunahme der Fe-Intensität mehr beobachtet werden.

Die Dämpfungsfunktion des Ag $3d_{5/2}$-Signals verläuft aufgrund der größeren mittleren freien Weglänge der Ag-Photoelektronen etwas flacher als der Anstieg des Fe-Signals. Aus diesem Grund kann das Ag $3d_{5/2}$-Signal auch noch bei Schichtdicken > 6 nm nachgewiesen und die Schichtdicke bis ca. 10 nm zuverlässig berechnet werden.

12.2 Temperaturstabilität der Fe/Ag-Filme

Um die Temperaturstabilität der aufgedampften Fe-Filme zu untersuchen, wurde ein dicker Fe-Film (d > 6 nm) bei 300 K aufgedampft und die Probentemperatur sukzessive auf 850 K erhöht. Abb. 12.7 zeigt die erhaltenen Fe 2p-Spektren als Funktion der eingestellten Probentemperatur. Die Aufheizrate betrug ca. 5 K/min.

Bis zu einer Probentemperatur von ca. 650 K kann keine signifikante Veränderung in den Spektren festgestellt werden. Bei 750 K wird ein deutlicher Rückgang der Intensität der Fe 2p-Signale beobachtet. Die Form der Signale (Halbwertsbreite, Asymmetrie) und ihre energetische Lage ändern sich hingegen nicht. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 850 K wird ein weiterer, wenn auch schwächer ausgeprägter Rückgang der Fe 2p-Signalintensität beobachtet.

Die zugehörigen Ag 3d-Spektren sind in Abb. 12.8 dargestellt. Im Gegensatz zu den Fe 2p-Spektren aus Abb. 12.7 wird bei einer sukzessiven Temperaturerhöhung eine Zunahme der Ag 3d-Signalintensitäten beobachtet. Weiterhin setzt die Intensitätsänderung bereits bei niedrigeren Temperaturen ein.

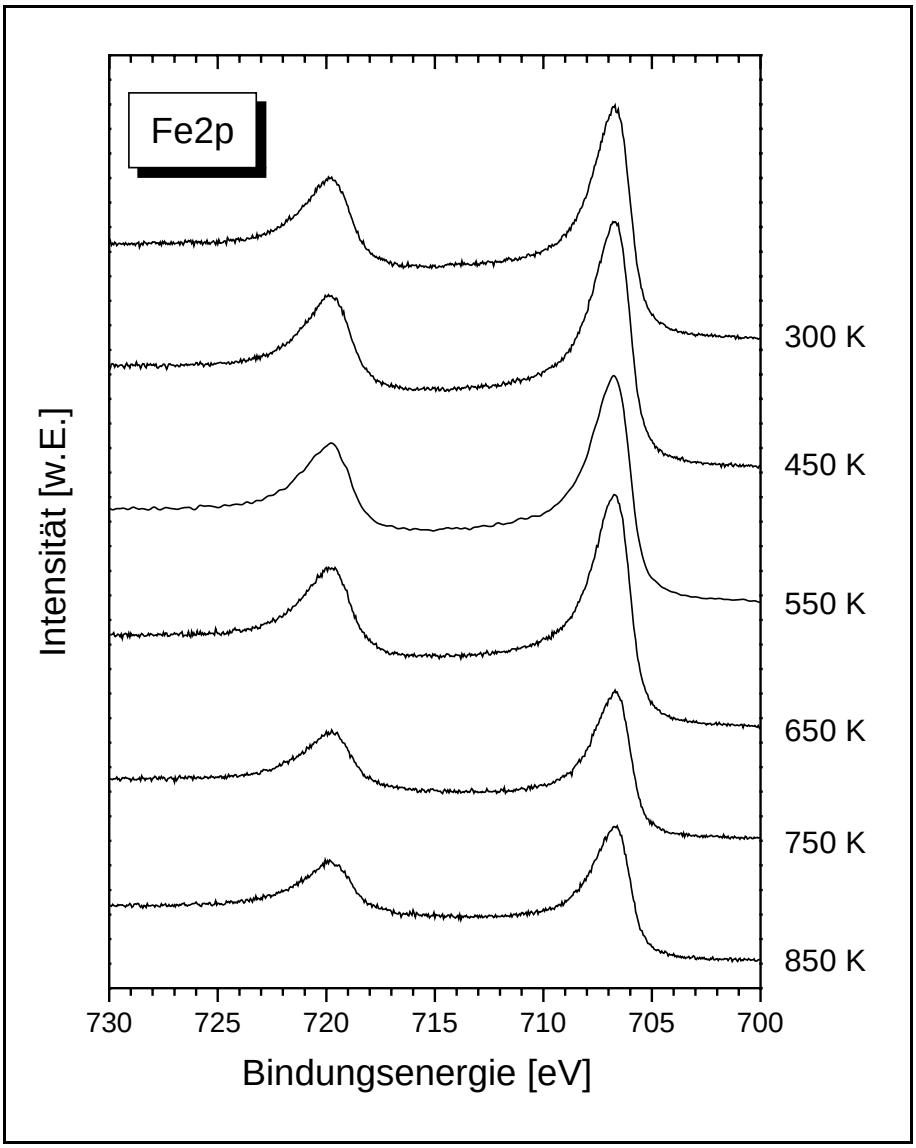


Abb. 12.7: *Fe 2p-XP-Signal eines bei 300 K aufgedampften dicken Fe-Films bei einer sukzessiven Erhöhung der Probentemperatur*

So wird eine deutliche Intensitätszunahme der Ag 3d-Signale bereits bei 550 K beobachtet. Die Zunahme der Signalintensität setzt sich bei 650 K und 750 K weiter fort und strebt bei einer Probentemperatur von 850 K einem Grenzwert entgegen. In Analogie zu den Fe 2p-Spektren ist bei der Auswertung der Ag $3d_{5/2}$-Spektren keine Veränderung der Signalform und energetischen Lage nachweisbar.

Bei 850 K wurde die Fe 2p- und die Ag 3d-Region zusätzlich unter einem Elektronenaustrittswinkel von $\varphi = 50°$ vermessen. Bei der Auswertung dieser Messung wird unter Berücksichtigung der spektrometrischen Winkelfunktion (vgl. Kap 3.1.3)

das gleiche Fe/Ag-Verhältnis wie bei $\varphi = 0°$ gefunden. Aus diesem Sachverhalt läßt sich unmittelbar folgern, daß innerhalb der XP-Meßtiefe durch die Temperaturerhöhung eine *homogene* Fe/Ag-Schicht entstanden ist.

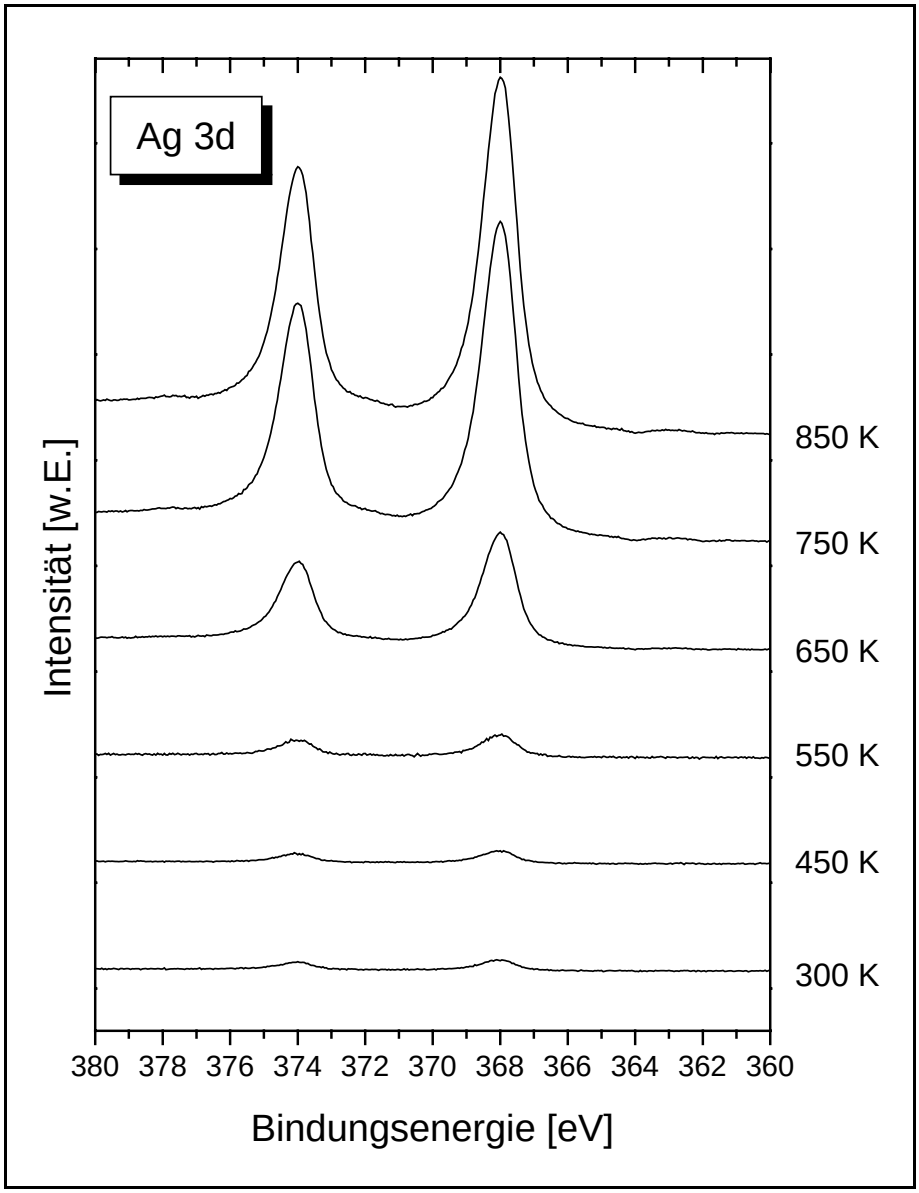


Abb. 12.8: *Ag 3d-XP-Region eines bei 300 K dicken aufgedampften Fe-Films bei einer sukzessiven Erhöhung der Probentemperatur*

Die diskutierten Intenstitätsverläufe werden in Abb. 12.9 noch einmal graphisch zusammengefaßt.

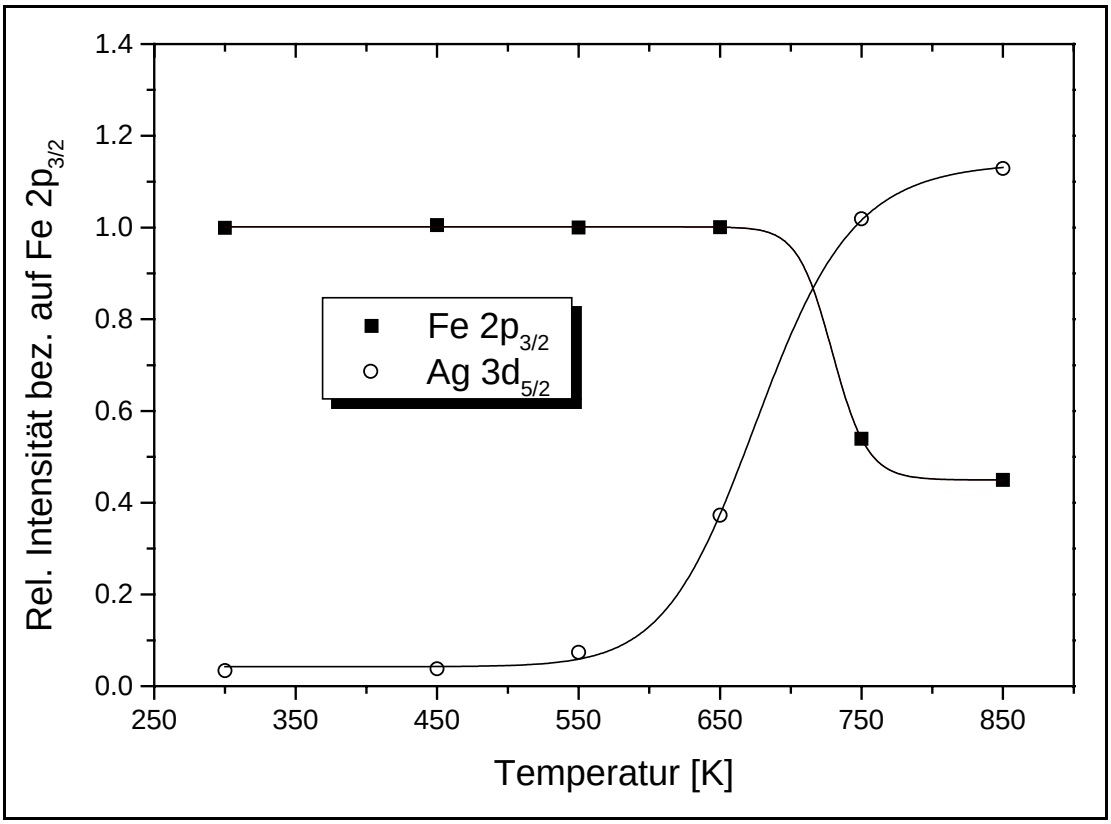


Abb. 12.9: *Intensitätsverlauf des Ag $3d_{5/2}$- und des Fe $2p_{3/2}$- Signals bei einer sukzessiven Erhöhung der Probentemperatur*

Bei der Diskussion von Abb. 12.9 ist zunächst die Schichtdicke des aufgedampften Fe-Films zu berücksichtigen. Die Schichtdicke ist bereits so groß, daß der Film für Fe 2p-Photoelektronen eine unendliche XP-Meßtiefe aufweist. Physikalische oder chemische Veränderungen, die an der Fe/Ag-Grenzschicht ablaufen, können jedoch anhand der Ag 3d-Signale auch bei dieser Schichtdicke noch erfaßt werden. Aus diesem Grund werden die Intensitätsänderungen im Bereich von 550 - 650 K zunächst nur im Ag 3d-Bereich beobachtet.

Die Intensitätsverläufe aus Abb. 12.9 könnten im Prinzip durch folgende Vorgänge erklärt werden:

- Desorption von Eisen
- „Aufreißen“ des Eisenfilms unter Inselbildung (Koagulation)
- Diffusion von Eisen in die Silberunterlage
- Diffusion von Silber in die Eisendeckschicht
- Bildung einer binären Eisen-Silber-Legierung.

Die Desorption von Eisen kann zunächst ausgeschlossen werden, da die Intensitätsveränderungen nach einer Erhöhung der Probentemperatur auf 850 K zum Erliegen kommen. Aus der verbleibenden Restintensität des Fe 2p-Signals ergäbe sich eine Schichtdicke, bei der der größte Teil des Fe-Films weiterhin vorwiegend eine Fe/Fe-Wechselwirkung aufweisen sollte. Es gibt daher keinen ersichtlichen Grund, warum die Desorption des Eisens bei 850 K beendet sein sollte.

Alternativ ließe sich vermuten, daß der Fe-Film unter der Ausbildung von Fe-Inseln (Clustern) koaguliert. In diesem Fall sollte jedoch weiterhin eine Winkelabhängigkeit der Fe/Ag-Signalverhältnisse bei einer Variation des Elektronenaustrittswinkels nachzuweisen sein. Eine analoge Diskussion würde auch bei einer etwaigen Desorption des Eisens gelten. Da experimentell keine Winkelabhängigkeit gefunden wurde, muß von einer homogenen Fe/Ag-Schicht ausgegangen werden.

Weiterhin kann eine Verbindungsbildung im untersuchten Temperaturbereich ausgeschlossen werden. Das binäre Fe/Ag-Phasendiagramm weist im Temperaturbereich < 1200 K eine vollständige Mischungslücke auf [145]. Binäre Fe/Ag-Legierungen sind daher nicht bekannt. Aus diesem Grund werden in den XP-Spektren keine Veränderungen der Signalformen und energetischen Lagen beobachtet, wie sie für eine Verbindungsbildung typisch sind.

Bei einer Diffusion von Fe in das (aus Sicht von XPS) unendlich dicke Bulkmaterial der Silberfolie gäbe es wiederum keinen Grund für einen Abbruch des Diffusionsvorganges bei T = 850 K.

Aus der Diskussion wird ersichtlich, daß die vorliegenden Ergebnisse höchstwahrscheinlich auf eine Diffusion von Ag in die Fe-Deckschicht hindeuten. Bedingt durch den wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt des Silbers (Ag: 961 °C, Fe: 1539 °C [144]) erscheint dieses Verhalten verständlich. Die Diffusion verläuft dabei wahrscheinlich entlang der Korngrenzen des polykristallinen Fe-Films. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits von Rührnschopf am System Si(100)/Fe(Film) in einer vorangegangenen Arbeit beobachtet [30]. Bei diesem System diffundiert Si in die Fe-Deckschicht. Allerdings tritt in diesem Fall bei erhöhten Temperaturen (> 600 K) eine Verbindungsbildung zu $FeSi_2$ ein.

12.3 Diskussion der Ergebnisse

Seit langem ist aus röntgenographischen Untersuchungen bekannt, daß dünne Metallfilme, welche auf Glas als Substrat aufgedampft wurden, vorwiegend in Richtung ihrer dichtest-gepackten Kristallfläche aufwachsen [146]. Bei Metallen mit kubisch-flächenzentrierter Elementarzelle (z.B. Ni) wird experimentell eine <111>-Fasertextur der Metallfilme gefunden. Bei Metallen mit kubisch-innenzentrierter Elementarzelle (z.B. Fe) wird entsprechend eine <110>-Fasertextur beobachtet [146].

Aufschlüsse über den Wachstumsmechanismus von Metallfilmen (Inselwachstum oder Lagenwachstum, Vorzugsrichtung usw.) können auch aus quantitativen XP-Daten erhalten werden, wenn die (als Funktion der Schichtdicke) ermittelten Intensitätsverläufe der XP-Signale mit theoretischen Wachstumsmodellen verglichen werden.

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Schichtdicke der Fe-Filme bislang nur unter der Annahme eines lagenartigen Wachstums ermittelt. Die Grundlage für die Berechnung der Schichtdicke stellten dabei die im Kap. 3.1.3 vorgestellten Beziehungen dar.

Im Falle eines Inselwachstums müssen diese Beziehungen leicht modifiziert werden [28]. Zur Vereinfachung sei angenommen, daß die wachsenden Fe-Inseln einen konstanten Durchmesser und damit einen konstanten Belegungsgrad $0 \le \theta_{Fe} \le 1$ über alle Schichtdicken hinweg aufweisen. Für die Dämpfung des Ag $3d_{5/2}$-Signals als Funktion der Schichtdicke des Fe-Films (d_{Fe}) gilt dann:

$$I_{Ag\,3d_{5/2}} = I^{\infty}_{Ag\,3d_{5/2}} \cdot \left(\underbrace{1-\theta_{Fe}}_{A} + \underbrace{\theta_{Fe} \cdot \exp\left(-\frac{d_{Fe}}{{}^{Fe}\lambda_{Ag\,3d_{5/2}} \cdot \cos\varphi} \right)}_{B} \right) \qquad (12.1)$$

In Gl. 12.1 stellt der Term A den Bruchteil der Ag-Oberfläche dar, der nicht von den Eiseninseln belegt ist. Ag-Photoelektronen, die hingegen eine Fe-Insel durchdringen müssen, werden exponentiell in ihrer Intensität gedämpft (Term B).

Entsprechend wird für das Anwachsen des Fe $2p_{3/2}$-Signals folgender Zusammenhang erhalten.

$$I_{Fe\,2p_{3/2}} = I^{\infty}_{Fe\,2p_{3/2}} \cdot \theta_{Fe} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{Fe}}{{}^{Fe}\lambda_{Fe\,2p_{3/2}} \cdot \cos\varphi}\right)\right) \qquad (12.2)$$

Für einen Belegungsgrad von $\theta_{Fe} = 1$ ergibt sich selbstverständlich wieder der Formalismus, der einem reinen Lagenwachstum entspricht.

Die weiteren Überlegungen, die zu einer Unterscheidung der verschiedenen Wachstumsmechanismen mittels XPS führen, gehen auf Rührnschopf zurück [30, 51]. Zunächst wird die Intensität des Fe $2p_{3/2}$-Signals ermittelt, die einer Schichtdicke von 1 Monolage Fe zukommt. Je nach Elektronenaustrittswinkel liegt die ermittelte Intensität im Bereich von ca. 20 % der Maximalintensität (Fe-Film mit XP-unendlicher Schichtdicke). Aus dem zeitlichen Verlauf des Aufdampfexperimentes kann weiterhin die Zeit *t* ermittelt werden, die bis zum Erreichen der Intensität einer Monolage verstrichen ist. Bei einer zeitlich konstanten Aufdampfrate und einem Wachstumsmechanismus, welcher nicht von der Schichtdicke des Films abhängt, müssen dann nach einem Zeitraum $n \cdot t$ folglich *n* Monolagen Fe aufgedampft worden sein. Zum Vergleich mit der Theorie wird die Intensität des Fe $2p_{3/2}$-Signals nach der Zeit $n \cdot t$ experimentell bestimmt und mit der theoretischen Intensität nach Gl. 12. 2 für verschiedene Werte von θ_{Fe} verglichen. (Abb. 12.10). Eine analoge Berechnung läßt sich auch für die Dämpfung des Ag $3d_{5/2}$-Signals durchführen (Abb. 12.11).

Wie aus den Abbildungen zu entnehmen ist, findet sich nur im Falle eines lagenartigen Fe-Wachstums (θ_{Fe} = 1) eine exzellente Übereinstimmung mit den theoretischen Intensitätsverläufen. Zur Berechnung der Schichtdicken in Abb. 12.10 und Abb. 12.11 wurde eine (110)-Vorzugsrichtung beim Wachstum des Eisenfilms angenommen. Eine Bedeckung von $1.73 \cdot 10^{15}$ Fe-Atomen/cm^2 entspricht dann einer Schichtdicke von 1 Monolage in dieser Orientierung.

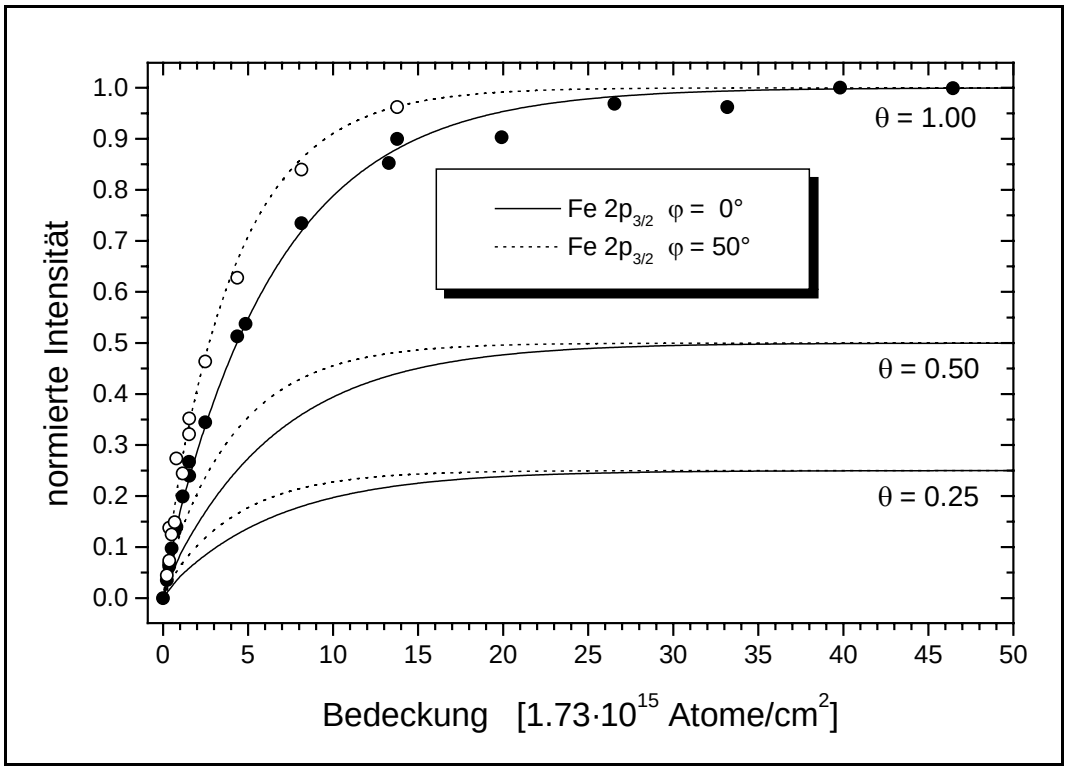


Abb. 12.10: *Vergleich des Intensitätsverlaufes des Fe $2p_{3/2}$-Signals mit Intensitätsverläufen nach theoretischen Wachstumsmodellen, s.Text*

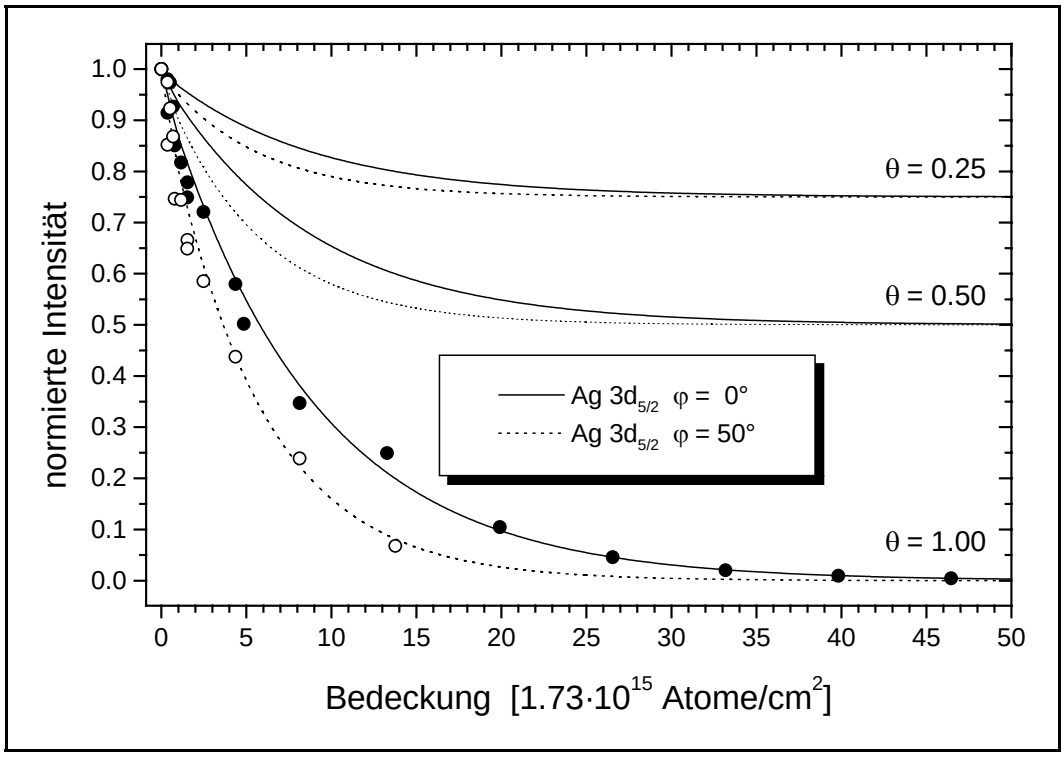


Abb. 12.11: *Vergleich des Intensitätsverlaufes des Ag $3d_{5/2}$-Signals mit Intensitätsverläufen nach theoretischen Wachstumsmodellen, s.Text*

Die Abbildungen zeigen weiterhin, daß bei der Aufdampftemperatur von 300 K keine Interdiffusion der Elemente Fe und Ag stattfindet. Diese wird erst nach einer Temperaturerhöhung auf 550 K gefunden (Kap. 12.2). Bei keiner Temperatur kommt es jedoch zu einer Verbindungsbildung (Legierung) der Elemente.

Die gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf den Wachstumsmechanismus des Eisens bilden die Grundlage für eine eingehendere Untersuchung der Wechselwirkung des Eisens mit der polykristallinen Silberfolie. In diesem Zusammenhang zeigt Abb.12.11 die ermittelte Halbwertsbreite und Bindungsenergie des Fe $2p_{3/2}$-Signals unter einem Elektronenaustrittswinkel von $\varphi = 0°$ als Funktion der Schichtdicke des Fe-Films.

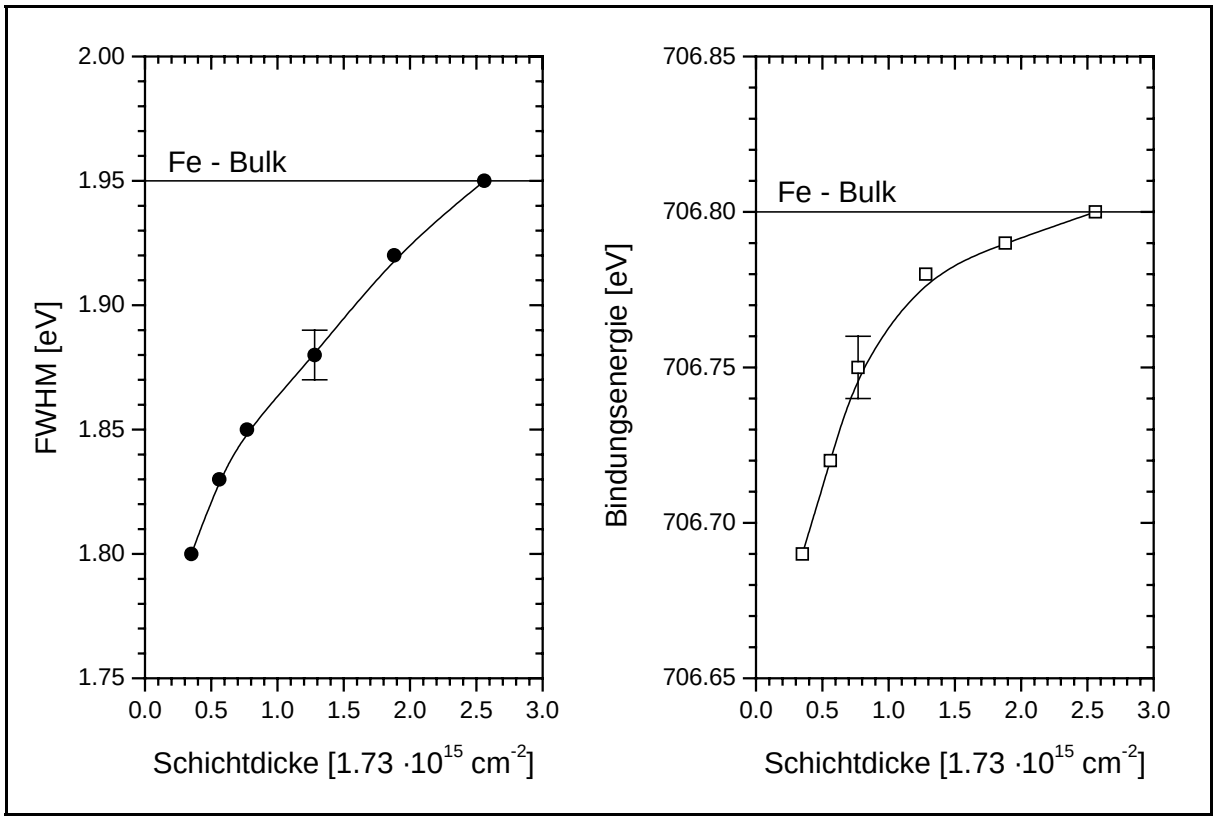


Abb. 12.11: *Bindungsenergie und Halbwertsbreite des Fe $2p_{3/2}$-Signals als Funktion der Schichtdicke des Fe-Films, $\varphi = 0°$*

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, zeigt sich die Fe/Ag-Wechselwirkung anhand einer geringfügig kleineren Bindungsenergie und ebenfalls kleineren Halbwertsbreite nur bei sehr dünnen Fe-Schichten.

Bereits ab einer Schichtdicke von ca. 2.5 Monolagen werden für die energetische Lage des Fe $2p_{3/2}$-Signals und die zugehörige Halbwertsbreite Werte gefunden, die charakteristisch für Bulk-Eisen sind.

Die Ergebnisse aus Abb. 12.11 können direkt mit Resultaten verglichen werden, die von Rührnschopf am System Si(100)/Fe-Film an der gleichen Apparatur ermittelt wurden [30]. Auch bei diesem Substrat wird ein lagenartiges Fe-Wachstum mit einer (110)-Vorzugsrichtung gefunden. Die Wechselwirkung des Eisens mit dem Siliziumeinkristall ist im Vergleich zum vorliegenden System jedoch deutlich stärker ausgeprägt. So ist die Fe/Si-Wechselwirkung unter einem Austrittswinkel von $\varphi = 0$ bis zu einer Schichtdicke von 6 - 9 Monolagen Fe nachweisbar. Die stärkere Bindung an das Substrat zeigt sich bei diesem System in der Bildung von $FeSi_2$ bei Temperaturen > 600 K.

13. Adsorption von Sauerstoff auf Fe/Ag-Schichtsystemen

13.1 Adsorption auf dicken Eisenfilmen

Die Sauerstoffadsorption wurde zunächst auf dicken Fe-Filmen mit UPS und XPS untersucht. Aufgrund der Schichtdicke der untersuchten Filme (> 6 nm) sind in diesem Fall Ergebnisse zu erwarten, bei denen die Wechselwirkung des Sauerstoffs ausschließlich mit dem Fe-Film, nicht aber mit der Silberunterlage stattfindet.

Abb. 13.1 zeigt Fe 2p-Spektren, die als Funktion der zugegebenen O_2-Dosis bei einer Adsorptionstemperatur von 300 K erhalten wurden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kap. 12 wird das Fe 2p-Dublett des metallischen Eisens vor dem Adsorptionsexperiment bei 706.8 ($2p_{3/2}$) bzw. 719.9 eV ($2p_{1/2}$) beobachtet. Bereits bei einer O_2-Dosis von 0.5 L ist ein Rückgang der Intensität der metallischen Fe 2p-Signale zu verzeichnen. Ab einer Zugabedosis von 2 L O_2 ist ein zusätzliches Fe $2p_{3/2}$-Signal bei 709.0 eV zu erkennen. Dieses Signal verschiebt sich bei einer weiteren Erhöhung der Zugabemenge zu höheren Bindungsenergien hin und nimmt stetig an Intensität zu. Im Gegensatz hierzu nimmt die Intensität der metallischen Fe 2p-Signale kontinuierlich ab. Bei einer Dosis von insgesamt 100 L O_2 ist auch im Fe $2p_{1/2}$-Bereich ein weiteres Signal zu erkennen. Für das zusätzliche Fe 2p-Dublett werden bei dieser Dosis Bindungsenergien von 710.1 eV (Fe $2p_{3/2}$) bzw. 723.7 eV (Fe $2p_{1/2}$) ermittelt. Das Fe $2p_{3/2}$-Signal weist im Vergleich zum metallischen Eisen (Fe $2p_{3/2}$: ~ 2.0 eV) mit 4.5 ± 0.2 eV eine mehr als doppelt so große Halbwertsbreite auf. Die erhöhte Bindungsenergie und die große Halbwertsbreite des Signals sind typisch für Eisen, das an Sauerstoff gebunden ist [154].

Aufgrund der starken Dämpfung der metallischen Fe 2p-Signale kann eine reine Chemisorption des Sauerstoffs an der Fe-Oberfläche ausgeschlossen werden. Die Adsorption des Sauerstoffs führt vielmehr zu einer Oxidation des Eisens, die tief in das Volumen des Films fortschreitet.

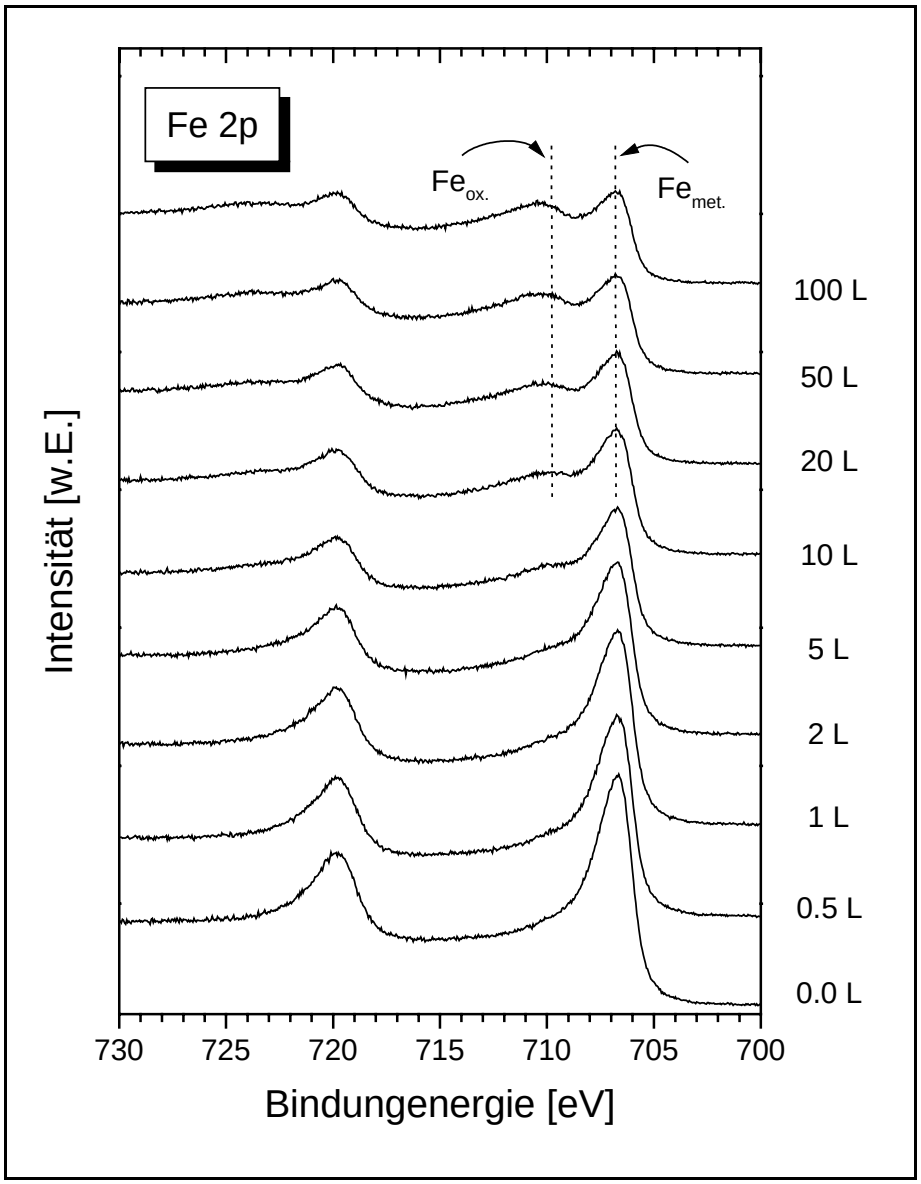


Abb. 13.1: *Fe 2p-Signal bei der sukzessiven O_2-Adsorption auf einem polykristallinen Fe-Film mit XP-unendlicher Meßtiefe, T = 300 K*

Die zugehörigen O 1s-Spektren sind in Abb. 13.2 dargestellt. Wie bereits im Kap. 12 diskutiert wurde, enthält der Fe-Film bereits vor dem Adsorptionsexperiment (Abb. 13.2, unterste Kurve) eine geringe Menge an oxidischem Sauerstoff, der beim Aufdampfprozeß in den wachsenden Fe-Film eingebaut wird. Die Sauerstoffkontamination wird im vorliegenden Experiment bei einer Bindungsenergie von 529.8 eV beobachtet, die Halbwertsbreite des Signals beträgt ca. 1.8 eV.

Bei der Sauerstoffadsorption wird mit zunehmender Dosis ein stark asymmetrisches O 1s-Signal bei 529.9 ± 0.1 eV mit einer Halbwertsbreite von 1.6 ± 0.1 eV detektiert. Die Intensität des Signals steigt mit zunehmender O_2-Dosis kontinuierlich an und erreicht auch bei einer Gesamtdosis von 100 L O_2 noch keinen Sättigungswert. Die energetische Lage und Asymmetrie des O 1s-Signals sind wiederum typisch für Übergangsmetalloxide der VIII. Nebengruppe (Fe, Co, Ni) [143, 156].

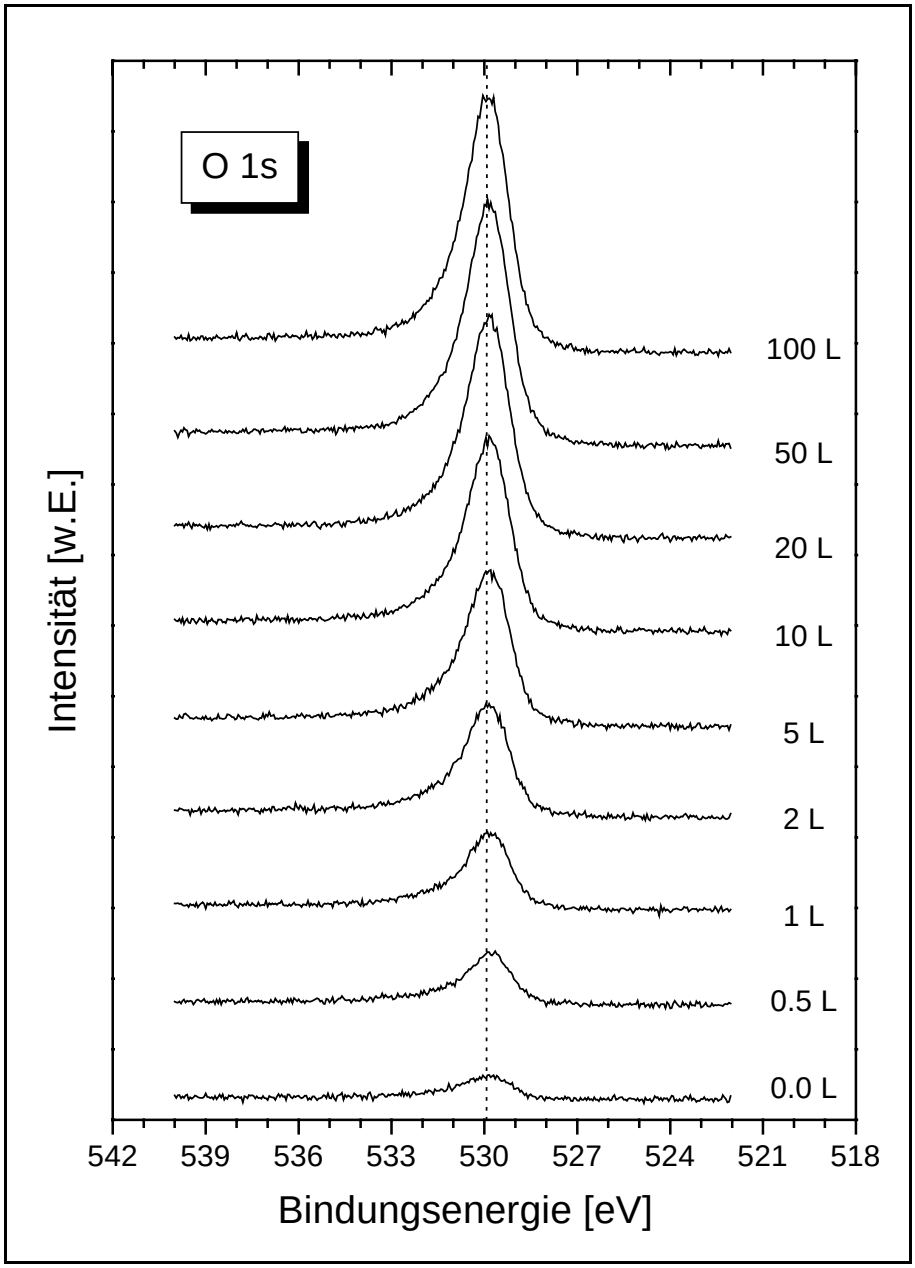


Abb. 13.2: *O 1s-Signal bei der sukzessiven O_2-Adsorption auf einem polykristallinen Fe-Film mit XP-unendlicher Meßtiefe, T = 300 K*

Die Intenstitätsverläufe des O 1s-Signals und des metallischen Fe $2p_{3/2}$-Signals sind als Funktion der O_2-Dosis in Abb. 13.3 dargestellt.

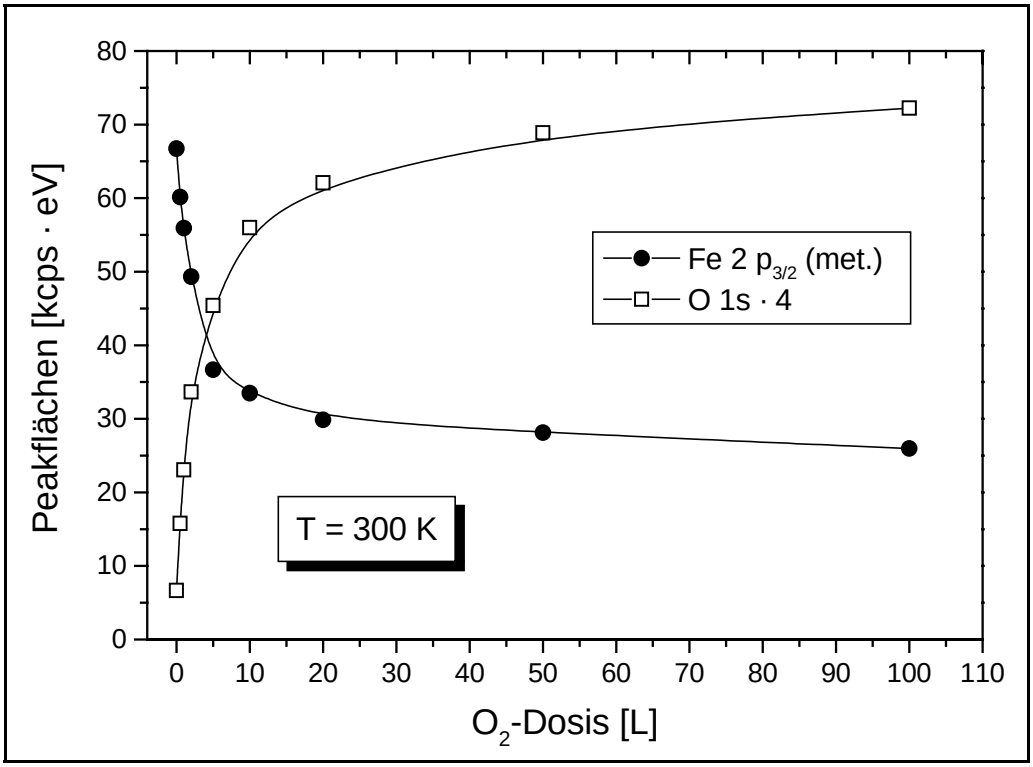


Abb. 13.3: *Verlauf der Signalintensitäten des metallischen Fe $2p_{3/2}$-Signals bzw. des O 1s-Signals bei der sukzessiven O_2-Adsorption auf einem dicken Fe-Film, T = 300 K*

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, ergeben sich für die Intensitätszunahme des O 1s-Signals und die Intensitätsabnahme des Fe 2p-Signals nahezu gegenläufige Kurvenverläufe. Die Kurven verlaufen im Bereich bis ca. 5 L O_2 sehr steil und flachen bei höheren Dosen deutlich ab, ohne jedoch einen Grenzwert zu erreichen. Die Abbildung zeigt eindeutig, daß die Oxidation des Fe-Films auch bei einer Dosis von 100 L noch nicht abgeschlossen ist, obwohl die Schichtdicke der Oxidschicht bereits mehrere Atomlagen umfaßt.

Nach der Zugabe von insgesamt 100 L O_2 wurden zusätzlich Spektren der O 1s- bzw. Fe 2p-Region unter einem Elektronenaustrittswinkel von $\varphi = 50°$ vermessen.

Abb.13.4 zeigt das Resultat der Messung im direkten Vergleich zu den bei $\varphi = 0°$ erhaltenen Spektren.

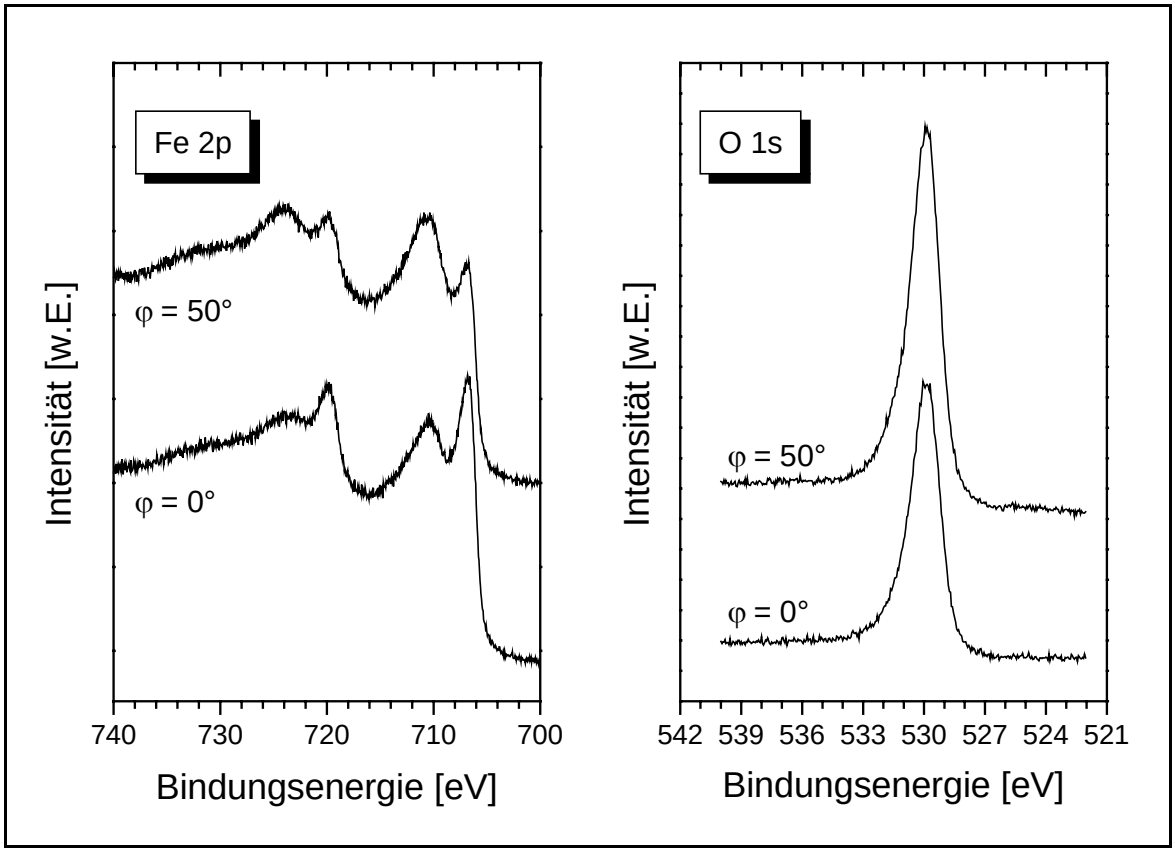


Abb. 13.4: *Vergleich der Fe 2p- und O 1s-Signale nach der Adsorption von 100 L O_2 auf einem dicken Fe-Film bei einer Variation des Austrittswinkels, T = 300 K*

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, wird bei der oberflächenempfindlicheren Messung ($\varphi = 50°$) eine größere Intensität der oxidischen Fe 2p-Signale registriert. Im Bereich der metallischen Fe 2p-Signale ist hingegen ein Intensitätsrückgang zu verzeichnen. Weiterhin wird bei $\varphi = 50°$ eine im Vergleich zur Messung bei $\varphi = 0°$ um ca. 0.4 eV höhere Bindungsenergie der oxidischen Fe 2p-Signale beobachtet (Fe $2p_{3/2}$ = 710.5 eV). Die energetische Lage der metallischen Fe-Signale bleibt hingegen konstant. Im Bereich der O 1s-Region resultiert eine um 40 % höhere Signalintensität bei $\varphi = 50°$, die energetische Lage und Halbwertsbreite des Signals ändern sich hingegen bei der Variation des Elektronenaustrittswinkels nicht.

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, wurde die O_2-Adsorption zusätzlich mit UPS untersucht. Die nachfolgend beschriebene He I-UP-Messung

wurde parallel zu der soeben diskutierten XP-Messung durchgeführt (Abb. 13.5, Paßenergie: 5 eV). Die UP-Spektren beziehen sich somit auf den gleichen Fe-Film.

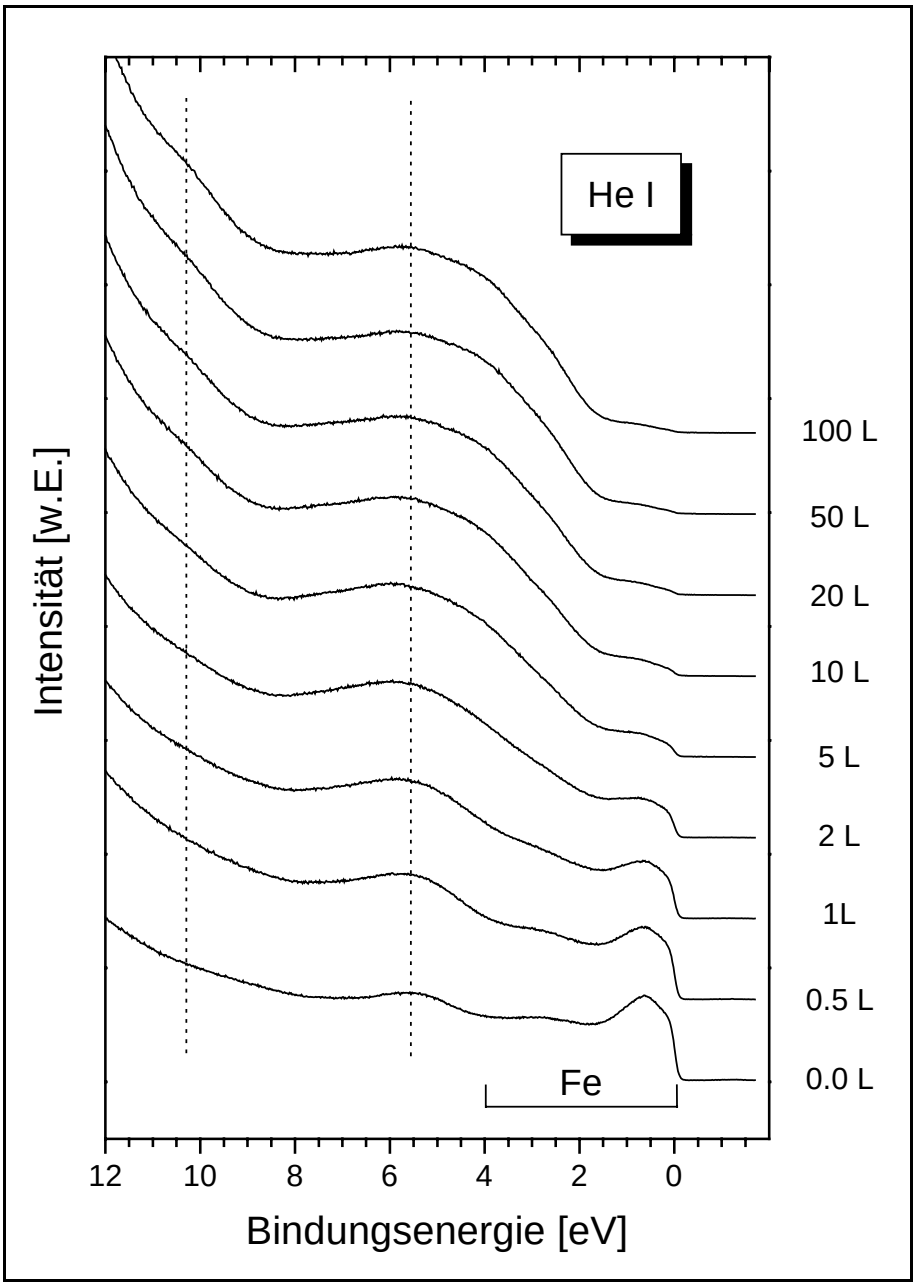


Abb. 13.5: *He I-UP-Spektren bei der sukzessiven O_2-Adsorption auf einem polykristallinen Fe-Film mit XP-unendlicher Meßtiefe, T = 300 K*

In Abb. 13.5 stellt die unterste Meßkurve zunächst das UP-Spektrum des „reinen“ metallischen Fe-Films dar. Die Emissionen aus dem Valenzband bei E_b = 0.7 eV und bei E_b = 2.7 eV sind gut zu erkennen. Die Fermikante liegt bei metallischem Eisen im Bereich des 3d-Bandes.

Weiterhin wird ein Signal bei einer Bindungsenergie von 5.4 eV detektiert, welches auf die diskutierte Kontamination des Fe-Films mit oxidischem Sauerstoff zurückzuführen ist. Dieses Signal nimmt mit steigender O_2-Belegung stark an Intensität zu und wird zunehmend breiter. Weiterhin ist bei größeren Zugabemengen ein intensitätsschwaches UP-Signal bei einer Bindungsenergie von ca. 10.4 eV zu erkennen. Die Intensität des metallischen Fe 3d-Bandes nimmt hingegen im Laufe der Meßreihe kontinuierlich ab und ist bei einer Gesamtzugabe von 100 L O_2 aufgrund der fortschreitenden Oxidation des Fe-Films kaum noch zu erkennen.

Während des gesamten Adsorptionsexperimentes werden nur geringfügige Änderungen des Elektronenaustrittspotentials beobachtet. Dieses steigt bis zu einer Zugabemenge von 2 L zunächst um ca. 0.2 V an, bleibt im Bereich von 2 - 5 L annähernd konstant und fällt bis zur größten Zugabemenge von 100 L O_2 wieder um 0.3 V ab. Es läßt sich daher vermuten, daß die O_2-Adsorption auch bei geringen Zugabemengen nicht zur Ausbildung einer Chemisorptionsschicht führt, da in diesem Fall erfahrungsgemäß größere Austrittspotentialänderungen beobachtet werden (vgl. Kap. 10.1, O_2-Adsorption auf Ag).

Nach Beendigung des UP-Experimentes wurde die Probentemperatur auf 573 K erhöht, und es wurden weitere XP-Spektren vermessen (Abb. 13.6). Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, verändern sich bei der Temperaturerhöhung die energetische Lage und die Intensität der metallischen Fe 2p-Signale nicht. Jedoch ist in dem bei 573 K aufgenommenen Spektrum im Bereich zwischen dem metallischen (E_b = 706.8 eV) und dem oxidischen Fe $2p_{3/2}$-Signal (E_b = 710.1 eV) ein weiteres Signal bei 708.8 eV zu erkennen. Im Bereich der O 1s-Region wird hingegen ein Rückgang der Signalintensität um ca. 4% registriert. Da sich die äußere Form des O 1s-Signals und dessen energetische Lage während der Temperaturerhöhung nicht verändert (E_b = 529.9 eV, FWHM = 1.6 eV) wird auf eine Darstellung des Spektrums verzichtet.

Im Anschluß an die Temperaturerhöhung wurden weitere 100 L O_2 in zwei Portionen zu je 50 L zugegeben. Nach der ersten Zugabe von 50 L ist eine starke Veränderung im Fe 2p-Spektrum zu erkennen. Die Fe 2p-Signale des metallischen Eisens sind nahezu vollständig verschwunden, das oxidische Fe $2p_{3/2}$-Signal wird jetzt

bei 710.5 eV registriert. Bei der Zugabe erhöht sich die Intensiät des O 1s-Signals um 64 %, weiterhin ist eine energetische Verschiebung des Signals um + 0.2 eV auf 530.1 eV zu verzeichen. Bei der Zugabe von insgesamt 100 L O_2 ist schließlich kein metallisches Eisen mehr detektierbar, der Film liegt vollständig in oxidischer Form vor. Die Signalintensität des O 1s-Signals nimmt bei der zweiten Zugabe lediglich um 17 % zu. Abschließend wurde der vollständig oxidierte Fe-Film unter den Elektronenaustrittswinkeln $\varphi = 0°$ und $\varphi = 50°$ untersucht. Bei einem quantitativen Vergleich der erhaltenen Spektren wird unter beiden Austrittswinkeln das gleiche Fe/O-Intensitätsverhältnis gefunden. Es läßt sich daher folgern, daß bei der vollständigen Oxidation des Fe-Films eine homogene Oxidschicht entstanden ist. Eine Quantifizierung nach Gl. 3.7, Kap. 3.1.3 ergibt einen Wert von ca. 1.5 für das atomare Fe/O-Verhältnis.

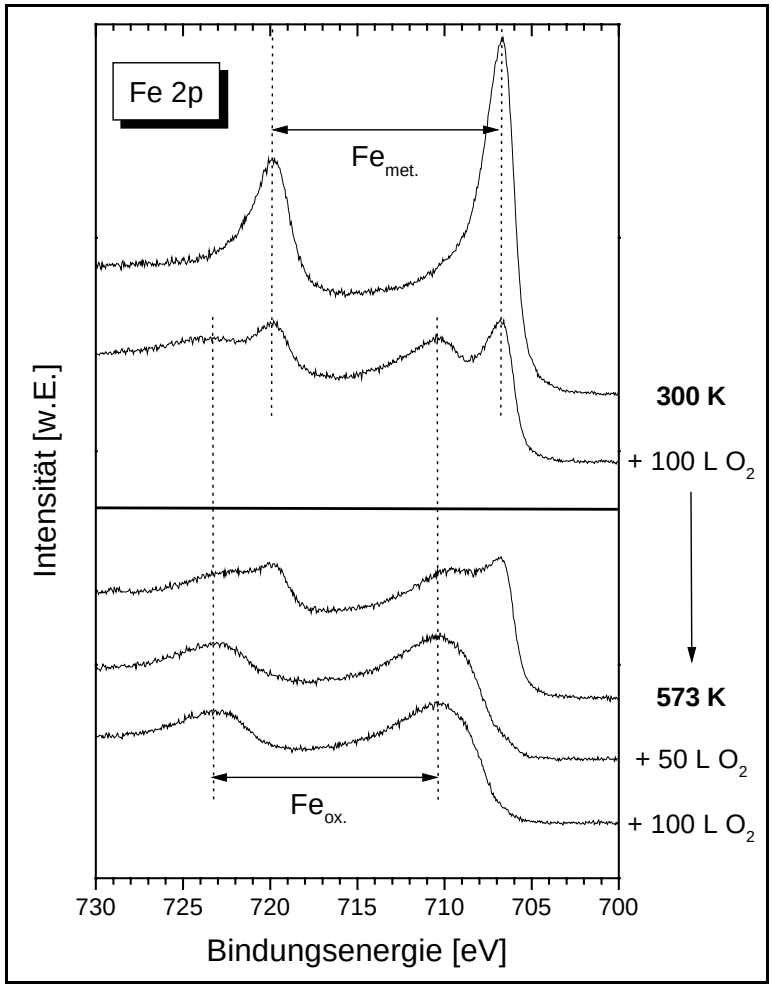


Abb.13.6: *Temperung eines mit 100 L O_2 bei 300 K oxidierten dicken Fe-Films auf 573 K mit nachfolgender weiterer O_2-Zugabe*

13.2 Adsorption auf dünnen Eisenfilmen

Zum Abschluß werden im vorliegenden Abschnitt die Ergebnisse von Messungen zur Sauerstoffadsorption auf einem dünnen polykristallinen Fe-Film vorgestellt. Die Schichtdicke des Fe-Films wurde mit 1.9 ML so gewählt, daß die Wechselwirkung des adsorbierten Sauerstoffs nicht nur mit dem Fe-Film, sondern auch mit dem Ag-Substrat möglich ist. Um einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen aus dem vorangegangenen Abschnitt zu ermöglichen, wurde das nachfolgende Adsorptionsexperiment bei 573 K durchgeführt. Abb. 13.7 zeigt die erhaltenen Fe 2p-Spektren als Funktion der zugegebenen O_2-Dosis.

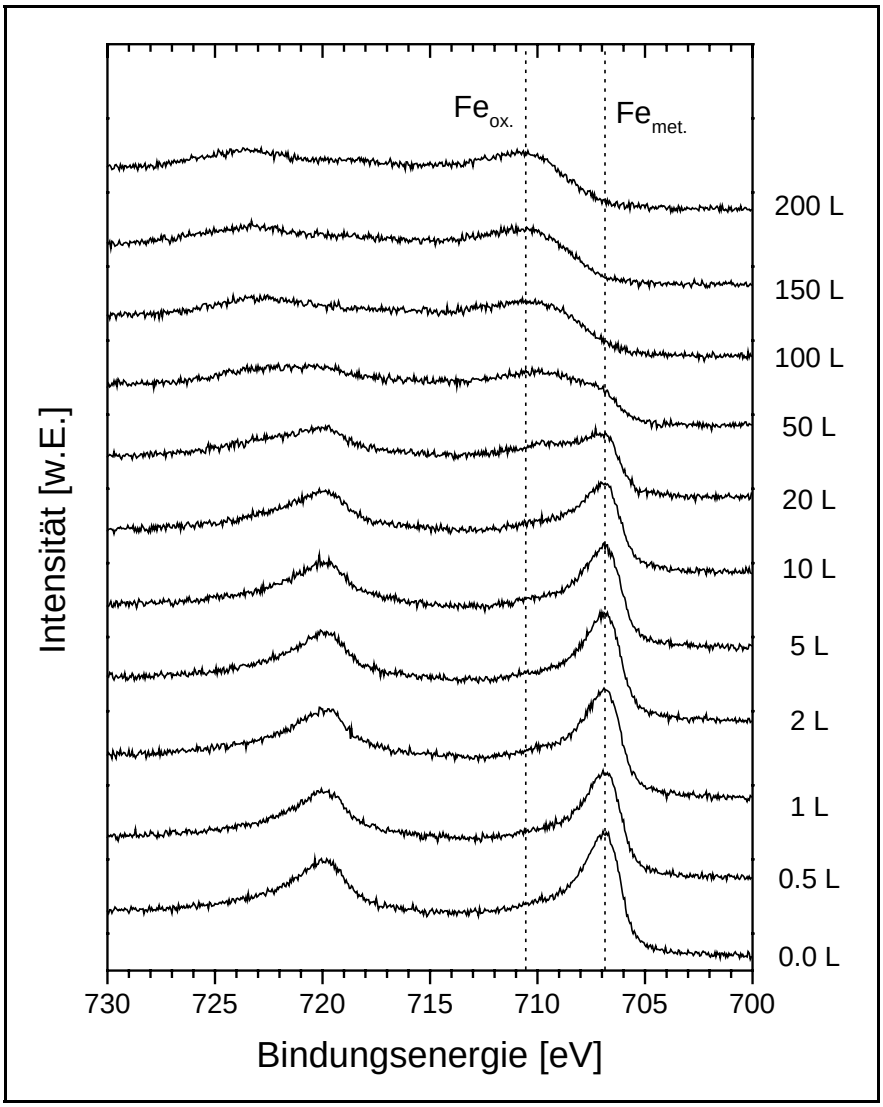


Abb. 13.7: *Fe 2p-Signal bei der sukzessiven O_2-Adsorption auf einem dünnen polykristallinen Fe-Film (d = 1.9 ML), T = 573 K*

In Analogie zu den Ergebnissen an dicken Fe-Filmen wird eine starke Abnahme der Signalintensität des metallischen Eisens bei einer Erhöhung der O_2-Dosis registriert. Aufgrund der sehr viel kleineren Schichtdicke liegt der Eisenfilm jedoch schon bei einer Zugabemenge von 100 L O_2 vollständig in oxidischer Form vor. Das oxidische Fe $2p_{3/2}$-Signal wird zunächst bei ca. 709.5 eV beobachtet und verschiebt sich ab einer Dosis von 50 L O_2 auf einen Wert von 710.5 eV. Die zugehörigen O 1s-Spektren sind in Abb. 13.8 dargestellt.

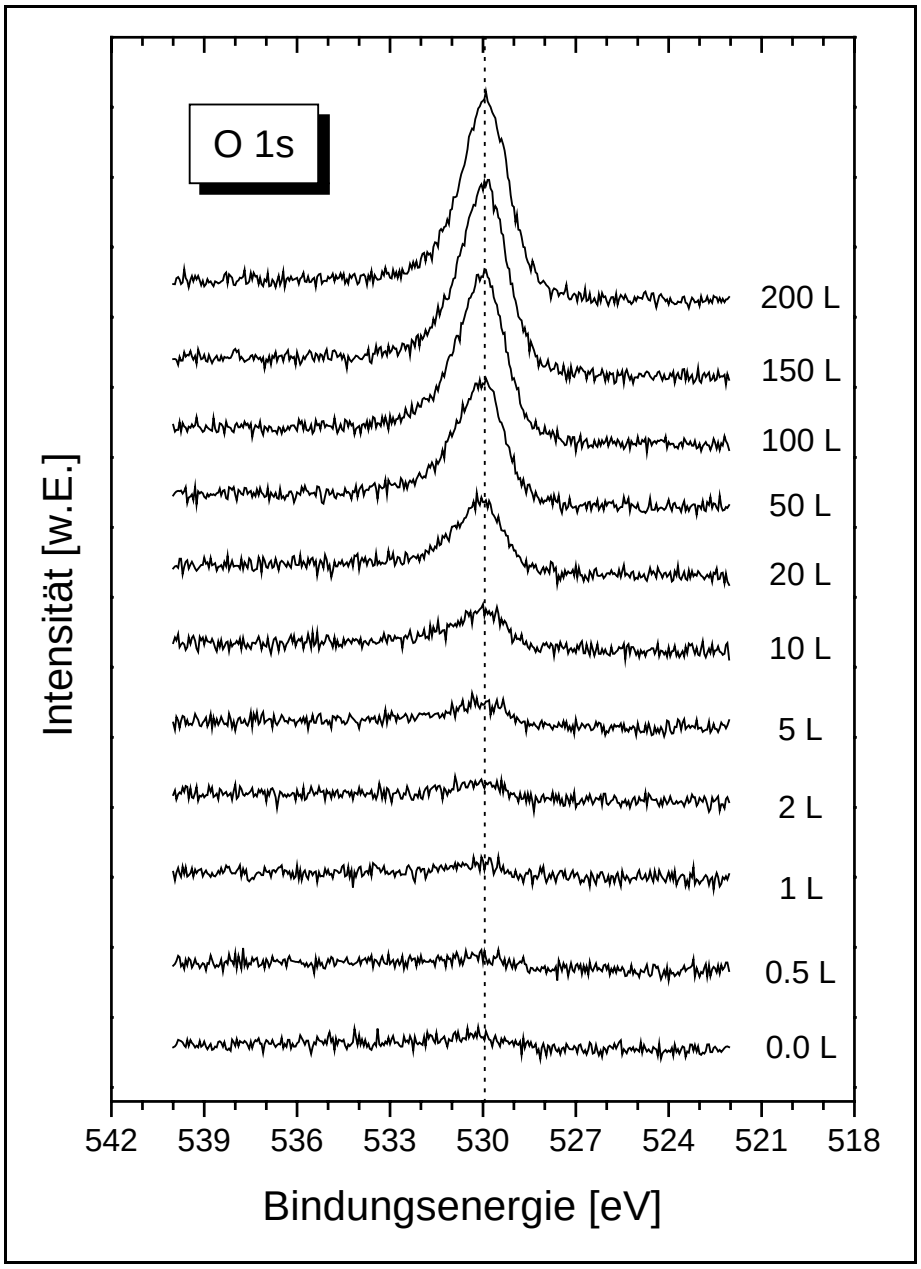


Abb. 13.8: *O 1s-Signal bei der sukzessiven O_2-Adsorption auf einem dünnen polykristallinen Fe-Film (d = 1.9 ML), T = 573 K*

Die energetische Lage des O 1s-Signals (530.0 ± 0.1 eV) und dessen ausgeprägte Asymmetrie zu höheren Bindungsenergien hin sind wiederum typisch für oxidiertes Eisen.

Während des gesamten Adsorptionsexperimentes kann keine nennenswerte Veränderung in den Ag 3d-Spektren beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde auf eine graphische Darstellung der Spektren verzichtet. In diesem Zusammenhang muß allerdings beachtet werden, daß im Falle dünner Fe-Filme ein Großteil der Ag 3d-Signalintensität durch Photoelektronen aus tieferliegenden Ag-Schichten resultiert, welche nicht mit dem Adsorbat in Kontakt kommen. Dennoch kann durch die vorliegenden Ergebnisse eine Bindung des adsorbierten Sauerstoff an die Silberunterlage oder gar eine Oxidation des Silbers ausgeschlossen werden.

13.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Adsorption von Sauerstoff auf Eisen wurde bereits von einer Vielzahl von Autoren untersucht [30, 146 - 156]. Aus diesen Untersuchungen ist bekannt, daß Sauerstoff bei Temperaturen ≥ 80 K ausschließlich in atomarer Form gebunden wird. Die Adsorptionswärme des Sauerstoffs auf polykristallinem Eisen ist mit 460 - 480 kJ/mol außerordentlich groß und nahezu unabhängig von der Belegung [148]. Über die Elementarschritte des Oxidationsvorganges herrscht in der Literatur jedoch noch eine gewisse Uneinigkeit.

Sakisaka et al. untersuchten die Oxidation von Fe(100)-Einkristallen bei 300 K mit EELS, LEED, AES und Messungen des Elektronenaustrittspotentials [151]. Die Autoren unterscheiden drei prinzipielle Bereiche als Funktion der O_2-Belegung. Bei niedrigen Belegungen (O_2-Dosis < 3L, Submonolagenbereich) wurde eine Erhöhung des Elektronenaustrittspotentials um + 0.25 V festgestellt, welche auf eine Chemisorption des Sauerstoffs zurückgeführt wurde. Bei weiterer O_2-Zugabe wird das Austrittspotential bis zu einer O_2-Dosis von ca. 20 L erniedrigt (- 0.25 V), um bei noch höheren Belegungen wieder anzusteigen. Der Abfall wurde mit der Bildung eines Oxidprecursors, der erneute Anstieg mit der Bildung von Bulk-Fe_2O_3 erklärt.

Ein sehr ähnliches Verhalten des Elektronenaustittspotentials wurde auch in einer Arbeit an polykristallinen Eisenfilmen gefunden und in ähnlicher Weise

erklärt [149]. Das dreistufige Oxidationsmodell wird weiterhin durch AES-Ergebnisse von Arbab und Hudson [150] auf polykristallinem Eisen im Temperaturbereich von 360 - 575 K gestützt. Die Autoren untersuchten die Signalintensität des O KLL-Auger-Peaks (E_k = 503 eV) im Vergleich zum Fe LMM-Auger-Peak (E_k = 703 eV) als Funktion der angebotenen O_2-Dosis. Die Wechselwirkung des Sauerstoffs mit dem Eisensubstrat wurde ebenfalls in die drei Abschnitte Chemisorption, Precursorbildung und dreidimensionales Oxidwachstum eingeteilt.

Brase untersuchte das Verhalten des elektrischen Widerstandes von polykristallinen Ni- und Fe-Filmen bei der Adsorption von Sauerstoff bei 77 und 273 K [146]. Bei diesen Untersuchungen wurde gezeigt, daß der Filmwiderstand, bedingt durch die Adsorption des Sauerstoff, stark ansteigt. Während bei Ni-Filmen ein Knick in der Widerstandskurve als Funktion der O_2-Dosis bei einer Belegung von ca. 1 ML O_2 gefunden wird, ergibt sich bei den Fe-Filmen ein kontinuierlicher Widerstandsverlauf. Die Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, daß nur bei Ni-Filmen eine der Oxidation vorlagerte Chemisorption stattfindet, während bei Fe-Filmen die Oxidation sofort nach den ersten Gaszugaben im Submonolagenbereich einsetzt.

Die Sauerstoffadsorption auf Fe-Filmen variabler Schichtdicke, welche auf Si(100)-Einkristalle als Substrat aufgedampft wurden, wurde weiterhin von Rührnschopf in einer vorangegangenen Arbeit untersucht [30]. Bei dicken Eisenfilmen mit bulk-Eigenschaften wurde eine vorgelagerte Chemisorption des Sauerstoffs durch die durchgeführten XP- und UP-Untersuchungen ausgeschlossen. Da diese Messungen an der gleichen UHV-Anlage und unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden, können die Ergebnisse direkt mit der vorliegenden Arbeit verglichen werden. Zunächst soll jedoch ein Überblick über weitere XP- und UP-Untersuchungen aus der Literatur gegeben werden.

Brundle untersuchte ebenfalls die Oxidation von polykristallinen Fe-Filmen bei 300 K mit Hilfe von UPS und XPS [156]. Nach einer Zugabe von 230 L O_2 wurde bei 300 K im XP-Spektrum neben dem Signal des metallischen Eisens (E_b = 707.3 eV) ein weiteres Fe $2p_{3/2}$-Signal bei E_b = 711.1 eV gefunden. Das Signal wurde der Bildung eines Fe^{III}-Oxids zugeordnet. Das zugehörige, asymmetrische O 1s-Signal wird bei

530.2 eV detektiert. Im He I-UP-Spektrum wurde bei geringen O_2-Belegungen zunächst nur ein UP-Signal bei einer Bindungsenergie von 5.3 eV beobachtet. Bei größeren Zugabemengen (> 40 L) traten zusätzliche Signale bei 8.3 und 10.5 eV auf, die auf shake-up Effekte zurückgeführt wurden. Die Ergebnisse von Brundle stimmen sehr gut mit den UP-Messungen der vorliegenden Arbeit bei 300 K (E_b = 5.4 und 10.4 eV) überein.

Mc Intyre et al. untersuchten eine Vielzahl von sauerstoffhaltigen Eisenverbindungen mit Hilfe von XPS [154]. Die Autoren geben Bindungsenergien für das Fe $2p_{3/2}$-Signal von 709.5 eV (FeO), 708.3 eV (Fe_3O_4) bzw. 711.0 eV (Fe_2O_3) an. Vergleichbare Werte für FeO (709.7 eV) bzw. Fe_2O_3 (711.2 eV) werden auch von Wandelt diskutiert [152 - 153]. Für Fe_3O_4 (gemischtvalentes Oxid: $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$) werden hingegen zwei getrennte Signale bei E_b = 709.3 (Fe^{II}) und E_b = 711.0 eV (Fe^{III}) gefunden. Aus den Untersuchungen wird ersichtlich, daß die Bindungsenergie der Fe 2p-Signale mit steigender Oxidationsstufe des Eisens zunimmt (chemische Verschiebung [28]). Beim oxidischen O 1s-Signal läßt sich dieser Trend hingegen nicht beobachten. Unabhängig von der Oxidationsstufe des Eisens oder der Struktur des Oxids wird das O 1s-Signal bei allen Arbeiten bei einer Bindungsenergie von 530 ± 0.3 eV gefunden.

Die geschilderten Untersuchungen bilden die Grundlage für eine weiterführende Interpretation der Ergebnisse zur Sauerstoffadsorption auf Fe-Filmen, die auf polykristallinem Silber aufgedampft wurden. Bei einer Adsorptionstemperatur von 300 K wird das Fe $2p_{3/2}$-XP-Signal des oxidierten Eisens bei kleinen Zugabemengen zunächst bei 709.0 eV beobachtet (Abb. 13.1). Bei weiteren Zugaben (Gesamtdosis: 100 L) verschiebt sich das Signal auf eine Bindungsenergie von 710.1 eV. Die ermittelte Bindungsenergie liegt somit zwischen den Literaturwerten für Fe_3O_4 und Fe_2O_3. Bei einer winkelabhängigen XP-Messung wird ein höherer Sauerstoffanteil an der Filmoberfläche als im tieferen Schichten gefunden. Weiterhin wird in oberfächennahen Schichten eine größere Bindungsenergie des oxidischen Fe $2p_{3/2}$-Signals ermittelt (710.5 eV). Eine vollständige Oxidation des Eisenfilms tritt jedoch nicht ein. In Analogie zu den zitierten Arbeiten wird das O 1s-Signal bei allen Experimenten im Bereich von 530.0 ± 0.1 eV detektiert. Die Ergebnisse führen zu dem

Schluß, daß bei der Oxidation des Eisenfilms bei 300 K zunächst eine Fe_3O_4-Schicht gebildet wird, welche bei größeren Zugabemengen mit einer Deckschicht aus Fe_2O_3 belegt ist. Ein völlig analoges Verhalten wird auch von Rührnschopf am System Si(100)/Fe(Film) diskutiert [30, 147].

Bei dünnen Fe-Filmen (d = 2 ML) wurde in dieser Arbeit jedoch beobachtet, daß nicht das Eisen sondern das Siliziumsubstrat oxidiert wird. Ein ähnlicher Effekt kann hingegen bei metallischem Silber als Unterlage nicht beobachtet werden. Das unterschiedliche Verhalten bei dünnen Fe-Filmen kann durch die thermodynamische Stabilität der jeweiligen Oxide erklärt werden. Während SiO_2 mit $\Delta H_B^{298.15K}$ = -911 kJ/mol eine größere Standardbildungsenthalpie als Fe_2O_3 ($\Delta H_B^{298.15K}$ = -824 kJ/mol) aufweist, handelt es sich bei Ag_2O ($\Delta H_B^{298.15K}$ = -31 kJ mol) um eine viel instabilere Verbindung [119].

Weitere Einblicke in das Reaktionsverhalten dicker Fe-Filme werden durch eine Temperaturerhöhung eines partiell oxidierten Films (100 L O_2) auf 573 K gewonnen. Nach der Erwärmung wird in den XP-Spektren ein zusätzliches Fe $2p_{3/2}$-Signal im Bereich von ca. 709 eV detektiert. Weiterhin wird ein geringfügiger Rückgang (- 4%) der O 1s-Peakfläche registriert. Daraus läßt sich schließen, daß ein Teil des bei 300 K gebildeten Fe_2O_3 durch die Temperaturerhöhung zu Fe_3O_4 reduziert wird. Da die Intensität des metallischen Eisensignals bei der Erwärmung nicht abnimmt, handelt es sich jedoch nicht um eine etwaige Symproportionierung von Fe^0 und Fe^{III} zu Fe^{II}, sondern um eine Phasenumwandlung der Oxide. Der Effekt wurde ebenfalls von Rührnschopf an dicken Fe-Filmen bei einer Temperaturerhöhung auf 455 K beobachtet.

Wird die Sauerstoffadsorption auf dicken Fe-Filmen bei 573 K bis zu einer vollständigen Oxidation des Eisens fortgesetzt, so wird Fe_3O_4 wiederum oxidiert und quantitativ eine homogene Fe_2O_3-Schicht gebildet. Dies läßt sich sowohl aus der Bindungsenergie des resultierenden Fe $2p_{3/2}$-Signals (710.5 eV), als auch aus einer quantitativen Auswertung des Fe/O-Verhältnisses (1.5 ± 0.1) folgern. Die Oxidation eines dünnen Fe-Films auf Ag bei 573 K führt ebenfalls direkt zur Bildung von Fe_2O_3.

Die diskutierten Ergebnisse an polykristallinen Eisenfilmen stimmen gut mit Ergebnissen von Smentkowski und Yates an Fe(110)-Einkristallen überein. Die Autoren untersuchten die Oxidation des Einkristalls im Temperaturbereich von 90 - 920 K mit Hilfe von AES und TDS [155]. Bei einer Adsorptionstemperatur von 90 K wird laut dieser Arbeit zunächst eine atomare Chemisorptionschicht gebildet, bei großen Zugabemengen wird eine Oxidation zu FeO und Fe_3O_4 beobachtet. Im Temperaturbereich von 80 - 250 K entsteht ausschließlich Fe_3O_4. Bei Adsorptionstemperaturen von 300 K - 500 K bildet sich auf dem Fe_3O_4 zusätzlich eine Fe_2O_3-Deckschicht aus. Bei 575 K wandelt sich Fe_2O_3 wieder in Fe_3O_4 um.

Zum Abschluß der Diskussion soll noch einmal die Frage aufgegriffen werden, ob bei der Sauerstoffadsorption auf Eisen zunächst eine Chemisorption des Sauerstoffs stattfindet. Als Argument für eine Chemisorption kann die Tatsache gelten, daß auch in der vorliegenden Arbeit bei 300 K ein Maximum des Elektronenaustrittspotentials im Bereich kleiner Zugabemengen (2 - 5 L O_2) beobachtet werden kann. Die Effekte sind allerdings mit ± 0.2 - 0.3 V sehr klein. Andererseits zeigen die aufgenommenen UP- und XP-Spektren eindeutig, daß die ermittelten Bindungsenergien für den atomar gebundenen Sauerstoff und damit dessen chemische (und elektronische) Umgebung nahezu unabhängig von der O_2-Zugabemenge ist. Letztlich läßt sich die Frage also auch in der vorliegenden Arbeit nicht klar beantworten.

14. Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit stellt den Abschluß einer Reihe von Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung von CO_2 an Cobaltkatalysatoren am hiesigen Institut dar. Als Katalysatoren kamen eine polykristalline Cobaltfolie und eine Reihe von Cobaltträgerkatalysatoren (Co/Al_2O_3, Co/SiO_2 und Co/TiO_2) zum Einsatz.

Ein Hauptziel der Untersuchungen bestand darin, die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der jeweiligen Katalysatoren zu studieren und Rückschlüsse auf das Reaktionsverhalten bei der CO_2-Hydrierung an Co zu gewinnen. Im Rahmen der umfangreichen Arbeiten zur Katalysatorcharakterisierung wurde eine Kombination verschiedenster Meßtechniken (Adsorptionsmethoden, Elektronenmikroskopie, Röntgenbeugung, temperaturprogrammierte Methoden, Röntgenphotoelektronen-spektroskopie) eingesetzt. Durch die Kombination der Ergebnisse, welche mit den einzelnen Methoden gewonnen wurden, konnte gezeigt werden, daß die katalytische Aktivität der einzelnen Katalysatoren stark von den Präparationsbedingungen beim Herstellungsprozeß oder der Katalysatorregeneration abhängt. Insbesondere sollten im Falle von Trägerkatalysatoren Oxidations- bzw. Calcinierungsprozesse bei hohen Temperaturen vermieden werden, da bei reaktiven Trägermaterialien neben den Cobaltoxiden CoO und Co_3O_4 auch ternärne Verbindungen (z.B. $CoAl_2O_4$ und $CoTiO_3$) entstehen können, welche chemisch inert und katalytisch inaktiv sind.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung konnte ebenfalls gezeigt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der CO_2-Hydrierung der Anzahl der aktiven Zentren (reduzierte Cobaltatome) proportional ist und somit kein Unterschied hinsichtlich der spezifischen Aktivität von polykristalliner Cobaltfolie und Cobaltträgerkatalysatoren besteht. Dies gilt insbesondere für die Bildung von Methan, welches neben CO das Hauptprodukt der H_2/CO_2-Reaktion an Co darstellt.

Weiterhin wurde die Reaktionskinetik der Methanbildung im Strömungsrohrreaktor ermittelt und numerisch modelliert. Hierzu wurde ein mechanistisches Modell zugrundegelegt, welches die sukzessive Dissoziation des CO_2 zu CO und carbidischem Kohlenstoff auf der Cobaltoberfläche beinhaltet. Das favorisierte kinetische Modell sieht die Dissoziation des CO zu carbidischem Kohlenstoff als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Methanbildung vor. Es beschreibt die experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit in einem weiten Temperaturbereich (463 - 583 K) mit hervorragender Genauigkeit.

Ein weiterer Schwerpunkt der Experimente lag in der Untersuchung der Auswirkung von Ethenzusätzen auf die CO_2-Hydrierung. Es konnte gezeigt werden, daß die Hydrierung des CO_2 bereits durch den Zusatz geringer Mengen an Ethen nahezu vollständig unterbunden wird und das Reaktionsgeschehen von der Hydrierung des sehr reaktiven Ethens dominiert wird. Die Hydrierung des Ethens, welche an Cobalt als Katalysator zu einem komplexen Produktgemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe führt, kann dabei als Copolymerisationsreaktion aufgefaßt werden, die über zwei verschiedene Monomere (C_1- bzw. C_2-Fragmente) verläuft. Die unterschiedlichen Belegungsgrade der Monomere auf der Cobaltoberfläche führen zu einem oszillatorischen Verhalten in Bezug auf die Produktausbeuten geradzahliger und ungeradzahliger Kohlenwasserstoffe in der Gasphase. Es konnte ein numerisches Modell aufgestellt werden, welches die experimentell gemessene Produktverteilung mit hervorragender Genauigkeit beschreibt.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit einigen grundlegenden Untersuchungen zur industriellen Formaldehydsynthese im Rahmen der partiellen Oxidation von Methanol an Ag-Katalysatoren.

Es wurde gezeigt, daß die Desaktivierung industrieller Ag-Katalysatoren im Rahmen dieser Reaktion im wesentlichen auf zwei Ursachen zurückgeführt werden kann. Einerseits führen die hohe Reaktionstemperatur (ca. 900 K) und die Wechselwirkung mit den Reaktanden H_2 und O_2 im Rahmen des industriellen Prozesses zu strukturellen

Veränderungen der Katalysatoroberfläche (Sinterungsphänomene, Porenbildung). Weiterhin wurde eine Verkokung des Katalysatormaterials festgestellt.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung des Katalysatorgiftes Eisen mit dem Ag-Katalysator wurden Experimente durchgeführt, bei denen ultradünne Fe-Filme unter UHV-Bedingungen auf die Ag-Oberfläche aufgedampft wurden und diese durch photolelektronenspektroskopische Messungen (UPS, XPS) charakterisiert wurden. Durch eine quantitative Analyse der erhaltenen XP-Spektren konnte festgestellt werden, daß metallisches Eisen lagenartig auf dem Ag-Substrat aufwächst. Die Wechselwirkung des Eisens mit der Silberunterlage ist dabei äußert gering. Weiterhin wurde die Adsorption von Sauerstoff auf dem Fe/Ag-Substrat untersucht. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Adsorptionstemperatur, Zugabemenge) konnten verschiedene Eisenoxide (Fe_3O_4, Fe_2O_3) identifiziert und deren Temperaturstabilität beschrieben werden. Eine Oxidation des Silbers findet im Temperaturbereich von 300 – 600 K hingegen nicht statt.

Das Adsorptionsverhalten von Methanol und Sauerstoff auf polykristallinem Silber wurde ebenfalls mit Hilfe von UPS und XPS studiert. Die Auswertung der Experimente ergab, daß Methanol lediglich bei tiefen Temperaturen in molekularer Form auf polykristallinem Silber adsorbiert werden kann und bereits unterhalb von 220 K rückstandsfrei von der Silberoberfläche desorbiert.

Die Adsorption von molekularem Sauerstoff auf polykristallinem Silber führt unter klassischen UHV-Bedingungen im Temperaturbereich von 300 – 600 K aufgrund eines sehr geringen Haftkoeffizienten nur zu einer geringen Belegung der Oberfläche mit atomar chemisorbiertem Sauerstoff. Bei Experimenten, welche unter erhöhtem Sauerstoffpartialdruck in einer Hochdruckzelle einer kombinierten UHV/Normaldruck-Apparatur durchgeführt wurden, konnte durch thermische Desorptionsexperimente gezeigt werden, daß neben atomar adsorbiertem Sauerstoff auch Sauerstoff nachgewiesen kann, der im Volumen des Silbers gelöst ist. Weiterhin tritt eine „Subsurface-Spezies“ auf, die in der Nähe der Ag-Oberfläche lokalisiert ist.

15. Literaturverzeichnis

[1] J. M. Thomas und W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim - New York, **1997**.

[2] K. Weissermel und H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 4. Auflage, VCH, Weinheim - NewYork, **1994**.

[3] C. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1988**.

[4] F. Fischer und H. Tropsch, *Brennst.-Chem.*, **1923**, *4*, 276.

[5] J. H. Edwards, *Catal. Today*, **1995**, *23*, 59.

[6] H. Mex, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**.

[7] G. Fröhlich, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1993**.

[8] M. Voß, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1994**.

[9] U. Kestel, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1993**.

[10] D. Borgmann, G. Fröhlich, U. Kestel, H. Mex, M. Voß und G. Wedler, *Proc. 6th ECASIA 95*, H.J. Mathieu, B. Reihl und D. Briggs (Hrsg.), J. Wiley & Sons, Chichester - New York, **1995**, 69.

[11] G. Meyer, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1990**.

[12] G. Fröhlich, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1996**.

[13] G. Meyer, H. Wetzel, D. Borgmann, G. Wedler, R. Dziembaj und T. Lojewski, *Proc. 7th Int. Symp. Heterogeneous Catalysis*, Bourgas, **1991**, 619.

[14] G. Fröhlich, U. Kestel, J. Lojewska, T. Lojewski, G. Meyer, M. Voß, D. Borgmann, R. Dziembaj und G. Wedler, *Appl. Catal. A*, **1996**, *134*, 1.

[15] B. Klingenberg, G. Fröhlich, F. Grellner, U. Kestel, G. Meyer, M. Voß, D. Borgmann, G. Wedler, J. Lojewska, T. Lojewski und R. Dziembaj, *Proc. 11th Int. Congr. on Catal., Studies in Surface Science and Catalysis*, J. W. Hightower, W. N. Delgass, E. Iglesia und A. T. Bell (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York, **1996**, *101*, 961.

[16] B. Elvers, S. Hawkins und G. Schulz (Hrsg.), *Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, VCH, Weinheim, **1990**, *Vol. A11*, 619.

[17] H. Sperber, *Chem. Ing. Techn.*, **1969**, *41*, 962.

[18] H. Schubert, U. Tegtmeyer und R. Schlögl, *Catal. Lett.*, **1994**, *28*, 383.

[19] X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl und G. Ertl, *Catal. Lett.*, **1993**, *22*, 215.

[20] X. Bao, G. Lehmpfuhl, G. Weinberg, R. Schlögl und G. Ertl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, *88(6)*, 865.

[21] H. Schubert, U. Tegtmeyer, D. Herein, X. Bao, M. Muhler und R. Schlögl, *Catal. Lett.*, **1995**, *33*, 305.

[22] X. Bao, B. Pettinger, G. Ertl und R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 322.

[23] X. Bao, J. V. Barth, G. Lehmpfuhl, R. Schuster, Y. Uchida, R. Schlögl und G. Ertl, *Surface Sci.*, **1993**, *284*, 14.

[24] C. Rehren, M. Muhler, X. Bao, R. Schlögl und G. Ertl, *Z. Phys. Chem.*, **1991**, *174*, 11.

[25] Fa. Bronkhorst HI-TEC, *Benutzerhandbuch Massendurchflußmesser und -regler für Gase*, AK Ruurb, **1994**.

[26] E. Fitzer, W. Fritz und G. Emig, *Technische Chemie*, 4. Auflage, Springer, Berlin - Heidelberg - New York, **1995**.

[27] M. Baerns, H. Hofmann und A. Renken , *Chemische Reaktionstechnik*, 2. Auflage, Thieme, Stuttgart - New York, **1992**.

[28] D. Briggs und M. P. Seah (Hrsg.), *Practical Surface Analysis*, 2. Auflage, Wiley, Chichester - New York, **1990**.

[29] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemisty*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1985**.

[30] K. Rührnschopf, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1996**.

[31] Organikum, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 17. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**.

[32] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, VCH, Weinheim, **1995**.

[33] F. Delannay (Hrsg.), *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Marcel Dekker, New-York - Basel, **1984**.

[34] Fa. Altamira, *Benutzerhandbuch zum AMI-100*.

[35] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Auflage, VCH, Weinheim, **1987**.

[36] Fa. Vacuum Generators (VG), *Benutzerhandbuch zum ESCALAB 200*.

[37] Th. Seyller, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1996**.

[38] J.H. Scofield, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1976**, *8*, 129.

[39] R.F. Reilman, A. Msezane und S.T. Manson, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1976**, *8*, 389.

[40] M.P. Seah und W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1979**, *1*, 2.

[41] S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **1988**, *11*, 577.

[42] S.C. Fung, *J. Catal.*, **1979**, *58*, 454.

[43] F.P.J.M. Kerkhof und J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 1612.

[44] M. A. Stranick, M. Houalla und D. M. Hercules, *J. Catal.*, **1987**, *103*, 151.

[45] H.P.C.E. Kuipers, *Solid State Ionics*, **1985**, *16*, 15.

[46] H.P.C.E. Kuipers, H.C.E. van Leuven und W.M. Visser, *Surf. Interface Anal.*, **1986**, *8*, 235.

[47] S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309.

[48] M. Boudart und G. Djéga-Mariadassou, *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*, Princeton University Press, Princeton, **1984**.

[49] M. Wörn, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1995**.

[50] A.R. West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, Chichester - New York, **1984**.

[51] K.Rührnschopf, D. Borgmann und G. Wedler, *Thin solid films*, **1996,** *280*, 171.

[52] F. Grellner, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1993**.

[53] B. Klingenberg, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1993**.

[54] A. Amariglio, M. Eddouasse und H. Amariglio, *Surface Sci.*, **1985,** *162***,** 375.

[55] A. Amariglio, M. Eddouasse, J.J. Ehrhardt, J. Lambert, M. Alnot und H. Amariglio, *Surface Sci.*, **1985,** *162***,** 368.

[56] A. Jnioui, M. Eddouasse, A. Amariglio, J.J. Ehrhardt, M. Alnot, J. Lambert und H. Amariglio, *J. Catal.*, **1987,** *106***,** 144.

[57] A. Jnioui, M. Alnot, J.J. Ehrhardt, A. Amariglio und H. Amariglio, *J. Chem. Phys. Phys.-chim. Biol.*, **1986,** *83***,** 323.

[58] A. Amariglio, M. Lakhdar und H. Amariglio, *Surface Sci.*, **1983,** *247***,** 81.

[59] A. Amariglio, A. Elbiache und H. Amariglio, *J. Catal.*, **1986,** *98***,** 355.

[60] Prof. Dr. R. Dziembaj, *Persönliche Mitteilung*.

[61] Dr. R. Kowalewski, *Persönliche Mitteilung*.

[62] Die jeweiligen Referenzdaten wurden der ASTM-Kartei und den darin enthaltenen Literaturverweisen entnommen.

[63] A.R. Weast (Hrsg.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed., CRC Press, Boca Raton, **1984**.

[64] Eine kurze und verständliche Einführung in die Grundlagen der verwendeten Fitfunktionen findet sich bei: R. Kleyna, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1998**.

[65] Herstellerangabe der Fa. Degussa AG, Hanau.

[66] K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, (Hrsg: H. Baumgärtl, E.U. Franck und W. Grünbein), Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1991**.

[67] S. Černý, *Surf. Sci. Rep.*, **1996**, *26*, 1.

[68] J. Nakamura, I. Toyoshima und K. Tanaka, *Surface Sci.*, **1988**, *201*, 185.

[69] R.C. Reuel und C.H. Bartholomew, *J. Catal.*, **1984**, *85*, 63.

[70] D. G. Mustard and C.H. Bartholomew, *J. Catal.*, **1981**, *67*, 186.

[71] C.H. Bartholomew and R.B. Panell, *J. Catal.*, **1980**, *65*, 390.

[72] S.J. Tauster, S.C. Fung und R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 170.

[73] S.J. Tauster und S.C. Fung, *J. Catal.*, **1978**, *55*, 29.

[74] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH, Weinheim - New York, **1996**.

[75] R. Lamber, N. Jaeger und G. Schulz-Ekloff, *Chem.-Ing.-Tech.*, **1991**, *63*, 681.

[76] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Mullenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Eden, **1979**.

[77] V.M. Jimenez, A. Fernandez, J.P. Espinos und A.R. Gonzalez-Elipe, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, *71*, 61.

[78] M. Oku, K. Hirokawa und S. Ikeda, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1975**, *7*, 465.

[79] M. Oku und K. Hirokawa, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1976**, *8*, 475.

[80] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B.*, **1972**, *5*, 4709.

[81] H.F.J. van´t Blik, D.C. Koningsberger und R. Prins, *J. Catal.*, **1986**, *97*, 210.

[82] J.H.A. Martens, H.F.J. van´t Blik und R. Prins, *J. Catal.*, **1986**, *97*, 200.

[83] B.J. Tan, K.J. Klabunde, T. Tanaka, H. Kanai und S. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 5951.

[84] B.J. Tan, K.J. Klabunde und P.M.A. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 855.

[85] P. Arnoldy und J.A. Moulijn, *J. Catal.*, **1985**, *93*, 38.

[86] H.-C. Tung und C.-T. Yeh, *J. Catal.*, **1990**, *122*, 211.

[87] R. Brown, M.E. Cooper und D.A. Whan, *Appl. Catal.*, **1982**, *3*, 177.

[88] H.F.J. van´t Blik und R. Prins, *J. Catal.*, **1986**, *97*, 188.

[89] T. Paryjczak, J. Rynkowski und S. Karski, *J. Chromatogr.*, **1980**, *188*, 254.

[90] O.J. Wimmers, P. Arnoldy und J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 1331.

[91] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **1939**, *7*, 1103.

[92] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **1940**, *8*, 212.

[93] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **1941**, *9*, 177.

[94] W.H. Lee und C.H. Bartholomew, *J. Catal.*, **1989**, *120*, 256.

[95] J.G. McCarty und H. Wise, *J. Catal.*, **1979**, *57*, 406.

[96] K.B. Kester und J.L. Falconer, *J. Catal.*, **1984**, *89*, 380.

[97] G.D. Weatherbee und C.H. Bartholomew, *J. Catal.*, **1984**, *87*, 352.

[98] B.A. Sexton und G.A. Somorjai, *J. Catal.*, **1977**, *46*, 167.

[99] F. Solymosi und A. Erdöhely, *J. Mol. Catal.*, **1980**, *8*, 471.

[100] F. Solymosi, A. Erdöhely und T. Bánsági, *J. Catal.*, **1981**, *68*, 371.

[101] E. Iglesia, S.L. Soled und R.A. Fiato, *J. Catal.*, **1992**, *137*, 212.

[102] D.F. Smith, C.O. Hawk und P.L. Golden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, *52*, 3221.

[103] A.A. Adesina, R.R. Hudgins und P.L. Silveston, *Appl. Catal.*, **1990**, *62*, 295.

[104] L.T. Percy und R.I. Walter, *J. Catal.*, **1990**, *121*, 228.

[105] D.S. Jordan und A.T. Bell, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 4797.

[106] S. Novak, R.J. Madon und H. Suhl, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 6083.

[107] G.D. Weatherbee und C.H. Bartholomew, *J. Catal.*, **1982**, *77*, 460.

[108] C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw - Hill, New York, **1980**.

[109] G. Heß, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1995**.

[110] H.-J. Freund und M.W. Roberts, *Surface Sci. Rep.*, **1996**, *25*, 225.

[111] R.L. Klueh und W.W. Mullins, *Trans. AIME*, **1968**, *242*, 237.

[112] Dr. Th. Seyller, *Persönliche Mitteilung*.

[113] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Silber - Teil B3, S. 265, VCH, Weinheim, **1973**.

[114] Die Proben wurden freundlicherweise von der Bayer AG (Ag_2O) bzw. dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität (Ag_2CO_3) zur Verfügung gestellt.

[115] G. Schön, *Acta Chem. Scand.*, **1973**, *27*, 2623.

[116] J.S. Hammond, S.W. Gaarenstroom und N. Winograd, *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 2193.

[117] S.W. Gaarenstroom und N. Winograd, *J. Chem. Phys.*, **1977**, *67*, 3500.

[118] C.T. Campbell und M.T. Paffett, *Surface Sci.*, **1984**, *143*, 517.

[119] G.H. Aylward und T.J.V. Findlay, *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1986**.

[120] C.T. Campbell, *Surface Sci.*, **1985**, *157*, 43.

[121] Q.-S. Xin und X.-Y. Zhu, *Surface Sci.*, **1996**, *347*, 346.

[122] A. Raukema, D.A. Butler, F.M.A. Box und A.W. Kleyn, *Surface Sci.*, **1996**, *347*, 151.

[123] C. Benndorf, M. Franck und F. Thieme, *Surface Sci.*, **1983**, *128*, 417.

[124] S. Kagawa, M. Iwamoto, S. Morita und T. Seyama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1982**, *78*, 143.

[125] X. Bao, J. Deng und S. Dong, *Surface Sci.*, **1985**, *163*, 444.

[126] R.B. Grant und R.M. Lambert, *Surface Sci.*, **1984**, *146*, 256.

[127] W. Segeth, J.H. Wijngaard und G.A. Sawatzky, *Surface Sci.*, **1988**, *194*, 615.

[128] A.I. Boronin, V.I. Bukhtiyarow, A.L. Vishnevskii, G.K. Boreskov und V.I. Savchenko, *Surface Sci.*, **1988**, *201*, 195.

[129] C. Rehren, G. Isaac, R. Schlögl und G. Ertl, *Catal. Lett.*, **1991**, *11*, 253.

[130] T.E. Felter, W.H. Weinberg, G. Ya. Lastushkina, P.A. Zhdan, G. K. Boreskov und J. Hrbek, *Appl. Surf. Sci.*, **1983**, *16*, 351.

[131] D.E.Eastman und J.K. Cashion, *Phys. Rev. Lett.*, **1970**, *24*, 310.

[132] M. Bowker und R.J. Madix, *Surface Sci.*, **1980**, *95*, 190.

[133] B.A. Sexton, A.E. Hughes und N.R. Avery, *Surface Sci.*, **1985**, *155*, 366.

[134] H. Lüth, G.W. Rubloff und W.D. Grobman, *Surface Sci.*, **1977**, *63*, 325.

[135] K. Kimura, *Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Tokio, **1981**.

[136] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G.Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez und J.A. Pople, *Gaussian 94, Revision D.3*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1995**.

[137] J.B. Foresman und Æleen Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Models*, 2. Auflage, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1996**.

[138] Programm PSI/88 (v 1.0): W.L. Jorgensen und D. L. Severance, Department of Chemistry, Yale University, New Haven CT, **1988**.

[139] Programm: fchk2psi: D. Lim, Department of Chemistry, Yale University, New Haven CT.

[140] R. Hughes, *Deactivation of Catalysts*, Academic Press, London, **1984**.

[141] J. Deng, X. Bao und S. Dong, *J. Catal.*, **1991**, *129*, 414.

[142] R. Suda, *persönliche Mitteilung*.

[143] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol und K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*,Perkin-Elmer Corp., Eden **1989.**

[144] A.-F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. - 100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin - New York, **1985**.

[145] T.D. Massalski (Hrsg.), *Binary alloy phase diagrams*, Band 1, American Society for Metals, Ohio - USA, **1986**.

[146] G. Wedler und P. Wißmann, *Z. Naturforsch.*, **1968**, *23a*, 1537 bzw. 1544.

[147] K. Rührnschopf, D. Borgmann und G. Wedler, *Surface Sci.*, **1997**, *374*, 269.

[148] G. Wedler, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt/Main)*, **1961**, *27*, 388.

[149] G. Alshorachi und G. Wedler, *Appl. Surface Sci.*, **1985**, *20*, 279.

[150] M. Arbab und J.D. Hudson, *Surface Sci.*, **1988**, *206*, 317.

[151] Y. Sakisaka, T. Miyano und M. Onchi, *Phys. Rev. B*, **1984**, *30*, 6849.

[152] G. Ertl und K. Wandelt, *Surface Sci.*, **1975**, *50*, 479.

[153] K. Wandelt, *Surface Sci. Rep.*, **1982**, *2*, 1.

[154] N.S. McIntyre und D.G. Zetaruk, *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 1521.

[155] V.S. Smentkowski und J.T. Yates Jr., *Surface Sci.*, **1990**, *232*, 113.

[156] C.R. Brundle, *Surface Sci.*, **1977**, *66*, 581.

Anhang

Anhang A: Konstruktionszeichnungen

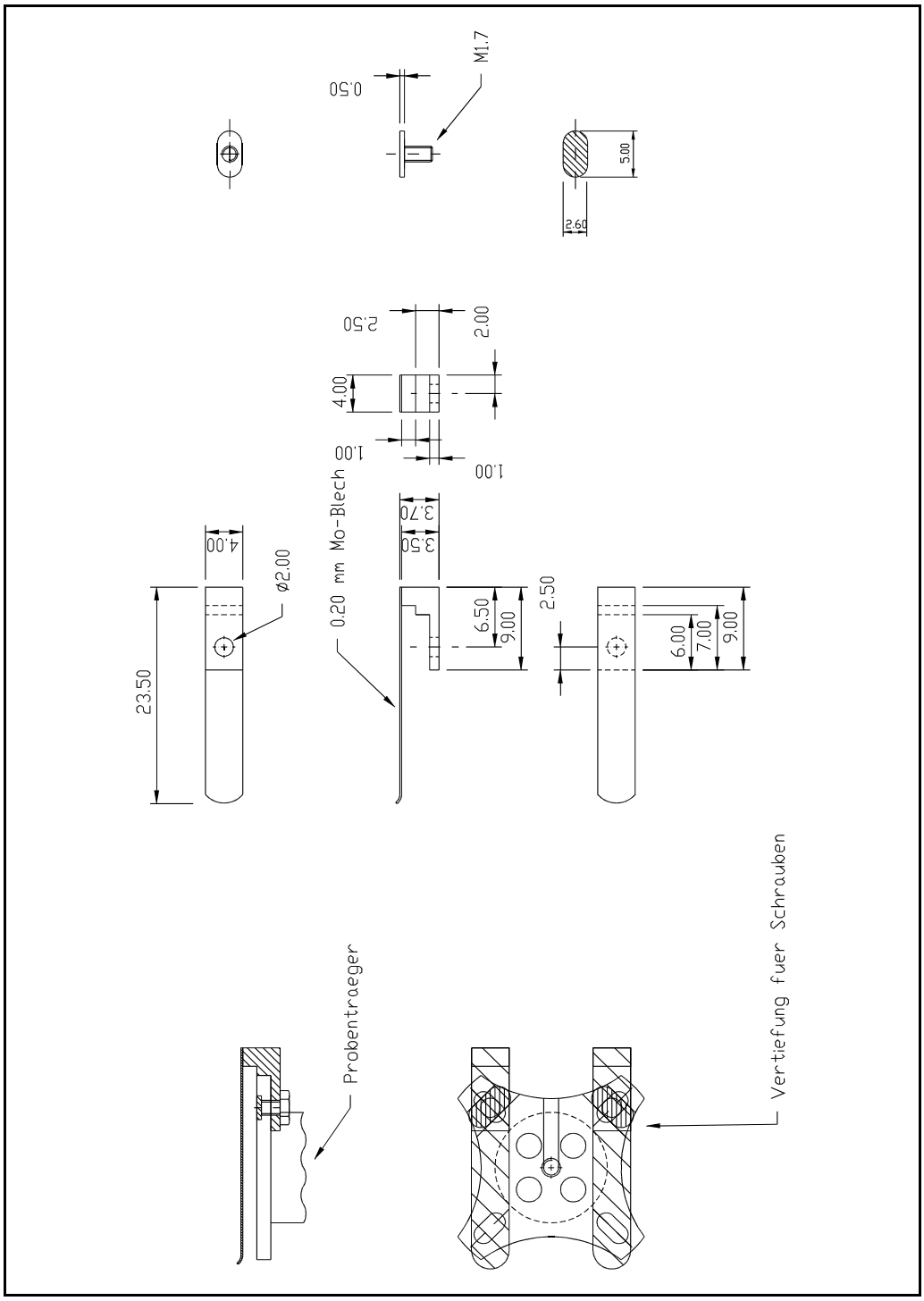


Abb. A1: *Konstruktionszeichnung des Probenträgerkopfes*

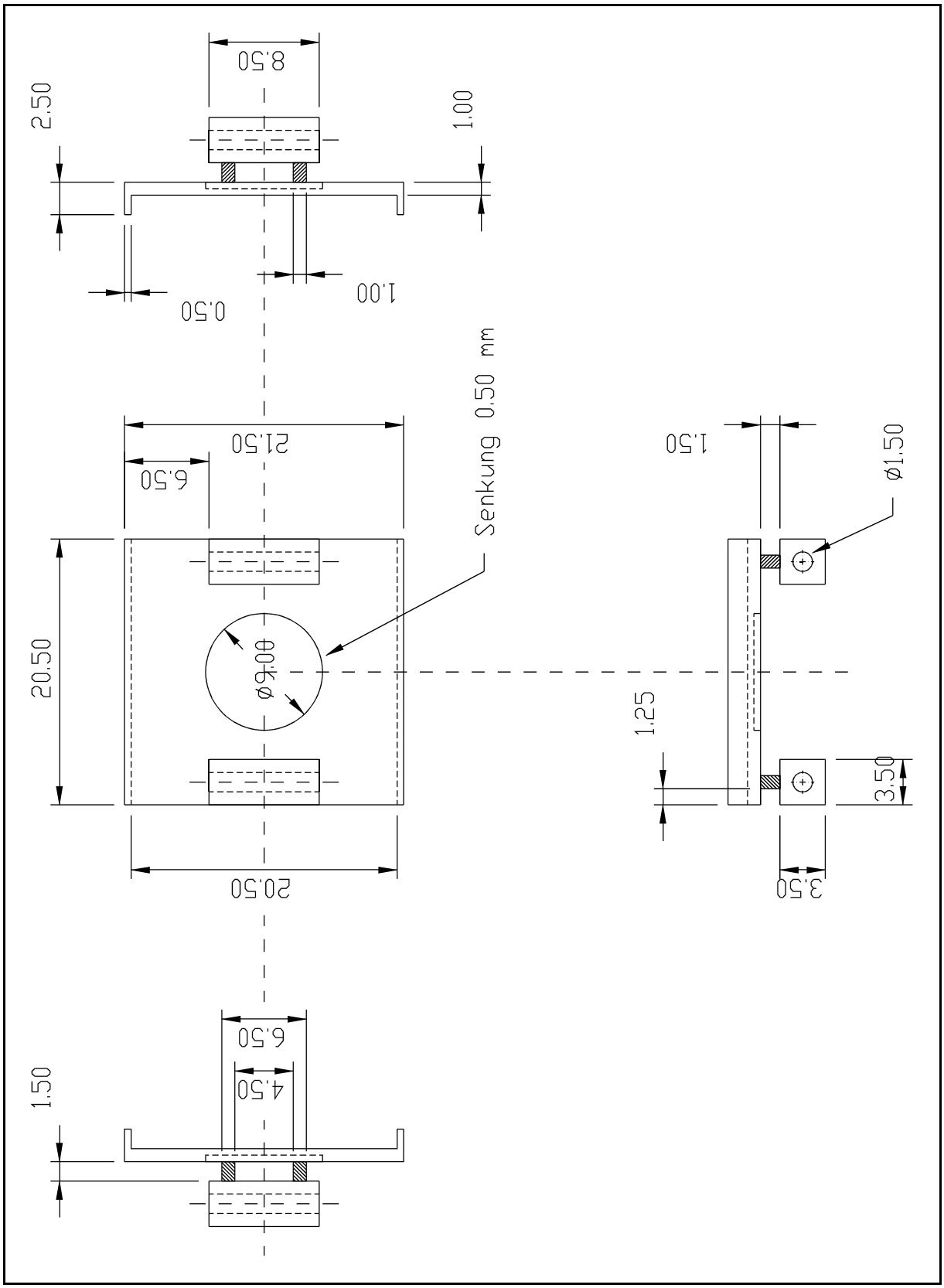


Abb. A2: *Konstruktionszeichnung des Probentellers*

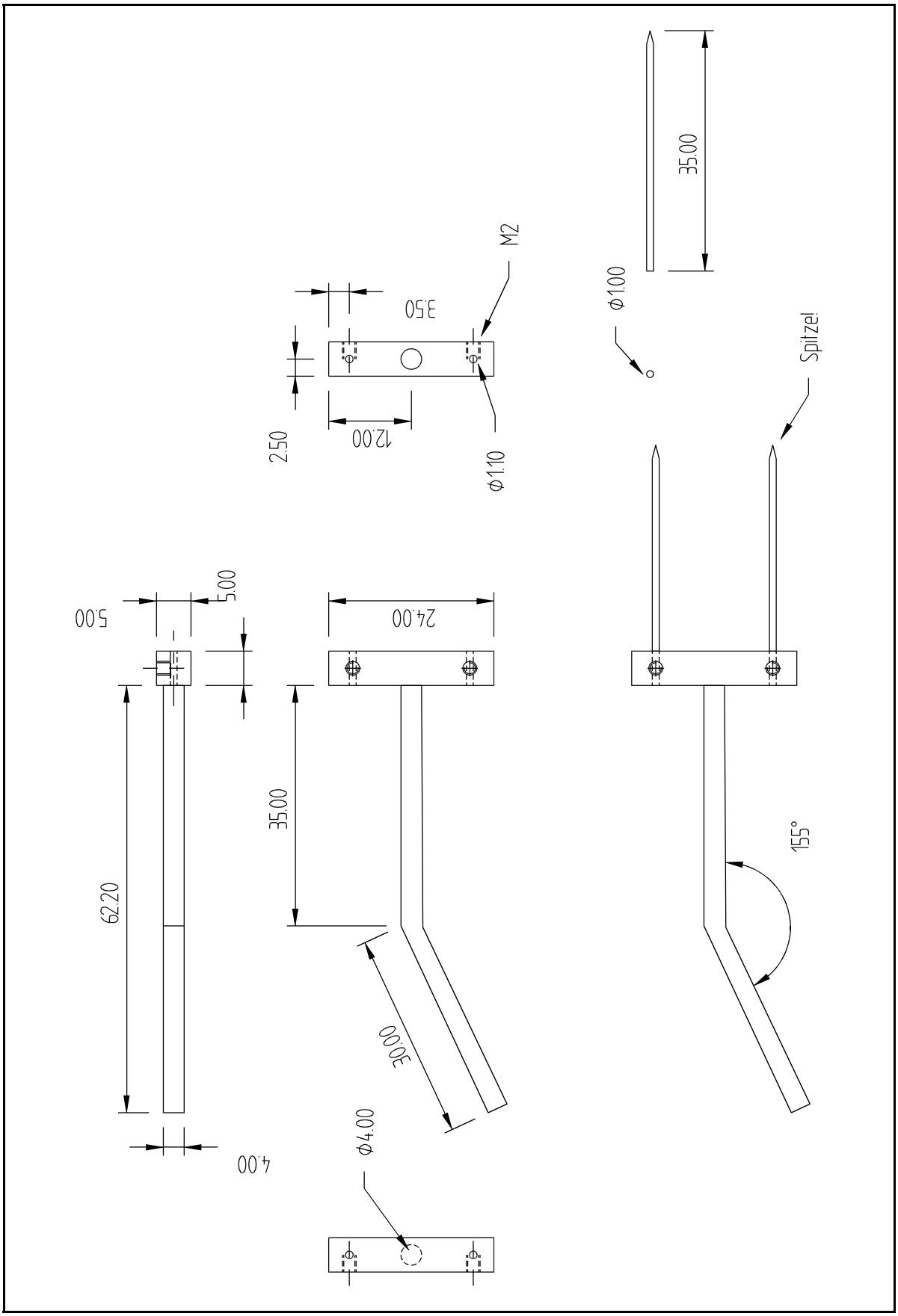


Abb. A3: *Konstruktionszeichnung der Übersetzgabel*

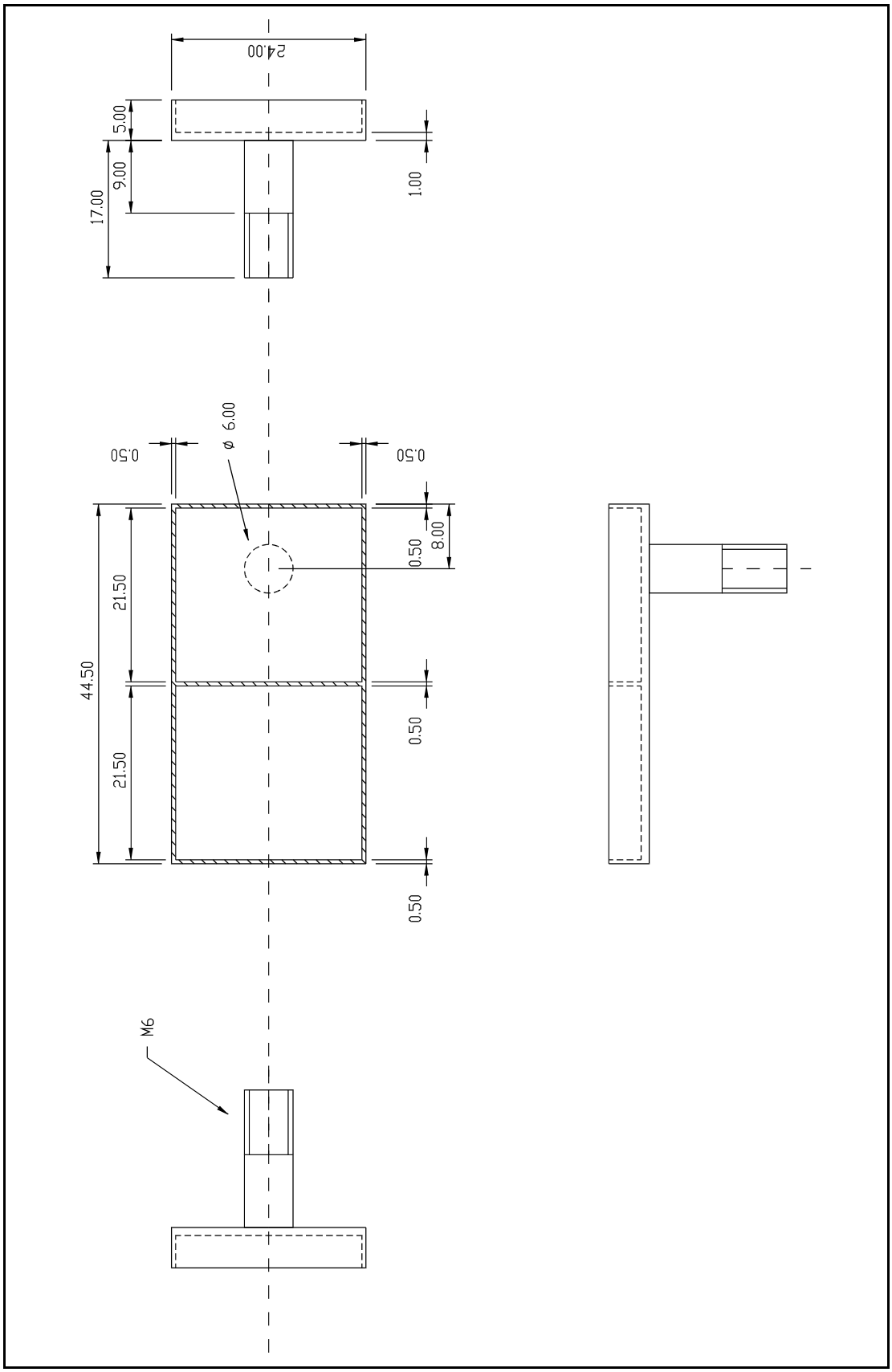


Abb. A4: *Konstruktionszeichnung des Probentransferschlittens*

Anhang B: Mathematischer Anhang

Lösung des Integrals $\int_0^{\pi/2} \sin\varphi \cdot \cos\varphi \cdot e^{\frac{-d_A}{{}^A\lambda_{i,k} \cdot \cos\varphi}} d\varphi$ *:*

Das Integral wird durch Substitution gelöst. Man setzt

$$x = \cos\varphi; \qquad d\varphi = -\frac{1}{\sin\varphi} dx \tag{B.1}$$

und erhält

$$\int_0^{\pi/2} \sin\varphi \cdot \cos\varphi \cdot e^{\frac{-d_A}{{}^A\lambda_{i,k} \cdot \cos\varphi}} d\varphi = \int_0^1 x \cdot e^{\frac{-d_A}{{}^A\lambda_{i,k} \cdot x}} dx \ . \tag{B.2}$$

Setzt man in einem weiteren Schritt

$$y = \frac{1}{x}; \qquad dx = -x^2 dy = -\frac{1}{y^2} dy \tag{B.3}$$

so erhält man aus Gl. B.2

$$\int_0^1 x \cdot e^{\frac{-d_A}{{}^A\lambda_{i,k} \cdot x}} dx = \int_0^\infty \frac{1}{y^3} \cdot e^{\frac{-d_A}{{}^A\lambda_{i,k}} \cdot y} dy = E_3\left(\frac{d_A}{{}^A\lambda_{i,k}}\right) . \tag{B.4}$$

Gl. B.4 stellt ein sogenanntes Exponentialintegral dritter Ordnung $E_3(x)$ dar, es gelten folgende Grenzwerte:

$$E_3\left(\frac{d_A}{{}^A\lambda_{i,k}}\right) \to 0 \quad \textit{für} \quad \frac{d_A}{{}^A\lambda_{i,k}} \to \infty \tag{B.5}$$

$$E_3\left(\frac{d_A}{{}^A\lambda_{i,k}}\right) \to \frac{1}{2} \quad \textit{für} \quad \frac{d_A}{{}^A\lambda_{i,k}} \to 0 \ . \tag{B.6}$$

Anhang C: Mathematischer Anhang

Lösung der Gleichung: $$\frac{d\theta_n}{dt} = \theta_n - \alpha_1\theta_{n-1} - \alpha_2\theta_{n-2} = 0,\ n \geq 3\,. \tag{C.1}$$

Zur Lösung von Gl. C.1 wird der Ansatz:

$$\theta_n = x^{n-1} \tag{C.2}$$

verwendet. Durch Einsetzen von Gl. C.2 in Gl. C.1 erhält man:

$$x^{n-3} \cdot \left(x^2 - \alpha_1 x - \alpha_2\right) = 0\,. \tag{C.3}$$

Gl. C.3 besitzt neben der trivialen Lösung $x = 0$ die Lösungen des Binoms $x^2 - \alpha_1 x - \alpha_2$:

$$x_{1,2} = \frac{1}{2}(\alpha_1 \pm \sqrt{\alpha_1^2 - 4\alpha_2})\,. \tag{C.4}$$

Die allgemeine Lösung von Gl. C.3 kann dann als Linearkombination der Teillösungen $x_{1,2}$ ausgedrückt werden:

$$\theta_n = A x_1^{n-1} + B x_2^{n-1}\,. \tag{C.5}$$

Die Parameter A und B sind dabei nicht frei wählbar, sie ergeben sich aus den Randbedingungen:

$$\theta_1 = A + B \tag{C.6}$$

$$\theta_2 = A x_1 + B x_2\,. \tag{C.7}$$

Durch Kombination von Gl. C.6 mit Gl. C.7 erhält man:

$$A = \frac{\theta_2 - \theta_1 x_2}{x_1 - x_2} \qquad \text{(C.8)} \qquad \text{und} \qquad B = \frac{\theta_1 x_1 - \theta_2}{x_1 - x_2}. \qquad \text{(C.9)}$$

Die Oberflächenbelegung θ_n der Kohlenwasserstofffraktion mit n Kohlenstoffatomen wird durch Gl. C.5, C.8 und C.9 mathematisch vollständig bestimmt. Berücksichtigt man weiterhin, daß die Konzentration nach der Desorption in die Gasphase der zugehörigen Belegung im stationären Zustand proportional ist ($c_n = k_t \, \theta_n$), so läßt sich der molare Anteil m_n der Fraktion am Produktgemisch in Form einer diskreten Verteilungsfunktion bestimmen:

$$m_n = \frac{\theta_n}{\sum_n \theta_n}. \qquad \text{(C.10)}$$

Durch Einsetzen von Gl. C.5 in Gl. C.10 ergibt sich:

$$m_n = \frac{A x_1^{n-1} + B x_2^{n-1}}{\sum_n (A x_1^{n-1} + B x_2^{n-1})}. \qquad \text{(C.11)}$$

Gl. C.11 kann unter Berücksichtigung der bekannten Potenzreihenentwicklung:

$$\sum_n x_{1,2}^{n-1} = \frac{1}{(1 - x_{1,2})} \qquad \text{für alle} \qquad |x_{1,2}| < 1 \qquad \text{(C.12)}$$

vereinfacht werden, so daß abschließend folgender Zusammenhang für m_n erhalten wird:

$$m_n = \frac{A x_1^{n-1} + B x_2^{n-1}}{A/(1 - x_1) + B/(1 - x_2)}. \qquad \text{(C.13)}$$

Anhang D: Mathematischer Anhang

Ableitung der kinetischen Gleichung der Methanbildung im Rahmen der CO_2-Hydrierung

1. Der Zerfall des adsorbierten Kohlenmonoxids (CO-S) stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der CO_2-Hydrierung an Co/Al_2O_3 dar. Die Geschwindigkeit der Methanbildung wird der Geschwindigkeit des CO-Zerfalls nach Gl. R.4 gleichgesetzt:

$$r(CH_4) = k_4\ \theta_{CO}\ \theta_{frei} \tag{D.1}$$

mit θ_{CO} = Belegungsgrad an CO, θ_{frei} = Zahl der freien Adsorptionsplätze

2. Die Adsorptionsgleichgewichte für H_2 und CO_2 (Gl. R.1 und Gl. R.2) sind eingestellt (quasistationärer Zustand):

$$k_1\ p(H_2)\ \theta_{frei}^{\ 2} \cong k_{-1}\ \theta_H^{\ 2} \tag{D.2}$$

$$k_2\ p(CO_2)\ \theta_{frei}^{\ 2} \cong k_{-2}\ \theta_{CO}\ \theta_O\,. \tag{D.3}$$

Aus Gl. D.2 kann die stationäre Belegung θ_H des atomar gebundenen Wasserstoffs, aus Gl. D.3 die des adsorbierten CO berechnet werden:

$$\theta_H = K_1^{1/2}\ p(H_2)^{1/2}\ \theta_{frei} \tag{D.4}$$

$$\theta_{CO} = (K_2^{1/2}\ p(CO_2)\ \theta_{frei}^{\ 2})\ /\ \theta_O\,. \tag{D.5}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_{-1}, k_2 und k_{-2} werden zu den jeweiligen Gleichgewichtskonstanten $K_1 = k_1/k_{-1}$ und $K_2 = k_2/k_{-2}$ zusammengefaßt.

3. Zur Berechnung der stationären Belegung an atomar gebundenem Sauerstoff (θ_O) werden die Geschwindigkeiten der jeweiligen Bildungs- und Zerfallsreaktionen herangezogen:

$$d(\theta_O)/dt = k_2\, p(CO_2)\, \theta_{frei}^2 - k_{-2}\, \theta_{CO}\, \theta_O + k_4\, \theta_{CO}\, \theta_{frei} - k_{10}\, \theta_O\, \theta_H + k_{-10}\, \theta_{OH}\, \theta_{frei} \cong 0 \qquad \text{(D.6)}$$

Gl. D.6 kann unter der Annahme vereinfacht werden, daß die Geschwindigkeit der CO-Bildung aus CO_2 (Reaktion 2) im stationären Zustand ungefähr der Geschwindigkeit der Methanbildung (Reaktion 4) entsprechen muß, wenn die Produktion von gasförmigen CO (Reaktion 3) vernachlässigt wird. In diesem Falle gilt:

$$r_2 \cong r_4 \qquad \text{(D.7)}$$

$$k_2\, p(CO_2)\, \theta_{frei}^2 - k_{-2}\, \theta_{CO}\, \theta_O \cong k_4\, \theta_{CO}\, \theta_{frei}\,. \qquad \text{(D.8)}$$

Durch Einsetzen der rechten Seite von Gl. D.8 in Gl. D.6 erhält man:

$$d(\theta_O)/dt = 2\, k_4\, \theta_{CO}\, \theta_{frei} - k_{10}\, \theta_O\, \theta_H + k_{-10}\, \theta_{OH}\, \theta_{frei} \cong 0\,. \qquad \text{(D.9)}$$

Zur Lösung von Gl. D.9 soll weiterhin angenommen werden, daß die Gleichgewichte der Reaktionen 11 und 12 weit auf die rechte Seite verschoben sind und die jeweiligen Rückreaktionen somit vernachlässigt werden können:

$$r_{11} \quad = \quad k_{11}\, \theta_{OH}\, \theta_H\,. \qquad \text{(D.10)}$$

Im quasistationären Zustand verlaufen die Reaktionen 10 und 11 außerdem näherungsweise mit der gleichen Geschwindigkeit. Es gilt:

$$r_{10} \cong r_{11} \qquad \text{(D.11)}$$

bzw.

$$k_{10}\, \theta_O\, \theta_H - k_{-10}\, \theta_{OH}\, \theta_{frei} \cong k_{11}\, \theta_{OH}\, \theta_H\,. \qquad \text{(D.12)}$$

Durch Substitution der rechten Seite von Gl. D.12 in Gl. D.9 erhält man:

$$2\, k_4\, \theta_{CO}\, \theta_{frei} - k_{11}\, \theta_{OH}\, \theta_H \cong 0\,. \tag{D.13}$$

Aus der Quasistationaritätsbedingung für Reaktion 10

$$k_{10}\, \theta_O\, \theta_H = k_{-10}\, \theta_{OH}\, \theta_{frei} \tag{D.14}$$

läßt sich die zur Lösung von Gl. D.13 benötigte Belegung mit Hydroxylspezies auf der Oberfläche näherungsweise ermitteln:

$$\theta_{OH} = \frac{K_{10}\theta_O\theta_H}{\theta_{frei}}\,. \tag{D.15}$$

Durch Einsetzen von Gl. D.15 in Gl. D.13 ergibt sich:

$$0 \cong 2\,k_4\theta_{CO}\theta_{frei} - \frac{K_{10}k_{11}\theta_O\theta_H^2}{\theta_{frei}} \tag{D.16}$$

und weiter unter Berücksichtigung von Gl. D.4:

$$\theta_O = \frac{2k_4\theta_{CO}}{K_1K_{10}k_{11}\,p(H_2)}\,. \tag{D.17}$$

Setzt man abschließend Gl. D.5 in Gl. D.17 ein, so kann die Belegung an CO als Funktion der freien Adsorptionsplätze berechnet werden:

$$\theta_{CO} = \left(\frac{K_1K_2K_{10}k_{11}}{2k_4}\right)^{1/2} p(CO_2)^{1/2}\,p(H_2)^{1/2}\cdot\theta_{frei}\,. \tag{D.18}$$

Die Kombination von Gl. D.17 mit Gl. D.18 ergibt dann die entsprechende Belegung der Oberfläche mit atomar gebundenem Sauerstoff:

$$\theta_O \quad = \quad \left(\frac{2K_2 k_4}{K_1 K_{10} k_{11}} \right)^{1/2} \frac{p(CO_2)^{1/2}}{p(H_2)^{1/2}} \cdot \theta_{frei} \,. \tag{D.19}$$

Da CO-S und O-S als „most abundant surface intermediates“ angesehen werden, gilt für die Bilanz der Belegungen:

$$1 \quad \cong \quad \theta_{frei} + \theta_O + \theta_{CO} \,. \tag{D.20}$$

Durch die Kombination von Gl. D.18 und D.19 mit D.20 läßt sich Anzahl der freien Adsorptionsplätze ermitteln. Man erhält:

$$\theta_{frei} \quad = \quad \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{2K_2 k_4}{K_1 K_{10} k_{11}} \right)^{1/2} \frac{p(CO_2)^{1/2}}{p(H_2)^{1/2}} + \left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_{11}}{2k_4} \right)^{1/2} p(CO_2)^{1/2} p(H_2)^{1/2} \right)} \,. \tag{D.21}$$

Setzt man schließlich Gl. D.18 und Gl. D.21 in Gl. D.1 ein so ergibt sich für die Geschwindigkeit der Methanbildung ($r(CH_4) = k_4\, \theta_{CO}\, \theta_{frei}$) folgender Ausdruck:

$$r(CH_4) \quad = \quad \frac{\left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_4 k_{11}}{2} \right)^{1/2} p(CO_2)^{1/2}\; p(H_2)^{1/2}}{\left(1 + \left(\frac{2K_2 k_4}{K_1 K_{10} k_{11}} \right)^{1/2} \frac{p(CO_2)^{1/2}}{p(H_2)^{1/2}} + \left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_{11}}{2k_4} \right)^{1/2} p(CO_2)^{1/2} p(H_2)^{1/2} \right)^2} \,. \tag{D.22}$$

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Michael Voß
Geburtsdatum:	03.07.1967
Geburtsort:	Erlangen
Familienstand:	ledig
Eltern:	Karl-Gottfried Voß
	Hannelore Voß, geb. Trampnau

Schulausbildung

1973 - 1977	Grundschule Herzogenaurach
1977 - 1986	Math.-Naturwissenschaftl. Gymnasium Herzogenaurach
Mai 1986	Abitur

Wehrdienst

Okt. 1986 - Dez. 1987	Grundwehrdienst in Amberg und Regensburg

Hochschulausbildung

Nov. 1987	Beginn des Studiums der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Juli 1990	Diplom Chemiker Vorprüfung
Jan. 1994	Diplom Chemiker Hauptprüfung
Feb. 1994 – Sep. 1994	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II unter Anleitung von Prof. Dr. G. Wedler, Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft
Okt. 1994	Beginn der Dissertation am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II unter Anleitung von Prof. Dr. G. Wedler, Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter

Erlangen, den 11.11.1998