

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

# Untersuchungen zur katalytischen Ethylenepoxidierung über Silber

—

## Überbrückung des pressure gap-Problems

Sebastian Michael Karoly Böcklein

aus

Neumarkt i.d.Opf.

2013

### **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Joost Wintterlin betreut.

### **Eidesstattliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, den 05.03.2013

Dissertation eingereicht am: 05.03.2013

Erstgutachter: Prof. Dr. Joost Wintterlin

Zweitgutachter: Prof. Dr. Sebastian Günther

mündliche Prüfung am: 18.04.2013



*meiner Familie*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>15</b>
2.1	Durchflussreaktor . . . . .	15
2.2	UHV-Apparatur . . . . .	18
2.2.1	Präparationskammer . . . . .	21
2.2.2	STM-Kammer . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Analytische Methoden</b>	<b>31</b>
3.1	XPS . . . . .	31
3.2	STM . . . . .	38
3.3	QMS . . . . .	43
3.3.1	Kanalmessungen . . . . .	46
3.3.2	TDS . . . . .	46
3.4	LEED . . . . .	48
3.5	SEM . . . . .	51
3.5.1	EDX . . . . .	53
3.6	XRD . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>59</b>
4.1	Experimente im Flussreaktor . . . . .	61
4.1.1	Grundsätzliche Durchführung der Reaktorexperimente . . . . .	62
4.1.2	Detektion von EtO über QMS . . . . .	64
4.1.3	Produktquantifizierung . . . . .	67
4.1.4	Ergebnisse der Flusseexperimente . . . . .	77
4.1.4.1	Blindumsatz des Reaktors . . . . .	78
4.1.4.2	Einfluss des Aktivierungsschritts . . . . .	80

---

4.1.4.3	Erkenntnisse aus den Flussexperimenten . . . . .	89
4.1.4.4	Untersuchungen zur Deaktivierung des Katalysators . . .	118
4.2	UHV-Experimente – Surface Science-Ansatz . . . . .	127
4.2.1	Probenreinigung . . . . .	128
4.2.2	UHV-Präparation von Sauerstoffspezies . . . . .	129
4.2.2.1	Die O 528 eV-Spezies . . . . .	130
4.2.2.2	Die O 530 eV-Spezies . . . . .	131
4.2.3	Surface Science-Charakterisierung der O 530 eV-Spezies . . . . .	132
4.2.3.1	Bildung der O 530 eV-Spezies . . . . .	134
4.2.3.2	XP-spektroskopische Charakterisierung . . . . .	136
4.2.3.3	Thermisches Verhalten der O 530 eV-Spezies . . . . .	147
4.2.3.4	LEED Untersuchungen der O 530 eV-Spezies . . . . .	163
4.2.3.5	STM-Untersuchungen der O 530 eV-Spezies . . . . .	166
4.3	Reaktionsexperimente auf Ag(111) – Überwindung des pressure gap . . . .	181
4.3.1	Titrationsexperimente an der O 530 eV-Spezies . . . . .	181
4.3.2	TPR-Experimente auf Ag(111) . . . . .	188
4.3.3	In situ-STM-Untersuchungen der Reaktion . . . . .	200
<b>5</b>	<b>Vorgeschlagener Mechanismus</b>	<b>213</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>223</b>

# Einleitung



# 1 Einleitung

Die Katalyse ist für die chemische Industrie von enormer Bedeutung. Dies zeigt sich wohl am eindrucksvollsten in der Tatsache, dass bei mehr als 90 % der industriellen Herstellungsprozesse Katalysatoren beteiligt sind.<sup>[3]</sup> Die Rolle des Katalysators bei einer chemischen Reaktion liegt hierbei in der Absenkung der Aktivierungsbarriere  $E_A$ , wie Abbildung 1.1 schematisch zeigt. In (a) ist am Beispiel der fiktiven Reaktion der Edukte A und B zum

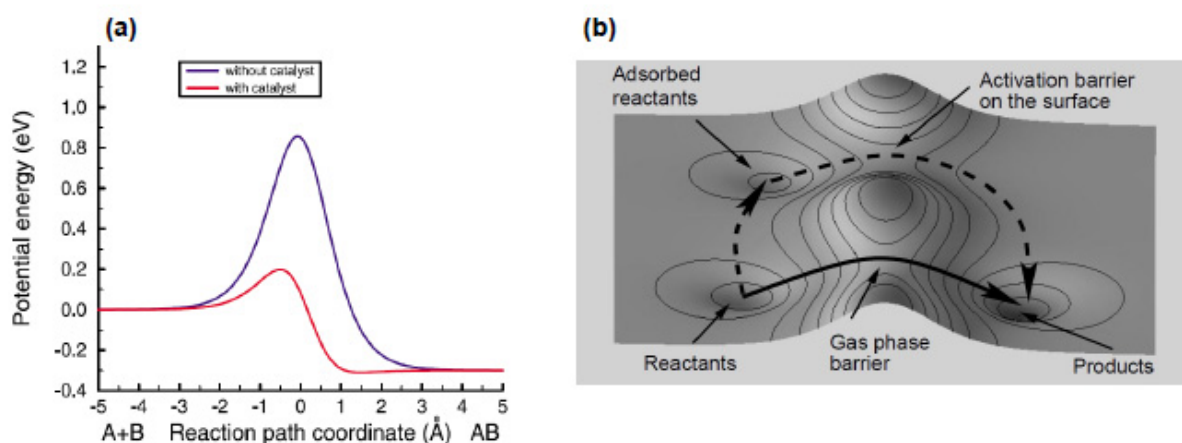


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines Katalysators in einer Standardrepräsentation (a) bzw. multidimensional (b) (aus GROSS<sup>[4,5]</sup>).

Produkt AB die standardmäßig verwendete Darstellung mit Auftragung der Energie gegen die Reaktionskoordinate gezeigt. Die violette Kurve zeigt den Verlauf ohne, die rote den unter Verwendung eines Katalysators. Die energetische Lage von A, B und AB bleiben durch die Anwesenheit des Katalysators unverändert. Dies hat zur Folge, dass die thermodynamische Lage des Gleichgewichts durch diesen nicht verändert wird. Die Absenkung der Aktivierungsbarriere  $E_A$ , die durch den Katalysator hervorgerufen wird, hat jedoch Einfluss auf die Kinetik der Reaktion, wodurch es zur Beschleunigung der Reaktion kommt. Der industrielle Nutzen der Katalyse besteht also darin, chemische Prozesse zu

beschleunigen. Zusätzlich kommt es durch Begünstigung der gewünschten Reaktion gegenüber unerwünschten Nebenreaktionen bei unvollständigem Umsatz, also ohne Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts, zur Erhöhung der Selektivität. Während aus Abbildung 1.1 (a) klar wird, welchen Einfluss der Katalysator auf den Ausgang der chemischen Reaktion hat, kann seine eigentliche Wirkungsweise hiermit nicht erklärt werden. Hierfür eignet sich eine multidimensionale Darstellung besser, wie in Abbildung 1.1 (b) gezeigt. Der Katalysator erzeugt demnach eine energetisch günstigere Trajektorie auf der Energiehyperfläche von den Edukten A und B zum Produkt AB. Daher kann (a) als eine Projektion von (b) angesehen werden. Die zentrale Fragestellung der Katalyseforschung besteht nun darin, den Katalysemechanismus aufzuklären, was in dem Modell von Abbildung 1.1 (b) bedeutet, die katalytisch begangene Trajektorie zu ermitteln.

Besonders komplex ist dies in der heterogenen Katalyse, bei welcher der Katalysator und die Reaktanden bzw. Produkte in unterschiedlichen Phasen vorliegen. Diesem Teilgebiet kommt aufgrund der großen industriellen Relevanz eine gewichtige Bedeutung zu.<sup>[3]</sup> Allerdings treten bei der Untersuchung der heterogenen Katalyse zwei Arten grundsätzlicher Probleme auf. Zum einen weisen die Katalysatoren, anders als bei der homogenen Katalyse an Metallkomplexen oder der Organokatalyse, keine definierte Struktur auf. Diese inhärente Heterogenität erschwert die Untersuchungen solcher Systeme beträchtlich. Daher werden Studien in der Regel nicht an geträgerten, kommerziellen Katalysatoren vorgenommen, sondern an vereinfachten Modellkatalysatoren wie polykristallinen Folien oder Einkristallen. Zum anderen erfordert die Grenzflächenaktivität, also die Tatsache, dass die Oberfläche und nicht das gesamte Volumen katalytisch aktiv ist, den Einsatz oberflächensensitiver Analytik. Wie in Kapitel 3 *Analytische Methoden* noch genauer ausgeführt werden soll, sind hierbei fast immer UHV-Bedingungen\* erforderlich. Um einen heterogenen Katalyseprozess untersuchen zu können, sind also zwei sehr tiefgreifende Änderungen des Systems notwendig. Einerseits weicht die Struktur des Modellkatalysators sehr stark von der des industriell verwendeten ab. Durch die Vereinfachung ist unklar, ob der untersuchte Mechanismus auf dem Modellsystem überhaupt im weitaus komplexeren System des Realkatalysators begangen wird. Dies wird als materials gap bezeichnet. Andererseits werden diese Modellkatalysatoren normalerweise unter UHV-Bedingungen untersucht, während die Realkatalysatoren in der Regel bei einem Druck von  $10^0 - 10^2$  bar betrieben werden. Es liegen demnach 10 bis 17 Größenordnungen zwischen den zur Charakterisierung benötig-

---

\* UHV: Ultrahochvakuum;  $1 \cdot 10^{-12} \leq p \leq 1 \cdot 10^{-7}$  mbar



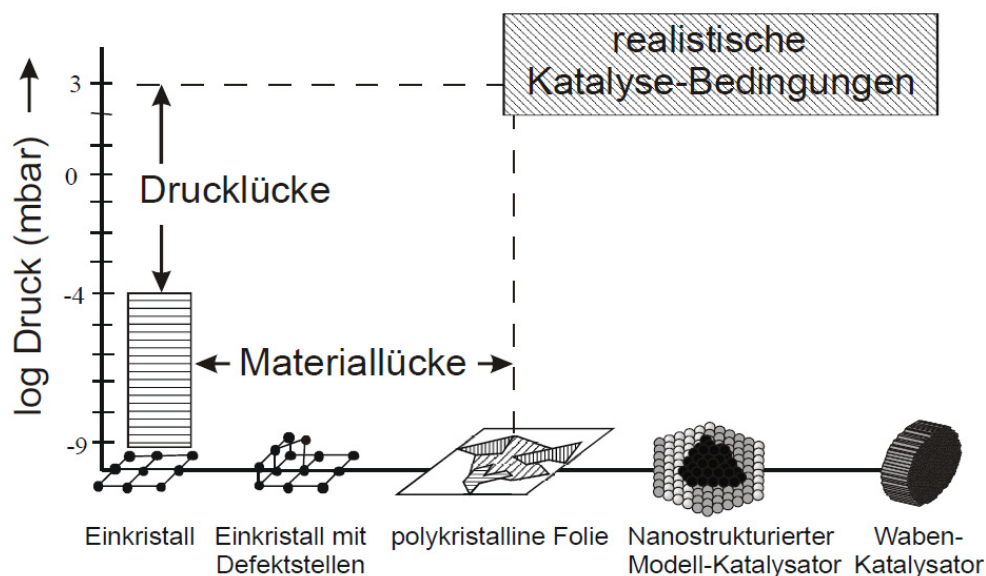


Abbildung 1.2: Schema zur Illustration des pressure und materials gap in der heterogenen Katalyse (aus VOLPP und WOLFRUM<sup>[6]</sup>).

ten und den katalytisch aktiven Bedingungen. Dieser immense Druckunterschied kann zur Folge haben, dass sich unter Charakterisierungsbedingungen die katalytisch aktive Phase überhaupt nicht bildet und so der eigentliche Katalysemechanismus überhaupt nicht aufklärbar ist. Dies wird als pressure gap bezeichnet. Abbildung 1.2 zeigt diese beiden Probleme der heterogenen Katalysforschung nochmals. Um wirklich relevante Aussagen bzgl. eines Katalyseprozesses ziehen zu können, muss daher versucht werden das materials gap und im besonderen Maße das pressure gap für das untersuchte System zu überbrücken.

Die vorliegende Arbeit zeigt auf, wie dieses im Falle der Partialoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid (EtO) über Silberkatalysatoren gelöst wurde, um Einsicht in den Katalysemechanismus gewinnen zu können. Wirtschaftlich ist diese Reaktion mit einer Weltjahresproduktion von  $1,5 \cdot 10^7$  t (Stand 2000) von großer Bedeutung.<sup>[7]</sup> EtO stellt einen wichtigen Grundstoff in der chemischen Industrie dar, aus dem über Ethylenglykol beispielsweise PET<sup>†</sup> oder PEG<sup>‡</sup> gewonnen wird. Dies macht bereits ca. 60% der gesamten EtO-Produktion aus.<sup>[7]</sup> Darüber hinaus wird Ethylenoxid auch als Sterilisationsmittel für hitzeempfindliche Materialien oder zur chemischen Synthese verwendet. Erstmals synthetisiert wurde Ethylenoxid bereits im Jahre 1859 von WURTZ durch Reaktion von Ethylen-

<sup>†</sup> Polyethylenterephthalat

<sup>‡</sup> Polyethylenglykol

chlorhydrin mit Calciumhydroxid.<sup>[8]</sup> Dieser als Chlorhydrinverfahren bezeichnete Prozess wurde ab 1925 auch industriell zur Gewinnung von Ethylenoxid verwendet.<sup>[9]</sup> Aufgrund des hohen Chlorverbrauchs ist das Chlorhydrinverfahren jedoch in den 1960er Jahren durch die katalytische Partialoxidation von Ethylen verdrängt worden.<sup>[9]</sup> Bei dieser erstmals von LEFORT im Jahre 1931 beschriebenen Reaktion wird Silber als heterogener Katalysator verwendet, über den ein Gemisch aus Ethylen und Sauerstoff geleitet wird.<sup>[10]</sup> Großtechnisch sind hierbei zwei Verfahren gebräuchlich, deren Unterschied im verwendeten Oxidationsgas liegt, nämlich Luft mit 21 Vol.% O<sub>2</sub> oder reiner Sauerstoff. Letzteres Verfahren ist u.a. wegen der Empfindlichkeit moderner Katalysatoren gegenüber Katalysatorgiften heutzutage gebräuchlicher.<sup>[7]</sup> Prozesstechnisch wird in beiden Fällen ein Reaktionsgasgemisch aus Ethylen und Oxidationsmittel zusammen mit einem Inhibitor (z. B. Vinylchlorid oder 1,2-Dichlorethan) unter hohem Druck (10-30 bar) durch einen Festbettreaktor, bestehend aus einer Vielzahl paralleler Rohre, geleitet. In diesen befindet sich der geträgerte Katalysator (7-20 % Ag mit Promotorzusätzen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mit Ag-Partikeln in der Größenordnung von 0,1-1 μm.<sup>[7]</sup> Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei 220-270 °C. Aufgrund der bei der exothermen Reaktion von Ethylen zu Ethylenoxid<sup>§</sup> freiwerdenden Wärme muss der Reaktor im Betrieb extern gekühlt werden. Da sich unter den industriellen Bedingungen zudem eine lineare Abnahme der Selektivität *S* der EtO-Produktion bei steigendem Umsatz findet,<sup>[11]</sup> wird technisch mit sehr geringen Umsätzen von ca. 1-2 % gearbeitet und der Reaktor daher im Kreislauf betrieben. Nach destillativer Reinigung werden mit diesem Verfahren Selektivitäten von 80-90 % erreicht.<sup>[12]</sup> Neben der Partialoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid ist auch die Totaloxidation zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O möglich. Energetisch ist die Totaloxidation mit  $\Delta_r H = -1323 \text{ kJ/mol}$  bei  $\vartheta = 250 \text{ °C}$  und  $p = 15 \text{ bar}$ <sup>[7]</sup> gegenüber der

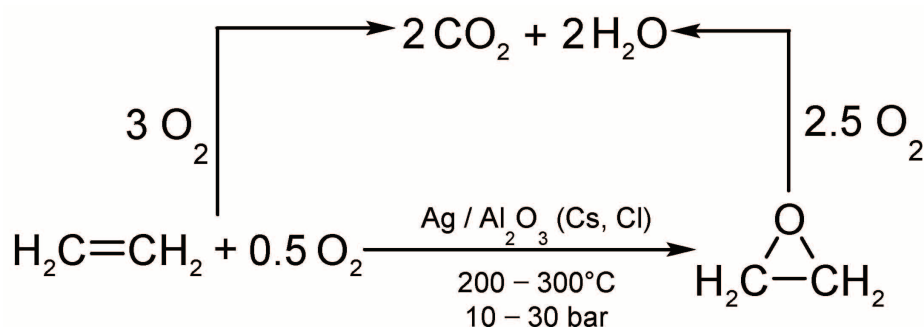


Abbildung 1.3: Reaktionsschema der Partial- bzw. Totaloxidation von Ethylen.

<sup>§</sup>  $\Delta_r H = -106,7 \text{ kJ/mol}$  bei  $\vartheta = 250 \text{ °C}$  und  $p = 15 \text{ bar}$ <sup>[7]</sup>

---

Partialoxidation sogar stark bevorzugt. Hierdurch ist die Weiterreaktion von EtO zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O begünstigt. Dies liegt besonders an der bei der Weiteroxidation freiwerdenden Ringspannung. Im Reaktionsschema von Abbildung 1.3 sind die beschriebenen Reaktionen nochmals zusammengefasst.<sup>[7]</sup>

Die Rolle des Katalysators besteht daher darin, die Partialoxidation kinetisch zu beschleunigen und gleichzeitig die Totaloxidation von Ethylen bzw. Ethylenoxid zu verlangsamen. Unter den Übergangsmetallen zeigt ausschließlich Silber Aktivität bzgl. der Partialoxidation von Ethylen, während es auf anderen Katalysatoren zur Totaloxidation kommt. Dieses einzigartige Reaktivitätsverhalten hat zum einen dazu geführt, dass der Ag-Katalysator bis zum heutigen Tage nicht durch andere Katalysatoren verdrängt werden konnte. Zum anderen resultierte hieraus seit mehr als 40 Jahren eine intensive wissenschaftliche Erforschung dieses Systems. Als entscheidend wird allgemein die Rolle des Sauerstoffs auf der Ag-Oberfläche angesehen. Dieses Ag/O-System ist mit einer großen Anzahl an Sauerstoffspezies außerordentlich reichhaltig, was die Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus sehr komplex gestaltet und die Ergebnisse oft widersprüchlich erscheinen lässt. Ein genereller wenn auch nicht mehr sehr aktueller Überblick über die Erforschung der Ethylenepoxidation über Silberkatalysatoren findet sich beispielsweise bei VAN SANTEN und KÜPPERS.<sup>[13]</sup> Nachfolgend soll versucht werden, die wichtigsten Entwicklungen auf diesem Gebiet bis zum heutigen Tage in aller Kürze darzustellen. Die Studien zur Ethylenepoxidation über Silber gehen zurück bis in die 1970er Jahre. Das erste mechanistische Modell wurde von KILTY und SACHTLER auf Basis von IR-Untersuchungen formuliert.<sup>[14]</sup> In diesem wurde molekular adsorbiertem Sauerstoff die Rolle der katalytisch aktiven Spezies zugewiesen, während atomar adsorbierter Sauerstoff zur Totaloxidation von Ethylen führen sollte. Ein O<sub>2,ad</sub> erzeugt hierbei bei der Bildung eines EtO-Moleküls auch ein O<sub>ad</sub>. Die zur Totaloxidation eines Ethylenmoleküls benötigten sechs O<sub>ad</sub> haben eine maximale Selektivität von  $\frac{6}{7} \cdot 100\% = 85,7\%$  zur Folge. Dies stimmte gut mit den experimentell gefundenen Selektivitäten überein, was zur Folge hatte, dass dieses Modell über einen längeren Zeitraum als korrekt erachtet wurde. In den 1980er Jahren gab es daher zahlreiche dahingehende Untersuchungen. BACKX et al. zeigten, dass molekular adsorbierter Sauerstoff auf Ag(110) bereits bei 170 K desorbiert.<sup>[15]</sup> Das Modell wurde daraufhin dahingehend von CAMPBELL und PAFFETT modifiziert, dass nicht physisorbierter, sondern chemisorbierter molekularer Sauerstoff unter Ausbildung von Peroxiden bzw. Superoxiden für die Ethylenepoxidierung verantwortlich sein sollte.<sup>[16–18]</sup> Ein hiervon abweichender An-

satz findet sich bei CANT und HALL bzw. bei KAGAWA et al.<sup>[19,20]</sup> Nach deren Modell kann eine Sauerstoffspezies beide Reaktionspfade einschlagen, also sowohl zur Partial-, wie auch zur Totaloxidation führen, wobei hierfür erstere molekular<sup>[19]</sup> bzw. letztere atomar adsorbierten Sauerstoff<sup>[20]</sup> postulierten. Dieser atomar adsorbierte Sauerstoff wurde bzw. wird bis heute im Großteil der entsprechenden Publikationen als die katalytisch aktive Spezies angesehen. Jedoch zeigten genauere Untersuchungen, dass es eine Vielzahl atomarer Sauerstoffspezies im System Ag/O gibt. Eine erste Differenzierung hinsichtlich der Reaktivität findet sich bei GRANT und LAMBERT, die das Konzept des elektrophilen bzw. nukleophilen Sauerstoffs geprägt haben.<sup>[21,22]</sup> Nach diesem gibt es zwei unterschiedliche Arten von atomar adsorbiertem Sauerstoff, nämlich  $O_{el}$ , welcher mit dem elektronenreichen  $\pi$ -System des Ethylenmoleküls unter Ausbildung von Ethylenoxid reagiert, und  $O_{nucl}$ , welcher durch nukleophilen Angriff am Kohlenstoff in Verbindung mit einem 1,2-H-shift zur Ausbildung von Acetaldehyd führt. Letzteres erfährt anschließend eine rasche Weiteroxidation zu  $CO_2$  und  $H_2O$ . Demnach ist  $O_{el}$  für die Partial- und  $O_{nucl}$  für die Totaloxidation von Ethylen verantwortlich. Der Versuch der spektroskopischen Zuordnung dieser postulierten Spezies erfolgte dann besonders in den 1990er Jahren. Durch Dosierung von molekularem Sauerstoff auf polykristalline Ag-Folien bzw. Ag(111)-Einkristalle bei unterschiedlichen Temperaturen konnten so von REHREN et al. bzw. BAO et al. drei unterschiedliche Sauerstoffspezies identifiziert werden.<sup>[23-25]</sup> Deren Benennung,  $O_\alpha$ ,  $O_\beta$  bzw.  $O_\gamma$ , erfolgte auf Basis der steigenden Desorptionstemperatur. In XP-spektroskopischen Untersuchungen wurden diesen Spezies O 1s-Bindungsenergien von 530,4, 530,3 bzw. 529,0 eV zugeordnet.<sup>[24]</sup> Aufgrund ihres thermischen sowie spektroskopischen Verhaltens wurde  $O_\alpha$  als atomar adsorbierter,  $O_\beta$  als im Volumen gelöster und  $O_\gamma$  als stark gebundener, oberflächennaher Sauerstoff identifiziert. Untersuchungen zur Reaktivität blieben allerdings aus. Parallel hierzu wurden von BUKHTIYAROV et al. auf polykristallinen Ag-Folien durch Präparation in reinem Sauerstoff bzw. in einer Mischung aus Sauerstoff und Ethylen mittels XPS und TDS zwei Sauerstoffspezies identifiziert, die in der Folge als ionischer bzw. kovalenter Sauerstoff bezeichnet wurden.<sup>[26-31]</sup> Die ionische Form mit einer O 1s-Bindungsenergie von 528,4 eV wurde dabei in reinem Sauerstoff dargestellt und lässt sich XP-spektroskopisch<sup>[32]</sup> den von ROVIDA et al. erstmals beschriebenen Rekonstruktionen  $p(n \times 1)O$  auf Ag(110)<sup>[33]</sup> bzw.  $p(4 \times 4)O$  auf Ag(111)<sup>[34]</sup> zuordnen. Die kovalente O-Spezies mit einer O 1s-Bindungsenergie von 530,5 eV wurde andererseits über Behandlung mit Reaktionsgasgemisch erzeugt. Hieran fanden erste Reaktivitätsstudien statt, in welchen die ionische O-Spezies mit Ethylen zum Totaloxidationsprodukt führte, während eine Mischung aus ionischem und kovalentem Sauerstoff neben

Total- auch Partialoxidation des angebotenen Ethylens zeigte.<sup>[26,28-31]</sup> Diese Forschungen wurden anschließend durch eine Zusammenarbeit beider Gruppen in den 2000er Jahren intensiviert, wobei die Bezeichnung der Sauerstoffspezies gemäß der Bezeichnung von GRANT und LAMBERT in  $O_{el}$  und  $O_{nucl}$  geändert wurde.<sup>[35-38]</sup> Als entscheidend kann in diesem Zusammenhang der Einsatz von in situ-XPS in Kombination mit massenspektrometrischem Produktnachweis angesehen werden.<sup>[38]</sup> Das Vorhandensein des sog.  $O_{el}$  (hier mit einer O 1s- $BE$  von 530,0 eV) unter Reaktionsbedingungen stellte einen wichtigen Schritt auf dem Weg zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus dar. 2012 erschien schließlich von denselben Autoren eine Publikation, in welcher es zur erneuten Umbenennung der Sauerstoffspezies gekommen ist. Es werden insgesamt vier Stück mit den Bezeichnungen  $O\alpha_1$ ,  $O\alpha_2$ ,  $O\alpha_3$  bzw.  $O\beta$  im O 1s-Bindungsenergiebereich von 528-531 eV beschrieben.<sup>[39]</sup> Allerdings gibt es mit Ausnahme der  $O\alpha_1$ -Spezies bis zum heutigen Tage noch keine gesicherten Aussagen über die Struktur und das dynamische Verhalten dieser potentiell relevanten Sauerstoffphasen. Zum Versuch der Beschreibung der experimentellen Daten über mikrokinetische Modellierung, wie beispielsweise von STOLTZE oder STEGELMANN et al.,<sup>[40-42]</sup> kommen seit einiger Zeit auch aus dem Gebiet der theoretischen Chemie immer mehr Beiträge zur Aufklärung der Ethylenepoxidierung über Silber. Zum einen gab es Versuche, die elektronische Struktur experimentell gefundener Sauerstoffspezies aufzuklären, wie bei KAICHEV et al. oder RUZANKIN et al. geschehen.<sup>[43,44]</sup> Als nächste Stufe in der Beschreibung wurde versucht mit Hilfe von DFT-Rechnungen die thermodynamische Stabilität unterschiedlicher geordneter Sauerstoffphasen auf bzw. knapp unterhalb der Oberfläche in einer Art Phasendiagramm zu beschreiben. Neben der Ag(100)-Oberfläche durch GAJDOS et al.<sup>[45]</sup> ist vor allem die Ag(111)-Oberfläche durch LI et al.<sup>[46-49]</sup> bzw. MICHAELIDES et al.<sup>[50,51]</sup> untersucht worden. Letztere Fläche wird allgemein als die stabilste unter Reaktionsbedingungen angesehen. Alle bis hierhin genannten Veröffentlichungen beschäftigten sich mit der Beschreibung des Ag/O-Systems, ohne jedoch die Reaktivität dieser Spezies gegenüber Ethylen zu simulieren. Natürlich gab und gibt es auch in diesem Bereich Forschungsaktivitäten, im Wesentlichen an zwei konträren Modellen, die diskutiert werden. In dem einen wird die Formierung eines sog. Oxametallazyklus (OMC) als entscheidender Schritt formuliert.<sup>[52,53]</sup> Für die Existenz eines solchen Intermediats, aus welchem Ethylenoxid entstehen kann, gibt es inzwischen auch experimentelle Beweise.<sup>[54-57]</sup> Nach einer Reihe von DFT-Rechnungen wird dieser OMC von den Autoren als Verzweigungspunkt von Partial- bzw. Totaloxidation angesehen. In der einen Konformation kommt es zur Cycloreversion mit EtO als Produkt, in der zweiten nach 1,2-H-shift zur Bildung von

Acetaldehyd, welches rasch zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  weiteroxidiert wird.<sup>[58,59]</sup> Ein hiervon abweichendes Modell, welches von der Gruppe um VAN SANTEN propagiert wird, geht von einer direkten Bildung von Ethylenoxid durch Reaktion eines Sauerstoffatoms aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit dem  $\pi$ -Elektronensystem in Ethylen aus.<sup>[60–64]</sup> Diese sei bei Vorliegen einer vollständigen  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Struktur energetisch günstiger als die Bildung eines OMC. Jedoch bedürfen all diese theoretischen Modelle letztendlich experimenteller Daten für deren Verifikation. Trotz experimentellen Nachweises der Existenz eines OMC unter bestimmten Bedingungen stellt sich nämlich die Frage, in wieweit dieser Reaktionsweg unter realkatalytischen Bedingungen überhaupt begangen wird.

Die obigen Ausführungen zeigen, dass trotz intensiver wissenschaftlicher Aktivitäten über mehr als 40 Jahre noch immer ein allgemein akzeptierter Katalysemechanismus für die wirtschaftlich sehr bedeutsame Partialoxidation von Ethylen über Ag-Katalysatoren fehlt. Ja bis zum heutigen Tage existiert nicht einmal ein ausreichendes Modell für das Ag/O-System sowie für dessen Dynamik. Eine der Hauptgründe hierfür ist das oben bereits beschriebene pressure gap-Problem, für welches die Ethylenepoxidation über Silber ein Musterbeispiel darstellt. Unter UHV-Bedingungen kommt es über Ag-Modellkatalysatoren ausschließlich zur Totaloxidation von Ethylen. Dies kann als klarer Hinweis dafür angesehen werden, dass die katalytisch aktive Spezies für die EtO-Bildung offensichtlich im UHV nicht gebildet wird. Warum aber sind hohe Drücke oder besser noch die Anwesenheit einer Reaktionsgas Mischung<sup>[26,28–31]</sup> für die Bildung der aktiven Phase nötig? Welche Rolle spielt die hohe Sauerstofflöslichkeit in Silber für die Reaktion? Welchen Einfluss haben die anderen beschriebenen Sauerstoffphasen im katalytischen Prozess? Ex situ-Studien<sup>[15,17,23–31,35,36,38,43,54–57,65–85]</sup> sind zur Beantwortung dieser Fragestellungen ungeeignet. Das pressure gap-Problem verhindert das Erlangen neuer und wesentlicher Erkenntnisse auf dem Weg zur Ermittlung des Katalysemechanismus. Oberflächensensitive in situ-Studien zu katalytisch aktiven Ag-Modellsystemen, wie STM-Experimente<sup>†</sup> unter Reaktionsbedingungen, sind aufgrund der großen experimentellen Schwierigkeit bis zum heutigen Tage nicht durchgeführt worden. Das Abbilden einer Sauerstoffphase unter Reaktionsbedingungen im STM wäre ein wichtiger Schritt zur Aufklärung des Katalysemechanismus. Dies wäre ein direkter Beweis für die aktive Sauerstoffspezies. Eine der Hauptschwierigkeiten hierbei wäre der sichere Nachweis von EtO unter diesen Bedingungen. Einkristalle verfügen nur über eine sehr geringe Oberfläche und bei der Produktanalyse wäre außerdem eine ausgeprägte Kreuzsensitivität der

---

<sup>†</sup> STM: scanning tunneling microscopy

Produkte im QMS<sup>1</sup> zu erwarten. An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an. Um auf die obigen Fragestellungen zur Aufklärung der katalytischen Ethylenepoxidation über Silber eingehen zu können, musste ein Weg gefunden werden, das pressure gap-Problem für diese Reaktion zu lösen. Der nachfolgend aufgezeigte Weg, dieses für Ag-Modellkatalysatoren zu überbrücken, basierte auf einem zweifachen experimentellen Ansatz. Einerseits wurden realkatalytische Studien an einem Flussreaktor durchgeführt. Der zweifelsfreie Nachweis von EtO im Produktgasgemisch und eine saubere Quantifizierung waren hierbei die Grundlage für eingehende Untersuchungen des Verhaltens der Modellkatalysatoren (Ag-Pulver, Ag-Folie, Ag(111)-Einkristall). Der Einsatz von Isotopengas (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>) beispielsweise lieferte wichtige Erkenntnisse zur Beteiligung des Katalysatorvolumens bei der Reaktion. Des Weiteren wurde die Aktivierung bzw. das Deaktivierungsverhalten der Ag-Proben studiert. Auf der anderen Seite wurden in einem klassischen Surface Science-Ansatz potentiell katalytisch aktive Sauerstoffphasen auf Ag(111)-Einkristallen präpariert und charakterisiert. Mit diesem zweifachen Ansatz konnte eine Vielzahl an neuen Erkenntnissen gewonnen werden, die zur Beantwortung der obigen Fragestellungen beitragen können. Als Endpunkt der Untersuchung stand die Zusammenführung dieser beiden experimentellen Ansätze durch in situ-STM-Untersuchungen unter Reaktionsbedingungen. Mit deren Hilfe konnte ein wesentlicher Schritt hin zur Aufklärung des Katalysezyklus gemacht werden.

---

<sup>1</sup> QMS: quadrupole mass spectrometry





# Experimenteller Aufbau



No amount of experimentation can ever prove me right;  
a single experiment can prove me wrong.

*A. Einstein*

## 2 Experimenteller Aufbau

### 2.1 Durchflussreaktor

Zur Überbrückung des pressure gap-Problems wurden u.a. Flussexperimente unter real-katalysenahen Bedingungen durchgeführt. In dem verwendeten Durchflussreaktor konnten Experimente an unterschiedlichen Katalysatoren (Pulver, Blech, Einkristall) durchgeführt werden. Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Im Rahmen

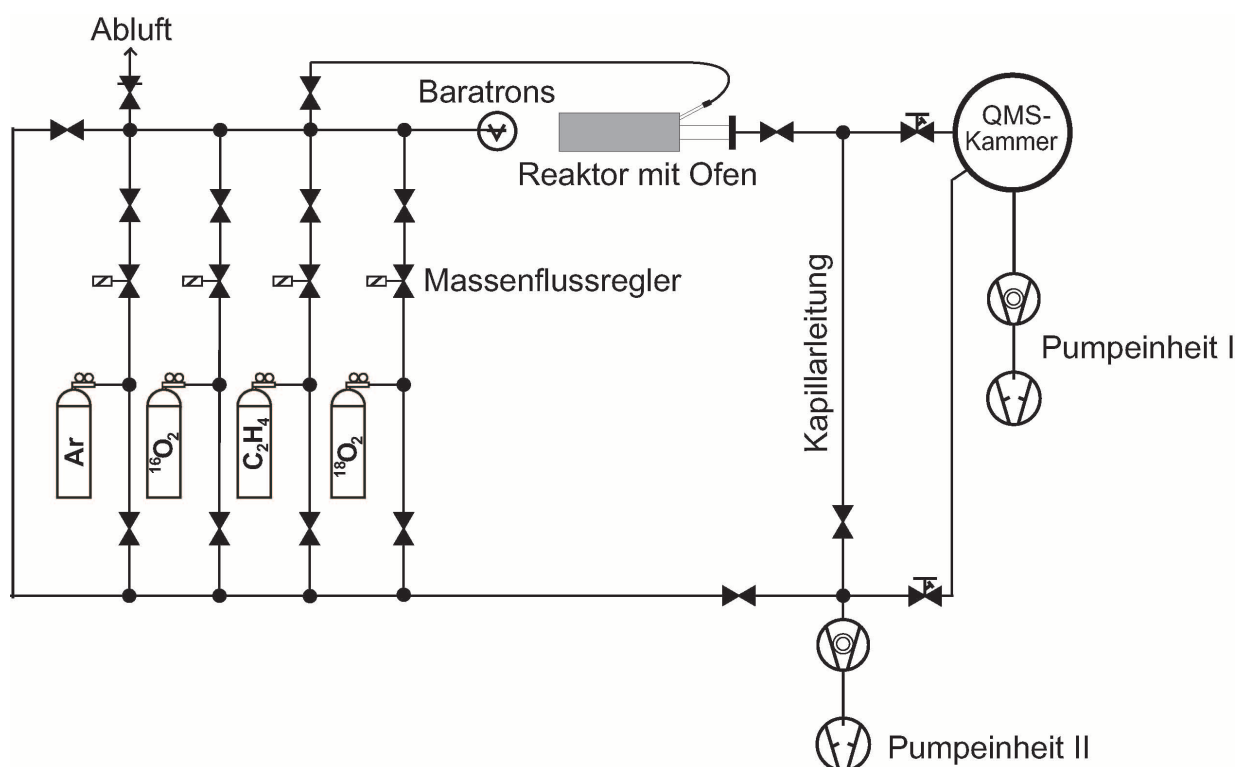


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Flussreaktors

der vorliegenden Dissertation wurde die Apparatur in ein neues Labor transferiert und erweitert. Hierbei wurde insbesondere das Isotopengas  $^{18}\text{O}_2$  integriert, der Aufbau der Pumpeinheiten modifiziert, sowie ein Überdruckventil mit Verbindung zur Laborabluft eingebaut. Im linken Teil befindet sich die Gaszuleitung. Als Gase stehen Ar (Reinheit: 99,99 Vol.%),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (Reinheit: 99,95 Vol.% bzw. 99,995 Vol.%),  $^{16}\text{O}_2$  (Reinheit: 99,995 Vol.%) und  $^{18}\text{O}_2$  (chemische Reinheit: 99,7 Vol.%, Atomreinheit: 97 Vol.%) zur Verfügung. Diese befinden sich in Druckgasflaschen (Druckminderer eingestellt auf 1,1 bar), welche über Edelstahlrohre (4 mm Innendurchmesser) mit kommerziellen, über den PC ansteuerbaren Massenflussreglern der Firma BRONKHORST verbunden sind. Der Arbeitsbereich des Massenflussreglers für Argon geht bis 1,5 sccm\*, die der übrigen drei gehen bis 1,0 sccm. Diesen nachgeschaltet sind Absperrventile. Nach Zusammenführen der Gasleitungen erfolgt die gasartunabhängige Druckmessung mittels zweier Baratrons der Firma MKS (Typ 121A) mit überlappendem Messbereich (0,05-10 mbar und 5-1000 mbar). Das Eduktgasgemisch wird über Edelstahlrohre (4 mm Innendurchmesser) und mit Hilfe eines ULTRA-TORR-Verbinders der Firma SWAGELOK in den Reaktor geleitet. Dieser besteht aus Quarzglas und setzt sich aus einer Aufheizschlange und dem eigentlichen Reaktor zusammen. Eine schematische Darstellung des Reaktors ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Die Aufheizschlan-

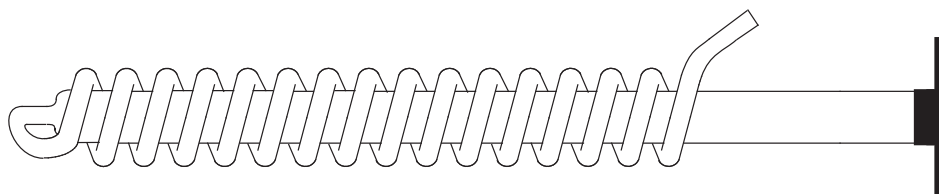


Abbildung 2.2: Schemazeichnung des Quarzglasreaktors inkl. CF16-Flansch

ge besteht aus einem ca. 2,5 m langen Quarzglasrohr mit 6 mm Außendurchmesser (1 mm Wandstärke), welches um etwa drei Viertel des Reaktors gewunden ist. Dieses mündet an einem Ende in den eigentlichen Reaktor. Dieser besteht aus einem ca. 50 cm langen Quarzrohr mit 17 mm Außendurchmesser (1,5 mm Wandstärke). Um eine gute Dichtigkeit beim Übergang auf das 6 mm Edelstahlrohrsystem zu gewährleisten, befindet sich am Ausgang des Reaktors ein 10 cm langer Glas-Metall-Übergang mit einem CF16-Flansch. Zur Verbindung dieses Glas-Metall-Übergangs aus Durexglas mit dem Quarzglasreaktor wurde von der Glasbläserei außerdem noch ein Quarzglas-Durexglas Übergang angefertigt. Der

\* sccm: Standardkubikzentimeter pro Minute;  $1 \text{ sccm} = 1 \frac{\text{bar} \cdot \text{mL}}{\text{min}}$

Reaktor (Gesamtlänge: ca. 60 cm) wird zu ungefähr  $3/4$  seiner Länge in einem einseitig verschlossenen, programmierbaren Röhrenofen platziert. Zur Temperaturmessung werden zwei Typ-K-Thermoelemente (Chromel-Alumel) zwischen Aufheizschlange und eigentlicher Reaktorwand in der Mitte des Ofens platziert. Eines der beiden dient als Temperatursignal für den Ofenregler, während das andere nachverstärkt ein Messsignal bei der Datenaufzeichnung darstellt. Der eingesetzte Katalysator (Ag-Pulver auf einem Quarzglasschiffchen, polykristalline Silberfolie oder Ag(111)-Einkristall) wird im Inneren des Reaktors ebenfalls auf Höhe der Thermoelemente platziert. Dem Reaktor nachgeschaltet befindet sich ein Absperrventil und nachfolgend eine Kapillarleitung (1,6 mm Innendurchmesser), welche zur Pumpeinheit II, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe mit Zeolithfalle und Drehschieberpumpe, führt. Über die Pumpeinheit II kann außerdem die Vordruckleitung der Gaszuleitung über eine Spülleitung (Edelstahlrohr mit 6 mm Innendurchmesser) evakuiert werden. Während die Reaktionsprodukte über die Pumpeinheit II aus dem Reaktor entfernt werden, wird fortwährend ein kleiner Bruchteil der Reaktionsgasgemisches über ein Feindosierventil in eine UHV-Kammer, nachfolgend als QMS-Kammer bezeichnet, geleitet. Diese ist ausgestattet mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) der Firma PFEIFFER (QMA 200 Prisma) und dient der qualitativen und quantitativen Analyse der Reaktionsprodukte. Evakuiert wird die QMS-Kammer durch die Pumpeinheit I, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe mit Zeolithfalle und Drehschieberpumpe. Ziel dieser Apparatur war es, Umsatzexperimente an Modellkatalysatoren durchführen zu können. Hierbei sollten im Reaktor Bedingungen herrschen, die auch im Rahmen von in situ-STM-Untersuchungen in der STM-Kammer eingestellt werden konnten ( $p \leq 1$  bar,  $T \leq 470$  K). Außerdem sollten die Partialdrücke der Eduktgase vergleichbar mit denen publizierter Studien sein [ $p(x) \approx 0,25$  mbar]<sup>[38]</sup>. Da neben  $O_2$  und  $C_2H_4$  auch Ar als inertes Trägergas für die Quantifizierung eingesetzt wurde, lag der angestrebte Gesamtdruck für den Reaktor im Bereich von 1-2 mbar. Der Gasfluss  $\phi$  des Eduktgasgemisches war durch die kleinstmögliche Einstellung der Massenflussregler bestimmt. Bei vorgegebenem Fluss  $\phi$  sowie Saugvermögen  $S$  der Pumpeinheit II wird der Druck  $p$  im System nach WUTZ et al. ganz allgemein durch den Leitwert  $L$  bestimmt.<sup>[86]</sup> Da der Gesamtleitwert in erster Linie vom Leitwert der die Strömung limitierenden Komponente abhängt, wird hieraus die besondere Rolle der Kapillarleitung ersichtlich. Länge und Durchmesser dieser wurden daher so gewählt, dass bei Vorgabe des Flusses  $\phi$  ein Reaktordruck resultiert, der möglichst nahe an die Bedingungen von BUKHTIYAROV et al. heranreicht.<sup>[38]</sup> Eine Übersicht über die Leitwerte  $L$  der Komponenten der Apparatur sowie die resultierenden lokalen Drücke

Tabelle 2.1: Leitwerte  $L$ , Aufenthaltszeiten  $t$  in und Drücke  $p$  am Ende der Komponenten des Reaktors bei einem Eingangsdruck von  $p_{ges} = 2,3$  mbar und  $p(\text{Ar}) : p(\text{O}_2) : p(\text{C}_2\text{H}_4) = 3 : 2 : 1$ .

	$L$ [L/s]	$t$ [s]	$p$ [mbar]
<b>Zuleitung</b>	0,060	16	2,3
<b>Aufheizschlange</b>	0,030	31	2,3
<b>Reaktor</b>	5,068	42	2,2
<b>Ableitungsrohr</b>	0,146	6	2,2
<b>Kapillarleitung</b>	0,001	1	0
<b>Apparatur gesamt</b>	0,001	96	–

$p$  am Ende der jeweiligen Komponente bzw. die Aufenthaltszeiten  $t$  in den Komponenten gibt Tabelle 2.1. Eine genaue Ableitung der zugrunde liegenden Formeln findet sich bei WUTZ et al.<sup>[86]</sup>. Die Randbedingungen für die Berechnungen wurden derart gewählt, dass diese ein typisches Experiment im Durchflussreaktor widerspiegeln, also basierend auf den Einstellungen der Massenflussregler mit einem Partialdruckverhältnis der Edukte von  $p(\text{Ar}) : p(\text{O}_2) : p(\text{C}_2\text{H}_4) = 3 : 2 : 1$  und einem Gesamtdruck von  $p_{ges} \approx 2,3$  mbar. Der Eingangsdruck von 2,3 mbar hatte einen lokalen Druck von 2,2 mbar im Reaktor zur Folge, wie obige Tabelle zeigt. Damit sind für die beschriebene Flussapparatur beide Randbedingungen, nämlich Transferierbarkeit der Reaktionsparameter in die Druckzelle der STM-Kammer sowie die Vergleichbarkeit mit publizierten Studien erfüllt. Die Ergebnisse der Flussexperimente in diesem Reaktor werden im Kapitel 4.1 *Experimente im Flusssreaktor* auf Seite 61 eingehend dargelegt und interpretiert werden.

## 2.2 UHV-Apparatur

Zur Untersuchung der Ethylenepoxidierung auf Basis eines Surface Science-Ansatzes wurde eine aus zwei Kammern bestehende UHV-Apparatur verwendet. Die Bauteile entsprechen der standardisierten ConFlat-(CF)-Norm. Eine Ausnahme stellt hierbei die Verrohrung im Hochdruckbereich dar, die auf SWAGELOK-Komponenten basiert. Eine genaue Beschreibung findet sich bei RÖSSLER et al.<sup>[87]</sup> Eine Darstellung dieser ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Die Apparatur besteht aus zwei separaten, über ein UHV-Schiebeventil voneinander getrennten UHV-Kammern. Beim als Präparationskammer (links) bezeichneten Teil

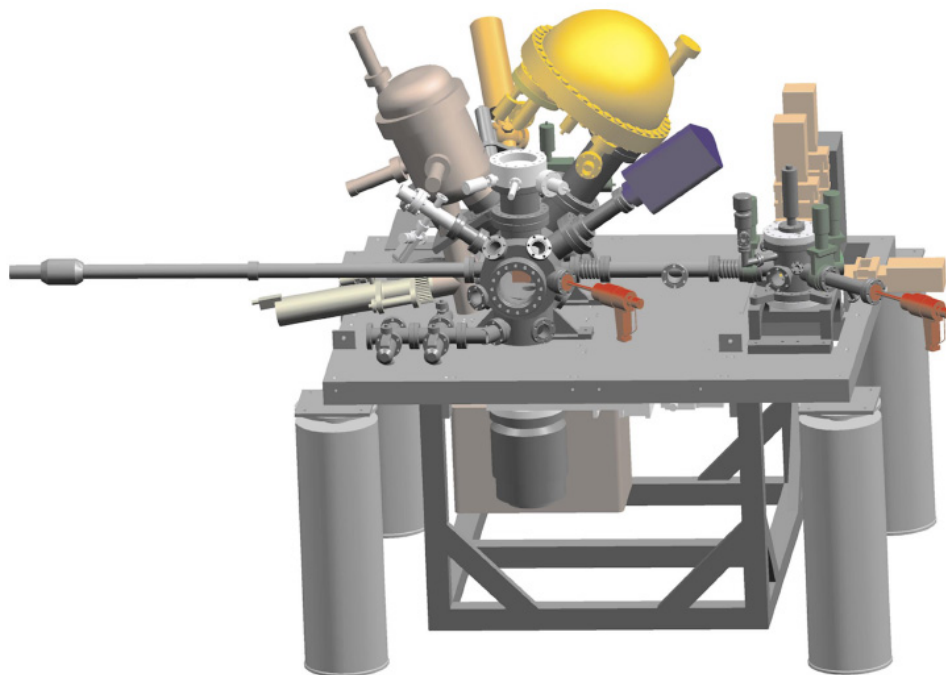


Abbildung 2.3: Verwendete UHV-Apparatur (aus RÖSSLER et al.<sup>[87]</sup>).

**Links:** Präparationskammer mit LEED (hellgrau), QMS (violett), sputter gun (hellgrau), wobble stick (rot), UHV-Gaseinlasssystem (dunkelgrau), XPS-System bestehend aus Röntgenquelle (hellgrün) und Monochromator (rosa), und Halbkugeldetektor (gelb).

**Rechts:** STM-Kammer mit wobble stick (rot), Pumpeinheit (hinten) mit Schiebern (rosa), Schleuse (vorne, dunkelgrau).

handelt es sich um eine klassische UHV-Kammer. Diese dient sowohl zur UHV-Präparation als auch zur Analyse oberflächennaher Spezies über oberflächensensitive Analytik (LEED, XPS, TDS/TPR) im UHV. In der rechten, als STM-Kammer bezeichneten UHV-Kammer befindet sich ein im AK WINTTERLIN entwickeltes beetle-type-STM für rastertunnelmikroskopische Untersuchungen. Dieses ist als Hochdruck-STM (HPSTM) entwickelt worden, so dass in situ-STM-Experimente bei bis zu 1 bar Druck und Temperaturen bis zu 200 °C durchgeführt werden können. Ein Transferrohr verbindet beide Kammern, so dass mit Hilfe eines Transferstabs ein Probentransfer zwischen beiden Kammern möglich ist. Eine schematischere Übersicht der UHV-Apparatur von Abbildung 2.3 ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde zur Durchführung von Flussexperimenten in der STM-Kammer an der vorhandenen UHV-Apparatur ein entscheidender Umbau durchgeführt. Um die Reaktionsprodukte analog zum Vorgehen im Flussreaktor analysieren zu können, wurde das QMS der Präparationskammer nach Einbau eines T-Stückes

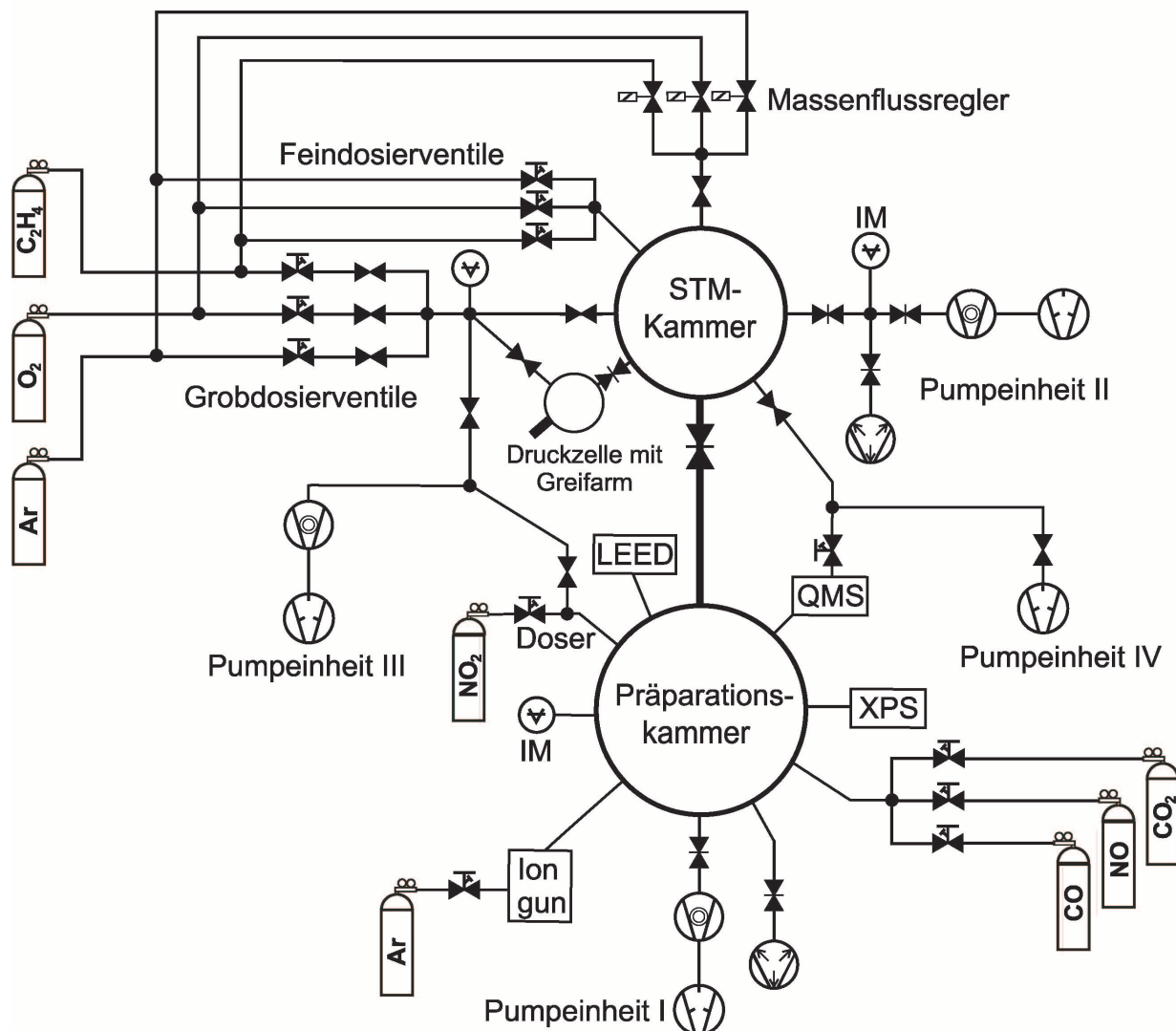


Abbildung 2.4: Schemazeichnung der UHV-Apparatur.

und eines Feindosierventils mit der STM-Kammer verbunden. Zur Erzeugung eines Gasflusses wurde die Anlage außerdem um die Pumpeinheit IV erweitert. Nachfolgend soll die in Abbildung 2.4 schematisch dargestellte UHV-Apparatur eingehend beschrieben werden. Hierbei werden die beiden bereits weiter oben im Text dargestellten Hauptkomponenten, nämlich die Präparations- sowie die STM-Kammer, separat diskutiert werden.



### 2.2.1 Präparationskammer

Bei der Präparationskammer handelt es sich um eine klassische UHV-Kammer. Zur Evakuierung und Aufrechterhaltung der UHV-Bedingungen dient die Pumpeinheit I (Vgl. Abbildung 2.4), die aus einer Turbomolekularpumpe mit Zeolithfalle und Drehschieberpumpe sowie einer Ionengetterpumpe mit integriertem Titansublimationsverdampfer besteht. Der Basisdruck in der Präparationskammer beträgt  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar, wobei die Druckmessung über ein Ionisationsmanometer in Form einer Bayard-Alpert-Röhre von AML erfolgt.

Über ein Gaseinlasssystem mit Verrohrung über Edelstahlrohre (4 mm Innendurchmesser) und Feindosierventilen können Gase in die UHV-Kammer eingelassen werden. Zur Verfügung stehen hierbei CO (Reinheit: 99,997 Vol.%), CO<sub>2</sub> (Reinheit: 99,995 Vol.%), NO (Reinheit: 99,5 Vol.%) und NO<sub>2</sub> (Reinheit: 99,0 Vol.%). NO<sub>2</sub> wird im Gegensatz zu den anderen Gasen über einen speziellen Doser mit Gasdusche eingelassen, welcher direkt vor der im Manipulator befindlichen Probe platziert werden kann und dort zu einer lokalen Druckerhöhung um ca. einen Faktor 100 gegenüber dem Druck in der Kammer führt. Auf diese Weise lassen sich Gasdosen vermindern, so dass ein niedriger Restgasdruck aufrechterhalten wird.

Als Proben wurden Ag(111)-Einkristalle (Reinheit: 99,999 %) der Firma MATECK verwendet. Die Kristallform ist hutartig, wie in Abbildung 2.5 (c) zu sehen, und hat an der oberen, polierten Seite einen Durchmesser 5 mm, an der unteren 7 mm. Die Kristallhöhe beträgt 2 mm. An diese Kristallform angepasst ist die Probenhalterung aus Edelstahl. Eine schematische Darstellung des Baukonzepts ist in Abbildung 2.5 zu sehen. Es ist sowohl die Ansicht des Probenhalters mit Probe von oben (a) als auch von der Seite (b) sowie eine Profilsicht des Ag(111)-Einkristalls (c) dargestellt. Die polierte Oberseite des Einkristalls befindet sich zentrisch im Probenhalter (I). Drei radial angeordnete Rampen (II) umgeben diesen. Diese dienen mit einem Höhenunterschied von 0,2 mm der Spitzenannäherung beim verwendeten beetle-type-STM. Mit der Krempe (III) kann der Probenhalter mit einem Greifarm gehalten und zwischen Magazin, Manipulator und Transferstab bewegt werden. Die Temperaturmessung in beiden UHV-Kammern erfolgt über Typ-K-Thermoelemente (Chromel-Alumel). Da die Proben zwischen beiden Kammern transferiert werden, muss zur Aufrechterhaltung der Temperaturmessung im Manipulator der Präparationskammer bzw. im STM-Halter der STM-Kammer eine Thermoelementverbindung vorhanden sein. Dazu dienen Federn aus Thermoelementmaterial. Als Gegenstück befinden sich auf dem

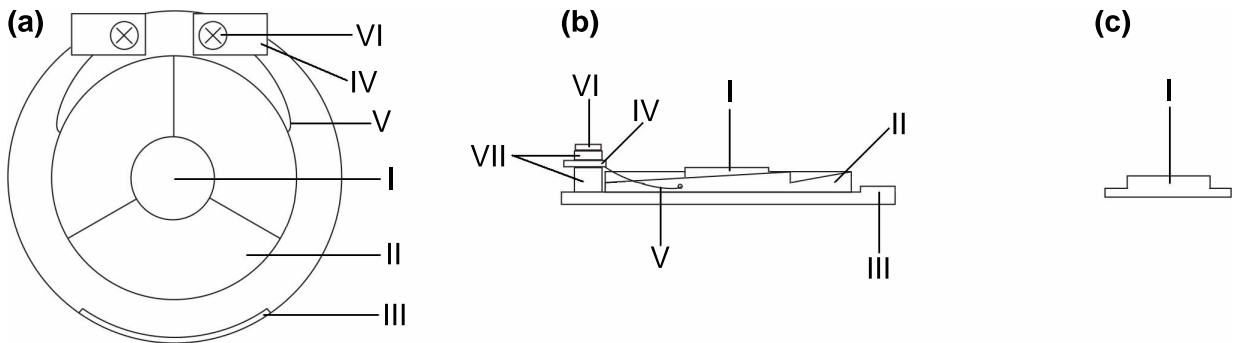


Abbildung 2.5: Schemazeichnung des Probenhalters inkl. Probe mit Ansicht von oben (a) bzw. von der Seite (b); in (c) ist noch zusätzlich die Profilansicht der Ag(111)-Probe dargestellt. **I**: Ag(111)-Probe; **II**: Rampe; **III**: Krempe; **IV**: Thermoplättchen; **V**: Thermodraht; **VI**: Edelstahlschraube; **VII**: Keramiken.

Probenhalter Thermoelementplättchen (**IV**) aus Chromel bzw. Alumel, auf welche diese Federn drücken. Die Plättchen sind über Edelstahlschrauben (**VI**) mit dem Probenhalter verbunden und mit Hilfe von Keramiken (**VII**) von diesem elektrisch isoliert. An den Thermoplättchen befinden sich Thermodrähte (Durchmesser: 0,05 mm) (**V**), welche über keramikisolierte Bohrungen auf die Rückseite des Probenhalters geführt werden. Auf der Rückseite des Einkristalls werden diese miteinander kontaktiert und mit Hilfe eines SiC-Scheibchens (nicht eingezeichnet) und dreier Federn mit Schrauben fixiert, so dass die Temperatur des Kristalls gemessen werden kann. Das SiC-Scheibchen dient außerdem noch zur Absorption der IR-Laserstrahlung in der Heizung der STM-Kammer.

Bei der Präparation und zur oberflächensensitiven Analyse befindet sich der Ag(111)-Einkristall im Probenhalter in einem Manipulator. In diesem kann die Probe sowohl in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung verschoben, als auch in zwei Ebenen verdreht werden.<sup>†</sup> Integriert in den Manipulator ist die Probenheizung mittels eines Wolframfilaments von der Rückseite des Probenhalters. Hierbei kann entweder über die thermische Strahlung des W-Filaments geheizt werden, oder aber es können zusätzlich über eine Potentialdifferenz ( $U_{fil} = -1000$  V) die aus dem W-Filament austretenden thermischen Elektronen auf die Rückseite der Probe beschleunigt werden. Dieser Betrieb wird als Elektronenstoßheizung bezeichnet. Zum kontrollierten Aufheizen mit linearer Temperaturrampe dient ein PID-Regler.

<sup>†</sup> um den Azimuth- bzw. den Polarwinkel

Die Probenreinigung der Einkristalle erfolgte mittels Argonionen. Diese werden durch Ionisation von Argon (Reinheit: 99,999 Vol.%) von einer Ionenquelle (ISE 10 von OMICRON) erzeugt und auf die Probenoberfläche beschleunigt. Dieser Vorgang wird als sputtern bezeichnet.

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) wurde als Hauptanalyseverfahren im UHV eingesetzt. Die Beschreibung dieser Methode findet sich im Kapitel 3.1 *XPS* auf S. 31ff. Das verwendete Spektrometer setzt sich aus einer Röntgenquelle mit Monochromator (XM 1000 MkII der Firma OMICRON), sowie einem Halbkugelanalysator mit Detektor, bestehend aus fünf channeltrons (Phoibos 100 der Firma SPECS) zusammen. Es wird Al  $K\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1486,3 eV verwendet. Durch Einsatz des Monochromators (Quarz-Kristall) wird der Röntgenstrahl über die Bragg-Bedingung monochromatisiert (Halbwertsbreite: ca. 0,3 eV) und fokussiert (Lichtfleck auf der Probenoberfläche:  $\varnothing$  ca. 2 mm). In Abbildung 2.3 sind diese Komponenten hellgrün (Quelle), rosa (Monochromator), bzw. gelb (Halbkugelanalysator) dargestellt. Der Winkel  $\gamma$  zwischen Quelle und Analysator beträgt aus Platzgründen im vorhandenen Aufbau  $66^\circ$ . Da dies nicht dem sog. magic angle von  $54^\circ 44'$  entspricht,<sup>[88]</sup> müssen zur Ermittlung von Bedeckungsgraden nach REILMAN et al. Korrekturen durchgeführt werden.<sup>[89]</sup> Weitergehende Ausführungen hierzu finden sich ebenfalls im Kapitel 3.1 *XPS* auf S. 31ff. Die räumliche Anordnung der Komponenten ist derart, dass der Fokus der Quelle mit dem Fokus des Analysators zusammenfällt. Darüber hinaus liegen beide Fokalfpunkte auf der Probenoberfläche und in den beiden Drehachsen des Manipulators. Durch diese Anordnung werden Farbfehler verhindert, was die Durchführung von winkelabhängigen XPS-Messungen (ARXPS<sup>‡</sup>) möglich macht. Soweit nicht anders erwähnt, wurden die in dieser Arbeit dargestellten XP-Spektren mit senkrechtem Ausfall der Photoelektronen, also mit einem Ausfallswinkel von  $\theta = 0^\circ$  gemessen. Zur Datenauswertung dient ein von PROF. GÜNTHER geschriebenes IGOR tool.

Als weitere Methode steht in der Präparationskammer ein QMS (QMA 200 Prisma der Firma PFEIFFER-VACUUM) zur Verfügung, mit dem im Rahmen der vorliegenden Dissertation thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) durchgeführt werden konnte. Durch Heizen der Probe über Elektronenstoßheizung mit einer linearen Temperaturrampe unter Verwendung des oben beschriebenen PID-Reglers können durch das QMS desorbierende

---

<sup>‡</sup> ARXPS: angular resolved x-ray photoelectron spectroscopy

Oberflächenspezies detektiert werden. Da die Proben­temperatur ebenfalls aufgezeichnet wird, kann das thermische Desorptionsspektrum durch Auftragen der Intensitäten der  $m/z$ -Verhältnisse gegen die mittels Thermoelement bestimmte Temperatur der Probe erhalten werden. Eine genauere theoretische Ableitung der thermischen Desorptionsspektroskopie findet sich im Kapitel 3.3.2 *TDS* auf Seite 46ff. Der apparative Aufbau in der vorhandenen Anlage ist dergestalt, dass das differentiell gepumpte QMS, welches mit einem Konus mit kleiner Öffnung versehen ist, bei der Messung in geringen Abstand vor die Probenoberfläche verschoben wird. Hierdurch kann zum einen die Empfindlichkeit des Nachweises erhöht werden und zum anderen wird so auch der Anteil an detektierter Desorption vom Probenhalter minimiert. Die Steigung der Temperaturrampe kann einen Einfluss auf die Form des TD-Spektrums haben. Daher wird diese im Text immer explizit genannt werden. Am häufigsten wurde eine Temperaturrampe von  $5,0 \text{ K/s}$  verwendet. Bei den  $m/z$ -Verhältnissen wurden je nach Experiment unterschiedliche Kanäle aufgenommen. Für Standard-TD-Spektren waren dies  $\text{H}_2$  (2),  $\text{H}_2\text{O}$  (18),  $\text{CO}$  (28),  $\text{NO}$  (30),  $\text{O}_2$ (32) und  $\text{CO}_2$  (44). Bei TPR<sup>§</sup>-Messungen, einer Variante des TDS, wurden hingegen in der Regel die Kanäle  $\text{H}_2\text{O}$  (18),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (26),  $\text{O}_2$ (32),  $\text{AcH}$  (42),  $\text{EtO}$  (43) und  $\text{CO}_2$  (44) aufgezeichnet.

Als dritte Analytikform ist eine sog. LEED<sup>¶</sup>-Optik (ErLEED 1000-A der Firma SPECS) in der Präparationskammer vorhanden (in Abbildung 2.3 in hellgrau). Diese diente in der Arbeit zur qualitativen Analyse geordneter Oberflächenstrukturen. Das theoretische Funktionsprinzip ist im Kapitel 3.4 *LEED* auf S. 48ff beschrieben.

### 2.2.2 STM-Kammer

In der STM-Kammer können STM-Experimente bei bis zu  $p = 1 \text{ bar}$  und  $\vartheta = 200 \text{ °C}$  durchgeführt werden. Zur Evakuierung und Aufrechterhaltung der UHV-Bedingungen dient die Pumpeinheit II (Vgl. Abbildung 2.4), die aus einer Turbomolekularpumpe mit Zeolithfalle und Drehschieberpumpe sowie einer Ionengetterpumpe und einem Titansublimationsverdampfer besteht. Der Basisdruck in der STM-Kammer beträgt  $7 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  (Druckmessung über eine Bayard-Alpert-Röhre von AML). Für höhere Drücke stehen zwei Baratrons der Firma MKS (Typ 121A) mit überlappendem Messbereich (0,05-10 mbar und 5-1000 mbar) zur Druckmessung bis zu Normaldruck zur Verfügung.

<sup>§</sup> TPR: temperature programmed reaction

<sup>¶</sup> LEED: low energy electron diffraction

Das Gaseinlasssystem mit Verrohrung über Edelstahlrohre (4 mm Innendurchmesser) bietet die Möglichkeit, Gase auf drei unterschiedliche Arten zu dosieren. Zum einen können über Feindosierventile unter UHV-Bedingungen Gase eingelassen werden. Des Weiteren kann eine Gasdosierung im Hochdruckregime (bis zu 1 bar) über Grobdosierventile erfolgen. Über diese können alternativ auch Gase direkt in die Druckzelle und nicht in die STM-Kammer eingeleitet werden. Schließlich können außerdem Massenflussregler der Firma BRONKHORST zur Gasdosierung im Fluss in die STM-Kammer verwendet werden. Der Arbeitsbereich des Massenflussreglers für Argon geht bis 1,5 sccm, die der übrigen beiden Massenflussregler bis 1,0 sccm. Die einsetzbaren Gase sind Ar (Reinheit: 99.9993 Vol.%), O<sub>2</sub> (Reinheit: 99.9990 Vol.%) und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Reinheit: 99.95 Vol.%). Zur Evakuierung des Gaseinlasssystems bzw. der Druckzelle nach Hochdruckbehandlung dient die Pumpeinheit III (Vgl. Abbildung 2.4 auf S. 20) bestehend aus einer Turbomolekularpumpe mit Zeolithfalle und Drehschieberpumpe. Bei Flussexperimenten in der STM-Kammer wird die Pumpeinheit IV bestehend aus einer Drehschieberpumpe mit Zeolithfalle verwendet.

Zur Probenheizung steht in dieser Kammer ein Diodenlaser (LDD 50 der Firma LIMO) mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 808$  nm und bis zu 30 W Leistung zu Verfügung. Dieser beleuchtet bei Positionierung des Probenhalters im Probenhalter der STM-Kammer das SiC-Scheibchen auf dessen Rückseite.

Die Durchführung von Flussexperimenten in der STM-Kammer ist ebenfalls möglich. Hierbei wird der im Abschnitt 2.1 *Durchflussreaktor* beschriebene Aufbau nachgeahmt (Vgl. Abbildung 2.1 auf S. 15). Die Gase werden über die oben beschriebenen Massenflussregler in die STM-Kammer eingelassen, wobei die Pumpeinheit II durch Schließen des Ventils abgetrennt ist. Die Probe befindet sich auf dem Probenhalter der STM-Kammer und kann mittels des Diodenlasers und unter Kontrolle durch das Thermoelementpaar auf die gewünschte Temperatur geheizt werden. Entfernt werden können die Reaktionsgase über die in Abbildung 2.4 dargestellte Pumpeinheit IV, bestehend aus einer Drehschieberpumpe mit Zeolithfalle. Über ein Feindosierventil kann ein definierter Teil des Reaktionsgasgemisches in das QMS der Präparationskammer geleitet werden. Eine genauere Ausführung zur Durchführung der Flussexperimente findet sich im Abschnitt 4.3.3 *In situ-STM-Untersuchungen der Reaktion* auf Seite 200ff.

Das verwendete STM ist ein beetle-type-STM, welches im AK WINTTERLIN entwickelt wurde.<sup>[87]</sup> Das Design basiert auf Aufbauten von BESOCKE bzw. FROHN et al.<sup>[90,91]</sup> Eine Darstellung des STMs in der STM-Kammer ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Zur Durchführung

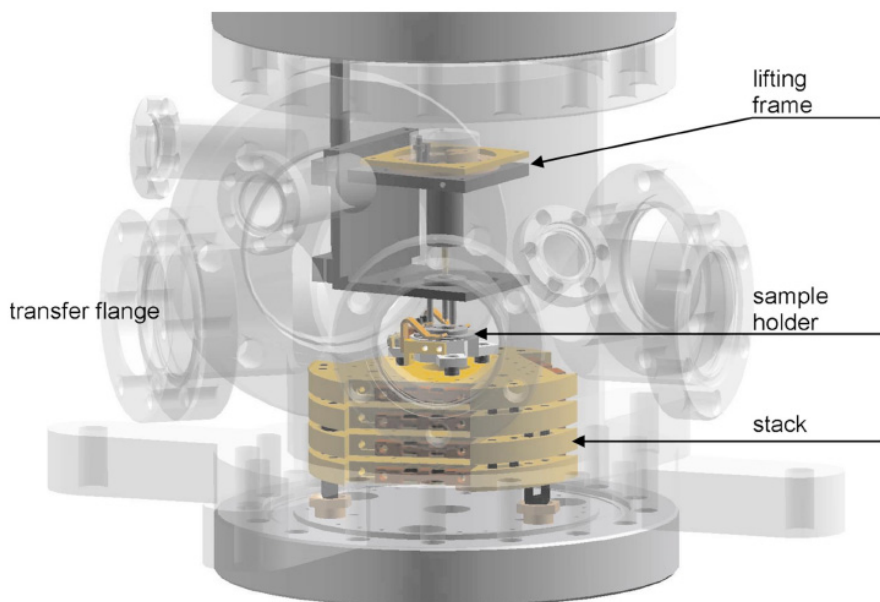


Abbildung 2.6: STM-Kammer mit beetle-type-STM (aus RÖSSLER et al.<sup>[87]</sup>).

eines STM-Experiments wird die Probe im Probenhalter auf dem Probenhalter (in Abbildung 2.6: sample holder) platziert. Die Temperaturmessung erfolgt nach demselben Prinzip wie in der Präparationskammer, nämlich mit Hilfe von Federn aus Chromel bzw. Alumel, welche auf die Thermoelementplättchen des Probenhalters drücken (**IV** in Abbildung 2.5 auf S. 22). Dieser Probenhalter ist auf die oberste von insgesamt vier gestapelten Kupferplatten geschraubt (in Abbildung 2.6 orange gezeichnet und als stack bezeichnet). Die Platten liegen über Schlaufen aus Vitonschnüren aufeinander auf. Diese Konstruktion dient der Schwingungsentkopplung der Probe gegenüber der Kammer, vor allem zur Unterdrückung der Anregung durch Schall. Zum Platzieren der Probe wird der Plattenstapel mit Hilfe eines Dorns arretiert (nicht dargestellt). Zur Entkopplung des STMs von niederfrequenten Gebäudeschwingungen ist die gesamte Kammer auf vier pneumatische Beine montiert (in Abbildung 2.3 in grau dargestellt). Außerdem werden die Drehschieberpumpen bei STM-Experimenten abgeschaltet und die Turbomolekularpumpen abgeschaltet und belüftet. Die UHV-Bedingungen werden dann über die Ionengetterpumpen und Titansublimationsverdampfer der Pumpeinheiten I und II aufrechterhalten. Das eigentliche beetle-type-STM ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Zu sehen ist der STM-Messkopf. Dieser besteht aus ei-

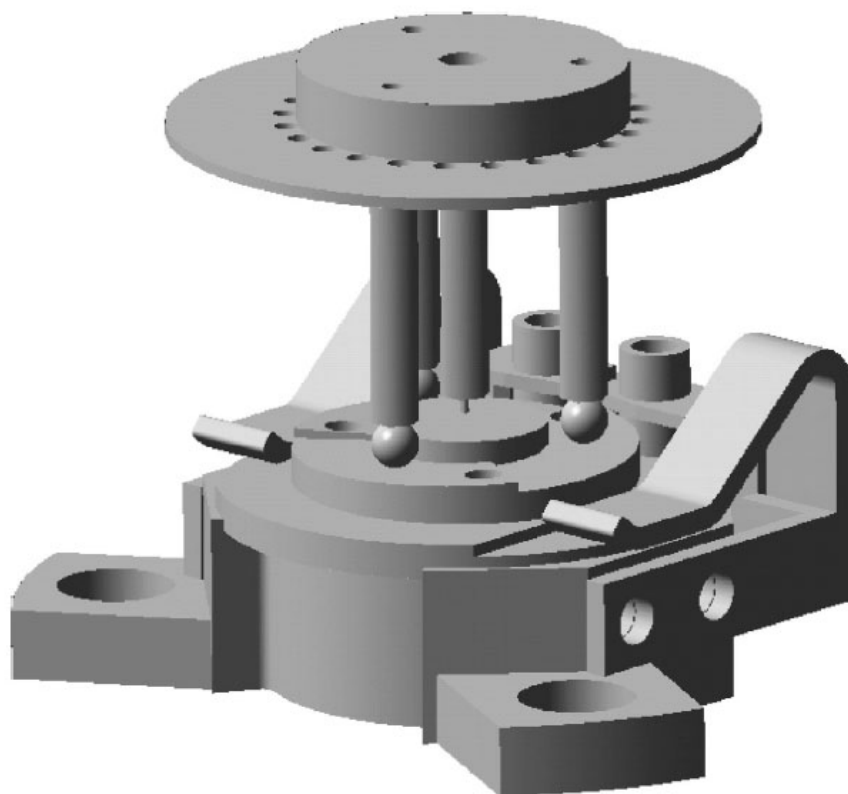


Abbildung 2.7: Darstellung des beetle-type-STM (aus RÖSSLER et al.<sup>[87]</sup>).

nem hutförmigen Aluminiumbauteil, welches zur elektrischen Isolierung eloxiert wurde und vier Piezokeramikröhrchen. Diese sind jeweils segmentiert, wodurch an gegenüberliegenden Seiten unterschiedliche Spannungen gegenüber dem inneren Kontakt angelegt werden können, was zur Verbiegung des Piezoelements führt. Die elektrischen Verbindungen bestehen aus polyimidisolierten Kupferdrähten.<sup>[87]</sup> An den Enden der drei äußeren Piezoelemente befindet sich jeweils eine Rubinkugel. Das zentrale Piezoelement enthält die Tunnelspitze und führt während des Tunnelexperiments die Scanbewegungen aus. Als Material für die Tunnelspitze wurde 0,25 mm dünner Wolfram- bzw. Pt/Ir-Draht (Pt80/Ir20) verwendet, aus welchem durch elektrochemisches Ätzen die Tunnelspitze erzeugt wurde.<sup>[92,93]</sup> Der Messkopf befindet sich auf einer in der Höhe verstellbaren Bühne (in Abbildung 2.6 als lifting frame bezeichnet), mit welcher der Messkopf für das Tunnelexperiment auf dem Probenhalter platziert werden kann. Das STM wird mit den Rubinkugeln auf den oberen Enden der drei Rampen des Probenhalters abgesetzt, wodurch der Messkopf von der Bühne mechanisch entkoppelt wird. Durch eine Tangentialbewegung der äußeren Piezokeramiken

dreht sich der Messkopf langsam über die Lauffläche des Probenhalters. Dies wird durch asymmetrische Steuerspannungen der Piezokeramiken erreicht, die zu einer Rutschbewegung der Rubinkugeln über die Lauffläche führt. Durch die Neigung der Lauffläche nähert sich hierbei die Tunnelspitze an die Probenoberfläche an. Diese „Krabbelbewegung“ führte zur Bezeichnung beetle-type für diese Bauart eines Tunnelmikroskops. Während die Grobannäherung über eine Stereolupe kontrolliert wird, erfolgt die Feinannäherung bis zum Erreichen des Tunnelkontaktes durch eine Automatik. Der Tunnelstrom wird über eine BNC-Durchführung im Deckelflansch der STM-Kammer nach draußen geführt und dort mit Hilfe eines IV-Konverters (DLPCA-200 der Firma FEMTO) mit dem Faktor  $10^8$  in eine entsprechende Spannung umgewandelt. Die Tunnelspannung wird auf die Probe gelegt. Ein feedback in der Tunnelelektronik vergleicht laufend den gemessenen Tunnelstrom mit dem vorgegebenen und passt diesen bei Abweichung durch Änderung des Spitzen-Proben Abstandes an.<sup>†</sup> Dieser Messbetrieb wird als constant current mode bezeichnet. Die Aufzeichnung und Speicherung der STM-Bilder erfolgt über ein im AK WINTERLIN entwickeltes Messprogramm. Die Ergebnisse der STM-Experimente werden in den Kapiteln 4.2 *UHV-Experimente – Surface Science-Ansatz* auf Seite 127ff bzw. 4.3 *Reaktionsexperimente auf Ag(111) – Überwindung des pressure gap* auf Seite 181ff eingehend dargelegt und interpretiert werden.

---

<sup>†</sup> die Änderung des Spitzen-Proben Abstandes erfolgt durch Längenänderung des zentralen Piezos über Anlegen einer Spannung an alle vier Piezosegmente gegenüber dem inneren Kontakt



# Analytische Methoden



## 3 Analytische Methoden

In den nachfolgenden Abschnitten sollen die im Rahmen dieser Dissertation angewandten analytischen Methoden beschrieben werden. Hierbei gibt es einerseits die Gruppe der selbst durchgeführten Hauptmethoden (XPS, STM, QMS, LEED) und andererseits ergänzende analytische Methoden, die extern durchgeführt wurden (SEM, EDX, XRD). Erstere Gruppe soll aufgrund ihrer großen Relevanz für diese Arbeit ausführlicher dargestellt werden. Ferner wurden XPS, STM und QMS nicht einfach als Standardanalytik eingesetzt, sondern es wurde versucht durch spezielle Messmethoden bzw. Bedingungen und aufwendige Auswerteverfahren eine grundsätzlich neue Qualität an Informationen aus den Experimenten zur Aufklärung der Ethylenepoxidierung über Silber zu erhalten.

### 3.1 XPS

Ein entscheidender Schritt zum besseren Verständnis der EtO-Bildung über Ag in dieser Arbeit war die eingehende Untersuchung von potentiell katalytisch aktiven Sauerstoffspezies auf der Ag(111)-Oberfläche. Hierbei stellte die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS: **x-ray photoelectron spectroscopy**) die Hauptanalysenform dar. Mit Hilfe von XPS konnten qualitative Informationen wie Elementzusammensetzung oder die Differenzierung verschiedener Sauerstoff- bzw. Silberspezies über die chemische Verschiebung erhalten werden. Darüber hinaus wurde XPS aber auch zur eingehenden quantitativen Betrachtung herangezogen. So wurden beispielsweise Informationen über Präparationsfortschritte, Bedeckungsgrade, Tiefenprofilierungen von O in Ag oder Segregationsprozesse von Sauerstoff erhalten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich über große Teile von Kapitel 4 *Ergebnisse* verteilt und werden dort dargelegt werden. Auf Basis von Primär-<sup>[94-96]</sup> und Sekundärliteratur<sup>[3,97-100]</sup> sollen nachfolgend die Grundprinzipien und die analytische Auswertung in der XP-Spektroskopie kurz beschrieben werden.

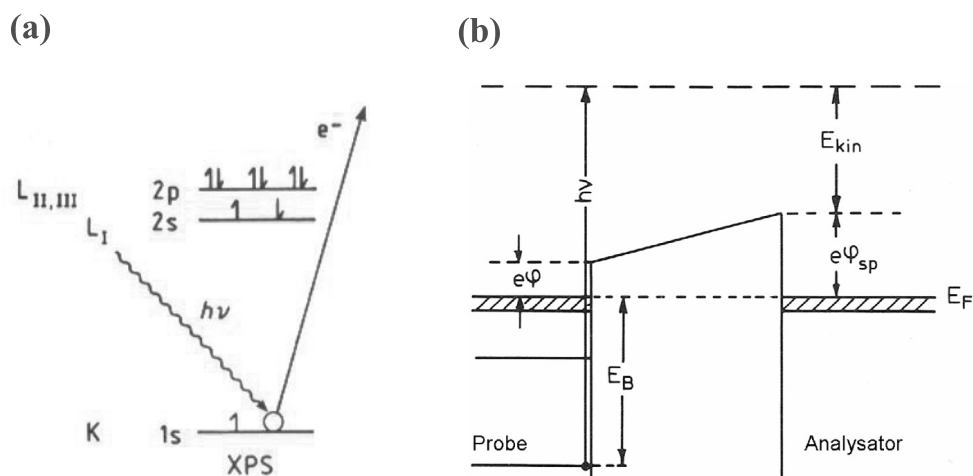


Abbildung 3.1: Schematische Darstellungen des Photoemissionsprozesses bei XPS.  
 (a): Röntgeninduzierte Emission eines Photoelektrons (aus THOMAS und THOMAS<sup>[3]</sup>).  
 (b): Energieniveauschema in der XP-Spektroskopie (aus ERTL und KÜPPERS<sup>[97]</sup>).

Die für die Grenzflächenanalytik wichtige Oberflächensensitivität basiert bei XPS auf der Detektion von Elektronen. Aufgrund der großen Wechselwirkungswahrscheinlichkeit dieser im Festkörper folgt die geringe Detektionstiefe von einigen atomaren Lagen.<sup>[101]</sup> Wie Abbildung 3.1 zeigt, werden diese Elektronen über den photoelektrischen Effekt erzeugt.<sup>[102]</sup> Hierzu wird charakteristische Röntgenstrahlung verwendet. In der verwendeten Apparatur ist dies die Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1486,3 eV. Entscheidend für die Differenzierbarkeit verschiedener Sauerstoffspezies mit geringer chemischer Verschiebung zueinander ist vor allem die spektrale Halbwertsbreite der verwendeten Strahlung, welche in erster Linie die Energieauflösung des Spektrometers bestimmt. Die  $K_{\alpha}$ -Strahlung setzt sich aus zwei Übergängen ( $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ) zusammen, welche aufgrund der Spin-Bahnkopplung geringfügig unterschiedliche Wellenlängen emittieren.<sup>[103]</sup> Zusätzlich kommt es teilweise noch zur Erzeugung von doppelt ionisierten Zuständen, was zu einer energetischen Verschiebung der  $K_{\alpha}$ -Strahlung führt. Die nicht monochromatisierte Al-Quelle besitzt daher eine Halbwertsbreite von ca. 0,85 eV. Um die spektrale Auflösung zu verbessern, dient in der vorliegenden Apparatur ein Monochromator (XM 1000 MkII der Firma OMICRON). Dieser besteht aus einem gewölbten  $\text{SiO}_2$ -Einkristall, welcher auf Basis der Braggschen Beziehung (Vgl. Abschnitt 3.6 *XRD*) monochromatische Al  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung erzeugt. Die hiermit erzielbare spektrale Halbwertsbreite der Röntgenquelle liegt bei ca. 0,30 eV. Durch Absorption der Röntgenstrahlung in der Probe werden Photoelektronen erzeugt. Hierbei kommt es zur

Übertragung der Energie des Röntgenquants auf ein Rumpfelektron im Festkörper, was zur Ionisierung des betreffenden Atoms führt. Die kinetische Energie  $E_{kin}$  ergibt sich aus der Differenz aus Einstrahlenergie  $h\nu^*$  und Bindungsenergie  $E_B$  dieses herausgelösten Elektrons. Bei genügend großer Energie  $h\nu$  wird das  $e^-$  aus dem Festkörper entfernt und kann detektiert werden. Die Elektronenlücke im Rumpfniveau des Atoms wird in einem nachfolgenden Relaxationsprozess auf zwei unterschiedliche Arten wieder geschlossen, nämlich entweder über einen Augerprozess (AES) oder durch Röntgenfluoreszenz (XRF). Hierauf soll an dieser Stelle jedoch nicht genauer eingegangen werden. Es sei auf weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[3,94,96,100]</sup> Da die ursprüngliche Bindungsenergie des Photoelektrons eine elementspezifische Größe darstellt, die aufgrund der chemischen Verschiebung darüber hinaus auch einzelne chemisch unterschiedliche Spezies differenzierbar macht, können über die Bestimmung von  $E_B$  Informationen bzgl. der oberflächennahen Zusammensetzung der Probe erhalten werden. Wie Abbildung 3.1 (b) zeigt, lässt sich letztere unter Zuhilfenahme des Energieerhaltungssatzes berechnen. Es gilt:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - e\varphi_{sp}. \quad (3.1)$$

Die Austrittsarbeit des Spektrometers  $\varphi_{sp}$  geht hierbei ebenfalls mit ein. Apparativ wird  $E_{kin}$  der Photoelektronen bestimmt und über die obige Gleichung daraus  $E_B$  berechnet. Zur Ermittlung der kinetischen Energie dient ein Halbkugelanalysator. Dieser basiert auf der Ablenkung der Elektronen im elektrischen Feld.<sup>[95]</sup> Zwischen zwei Halbkugelschalen mit den Radien  $R_1$  bzw.  $R_2$  wird eine Potentialdifferenz  $U_k$  angelegt. Die kinetische Energie des Photoelektrons lässt sich ausdrücken als  $eU_e$ , wodurch sich die stabile Trajektorie dieses Elektrons durch den Halbkugelanalysator beschreiben lässt als:<sup>[97]</sup>

$$U_k = U_e \left( \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right). \quad (3.2)$$

Elektronen mit der „falschen“ kinetischen Energie werden herausgefiltert, wobei diese für  $E_{kin} > eU_e$  an die äußere, bzw. für  $E_{kin} < eU_e$  an die innere Halbkugelschale stoßen.  $U_k$  bleibt zur Aufnahme eines Spektrums unverändert, was eine konstante Passenergie  $E_{Pass}$  (bei der verwendeten Apparatur 10,0 eV) durch den Analysator zur Folge hat. Um die Intensität der Photoelektronen als Funktion der kinetischen Energie auftragen zu können, werden diese am Eintritt in den Halbkugelanalysator durch ein veränderliches Gegenpo-

---

\*  $h$ : Plancksches Wirkungsquantum ( $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$  J/s)  
 $\nu$ : Frequenz

tential  $U_{Brems}$  abgebremst. Durch die Ausdehnung des Austrittsspalts des Halbkugelanalysators ergibt sich eine Halbwertsbreite  $\Delta E_A$ , mit der die Photoelektronen in den Detektor gelangen. Aus dem Quotienten  $\Delta E_A/E_{Pass}$ , welcher eine Apparatekonstante darstellt und bei den gegebenen Linseneinstellungen einen Wert von ca. 3,5 % besitzt, ergibt sich eine Halbwertsbreite für den Analysator von  $\Delta E_A = 0,35 \text{ eV}$ . Als Detektor am Ausgang des Halbkugelanalysators befindet sich eine Anordnung aus fünf channeltrons. Deren Funktionsweise ist im Abschnitt *QMS* genauer beschrieben. Die korrekte Position der Probe bzgl. Röntgenquelle und Halbkugelanalysator ist für die Bestimmung von  $E_B$  essentiell. Wie bereits im Kapitel 2 *Experimenteller Aufbau* beschrieben, muss der Fokus der Quelle mit dem Fokus des Analysators zusammenfallen und beide auf der Probenoberfläche und in den beiden Drehachsen des Manipulators liegen, da es sonst zu einem Farbfehler kommt, die Spektren also energetisch verschoben erscheinen. Um sicher sein zu können, dass es über den gesamten zugänglichen spektralen Bereich zu keinem Farbfehler kommt, wurden Referenzmessungen anhand der intensivsten XPS-Signale von Gold, Kupfer und Silber durchgeführt.<sup>[104]</sup> Das Au  $4f_{7/2}$ -Signal besitzt mit einer Bindungsenergie von  $EB = 83,98 \text{ eV}$  einen niedrigen Wert, liegt also am einen Rand des spektralen Bereichs. Im Gegensatz hierzu befindet sich das Cu  $2p_{3/2}$ -Signal mit  $EB = 932,67 \text{ eV}$  am anderen Ende des betrachteten Bereichs. Der Ag  $3d_{5/2}$ -Übergang schließlich liegt mit  $EB = 368,25 \text{ eV}$  energetisch zwischen den beiden anderen. Da es sich bei den untersuchten Proben um Ag(111)-Einkristalle gehandelt hat, konnte das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal standardmäßig bei jeder XPS-Messung zur Kontrolle der korrekten Positionierung und zur etwaigen Korrektur herangezogen werden. Hierzu wurde nach Aufnahme des Ag 3d-Detailspektrums durch Anpassen einer fit-Funktion an die experimentellen Daten  $E_B$  bestimmt. Allgemein wurden Detailspektren für die O 1s-, C 1s-, Ag 3d- sowie S 2p-Spezies mit einer Schrittweite von 0,05 eV und durch Mittelung von 20-60 Einzelspektren gewonnen. Auf die Vorgehensweise zur qualitativen und quantitativen Auswertung soll im nachfolgenden Abschnitt genauer eingegangen werden.

Die qualitative und quantitative Interpretation von XP-Spektren ist ein komplizierter Vorgang. Wie oben bereits beschrieben, ergibt der über Gleichung 3.1 berechnete Wert für  $E_B$  Informationen über die elementare Zusammensetzung der oberflächennahen Region der Probe. Darüber hinaus werden die Bindungsenergien der Rumpfniveaus auch noch vom elektronischen Zustand der Valenzniveaus (Oxidationszustand, Bindungen zu anderen Atomen) beeinflusst.<sup>[100]</sup> Zusätzlich verhält es sich so, dass nicht die Bindungsenergie des ungestörten Rumpfelektrons gemessen wird, sondern das System relaxiert während des

Ionisationsprozesses. Dies lässt sich mit  $E_N^i$  als Gesamtenergie des Atoms mit  $N$  Elektronen zu Beginn (initial state) und  $E_{N-1,l}^f$  als Gesamtenergie des Atoms nach Erzeugung eines Rumpfelektronenlochs im Energieniveau  $l$ , also nach dem Photoemissionsprozess (final state) folgendermaßen ausdrücken:

$$E_N^i + h\nu = E_{N-1,l}^f + E_{kin}. \quad (3.3)$$

Gleichung 3.3 lässt sich mit Gleichung 3.1 zusammenfassen zu:<sup>[100]</sup>

$$E_B = E_{N-1,l}^f - E_N^i - e\varphi_{sp}. \quad (3.4)$$

Hieraus wird die Abhängigkeit der experimentell gemessenen Bindungsenergie vom Anfangs- bzw. vom Endzustand deutlich. Je nach System kann  $E_B$  entweder von initial-state- oder final-state-Effekten dominiert werden. Bei letzterem wechselwirkt das Photoelektron während des Ionisationsprozesses mit schwächer gebundenen Elektronen des Atoms. Als Folge hiervon kann das schwächer gebundene Elektron entweder energetisch angeregt werden (shake-up-Ereignis), oder aber sogar zu einer zweiten Ionisation des Atoms führen (shake-off-Ereignis). Beides führt zu einer starken Asymmetrie des Photoelektronensignals. Die Intensität eines XPS-Signals hängt von einer Reihe von physikalischen bzw. apparativen Faktoren ab. Nach ERTL und KÜPPERS lässt sich die absolute Intensität  $I_A$  des Signals eines Elements  $A$  folgendermaßen beschreiben:<sup>[97]</sup>

$$I_A = \sigma(E_A) \cdot D(E_A) \cdot \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\theta=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \int_x \int_y J_0(x, y) \cdot T(x, y, \gamma, \theta, E_A) \int_z N_A(x, y, z) \cdot e^{-z/\lambda_M(E_A) \cos \theta} dz dx dy d\theta d\gamma. \quad (3.5)$$

In die gemessene Intensität  $I_A$  gehen demnach der Photoemissionsquerschnitt  $\sigma(E_A)$ , die Detektionswahrscheinlichkeit des Spektrometers  $D(E_A)$ , ein Asymmetrieparameter  $L_A(\gamma)$  der emittierten Elektronen, der primäre Photonenfluss  $J_0$  auf die Probenoberfläche, die Transmissionsfunktion  $T$  der Photoelektronen durch das Spektrometer, die atomare Dichte  $N_A$  von  $A$  am Ort  $(x, y, z)$ , die mittlere freie Weglänge  $\lambda_M$  der Elektronen im Festkörper und schließlich noch der Winkel  $\theta$  der Photoelektronen bzgl. der Oberflächennormale ein. Für einen kleinen Eintrittsspalt in den Analysator, eine uniforme Beleuchtung der Probe

und eine festgehaltene Geometrie mit  $\gamma_1$  und  $\theta_1$  lässt sich Gleichung 3.5 vereinfachen:

$$I_A = \sigma(E_A)D(E_A)L_A(\gamma_1)J_0N_A\lambda_M(E_A)\cos\theta_1\int_x\int_y T(x,y,E_A)dxdy. \quad (3.6)$$

Der Photoemissionsquerschnitt  $\sigma(E_A)$  ist z.B. bei YEH und LINDAU tabelliert,<sup>[105]</sup>  $D(E_A)$ , wie auch  $J_0$  sind Gerätekonstanten. Die Transmissionsfunktion  $T$  wurde von ROBERT REICHEL im Zuge seiner Doktorarbeit experimentell als uniform über den verfügbaren Energiebereich bestimmt.<sup>[106]</sup> Die mittleren freien Weglängen  $\lambda_M(E_A)$  finden sich bei POWELL und JABLONSKI.<sup>[107]</sup> Der Asymmetrieparameter  $L_A(\gamma)$  der emittierten Elektronen für unpolarisierte Röntgenstrahlung lässt sich allgemein ausdrücken als:<sup>[97]</sup>

$$L_A(\gamma_1) = 1 + \frac{1}{2}\beta_A\left(\frac{3}{2}\sin^2\gamma_1 - 1\right) \quad (3.7)$$

wobei  $\beta_A$  ein unterschalenabhängiger Asymmetriefaktor ist und sich bei REILMAN tabelliert findet.<sup>[89]</sup>  $\gamma_1$  ist der Winkel zwischen Röntgenquelle und Analysator. Wie leicht zu sehen ist, wird  $L_A$  in Gleichung 3.7 für  $\gamma_1 = 54^\circ 44'$  für alle Übergänge gleich 1.<sup>†</sup> In der verwendeten Apparatur beträgt  $\gamma_1$  jedoch  $66^\circ$ . Hiermit ergibt sich für  $L_A$ :

$$L_A \approx 1 + \frac{1}{8}\beta_A. \quad (3.8)$$

Solange lediglich unterschiedliche Spektren des gleichen Elements verglichen werden, sind diese Korrekturen der XP-Spektren nicht notwendig. Um unterschiedliche Experimente mit identischem Ausfallswinkel vergleichen zu können, wurden beispielsweise die O 1s-Spektren lediglich auf die Ag 3d<sub>5/2</sub>-Intensität referenziert. Hierzu wurde die in der Auswertung erhaltene O 1s-Signalfäche durch die Fläche des Ag 3d<sub>5/2</sub>-Signals geteilt und anschließend noch mit einem Faktor von 1000 multipliziert, um den Referenzierungsfaktor zu erhalten. Auf diese Weise können beispielsweise Änderungen im primären Photonenfluss  $J_0$  oder der Detektionswahrscheinlichkeit des Spektrometers  $D(E_A)$  durch „Alterung“ der Detektoren zwischen den Experimenten ausgeglichen werden. Um jedoch absolute quantitative Aussagen treffen zu können, muss in der Auswertung der Einfluss von  $\sigma(E_A)$ ,  $T$  und  $L_A$  berücksichtigt werden. Dies war beispielsweise für die winkelabhängigen XPS-Messungen im Abschnitt 4.2.3.2 *XP-spektroskopische Charakterisierung* auf S. 136ff) der Fall.

---

<sup>†</sup> dies ist der magic angle



Die eigentliche Auswertung der Spektren für die vorliegende Dissertation erfolgte computergestützt. Nachfolgend soll auf Basis verschiedener Quellen<sup>[100,108–110]</sup> kurz die zugrundeliegende Anpassungsfunktion beschrieben werden. Diese Funktion setzt sich aus drei Bestandteilen zusammen. Neben einer linearen Funktion für den Untergrund sind dies zwei Gleichungen, welche das Detektionsverhalten des Spektrometers und die Energieverteilung der Photoelektronen beschreiben. Das Spektrometerverhalten wird gut durch eine Gauss-Funktion mit  $\sigma$  als Standardabweichung und  $E_0$  als Erwartungswert beschrieben:

$$g(E) = e^{-(E-E_0)^2/\sigma^2}. \quad (3.9)$$

Zur Beschreibung der Intensitätsverteilung der Photoelektronen dient eine Lorentzfunktion. Diese wird um einen Asymmetrieparameter  $a$  erweitert, der den inelastischen Wechselwirkungen der Elektronen im Festkörper (final-state Effekte wie shake-up bzw. shake-off Übergänge) Rechnung trägt. Dieses Lorenzverhalten mit Asymmetriebeitrag wird beispielsweise durch die Doniach-Sunjic-Funktion  $DS(E)$  beschrieben:<sup>[108]</sup>

$$DS(E) = \Gamma(1-a) \cdot \frac{\cos \left\{ \pi \frac{a}{2} + (1-a) \cdot \arctan \left[ \frac{E-E_0}{\gamma} \right] \right\}}{[(E-E_0)^2 + \gamma^2]^{\frac{1-a}{2}}} \quad (3.10)$$

in der  $\Gamma$  für die  $\Gamma$ -Funktion steht.  $E_0$  ist wiederum der Erwartungswert für die Photoelektronen und  $\gamma$  beschreibt die Lorentzverbreiterung. Die Anpassungsfunktion ergibt sich schließlich (ohne Beachtung des Untergrundes) durch eine Faltung der Gauss- (Gleichung 3.9) mit der Doniach-Sunjic-Funktion (Gleichung 3.10):<sup>[110]</sup>

$$I(E) = f(DS * g) = \int_{-\infty}^{\infty} DS(E')g(E-E')dE'. \quad (3.11)$$

Für die iterative Anpassung an die Spektren über das kleinste Fehlerquadrat stehen also die Parameter Lorentzverbreiterung  $\gamma$ , Asymmetrieparameter  $a$ , Gaussbreite  $\sigma$ , Erwartungswert  $E_0$  und die bedeckungsabhängige Signalhöhe  $h$  zur Verfügung, wobei  $\gamma$  und  $a$  durch  $\gamma = 0,3\text{eV}$  und  $a = 0,05$  bei der Auswertung der O 1s- bzw. Ag 3d-Spektren festgehalten wurden. Außerdem wird noch der Untergrund über die Parameter Abstand und Steigung beschrieben. Die Auswertung liefert durch  $E_0$  eine qualitative Information über die oberflächennahe, elementare Zusammensetzung und über die Bestimmung der Intensität unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Korrekturen die relativen Anteile der Spezies.

## 3.2 STM

Das zentrale Ziel dieser Arbeit war die Überwindung des pressure gap-Problems für die Ethylenepoxidation über Silber. In diesem Zusammenhang spielte die Rastertunnelmikroskopie (STM: scanning tunneling microscopy) eine entscheidende, da brückenschlagende Rolle. Die übrigen eingesetzten Surface Science-Techniken, wie XPS, QMS oder LEED sind nur unter UHV- bzw. HV-Bedingungen einsetzbar. Grund hierfür ist die geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen bzw. im Fall von QMS der Gasteilchen bei erhöhten Drücken. Im Fall von STM besteht diese Einschränkung prinzipiell nicht, da die Elektronen bei dieser Technik zwischen Probe und Spitze tunneln und daher nicht an Gasteilchen gestreut werden können. Neben der tunnelmikroskopischen Charakterisierung verschiedener Sauerstoffspezies auf der Ag(111)-Oberfläche wurde daher im Rahmen dieser Arbeit auch deren Reaktivität gegenüber  $C_2H_4$  eingehend untersucht. In einem letzten Schritt zur Überwindung des pressure gap-Problems für die Ethylenepoxidierung über der Ag(111)-Oberfläche wurden außerdem bei erhöhter Proben temperatur ( $T = 470\text{ K}$ ) in einer reaktiven Gasmischung [ $p(C_2H_4) = p(O_2) = 0,5\text{ mbar}$ ] erfolgreich in situ-STM-Messungen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich ausführlich im Kapitel 4 *Ergebnisse* dargelegt. Nachfolgend sollen die Grundlagen dieser Technik beschrieben werden. Eine gute Einführung in dieses Thema findet sich beispielsweise bei LEVINE, WIESENDANGER oder CHEN.<sup>[111-113]</sup>

STM ist eine Mikroskopiemethode, die auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt beruht. Die Beschreibung eines Elektrons in einem 1D Potentialtopf mit unendlicher Höhe ist eines der einfachsten Modelle in der Quantenmechanik und wird als „Teilchen im Kasten“ bezeichnet. Die aus den Randbedingungen resultierenden Wellengleichungen beschreiben stehende Wellen in diesem Potentialtopf, wobei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb Null ist. Sobald die Barriere  $V_0$  jedoch nicht mehr unendlich ist, sondern lediglich  $E < V_0$  für die Energie  $E$  des Elektrons gilt, gibt es eine Wellenfunktion  $\Psi(z)$  innerhalb der Barriere. Diese lässt sich beschreiben als:

$$\Psi(z) = \Psi(0) \cdot e^{-\kappa z}. \quad (3.12)$$

$\Psi(0)$  ist der Wert der Wellenfunktion des Elektrons am Rand der Barriere,  $z$  ist die räumliche Koordinate innerhalb der Potentialbarriere,  $\kappa$  ist die inverse Zerfallslänge. Diese inverse

Zerfallslänge  $\kappa$  gehorcht der Beziehung:

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(V_o - E)}}{\hbar} \quad (3.13)$$

mit  $m_e$  als Elektronenmasse und  $\hbar$  die reduzierte Planck-Konstante. Nach der Bornschen Interpretation ergibt sich aus Gleichung 3.12 für die Tunnelwahrscheinlichkeit  $T$  folgende Proportionalität:

$$T \propto e^{-2\kappa z}. \quad (3.14)$$

Gleichung 3.14 zeigt die Abstandsabhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit  $T$  von der Länge  $z$  des 1D Potentialtopfes. Die von GERD BINNIG und HEINRICH ROHRER 1981 entwickelte Rastertunnelmikroskopie ist eine praktische Anwendung dieses quantenmechanischen Phänomens.<sup>[114]</sup> Nach Gleichung 3.14 wird bei genügend geringem Proben-Spitzen Abstand (einige Å) der zu  $T$  proportionale Tunnelstrom  $I_t$  messbar. Aufgrund des exponentiellen Terms in Gleichung 3.14 ist  $I_t$  stark abstandsabhängig. Beim Anlegen einer Spannung  $U_t$  zwischen Spitze und Probe verschieben sich die beiden Fermi-niveaus um einen Betrag  $eU_t$ , und es fließt ein Nettostrom von der negativen zur positiven Elektrode. Anschaulich wird dies in Abbildung 3.2 gezeigt. Wie zu sehen ist, werden bei einem

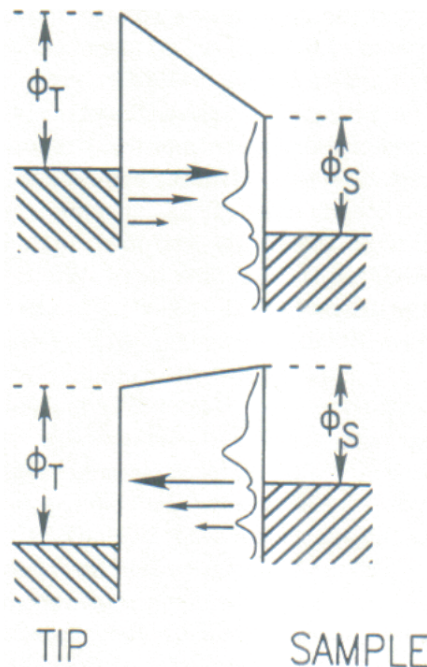


Abbildung 3.2: Darstellung der Abhängigkeit der Tunnelstromstärke  $I_t$  von der Spannung  $U_t$  (aus WIESENDANGER<sup>[112]</sup>); oben: empty state image; unten: filled state image.

Nettoelektronenfluss von der Spitze zur Probe (oben) die unbesetzten Zustände (empty state image), im umgekehrten Fall, bei einem Elektronenfluss von der Probe in die Spitze (unten), die besetzten Zustände (filled state image) der Probe dargestellt. Je größer die Spannung, desto mehr Zustände in der Nähe der Fermi-Kante von Probe bzw. Spitze tragen zum Gesamtsignal bei. Die mathematische Beschreibung des aus  $U_t$  folgenden Nettotunnelstroms  $I_t$  lässt sich beschreiben durch:<sup>[112]</sup>

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \{f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU_t)] - f(E_\nu + eU_t)[1 - f(E_\mu)]\} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_\mu) \quad (3.15)$$

mit  $f(E)$  als Fermi-Funktion, welche die Besetzungswahrscheinlichkeit angibt und  $M_{\mu\nu}$  als Tunnelmatrixelement zwischen den ungestörten elektronischen Zuständen  $\Psi_\mu$  der Spitze und  $\Psi_\nu$  der Probe. Der in Gleichung 3.14 gefundene exponentielle Abstandsterm ist im Tunnelmatrixelement enthalten. Zum besseren Verständnis sollen die wichtigsten Komponenten von Gleichung 3.15 noch in einer anderen Form geschrieben werden:

$$I_t \propto e^{-2\kappa z} \sum_{fi} f(E_i)[1 - f(E_f)] \delta(E_f - E_i). \quad (3.16)$$

Der erste Term entspricht Gleichung 3.14. Multipliziert wird dieser noch mit der Summe über alle Zustände ( $f$  bzw.  $i$ ) des Produkts aus der Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Anfangszustand  $f(E_i)$  besetzt und der Zielzustand  $[1 - f(E_f)]$  unbesetzt ist. Unter der Voraussetzung eines elastischen Tunnelprozesses wird die Energieerhaltung durch das Kronecker- $\delta$  ausgedrückt. Zur Bilderzeugung wird die Tunnelspitze mit Hilfe von Piezoelementen<sup>‡</sup> über die Probenoberfläche gerastert. Es sind zwei Messmodi möglich, nämlich der constant height-, und der constant current-Modus, wobei letzterer in der Regel bevorzugt wird und in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendet wurde. Der wesentliche Grund ist, dass das Messsignal einer Höhe (in Å) entspricht. Da der Strom jedoch auch den Überlapp der Wellenfunktionen und der Zustandsdichten enthält (Gleichung 3.15), stellt diese Höhe eine Mischung aus geometrischen und elektronischen Anteilen dar. Diese beiden Anteile lassen sich i.a. nicht aus den Messdaten separieren. Über eine Regelschleife wird der gemessene Tunnelstrom  $I_t$  laufend mit einem vorgegebenen Sollwert verglichen. Bei einer Abweichung vom Sollwert wird dieser über eine Veränderung des Spitzen-Proben Abstandes (Gleichung 3.15) angeglichen. Es wird durch die Rasterbewegung ein pseudotopographi-

<sup>‡</sup> Die an ein Piezoelement angelegte Spannung ist über einen Konversionsfaktor mit einer definierten Längenänderung des Piezoelements und damit einer Bewegung korreliert.

sches Bild der Probenoberfläche erzeugt, da eine Änderung der lokalen Zustandsdichte (z.B. durch Adsorbate) an der Fermi-Kante einen nicht topographisch korrelierten Bildkontrast erzeugen kann. Die maximal erreichbare Auflösung  $\Delta d$  eines Rastertunnelmikroskops lässt sich basierend auf der Tersoff-Hamann-Theorie\* im *s-wave* Modell beschreiben als:<sup>[116]</sup>

$$\Delta d \approx \sqrt{2(d + R)}. \quad (3.17)$$

Hierbei sind die Größen  $d$  und  $R$  in Abbildung 3.3 dargestellt.  $R$  ist der Radius der in der Tersoff-Hamann-Theorie als sphärisch angenommenen Spitze, und  $d$  ist der Abstand zwischen Spitze und Probe. Die Auflösung ist damit abhängig von der Schärfe der Spitze.

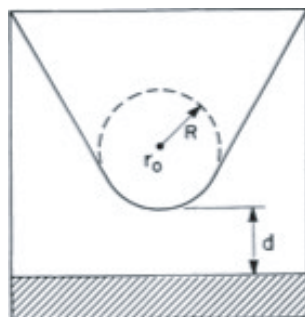


Abbildung 3.3: Darstellung der Tunnelgeometrie nach der Tersoff-Hamann-Theorie mit Spitzen-Proben Abstand  $d$  und Radius  $R$  der sphärischen Spitze (aus TERSOFF et al.<sup>[115]</sup>).

Die tatsächliche Auflösung in der Rastertunnelmikroskopie kann allerdings höher sein als von Gleichung 3.17 vorausgesagt. Nach dem Modell einer sphärischen Spitze, durch die der Tunnelstrom fließt, wäre eine atomare Auflösung bei Oberflächen mit niedrigen Miller'schen Indizes nicht möglich. Nach CHEN basiert die atomare Auflösung in diesem Fall auf Tunnelvorgängen aus bzw. in bestimmte Spitzenorbitale.<sup>[117]</sup>

Abschließend soll noch auf die Besonderheiten von STM-Messungen bei erhöhten Temperaturen und/oder Drücken eingegangen werden. Trotz der eingangs beschriebenen prinzipiellen Möglichkeit zur Messung unter diesen Bedingungen, ergeben sich hierbei eine Reihe von Problemen, was diese Methode experimentell sehr anspruchsvoll macht. Daher gibt es auch weltweit nur wenige Konzepte, um Hochdruck-STM (HPSTM) zu betreiben.<sup>[87,118–120]</sup> Nachfolgend sollen die Besonderheiten des verwendeten STM-Aufbaus dahingehend genauer beschrieben und den anderen Konzepten gegenübergestellt werden. Als offensichtliches

\* Quantenmechanisches Modell zur Quantifizierung des Tunnelstroms im dreidimensionalen Fall unter der Annahme einer sphärischen Geometrie der Tunnelspitze.<sup>[115]</sup>

Problem bei erhöhter Temperatur kommt es zu einer massiven Drift. Dies wird im verwendeten beetle-type-STM durch einen zentrosymmetrischen Aufbau minimiert, wie Abbildung 2.7 auf Seite 27 zeigt.<sup>[87]</sup> Hierdurch kompensieren sich  $x$ - bzw.  $y$ -Drift weitestgehend. Nach Heizen auf 470 K können so bereits nach ca. 15 min. wieder praktisch driftfreie STM-Bilder erhalten werden. Auch der Messkopf beim SALMERON<sup>[119]</sup>-, FRENKEN<sup>[120]</sup>- bzw. BESNBACHER<sup>[118]</sup>-STM weist diese Zentrosymmetrie auf. Jedoch ist keines dieser Aufbauten vom beetle-type, was einen anderen Annäherungsmechanismus zur Folge hat auf den jedoch nicht näher eingegangen werden soll. Ein weiteres Problem ist die Temperaturempfindlichkeit des STM-Messkopfs durch Depolarisation der Piezokeramiken bzw. durch thermische Defekte an anderen Komponenten. Ein Phasenübergang des UHV-Klebstoffs zwischen den Rubinkugeln und den äußeren Piezokeramiken bzw. das Schmelzen der Lotstellen an den Piezokeramiken stellen beim verwendeten STM die temperaturlimitierenden Faktoren dar. Zur Minimierung des Wärmeflusses vom Probenhalter auf den STM-Messkopf steht dieser daher auf Rubinkugeln, die sich durch eine niedrige Wärmeleitfähigkeit auszeichnen. Daher liegt die obere Grenztemperatur im verwendeten Aufbau bei  $T_{max} \approx 470 - 500$  K. In den alternativen Konzepten für HPSTM wurde dieser Problematik auf andere Art, nämlich durch eine hohe Wärmekapazität des Systems ( $T_{max} \approx 400$  K)<sup>[118]</sup> bzw. Ausschluss eines Großteils des Messkopfs aus der Druckzelle ( $T_{max} \approx 600$  K)<sup>[120]</sup>, begegnet. Die Verwendung von Rubinkugeln zur Wärmeisolierung liefert also ein vergleichbares  $T_{max}$ . Dieses hat sich außerdem als ausreichend für die Untersuchung katalytisch aktiver Ag(111)-Oberflächen erwiesen. Auch durch den erhöhten Druck ergeben sich beträchtliche Probleme. Beim verwendeten wie auch bei den alternativen HPSTM-Typen liegt der Grenzdruck aufgrund der nur einseitig druckstabilen Fenster bei ca. 1 bar. Der beobachtete Einfluss von Drift bei Raumtemperatur ist im vorliegenden Aufbau klein. So ist sogar während des Einlasses von Gas im mbar-Regime keine wesentliche Verzerrung in den STM-Bildern beobachtbar. Dies machte im Rahmen der Dissertation die Beobachtung von Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche sowie den Nachweis transientser Spezies möglich. Bei erhöhten Temperaturen kam es jedoch durch die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase zu einer signifikanten Änderung der Proben temperatur, die mit einer beträchtlichen thermischen Drift verbunden war. Auch in den alternativen HPSTM-Typen taucht diese Problematik auf. Nur beim FRENKEN-STM ist diese durch die sehr kleine Druckzelle ( $V_{Zelle} = 300 \mu\text{L}$ )<sup>[120]</sup> unproblematisch. Ferner kommt es allgemein bei reaktiven Gase zu beträchtlichen Spitzeninstabilitäten während der Messung. Bei der Untersuchung der Ethylenepoxidation war dies vor allem  $\text{O}_2$ , welches zur Oxidation von W-Spitzen führte und nur durch Spannungspulse kompensierbar war.

### 3.3 QMS

Eine weitere wichtige Analysenmethode dieser Dissertation stellte die Quadrupolmassenspektrometrie (QMS: **q**uadrupole **m**ass **s**pectrometry) dar. Verwendet wurde hierbei ein QMA 200 Prisma der Firma PFEIFFER. Dieses diente einerseits im Rahmen von Experimenten am Flussreaktor unter realkatalytischen Bedingungen zur Analyse des Produktgasgemisches und wurde andererseits in der Präparationskammer für die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Experimente und deren Interpretation sind ausführlich im Kapitel 4 *Ergebnisse* beschrieben. Nachfolgend soll basierend auf MILLER und DENTON bzw. HESSE et al. kurz auf die Funktionsweise des QMS eingegangen werden.<sup>[121,122]</sup>

Prinzipiell besteht ein Massenspektrometer aus drei Teilen, einer Ionenquelle, dem Massenanalysator und einem Detektor, wie in Abbildung 3.4 zu sehen. In der Ionenquelle werden

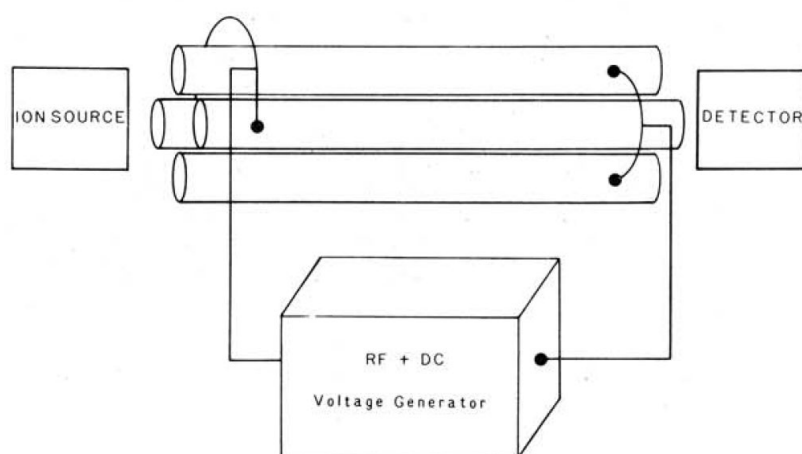
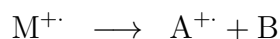
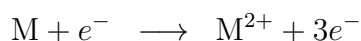
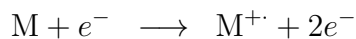


Abbildung 3.4: Allgemeiner Aufbau eines QMS (aus MILLER und DENTON<sup>[122]</sup>).

aus ungeladenen Atomen/Molekülen  $M$  positiv bzw. negativ geladene Ionen erzeugt. Zur Ionenerzeugung stehen, abhängig von der Beschaffenheit der Probe, sehr unterschiedliche Möglichkeiten zur Verfügung. Es soll nachfolgend nur auf die in dieser Arbeit verwendete Elektronenstoßionisation (EI) eingegangen werden. Hierzu wurde mit Hilfe einer Glühkathode mit einem geregelten Emissionsstrom ( $I_{Emission} = 1,00 \text{ mA}$ ) und einer Lochanode ein Elektronenstrahl erzeugt. Bei einem „Stoß“ mit  $M$  wird so ein Ionisationsprozess eingeleitet:



Die Ionisationswahrscheinlichkeit ist sowohl eine Funktion der angelegten Potentialdifferenz (im vorliegenden Fall  $U_{Kathode} = 80,0 \text{ V}$ ) und damit der Energie des Elektrons, als auch der Zusammensetzung und der Struktur des „gestoßenen“ Gasteilchens. Die Erzeugung eines  $M^{2+}$ -Kations ist unwahrscheinlicher als die eines  $M^{\cdot+}$ -(Radikal)-Kations. Darüber hinaus kann es auch noch zur Fragmentierung des Mutterions kommen, was die Bildung von geladenen ( $A^+$ ) und ungeladenen Tochterteilchen (B) zur Folge hat. Dieser letztgenannte Prozess ist abhängig von der chemischen Struktur des Mutterions, wobei in der Literatur nach einigen typische Fragmentierungstypen wie  $\alpha$ -Spaltung, Benzyl- bzw. Allyl-Spaltung, Retro-Diels-Alder-Reaktion, McLafferty-Umlagerung, Onium-Reaktion oder CO-Verlust differenziert wird.<sup>[121]</sup> Auch bei der Produktgasanalyse im Flussreaktor trat das Problem der Fragmentierung der einzelnen Komponenten auf. Insbesondere die Kohlenwasserstoffderivate  $C_2H_4$  und  $C_2H_4O$  erschwerten durch die Erzeugung einer Großzahl an sich auf der  $m/z$ -Skala<sup>§</sup> überschneidenden Tochterionen den Nachweis von EtO. Die Lösung dieser Problematik sowie das Vorgehen für die Quantifizierung bei Verwendung kreuzsensitiver  $m/z$ -Verhältnisse wird in den Abschnitten 4.1.2 *Detektion von EtO über QMS* bzw. 4.1.3 *Produktquantifizierung* weiter unten im Text eingehend dargestellt werden. Die erzeugten (Radikal)-Kationen werden im Massenanalysator anschließend nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis aufgetrennt. Das zugrunde liegende Trennprinzip in der Quadrupolmassenspektrometrie wird u.a. von MILLER und DENTON sehr anschaulich dargestellt und soll im Folgenden kurz beschrieben werden.<sup>[122]</sup> Der Massenanalysator besteht aus vier, idealerweise parabolisch geformten Stabelektroden. Hieraus resultiert ein parabolisches elektrisches Feld. Aus praktischen Gründen sind diese beim QMA 200 Prisma jedoch zylindrisch. Die gegenüberliegenden Stäbe sind elektrisch miteinander verbunden. Die Massentrennung erfolgt über das Anlegen einer Gleichspannung  $U$ , sowie eines zeitabhängigen Potentials  $V$  an dieses Stabsystem. Die Wechselwirkung des Ions mit dem elektrischen Feld ist derart, dass die Flugbahnen der schwereren Ionen durch das statische und die der leichteren Ionen durch das Wechselfeld dominiert werden. Durch die beiden positiv polarisierten Elektroden werden die

<sup>§</sup>  $m$  bezeichnet die Masse des Teilchens und  $z$  dessen Ladung



(Radikal)-Kationen fokussiert. Die zusätzliche Wechselfeldspannung  $V$  defokussiert jedoch die leichteren Ionen wieder und führt so bei diesen zu einer instabilen Flugbahn. Dieses statisch positiv polarisierte Stabelektrodenpaar fungiert demnach als Hochpassfilter. Gegenläufig verhält es sich mit dem anderen Stabelektrodenpaar. Die negative Polarisation führt zu einer Destabilisierung der Flugbahn der schwereren Ionen, während die leichteren Ionen durch das Wechselfeld wieder stabilisiert werden. Dieses Elektrodenpaar fungiert daher als Tiefpassfilter. Insgesamt resultiert ein Bandpassfilter, durch den bei geeigneter Wahl von  $U$  und  $V$  nur ein  $m/z$ -Verhältnis zum Detektor gelangt. Zur Aufnahme des Spektrums werden  $U$  und  $V$  durchgestimmt. Auf eine quantitative Beschreibung des Massenanalysators eines QMS soll in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Hierfür sei auf MILLER und DENTON verwiesen.<sup>[122]</sup> Zur Detektion muss das ankommende, extrem kleine Stromsignal verstärkt werden. Hierzu dient im vorliegenden Fall ein channeltron, bei welchem durch Anlegen einer hohen Spannung (in dieser Arbeit 1500 V) beim Stoß eines Elektrons mit der Wand eine größere Anzahl an Sekundärelektronen erzeugt wird. Diese stoßen nun ihrerseits unter Erzeugung von Sekundärelektronen im channeltron, wodurch es zu einer lawinenartigen Verstärkung kommt und das Stromsignal detektiert werden kann.<sup>[121]</sup>

Die gemessenen absoluten Intensitäten auf den unterschiedlichen  $m/z$ -Verhältnissen hängen sehr empfindlich von den eingestellten Parametern in der Ionenquelle ab. Neben dem bereits erwähnten Emissionsstrom  $I_{Emission}$  und der Kathodenspannung  $U_{Kathode}$ , welche den Anteil an ionisierten Teilchen bestimmt, spielt auch die Effizienz, mit der die Ionen in den Massenanalysator geleitet werden, eine Rolle. Beim QMA 200 Prisma wurde dies über die Potentiale  $U_{IonRef} = 150 \text{ V}$ ,  $U_{Focus} = 12,0 \text{ V}$ ,  $U_{FieldAxis} = 6,00 \text{ V}$  und  $U_{Extract} = 100 \text{ V}$  gesteuert. Da die Zugspannung des channeltrons im Bereich des Verstärkungsplateaus lag, war das gemessene Stromsignal proportional zur Menge an detektiertem Produkt. Aufgrund der Bauweise ist beim QMA 200 Prisma keine Hochauflösung erzielbar, es kann also nicht über die genaue Lage des  $M^{+}$ -(Radikal)-Kations auf die Summenformel geschlossen werden. Es wird nach ganzzahligen  $m/z$ -Verhältnissen aufgetrennt, was die qualitative und quantitative Gasanalyse insbesondere in den Reaktionsexperimenten komplizierter, aber nicht unmöglich machte. Nachfolgend soll kurz auf die Besonderheiten der beiden Einsatzfelder, der Kanalmessung in den Reaktionsexperimenten und der thermischen Desorptionsspektroskopie in der Präparationskammer, eingegangen werden.

### 3.3.1 Kanalmessungen

Für die Untersuchung der Ethylenepoxidation über Silber stellte sich die grundsätzliche Frage nach der Art der Produktanalyse bei Umsatzexperimenten. In der vorliegenden Arbeit wurde hierzu die Quadrupolmassenspektrometrie angewandt. Eine in der Literatur weit verbreitete Alternative wäre GC<sup>¶</sup> gewesen.<sup>[17,19,67,78,79,123–130]</sup> Da jedoch unter den gewählten experimentellen Bedingungen nur ein sehr kleiner Umsatz zu erwarten war, wurde QMS aufgrund der niedrigeren Nachweisgrenze und der Möglichkeit zur kontinuierlichen Produktanalyse vorgezogen. Die bereits erwähnte Fragmentierungsproblematik erschwerte eine saubere Produktgasanalyse deutlich, wie ausführlich im Abschnitt 4.1.3 *Produktquantifizierung* dargestellt werden wird. Während der Umsatzexperimente wurden 17  $m/z$ -Verhältnisse sowie der Reaktordruck  $p$  und die Ofentemperatur  $T$  als Funktion der Zeit  $t$  aufgezeichnet. Es wurde sequentiell für 2 s pro  $m/z$ -Kanal gemessen, so dass die zeitliche Auflösung in den Kanalmessungen ca. 34 s betrug.

### 3.3.2 TDS

Mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS: **t**hermal **d**esorption **s**pectroscopy) konnten im Rahmen dieser Dissertation Informationen über die thermischen Stabilitäten verschiedener Sauerstoffphasen auf der Ag(111)-Oberflächen erhalten werden. Allgemein wird bei TDS eine Probe mit einer konstanten Temperaturrampe erhitzt. Erreicht die so zugeführte thermische Energie die Größe der Aktivierungsbarriere für die Desorption  $E_{des}$  des Adsorbats, so desorbiert dieses und kann mit Hilfe des Massenspektrometers detektiert werden. Eine Auftragung des Desorptionssignals gegen die Temperatur ergibt das TD-Spektrum. Zu beachten ist generell, dass die detektierte Spezies nicht mit der adsorbierten übereinstimmen muss. Leicht zu erkennen ist dies beispielsweise an atomar adsorbiertem Sauerstoff, welcher assoziativ desorbiert und als O<sub>2</sub>-Molekül nachgewiesen wird. Neben der qualitativen und der quantitativen<sup>¶</sup> Analyse kann über die Betrachtung der zugrunde liegenden Kinetik auch eine Aussage über die Größe von  $E_{des}$  getroffen werden. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Abschätzung von  $E_{des}$  für verschiedene Sauerstoffphasen auf Ag(111) durchgeführt. Unter den Randbedingungen einer großen Pumprate im System, welche eine Readsorption auf der Probenoberfläche verhindert, und unter der Annahme,

---

¶ GC: Gaschromatographie

¶ über die Bestimmung der Fläche unter dem Desorptionssignal

dass es keine Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen gibt, gilt für die Desorptionsrate  $r$  die Polanyi-Wigner Gleichung:<sup>[131]</sup>

$$r = -\frac{d\Theta_i}{dt} = \nu_i \Theta_i^{n_i} e^{-E_{des}/RT}. \quad (3.18)$$

$\Theta_i$  ist die Bedeckung der Spezies  $i$  auf der Oberfläche,  $\nu_i$  der präexponentielle Faktor,  $n_i$  die Desorptionsordnung,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur der Probe. Eine Anpassung an die experimentellen Daten liefert im Prinzip den passenden Parametersatz  $\nu$ ,  $n_i$  und  $E_{des}$ . Dies ist allerdings sehr aufwendig und darüber hinaus können die Parameter bei Vorhandensein attraktiver bzw. repulsiver Wechselwirkungen eine Funktion der Bedeckung  $\Theta$  sein.<sup>[132]</sup> Eine Möglichkeit  $E_{des}$  auf kürzerem Wege zu erhalten bietet ein Verfahren nach REDHEAD.<sup>[133]</sup> Die zugrundeliegenden Annahmen sind eine Desorptionsordnung von  $n_i = 1$  sowie eine Unabhängigkeit der Größen  $E_{des}$  und  $\nu_i$  von der Bedeckung  $\Theta_i$ . Mit  $\beta = dT/dt$  als Heizrate kann über  $T_{max}$  als Temperatur der maximalen Desorption der Spezies  $i$  und unter der Annahme eines präexponentiellen Faktors von  $\nu_i = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  folgendermaßen auf  $E_{des}$  geschlossen werden:

$$E_{des} = RT_{max} \left[ \ln \left( \frac{\nu_i T_{max}}{\beta} \right) - 3,46 \right]. \quad (3.19)$$

Die Annahmen bei REDHEAD sind sehr weitreichend, wodurch z.B. bei einer abweichenden Desorptionsordnung falsche Ergebnisse resultieren würden. Dennoch hat sich dieses als Redheadanalyse bezeichnete Verfahren aufgrund seiner Einfachheit zu einem Standardverfahren in der thermischen Desorptionsspektroskopie entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Redheadanalyse zur Abschätzung von  $E_{des}$  verschiedener Sauerstoffphasen auf der Oberfläche der Ag(111)-Einkristalle benutzt. Näheres hierzu findet sich in Kapitel 4.2.3.3 *Thermisches Verhalten der O 530 eV-Spezies* auf Seite 147. Alternative Methoden zur Ermittlung von  $E_{des}$  beziehen noch zusätzliche Informationen aus dem TD-Spektrum in die Analyse mit ein. So nehmen beispielsweise CHAN et al. die Halbwertsbreite  $W$  des Desorptionsspeaks als experimentelle Größe in ihr Modell mit auf.<sup>[134]</sup> Alternativ gibt es auch die FALCONER-MADIX-Methode, bei welcher die Heizrate variiert wird.<sup>[100,135]</sup> Auf diese Methoden soll jedoch nicht näher eingegangen werden, da diese in der vorliegenden Arbeit nicht zur Anwendung kamen.

### 3.4 LEED

Um geordnete Sauerstoffphasen auf der Ag(111)-Oberfläche nachzuweisen bzw. deren Periodizität bzgl. des Substrats bestimmen zu können, wurde u.a. die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED: **l**ow **e**nergy **e**lectron **d**iffraction) an Oberflächen eingesetzt. Hierfür stand in der Präparationskammer ein ErLEED 1000-A der Firma SPECS zur Verfügung. Nachfolgend soll das Funktionsprinzip bei LEED kurz erläutert werden. Eine genauere Übersicht findet sich bei ERTL und KÜPPERS oder bei NIEMANTSVERDRIET.<sup>[97,100]</sup> Der apparative Aufbau besteht, abgesehen von der kristallinen Probe, an welcher gebeugt wird, im Wesentlichen aus zwei Komponenten, der Elektronenquelle und dem Detektionsschirm. Diese sind schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt. Als Elektronenkanone dient

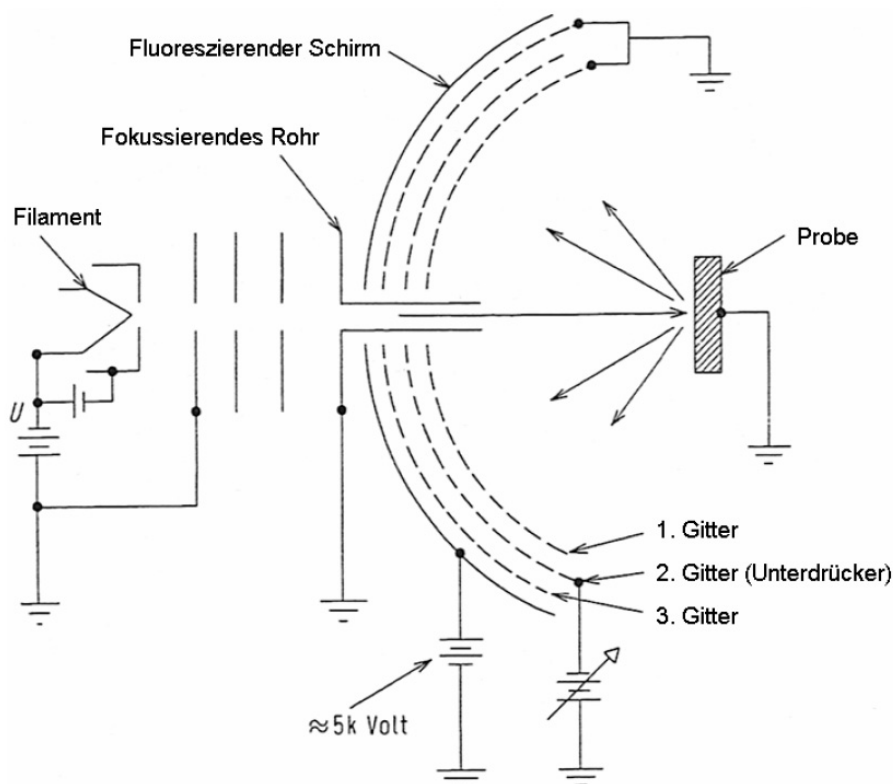


Abbildung 3.5: Aufbau einer LEED-Apparatur (aus ERTL und KÜPPERS<sup>[97]</sup>).

beim ErLEED 1000-A eine thermische Quelle bestehend aus einem Filament in einem Wehnelt-Zylinder und Fokussierungslinsen zur Erzeugung eines scharfen Elektronenstrahls. Dieser trifft im feldfreien Raum auf die Probe. Die rückgestreuten Elektronen treffen anschließend auf eine Anordnung aus drei Gittern, wobei das 1. und 3. Gitter auf Erdpotential

gelegt sind, wie die Elektronen, während das 2. durch Anlegen eines Gegenpotentials die langsameren, inelastisch gestreuten Elektronen unterdrückt. Nach Durchtritt durch diese drei Gitter werden die Elektronen mit einigen keV in Richtung des Fluoreszenzschirms beschleunigt, auf welchem dann die Beugungsreflexe ortsaufgelöst sichtbar gemacht werden. Aus Platzgründen wurde mit dem ErLEED 1000-A ein rear-view-LEED verwendet, die Beobachtung des Beugungsmusters erfolgte also von der Rückseite des Fluoreszenzschirms aus (in Abbildung 3.5 von links). Die Qualität der Aufnahmen war leider aus unbekanntem Gründen nicht besonders hoch. Nachfolgend soll kurz auf das hinter LEED stehende Funktionsprinzip eingegangen werden.

LEED basiert auf der Beugung einer eintreffenden, ebenen Elektronenwelle an einem periodischen Gitter. Als Gitter fungiert hierbei eine kristalline Oberfläche, in der vorliegenden Arbeit eine Ag(111)-Oberfläche mit einer geordneten Sauerstoffphase. Die eintreffende Welle wird aus einem monoenergetischen Elektronenstrahl erzeugt. Nach der de Broglie-Beziehung gibt es folgenden Zusammenhang zwischen der Beschleunigungsspannung  $U$  der Elektronen und der resultierenden Wellenlänge  $\lambda$ :<sup>[136]</sup>:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin}}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}}. \quad (3.20)$$

Die Wellenlänge ist also umgekehrt proportional zur Wurzel aus  $U$ . In obiger Gleichung steht  $h$  für das Plancksche Wirkungsquantum,  $m_e$  ist die Elektronenmasse,  $p$  der Impuls des Teilchens und  $E_{kin}$  die kinetische Energie. Aus Gleichung 3.20 folgt, dass beispielsweise aus einer Beschleunigungsspannung von 150 V eine Wellenlänge von knapp 1 Å resultiert. Damit liegt diese in der Größenordnung von Gitterkonstanten, was günstig für die Beobachtung von Beugungseffekten ist. Wegen der geringen mittleren freien Weglänge von Elektronen dieser Energie in Festkörpern erfolgt die Beugung zudem am Oberflächengitter. Für konstruktive Interferenz muss der Wegunterschied  $\Delta x$  gleich einem ganzzahligen Vielfachen der verwendeten Wellenlänge  $\lambda$  sein. Da hierbei jedoch nicht gelten muss, dass Einfallswinkel gleich Austrittswinkel ist, gilt nicht die Bragg'sche Beziehung (Vgl. Abschnitt 3.6 *XRD*), sondern lediglich die zwei Laue-Beziehungen:

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{s} = n_1 \lambda \quad (3.21)$$

$$\vec{a}_2 \cdot \Delta \vec{s} = n_2 \lambda \quad (3.22)$$

$$\vec{s} - \vec{s}_0 = \Delta \vec{s}.$$

Hierbei sind  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  die beiden Einheitsvektoren des 2D-Gitters, während  $\vec{s}_0$  und  $\vec{s}$  die dimensionslosen Einheitsvektoren des einfallenden bzw. des gebeugten Strahls sind. Anschaulich bedeutet dies, dass konstruktive Interferenz dann vorliegt, wenn die Änderung der zur Oberfläche parallelen Komponente des Wellenvektors gerade einem reziproken Gittervektor der Oberfläche entspricht. Für eine Strukturanalyse aus den Reflexintensitäten muss allerdings die sehr viel komplexere dynamische Beugungstheorie angewandt werden.

Da bei LEED wie auch bei STM neben kristallinen Oberflächen auch geordnete Überstrukturen detektiert und bestimmt werden können, soll an dieser Stelle eine kurze Behandlung der Nomenklatur dieser Überstrukturen gegeben werden. Für weitergehende Ausführungen sei auf Sekundärliteratur verwiesen.<sup>[97]</sup> Die 2D-Oberflächenelementarzelle ist, wie oben bereits beschrieben, durch die beiden Elementarzellvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  definiert. Als Konvention gilt für die Benennung, dass  $|\vec{a}_1| \leq |\vec{a}_2|$ . Aufgrund der fehlenden dritten Dimension reduzieren sich die 14 Bravaisgitter bei Oberflächen auf fünf, nämlich quadratisch, hexagonal, rechteckig, rechteckig zentriert und schief. Auf diesen Gittern kann eine Überstruktur mit den beiden Übergittervektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  sitzen und zwar auf drei prinzipielle Arten, nämlich kommensurabel, inkommensurabel unter Ausbildung eines Moiré-Effektes oder aber inkohärent. Um diese Strukturen zu benennen, gibt es zwei Arten der Nomenklatur, die Matrix- bzw. die Wood-Notation. Erstere, von PARK und MADDEN eingeführt,<sup>[137]</sup> ist immer anwendbar. Die  $\vec{a}_i$  sind linear unabhängige Vektoren, die eine Ebene aufspannen, in welcher  $\vec{b}_i$  ausgedrückt werden kann als:

$$\vec{b}_1 = m_{11}\vec{a}_1 + m_{12}\vec{a}_2 \quad (3.23)$$

$$\vec{b}_2 = m_{21}\vec{a}_1 + m_{22}\vec{a}_2. \quad (3.24)$$

Die Faktoren  $m_{ij}$  sind hierbei im Falle einer kommensurablen Struktur natürliche Zahlen, bei einer inkommensurablen rationale und bei einer inkohärenten irrationale Zahlen. Das obige lineare Gleichungssystem lässt sich kürzer in folgender Matrix-Notation ausdrücken:

$$\vec{b} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \vec{a} = \mathfrak{M} \cdot \vec{a}. \quad (3.25)$$

Die Matrix  $\mathfrak{M}$  dient zur Benennung der Struktur. Eine Alternative zu dieser Notation stellt die in bestimmten Fällen anwendbare Wood-Nomenklatur dar:<sup>[138]</sup>

$$\left( \frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\alpha. \quad (3.26)$$

Hierbei wird die Überstruktur über die Verhältnisse der Längen der Überstrukturvektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  bezüglich der Grundgittervektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  angegeben. Eine eventuelle Verdrehung  $\alpha$  des Übergitters gegen das Grundgitter wird zusätzlich durch die Angabe  $R\alpha$  beachtet. Anwendbar ist diese Notation allerdings nicht auf inkohärente Strukturen, und auch nicht falls der Winkel zwischen den Übergittervektoren von dem zwischen den Grundgittervektoren abweicht. Eine Ausnahme stellt das Auftreten einer rechteckigen Struktur dar, bei der in der Wood-Notation anstelle von  $R\alpha$  der Ausdruck *rect* benutzt wird. Hierbei muss allerdings dann gelten, dass  $\vec{b}_1 \parallel \vec{a}_1$ . Aufgrund der größeren Einfachheit wird in dieser Arbeit die Wood-Notation zur Beschreibung von Überstrukturen verwendet werden. Nur in den eben beschriebenen Fällen, in welchen diese nicht anwendbar ist, wird auf die Matrix-Notation zurückgegriffen werden.

### 3.5 SEM

Neben den oben beschriebenen selbst angewandten analytischen Methoden wurde ergänzend hierzu auch externe Analytik zur Aufklärung der Ethylenepoxidation über Silber angewandt. So diente beispielsweise die Rasterelektronenmikroskopie (SEM: scanning electron microscopy) zur Untersuchung polykristalliner Ag-Folien. Verwendet wurde ein Jeol JSM-6500F. Obwohl SEM keine in situ-Methode zur Katalysatorcharakterisierung darstellt und auch die Oberflächenempfindlichkeit deutlich schlechter als bei anderen Surface Science-Techniken ist, konnten mit der Rasterelektronenmikroskopie auf einer Mesoskala wichtige morphologische Informationen zu den polykristallinen Ag-Folien gewonnen werden. Es wurde hierbei der Einfluss des thermischen Aktivierungsschritts bzw. der Reaktionsbedingungen im Flussreaktor auf deren Morphologie (Änderung der Korngröße, Facettierung etc.) überprüft. Die Ergebnisse finden sich im Abschnitt 4.1.4.2 *Einfluss des Aktivierungsschritts* auf Seite 80ff. An dieser Stelle soll basierend auf GOLDSTEIN et al. und NIEMANTSVERDRIET kurz auf die Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie eingegangen werden.<sup>[100,139]</sup>

Bei SEM wird ein mikroskopisches Bild einer Probe durch Interaktion mit einem fokussierten Elektronenstrahl erzeugt. Zur Analyse wird ein monochromatischer Elektronenstrahl von einigen keV Energie (bei den Ag-Folien: 4,0 keV) über eine Probe gerastert. Die Absorption des Primärstrahls durch den Festkörper führt in diesem zum Auftreten unterschiedlicher Sekundärprozesse, welche zur Probenanalytik verwendet werden können. So können elastisch rückgestreute Elektronen (BSE: **backscattered electrons**) detektiert werden. Die Rückstreuwahrscheinlichkeit ist eine Funktion der Ordnungszahl, was zu einem Elementkontrast im Bild führt. Durch inelastische Streuprozesse werden Sekundärelektronen (SE) von einigen eV Energie erzeugt, welche nach Austritt aus der Probe ebenfalls detektiert werden können und eine höhere Oberflächensensitivität besitzen. Die beiden genannten Prozesse werden zur Darstellung der Topographie eingesetzt. Der Bildkontrast entsteht sowohl durch die Morphologie als auch durch Unterschiede in der Menge an freigesetzten SE bzw. BSE, die elementabhängig ist. Die theoretisch erreichbare Auflösung bei SEM wird, aufgrund der Detektion im optischen Fernfeld, durch das Abbesche Gesetz bestimmt:

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha}. \quad (3.27)$$

$\Delta d$  ist der Abstand zwischen zwei aufgelösten Punkten,  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung,  $n$  der Brechungsindex und  $\alpha$  der halbe Öffnungswinkel des fokussierten Strahlkegels. Die Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  des Elektronenstrahls von der Beschleunigungsspannung  $U$  der Elektronen, welche die Masse  $m_e$  und die Ladung  $e$  besitzen, ist bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen in Gleichung 3.20 auf Seite 49 beschrieben worden. Einsetzen von 3.20 in 3.27 zeigt, dass die Auflösung  $\Delta d$  proportional zu  $1/\sqrt{U}$  ist, wodurch bei genügend großer Beschleunigungsspannung  $U$  atomare Auflösung erreicht werden sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die SE bzw. BSE nicht nur von der obersten bestrahlten atomaren Schicht des Festkörpers stammen, sondern aus einem größeren Wechselwirkungsvolumen. Dieses spiegelt im Prinzip die mittleren freien Weglängen der Elektronen im Festkörper wider. Die Größe dieses Wechselwirkungsvolumens steigt mit zunehmender Primärstrahlenergie und läuft somit der theoretischen Erhöhung der Auflösung nach 3.27 entgegen. Die bei der verwendeten Einstrahlenergie von 4,0 keV für die Ag-Folien erreichbare Auflösung liegt bei ca. 20-30 nm.



### 3.5.1 EDX

Als elementspezifische Analysenmethode im Rahmen der Rasterelektronenmikroskopie wurde auch noch die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX: **e**nergy **d**ispersive **x**-ray spectroscopy) angewandt. Es wurde ein EDX-Detektor von OXFORD INSTRUMENTS verwendet. Mit dieser Methode wurde versucht, oberflächennahen Sauerstoff in den polykristallinen Ag-Folienkatalysatoren nachzuweisen, was jedoch aufgrund des geringen Röntgenfluoreszenzquerschnitts von Sauerstoff nur sehr eingeschränkt möglich war. Dennoch soll an dieser Stelle ebenfalls basierend auf GOLDSTEIN et al. diese analytische Methode kurz beschrieben werden.<sup>[139]</sup>

Neben der Erzeugung von BSE sowie von Sekundärelektronen wird im Festkörper durch den Primärstrahl charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt. Die Frequenz des Röntgenquants\*\* ist elementspezifisch. Die wellenlängenabhängige Detektion erfolgte am verwendeten Gerät über einen Lithium gedrifteten Siliziumeinkristall Si(Li), der mittels flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Die durch die auftreffenden Röntgenquanten im Detektor erzeugten Elektronen-Loch-Paare, deren Anzahl mit der Energie der Quanten korreliert, erzeugen hierbei ein Stromsignal. Das hieraus generierte Spannungssignal enthält histogrammisch aufgetragen sowohl qualitative wie auch quantitative Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe.

## 3.6 XRD

Als zweite Form der externen Analytik wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD: **X**-ray **d**iffraction), genauer gesagt die Pulverdiffraktometrie eingesetzt. Apparativ kamen hierbei sowohl ein SEIFERT XRD3000 mit Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung und Ni-Filter ohne Monochromator für Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie, als auch ein STOE Stadi P mit gebogenem Ge-Monochromator unter Verwendung von Mo  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung für Messungen in Transmissionsgeometrie zum Einsatz. Obwohl es sich bei XRD um eine Volumenmethode und damit keine klassische Analytik zur Aufklärung von Katalyseprozessen handelt, konnte die Pulverdiffraktometrie im Rahmen dieser Arbeit dazu eingesetzt werden, Änderungen in der

---

\*\* erzeugt durch Auffüllen einer Elektronenlücke im Atom durch ein schwächer gebundenes Elektron im selben Atom unter Entstehung eines Röntgenquants

kristallinen Zusammensetzung der Ag-Folien durch den Aktivierungsprozess nachzuweisen. Näheres hierzu findet sich im Abschnitt 4.1.4.2 *Einfluss des Aktivierungsschritts* auf Seite 80ff. Nachfolgend soll kurz auf die Prinzipien der Röntgendiffraktometrie und die Besonderheiten der angewandten Geometrien der Pulverdiffraktometer eingegangen werden.

XRD dient zur Analyse dreidimensional periodischer Festkörperstrukturen. Hierbei kommt es zur Beugung von Röntgenstrahlung am periodischen Gitter des Festkörpers. Die gebeugten Strahlen können winkelabhängig miteinander konstruktiv oder destruktiv interferieren. Beschrieben werden kann dies durch die Braggsche Gleichung:<sup>[136]</sup>

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (3.28)$$

$d$  ist der Netzebenenabstand orthogonal zur Winkelhalbierenden von einfallendem und gebeugtem Strahl,  $\theta$  der Eintritts- bzw. Austrittswinkel bzgl. der betreffenden Netzebenennormale,  $n$  die Beugungsordnung und  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Es soll nur näher auf die in dieser Arbeit verwendete Pulverdiffraktometrie eingegangen werden und diese auch lediglich qualitativ und nicht quantitativ beschrieben werden. Entscheidend für die Messung eines Beugungsereignisses ist die geometrische Beziehung zwischen Röntgenquelle, Netzebene und Detektor. In der Edwald-Konstruktion ist die Beugungsbedingung erfüllt, wenn ein reziproker Gitterpunkt auf der Edwaldkugel liegt. Soweit dieser Fall nicht vorliegt, kann durch eine dreidimensionale Rotation des Einkristalls, was der Rotation des reziproken Gitters entspricht, diese geometrische Beziehung herbeigeführt werden. Dieser Umstand wird bei der Pulverdiffraktometrie ausgenutzt. Die wahllose räumliche Ausrichtung der Kristallfacetten einer polykristallinen Probe ersetzt hierbei die Rotation und führt dazu, dass der Primärstrahl gleichzeitig an allen vorhandenen Typen von Kristallfacetten gebeugt wird. Durch Positionierung des Detektors kann die Intensität des gebeugten Strahls als Funktion des Beugungswinkels  $\theta$  aufgenommen werden, wobei aus Konventionsgründen in der Regel gegen die Ablenkung des Primärstrahles, also  $2\theta$  aufgetragen wird. Um aus diesen Beugungswinkeln die Millerschen Indizes (hkl) der entsprechenden Netzebenen zu ermitteln zu können, wird bei Kenntnis des Kristallsystems die jeweilige quadratische Form der Braggschen Gleichung verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden polykristalline Ag-Folien hinsichtlich ihrer kristallinen Zusammensetzung untersucht.

Für den bei Silber vorliegenden kubischen Fall ist diese besonders einfach, nämlich:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.29)$$

wobei  $\lambda$  für die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist und  $a^{\dagger\dagger}$  die Länge des Elementarzellvektors beschreibt. Aufgrund der Bravais-Zentrierung gibt es außerdem noch eine integrale Auslöschung. Bei Flächenzentrierung, wie das bei Silber der Fall ist,<sup>‡‡</sup> gilt für die Reflexbedingung bzgl. der hkl-Werte daher, dass entweder alle gerade, oder aber alle ungerade sein müssen.

Zur eigentlichen Messung von Pulverdiffraktogrammen stehen eine Reihe von Geometrien zur Verfügung, wobei hier nur auf die beiden verwendeten eingegangen werden soll. Zum einen wurde mit Hilfe eines SEIFERT XRD3000 Pulverdiffraktometers in Reflektion, also der Bragg-Brentano-Geometrie gemessen. Anschaulich dargestellt ist diese Geometrie in Abbildung 3.6. Die Probe befindet sich im Zentrum eines Kreises, auf welchem sich so-

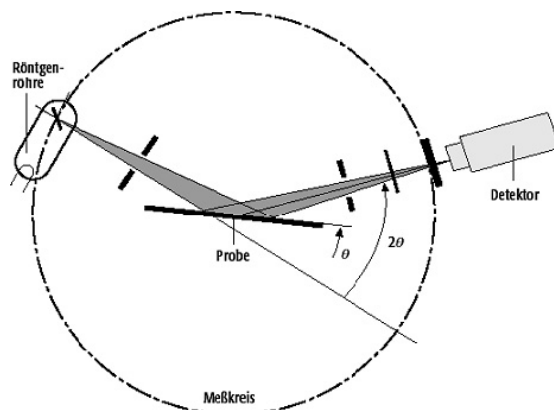


Abbildung 3.6: Darstellung der Apparatur zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen in Bragg-Brentano-Geometrie (aus STOLZENBERGER<sup>[140]</sup>).

wohl die Quelle (Cu  $K_\alpha$ -Strahlung) wie auch der Punktanalysator befinden. Die Quelle ist hierbei in ihrer Position und Ausrichtung fixiert. Während der Messung dreht sich die Probe um  $\theta$  während der Analysator gleichzeitig auf der Kreisbahn einen Winkel von  $2\theta$  zurücklegt.<sup>§§</sup> Durch diese Bewegung bildet die Oberflächennormale des Probenhalters stets die Winkelhalbierende von einfallendem und gebeugtem Strahl, was zur Folge hat, dass alle

<sup>††</sup>  $a_{\text{Ag}} = 4,09 \text{ \AA}$

<sup>‡‡</sup> Raumgruppe:  $F 4/m \bar{3} 2/m$

<sup>§§</sup>  $\theta/2\theta$ -Messung

detektierten Netzebenenscharen während der Messung parallel zur Probenträgeroberfläche verlaufen. Alternativ hierzu wurde auch mit Hilfe des STOE Stadi P Pulverdiffraktometers in Transmissionsgeometrie gemessen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Hier ist die Probe in Position und Ausrichtung fixiert und befindet sich im

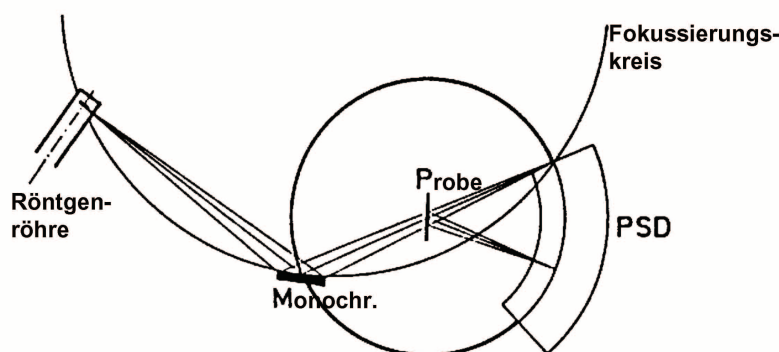


Abbildung 3.7: Darstellung der Apparatur zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen in Transmissionsgeometrie (aus Schriften der Firma STOE & Cie GmbH Darmstadt<sup>[141]</sup>).

Mittelpunkt eines Kreises, auf welchem ein beweglicher positionsempfindlicher Detektor (PSD: **p**osition **s**ensitive **d**etector) sowie der Ge-Monochromator der Röntgenquelle sitzt. Die eigentliche Röntgenröhre zur Erzeugung der Mo  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung bewegt sich auf einem separaten Fokussierungskreis. Hier ist die Geometrie während der Messung derart, dass der Probeträger auf der Winkelhalbierenden von einfallendem und gebeugtem Strahl liegt. Hierdurch werden nur Netzebenenscharen parallel zur Oberflächennormale der Probenträgeroberfläche detektiert. Beide Methoden ergänzen sich demnach bzgl. der detektierten Netzebenenscharen, da die in der Bragg-Brentano-Geometrie detektierten senkrecht auf denen der Transmissionsgeometrie liegen. Während die Information der absoluten Orientierung der Netzebenen bei Pulvern unerheblich ist, kann diese bei flachen, polykristallinen Ag-Folien dazu verwendet werden, um eventuelle Texturierungen in Bezug zur makroskopischen Katalysatoroberfläche zu setzen, wie in Abschnitt 4.1.4.2 *Einfluss des Aktivierungsschritts* auf Seite 80ff beschrieben ist.

# Ergebnisse



Die Wissenschaft, lieber Junge, ist voll Irrthümer, die man aber nicht zu scheuen hat, weil sie allmählig der Wahrheit zuführen.

---

*Die Reise nach dem Mittelpunkt der Erde (J. Verne)*

## 4 Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Ag-katalysierten Ethylenepoxidierung. Die in großer Zahl in der Literatur beschriebenen ex-situ Untersuchungen an Modellkatalysatoren zu dieser Reaktion beinhalten alle das Problem einer unklaren Übertragbarkeit auf das katalytisch aktive System.<sup>[15,17,23–31,35,36,38,43,54–57,65–85]</sup> Hinzu kommt aufgrund der Notwendigkeit von UHV-Bedingungen für die Oberflächenanalytik auch noch das pressure gap-Problem. Die eigentliche, katalytisch aktive Sauerstoffphase für die Ethylenepoxidierung wird unter UHV-Bedingungen nicht gebildet, wie in Kapitel 1 *Einleitung* beschrieben. Die EtO-Darstellung über Silber kann als klassisches Beispiel für das pressure gap-Problem in der heterogenen Katalyseforschung angesehen werden. Daher genügt ein reiner Surface Science-Ansatz nicht zur Klärung der zentralen Fragestellungen im Zusammenhang mit dem katalytischen Prozess. Diese wurden ebenfalls in Kapitel 1 *Einleitung* bereits dargelegt, sollen jedoch an dieser Stelle nochmals aufgegriffen werden. Was ist die katalytisch aktive Sauerstoffspezies auf Silber? Warum entsteht diese nur bei hohem Sauerstoffpartialdruck bzw. in Reaktionsgasmischung? Welche Rolle spielt hierbei die bekannte hohe Löslichkeit von Sauerstoff in Silber? Welche katalytische Relevanz besitzen die übrigen sauerstoffhaltigen Phasen? Antworten bzw. Lösungsansätze für diese zentralen Fragestellungen im katalytischen EtO-Prozess soll die vorliegende Arbeit in den nachfolgenden Ausführungen geben. Um der sehr grundsätzlichen Problematik des pressure gap in der Katalyseforschung zu begegnen, wurde zur Untersuchung der Ag-katalysierten Ethylenepoxidierung eine nicht-klassische Herangehensweise gewählt. Abbildung 4.1 zeigt die grundlegende Idee des experimentellen Vorgehens in der gesamten Arbeit. Es wurde hierzu ein zweifacher Ansatz verfolgt. Auf der einen Linie wurden realkatalytische Experimente mit unterschiedlichen Modellkatalysatoren wie Ag-Pulvern, Ag-Folien oder Ag(111)-Einkristallen in einem Flussreaktorsystem durchgeführt. Ziel war hierbei ein experimentelles Vorgehen zu finden, unter welchem der zweifelsfreie Nachweis der Ethylenoxid-darstellung über Modellkatalysatoren gelingt. Das musste insbesondere mit dem Ag(111)-Einkristall gelingen, da dieser der Modellkatalysator für die STM-Experimente sein sollte, was aber wegen der geringen Ober-

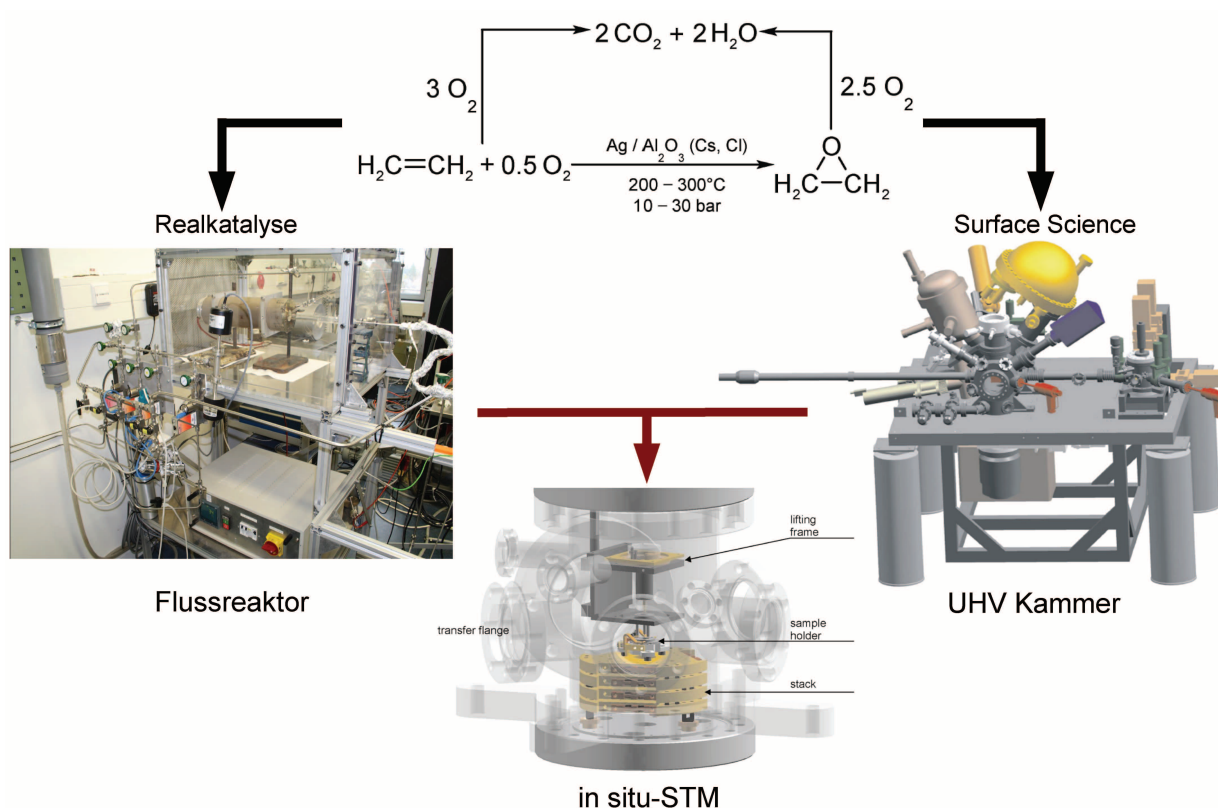


Abbildung 4.1: Vorgehen zur Überbrückung des pressure gap-Problems.

flächengröße des Einkristalls naturgemäß am schwierigsten war. Die Experimente schlossen sowohl das Finden eines geeigneten Parameterraums ein, als auch die Etablierung eines zuverlässigen und zweifelsfreien Nachweisverfahrens zur qualitativen und quantitativen Produktanalyse. Darüber hinaus sollten auch Erkenntnisse bzgl. des kinetischen Verhaltens sowie Hinweise auf den Reaktionsmechanismus aus diesen Flussexperimenten gewonnen werden. Auf der zweiten Linie erfolgte eine Untersuchung unter UHV-Bedingungen mit oberflächensensitiver Analytik (XPS, TDS, LEED, STM) an Ag(111)-Einkristallen. Im Zuge dieser Studien wurde versucht, potentiell katalytisch relevante Sauerstoffphasen auf Ag(111) zu präparieren und diese anschließend zu charakterisieren. Die aus beiden Linien gewonnenen Erkenntnisse wurden schließlich zusammengeführt, um STM-Messungen unter in situ-Bedingungen konzipieren und interpretieren zu können. Dabei entstammten die experimentellen Bedingungen ( $p$ ,  $T$ , Gaszusammensetzung), unter welchen ein Ag(111)-Einkristall aktiv bzgl. Ethylenepoxidierung ist, den Flussexperimenten. Die vorangegangenen UHV-Untersuchungen sollten dazu dienen, im Idealfall eine der zuvor in den UHV-Messungen charakterisierten Sauerstoffphasen unter den Bedingungen der Reaktion



wiederzufinden. Wenn dabei gleichzeitig EtO in der als Reaktor ausgelegten STM-Zelle nachweisbar wäre, wäre der entscheidende Schritt zur Überwindung des pressure gaps gelungen und die katalytisch aktive Sauerstoffphase für die Ethylenepoxidation über Silber gefunden. Nachfolgend werden nun die durchgeführten Experimente beschrieben und die hieraus gezogenen Erkenntnisse dargestellt. Die Einteilung in die drei Unterkapitel folgt hierbei der obigen Herangehensweise.

## 4.1 Experimente im Flussreaktor

Die Verwendung von Modellreaktoren zur Untersuchung von Katalyseprozessen stellt einen ersten Schritt weg von den sehr speziellen Bedingungen der Surface Science-Studien hin zur Realkatalyse dar. In der Literatur sind für die Ag-katalysierte Ethylenepoxidation eine Reihe von realkatalysenahen Untersuchungen beschrieben. Hierbei kann differenziert werden zwischen Druckzellen, welche Teil einer UHV-Apparatur sind und meist im batch-Modus,<sup>[15,21,22,126,142,143]</sup> teilweise aber auch im Fluss betrieben werden,<sup>[17,38,144,145]</sup> und eigenständigen Modellreaktoren im Flussbetrieb,<sup>[19,79,125,127–130,146–149]</sup> zum Teil sogar unter Verwendung von sog. Berty-Typ Reaktoren mit Gaszyklisierung.<sup>[67,78,123,124,150]</sup> Diese grobe Aufteilung macht klar, wie unterschiedlich sich selbst die Durchführung von Reaktorstudien gestalten kann. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Studien wurden an einem Flussreaktor bei Betrieb im mbar-Regime durchgeführt und stehen damit von der Herangehensweise her zwischen diesen beiden Gruppen. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 2.1 im Kapitel 2 *Experimenteller Aufbau* zu sehen und wurde dort bereits eingehend beschrieben. Für die Reaktionsexperimente wurden die Eduktgase Ethylen, Sauerstoff und Argon (als interner Standard für die Quantifizierung) über Massenflussregler in den Quarzglasreaktor eingeleitet. Dieser wurde in einem Röhrenofen platziert, der über einen PID-Regler gesteuert werden konnte. Die Analyse des Produktgasgemisches erfolgte massenspektrometrisch über ein QMS in einer separaten UHV-Kammer, in welche über ein Feindosierventil ein definierter Anteil des Gasstroms eingeleitet werden konnte. Die qualitative und quantitative Analyse der Reaktionsprodukte anhand des Referenzträrgases Argon wird nach der Beschreibung der grundsätzlichen Durchführung der Reaktorexperimente beschrieben werden.

### 4.1.1 Grundsätzliche Durchführung der Reaktorexperimente

Es wurden verschiedene Proben, nämlich Ag-Pulver (CHEMPUR, 99 %, Partikelgröße: 1,5-2,5  $\mu\text{m}$ , gemessene Oberfläche über Sorptionsmessung: 1,24  $\text{m}^2/\text{g}$ ), Ag-Folien (CHEMPUR, 99,995 %, Dicke: 0,1 mm) und Ag(111)-Einkristalle (MATECK, polierte Oberfläche: 0,2  $\text{cm}^2$ , Gesamtoberfläche: 1,1  $\text{cm}^{2*}$ ) als Katalysatoren verwendet. Da eine Reinigung der Pulverkatalysatoren nur mit großem Aufwand möglich gewesen wäre und diese auch ungereinigt Aktivität zeigten, wurden die Pulverproben ohne Vorbehandlung im mittleren Teil des Glasreaktors auf einem Glasschiffchen platziert. Bei den Ag-Folien erfolgte ein Reinigungsschritt mit Aceton im Ultraschallbad, bei Einkristallen durch  $\text{Ar}^+$ -Sputtern und Heizzyklen im UHV vor Einführen in der Reaktor. Nach Evakuierung durch Pumpeinheit II (vgl. Abbildung 2.1 im Kapitel *Experimenteller Aufbau*) und Überprüfung der Dichtigkeit mittels Baratron, wurde mit Ausnahme der Pulverproben zu Beginn des Experiments in der Regel ein thermischer Aktivierungsschritt durchgeführt. Die Ag-Pulver zeigten bereits unter Reaktionsbedingungen eine deutliches Sintern, so dass ein thermischer Aktivierungsschritt hier mit einem massiven Verlust an spezifischer Oberfläche verbunden gewesen wäre. Beim thermischen Aktivierungsschritt wurde die im Reaktor befindliche Probe in einem Ar-Strom von 0,052  $\text{sccm}^\dagger$  auf 873 K geheizt und typischerweise für einen Zeitraum von 30 min. auf dieser Temperatur belassen. Nähere Ausführungen über den Aktivierungsschritt finden sich im Abschnitt 4.1.4.2 *Einfluss des Aktivierungsschritts* auf Seite 80ff. Nach Abkühlen ebenfalls im Ar-Strom erfolgte das eigentliche Reaktionsexperiment. Bei diesem wurden die Gase Ar,  $\text{O}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  über die vorhandenen Massenflussregler in den Reaktor geleitet. Da bei den verwendeten Einstellungen der Regler der tatsächliche Fluss zum Teil beträchtlich vom nominellen abwich, wurde dieser für die Standardeinstellung des Ar-Kanals experimentell verifiziert $^\ddagger$ . Die Anteile der beiden anderen Gase konnte über das jeweilige QMS-Signal bei inaktivem Katalysator bestimmt werden, woraus sich deren Flüsse mit Bezug auf den des Argons bestimmen ließen. Zusätzlich konnten bei Kenntnis des Totaldrucks im Reaktor über die Anteile im QMS auch die Partialdrücke  $p(i)$  berechnet werden. In der Großzahl der Experimente betragen die derart bestimmten lokalen Partialdrücke im Reaktor 1,2 mbar für  $p(\text{Ar})$ , 0,63 mbar für  $p(\text{O}_2)$  und 0,36 mbar für  $p(\text{C}_2\text{H}_4)$ . Entfernt

\* Der in Abbildung 2.5 (c) dargestellte Einkristall besitzt eine Gesamtoberfläche von 110.3  $\text{mm}^2$  mit 77  $\text{mm}^2$  in der (111) Orientierung (19.6  $\text{mm}^2$  davon polierte Oberfläche) und 33.3  $\text{mm}^2$  als Mantelfläche ohne definierte kristallographische Orientierung.

$^\dagger$  eingeleitet über einen Massenflussregler und gepumpt über die Pumpeinheit II

$^\ddagger$  durch Bestimmung des Druckanstiegs mit der Zeit bei geschlossenem Ventil am Reaktorausgang bei bekanntem Reaktorvolumen

wurde das Eduktgasgemisch nach Überströmen des Katalysators im Reaktor durch Pumpeinheit II. Über ein Feindosierventil zwischen Reaktorausgang und Pumpeinheit II wurde eine definierte Menge des Produktgasgemisches in die QMS-Kammer zur massenspektrometrischen Analyse geleitet. In allen Reaktionsexperimenten am Flussreaktor betrug der eingestellte Druck  $p_{QMS} = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar, da sich unter diesen Bedingungen das QMS noch im linearen Messbereich befindet, eine Änderung der Partialdrücke also proportional zur Signaländerung ist. Es wurden insgesamt 17  $m/z$ -Verhältnisse (18, 20, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 36, 40, 42, 43, 44, 45, 46, 48) sowie der Reaktordruck und die Ofentemperatur mit einer Zeitauflösung von 34s aufgezeichnet. Nähere Ausführungen zur Datenprozessierung bzw. Quantifizierung finden sich im Abschnitt 4.1.3 *Produktquantifizierung* auf Seite 67ff. Über einen programmierbaren PID-Regler wurde während des Flussexperiments eine  $T$ -Modulation mit alternierenden Heiß- und Kaltphasen zur Bestimmung und Entfernung des Untergrundsignals erzeugt. In den Heißphasen konnte die Aktivität des Katalysators gemessen werden, während die Kaltphasen zur Bestimmung des zeitabhängigen Untergrundsignals herangezogen wurde, um nach Entfernung des selbigen untergrundbereinigte Daten zu erhalten. Näheres hierzu findet sich ebenfalls im Abschnitt 4.1.3 *Produktquantifizierung* auf Seite 67ff. Das Standardofenprogramm bestand hierbei aus einer Kaltphase bei  $T_k = 323$  K für 5 h, gefolgt von einer Aufheizrampe mit  $2$  K/min. auf die Heißphasentemperatur von  $T_h = 523$  K, welche für 7 h gehalten wurde. Diese Zeiträume haben sich als günstig herausgestellt, um einerseits in den Kaltphasen das zeitabhängige Untergrundsignal zuverlässig beschreiben zu können und andererseits in den Heißphasen eine nicht von transientem Verhalten geprägte Aktivität der Proben zu erhalten. Nach Abkühlen auf  $T_k$  ebenfalls mit  $2$  K/min. war ein Temperaturzyklus abgeschlossen. Dieser wurde im Rahmen eines Flussexperimentes vielfach wiederholt. Nach Beendigung des Reaktionsexperiments wurden die Gasströme auf Null geregelt, der Ofen wurde ausgeschaltet, der Reaktor über Pumpeinheit II evakuiert bzw. zur Entfernung des Katalysators bis ca. 800 mbar mit Argon befüllt und anschließend geöffnet. In den nachfolgenden Abschnitten sollen nach Erläuterung der Methode zur qualitativen und quantitativen Produktanalyse die experimentellen Ergebnisse beschrieben und diskutiert werden.

### 4.1.2 Detektion von EtO über QMS

Eine eindeutige und dabei möglichst sensitive Gasanalyse war für die Untersuchung der Ethylenepoxidation über Silber essentiell. Da es sich beim verwendeten Aufbau um einen differenziell arbeitenden Reaktor handelt, musste eine geringe Produktkonzentration in einer komplexen Eduktmatrix nachgewiesen werden. Neben der Verwendung der Gaschromatographie<sup>[17,19,67,78,79,123–130]</sup> ist die Massenspektrometrie<sup>[76,146–148,150]</sup> ein etabliertes Nachweisverfahren. Letztere Methode wurde hier angewandt. Aufgrund von Fragmentierungsprozessen bei der Ionisation im QMS traten allerdings eine Vielzahl an Kreuzsensitivitäten auf, was die qualitative bzw. quantitative Analyse erheblich komplizierte. Abbildung 4.2 verdeutlicht insbesondere die Problematik der EtO-Detektion. Das in (a) dargestellte

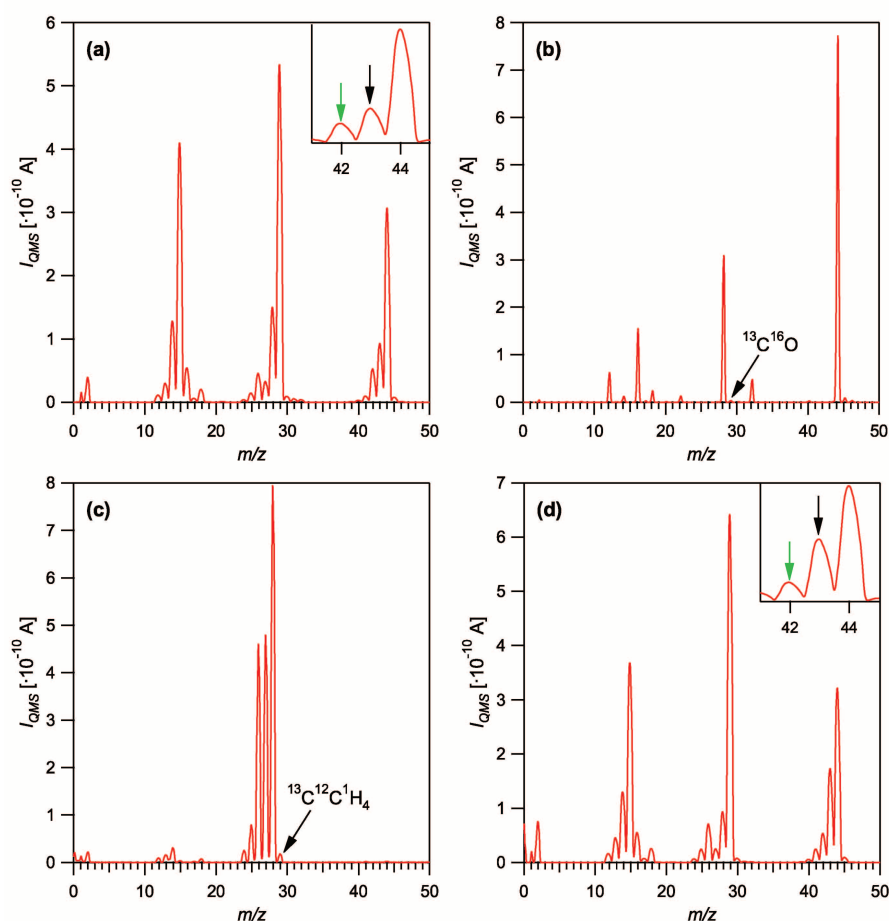


Abbildung 4.2: Vollspektren von EtO (a),  $\text{CO}_2$  (b), Ethylen (c) und Acetaldehyd (AcH) (d). Die Insets in (a) und (d) zeigen die unterschiedlichen  $^{43}/^{42}$ -Verhältnisse. Die Vollspektren wurden von REICHELT im Rahmen seiner Dissertation angefertigt.<sup>[106]</sup>

Vollspektrum von EtO zeigt ein hohes Maß an Fragmentierung, was zu einer Reihe von vergleichbar intensiven Signalen führt. Dabei weisen die fünf größten, nämlich jene mit den  $m/z$ -Verhältnissen von 29, 15, 44, 28 bzw. 14 allesamt Kreuzsensitivitäten mit Fragmentationen anderer Komponenten im Gasgemisch auf. Beim Signal auf 29, dem intensivsten im Spektrum, ist dies das  $^{13}\text{C}^{12}\text{C}^1\text{H}_4^+$ -Ion aus dem eingesetzten Ethylen, welches durch den Pfeil in Abbildung 4.2 (c) angedeutet ist. Dieses Isotop stellt zwar nur einen Anteil von 2,2% im Gesamtethylen dar, da jedoch nur ein sehr geringer Umsatz zu erwarten war, wäre der Anteil von  $^{13}\text{C}^{12}\text{C}^1\text{H}_4^+$  beträchtlich größer, als der von EtO. Daher müssen publizierte Ergebnisse, in welchen EtO auf einem  $m/z$ -Verhältnis von 29 nachgewiesen wird, skeptisch betrachtet werden.<sup>[145,146,148,150]</sup> Bei Vergleich von (a) mit (b) wird klar, dass auch das Signal bei 44 nicht verwendet werden kann, wie teilweise in der Vergangenheit geschehen.<sup>[147]</sup> Hier wird nämlich ebenfalls das  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ -Ion aus der Totaloxidation gemessen, wodurch eine Differenzierung zwischen Partial- und Totaloxidationsprodukt unmöglich wäre. Eine Gegenüberstellung des EtO- (a) mit dem Ethylen-Vollspektrum (c) zeigt, dass auch die Signale bei 14, 15 bzw. 28 wegen auftretender Kreuzsensitivitäten ungeeignet sind. Auch hier wird die Problematik durch die geringe zu erwartende Konzentration an EtO und den hohen Anteil an Ethylen im Analysengas noch vergrößert. Das nächste  $m/z$ -Verhältnis der Wahl bei 43 hingegen zeigt keine Kreuzsensitivitäten mit  $\text{CO}_2$  (b) oder Ethylen (c) und scheint daher als Analysesignal geeignet. Jedoch ist die Empfindlichkeit auf diesem Signal um einen Faktor von 8,1 geringer, als bei Verwendung der Masse 29. Ein weiteres Problem ergibt sich beim Vergleich mit einem Vollspektrum von Acetaldehyd (AcH) in Abbildung 4.2 (d), welches zeigt, dass die beiden isomeren Moleküle EtO und AcH ein sehr ähnliches Fragmentierungsmuster aufweisen. AcH ist in der Literatur als Zwischenprodukt der Totaloxidation von Ethylen zu  $\text{CO}_2$  beschrieben worden.<sup>[13,52,57,151–153]</sup> Zwar sollte dessen hohe Reaktivität bzgl. Totaloxidation auf der Katalysatoroberfläche eine Akkumulation im System verhindern, dennoch musste für einen zweifelsfreien EtO-Nachweis AcH ausgeschlossen werden. Die Insets in Abbildung 4.2 (a) und (d) zeigen ein deutlich verschiedenes  $^{43}/_{42}$ -Verhältnis der beiden Gase. Dieser geringe Unterschied im Fragmentierungsverhalten wurde zur letztendlichen Differenzierung zwischen EtO und AcH verwendet. Aus Experimenten mit den reinen Gasen ergab sich für EtO ein  $^{43}/_{42}$ -Verhältnis von 1,41 und für AcH eines von 3,23, was gut mit den Referenzwerten der NIST-Datenbank übereinstimmt.<sup>[2]</sup> Des Weiteren finden sich in dieser Datenbank Angaben über die  $^{43}/_{42}$ -Verhältnisse der ebenfalls möglicherweise anwesenden Spezies Essigsäure (AcOH) und Aceton, die auf 43 ein signifikantes Signal besitzen.<sup>[2]</sup> Für AcOH und Aceton wurden keine eigenen Messungen durchgeführt,

Tabelle 4.1: Übersicht über die bei NIST referenzierten<sup>[2]</sup> bzw. im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmten  $^{43}/_{42}$ -Verhältnisse möglicherweise anwesender Spezies.

	Verhältnis NIST <sup>[2]</sup>	experimentelles Verhältnis
EtO	1,31	1,41
AcH	3,71	3,23
AcOH	7,64	-
Acteon	10,4	-

da der für das Produkt in den Reaktionsexperimenten gefundene Wert stark von den für AcOH und Aceton gefundenen abweicht. Eine Übersicht über diese Werte findet sich in Tabelle 4.1. Die Verhältnisse für EtO und AcH im Experiment und in der NIST-Datenbank zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Unterschiede in den Verhältnissen sind groß genug, um die gebildete Spezies eindeutig zuordnen zu können. Dies soll exemplarisch an einem Flussexperiment mit einer Ag(111)-Probe als Katalysator gezeigt werden. In Abbildung 4.3

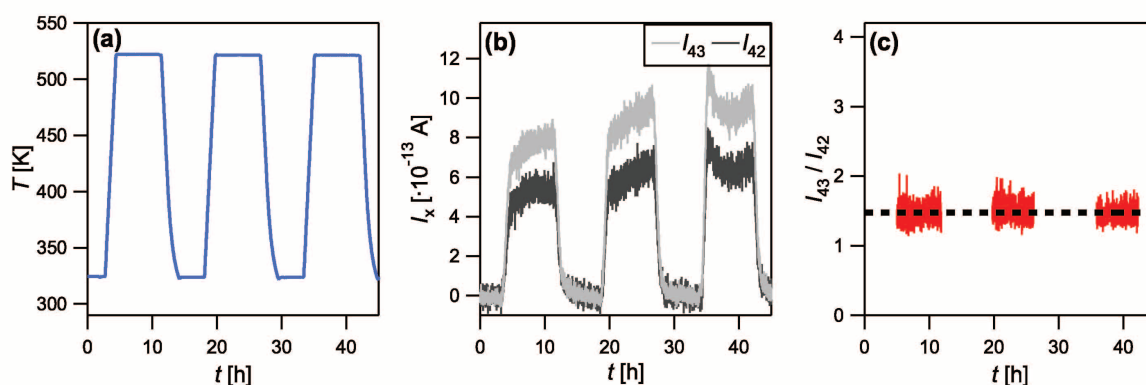


Abbildung 4.3: Bestimmung des  $^{43}/_{42}$ -Verhältnisses bei einem Flussexperiment mit  $T$ -Signal in (a), untergrundbereinigten Intensitäten  $I_{43}$  bzw.  $I_{42}$  in (b) und  $^{43}/_{42}$ -Verhältnis in (c). Katalysator: Ag(111);  $T_k = 323$  K,  $T_h = 523$  K;  $p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(\text{O}_2) = 0,63$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36$  mbar.

ist dies veranschaulicht. Während der Reaktion wurde die Temperatur periodisch zwischen 323 und 523 K variiert, wie in (a) dargestellt. Der Grund für diese  $T$ -Modulation liegt in der Ermittlung des Untergrundsignals und wird in Abschnitt 4.1.3 *Produktquantifizierung* näher erklärt werden. Diese Modulation spiegelt sich in den gemessenen Intensitäten für die  $m/z$ -Verhältnisse 43 ( $I_{43}$ ) bzw. 42 ( $I_{42}$ ) in (b) wider. Für die Quotientenbildung wurden die Kaltphasen bei  $T_k$  ignoriert, da hier der Katalysator nicht aktiv war. Das aus diesen

untergrundkorrigierten Signalen ermittelte  $^{43}/_{42}$ -Verhältnis in **(c)** liegt bei 1,47 und damit in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten für EtO in Tabelle 4.1. Eine zur Intensität auf dem Signal bei 43 beitragende AcH-Bildung kann hiernach ausgeschlossen werden. Das  $m/z$ -Verhältnis von 43 ist spezifisch für EtO und kann zum zweifelsfreien Nachweis der EtO-Bildung im Flussreaktor herangezogen werden. Im Rahmen der Reaktionsexperimente am Flussreaktor wurde dieses  $m/z$ -Verhältnis standardmäßig mitbestimmt und es ergab sich stets der für EtO erwartete Wert.

### 4.1.3 Produktquantifizierung

Die oben beschriebene Problematik der Kreuzsensitivitäten aufgrund von Fragmentierungsreaktionen im Massenspektrometer trat bei der untersuchten Reaktion bei einer Vielzahl der gemessenen Signale auf. Eine Übersicht dieser Problematik findet sich in Tabelle 4.2. Gezeigt sind die gemessenen  $m/z$ -Verhältnisse mit den jeweiligen Fragmenten und den zugehörigen Molekülen sowie die auf dem entsprechenden  $m/z$ -Verhältnis potentiell anwesenden Störfragmente mitsamt den entsprechenden Molekülen. Es wurden insgesamt 17  $m/z$ -Verhältnisse sowie die Ofentemperatur und der über ein Baratron gemessene Gesamtdruck im Reaktor aufgezeichnet. Wie obige Ausführung für die Bestimmung des EtO-Anteils exemplarisch gezeigt hat, war zur eindeutigen Identifizierung und Quantifizierung der einzelnen Komponenten die Kenntnis der relativen Intensitäten der Fragmentensignale eine Voraussetzung. Für eine eindeutige Identifizierung sowie Quantifizierung der Produktgaszusammensetzung im Reaktor wurden daher bereits von REICHELDT im Rahmen seiner Dissertation Kalibrierexperimente für die Edukte bzw. Produkte durchgeführt. In diesen Messungen wurden definierte Gemische aus einem zu quantifizierenden Gas<sup>§</sup> und Argon hergestellt und Vollspektren aufgenommen. Aus diesen konnte der relative Anteil  $\tilde{c}(x)$  der Komponente x bzgl. Ar aus dem Quotienten der Partialdrücke  $p(x)$  bzw.  $p(\text{Ar})$  über das Verhältnis der Signalintensitäten  $I_{m/z,x}$  bzw.  $I_{40}$  erhalten werden, wie Gleichung 4.1 zeigt:

$$\tilde{c}(x) = \frac{p(x)}{p(\text{Ar})} = \frac{1}{k} \cdot \frac{I_{m/z,x}}{I_{40}} \quad (4.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $1/k$  konnte so bestimmt werden und findet sich tabelliert im Anhang (Vgl. Tabelle 6.1 auf Seite 231). Mit Hilfe der Proportionalitätsfaktoren konnte so der mögliche Störfragmentanteil eines zu messenden Signals abgezogen werden, um die

<sup>§</sup> O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, H<sub>3</sub>CCHO

Tabelle 4.2: Übersicht über die in den Mehrkanalspektren detektierten  $m/z$ -Verhältnisse.

$m/z$	Fragment	aus Molekül	Störfragment	aus Molekül
18	$\text{H}_2^{16}\text{O}^+$	$\text{H}_2^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}_2^{2+}$ , $^{18}\text{O}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{2+}$	$^{18}\text{O}_2$ , $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , $^{36}\text{Ar}$
20	$\text{H}_2^{18}\text{O}^+$	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	$^{40}\text{Ar}^{2+}$	$^{40}\text{Ar}$
26	$\text{C}_2\text{H}_2^+$	$\text{C}_2\text{H}_4$	-	-
28	$\text{C}^{16}\text{O}^+$	$\text{C}^{16}\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4^+$ , $\text{C}^{16}\text{O}^+$	$\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , $\text{C}^{16}\text{O}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}$
29	$\text{CH}^{16}\text{O}^+$	$\text{CH}^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4^+$ , $^{13}\text{CO}^+$	$^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$ , $^{13}\text{CO}$
30	$\text{C}^{18}\text{O}^+$	$\text{C}^{18}\text{O}$	$\text{C}^{18}\text{O}^+$	$\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , $\text{C}^{18}\text{O}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}$
31	$\text{CH}^{18}\text{O}^+$	$\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$
32	$^{16}\text{O}_2^+$	$^{16}\text{O}_2$	-	-
34	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	-	-
36	$^{18}\text{O}_2^+$	$^{18}\text{O}_2$	$^{36}\text{Ar}^+$	$^{36}\text{Ar}$
40	$^{40}\text{Ar}^+$	$^{40}\text{Ar}$	-	-
42	$\text{C}_2\text{H}_2^{16}\text{O}^+$	$\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_2^{16}\text{O}^+$	$\text{H}_3\text{CCH}^{16}\text{O}$ (Acetaldehyd)
43	$\text{C}_2\text{H}_3^{16}\text{O}^+$	$\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_3^{16}\text{O}^+$	$\text{H}_3\text{CCH}^{16}\text{O}$ (Acetaldehyd)
44	$\text{C}^{16}\text{O}_2^+$	$\text{C}^{16}\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}^+$ , $\text{C}_2\text{H}_2^{18}\text{O}^+$	$\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}$ , $\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}$ , $\text{H}_3\text{CCH}^{16}\text{O}$ , $\text{H}_3\text{CCH}^{18}\text{O}$
45	$\text{C}_2\text{H}_3^{18}\text{O}^+$	$\text{C}_2\text{H}_3^{18}\text{O}$	$^{13}\text{CO}_2^+$	$^{13}\text{CO}_2$
46	$\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	$\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}^+$	$\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}$
48	$\text{C}^{18}\text{O}^+$	$\text{C}^{18}\text{O}$	$\text{SO}^+$	$\text{SO}_2$ , $\text{SO}_3$



relative Konzentration bzgl. Ar zu bestimmen. Bei der Analyse wurde dabei nicht in erster Linie auf maximale Sensitivität, sondern vielmehr auf ein Minimum an Kreuzsensitivitäten im Spektrum geachtet. Bei den  $m/z$ -Verhältnissen 32 ( $^{16}\text{O}_2$ ), 34 ( $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ), 36 ( $^{18}\text{O}_2$ ), 26 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 43 ( $\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}$ ) und 48 ( $\text{C}^{18}\text{O}_2$ ) konnte die Berechnung direkt über Gleichung 4.1 erfolgen. Bei allen übrigen verwendeten Signalen gibt es Störfragmente, die herausgerechnet werden mussten. Bei  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  war dies der  $^{18}\text{O}^+$  Anteil, bei  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  das zweifach geladene  $^{40}\text{Ar}^{2+}$ -Ion. Zur Berechnung des schweren Ethylenoxidisotops  $\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}$  musste bei der Bestimmung über das  $m/z$ -Verhältnis 45 (Möglichkeit **a**) der Anteil  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  abgezogen werden. Bei der alternativen Bestimmung von  $\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}$  über  $m/z = 31$  (Möglichkeit **b**) war der  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -Anteil abzuziehen. Zur Bestimmung des  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Anteils über  $m/z = 44$  konnte ebenfalls auf zwei unterschiedliche Arten vorgegangen werden. In beiden Fällen wurde der  $\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}$ -Anteil an  $m/z = 44$  abgezogen, indem der  $\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}$ -Anteil über das  $m/z = 43$ -Signal bestimmt wurde. Für die Korrektur um den  $\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}$ -Anteil wurde bei Möglichkeit **a** das  $m/z = 45$ -Signal von  $\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}$  verwendet, während bei Möglichkeit **b** dieser Beitrag über das  $m/z = 31$ -Signal von  $\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}$  abgezogen wurde. Auf die Quantifizierung des CO-Anteils aus dem  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ -Signal wurde aufgrund der zahlreichen und zum Teil sehr intensiven Störsignale aus anderen Komponenten des Gasgemisches verzichtet. So hat beispielsweise das Ethylensignal bei  $m/z = 28$  sein größtes Signal. Die genauen mathematischen Zusammenhänge, die der Quantifizierung der Reaktionsgase zugrunde liegen, finden sich nachfolgend in den Gleichungen 4.2-4.15.

$$\tilde{c}(^{16}\text{O}_2) = 0.76 \cdot \frac{I_{32}}{I_{40}} \quad (4.2)$$

$$\tilde{c}(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = 0.76 \cdot \frac{I_{34}}{I_{40}} \quad (4.3)$$

$$\tilde{c}(^{18}\text{O}_2) = 0.76 \cdot \frac{I_{36}}{I_{40}} \quad (4.4)$$

$$\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.96 \cdot \frac{I_{26}}{I_{40}} \quad (4.5)$$

$$\tilde{c}(\text{H}_2^{16}\text{O}) = 0.89 \cdot \frac{I_{18} - \frac{0.76}{17.2} \cdot I_{36}}{I_{40}} \quad (4.6)$$

$$\tilde{c}(\text{H}_2^{18}\text{O}) = 0.89 \cdot \frac{I_{20} - \frac{1}{5.75} \cdot I_{40}}{I_{40}} \quad (4.7)$$

$$\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}) = 8.1 \cdot \frac{I_{43}}{I_{40}} \quad (4.8)$$

$$\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}, \text{a}) = 8.1 \cdot \frac{I_{45} - \frac{0.79}{56.4} \cdot (I_{44} - \frac{8.1}{1.85} \cdot I_{43})}{I_{40}} \quad (4.9)$$

$$\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}, \text{b}) = \frac{\frac{45}{37.4} \cdot I_{31} - \frac{0.81}{37.4} \cdot I_{30}}{I_{40}} \quad (4.10)$$

$$\tilde{c}(\text{C}^{16}\text{O}_2, \text{a}) = 0.79 \cdot \frac{I_{44} - \frac{8.1}{1.85} \cdot I_{43} - \frac{8.1}{13} \cdot I_{45}}{I_{40}} \quad (4.11)$$

$$\tilde{c}(\text{C}^{16}\text{O}_2, \text{b}) = 0.79 \cdot \frac{I_{44} - \frac{8.1}{1.85} \cdot I_{43} - \frac{1}{13} \cdot \left( \frac{45}{37.4} \cdot I_{31} - \frac{0.81}{37.4} \cdot I_{30} \right)}{I_{40}} \quad (4.12)$$

$$\tilde{c}(\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}, \text{a}) = 0.79 \cdot \frac{I_{46} - \frac{8.1}{1.85} \cdot I_{45}}{I_{40}} \quad (4.13)$$

$$\tilde{c}(\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}, \text{b}) = 0.79 \cdot \frac{I_{46} - \frac{1}{1.85} \cdot \left( \frac{45}{37.4} \cdot I_{31} - \frac{0.81}{37.4} \cdot I_{30} \right)}{I_{40}} \quad (4.14)$$

$$\tilde{c}(\text{C}^{18}\text{O}_2) = 0.79 \cdot \frac{I_{48}}{I_{40}} \quad (4.15)$$

Mit Hilfe dieser Formeln konnten schließlich aus den erhaltenen Intensitäten  $I_{m/z,x}$  die Anteile bzgl. des inerten Trägergases Ar bestimmt werden. Unabhängig von der Verwendung

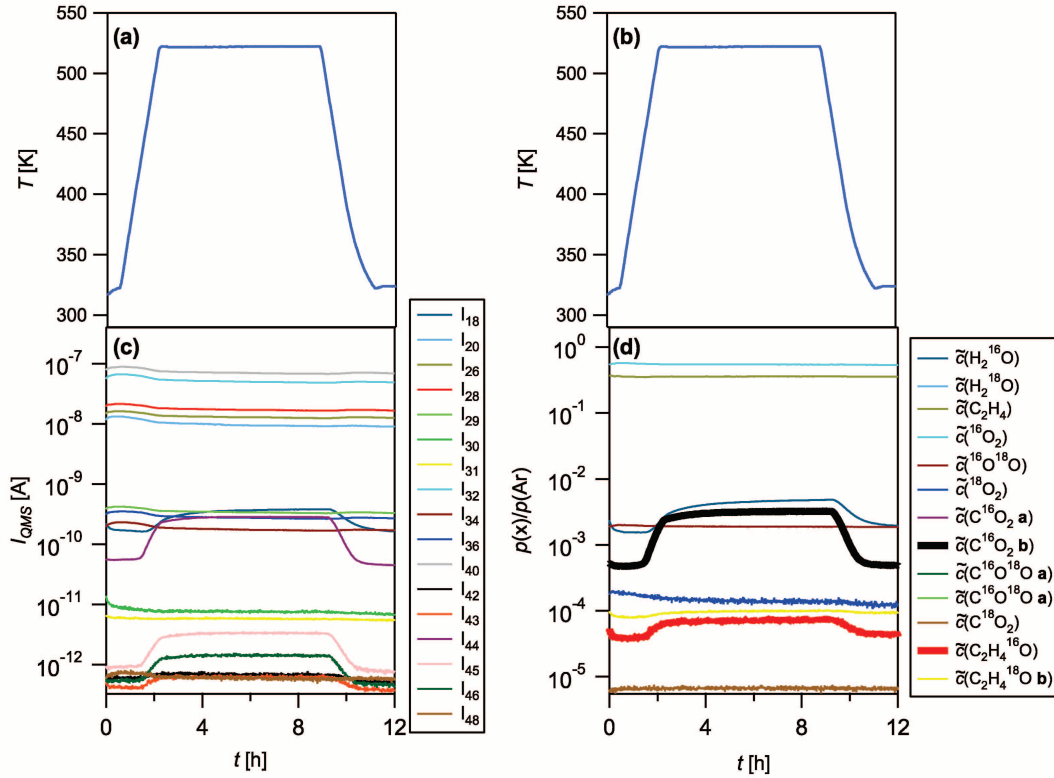


Abbildung 4.4: Reaktionsexperiment mit  $T$ -Modulation (a) und (b), QMS-Signalintensitäten aus den Kanalmessungen (c) und den über die Gleichungen 4.2-4.15 berechneten Anteilen  $x$  bzgl. Ar. Katalysator: Ag(111);  $T_k = 323$  K,  $T_h = 523$  K;  $p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(\text{O}_2) = 0,63$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36$  mbar.

von Isotopengas ( $^{18}\text{O}_2$ ) im Eduktgasgemisch wurden stets auch die  $^{18}\text{O}$ -enthaltenden Spezies mitbestimmt, um u.a. auf Langzeitaustauscheffekte von Sauerstoff von Volumen und Oberfläche des Katalysators schließen zu können. Abbildung 4.4 zeigt dies exemplarisch an einem Reaktionsexperiment. In **(a)** und **(b)** ist das Temperatursignal dargestellt. Dieses zeigt die bereits erwähnte Modulation. In **(c)** sind die Intensitäten der 17 aufgenommenen  $m/z$ -Verhältnisse zu sehen. In **(d)** wurden hieraus mit Hilfe einer Computerroutine über die obigen Gleichungen 4.2-4.15 die Anteile bzgl. Argon berechnet. Zur Bestimmung des katalytischen Verhaltens waren die Signale für die Ethylenoxidbildung [ $\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O})$ , außer für Isotopenexperimente] bzw. die Totaloxidation [ $\tilde{c}(\text{C}^{16}\text{O}_2, \text{b})$ ] relevant. Diese sind auch in Abbildung 4.4 herausgehoben, und in aller Regel wurden zur besseren Übersicht im Rahmen dieser Arbeit nur diese beiden Signale dargestellt.

Wie in Abbildung 4.4 **(d)** erkennbar, korrelieren die Mengen an gebildeten Produkten mit der  $T$ -Modulation. Diese wurde so gewählt, dass der Katalysator in der Kaltphase  $T_k$  bei 323 K inaktiv war und in der Heißphase  $T_h$ , normalerweise bei 523 K, potentiell Aktivität zeigte. Die  $T$ -Modulation wurde über einen programmierbaren Ofenregler durchgeführt, wobei das Standardofenprogramm aus Heißphasen für 7 h, Kaltphasen für 5 h und aus Auf- bzw. Abkühlrampen von 2 K/min. bestand. In den Kaltphasen sollte keinerlei Umsatz erfolgen, wodurch die Produktsignale in diesen Zeiträumen Null sein sollten. Die gemessene Abweichung von diesem Idealverhalten war ein Untergrundsignal, dessen Ursprung wohl in einer Kombination aus „Umsatz“ am Filament des QMS sowie einer Akkumulation von Produkten im System lag. Letzteres Phänomen traf vor allem auf EtO zu und führte zu einem zeitlichen Anstieg dieses Untergrundes. Besonders groß war dieser Einfluss im vorliegenden Fall, da es sich um einen differentiellen Reaktor handelte, also nur ein sehr kleines Produktsignal zu erwarten war, bei dem der Einfluss des Untergrundsignals eine beträchtliche Rolle spielte. Exemplarisch ist dies in Abbildung 4.5 zu sehen. Gegenübergestellt sind zwei Flusseperimente und zwar mit  $^{16}\text{O}_2$  in **(c)** bzw. mit  $^{18}\text{O}_2$  in **(d)**. Die jeweiligen Gegenisotope, also die  $^{18}\text{O}$ -haltigen Komponenten im Experiment mit  $^{16}\text{O}_2$  und umgekehrt, sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Unabhängig vom gewählten Sauerstoffisotop ist ein zeitabhängiger Untergrund in den EtO-Signalen erkennbar. Dieser stellt in den exemplarisch gezeigten Experimenten eine beträchtliche Menge an Gesamtsignal dar, nämlich rund 50 % in **(c)** und bei doppelter Katalysatorfläche in **(d)** noch immer rund 15 %. Daher musste dieser Untergrund bei der Beurteilung des katalytischen Verhaltens in den Flusseperimenten beachtet werden. Auch eine simple, einmalige

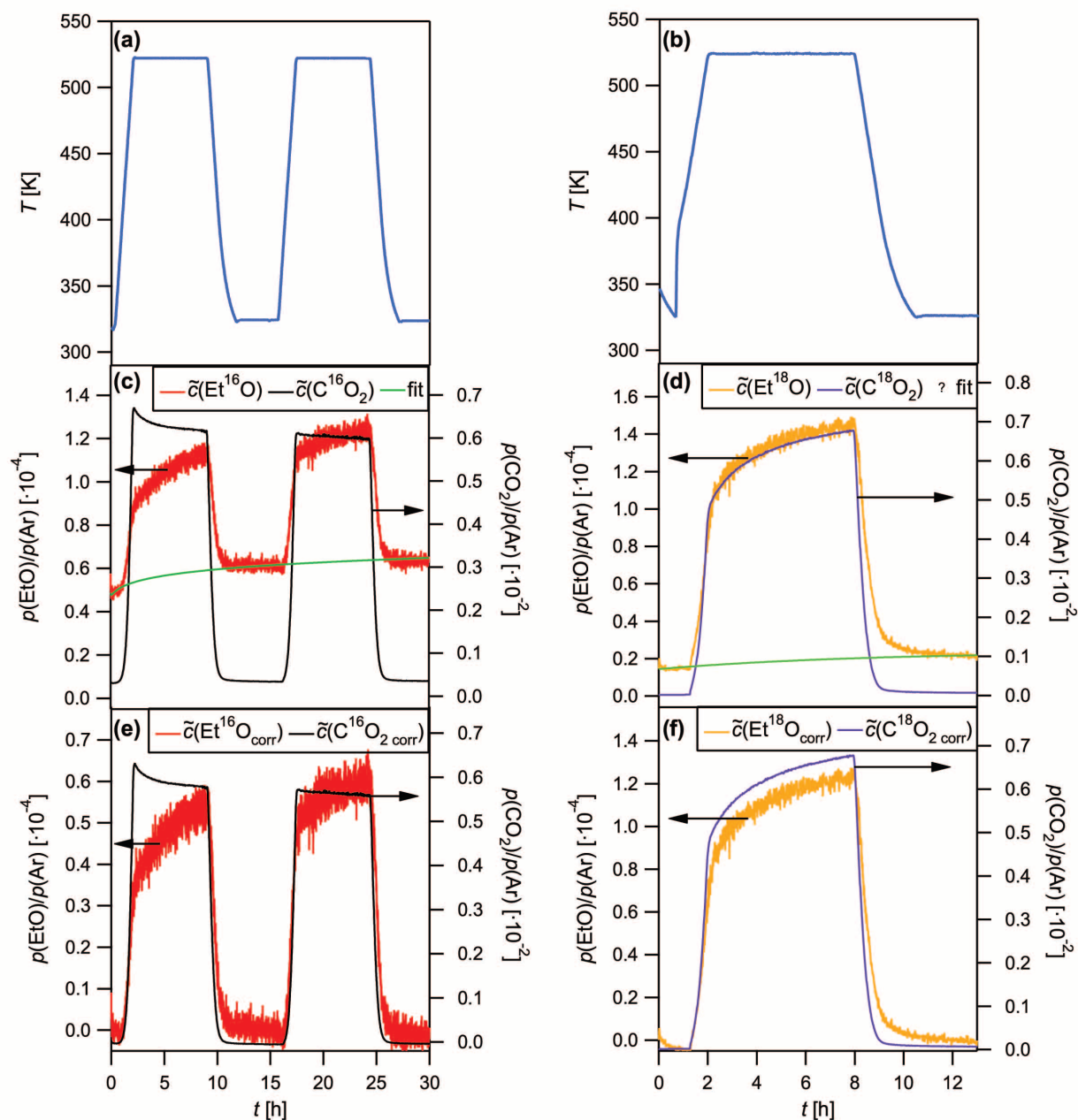


Abbildung 4.5: Bestimmung des zeitabhängigen Untergrunds im EtO-Signal anhand der  $T$ -Modulation in (a) und (b).  $^{16}\text{O}_2$  in (c) bzw. (e); Katalysator: Ag(111);  $T_k = 323\text{ K}$ ,  $T_h = 523\text{ K}$ ;  $p(\text{Ar}) = 1,2\text{ mbar}$ ,  $p(^{16}\text{O}_2) = 0,63\text{ mbar}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36\text{ mbar}$ .  $^{18}\text{O}_2$  in (d) bzw. (f); Katalysator: Ag-Folie ( $2\text{ cm}^2$  OF);  $T_k = 323\text{ K}$ ,  $T_h = 523\text{ K}$ ;  $p(\text{Ar}) = 1,2\text{ mbar}$ ,  $p(^{18}\text{O}_2) = 0,41\text{ mbar}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36\text{ mbar}$ . In (c) bzw. (d) Daten mit Untergrund und „fit“ in grün, in (e) bzw. (f) nach Untergrundabzug.

Kaltphasenmessung zu Beginn des Experiments war nicht ausreichend, da hierbei die zeitliche Änderung des Untergrundsignals nicht beachtet würde. Durch Anpassen zweier empirischer Funktionen an die Produktsignale (EtO bzw. CO<sub>2</sub>) in den Kaltphasen, wie in **(c)** bzw. **(d)** in grün für EtO dargestellt, konnte die Untergrundfunktion ermittelt werden. Folgende Gleichungen wurden hierbei verwendet:

$$\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = \tilde{c}_0 + A \cdot e^{-\left[\ln\left(\frac{t}{t_0}\right)/(\tau)\right]^2} \quad (4.16)$$

$$\tilde{c}(\text{CO}_2) = \tilde{c}_0 + A \cdot e^{-(t-t_0)/\tau}. \quad (4.17)$$

Nach Bestimmung des Untergrunds konnte dieser anschließend abgezogen werden, um so die untergrundkorrigierten Anteile  $\tilde{c}(x_{\text{corr}})$  zu erhalten, wie in **(e)** bzw. **(f)** gezeigt. Dieser Untergrundabzug wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit für alle Flusseperimente durchgeführt.

Durch diese sehr genaue Quantifizierung unter Beachtung etwaiger Kreuzsensitivitäten und die Einbeziehung des zeitabhängigen Untergrunds konnten typische Kenngrößen des Katalysators mit großer Zuverlässigkeit berechnet werden. Um unterschiedliche Experimente bzw. verschiedene Katalysatoren miteinander vergleichen zu können, dienen Standardgrößen der Katalyseforschung wie die Selektivität  $S$ , die Ausbeute  $Y$ , die Konversion  $C$ , die turn over frequency  $tof$  oder die Reaktionswahrscheinlichkeit  $P_{Rkt}$ . Alle diese Größen wurden in der Arbeit für die Produkte EtO und CO<sub>2</sub>, bezogen auf das eingesetzte C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, angegeben und sollen nachfolgend kurz beschrieben werden. Die Selektivität  $S$  zeigt allgemein an, wie groß der Anteil an gewünschtem Produkt bzgl. reagiertem Edukt ist. Für die untersuchte Reaktion war die Selektivität  $S(\text{EtO})$  der EtO-Bildung der Anteil an gebildetem Ethylenoxid im Verhältnis zur insgesamt reagierten Menge Ethylen. Bei diesem konnte es neben Partial- auch zur Totaloxidation zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O kommen.<sup>¶</sup> Da aus einem EtO-Molekül bei Totaloxidation zwei CO<sub>2</sub>-Moleküle resultieren, musste diese Stöchiometrie in der Berechnung berücksichtigt werden. Folgende Gleichung zeigt die zugrundeliegende Formel zur Berechnung der Selektivität  $S$  von EtO:

$$S(\text{EtO}) = \frac{\tilde{c}(\text{EtO})}{\tilde{c}(\text{EtO}) + 0,5 \cdot \tilde{c}(\text{CO}_2)}. \quad (4.18)$$

<sup>¶</sup> Auf die Einbeziehung der kleinen und mit großem Fehler gemessenen Menge CO wurde verzichtet

Eine andere Kennzahl für die katalytische performance ist die Ausbeute  $Y$ . Diese beschreibt den Anteil an gewünschtem Produkt in Bezug zur Menge an bereitgestelltem Edukt. Für die vorliegende Reaktion war dies die Menge an EtO bzw.  $\text{CO}_2$  bzgl. eingesetztem  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Letzteres wurde über die Summe der gemessenen Konzentrationen an  $\text{C}_2\text{H}_4$ , EtO und  $\text{CO}_2$  bestimmt, wobei im Falle der Totaloxidation wiederum die Stöchiometrie beachtet werden musste. Die Berechnung der Ausbeute  $Y$  an EtO erfolgte nach:

$$Y(\text{EtO}) = \frac{\tilde{c}(\text{EtO})}{\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4) + 0,5 \cdot \tilde{c}(\text{CO}_2) + \tilde{c}(\text{EtO})} \quad (4.19)$$

und analog für die  $\text{CO}_2$ -Ausbeute:

$$Y(\text{CO}_2) = \frac{0,5 \cdot \tilde{c}(\text{CO}_2)}{\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4) + 0,5 \cdot \tilde{c}(\text{CO}_2) + \tilde{c}(\text{EtO})}. \quad (4.20)$$

Die dritte Größe, die Konversion  $C$  beschreibt die Gesamtmenge an reagiertem im Verhältnis zum insgesamt eingesetzten  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Diese Größe ist nicht mehr unabhängig, sondern ergibt sich aus  $S$  und  $Y$  nach der Beziehung:

$$C = \frac{Y}{S} = \frac{\tilde{c}(\text{EtO}) + 0,5 \cdot \tilde{c}(\text{CO}_2)}{\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4) + 0,5 \cdot \tilde{c}(\text{CO}_2) + \tilde{c}(\text{EtO})}. \quad (4.21)$$

Aufgrund der Referenzierung auf das inerte Trägergas Argon und der Verwendung von Massenflussreglern konnten abgesehen von  $S$  bzw.  $Y$  auch absolute Größen für die performance berechnet werden. Bei dem am Massenflussregler eingestellten Fluss handelt es sich ganz allgemein um einen Teilchenstrom pro Zeit. Unter Normbedingungen ( $T=273.15\text{ K}$  und  $p=1013.25\text{ hPa}$ ) entspricht ein sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute) unter der Annahme eines idealen Gases einem Teilchenfluss von:

$$1\text{ sccm} = \frac{10^{-3}\text{ bar} \cdot \text{L}}{60\text{ s}} \hat{=} 0,743 \frac{\mu\text{mol}}{\text{s}} \hat{=} 4,47 \cdot 10^{17} \frac{\text{Teilchen}}{\text{s}}. \quad (4.22)$$

Da die Einstellung für den Massenflussregler von Argon für alle durchgeführten Experimente gleich war, nämlich  $0.052\text{ sccm}$ , folgte ein Argonteilchenfluss von  $\phi(\text{Ar}) = 0,052\text{ sccm}/1,00\text{ sccm} \cdot 4,47 \cdot 10^{17}\text{ Teilchen/s} = 2,32 \cdot 10^{16}\text{ Teilchen/s}$ , was für weitergehende Berechnungen herangezogen werden konnte. Die folgenden Ausführungen werden für  $\tilde{c}(\text{EtO})$  beschrieben, können jedoch unter Berücksichtigung der Stöchiometrie prinzipiell auf alle gemessenen Spezies angewendet werden. Der Hub des untergrundbereinigten EtO-Signals in der Heißphase, welcher als prozentualer Anteil von Argon berechnet wurde  $\tilde{c}(\text{EtO})$ , entspricht einem Strom von

EtO-Molekülen pro Sekunde:

$$\frac{N_{EtO}}{s} = 2,32 \cdot 10^{16} \frac{\text{Teilchen}}{s} \cdot \tilde{c}(\text{EtO}). \quad (4.23)$$

Bei Kenntnis der verfügbaren Katalysatoroberfläche  $A_{kat}$  konnte hieraus die auf  $A_{kat}$  bezogene *turn over frequency* ( $tof$ ) berechnet werden:

$$tof_A = \frac{N_{EtO}}{s \cdot A_{kat}} = \frac{2,32 \cdot 10^{16} \frac{\text{Teilchen}}{s} \cdot \tilde{c}(\text{EtO})}{A_{kat}}. \quad (4.24)$$

Bei Kenntnis der atomaren Packungsdichte an der Oberfläche, konnte die  $tof$  auch pro Oberflächenatom angegeben werden:

$$tof_N = \frac{N_{EtO}}{s \cdot N_{Ad}} = \frac{2,32 \cdot 10^{16} \frac{\text{Teilchen}}{s} \cdot \tilde{c}(\text{EtO})}{N_{Ad}}. \quad (4.25)$$

Für die Ag(111)-Oberfläche konnte die Fläche eines Adsorptionsplatzes  $A_{Ad}$  über die Länge der primitiven Einheitszelle<sup>1</sup> zu  $7,23 \text{ \AA}^2$  berechnet werden. Die  $tof$  gibt also allgemein die Anzahl der zum gewünschten Produkt umgesetzten Moleküle pro Zeiteinheit und pro Flächeneinheit bzw. Adsorptionsplatz an. Eine weitere, hiervon abgeleitete Größe ist die Reaktionswahrscheinlichkeit  $P_{Rkt}$ , welche die Wahrscheinlichkeit angibt, mit welcher ein auftreffendes Eduktteilchen, also im vorliegenden Fall ein  $\text{C}_2\text{H}_4$  Molekül, zum gewünschten Produkt reagiert.  $P_{Rkt}$  ergab sich rechnerisch als Quotient aus  $tof_A$  und der Auftreffrate der Ethylenmoleküle  $Z_W$  aus der kinetischen Gastheorie:

$$P_{Rkt} = \frac{tof_A}{Z_W} = \frac{2,32 \cdot 10^{16} \frac{1}{s} \cdot \tilde{c}(\text{EtO}) \cdot \sqrt{2\pi m_{\text{C}_2\text{H}_4} k_B T}}{A_{kat} \cdot p(\text{C}_2\text{H}_4)}. \quad (4.26)$$

Die beiden oben beschriebenen Größen  $tof$  und  $P_{Rkt}$  machen also Aussagen über die Reaktivität des Katalysators. Darüber hinaus konnte auch die insgesamt gebildete Menge an Produkt in einem bestimmten Zeitraum, beispielsweise bis zur Deaktivierung des Katalysators berechnet werden. Nach Abzug des Untergrunds konnte die Fläche unter dem relativ zu Argon gemessenen Produktsignal numerisch integriert werden. Diese im folgenden als Integralwert  $IW$  bezeichnete Größe mit der Einheit  $\% \cdot \text{h}$  ergab nach Multiplikation mit

---

<sup>1</sup>  $a = 2,89 \text{ \AA}$

dem Argonteilchenfluss die insgesamt gebildete Stoffmenge an EtO:

$$N(\text{EtO}) = IW \% \cdot h \cdot \frac{1}{100\%} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \cdot 2,32 \cdot 10^{16} \frac{\text{Teilchen}}{\text{s}} = IW \cdot 8,35 \cdot 10^{17} \text{ Teilchen.} \quad (4.27)$$

Aus der gebildeten Gesamtteilchenzahl  $N(\text{EtO})$  konnte schließlich bei Kenntnis der insgesamt verfügbaren Adsorptionsplätze  $N_{Ad}^{**}$  (vgl. oben) über die Bildung des Quotienten auch noch die Anzahl an Monolagen im betrachteten Zeitintervall berechnet werden.

In erster Linie durch Berechnung von  $S$ ,  $Y$  und  $tof_A$  konnten unterschiedliche Reaktionsbedingungen bzw. unterschiedliche Katalysatoren miteinander verglichen werden, wobei die Selektivität und die turn over frequency intensive Größen bzgl. der Menge an Katalysator sind, während sich die Ausbeute extensiv verhält. Um letzteres auszugleichen, konnte eine auf die angebotene Katalysatoroberfläche  $A_{kat}$  bezogene Ausbeute, also eine spezifische Ausbeute  $Y_s$ , berechnet werden:

$$Y_s = \frac{Y}{A_{kat}}. \quad (4.28)$$

Unterschiedliche Drücke im Reaktor konnten im Flusseexperiment durch teilweises Schließen des Ventils am Reaktorausgang eingestellt werden. Bedingt durch die hiermit verbundene Änderung des Leitwertes  $L$ , kam es im System zu einer Änderung der Kontaktzeit der Edukte mit dem Katalysator. In erster Näherung sollte diese Variation der Aufenthaltszeit im Reaktor  $S$  nicht beeinflussen, die Ausbeute  $Y$  sowie die turn over frequency  $tof$  jedoch schon. Daher wurden, um eine Vergleichbarkeit dieser Experimente miteinander gewährleisten zu können, die Ausbeuten und die turn over frequencies um die jeweiligen Aufenthaltszeiten korrigiert, was in der Größe  $Y_{\text{korrr}}$  bzw.  $tof_{\text{korrr}}$  ausgedrückt wurde.

---

\*\* unter Annahme von ausschließlich Ag(111)-Oberfläche auf den Ag-Folien gilt für die Anzahl an Adsorptionsplätzen:  $1 \text{ cm}^2 \hat{=} 1,38 \cdot 10^{15}$  Atomen



#### 4.1.4 Ergebnisse der Flussexperimente

Nachfolgend sollen die eigentlichen Flussexperimente am Reaktor beschrieben werden. Der Schwerpunkt lag hierbei in der Ermittlung geeigneter experimenteller Bedingungen zum zweifelsfreien Nachweis der EtO-Darstellung über einem Ag(111)-Einkristall mit  $1,1 \text{ cm}^2$  Oberfläche, um schließlich unter diesen Bedingungen in situ-STM-Untersuchungen durchzuführen und damit das pressure gap-Problem für die Ethylenepoxidierung über Silberkatalysatoren zu überwinden. Um dies zu erreichen und den oben beschriebenen nicht unproblematischen Nachweis von Ethylenoxid im Reaktionsgas zu erleichtern, wurde eine Art von down scaling-Prozess gewählt, wie Abbildung 4.6 zeigt. Begonnen wurde dies im Rahmen der Dissertation von REICHELTE mit Ag-Pulvern mit großer Oberfläche.<sup>††</sup>

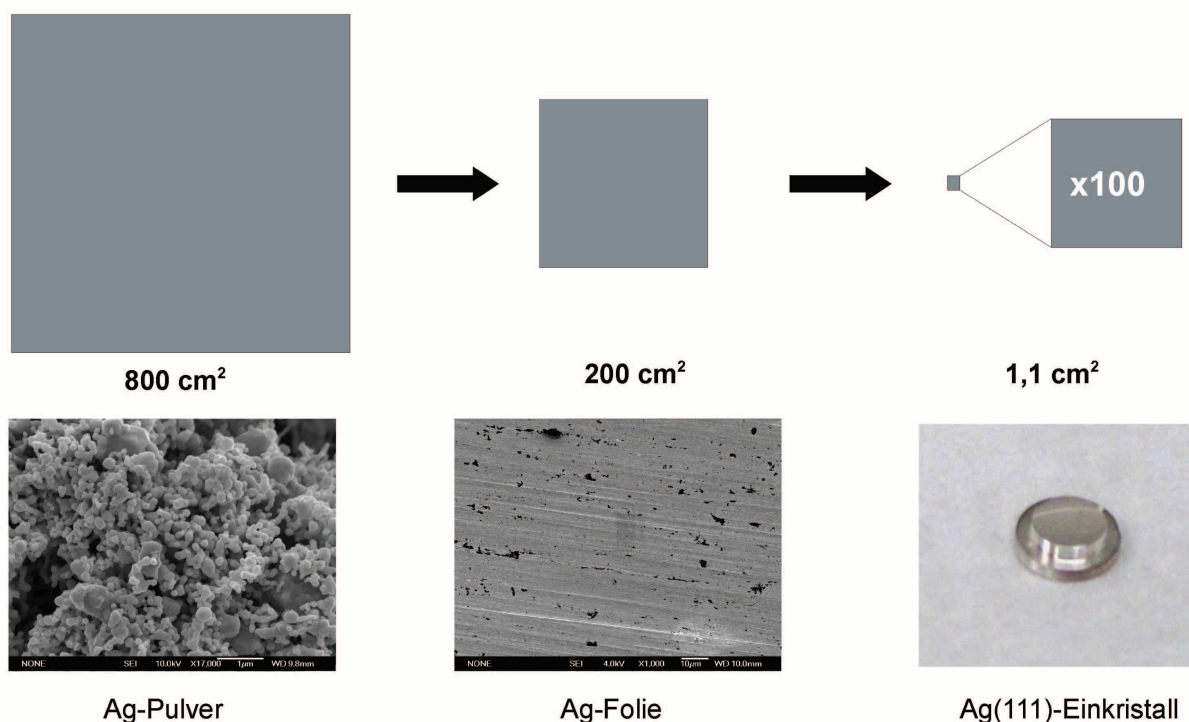


Abbildung 4.6: Darstellung der verwendeten Silberkatalysatoren mit unterschiedlichen typischen Oberflächengrößen (graue Quadrate) im angewandten down scaling-Prozess.

<sup>††</sup> Silber-Nanopulver der Firma SIGMA ALDRICH mit einem nominalen Partikeldurchmesser von 100 nm und einer Reinheit von 99 %; spezifische Oberfläche:  $3,64 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ , bestimmt über eine Sorptionsmessung bzw. Ag-Mikropulver der Firma CHEMPUR, 99 % mit einem nominalen Partikeldurchmesser von 1,5-2,5  $\mu\text{m}$  und einer Reinheit von 99 %; spezifische Oberfläche:  $1,24 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ , bestimmt über eine Sorptionsmessung

Diese betrug typischerweise ca.  $800\text{ cm}^2$ . Nach Bestimmung eines geeigneten Parameter-raums und Verfeinerung der Nachweismethode wurden im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit Untersuchungen an polykristallinen Ag-Folien mit deutlich kleineren Oberflächen durchgeführt (beginnend bei  $200\text{ cm}^2$ ). Durch weitere Anpassung des Parameterraums, Finden einer geeigneten Aktivierungsprozedur (vgl. Abschnitt 4.1.4.2 *Einfluss des Aktivierungsschritts*) und weiterer Optimierung der Nachweismethode, konnten die verwendeten Ag-Folien sukzessive in ihrer Oberfläche reduziert werden, um in den Größenbereich der verwendeten Einkristalle zu gelangen. Nach Erreichen dieses Zieles konnte schließlich der entscheidende Schritt hin zu einem Ag(111)-Einkristall gemacht werden, der nur noch  $1,1\text{ cm}^2$  insgesamt bzw.  $0,2\text{ cm}^2$  polierte Oberfläche aufwies. Wie im Schema der Abbildung 4.6 gezeigt, wurde also die schrittweise Reduzierung der Oberfläche und auch der Komplexität der verwendeten Katalysatortypen hin zum Modellkatalysator Einkristall mit einem Optimierungsprozess hinsichtlich der Reaktionsparameter bzw. der Vorbehandlung und vor allem des Nachweises gekoppelt. Darüber hinaus wurde ebenfalls versucht, über die Variation der Bedingungen und den Einsatz von Isotopengasen Hinweise auf den zugrunde liegenden Mechanismus zu erlangen. Die folgende Darstellung der Ergebnisse lässt sich in vier thematische Blöcke einteilen. Begonnen werden soll mit der Bestimmung des Blindumsatzes des Reaktors, da nur bei Kenntnis dieser Größe auf die Relevanz aller anderen Daten geschlossen werden kann. Daran anschließend soll der Einfluss des Aktivierungsschritts bei einem neuen, bzw. deaktivierten Silberkatalysator beschrieben werden. Nach Darstellung der wichtigsten Erkenntnisse aus den durchgeführten Flussexperimenten soll abschließend auf das Deaktivierungsverhalten der verwendeten Ag-Katalysatoren eingegangen werden.

#### 4.1.4.1 Blindumsatz des Reaktors

Zur eigentlichen Messung des Blindumsatzes des Reaktors musste das Reaktionsexperiment ohne Katalysator durchgeführt werden. Dies wurde bei jeder Variation der Reaktionsparameter sowie jedem erfolgten Umbau der Apparatur durchgeführt und ist exemplarisch in Abbildung 4.7 für ein  $^{16}\text{O}_2$ - und ein  $^{18}\text{O}_2$ -Experiment dargestellt. In (a) und (b) ist die jeweilige  $T$ -Modulation abgebildet. Bei der Messung des Blindumsatzes des Reaktors unter Verwendung der Standardzusammensetzung mit  $^{16}\text{O}_2$  in (c) ist eine geringe Menge an  $\text{CO}_2$  in der Heißphase detektierbar. Dies lässt auf eine Verbrennung von Ethylen beispielsweise an der heißen Reaktorwand oder aber am Filament des Massenspektrometers schließen. Allerdings ist ein derartiges Verhalten nicht im  $^{18}\text{O}_2$ -Experiment in (d) zu finden.

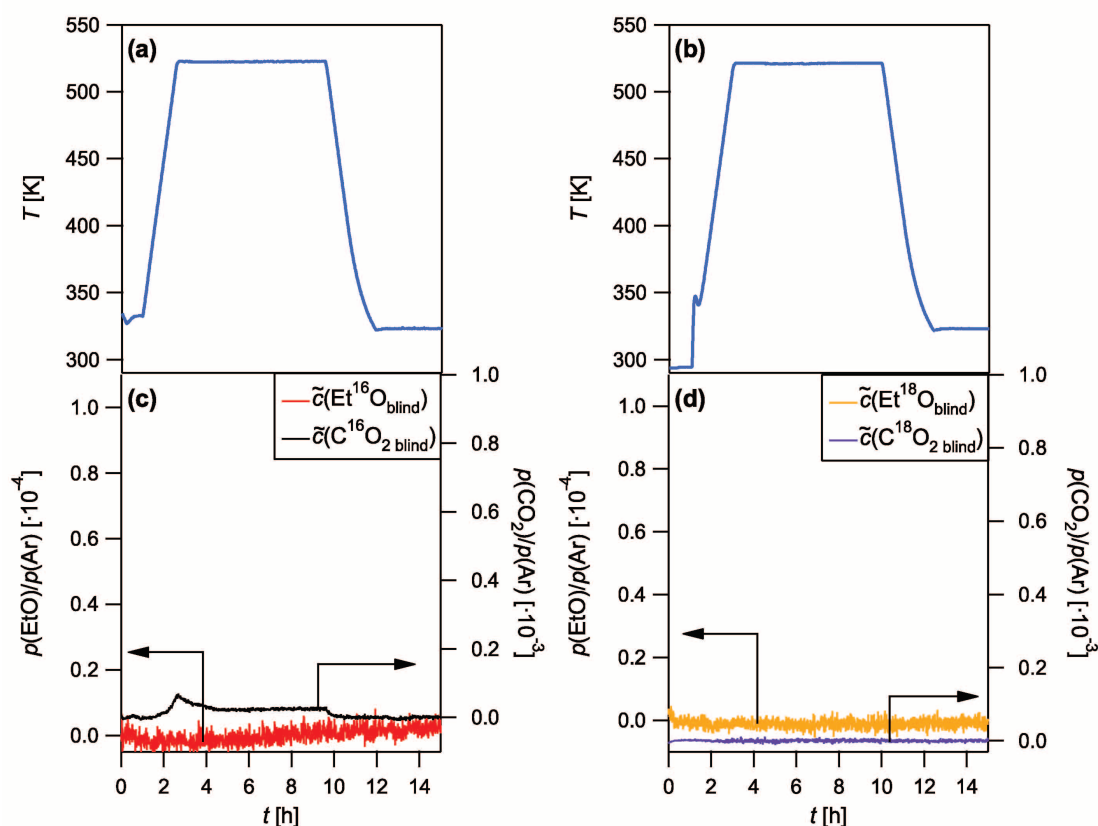


Abbildung 4.7: Messung zur Bestimmung des Blindumsatzes im Flussreaktor mit  $T$ -Modulation in (a) und (b) bzw. Partial- und Totaloxidationsprodukten der untergrundbereinigten Hauptisotope in (c) und (d); Katalysator: keiner;  $T_k = 323$  K,  $T_h = 523$  K; (c):  $^{16}\text{O}_2$ -Experiment mit  $p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(^{16}\text{O}_2) = 0,63$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36$  mbar; (d):  $^{18}\text{O}_2$ -Experiment mit  $p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(^{18}\text{O}_2) = 0,41$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36$  mbar.

Möglicherweise ist der Befund in (c) durch die Desorption von in einem vorangegangenen Flusseexperiment adsorbierten  $\text{CO}_2$  von den Wänden des Reaktors zu erklären. Die EtO-Signale betreffend ist in beiden Fällen keine Blindaktivität innerhalb der Nachweisgrenzen detektierbar. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die gemessenen Produktintensitäten in der Blindmessung im Vergleich mit Umsatzmessungen an Ag-Katalysatoren wie beispielsweise in Abbildung 4.5 sehr gering sind. Daher konnte die gemessene Aktivität in den Flusseexperimenten tatsächlich den verwendeten Katalysatoren zugeschrieben und eine Beteiligung des Reaktors am Umsatz praktisch ausgeschlossen werden. Nachfolgend soll auf die Rolle des Aktivierungsschritts bei Verwendung von Ag-Folien bzw. -Einkristallen als Katalysatoren eingegangen werden.

#### 4.1.4.2 Einfluss des Aktivierungsschritts

Die im Rahmen der Dissertation von REICHELT durchgeführten Flussexperimente an Ag-Pulverkatalysatoren zeigten ohne Vorbehandlungen der Probe Aktivität bzgl. Ethylenepoxidierung.<sup>[106]</sup> Wie oben bereits beschrieben, bestand der nächste Schritt darin, von Ag-Pulvern zu Ag-Folien und dann Ag(111)-Einkristallen überzugehen, was Teil der hier beschriebenen Arbeit war. Im Gegensatz zu Ag-Pulvern zeigten Ag-Folien ohne eine Vorbehandlung praktisch keine Aktivität bzgl. Partial- bzw. Totaloxidation, wie Abbildung 4.8 beispielhaft veranschaulicht. Im EtO-Signal in (c) praktisch ist keine Aktivität in

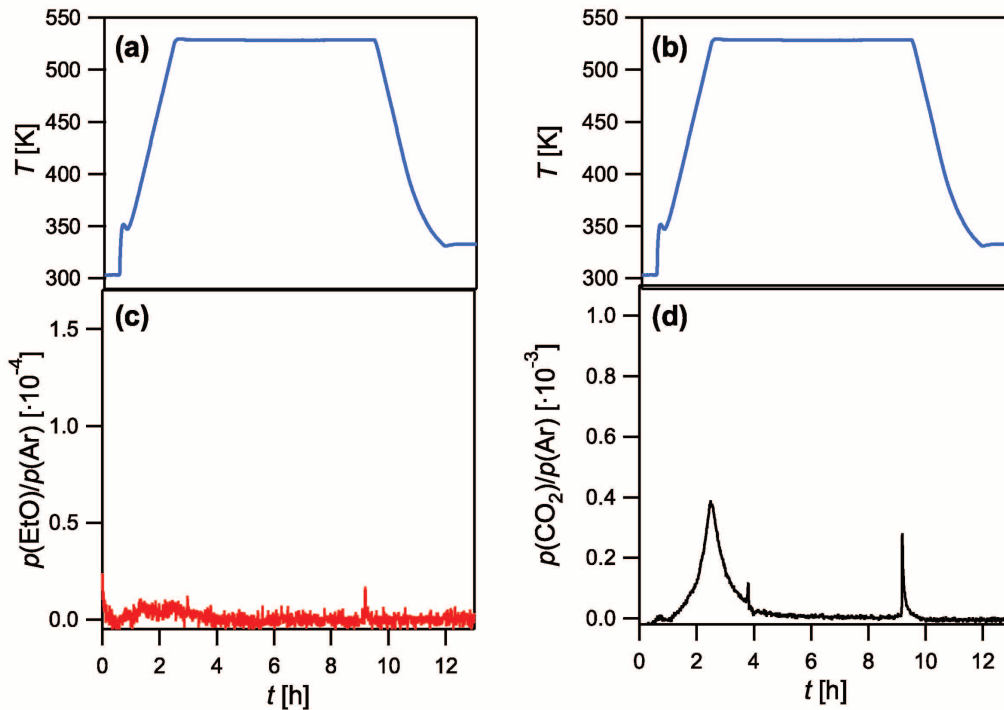


Abbildung 4.8: Flussexperiment mit einer Ag-Folie als Katalysator ohne Vorbehandlung (abgesehen von Reinigung mit Aceton) mit  $T$ -Modulation in (a) bzw. (b) und untergrundbereinigtem EtO- in (c) bzw.  $\text{CO}_2$ -Signal in (d); Katalysator: Ag-Folie ( $3 \text{ cm}^2$  OF);  $T_k = 323 \text{ K}$ ,  $T_h = 523 \text{ K}$ ;  $p(\text{Ar}) = 1,2 \text{ mbar}$ ,  $p(^{16}\text{O}_2) = 0,63 \text{ mbar}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36 \text{ mbar}$ .

der Heißphase erkennbar, die kleine Menge an detektiertem  $\text{CO}_2$  in (d) entspricht unter der Annahme, dass die gesamte Katalysatoroberfläche aus Ag(111)-Oberfläche besteht, ca. 10 ML. Dieses Ergebnis zeigt, dass die geringe und zeitlich sehr begrenzte Aktivität un behandelter Ag-Folienkatalysatoren einen Aktivierungsschritt nötig machte, um eine katalytische Aktivität bei den Ag-Folien zu erhalten. Der Grund für die generelle Inaktivität

unbehandelter Ag-Folien liegt wohl in der Blockierung der Oberfläche durch Kohlenstoff, Kohlenwasserstoff oder Ag-S-Verbindungen. Genauerer hierzu findet sich bei der Beschreibung des Deaktivierungsprozesses in Abschnitt 4.1.4.4 *Untersuchungen zur Deaktivierung des Katalysators*. In der Literatur sind zahlreiche Beispiele für Aktivierungsprozeduren von Ag-Katalysatoren bekannt.<sup>[71,125,127,130,145,147–150,154–156]</sup> Diesen allen ist eine thermische Behandlung gemein, allerdings in unterschiedlichen Medien, nämlich in  $\text{H}_2$ <sup>[145,155]</sup>,  $\text{O}_2$ <sup>[127,147–149,156]</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_4$ <sup>[130]</sup> oder Reduktions-Oxidationsschritten in  $\text{H}_2/\text{O}_2$ <sup>[71,125,150,154]</sup>. Teilweise auf Basis der publizierten Vorgehensweisen wurden am Flussreaktor verschiedene Aktivierungsprozeduren für die polykristallinen Ag-Folien getestet. Nachfolgend sollen die vier untersuchten Typen von Aktivierungen vergleichend dargestellt werden. Die Intention bestand, wie bereits erwähnt, darin, die Oberfläche von evtl. vorhandenen Verunreinigungen zu befreien. Zum einen wurde die Aktivierung in einer  $\text{O}_2$ -Atmosphäre untersucht. Hierbei wurde die Ag-Folie in einem  $\text{O}_2$ -Strom von 1 sccm bei 543 K für ca. 1 h behandelt. Ein derartiges Vorgehen führte im anschließenden Flussexperiment zu einem Verhalten, wie in Abbildung 4.9 (a) auf der folgenden Seite gezeigt. Die große Ag-Folie ( $200 \text{ cm}^2$ ) zeigt zwar deutlich Aktivität, jedoch ist unmittelbar nach Start des Flussexperiments eine rasche Deaktivierung zu erkennen. Diese Deaktivierung ist größenabhängig, wie in Abschnitt 4.1.4.4 *Untersuchungen zur Deaktivierung des Katalysators* noch näher beschrieben werden wird. Kleinere Folien oder gar Ag(111)-Einkristalle würden daher noch deutlich rascher deaktivieren, was die Brauchbarkeit dieser Aktivierungsmethode für das Ziel des Nachweises der Ethylenoxiddarstellung über einem Ag(111)-Einkristall stark einschränkt. In (b) wurde dieser Aktivierungsschritt basierend auf einer Vorschrift von QU et al. modifiziert.<sup>[156]</sup> Der Katalysator wurde bei dieser Methode in ca. 880 mbar  $\text{O}_2$  bei 773 K behandelt. Nach QU et al. führt diese Prozedur bei Silber zur Bildung von sub surface-Sauerstoff, welcher nach zahlreichen Publikationen für die Katalyse der Reaktion entscheidend zu sein scheint.<sup>[23–25,28–31,38–41,47,66,73,76,84,85,142,146,156–173]</sup> Im dargestellten Experiment zeigt sich bei einer Ag-Folie mit zehnfach kleinerer Oberfläche als in (a) klar Aktivität bzgl. Ethylenepoxidierung. Allerdings ist auch hier eine Deaktivierung in kurzer Zeit erkennbar, und die Katalysatoroberfläche liegt noch immer um ca. einen Faktor von 20 höher als bei den zur Verfügung stehenden Ag(111)-Einkristallen. Da die Inaktivität der unbehandelten Probe ja zumindest teilweise auf die Blockierung der Katalysatoroberfläche mit Verunreinigungen zurückgeführt wurde, besteht eine mögliche Aktivierungsmethode darin, diese Oberfläche im UHV mit Hilfe von  $\text{Ar}^+$ -Ionen zu reinigen (sputtern). Allerdings musste die Ag-Folie nach dem Sputtern aus der UHV-Kammer ausgeschleust und durch die Luft transportiert

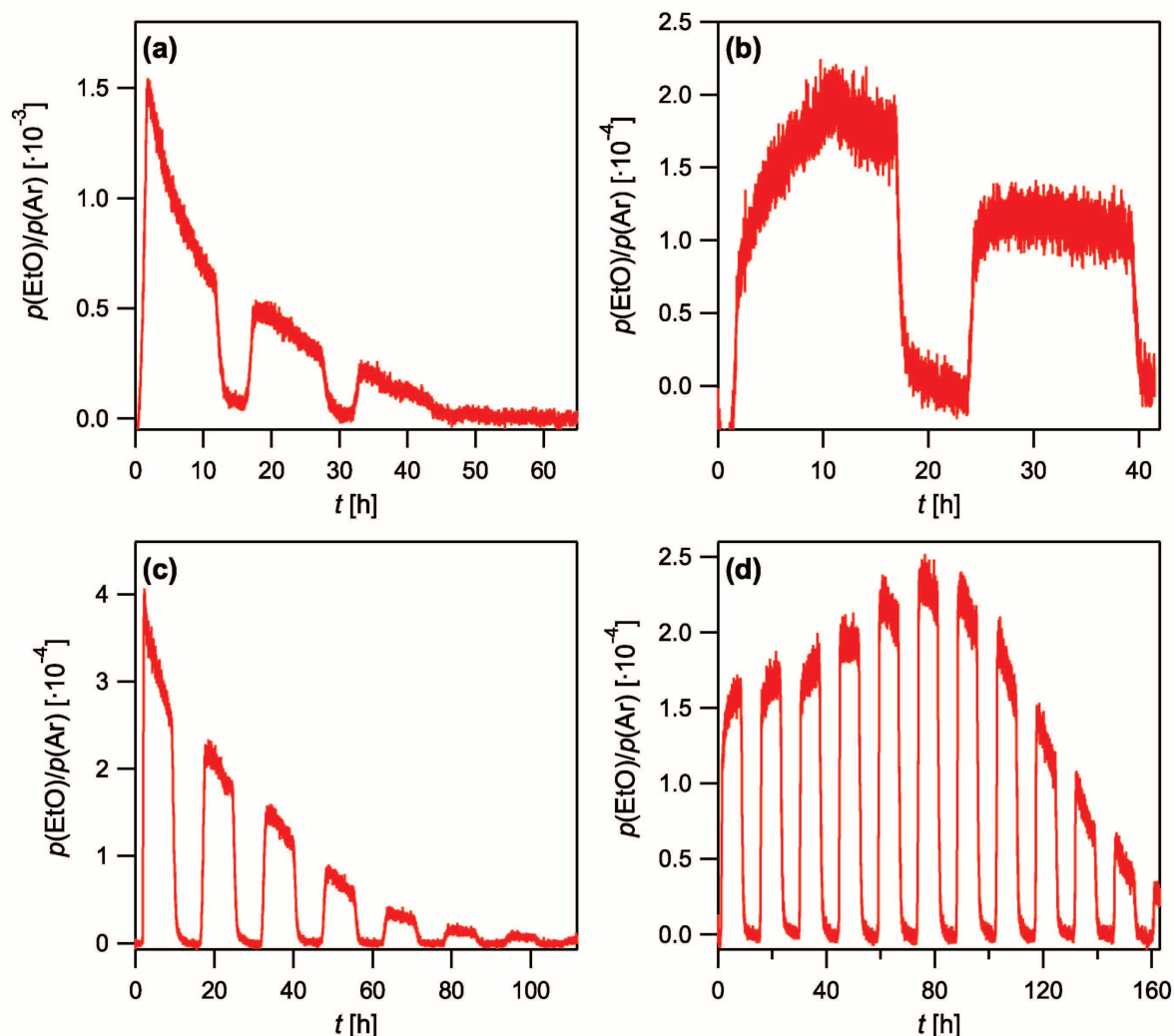


Abbildung 4.9: Darstellung der Aktivität unterschiedlich großer Ag-Katalysatoren bzgl. EtO nach unterschiedlichen Aktivierungsmethoden. Die  $T$ -Modulation bestand in allen Fällen aus  $T_k = 323$  K bzw.  $T_h = 523$  K. Alle Signale wurden untergrundkorrigiert.

(a): Aktivierung im  $O_2$ -Strom bei 543 K; Katalysator: Ag-Folie ( $200 \text{ cm}^2$  OF);

$p(\text{Ar}) = 0,42$  mbar,  $p(^{16}O_2) = 3,1$  mbar,  $p(C_2H_4) = 0,52$  mbar.

(b): Aktivierung in 880 mbar  $O_2$  bei 773 K; Katalysator: Ag-Folie ( $20 \text{ cm}^2$  OF);

$p(\text{Ar}) = 0,52$  mbar,  $p(^{16}O_2) = 1,4$  mbar,  $p(C_2H_4) = 0,62$  mbar.

(c): Aktivierung durch Sputtern mit  $Ar^+$  im UHV; Katalysator: Ag-Folie ( $6 \text{ cm}^2$  OF);

$p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(^{16}O_2) = 0,63$  mbar,  $p(C_2H_4) = 0,36$  mbar.

(d): Aktivierung im Ar-Strom bei 873 K; Katalysator: Ag-Folie ( $3 \text{ cm}^2$  OF);

$p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(^{16}O_2) = 0,63$  mbar,  $p(C_2H_4) = 0,36$  mbar.

werden, so dass eine teilweise Verunreinigung nicht auszuschließen war. Ein Beispiel für ein Flusseperiment einer derartig auf beiden Seiten vorbehandelten Folie zeigt Abbildung 4.9 (c). Die Katalysatoroberfläche ist hier mit  $6\text{ cm}^2$  nochmals verkleinert worden und liegt damit nur noch um einen Faktor von ca. sechs über der Fläche der Einkristalle. Wieder ist eine deutliche exponentielle, unmittelbar nach Beginn des Flusseperiments einsetzende Deaktivierung erkennbar. Die EtO-Synthese ist jedoch auch bei diesem kleinen Ag-Katalysator klar erkennbar. In Abbildung 4.9 (d) ist schließlich das Ergebnis der in dieser Arbeit beinahe ausschließlich durchgeführten Aktivierungsprozedur zu sehen. In dieser wurde der Katalysator im Ar-Strom [ $\phi(\text{Ar}) = 0,052\text{ sccm}$ ] auf  $873\text{ K}$  geheizt. Bei dieser Temperatur kommt es zur Desorption von im Volumen gelöstem Sauerstoff, welcher an der Phasengrenze dann Kohlenstoff- oder Schwefelverunreinigungen als  $\text{CO}_2$  oder  $\text{SO}_2$  entfernt (vgl. hierzu auch Abbildung 4.29 in Abschnitt 4.1.4.4 *Untersuchungen zur Deaktivierung des Katalysators*). Es zeigte sich dann typischerweise das in Abbildung 4.9 (d) dargestellte Langzeitverhalten im Flusseperiment. Bei dem hier exemplarisch gezeigten Experiment unter Verwendung einer Ag-Folie mit nur mehr  $3\text{ cm}^2$  Oberfläche setzt die Deaktivierung nicht mehr sofort ein wie in den anderen Fällen, sondern erst nach ca. 80 h im Reaktionsgasstrom. Nimmt man einen Eintrag von Katalysatorgift aufgrund einer Verunreinigung des Gasgemisches als Grund für die Deaktivierung an, wäre dieser allerdings während des gesamten Flusseperiments konstant. Warum es bei der Aktivierungsprozedur (d) im Gegensatz zu den anderen getesteten Methoden erst verzögert zu einer Deaktivierung kam, kann nicht abschließend geklärt werden. Möglicherweise konnte ein durch die Aktivierung aus dem Volumen segregiertes Sauerstoffreservoir, welches Katalysatorgifte oxidierte, die Oberfläche für einen gewissen Zeitraum von Katalysatorgiften „freihalten“.

Um diese vier Aktivierungsmethoden an den polykristallinen Ag-Folien vergleichen zu können, wurden die in Abschnitt 4.1.3 *Produktquantifizierung* beschriebenen katalytischen Kenngrößen  $C$ ,  $S$ ,  $Y$ , bzw.  $Y_s$  und  $\text{tof}_A$  für die in Abbildung 4.9 (a)-(d) gezeigten Experimente berechnet. Eine Gegenüberstellung dieser Größen verdeutlicht die beträchtlichen Unterschiede. Dies ist in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Bei der Analyse wurde derart vorgegangen, dass die Kenngrößen als Mittelwerte einer Heißphase berechnet wurden und zwar bei (a) und (c), aufgrund der instantan einsetzenden Deaktivierung, in der ersten Heißphase. Bei (b) wurde die zweite verwendet und bei (d) die sechste, da diese vor Einsetzen der Deaktivierung lag. Es zeigen sich beträchtliche Unterschiede. So variiert die Selektivität  $S(\text{EtO})$  mit 39 % bei Methode (b) und 5,4 % bei Methode (d) um fast ei-

Tabelle 4.3: Übersicht über die aus den unterschiedlichen Aktivierungsmethoden folgenden Werte für  $C$ ,  $S(\text{EtO})$ ,  $Y(\text{EtO})$ ,  $Y_s(\text{EtO})$ ,  $\text{tof}_A$  und des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses  $S/N$ .

$A_{kat}$ [cm <sup>2</sup> ]	Methode	$C$ [·10 <sup>-3</sup> ]	$S(\text{EtO})$ [·10 <sup>-2</sup> ]	$Y(\text{EtO})$ [·10 <sup>-5</sup> ]	$Y_s(\text{EtO})$ [·10 <sup>-5</sup> cm <sup>-2</sup> ]	$\text{tof}_A$ [·10 <sup>11</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\frac{S}{N}$
200	(a)	3,6	22	8,0	0,40	1,11	32
20	(b)	0,24	39	0,95	0,47	1,28	11
6	(c)	9,8	8,8	8,6	14	12,1	43
3	(d)	12	5,4	6,6	22	17,7	34

ne Größenordnung. Wenngleich natürlich auch die Reaktionsbedingungen unterschiedlich waren, wie in der Bildunterschrift von Abbildung 4.9 beschrieben, so stellt dieser Befund dennoch einen Hinweis auf einen deutlichen Einfluss der Vorbehandlungsmethode auf die Selektivität dar. Dass aus der thermischen Behandlung in einer Sauerstoffatmosphäre eine deutlich höhere Selektivität folgt, könnte ein Hinweis auf die Beteiligung des so befüllten Katalysatorvolumens mit Sauerstoff sein. Ein Blick auf die Ausbeuten  $Y$  bzw. aufgrund der stark unterschiedlichen Größen der Katalysatoroberflächen besser der spezifischen Ausbeuten  $Y_s$  zeigt ein gegenläufiges Verhalten. Hier liefern die beiden Aktivierungsmethoden in O<sub>2</sub>-Atmosphäre mit (a) im Fluss und (b) im batch-Verfahren sehr ähnliche Werte. Bei Aktivierung durch Sputtern in (c) bzw. thermisch im Ar-Strom in (d) hingegen kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der spezifischen Ausbeute. Ein entsprechendes Bild zeigt sich auch für die turn over frequency  $\text{tof}_A$ . Die Verwendung von O<sub>2</sub> im Aktivierungsschritt scheint demnach zu einer Erhöhung der Selektivität für EtO bei gleichzeitiger Verminderung der Ausbeute zu führen. Das Ziel der Flussexperimente war jedoch nicht die Optimierung der Selektivitäten der Katalysatortypen, sondern der Nachweis der EtO-Bildung über einem Ag(111)-Einkristall mit 1,1 cm<sup>2</sup>. Um die Aktivierungsmethoden dahingehend vergleichen zu können, findet sich in Tabelle 4.3 auch das berechnete Signal-zu-Rausch-Verhältnis  $S/N$ . Dieses zeigt, dass bei Verwendung der beiden ersten Methoden, bei denen Katalysatoroberflächen von 200 bzw. 20 cm<sup>2</sup> eingesetzt wurden, bei Verwendung von nur mehr 1,1 cm<sup>2</sup> keine EtO-Bildung mehr detektiert werden könnte. Diese beiden Methoden scheiden demnach trotz der höheren Selektivitäten aufgrund der raschen Deaktivierung sowie vor allem wegen der fehlenden Möglichkeit eines Produktnachweises für die Einkristallproben aus. Bei (c) und (d) jedoch wäre eine EtO-Detektion über Einkristallkatalysatoren gewährleistet. Wegen der raschen Deaktivierung bei Verwendung der Aktivierungsmethode (c) wurde



Methode **(d)** als die Standardmethode in dieser Arbeit verwendet. Diese wurde aufgrund ihrer Relevanz zusätzlich im Hinblick auf Änderungen in der Morphologie der polykristallinen Ag-Folienkatalysatoren als Resultat der Aktivierung untersucht. Die nachfolgenden Aussagen sind also nicht auf Ag(111)-Einkristalle übertragbar.

SEM-Messungen zeigen beim Vergleich von unbehandelten und nach Methode **(d)** von Abbildung 4.9 aktivierten polykristallinen Ag-Folien deutliche strukturelle Änderungen, wie in Abbildung 4.10 dargestellt. Während die unbehandelte Folie sehr kleine Kristalldomänen in

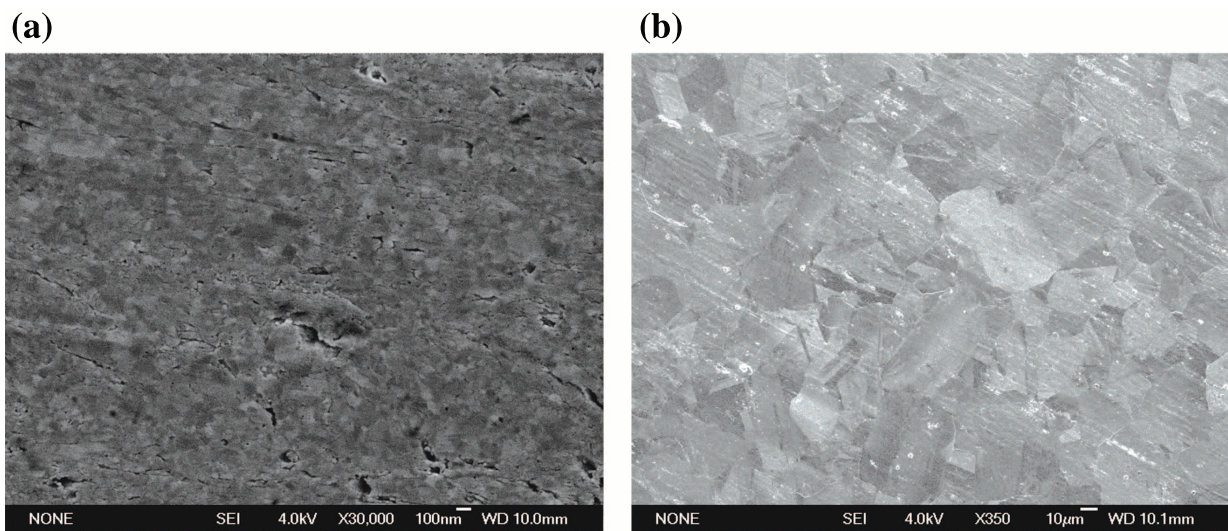


Abbildung 4.10: SEM-Bilder (bei 4,0 keV) zur Darstellung der Änderung der Domänengröße durch die Aktivierung. In **(a)** 30000-fache Vergrößerung einer unbehandelten Ag-Folie, bzw. in **(b)** 350-fache Vergrößerung nach Aktivierung gemäß Methode **(d)** von Abbildung 4.9.

der Größenordnung von 100 nm aufweist, wachsen diese durch den Aktivierungsschritt drastisch um ca. einen Faktor von 1000 auf ca. 10-100  $\mu\text{m}$  an. Dieser Effekt lässt sich durch die thermodynamisch getriebene Minimierung der Korngrenzfläche erklären. Die 873 K im Aktivierungsschritt liegen deutlich über der von TAMMANN beschriebenen Temperatur, ab welcher Volumendiffusionseffekte zum Tragen kommen.<sup>[174]</sup> Nach TAMMANN beträgt diese für Metalle 33 % der absoluten Schmelztemperatur. Mit einem  $T_{s,\text{Ag}} = 1234 \text{ K}$ <sup>[175]</sup> liegt die Tammann-Temperatur von Silber bei ca. 407 K. Daher ist ein derartiges Verhalten zur Minimierung der Korngrenzfläche auch zu erwarten.

Ob allerdings das Anwachsen der Kristalldomänen mit einer Texturierung, also einer nicht-statistischen Verteilung bzw. Orientierung der Kristalldomänen, der Ag-Folie einhergeht, kann auf diesem Wege nicht entschieden werden. Um dies zu untersuchen wurden XRD-Messungen an derartigen Katalysatoren vorgenommen. Es wurde in zwei unterschiedlichen Geometrien gemessen, in Transmissions- und in Bragg-Brentano-Geometrie, wobei jeweils die selbe Ag-Folie vor und nach Aktivierung gemessen wurde, um so Unterschiede zwischen verschiedenen Folien zu vermeiden. Wie bereits im Abschnitt 3.6 *XRD* auf Seite 53ff beschrieben, werden über diese beiden Geometrien unterschiedliche Netzebenen bzgl. des Probenträgers detektiert. Während mit der Bragg-Brentano-Geometrie die parallel zum Probenträger orientierten Netzebenen gemessen werden, sind es bei der Transmissionsgeometrie diejenigen orthogonal zum Träger. Bei flachen Ag-Folien konnten daher die im XRD detektierten Kristalldomänen in Bezug zur makroskopischen Katalysatoroberfläche gesetzt werden. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Die darge-

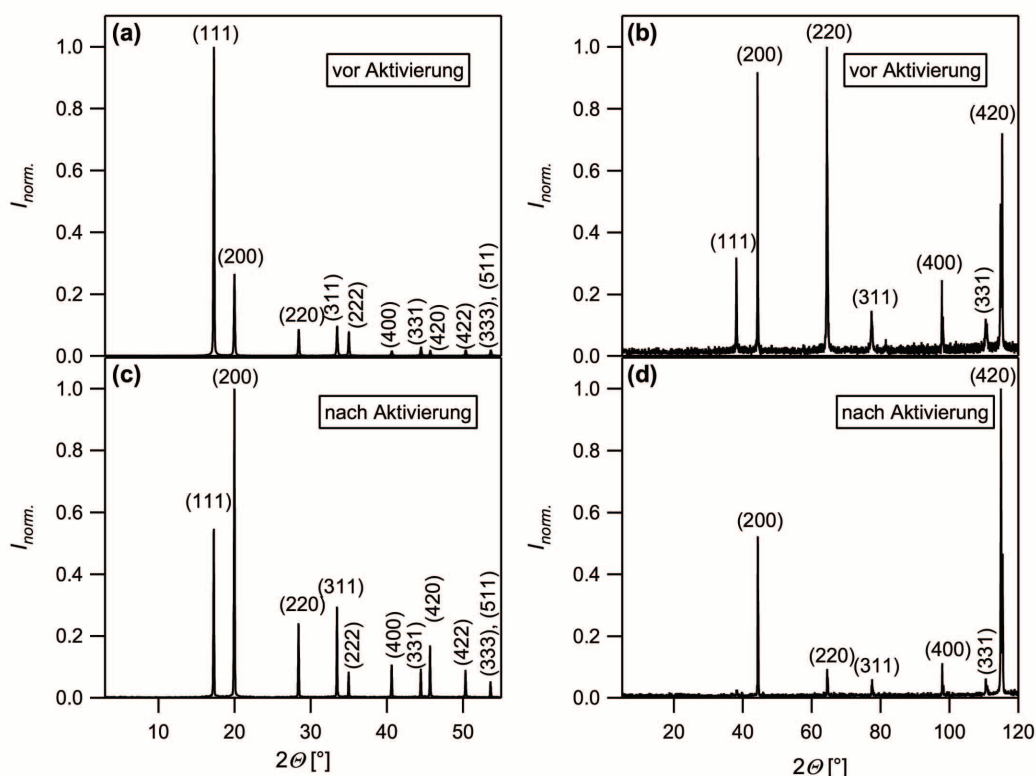


Abbildung 4.11: Normierte Pulverdiffraktogramme von Ag-Folien mit rotierendem Probenträger vor (**oben**) bzw. nach Aktivierung (**unten**) mit Methode (**d**) von Abbildung 4.9. **(a)** und **(c)** Messung mit Mo  $K_\alpha$ -Strahlung in Transmissionsgeometrie. **(b)** und **(d)** Messung mit Cu  $K_\alpha$ -Strahlung in Bragg-Brentano-Geometrie.

stellten Pulverdiffraktogramme der polykristallinen Ag-Folien sind auf das jeweils größte Signal normiert. Bei Kenntnis der Gitterkonstante von Silber und Verwendung der quadratischen Form der Bragg'schen Gleichung (Gleichung 3.29 auf Seite 55) konnten den Reflexpositionen Millersche Indizes zugeordnet werden. Hierbei ist zu beachten, dass es aufgrund der Bravais-Zentrierung zu einer integralen Auslöschung kommt und daher die hkl-Werte entweder alle gerade oder aber alle ungerade sein müssen. In beiden Messgeometrien ist deutlich zu erkennen, dass durch den Aktivierungsschritt die kristalline Zusammensetzung der Katalysatoren verändert wurde. Die unterschiedliche Domänenverteilung in Abbildung 4.11 (a) und (b), also der unbehandelten Ag-Folien vor der thermischen Aktivierung, ist durch die beiden sich ergänzenden Messgeometrien bedingt, wie oben im Text bereits beschrieben. Bedingt durch die Aktivierungsprozedur ändert sich die gemessene Domänenzusammensetzung für beide Messgeometrien deutlich. Während bei Messung in der Transmissionsgeometrie in (c) die (200)-bzw. (100)-Netzebene als nun dominierende Kristallfacette auftritt, ist es in der Bragg-Brentano-Geometrie in (d) die (420)- bzw. (210)-Netzebene. Da in den beiden Geometrien orthogonal zueinander orientierte Netzebenen detektiert werden, ergeben die beiden Messungen ein konsistentes Bild, da im kubischen System die (100)- senkrecht auf der (210)-Netzebene liegt, wie Abbildung 4.12 zeigt. Hier ist die (210)-

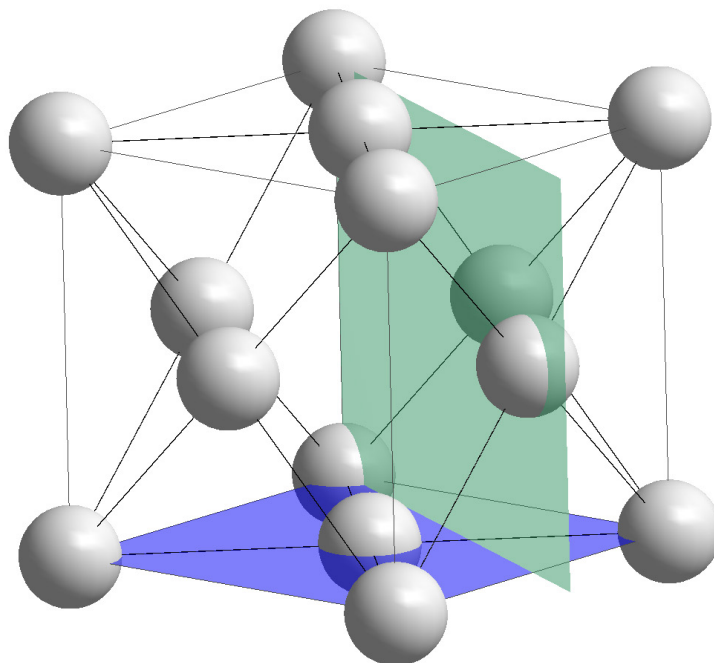


Abbildung 4.12: Ag-Einheitszelle mit (210)- (**grün**) bzw. (001)-Ebene (**blau**).

Ebene grün und die (001)-Ebene blau dargestellt. Allerdings handelt es sich bei XRD um eine volumensensitive Methode. Über die an der Oberfläche des Kristalls vorhandene Kristalldomäne, welche möglicherweise sogar mikrofacettiert ist, kann keine Aussage getroffen werden. Das beobachtete Texturverhalten deckt sich qualitativ mit dem von HEREIN et al. bzw. SCHUBERT et al.<sup>[84,176]</sup> Allerdings dominiert hier nach thermischer Behandlung von Ag-Folien in Sauerstoffatmosphäre in den in Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen bei ersteren die (220)- bzw. bei letzteren die (331)-Netzebene.

Der Grund für die Änderung der Textur der Ag-Folien durch die thermische Behandlung kann aus den erhaltenen Ergebnissen leider nicht eindeutig festgestellt werden. Als wahrscheinlich erscheint, dass es sich um einen Ostwaldschen Reifungsprozess handelt, bei dem bestimmte Kristalldomänen auf Kosten anderer wachsen. Dies würde auch die starke Zunahme der mittleren Domänengröße nach der thermischen Aktivierung erklären. Der Grund dafür, dass sich hierbei parallel zur makroskopischen Katalysatoroberfläche bevorzugt die (210)-Netzebene ausbildet, ist unklar. Denkbar wäre ein Einfluss von segregierendem Sauerstoff, wie ein Vergleich mit den oben dargestellten publizierten Studien von HEREIN et al. bzw. SCHUBERT et al.<sup>[84,176]</sup> zum Texturierungsverhalten polykristalliner Ag-Folien zeigt. Bei der gewählten Aktivierungstemperatur von  $T = 873$  K kommt es zur Segregation von im Volumen gelösten Sauerstoff. Hierdurch könnten evtl. bestimmte Kristalldomänen gegenüber anderen stabilisiert werden. Auch die Frage nach der Konsequenz dieser Texturierung für den katalytischen Prozess ist von Interesse. Ein direkter Vergleich mit frischen, unbehandelten Ag-Folien ist jedoch aufgrund der Blockierung der Oberfläche durch Kohlen(wasser)stoff bzw. Ag-S-Verbindungen nicht möglich. Diese „Dreckschicht“ konnte allerdings neben der thermischen Aktivierung im Ar-Strom auch durch Sputtern mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen im UHV entfernt werden, wie die Aktivierungsmethode (c) von Abbildung 4.9 auf Seite 82 zeigt. Um also den Einfluss der Rekristallisation der polykristallinen Ag-Folien auf den katalytischen Prozess beurteilen zu können, müssen die Aktivierungsmethoden (c) und (d) gegenübergestellt werden. Die berechneten turn over frequencies  $\text{tof}_A$  in Tabelle 4.3 auf Seite 84 zeigen, dass beide Aktivierungsmethoden vergleichbare  $\text{tof}$ -Werte liefern. Die katalytische Aktivität der Ag-Folien ist demnach von einer Texturierung als Folge der thermischen Aktivierung unbeeinflusst. Ob die Rekristallisation in Verbindung mit der starken Größenzunahme der Domänen jedoch im Zusammenhang mit dem deutlich besseren Langzeitverhalten der Ag-Folienkatalysatoren steht, kann auf Basis der vorliegenden Befunde nicht entschieden werden.

## 4.1.4.3 Erkenntnisse aus den Flussexperimenten

**Herunterskalierung und Vergleich** Nachfolgend soll der in Abbildung 4.6 dargestellte Gang von Ag-Pulvern über Ag-Folien hin zu Ag(111)-Einkristallen als Katalysatoren im Flussreaktor beschrieben werden. Die Ergebnisse an Ag-Pulvern basieren hierbei in erster Linie auf Arbeiten von REICHELT. Um die unterschiedlichen Katalysatortypen mit stark voneinander abweichenden Oberflächen besser vergleichen zu können, werden neben  $S(EtO)$  die in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen oberflächennormierten Größen  $Y_s$ ,  $tof_A$  bzw.  $P_{Rkt}$  herangezogen. Um diese berechnen zu können, wurden exemplarisch die vier in Abbildung 4.13 dargestellten Flussexperimente ausgewertet. Während (a) ein Flussexperi-

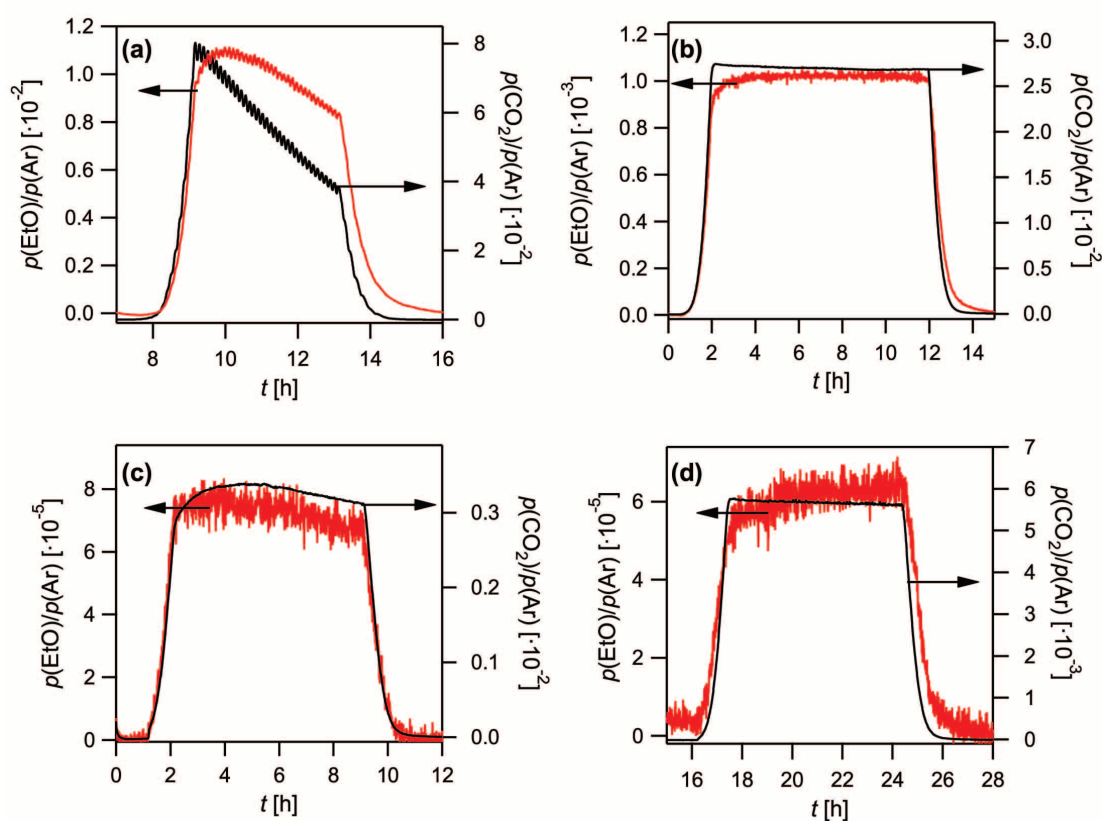


Abbildung 4.13: Vergleich von vier Flussexperimenten mit drei Typen von Katalysatoren. (a): Ag-Pulver (67 mg; 831 cm<sup>2</sup> OF), (b): Ag-Folie (14 cm<sup>2</sup> OF), (c): Ag-Folie (1 cm<sup>2</sup> OF), (d): Ag(111) (1,1 cm<sup>2</sup> OF); Bedingungen: (a):  $T_k = 323$  K,  $T_h = 443$  K;  $p(\text{Ar}) = 0,55$  mbar,  $p(^{16}\text{O}_2) = 1,12$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,73$  mbar. (b)-(d):  $T_k = 323$  K,  $T_h = 523$  K;  $p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(^{16}\text{O}_2) = 0,63$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36$  mbar. Aktivierung: in (a) keine, in (b)-(d) Standardverfahren.

ment mit einem Ag-Pulver als Katalysator zeigt, wurden in **(b)** und **(c)** verschieden große Ag-Folien verwendet, und **(d)** zeigt schließlich eine Umsatzmessung an einem Ag(111)-Einkristall. Beim Ag-Pulver in **(a)** ist eine sehr rasche Deaktivierung zu erkennen. Neben den oben beschriebenen Deaktivierungsprozessen war bei Ag-Pulvern noch zusätzlich ein deutlicher Sinterungsprozess bereits unter Reaktionsbedingungen zu beobachten, was zu einem „Zusammenklumpen“ des Pulverkatalysators geführt hat. Die mit der Sinterung einhergehende Verminderung der Oberfläche stellte also bei den Ag-Pulvern einen zusätzlichen aktivitätsmindernden Faktor dar. Im Gegensatz hierzu zeigen die Folien- bzw. Einkristallkatalysatoren in Abbildung 4.13 **(b)**-**(d)** ein zeitlich stabiles katalytisches Verhalten. Da alle Produktsignale untergrundbereinigt vorliegen, konnten hier beispielhaft die oben genannten katalytischen Kenngrößen berechnet werden. Tabelle 4.4 fasst die Ergebnisse zusammen. Es sind deutliche Trends erkennbar. So verhalten sich die verschieden großen Ag-

Tabelle 4.4: Übersicht über die katalytischen Kenngrößen  $C$ ,  $S(\text{EtO})$ ,  $Y(\text{EtO})$ ,  $Y_s(\text{EtO})$ ,  $\text{tof}_A$  und  $P_{Rkt}$  der Proben **(a)**-**(d)** aus Abbildung 4.13.

Probe	$C$ [ $\cdot 10^{-2}$ ]	$S(\text{EtO})$ [ $\cdot 10^{-2}$ ]	$Y(\text{EtO})$ [ $\cdot 10^{-3}$ ]	$Y_s(\text{EtO})$ [ $\cdot 10^{-4}$ ]	$\text{tof}_A$ [ $\cdot 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]	$P_{Rkt}$ [ $\cdot 10^{-8}$ ]
Ag-Pulver <b>(a)</b>	12	25	30	0,36	3,33	0,192
Ag-Folie <b>(b)</b>	4,6	7,0	3,2	2,3	18,0	2,30
Ag-Folie <b>(c)</b>	0,6	4,3	0,26	2,6	18,5	2,36
Ag(111) <b>(d)</b>	1,0	2,0	0,2	1,8	15,4	1,96

Folienproben **(b)** bzw. **(c)** in den oberflächennormierten Größen untereinander praktisch identisch, und auch im Vergleich zum Einkristall in **(d)** gibt es nur kleine Unterschiede. Beide Katalysatorarten verhielten sich also im untersuchten Parameterbereich vergleichbar. Andererseits weichen die Ergebnisse für das Ag-Pulver in **(a)** deutlich hiervon ab. So liegt die Selektivität  $S(\text{EtO})$  hier signifikant über der von Ag-Folien oder Ag(111)-Einkristallen. Allerdings muss beachtet werden, dass die Reaktionstemperatur in **(a)** um 80 K niedriger lag als in den anderen beiden Fällen. Die niedrigere Temperatur war erforderlich, um ein Sintern der Pulverproben zu minimieren. Aber auch bei Berücksichtigung der  $T$ -Abhängigkeit der EtO-Bildung über Ag(111), wie auf Seite 91 beschrieben, liegt die Selektivität für Ag-Pulver deutlich über der für Ag-Folien oder Ag(111)-Einkristalle. Ein zweiter Grund ist, dass die Pulverprobe nicht thermisch aktiviert werden konnte, was ebenfalls an der Sinterproblematik lag. Ebenso zeigt sich eine deutliche Abweichung bzgl.

der spezifischen Ausbeute  $Y_s$ , also der Ausbeute bezogen auf die Oberfläche des Katalysators. Beim Pulver liegt diese um ca. eine Größenordnung niedriger als bei den anderen beiden getesteten Katalysatortypen. Die höhere Selektivität bzgl. Ethylenoxid geht demnach mit einem geringeren Umsatz einher, wie bereits in Tabelle 4.3 im vorangegangenen Abschnitt dargestellt. Die erniedrigte spezifische Ausbeute spiegelt sich natürlich auch in der oberflächenbezogenen turn-over frequency  $tof_A$  wider. Auch hier findet sich zwangsläufig ein Unterschied von ungefähr einer Größenordnung zwischen Pulvern und Folien bzw. Einkristallen als Katalysatoren. Schließlich ist noch die hieraus über Gleichung 4.26 berechnete Reaktionswahrscheinlichkeit  $P_{Rkt}$  aufgeführt. Es findet sich ein Wert von ca.  $10^{-9}$  bei Verwendung von Ag-Pulvern, bzw. von ca.  $10^{-8}$  für Ag-Folien oder Ag(111)-Einkristalle. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den bei GRANT und LAMBERT gefundenen Werten von  $2,0 - 7,4 \cdot 10^{-8}$  für Ag(111).<sup>[22]</sup> Andererseits finden sich bei CAMPBELL für Ag(111) bzw. Ag(110) auch Werte, die um mehr als eine Größenordnung höher liegen.<sup>[126]</sup> Zum Teil sind diese Unterschiede natürlich auf die unterschiedlichen Drücke und Temperaturen zurückzuführen. Ein ähnlich divergierendes Bild zeigt sich für polykristalline Ag-Folien. Hier ergeben sich Reaktionswahrscheinlichkeiten von  $3 \cdot 10^{-9}$  bei HAUL und NEUBAUER,<sup>[145]</sup> bis  $10^{-7}$  bei IMRE.<sup>[177]</sup> Bei Ag-Pulvern schließlich variieren die Reaktionswahrscheinlichkeiten über drei Größenordnungen ( $10^{-11} - 10^{-8}$ ), und deren Aussagekraft ist daher sehr eingeschränkt.<sup>[19,79,150]</sup>

Insgesamt kann gesagt werden, dass die Herunterskalierung der Modellkatalysatoren bis hin zum Ag(111)-Einkristall mit dem vorhandenen experimentellen Aufbau, der sehr genauen qualitativen und quantitativen Analyse und der Anwendung eines geeigneten thermischen Aktivierungsschritts, gelungen ist. Das in Abbildung 4.13 (d) bei Anwesenheit des Ag(111)-Einkristalls gemessene EtO-Signal (in rot) liegt deutlich über der Nachweisgrenze und kann aufgrund der vorangegangenen Blindexperimente im Abschnitt 4.1.4.1 *Blindumsatz des Reaktors* eindeutig der Aktivität des Ag(111)-Einkristalls als Katalysator zugeordnet werden. Ein Vergleich verschiedener Typen von Ag-Proben anhand katalytischer Kenngrößen zeigt ein vergleichbares Verhalten von Ag-Folien und Ag(111)-Einkristallen und ein davon deutlich abweichendes Verhalten für Ag-Pulver. Die ermittelten Reaktionswahrscheinlichkeiten spiegeln dies ebenfalls wider und zeigen insgesamt gute Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Werten.

**$T$ -Abhängigkeit der EtO-Bildung über Ag(111)** Nachfolgend sollen die Ergebnisse zur Untersuchung der  $T$ -Abhängigkeit der EtO-Bildung über Ag(111) beschrieben werden. Zur Durchführung wurde die  $T$ -Modulation dahingehend modifiziert, dass innerhalb einer Heißphase die Temperatur des Reaktors mehrfach geändert wurde. Dieses Vorgehen mit rascherem Wechseln von  $T$  hatte im Vergleich zu einer Änderung der Temperatur zwischen vollständigen Heißphasen (7 h) einen entscheidenden Vorteil. Wie noch näher im Abschnitt über das Deaktivierungsverhalten der Katalysatoren diskutiert werden wird, beeinflusst die Reaktionstemperatur die Deaktivierung des Ag(111)-Katalysators. Bei mehreren kurzzeitigen Wechseln von  $T$  in nicht systematischer Reihenfolge konnte dieser Effekt jedoch minimiert werden. Experimentell wurde daher nach Einstellung der Standardgasflüsse in den Heißphasen die Temperatur variiert, wie in Abbildung 4.14 (a) zu sehen. Die

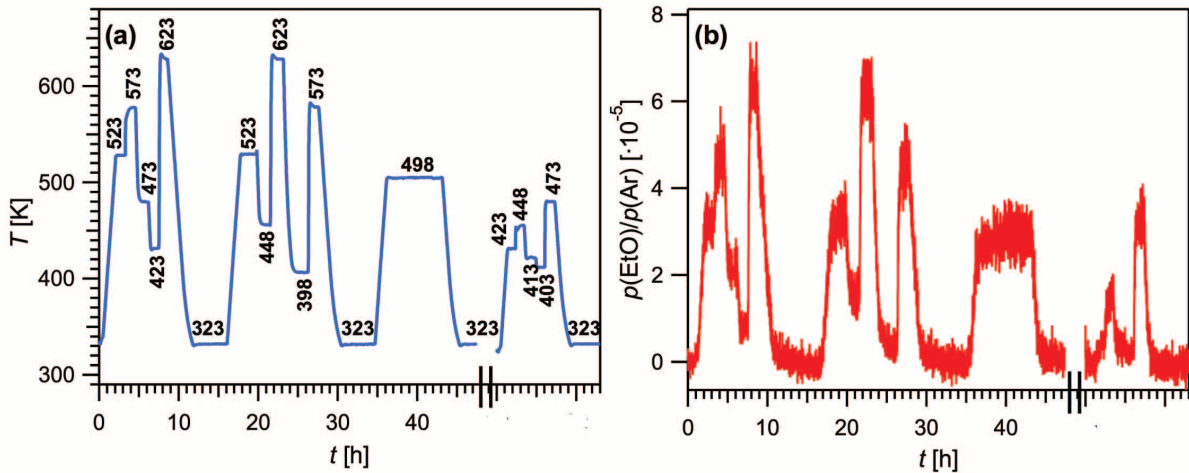


Abbildung 4.14: Darstellung des  $T$ - (a) und des EtO-Signals (b) für die Messung der  $T$ -Abhängigkeit der EtO-Bildung über Ag(111).  $p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(^{16}\text{O}_2) = 0,63$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36$  mbar; Heißphasen 1 – 3 stammen aus einem Experiment, die 4. Heißphase (nach der ||-Markierung) wurde nach Reaktivierung des Katalysators aufgenommen.

$T$ -Modulation spiegelte sich auch in den detektierten Produktsignalen, wie für EtO in (b) gezeigt, wider. Aus den untergrundbereinigten Werten von  $\tilde{c}(\text{EtO})$  und  $\tilde{c}(\text{CO}_2)$  konnten die turn over frequencies  $\text{tof}_A(\text{EtO})$  bzw.  $\text{tof}_A(\text{CO}_2)$  berechnet werden. Außerdem wurde auch noch die Selektivität  $S(\text{EtO})$  der EtO-Bildung nach Gleichung 4.18 ermittelt. Eine Auftragung dieser Größen gegen die Reaktortemperatur ergibt die Temperaturabhängigkeit von  $\text{tof}_A(x)$  und  $S(\text{EtO})$ . Dies ist in Abbildung 4.15 auf der folgenden Seite dargestellt. Wie anhand der  $T$ -Modulation in Abbildung 4.14 (a) gezeigt, wurden die Daten aus insgesamt vier Heißphasen gewonnen. Um Zeitabhängigkeiten bzw. die Reproduzierbarkeit der er-



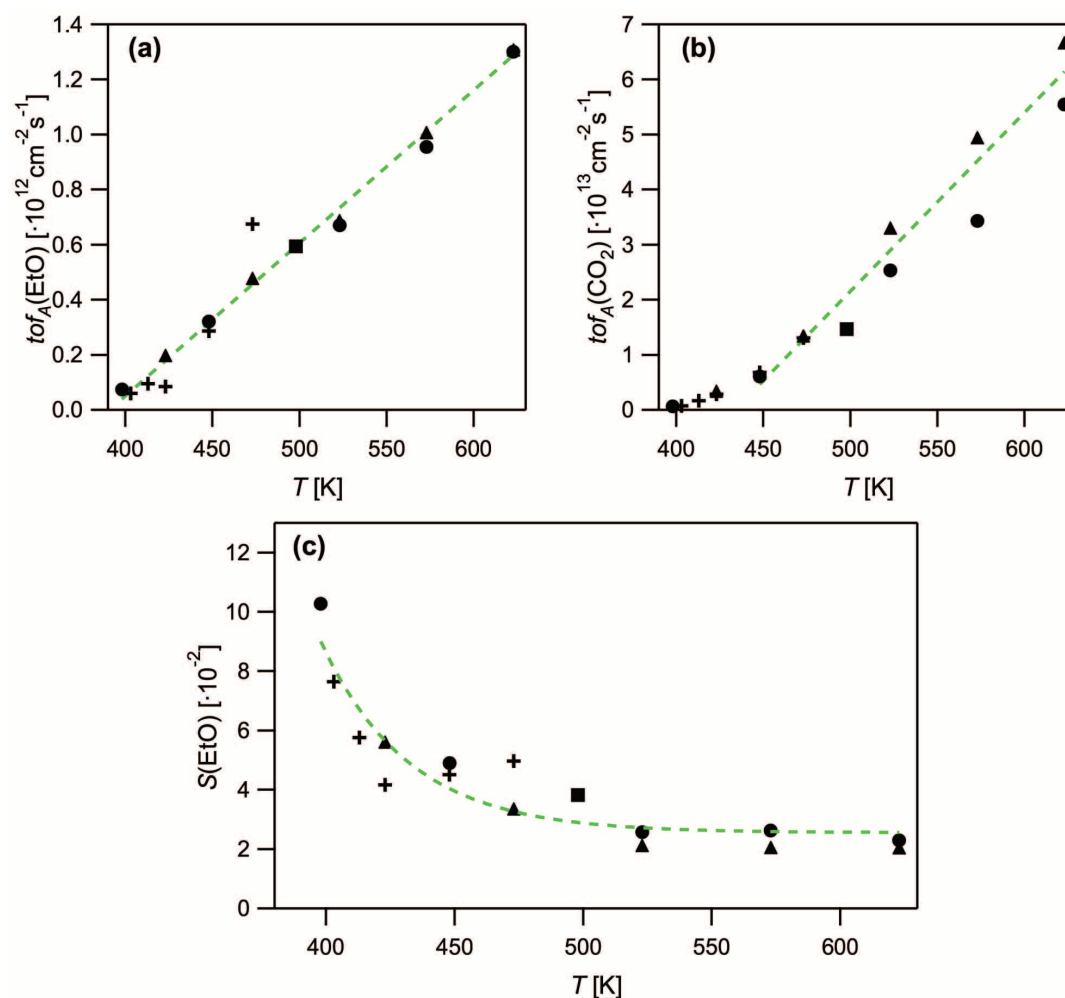


Abbildung 4.15: Darstellung  $tof_A(\text{EtO})$  (a),  $tof_A(\text{CO}_2)$  (b) und  $S(\text{EtO})$  (c) in Abhängigkeit von  $T$ . Katalysator: Ag(111);  $p(\text{Ar}) = 1,2 \text{ mbar}$ ,  $p(^{16}\text{O}_2) = 0,63 \text{ mbar}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36 \text{ mbar}$ ; Zeichenerklärung: 1. Heißphase: Dreiecke, 2. Heißphase: Kreise, 3. Heißphase: Quadrate und 4. Heißphase: Kreuze. Grün gestrichelt: jeweilig an die Daten angepasste Funktion.

mittelten Werte verdeutlichen zu können, wurde für jede Heißphase ein separates Symbol verwendet (vgl. Bildunterschrift von Abbildung 4.15). Aus den Symbolen ist nur auf eine geringe Zeitabhängigkeit zu schließen. Die Datenpunkte lassen sich also als voneinander unabhängige Messungen behandeln. Wie für einen aktivierten Prozess zu erwarten, führte die Erhöhung der Reaktortemperatur ebenfalls zu einer Erhöhung der Ausbeute an Partial- (a) bzw. Totaloxidationsprodukt (b). Im betrachteten Temperaturintervall konnten die

Daten für die turn over frequencies mittels zweier Geradengleichungen angepasst werden:

$$tof_A(\text{EtO}) = -2,17 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1} + T \cdot 5,55 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (4.29)$$

$$tof_A(\text{CO}_2) = -1,13 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1} + T \cdot 2,73 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (4.30)$$

Die verschiedenen Steigungen der Geraden in **(a)** und **(b)** lassen auf unterschiedliche thermische Empfindlichkeiten der betreffenden Reaktionen schließen. Aus den unterschiedlichen Geradensteigungen resultiert auch automatisch eine Temperaturabhängigkeit der Selektivität der Ethylenoxidherstellung, wie in Abbildung 4.15 **(c)** gezeigt.  $S(\text{EtO})$  fällt von ca. 0,1 bei 398 K auf ca.  $2 \cdot 10^{-2}$  bei 623 K. Im betrachteten Temperaturbereich lässt sich das Verhalten durch folgende Exponentialfunktion annähern:

$$S(\text{EtO}) = 2,55 \cdot 10^{-2} + 6,45 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{T - 398 \text{ K}}{34,1 \text{ K}}\right) \quad (4.31)$$

Mit dem vorliegenden Datensatz wurde der Versuch unternommen, die Aktivierungsenergien  $E_{A_{\text{EtO}}}$  und  $E_{A_{\text{CO}_2}}$  über einen Arrhenius plot zu ermitteln. Da unter steady state-Bedingungen gearbeitet wurde, kann anstelle der experimentell nur bei Kenntnis der Kinetik zugänglichen Geschwindigkeitskonstante  $k$ , die einer Rate entsprechende turn over frequency  $tof_A(x)$  verwendet werden.  $E_A$  wird durch Logarithmieren der Arrhenius-Gleichung erhalten:

$$\ln [tof_A(x)] = \ln(A) - \frac{E_{A_x}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.32)$$

Die Auftragungen von  $\ln[tof_A(x)]$  aus den turn over frequencies von EtO bzw.  $\text{CO}_2$  gegen  $1/T$  zeigt Abbildung 4.16 auf der folgenden Seite. Man sieht, dass sich die Daten für hohe Temperaturen gut durch eine Gerade anpassen lassen, während sie für niedrige Temperaturen zu geringeren  $tof$ -Werten hin abweichen. In der Arrheniusbeschreibung entspricht dies einer Zunahme der effektiven Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen. Die Abweichung könnte dadurch erklärt werden, dass die kleinen Signale im QMS bei diesen Temperaturen mit einem relativ großen Fehler behaftet waren. So wirken sich Ungenauigkeiten beim Untergrundabzug stärker auf diese Werte aus. Andererseits finden sich aber auch in der Literatur bei vergleichbaren Experimenten Abweichungen im Bereich niedrigerer Temperaturen. Die Untersuchungen von CAMPBELL auf Ag(111) weisen einen vergleichbaren Verlauf des Arrhenius plots auf.<sup>[126]</sup> Es zeigt sich auch bei der Berechnung eines mikrokinetischen Modells durch STEGELMANN et al. eine temperaturabhängige effektive Aktivierungsbarriere der Reaktion, wobei diese ebenfalls für sinkende Temperaturen an-

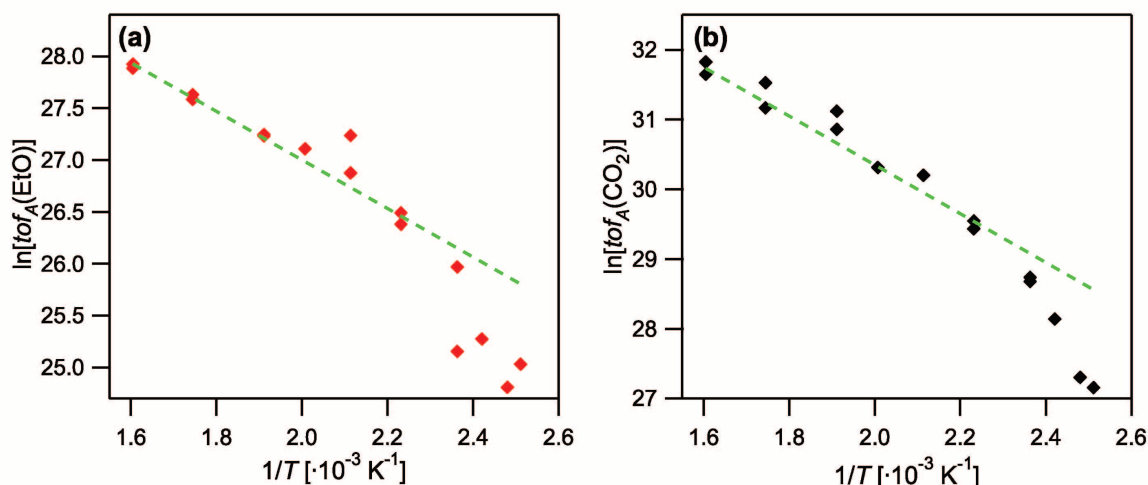


Abbildung 4.16: Arrhenius plot (fit in grün) der EtO- (a) bzw.  $\text{CO}_2$ -Bildung (b).

steigt.<sup>[40]</sup> Der Grund hierfür könnte in einem Wechsel des limitierenden Elementarschrittes im Gesamtprozess liegen. Die linearen Regressionen in Abbildung 4.16 ergeben für  $E_A$ :

$$E_{A_{\text{EtO}}} = 19,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$E_{A_{\text{CO}_2}} = 29,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

In der Literatur gibt es für die Bestimmung der Aktivierungsenergien der EtO- bzw.  $\text{CO}_2$ -Bildung über Ag(111)-Katalysatoren als Modellsystem einige Beispiele, auf die im folgenden kurz eingegangen werden soll.<sup>[22,126,178]</sup> Die von CAMPBELL für hohe Temperaturen (bis  $T = 610 \text{ K}$ ) und in sauerstoffreicher Reaktionsgasmischung ( $p(\text{O}_2) = 150 \text{ Torr}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 20 \text{ Torr}$ ) erhaltenen Werte lauten  $41,5 \text{ kJ/mol}$  für die EtO-Produktion und  $45,0 \text{ kJ/mol}$  für die Totaloxidation.<sup>[126]</sup> Beide liegen deutlich über den oben angegebenen Werten. Auch im Vergleich zu den Ergebnissen von GRANT und LAMPERT mit  $45 \pm 4 \text{ kJ/mol}$  für die Partialoxidation bzw.  $50 \text{ kJ/mol}$  für die Totaloxidation, ebenfalls auf Ag(111) gemessen, liegen die hier gefundenen Werte deutlich niedriger.<sup>[22]</sup> Allerdings wurden diese Daten bei einem batch-Betrieb bei ca. 13 mbar Druck und einem Temperaturbereich von ca. 400-600 K gewonnen. Die Bedingungen bei TAN et al. sind mit  $p(\text{O}_2) = p(\text{C}_2\text{H}_4) = 2,7 \text{ mbar}$  noch am besten zu vergleichen.<sup>[178]</sup> Hier werden Aktivierungsenergien von  $25,0 \text{ kJ/mol}$  für die EtO-Bildung und  $33,0 \text{ kJ/mol}$  für die  $\text{CO}_2$ -Bildung berichtet, was gut mit den in dieser Arbeit experimentell gefundenen Werten übereinstimmt.

Insgesamt ist es also gelungen, das thermische Verhalten der Partial- und Totaloxidation von Ethylen über einem Ag(111)-Einkristall als Modellkatalysator in einem Temperaturintervall von 398-623 K und bei einer Reaktionsgaszusammensetzung von  $p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(^{16}\text{O}_2) = 0,63$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36$  mbar zu charakterisieren. Die unterschiedlichen  $T$ -Abhängigkeiten der Ausbeute  $Y$  führen zu einer Temperaturabhängigkeit der Selektivität. Die Ermittlung der Aktivierungsbarrieren  $E_A$  der beiden in erster Näherung parallel kompetitiven Reaktionen erweitert den in der Literatur bereits untersuchten Parameterraum. Die ermittelten Werte für  $E_A$  fügen sich insgesamt gut in bereits veröffentlichte Untersuchungen auf Ag(111) ein.<sup>[22,126,178]</sup> Da es sich bei der katalytischen Ethylenepoxidation über Silber nicht um eine Elementarreaktion, sondern um einen mehrstufigen Prozess mit gekoppelten Gleichgewichten handelt, kann die erhaltene Aktivierungsenergie keiner Elementarreaktion zugeordnet werden. Vielmehr handelt es sich hierbei um eine effektive Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion, die vom geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt abhängt. Hierdurch lassen sich auch die zum Teil deutlichen Abweichungen der erhaltenen Aktivierungsenergien zu denen der Studien von CAMPBELL bzw. GRANT und LAMBERT erklären.<sup>[22,126]</sup> Darüber hinaus wird eine klare Interpretation der Daten dadurch erschwert, dass der vorliegende Partial- bzw. Totaloxidationsprozess in Wirklichkeit eine Kombination aus parallel kompetitiven Reaktionen und einer möglichen nachgeschalteten Oxidation gebildeten Ethylenoxids zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ist (vgl. Reaktionsschema in Abbildung 1.3 auf S. 6). Die unterschiedlichen Aktivierungsbarrieren der beiden Reaktionspfade spiegeln sich auch in den Temperaturabhängigkeiten der turn over frequencies in Abbildung 4.15 (a) und (b) wider. Die niedrigere Aktivierungsbarriere für die EtO-Bildung führt zu einer Bevorzugung dieses bei niedrigen Temperaturen, was auch der Verlauf der Selektivität  $S(\text{EtO})$  mit der Reaktionstemperatur  $T$  in Abbildung 4.15 (c) zeigt. Es kommt also für die parallel kompetitiven Reaktionen zur Bildung von EtO bzw.  $\text{CO}_2$  zur Bevorzugung des kinetischen Produkts Ethylenoxid bei niedrigeren Temperaturen, bzw. des thermodynamisch stabileren Produkts  $\text{CO}_2$  bei höheren Temperaturen. Da die Reaktionen jedoch unterschiedliche Wärmetönungen besitzen<sup>‡‡</sup>, müsste andererseits dieser Effekt bei höheren Temperaturen durch die Bevorzugung des endothermeren Produkts Ethylenoxid zumindest teilweise kompensiert werden.

---

‡‡  $\Delta H_{\text{EtO}}^{\ominus} = -105 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ;  
 $\Delta H_{\text{CO}_2}^{\ominus} = -1327 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**Abhängigkeit der EtO-Bildung über Ag(111) von der Gaszusammensetzung**

Neben der  $T$ -Abhängigkeit der Reaktion wurde auch die  $p$ -Abhängigkeit untersucht. Hierbei muss unterschieden werden, ob sich die Molenbrüche der Eduktgase ändern, also die Zusammensetzung variiert wird, oder ob unter Beibehaltung der Eduktgaszusammensetzung der Einfluss des Gesamtdrucks untersucht wird. Ersteres soll an dieser Stelle beschrieben werden. Die Abhängigkeit vom Gesamtdruck  $p_{ges}$  wird weiter unten im Text beschrieben werden. Experimentell wurde dabei so vorgegangen, dass der Fluss von Ethylen oder Sauerstoff innerhalb eines Experiments mehrfach variiert wurde, während die Flüsse der beiden anderen Gase für diesen Zeitraum konstant gehalten wurden. Nach jeder Änderung erfolgte eine Neueinstellung des Feindosiventils zur QMS-Kammer. Hierdurch konnte gewährleistet werden, dass für jeden Datenpunkt die Empfindlichkeit des Massenspektrometers die selbe war. Da die Gaszusammensetzung ebenfalls potentiell einen Einfluss auf das Untergrundsignal hat, wurde diese entsprechend auch in den Kaltphasen variiert. Die Heißphasentemperatur betrug 498 K. Tabelle 4.5 gibt einen Überblick über die untersuchten Ar-Flüsse  $\phi(\text{Ar})$ , die resultierenden Partialdrücke  $p(x)$ , das Partialdruckverhältnis  $\frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_4)}$  und den Gesamtdruck  $p_{ges}$  in der Kaltphase. Der doppelte horizontale Strich zeigt den Wechsel von sauerstoffreichen zu ethylenreichen Mischungen an. Bei konstantem Ar-Fluss

Tabelle 4.5: Abhängigkeit der EtO-Bildung über Ag(111) von der Gaszusammensetzung, mit Ar-Fluss  $\phi(\text{Ar})$ , Partialdrücken  $p(x)$ , Gesamtdruck  $p_{ges}$  und  $\frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_4)}$ -Verhältnis.

$\phi(\text{Ar})$ [sccm]	$p(\text{Ar})$ [mbar]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	$p(\text{C}_2\text{H}_4)$ [mbar]	$p_{ges}$ [mbar]	$\frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_4)}$
0,052	1,2	0,55	0,43	2,2	1,3
0,052	1,2	0,74	0,42	2,4	1,8
0,052	1,1	1,1	0,40	2,6	2,8
0,052	1,0	1,7	0,37	3,1	4,6
0,052	0,86	2,66	0,31	3,8	8,6
0,052	0,69	4,16	0,25	5,1	17
0,052	1,2	0,63	0,38	2,2	1,7
0,052	0,95	0,53	0,89	2,4	0,60
0,052	0,73	0,41	1,5	2,7	0,27
0,052	0,54	0,30	2,3	3,1	0,13
0,052	0,38	0,22	3,3	3,9	0,07

wurden über die Massenflussregler die Flüsse für  $O_2$  und  $C_2H_4$  variiert, wodurch sich deren Partialdrücke änderten, wie Tabelle 4.5 zeigt. Eine Änderung des Gesamtflusses hatte eine Variation des Gesamtdrucks  $p_{ges}$  des Reaktors zur Folge. Aufgrund des Leitwerts  $L$  resultiert für den Reaktor bei einem bestimmten Druck  $p_{ges}$  eine zugehörige Aufenthaltszeit  $t$ . Tabelle 2.1 in Kapitel 2.1 *Durchflussreaktor* veranschaulicht dies. Eine Änderung von  $p_{ges}$  hatte demnach automatisch auch eine Variation der Aufenthaltszeit  $t$  im Reaktor zur Folge. Die drei Größen  $p_{ges}$ ,  $t$  und  $\phi_{ges}$  stehen in folgender Beziehung zueinander:

$$t \propto \frac{p_{ges}}{\phi_{ges}} \quad (4.33)$$

Während im Fall des hier vorliegenden differenziellen Reaktors die Selektivität  $S$  invariant bzgl. einer Änderung des Gesamtdrucks sein sollte, ist die Abhängigkeit der turn over frequency  $tof_A$  und der Ausbeute  $Y$  vom Gesamtdruck aufgrund der Kopplung mit der Aufenthaltszeit  $t$  im Reaktor offensichtlich. Die Menge an umgesetztem Edukt ist in diesem Fall direkt proportional zur Kontaktzeit mit dem Katalysator. Um diesen trivialen Effekt auszuschalten und etwaige echte Einflüsse durch  $p(x)$  zu erkennen, wurden die erhaltenen turn over frequencies  $tof_A(x)$  bzw. die Ausbeuten  $Y(x)$  durch den nach Gleichung 4.33 zu  $t$  proportionalen Faktor  $\frac{p_{ges}}{\phi_{ges}}$  geteilt und so die um die Aufenthaltszeiten korrigierten turn over frequencies  $tof_{A \text{ kor}}(x)$  bzw. Ausbeuten  $Y_{\text{kor}}(x)$  erhalten. Im Gegensatz zur Betrachtung der  $T$ -Abhängigkeit der Partial- bzw. Totaloxidation von Ethylen über einem Ag(111)-Einkristall, die im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, muss bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktion von der Gaszusammensetzung sowohl die turn over frequency  $tof_A$ , wie auch die Ausbeute  $Y$  beachtet werden. Beide Größen sind zwar zueinander proportional, aber der entsprechende Proportionalitätsfaktor hängt direkt vom Partialdruck  $p(C_2H_4)$  von Ethylen ab, wie beispielsweise für Ethylenoxid aus den Gleichungen 4.19 und 4.24 auf Seite 74f hervorgeht. Während bei der Untersuchung der  $T$ -Abhängigkeit für die EtO-Bildung die Eduktgaszusammensetzung immer gleich war, wurde diese im vorliegenden Fall variiert, um eine Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung ermitteln zu können. Abbildung 4.17 auf der folgenden Seite zeigt eine Übersicht über die erhaltenen Daten unter Verwendung dieser korrigierten Kenngrößen. Aufgetragen wurde jeweils gegen das Partialdruckverhältnis  $\frac{p(O_2)}{p(C_2H_4)}$  der Edukte. Für die ethylenreichste getestete Mischung ergeben sich sowohl für EtO (**a**), wie auch für  $CO_2$  (**b**) die höchste turn over frequency  $tof_{A \text{ kor}}$ . Beim schrittweisen Gang zu sauerstoffreicheren Mischungen fallen diese zunächst rasch und ab einem  $\frac{p(O_2)}{p(C_2H_4)}$ -Verhältnis von 0,60 werden die  $tof$ -Werte praktisch unabhängig von der Zusammensetzung. Empirisch kann dieses Verhalten durch

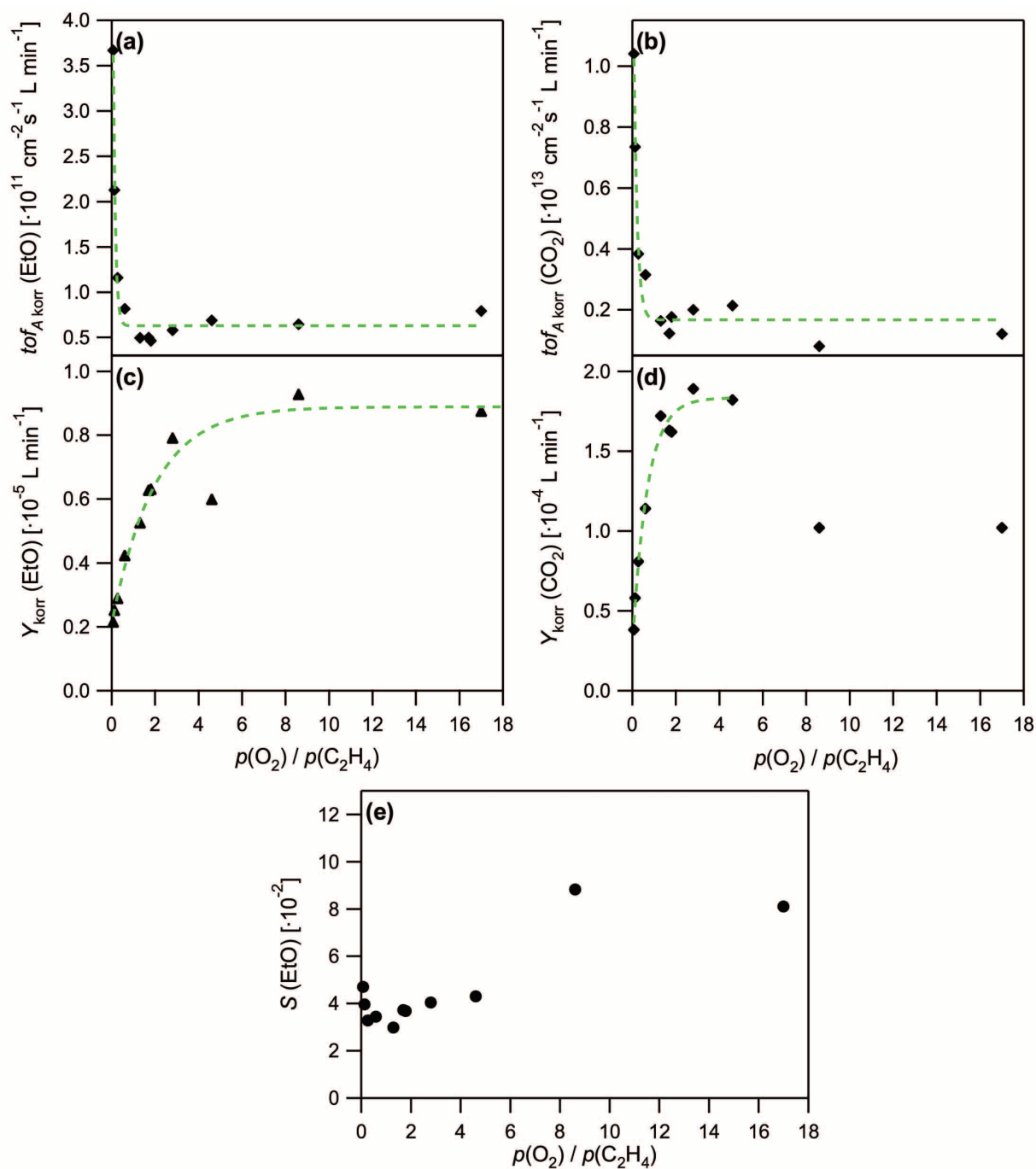


Abbildung 4.17: Darstellung der um die Aufenthaltszeit korrigierten turn over frequency  $\text{tof}_{A, \text{korr}}$  für EtO (a) bzw.  $\text{CO}_2$  (b), der korrigierten Ausbeute  $Y_{\text{korr}}$  (c) bzw. (d) und der Selektivität  $S(\text{EtO})$  in (e) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Eduktgasgemisches. Katalysator: Ag(111);  $T_k = 323 \text{ K}$ ,  $T_h = 498 \text{ K}$ .

zwei Gleichungen beschrieben werden. Diese lauten:

$$tof_{A \text{ korrr}}(\text{EtO}) = \left( 6,29 \cdot 10^{10} + 6,11 \cdot 10^{11} \cdot e^{-10,2 \cdot \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_4)}} \right) \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{L min}^{-1} \quad (4.34)$$

$$tof_{A \text{ korrr}}(\text{CO}_2) = \left( 1,67 \cdot 10^{12} + 1,34 \cdot 10^{13} \cdot e^{-1,70 \cdot \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_4)}} \right) \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{L min}^{-1}. \quad (4.35)$$

Auch bei der Betrachtung von  $Y_{\text{korrr}}$  ist eine deutliche Abhängigkeit von  $\frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_4)}$  erkennbar. Sowohl die EtO- (**c**), als auch die  $\text{CO}_2$ -Ausbeute (**d**) steigt beim Gang zu  $\text{O}_2$ -reicheren Mischungen zunächst an. Für sehr  $\text{O}_2$ -reiche Mischungen dreht sich dieser Trend für die Totaloxidation um, wie Abbildung 4.17 (**d**) zeigt. Empirisch kann das Verhalten von  $Y_{\text{korrr}}$  wie folgt beschrieben werden:

$$Y_{\text{korrr}}(\text{EtO}) = \left( 8,89 \cdot 10^{-6} - 6,81 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-0,515 \cdot \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_4)}} \right) \text{ L min}^{-1} \quad (4.36)$$

$$Y_{\text{korrr}}(\text{CO}_2) = \left( 1,83 \cdot 10^{-4} - 1,56 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-1,46 \cdot \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_4)}} \right) \text{ L min}^{-1} \quad (4.37)$$

wobei die letzte Gleichung für ein Verhältnis  $\frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_4)} \leq 4,6$  gilt. Bei gleichzeitigem Ansteigen von  $Y_{\text{korrr}}$  für EtO und  $\text{CO}_2$  bleibt  $S(\text{EtO})$  konstant bei ca. 4 %, wie Abbildung 4.17 (**e**) zeigt. Erst bei sehr  $\text{O}_2$ -reichen Mischungen, bei denen die Totaloxidation nach Abbildung 4.17 (**d**) wieder abnimmt, kommt es zu einem deutlichen Anstieg von  $S$ .

Die ermittelten Abhängigkeiten von  $tof_{A \text{ korrr}}$  bzw.  $Y_{\text{korrr}}$  erscheinen unlogisch. Dass die  $tof$ -Werte von der Eduktzusammensetzung für  $\frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_4)} \geq 0,60$  unabhängig sind, hängt jedoch damit zusammen, dass sich  $p(\text{C}_2\text{H}_4)$  für die übrigen Werte nur noch in sehr geringem Maße änderte (vgl. Tabelle 4.5). Es gibt einen direkten Zusammenhang zwischen  $tof$  und  $p(\text{C}_2\text{H}_4)$ .  $Y_{\text{korrr}}$  steigt im Gegensatz hierzu beim Gang zu sauerstoffreicheren Mischungen, da in die  $Y$ -Berechnung  $\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4_{\text{ ges}})$  eingeht, die den  $tof$ -Anstieg überkompensiert. Aus den korrigierten Ausbeuten ergibt sich auch qualitativ das Verhalten der Selektivität  $S(\text{EtO})$ . Im betrachteten Bereich wird die EtO-Bildung in  $\text{O}_2$ -reicher Mischung bevorzugt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Bildung der EtO-bildenden Sauerstoffphase auf dem Katalysator den limitierenden Faktor darstellt. Es stellte sich hierbei jedoch die Frage, ob das Verhältnis  $\frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_4)}$  oder der absolute Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  für den Anstieg von  $S$  entscheidend ist. Um dies zu klären, wurden Experimente zur Abhängigkeit der EtO-Bildung von  $p_{\text{ges}}$  durchgeführt, die im nachfolgenden Abschnitt beschrieben und interpretiert werden sollen.



**Abhängigkeit der EtO-Bildung über Ag(111) vom Gesamtdruck** Neben der Abhängigkeit der EtO-Bildung von der Zusammensetzung des Eduktgasgemisches wurde außerdem getestet, inwiefern die betrachtete Reaktion vom Gesamtdruck im Reaktor abhängt. Nach den vorangegangenen Ausführungen wird ein Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Bildung der entsprechenden Sauerstoffphase zur Partialoxidation von Ethylen vermutet. Da, wie im vorangegangenen Abschnitt bereits erläutert, der Druck  $p_{ges}$  im Reaktor vom Leitwert  $L$  abhängt, konnten die Druckvariationen einfach durch schrittweises Öffnen bzw. Schließen des Ventils (Nupro) direkt nach dem Reaktor erfolgen. Nach jeder Druckänderung wurde das Feindosierventil zur QMS-Kammer neu eingestellt. Die Bestimmung von  $p_{ges}$  erfolgte über das stromaufwärts positionierte Baratron. Die hieraus resultierende Erhöhung der Kontaktzeit wurde bei der Bestimmung der turn over frequency ( $tof_{A \text{ korrr}}$ ) und der Ausbeute ( $Y_{\text{korrr}}$ ) beachtet. Eine Erhöhung des Gesamtdrucks führte in den Experimenten zu einer rascheren Deaktivierung. Hierauf soll allerdings an dieser Stelle noch nicht näher eingegangen werden, sondern erst im Abschnitt zum Deaktivierungsverhalten der Katalysatoren auf Seite 118ff. Insgesamt wurden drei Messreihen mit unterschiedlichen Eduktzusammensetzungen durchgeführt, um etwaige Trends ableiten zu können. Bei den Mischungen handelte es sich um eine O<sub>2</sub>-reiche [ $\phi(\text{Ar})$ : 0,052 sccm,  $\phi(\text{O}_2)$ : 0,16 sccm,  $\phi(\text{C}_2\text{H}_4)$ : 0,019 sccm], eine Standardmischung [ $\phi(\text{Ar})$ : 0,052 sccm,  $\phi(\text{O}_2)$ : 0,029 sccm,  $\phi(\text{C}_2\text{H}_4)$ : 0,019 sccm] und eine C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-reiche [ $\phi(\text{Ar})$ : 0,052 sccm,  $\phi(\text{O}_2)$ : 0,028 sccm,  $\phi(\text{C}_2\text{H}_4)$ : 0,220 sccm] Mischung. Die Reaktionstemperatur in der Heißphase betrug in allen Fällen 498 K. Die jeweils untersuchten Gesamtdrücke  $p_{ges}$  sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Eine Auftragung der um die Aufenthaltszeit im Reaktor korrigierten turn over frequency

Tabelle 4.6: Gesamtdrücke  $p_{ges}$  der drei untersuchten Eduktgasgemische zur Bestimmung der Abhängigkeit der EtO-Bildung über Ag(111) vom Reaktordruck.

Mischung	$p_{ges}$ [mbar]				
O <sub>2</sub> -reich	3,90	20,5	47,4	102	230
Standard	2,35	21,5	23,3	44,5	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -reich	3,24	24,1	62,7		

$tof_{A \text{ korrr}}$ , der Ausbeute  $Y_{\text{korrr}}$  sowie der Selektivität  $S(\text{EtO})$  des Ag(111)-Einkristalls gegen den Reaktordruck  $p_{ges}$  zeigt Abbildung 4.18 auf der folgenden Seite. Der Grund für die unterschiedliche Anzahl an Datenpunkten liegt in der raschen Deaktivierung des Ag(111)-

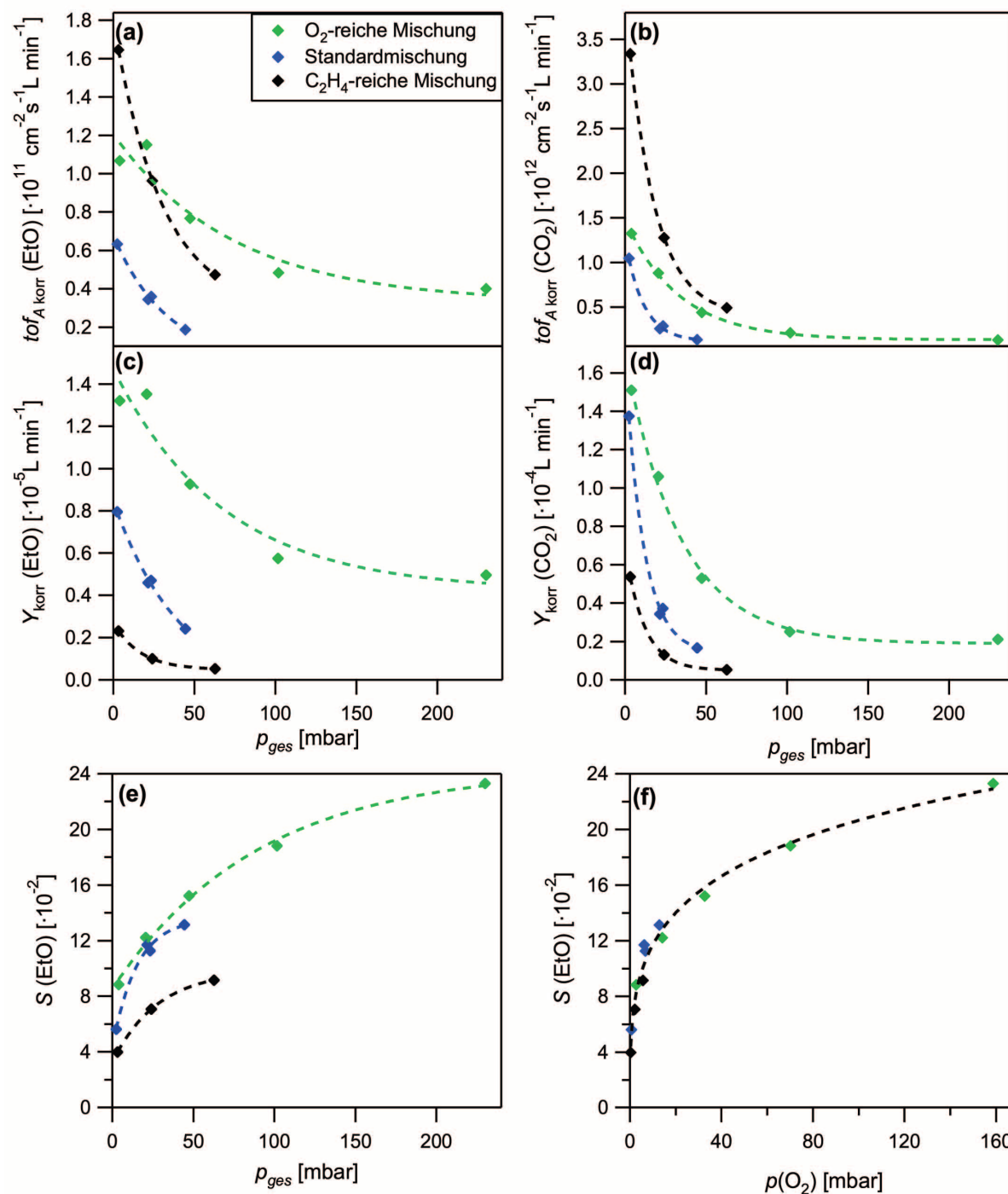


Abbildung 4.18: Darstellung der um die Aufenthaltszeit korrigierten  $tof_{A, \text{korr}}$  für EtO (a) bzw.  $\text{CO}_2$  (b), der entsprechenden Ausbeute  $Y_{\text{korr}}$  (c) und (d) und der Selektivität  $S(\text{EtO})$  (e) in Abhängigkeit vom Reaktordruck  $p_{ges}$  bzw. vom  $\text{O}_2$ -Partialdruck (f) bei drei unterschiedlichen Zusammensetzungen des Eduktgases. Katalysator: Ag(111);  $T_k = 323 \text{ K}$ ,  $T_h = 498 \text{ K}$ .

Einkristallkatalysators mit steigendem Druck bei der Standard- und der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-reichen Mischung. Dieses Deaktivierungsverhalten überlagerte die Produktsignale, so dass  $\tilde{c}(x)$  eine Funktion der Zeit wurde und somit nicht mehr sinnvoll bestimmt werden konnte. Lediglich bei der O<sub>2</sub>-reichen Mischung war keine derartige Deaktivierung beobachtbar, worauf im entsprechenden Abschnitt noch näher eingegangen werden wird. Bei Betrachtung der katalytischen Kenngrößen in Abbildung 4.18 fällt nach Korrektur um die Aufenthaltszeit ein monotoner Abfall der *tof*- sowie der *Y*-Werte aller drei Mischungen auf, und zwar sowohl für die Partial- in Abbildung 4.18 (a) und (c), als auch für die Totaloxidation in (b) und (d). Die Unterschiede in den relativen Lagen der drei Mischungen beim Vergleich der *tof*- mit den *Y*-Werten sind, wie schon im vorangegangenen Abschnitt dargelegt, durch die  $p(\text{C}_2\text{H}_4)$ -abhängige Proportionalität dieser beiden Größen erklärbar. Die eigentlichen Kurvenverläufe würden für ein fortschreitendes Verblocken der Katalysatoroberfläche bei Druckerhöhung sprechen, der tatsächliche Grund für dieses Verhalten würde allerdings die Kenntnis der Mikrokinetik des Systems voraussetzen. Eine Auswertung der korrigierten turn over frequencies bzw. der Ausbeuten im untersuchten Bereich erfolgte empirisch durch eine Exponentialfunktion der Form:

$$\begin{aligned} \text{tof}_{A \text{ korr}} &= A + B \cdot e^{-\frac{p-p_0}{\tau}} \\ Y_{\text{korr}} &= A + B \cdot e^{-\frac{p-p_0}{\tau}} \end{aligned} \quad (4.38)$$

wobei  $\tau$  als der Druck bezeichnet werden kann, bei welchem die turn over frequency bzw. die Ausbeute auf  $1/e$  des Anfangswertes gesunken ist. Tabelle 4.7 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Werte.  $\tau_{\text{EtO}}$  ist für alle drei Mischungen größer als die entsprechenden Werte

Tabelle 4.7: Über Gleichung 4.38 ermittelte  $\tau_i$ -Werte von EtO bzw. CO<sub>2</sub> aus den  $\text{tof}_{A \text{ korr}}$ - bzw. den  $Y_{\text{korr}}$ -Werten der Untersuchungen zur  $p$ -Abhängigkeit.

Mischung	$\tau_{\text{EtO}}$ [mbar]	$\tau_{\text{CO}_2}$ [mbar]	$\tau_{\text{EtO}}$ [mbar]	$\tau_{\text{CO}_2}$ [mbar]
	<u>aus <math>\text{tof}_{A \text{ korr}}</math></u>		<u>aus <math>Y_{\text{korr}}</math></u>	
O <sub>2</sub> -reich	74,0	33,5	67,6	34,1
Standard	33,2	17,3	42,2	11,5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -reich	29,9	11,2	16,5	11,6

für die Totaloxidation. Aus dieser Feststellung resultiert für die Selektivität  $S(\text{EtO})$  eine Zunahme mit steigendem  $p_{\text{ges}}$ , wie in Abbildung 4.18 (e) zu sehen ist. Dieses Ergebnis be-

stätigt den in Abbildung 4.17 (e) im vorangegangenen Abschnitt gefundenen Trend. Hier wurde eine Abhängigkeit von  $S(\text{EtO})$  vom Sauerstoffpartialdruck gezeigt. Auch in Abbildung 4.18 (e) ist dieser Trend erkennbar, da bei Erhöhung des Gesamtdrucks die Mischung unverändert bleibt, also die Partialdrücke in gleichem Maße steigen. Allerdings ergeben sich drei unterschiedliche Kurven für die drei untersuchten Reaktionsmischungen. Die höchste in diesem Experiment detektierte Selektivität bzgl. EtO zeigte sich mit rund 0,23 bei O<sub>2</sub>-reicher Mischung und 230 mbar Druck. Dieses generelle Verhalten deutet darauf hin, dass der Sauerstoffpartialdruck im untersuchten Druckbereich den kritischen Parameter für die Ethylenepoxidierung darstellt. Um dies näher zu überprüfen, wurde die Selektivität  $S(\text{EtO})$  alternativ gegen den Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  aufgetragen, wie in Abbildung 4.18 (f) zu sehen ist. Die Unterschiede zwischen den drei Messreihen bei Auftragung gegen  $p_{ges}$  wie in (e) verschwinden bei Auftragung gegen  $p(\text{O}_2)$ . Der ebenfalls veränderte Partialdruck von Ethylen  $p(\text{C}_2\text{H}_4)$  hatte keinen Einfluss auf  $S(\text{EtO})$ . Im betrachteten Druckbereich war demnach die Selektivität für die Ethylenepoxidierung über einem Ag(111)-Einkristall als Katalysator bei konstanter Reaktionstemperatur also nur von  $p(\text{O}_2)$  abhängig.

Nachfolgend soll der Versuch unternommen werden, das in Abbildung 4.18 (f) gefundene Verhalten eingehender zu interpretieren. Unter der Annahme, dass die Raten  $r(x)$  sowohl für die EtO-, wie auch für die CO<sub>2</sub>-Bildung im betrachteten Parameterraum invariant bzgl.  $p(\text{C}_2\text{H}_4)$  sind und nur von  $p(\text{O}_2)$  abhängen, können aus kinetischen Betrachtungen zwei Ratengleichungen aufgestellt werden. Diese lauten:

$$r(\text{EtO}) = k_1 \cdot \left[ \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^m \quad (4.39)$$

$$r(\text{CO}_2) = k_2 \cdot \left[ \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^n + 2 \cdot k_3 \cdot \frac{p(\text{EtO})}{p^\ominus}. \quad (4.40)$$

Hierbei wurde zusätzlich eine Reaktion erster Ordnung für die nachgeschaltete Totaloxidation von EtO zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf der Katalysatoroberfläche angenommen. Im Fall des hier vorliegenden differentiellen Reaktors war  $p(\text{EtO})$  proportional zu  $r(\text{EtO})$ , so dass die Rate unter Verwendung eines Faktors  $l$  in die zweite Gleichung eingesetzt werden kann.  $S(\text{EtO})$  lässt sich somit über die beiden Gleichungen 4.39 und 4.40 ausdrücken. Für die

Selektivität  $S(\text{EtO})$  gilt:

$$S(\text{EtO}) = \frac{k_1 \cdot \left[ \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^m}{k_1 \cdot \left[ \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^m + \frac{1}{2} \cdot k_2 \cdot \left[ \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^n + k_3 \cdot l \cdot k_1 \cdot \left[ \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^m} \quad (4.41)$$

$$\Rightarrow S(\text{EtO}) = \frac{k_1}{k_1 + \frac{1}{2} \cdot k_2 \cdot \left[ \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^{n-m} + k_3 \cdot l \cdot k_1}$$

Wie Abbildung 4.18 (f) anhand der schwarz gestrichelten Kurve zeigt, lassen sich die gegen  $p(\text{EtO})$  aufgetragenen Selektivitäten sehr gut durch obige Gleichung beschreiben. Als anzupassende Parameter dienten hierbei  $k_i$  mit ( $i = 1, 2, 3$ ),  $l$  und  $n - m$ :

$$S(\text{EtO}) = \frac{39,5 \text{ s}^{-1}}{39,5 \text{ s}^{-1} + \frac{1}{2} \cdot 143 \text{ s}^{-1} \cdot \left[ \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^{-0.304} + 0,346 \text{ s}^{-1} \cdot 0,465 \cdot 39,5 \text{ s}^{-1}} \quad (4.42)$$

Die in den Gleichungen 4.39 und 4.40 gemachten Annahmen zur Kinetik der Partial- und Totaloxidation von Ethylen über Ag(111)-Einkristallen im untersuchten Druckbereich ermöglichen demnach eine Beschreibung der experimentellen Daten. Aus den Parametern können zumindest halbquantitative Schlüsse gezogen werden. Aus den Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  folgt, dass im untersuchten Parameterraum ( $T, p(x), p_{\text{ges}}$ )  $k_2$  für die Totaloxidation deutlich größer ist, als  $k_1$  für die Partialoxidation.  $k_3$ , welches die Weiterreaktion von EtO zum Totaloxidationsprodukt beschreibt, ist nochmal deutlich kleiner. Die ermittelte Differenz der Exponenten  $n - m$  weist mit  $-0,304$  auf gebrochene Ordnungen der Partial- bzw. Totaloxidation hin. Da es sich jedoch um gekoppelte Reaktionen und nicht Elementarreaktionen handelt, ist dieser Befund nicht verwunderlich. Der negative Wert für  $n - m$  zeigt an, dass die Ordnung für die Partial- höher als für die Totaloxidation ist, was der Stöchiometrie der Reaktionen widerspricht (vgl. Reaktionsschema in Abbildung 1.3 auf Seite 6). Insgesamt kann auch aus der Untersuchung zur Abhängigkeit der Ethylenepoxidation über einem Ag(111)-Einkristall vom Gesamtdruck geschlossen werden, dass dem Sauerstoff bzw. der Bildung der EtO-bildenden Sauerstoffphase auf dem Katalysator die entscheidende Rolle zuzukommen scheint. Um einen tieferen Einblick in die Rolle des Sauerstoffs auf der Katalysatoroberfläche sowie eine mögliche Beteiligung von volumengelöstem Sauerstoff am katalytischen Prozess zu erhalten, wurden eine Reihe von Isotopenexperimenten durchgeführt, die im folgenden Abschnitt beschrieben und interpretiert werden sollen.

**Isotopenexperimente an polykristallinen Silberfolien** Es wurden eine Reihe von Isotopenexperimenten durchgeführt. Die Verwendung von  $^{18}\text{O}_2$  im Vergleich zu  $^{16}\text{O}_2$  führte zu einer erhöhten Sensitivität beim Nachweis von Ethylenoxid, wie bereits in Kapitel 4.1.3 *Quantifizierung* beschrieben wurde. Wichtiger als die Verbesserung des Ethylenoxidnachweises in diesem Zusammenhang ist allerdings die Möglichkeit, das Verhalten von Sauerstoff bei der Reaktion genauer zu untersuchen. Insbesondere die Beteiligung von Sauerstoff aus dem oberflächennahen Volumen wird in der Literatur diskutiert.<sup>[23–25,28–31,38–41,47,66,73,76,84,85,142,146,156–173]</sup> Ein Grund für diese Annahme ist die außergewöhnlich hohe Löslichkeit von atomarem Sauerstoff in Silber. Bereits 1910 untersuchten SIEVERTS und HAGENACKER die Erscheinung des „Spratzens“ von flüssigem Silber beim Erstarren und führten dieses auf eine Änderung der Sauerstofflöslichkeit beim Phasenübergang zurück.<sup>[179]</sup> Wie von diesen Autoren berichtet, kann Silber im flüssigen Zustand bei  $T = 1246\text{ K}$  und  $p(\text{O}_2) = 752\text{ mm Hg}$  das bis zu 20-fache Volumen an Sauerstoff bezogen auf das Eigenvolumen an Ag gelöst werden.<sup>[179,180]</sup> Auch in neuerer Zeit gibt es Untersuchungen insbesondere zum Lösungsverhalten von Sauerstoff in festem Silber.<sup>[181,182]</sup> So geben beispielsweise VAN HERLE und MCEVOY für die  $T$ - und  $p$ -Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration  $C_{0,\text{Ag}(s)}$  in  $\text{cm}^3 \text{ O}_2 \text{ NTP pro } 100\text{ g Ag}^*$  folgende Beziehung an:

$$\log \left( \frac{C_{0,\text{Ag}(s)}}{\text{cm}^3 (100\text{ g})^{-1}} \right) = 1,403 - \frac{2593\text{ K}}{T} + 0,5 \cdot \log \left( \frac{p(\text{O}_2)}{\text{torr}} \right). \quad (4.43)$$

Bei dem in den Flussexperimenten vorhandenen Sauerstoffpartialdruck von ca. 0,6 mbar würde das bei einer Reaktionstemperatur von 523 K eine Gleichgewichtskonzentration von  $10^{-8} \text{ O/Ag}$  bedeuten. Hieraus lässt sich die Gesamtmenge an gelöstem Sauerstoff im Katalysatorvolumen bzw. die entsprechende Anzahl an resultierenden Monolagen auf der Katalysatoroberfläche berechnen. Um allerdings abschätzen zu können, in wie weit der im Volumen gelöste Sauerstoff überhaupt für die katalytische Reaktion an der Ag-Oberfläche zur Verfügung steht, muss die Diffusionsgeschwindigkeit im Volumen ausreichend groß sein. Um diese abschätzen zu können soll im folgenden die Diffusionslänge  $z$  senkrecht zur Oberfläche berechnet werden. Es gilt für die 1D-Diffusion in  $z$ -Richtung:

$$D = \frac{z^2}{2t} \Rightarrow z = \sqrt{2Dt}. \quad (4.44)$$

\* NTP: **n**ormal **t**emperature (20°C) and **p**ressure (1 atm);  $1,0\text{ cm}^3 \text{ O}_2 \text{ NTP pro } 100\text{ g Ag} \hat{=} 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ O/Ag}$

$D$  stellt die Diffusionskonstante dar und kann nach OUTLAW et al. über eine Arrhenius-Gleichung bei  $T = 523 \text{ K}$  zu  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  berechnet werden.<sup>[183]</sup>  $t$  ist die betrachtete Zeit, also hier die Aufenthaltsdauer im Reaktor, die bei Standardbedingungen 42s betrug (vgl. Tabelle 2.1 auf Seite 18). Aus diesen Angaben folgt eine Diffusionslänge von  $z \approx 1,4 \text{ mm}$ . Dieser Wert liegt rund eine Größenordnung über der Dicke der verwendeten Ag-Folien von 0,1 mm. Bezogen auf die Aufenthaltszeit des Reaktionsgases im Reaktor steht demnach der gesamte im Katalysator gelöste Sauerstoff zur Verfügung. Aufgrund der Volumenlöslichkeit sowie der hohen Mobilität von atomarem Sauerstoff im Silbervolumen wäre eine Beteiligung des Volumens im katalytischen Zyklus der Ethylenepoxidierung über Silber also denkbar. Die nachfolgend beschriebenen Isotopenexperimente sollen dahingehend betrachtet werden.

Der Reaktoraufbau erlaubte eine separate Ansteuerung beider Sauerstoffisotope über Massenflussregler (vgl. Abbildung 2.1 auf Seite 15). Um die Beteiligung von Sauerstoff aus dem Volumen untersuchen zu können, wurde versucht dieses durch eine Aktivierungsprozedur in einer Sauerstoffatmosphäre zu befüllen. Das genaue Vorgehen bestand im Auffüllen des Reaktors mitsamt Katalysator auf 800-900 mbar mit dem jeweiligen Sauerstoffisotop und anschließendem Heizen auf 773 K, was der Aktivierungsmethode **(b)** im Abschnitt 4.1.4.2 *Einfluss des Aktivierungsschritts* entsprach. Nach Halten dieser Temperatur für 1 h erfolgte das Abkühlen ebenfalls in Sauerstoff und abschließendes Evakuieren des Systems. Begonnen wurde mit Experimenten, in welchen eine Ag-Folie als Katalysator mit dem gleichen Sauerstoffisotop aktiviert wurde, welches anschließend als Oxidationsmittel für die Ethylenepoxidierung verwendet wurde. Diese Versuche dienten als Referenzmessungen, um den Fehler bei tatsächlichen  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ -Wechsexperimenten zu ermitteln. Die möglichen Partialoxidationsprodukte waren  $\text{Et}^{16}\text{O}$  bzw.  $\text{Et}^{18}\text{O}$ . Für die Totaloxidation verhielt es sich etwas komplizierter, da hier auch eine Mischung der Sauerstoffisotope denkbar war ( $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16/18}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ ). Die Isotopenanalyse dieser potentiellen Produkte erfolgte anhand der in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Gleichungen 4.2-4.15. Abbildung 4.19 auf der folgenden Seite gibt einen Überblick über die Ergebnisse. In Abbildung 4.19 **(a)** und **(b)** erfolgte die Aktivierung und die Reaktion mit  $^{16}\text{O}_2$ , in Abbildung 4.19 **(c)** und **(d)** mit  $^{18}\text{O}_2$ . Wie zu erwarten war, findet sich das in der Aktivierung und der Reaktion angebotene Sauerstoffisotop in der Partial- und Totaloxidation als Hauptisotop wieder. Allerdings ist bei **(c)** und **(d)** auch das „falsche“ Sauerstoffisotop gut detektierbar. Da die Bestimmung speziell des  $\text{C}^{16/18}\text{O}_2$  problematisch war, wird für die nachfolgenden Berechnungen nur auf die Sauerstoffisotope von Ethylenoxid eingegangen werden. Das verfügbare  $^{18}\text{O}_2$  besitzt

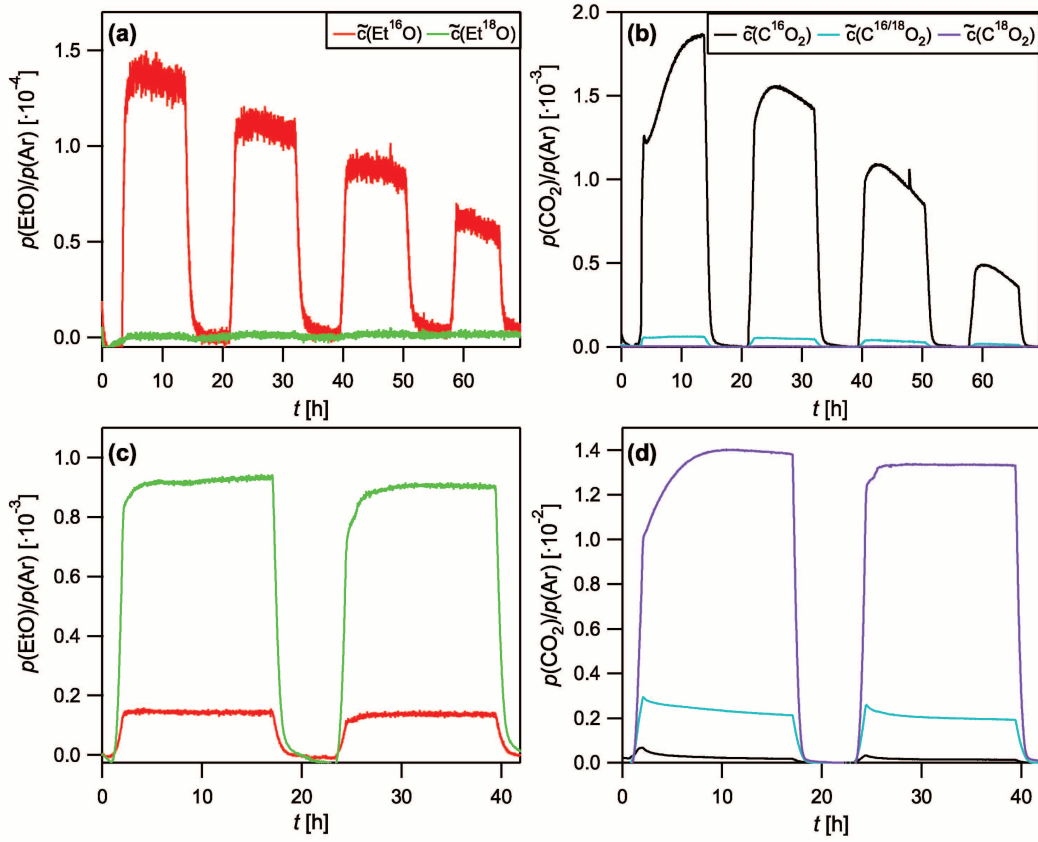


Abbildung 4.19: Isotopenzusammensetzung von EtO bzw. CO<sub>2</sub> nach Aktivierung und Reaktion in <sup>16</sup>O<sub>2</sub> in (a) und (b), bzw. in <sup>18</sup>O<sub>2</sub> in (c) und (d). Farbkodierung: rot: Et<sup>16</sup>O, grün: Et<sup>18</sup>O, schwarz: C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, türkis: C<sup>16/18</sup>O<sub>2</sub>, violett: C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>. (a) und (b): Katalysator: Ag-Folie (14 cm<sup>2</sup> OF);  $T_k = 323$  K,  $T_h = 523$  K;  $p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(^{16}\text{O}_2) = 0,63$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36$  mbar. (c) und (d): Katalysator: Ag-Folie (20 cm<sup>2</sup> OF);  $T_k = 323$  K,  $T_h = 523$  K;  $p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(^{18}\text{O}_2) = 0,65$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,71$  mbar.

laut Hersteller eine Isotopenreinheit von 97 Vol%. Im Flussreaktor wurde der tatsächliche <sup>18</sup>O-Anteil über die Messung der Sauerstoffisotope <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16/18</sup>O<sub>2</sub> bzw. <sup>18</sup>O<sub>2</sub> nach folgender Formel bestimmt:

$$\frac{{}^{18}\text{O}_{\text{Edukt}}}{\text{O}_{\text{ges}}} = \frac{2 \cdot \tilde{c}({}^{18}\text{O}_2) + \tilde{c}({}^{16}\text{O}^{18}\text{O})}{2 \cdot \tilde{c}({}^{18}\text{O}_2) + 2 \cdot \tilde{c}({}^{16}\text{O}_2) + 2 \cdot \tilde{c}({}^{16}\text{O}^{18}\text{O})}. \quad (4.45)$$

Für den entsprechenden <sup>18</sup>O-Anteil in EtO gilt:

$$\frac{{}^{18}\text{O}_{\text{EtO}}}{\text{O}_{\text{ges}}} = \frac{\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O})}{\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}) + \tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O})}. \quad (4.46)$$



Mit diesen Gleichungen wurden die vorliegenden Daten aus Abbildung 4.19 (a) bzw. (c) mit dem im Gasstrom angebotenen Sauerstoffisotopenverhältnis verglichen. Dies zeigt Abbildung 4.20. In (a) ist eine gute Übereinstimmung zwischen Isotopengas- und Isotopenpro-

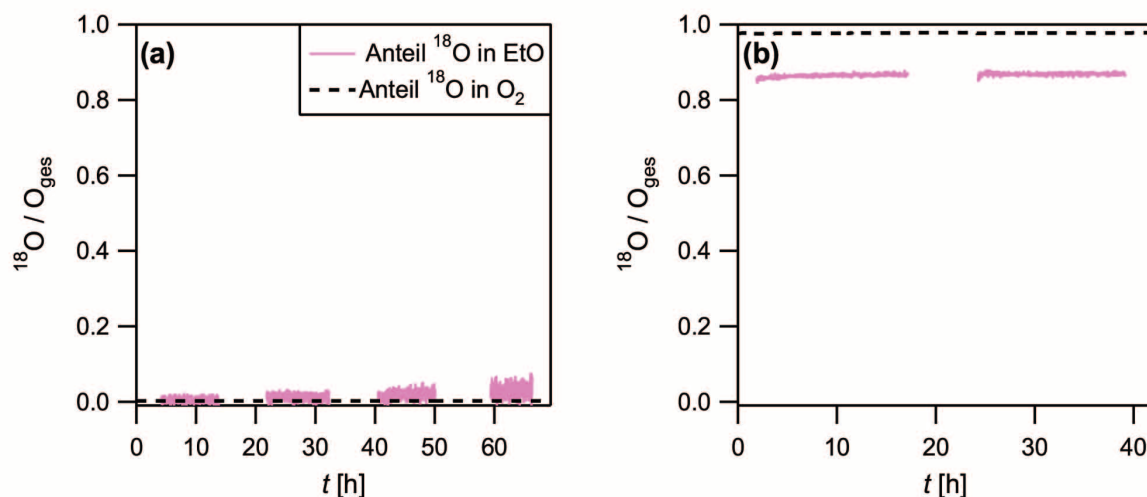


Abbildung 4.20:  $^{18}\text{O}$ -Anteil von EtO (rosa) bzw. der Sauerstoffisotope im Gasstrom (schwarz gestrichelt). (a): Aktivierung und Reaktion in  $^{16}\text{O}_2$  [(a) und (b) in Abbildung 4.19]. (b): Aktivierung und Reaktion in  $^{18}\text{O}_2$  [(c) und (d) in Abbildung 4.19].

duktzusammensetzung zu erkennen, wenn die betreffende Folie zuvor noch keinen Kontakt zu Isotopengas gehabt hatte. Sowohl Aktivierung wie auch Reaktion erfolgten in  $^{16}\text{O}_2$ . Da in dieser Messung in den Heißphasen drei und vier das  $\text{Et}^{18}\text{O}$ -Signal beinahe nicht mehr vom Signal der Kaltphase zu unterscheiden war, wirken sich hier Ungenauigkeit beim Abzug des Untergrunds besonders stark aus. Dies erklärt die größer werdende Abweichung des Isotopenverhältnisses in EtO verglichen mit der Gaszusammensetzung. Als signifikant anzusehen sind daher nur die ersten beiden Heißphasen. Ein von dieser guten Übereinstimmung abweichendes Bild zeigt sich in Abbildung 4.20 (b). Nach Aktivierung und Reaktion in  $^{18}\text{O}_2$  weicht der im Partialoxidationsprodukt gemessene  $^{18}\text{O}$ -Anteil (rosa) beträchtlich von der bestimmten Eduktgaszusammensetzung (schwarz gestrichelt) ab. Der gefundene  $^{18}\text{O}$ -Anteil im EtO ist ungefähr um 13% niedriger, als nach der Gasphasenzusammensetzung zu erwarten gewesen wäre. Dies legt zwei Vermutungen nahe. Zum einen wäre es theoretisch denkbar, dass die Ag-Folie bereits Sauerstoff an der Oberfläche enthielt, der durch den anfänglichen Heizschritt nicht entfernt wurde, und dass lediglich dieser Sauerstoff im Flussexperiment reagierte und das Sauerstoffisotop des Aktivierungs- bzw. auch des Reaktionsschritts damit keine wesentliche Rolle spielte. Durch Berechnung der Anzahl

an gebildeten Monolagen im gemessenen Zeitraum auf der Katalysatorfolie kann dies jedoch ausgeschlossen werden. Allein die Betrachtung an Partialoxidationsprodukt in den beiden Heißphasen liefert bei  $20\text{ cm}^2$  Katalysatoroberfläche unter Annahme einer reinen Ag(111)-Terminierung als Oberfläche mit der größten Packungsdichte rund 100 ML. Da erstere Möglichkeit damit ausgeschlossen werden kann, lässt sich hieraus auf eine Beteiligung des oberflächennahen Volumens des Silberkatalysators schließen. Im Aktivierungsschritt ist demnach auch das Volumen wohl nur sehr unvollständig mit  $^{18}\text{O}$  befüllt worden, was zur Folge hatte, dass sich ein deutlicher Anteil an Falschisotop, welches bereits vor der Aktivierung im Ag-Volumen gelöst vorlag, in den Produkten wiederfindet.

Ob es während der Reaktion zu einem permanenten Austausch von Sauerstoff zwischen Volumen und Oberfläche in beide Richtungen kommt, oder gar ein Mars-van-Krevelen-Mechanismus vorliegt, bei welchem die Oxidation des Edukts durch segregierten Volumensauerstoff vonstatten geht, kann mit den bisher vorgestellten Ergebnissen noch nicht entschieden werden. Daher wurden Experimente mit unterschiedlichen Sauerstoffisotopen im Aktivierungs- bzw. Reaktionsschritt durchgeführt. Abbildung 4.21 auf der folgenden Seite zeigt einen Überblick über die Ergebnisse. Das Sauerstoffisotop der Gasphase während der Reaktion findet sich als Hauptisotop in den Produkten sowohl der Partial- wie auch der Totaloxidation. Die rasche Deaktivierung machte die Analyse problematischer, war jedoch nicht ungewöhnlich bei der durchgeführten Art der Aktivierung. Wie bereits in Abschnitt 4.1.4.2 *Einfluss des Aktivierungsschritts* auf Seite 80ff beschrieben, führte eine Aktivierung in Sauerstoffatmosphäre (entspricht der Aktivierungsprozedur **(b)** in Abbildung 4.9) stets zu einer raschen exponentiellen Deaktivierung. Dennoch wurde diese Aktivierungsmethode verwendet, da mit deren Hilfe das Ag-Volumen kontrolliert mit einem Sauerstoffisotop befüllt werden konnte. Auch die unterschiedlichen Zeitkonstanten der Deaktivierung bei der Partial- im Vergleich zur Totaloxidation in Abbildung 4.21 ist typisch für diese Aktivierungsmethode und führte im Experiment zu einer Änderung der Selektivität während der Deaktivierung. Um die Isotopenverteilung in den Produkten besser mit der angebotenen Isotopenzusammensetzung im Eduktgasstrom vergleichen zu können, wurden wieder die  $^{18}\text{O}$ -Anteile für EtO bzw. das Eduktgas nach den Gleichungen 4.46 bzw. 4.45 berechnet. Abbildung 4.22 zeigt die Ergebnisse. Zu beachten ist hier, dass in **(b)** das schwarz gestrichelte Isotopenverhältnis des Eduktgases aus einem anderen Experiment, nämlich dem der Abbildung 4.20 **(b)** stammt. Die Einstellungen der Massenflussregler waren jedoch identisch, so dass von keinem allzu großen Fehler ausgegangen werden muss. In Abbildung

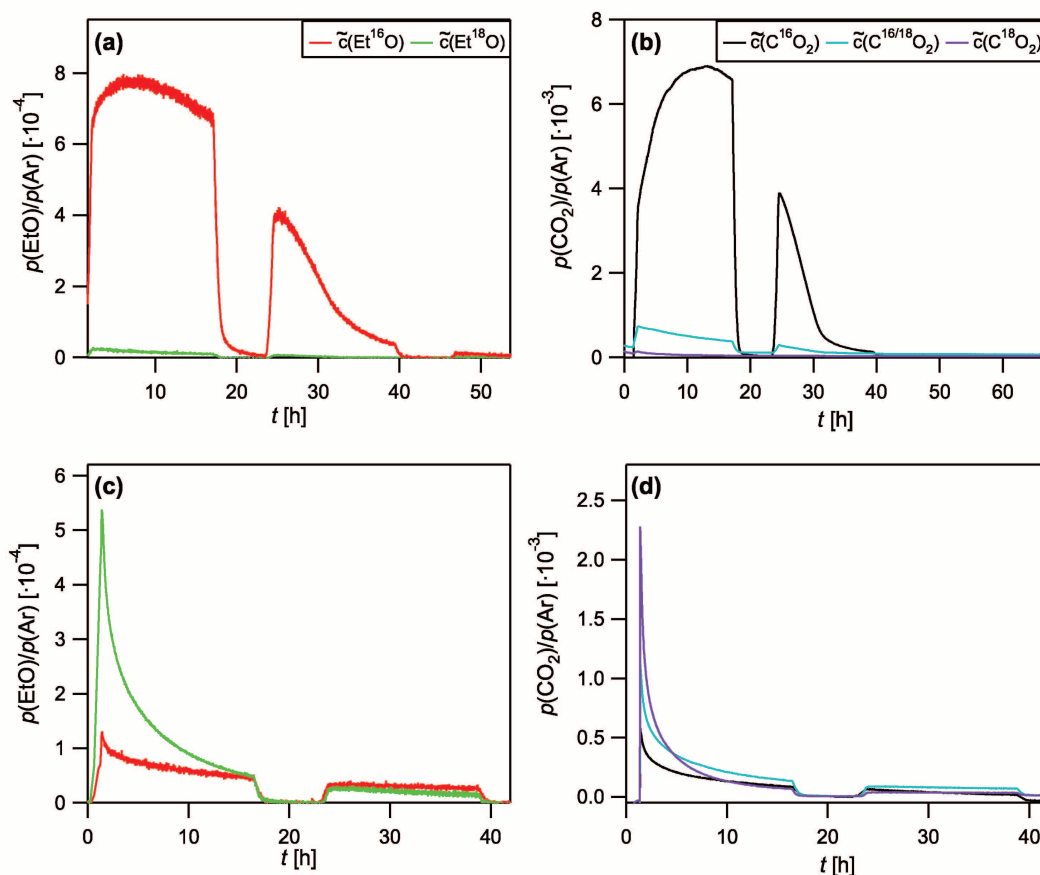


Abbildung 4.21: Isotopenzusammensetzung von EtO bzw. CO<sub>2</sub> nach Aktivierung und Reaktion mit unterschiedlichen Sauerstoffisotopen. In (a) bzw. (b) Aktivierung in  $^{18}\text{O}_2$ , Reaktion in  $^{16}\text{O}_2$ , in (c) bzw. (d) Aktivierung in  $^{16}\text{O}_2$ , Reaktion in  $^{18}\text{O}_2$ . Farbkodierung: rot: Et<sup>16</sup>O, grün: Et<sup>18</sup>O, schwarz: C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, türkis: C<sup>16/18</sup>O<sub>2</sub>, violett: C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>; (a) und (b): Katalysator: Ag-Folie (20 cm<sup>2</sup> OF);  $T_k = 323\text{ K}$ ,  $T_h = 523\text{ K}$ ;  $p(\text{Ar}) = 1,1\text{ mbar}$ ,  $p(^{16}\text{O}_2) = 0,85\text{ mbar}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,62\text{ mbar}$ . (c) und (d): Katalysator: Ag-Folie (20 cm<sup>2</sup> OF);  $T_k = 323\text{ K}$ ,  $T_h = 523\text{ K}$ ;  $p(\text{Ar}) = 1,2\text{ mbar}$ ,  $p(^{18}\text{O}_2) = 0,69\text{ mbar}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,72\text{ mbar}$ .

4.22 (a) sind nur die beiden ersten Heißphasen gezeigt, da aufgrund der raschen Deaktivierung die dritte Heißphase nicht mehr sinnvoll betrachtet werden kann. Es zeigt sich bei  $^{16}\text{O}_2$  im Reaktionsgasstrom eine kleine Abweichung von der Isotopenzusammensetzung des Eduktgases. Zu Anfang wird mehr falsches EtO dargestellt, als zu erwarten gewesen wäre, wenn nur der  $^{16}\text{O}_2$ -Anteil des Eduktgases reagieren würde. Das Isotopenverhältnis von EtO gleicht sich dann über ca. 1,5 Heißphasen langsam an den von der Gasphase zu erwartenden Wert an. Ein wirklicher Mars-van-Krevelen-Mechanismus erscheint nach

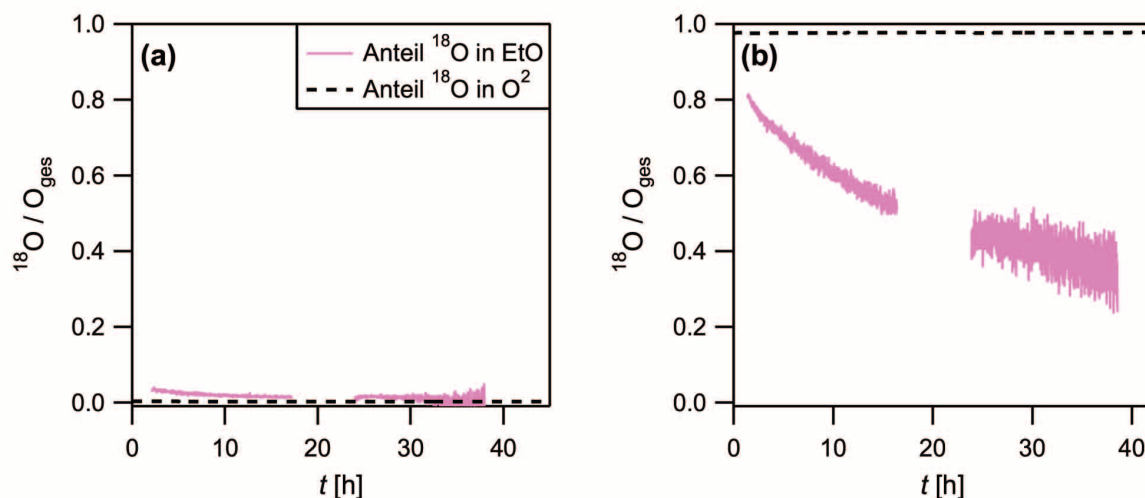


Abbildung 4.22:  $^{18}\text{O}$ -Anteil von EtO (rosa) bzw. der Sauerstoffisotope im Gasstrom (schwarz gestrichelt). (a): Aktivierung in  $^{18}\text{O}_2$ , Reaktion in  $^{16}\text{O}_2$  (Vgl. (a) und (b) in Abbildung 4.21. (b): Aktivierung in  $^{16}\text{O}_2$ , Reaktion in  $^{18}\text{O}_2$  (Vgl. (c) und (d) in Abbildung 4.21. Für das Isotopenverhältnis im Eduktgas wurde hier das Verhältnis von Abbildung 4.20 (b) verwendet.

diesen Ergebnissen aber als unwahrscheinlich, da in diesem Falle zumindest zu Anfang das Hauptisotop der Produkte die Isotopenzusammensetzung aus der Aktivierung widerspiegeln sollte. Wobei andererseits natürlich auch unklar ist, bis zu welchem Grad das Volumen im vorangegangenen Aktivierungsschritt befüllt wurde. Auch nach Aktivierung in  $^{16}\text{O}_2$  und Reaktion in  $^{18}\text{O}_2$  findet sich bereits zu Anfang hauptsächlich das Eduktisotop in den Produkten wieder, wie die Isotopenzusammensetzung in Abbildung 4.22 (b) zeigt. Allerdings ist der  $^{18}\text{O}$ -Anteil deutlich zu klein, was wiederum auf eine gewisse Beteiligung des oberflächennahen Volumens an der Reaktion schließen lässt. Es muss hier, wie bereits oben erwähnt, beachtet werden, dass in diesem Fall die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs im Gasstrom nicht direkt gemessen und zum Vergleich daher lediglich ein Experiment mit identischer Einstellung der Massenflussregler herangezogen wurde. Offensichtlich wurde im Aktivierungsschritt ein Teil des Volumens mit dem in der Gasphase angebotenen Sauerstoffisotop befüllt. In einem an das Flussexperiment angeschlossenen Heizexperiment konnte dieser Sauerstoff zum Teil wieder aus dem Volumen entfernt und als Desorptionssignal nachgewiesen werden, wie Abbildung 4.23 exemplarisch zeigt. In (a) sind die Desorptionssignale der Sauerstoffisotope  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16/18}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  sowie die Ofentemperatur  $T$  gegen die Zeit  $t$  dargestellt, (b) zeigt die Desorptionssignale als Funktion von  $T$ . Bei dieser Auftragung handelt es sich um ein TDS, wie in Abschnitt 3.3.2 TDS auf

Seite 46f bereits beschrieben. Es ist deutlich eine Desorption aller drei  $O_2$ -Isotope bei ca. 870 K zu erkennen. Die hohe Temperatur bestätigt die These, dass es sich hierbei um im

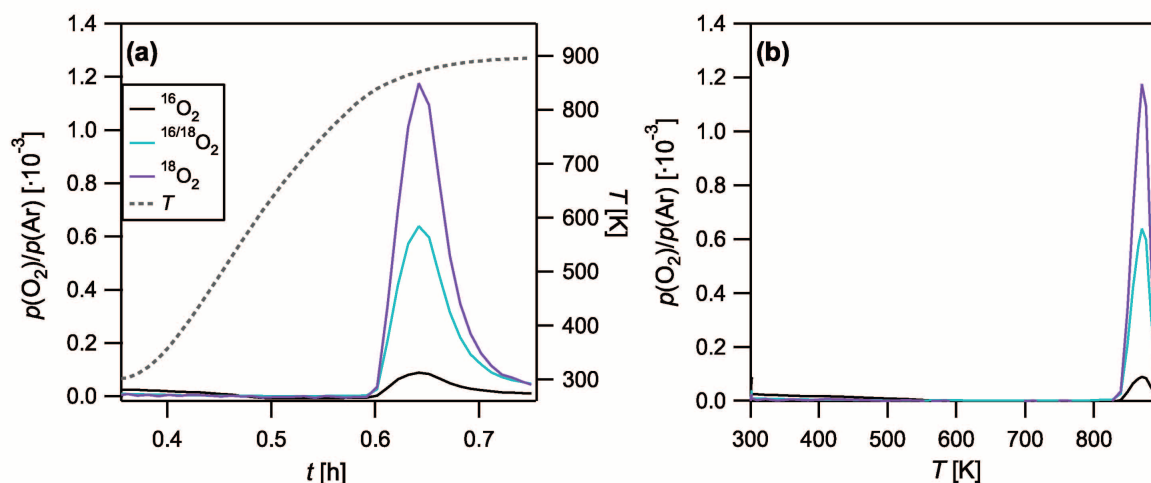


Abbildung 4.23: Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffdesorptionssignals bei Heizen einer katalytisch aktiven Ag-Folie ( $20 \text{ cm}^2$  OF) auf 873 K im Ar-Strom (0,1125 sccm) nach vorangegangener Aktivierung und Reaktion in  $^{18}O_2$ . Farbkodierung: schwarz:  $^{16}O_2$ , türkis:  $^{16/18}O_2$ , violett:  $^{18}O_2$ , schwarz gepunktet: Ofentemperatur  $T$  in K. Darstellung der Desorptionssignale von  $O_2$  und der Ofentemperatur  $T$  gegen die Zeit in (a) bzw. der Desorptionssignale von  $O_2$  gegen  $T$ .

Volumen gelösten Sauerstoff handelt, da dieser Wert deutlich jenseits der Desorptionstemperatur bekannter Ag-O-Oberflächenstrukturen liegt.<sup>[32]</sup> Die Entleerung des Volumens ist unter diesen Bedingungen nicht vollständig, wie experimentell gezeigt werden konnte.<sup>†</sup> Es kann davon ausgegangen werden, dass die Isotopenzusammensetzung der desorbierenden Sauerstoffspezies die Zusammensetzung des oberflächennahen Volumens widerspiegelt.

Durch Auswertung dieses Ausheizexperiments wurde der Versuch unternommen, die Befüllung des Volumens im Aktivierungsschritt wenigstens halbquantitativ zu beschreiben. Aus den Integralen in Abbildung 4.23 wurde für den desorbierenden Sauerstoff ein  $^{18}O/^{16}O$ -Verhältnis von ca. 2,1 bestimmt, wobei insgesamt 0,43 ML desorbiert sind. Der Großteil des Signals stammt demnach aus Sauerstoff, welcher durch die Aktivierung und/oder die Reaktion in den Katalysator aufgenommen wurde. Die vergleichsweise große Menge an  $^{16}O$ -Isotop stammt vermutlich von Sauerstoff, welcher bereits vor der Aktivierung in  $^{18}O_2$  im

<sup>†</sup> durch mehrfache Wiederholung des Ausheizvorgangs ohne zwischenzeitliche Befüllung des Volumens durch Aktivierung bzw. Reaktion

Ag-Volumen gelöst war. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass sich durch die Aktivierung das Volumen zumindest zu einem gewissen Teil mit einem Isotop befüllen lässt, welches sich in einem anschließenden Flussexperiment in den Produkten wiederfindet. Es ist also unter Reaktionsbedingungen ein Austausch vom Volumen zur Oberfläche möglich.

Es bleibt zu klären, ob der Austausch unter Reaktionsbedingungen auch in die andere Richtung, also von der Oberfläche in das Volumen, möglich ist. Um dies zu untersuchen, wurden Experimente durchgeführt, bei welchen das Sauerstoffisotop während der Reaktion innerhalb einer Heißphase mehrmals gewechselt wurde. Abbildung 4.24 zeigt sowohl das Verhalten für die Partial- (a) wie auch die Totaloxidation (b) über einer Ag-Folie mit 20 cm<sup>2</sup> Oberfläche als Katalysator. Es ist deutlich zu sehen, dass sich nach einem Isotopen-

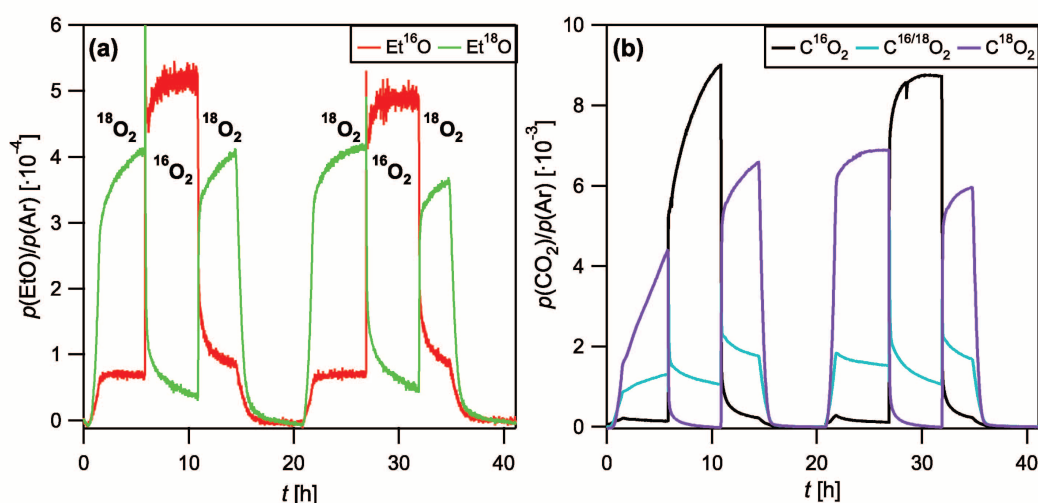


Abbildung 4.24: Isotopenzusammensetzung der Partial- in (a) bzw. Totaloxidationsprodukte in (b) bei Isotopenwechsel während der Heißphasen des Flussexperiments. Farbkodierung: rot:  $\text{Et}^{16}\text{O}$ , grün:  $\text{Et}^{18}\text{O}$ , schwarz:  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ , türkis:  $\text{C}^{16/18}\text{O}_2$ , violett:  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ . Katalysator: Ag-Folie (20 cm<sup>2</sup>); Aktivierung: in  $^{18}\text{O}_2$ ; Reaktion:  $T_k = 323\text{ K}$ ,  $T_h = 523\text{ K}$ ;  $p(\text{Ar}) = 1,2\text{ mbar}$ ,  $p(^{16}\text{O}_2) = 0,78\text{ mbar}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,64\text{ mbar}$  bzw.  $p(\text{Ar}) = 1,3\text{ mbar}$ ,  $p(^{18}\text{O}_2) = 0,65\text{ mbar}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,68\text{ mbar}$ .

wechsel in der Heißphase das Sauerstoffisotop aus der Gasphase als hauptsächliches Isotop in den Produkten wiederfindet. Der hohe Untergrund des jeweilig falschen Sauerstoffisotops ist dadurch zu erklären, dass die Massenflussregler auch bei eingestelltem Nullfluss eine gewisse Leckrate besitzen. Dies stört aber bei der Argumentation nicht weiter. Genauer soll

nachfolgend auf die  $^{16}\text{O}_2$ -Phase der zweiten Heißphase von Abbildung 4.24 eingegangen werden. Man sieht, dass das  $\text{Et}^{18}\text{O}$ -Signal in (a) bzw. die  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ - und  $\text{C}^{16/18}\text{O}_2$ -Signale in (b) nach dem Isotopenwechsel nicht schlagartig auf den Untergrundwert zurückgehen, sondern mit einer Zeitkonstante von einigen Stunden. Es stellt sich die Frage, ob dieser Befund lediglich durch Abreagieren von an der Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff aus der vorangegangenen  $^{18}\text{O}_2$ -Phase zu erklären ist. Eine Berechnung der Menge an EtO und  $\text{CO}_2$  mit dem  $^{18}\text{O}$ -Isotop mittels der Gleichung 4.27 im Abschnitt 4.1.3 *Produktquantifizierung* ergibt nach zusätzlicher Entfernung des erhöhten Untergrunds in der Heißphase und unter Berücksichtigung, dass  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  zwei  $^{18}\text{O}$ -Atome enthält und  $\text{C}^{16/18}\text{O}_2$  eines, eine Bedeckung von ca. 10 ML atomaren  $^{18}\text{O}$ -Sauerstoffs, der in den Reaktionsprodukten auftaucht. Diese Berechnung basiert auf der Annahme, dass die Katalysatoroberfläche ausschließlich die Ag(111)-Oberfläche aufweist. Eine Facettierung, die die Oberfläche vergrößern würde, kann nicht mehr als einen Faktor von vielleicht zwei erklären, so dass das beobachtete zeitliche Verhalten nicht mit einer reinen Oberflächenreaktion von zuvor adsorbiertem Sauerstoff erklärt werden kann. Offensichtlich kommt es auch unter Reaktionsbedingungen zu einer Aufnahme von Sauerstoff aus der Gasphase in das Volumen der Ag-Folie. In der betrachteten  $^{16}\text{O}_2$ -Phase kam es also neben einer Reaktion mit Sauerstoff aus der Gasphase auch ständig zu einem Austausch zwischen Oberfläche und Volumen, wodurch zuvor gelöstes  $^{18}\text{O}$  nach Diffusion an die Oberfläche reagieren konnte. Abbildung 4.25 zeigt dies. Hier

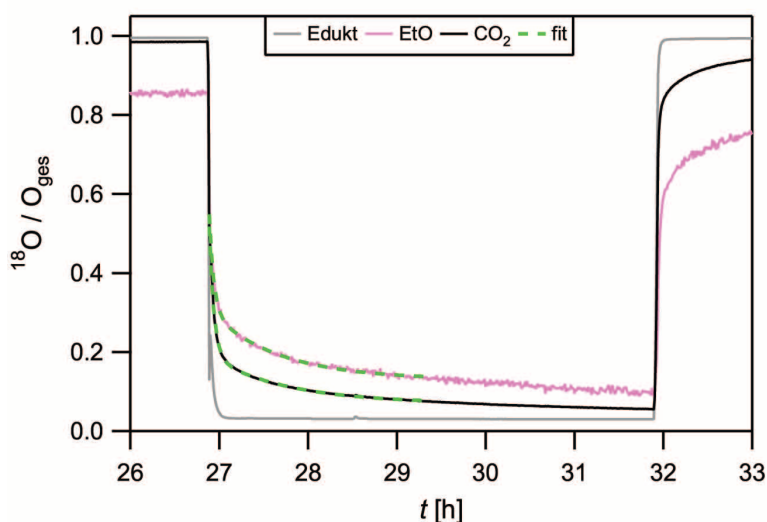


Abbildung 4.25:  $^{18}\text{O}$ -Anteil (hellgrau) und der Produkte EtO (rosa) bzw.  $\text{CO}_2$  (schwarz) der  $^{16}\text{O}_2$ -Phase der zweiten Heißphase aus Abbildung 4.24 mit angepasster Funktion an das zeitliche Verhalten (grün).

sind die  $^{18}\text{O}$ -Anteile des Reaktionsgasstroms (hellgrau) sowie die der Produkte EtO (rosa) bzw.  $\text{CO}_2$  (schwarz) dargestellt. Die Berechnung erfolgte wiederum anhand der Gleichungen 4.45 und 4.46 bzw. der entsprechenden Gleichung für  $\text{CO}_2$ . Das hellgraue Signal stellt den Isotopeneintrag dar, also den Anteil an  $^{18}\text{O}$  bzgl. der gesamten Menge an Sauerstoff im Eduktgasstrom. Bei einem Isotopenwechsel beschreibt dieses den washout des Reaktors, zeigt also den zeitlichen Verlauf der Isotopenzusammensetzung im Reaktor mit der Zeit. Es sind deutliche zeitliche Unterschiede des Eintragsignals (hellgrau) mit den Produktsignalen (rosa bzw. schwarz) zu erkennen. Die über mehrere Stunden verlaufende Abnahme der Produkte kann wie bei BERTOLE und MIMS mit einer Kombination aus zwei Exponentialfunktionen beschrieben werden.<sup>[158]</sup> Die Autoren untersuchten in der betreffenden Veröffentlichung mittels rascher Isotopenwechsel mit  $^{16}\text{O}_2$  bzw.  $^{18}\text{O}_2$  an nichtgeträgerten Ag-Pulverkatalysatoren die Beteiligung von subsurface Sauerstoff bei der Ethylenepoxidierung. Im vorliegenden Fall wurde lediglich zusätzlich ein zeitlicher Offset (da Isotopenswitch nicht bei  $t = 0$ ) sowie ein  $y$ -Offset (da die MFC's nicht vollständig schließen) eingeführt. Die Gleichung für EtO lautet:

$$f_{\text{EtO}}(^{18}\text{O}) = 0,13 + (1 - 0,19) \cdot e^{-\frac{(t-27\text{ h})}{0,05\text{ h}}} + 0,19 \cdot e^{-\frac{(t-27\text{ h})}{0,77\text{ h}}} \quad (4.47)$$

bzw. für die Totaloxidation:

$$f_{\text{CO}_2}(^{18}\text{O}) = 0,07 + (1 - 0,13) \cdot e^{-\frac{(t-27\text{ h})}{0,05\text{ h}}} + 0,13 \cdot e^{-\frac{(t-27\text{ h})}{0,87\text{ h}}} . \quad (4.48)$$

BERTOLE und MIMS interpretierten dieses Verhalten dahingehend, dass zwei Intermediate existieren. Allerdings war aufgrund des sehr kleinen Reaktorvolumens bei hohem Leitwert die beobachtete zeitliche Abnahme des Falschisotops bei BERTOLE und MIMS im Bereich von Sekunden und nicht wie im vorliegenden Fall in der Größenordnung einer Stunde. Mit dem vorliegenden Aufbau wären die Experimente von BERTOLE und MIMS auch überhaupt nicht wiederholbar, da bereits das washout-Signal über einen Zeitraum von mehreren Minuten abfällt, wie Abbildung 4.25 zeigt. Die langen Abklingzeiträume weisen aber wiederum auf eine Beteiligung von Sauerstoff aus dem Katalysatorvolumen hin und bestätigen somit die vorangegangenen Ergebnisse. Die Tatsache, dass sich das experimentelle Abklingverhalten lediglich mittels einer Kombination aus zwei exponentiellen Abfällen erklären lässt, kann nicht abschließend geklärt werden. Denkbar wäre jedoch, dass der erste Exponentialterm von einer Reaktion des oberflächennahen Sauerstoffs herrührt, während der zweite Term mit der deutlich längeren Zeitkonstante durch eine langsame Entleerung des Falsch-



isotops aus dem tieferen Ag-Volumen stammt. An der Oberfläche kann dieser Sauerstoff sowohl die Sauerstoffphase für die Partialoxidation, wie auch für die Totaloxidation von Ethylen bilden, weshalb dieses komplexe Abklingverhalten beim Isotopenwechsel experimentell auch in beiden Produkten gefunden wurde.

Insgesamt konnte so mit Hilfe von Isotopenexperimenten an polykristallinen Ag-Folien eine Reihe an relevanten Erkenntnissen gewonnen werden, die Einsichten in die Dynamik des Ag/O-Systems gewähren. Diese sollen mit Hilfe des Schemas von Abbildung 4.26 nachfolgend zusammengefasst werden. Im Ag-Volumen gelöster Sauerstoff scheint für die

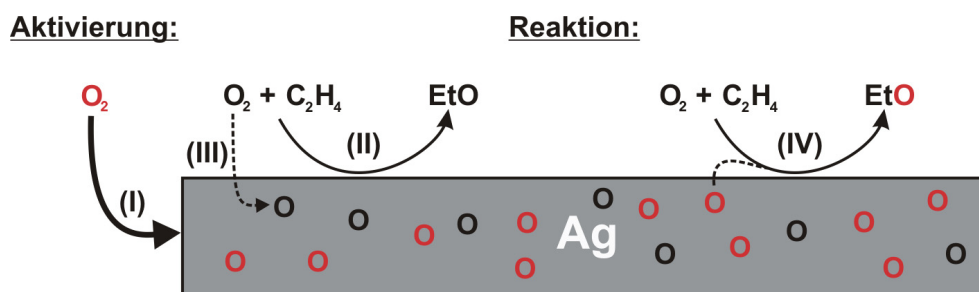


Abbildung 4.26: Illustration zu den aus Isotopenexperimenten gewonnenen Erkenntnissen über das dynamische Verhalten des Ag/O-Systems unter Reaktionsbedingungen.

Reaktion eine Rolle zu spielen. Durch Aktivierung in einer Sauerstoffatmosphäre lässt sich dieses zumindest teilweise füllen (I). Die eigentliche Reaktion scheint jedoch zum Großteil mit Sauerstoff aus der Gasphase nach einem Langmuir-Hinshelwood oder Eley-Rideal-Mechanismus abzulaufen (II). Durch TDS-Messungen im Anschluss an Flussexperimente mit Isotopengas konnte außerdem gezeigt werden, dass auch unter Reaktionsbedingungen Sauerstoff aus der Gasphase in das Katalysatorvolumen gelangt (III). Durch die Detektion von Produkten mit dem jeweilig falschen Isotop war es schließlich möglich, auch den umgekehrten Weg vom Katalysatorvolumen an die Oberfläche unter Reaktionsbedingungen nachzuweisen (IV). Dies zeigt, dass die Ethylenepoxidierung über Silber zumindest bis zu einem gewissen Grad über einen Mars-van-Krevelen-Mechanismus abzulaufen scheint.

#### 4.1.4.4 Untersuchungen zur Deaktivierung des Katalysators

Die Deaktivierung von Ag-Katalysatoren, also die zeitliche Abnahme der Aktivität, ist ein in der Literatur bekanntes Phänomen.<sup>[7,67,78,124]</sup> Auch im Rahmen der durchgeführten Flussexperimente an unterschiedlichen Typen von Katalysatoren war eine Deaktivierung beobachtbar. Bei Verwendung von Ag-Pulvern kann dies zumindest teilweise durch eine Verringerung der katalytischen Oberfläche infolge von Sinterungsprozessen erklärt werden, wie beispielsweise von HOFLUND und MINAHAN oder BOSKOVIC et al. an geträgerten Ag-Katalysatoren berichtet.<sup>[67,78,124]</sup> Dieser Effekt wurde in der Vergangenheit im AK WINTERLIN anhand von elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigt.<sup>[184]</sup> Näher eingegangen werden soll in dieser Arbeit ausschließlich auf das Deaktivierungsverhalten von Ag-Folien bzw. Einkristallen als Epoxidierungskatalysatoren. Hier kann nicht mehr mit der Verringerung der absoluten Oberfläche argumentiert werden. Ein Beispiel für die beobachtete Deaktivierung ist in Abbildung 4.27 für einen Ag(111)-Einkristall als Katalysator gezeigt. Es ist klar eine rasche Abnahme des Ethylenoxid- (a) wie auch des CO<sub>2</sub>-Signals

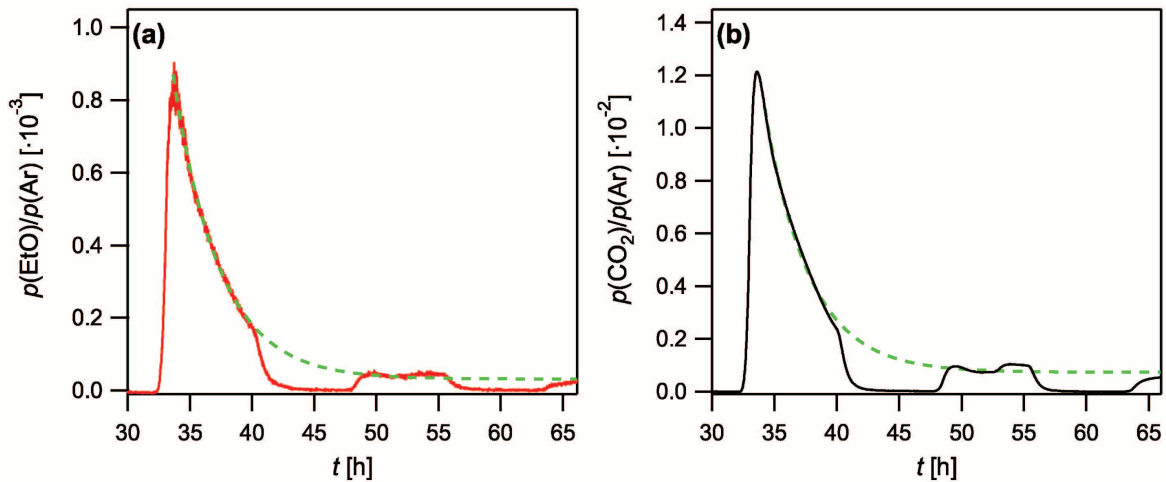


Abbildung 4.27: Exemplarische Darstellung des Deaktivierungsverhaltens der Partial- in (a) bzw. Totaloxidation in (b) eines Ag(111)-Einkristalls.  $T_k = 323\text{ K}$ ,  $T_h = 523\text{ K}$ ;  $p(\text{Ar}) = 44\text{ mbar}$ ,  $p(^{16}\text{O}_2) = 23\text{ mbar}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 13\text{ mbar}$ .

(b) mit der Zeit zu erkennen. Dieses Verhalten kann durch folgende Exponentialfunktion angenähert werden:

$$\tilde{c}(x) = \tilde{c}_0(x) + a \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau}}. \quad (4.49)$$

Hier ist  $a$  eine empirische Größe,  $\tilde{c}_0(x)$  das Signal zum Startzeitpunkt  $t_0$  der Deaktivierung und  $\tau$  die Zeitspanne, in welcher  $\tilde{c}(x)$  auf  $1/e$  des Anfangswertes gefallen ist. Teilweise kann die Deaktivierung auch mit einer linearen Funktion angepasst werden, was allerdings als exponentielle Abnahme mit einem sehr großen Wert von  $\tau$  interpretiert wird. In diesem Falle kann approximativ die Exponentialfunktion in einer Taylor-Reihe entwickelt und nach dem linearen Term abgebrochen werden, woraus eine Geradengleichung resultiert. Experimentell wurde eine Abhängigkeit der Deaktivierung von der Reaktionstemperatur sowie vom Druck im Reaktor beobachtet. Des Weiteren war eine Abhängigkeit der Deaktivierungsgeschwindigkeit von der Foliengröße beobachtbar, wobei unter gleichen Reaktionsbedingungen und bei gleicher Aktivierungsprozedur kleine Ag-Folien rascher deaktivierten als große. Allerdings hing dies auch stark von der Vorgeschichte des Katalysators ab. Für die Interpretation dieser Befunde gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Zum einen wäre denkbar, dass der katalytisch aktive Sauerstoff, welcher im Aktivierungsschritt im oberflächennahen Volumen akkumuliert wurde, unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht in genügendem Maße nachgeliefert werden konnte. Die hieraus resultierende Verarmung an aktiver Sauerstoffspezies würde zu einer Abnahme der Aktivität mit der Zeit führen, welche durch Temperatur- wie auch Druckerhöhung beschleunigt werden würde. Aus einer  $T$ - oder  $p$ -Erhöhung resultiert ein größerer Umsatz an Edukten pro Zeiteinheit, wie anhand der  $tof$ -Werte zur  $T$ - und  $p$ -Abhängigkeit der Ethylenepoxidierung über einem Ag(111)-Einkristall weiter oben im Text bereits gezeigt werden konnte.<sup>‡</sup> Die Größenabhängigkeit der Deaktivierung kann jedoch durch einen derartigen Mechanismus nicht beschrieben werden. Die zweite Möglichkeit wäre eine Deaktivierung durch irreversible Adsorption eines in geringer Konzentration im Reaktionsgas vorhandenen Katalysatorgifts. Durch dieses würde die verfügbare aktive Oberfläche  $\Theta_a$  und damit die Aktivität des Katalysators mit der Zeit abnehmen. Die geringe Konzentration würde dazu führen, dass zwar die gleiche Menge Katalysatorgift pro Zeiteinheit irreversibel adsorbiert würde, jedoch wäre der vergiftete Anteil an der Gesamtoberfläche bei einer großen Folie geringer, als bei einer kleinen. Dies würde zu einem größenabhängigen Deaktivierungsverhalten des Katalysators führen. In diesem Fall kann unter der Voraussetzung eines konstanten Eintrags des Katalysatorgifts mit dem Gasstrom die Zeitabhängigkeit der Bedeckung der verfügbaren aktiven Zentren  $\Theta_a$  auf der Katalysatoroberfläche mit  $k_d$  als Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung

<sup>‡</sup> In Abbildung 4.18 auf Seite 102 ist die um die Aufenthaltszeit korrigierte turn over frequency  $tof_A$  <sub>korrr</sub> aufgetragen, weshalb hier die  $tof$ -Werte mit dem Druck  $p$  sinken.

im einfachsten Fall folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$-\frac{d\Theta_a}{dt} = -k_d \cdot \Theta_a \quad (4.50)$$

was nach Umstellung und Integration zwischen  $t'_0$  und  $t'$  die Gleichung:

$$\Theta_a(t') = \Theta_{a,t'_0} \cdot e^{-k_d \cdot t'} \quad (4.51)$$

ergibt. Es folgt demnach eine exponentielle Abnahme der gemessenen Produktkonzentration  $\tilde{c}(x)$  mit der Zeit, was der experimentell gefundenen Abhängigkeit von Gleichung 4.49 entspricht. Die  $T$ -Abhängigkeit der Deaktivierung lässt sich dann über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  erklären. Für diese kann ein Ansatz nach Arrhenius gemacht werden:

$$k_d = k_{d0} \cdot e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (4.52)$$

mit  $E_d$  als Aktivierungsenergie des Deaktivierungsvorgangs. Aus der Messung der  $T$ -Abhängigkeit der EtO-Bildung über Ag(111) auf Seite 91ff wurde der Versuch unternommen, dieses Verhalten zu bestimmen. Es wurde aufgrund des deutlich besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses das  $\tilde{c}(\text{CO}_2)$ -Signal verwendet. Die beobachtete Deaktivierung bei unterschiedlichen Temperaturen wurde mittels Gleichung 4.49 angenähert. Da die Messzeiten möglichst kurz gewählt wurden, um zu verhindern, dass das temperaturabhängige Verhalten des Ag(111)-Katalysators zu stark durch eine Deaktivierung verfälscht wird, gestaltet sich die Bestimmung des  $\tau$ -Wertes aus den Reaktionsexperimenten etwas schwierig. Die experimentell ermittelten  $\tau$ -Werte zu den Temperaturen  $T$  finden sich in Tabelle 4.8.

Tabelle 4.8:  $\tau_{\text{CO}_2}$ -Werte aus einem Flussexperiment für verschiedene Temperaturen  $T$ . Katalysator: Ag(111);  $p(\text{Ar}) : p(\text{O}_2) : p(\text{C}_2\text{H}_4) = 6 : 3 : 2$ ,  $p_{\text{ges}} \approx 2,3 \text{ mbar}$ .

$T$ [K]	$\tau$ [h]
250	0,53
300	0,5
350	0,43
350	0,45

Für den Zusammenhang zwischen  $k_d$  und  $\tau$  gilt:

$$k_d = \frac{1}{\tau} \quad (4.53)$$

wie leicht durch Vergleich der Gleichungen 4.49 und 4.51 zu sehen ist. Logarithmieren von Gleichung 4.52 ergibt damit:

$$\ln\left(\frac{1}{\tau}\right) = \ln(k_{d0}) - \frac{E_d}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.54)$$

Bei Linearisierung obiger Gleichung entspricht die Steigung der Ausgleichsgerade dem Quotienten  $E_d/R$ . Insgesamt konnten vier Datenpunkte bestimmt werden. Der Arrhenius-plot, also die Auftragung von  $\ln\left(\frac{1}{\tau}\right)$  gegen  $1/T$  ist in Abbildung 4.28 gezeigt. Die lineare Regres-

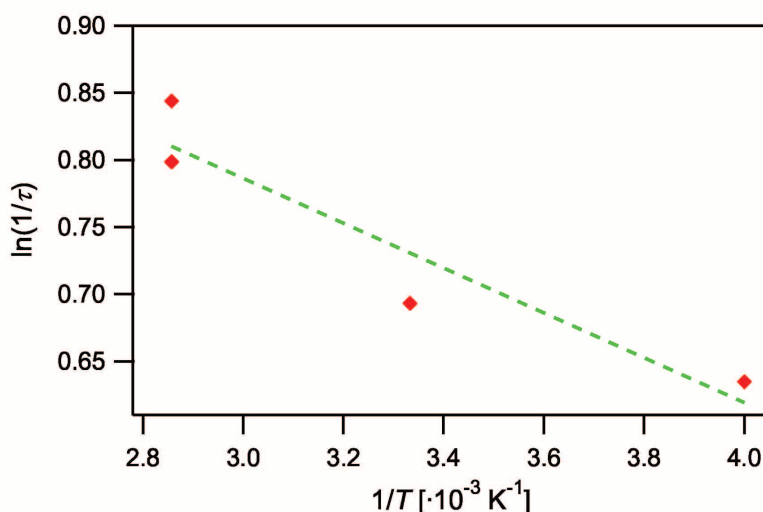


Abbildung 4.28: Arrhenius-plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Deaktivierung  $E_d$  aus temperaturvariablen Messungen über einem Ag(111)-Katalysator.

sion liefert eine Steigung von  $154 \pm 44 \text{ K}$ , woraus für  $E_d$  folgt:

$$E_d = 1,4 \pm 0,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (4.55)$$

Die Verlässlichkeit dieses Werts ist allerdings bei nur vier Datenpunkten eingeschränkt. Das offensichtliche Vorhandensein einer temperaturabhängigen Deaktivierung sollte auch in den Kaltphasen der Reaktionsexperimente durch irreversible Adsorption des Katalysatorgifts fortschreiten, jedoch aufgrund der niedrigeren Temperatur verlangsamt ablaufen.

Dies konnte experimentell durch direktes Aneinanderhängen der Heißphasen eines deaktivierenden Ag-Katalysators gezeigt werden. Die beobachtete Abnahme der Aktivität während der Kaltphase stimmte hierbei in guter Näherung mit dem aus Kombination der Gleichungen 4.49 und 4.54 erwarteten Abnahme überein. Es stellt sich letztendlich die Frage, warum die Deaktivierung der Ag-Katalysatoren in den Reaktionsexperimenten über einen thermisch aktivierten Prozesses ablaufen. Ein Grund hierfür könnte in einer sehr kleinen Aktivierungsbarriere (hier  $1,4 \text{ kJ/mol}$ ) für die Adsorption des Katalysatorgifts an die Katalysatoroberfläche liegen.

Die experimentell beobachtete  $p$ -Abhängigkeit der Deaktivierung ließe sich mit dem Modell eines Katalysatorgifts ebenfalls erklären. Eine Druckerhöhung bei der verwendeten Apparatur konnte entweder durch eine Erhöhung des Flusses  $\phi$ , oder aber durch eine Verringerung des Leitwertes  $L$  hinter dem Reaktor erzielt werden. Im ersten Fall wird die Menge an Katalysatorgift, die pro Zeiteinheit über den Katalysator strömt, erhöht. Im zweiten Fall wird durch die Verlängerung der Aufenthaltsdauer des Reaktionsgases im Reaktor die Anzahl der Stöße des Katalysatorgifts auf die Katalysatoroberfläche erhöht, was die Wahrscheinlichkeit einer Adsorption erhöht.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach der Natur des Katalysatorgifts. Am naheliegendsten scheint eine Verunreinigung des Ethylens. Flusseexperimente mit Ethylen unterschiedlicher Reinheit (99,95 Vol% bzw. 99,995 Vol%) haben eine Abhängigkeit der  $\tau$ -Werte vom verwendeten Gas gezeigt, wie in Tabelle 4.9 zu sehen ist. Die durchschnittliche

Tabelle 4.9: Zeitpunkt des Einsetzens der Deaktivierung und die entsprechenden Werte von  $\tau$  bei einer Ag-Folie mit  $2 \text{ cm}^2$  Oberfläche unter Verwendung der Standardbedingungen. Verwendetes Ethylen: Ethylen 3.5 (99,95 Vol%), Ethylen 4.5 (99,995 Vol%).

Ethylenquelle	Zyklen bis zur Deaktivierung	$\tau$ [h]
Ethylen 3,5	3	32,2
Ethylen 4,5	5	42,5
Ethylen 4,5	4	61,5
Ethylen 4,5	4	50,2
Ethylen 3,5	2	16,8
Ethylen 3,5	3	38,3

$\tau$ -Zeit von Ethylen der Reinheit 99,95 Vol% betrug in den Experimenten demnach rund 29 h, die des Ethylens mit der zehnfach höheren Reinheit jedoch ca. 51 h. Die große Streuung der Werte spiegelt die starke Abhängigkeit der Deaktivierung von der Vorgeschichte des Katalysators wider.

Laut Literatur sind für die Ethylenepoxidierung typische „Gifte“ Schwefelverbindungen oder Acetylen.<sup>[7]</sup> Erstere führen zur Bildung von Ag-S-Verbindungen wie  $\text{Ag}_2\text{S}$  oder  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , letztere haben das sog. coking, also der Bildung einer fest anhaftenden Kohlen(wasser)stoffschicht zur Folge. Um diese Fragestellung beantworten zu können, wurden Untersuchungen an Ag(111)-Einkristallen durchgeführt. Hierzu wurde nach einem Flussexperiment die Probe auf einem Probenträger montiert und unter UHV-Bedingungen XP-spektroskopisch untersucht. Die Spektren zeigen große Mengen an Kohlenstoff im C 1s-Bereich, wie in Abbildung 4.29 (a) zu sehen ist. Die integrale, auf das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal normierte Inten-

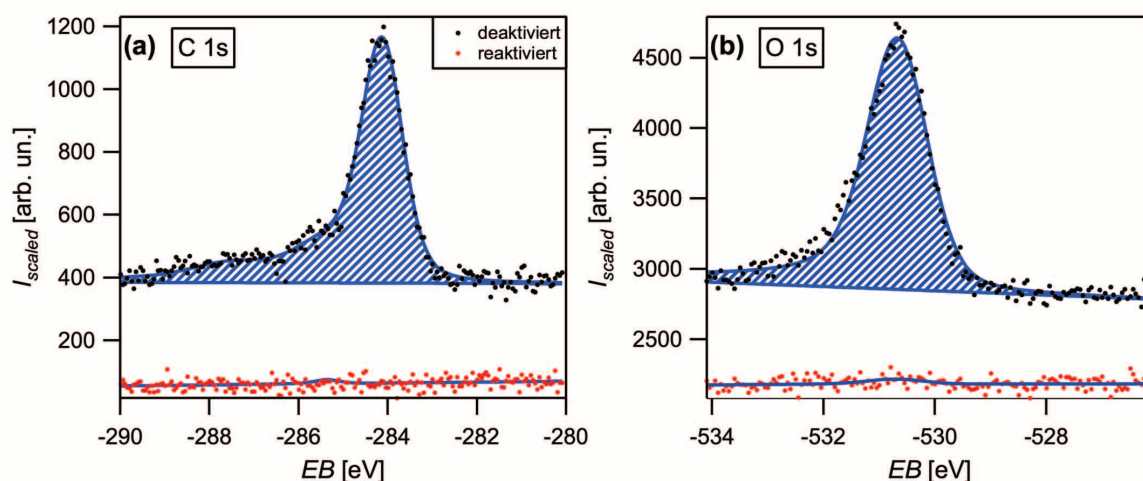


Abbildung 4.29: XP-Spektren eines Ag(111)-Katalysators nach Deaktivierung im Flussexperiment in schwarz bzw. nach Reaktivierung bei 873 K für 1,5 h in rot. Die C 1s in (a) bzw. O 1s-Spektren in (b) sind auf das Ag  $3d_{5/2}$ -XPS-Signal normiert.

sität des C 1s-Signals beträgt ca. 14 normierte Einheiten, was bei Skalierung auf eine vollständige  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion auf Ag(111) unter Einbeziehung des geringeren Photoemissionsquerschnitts  $\sigma(E_A)$  ca. 2 ML Kohlenstoff entspricht. Ein ebenfalls großes O 1s-Signal ist in (b) erkennbar (28 normierte Einheiten: ca. 1,3 ML). Da die Intensität des Carbonatsignals im C 1s-Spektrum ( $BE = 287,7$  eV für  $\text{CO}_{2,\text{ad}}$  bzw.  $BE = 288,1$  eV für  $\text{CO}_{3,\text{ad}}$ )<sup>[106]</sup> gering ist, lässt sich die Verunreinigung nicht ausschließlich auf gebilde-

tes, chemisorbiertes Carbonat zurückführen. Aus Abbildung 4.29 wird auch eine mögliche Rolle des Aktivierungsschritts deutlich. Nach diesem ist die Oberfläche spektroskopisch frei von Kohlenstoffverunreinigungen, da dieser möglicherweise durch aus dem Volumen des Kristalls segregierten Sauerstoff oxidiert und bei 873 K desorbiert ist. Auch bei Aktivierungen im Flussreaktor durch Heizen auf 873 K ist deutlich eine Desorption von  $\text{CO}_2$  im QMS detektierbar. Der Deaktivierungsprozess könnte also in der Tat auf einen coking-Prozess durch Verunreinigung des verwendeten Ethylens mit höheren Kohlenwasserstoffen zurückzuführen sein. Allerdings wurde der Ag(111)-Katalysator für die XPS-Messungen notwendigerweise der Luft ausgesetzt und somit möglicherweise kontaminiert.

Auch das zweite in der Literatur bekannte Katalysatorgift, Ag-S-Verbindungen, die aus schwefelhaltigen Verunreinigungen gebildet werden, wurde untersucht. Zu diesem Zweck wurden bei den Experimenten zusätzlich die  $m/z$ -Verhältnisse 64 und 48 aufgenommen, welche über ihr  $^{64}/_{48}$ -Verhältnis von 2<sup>[2]</sup> die Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  anzeigen. Aufgrund der sehr geringen Konzentration im Eduktgasstrom wurde versucht, die Schwefelverunreinigung auf eine andere Art massenspektrometrisch nachzuweisen. Hierzu wurde der Aufheizvorgang zur Reaktivierung eines zuvor deaktivierten Ag-Katalysators ( $2\text{ cm}^2$  Oberfläche) im Reaktor betrachtet. Bei Erreichen der Desorptionstemperatur der S-Spezies auf der Oberfläche sollte diese desorbieren und detektiert werden können. In Abbildung 4.30 (b) ist ein Anstieg beider Signale während des Aktivierungsprozesses bei ca. 820 K beobachtbar. Das Intensi-

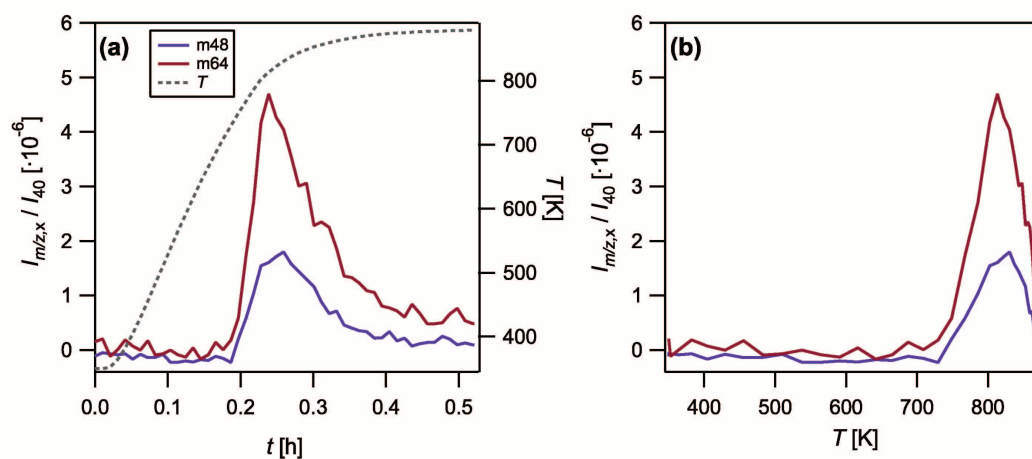


Abbildung 4.30: Desorptionssignale der  $m/z$ -Verhältnisse 48 (violett) und 64 (weinrot) gegen die Zeit  $t$  in (a) bzw. die Temperatur  $T$  in (b) während der Reaktivierung einer zuvor deaktivierten Ag-Folie mit  $2\text{ cm}^2$  Oberfläche. Die Aufheizrampe betrug ca.  $36\text{ K/min}$ .



tätsverhältnis  $^{64}/_{48}$  beträgt ca. 1,7 und bestätigt somit die Desorption von  $\text{SO}_2$ . Zusätzlich konnten auch noch XP-Spektren eines  $\text{Ag}(111)$ -Katalysators nach einem Flussexperiment in der HPSTM-Kammer (vgl. Abschnitt 4.3.3 *In situ-STM-Untersuchungen der Reaktion* auf Seite 200ff) aufgenommen werden. Der Vorteil hierbei besteht darin, dass diese ohne Kontakt mit der Luft, sondern nach Evakuierung der HPSTM-Kammer direkt erhalten werden konnten. Neben großen Signalen im C 1s- sowie im O 1s-Spektrum, fand sich auch im S 2p-XP-Spektrum ein entsprechendes Signal, wie Abbildung 4.31 (oben) zeigt. Zum

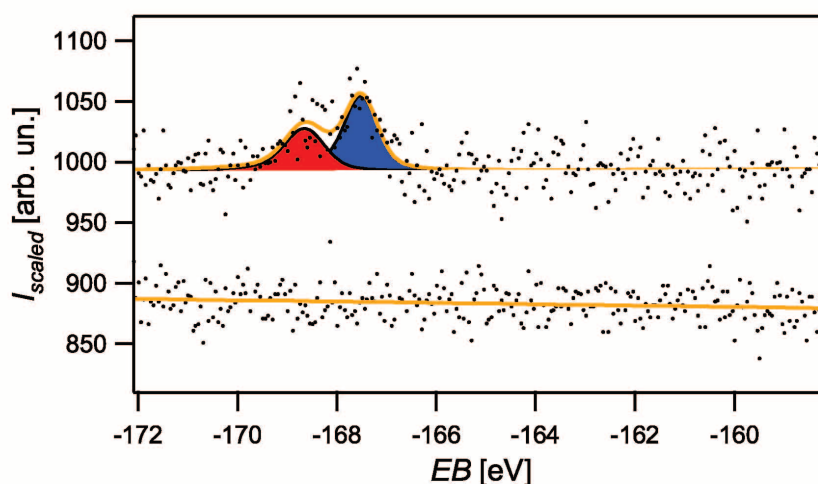


Abbildung 4.31: S 2p-XP-Spektren eines  $\text{Ag}(111)$ -Katalysators nach Deaktivierung im Flussexperiment in der HPSTM-Kammer. **oben** nach Transfer in die Präparationskammer, **unten** Vergleichsspektrum eines sauberen  $\text{Ag}(111)$ -Einkristalls. Die XP-Spektren sind auf das  $\text{Ag } 3d_{5/2}$ -XPS-Signal normiert.

Vergleich ist auch das entsprechende S 2p-Spektrum einer gesäuberten  $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche (Abbildung 4.31 unten) gezeigt. Bei der deaktivierten Probe ist deutlich ein aufgespaltenes S 2p-Signal zu erkennen. Bei der Auswertung wurden das S  $2p_{3/2}$ - ( $EB = 168,7 \text{ eV}$ ) bzw. S  $2p_{1/2}$ -Signal ( $EB = 167,5 \text{ eV}$ ) separat analysiert. Die ermittelte Bindungsenergie von S  $2p_{3/2}$  stimmt gut mit dem bei TURNER et al. bzw. KAUSHIK berichteten Wert von  $168,6 \text{ eV}$  für  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  überein.<sup>[185,186]</sup>  $\text{Ag}_2\text{S}$  hingegen besitzt nach KAUSHIK eine Bindungsenergie von  $161,0 \text{ eV}$  für das S  $2p_{3/2}$ -Signal und kann somit ausgeschlossen werden.<sup>[185]</sup> Über das Verhältnis der Photoemissionsquerschnitte  $\sigma(E_A)$  von S 2p und O 1s bei Verwendung von Al  $\text{KK}_{\alpha 1}$ -Strahlung<sup>§</sup> ergibt sich aus der integralen Intensität der beiden S 2p-Signale eine abgeschätzte Bedeckung von 0,05 ML.

<sup>§</sup> nach YEH und LINAU:<sup>[105]</sup>  $\sigma_{\text{S } 2p} = 0,022$ ,  $\sigma_{\text{O } 1s} = 0,040$

Insgesamt kann geschlossen werden, dass das Deaktivierungsverhalten der Ag-Katalysatoren durch die Anwesenheit eines Katalysatorgifts im Reaktionsgas, vermutlich im Ethylen, erklärt werden kann. Die beobachtete Abhängigkeit von der Oberflächengröße der Probe sowie die Abhängigkeit von  $p$  und  $T$  bestätigen dies. Als mögliche Stoffe kommen Kohlenwasserstoffe, welche zum coking führen, bzw. Schwefelverbindungen in Frage, welche nach spektroskopischen Daten Sulfate auf der Oberfläche bilden. Ungeklärt bleibt allerdings der unterschiedliche Zeitpunkt des Einsetzens der Deaktivierung sowie die große Abhängigkeit der Deaktivierungsgeschwindigkeit von der Vorgeschichte des Katalysators. Ein spekulatives Modell hierzu wäre, dass der im Aktivierungsprozess segregierte und beim Abkühlen im oberflächennahen Volumen akkumulierte Sauerstoff die Oberfläche durch Reaktion mit dem Katalysatorgift „freihalten“ kann. Dies wäre abhängig von der verfügbaren Menge an Sauerstoff und damit von der Vorgeschichte des Katalysators.

## 4.2 UHV-Experimente – Surface Science-Ansatz

Aufgrund des in der Einleitung bereits beschriebenen pressure gap-Problems in der Katalyseforschung wurde zur Untersuchung der Ethylenepoxidation über Ag-Katalysatoren ein zweigeteilter Ansatz verwendet (vgl. Schema 4.1 auf Seite 60). Parallel zu den Flussexperimenten unter realkatalytischen Bedingungen fanden Studien an Ag(111)-Einkristallen als Modellkatalysatoren unter UHV-Bedingungen statt. Ziel war es hierbei, Sauerstoffspezies zu präparieren und zu charakterisieren, die in der Literatur als aktive Spezies für die Partial- bzw. Totaloxidation von  $C_2H_4$  diskutiert werden. Die Kenntnis der katalytisch aktiven Sauerstoffphase ist für das Verständnis der Ethylenepoxidierung über Silber essentiell. Wie bereits in der Einleitung dargelegt, gibt es zwar bis zum heutigen Tage eine Vielzahl an Untersuchungen und Modellvorstellungen für die katalytisch aktive Sauerstoffspezies, jedoch existiert noch kein einheitliches Bild, welches alle experimentellen Daten zufriedenstellend erklären kann. Sehr eingehend wurde dieses System in einer Kooperation der Gruppen um SCHLÖGL und BUKHTIYAROV untersucht.<sup>[26,28–31,35–38]</sup> Die Autoren haben das Konzept des elektrophilen ( $O_{el}$ ) und nucleophilen Sauerstoffs ( $O_{nucl}$ ) von GRANT und LAMBERT<sup>[21,22]</sup> aufgegriffen und diesem zwei mittels XPS gefundene O 1s-Spezies mit Bindungsenergien von 528,4 eV (nachfolgend als O 528 eV-Spezies bezeichnet) bzw. 530,5 eV (nachfolgend als O 530 eV-Spezies bezeichnet) zugeordnet. Neben der Beschreibung einer Präparationsmethode unter Verwendung von Sauerstoff bzw. einer Reaktionsgasmischung bei erhöhten Drücken und Temperaturen<sup>[26–31]</sup> wurde in deren Studien vor allem die Reaktivität dieser beiden Sauerstoffspezies untersucht. TPR<sup>¶</sup> wie auch Hochdruck-XPS-Messungen unter Reaktionsbedingungen weisen darauf hin, dass es sich bei der O 530 eV-Spezies um die katalytisch aktive Sauerstoffspezies für die Ethylenepoxidierung über Silber handelt, während die O 528 eV-Spezies zur Totaloxidation führt. Dies ist der derzeitige Stand der Kenntnis in der Literatur. Es gibt eine Reihe von Unklarheiten, die aber für das Verständnis des Prozesses entscheidend sind. Warum ist die O 530 eV-Spezies nicht unter UHV-Bedingungen präparierbar? Was ist die Struktur dieser Phase? Die große Menge an widersprüchlichen experimentellen Ergebnissen weisen auf ein komplexeres Verhalten hin. Welche Rolle spielt das Katalysatorvolumen? Was ist die Beziehung der O 530 eV-Spezies zu anderen bekannten Sauerstoffphasen? Auf diese und eine Reihe weiterer Fragestellungen konnten im Rahmen der vorliegenden Dissertation Antworten oder zumindest Lösungsansätze gefunden werden.

---

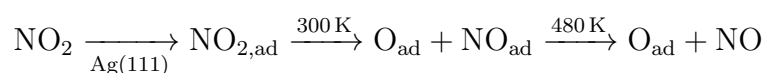
¶ TPR: **t**emperature **p**rogrammed **r**eaction;  
vgl. auch Abschnitt 4.2.3.3 *Thermisches Verhalten der O 530 eV-Spezies* auf Seite 147ff

### 4.2.1 Probenreinigung

Für die Durchführung sauberer Surface Science-Untersuchungen an Silberoberflächen war die vollständige Probenreinigung eine wichtige Voraussetzung. Nicht entfernte Verunreinigungen konnten sowohl die Präparation von Sauerstoffspezies auf der Oberfläche beeinträchtigen, als auch zu einer Fehlinterpretation der analytischen Daten führen. Als Modellsystem für die Surface Science-Studien kamen Ag(111)-Einkristalle zum Einsatz. Diese wurden unmittelbar vor der Präparation der Sauerstoffspezies im UHV gereinigt. Hierzu wurde die Probe im Manipulator vor der Ionenquelle platziert, mit deren Hilfe durch Erzeugung und Beschleunigung von  $\text{Ar}^+$ -Ionen auf die Probenfläche oberflächennahe Schichten entfernt wurden. Hierzu wurde Ar-Gas in die Ionenquelle eingelassen (Druckanstieg in der Präparationskammer auf ca.  $7 \cdot 10^{-7}$  mbar) und 10 min. bei 500 V Beschleunigungsspannung, 10 mA Elektronenemissionsstrom und einem mittels Multimeter gemessenen Probenstrom von ca.  $1,7 \mu\text{A}$  gesputtert. Die durch den sputter-Prozess entstandenen oberflächennahen Defekte bzw. Rauigkeiten wurden anschließend durch thermische Behandlung wieder ausgeheilt. Hierzu wurde die Probe mit dem im Manipulator befindlichen Wolframfilament und durch Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen Filament und Probe (Elektronenstoßheizung) und unter Verwendung des PID-Reglers mit einer konstanten Temperaturrampe von  $2,5 \text{ K/s}$  von 300 K bis 775 K geheizt. Die Endtemperatur von 775 K wurde für 3 min. gehalten und im Anschluss daran langsam mit einer Rampe von  $-2,5 \text{ K/s}$  abgekühlt. Eine XP-spektroskopische Untersuchung nach dieser Prozedur zeigte ein sauberes Ag-Spektrum ohne C- oder O-Verunreinigungen. Die Einkristallinität der Probenoberfläche bei dieser Reinigungsprozedur konnte mittels LEED verifiziert werden. Da dieses Ergebnis immer reproduziert wurde, konnte im weiteren Verlauf auf eine regelmäßige LEED-Untersuchung nach Reinigung verzichtet werden. Bei Verwendung neuer Einkristalle bzw. nach Lagerung an Luft wurde die Reinigungsprozedur dahingehend modifiziert, dass der  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuss über einen längeren Zeitraum erfolgte (typischerweise 30 min.) und bei dem anschließenden thermischen Ausheilschritt beachtet werden musste, einen Druck in der UHV-Kammer von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar nicht zu überschreiten. Auf diese Weise wurden zwischen 10 bis 20 Reinigungszyklen durchgeführt, um eine saubere, einkristalline Oberfläche zu erhalten.

### 4.2.2 UHV-Präparation von Sauerstoffspezies

Um die O 528 eV- und O 530 eV-Spezies charakterisieren zu können, mussten diese auf Ag(111)-Einkristallen präpariert werden. Die von BUKHTIYAROV et al. publizierten Präparationsmethoden für diese beiden Sauerstoffphasen, welche den Einsatz von Sauerstoff bzw. einer Reaktionsgasmischung unter erhöhten Drücken und Temperaturen nötig machen,<sup>l</sup> sind für eine saubere Surface Science-Charakterisierung der O 528 eV- und der O 530 eV-Spezies ungeeignet. Aufgrund des extrem niedrigen Haftkoeffizienten, welcher in der Größenordnung von  $10^{-6}$  liegt,<sup>[187]</sup> konnte hierfür auf die Adsorption von molekularem Sauerstoff nicht zurückgegriffen werden. Als Äquivalent hierzu wurde das in der Literatur häufig verwendete NO<sub>2</sub> benutzt,<sup>[32]</sup> dessen Adsorption bereits bei 300 K vollständig dissoziativ abläuft, wie von POLZONETTI et al. beschrieben.<sup>[188]</sup> Bei der Verwendung von NO<sub>2</sub> als Quelle für atomaren Sauerstoff ist es wichtig, oberhalb der Desorptionstemperatur von NO<sub>ad</sub> zu präparieren, um ein Verblocken der Oberfläche zu verhindern. OUTKA et al. geben für diese einen experimentell gefundenen Wert von 480 K an.<sup>[189]</sup> Das entsprechende Reaktionsschema lautet demnach:



Mit dieser Einschränkung in der Wahl der Reaktionstemperatur konnte NO<sub>2</sub> als atomare Sauerstoffquelle unter UHV-Bedingungen verwendet werden, um die O 528 eV- sowie die O 530 eV-Spezies auf der Ag(111)-Einkristalloberfläche darzustellen. Während für die O 528 eV-Spezies die UHV-Präparation mit NO<sub>2</sub> bereits bekannt und etabliert ist, stellt die Präparation der O 530 eV-Spezies unter kontrollierten UHV-Bedingungen und mit Hilfe von NO<sub>2</sub> als Sauerstoffquelle eine völlig neue Herangehensweise dar. Bis zum heutigen Tage konnte diese Spezies nicht im UHV erhalten werden, was die saubere Charakterisierung dieser Oberflächenspezies sehr eingeschränkt hat. Nachfolgend sollen die empirisch gefundenen Präparationsmethoden für die Erzeugung der beiden als katalytisch relevant vermuteten Oberflächenspezies von Sauerstoff beschrieben werden.

<sup>l</sup> O 528 eV-Spezies:<sup>[35]</sup>  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$  mbar,  $T = 470$  K  
 O 530 eV-Spezies:<sup>[35]</sup>  $p(\text{O}_2) = 2$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 5 \cdot 10^{-2}$  mbar,  $T = 470$  K

### 4.2.2.1 Die O 528 eV-Spezies

Die O 528 eV-Phase ist auf der Ag(111)-Oberfläche bereits eingehend untersucht worden.<sup>[1,32,190–193]</sup> XP-spektroskopisch besitzt diese eine O 1s-Bindungsenergie von 528,3 eV, wovon sich die Bezeichnung O 528 eV-Spezies in dieser Arbeit ableitet. Strukturell finden sich mehrere artverwandte Phasen\*\*, wobei die  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion die vorherrschende darstellt.<sup>[1,190,192]</sup> Bei dieser mit ihren gegenüber dem Grundgitter vierfach verlängerten Elementarzellvektoren ist die Lage der Ag-Atome gegenüber dem Substrat modifiziert, weshalb es sich um eine Rekonstruktion handelt. Strukturell setzt sich die  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion aus sechsatomigen Ag-Dreiecken zusammen, die an ihren Kanten mit Sauerstoff koordiniert sind. Durch die Packung dieser Inseln auf der Oberfläche kommt es zu einem stacking fault, bei dem die Hälfte der Ag-Atome in der obersten Lage auf einem hcp- anstatt auf einem ccp-Platz liegen. Der Ag- bzw. O-Bedeckungsgrad der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion beträgt durch diese Packung der Dreiecke  $\Theta_{\text{Ag}} = 12/16$  ML bzw.  $\Theta_{\text{O}} = 6/16$  ML.<sup>[1,190,192]</sup> Eine Übersicht über die Struktur der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion zeigt Abbildung 4.32. Die Bezeichnung O 528 eV-Spezies auf der Ag(111)-Oberfläche be-

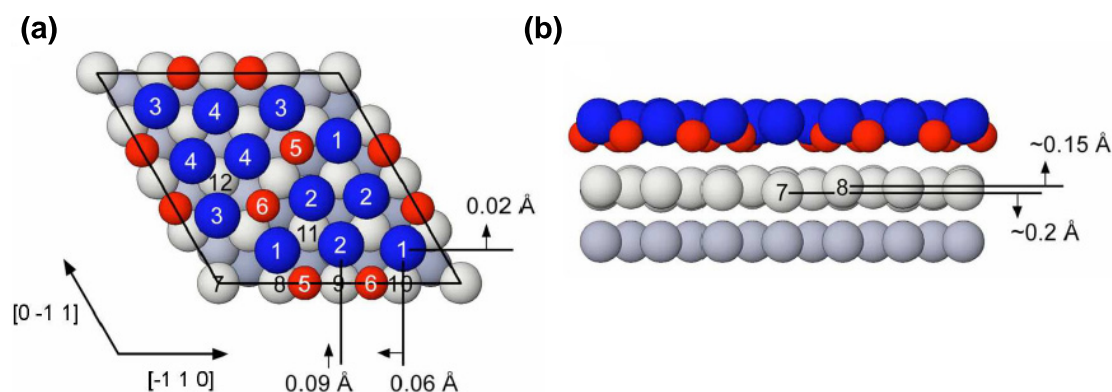


Abbildung 4.32: Aufsicht (a) bzw. Seitenansicht (b) der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion. Farbkodierung: Sauerstoff: rot, Silber: blau, hellgrau, dunkelgrau (aus REICHELT et al.<sup>[1]</sup>).

zieht sich in dieser Arbeit also auf die  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion sowie ihre artverwandten Strukturen. Eine zuverlässige Präparationsmethode für diese Sauerstoffphase wurde bereits von REICHELT im Rahmen seiner Dissertation etabliert.<sup>[106]</sup> Da diese die Grundlage für die Präparation der O 530 eV-Spezies ist und außerdem auch Experimente an der O 528 eV-Spezies gezeigt werden, soll dessen Präparation nachfolgend kurz dargestellt werden.

\*\*  $p(4 \times 4)$ <sup>[1,190,192]</sup>,  $p(7 \times 7)$ <sup>[193]</sup>,  $p(4 \times 5\sqrt{3})\text{rect}$ <sup>[191]</sup>,  $p(3 \times 5\sqrt{3})\text{rect}$ <sup>[191]</sup>

Nach der Probenreinigung wurde der im Manipulator befindliche Ag(111)-Einkristall frontal vor dem mit einer Gasdusche ausgestatteten Doser platziert. Durch die Gasdusche wurde bei der Präparation eine lokale Druckerhöhung um einen Faktor von 100 erreicht. Bei 500 K Probertemperatur (Filamentheizung, Kontrolle über PID-Regler) wurde NO<sub>2</sub> bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar (gemessen über das IM) für 10 min im backfill-Modus<sup>††</sup> dosiert. Anschließend wurde der Gasstrom ausgestellt, der Doser zurückgefahren und über die Pumpeinheit III (vgl. Abbildung 2.4 auf Seite 20) evakuiert. Die Ionenzerstäuberpumpe von Pumpeinheit I wurde zugeschaltet und die Probe so lange auf 500 K Probertemperatur gehalten, bis der Kammerdruck  $p_{\text{präp.}} \leq 1 \cdot 10^{-9}$  mbar betrug. Anschließend wurde die Heizung ausgeschaltet und die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt. Die während der Präparation zugeführte Gesamtdosis von 800 L NO<sub>2</sub> führte XP-spektroskopisch zur maximal erzielbaren Intensität bei einer O 1s-Bindungsenergie von 528,3 eV, wodurch eine nahezu vollständige Bedeckung angenommen werden kann. Im LEED zeigte sich klar das Beugungsbild der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion mit Überstruktureflexen auf  $n/4$ -Positionen.

#### 4.2.2.2 Die O 530 eV-Spezies

Um eine saubere Charakterisierung der O 530 eV-Spezies durchführen zu können, musste ein Weg gefunden werden, diese unter kontrollierten Bedingungen in der UHV-Apparatur zu präparieren. Eine völlig neue Herangehensweise ist im Rahmen dieser Dissertation gelungen. Hierdurch waren erstmal eingehende Surface Science-Studien an der O 530 eV-Spezies möglich, die als die aktive Spezies für die Ethylenepoxidation über Silber vermutet wird. Die Basis für das präparative Vorgehen stammt aus Erkenntnissen einer Strahlzeit am SINCROTRONE TRIESTE von GÜNTHER, in welcher die O 530 eV-Spezies erstmals unter UHV-Bedingungen erhalten wurde. Durch Modifikation der Parameter ist es gelungen, die Darstellungsmethode dieser Spezies auf die UHV-Apparatur zu übertragen. Vom Prinzip her stellt die Präparation der O 530 eV-Spezies eine Abwandlung der oben beschriebenen Methode zur Erzeugung der O 528 eV-Spezies auf Ag(111) dar. Eine genaue spektroskopische Analyse dieser Sauerstoffphase wird im anschließenden Abschnitt 4.2.3 *Surface Science-Charakterisierung der O 530 eV-Spezies* gegeben werden. Nachfolgend soll die experimentell gefundene Präparationsmethode zur Erzeugung der O 530 eV-Spezies auf der Ag(111)-Oberfläche beschrieben werden.

---

<sup>††</sup> Dosierung bei gleichzeitiger Evakuierung über Pumpeinheit I (vgl. Abbildung 2.4 auf Seite 20)

Die Präparation der O 530 eV-Spezies erfolgte über eine große Anzahl von Wachstums-/Heiz-Zyklen. Der Ag(111)-Einkristall wurde hierfür nach Probenreinigung im Manipulator vor dem NO<sub>2</sub>-Doser platziert. Bei einer Proben temperatur von 500 K und einem NO<sub>2</sub>-Druck von  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar wurde für 30 min. im backfill-Modus dosiert. Nach Ausstellen des Gasstroms und Evakuierung des Dosers über Pumpeinheit III wurde die Probe kurze Zeit bis auf eine Temperatur jenseits der Desorptionstemperatur der O 528 eV-Spezies<sup>‡‡</sup>, typischerweise auf ca. 600 K erhitzt. Nach erneutem Abkühlen auf 500 K ist ein Präparationszyklus beendet. Durch wiederholtes Anwenden dieser Präparationszyklen kam es allmählich zur Akkumulation der O 530 eV-Spezies. Allerdings differierte die benötigte Anzahl an Präparationszyklen zur Darstellung einer definierten Menge der O 530 eV-Spezies teilweise beträchtlich. Dies wird vor allem auf die Vorgeschichte des Kristalls zurückgeführt und weist bereits auf ein komplexeres Wachstumsverhalten dieser Sauerstoffphase hin. Genauere Ausführungen hierzu, wie auch zum beobachteten Wachstumsverhalten allgemein sowie dessen mögliche Interpretation findet sich im Abschnitt 4.2.3.1 *Bildung der O 530 eV-Spezies* auf Seite 134ff.

### 4.2.3 Surface Science-Charakterisierung der O 530 eV-Spezies

Mit Hilfe der oben dargestellten Präparationsmethode für die O 530 eV-Spezies konnte erstmals eine eingehende Surface Science-Charakterisierung dieser Sauerstoffphase auf der Ag(111)-Oberfläche erfolgen. Aus den O 1s-XP-Spektren im Verlauf der Präparation, genauer vor bzw. nach erfolgtem Heizschritt, geht bereits hervor, dass es sich um ein komplexes Zusammenspiel mehrerer Sauerstoffphasen handelt, wie Abbildung 4.33 auf der folgenden Seite exemplarisch zeigt. Gezeigt sind die auf das Ag 3d<sub>5/2</sub>-XPS-Signal normierten O 1s-Spektren. Das Prinzip der Normierung der XP-Spektren wurde bereits im Abschnitt 3.1 *XPS* auf Seite 31ff beschrieben, soll aber an dieser Stelle nochmals kurz skizziert werden. Für die Normierung wurde die O 1s- durch die Ag 3d<sub>5/2</sub>-Signalfläche dividiert und das Ergebnis mit 1000 multipliziert, um den Normierungsfaktor zu erhalten. Der Vorteil bei der Verwendung von normierten Spektren liegt in der Möglichkeit verschiedene Experimente quantitativ vergleichen zu können, da hierdurch beispielsweise Änderungen im primären Photonenfluss  $J_0$  oder der Effizienz des Detektors ausgeglichen werden. In Abbildung 4.33 ist das Prinzip der durchgeführten Präparationsmethode zu sehen. Nach dem Wachstums schritt (oberes Spektrum) ist ein Gemisch aus O 528 eV- (rot) und O 530 eV-Spezies (blau

---

<sup>‡‡</sup>  $T_{des} = 580 \text{ K}^{[32,34,194]}$



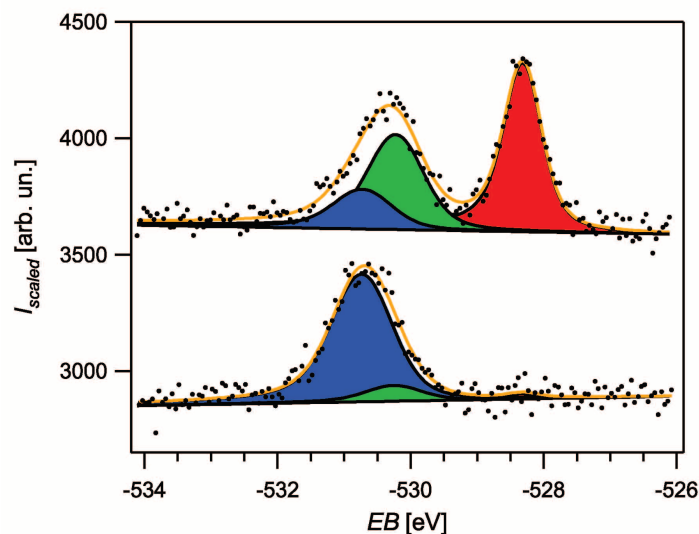


Abbildung 4.33: O 530 eV-Signal vor Ausführung des Heizschrittes (**oben**), bzw. danach (**unten**). Insgesamt drei O 1s-Spezies bei 528,3 eV (rot), 530,2 eV (grün) bzw. 530,7 eV (blau) sind unterscheidbar. Die O 1s-Spektren sind auf das Ag 3d<sub>5/2</sub>-XPS-Signal normiert.

und grün) erkennbar. Durch den anschließenden Heizschritt (unteres Spektrum) wird die O 528 eV- nicht aber die O 530 eV-Spezies entfernt. Genauere Ausführungen zu diesem Wachstumsverhalten finden sich im Abschnitt 4.2.3.1 *Bildung der O 530 eV-Spezies*. Des Weiteren wird aus Abbildung 4.33 klar, dass sich das sehr breite O 530 eV-Signal aus zwei Komponenten zusammensetzt, der 530,7 eV- in blau und der 530,2 eV-Komponente in grün. Deren relative Anteile scheinen von der Anwesenheit der XP-spektroskopisch klar differenzierbaren O 528 eV-Spezies (rot) abzuhängen. Eine sehr ausführliche XP-spektroskopische Untersuchung diesen und andere Effekte betreffend findet sich nachfolgend im Abschnitt 4.2.3.2 *XP-spektroskopische Charakterisierung*. Ferner illustriert die obige Abbildung bereits das komplexe thermische Verhalten der O 530 eV-Spezies. Diese scheint nicht wie eine Oberflächenspezies beim Heizen zu desorbieren, sondern eine Umwandlung der beiden Komponenten (blau und grün) ineinander ist beobachtbar. Abschnitt 4.2.3.3 *Thermisches Verhalten der O 530 eV-Spezies* wird sich näher mit diesem und anderen thermischen Effekten beschäftigen. Die strukturelle Analyse der O 530 eV-Spezies schließlich wird in den Abschnitten 4.2.3.4 *LEED-Untersuchungen der O 530 eV-Spezies* sowie 4.2.3.5 *STM-Untersuchungen der O 530 eV-Spezies* dargestellt werden. Die Ergebnisse all dieser Untersuchungen sollen unter Verwendung oberflächensensitiver Analytik in den nachfolgenden Abschnitten eingehend beschrieben und interpretiert werden und so eine Einordnung der O 530 eV-Spezies in das bereits in der Literatur bekannte Ag/O-System ermöglichen.

### 4.2.3.1 Bildung der O 530 eV-Spezies

Im Abschnitt 4.2.2.2 wurde bereits ausgeführt, dass die O 530 eV-Spezies über eine größere Anzahl an Zyklen aus Wachstums- und thermischen Entfernungsschritten erhalten wurde. Hierbei kommt es neben der Erzeugung der O 528 eV-Spezies zur Akkumulation dieser zweiten Spezies, wie Abbildung 4.34 exemplarisch zeigt. Die Spektren wurden je-

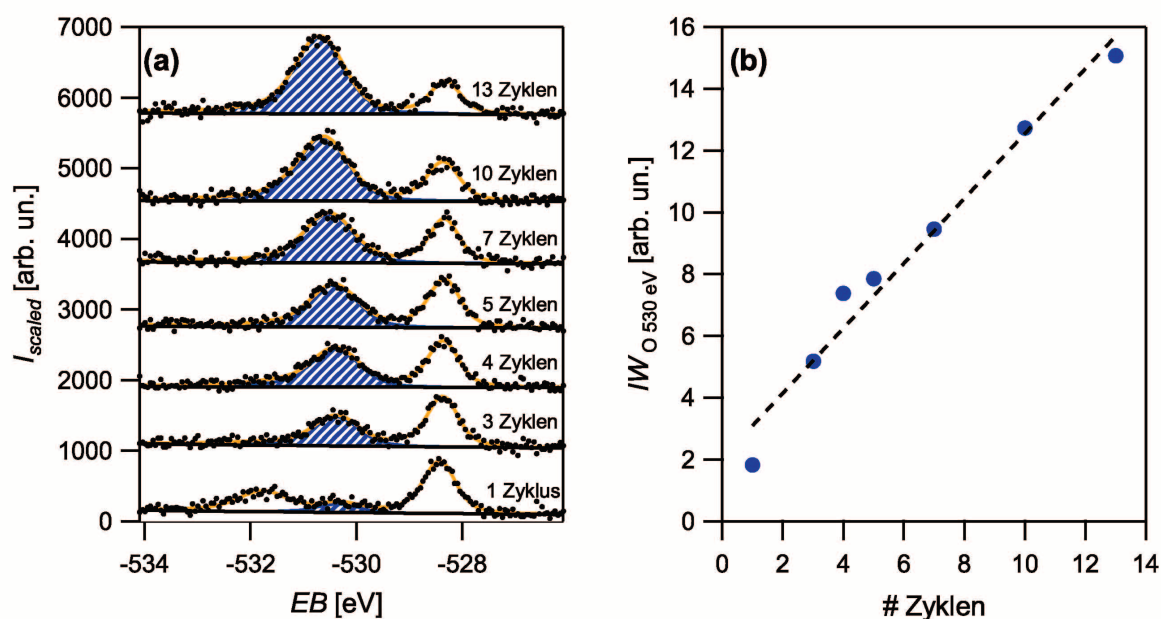


Abbildung 4.34: Akkumulation der O 530 eV-Spezies durch zyklische Präparation. Darstellung der auf das Ag 3d<sub>5/2</sub>-XPS-Signal normierten O 1s-Spektren jeweils vor dem Heizschritt (a) bzw. Auftragung der Integrale  $IW$  der blau schraffierten O 530 eV-Spezies gegen die Zyklenzahl (b).

weils vor Anwendung des Heizschrittes aufgenommen, so dass das O 1s-Signal bei 528,3 eV der O 528 eV-Spezies noch vorhanden ist. Es ist zu erkennen, dass durch die Präparation im ersten Zyklus praktisch ausschließlich die O 528 eV-Spezies entstand. Letztere findet sich auch nach allen weiteren Zyklen, aber zusätzlich kommt es zur Bildung einer zweiten, spektroskopisch davon getrennten Sauerstoffspezies im Bereich einer O 1s-Bindungsenergie von 530-531 eV. Diese ist in (a) blau schraffiert dargestellt, es soll an dieser Stelle nicht nach den beiden im O 530 eV-Signal enthaltenen Komponenten differenziert werden. Die Menge an O 530 eV-Spezies steigt kontinuierlich mit der Anzahl an Zyklen, wie in (b) zu sehen ist. Die in den Untersuchungen maximal erreichte, spektroskopisch sichtbare Sauerstoffmenge

für die O 530 eV-Spezies betrug rund 21 normierte Einheiten, was einer Sauerstoffbedeckung von  $\Theta_{\text{O}} \approx 1 \text{ ML}$  entspricht. Der lineare Anstieg der Menge an O 530 eV-Spezies mit der Zyklenzahl in (b) wurde in einer großen Zahl an Experimenten beobachtet. Jedoch unterschieden sich die Steigungen bei leicht unterschiedlichen Präparationsbedingungen zum Teil erheblich. Insbesondere die Endtemperatur des Heizschrittes sowie eine etwaige Verweildauer auf der Endtemperatur erwies sich als entscheidend. Ebenso scheint die Vorgeschichte des Kristalls vor allem für den Zeitpunkt des ersten spektroskopischen Erscheinens der O 530 eV-Spezies relevant zu sein.

Eine Hypothese zum genauen Ablauf des Wachstums der O 530 eV-Spezies, die im Einklang mit den gemachten Beobachtungen steht, soll nachfolgend beschrieben werden. Diese basiert insbesondere auf LEEM-Daten von GÜNTHER, welche ebenfalls im Rahmen einer Strahlzeit am SINCROTRONE TRIESTE gewonnen wurden. Im Zuge der Präparation kommt es zur wiederholten Adsorption und Desorption von Sauerstoff auf bzw. von der Ag(111)-Oberfläche. Es wird hierbei vermutet, dass die Menge an desorbierendem Sauerstoff stets etwas kleiner ist als die des zuvor adsorbierten. Hierdurch wird das Ag-Volumen sukzessive mit Sauerstoff befüllt. Auf welche Art dieser Sauerstoff in das Volumen gelangt, kann mit den vorhandenen Ergebnissen nicht zweifelsfrei entschieden werden. Denkbar sind zwei Szenarien, die beide in Abbildung 4.35 dargestellt sind. Zum einen könnte der Sauerstoff schon während des Wachstumsprozesses durch das Zusammenwachsen von O 528 eV-Inseln in das Volumen getrieben werden (a). Ein Hinweis hierauf ist das Entstehen dunkler Stellen bei dem Aneinanderstoßen zweier O 528 eV-Inseln im LEEM. Eine

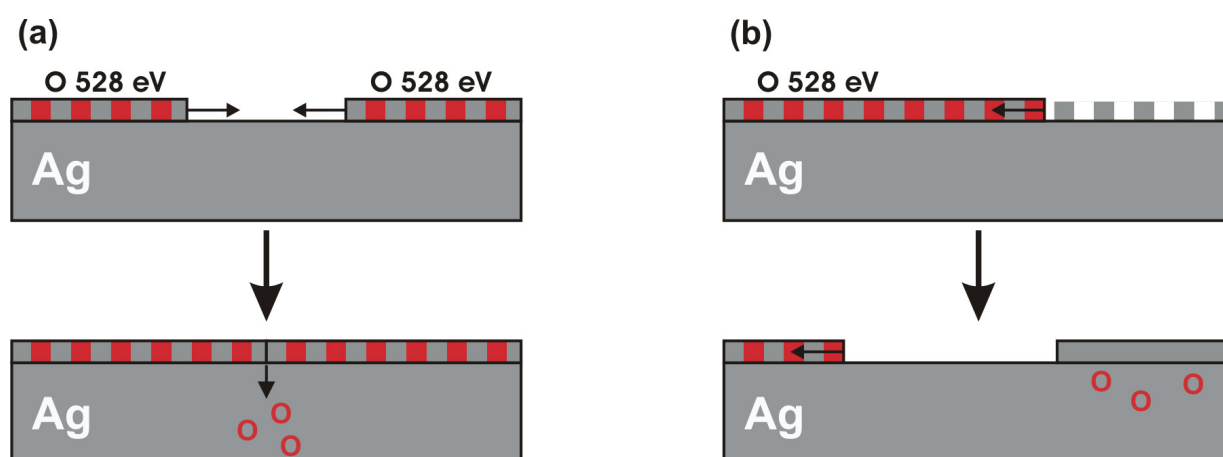


Abbildung 4.35: Darstellung der beiden plausiblen Wachstumsmodi bei der Präparation der O 530 eV-Spezies, während des Wachstums (a) oder im Desorptionsschritt (b).

zweite Möglichkeit wäre aber auch, dass ein Teil des adsorbierten Sauerstoffs während des thermischen Desorptionsprozesses beim Auflösen der O 528 eV-Spezies [bei der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion:  $\Theta_{\text{Ag}} = 0,74 \text{ ML}$ ] durch mobiles Silber aus dieser überschichtet wird. Die Löslichkeit sowie die hohe Mobilität atomar gelösten Sauerstoffs im Silbervolumen wurde bereits im Abschnitt *Isotopenexperimente an polykristallinen Silberfolien* auf Seite 106f beschrieben. Nachfolgend soll nun näher auf die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen der O 530 eV-Spezies eingegangen werden.

#### 4.2.3.2 XP-spektroskopische Charakterisierung

Für die XP-spektroskopische Charakterisierung der O 530 eV-Spezies gibt es prinzipiell drei unterschiedliche spektrale Bereiche, die von Interesse sind. Zum einen sind das Photoelektronen, die aus Rumpfniveaus der Atome entfernt wurden, im betrachteten System in erster Linie die Ag 3d- bzw. O 1s-Spektren. Andererseits kann aber mit XPS auch das Valenzband (VB) untersucht werden, wenngleich hierfür UPS\* geeigneter ist. Die Ergebnisse dieser drei untersuchten spektralen Bereiche sollen an dieser Stelle dargestellt und interpretiert sowie mit Daten aus publizierten Studien verglichen werden.

Das O 1s-Spektrum der O 528 eV sowie der O 530 eV-Spezies wurde bereits in Abbildung 4.33 auf Seite 133 gezeigt. Wie dort zu sehen ist, setzt sich das sehr breite O 1s-Signal der O 530 eV-Spezies in Wirklichkeit aus zwei Einzelsignalen mit Bindungsenergien bei 530,2 (grün) bzw. 530,7 eV (blau) zusammen. Die gefundenen drei O 1s-Spezies im Spektrum zeigen gute Übereinstimmung mit den bei ROCHA et al. beschriebenen und als  $\text{O}\alpha_1$ ,  $\text{O}\alpha_3$  bzw.  $\text{O}\beta$  bezeichneten Signalen.<sup>[39]</sup> Auch die fehlende vierte Komponente, nämlich  $\text{O}\alpha_2$ , wurde unter bestimmten Präparationsbedingungen erhalten, allerdings nur als Minoritätsspezies und soll daher nicht eingehender diskutiert werden. Abbildung 4.33 zeigt außerdem - und das war ein typischer Befund-, dass die relativen Anteile der beiden Komponenten der O 530 eV-Spezies vom Vorhandensein einer dritten bei 528,3 eV (rot) abhängen. Letztere stammt von der O 528 eV-Spezies, die im Zuge der Präparation der O 530 eV-Spezies immer wieder erzeugt und durch Heizen auf ca. 600 K entfernt wird. Wie Abbildung 4.33 klar zeigt, dominierte vor der thermischen Entfernung der O 528 eV-Spezies die 530,2 eV-Komponente, während anschließend fast ausschließlich die 530,7 eV-Komponente vorlag. Wie lassen sich diese Beobachtungen mit den Wachstumsmodi von Abbildung 4.35 erklären? In diesem

\* UPS: ultraviolet photoelectron spectroscopy

Zusammenhang stellt sich die Frage nach der Position der Sauerstoffatome der 530,2 eV- und 530,7 eV-Spezies bzgl. der Oberfläche und die Beziehung zur O 528 eV-Spezies der Rekonstruktion. Typischerweise kam es durch den Heizschritt zu einem Anstieg der Gesamtmenge an O 530 eV-Spezies, wie exemplarisch die Zunahme des Gesamtsignalintegrals für die O 530 eV-Spezies aus Abbildung 4.33 von 7,4 auf 8,4 normierte Einheiten zeigt. Ein derartiges Verhalten wäre ein Indiz für einen Bildungsmechanismus durch Übertritt von Sauerstoff aus der sich auflösenden Rekonstruktion ins oberflächennahe Ag-Volumen, wie im Schema von Abbildung 4.35 (b) dargestellt. Es muss jedoch bedacht werden, dass der Zuwachs der O 530 eV-Spezies auch durch thermische Segregation aus dem tieferen, nicht mehr mit XPS sichtbaren Ag-Volumen stammen könnte. Auch wäre denkbar, dass durch die Rekonstruktion an der Oberfläche die Intensität einer darunter liegenden Spezies vermindert wurde, so dass es durch die Aufhebung der Rekonstruktion zu einer Intensitätszunahme kam. Hieraus würde eine erste Aussage über die relativen Lagen der drei Sauerstoffphasen zueinander folgen.

Um dies genauer untersuchen zu können, wurde eine größere Anzahl von O 1s-XP-Spektren im Verlaufe mehrerer Präparationen der O 530 eV-Spezies ausgewertet, wie in Abbildung 4.36 zu sehen. Die Spektren wurden jeweils vor Durchführung des Heizschrittes in den

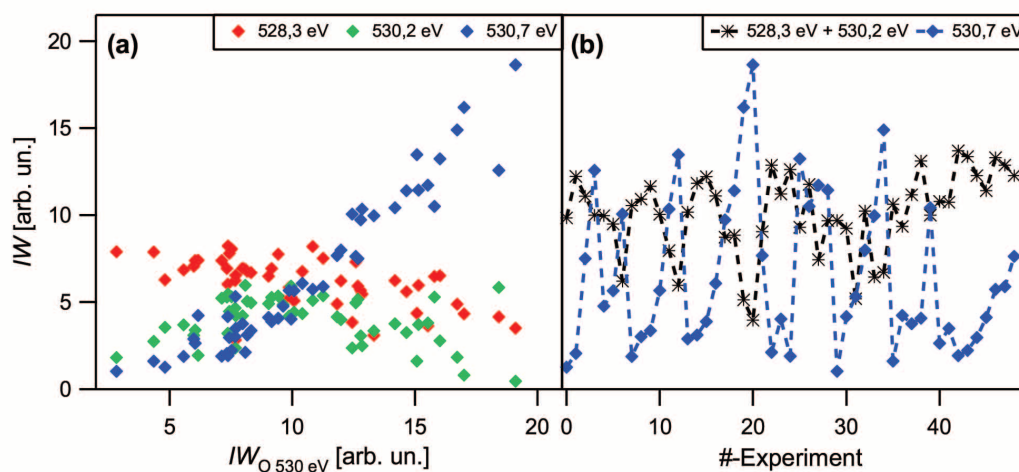


Abbildung 4.36: Auf das Ag  $3d_{5/2}$ -XPS-Signal normierte O 1s-Integrale  $I/W$  der drei Komponenten mit  $BE$  gleich 528,3 eV (rot), 530,2 eV (grün) und 530,7 eV (blau). Auftragung der drei Komponenten gegen die Gesamtmenge an O 530 eV-Spezies (a) und Auftragung der Menge an 530,7 eV-Spezies (blau) bzw. der Summe aus 528,3 eV und 530,2 eV (schwarz)(b).

Präparationszyklen aufgenommen. In **(a)** sind die normierten Integrale aller drei Komponenten gegen die Gesamtmenge an O 530 eV-Spezies aufgetragen. Während die Menge der 530,7 eV-Komponente mit dem Fortgang der Präparation kontinuierlich ansteigt, wie anhand der blauen Rauten gezeigt, verhalten sich die beiden anderen Spezies mit 528,3 eV (rot) bzw. 530,2 eV (grün) davon abweichend. Erstere zeigt eine geringfügige, aber kontinuierliche Abnahme mit Zunahme der Menge an O 530 eV-Spezies. Bei den grünen Rauten ist das Verhalten sehr ähnlich, abgesehen vom Anfang der Präparation, bei dem die Spezies bis zu einer Gesamtmenge an O 530 eV von ca. 8 normierten Einheiten erst einmal ansteigt. Das weitgehend synchrone Verhalten der Menge an 528 eV- und 530,2 eV-Komponente bzw. das hierzu asynchrone Verhalten der 530,7 eV-Komponente ist in Abbildung 4.36 **(b)** nochmals auf eine andere Art aufgetragen. Die schwarzen Symbole stellen die Summe der integralen Intensitäten aus O 528 eV-Spezies und 530,2 eV-Komponente dar, während die blauen Rauten wiederum für die Menge an 530,7 eV-Komponente stehen. Diesmal wurde willkürlich gegen die Nummer des Experiments aufgetragen, was die Oszillationen erklärt, da XP-Spektren aus unterschiedlichen Präparationen der O 530 eV-Spezies aneinander gereiht wurden. Es ist klar eine Antikorrelation der beiden Symbole zu erkennen, d.h. wenn viel von der 530,7 eV-Komponente vorhanden war, waren die Bedeckungen der 530,2 eV- und der O 528 eV-Spezies gering. Dieser Befund ist ein Hinweis darauf, dass die 530,7 eV-Komponente mit der O 528 eV-Spezies um die freie Fläche konkurriert. Die 530,2 eV-Komponente scheint andererseits mit der O 528 eV-Spezies in Zusammenhang zu stehen.

Um neben den identischen O 1s-Bindungsenergien einen zusätzlichen Hinweis auf die Identität der in dieser Arbeit präparierten und charakterisierten O 528 eV- sowie der O 530 eV-Spezies mit den von BUKHTIYAROV et al. beschriebenen und als potentiell katalytisch aktiv postulierten Sauerstoffformen  $O_{\text{nuc1}}$  und  $O_{\text{el}}$  zu erhalten, wurde außerdem das Valenzband untersucht und mit der Literatur verglichen.<sup>[24,28,35,36,66,160,195]</sup> In diesen Studien wird für  $O_{\text{nuc1}}$  ein Sauerstoffsignal bei 2,5-2,7 eV angegeben, während  $O_{\text{el}}$  ein Signal bei ca. 3,0-3,4 eV liefert. Das im Rahmen dieser Dissertation erhaltene Ergebnis der XP-Spektroskopie des Valenzbandes der O 528 eV- bzw. der O 530 eV-Spezies sowie einer sauberen Ag(111)-Oberfläche zeigt Abbildung 4.37 auf der folgenden Seite. Es finden sich im Vergleich mit dem Spektrum der sauberen Ag-Probe (schwarz) die Signale bei denselben Bindungsenergien wie in der Literatur berichtet. So zeigt das rote Spektrum, welches nach Präparation der O 528 eV-Spezies aufgenommen wurde, einen zusätzlichen Beitrag bei ca. 2,5 eV. Dies

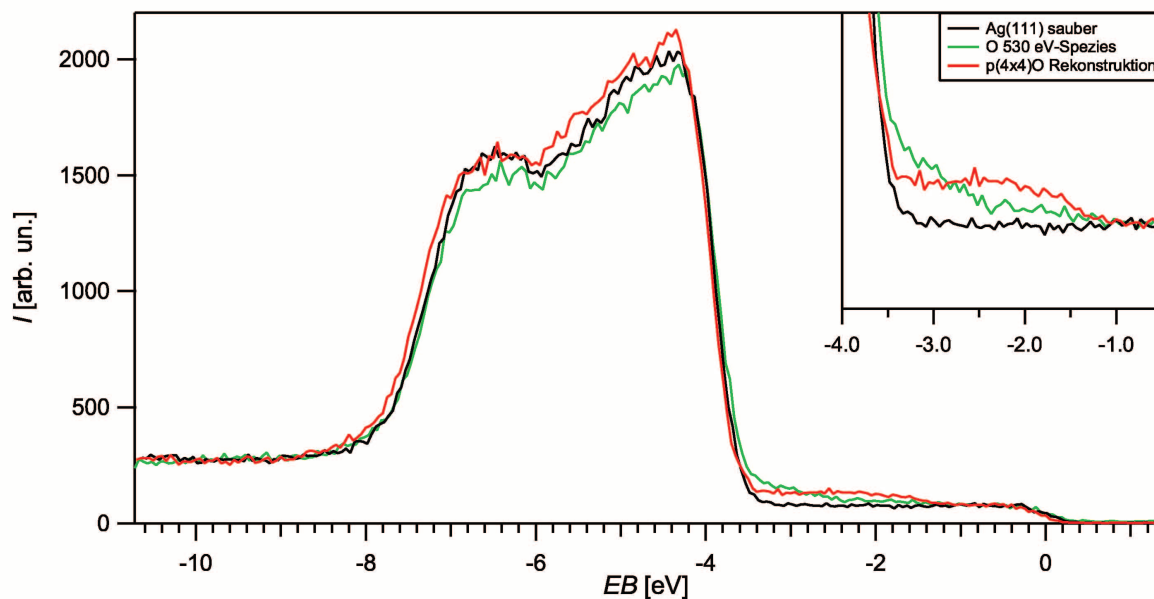


Abbildung 4.37: VB-Spektren einer reinen Ag(111)-Oberfläche (schwarz), nach Präparation der O 528 eV-Spezies (rot) bzw. der O 530 eV-Spezies nach thermischer Entfernung der O 528 eV-Spezies (grün). Alle Spektren wurden mit einem Austrittswinkel von  $\theta = 60^\circ$  aufgenommen. Inset: Vergrößerung der Spektren.

stimmt gut mit dem publizierten Signal für  $O_{\text{nucl}}$  überein. Ähnliches zeigt sich bei Betrachtung des grünen Spektrums in Abbildung 4.37, bei dem die O 530 eV-Spezies nach thermischer Entfernung der O 528 eV-Spezies alleine vorhanden war. Es ist im Vergleich mit dem schwarzen Spektrum ein Beitrag bei ca. 3 eV zu erkennen. Dieses Verhalten findet sich bei der  $O_{\text{el}}$ -Spezies der Gruppen um SCHLÖGL und BUKHTIYAROV ebenfalls.<sup>[24,28,35,36,66,160,195]</sup> Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die Ergebnisse der XP-spektroskopischen Untersuchung des Valenzbandes gut in bereits veröffentlichte Ergebnisse einfügen. Des Weiteren zeigt sich durch Vergleich der Form des Valenzbandes und der Fermi-Kante mit der Literatur, dass das Vorhandensein von  $Ag_2O$  ausgeschlossen werden kann.<sup>[196–198]</sup>

Neben den XPS-Untersuchungen mit fixierter Geometrie der Probe bzgl. des Spektrometers wurden auch winkelabhängige XPS-Messungen (ARXPS) für die drei differenzierbaren O 1s-Spezies durchgeführt, um mehr Informationen über die Tiefenverteilung dieser zu erlangen. Nachfolgend soll daher zuerst einmal das hinter ARXPS stehende Prinzip allgemein erläutert werden. Für die Messung wird die Probe bei fester Position von Quelle und Analysator schrittweise verkippt, woraus eine Änderung des Austrittswinkels  $\theta$  bzgl. der Oberflächennormale resultiert. Die gleichzeitige Änderung des Einfallswinkels der Röntgenstrahlung ist dabei unerheblich. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen ändern sich bei einer inhomogenen Verteilung der Komponenten in  $z$  (d.h. senkrecht zur Oberfläche) deren relative Intensitäten. Wie in Gleichung 3.5 auf Seite 35 bereits gezeigt, gilt für die Abhängigkeit der Intensität  $I_A$  der Spezies  $A$  vom Winkel  $\theta$ :

$$I_A \propto \int_z N_A(z) \cdot e^{-z/\lambda_M(E_A)\cos\theta} dz. \quad (4.56)$$

Da die mittlere freie Weglänge  $\lambda_M$  der Photoelektronen im Festkörper bei gegebener kinetischer Energie eine Konstante ist, resultiert hieraus eine Abhängigkeit der Detektionstiefe vom Winkel  $\theta$ . Bei einer Spezies, die ausschließlich an der Oberfläche lokalisiert ist, z.B. bei adsorbierten Sauerstoffatomen, steigt daher deren gemessener Anteil im Vergleich zu den Atomen des Substrats mit zunehmendem Austrittswinkel. Bei einer Volumenspezies, z.B. Silberoxid, wäre dagegen der Anteil von Sauerstoff relativ zum Silber unabhängig von  $\theta$ , da hier die Sauerstoffkonzentration keine Funktion der Probentiefe ist.

Um nun eine Tiefenprofilierung der drei im O 1s spektroskopisch differenzierbaren Sauerstoffspezies vornehmen zu können, wurde ARXPS an einer Probe, welche die beiden Komponenten der O 530 eV-Spezies sowie die O 528 eV-Spezies enthielt, durchgeführt. Hierzu wurden, wie in Abbildung 4.38 auf der folgenden Seite gezeigt, O 1s- (**a**) und Ag 3d-Detailspektren (**b**) mit Austrittswinkeln von 0-60° in Schritten von 10° aufgenommen. Sowohl in (**a**) wie auch in (**b**) ist eine Abnahme der absoluten Intensitäten aller Spezies mit dem Austrittswinkel beobachtbar. Die rührt von der erhöhten Oberflächenempfindlichkeit der Messung mit steigendem Austrittswinkel  $\theta$  her, wodurch die detektierten Photoelektronen aus immer weniger atomaren Lagen stammen. Im Ag 3d<sub>5/2</sub>-Signal von Abbildung 4.38 (**b**) sind zwei Komponenten enthalten, bulk-Ag mit einer Bindungsenergie von 368,25 eV (grau) und Ag aus der Rekonstruktion mit 367,6 eV (rot), wie auch schon bei SCHMID et al. beschrieben.<sup>[190]</sup> Wie zu sehen ist, ändern sich die relativen Anteile der drei O 1s-Spezies.



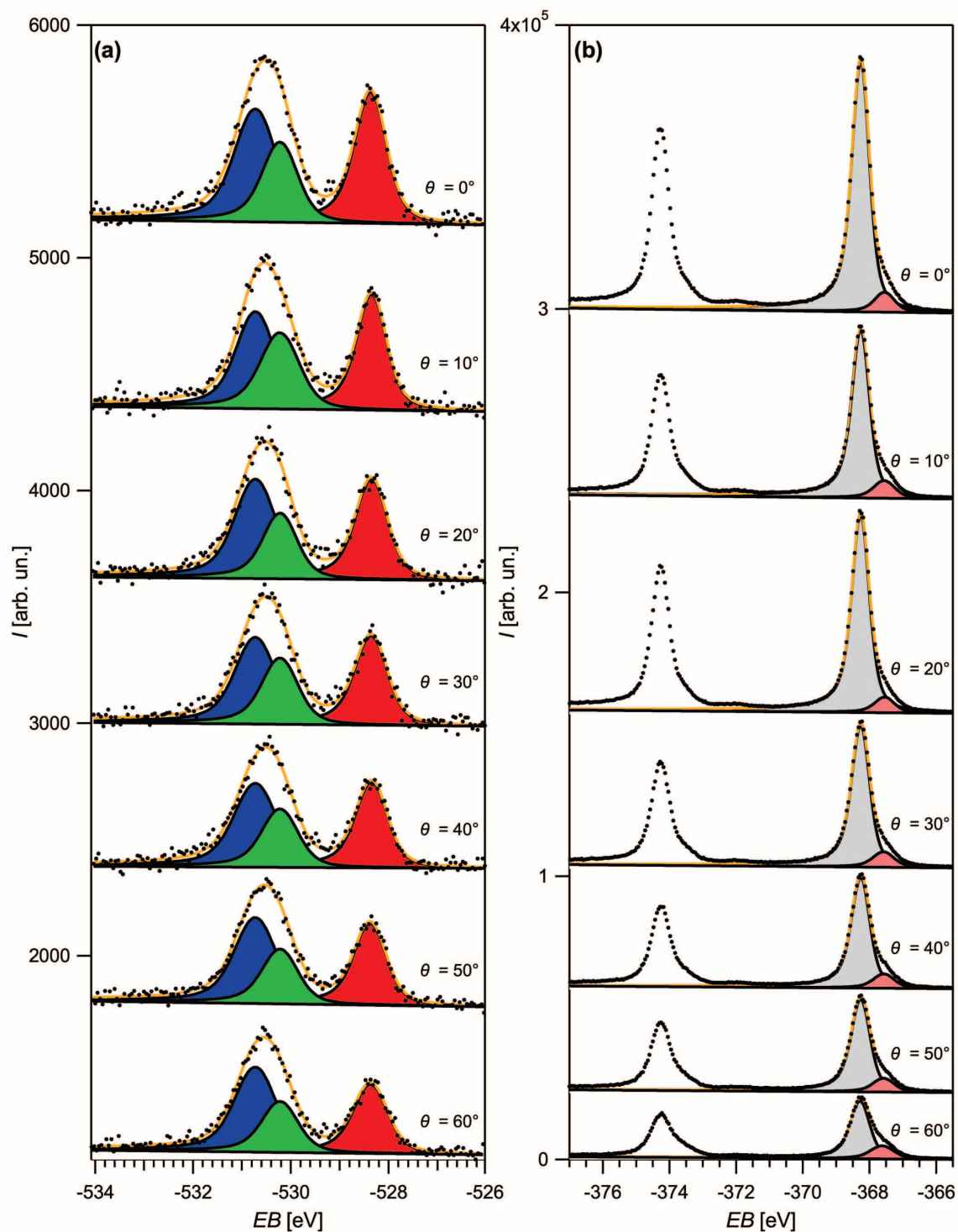


Abbildung 4.38: Winkelabhängige XPS-Messungen (ARXPS) einer Probe während der Präparation der O 530 eV-Spezies vor thermischer Entfernung der O 528 eV-Spezies. In (a) O 1s-Spektren (Farbgebung wie in Abb. 4.33), in (b) Ag 3d<sub>5/2</sub>-Spektren (368,25 eV: grau; 367,6 eV: rot) mit jeweiligem Austrittswinkel  $\theta$ .

Letzteres nimmt deutlich stärker ab. Aus den ermittelten Integralen wurden die prozentualen Anteile der drei O 1s-Spezies bzgl. Ag 3d winkelabhängig bestimmt, wie in Abbildung 4.39 zu sehen ist. Hierbei wurden die Intensitäten um die unterschiedlichen Photoemissi-

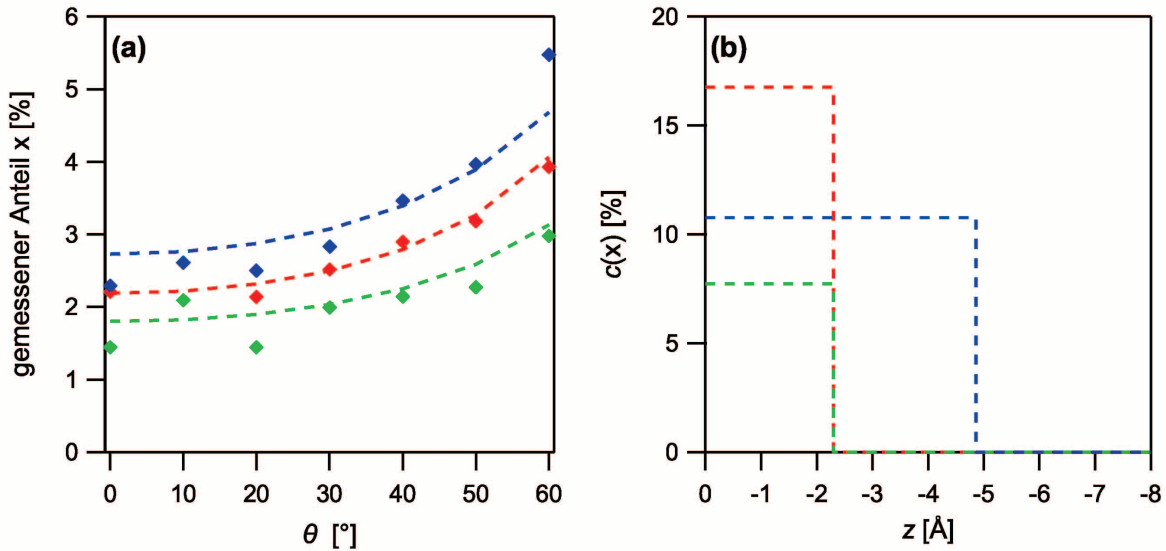


Abbildung 4.39: Auswertung der ARXPS-Messung von Abbildung 4.38. In (a) gemessene Anteile der drei O 1s-Spezies (Rauten) bzw. des Intensitätsverlaufes des Modells in (b) gegen den Winkel  $\theta$ . In (b) bestes gefundenes Modell mit Auftragung der prozentualen Konzentration  $c(x)$  gegen die  $z$ -Koordinate für die drei O 1s-Spezies.

onsquerschnitte ( $\sigma(\text{Ag } 3d)/\sigma(\text{O } 1s) = 6,185$ )<sup>[105]</sup> sowie um den Asymmetrieparameter für Ag ( $L_{\text{Ag}}(66^\circ) = 1,151$ )<sup>[89]</sup> korrigiert. Da die Transmission  $T$  für das benutzte Spektrometer bereits von REICHELDT als unabhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen ermittelt wurde,<sup>[106]</sup> waren dahingehend keine Korrekturen nötig. Ferner wurde über das bekannte Signalverhältnis von  $I(\text{Ag } 3d_{5/2})/I(\text{Ag } 3d_{3/2}) = 3/2$  aus dem Integral für Ag  $3d_{5/2}$  auf das gesamte Ag 3d-Signal geschlossen. Dies war nötig, da für die Bestimmung der Tiefenprofilierung des Sauerstoffs im Silber die relativen Anteile der einzelnen Spezies und nicht die auf das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal normierten Einheiten benötigt wurden. Nach Anwendung der Korrekturen und Berechnung der O 1s- und Ag 3d-Anteile ergeben sich für die drei O 1s-Spezies die in Abbildung 4.39 (a) gezeigten Kurvenverläufe. Die Messpunkte sind in Form von Rauten dargestellt, wobei die farbliche Kennzeichnung der drei Sauerstoffspezies der in Abbildung 4.33 entspricht. Alle drei Phasen erscheinen im ARXPS-Experiment als Oberflächenspezies, da es zu einer monotonen Zunahme der gemessenen Sauerstoffkonzentrationen mit steigendem  $\theta$  kommt. Dies bedeutet jedoch nicht, dass sich alle drei Phasen

direkt an der Oberfläche befinden müssen, sondern aus dem Anstieg der relativen Sauerstoffkonzentration beim Gang zu streifendem Ausfall kann geschlossen werden, dass sich der Sauerstoff in einer Tiefe befindet, die kleiner als die Detektionstiefe der Photoelektronen<sup>†</sup> bei senkrechtem Ausfall ist.

Es wurde versucht, aus diesen Daten eine Tiefenprofilierung zu extrahieren. Hierzu wurden unterschiedliche Modelle mit Hilfe des Programms ARXPS<sup>[199]</sup> von PAYNTER iterativ angepasst. Nähere Informationen zu diesem Verfahren finden sich bei PAYNTER.<sup>[200]</sup> Die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und den gerechneten Tiefenverteilungen ergab sich bei Verwendung des boxcar-Modells, welches die klassische Substrat-Überstruktur Konfiguration mit scharfem Konzentrationsprofil in  $z$  darstellt. Bei diesem wird für die Tiefenverteilung des Sauerstoffs im Silber ein rechteckiges Konzentrationsprofil mit schlagartiger Abnahme der Sauerstoffkonzentration auf Null außerhalb des Kastens angenommen und innerhalb des Kastens kommt es zur teilweisen Substitution des Silbers durch Sauerstoff. Die anzupassenden Parameter sind in diesem Fall die Sauerstoffkonzentration  $c(x)$  innerhalb des Kastens, dessen  $z$ -Lage im Ag-Volumen sowie die Breite  $\Delta z$  des Kastens. Die gestrichelten Kurven stellen die beste erzielte Anpassung an die experimentellen Daten dar.<sup>‡</sup> Das entsprechende Modell findet sich in Abbildung 4.39 (b) wieder. Es ist deutlich zu sehen, dass die O 528 eV- (rot) und die 530,2 eV-Spezies (grün) die selbe Tiefenprofilierung aufweisen. Nach dem Modell reichen die Verteilungen dieser beiden Sauerstoffphasen bis in eine Tiefe von 2,3 Å und weisen eine Sauerstoffkonzentration von 17 bzw. 8 % auf. Bei der p(4 × 4)O-Rekonstruktion, die der O 528 eV-Spezies aus Ag(111) entsprechen sollte, sitzen die Sauerstoffatome in einer strukturell veränderten ersten atomaren Lage, das O-Konzentrationsprofil nimmt nach 2,36 Å schlagartig von 0,375 ML auf 0 ab. Qualitativ stimmt demnach das Konzentrationsprofil der O 528 eV-Spezies im ARXPS-Modell mit 2,3 Å sehr gut mit der realen Struktur überein. Allerdings ist die mit dem Modell berechnete Sauerstoffkonzentration um einen Faktor von ungefähr zwei zu klein. Dies könnte evtl. dahingehend interpretiert werden, dass bei der gemessenen Probe keine vollständige, sondern nur eine halbe Monolage der p(4 × 4)O-Rekonstruktion vorhanden war. Allerdings verhält es sich so, dass die hier vorliegende normierte O 1s-Intensität die experimentell maximal erreichte Menge an p(4 × 4)O-Phase darstellt. Man würde also erwarten, dass eine vollständig mit der O 528 eV-Spezies bedeckte Probe vorlag, entspre-

<sup>†</sup> Für senkrechten Ausfall bei Al  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung beträgt die Detektionstiefe  $\Lambda_{Ag}$  7,4 Atomlagen.<sup>[106]</sup>

<sup>‡</sup> Standardabweichungen:  $\sigma_{528,3\text{ eV}} = 0,19\%$ ;  $\sigma_{530,2\text{ eV}} = 0,44\%$ ;  $\sigma_{530,7\text{ eV}} = 0,42\%$

chend einer Sauerstoffbedeckung von 0,375 ML. Die quantitative Abweichung deutet an, dass es sich um ein zu simples Modell für die Tiefenprofilierung handelt. So wird beispielsweise die bekannte verminderte Ag-Konzentration der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion mit  $\Theta_{\text{Ag}} = 12/16$  ML nicht berücksichtigt. Dennoch erscheint das boxcar-Modell ausreichend, um wenigstens halbquantitativ die Tiefenverteilung der drei Sauerstoffphasen zu beschreiben. Auch ein Vergleich mit der Literatur zeigt vergleichbare Ergebnisse für die Tiefenprofilierung der O 528 eV-Spezies.<sup>[201,202]</sup> Hinsichtlich der beiden anderen Sauerstoffspezies kann gesagt werden, dass die 530,2 eV-Komponente nach dem Modell dieselbe Tiefenprofilierung wie die O 528 eV-Spezies, jedoch mit ca. 8 % eine deutlich geringere Sauerstoffkonzentration zu besitzen scheint, während sich die 530,7 eV-Komponente hiervon abweichend verhält. Letztere weist bei einer Sauerstoffkonzentration von ca. 11 % eine mehr als doppelt so große Phasentiefe von 4,9 Å auf.

Zusätzlich zu dieser Konfiguration der Oberfläche mit drei Sauerstoffspezies wurden auch ARXPS-Messungen nach der thermischen Entfernung der O 528 eV-Spezies durchgeführt. In dieser Konfiguration dominiert die 530,7 eV-Komponente, und nur ein sehr kleiner Anteil an 530,2 eV-Komponente ist detektierbar, wie bereits in Abbildung 4.33 auf Seite 133 dargestellt. Dies ist auch in der Übersicht der winkelabhängigen XPS-Messungen dieses Zustands mit O 1s- **(a)** bzw. Ag 3d-Detailspektren **(b)** in Abbildung 4.40 auf der folgenden Seite deutlich erkennbar. Es fällt im Ag 3d<sub>5/2</sub>-Spektrum auf, dass, anders als in Abbildung 4.38, in der auch die O 528 eV-Spezies anwesend war, keine Silberkomponente bei 367,6 eV detektierbar ist. Die 530,7 eV-Komponente weist also im Gegensatz zur O 528 eV-Spezies im Ag 3d-Spektrum ein reines Ag<sub>bulk</sub>-Signal auf. Damit zeigt sich ein sehr klares Verhalten der beiden untersuchten Sauerstoffphasen, der O 528 eV- und der O 530 eV-Spezies, im Ag 3d-Spektrum. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Arbeiten der Forschungsgruppen um SCHLÖGL und BUKHTIYAROV, die für O<sub>nucl</sub> ebenfalls eine zusätzliche Ag 3d<sub>5/2</sub>-Komponente bei 367,6 eV angeben, während O<sub>el</sub> nur das Ag<sub>bulk</sub>-Signal aufweist.<sup>[24,35,66,160,195,202]</sup> Die in Abbildung 4.40 gezeigte starke Abnahme der Ag 3d-Intensität im Vergleich zum O 1s-Signal mit zunehmendem Austrittswinkel  $\theta$  weist wiederum auf eine Oberflächenspezies hin. Nach Berechnung der prozentualen Anteile der 530,7- bzw. 530,2 eV-Komponente sowie des Ag-Anteils unter Berücksichtigung der verschiedenen Photoemissionsquerschnitte  $\sigma$ , des Asymmetrieparameters  $L$  für Ag und der Berechnung der gesamten Ag 3d-Intensität aus dem ausgewerteten Ag 3d<sub>5/2</sub>-Signal konnten diese

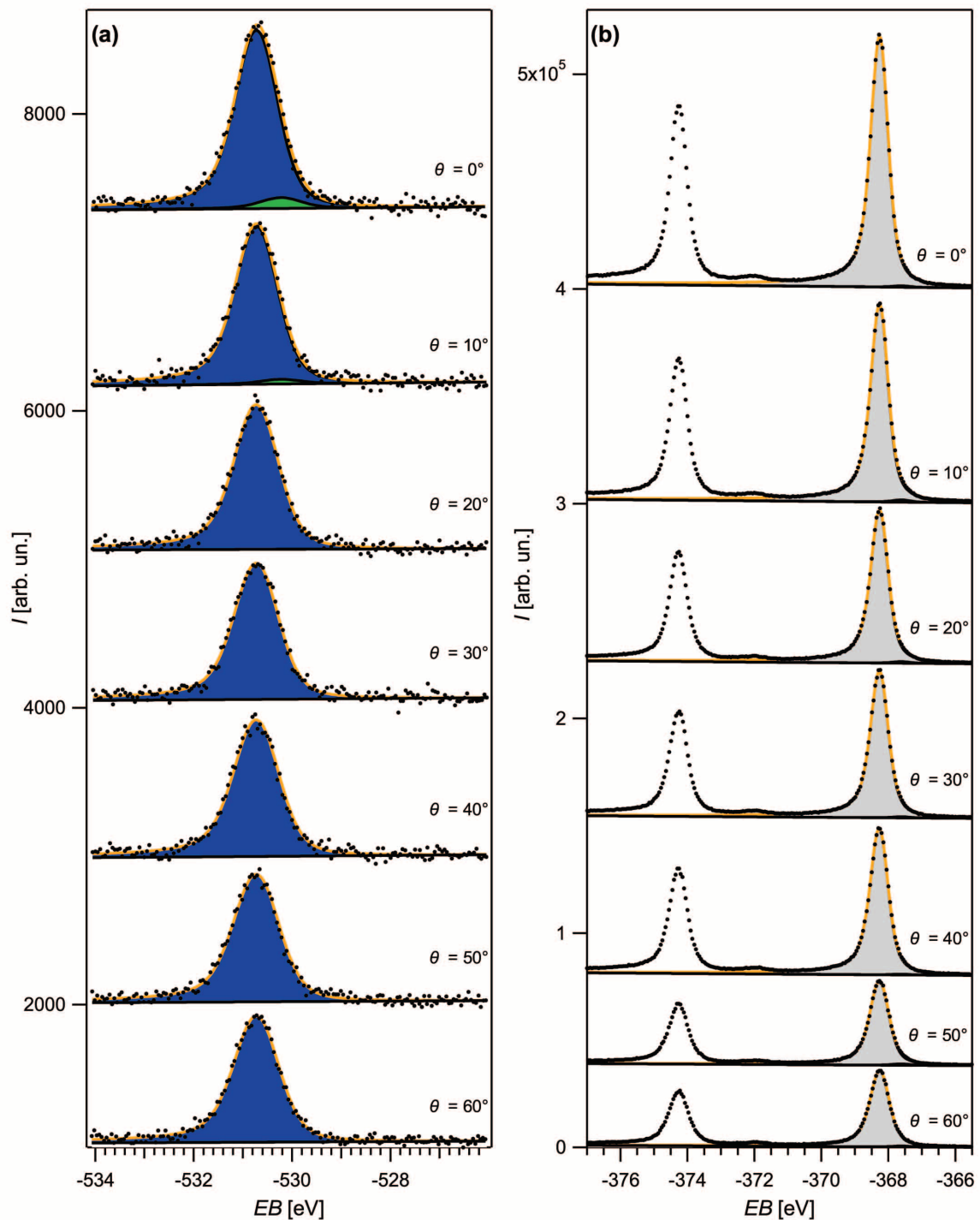


Abbildung 4.40: Winkelabhängige XPS-Messungen (ARXPS) einer Probe während der Präparation der O 530 eV-Spezies nach thermischer Entfernung der O 528 eV-Spezies. In (a) O 1s-Spektren (Farbgebung wie in Abb. 4.33), in (b) Ag 3d<sub>5/2</sub>-Spektren (368,25 eV: grau; 367,6 eV: rot) mit jeweiligem Austrittswinkel  $\theta$ .

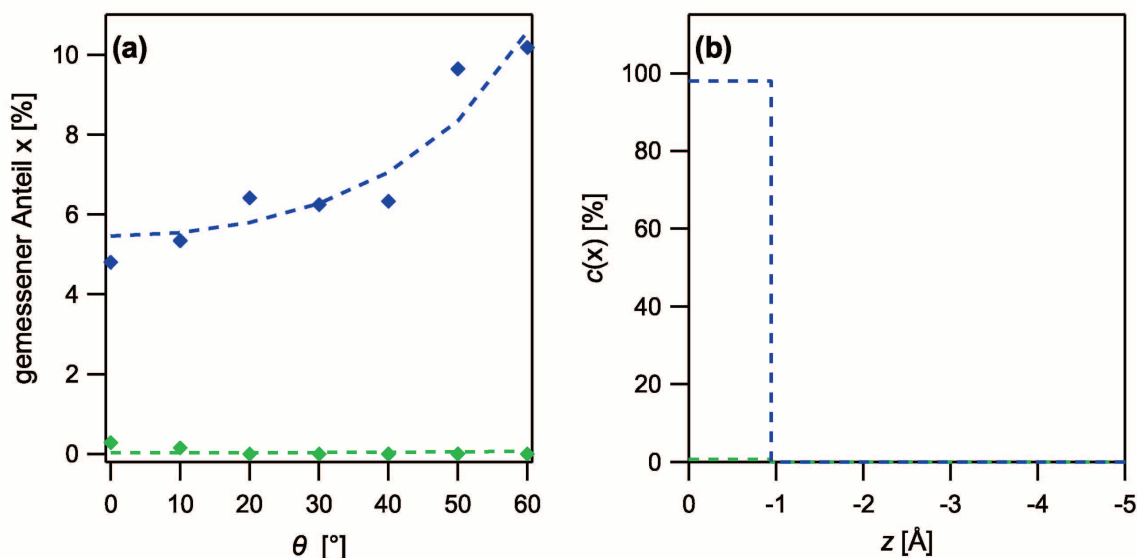


Abbildung 4.41: Auswertung der ARXPS-Messung von Abbildung 4.40. In (a) gemessene Anteile der zwei O 1s-Spezies (Rauten) bzw. des Intensitätsverlaufes des Modells in (b) gegen den Winkel  $\theta$ . In (b) bestes gefundenes Modell mit Auftragung der prozentualen Konzentration  $c(x)$  gegen die  $z$ -Koordinate für die zwei O 1s-Spezies.

Anteile wiederum winkelaufgelöst dargestellt werden, wie in Abbildung 4.41 (a) zu sehen. Das relative 530,7 eV-Signal (blaue Rauten) steigt mit zunehmendem  $\theta$  stark an, während der 530,2 eV-Anteil eher abnimmt (grüne Rauten). Allerdings war die insgesamt gemessene Menge an letzterer Spezies sehr gering, so dass deren Anteil nur mit einem großen Fehler nachgewiesen werden konnte. Jeweils als gestrichelte Kurven sind die theoretischen Verläufe der prozentualen Anteile des besten berechneten Modells<sup>§</sup> eingezeichnet. In Abbildung 4.41 (b) ist das entsprechende Substrat-Überstrukturmodell abgebildet. Anders als beim Vorhandensein der O 528 eV-Spezies, wie in Abbildung 4.39 (b), findet sich hier eine extrem hohe Sauerstoffkonzentration von ca. 98 % in einer Tiefe von nur etwa 0,9 Å. Dies würde eine Bedeckung von rund einer Monolage Sauerstoff auf der Ag(111)-Oberfläche bedeuten. Auch hier zeigt sich qualitativ eine gute Übereinstimmung mit publizierten und modellierten ARXPS-Experimenten zur O 530 eV-Spezies, wenngleich dort eine deutlich niedrigere Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche angenommen wird.<sup>[201,202]</sup> Ferner wurden auch von DAVIDSON und HOFLUND im Rahmen von ISS-Messungen zur Tiefenprofilierung der Sauerstoffverteilung in Silberproben nach Behandlung in 75 Torr O<sub>2</sub> bei 523 K die höchsten O-Konzentrationen in der ersten atomaren Ag-Lage gefunden.<sup>[73]</sup>

<sup>§</sup> Standardabweichungen:  $\sigma_{530,2\text{ eV}} = 0,12\%$ ;  $\sigma_{530,7\text{ eV}} = 0,73\%$

Nach Auswertung der ARXPS-Messungen in Verbindung mit den gefundenen Korrelationen bzw. Antikorrelationen der drei Sauerstoffspezies untereinander kann aus den XPS-Messungen geschlossen werden, dass die 530,2 eV-Komponente mit der O 528 eV-Spezies zusammenzuhängen scheint. Es besteht sowohl ein Zusammenhang bzgl. der Menge dieser beiden Phasen als auch hinsichtlich ihrer Tiefenprofilierungen. Im Gegensatz hierzu verhält sich die 530,7 eV-Komponente antikorreliert zur O 528 eV-Spezies, d.h. eine Zunahme der spektroskopisch detektierten Menge an O 528 eV- und 530,2 eV-Spezies bedeutet gleichzeitig eine Abnahme der 530,7 eV-Intensität. Auch dessen modellierte Tiefenprofilierung weicht deutlich von der der ersten beiden Spezies ab. Bei alleinigem Vorhandensein der 530,7 eV-Spezies jedoch scheint diese an der Oberfläche sehr konzentriert aufzutreten. Ein detaillierteres Modell dieses Zusammenspiels soll nach Diskussion und Interpretation aller gewonnenen analytischen Daten dargestellt werden.

#### 4.2.3.3 Thermisches Verhalten der O 530 eV-Spezies

Neben der XP-spektroskopischen Charakterisierung der Sauerstoffphasen ist auch die Untersuchung des thermischen Verhaltens entscheidend, um deren Relevanz für den katalytischen Prozess abschätzen zu können. Hierbei dreht es sich jedoch nicht nur um die Desorptionstemperatur der Spezies, um deren Vorhandensein auf der Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen voraussagen zu können. Ein zweiter, ebenfalls entscheidender Punkt ist die Untersuchung des Austausches von Sauerstoff zwischen der Oberfläche und dem Ag-Volumen. Gerade dieser Aspekt ist vermutlich für die ungewöhnliche Komplexität des Ag/O-Systems verantwortlich. Die Untersuchungen zum thermischen Verhalten der präparierten Sauerstoffspezies sollen in diesem Abschnitt dargestellt und interpretiert werden.

Um die thermische Stabilität der O-Spezies auf der Oberfläche bestimmen zu können, wurde die TD-Spektroskopie angewendet. Bei diesem, in Abschnitt 3.3.2 *TDS* auf Seite 46f bereits eingehend beschriebenen Verfahren wird eine adsorbatbedeckte Probe vor einem Massenspektrometer (QMS) mit einer konstanten Rampe  $\beta$  von  $T_0$  bis  $T_{end}$  geheizt. Erreicht die thermische Energie die Adsorptionsenergie, so desorbiert die Oberflächenspezies und wird über das QMS nachgewiesen. Wichtig für die Interpretation in diesem Zusammenhang ist, dass die desorbierende Spezies nicht mit der zuvor adsorbierten übereinstimmen muss. In dem vorliegenden Fall desorbiert atomar adsorbierter Sauerstoff rekombi-

nativ als molekularer Sauerstoff. Es wurden eine Reihe an TD-Spektren sowohl von der O 528 eV-Spezies, als auch von der O 530 eV-Spezies aufgenommen. In Abbildung 4.42 (b) ist exemplarisch jeweils ein TDS dargestellt. Zusätzlich finden sich in (a) die zugehörigen normierten O 1s-XP-Spektren, die unmittelbar vor Durchführung des TDS-Experiments aufgenommen wurden. Das in I gezeigte und als Referenz dienende kombinierte XPS/TDS-

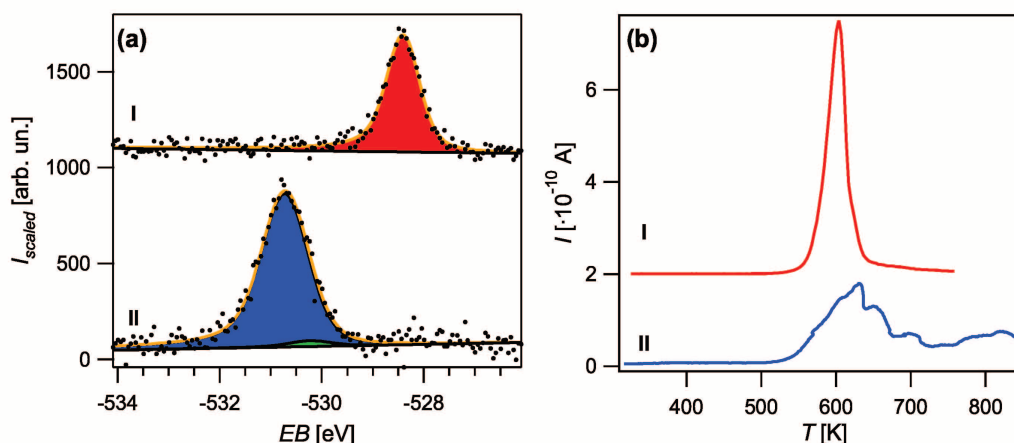


Abbildung 4.42: XP- in (a) bzw. TD-Spektren in (b) der O 528 eV-Spezies **I** bzw. der O 530 eV-Spezies **II**. Die auf das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal normierten XP-Spektren wurden unmittelbar vor Durchführung der TDS-Messungen aufgenommen. Farbkodierung wie in Abbildung 4.33; Experiment **I** wurde von REICHELT durchgeführt.

Experiment mit der O 528 eV-Spezies wurde von REICHELT im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt. Im O 1s-Spektrum ist ein Signal bei 528,3 eV mit einem normierten Integral von 6,4 zu sehen. In (b) findet sich ein scharfes O<sub>2</sub>-Desorptionssignal mit einem Maximum bei  $T_{max} = 602$  K, was gut mit den publizierten Werten für die p(4 × 4)O-Rekonstruktion von 553<sup>[34]</sup>, 578<sup>[194]</sup> oder 587 K<sup>[32]</sup> übereinstimmt. Aus dem experimentell gefundenen Wert für  $T_{max}$  von 602 K lässt sich nach REDHEAD<sup>[133]</sup> die Desorptionsenergie  $E_{des}$  zu 145 kJ/mol abschätzen, wie Gleichung 3.19 im Abschnitt 3.3.2 TDS auf Seite 47 zeigt.<sup>¶</sup> Dieser Wert erscheint sinnvoll für die Desorptionsenergie einer chemisorbierten Sauerstoffphase. So wird die Standardbindungsenthalpie für eine Sauerstoffeinfachbindung O – O im Vergleich zu zwei Sauerstoffradikalen mit 144 kJ/mol angegeben.<sup>[203]</sup> Nach Durchführung des TDS-Experiments ist im O 1s-XP-Spektrum kein Sauerstoff mehr detektierbar. Die O 528 eV-Spezies zeigt also ein für eine Adsorbatphase typisches Verhalten. Ein deutlich anderes Bild findet sich bei der O 530 eV-Spezies (**II**). Vor Beginn des TDS-Experiments

<sup>¶</sup> Heizrampe  $\beta = 46$  K/s; präexponentieller Faktor  $\nu = 10^{13}$  s<sup>-1</sup>



ist im O 1s-Spektrum in Abbildung 4.42 (a) ein großes Signal erkennbar, welches fast ausschließlich die 530,7 eV-Komponente aufweist. Die normierte integrale Intensität beträgt rund 11,3. Bei Betrachtung des TD-Spektrums fällt im Gegensatz zur O 528 eV-Spezies ein sehr breites Desorptionssignal auf. Ferner fällt die stufenartige Feinstruktur jenseits von  $T_{max}$  auf, deren Grund jedoch bislang unverstanden ist. Diese Feinstruktur variierte auch deutlich zwischen den verschiedenen TDS-Experimenten. Die höchste Desorptionsrate wird bei  $T_{max} = 631$  K erreicht, wobei sich aber die gesamte O<sub>2</sub>-Desorption von ca. 510 K bis zum Erreichen von  $T_{end} = 850$  K erstreckt. Dieses Verhalten deckt sich mit publizierten Ergebnissen der Gruppen um BUKHTIYAROV und SCHLÖGL, die für O<sub>el</sub> ebenfalls ein Einsetzen der Sauerstoffdesorption bei ca. 500 K beschreiben.<sup>[23,28]</sup> Aus der Desorption bei  $T_{end}$  würde eine außergewöhnlich hohe Adsorptionsenergie für eine Oberflächenspezies resultieren, was einem extrem stark gebundenen Sauerstoff entsprechen würde. Ein alternativer Erklärungsansatz dieses Verhaltens unter Einbeziehung einer Volumendiffusion wird nachfolgend noch genauer ausgeführt. Wie ein Vergleich der TD-Spektren I und II in Abbildung 4.42 (b) zeigt, setzte im Experiment die Desorption bei der O 530 eV-Spezies bereits ein, bevor die O 528 eV-Spezies zu desorbieren begann. Dieser Umstand kann die oben beschriebene Problematik der Reproduzierbarkeit der Präparation der O 530 eV-Spezies erklären. Diese Sauerstoffphase wurde durch zyklische Wachstums- und thermische Entfernungsschritte der O 528 eV-Spezies oberflächennah akkumuliert. Die für den Heizschritt verwendeten 600 K liegen bereits deutlich im Desorptionssignal der O 530 eV-Spezies, weshalb sich geringfügig unterschiedliche Endtemperaturen sowie Variationen in der Haltezeit dieser logischerweise auf die Menge an desorbierender O 530 eV-Spezies auswirkt. Aus der qualitativen Betrachtung der Desorptionsspektren lässt sich insgesamt schlussfolgern, dass bei der O 530 eV-Spezies im Gegensatz zur O 528 eV-Spezies entweder keine Spezies mit einer definierten Adsorptionsenergie vorliegt, oder eine Vermengung von Desorption von der Oberfläche und Diffusion aus dem oberflächennahen Volumen für dieses Verhalten verantwortlich ist. Letztere Interpretation scheint die weitaus wahrscheinlichere zu sein, da eine Beteiligung des Ag-Volumens unter Reaktionsbedingungen in Abschnitt 4.1.4.3 *Isotopenexperimente an polykristallinen Silberfolien* auf Seite 106ff bereits gezeigt wurde. Diese Volumensauerstoffspezies würde während des Heizvorgangs mobil und führte schließlich zu einer Desorption über einen sehr weiten Temperaturbereich. Aufgrund der Heizrampe  $\beta$  entspricht nämlich die Temperaturspanne  $\Delta T$  des Desorptionssignals einer Zeitspanne  $\Delta t$  und letztere führt zu größeren Diffusionswegen, d.h. im Verlauf des TD-Spektrums kann Sauerstoff aus immer tieferen Lagen des Volumens desorbieren. Auch BOWKER et

al. beobachteten nach mehrmaliger, aufeinander folgender Dosierung von  $O_2$  bei 453 K das Auftreten eines Hochtemperaturdesorptionssignals um 850 K, was ebenfalls mit dem sukzessiven Auffüllen bzw. anschließenden thermischen Entleeren des Ag-Volumens durch zyklische Sauerstoffbehandlung interpretiert werden kann.<sup>[161]</sup>

Um mehr Klarheit in diesem Zusammenhang zu erlangen, wurde eine quantitative Analyse der Ergebnisse durchgeführt. Für diese wurden die Signalintegrale aus XPS und TDS ausgewertet und verglichen. Die normierte Größe des O 1s-Signals von 6,4 für die O 528 eV-Spezies entspricht im TDS einer Fläche des Desorptionssignals von  $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{K}$ . Anhand einer größeren Anzahl von XPS/TDS-Experimenten zur O 528 eV-Spezies wurde darüber hinaus gezeigt, dass das O 1s-Signal proportional zum TDS-Signal ist, so dass beide Größen offenbar ein gutes Maß für den Sauerstoffbedeckungsgrad darstellen. Wenn man dieses auf die O 530 eV-Spezies überträgt, müsste aus dem normierten Integral von 11,3 im XPS eine TDS-Fläche von  $3,2 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{K}$  folgen. Tatsächlich aber werden  $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{K}$  gemessen, also rund 28 % weniger als erwartet. Es zeigt sich jedoch bei Betrachtung des blauen TD-Spektrums in Abbildung 4.42 (b), dass die  $O_2$ -Desorption bei Erreichen von  $T_{end}$  noch nicht erreicht ist. Es muss demnach davon ausgegangen werden, dass noch eine signifikante Menge an Sauerstoff auf bzw. in der Probe vorhanden war, was die Abweichung in der oben gemachten Korrelation zwischen XPS und TDS erniedrigen würde. Von der rein quantitativen Betrachtung her gibt es für das beschriebene Experiment daher keine größeren Widersprüche zwischen den XPS- und TDS-Daten. Sowohl die Peakform wie auch die hohe Desorptionsenergie wurden jedoch weiter oben im Text als Indiz für eine zusätzliche Desorption durch Volumendiffusion interpretiert, weshalb bei der quantitativen Betrachtung aufgrund der Oberflächensensitivität der XP-Spektroskopie im TDS eine größere Sauerstoffmenge zu erwarten wäre, als im vorhergehenden XPS detektiert. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass während des Heizens der Sauerstoff nicht nur aus dem Volumen an die Oberfläche, sondern auch tiefer ins Volumen wandert.<sup>l</sup> Die im TDS detektierte Menge wäre damit von der Vorgeschichte, nämlich der Menge und der Tiefenverteilung des Sauerstoffs im Ag-Volumen abhängig. Dies deckt sich gut mit der schlechten Reproduzierbarkeit der XPS/TDS-Proportionalität für die O 530 eV-Spezies in unterschiedlichen Experimenten.

---

<sup>l</sup> Vgl. hierzu auch Abbildung 4.44 auf Seite 153 sowie die Ausführungen zu diesem Modell

Um die Möglichkeit einer im TDS desorbierenden Sauerstoffspezies aus dem Volumen noch eingehender untersuchen zu können, wurde das thermische Desorptionsverhalten einer Probe betrachtet, die alle drei XP-spektroskopisch differenzierbaren Sauerstoffspezies enthielt. Ein derartiges Experiment ist in Abbildung 4.43 gezeigt, in welchem die TD-Spektren **(b)** unmittelbar im Anschluss an die entsprechenden O 1s-XPS-Messungen **(a)** durchgeführt wurden. Vor Beginn des Experiments zeigt sich im XP-Spektrum **I** die präparierte Mischung

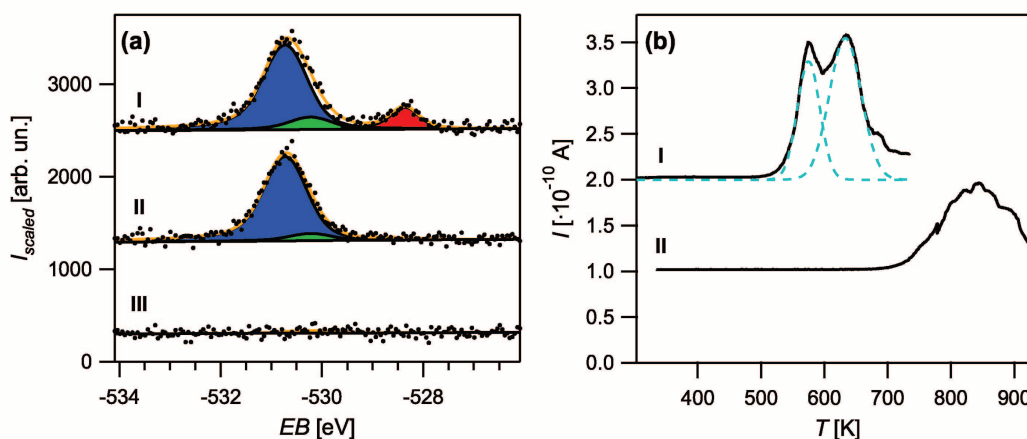


Abbildung 4.43: Auf das Ag 3d<sub>5/2</sub>-Signal normierte O 1s-XPS-Spektren in **(a)** einer Probe mit O 528 eV- und O 530 eV-Spezies **I**, nach dem ersten TDS bis 735 K **II** bzw. nach dem zweiten TDS bis 937 K **III** (Farbkodierung wie in Abbildung 4.33). In **(b)** zugehörige O<sub>2</sub>-Signale der TD-Spektren **I** (mit Anpassung durch zwei Gaussfunktionen in türkis gestrichelt) und **II**.

der drei Sauerstoffspezies. Bei dem anschließenden TDS in **I (b)** sind zwei Desorptionsmaxima bei 575 bzw. 635 K zu erkennen, wobei auch in diesem Fall die O<sub>2</sub>-Desorption bis zum Erreichen von  $T_{\text{end}}$  nicht auf Null zurückging. Das O 1s-XPS-Spektrum nach dem TDS ist in **II (a)** dargestellt. Die rot markierte O 528 eV-Spezies ist verschwunden, an der Menge an O 530 eV-Spezies zeigen sich jedoch keine wesentlichen Veränderungen. In dem darauf folgenden TD-Spektrum **II** bis zu einer Endtemperatur von 937 K zeigt sich ab ca. 700 K das Einsetzen eines breiten O<sub>2</sub>-Desorptionssignals. Anschließend ist im O 1s-XPS-Spektrum kein Sauerstoff mehr auf der Probe detektierbar, wie in **III (a)** zu sehen ist. Die qualitative Betrachtung der Daten legt nahe, dass im ersten Schritt die O 528 eV-Spezies thermisch entfernt wurde und im darauffolgenden zweiten TDS-Experiment die O 530 eV-Spezies in Form eines breiten Signals desorbiert ist.

Tabelle 4.10: Übersicht über die auf das Ag 3d<sub>5/2</sub>-Signal normierten O 1s-XPS-Signale aus Abbildung 4.43 (a) bzw. die numerisch bestimmten Flächen der O<sub>2</sub>-Desorptionssignale der TDS-Messungen aus (b).

	XPS: $IW$ [arb. un.]			TDS: $IW$ [ $\cdot 10^{-8} \text{A} \cdot \text{K}$ ]		
	O 528 eV	530,2 eV	530,7 eV	Exp.	Gauß <sub>1</sub>	Gauß <sub>2</sub>
<b>I</b>	2,22	1,72	11,9	<b>I</b> 1,74	0,58	0,98
<b>II</b>	0	0,984	11,6	<b>II</b> 1,20		
<b>III</b>	0	0	0			

Um diese Vermutung überprüfen zu können, wurden die Signalintegrale, wie bereits im vorangegangenen TDS-Experiment in Abbildung 4.42 geschehen, bestimmt und miteinander in Beziehung gesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Für das TDS-Experiment **I** wurde der Verlauf der Intensität  $I$  des O<sub>2</sub>-Desorptionssignals in Abhängigkeit von  $T$  durch die folgende Kombination aus zwei Gauß-Funktionen angenähert:

$$I = 1,29 \cdot 10^{-10} \text{ A} \cdot e^{-\left(\frac{T-575\text{K}}{25,2\text{K}}\right)^2} + 1,55 \cdot 10^{-10} \text{ A} \cdot e^{-\left(\frac{T-633\text{K}}{35,7\text{K}}\right)^2} \quad (4.57)$$

Die beiden Glockenfunktionen sind in Abbildung 4.43 (b) als türkis gestrichelte Kurven eingezeichnet. Die hieraus resultierenden Integrale sind in Tabelle 4.10 als Gauß<sub>1</sub> bzw. Gauß<sub>2</sub> bezeichnet. Deren Summe beträgt  $1,56 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{K}$ . Die Abweichung vom experimentell bestimmten Gesamtintegral der Messkurve, welche einen Wert von ca.  $1,74 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{K}$  aufweist, lässt sich gut durch den erhöhten Untergrund am Ende des TD-Spektrums **I** erklären. Dieser scheint auf Sauerstoffdesorption aus dem oberflächennahen Volumen zurückzuführen zu sein. Auf Basis der oben beschriebenen Proportionalität zwischen O<sub>2</sub>-Desorptionsmenge und normierter O 1s-Signalfäche kann das XPS/TDS-Experiment ausgewertet werden. Betrachtet man die Einzelspezies, so fällt auf, dass der erwartete TDS-Integralwert für die O 528 eV-Spezies mit  $0,62 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{K}$  gut mit dem Integral von Gauß<sub>1</sub> mit  $0,58 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{K}$  übereinstimmt. Die erste desorbierende Spezies, angenähert durch Gauß<sub>1</sub> im TDS, lässt sich somit der O 528 eV-Spezies zuordnen, was auch durch das Desorptionsmaximum bei  $T_{max} = 575 \text{ K}$  bestätigt wird. Bei Gauß<sub>2</sub> handelt es sich daher nicht um die O 528 eV-, sondern um Desorption aus der O 530 eV-Spezies, was auch die gute Übereinstimmung des gemessenen Desorptionsmaximums bei  $T_{max} = 635 \text{ K}$  mit dem in Abbildung 4.42 **II** (b) ermittelten Wert zeigt. Allerdings führte die Sauerstoffdesorption im TDS **I** zu keiner entsprechenden Signalabnahme im XP-Spektrum **II** in Tabelle 4.10.

Im anschließenden TDS-Experiment **II** ist auffällig, dass die Sauerstoffdesorption erst zu einem späteren Zeitpunkt einsetzte als bei **I**. Eine Interpretation für dieses Verhalten soll im folgenden Abschnitt gegeben werden. Die Quantifizierung liefert auch in diesem Fall verwirrende Ergebnisse. Das nach den Änderungen der normierten O 530 eV-Integrale im XPS erwartete Desorptionsintegral von  $3,54 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{K}$  liegt diesmal knapp um einen Faktor von drei über dem experimentell gemessenen von  $1,20 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{K}$ , wie Tabelle 4.10 zeigt. Es scheint sich also so zu verhalten, dass nur ein Teil des spektroskopisch sichtbaren O 530 eV-Sauerstoffs desorbiert ist. Dieser Befund wurde bereits bei der Analyse des XPS/TDS-Experiments von Abbildung 4.42 **II** beobachtet.

Es stellen sich nach Auswertung des XPS/TDS-Experiments eine Reihe von Fragen. Wie kann die fehlende Abnahme der XPS-Intensität der O 530 eV-Spezies trotz der Beobachtung eines Desorptionssignals ( $\text{Gauß}_2$ ) erklärt werden? Weshalb ist im TD-Spektrum **II** erst deutlich später eine Sauerstoffdesorption aus der O 530 eV-Spezies beobachtbar, als dies beispielsweise bei **I** der Fall war? Und schließlich stellt sich außerdem die Frage nach dem Verbleib des O 530 eV-Sauerstoffs, welcher nach der Abnahme in den XP-Spektren **II** und **III** im TDS zu erwarten gewesen wäre. Eine mögliche Erklärung hierfür wurde bereits bei der Interpretation des XPS/TDS-Experiments in Abbildung 4.42 genannt und soll an dieser Stelle ausführlicher diskutiert werden. Die schematische Darstellung eines Modells, welches das in den XPS/TDS-Experimenten von Abbildung 4.43 beobachtete Verhalten erklärt, ist in Abbildung 4.44 gezeigt. Zur besseren Übersicht ist in diesem Modell die

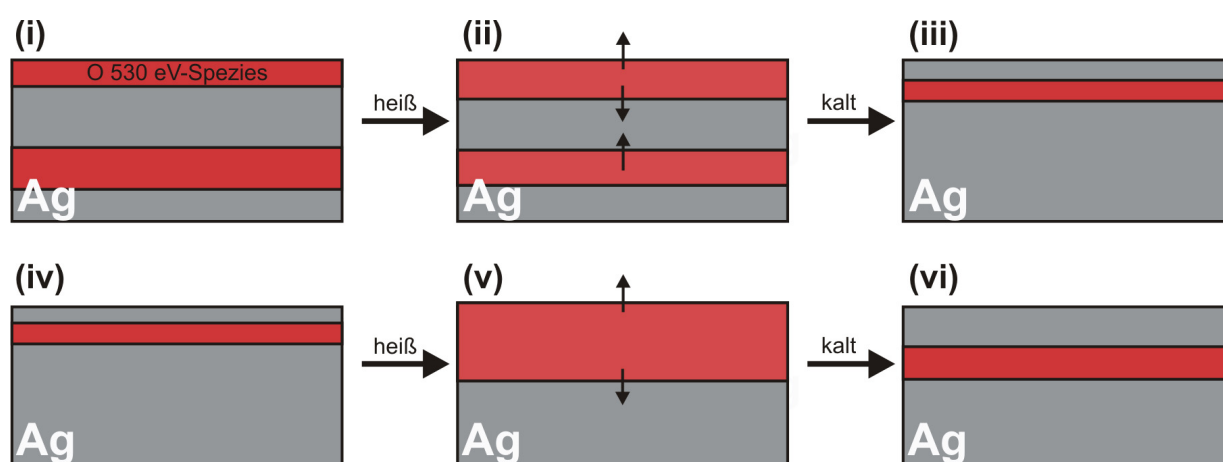


Abbildung 4.44: Modell zum thermischen Verhalten der O 530 eV-Spezies während der TDS-Experimente von Abbildung 4.43 (**i-iii**: TD-Spektrum **I**; **iv-vi**: TD-Spektrum **II**).

zusätzliche Anwesenheit der O 528 eV-Spezies, die zu Beginn des TDS-Experiments **I** ebenfalls anwesend war, nicht berücksichtigt worden. **i-iii** beschreibt das TDS-Experiment **I**, während in **iv-vi** die Verhältnisse für das TDS-Experiment **II** dargestellt sind. Es wird angenommen, dass vor Beginn des TDS-Experiments **I**, wie aus den Modellierungen der ARXPS-Experimente im vorangegangenen Abschnitt erhalten, eine oberflächennahe O 530 eV-Spezies vorhanden war (**i**). Zusätzlich hierzu wird eine zweite, tiefer liegende und im XPS nicht sichtbare Sauerstoffquelle angenommen. Die gute Volumenlöslichkeit von Sauerstoff in Silber sowie dessen Mobilität bei erhöhten Temperaturen wurde bereits im Abschnitt 4.1.4.3 *Isotopenexperimente an polykristallinen Silberfolien* auf Seite 106f dargestellt. Im Zuge des Aufheizvorgangs kommt es daher im Modell zu einer erhöhten Beweglichkeit des O 530 eV-Sauerstoffs im Ag-Volumen. Je heißer der Festkörper, desto größer wird das Volumen, in welchem sich der Sauerstoff verteilt. Die lokale Konzentration des im Volumen gelösten Sauerstoffs nimmt also bei steigender Temperatur ab. Sobald der mobile Volumensauerstoff die Oberfläche erreicht, desorbiert dieser (**ii**). Während der Desorption wird bei genügend hoher Temperatur ständig Sauerstoff aus den tieferen Schichten des Ag-Volumens nachgeliefert. Beim Abkühlen kommt es wieder zur oberflächennahen Ansammlung des O 530 eV-Sauerstoffs, der jedoch aufgrund der raschen Abkühlung nicht mehr bis an die Oberfläche sondern bis knapp unterhalb dieser reicht (**iii**). Im XPS ist so weiterhin eine O 530 eV-Spezies detektierbar. Bei Durchführung des folgenden TDS-Experiments **II** führt diese leicht veränderte Tiefenverteilung zu Beginn (**iv**) zu einem späteren Einsetzen der Sauerstoffdesorption im TDS. Auch in diesem Fall desorbiert nur ein Teil des Sauerstoffs, während der Rest sich in tieferen Schichten verteilt (**v**). Da diesmal kein zusätzliches Sauerstoffreservoir im tieferen Ag-Volumen angenommen wird, fällt die im TDS beobachtete Desorption kleiner aus als nach XPS zu erwarten gewesen wäre. Beim raschen Abkühlen nach Ende des TDS-Experiments (**vi**) desorbiert zwar noch oberflächennaher Sauerstoff, die eingeschränkte Volumenmobilität reicht jedoch nicht mehr aus, um das gesamte Volumen zu entleeren, so dass ein Teil des Sauerstoffs im tiefer liegenden Volumen, unterhalb der Detektionstiefe des XPS verbleibt. Mit diesem relativ einfachen Modell lassen sich alle beobachteten Effekte im XPS/TDS-Experiment erklären. Diese Interpretation wirft ein neues Licht auf TDS-Studien, in denen zwei Sauerstoffspezies ( $O_\alpha$  und  $O_\beta$ ) mit unterschiedlichem  $T_{des}$  und praktisch identischen O 1s-XPS-Signalen (530,4 eV und 530,3 eV) postuliert werden.<sup>[23-25]</sup> Nach dem Modell würde es sich in Wirklichkeit in beiden Fällen um die O 530 eV-Spezies handeln, wobei die Unterschiede im Desorptionsverhalten von der Beteiligung des Volumens und damit von der Historie der Probe abhängt.

Die bisher gewonnenen Erkenntnisse aus den XPS/TDS-Experimenten legen eine Volumenmobilität des Sauerstoffs mit einem Austausch zwischen Volumen und Oberfläche bei erhöhten Temperaturen nahe. Allerdings ist der Einfluss von  $T$  auf die beiden Komponenten, also die 530,2 eV- bzw. die 530,7 eV-Spezies, noch unklar. Um dies näher zu untersuchen, wurden temperaturabhängige XPS-Messungen (TDXPS) an einer Probe mit O 530 eV-Spezies durchgeführt. Die Proben­temperatur wurde während der Aufnahme der Spektren konstant gehalten. Dabei wurde von 320 bis 650 K in Schritten von 50 K und sowohl bei senkrechtem ( $\theta = 0^\circ$ ) wie auch bei streifendem Ausfall ( $\theta = 60^\circ$ ) gemessen. Die auf das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal normierten O 1s-XP-Spektren sind in Abbildung 4.45 **(a)** ( $\theta = 0^\circ$ ) bzw. 4.46 **(b)** ( $\theta = 60^\circ$ ) auf den folgenden Seiten dargestellt. Es wurde derart vorgegangen, dass zu Beginn des Experiments die Proben­temperatur 650 K betrug, dann schrittweise bis 320 K abgekühlt und jeweils mit Austrittswinkeln von  $0^\circ$  bzw.  $60^\circ$  gemessen wurde. Daran anschließend wurde die Temperatur wieder schrittweise auf 650 K erhöht. In den Abbildungen ist eine deutliche Änderung der Anteile an 530,2 eV- bzw. 530,7 eV-Komponente mit der Proben­temperatur erkennbar. Während bei 320 K praktisch ausschließlich die 530,7 eV-Spezies (blau) präsent ist, wächst der Anteil bei 530,2 eV (grün) mit zunehmender Temperatur und nimmt mit abnehmender Temperatur wieder ab. Dieses Verhalten wurde sowohl bei senkrechtem (Abbildung 4.45) wie auch bei streifendem Ausfall (Abbildung 4.46) beobachtet. In den waterfall plots in **(b)** zeigt sich dieses Verhalten anhand einer scheinbaren Verschiebung des Signals. Der Effekt ist also bereits qualitativ sichtbar und erscheint nicht erst bei der Anpassung des Signals an zwei Komponenten.

Die quantitative Auswertung des TDXPS-Experiments ist in **(c)** durch Darstellung der skalierten Integralwerte ( $IW$ ) gegen die Proben­temperatur zu sehen. Während die Mengen der einzelnen Komponenten mit  $T$  variieren, wie die blauen bzw. grünen Rauten zeigen, bleibt die Gesamtmenge an O 530 eV-Spezies (schwarze Kreise) während des Experiments praktisch unverändert. Dies erscheint überraschend, da die O 530 eV-Spezies ja ab ca. 510 K zu desorbieren beginnt, wie im TD-Spektrum **II** der Abbildung 4.42 **(b)** dargestellt. Es könnte jedoch dadurch erklärt werden, dass es aufgrund der erhöhten Temperatur während der Aufnahme der XP-Spektren laufend zur Nachlieferung von Sauerstoff aus dem tieferen, im XPS unsichtbaren Bereich der Probe kam, wodurch die stationäre Konzentration im Bereich der Oberfläche erhalten blieb. Da die Änderung der Zusammensetzung der O 530 eV-Spezies bereits unterhalb der im TDS bestimmten Desorptionstemperatur beobachtet werden kann, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den beiden spektroskopisch

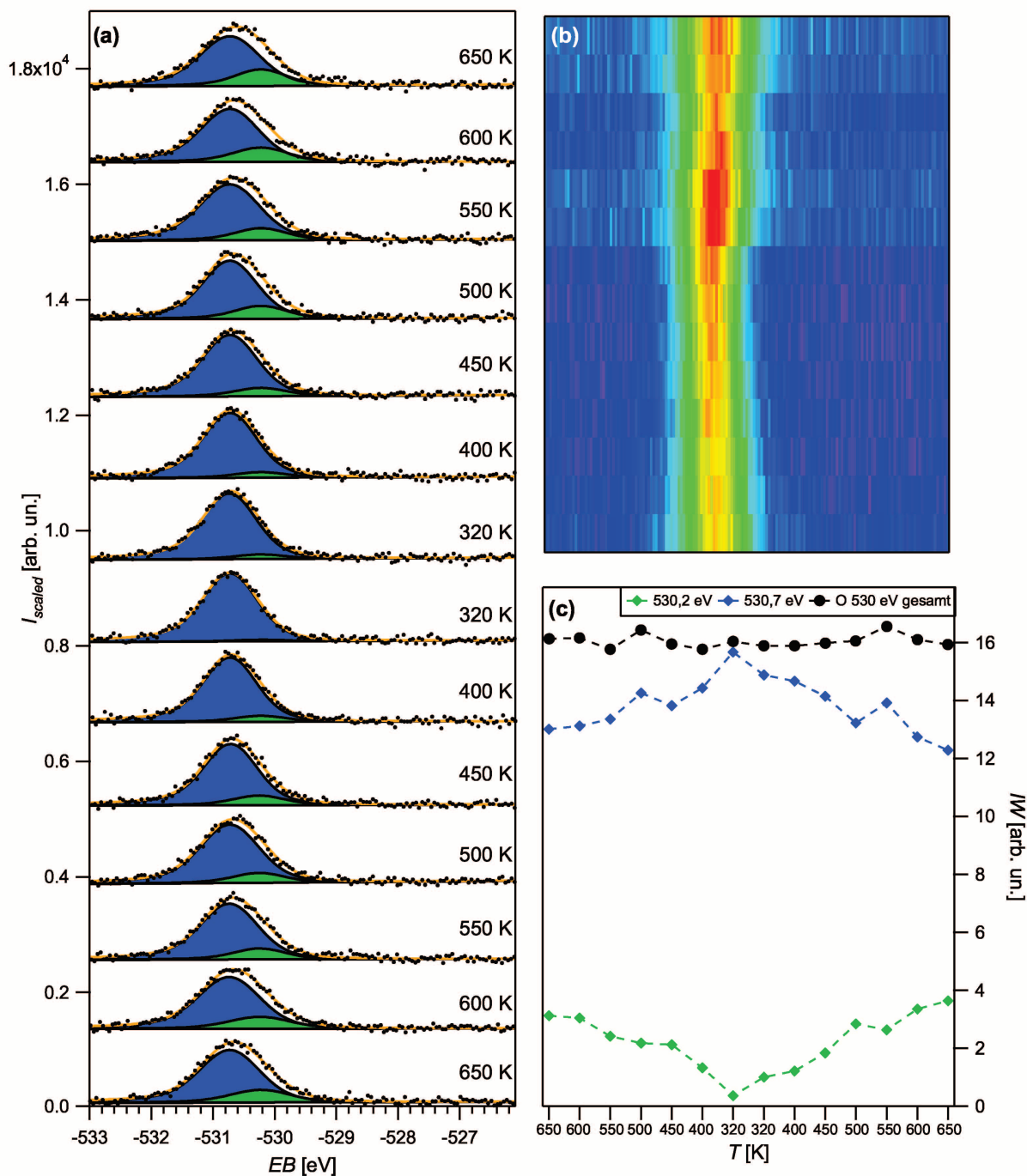


Abbildung 4.45: Temperaturabhängige XPS-Messungen (TDXPS) einer Probe mit O 530 eV-Spezies bei 320 bis 650 K und einem Austrittswinkel  $\theta$  von 0°. In (a) auf das Ag 3d<sub>5/2</sub>-Signal normierte O 1s-XP-Spektren, in (b) waterfall plot und in (c) skalierte Integrale (IW) der beiden Komponenten (blau und grün) bzw. der Gesamtmenge an O 530 eV-Spezies (schwarz) gegen die Proben­temperatur  $T$ .



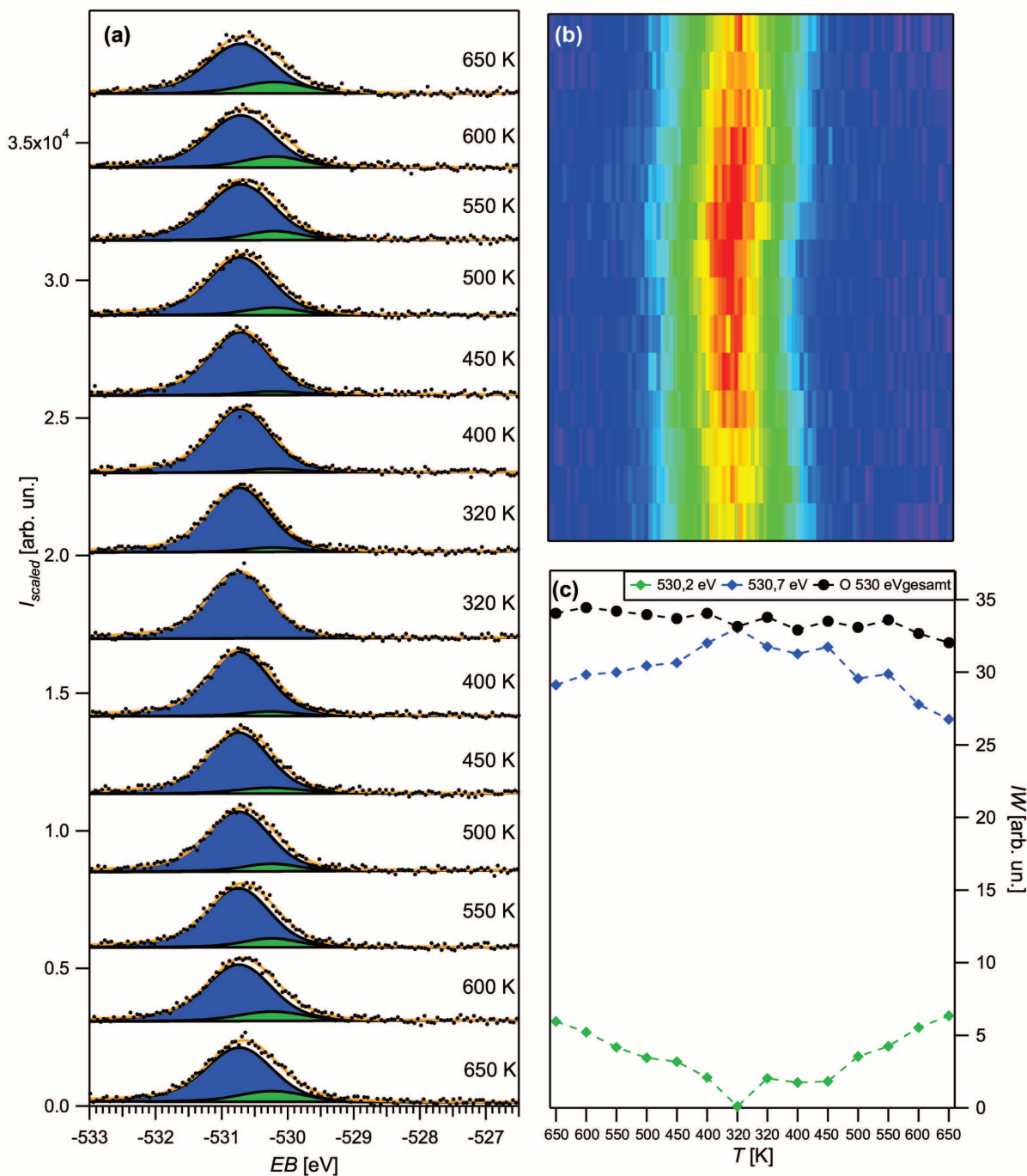


Abbildung 4.46: Temperaturabhängige XPS-Messungen (TDXPS) einer Probe mit O 530 eV-Spezies bei 320 bis 650 K und einem Austrittswinkel  $\theta$  von 60°. In (a) auf das Ag 3d<sub>5/2</sub>-Signal normierte O 1s-XP-Spektren, in (b) waterfall plot und in (c) skalierte Integrale (IW) der beiden Komponenten (blau und grün) bzw. der Gesamtmenge an O 530 eV-Spezies (schwarz) gegen die Probestemperatur  $T$ .

differenzierbaren Sauerstoffspezies mit Bindungsenergien bei 530,2 eV bzw. 530,7 eV um strukturell eng verwandte Phasen handelt, welche ineinander überführbar sind. Es kann also folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



wobei aufgrund des (reversiblen) thermischen Verhaltens die Bildung der 530,2 eV-Komponente endotherm zu sein scheint. Unter der Annahme, dass die Einstellung des Gleichgewichts der Reaktion schnell im Vergleich zur Desorption aus dem Festkörper ist, kann die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K$  über die van't Hoffsche Reaktionsisobare beschrieben werden:<sup>[175]</sup>

$$\frac{d \ln(K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_R H^\ominus}{R}. \quad (4.59)$$

Die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus$  ist vermutlich, wie üblich, in guter Näherung unabhängig von der Temperatur und lässt sich demnach über eine lineare Regression bei Auftragung von  $\ln(K)$  gegen  $1/T$  erhalten, wobei  $K$  direkt aus den experimentell bestimmten Integralen, die zu den Aktivitäten  $a_j$  proportional sind, erhalten wird:<sup>[175]</sup>

$$K = \left( \prod_j a_j^{\nu_j} \right)_{eq} = \frac{a_{530,2}}{a_{530,7}} = \frac{IW_{530,2}}{IW_{530,7}}. \quad (4.60)$$

Die entsprechenden Auftragungen von  $\ln(K)$  gegen  $1/T$  zur Ermittlung von  $\Delta_R H^\ominus$  finden sich in Abbildung 4.47 für  $\theta = 0^\circ$  (**a**) bzw.  $\theta = 60^\circ$  (**b**) auf der folgenden Seite. Die Datenpunkte bei  $T = 320$  K wurden nicht verwendet, da diese zum Teil stark vom linearen Verhalten abweichen. Dies kann mit der kinetischen Hemmung der Gleichgewichtseinstellung bei niedrigen Temperaturen erklärt werden. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden entsprechen dem Term  $-\Delta_R H^\ominus/R$  in Gleichung 4.59, woraus für die Standardreaktionsenthalpie folgt:

$$H_{senk}^\ominus = (9,23 \pm 0,96) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (4.61)$$

$$H_{streif}^\ominus = (11,51 \pm 1,12) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (4.62)$$

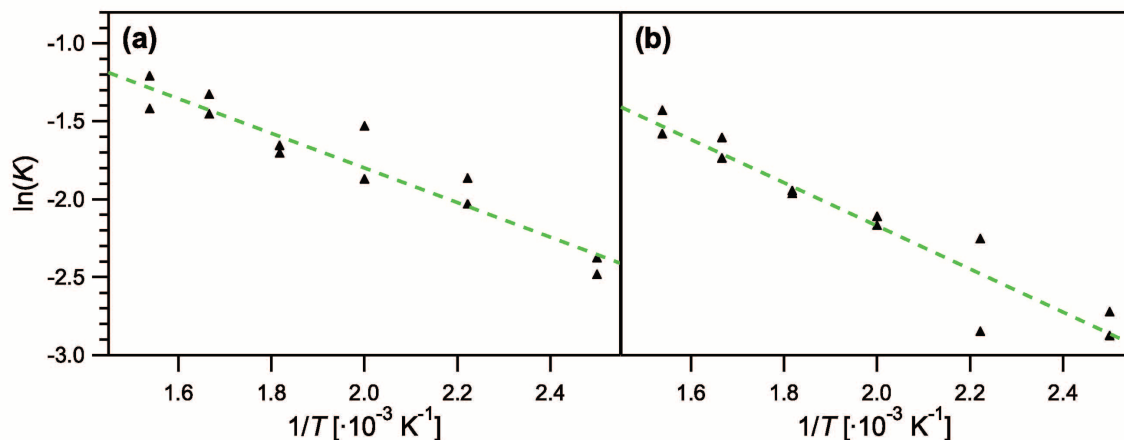


Abbildung 4.47: Ermittlung der Standardreaktionsenthalpie über die van't Hoffsche Reaktionsisobare für die Umwandlung der Komponenten der O 530 eV-Spezies ineinander. Auftragung von  $\ln(K)$  (schwarze Dreiecke) gegen  $1/T$  aus dem TDXPS-Experiment von Abbildung 4.45 in (a) bzw. von Abbildung 4.46 in (b). In grün gestrichelt die entsprechenden Ausgleichsgeraden.

Die erhaltenen Werte für die beiden verwendeten Messgeometrien weichen nur leicht voneinander ab, so dass sich für die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion 4.58 ein Wert von  $9 - 12 \text{ kJ/mol}$  ergibt. Dieser Wert ist klein, z.B. verglichen mit der nach REDHEAD abgeschätzten Desorptionsenergie der O 528 eV-Spezies von  $145 \text{ kJ/mol}$ , was darauf hinweist, dass sich bei der Umwandlung der beiden Sauerstoffspezies ineinander nicht die Anzahl an chemischen Bindungen in der Struktur ändert. Viel eher würde dieser Wert beispielsweise für eine Modifikation der Koordinationsgeometrie sprechen.

Als letzter Punkt stellt sich immer noch die Frage nach der relativen Verteilung der drei Sauerstoffspezies mit Bindungsenergien von 528,3, 530,2 bzw. 530,7 eV auf bzw. unterhalb der Probenoberfläche. Erste Hinweise hierauf wurden aus der Modellierung von ARXPS-Experimenten im vorangegangenen Abschnitt gewonnen. Ein Temperaturexperiment, um diese Fragestellung eingehender beantworten zu können, soll nachfolgend beschrieben werden. Betrachtet man die Gesamtsauerstoffmenge einer Probe, die alle drei O-Spezies enthält, wie beispielsweise in 4.33 vor der thermischen Entfernung der O 528 eV-Spezies, so würde daraus im Falle von Abbildung 4.33 **oben** für reine Oberflächenspezies ein Sauerstoffbedeckungsgrad  $\Theta$  von 0,67 ML folgen. Für die  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion liegt dieser bei 0,375 ML, was die höchste bekannte Sauerstoffbedeckung einer Ag(111)-Oberflächenphase

darstellt.<sup>[1,190,192]</sup> Bei einer Probe, die sowohl eine  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion in Form der O 528 eV-Spezies wie auch die O 530 eV-Spezies enthält, stellt sich also die Frage, ob sich ein Teil des Sauerstoffs unterhalb der Oberfläche befindet. Um dies zu untersuchen, wurde versucht, ein Gemisch aus O 530 eV-Spezies und einer möglichst vollständigen Monolage  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion auf der Oberfläche zu erzeugen. Das spektroskopisch maximal erzielte Integral für die 528,3 eV-Spezies beträgt ca. 8 normierte Einheiten. Dies wurde in vielen Experimenten reproduziert und kann daher einer vollständigen O 528 eV-Monolage mit  $\Theta_{\text{O}} = 0,375$  ML zugeschrieben werden. Im vorliegenden Experiment befinden sich 7,9 normierte Einheiten dieser Sauerstoffphase auf der Ag(111)-Oberfläche. Hinzu kommen nochmal 4,4 normierte Einheiten O 530 eV-Spezies. Diese könnte sich nun einerseits zusätzlich an der Oberfläche befinden, beispielsweise als zusätzlich in die  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion eingebauter Sauerstoff. Eine andere Möglichkeit bestünde darin, dass dieser Sauerstoff im oberflächennahen Volumen unter der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion liegt. Um diese beiden Fälle unterscheiden zu können, wurden XPS-Messungen an dieser Probe bei unterschiedlichen Temperaturen unterhalb der Desorptionstemperatur durchgeführt. Die Intensitäten von Oberflächenspezies würden dabei unverändert bleiben. Bei Volumenspezies allerdings wäre eine thermische Umverteilung in tiefere Schichten denkbar, wodurch deren gemessene Intensitäten aufgrund der Dämpfung durch darüber liegende Schichten abnehmen würde. Abbildung 4.48 (a) zeigt die auf das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal normierten O 1s-XP-Spektren **I-III** des durchgeführten Experiments. Um die Oberflächenempfindlichkeit zu erhöhen, wurde bei streifendem Ausfall ( $\theta = 60^\circ$ ) gemessen. Spektrum **I** stellt den Zustand zu Beginn des Experiments bei Raumtemperatur dar, während in **II** die Probe auf 450 K erhitzt wurde. **III** schließlich zeigt den Zustand nach Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur. Es ist deutlich die oben beschriebene temperaturabhängige Umverteilung der Komponenten bei 530,2 eV bzw. 530,7 eV zu sehen. In **I** und **III** dominiert das blaue Signal bei 530,7 eV, während es bei erhöhter Temperatur in **II** das grüne bei 530,2 eV ist. Dieses thermische Verhalten findet sich also auch bei Anwesenheit der O 528 eV-Spezies wieder. Daher soll im Folgenden nur die Gesamtmenge an O 530 eV-Spezies betrachtet werden. Eine Quantifizierung der normierten XPS-Signale ist in Abbildung 4.48 (b) dargestellt. Während es für das Integral der O 528 eV-Spezies in rot nur eine leichte kontinuierliche Abnahme über die Messungen gibt, zeigt sich für die O 530 eV-Spezies in schwarz eine klare, reversible Abhängigkeit der detektierten Menge mit der Temperatur. Die Abnahme des 528,3 eV-Signals von 14,8 auf 13,3 normierte Einheiten kann durch die bekannte Strahlsensitivität der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion, die bei erhöhter Temperatur gesteigert ist, erklärt werden.

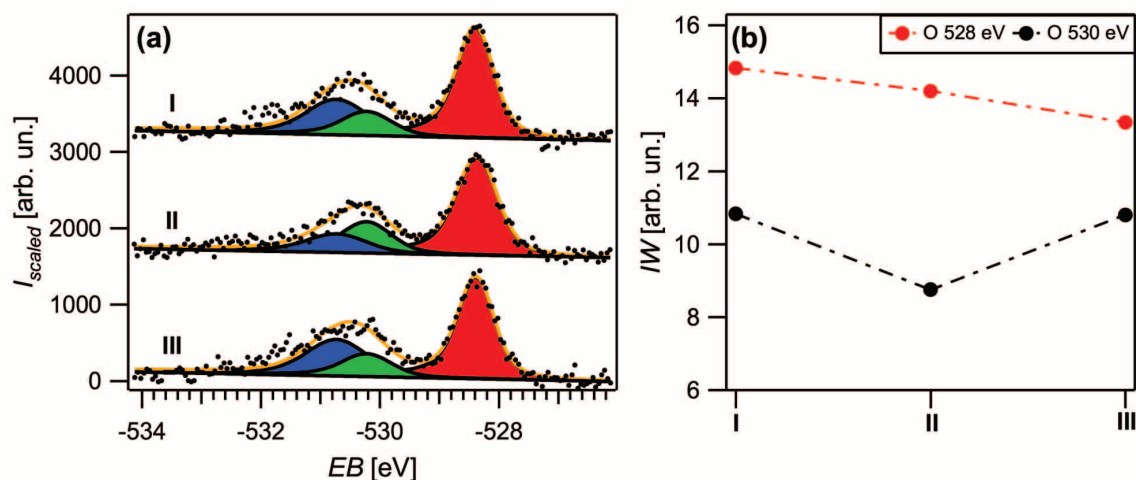


Abbildung 4.48: XPS-Experiment zur Ermittlung der relativen Lage der Sauerstoffspezies mit  $BE$  von 528,3, 530,2 bzw. 530,7 eV. In (a) auf das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal normierte O 1s-XPS-Spektren bei  $\theta = 60^\circ$ . In (b) Auftragung der skalierten Signalintegrale der O 528 eV-Spezies (rot) bzw. der O 530 eV-Spezies insgesamt (schwarz) gegen die Messung **I-III**. **I** und **III** bei  $T = 300$  K, **II** bei  $T = 450$  K.

Das Signal der O 530 eV-Spezies zeigt kein strahl-, jedoch ein temperatursensitives Verhalten. Bei Raumtemperatur beträgt das Signalintegral in **I** und **III** jeweils 10,8 normierte Einheiten, bei 450 K in **II** aber nur 8,7. Dieses Verhalten lässt sich gut mit dem oben beschriebenen Modell einer oberflächennahen Volumenphase unter der O 528 eV-Spezies erklären. Bei  $T$ -Erhöhung verteilt sich der Sauerstoff der O 530 eV-Spezies auf einen größeren Bereich, diffundiert insbesondere in tiefere atomare Ag-Lagen und wird wegen der Dämpfung der Photoelektronen durch darüber liegende Schichten schlechter detektiert.

Abschließend soll versucht werden, die experimentellen Ergebnisse und deren Interpretation in einem Gesamtbild zu erklären. Eine schematische Darstellung dieses Modells findet sich in Abbildung 4.49 auf der folgenden Seite. Ausgehend vom Wachstumsprozess scheint es so zu sein, dass sich im Zuge der Präparation der O 530 eV-Spezies vermehrt Sauerstoff im Ag-Volumen löst. An der Kristalloberfläche bildet sich im heißen Zustand die O 528 eV-Spezies. Wird die Probe anschließend abgekühlt, so segregiert der gelöste Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich. Beim Vorhandensein der O 528 eV-Spezies an der Oberfläche befindet sich die O 530 eV-Spezies darunter. Aufgrund der im Abschnitt 4.2.3.2 *XP-spektroskopische Charakterisierung* beschriebenen Proportionalität der Komponente bei

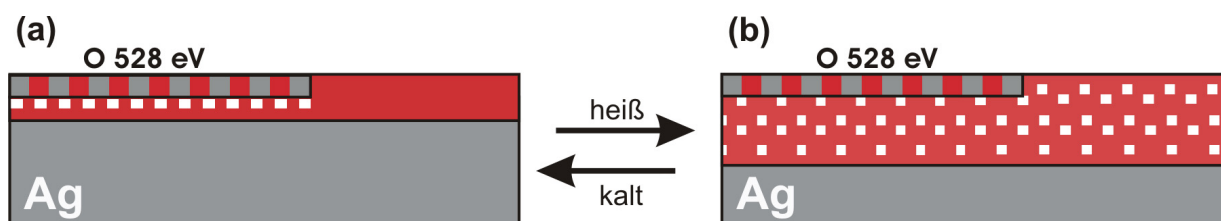


Abbildung 4.49: Schematische Darstellung zum thermischen Verhalten der O 530 eV-Spezies bei Anwesenheit der O 528 eV-Spezies. In (a) bei  $T = 300$  K (weiß: 530,2 eV-Spezies), in (b) bei  $T > 300$  K.

530,2 eV Bindungsenergie und der O 528 eV-Spezies wäre denkbar, dass die oberste Schicht der O 530 eV-Spezies unter der O 528 eV-Spezies die 530,2 eV-Komponente aufweist. Dies ist in Abbildung 4.49 (a) durch die weiße Phase angedeutet. An Stellen ohne 528,2 eV-Phase reicht die 530,7 eV-Komponente bis an die Oberfläche. Dies stimmt auch gut mit der Tiefenprofilierung aus den ARXPS-Messungen überein, in denen die O 528 eV-Spezies und die 530,2 eV-Komponente die gleiche Tiefe besitzen, während die 530,7 eV-Komponente deutlich tiefer ins Volumen reicht. Die Tatsache, dass nach der ARXPS-Modellierung alle drei Sauerstoffphasen bis an die Oberfläche heranreichen, wird auf das sehr einfache boxcar-Modell zurückgeführt. Beim Erhitzen einer solchen Probe, wie in (b) zu sehen, gibt es zwei wesentliche Effekte. Zum einen kommt es vermehrt zur Bildung der 530,2 eV-Komponente auf Kosten der bei 530,7 eV, was im Modell der Abbildung 4.49 durch die weißen Rechtecke symbolisiert ist. Dies wurde als eine Verschiebung des Gleichgewichts der Reaktion 4.58 auf Seite 158 beschrieben. Für diesen Prozess konnte unter Zuhilfenahme der van't Hoff'schen Reaktionsisobare eine Standardenthalpieänderung von  $9 - 12$  kJ/mol berechnet werden. Als zweiter Effekt tritt eine Sauerstoffdiffusion in tiefere Volumenschichten auf, wodurch die oberflächennahe Sauerstoffkonzentration abnimmt. Die Triebkraft für diese temperaturabhängige Tiefenverteilung kann man sich als Ergebnis von zwei gegenläufigen Effekten vorstellen. Einerseits besteht naturgemäß die Tendenz durch Diffusion den Konzentrationsgradienten für Sauerstoff im Ag-Volumen zu minimieren, was eine homogene Verteilung über den Festkörper zur Folge hätte. Andererseits muss bei Einlagerung von Sauerstoff in das Ag-Gitter (z.B. auf Zwischengitterplätze) dieses aufweiten, was einen endothermen Prozess darstellt. Abhängig von der Temperatur würde sich so die energetisch günstigste Verteilung einstellen. In einem anderen Bild ausgedrückt, könnte auch über eine temperaturabhängige Löslichkeit des Sauerstoffs im Ag-Volumen argumentiert werden. Bei Erniedrigung der Temperatur kommt es zum Übersteigen dieser Löslichkeit, wodurch es zum Ausfallen des Sauerstoffs in Form eines Segregierens an die Oberfläche kommt.

#### 4.2.3.4 LEED Untersuchungen der O 530 eV-Spezies

Neben der intensiven XP- und TD-spektroskopischen Untersuchung der O 530 eV-Spezies, wurde versucht möglichst viel über die Struktur dieser Spezies in Erfahrung zu bringen. Unter UHV-Bedingungen eignet sich hierfür LEED als Analysetechnik. Das Fehlen von strukturellen Informationen zur vermeintlich katalytisch aktiven Sauerstoffphase für die Partialoxidation von Ethylen hängt u.a. damit zusammen, dass es in der Vergangenheit kein Verfahren gab, um diese Spezies unter kontrollierten UHV-Bedingungen auf einem definierten Modellsystem, wie einem Ag(111)-Einkristall, zu präparieren und anschließend zu charakterisieren.

Detaillierte LEED-Untersuchungen zur O 530 eV-Spezies wurden bereits von GÜNTHER an einer LEEM-Apparatur\*\* durchgeführt. Weiterhin wurde von EHRENSPERGER eine I/V-Strukturanalyse mit Hilfe der an der LEEM-Apparatur erhaltenen experimentellen Daten versucht. Die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit durchgeführten LEED-Messungen dienten daher lediglich dazu, die Korrelation zu diesen vorhandenen LEED-Experimenten herzustellen. Eine Gegenüberstellung eigener LEED-Daten (a) mit Ergebnissen aus den LEEM-Experimenten (b) und (c) findet sich in Abbildung 4.50. Qualitativ zeigen die LEED- und die LEEM-Daten, abgesehen vom zusätzlichen Vorhandensein einer kleinen

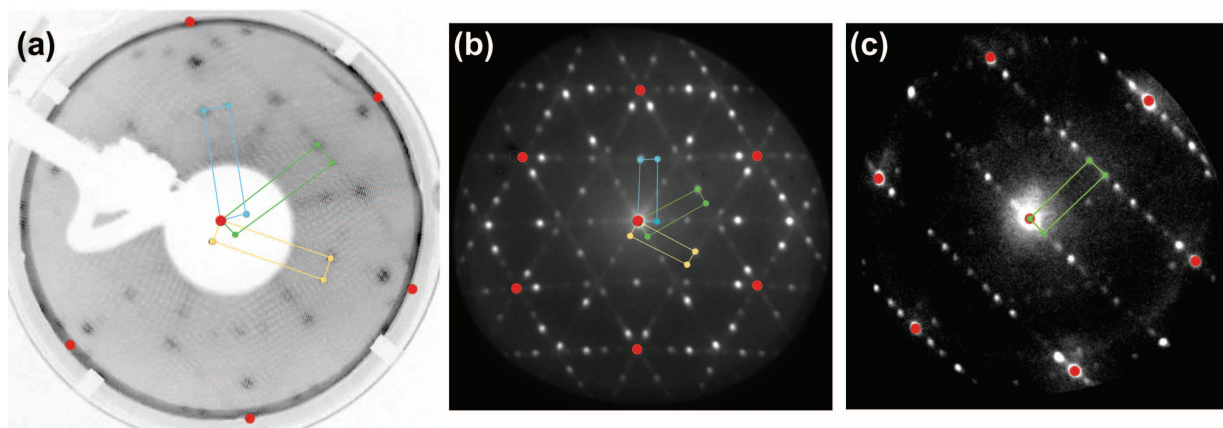


Abbildung 4.50: Struktur der O 530 eV-Spezies (nach thermischer Entfernung der p(4×4)O-Rekonstruktion, also mit fast ausschließlich 530,7 eV-Komponente) mittels LEED in (a) bei  $E_{kin} = 66$  eV, bzw. LEEM bei  $E_{kin} = 45$  eV durch GÜNTHER (b)-(c). Grundgitterreflexe: rot, Einheitszelle der Überstruktur: hellblau, grün bzw. gelb.

\*\* LEEM: low energy electron microscopy

Menge an p(4 × 4)O-Rekonstruktion in **(a)**, die gleichen Ergebnisse. In **(c)** ist eine einzelne Rotationsdomäne dargestellt. Die Bilder wurden an Proben nach der thermischen Entfernung der p(4 × 4)O-Rekonstruktion aufgenommen. Spektroskopisch zeigen diese also fast ausschließlich die Komponente bei 530,7 eV Bindungsenergie. Neben den Grundgitterreflexen, die rot markiert sind, finden sich zahlreiche Übergitterreflexe. Bei der 530,7 eV-Spezies handelt es sich demnach um eine geordnete Phase. Allerdings zeigte sich ein derartiges LEED-Bild erst ab einer Grenzbedeckung, die im O 1s-XP-Spektrum in etwa der doppelten normierten Einheit einer Monolage der O 528 eV-Spezies entsprach. Unterhalb dieser Grenzbedeckung an Sauerstoff erschienen ausschließlich die Grundgitterreflexe. Die Überstruktur besitzt eine rechteckige Einheitszelle auf der trigonalen Ag(111)-Oberfläche. In den LEED-Bildern sind die Einheitszellen der drei Rotationsdomänen in hellblau, grün und gelb dargestellt. Durch Bestimmung der Einheitsvektoren von Grundgitter ( $\vec{a}_i$ ) bzw. Überstruktur ( $\vec{b}_j$ ) kann letztere benannt werden. Nach der Wood-Nomenklatur handelt es sich um eine  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur.<sup>††</sup> Die Einheitszelle beträgt also sieben Grundgittereinheiten in der dichtgepackten Richtung der Ag(111)-Oberfläche, kristallographisch die  $[\bar{1}10]$ -Richtung, und  $\sqrt{3}$  Grundgittereinheiten orthogonal dazu, also in die  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Hieraus ergeben sich die Längen der Einheitsvektoren zu  $|\vec{b}_1| = 20,23 \text{ \AA}$  bzw.  $|\vec{b}_2| = 5,006 \text{ \AA}$ . Vor allem aus dem Beugungsbild in Abbildung 4.50 **(b)** wird deutlich, dass in der  $\vec{b}_1$ -Richtung jeder dritte Reflex deutlich intensiver erscheint. Dies weist auf ein ausgeprägtes Drittelmotiv hin, also eine starke Fourierkomponente, deren Wellenlänge einem Drittel des Übergittervektors  $\vec{b}_1$  entspricht. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Einheitszelle der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur aus drei Untereinheiten besteht, in denen die Anordnungen der Atome der Überstruktur ähnlich sind. Wie Abbildung 4.51 auf der folgenden Seite zeigt, können die Anordnungen nicht völlig identisch sein, da die Positionen der Ag-Atome des Grundgitters in den drei Drittelzellmotiven notwendigerweise verschoben sind. Die Abbildung zeigt die Einheitszelle (schwarz) bzw. die Drittelzelle (blau) als Projektion auf die erste atomare Ag-Schicht der Unterlage (graue Kugeln). Zusätzlich sind transparent auch noch die Grund- ( $\vec{a}_i$ ) bzw. Übergittervektoren ( $\vec{b}_j$ ) eingezeichnet. Die roten Kreise symbolisieren die Eckpunkte der Drittelzellen der Übergitters. Die dargestellte Position des Übergitters auf dem Grundgitter ist willkürlich gewählt und kann aus den Positionen der Beugungsreflexe nicht abgeleitet werden. Die über den reziproken Raum aus den LEED-/LEEM-Daten erhaltenen Ergebnisse weisen darauf hin, dass es sich bei der 530,7 eV-Spezies, hohe Sauerstoffbedeckun-

<sup>††</sup> nach der Matrix-Notation:  $\mathfrak{M} = \begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$



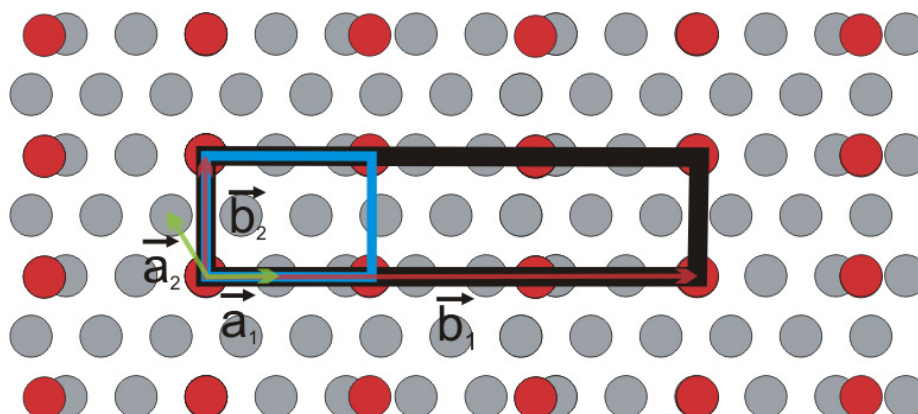


Abbildung 4.51: Überstruktur (rot) mit Einheitszelle (schwarz) bzw. sog. Drittelzelle (blau) auf der ersten atomaren Ag(111)-Lage (grau). Transparent in grün bzw. rot sind die Grund- bzw. Übergittervektoren gezeigt.

gen vorausgesetzt, um eine geordnete  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur handelt. Um die Frage nach der Struktur zu beantworten, wurden im Rahmen der Masterarbeit von EHRENSPERGER LEED-I/V-Analysen durchgeführt. Hierbei wurden u.a. Schnitte aus bekannten Silberoxiden gerechnet, die durch nur geringe Verzerrung der vorgegebenen Elementarzeldimensionierung entsprechen. Für diese Ag-O-Volumenphasen sind zahlreiche Vertreter in der Literatur bekannt,<sup>[204–213]</sup> wobei bzgl. der Stöchiometrie zwischen  $\text{AgO}$ ,<sup>[206,211,213]</sup>  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,<sup>[204,205]</sup>  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ <sup>[207,209,212]</sup> und  $\text{Ag}_3\text{O}_4$ <sup>[208,210]</sup> differenziert werden kann. Weiterhin wurde auch eine große Zahl von Rekonstruktionsmodellen sowie einfache Strukturen aus adsorbierten Sauerstoffatomen gerechnet. Eine Lösung der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur mittels LEED-I/V-Analyse ist jedoch bisher nicht gelungen. Zumindest lassen sich einfache Adsorbatstrukturen aus O-Atomen - die wegen der relativ geringen Zahl der Möglichkeiten nahezu vollständig untersucht wurden - weitgehend ausschließen. Dies widerspricht dem bisher in der Literatur vertretenen vagen Bild, wonach es sich bei der O 530 eV-Spezies (auch als  $\text{O}_{\text{el}}$  bezeichnet) um atomaren Sauerstoff auf der nicht rekonstruierten Ag-Oberfläche handelt.<sup>[29,43]</sup>

#### 4.2.3.5 STM-Untersuchungen der O 530 eV-Spezies

Das Vorhandensein einer geordneten Oberflächenstruktur prädestiniert diese für tunnelmikroskopische Untersuchungen, die im Folgenden beschrieben werden. Insbesondere bestand hierbei die Hoffnung, die hier gefundenen Strukturen möglicherweise anschließend unter in situ-Bedingungen der Reaktion nachzuweisen.

Neben der eigentlichen Struktur ist dabei auch eine etwaige Änderung der Gesamtmorphologie der Oberfläche von Interesse. Dies betrifft sowohl die Form der Stufenkanten wie auch die Terrassenbreiten bzw. Stufenhöhen. Um Morphologieänderungen bestimmen zu können, wurde die Probe mit der einer sauberen Ag(111)-Oberfläche verglichen. Eine derartige Gegenüberstellung findet sich in Abbildung 4.52. In (a) ist ein typisches STM-Bild

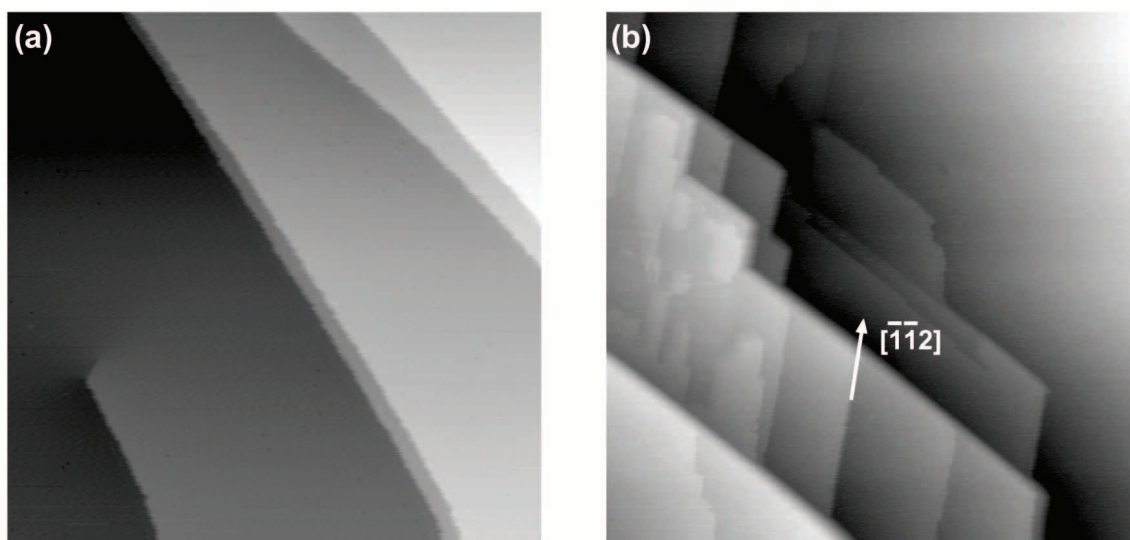


Abbildung 4.52: STM-Bilder zur Änderung der Morphologie der Kristalloberfläche. In (a) saubere Ag(111)-OF,  $2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,1 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ; in (b) nach Präparation der 530,7 eV-Spezies,  $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,03 \text{ nA}$ .

einer sauberen Ag(111)-Oberfläche zu sehen. Es ist keine Ausrichtung der Stufenkanten in definierte kristallographische Richtungen erkennbar. Weiterhin zeigt sich bereits bei Raumtemperatur ein leichtes Ausfransen dieser Kanten, was auf eine erhöhte Mobilität von Stufenkantenatomen hinweist und besonders ausgeprägt bei Silber ist. Ganz im Gegensatz hierzu erscheint das Übersichtsbild einer Probe nach Präparation der O 530 eV-Spezies in (b). Da die O 528 eV-Spezies thermisch entfernt wurde, war spektroskopisch

praktisch ausschließlich die 530,7 eV-Komponente vorhanden. Die Stufenkanten sind hier alle entlang definierter Richtungen orientiert. Die auftretenden Winkel der Stufenkanten betragen  $120^\circ$ , was aufgrund der dreizähligen Symmetrie der Unterlage einer kristallographisch äquivalenten Ausrichtung entspricht. Um die Richtung absolut bestimmen zu können, ist ein Bezugssystem notwendig. Als dieses dient die  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion auf Ag(111), deren Überstrukturvektoren  $\vec{b}_j$  parallel zu denen des Grundgitters ( $\vec{a}_i$ ) orientiert sind. Ein Vergleich zweier STM-Experimente an derselben Probe in der gleichen Montage nach Präparation der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion bzw. der 530,7 eV-Spezies zeigte im STM, dass die Stufenkanten der 530,7 eV-Spezies orthogonal zu den dichtgepackten Richtungen der Ag(111)-Oberfläche ausgerichtet sind, also entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung.

Untersuchungen zur Änderung der Stufendichte bzw. -höhe wurden ebenfalls durchgeführt. Wenn die O 530 eV-Spezies eine dicke Schicht einer Ag-O-Phase bildet, könnte man erwarten, die kristallographischen Schichtabstände dieser Phase in den Stufenhöhen zu finden, was eine wichtige Information für ein Strukturmodell wäre. Allerdings besitzt STM hierbei den Nachteil einer schlechten Statistik sowie der Gefahr einer nicht repräsentativen Abbildung. Es wurden daher in einer großen Anzahl an STM-Bildern die Stufenhöhen  $h_{\text{Stufen}}$  ausgemessen. Eine Übersicht über die erhaltene Verteilung gibt Abbildung 4.53 (a). Die

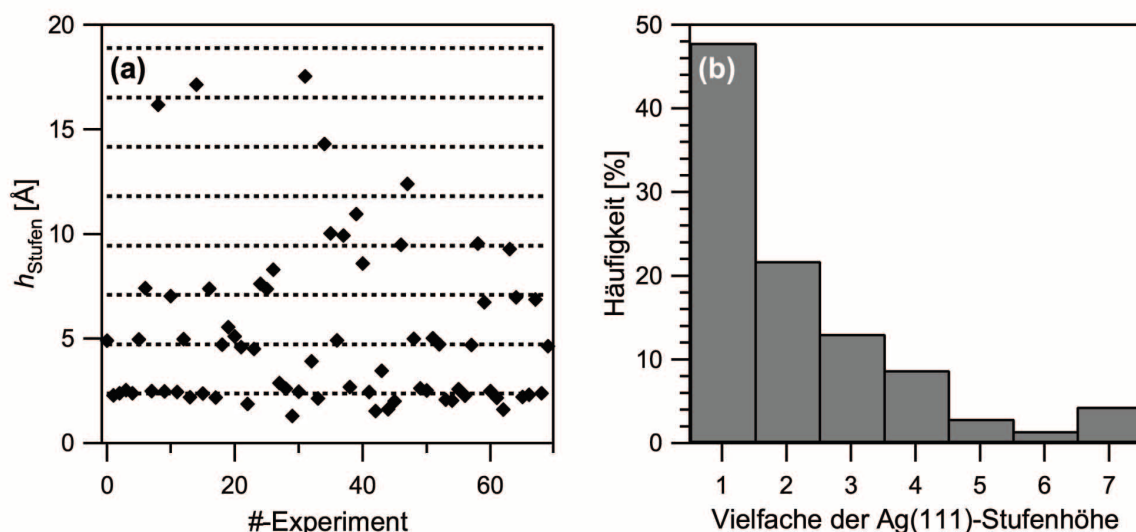


Abbildung 4.53: Verteilung der gemessenen Stufenhöhen nach Präparation der 530,7 eV-Spezies. In (a) gemessene Stufenhöhen in Å gegen die Experiment-#, in (b) Säulendiagramm der Häufigkeit in % der Stufenhöhe als Vielfaches der atomaren Stufenhöhe.

Stufenhöhen  $h_{\text{Stufen}}$  sind in  $\text{\AA}$  angegeben und nicht sortiert dargestellt, wobei die gestrichelten horizontalen Linien die Stufenhöhen auf der metallischen Ag(111)-Fläche andeuten. Die Abbildung zeigt, dass es sich bei den gemessenen Stufenhöhen um ganzzahlige Vielfache der atomaren Stufenhöhe von  $2,36 \text{ \AA}$  auf der Ag(111)-Oberfläche handelt. Das bedeutet, dass die Morphologie der O 530 eV-bedeckten Oberfläche ein Abbild des darunterliegenden Ag(111)-Substrats darstellt. Aussagen über interne Schichtabstände sind damit nicht möglich. Eine quantitative Aussage über die Verteilung der Werte von  $h_{\text{Stufen}}$  ist in (b) dargestellt. Zwar treten Einfachstufen am häufigsten auf, aber auch Mehrfachstufen sind signifikant vertreten. Bei sauberem Ag(111) zeigt sich ein abweichendes Verhalten. Hier treten fast ausschließlich atomare Einfachstufen auf. Des Weiteren finden sich in einer Großzahl an STM-Bildern gar keine Stufen, was auf extrem große Terrassen hindeutet.

Zusätzlich wurde versucht, eine mögliche Feinstrukturierung der ausgerichteten Stufenkanten zu untersuchen. Hierzu wurden kleinere Ausschnitte benutzt, wie beispielhaft in dem  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$  STM-Bild von Abbildung 4.54 (a) zu sehen ist. Wie sich deutlich zeigt, sind die Kanten der Dreifachstufe mit einzelnen Reihen von Ellipsoiden entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung besetzt. Durch Analyse des rot gekennzeichneten Linienprofils in (b) ergibt sich eine Peri-

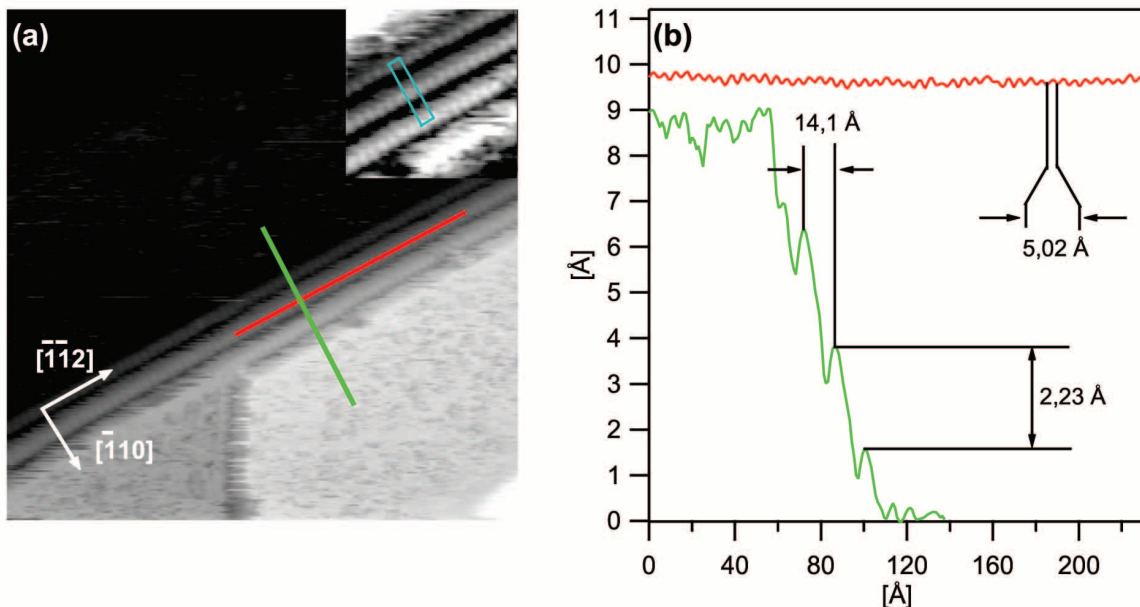


Abbildung 4.54: Feinstrukturen der ausgerichteten Kanten nach Präparation der 530,7 eV-Spezies. In (a)  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,1 \text{ nA}$ ; Inset:  $75 \times 75 \text{ \AA}^2$ , gefiltert. In (b) Linienprofile von (a) in grün bzw. rot.

odizität von  $5,02 \text{ \AA}$  entlang dieser Reihen. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem  $\sqrt{3}$ -fachen des Einheitsvektors des Grundgitters<sup>‡‡</sup> überein. Die Feinstrukturierung der Stufenkanten ist demnach kommensurabel zum Grundgitter des Ag(111)-Einkristalls. Durch Analyse des Linienprofils senkrecht zur Stufenkante, in Abbildung 4.54 (b) grün gekennzeichnet, ergibt sich ein projizierter lateraler Reihenabstand von ca.  $14,1 \text{ \AA}$ , was etwa  $4,9 \cdot |\vec{a}_1|$  entsprechen würde. Dies deutet auf eine kommensurable Struktur auch in der  $[\bar{1}10]$ -Richtung hin. Wie im Inset von (a) zu sehen ist, liegt außerdem ein Versatz der Ellipsoidreihen (vgl. blauer Kasten) entlang der Stufenkanten vor. Hier lässt sich feststellen, dass sich bei Projektion das am tiefsten liegende Ellipsoid zwischen zweien der obersten Lage befindet, jedoch nicht mittig, sondern bei ungefähr  $2/3$ . Solch ein Versatz wäre zu erwarten, wenn es sich um eine kommensurable Struktur handelt, bei der Adatome jeweils auf äquivalenten Positionen sitzen. Die gemessene Stufenhöhe von  $2,23 \text{ \AA}$  zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit eine Einfachstufenhöhe zwischen den Ellipsoidreihen an. Auf Basis dieser Ergebnisse scheint es sich bei den gefundenen Mehrfachstufen auf der Kristalloberfläche bei Anwesenheit der  $530,7 \text{ eV}$ -Spezies nicht um klassische Mehrfachstufen, sondern eher um eine Art von lokaler Mikrofacettenbildung mit Stufentiefen von fünf Ag-Atomen zu handeln, wie anschaulich im Modell von Abbildung 4.55 aus der Vogelperspektive (a) bzw. in einer Schrägansicht (b) gezeigt. Kristallographisch entspricht diese gestufte Oberfläche einem (332)-Schnitt eines fcc-Kristalls. In der Projektion von oben in (a) ist deutlich der relative Versatz äquivalenter Stufenkantenatome auf unterschiedlichen Terrassen zu erkennen. Dieser beträgt pro

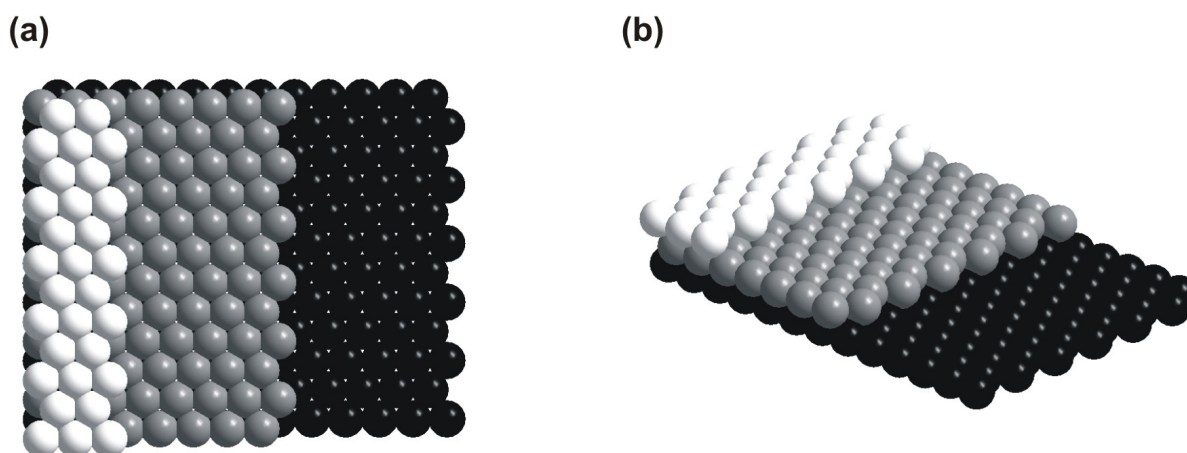


Abbildung 4.55: Vogelperspektive (a) bzw. Schrägansicht (b) der postulierten Mikrofacettenbildung an den Mehrfachstufenkanten nach Präparation der  $530,7 \text{ eV}$ -Spezies.

‡‡  $|\vec{s}_{[\bar{1}12]}| = 5,006 \text{ \AA}$

atomarer Schicht  $\frac{1}{3} \cdot \left| \vec{s}_{[\bar{1}\bar{1}2]} \right|$ . Die fünf atomare Einheiten tiefen Terrassen sind in weiß, grau bzw. schwarz eingefärbt. Es fällt außerdem die sehr offene Kantenstruktur auf. Das ist überraschend, da die thermodynamische Stabilität von Metallstufenkanten ganz allgemein mit der Koordinationszahl der Kantenatome zunehmen sollte. Die stabilste Kante wäre damit entlang der dichtgepackten Richtung mit  $KZ = 7$  im Gegensatz zu  $KZ = 6$  wie im vorliegenden Fall. Aus lokalen XPS-Messungen von GÜNTHER geht weiterhin hervor, dass die Bereiche der Stufenkanten nach Präparation der 530,7 eV-Spezies eine hohe Sauerstoffbedeckung besitzen. Daher könnte die Ausrichtung der Stufenkanten mit ihrer relativ offenen Stufenkantenstruktur sowie die beobachtete Mikrofacettierung durch die Bildung einer sauerstoffhaltenden Phase mit einer XPS-Bindungsenergie von 530,7 eV erklärt werden. Insgesamt zeigt die Betrachtung der Oberflächenmorphologie der 530,7 eV-Spezies, dass es zu einer sehr deutlichen und scharfen Ausrichtung der Stufenkanten entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung der Kristalloberfläche kommt. Des Weiteren legt eine Betrachtung der Verteilung der Stufenhöhen sowie der Terrassengrößen nahe, dass es im Zuge der Präparation der O 530 eV-Spezies zu einer Art von Mikrofacettierung kommt, wobei diese Mehrfachstufen Terrassen mit einer Tiefe von fünf atomaren Einheiten enthalten. Diese wie auch die offene und damit thermodynamisch ungünstige Kantenstruktur werden vermutlich durch die Bildung einer Ag-O-Struktur an diesen Stufenkanten stabilisiert.

Nach der Diskussion und Interpretation der Morphologieänderung der Kristalloberfläche durch die Anwesenheit der 530,7 eV-Spezies soll als nächster Schritt die in den LEED-/LEEM-Messungen sichtbare  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur tunneltomographisch untersucht werden. Um diese im STM auflösen zu können, mussten Messungen an kleineren Bildausschnitten vorgenommen werden. Hierbei zeigt die Ag(111)-Oberfläche neben ungeordneten Bereichen auch solche hoher Ordnung. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.56 auf der folgenden Seite zu sehen. In **(a)**, wie auch in **(b)** sind deutlich rechteckig geordnete Strukturen, bestehend aus Ellipsoiden zu erkennen. In **(a)** befindet sich eine derartige Domäne auf der oberen Terrasse. Die für die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur aufgrund der Inkommensurabilität von Grundgitter und Drittelzelle erwartete Modulation ist ebenfalls orthogonal zu den Stufenkanten, also entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung, zu erkennen. Diese Beobachtung deckt sich mit der postulierten Orientierung der Überstruktur von Abbildung 4.51. Um die Einheitszelle dieser Struktur genau bestimmen zu können, eignet sich **(b)** mit einem Ausschnitt von  $200 \times 200 \text{ \AA}^2$  aus einer geordneten Domäne. Ein Ausmessen in den beiden ausgezeichneten Richtungen und ein Vergleich mit den erwarteten Werten aus den LEED-

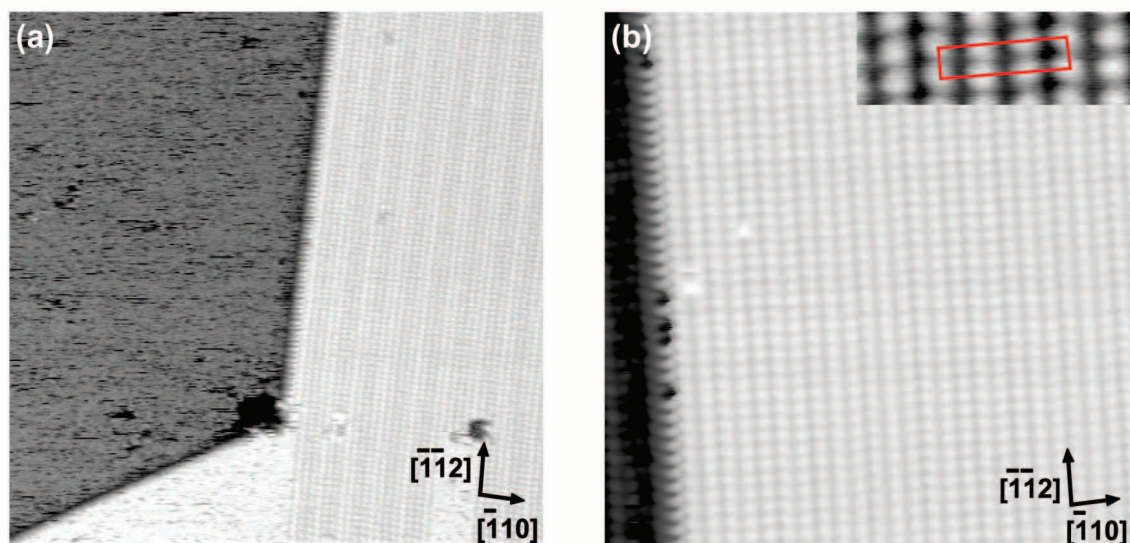


Abbildung 4.56: STM-Bilder der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur. **(a)**  $480 \times 480 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,1 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,1 \text{ nA}$ ; **(b)**  $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +0,7 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,4 \text{ nA}$ ; Inset:  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Einheitszelle.

/LEEM-Messungen führt zur Bestimmung der Einheitszelle der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur, wie im Inset von Abbildung 4.56 **(b)** in rot eingezeichnet. Die Längen aus dem drift-korrigierten STM-Bild betragen  $|\vec{b}_1| = 20,5 \text{ \AA}$  bzw.  $|\vec{b}_2| = 4,9 \text{ \AA}$  und zeigen damit eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus der Beugung erwarteten Werten. Die Aufnahmen stammen von STM-Experimenten an zwei unterschiedlichen Einkristallen, wodurch die relative Ausrichtung der Domänen in **(a)** und **(b)** zueinander in keiner Beziehung stehen. In einer Reihe von STM-Messungen am selben Einkristall in der gleichen Montage konnten die drei erwarteten Rotationsdomänen aufgelöst werden. Die Ausrichtung ist durch einen Rotationswinkel von  $120^\circ$  zueinander gekennzeichnet. Bei der gefundenen, hochgeordneten Struktur im STM handelt es sich also aufgrund obiger Analysen offensichtlich um die in den LEED-/LEEM-Messungen beobachtete  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur. Ferner zeigt Abbildung 4.56 **(a)**, dass der übrige Teil der Oberfläche mit einer ungeordneten Struktur bedeckt ist. Das Erscheinen von Strichen in der ungeordneten Phase weist auf eine Mobilität selbiger hin, es handelt sich also um eine ungeordnete und mobile Phase. XP-spektroskopisch liegt in beiden Fällen die  $530,7 \text{ eV}$ -Spezies vor, da die O  $1s$ -Spektren nach der thermischen Entfernung der O  $528 \text{ eV}$ -Spezies, wie im vorliegenden Fall geschehen, stets ein O  $530 \text{ eV}$ -Signal aufweisen, welches praktisch ausschließlich aus der  $530,7 \text{ eV}$ -Komponente besteht.\*.

\* vgl. auch das O  $1s$ -XP-Spektrum von Abbildung 4.33 unten auf Seite 133



Auf Basis einer Reihe von STM-Experimenten mit unterschiedlichen Mengen dieser Spezies, bestimmt über die Integrale der normierten O 1s-XPS-Signale, konnte verifiziert werden, dass die Bedeckung der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur im STM mit der absoluten Menge an 530,7eV-Spezies korreliert. Erst ab einem XPS-Integral von 10-12 normierten Einheiten finden sich im STM erste geordnete Bereiche. Deren Anteil an der Gesamtoberfläche steigt bis beinahe 100 % für ein XPS-Integral von ca. 20-21 normierten Einheiten. Dies deckt sich gut mit den LEED-Ergebnissen, wonach erst ab ca. 14 normierten Einheiten im O 1s-Spektrum die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur erscheint. Wegen des XP-spektroskopisch identischen Verhaltens sowie insbesondere aufgrund der Tatsache, dass die ungeordnete und die geordnete Struktur ineinander überführbar sind,<sup>†</sup> kann davon ausgegangen werden, dass es sich um strukturell sehr eng verwandte Phasen handelt. Bei der ungeordneten Phase könnte es sich beispielsweise um eine Defizitstruktur der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur handeln, wobei die Koordinationsgeometrie des Sauerstoffs erhalten bleibt.

Als nächstes soll genauer auf das Drittelzellmotiv sowie die beobachtete Modulation eingegangen werden. Dies soll insbesondere anhand von Abbildung 4.57 geschehen. In (a) ist

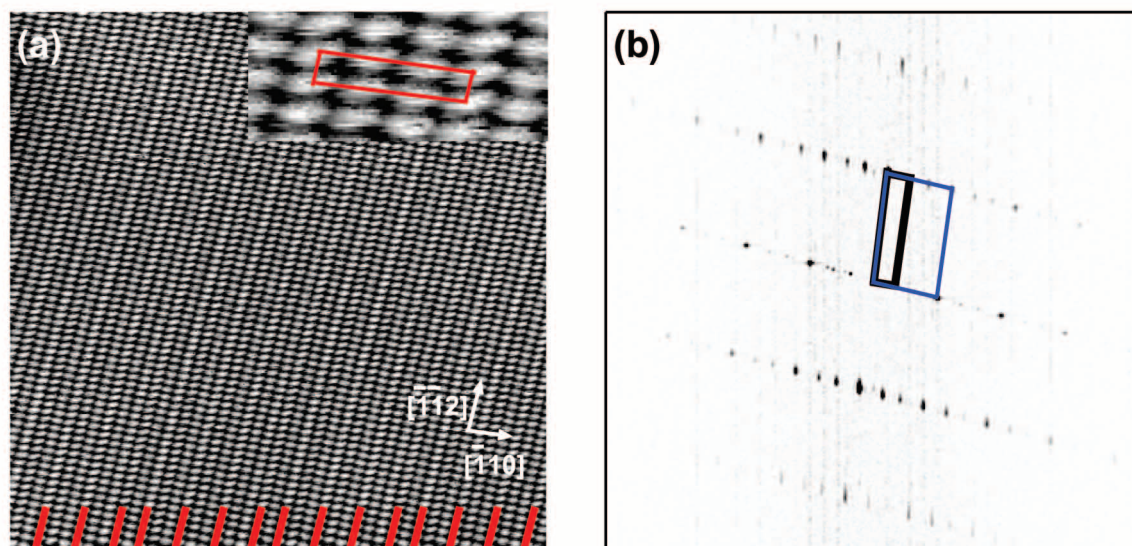


Abbildung 4.57: (a)  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,3 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,2 \text{ nA}$ ; Periodizität: rote Balken; Inset:  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Einheitszelle. (b) Fouriertransformation von (a) mit reziproker Einheitszelle (schwarz) bzw. Drittelzelle (blau).

<sup>†</sup> vgl. Abschnitt 4.3.1 *Titrationsexperimente an der O 530 eV-Spezies* auf Seite 181ff



ein Ausschnitt aus einer  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Domäne zu sehen. Die Fouriertransformation dieses Bildes ist in **(b)** gezeigt. Hier wurde sowohl die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Einheitszelle (schwarz) wie auch die der Drittelzelle (blau) eingezeichnet. Die leichte Verzerrung der Einheitszelle von der rechteckigen Geometrie kommt durch thermische Drift zustande. Qualitativ entspricht dieses Erscheinungsbild sehr gut dem LEED-Bild einer Rotationsdomäne in Abbildung 4.50 **(c)**. Auch hier ist die höhere Intensität jedes dritten Spots gut zu erkennen, was dem Drittelzellmotiv entspricht. Die durch dieses Drittelzellmotiv hervorgerufene Modulation zeigt sich in **(a)** als modulierter Grauwertkontrast der Ellipsoidreihen entlang der dichtgepackten Kristallrichtung. Darüber hinaus ist auch, wie im Inset von **(a)** zu sehen, eine der Modulation folgende unterschiedliche Verdrehung der Ellipsoide zu erkennen. Diese geordnete Abfolge von Dreierperioden, die dem Modell von Abbildung 4.51 entspricht, findet sich zwar lokal, nicht aber wenn ein größerer Bereich betrachtet wird. Die Periode ist in **(a)** anhand der roten Balken am unteren Bildrand verdeutlicht. An drei Stellen finden sich Fehler in der Abfolge der Modulation mit einer statt zwei dunklen Reihen zwischen einer hellen. Dieses Verhalten ist typisch und zeigt sich in praktisch allen STM-Bildern, jedoch finden sich auch Konfigurationen mit vier bzw. ohne dunkle Reihe dazwischen. Entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung sind dagegen keine Änderungen der Helligkeit einer Reihe beobachtbar, d.h. in dieser Richtung ist die Ordnung perfekt. Die Fehler in der  $[\bar{1}10]$ -Richtung könnten durch ein Aneinanderwachsen phasenverschobener  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Domänen erklärt werden. Eine schematische Darstellung zur besseren Illustration findet sich in Abbildung 4.58. Gezeigt sind in **(a)** zwei gleich ausgerichtete, sich nicht lateral berührende Domänen als rot-pink gestreifte Rechtecke. Betrachtet werden soll an dieser Stelle lediglich das Wachstum in der  $[\bar{1}10]$ -Richtung, also entlang der dichtgepackten Richtung des Ag(111)-Einkristalls

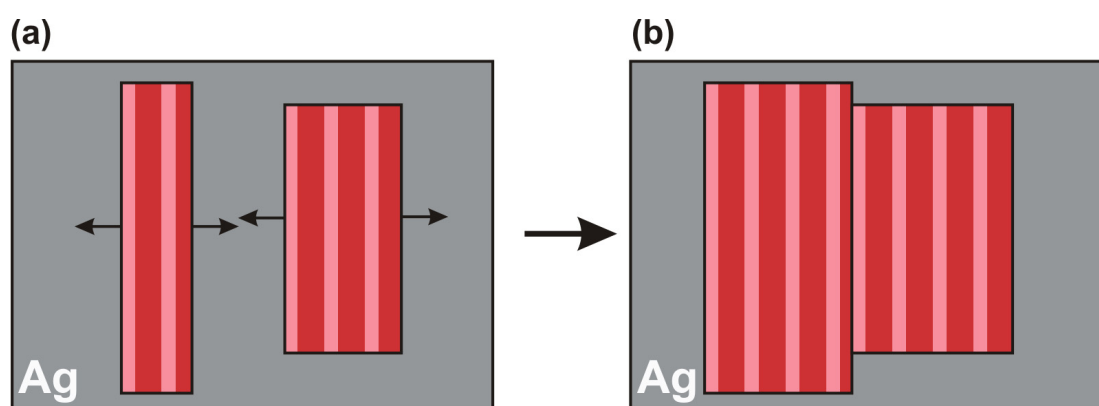


Abbildung 4.58: Schematische Darstellung zur Entstehung der Fehler in der Modulation beim Wachstum der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur (rot-rosa) auf Ag(111) (grau).

(grau). Durch ein laterales Wachstum kommt es schließlich zum Aneinanderwachsen der beiden Domänen in **(b)**. Falls nun die beiden ursprünglichen Wachstumskeime in dieser Richtung keinen Abstand besaßen, welcher ein ganzzahliges Vielfaches von  $|\vec{b}_1|$  war, gibt es eine Unterbrechung der Periodizität an der Domänengrenze, wie in **(b)** gezeigt. Mit diesem Modell kann das Auftreten von 0-4 dunklen Reihen zwischen zwei hellen in den STM-Bildern befriedigend erklärt werden.

An dieser Stelle tritt allerdings ein Problem bei der Interpretation der beobachteten Periodizität als Überlagerung von Grund- und Übergitter auf, was im Umkehrschluss bedeutet, dass die hellen Streifen äquivalenten Positionen entsprechen. Bei einem Fehler an einer Domänengrenze müsste die Drittelzelle demnach gegenüber einer Nachbarreihe lateral verschoben sein. Bei einem Wert von  $|\vec{b}_{1_{Drittel}}| = 7/3 \cdot |\vec{a}_1|$  würde dies eine Verschiebung von ca. 1 Å bedeuten. Ein derartiger lateraler Versatz wurde nicht gefunden. Evtl. relaxiert das System auch lateral beim Vernetzen an der Domänengrenze. Falls es sich um eine dickere Struktur handelt, wofür beispielsweise der hohe Bedeckungsgrad an Sauerstoff im XPS spricht, könnte es auch zu einer schrittweisen lateralen Relaxation kommen. Gegen eine dickere Struktur spricht allerdings neben der guten Sichtbarkeit des Grundgitters im LEED (die I/V-Kurven der Grundgitterreflexe zeigen einen hohen Anteil des Ag(111)-Substrats) auch die Tatsache, dass ausschließlich Stufenhöhen der Ag(111)-Unterlage gemessen wurden (vgl. Abbildung 4.53). Eine dickere Struktur müsste demnach entweder an allen gemessenen Stellen eine identische Dicke aufweisen, oder die atomaren Schichtabstände innerhalb der dicken Struktur müssten zufälligerweise gleich den Schichtabständen im Ag(111)-Substrat sein. Da die Struktur trotz intensiver LEED-I/V-Analysen durch EHRENSPERGER nicht gelöst werden konnte, besteht diese Unklarheit fort.

Die Größe der Ellipsoide in den STM-Bildern der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur würde nahelegen, dass es sich hierbei um eine atomare Auflösung handelt, diese also die Atome der Struktur darstellt. Diese Schlussfolgerung darf jedoch bei der Tunnelmikroskopie nicht gezogen werden, da nicht die Topographie, sondern die lokale elektronische Struktur (LDOS) der Oberfläche bei  $E_F$  abgebildet wird, wie Gleichung 3.16 auf Seite 40 zeigt. Bei einer chemischen Bindung könnte z.B. die sichtbare Elektronendichte zwischen den beiden Atomen sitzen. Aus dem STM-Bild kann demnach nicht direkt auf die Struktur geschlossen werden. Dies zeigt sich oft daran, dass die Abbildung von der gewählten Tunnelspannung abhängt. Derartige Experimente sind wegen möglicher Änderungen des Spitzenzustandes schwieriger

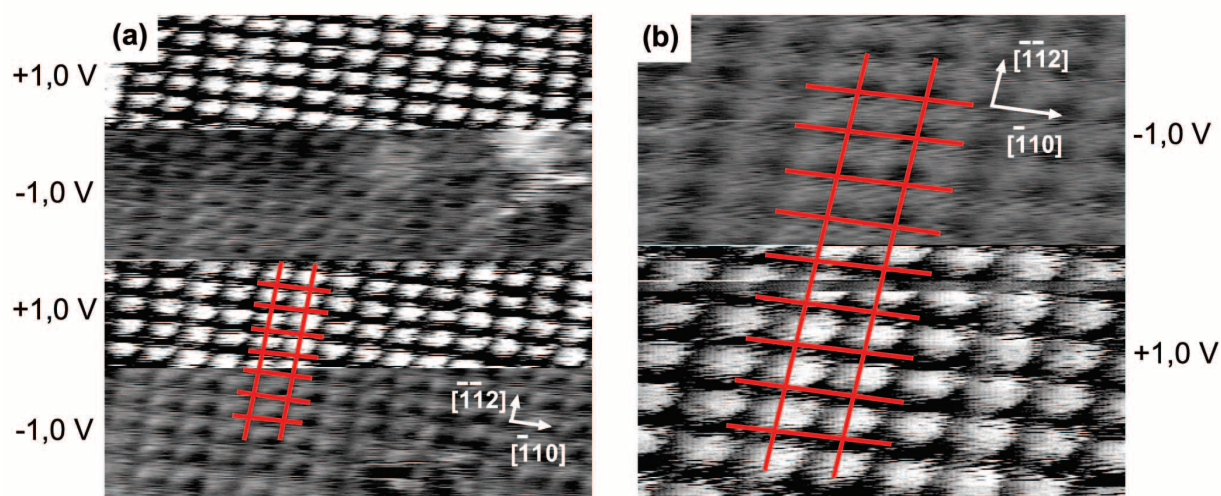


Abbildung 4.59: STM-Bilder zum tunnelsepektroskopischen Verhalten der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur. (a)  $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = \pm 1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,03 \text{ nA}$ ; (b)  $50 \times 50 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = \pm 1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,03 \text{ nA}$ .

als gewöhnliche abbildende Tunnelmikroskopie. Dennoch ist es in einigen Fällen gelungen, derartige Aufnahmen anzufertigen, wie Abbildung 4.59 beispielhaft zeigt. Die Tunnelspannung  $U_t$  wurde hierbei während der Bildaufnahme zwischen  $-1,0$  und  $+1,0 \text{ V}$  umgepolt und zwar in (a) dreimal bzw. in (b) einmal. Die Umpolung korreliert im STM-Bild mit einer deutlichen Änderung des Bildkontrastes, der insbesondere durch den mehrfachen Spannungswechsel in (a) nicht mit einer Änderung des Spitzenzustandes erklärbar ist. Die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur zeigt also offensichtlich ein tunnelsepektroskopisches Verhalten. Durch Einzeichnen des Gitters in die STM-Bilder ist deutlich ein lateraler Versatz der Ellipsoide zu erkennen. Bei  $U_t = -1,0 \text{ V}$  sind diese um einen halben Drittelzellvektor in der  $[\bar{1}10]$ -Richtung und damit in der Mitte zwischen der Ellipsoidposition bei  $U_t = +1,0 \text{ V}$  verschoben. In der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung hingegen ist kein Versatz beobachtbar. Derartige Effekte sind jedoch ohne Rechnungen nicht im Sinn von Strukturinformationen zu interpretieren.

Andere Beobachtungen enthalten jedoch sehr wohl Strukturinformationen. Eine größere Anzahl an STM-Bildern lässt darauf schließen, dass die Vernetzung in der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung stärker ist als in der  $[\bar{1}10]$ -Richtung. An den Rändern der geordneten Bereiche findet sich in der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung ein Ausfransen, während dies in der anderen Richtung nicht zu beobachten ist, wie in Abbildung 4.60 auf der folgenden Seite an zwei Beispielen dargestellt.

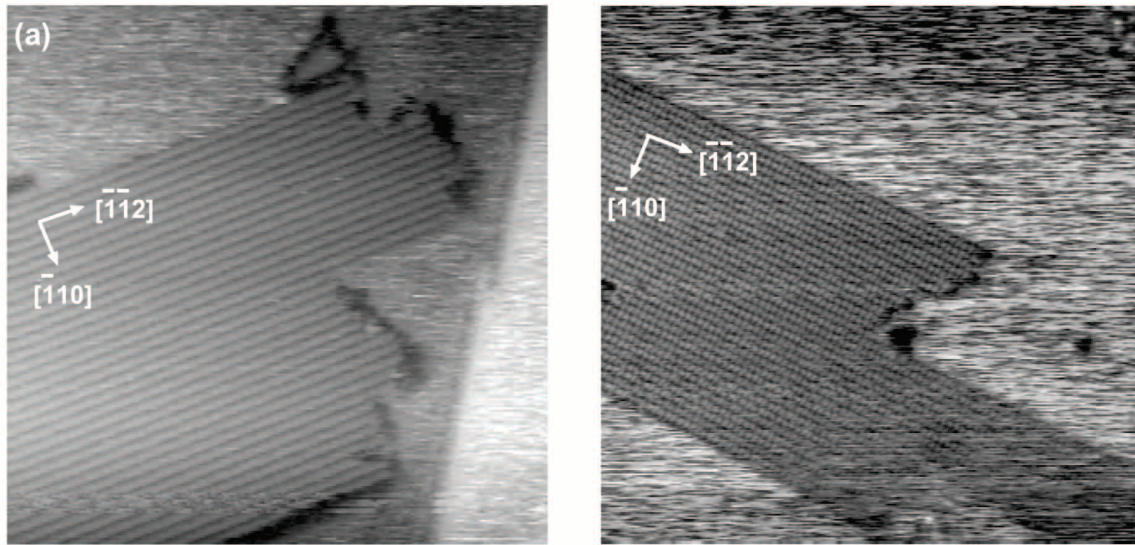


Abbildung 4.60: STM-Bilder zum Ausfransen in der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. **(a)**  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,1 \text{ nA}$ ; **(b)**  $400 \times 400 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ .

Nach der Diskussion der 530,7 eV-Spezies soll abschließend noch das tunneltroskopische Erscheinungsbild der Probe vor der thermischen Entfernung der O 528 eV-Spezies beschrieben werden. Im XPS sind unter diesen Bedingungen drei Sauerstoffspezies mit Bindungsenergien bei 528,3 eV, 530,2 eV bzw. 530,7 eV vorhanden. Bei einer Probe zu einem relativ frühen Zeitpunkt der Präparation, also bei geringer Sauerstoffbedeckung, zeigten sich bei den STM-Untersuchungen zwei geordnete Strukturen, die beide in Abbildung 4.61 **(a)** auf der folgenden Seite zu sehen sind. Auf der oberen Terrasse befindet sich die  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion, welche typischerweise in einer honigwabenhähnlichen Struktur abgebildet wird.<sup>[106,190–192,214]</sup> Der gemessene Einheitszellvektor von  $|\vec{b}_{(4 \times 4)}| = 11,6 \text{ \AA}$  stimmt sehr gut mit dem theoretischen Wert überein. Auf der unteren Terrasse findet sich eine zweite, von der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion deutlich verschiedene Struktur. Zwar zeigt auch diese eine hexagonale Symmetrie, aber die Einheitszelle ist gegenüber der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion um  $30^\circ$  verdreht, wie anhand der Insets **(a)** und an der Fouriertransformation **(b)** zu erkennen ist. Der Elementarzellvektor beträgt in diesem Fall  $|\vec{b}| = 15,0 \text{ \AA}$  und ergibt so bei einer Verdrehung von  $30^\circ$  gegen das Grundgitter eine kommensurable Struktur, wie in Abbildung 4.62 zu sehen ist. Es handelt es sich um eine  $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})\text{R}30^\circ$ -Struktur. Aus einem Vergleich aufeinanderfolgender STM-Bilder an derselben Stelle ist eine Mo-

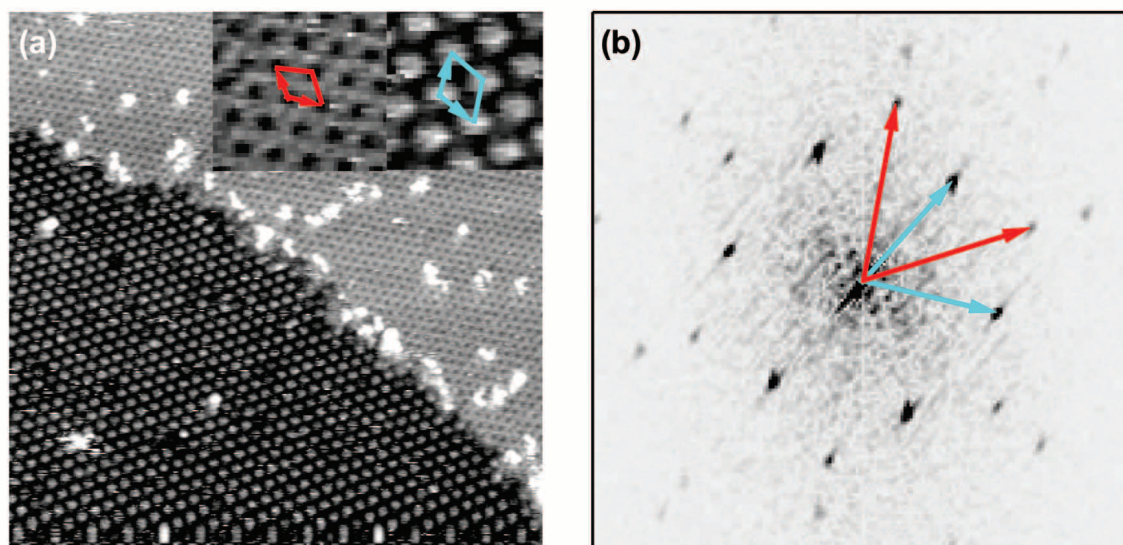


Abbildung 4.61: STM-Bild nach O 530 eV-Präparation, vor thermischer Entfernung der  $p(4 \times 4)O$ -Rekonstruktion. In (a)  $600 \times 600 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,1 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ ; Inset:  $p(4 \times 4)O$ - bzw.  $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R30^\circ$ -Einheitszelle. In (b) Fouriertransformation von (a).

bilität von Elementen dieser Struktur auf der Zeitskala der Aufnahme zu erkennen, die dunkleren Defekte in der  $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R30^\circ$ -Struktur werden zum Teil aufgefüllt. Wie die  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Phase ist auch diese Struktur im Ag(111)/O-System bisher unbekannt. Da jedoch die rekonstruierten Strukturen von Ag(111) gut untersucht sind,<sup>[191]</sup> kann vermutet werden, dass die  $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R30^\circ$ -Struktur keine einfache rekonstruierte Phase darstellt und eine oder beide O 530 eV-Sauerstoffspezies enthält.

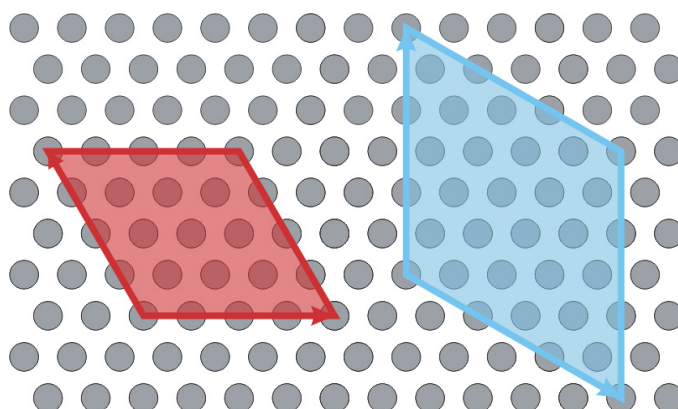


Abbildung 4.62: Einheitszellen der beiden in Abbildung 4.61 gefundenen geordneten Phasen, der  $p(4 \times 4)O$ -Rekonstruktion (rot) bzw. der  $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R30^\circ$ -Struktur (blau) auf Ag(111) (grau).



Neben dieser neuen geordneten Struktur ist außerdem in vielen Bildern eine partielle Ausrichtung der Stufenkanten in die  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung zu beobachten. Aus den STM-Messungen an Proben, welche ausschließlich die 530,7 eV-Spezies enthalten, ist bekannt, dass diese entweder ungeordnet, oder aber als  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur vorliegt. Da zu einem späteren Zeitpunkt der O 530 eV-Präparation, also bei hoher Sauerstoffbedeckung, auch vor der thermischen Entfernung der O 528 eV-Spezies bereits ein signifikanter, teilweise sogar dominierender Anteil an 530,7 eV-Komponente gemessen wurde, sollte die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur bei derartigen Proben in STM-Messungen auftreten. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.63 zu sehen. XP-spektroskopisch wurden vor Beginn des STM-Experiments 4,1

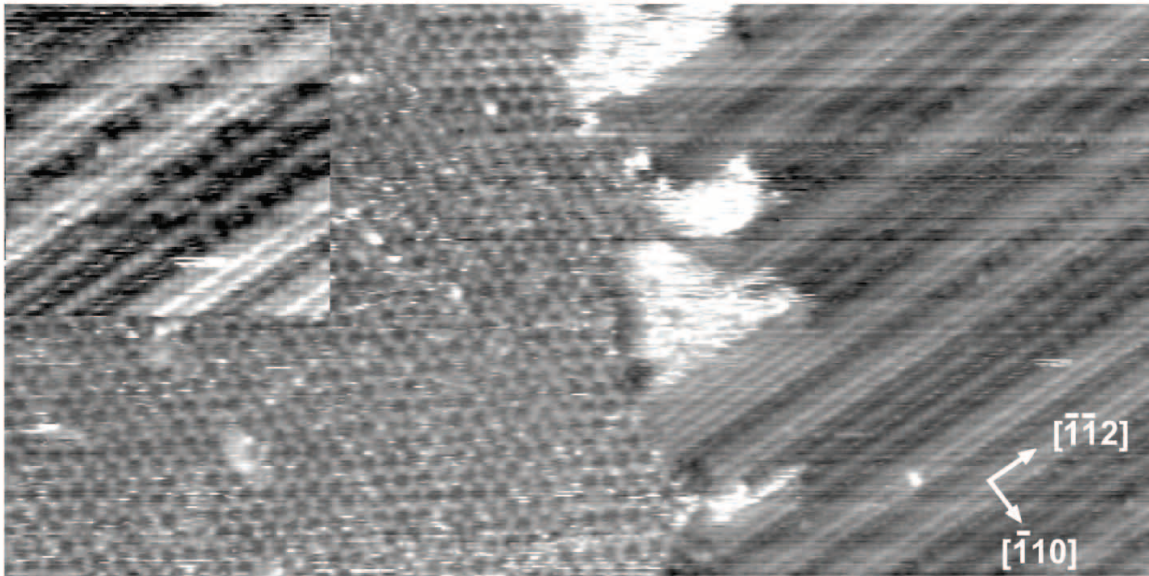


Abbildung 4.63: STM-Bild nach O 530 eV-Präparation, vor thermischer Entfernung der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion.  $600 \times 300 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ .

normierte Einheiten O 528 eV-Spezies und 5,5 bzw. 16,6 normierte Einheiten der 530,2 eV- bzw. der 530,7 eV-Komponente gemessen. Neben der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion im linken Bildteil erscheint rechts auch eine Streifenphase. Die Streifen verlaufen in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung wie bei der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur. Außerdem ist im Bereich der Phasengrenze eine ungeordnete Struktur vorhanden. Auffällig an der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-artigen Struktur ist, dass bei dieser, im Gegensatz zu den im vorangegangenen Abschnitt gezeigten Ergebnissen, einzelne Reihen entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung fehlen. Stattdessen ist in diesen Bereichen eine abweichende Struktur zu erkennen, wie im Inset von Abbildung 4.63 dargestellt. Die aufgrund der mäßigen Bildqualität schwierige Bestimmung der Periodizitäten dieser modifizierten

$(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur wurde sowohl über die Fouriertransformation als auch durch Ausmessen im Realraum versucht. Es ergibt sich für die  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion mit  $11,3 \text{ \AA}$  eine sehr gute Übereinstimmung mit den Gitterparametern. Bei der anderen Struktur resultieren Elementarzellvektoren von  $|\vec{b}_1| = 7,2 \text{ \AA}$  bzw.  $|\vec{b}_2| = 5,0 \text{ \AA}$  für die Bereiche ohne fehlende Reihen, was entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung sehr gut mit der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur übereinstimmt. In der dichtgepackten Richtung des Grundgitters findet sich dagegen eine signifikante Abweichung zum erwarteten Wert von  $6,74 \text{ \AA}$ . Bei fehlenden Reihen verdoppelt sich  $|\vec{b}_1|$  zu  $14,3 \text{ \AA}$ . So gibt es u.a. auch Reihen, die lediglich teilweise fehlen. Die Feinstruktur entlang der fehlenden Reihen beträgt rund  $9,8 \text{ \AA}$  und stellt damit ebenfalls ungefähr eine Verdoppelung der Periodizität dar. Das Auftreten fehlender Reihen in  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-artigen Strukturen wurde in einer Großzahl an STM-Messungen des Zustands vor der thermischen Entfernung der O  $528 \text{ eV}$ -Spezies immer wieder beobachtet.

Im Extremfall fehlt hierbei jede zweite Reihe, wie exemplarisch in Abbildung 4.64 (a) zu sehen ist. Im vorliegenden Fall ist keine Feinstrukturierung innerhalb der fehlenden Reihen erkennbar. Über die Fouriertransformation in (b) wurden beide Strukturen ausgemessen, wobei im Fall der streifigen Phase nur die Periodizität senkrecht zu den Reihen, entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung aufgelöst wird. Für die  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion zeigt sich mit ei-

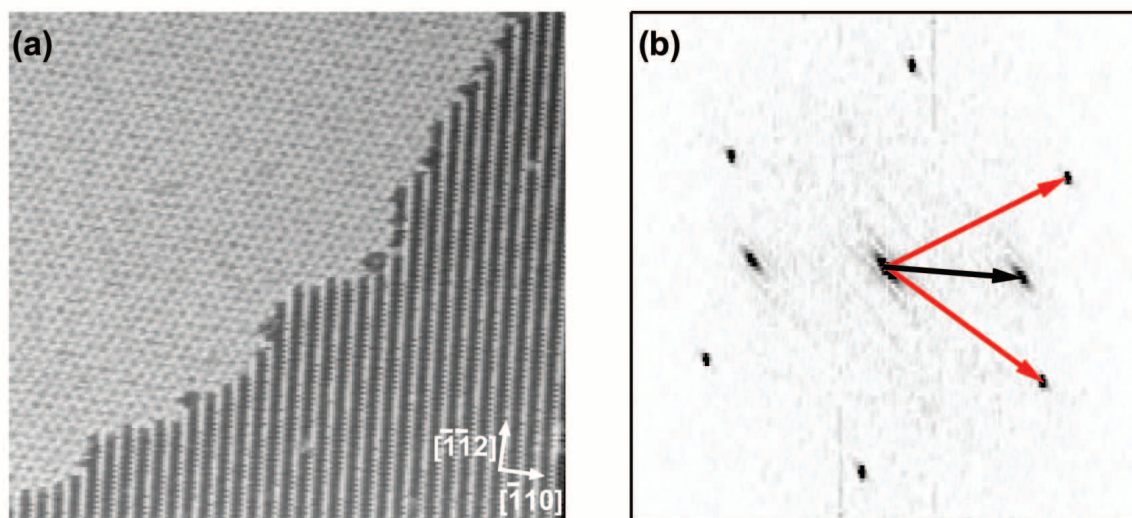


Abbildung 4.64: STM-Bild nach O  $530 \text{ eV}$ -Präparation, vor thermischer Entfernung der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion. In (a)  $500 \times 456 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ . In (b) Fouriertransformation von (a).

nem Überstrukturparameter von  $11,4 \text{ \AA}$  wiederum eine sehr gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert. Ein etwaiger nennenswerter Einfluss durch Drift im STM-Bild kann aufgrund von nahezu identischen Werten in den drei gemessenen Richtungen ausgeschlossen werden. Diese Argumentation ist für die folgende Bestimmung des Reihenabstands der streifigen Phase in **(a)** von Bedeutung. Sowohl über die Fouriertransformation wie auch durch Ausmessen im Realraum ergibt sich eine Periodizität von  $14,7 \text{ \AA}$ . Basierend auf einem  $\frac{1}{3} \cdot |\vec{b}_1|$  von  $6,74 \text{ \AA}$  für die Drittelzelle wäre ein Wert von  $13,5 \text{ \AA}$  zu erwarten gewesen. Da diese Abweichung, wie dargelegt, nicht auf den Einfluss von Drift zurückzuführen ist, handelt es sich folglich nicht bloß um eine modifizierte  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Phase, bei der jede zweite Reihe dunkel erscheint. Eine Bestimmung der Ausrichtung dieser Reihen über die Fouriertransformation und im Realraum ergibt im Rahmen der Messgenauigkeit die  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Die in der Richtung senkrecht zu den Reihen gemessene Periodizität zeigt in guter Näherung einen Wert von  $5 \cdot |\vec{a}_1|$ . In beiden beschriebenen Fällen kommt es also neben dem Fehlen von Reihen auch zu einer Verzerrung der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Phase zu einer mit dem Grundgitter kommensurablen Struktur. Hierbei könnte das Fehlen von Reihen im STM auch durch eine zusätzliche Besetzung mit Sauerstoff erklärt werden. In diesem Fall könnte die gefundene streifige Struktur eine entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung leicht verzerrte, sauerstoffterminierte Abwandlung der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur sein.

Insgesamt zeigen die tunneltroskopischen Untersuchungen eine gute Übereinstimmung zu den Modellvorstellungen, die auf Basis von XPS- sowie thermischen Untersuchungen der O 530 eV-Spezies in den letzten beiden Abschnitten aufgestellt wurden. Nach diesen sollten die 530,2 eV- mit der 528,3 eV-Spezies assoziiert sein. Beide sollten mit der 530,7 eV-Spezies um die Oberfläche konkurrieren. Die nach den ARXPS-Messungen erwartete Oberflächenspezies der 530,7 eV-Komponente erscheint im STM als ungeordnete Phase bzw. ab einer Grenzkonzentration von  $\Theta_{\text{O}} \approx 0,5 \text{ ML}$  auch als geordnete  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur. Außerdem sind die Stufenkanten entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung ausgerichtet. Bei zusätzlicher Anwesenheit der 528,3 eV- und der 530,2 eV-Spezies zeigt sich ein deutlich komplexeres Bild. Hier konkurriert die  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion mit zwei anderen Strukturen um die Oberfläche, einer streifigen,  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -artigen Phase sowie der  $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})\text{R}30^\circ$ -Struktur. Bei welcher von beiden es sich um die spektroskopisch als 530,2 eV-Spezies identifizierte Phase handelt bleibt offen. Dies liegt u.a. darin begründet, dass eine Bestimmung der relativen Anteile dieser Phasen mittels STM aufgrund der mesoskopischen Phasenverteilung auf dem Einkristall praktisch nicht möglich ist.



## 4.3 Reaktionsexperimente auf Ag(111) – Überwindung des pressure gap

Nach der detaillierten Darlegung und Diskussion der Ergebnisse der realkatalytischen Untersuchungen in Kapitel 4.1 *Experimente im Flussreaktor* und der Experimente unter UHV-Bedingungen in Kapitel 4.2 *UHV-Experimente – Surface Science-Ansatz*, soll nun dem Schema von Abbildung 4.1 auf Seite 60 folgend versucht werden, das pressure gap-Problem für die Ethylenepoxidierung über Ag-Katalysatoren zu überwinden. Hierzu werden Experimente vorgestellt, in welchen die Reaktivität von Ag(111)-Einkristallen gegenüber dem Reaktionsgas unter Zuhilfenahme oberflächensensitiver Analytik untersucht wurde. Diese lassen sich im Wesentlichen in drei Kategorien einteilen, nämlich Titrationsexperimente der O 530 eV-Spezies, TPR-Experimente auf Ag(111) und in situ-STM-Untersuchungen der Reaktion. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen in den nachfolgenden Abschnitten dargestellt und interpretiert werden.

### 4.3.1 Titrationsexperimente an der O 530 eV-Spezies

Nach der eingehenden spektroskopischen und strukturellen Untersuchung der O 530 eV-Spezies stellt sich natürlich die Frage nach deren Rolle bei der Ethylenepoxidierung über Ag-Katalysatoren. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Reaktivität bzgl. unterschiedlicher Gase untersucht. Hierbei wurde einerseits CO als im Gebiet der Surface Science häufig verwendetes Reduktionsmittel getestet, andererseits aber auch C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Der Unterschied zwischen diesen beiden Molekülen besteht vor allem darin, dass CO aufgrund der energetischen Lage und der Struktur von HOMO und LUMO einen nukleophilen Angriff erfährt,<sup>[203]</sup> während C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> durch sein  $\pi$ -Elektronensystem auch mit einem Elektrophil reagieren kann. Ein Vergleich der gefundenen Reaktivitäten kann daher erste Hinweise auf die chemische Natur der O 530 eV-Spezies geben. Vor Beginn des Experiments wurde die O 530 eV-Spezies präpariert und anschließend die O 528 eV-Spezies thermisch entfernt. Spektroskopisch zeigte die Probe fast ausschließlich die 530,7 eV-Spezies. Um die Reaktivität quantifizieren zu können, wurde in der Weise vorgegangen, dass die Probe auf 400-500 K geheizt und über ein Feindosierventil im backfill-Modus unter UHV-Bedingungen dem Reduktionsmittel ausgesetzt wurde. Die erhöhte Temperatur diente hierbei dazu, entstandene Produkte von der Oberfläche zu entfernen, um so ein etwaiges Verblocken zu vermeiden. Die Wahl der Tem-

peratur basiert auf publizierten Werten für die Desorptionstemperatur von  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{EtO}$  von ca. 400 K auf  $\text{Ag}(111)$ .<sup>[26,28–31]</sup> Nach bestimmten Dosen<sup>‡</sup> an Reduktionsmittel wurde die Gaszufuhr gestoppt, die Probe abgekühlt und mittels XP-Spektroskopie eine Änderung der Menge an O 530 eV-Spezies detektiert. Anschließend wurde die Probe wieder erwärmt und weiteres Reduktionsmittel dosiert. Durch diese Art von Titration der O 530 eV-Spezies mit dem Reduktionsmittel konnte dessen Reaktivität bzgl. CO bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$  quantifiziert werden. Aufgrund der erhöhten Temperaturen und der damit einhergehenden reversiblen Umwandlung der beiden Komponenten bei 530,2 und 530,7 eV, wie im Abschnitt 4.2.3.3 *Thermisches Verhalten der O 530 eV-Spezies* beschrieben, wurde bei der Auswertung der XP-Spektren auf eine Differenzierung zwischen diesen beiden verzichtet. Abbildung 4.65 zeigt das Ergebnis der CO-Titration. Für eine Quantifizierung sind in (b) die ermittelten

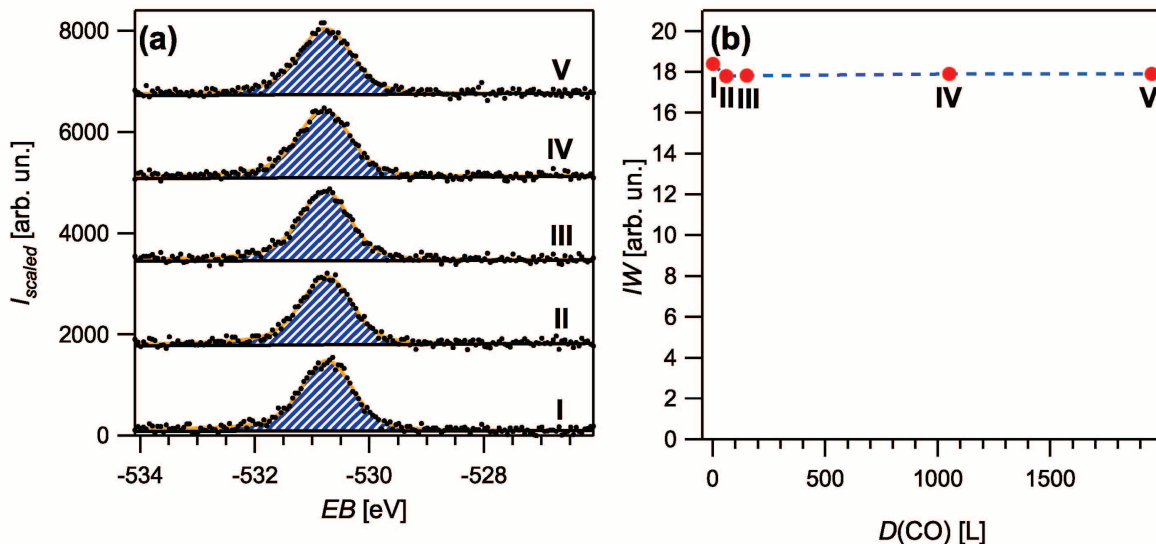


Abbildung 4.65: Titration der O 530 eV-Spezies mit CO bei  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar (**II**, **III**) bzw.  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar (**IV**, **V**) bei  $T = 400 - 500$  K mit den auf das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal normierten XP-Spektren (a). Auftragung der skalierten Integralwerte  $IW$  gegen die Dosis  $D$  (b).

skalierten Integralwerte  $IW$  der O 530 eV-Spezies gegen  $D(\text{CO})$  aufgetragen. Abgesehen von einer sehr kleinen Änderung zu Beginn der Titration zeigt sich keine messbare Reaktivität bzgl. CO, sogar nach Dosierung von knapp 2000 L. Dies stellt die vierfache Menge an Reduktionsmittel dar, die nach Untersuchungen von REICHELDT benötigt werden, um 5,3 normierte Einheiten der O 528 eV-Spezies zu entfernen.<sup>[106]</sup>

<sup>‡</sup> Dosis  $D = p \cdot t$ ; Einheit: Langmuir;  $1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$

Als zweites Reduktionsmittel wurde  $C_2H_4$  getestet, der Reaktand für die Ethylenepoxidierung über Silber. Das experimentelle Vorgehen war hierbei analog zur CO-Titration. Im Unterschied zum ersten Fall zeigt sich hier eine klare Reaktivität der O 530 eV-Spezies gegenüber  $C_2H_4$ , wie in Abbildung 4.66 zu sehen ist. Eine quantitative Auswertung der

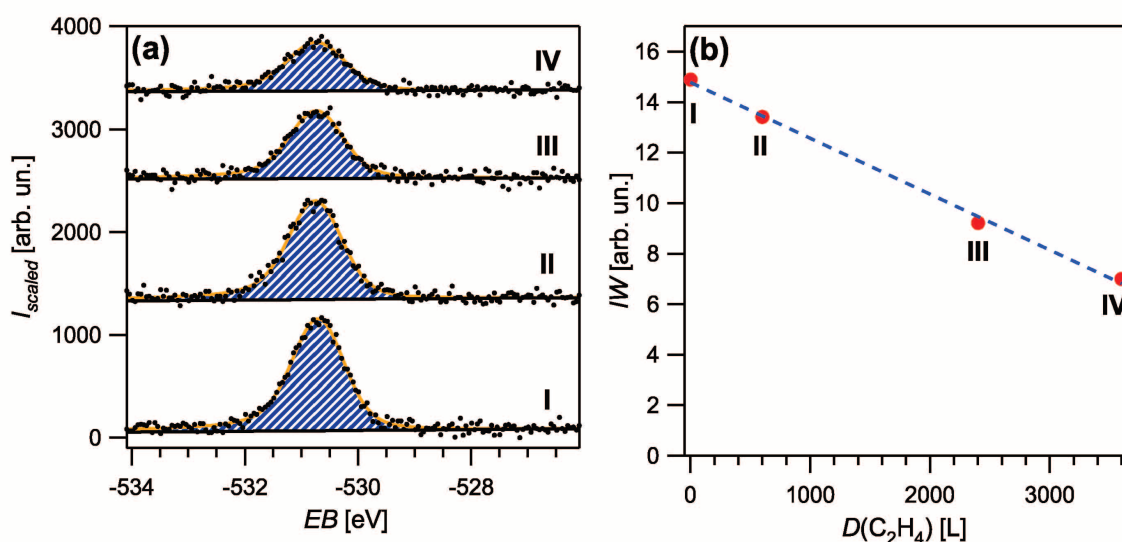


Abbildung 4.66: Titration der O 530 eV-Spezies mit  $C_2H_4$  bei  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar (**II**) bzw.  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar (**III**, **IV**) bei  $T = 450$  K mit den auf das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal normierten XP-Spektren (**a**). Auftragung der skalierten Integralwerte  $IW$  gegen die Dosis  $D$  (**b**).

XP-Spektren von (**a**) ist in (**b**) dargestellt. Es zeigt sich eine lineare Abnahme der Menge an O 530 eV-Spezies mit der Dosis an  $C_2H_4$ , was eine Reaktionsordnung von Null bedeutet. Eine Interpretation wäre, dass die Anzahl an aktiven Zentren konstant bleibt und laufend Sauerstoff von unterhalb der Oberfläche aus dem im XPS sichtbaren Bereich nachgeliefert wird. Aus diesen Daten lässt sich auch die Reaktionswahrscheinlichkeit  $P_{Rkt}$  durch den Quotienten aus der Änderung der Bedeckung  $\Theta_O$  mit der Zeit  $t$  über die Stoßzahl  $Z$  ausdrücken:

$$P_{Rkt} = \frac{d\Theta_O}{dt} = \frac{\Delta\Theta_O}{D} \cdot \sqrt{2\pi m_{C_2H_4} k_B T} \quad (4.63)$$

Nach der kinetischen Gastheorie kann letztere über die Dosis  $D$ , die Masse des Ethylenmoleküls  $m_{C_2H_4}$ , die Boltzmannkonstante  $k_B$  und die Temperatur  $T$  ausgedrückt werden.  $\Delta\Theta_O/D$  folgt aus der Steigung der Geraden in (**b**) unter der Annahme, dass  $0,375 \text{ ML}^\S$  einem skalierten XPS-Integral von 8 entspricht. Als Temperatur muss die Gastemperatur und nicht die Proben­temperatur verwendet werden, daher beträgt  $T = 300$  K. Die Re-

<sup>§</sup> aus 1 ML  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion resultieren  $0,375 \text{ ML O}$

aktionswahrscheinlichkeit  $P_{Rkt}$  ergibt sich hieraus zu  $5,3 \cdot 10^{-4}$ . Dieser Wert liegt rund vier Größenordnungen über den aus den Flussexperimenten abgeschätzten Reaktionswahrscheinlichkeiten (vgl. Tabelle 4.4 auf Seite 90). Allerdings muss beachtet werden, dass in den Flussexperimenten eine katalytische Reaktion untersucht wurde, während es bei der beschriebenen Titration zum schrittweisen Abreagieren der vorhandenen O 530 eV-Spezies kam. Der ermittelte Wert von  $5,3 \cdot 10^{-4}$  für  $P_{Rkt}$  bezieht sich demnach nur auf das Abreagieren dieser Spezies. Mit großer Wahrscheinlichkeit stellt jedoch, u.a. aufgrund des äußerst geringen Haftkoeffizienten für O<sub>2</sub> auf Ag, die Bildung der aktiven Sauerstoffspezies den begrenzenden Faktor für die Gesamtreaktion dar. Daher stehen die gefundenen Reaktionswahrscheinlichkeiten nicht im Gegensatz dazu.

Nachdem eine Reaktivität der O 530 eV-Spezies mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nachgewiesen werden konnte, wurde in einem nächsten Satz an Experimenten versucht, unter ähnlichen  $p/T$ -Bedingungen tunnelmikroskopische Daten an einer Probe nach Präparation der 530,7 eV-Spezies zu gewinnen. Aufgrund von thermischer Drift bei erhöhter Temperatur sowie wegen vermehrter Spitzeninstabilitäten durch die reaktive Gasphase gestalteten sich derartige STM-Messungen deutlich schwieriger als reine UHV-Experimente bei Raumtemperatur. Bei diesen in situ-Experimenten konnten jedoch strukturelle sowie morphologische Änderungen direkt während des Ablaufs der Reaktion beobachtet werden. Ferner bestand auch noch die Möglichkeit, transiente Spezies im Reaktionsablauf nachzuweisen. Ein erstes Beispiel für ein derartiges Experiment zeigt Abbildung 4.67. Die drei STM-Bilder in (a)-(c) wurden

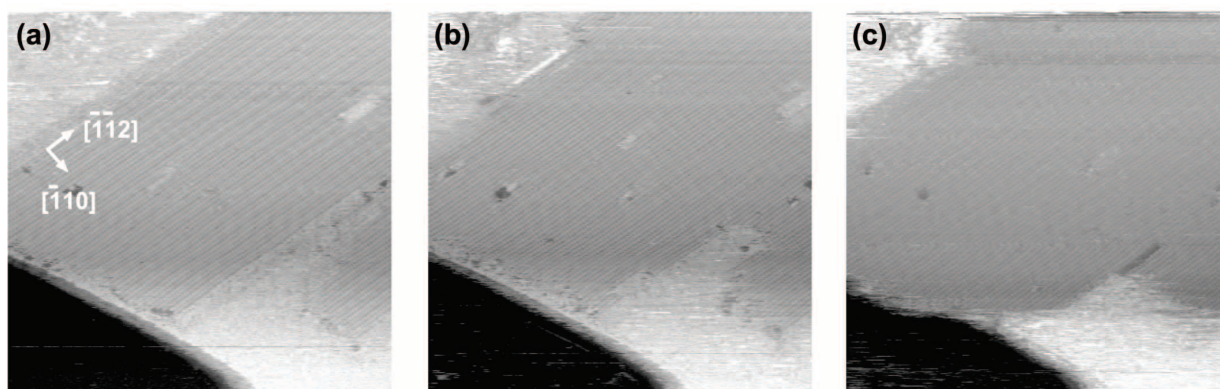


Abbildung 4.67: Umwandlung der 530,7 eV-Spezies während der Reaktion mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $T = 360$  K. (a)-(c): aufeinanderfolgende Bilder mit  $D(\text{C}_2\text{H}_4) \approx 90$  L pro Bild.  $600 \times 600 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +0,7$  V,  $I_t = 0,1$  nA.

während der Dosierung mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  bei erhöhter Temperatur ( $T = 360\text{ K}$ ) aufgenommen und zeigen ein Gemisch aus ungeordneter Phase und  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur. Auf Basis der eingestellten Scanfrequenz sowie des  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Drucks während der Reaktion kann die Dosis pro STM-Bild zu ca. 90 L abgeschätzt werden. Neben einer beginnenden Auflösung der Stufenkantenausrichtung in (c) ist beim Vergleich der drei STM-Bilder in der rechten Bildhälfte eine lokale Umwandlung von ungeordneter in die  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur zu erkennen. Diese Fluktuation der beiden Spezies stellt einen weiteren wichtigen Hinweis auf die enge strukturelle Beziehung dieser zueinander dar.

STM-Aufnahmen während der Reaktion der O 530 eV-Spezies mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  über einen längeren Zeitraum lieferten einen guten Eindruck über die strukturellen und morphologischen Effekte auf der Oberfläche. Eine derartige Serie ist in Abbildung 4.68 (a)-(d) zu sehen. Neben der streifigen  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur in einer Rotationsdomäne in dunkelgrau ist

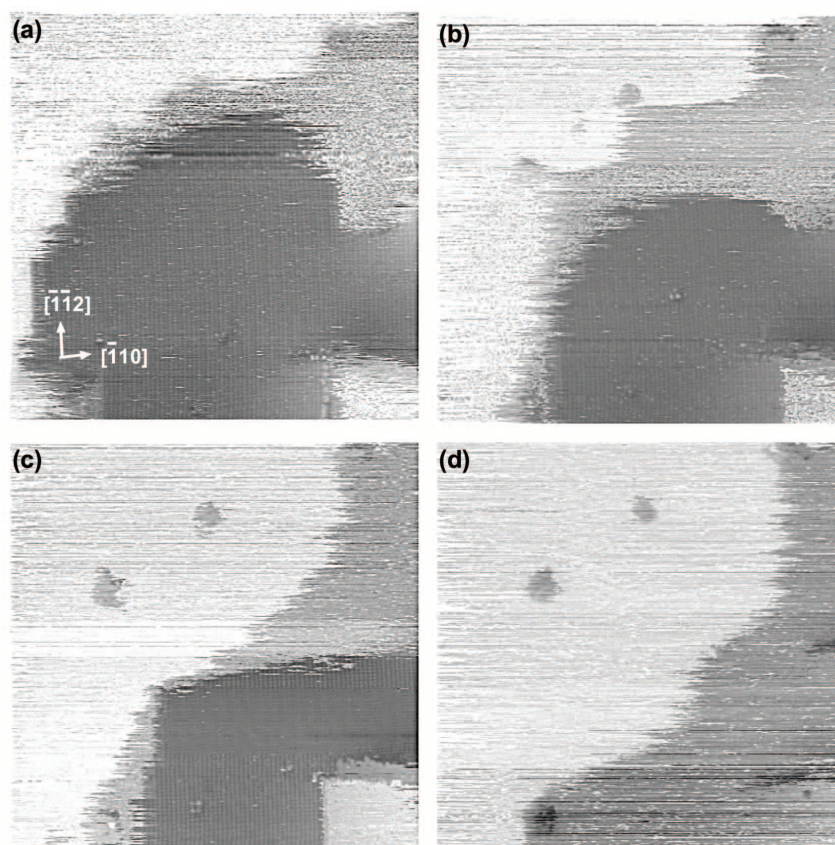


Abbildung 4.68: Reaktion der 530,7 eV-Spezies: 696 s (a), 1565 s (b), 2087 s (c) bzw. 2609 s (d) bei  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $T = 360\text{ K}$ .  $600 \times 600 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +0,7\text{ V}$ ,  $I_t = 0,1\text{ nA}$ .

auch die ungeordnete Phase auf derselben Ebene (rechts, etwas heller abgebildet) bzw. links oben eine Terrasse darüber zu sehen. Während der Reaktion mit  $C_2H_4$  wird einerseits die ausgerichtete Kantenstruktur aufgelöst, wie beim Vergleich von **(a)** und **(b)** am linken Bildrand klar ersichtlich, andererseits kommt es auch zu einer sukzessiven Umwandlung der geordneten  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur in die ungeordnete Phase. Bei Betrachtung der STM-Bilder von **(a)** und **(c)** ist dies beispielsweise in der linken unteren Bildhälfte erkennbar. Die Phasengrenze in diesem Bereich zeigt noch eine Ausrichtung entlang der Einheitsvektoren der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur. Ein klares Indiz auf das Vorhandensein von mobilem Silber zeigt sich insbesondere auf der oberen Terrasse durch die ausgefranste, nicht ausgerichtete Stufenkante, die beim Gang von **(a)** bis **(d)** immer weiter in das Bild hineinwächst. Das Wachstum der Terrasse ist ein Hinweis auf bei der Abreaktion freigesetzte Ag-Atome und damit auf eine höhere Packungsdichte für Ag in der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur im Vergleich zur Ag(111)-Oberfläche. Dies scheint verwunderlich, da letztere die am dichtest gepackte und damit thermodynamisch stabilste Oberflächenterminierung von metallischem Silber darstellt. Eine mögliche Erklärung für das beobachtete Phänomen wäre jedoch, dass die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur aus mehreren Schichten mit einem Ag-Gesamtbedeckungsgrad  $\Theta_{Ag} > 1$  besteht. Diese Interpretation ist jedoch rein spekulativ, da der gewählte Bildausschnitt für das Aufstellen einer Massenbilanz zu klein ist.

Da, wie durch die vorangegangenen Titrationsexperimente in Abbildung 4.66 dargestellt, mit der  $C_2H_4$ -Dosierung eine sukzessive Abnahme der Menge an O 530 eV-Spezies einherging, sollen abschließend noch die Auswirkungen einer weiter fortgeschrittenen Reaktion auf die morphologischen bzw. strukturellen Änderungen der Katalysatoroberfläche diskutiert werden. Hierzu sei auf die Gegenüberstellung von STM-Messungen in Abbildung 4.69 vor **(a)** bzw. nach **(b)** Durchführung der Titrationsexperimente verwiesen (verschiedene Oberflächenpositionen). Beide STM-Bilder gehören zur in situ-STM-Messung von Abbildung 4.68 und stellen eine mehrfach beobachtete strukturelle, durch die Reaktion von  $C_2H_4$  mit der O 530 eV-Spezies hervorgerufene Änderung dar. Vor Beginn des Titrationsexperiments zeigt sich die typische Erscheinungsform der O 530 eV-Spezies nach der thermischen Entfernung der O 528 eV-Spezies. Die XP-spektroskopisch durch eine Bindungsenergie von 530,7 eV charakterisierte Sauerstoffphase manifestiert sich im STM-Bild von **(a)** als ein Gemisch aus ungeordneter Phase und  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur. Hinzu kommt eine Ausrichtung der Stufenkanten entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Die Dosierung von  $C_2H_4$  bei erhöhter Temperatur führte im Umsatzexperiment zur Entfernung von Sauerstoff von der Katalysa-



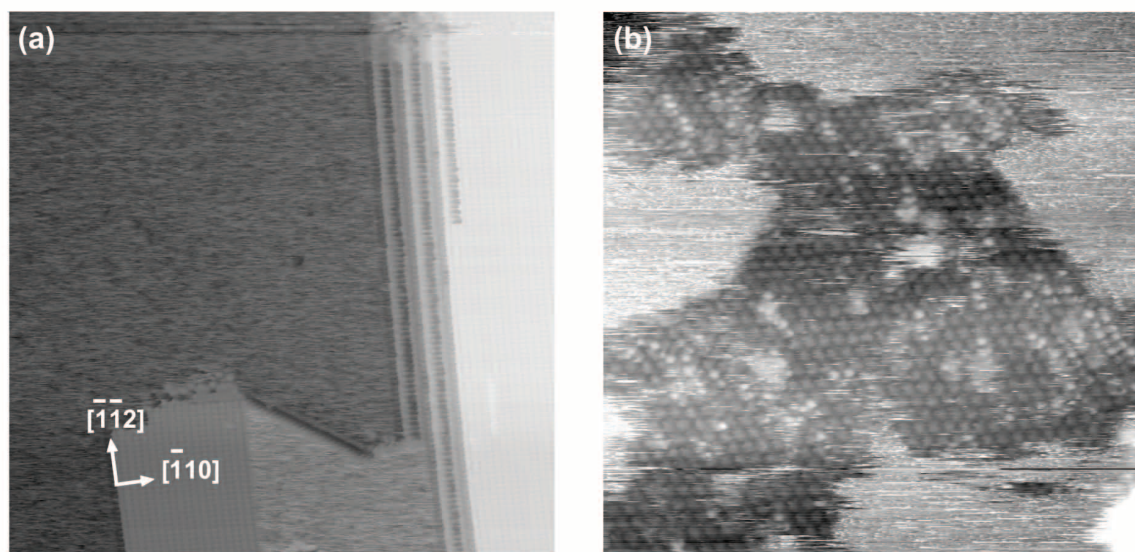


Abbildung 4.69: Vor **(a)**:  $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +0,7 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,4 \text{ nA}$ ;  $p = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ , bzw. nach  $D(\text{C}_2\text{H}_4) = 3900 \text{ L}$  **(b)**:  $400 \times 400 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ ;  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ ,  $T = 360 \text{ K}$ .

toroberfläche, wobei, bedingt durch die Verringerung der oberflächennahen Sauerstoffkonzentration, zu einem weiter fortgeschrittenen Zeitpunkt der Titration auf der Ag-Oberfläche lokal das Erscheinen einer neuen geordneten Phase beobachtet wurde, wie in Abbildung 4.69 **(b)** exemplarisch gezeigt. Durch Vergleich mit der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur in **(a)**, deren Lage bzgl. des Ag(111)-Substrats bekannt ist, ergibt sich eine Ausrichtung der hexagonalen Phase entlang der dichtgepackten Richtungen der Kristalloberfläche und durch Ausmessen im STM-Bild bzw. über eine Fouriertransformation ein Gittervektor von  $|\vec{b}| = 11,4 \text{ \AA}$ . Auf Basis dieses Wertes sowie der ermittelten Ausrichtung bzgl. des Grundgitters kann geschlossen werden, dass es sich bei der gefundenen Struktur um eine  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion handelt. Die abweichende Erscheinungsform im STM kann durch einen Spitzeneffekt erklärt werden. Scheinbar kann sich bei genügend geringer lokaler Sauerstoffbedeckung also auch kurzzeitig die  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion bilden, welche aber anschließend rasch mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  weiter reagiert. Hieraus wird ersichtlich, dass es in den Experimenten aufgrund der Mehrzahl an (transient) auftretenden Sauerstoffspezies möglicherweise nicht nur zur Partialsondern auch zur Totaloxidation gekommen ist. Insgesamt haben die Titrationsexperimente sowohl XP-spektroskopisch, wie auch im STM die Reaktivität der O 530 eV-Spezies bzgl.  $\text{C}_2\text{H}_4$  gezeigt. Letztere zeigten weitreichende morphologische Änderungen auf der Katalysatoroberfläche während der Reaktion.

### 4.3.2 TPR-Experimente auf Ag(111)

Um die Art der Reaktivität dieser Spezies näher untersuchen zu können, wurden daher TPR-Experimente<sup>¶</sup> durchgeführt. Diese stellen eine Abwandlung der klassischen TDS-Messung dar. Im Gegensatz zum TDS, bei dem die Desorption einer zuvor auf der Probe adsorbierten Spezies A mittels Massenspektrometrie nachgewiesen wird, wird vor einer TPR-Messung noch zusätzlich eine zweite Spezies B adsorbiert. Beim Heizen der Probe über eine lineare Temperaturrampe können A und B miteinander zum Produkt C reagieren, welches anschließend desorbiert. Diese Analysenmethode stellt damit eine gute Möglichkeit dar, die Reaktivität der drei auf Ag(111) präparierten Sauerstoffspezies im Rahmen der Ethylenepoxidierung eingehender zu untersuchen.

Experimentell wurde so vorgegangen, dass nach der Präparation der Oberfläche die Probe für 10 min. in der Druckzelle der STM-Kammer (vgl. Abbildung 2.4 auf Seite 20) mit 0,1 mbar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei 300 K behandelt wurde. Nach dieser Dosierung wurde evakuiert, die Probe in die Präparationskammer transferiert und nach Platzierung vor dem QMS mittels linearer Heizrampe das TPR aufgenommen. Der Zeitraum vom Ende der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Dosierung bis zum Start der TPR-Messung betrug dabei ca. 1 min. Um generelle Gesetzmäßigkeiten finden zu können, wurden unterschiedliche Kombinationen der drei im UHV präparierten Sauerstoffspezies, nämlich der O 528 eV-Spezies (**II**) und der beiden O 530 eV-Spezies bei 530,7 eV (**III**) und 530,2 eV (**IV**) hinsichtlich ihrer Reaktivität bzgl. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in TPR-Messungen getestet. Hierbei wurde die Temperaturabhängigkeit der Lage des Gleichgewichts zwischen O<sub>530,7</sub> und O<sub>530,2</sub> ausgenutzt, wie im Abschnitt 4.2.3.3 *Thermisches Verhalten der O 530 eV-Spezies* beschrieben. Bei erhöhten Temperaturen steigt der Anteil an 530,2 eV-Komponente. Daher wurde eine Probe mit 530,7 eV-Komponente für 10 min. auf  $T = 550$  K erhitzt und anschließend rasch im Greifarm auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch diese Art der Behandlung konnte der Anteil an 530,2 eV-Spezies ohne die Anwesenheit der O 528 eV-Spezies signifikant erhöht werden. Allerdings fand sich bei derartigen Proben im O 1s-Spektrum auch noch zusätzlich eine Sauerstoffspezies bei 529,1 eV. Nach der Nomenklatur von ROCHA et al. handelte es sich hierbei um die O<sub>α<sub>2</sub></sub>-Spezies.<sup>[39]</sup> Ferner wurde auch die Auswirkung der Anwesenheit aller drei Spezies (528,3 eV, 530,2 eV und 530,7 eV) zusammen getestet (**V**) sowie die Reaktivität einer sauberen Ag(111)-Oberfläche (**I**). Die unmittelbar vor der Hochdruckbehandlung mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aufgenommenen XP-Spektren

<sup>¶</sup> TPR: temperature programmed reaction



(a) sowie die Ergebnisse der entsprechenden TPR-Messungen mit den  $m/z$ -Verhältnissen von 29 (rot,  $10\times$  vergrößert) und 44 (schwarz) (b) sind in Abbildung 4.70 zusammengefasst. Wie bereits im Abschnitt 4.1.2 *Detektion von EtO über QMS* beschrieben, besteht bei Wahl

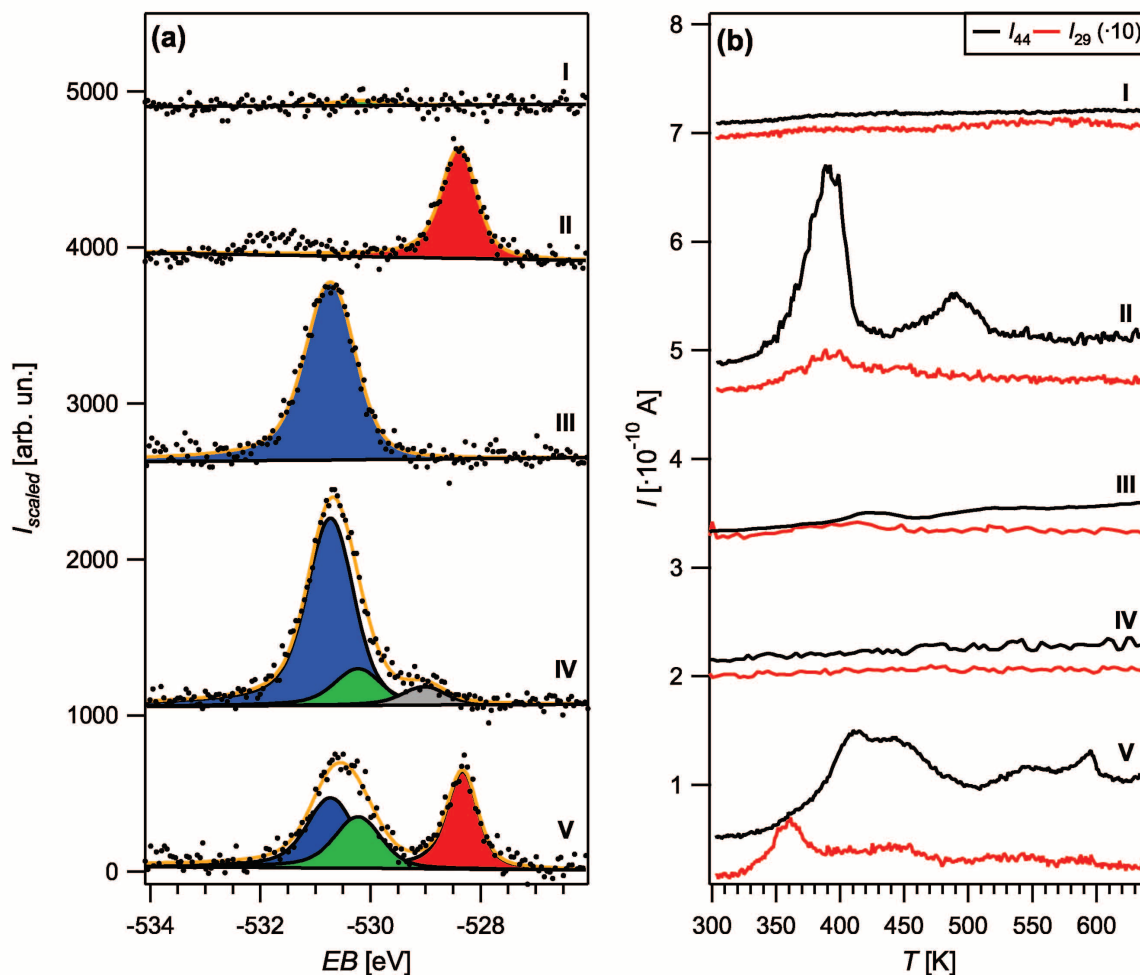


Abbildung 4.70: Übersicht über die kombinierten XPS/TPR-Experimente nach Behandlung der Probe in 0,1 mbar  $\text{C}_2\text{H}_4$  für  $t = 10$  min. bei  $T = 300$  K. Getestet wurde eine saubere Ag(111)-OF **I**, die O 528 eV-Spezies **II**, die 530,7 eV-Spezies **III**, die 530,2 eV- und 530,7 eV-Spezies zusammen **IV** bzw. die drei Phasen O 528 eV-, 530,2 eV- und 530,7 eV-Spezies zusammen **V**. Auf das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal normierte XP-Spektren in (a) und TPR-Signale mit  $m/z=29$  (rot,  $10\times$  vergrößert) bzw. 44 (schwarz) in (b).

eines  $m/z$ -Verhältnisses von 29 zur Detektion von EtO die grundsätzliche Problematik einer Kreuzsensitivität zu  $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$ . Dieser Beitrag ist aufgrund des sehr geringen Umsatzes bei gleichzeitig hoher Konzentration an  $\text{C}_2\text{H}_4$  für die Quantifizierung der Flusseexperimente groß. Da allerdings während der TPR-Messungen kein  $\text{C}_2\text{H}_4$  eingeleitet wurde, konnte das

$m/z$ -Verhältnis von 29 im Rahmen dieser Experimente zum Nachweis von EtO herangezogen werden. Hierdurch konnte die Sensitivität um einen Faktor von 8,1 im Vergleich zur Messung auf 43 gesteigert werden. Zusätzlich wurde jedoch auch bei allen Proben überprüft, ob ein etwaiges Signal auf 29 mit einem  $C_2H_4$ -Desorptionssignal, gemessen über  $m/z = 26$ , zusammenfällt. Die dargestellten Experimente stehen exemplarisch für eine größere Anzahl an derartigen Messungen, die allesamt äquivalente Ergebnisse lieferten. Zur besseren Übersicht der gefundenen Gesetzmäßigkeiten sind die wesentlichen Ergebnisse von Abbildung 4.70 in Tabelle 4.11 dargestellt. Erwartungsgemäß zeigte die saubere Ag(111)-Oberfläche

Tabelle 4.11: Übersicht über die kombinierten XPS/TPR-Experimente mit skalierten Integralwerten  $IW$  für die XPS-Signale. Bei den TPR-Messungen mit  $m/z = 29$  bzw. 44 ist angegeben, ob ein Desorptionssignal sichtbar war (X) oder nicht (–).

	XPS: $IW$ [arb. un.]				TPR : $m/z$	
	528,3 eV	529,1 eV	530,2 eV	530,7 eV	29	44
<b>I</b>	0	0	0,5	0	–	–
<b>II</b>	7,3	0	0	0	–	X
<b>III</b>	0	0	0	15	–	–
<b>IV</b>	0	1,4	3	15	–	–
<b>V</b>	5,9	0	4,2	5,7	X	X

(**I**) keinerlei Reaktivität bzgl.  $C_2H_4$ . Die O 528 eV-Spezies alleine (**II**) führte ausschließlich zur Totaloxidation von  $C_2H_4$  und damit zur Bildung von  $CO_2$  mit  $m/z = 44$ . Das Auftreten von zwei Desorptionssignalen bei  $T_{max} = 390$  K bzw.  $T_{max} = 490$  K in **II** (**b**) ist hierbei typisch und wurde bereits von REICHELTE im Rahmen von Untersuchungen zur Reaktion der O 528 eV-Spezies mit CO bzw.  $CO_2$  nachgewiesen.<sup>[106]</sup> Für  $m/z = 29$  (rot) findet sich zwar im Bereich von 390 K ebenfalls eine Erhöhung der Grundlinie, da dieses Signal jedoch synchron mit der  $CO_2$ -Desorption (schwarz) auftritt, wird vermutet, dass es sich nicht um EtO, sondern um  $^{13}CO$  handelte. Die Messungen **IV** und **V** weisen darauf hin, dass die O 530 eV-Spezies für sich alleine im TPR-Experiment keine Reaktivität für Partial- oder Totaloxidation von  $C_2H_4$  zeigt. Hierbei scheint es auch keinen Unterschied zu machen, ob die 530,7 eV-Spezies alleine auftritt (**III**) oder zusammen mit der 530,2 eV-Spezies (**IV**). Dies erscheint aufgrund der in den Titrationsexperimenten gefundenen Reaktivität zunächst seltsam, eine mögliche Erklärung hierfür soll aber am Ende dieses Kapitels gegeben werden. Erst wieder bei Anwesenheit aller drei Sauerstoffspezies (**V**) zeigte sich im TPR ein Pro-

dukt. In diesem Fall konnte neben der Totaloxidation mit  $T_{max} = 410$  K bzw.  $T_{max} = 440$  K auch eine Partialoxidation von  $C_2H_4$  zu EtO nachgewiesen werden, wie anhand des roten Signals in Abbildung 4.70 **V (b)** zu sehen ist. Diese gefundenen Reaktivitäten gegenüber  $C_2H_4$  zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BUKHTIYAROV et al.<sup>[26,28-31]</sup> Nach diesen führt  $O_{nucl}$  mit  $EB = 528,3$  eV alleine zur Totaloxidation von  $C_2H_4$ , während bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $O_{nucl}$  und  $O_{el}$  ( $EB = 530,5$  eV) auch zusätzlich eine Desorption von EtO nachgewiesen werden konnte. Neben den weitreichenden spektroskopischen Übereinstimmungen stellt dies einen weiteren Beweis für die Identität der unter UHV-Bedingungen auf einem Ag(111)-Einkristall präparierten O 530 eV-Spezies mit der bei BUKHTIYAROV et al. unter „Hochdruckbedingungen“ dargestellten Sauerstoffform dar.

Über die Werte von  $T_{max}$  kann nach REDHEAD die Desorptionsenergie  $E_{des}$  abgeschätzt werden, wie eingehend im Abschnitt 3.3.2 *TDS* auf Seite 47 beschrieben. Für die Desorptionssignale von  $CO_2$  (schwarz) finden sich in den Experimenten **II** bzw. **V** jeweils zwei Desorptionsmaxima, was auf insgesamt vier unterschiedliche Spezies hindeutet. Eine Berechnung von  $E_{des}$  lieferte für **II** Werte bei 96 bzw. 121 kJ/mol,<sup>l</sup> während aus Experiment **V** 100 bzw. 109 kJ/mol<sup>\*\*</sup> resultierten. Aufgrund der Lage dieser Desorptionsenergien handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit eher um drei als um vier unterschiedliche Typen von  $CO_2$ -Desorptionen, welche vermutlich die Folge dreier unterschiedlicher Bindungssituationen für das  $CO_{3,ad}$  bzw. das  $CO_{2,ad}$  sind. Eine analoge Abschätzung für das EtO-Signal (rot) lieferte eine Desorptionsenergie von  $E_{des} = 89$  kJ/mol<sup>\*\*</sup>. Bei allen diesen Berechnungen muss jedoch beachtet werden, dass neben der Desorption auch eine Reaktion stattfand. Es wäre daher auch möglich, dass bei  $T_{max}$  nicht die maximale Desorptionsrate des Produkts C vorliegt, sondern die maximale Bildungsrate aus A und B. Liegt diese Temperatur über  $T_{des}$  von C, so desorbiert dieses unmittelbar nach Bildung aus A und B.

Zusätzlich zu den kombinierten XPS/TPR-Experimenten wurde der Effekt der Adsorption von Ethylen auch im XP-Spektrum untersucht. Im Falle der alleinigen Anwesenheit der O 528 eV-Spezies nach Behandlung in 0,1 mbar Ethylen bei Raumtemperatur zeigt sich in Abbildung 4.71 auf der folgenden Seite eine deutliche Veränderung sowohl im O 1s- **(a)** wie auch im C 1s-Spektrum **(b)**. Das im O 1s-Spektrum vorhandene Signal der O 528 eV-

<sup>l</sup>  $\beta = 19$  K/s,  $\nu_i = 10^{13}$  s<sup>-1</sup>

<sup>\*\*</sup>  $\beta = 16$  K/s,  $\nu_i = 10^{13}$  s<sup>-1</sup>

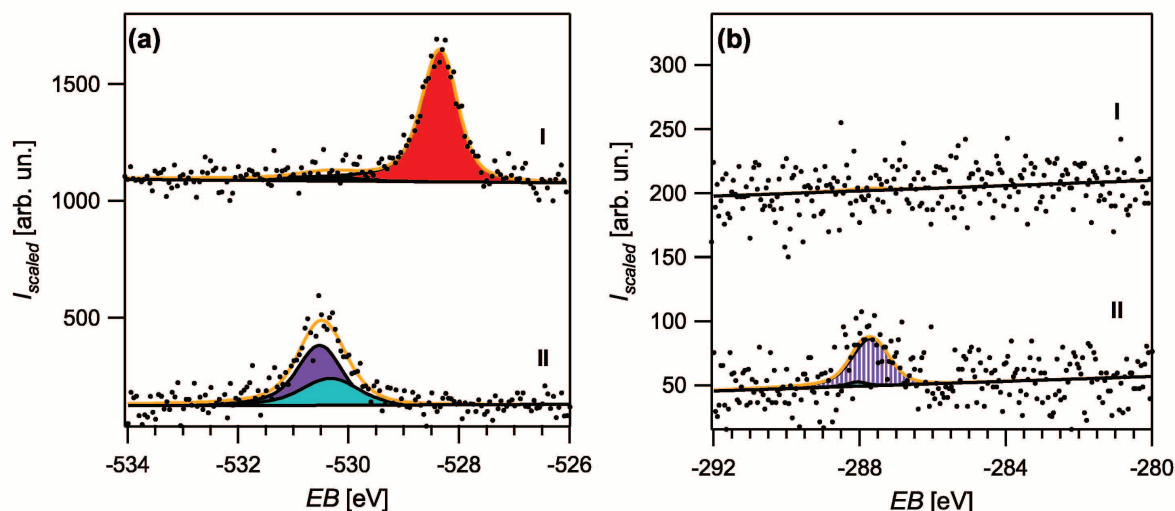


Abbildung 4.71: Auf das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal normierte O 1s- (a) bzw. C 1s-XP-Spektren (b) einer Probe mit O 528 eV-Spezies vor (I) bzw. nach Behandlung in 0,1 mbar  $C_2H_4$  für  $t = 10$  min. bei  $T = 300$  K (II). Farbkodierung: 528,3 eV (rot), 530,3 eV (türkis), 530,5 eV (violett), 287,7 eV (türkis gestreift) und 288,1 eV (violett gestreift).

Spezies bei einer Bindungsenergie von 528,3 eV in I (a) wurde durch die  $C_2H_4$ -Adsorption komplett entfernt, wie II (a) zeigt. An dessen Stelle finden sich zwei neue Signale bei 530,3 eV (türkis) und 530,5 eV (violett). Diese Bindungsenergien stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den von REICHELDT gefundenen Werten für  $CO_{3,ad}$  bzw.  $CO_{2,ad}$ .<sup>[106]</sup> Im C 1s-Spektrum in (b) findet sich ein entsprechendes Verhalten. Während vor der Hochdruckbehandlung keine Kohlenstoffspezies detektierbar ist (I), erscheint anschließend ein deutliches Signal, welches sich sehr gut mit den beiden C 1s-Komponenten für  $CO_{3,ad}$  bzw.  $CO_{2,ad}$  bei 287,7 eV (türkis gestreift) bzw. 288,1 eV (violett gestreift) anpassen lässt.<sup>[106]</sup> Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass es mit großer Wahrscheinlichkeit bereits vor Durchführung des TPR-Experiments zu einer Totaloxidation des adsorbierten  $C_2H_4$  durch die O 528 eV-Spezies gekommen ist. Dies weist aufgrund der niedrigen Reaktionstemperatur von 300 K auf eine kleine Aktivierungsbarriere hin und würde somit den im Rahmen der Flussexperimente ermittelten Wert für  $E_{ACO_2}$  von rund  $29 \text{ kJ/mol}$  qualitativ bestätigen (vgl. Seite 95). Allerdings muss beachtet werden, dass in den Flussexperimenten die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion ermittelt wurde, während im vorliegenden Fall nur die O 528 eV-Spezies abreagiert wurde. Vermutlich bestimmt  $E_A$  für die Bildung der Sauerstoffphase die Gesamtaktivierungsenergie des Systems.

Eine quantitative Analyse der  $C_2H_4$ -Dosierung von Abbildung 4.71 (a) zeigt, dass die O-Massenbilanz nicht aufgeht. Der Abnahme der O 528 eV-Spezies um 6,0 normierte Einheiten steht eine Zunahme der Sauerstoffintensität durch  $CO_{3,ad}$  bzw.  $CO_{2,ad}$  von 4,8 normierten Einheiten gegenüber. Dies könnte ein Hinweis auf eine Desorption des Produkts bereits bei Raumtemperatur sein.

Eine ähnliche Auswertung der XP-Spektren für das Experiment V in Abbildung 4.70, also bei Anwesenheit aller drei spektroskopisch differenzierbaren Sauerstoffspezies, kann aufgrund der Lage der O 1s-Bindungsenergien von  $CO_{3,ad}$  bzw.  $CO_{2,ad}$  im Vergleich zu denen der beiden O 530 eV-Komponenten nur sehr eingeschränkt geschehen. Exemplarisch ist eine derartige Auswertung in Abbildung 4.72 vor (I) bzw. nach der Behandlung mit 0,1 mbar  $C_2H_4$  (II) zu sehen. Es fällt auf, dass im Gegensatz zur Konstellation von Abbildung 4.71,

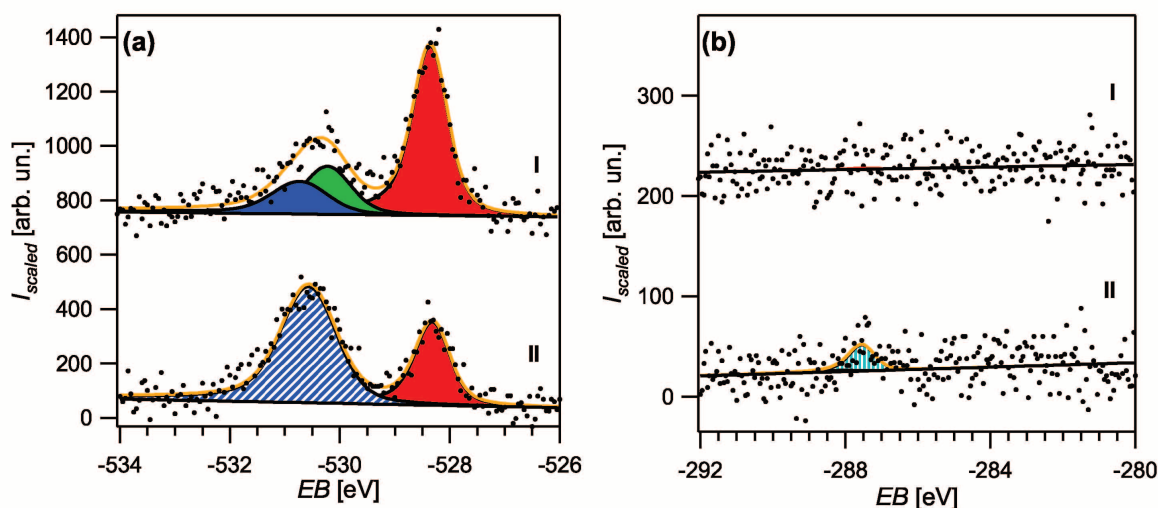


Abbildung 4.72: Auf das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal normierte O 1s- (a) bzw. C 1s-XP-Spektren (b) einer Probe mit allen drei Sauerstoffspezies vor (I) bzw. nach Behandlung in 0,1 mbar  $C_2H_4$  für  $t = 10$  min. bei  $T = 300$  K (II). Farbkodierung: 528,3 eV (rot), 530,2 eV (grün), 530,7 eV (blau), Gesamtsignal 530 eV (blau gestreift), 287,7 eV (türkis gestreift) und 288,1 eV (violett gestreift).

in der die O 528 eV-Spezies alleine anwesend war, hier auch nach der Hochdruckbehandlung ein deutliches Signal der O 528 eV-Spezies im O 1s-Spektrum zu sehen ist. Diese verringerte Reaktivität bei Anwesenheit der O 530 eV-Spezies zeigte sich auch bei Titrationsexperimenten der O 528 eV-Spezies mit CO oder  $CO_2$ . Bei Anwendung von CO- oder  $CO_2$ -Dosen, die zur vollständigen Entfernung der Spezies bei 528,3 eV führen sollten, fand sich diese im

O 1s-Spektrum praktisch unverändert. Der Grund für diese Änderung kann auf Basis der erhaltenen Daten nicht eindeutig verifiziert werden, ein elektronischer Effekt durch eine O 530 eV-Spezies unter der O 528 eV-Spezies (vgl. das Schema in Abbildung 4.49 auf Seite 162) wäre aber denkbar. Im Bereich der Bindungsenergie um 530 eV ist in Abbildung 4.72 ein deutlicher Zuwachs an Intensität von 4,1 auf 6,3 normierte Einheiten zu verzeichnen, welcher wohl zumindest teilweise auf die Bildung von  $\text{CO}_{3,\text{ad}}$  bzw.  $\text{CO}_{2,\text{ad}}$  zurückzuführen ist. Dass dieser Zuwachs deutlich kleiner ausfällt als die Abnahme der O 528 eV-Spezies von 6,5 auf 3,2 normierte Einheiten, könnte mit einer schlechteren Detektierbarkeit von Sauerstoff in tieferen Schichten durch darüber liegende Adsorbate oder auch durch teilweise Desorption des Produkts bei Raumtemperatur erklärt werden.

Aufgrund der im TPR nachgewiesenen Aktivität bzgl. Ethylenepoxidierung der O 530 eV- in Verbindung mit der O 528 eV-Spezies wurde versucht, die hierbei ablaufenden Prozesse durch in situ-STM-Messungen auf dem Ag(111)-Einkristall eingehender zu untersuchen. Hierzu wurde nach Präparation der drei Sauerstoffspezies unter UHV-Bedingungen bei Raumtemperatur mit dem STM-Experiment gestartet. Die STM-Kammer wurde hierbei jedoch nicht über die Pumpeinheit II, sondern bei offenem Ventil im Transferrohr über die Pumpeinheit I in der Präparationskammer evakuiert. Nach einigen Bildern unter UHV-Bedingungen wurde das Ventil zu Pumpeinheit I geschlossen und während der Bildaufnahme  $\text{C}_2\text{H}_4$  über das Grobdosierventil unter Druckkontrolle über das Baratron eingelassen. Auf diese Weise konnten lokale strukturelle bzw. morphologische Änderungen der Katalysatoroberfläche via STM verfolgt werden, wie exemplarisch in Abbildung 4.73 gezeigt.

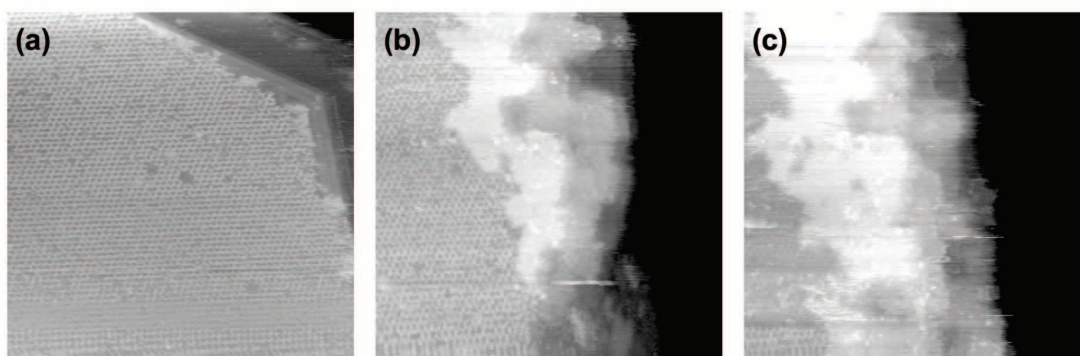


Abbildung 4.73: STM-Bilder einer Probe mit allen drei Sauerstoffspezies während Hochdruckbehandlung  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,9 \text{ mbar}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ :  $600 \times 600 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ ; (a): im UHV, (b): 174 s nach Gaseinlass (c): 348 s nach Gaseinlass.

Die STM-Bilder **(a)**-**(c)** geben den zeitlichen Verlauf während der Hochdruckbehandlung mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  wieder. In **(a)** ist der Zustand unmittelbar vor der Dosierung zu sehen. Auf der obersten Terrasse findet sich die  $\text{p}(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion, während die Ausrichtung der Stufenkanten die zusätzliche Anwesenheit der 530,7 eV-Spezies anzeigt. An der Stufenkante ist die Phasengrenze der  $\text{p}(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion ausgefranst, was den Angriffspunkt für die Auflösung dieser Struktur bei Kontakt mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  darstellt, wie in **(b)** und **(c)** nach Einleiten von 0,9 mbar zu sehen ist. Die  $\text{p}(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion wird über eine Reaktionsfront aufgelöst, wobei es aufgrund des verminderten Ag-Bedeckungsgrades von  $\Theta_{\text{Ag}} = 12/16$  zur Bildung von Löchern kommt. Diese Löcher sind typisch für Reaktionen der  $\text{p}(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion, da die bei der Aufhebung der Rekonstruktion freigesetzten Ag-Atome nicht für die Bildung einer vollständigen Monolage ausreichen. Ferner kann auch eine deutliche Änderung der Morphologie der Stufenkanten beobachtet werden. Es scheint daher bereits bei Raumtemperatur zu einer Reaktion sowohl der  $\text{p}(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion wie auch der 530,7 eV-Spezies an den Stufenkanten gekommen zu sein. Der geglückte Produktnachweis auf dieser Art von Proben bei erhöhter Temperatur im TPR (vgl. Abbildung 4.70 **V**) lässt darüber hinaus darauf schließen, dass sich noch bei  $T = 300\text{ K}$  adsorbiertes Produkt bzw. Intermediat auf der Oberfläche befunden haben muss.

Eingehendere Untersuchungen ergaben im Rahmen der Hochdruckexperimente mit Ethylen an Ag(111)-Einkristallen (mit allen drei Sauerstoffspezies) zwei Typen von geordneten Strukturen. Beispiele sind in Abbildung 4.74 auf der folgenden Seite dargestellt. Beide Phasen erscheinen im STM in Form geordneter Strukturen. Während sich jedoch in **(a)** eine hexagonale Phase findet, kommt es in **(b)** zur Bildung von kettenartigen Strukturen. Auch die Ausrichtung zueinander und damit zum Grundgitter differiert. Durch Vergleich mit der  $\text{p}(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion zeigt sich, dass die Einheitsvektoren der Phase in **(a)** entlang der Grundgittervektoren verlaufen. Die Länge des Übergittervektors  $|\vec{b}_j|$  beträgt 5,73 Å und ergibt damit in sehr guter Näherung das doppelte des Grundgittervektors  $|\vec{a}_i|$ . Nach der Wood-Nomenklatur kann die geordnete Phase in Abbildung 4.74 **(a)** damit als  $(2 \times 2)$ -Struktur bezeichnet werden. Die Ausrichtung der Ketten in **(b)** verläuft orthogonal zum ersten Fall, also entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Die Periodizität entlang der Ketten von rund 5 Å würde damit der des Grundgitters entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung entsprechen. Vermutlich handelt es sich also auch bei der kettenartigen Phase in Abbildung 4.74 **(b)** um eine kom-



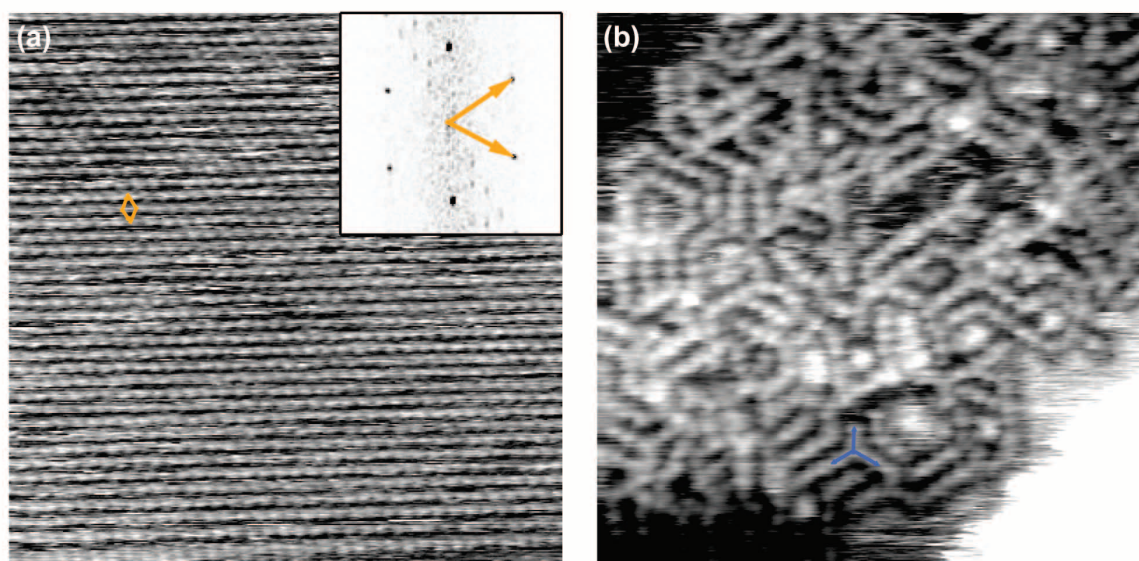


Abbildung 4.74: STM-Bilder der nach der bei Hochdruckbehandlung mit  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,9 \text{ mbar}$  bei  $T = 300 \text{ K}$  neu gefundenen Phasen. **(a)**:  $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ ; Inset: FT; **(b)**:  $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ .

mensurable Struktur. Die Einheitsvektoren beider Phasen sind in Abbildung 4.75 nochmals dargestellt. In orange ist die Einheitszelle der  $(2 \times 2)$ -Struktur aus Abbildung 4.74 **(a)** dargestellt, in Form blauer Pfeile die Richtungen der Ketten aus **(b)**. Die Längen dieser Pfeile zeigt die Periodizität der Feinstruktur in den Ketten an, die mit der des Grundgitters in dieser Richtung zusammenfällt. Die absoluten Positionen der Einheitsvektoren der Überstrukturen auf dem Grundgitter sind willkürlich eingezeichnet und können auf Basis der vorhandenen Daten nicht verifiziert werden.

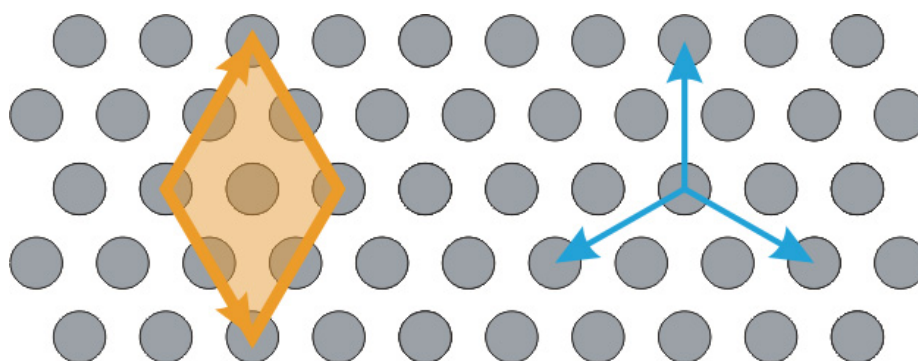


Abbildung 4.75: Einheitszelle der  $(2 \times 2)$ -Struktur (orange) bzw. Einheitsvektoren der Ketten (blau) auf  $\text{Ag}(111)$  (grau).



Nach den TPR-Untersuchungen sind drei Typen adsorbierten Produkts denkbar, nämlich bei der Totaloxidation  $\text{CO}_{3,\text{ad}}$  bzw.  $\text{CO}_{2,\text{ad}}$  und  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$  bzw.  $\text{OH}_{\text{ad}}$ , bei der Partialoxidation würde man  $\text{EtO}_{\text{ad}}$  erwarten. Daneben sind aber auch Intermediate wie der in theoretischen Arbeiten postulierte Oxametallazyklus<sup>[52,53]</sup> denkbar, was die Zuordnung der gefundenen Strukturen zusätzlich erschwert. Das System  $\text{CO}_{3,\text{ad}}$  bzw.  $\text{CO}_{2,\text{ad}}$  auf Ag(111) wurde von REICHELTE eingehend untersucht.<sup>[106]</sup> Im Rahmen von Hochdrucksauerstoffdosierungen bei Raumtemperatur, die nach XPS-Untersuchungen zur Bildung von  $\text{CO}_{3,\text{ad}}$  bzw.  $\text{CO}_{2,\text{ad}}$  vermutlich durch Reaktion mit CO oder  $\text{CO}_2$  aus dem Restgas führten, wurden STM-Experimente an diesem System durchgeführt. In diesen zeigten sich lochartige Strukturen, die an Stufenkanten akkumulieren und dort lokal hexagonale Symmetrie aufweisen. Die adsorbierten  $\text{CO}_x$ -Spezies könnten auch bei Raumtemperatur bereits mobil sein, um im STM aufgelöst zu werden. STM-Untersuchungen für  $\text{CO}_{3,\text{ad}}$  bzw.  $\text{CO}_{2,\text{ad}}$  auf Silber sind lediglich von GUO und MADIX für die Ag(110)-Oberfläche publiziert.<sup>[215,216]</sup> Diese werden als Punkte bzw. Streifen entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung unter Ausbildung einer  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion beschrieben. Für  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$  bzw.  $\text{OH}_{\text{ad}}$  auf Silber gibt es eine Reihe an Untersuchungen sowohl auf metallischem Ag(111)<sup>[217]</sup> wie auch auf Ag(110) mit präadsorbiertem Sauerstoff.<sup>[218–220]</sup> MORGENSTERN beschreibt das Auftreten von 2D-Netzwerken bei 70 K auf Ag(111).<sup>[217]</sup> Die  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$ -Moleküle zeigen eine Tendenz zur Ausbildung von hexameren Strukturen. Das Adsorbat wird in Form heller Punkte abgebildet, deren Ausrichtung jedoch nur sehr lokal beobachtbar ist. In den Arbeiten von GUILLEMONT und BOBROV<sup>[218,219]</sup> bzw. SAVIO et al.<sup>[220]</sup> findet sich die Bildung einer ausgerichteten  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion durch Bildung von  $\text{OH}_{\text{ad}}$ . Für  $\text{EtO}_{\text{ad}}$  bzw. das Intermediat in Form eines Oxametallazyklus hingegen gibt es zwar schwingungsspektroskopische Untersuchungen auf Basis von HREELS<sup>††</sup>,<sup>[54,55]</sup> jedoch keine STM-Messungen. Daher kann in diesem Fall kein Vergleich mit der Literatur gezogen werden. Die Übereinstimmung des Gitterparameters der Kettenstruktur in Abbildung 4.74 (b) mit dem der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur könnte vermuten lassen, dass es sich um eine Adsorbatstruktur auf dieser und damit möglicherweise um  $\text{EtO}_{\text{ad}}$  oder ein entsprechendes Intermediat handelt. Aufgrund der ähnlichen Erscheinungsform im STM sowie des deutlich abweichenden Verhaltens bei in situ-STM-Untersuchungen von  $\text{CO}_{3,\text{ad}}$  bzw.  $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ , wird vermutet, dass die in Abbildung 4.74 (a) gefundene  $(2 \times 2)$ -Struktur auf  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$  oder  $\text{OH}_{\text{ad}}$  zurückgeführt werden kann.

---

†† HREELS: high resolution electron energy loss spectroscopy

Neben der Reaktivität einer Ag(111)-Oberfläche, auf der sich XP-spektroskopisch die drei Sauerstoffspezies bei 528,3, 530,2 und 530,7 eV Bindungsenergie gefunden haben, wurde auch die 530,7 eV-Spezies alleine getestet. Diese ergab zwar im TPR kein Produkt, wie Abbildung 4.70 **III** bzw. **IV** zeigt, aber andererseits wurde eine Intensitätsabnahme von Sauerstoff im Rahmen der Titrationsexperimente auf Seite 181ff gefunden, die auch im STM mit einer strukturellen sowie morphologischen Änderung der Katalysatoroberfläche einherging. Eine Probe, die XP-spektroskopisch lediglich die 530,7 eV-Spezies enthielt, wurde daher bei  $T = 300$  K ebenfalls  $C_2H_4$  ausgesetzt. Abweichend zu den obigen Reaktionsexperimenten bei Raumtemperatur wurde hier jedoch über das Feindosierventil  $C_2H_4$  bei einem Druck von  $p = 5 \cdot 10^{-7}$  mbar im backfill-Modus dosiert. Anhand der bei diesem Vorgang aufgenommenen STM-Bilder zeigt sich auch bei der 530,7 eV-Spezies Reaktivität gegenüber  $C_2H_4$ , wie in Abbildung 4.76 zu sehen ist. Neben der ausgerichteten Stufenkante

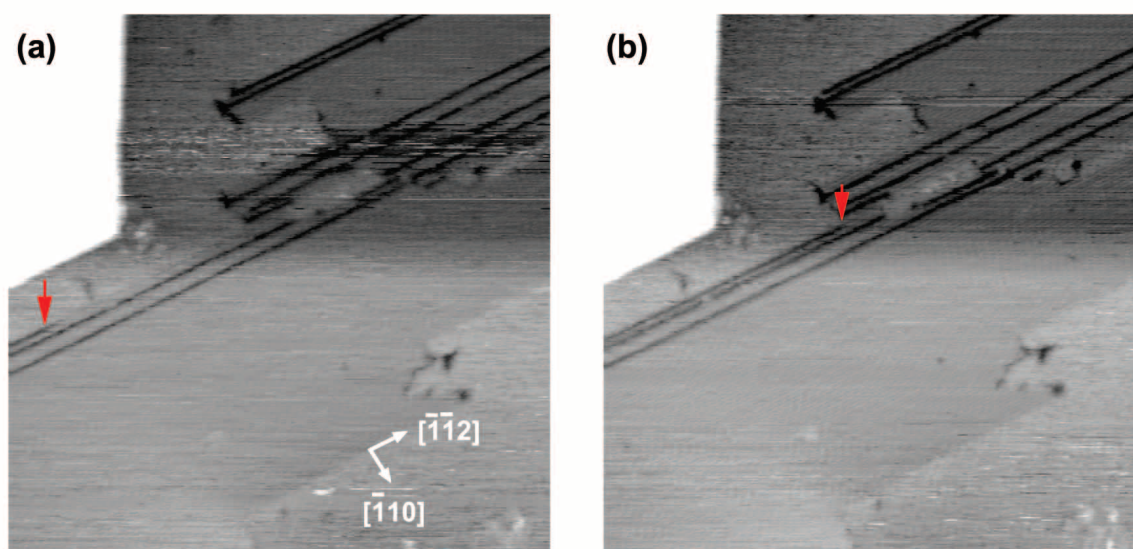


Abbildung 4.76: STM-Bilder einer Probe mit der 530,7 eV-Spezies während der Dosierung von Ethylen bei  $p(C_2H_4) = 5 \cdot 10^{-7}$  mbar (backfill) und  $T = 300$  K:  $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +0,9$  V,  $I_t = 0,07$  nA; Zeitspanne pro Bild:  $t = 200$  s.

findet sich auf der unteren Terrasse sowohl eine ungeordnete Phase wie auch ein Bereich mit  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur, der einige dunkle Streifen enthält. Diese verlaufen entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung, wie anhand der relativen Ausrichtung bzgl. der Stufenkanten erkennbar ist. Ein Vergleich der Aufnahmen in **(a)** und **(b)**, zwischen welchen eine Zeitspanne von  $t = 200$  s lag, zeigt das Wachsen eines solchen dunklen Streifens im Verlauf der Dosierung, angedeutet durch den roten Pfeil. Das Wachstum erfolgte im Experiment nicht kontinuierlich.

lich. Möglicherweise handelt es sich bei den dunklen Streifen um Adsorbate in Form von  $\text{EtO}_{\text{ad}}$  bzw. Intermediaten auf der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur. Die Tatsache, dass die Reaktion entlang einer Reihe abläuft, kann dahingehend interpretiert werden, dass das adsorbierte Produkt bzw. Intermediat die Reaktivität des hieran in der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung angrenzenden Sauerstoffs erhöht. Die Frage nach dem entstandenen Produkt kann jedoch leider anhand der vorhandenen Daten nicht beantwortet werden.

Insgesamt hat sich im Rahmen der TPR-Experimente gezeigt, dass eine Kombination der O 528 eV- mit der O 530 eV-Spezies bei der Reaktion mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  neben den Totaloxidationsprodukten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auch EtO liefert, während die O 528 eV-Spezies alleine lediglich zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  führt. Die erhaltenen Ergebnisse stehen damit im Einklang mit denen von BUKHTIYAROV et al.<sup>[26,28–31]</sup> Die in der hier vorliegenden Arbeit gezeigten tunnelmikroskopischen Untersuchungen an diesem System zeigten bereits bei 300 K eine Reaktion, wobei es neben der Entfernung der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion sowie der O 530 eV-Spezies auch zur Bildung zweier neuer geordneter Phasen kam, einer  $(2 \times 2)$ -Struktur und einer entlang  $[\bar{1}\bar{1}2]$  ausgerichteten Kettenstruktur. Nach Vergleich mit publizierten bzw. im Arbeitskreis WINTTERLIN durchgeführten Studien verschiedener Adsorbate wird vermutet, dass es sich bei der  $(2 \times 2)$ -Struktur um  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$  bzw.  $\text{OH}_{\text{ad}}$  handelt, während die gefundene Kettenstruktur möglicherweise  $\text{EtO}_{\text{ad}}$  bzw. ein Intermediat darstellt. Eine zusätzliche Untersuchung der Probe, die lediglich die 530,7 eV-Spezies enthielt, zeigte im STM-Experiment klar eine Reaktivität, während jedoch im TPR kein Produkt nachgewiesen werden konnte. Auch in den Titrationsexperimenten im vorangegangenen Kapitel hat sich eine deutliche Sensitivität der O 530 eV-Spezies gegenüber  $\text{C}_2\text{H}_4$  gezeigt. Möglicherweise kommt es bei der thermischen Entfernung der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion nach der Präparation auch zumindest teilweise zur Desorption einer Sauerstoffterminierung in der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur. Ein Hinweis hierauf stellt u.a. das abweichende Erscheinungsbild dieser Phase vor bzw. nach Ausführung des Heizschrittes dar. Möglicherweise kann daher auf der geheizten  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur zwar Ethylen adsorbieren, nicht aber reagieren. Erst bei erhöhter Temperatur, wie im Titrationsexperiment geschehen, würde es zu einem Austausch von Sauerstoff zwischen Oberfläche und darunterliegenden Schichten kommen, wodurch eine Reaktion ermöglicht wird.

### 4.3.3 In situ-STM-Untersuchungen der Reaktion

Der letzte Schritt zur Überwindung des pressure gap für die Ethylenepoxidierung über Silber besteht darin, oberflächensensitive Analytik unter realkatalytischen Bedingungen einzusetzen. Die zweifache Herangehensweise zur Untersuchung dieses Systems, die im Schema von Abbildung 4.1 auf Seite 60 dargestellt wurde, kommt hierbei zum Tragen. Die Etablierung einer eindeutigen Nachweis- und Quantifizierungsmethode mittels QMS und die Eingrenzung des Parameterraums ( $p_i, T$ ) im Rahmen der Flussexperimente sowie die Identifizierung und Charakterisierung potentiell katalytisch aktiver Sauerstoffspezies auf Ag(111) durch klassische UHV-Untersuchungsmethoden sollen nun an dieser Stelle wieder zusammengeführt werden. Zu diesem Zweck wurden Versuche unternommen, in situ-STM-Experimente auf Ag(111)-Einkristallen im katalytisch aktiven Zustand durchzuführen. Neben den prinzipiellen Schwierigkeiten der STM-Messung bei erhöhter Temperatur in einer reaktiven Gasmischung stellt sich in diesem Zusammenhang auch die grundsätzliche Frage des Produktnachweises von neuem. Zwar konnte die Partialoxidation von  $C_2H_4$  über Ag(111)-Einkristallen im Testreaktor zweifelsfrei nachgewiesen werden, es war jedoch nicht sicher, ob diese Ergebnisse in die STM-Kammer übertragbar sind. Um diese Unklarheit zu beseitigen, wurde der prinzipielle Aufbau des Flussreaktors (vgl. Schema in Abbildung 2.1 auf Seite 15) auf die STM-Kammer übertragen, um dort nach demselben experimentellen Vorgehen Umsatzexperimente durchführen zu können. Die hierfür notwendigen Modifikationen finden sich ebenfalls im Schema der Abbildung 2.4 auf Seite 20. Die drei Eduktgase (Ar,  $O_2$ ,  $C_2H_4$ ) wurden über die Massenflussregler in die STM-Kammer eingelassen. Dort befand sich der Katalysator im Probenhalter des Tunnelmikroskops. Im Gegensatz zum Testreaktor wurde während der Umsatzmessung nicht die gesamte Kammer, sondern lediglich der Einkristall im Probenträger geheizt, und zwar von der Rückseite mit Hilfe des IR-Lasers. Um einen Gasfluss zu erzeugen, wurde das Reaktionsgas durch eine Kapillarleitung über die Pumpeinheit IV, bestehend aus einer Drehschieberpumpe mit Zeolithfalle, laufend entfernt. Die STM-Kammer wurde also ebenfalls als Flussreaktor betrieben. Allgemein resultiert aus dem geregelten Fluss  $\phi$  der Eduktgase, der Saugleistung der Pumpeinheit IV sowie aus dem Leitwert  $L$  als Funktion der geometrischen Abmessungen des Systems ein Druck  $p$  in der STM-Kammer. Die Dimensionierung der verwendeten Rohre wurde daher derart gewählt, dass der Druck  $p$  und die Aufenthaltszeit  $t$  in der STM-Kammer während des Umsatzexperiments vergleichbar mit den Verhältnissen im Flussreaktor waren. So betrug der Druck  $p$  in der STM-Zelle während der Reaktion ca. 2,5 mbar im Vergleich zu 2,3 mbar im Testreaktor und die Aufenthaltszeit  $t$  im Reaktor ca.

130 s verglichen mit 42 s. Für die Produktanalyse wurde analog zum Vorgehen im Testreaktor über ein Feindosierventil kontinuierlich ein kleiner Anteil des Produktgasgemisches in das QMS der Präparationskammer geleitet. Der Druck in der Präparationskammer wurde hierbei über das IM kontrolliert, wobei dieses während der eigentlichen Messung analog zum Vorgehen bei den Flussexperimenten ausgeschaltet wurde.

Für die Umsatzmessungen in der STM-Kammer wurde derart vorgegangen, dass ein sauberer Ag(111)-Einkristall auf dem Probenhalter des STM platziert wurde. Anschließend wurde bei  $T = 300$  K das Reaktionsgasgemisch eingeleitet. Der Druck in der STM-Kammer, gemessen über das Baratron, betrug nach Stabilisierung der Flüsse  $p = 2,5$  mbar. Über die relativen Anteile  $\tilde{c}(\text{O}_2)$  bzw.  $\tilde{c}(\text{C}_2\text{H}_4)$  im QMS folgen hieraus Partialdrücke von  $p(\text{Ar}) = 1,5$  mbar,  $p(\text{O}_2) = 0,5$  mbar bzw.  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,5$  mbar. Das Feindosierventil am QMS wurde so eingestellt, dass der Druck in der Präparationskammer  $p = 1,0 \cdot 10^{-6}$  mbar betrug. Während der Messung wurde das IM dann ausgeschaltet. Mittels Kanalspektren wurden die gleichen  $m/z$ -Verhältnisse wie im Flussexperiment<sup>‡‡</sup> aufgenommen. Zur Bestimmung des zeitabhängigen Untergrundsignals, welches im Rahmen der Flussexperimente gefunden wurde, wurde auch für die Umsatzmessungen in der STM-Kammer eine  $T$ -Modulation mit  $T_k = 323$  K bzw.  $T_h = 523$  K angewandt. Allerdings waren in diesem Fall die Längen von Heiß- und Kaltphase sowie die Aufheiz- und Abkühlraten andere, da die Temperatur durch manuelles Verstellen der Laserleistung und nicht mittels PID-Regler, wie es im Testreaktor der Fall war, eingestellt wurde. Eine Gegenüberstellung der Umsatzexperimente im Testreaktor (**a**) mit denen der STM-Kammer (**b**) ist in Abbildung 4.77 auf der folgenden Seite gezeigt. Alle Signale wurden über Anpassung des zeitabhängigen Untergrundsignals in den Kaltphasen untergrundbereinigt. In (**a**) ist ein typisches Umsatzexperiment mit Ag(111) als Katalysator im Testreaktor dargestellt, während in (**b**) das entsprechende Experiment in der STM-Kammer zu sehen ist. Das Temperaturprofil in **I** weist, wie bereits beschrieben, die gleichen Temperaturen, jedoch eine unterschiedliche Dauer der Heißphase auf. Die  $T$ -Modulation spiegelt sich auch in den Aktivitäten des Katalysators für die Darstellung von EtO (**II**) bzw. CO<sub>2</sub> (**III**) wider. Über die Bestimmung des <sup>43/42</sup>-Verhältnisses, welches für (**b**) 1,8 ergab, geht aus den Daten eindeutig hervor, dass es sich bei dem  $m/z = 43$ -Signal um EtO und nicht um AcH handelt. Somit konnte auch in den Umsatzexperimenten in der STM-Kammer zweifelsfrei die Darstellung von EtO nachgewiesen werden.

---

<sup>‡‡</sup> vgl. Tabelle 4.2 auf Seite 68

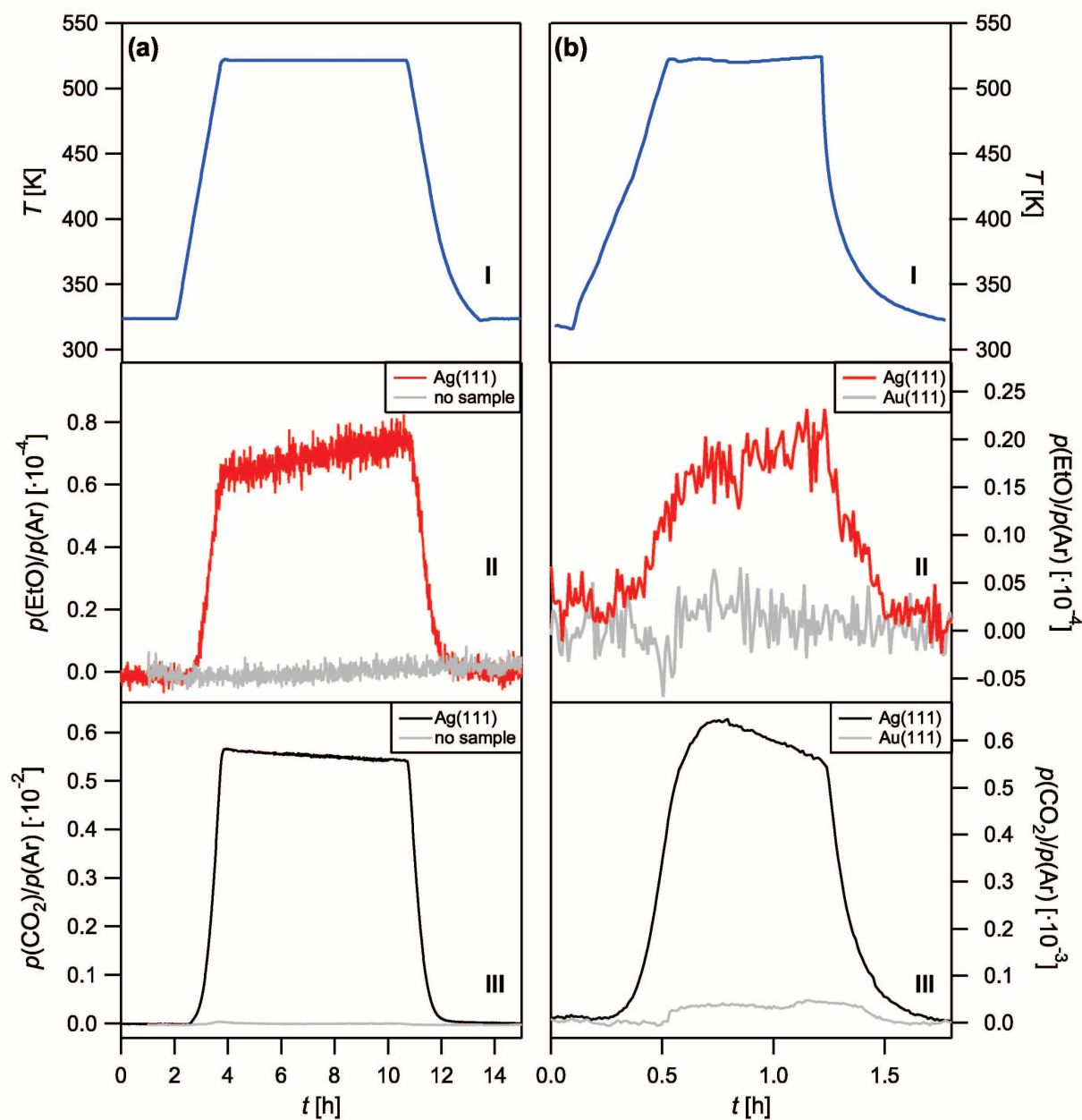


Abbildung 4.77: Vergleich der Aktivitäten im Umsatzexperiment von Testreaktor (a) [ $p(\text{Ar}) = 1,2 \text{ mbar}$ ,  $p(\text{O}_2) = 0,63 \text{ mbar}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36 \text{ mbar}$ ] bzw. HPSTM-Kammer (b) [ $p(\text{Ar}) = 1,5 \text{ mbar}$ ,  $p(\text{O}_2) = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,5 \text{ mbar}$ ] bei Verwendung eines Ag(111)-Einkristalls als Katalysator (Blindexperiment jeweils in grau). Gezeigt sind  $T$ -Signal (I) mit  $T_k = 323 \text{ K}$  bzw.  $T_h = 523 \text{ K}$ ,  $\tilde{c}(\text{EtO})$  (II) und  $\tilde{c}(\text{CO}_2)$  (III).

Um nun noch sicherstellen zu können, dass die gefundene Aktivität für die Partialoxidation von  $C_2H_4$  vom Ag(111)-Einkristall und nicht etwa vom Probenträger stammte, wurden zusätzlich Blindexperimente in der STM-Kammer durchgeführt. Diese wurden nicht einfach ohne Ag(111)-Probe durchgeführt, da in diesem Fall nicht sichergestellt wäre, dass kein Blindumsatz am Probenhalter stattfindet. Außerdem sollte in der Blindumsatzmessung das Temperaturprofil von Probenhalter und STM möglichst genauso wie in der Messung an der Ag(111)-Probe sein. Aus diesem Grund wurde ein Umsatzexperiment an einem sauberen Au(111)-Einkristall durchgeführt, der im gleichen Typ von Probenhalter aus dem selben Material montiert war. Gold weist keinerlei Aktivität bzgl. Ethylenepoxidierung auf. Das resultierende Signal ist in Abbildung 4.77 (b) in grau eingezeichnet und zeigt einen kaum vom Rauschen verschiedenen Wert. Damit konnte gezeigt werden, dass das detektierte EtO (rot) auf die katalytische Partialoxidation von  $C_2H_4$  über Ag(111) zurückzuführen war. Zum Vergleich findet sich in (a) zusätzlich noch das Signal eines Blindexperiments im Flussreaktor, ebenfalls in grau dargestellt. Neben der Partialoxidation ist in Abbildung 4.77 auch die Totaloxidation anhand des  $CO_2$ -Signals (III) abgebildet. Wie auch schon im Testreaktor kam es unter den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen in erster Linie zur Totaloxidation von  $C_2H_4$ . Im Umsatzexperiment in der STM-Kammer ist bereits eine beginnende Deaktivierung im  $CO_2$ -Signal erkennbar.

Neben dem qualitativen Vergleich von Testreaktor und STM-Kammer sollen die beiden Reaktoren auch noch anhand der katalytischen Kenngrößen  $C$ ,  $S(EtO)$  und  $Y(EtO)$  unter einem quantitativen Gesichtspunkt betrachtet werden. Die Berechnungen wurden an untergrundbereinigten Signalen vorgenommen. In Tabelle 4.12 finden sich die ermittelten Werte für  $C$ ,  $S(EtO)$  und  $Y(EtO)$  des Umsatzexperiments im Testreaktor bzw. in der STM-Kammer. Es ist jeweils der durchschnittliche Wert für die in Abbildung 4.77 dargestellte Heißphase angegeben. Es fällt auf, dass sich die Selektivitäten  $S(EtO)$  relativ gut vergleichen lassen, wobei die STM-Kammer den größeren Wert aufweist. Bei Betrachtung

Tabelle 4.12:  $C$ ,  $S(EtO)$  und  $Y(EtO)$  der Testreaktorexperimente von Abbildung 4.77.

Reaktor	$C$ [ $\cdot 10^{-3}$ ]	$S(EtO)$ [ $\cdot 10^{-2}$ ]	$Y(EtO)$ [ $\cdot 10^{-5}$ ]
Testreaktor	9,6	2,5	24
STM-Kammer	0,9	6,3	5,8

der Ausbeute  $Y(\text{EtO})$  fällt hingegen auf, dass diese in der STM-Kammer um einen Faktor von ungefähr vier kleiner ist. Dies ist durch die unterschiedliche Reaktordimensionierung erklärbar. Aufgrund des unterschiedlichen Leitwerts  $L$  sind unterschiedliche Flüsse notwendig, um gleiche Drücke im Testreaktor und in der STM-Kammer zu erzeugen. Ein höherer Fluss  $\phi$  in der STM-Kammer, nämlich 1,3 anstelle von 0,1 sccm, bedeutet bei gegebener Reaktionswahrscheinlichkeit  $P_{Rkt}$ , dass der Anteil des Produkts im Gasstrom abnimmt. Durch die längere Aufenthaltszeit  $t$  des Gases in der STM-Kammer von 130 gegenüber 42 s wird dies teilweise wieder kompensiert. Die aus den unterschiedlichen Werten für  $\phi$  und  $t$  abgeschätzte, allein durch die unterschiedlichen Geometrien zu erwartende Verminderung der Ausbeute in der STM-Kammer im Vergleich zum Testreaktor beträgt einen Faktor von 4,2 und spiegelt damit sehr gut die beobachtete Abweichung von  $Y(\text{EtO})$  in Tabelle 4.12 wider. Auch der Unterschied in der Konversion  $C$  ist so erklärbar, wobei hier noch die abweichenden Selektivitäten einen Einfluss haben. Insgesamt konnte also aus den Umsatzexperimenten geschlossen werden, dass der zweifelsfreie Nachweis der Darstellung von EtO in der STM-Kammer gelungen ist und sich die Erkenntnisse aus den Experimenten am Testreaktor auf die STM-Kammer übertragen lassen. Damit ist sichergestellt, dass die nachfolgend beschriebenen in situ-STM-Experimente unter vergleichbaren Bedingungen in der STM-Kammer morphologische bzw. strukturelle Merkmale einer katalytisch aktiven Kristalloberfläche widerspiegeln.

Das experimentelle Vorgehen bei den in situ-STM-Untersuchungen auf Ag(111) war ähnlich dem im Abschnitt 4.3.2 *TPR-Experimente auf Ag(111)* beschriebenen. Auch hier wurde die STM-Kammer nicht über die Pumpeinheit II, sondern bei offenem Ventil im Transferrohr über die Pumpeinheit I in der Präparationskammer evakuiert. Nach Aufnahme einiger Bilder unter UHV-Bedingungen wurde das Ventil zur Pumpeinheit I geschlossen. Wegen der großen Empfindlichkeit der STM-Messung auf Schwingungen, z.B. durch mechanische Vakuumpumpen, konnte das Reaktionsgas nicht unter Flussbedingungen zugegeben werden. Stattdessen wurde im batch-Betrieb mit einmaligem Auffüllen des Reaktors gearbeitet. Bei fortlaufender Aufnahme von STM-Bildern wurden hierzu die Gase bei  $T = 300\text{ K}$  nacheinander unter Druckkontrolle über das Baratron mit Hilfe der Grobdosierventile eingelassen. Die Partialdrücke betragen nach Gaseinlass  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,5\text{ mbar}$  bzw.  $p(\text{O}_2) = 0,5\text{ mbar}$ . Dabei wurde im Unterschied zu den Umsatzexperimenten auf Argon verzichtet, da keine gleichzeitige Umsatzmessung mit dem QMS erfolgte, um die empfindliche STM-Messung nicht zu stören. Nach Aufnahme einiger Bilder unter Hochdruckbedingungen in reaktiver



Eduktgasmischung wurde die Probe mittels IR-Laser geheizt. Aufgrund der während des Aufheizvorgangs sehr großen thermischen Drift war es jedoch nicht möglich, diese Phase tunnelmikroskopisch zu verfolgen. Das STM wurde daher für den Zeitraum des Aufheizens auf den Rampen des Probenhalters zurückgefahren. Nach Erreichen der Endtemperatur konnte mit dem STM-Experiment fortgefahren werden. Um eine Zerstörung des STM-Messkopfes durch zu hohe Temperaturen zu vermeiden, wurde für die Heißphasen in den in situ-STM-Experimenten  $T = 470$  K anstelle von  $T = 523$  K verwendet. Im Rahmen der Flussexperimente wurde allerdings auch bei dieser Temperatur eindeutig Ethylenepoxidierung über Ag(111) beobachtet, wie im Abschnitt 4.1.4.3 *T-Abhängigkeit der EtO-Bildung über Ag(111)* beschrieben. Auf die Ag(111)-Einkristalle wurde entweder vor Beginn des Experiments eine Mischung aus O 528 eV- und O 530 eV-Spezies präpariert, um deren Reaktivität bzgl. einer reaktiven Mischung untersuchen zu können, oder aber der Kristall wurde in Anlehnung an den thermischen Aktivierungsschritt aus Abschnitt 4.1.4.2 *Einfluss des Aktivierungsschritts* vorbehandelt. Hierzu wurde der Kristall mit einer Rampe von  $0,5$  K/s von Raumtemperatur bis 850 K vor dem QMS geheizt, typischerweise für ca. 20 min. bei dieser Temperatur belassen und anschließend auf 300 K abgekühlt.

Der Einfluss des reaktiven Gasgemisches auf den Katalysator bei 300 K konnte mit diesem experimentellen Vorgehen untersucht werden. Die STM-Messungen zeigten hierbei sowohl morphologische wie auch strukturelle Änderungen, wie z.B. in Abbildung 4.78 auf der folgenden Seite zu erkennen. In **(a)** ist die Oberfläche einer unbedeckten Probe im UHV gezeigt. Die Krümmung der Stufenkanten mit leichtem Ausfransen bereits bei 300 K ist deutlich erkennbar und weist damit das typische Erscheinungsbild einer sauberen Ag(111)-Fläche auf. Anschließend wurden die Eduktgase bei Raumtemperatur während der fortlaufenden Aufnahme von STM-Bildern dosiert. Hierdurch konnte eine eventuelle Drift der STM-Bilder erkannt werden, so dass ein direkter morphologischer Vergleich vor und nach der Eduktgaszugabe an der gleichen Stelle auf dem Ag(111)-Einkristall möglich war. In **(b)** zeigt sich die beobachtete Änderung der Morphologie der Stufenkanten nach Gaseinlass. Ein Ausfransen ist nun nicht mehr beobachtbar, außerdem zeigen sich die Stufenkanten in ihrer Form verändert. Durch den Vergleich von STM-Bildern vor und nach Zugabe der Reaktionsgas Mischung unter Einbeziehung der thermischen Drift konnte außerdem eine Umschichtung von Stufenkantenmaterial innerhalb des Bildausschnittes nachgewiesen werden. Interessanterweise traten diese Modifikationen erst nach Einlass von O<sub>2</sub> ein, während mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> alleine keine derartigen Effekte beobachtet wurden, wie durch sequentiellen Einlass

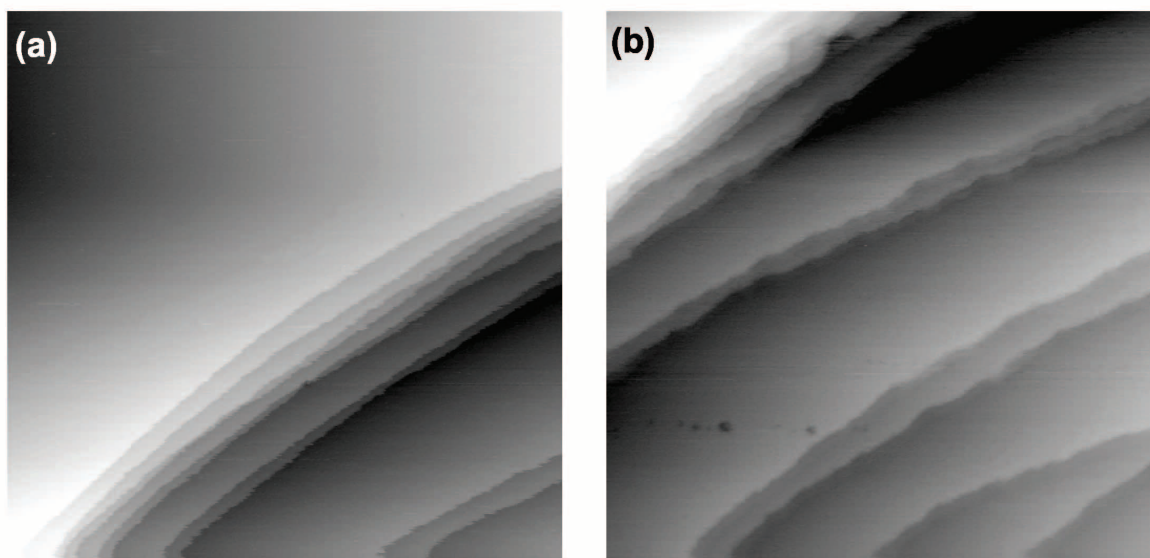


Abbildung 4.78: STM-Bild im UHV **(a)** bzw. bei  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,5 \text{ mbar}$  und  $p(\text{O}_2) = 0,5 \text{ mbar}$  **(b)** bei  $T = 300 \text{ K}$ ;  $2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = -1,1 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ .

der Gase während des Tunnelvorgangs gefunden wurde. Auf den gezeigten STM-Bildern sind auf der relativ großen Skala dieser Messung keine neuen Strukturen erkennbar. Bei stärkerer Vergrößerung konnten jedoch in einer größeren Anzahl an STM-Experimenten in Reaktionsgas bei  $T = 300 \text{ K}$  zwei Typen von Strukturen nachgewiesen werden. Exemplarisch für beide ist in Abbildung 4.79 auf der folgenden Seite jeweils ein STM-Bild gezeigt. In **(a)** ist eine Detailaufnahme der Stufenkanten abgebildet. Aus dieser geht hervor, dass die Änderung der Form der Stufenkanten, die durch die Reaktionsgasmischung bei  $300 \text{ K}$  hervorgerufen wird, mit einer Besetzung mit lochartigen Strukturen einhergeht. Diese finden sich überall auf der Katalysatoroberfläche, jedoch mit einer klaren Tendenz zur Akkumulation an Stufenkanten. Die Lochabmessungen sowie deren Tiefen zeigen große Ähnlichkeit mit STM-Messungen im Rahmen von Hochdruckbehandlungen mit Sauerstoff alleine von REICHELDT,<sup>[106]</sup> bzw. auch mit publizierten Ergebnissen von CARLISLE et al.<sup>[221]</sup> Letztere interpretieren diese Löcher als atomar adsorbierten Sauerstoff. Über die wirkliche Identität dieser Struktur kann allerdings aus den STM-Daten keine definitive Aussage getroffen werden. Als zweite Struktur konnte die Bildung netzartiger Strukturen beobachtet werden, wie in Abbildung 4.79 **(b)** gezeigt. Im Gegensatz zu der kettenartigen Struktur von Abbildung 4.74 **(b)** handelt es sich hier jedoch um Doppelreihen aus parallelen Ketten, die entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung ausgerichtet sind. Der Abstand der Strukturelemente entlang der Ketten beträgt rund  $5,5 \text{ \AA}$ , was eine Periodizität von  $|\vec{a}_i| \cdot 2 = 5,78 \text{ \AA}$  vermuten lässt. Diese Dop-

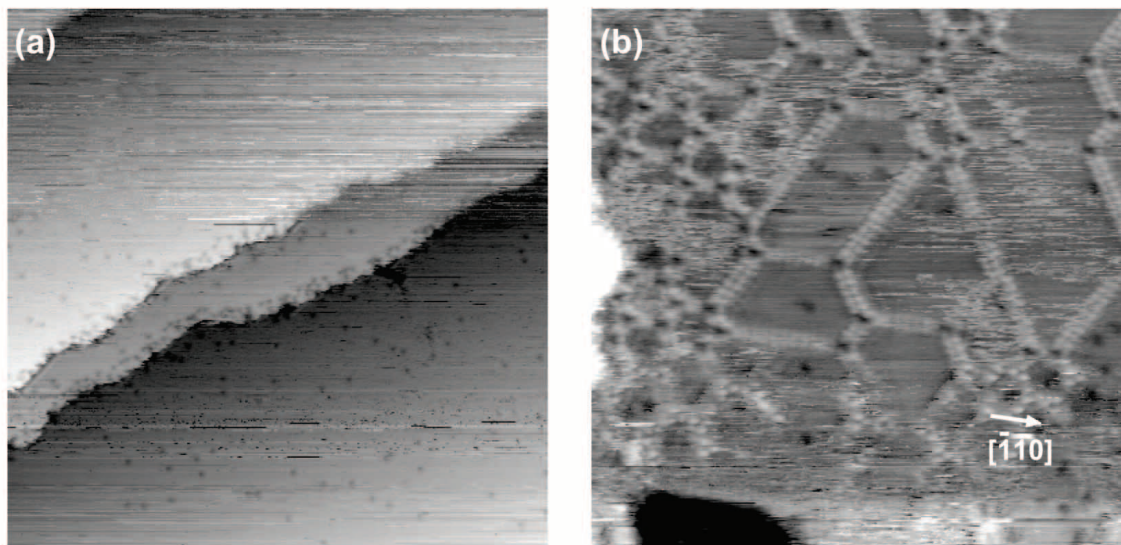


Abbildung 4.79: Strukturelle Änderungen nach Einleiten einer Reaktionsgasmischung [ $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,56 \text{ mbar}$ ,  $p(\text{O}_2) = 0,54 \text{ mbar}$ ] bei  $T = 300 \text{ K}$ ; **(a)**:  $600 \times 600 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = -1,1 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ ; **(b)**:  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,4 \text{ nA}$ .

pelreihen stoßen unter einem Winkel von  $120^\circ$  an scheinbaren Löchern zusammen. Die sich ergebenden Vielecke sind unregelmäßig, wobei es im Grenzfall auch zur Bildung von lokal hexagonalen Bereichen kommt, wie in **(b)** am linken Bildrand zu sehen ist. Die gefundene Periodizität zusammen mit der Ausrichtung entlang der dichtgepackten Richtungen des Grundgitters könnten vermuten lassen, dass es sich bei der Netzstruktur von Abbildung 4.79 **(b)** um eine Abwandlung der im Rahmen der TPR-Experimente gefundenen  $(2 \times 2)$ -Struktur von Abbildung 4.74 **(b)** handelt.

Neben diesen Experimenten bei  $300 \text{ K}$  lag natürlich das Hauptaugenmerk der in situ-STM-Experimente auf der Untersuchung bei erhöhten Temperaturen. Das Messen bei  $470 \text{ K}$  machte allerdings das Experiment auch deutlich anspruchsvoller. So war eine hohe Anzahl an Messungen nötig, um eine genügend große Menge an STM-Bildern zu erhalten. Aufgrund von Spitzenänderungen, die zum Teil sogar zum zeitweiligen Verlust des Tunnelkontakts führten, bestand hierbei nämlich ein Großteil der Messzeit darin, wieder geeignete Spitzenzustände zu erzeugen. Eine Auswahl an repräsentativen Aufnahmen zu den in situ-STM-Experimenten in Reaktionsgasmischung bei einer Proben temperatur von  $470 \text{ K}$  findet sich in Abbildung 4.80. In **(a)** ist ein typisches Erscheinungsbild der Oberfläche unter die-

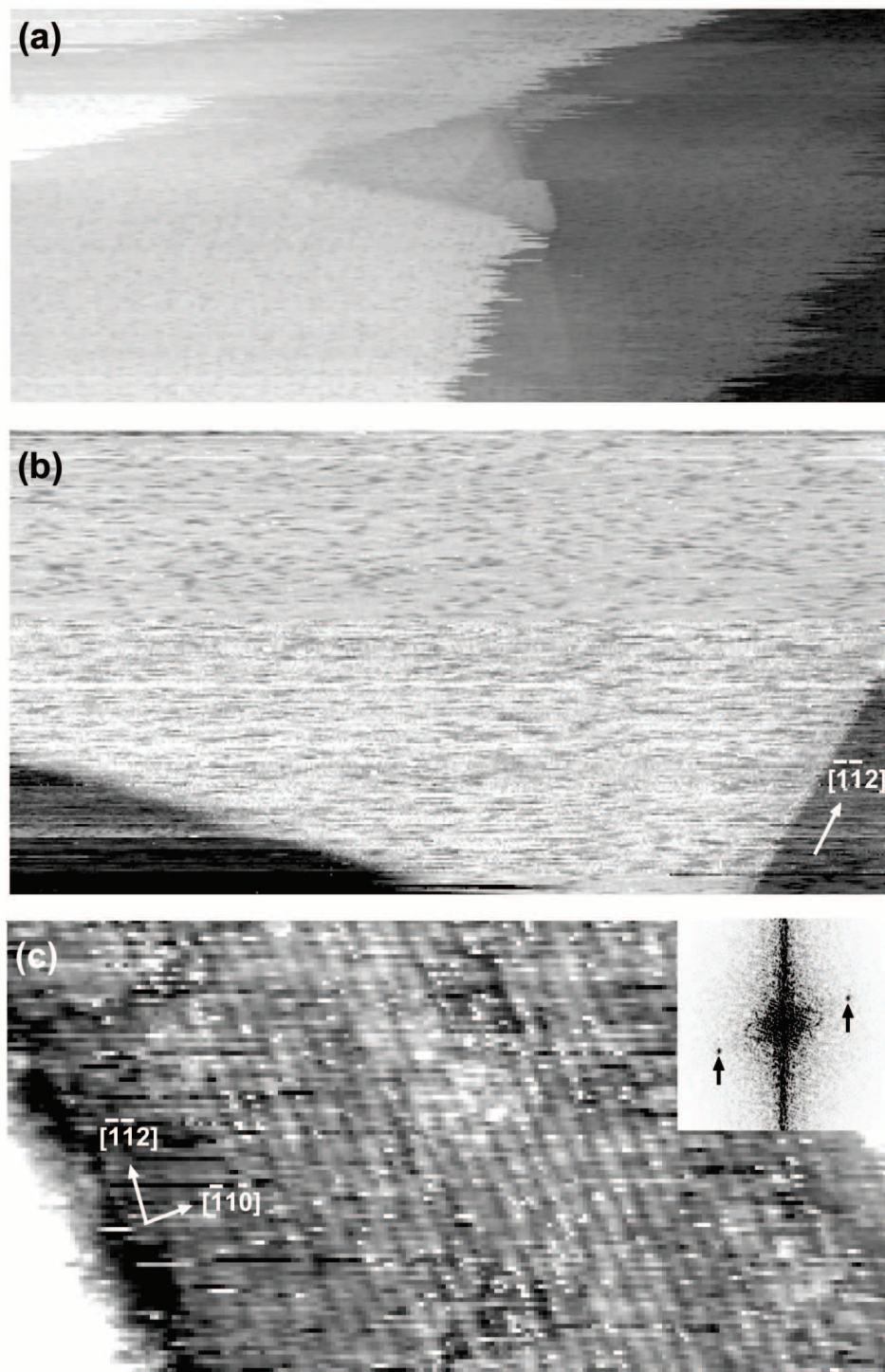


Abbildung 4.80: In situ-STM-Untersuchung in Reaktionsgasmischung mit  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,5 \text{ mbar}$ ,  $p(\text{O}_2) = 0,5 \text{ mbar}$  bei  $T = 470 \text{ K}$ . **(a)**:  $1000 \times 450 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ ; **(b)**:  $490 \times 260 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 3,0 \text{ nA}$ ; **(c)**:  $250 \times 130 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1,0 \text{ V}$ ,  $I_t = 1,0 \text{ nA}$ . Inset: Fouriertransformation von **(c)**.

sen Bedingungen gezeigt. Es findet sich ubiquitär eine ungeordnete Phase, die in Form von unregelmäßigen Vertiefungen erscheint. Es fällt die große Ähnlichkeit mit der ungeordneten 530,7 eV-Phase auf, die beispielsweise in Abbildung 4.56 (a) auf Seite 171 zu sehen ist. Messungen an sauberen Ag(111)-Einkristallen bei erhöhten Temperaturen haben keine derartigen Strukturen gezeigt, sondern eine weiterhin glatte metallische Oberfläche mit erhöhter Mobilität an den Stufenkanten, die sich in Form eines ausgeprägten Ausfransens gezeigt hat. Betrachtet man die Stufenkanten in Abbildung 4.80 (a), so fällt auch hier dieses Ausfransen ins Auge, wobei es davon abweichend einen Bereich mit ausgerichteten Stufenkanten in der Bildmitte gibt. Ein sehr deutliches Beispiel für gerade, ausgerichtete Stufen zeigt das STM-Bild Abbildungsteil (b). Es ist auch die ungeordnete Phase deutlicher erkennbar. Durch Vergleich mit STM-Aufnahmen einer  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion unter UHV-Bedingungen auf derselben Probe in der gleichen Montage ergibt sich eine Ausrichtung der in (b) gezeigten Stufenkanten entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Neben der ungeordneten Phase ist auch dies ein Indiz für das Vorliegen der im UHV charakterisierten 530,7 eV-Spezies. Die Tatsache, dass nur ein Teil der Stufenkanten ausgerichtet zu sein scheint, ließe sich mit der in den Titrationsexperimenten gefundenen Reaktivität der Stufenkanten der 530,7 eV-Spezies gegenüber  $C_2H_4$  erklären (vgl. hierzu auch Abbildung 4.68 auf Seite 185). Neben ungeordneter Phase wurden darüber hinaus vereinzelt Bereiche mit einer geordneten Struktur gefunden, wie exemplarisch in (c) zu sehen ist. Auch hierbei handelt es sich um ungefilterte Daten. Es ist deutlich eine streifige Struktur erkennbar. Diese Streifen verlaufen genau wie die Stufenkanten von (b) entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung des Grundgitters. Die große Ähnlichkeit mit der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur, die beispielsweise in Abbildung 4.56 (b) auf Seite 171 dargestellt ist, fällt besonders auf. Die Periodizität entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung wurde jedoch nicht aufgelöst. Orthogonal hierzu, also entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung, zeigt sich jedoch eine Periodizität. Diese findet sich auch in der Fouriertransformation des Bilds, wie im Inset von (c) anhand der schwarzen Pfeile angedeutet. Ein Ausmessen der Periode im STM-Bild wie auch anhand dieser Fouriertransformation ergab einen Wert von  $|\vec{b}_1| = 6,3 \text{ \AA}$ . Die Abweichung vom Wert von  $|\vec{b}_1| = 6,7 \text{ \AA}$  für die Drittelzelle der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur lässt sich durch eine leichte Verzerrung des STM-Bildes als Folge von thermischer Drift erklären.

Insgesamt konnten im Rahmen der in situ-Untersuchungen der Ethylenepoxidierung über Ag(111)-Einkristallen einige neue, entscheidende Erkenntnisse zum Ablauf der Reaktion gefunden werden. Neben den gefundenen morphologischen bzw. strukturellen Änderungen durch die Anwesenheit eines reaktiven Gasgemisches bei 300 K waren dies vor allem die in situ-STM-Messungen an der katalytisch aktiven Ag(111)-Oberfläche. Die Aktivität in der STM-Kammer konnte durch Umsatzmessungen zweifelsfrei bewiesen werden. Unter den gleichen Bedingungen zeigte die Katalysatoroberfläche tunnelmikroskopisch ein spezifisches, reproduzierbar auftretendes Erscheinungsbild. Das Auftreten einer ungeordneten Phase, die partielle Ausrichtung der Stufenkanten entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung sowie vereinzelt die Existenz einer geordneten, streifigen Phase, welche sehr große Ähnlichkeit mit der im UHV charakterisierten  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur besitzt, können in Summe wohl als empirischer Beweis für die Anwesenheit der O 530 eV-Spezies unter Reaktionsbedingungen gelten.

## Vorgeschlagener Mechanismus





## 5 Vorgeschlagener Mechanismus

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnten neue, wesentliche Erkenntnisse zum Ablauf der Ethylenepoxidation über Ag-Katalysatoren gewonnen werden. Auf Basis der Erkenntnisse soll an dieser Stelle ein Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus gemacht werden. Dies kann zwar nicht auf der Ebene von Elementarprozessen erfolgen, es kann also beispielsweise mit Hilfe der experimentellen Daten nicht entschieden werden, ob intermediär der von LINIC et al. postulierte Oxametallazyklus (OMC)<sup>[52-57]</sup> auftritt oder nicht. Aus den Ergebnissen der vorliegenden Dissertation kann aber ein Reaktionsmechanismus abgeleitet werden, welcher insbesondere die entscheidende Rolle des Katalysatorvolumens für die Partialoxidation von Ethylen über Silber verdeutlicht. Die postulierten katalytischen Prozesse für die Ethylenepoxidierung über Silber sind anhand eines Schemas in Abbildung 5.1 dargestellt und sollen nachfolgend beschrieben werden.

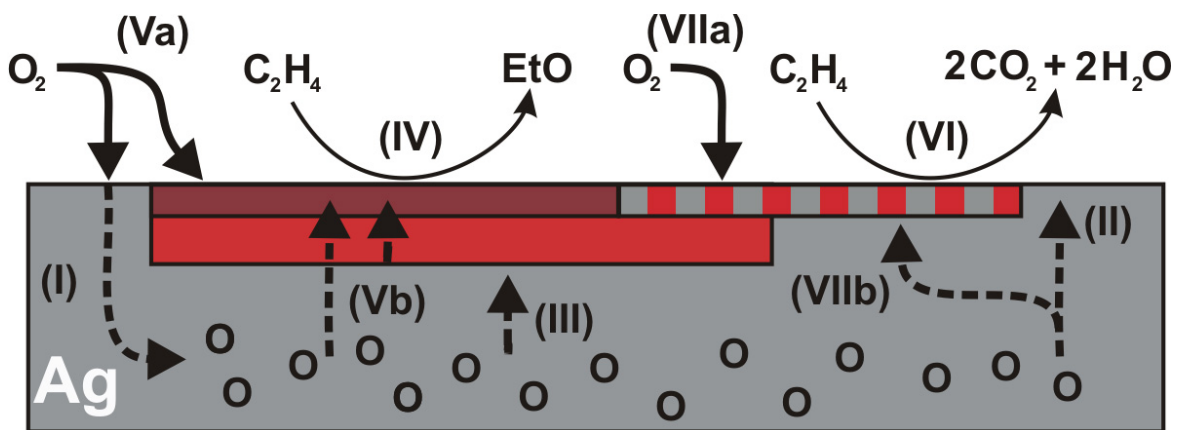


Abbildung 5.1: Schema zum Ablauf der katalytischen Oxidation von  $C_2H_4$  über Ag. Farbkodierung: Ag (grau), O 528 eV-Spezies (rot-grau), O 530 eV-Spezies (rot bzw. oberste, katalytisch aktive Schicht: dunkelrot)

Wie zu sehen ist, muss auf Basis der experimentellen Erkenntnisse von einem komplexen Zusammenspiel verschiedener Sauerstoffspezies im Zuge der katalytischen Ethylenepoxidierung ausgegangen werden. Bei aller Komplexität lässt sich das Modell in die Einzelschritte **I-VII** aufteilen. Zum einen diffundiert Sauerstoff in das Katalysatorvolumen (**I**). Andererseits diffundiert der Sauerstoff unter Reaktionsbedingungen auch wieder aus dem Volumen an die Oberfläche (**II**), so dass sich unter steady state-Bedingungen eine definierte Verteilung von gelösten O-Atomen im Katalysatorvolumen einstellt. Bei genügend hoher Sauerstoffkonzentration im Volumen kommt es zum Ausfallen einer Sauerstoffphase (rot) im oberflächennahen Bereich bzw. an der Oberfläche (**III**). Diese Phase ist durch eine O 1s-Bindungsenergie von 530-531 eV gekennzeichnet (O 530 eV-Spezies). Die Reaktion von Ethylen zu EtO findet auf der O 530 eV-Spezies statt, wobei der aktive Sauerstoff die sauerstoffreiche Terminierung (dunkelrot) der O 530 eV-Spezies ist (**IV**). Der während der Reaktion entfernte Sauerstoff kann sowohl durch O<sub>2</sub>-Adsorption aus der Gasphase (**Va**) als auch durch Diffusion aus dem Katalysatorvolumen (**Vb**) befüllt werden. Als zweite Sauerstoffphase an der Oberfläche gibt es auch noch die O 528 eV-Spezies, im Reaktionsschema rot-grau dargestellt. Die O 528 eV-Spezies führt mit Ethylen zur Totaloxidation zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (**VI**), wobei die Anwesenheit der O 530 eV-Spezies unter der O 528 eV-Spezies zu einer verminderten Reaktivität führt. Befüllt werden kann diese ebenfalls durch O<sub>2</sub>-Adsorption aus der Gasphase (**VIIa**) oder durch Diffusion aus dem Katalysatorvolumen (**VIIb**). Nach der kurzen Beschreibung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus sollen für die Einzelschritte im Folgenden die Befunde auf die sich dieses Modell stützt sowie ihr Bezug zu publizierten Ergebnissen dargestellt werden.

Schritt **I** im obigen Schema beschreibt die Diffusion von Sauerstoff aus der Gasphase in das Volumen. Dass der letztere Weg vom aktiven Katalysator begangen wird, konnte im Rahmen von Isotopenexperimenten belegt werden. In diesen wurde durch Verwendung von <sup>18</sup>O<sub>2</sub> im Reaktionsgas und Auswertung der O<sub>2</sub>-Desorptionssignale im anschließenden thermischen Reaktivierungsschritt gezeigt, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen [ $T_h = 523$  K,  $p(\text{Ar}) = 1,3$  mbar,  $p(^{18}\text{O}_2) = 0,65$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,68$  mbar] Sauerstoff aus dem Reaktionsgas in das Katalysatorvolumen gelangt. Die hohe Löslichkeit von Sauerstoff im Silbervolumen ist in der Literatur seit langem bekannt und wurde erstmals von SIEVERTS und HAGENACKER beschrieben,<sup>[179]</sup> aber auch in neuerer Zeit beispielsweise durch HERLE und MCEVOY<sup>[181]</sup> oder PARK<sup>[182]</sup> bestätigt. Die experimentell beobachtete Diffusion ins Katalysatorvolumen (**I**) steht damit im Einklang zur Literatur.

Dem gelösten Sauerstoff kommt eine zentrale Bedeutung im katalytischen Prozess zu, wie in den nachfolgenden Absätzen beschrieben wird. Dieser dient beispielsweise als Sauerstoffreservoir durch Diffusion an die Oberfläche während der Reaktion **(II)**, wie ebenfalls in den Isotopenexperimenten gezeigt werden konnte. Durch vorausgehendes Befüllen des Volumens mit einem Sauerstoffisotop und Analyse der Oxidationsprodukte im anschließenden Umsatzexperiment mit dem anderen Sauerstoffisotop wie auch durch rasche Isotopenwechsel im Eduktgasgemisch und Detektion des Falschisotops in den Produkten konnte ein Austausch von Sauerstoff vom Katalysatorvolumen an die Oberfläche nachgewiesen werden, da sich der im Volumen gelöste Sauerstoff auch zu einem gewissen Anteil in den Produkten wiederfand. Dieser Austausch zwischen Volumen und Oberfläche wurde auch im Rahmen der Surface Science-Untersuchungen der O 530 eV-Spezies gefunden. Bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens der O 530 eV-Spezies konnte durch Quantifizierung der XPS/TDS-Experimente klar gezeigt werden, dass es bei erhöhten Temperaturen zu einem Austausch von im Volumen gelösten Sauerstoff mit der Oberfläche kommt. Für dieses Verhalten muss eine hohe Beweglichkeit des im Volumen gelösten Sauerstoffs vorausgesetzt werden. Diese wird beispielsweise durch den hohen Wert der Diffusionskonstante bei OUTLAW et al. bestätigt.<sup>[183]</sup> Unter den gewählten Reaktionsbedingungen ( $T = 523\text{ K}$ ) kann diese zu  $2,3 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{s}$  abgeschätzt werden. Die thermische Entleerung des Ag-Volumens wurde bereits von BOWKER et al. beobachtet, die nach zyklischer Sauerstoffbehandlung das Auftreten eines Hochtemperaturdesorptionssignals im TDS beschreiben.<sup>[161]</sup>

Zum anderen, und dies stellt die entscheidende Rolle des im Volumen gelösten Sauerstoffs für die Ethylenepoxidation dar, legen die Untersuchungen zum Wachstumsverhalten der O 530 eV-Spezies nahe, dass sich diese nur bildet, wenn Volumensauerstoff vorhanden ist. Die bei der zur Präparation der O 530 eV-Spezies angewandten Zyklen aus Wachstums- und Heizschritten führen zum schrittweisen Befüllen des Volumens mit Sauerstoff, der erst ab einer gewissen Grenzkonzentration an der Oberfläche sichtbar wird. In der Modellvorstellung muss das oberflächennahe Ag-Volumen zuerst mit Sauerstoff gesättigt sein, bevor es zur Bildung der O 530 eV-Spezies an der Oberfläche kommt (rot). Anders ausgedrückt wird angenommen, dass es erst bei Überschreitung des Löslichkeitsprodukts von Sauerstoff im Katalysatorvolumen, welches aus der Gasphase gespeist wird, zur Segregation an die Katalysatoroberfläche (rot) kommt **(III)**. Dort führt die O 530 eV-Spezies zu weitreichenden morphologischen und strukturellen Veränderungen. So kommt es zur Ausrichtung der Stufenkanten entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung und zur Bildung einer ungeordneten Pha-

se sowie bei höheren Bedeckungen auch zu einer geordneten  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur. Dass all diese Merkmale auch bei in situ-STM-Untersuchungen an Ag(111)-Einkristallen unter Reaktionsbedingungen [ $T_h = 470$  K,  $p(\text{O}_2) = 0,5$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,5$  mbar] gefunden wurden, kann als Beweis für die Anwesenheit der O 530 eV-Spezies an der Oberfläche von aktiven Ag-Katalysatoren angesehen werden. Die Rolle dieser Sauerstoffphase wird in den folgenden beiden Absätzen genauer beschrieben werden. Bei Kenntnis des Bildungsmechanismus der O 530 eV-Spezies erscheint auch das von BUKHTIYAROV et al.<sup>[35]</sup> beschriebene Verfahren zur Erzeugung der O 530 eV-Spezies bei erhöhten Temperaturen ( $T = 470$  K) im Reaktionsgas [ $p(\text{O}_2) = 2$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 5 \cdot 10^{-2}$  mbar] in einem neuen Licht. Der gleichzeitige Einsatz von Sauerstoff und Ethylen als Reduktionsmittel führt bei der Präparation nach BUKHTIYAROV et al. zu einer fortwährenden Oxidation und Reduktion der Oberfläche. Durch die damit einhergehenden Umschichtungsprozesse von Silber wird das Ag-Volumen so vermutlich sukzessive aufgefüllt. Die Wirkung des Reaktionsgasgemisches entspricht also dem in dieser Arbeit beschriebenen UHV-kompatiblen Verfahren aus alternierenden Wachstums- und Heizzyklen. Bei Überschreitung der kritischen Konzentration von Sauerstoff im Volumen kommt es auch bei BUKHTIYAROV et al. zur Bildung der O 530 eV-Spezies im oberflächennahen Bereich. Das in der Literatur beschriebene Verfahren<sup>[35]</sup> zur Erzeugung der O 530 eV-Spezies auf Silber lässt sich somit sehr gut mit der in dieser Dissertation gefundenen Segregation von gelöstem Sauerstoff aus dem Volumen an die Oberfläche (**III**) erklären.

Im Modell von Abbildung 5.1 wird angenommen, dass die O 530 eV-Spezies, genauer gesagt die oberste sauerstoffterminierte Lage an der Oberfläche (dunkelrot), die katalytisch aktive Phase für die Bildung von EtO aus Ethylen darstellt (**IV**). Im STM zeigt sich dies durch die unterschiedlichen Erscheinungsformen der geordneten Struktur vor [( $7 \times \sqrt{3}$ )rect-artige Struktur mit dunklen Streifen in der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung und Verzerrung entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung] bzw. nach dem Heizschritt [( $7 \times \sqrt{3}$ )rect-Struktur]. Es wird daher angenommen, dass durch den thermischen Heizschritt zur Entfernung der O 528 eV-Spezies auch die oberste Sauerstofflage der O 530 eV-Spezies entfernt wird. Die XP-spektroskopische Zuordnung der dunkelroten Schicht ist komplizierter. Es könnte sich theoretisch sowohl um die 530,2 eV- wie auch um die 530,7 eV-Komponente handeln. Da jedoch experimentell ein Zusammenhang zwischen der Menge an 530,2 eV-Komponente und der Bedeckung der Oberfläche mit der O 528 eV-Spezies gefunden wurde, wird angenommen, dass die 530,2 eV-Komponente in der Kontaktschicht von O 530 eV-Spezies und darüberliegender O 528 eV-

Spezies lokalisiert ist. Im Schema von Abbildung 5.1 ist dies der Bereich, in welchem die rote und die rot-graue Phase sich berühren. Daher wird angenommen, dass die katalytisch aktive Terminierung der O 530 eV-Spezies (dunkelrot) die selbe Bindungsenergie wie die darunterliegende Schicht (rot) besitzt und es sich bei beiden um die 530,7 eV-Komponente handelt. Mit diesem Modell lassen sich auch die Befunde der durchgeführten Experimente zur Reaktivität der O 530 eV-Spezies mit Ethylen sehr einfach erklären. Im Rahmen der TPR-Experimente wurde nämlich keine Reaktivität der reinen O 530 eV-Spezies d.h. ihrer beiden Komponenten bei O 1s-Bindungsenergien von 530,7 eV und 530,2 eV mit Ethylen gefunden, sondern nur vor dem Heizschritt, also bei zusätzlicher Anwesenheit der O 528 eV-Spezies. Dieser Befund deckt sich sehr gut mit den TPR-Studien von BUKHTIYAROV et al. auf polykristallinen Ag-Folien.<sup>[26,28–31]</sup> Deren Interpretation war jedoch, dass tatsächlich beide Sauerstoffspezies, nämlich  $O_{el}$  und  $O_{nucl}$ , die mit den in dieser Arbeit als O 530 eV- und O 528 eV-Spezies bezeichneten Sauerstoffformen übereinstimmen, vorhanden sein müssen, um EtO zu erzeugen. Nach dem Modell von BUKHTIYAROV et al. kann nur aus Ethylen, welches an der Grenzfläche der beiden Spezies adsorbiert, EtO erzeugt werden. In dieser Arbeit wird jedoch angenommen, dass mechanistisch gar nicht beide Sauerstoffphasen für die Partialoxidation von Ethylen vorhanden sein müssen, sondern dass die sehr ähnliche thermische Stabilität der katalytisch aktiven Phase (dunkelrot) und der O 528 eV-Spezies (rot-grau) zu diesem falschen Befund in der Vergangenheit geführt hat.

Da der Sauerstoff an der Oberfläche (dunkelrot) bei der Reaktion auf Ethylen übertragen wird, muss der Oberflächensauerstoff fortwährend aufgefüllt werden (**V**). Hierfür gibt es zwei unterschiedliche Möglichkeiten, nämlich das Auffüllen aus der Gasphase (**Va**) oder durch Segregation von Sauerstoff aus dem Katalysatorvolumen bzw. aus tieferen Schichten der O 530 eV-Spezies (**Vb**). Dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen vorwiegend die Gasphasenroute (**Va**) begangen wird, zeigen die Isotopenexperimente. Nach Befüllen des Katalysatorvolumens mit einem Sauerstoffisotop und Verwendung des anderen Sauerstoffisotops in der Eduktgasmischung zeigte sich überwiegend das Gasphasenisotop im Partialoxidationsprodukt EtO. Allerdings konnte auch das Sauerstoffisotop aus dem Ag-Volumen nachgewiesen werden. Insbesondere im Rahmen der Experimente mit Isotopenwechsel während der Reaktion war über einen Zeitraum von einigen Stunden ein langsam abfallendes Produktsignal mit dem falschen Isotop detektierbar. Aufgrund der integralen Menge von mehreren Monolagen kann dieses nicht auf adsorbierten Sauerstoff von vor dem Isotopenwechsel zurückgeführt werden. Das bedeutet, dass die Ethylenepoxidati-

on über Silber zumindest teilweise über einen Mars-van-Krevelen-Mechanismus ablaufen muss. Ähnliche Isotopenwechselexperimente wurde auch von BERTOLE und MIMS an nicht-geträgerten Ag-Pulverkatalysatoren durchgeführt, die auf Basis der Ergebnisse auf eine Beteiligung von subsurface-Sauerstoff bei der Ethylenepoxidierung geschlossen haben.<sup>[158]</sup>

Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus macht auch Aussagen zum Ablauf der Totaloxidation von Ethylen zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  über dem Ag-Katalysator. Diese Reaktion läuft nach dem Schema von Abbildung 5.1 auf der O 528 eV-Spezies (rot-grau) ab (VI). Dies deckt sich mit den TPR-Experimenten an Proben, die ausschließlich die O 528 eV-Spezies enthielten. Durch Untersuchungen zur Reaktivität der O 528 eV-Spezies gegenüber CO und  $\text{CO}_2$  im Rahmen einer Surface Science-Charakterisierung konnte außerdem eine drastisch verminderte Reaktivität bei zusätzlicher Anwesenheit der O 530 eV-Spezies beobachtet werden. Während sich die reine O 528 eV-Spezies gut mit CO und  $\text{CO}_2$  entfernen ließ, wie auch schon von REICHELDT im Rahmen seiner Dissertation gezeigt,<sup>[106]</sup> fand sich bei zusätzlicher Anwesenheit der O 530 eV-Spezies XP-spektroskopisch praktisch keine Änderung der Menge an O 528 eV-Spezies mit der Dosis an Reduktionsmittel. Temperaturabhängige XPS-Untersuchungen mit Gemischen aus O 528 eV- und O 530 eV-Spezies zeigten, dass letztere bei einer Blockierung der Oberfläche durch die O 528 eV-Spezies unter dieser im oberflächennahen Volumen liegt. Dies ist im Schema von Abbildung 5.1 durch den roten (O 530 eV-Spezies) unterhalb des grau-rot gestreiften Bereichs (O 528 eV-Spezies) verdeutlicht. Denkbar wäre, dass es durch die Anwesenheit der O 530 eV-Spezies zu einem elektronischen Inhibierungseffekt für die Totaloxidation über der O 528 eV-Spezies kommt. Die Anteile der O 528 eV- und der O 530 eV-Spezies auf der Katalysatoroberfläche (bzw. bei letzterer auch knapp darunter) bestimmen nach diesem Modell die Selektivität des Katalysators für die Partialoxidation von  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Dies deckt sich gut mit der in den Flussexperimenten gefundenen Abhängigkeit von  $S(\text{EtO})$  vom Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  im Eduktgasstrom. Je höher dieser ist, desto größer ist der Anteil der O 530 eV-Spezies, welche für die EtO-Bildung verantwortlich ist. Die experimentell gefundene Reaktivität der O 528 eV-Spezies zur Totaloxidation von Ethylen zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  deckt sich sehr gut mit den publizierten TPR-Studien von BUKHTIYAROV et al.<sup>[26,28-31]</sup> Auch dort katalysiert die  $\text{O}_{\text{nuc1}}$ -Spezies, welche der O 528 eV-Spezies in dieser Arbeit entspricht, die Totaloxidation von Ethylen.

Der zur Bildung der O 528 eV-Spezies (rot-grau) benötigte Sauerstoff kann nach dem Reaktionsmodell auf zwei unterschiedliche Arten auf die Ag-Oberfläche gelangen. Einerseits kommt es zur dissoziativen Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase (**VIIa**), andererseits kann dieser Sauerstoff aber auch aus der Segregation von im Volumen gelöstem Sauerstoff stammen (**VIIb**). Der erste Weg steht im Einklang mit der Standardpräparationsmethode zur Erzeugung der O 528 eV-Spezies auf der Ag(111)-Oberfläche. Unter UHV-Bedingungen wurde aufgrund des sehr niedrigen reaktiven Haftkoeffizienten allerdings nicht O<sub>2</sub> sondern NO<sub>2</sub> als atomare Sauerstoffquelle verwendet. Dass diese Spezies jedoch auch unter Verwendung von molekularem Sauerstoff erhalten werden kann, wurde bereits von ROVIDA et al. gezeigt.<sup>[34]</sup> Auch REICHELTE konnte in seiner Dissertation im Rahmen von in situ-STM-Messungen auf Ag(111) in einer Sauerstoffatmosphäre die Bildung der O 528 eV-Spezies in Form der p(4 × 4)O-Rekonstruktion nachweisen.<sup>[106]</sup> Der zweite postulierte Weg (**VIIb**), die Segregation von Sauerstoff aus dem Ag-Volumen an die Oberfläche, basiert neben der in den Isotopenexperimenten grundsätzlich gefundenen Verfügbarkeit dieser Sauerstoffquelle unter Reaktionsbedingungen (vgl. oben) vor allem auf den Ergebnissen der in situ-STM-Untersuchungen von Titrationsexperimenten der O 530 eV-Spezies mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei erhöhten Temperaturen ( $T = 360$  K). Das intermediäre Auftreten der p(4 × 4)O-Rekonstruktion weist darauf hin, dass der segregierte Sauerstoff bei niedrigen lokalen Konzentrationen zur Bildung der O 528 eV-Spezies an der Oberfläche führen kann (**VIIb**).

Mit dem in Abbildung 5.1 schematisch dargestellten Modell zum Ablauf der Ethylenepoxidation über Silberkatalysatoren wird erstmals ein konsistentes Bild für diesen katalytischen Prozess aufgestellt. Hieraus wird auch die herausragende Stellung von Silber als Katalysatormaterial für diese Reaktion ersichtlich. Nur aufgrund der hohen Sauerstofflöslichkeit wie auch der großen Beweglichkeit des Sauerstoffs bereits bei der Reaktionstemperatur ( $T \approx 200 - 300$  K)<sup>[7]</sup> kann es zur Bildung der katalytisch aktiven O 530 eV-Spezies durch einen Segregationsprozess aus dem Volumen kommen. Durch das komplexe Zusammenspiel aus Volumen- und Oberflächensauerstoff wird auch der Grund für die schlechte Reproduzierbarkeit von Experimenten mit zum Teil gegensätzlichen und verwirrenden Ergebnissen leicht erklärbar. Bereits der Ausgang eines einfachen Experiments hängt oftmals eng mit der Vorgeschichte des Katalysators, also mit dem Grad der Befüllung des Volumens mit Sauerstoff und dessen Verfügbarkeit an der Oberfläche zusammen.





# Zusammenfassung



## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde versucht, das pressure gap-Problem der heterogenen Katalyse beispielhaft anhand der Ethylenepoxidierung über Silber zu lösen. Diese Reaktion ist industriell von großer Bedeutung, was sich an einer Weltjahresproduktion von  $1,5 \cdot 10^7$  t (Stand 2000) zeigt.<sup>[7]</sup> Trotz intensiver Forschung seit mehr als 40 Jahren gilt der Katalysemechanismus bis zum heutigen Tag als nicht aufgeklärt. Insbesondere die niedrige Reaktionswahrscheinlichkeit von  $10^{-8} - 10^{-7}$ , die in der Literatur berichtet wird,<sup>[22,126]</sup> erschwert die Untersuchung dieses Systems.

Aus diesem Grund wurde für die Dissertation unter Verwendung eines zweifachen Ansatzes zur Erforschung des katalytischen Prozesses gearbeitet. Zum einen wurden realkatalytische Untersuchungen an unterschiedlichen Ag-Katalysatoren (Pulver, Folie und Ag(111)-Einkristall) in einem Testreaktor durchgeführt. Deren Aktivität wurde mit Hilfe von Quadrupolmassenspektrometrie (QMS) gemessen, wobei auftretende Kreuzsensitivitäten mit dem Totaloxidationsprodukt  $\text{CO}_2$  und dem Edukt  $\text{C}_2\text{H}_4$  beachtet wurden. Der Nachweis von EtO über das  $m/z$ -Verhältnis von 43 stellte dabei trotz der geringen Sensitivität die zuverlässigste Möglichkeit dar. Auf diesem Signal besteht lediglich eine Kreuzsensitivität mit Acetaldehyd (AcH), welches jedoch über die Bestimmung des  $^{43}/^{42}$ -Verhältnisses ausgeschlossen werden konnte. Das primäre Ziel der Flusseperimente war der zweifelsfreie Nachweis der katalytischen Aktivität eines Ag(111)-Einkristalls. Hierzu waren eine Reihe an Optimierungen bzgl. der Nachweismethode wie auch der katalytischen Bedingungen nötig. Das down scaling beim Gang von Ag-Pulvern über polykristalline Folien bis hin zu Ag(111)-Einkristallen führte hierbei zur schrittweisen Verminderung der Katalysatoroberfläche, was den Produktnachweis erschwerte. Im Gegensatz zu den Ag-Pulvern mussten die polykristallinen Ag-Folien sowie die Ag(111)-Einkristalle aktiviert werden, um Umsatz messen zu können. Als beste Methode hat sich hierbei die thermische Aktivierung bei 873 K im Ar-Strom erwiesen. Zur sauberen Quantifizierung wurde während der Experimente eine

$T$ -Modulation mit abwechselnden Heiß- und Kaltphasen verwendet, um den zeitabhängigen Untergrund für das EtO-Signal zu bestimmen. Aus den untergrundbereinigten Produktsignalen konnten katalytische Kenngrößen wie die Selektivität  $S$ , die Ausbeute  $Y$ , der Umsatz  $C$ , die turn over frequency  $tof$  und die Reaktionswahrscheinlichkeit  $P_{Rkt}$  ermittelt werden. Anhand dieser Größen zeigte sich eine gute Vergleichbarkeit des katalytischen Verhaltens zwischen polykristallinen Ag-Folien und Ag(111)-Einkristallen. Als geeignete Reaktionsparameter zum zweifelsfreien Nachweis von EtO bei Verwendung von Ag(111)-Einkristallen erwiesen sich eine Reaktionstemperatur von  $T_h = 523$  K und Partialdrücke der Eduktgase von  $p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(\text{O}_2) = 0,63$  mbar und  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36$  mbar.

Nach erfolgreichem Produktnachweis bei Verwendung eines Ag(111)-Einkristalls wurde außerdem das Verhalten der Katalysatoren eingehend studiert. Aus temperaturabhängigen Messungen konnten über einen Ansatz nach Arrhenius die Aktivierungsenergien für die Partial- und die Totaloxidation zu 19,5 bzw. 29,1 kJ/mol bestimmt werden. Messungen bei unterschiedlichen Gesamtdrücken im Reaktor wie auch bei Variation der Gaszusammensetzung zeigten eine klare Abhängigkeit der Selektivität  $S(\text{EtO})$  vom Sauerstoffpartialdruck. Im betrachteten Parameterraum steigt die Selektivität für die EtO-Bildung mit dem Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  und zwar unabhängig vom Ethylenpartialdruck  $p(\text{C}_2\text{H}_4)$ . Dies weist darauf hin, dass die katalytisch aktive Sauerstoffspezies erst bei einem bestimmten Sauerstoffgrenzdruck gebildet wird. Weitere Einblicke in die Rolle des Sauerstoffs bei dieser Reaktion wurden anhand von Isotopenexperimenten unter Verwendung von  $^{16}\text{O}_2$  bzw.  $^{18}\text{O}_2$  gewonnen. Hier zeigte sich durch Verwendung unterschiedlicher Sauerstoffisotope im Aktivierungs- und Reaktionsschritt bzw. insbesondere auch durch Isotopenwechsel während der Reaktion eine Beteiligung des im Katalysatorvolumen gelösten Sauerstoffs. Im Aktivierungsschritt wie auch während der Reaktion wird ein Teil des in der Gasphase angebotenen Sauerstoffs in das Katalysatorvolumen aufgenommen, was im Einklang mit der bekannten hohen Sauerstofflöslichkeit in Silber steht.<sup>[179]</sup> Isotopenwechselexperimente während der Reaktion haben außerdem gezeigt, dass dieser Sauerstoff auch wieder an die Oberfläche gelangen und dort mit Ethylen zur Partial- wie auch zur Totaloxidation führt. Die eindeutige Beteiligung von Sauerstoff aus dem Katalysatorvolumen mit dem fortlaufenden Austausch zwischen Volumen und Oberfläche ist ein Hinweis darauf, dass die Reaktion zumindest bis zu einem gewissen Grad über einen Mars-van-Krevelen-Mechanismus abläuft.

Parallel hierzu wurden potentiell katalytisch relevante O-Spezies auf Ag(111)-Einkristallen unter UHV-Bedingungen präpariert und charakterisiert. Als Sauerstoffquelle wurde wegen seines hohen Haftkoeffizienten  $\text{NO}_2$  verwendet, das dissoziativ in Form von O-Atomen und NO-Molekülen adsorbiert; unter Präparationsbedingungen desorbiert das NO. Auf diese Weise wurden die enorm hohen  $\text{O}_2$ -Dosen vermieden, die wegen des um  $10^6$  niedrigeren  $\text{O}_2$ -Haftkoeffizienten nötig gewesen wären. Neben der bekannten O 528 eV-Spezies, die auf der Ag(111)-Fläche in erster Linie in Form einer  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion vorliegt, konnte auch eine Sauerstoffspezies mit einer experimentell gefundenen Grenzbedeckung von  $\Theta_{\text{O}} \approx 1 \text{ ML}$  und einer O 1s-Bindungsenergie von 530-531 eV (O 530 eV-Spezies) erstmals unter UHV-Bedingungen auf einem wohldefinierten Modellsystem dargestellt und eingehend charakterisiert werden. Das gefundene Präparationsverfahren besteht aus einer Reihe alternierender Wachstums- ( $p(\text{NO}_2) \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ) und Heizschritte (auf  $T = 600 \text{ K}$ ), in deren Verlauf es neben der fortlaufenden Bildung der O 528 eV-Spezies zur Akkumulation einer zweiten spektroskopisch klar differenzierbaren Sauerstoffform (O 530 eV-Spezies) kommt. Diese Spezies wird seit längerer Zeit als die katalytisch aktive Sauerstoffform für die Ethylenepoxidierung über Ag diskutiert.<sup>[26,28-31,38]</sup> Sowohl die verwendete Art der Präparation wie auch das gefundene thermische Verhalten der Spezies, beispielsweise bei der Quantifizierung des  $\text{O}_2$ -Desorptionssignals im TDS über Änderungen in den O 1s-XP-Spektren, weist auf eine aus dem Ag-Volumen segregierte Sauerstoffspezies hin. So wäre es denkbar, dass sich diese bei Überschreiten der Löslichkeit von Sauerstoff in Silber bildet. Dies wird sowohl durch die in den Isotopenexperimenten gefundene Dynamik zwischen Volumen und Oberfläche wie auch durch die offensichtliche Abhängigkeit der Selektivität von der Menge an angebotenem Sauerstoff im Umsatzexperiment gestützt. Eingehendere XP-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass die O 530 eV-Spezies aus zwei Komponenten mit Bindungsenergien von 530,2 bzw. 520,7 eV besteht. Deren relative Anteile sind sowohl von der zusätzlichen Anwesenheit der O 528 eV-Spezies wie auch von der Proben temperatur abhängig. Im Rahmen von temperaturabhängigen XPS-Messungen wurde eine reversible Umwandlung der beiden Komponenten bei 530,2 eV und 530,7 eV Bindungsenergie ineinander bei konstanter Gesamtbedeckung der O 530 eV-Spezies gefunden, wobei die 530,2 eV-Spezies die energetisch ungünstigere ist. Die über die van't Hoffsche Gleichung berechnete Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus$  beträgt  $9 - 12 \text{ kJ/mol}$ . Dieser kleine Wert weist auf eine enge strukturelle Verwandtschaft dieser beiden Komponenten hin, bei deren Umwandlung ineinander es vermutlich lediglich zu einer geringfügigen Änderung der Koordinationsgeometrie kommt.

In STM-Untersuchungen fand sich bei Anwesenheit der O 530 eV-Spezies eine drastische Änderung der Morphologie der Ag(111)-Oberfläche mit Ausrichtung der Stufenkanten entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Ferner erschien die 530,7 eV-Komponente in zwei getrennten Phasen, einer geordneten und einer ungeordneten, wobei die Anteile dieser beiden Formen von der Gesamtsauerstoffbedeckung abhingen. Bei der geordneten Phase handelt es sich um eine  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur, die in den STM-Bildern drei ausgeprägte Unterstrukturelemente pro Einheitszelle aufweist. Dieses Drittelzellmotiv zeigte sich auch in der hohen Intensität der  $n \cdot 3/7$ -Reflexe im LEED. Bei zusätzlicher Anwesenheit der O 528 eV-Spezies fand sich im STM neben der honigwabenartigen Struktur der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion auch noch eine  $(\sqrt{27} \times \sqrt{27})R30^\circ$ -Struktur. Außerdem erschien die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur in diesen Experimenten verändert. Es fanden sich vermehrt dunkle Streifen, die mit einer Elongation in der  $[\bar{1}10]$ -Richtung einhergingen. Dies stellt evtl. die sauerstoffreiche Form der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur dar. Bisher steht für beide Varianten der geordneten 530,7 eV-Spezies, also der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur und der sauerstoffreichen, in der  $[\bar{1}10]$ -Richtung elongierten Variante, ein Strukturmodell aus.

In einem letzten Schritt wurde schließlich der Versuch unternommen, diese beiden parallelen Herangehensweisen im Sinne einer Überbrückung des pressure gaps wieder miteinander zu verknüpfen. Hierzu wurden Reaktionsexperimente an Ag(111)-Einkristallen in der UHV-Kammer durchgeführt. In Titrationsexperimenten an der O 530 eV-Spezies zeigte sich eine Reaktivität mit  $C_2H_4$ , nicht jedoch mit CO. Letzteres reagierte jedoch mit der O 528 eV-Spezies. Dies lässt vermuten, dass es sich bei der O 530 eV-Spezies um den postulierten elektrophilen Sauerstoff handelt. Durch in situ-STM-Experimente bei erhöhten Temperaturen in einer  $C_2H_4$ -Atmosphäre konnte das Abreagieren der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur verfolgt werden. Daran anschließende TPR-Untersuchungen des Systems zeigten die Darstellung von EtO nach Behandlung in 0,1 mbar  $C_2H_4$  von Proben mit der O 530 eV- und der O 528 eV-Spezies. Im STM konnte neben der Auflösung der  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion und der Stufenkantenmorphologie außerdem das Auftreten zweier neuer, geordneter Phasen, einer  $(2 \times 2)$ -Struktur sowie einer kettenartigen Phase beobachtet werden. Eine Zuordnung zu Reaktionsprodukten oder Intermediaten war jedoch nicht möglich. Als letzter Schritt wurden in situ-STM-Experimente an katalytisch aktiven Ag(111)-Einkristallen durchgeführt. Der Nachweis der Darstellung von EtO in der STM-Kammer konnte durch Umsatzmessungen, welche den Umsatzexperimenten im Testreaktor analog waren, eindeutig erbracht werden. Die in situ-STM-Messungen zeigten eine Reihe von sehr starken Hinweisen auf die

---

Anwesenheit der 530,7 eV-Spezies unter Reaktionsbedingungen. Sowohl eine der ungeordneten 530,7 eV-Spezies analoge Phase wie auch eine partielle Ausrichtung der Stufenkanten und eine der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur extrem ähnlich erscheinende Phase ließ sich nachweisen.

Aus der Fülle an experimentellen Daten konnte abschließend ein Vorschlag für einen konsistenten Reaktionsmechanismus der Ethylenepoxidation über Ag-Katalysatoren aufgestellt werden. Hierbei nimmt die hohe Sauerstofflöslichkeit verbunden mit einer hohen Mobilität bereits bei den niedrigen Reaktionstemperaturen die Schlüsselrolle ein. Das Volumen wird unter Reaktionsbedingungen [ $T_h = 523$  K,  $p(\text{Ar}) = 1,2$  mbar,  $p(\text{O}_2) = 0,63$  mbar,  $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,36$  mbar] durch Diffusion in den Festkörper befüllt. Durch Segregation des gelösten Sauerstoffs an die Oberfläche kommt es zur Bildung der katalytisch aktiven Phase (O 530 eV-Spezies). Über dieser findet die EtO-Bildung statt. Aufgefüllt werden kann diese Phase im Modell sowohl durch Sauerstoff aus der Gasphase wie auch durch segregierten Sauerstoff aus dem Volumen. Die zweite gefundene Sauerstoffphase, die O 528 eV-Spezies, ist für die Totaloxidation von Ethylen verantwortlich. Ferner lässt sich aus dem komplexen Austausch zwischen Volumen und Oberfläche und der bedeckungsabhängigen Bildung unterschiedlicher Sauerstoffphasen an der Oberfläche (O 528 eV- bzw. O 530 eV-Spezies) die beobachtete Abhängigkeit des experimentellen Verhaltens der Ag-Modellkatalysatoren von der Vorgeschichte erklären.





# Anhang



Tabelle 6.1: Übersicht über die experimentell bestimmten  $1/k$ -Werte aus Gleichung 4.1

$\frac{m}{z}$	18	20	26	28	29	30	31	32	34	36	40	42	43	44	45	46	48
Ar		5,75								268	1,00						
$^{16}\text{O}_2$								0,76									
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	8,59								0,76								
$^{18}\text{O}_2$	17,2									0,76							
$\text{C}_2\text{H}_4$			1,96	1,06	46,2												
$\text{C}^{16}\text{O}_2$				8,6										0,79	56,4		
$\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$				17,2		17,2										0,79	
$\text{C}^{18}\text{O}_2$						8,6											0,79
$\text{C}^{16}\text{O}$				0,81	45												
$\text{C}^{18}\text{O}$						0,81	45										
$\text{H}_2^{16}\text{O}$	0,89																
$\text{H}_2^{18}\text{O}$		0,89															
$\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}$				8,36	1,20							13,0	8,1	1,85			
$\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}$						8,36	1,20								8,1	1,85	



# Literaturverzeichnis

- [1] Reichelt, R.; Günther, S.; Wintterlin, J.; Moritz, W.; Aballe, L.; Mentès, T. O. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 134706.
- [2] NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, d. "Mass Spectra in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard", National Institute of Standards and Technology, Gaithersberg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved December 2, 2011),.
- [3] Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Heterogeneous Catalysis*; VCH: 1997.
- [4] Groß, A. *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 347-367.
- [5] "lecture: theory of catalysis", 2011/2012.
- [6] H.-R. Volpp, J. W. *Applied Combustion Diagnostics*; Taylor & Francis: 2002.
- [7] Rebsdatt, S.; Mayer, D. Ethylene Oxide. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.
- [8] Wurtz, A. *Liebigs Ann. Chem.* **1859**, *110*, 125-128.
- [9] Swodenk, W.; Waldmann, H. *Chem. unserer Zeit* **1978**, *12*, 65-70.
- [10] Lefort, T. E. 729 952, 1931.
- [11] Klose, K.; Kripylo, P.; Mögling, L. *Chem. Techn.* **1985**, *37*, 506-508.
- [12] Ozero, B. J.; Procelli, J. V. *Hydrocarbon Process.* **1984**, *63*, 55-61.
- [13] van Santen, R. A.; Kuipers, C. E. *Adv. Catal.* **1987**, *35*, 265-321.
- [14] Kilty, P. A.; Sachtler, W. M. H. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1974**, *10*, 1-16.
- [15] Backx, C.; de Groot, C. P. M.; Biloen, P.; Sachtler, W. M. H. *Surf. Sci.* **1983**, *128*, 81-103.

- [16] Campbell, C. T. *Surf. Sci.* **1986**, *173*, L641-L646.
- [17] Campbell, C. T.; Paffett, M. T. *Surf. Sci.* **1984**, *139*, 396-416.
- [18] Campbell, C. T.; Paffett, M. T. *Surf. Sci.* **1984**, *143*, 517-535.
- [19] Cant, N. W.; Hall, W. *J. Catal.* **1978**, *52*, 81-94.
- [20] Kagawa, S.; Iwamoto, M.; Mori, H.; Seiyama, T. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 434-439.
- [21] Grant, R. B.; Lambert, R. M. *J. Catal.* **1985**, *93*, 92-99.
- [22] Grant, R. B.; Lambert, R. M. *J. Catal.* **1985**, *92*, 364-375.
- [23] Bao, X.; Muhler, M.; Pettinger, B.; Schlögl, R.; Ertl, G. *Catal. Lett.* **1993**, *22*, 215-225.
- [24] Bao, X.; Muhler, M.; Schedel-Niedrig, T.; Schlögl, R. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 2249-2262.
- [25] Rehren, C.; Isaac, G.; Schlögl, R.; Ertl, G. *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 253-265.
- [26] Bukhtiyarov, V.; Boronin, A.; Savchenko, V. *Surf. Sci.* **1990**, *232*, L205-L209.
- [27] Bukhtiyarov, V.; Carley, A.; Dollard, L.; Roberts, M. *Surf. Sci.* **1997**, *381*, L605-L608.
- [28] Bukhtiyarov, V.; Kaichev, V.; Podgornov, E.; Prosvirin, I. *Catal. Lett.* **1999**, *57*, 233-239.
- [29] Bukhtiyarov, V. I.; Boronin, A. I.; Prosvirin, I. P.; Savchenko, V. I. *J. Catal.* **1994**, *150*, 268-273.
- [30] Bukhtiyarov, V. I.; Boronin, A. I.; Savchenko, V. I. *J. Catal.* **1994**, *150*, 262-267.
- [31] Bukhtiyarov, V. I.; Prosvirin, I. P.; Kvon, R. I. *Surf. Sci.* **1994**, *320*, L47-L50.
- [32] Bare, S. R.; Griffiths, K.; Lennard, W. N.; Tang, H. T. *Surf. Sci.* **1995**, *342*, 185-198.
- [33] Rovida, G.; Pratesi, F. *Surf. Sci.* **1975**, *52*, 542-555.
- [34] Rovida, G.; Pratesi, F.; Maglietta, M.; Ferroni, E. *Surf. Sci.* **1974**, *43*, 230-256.
- [35] Bukhtiyarov, V. I.; Hävecker, M.; Kaichev, V. V.; Knop-Gericke, A.; Mayer, R. W.; Schlögl, R. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 235422-1-235422-11.

- [36] Bukhtiyarov, V. I.; Hävecker, M.; Kaichev, V. V.; Knop-Gericke, A.; Mayer, R. W.; Schlögl, R. *Catal. Lett.* **2001**, *74*, 121-125.
- [37] Bukhtiyarov, V. I.; Hävecker, M.; Kaichev, V. V.; Knop-Gericke, A.; Mayer, R. W.; Schlögl, R. *Nucl. Instr. and Meth. A* **2001**, *470*, 302-305.
- [38] Bukhtiyarov, V. I.; Nizovskii, A. I.; Bluhm, H.; Hävecker, M.; Kleimenov, E.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *J. Catal.* **2006**, *238*, 260-269.
- [39] Rocha, T. C. R.; Oestereich, A.; Demidov, D. V.; Hävecker, M.; Zafeiratos, S.; Weinberg, G.; Bukhtiyarov, V. I.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4554-4564.
- [40] Stegelmann, C.; Schiødt, N.; Campbell, C.; Stoltze, P. *J. Catal.* **2004**, *221*, 630-649.
- [41] Stegelmann, C.; Stoltze, P. *J. Catal.* **2004**, *226*, 129-137.
- [42] Stoltze, P. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 65-150.
- [43] Kaichev, V. V.; Bukhtiyarov, V. I.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Mayer, R. W.; Schlögl, R. *Kinet. Catal.* **2003**, *44*, 432-440.
- [44] Ruzankin, S. P.; Zilberberg, I.; Zhidomirov, G. M. *Res. Chem. Intermed.* **2004**, *30*, 75-85.
- [45] Gajdos, M.; Eichler, A.; Hafner, J. *Surf. Sci.* **2003**, *531*, 272-286.
- [46] Li, W.-X.; Stampfl, C.; Scheffler, M. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 16412.
- [47] Li, W.-X.; Stampfl, C.; Scheffler, M. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 045408.
- [48] Li, W.-X.; Stampfl, C.; Scheffler, M. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 256102.
- [49] Li, W.-X.; Stampfl, C.; Scheffler, M. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 075407.
- [50] Michaelides, A.; Bocquet, M. L.; Sautet, P.; Alavi, A.; King, D. A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 344-350.
- [51] Michaelides, A.; Reuter, K.; Scheffler, M. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2005**, *23*, 1487-1497.
- [52] Linic, S.; Barteau, M. A. *J. Catal.* **2003**, *214*, 200-212.
- [53] Mavrikakis, M.; Doren, D. J.; Barteau, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 394-399.

- [54] Jones, G. S.; Mavrikakis, M.; Barteau, M. A.; Vohs, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3196-3204.
- [55] Linic, S.; Barteau, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 310-317.
- [56] Linic, S.; Piao, H.; Adib, K.; Barteau, M. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2918-2921.
- [57] Lukaski, A.; Barteau, M. *Catal. Lett.* **2009**, *128*, 9-17.
- [58] Bocquet, M.-L.; Loffreda, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17207-17215.
- [59] Greeley, J.; Mavrikakis, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7992-7999.
- [60] Fellah, M.; van Santen, R.; Onal, I. *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 762-771.
- [61] Özbek, M.; Önal, I.; van Santen, R. *Top. Catal.* **2012**, *55*, 710-717.
- [62] Özbek, M.; Önal, I.; van Santen, R. *J. Catal.* **2011**, *284*, 230-235.
- [63] Özbek, M. O.; Önal, I.; van Santen, R. A. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 150-153.
- [64] Özbek, M.; Santen, R. *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 131-141.
- [65] Bao, X.; Barth, J.; Lehmpfuhl, G.; Schuster, R.; Uchida, Y.; Schlögl, R.; Ertl, G. *Surf. Sci.* **1993**, *284*, 14-22.
- [66] Boronin, A.; Koscheev, S.; Malakhov, V.; Zhidomirov, G. *Catal. Lett.* **1997**, *47*, 111-117.
- [67] Boskovic, G.; Wolf, D.; Brückner, A.; Baerns, M. *J. Catal.* **2004**, *224*, 187-196.
- [68] Bukhtiyarov, V. I.; Kaichev, V. V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *158*, 167-172.
- [69] Bukhtiyarov, V. I.; Prosvirin, I. P.; Kvon, R. I.; Bal'zhinimaev, B. S.; Podgorinov, E. A. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *115*, 135-143.
- [70] Campbell, C. *J. Phys. Chem* **1985**, *89*, 5789-5795.
- [71] Chimentao, R.; Medina, F.; Fierro, J.; Sueiras, J.; Cesteros, Y.; Salagre, P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *258*, 346-354.
- [72] Czanderna, A. W. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2120-2125.
- [73] Davidson, M. R.; Hoffund, G. B. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1991**, *9*, 1344-1350.



- [74] Epling, W. S.; Hoflund, G. B.; Minahan, D. M. *J. Catal.* **1997**, *171*, 490-497.
- [75] Grant, R. B.; Lambert, R. M. *Surf. Sci.* **1984**, *146*, 256-268.
- [76] Haul, R.; Hoge, D.; Neubauer, G.; Zeeck, U. *Surf. Sci.* **1982**, *122*, L622-L628.
- [77] Herrera-Fierro, P.; Wang, K.; Wagner, F. T.; Moylan, T. E. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3788-3795.
- [78] Hoflund, G. B.; Minahan, D. M. *J. Catal.* **1996**, *162*, 48-53.
- [79] Kestenbaum, H.; Lange de Oliveira, A.; Schmidt, W.; Schüth, F.; Ehrfeld, W.; Gebauer, K.; Löwe, H.; Richter, T.; Lebedez, D.; Untiedt, I.; Züchner, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 710-719.
- [80] Linic, S.; Barteau, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8086-8087.
- [81] Minahan, D. M.; Hoflund, G. B. *J. Catal.* **1996**, *158*, 109-115.
- [82] Minahan, D. M.; Hoflund, G. B.; Epling, W. S.; Schoenfeld, D. W. *J. Catal.* **1997**, *168*, 393-399.
- [83] Podgornov, E.; Prosvirin, I.; Bukhtiyarov, V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *158*, 337-343.
- [84] Schubert, H.; Tegtmeier, U.; Herein, D.; Bao, X.; Muhler, M.; Schlögl, R. *Catal. Lett.* **1995**, *33*, 305-319.
- [85] Su, D. S.; Jacob, T.; Hansen, T. W.; Wang, D.; Schlögl, R.; Freitag, B.; Kujawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5005-5008.
- [86] Wutz, M.; Adam, H.; Walcher, W. *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*; Fried. Vieweg & Sohn: 1986.
- [87] Rößler, M.; Geng, P.; Wintterlin, J. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 023705.
- [88] Samson, J. A. R. *J. Opt. Soc. Am.* **1969**, *59*, 356-357.
- [89] Reilman, R. F.; Msezane, A.; Manson, S. T. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, *8*, 389-394.
- [90] Besocke, K. *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 145-153.
- [91] Frohn, J.; Wolf, J. F.; Besocke, K.; Teske, M. *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 1200.

- [92] Friebel, D.; Schlaup, C.; Broekmann, P.; Wandelt, K. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 2800-2809.
- [93] Yu, Z.; Wang, C.; Du, Y.; Thevuthasan, S.; Lyubinetsky, I. *Ultramicroscopy* **2008**, *108*, 873-877.
- [94] Seah, M. P. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1985**, *3*, 1330-1337.
- [95] Siegbahn, K.; Vetenskaps-societeten i, U. *ESCA; atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy*; Almqvist & Wiksells: Uppsala, 1967.
- [96] Turner, N. H. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 377-387.
- [97] Ertl, G.; Küppers, J. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*; VCH Weinheim: 1985.
- [98] Ghosh, P. K. *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*; Wiley: 1983.
- [99] Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy*; Springer: 3 Aufl.; 2003.
- [100] Niemantsverdriet, J. W. *Spectroscopy in Catalysis*; VCH: 1993.
- [101] Seah, M. P.; Dench, W. A. *Surf. Interf. Anal.* **1979**, *1*, 2-11.
- [102] Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 132-148.
- [103] Schweppe, J.; Deslattes, R.; Mooney, T.; Powell, C. J. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1994**, *67*, 463-478.
- [104] Powell, C. J. *Surf. Interface Anal.* **1995**, *23*, 121-132.
- [105] Yeh, J.; Lindau, I. *Atom. Data Nucl. Data* **1985**, *32*, 1-155.
- [106] Reichelt, R. *Untersuchungen von Sauerstoffphasen auf der Silberoberfläche zum Verständnis der Ag-katalysierten Ethylenepoxidierung*, Thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2010.
- [107] Powell, C. J.; Jablonski, A. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1999**, *28*, 19-62.
- [108] Doniach, S.; Sunjic, M. *J. Phys. C* **1970**, *3*, 285-291.
- [109] Günther, S. "Manual-XPS", Ludwig-Maximilians-Universität München,.

- [110] Hesse, R. *Verbesserung der qualitativen und quantitativen Analyse von Photoelektronenspektren und deren Verifizierung mittels mathematisch-numerischer Verfahren*, Thesis, Fakultät für Chemie und Mineralogie Universität Leipzig, 2006.
- [111] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Prentice Hall: 1999.
- [112] Wiesendanger, R. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*; Cambridge University Press: 1994.
- [113] Chen, C. J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*; Oxford University Press: 1993.
- [114] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178-180.
- [115] Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1998-2001.
- [116] Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805-813.
- [117] Chen, C. J. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 448-451.
- [118] Laegsgaard, E.; Osterlund, L.; Thostrup, P.; Rasmussen, P. B.; Stensgaard, I.; Besenbacher, F. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 3537-3542.
- [119] McIntyre, B. J.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A. *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, *64*, 687-691.
- [120] Rasmussen, P. B.; Hendriksen, B. L. M.; Zeijlemaker, H.; Ficke, H. G.; Frenken, J. W. M. *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 3879-3884.
- [121] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme: Stuttgart, 6. Aufl.; 2002.
- [122] Miller, P. E.; Denton, M. B. *J. Chem. Education* **1986**, *63*, 617-622.
- [123] Borman, P. C.; Westerterp, K. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 49-58.
- [124] Boskovic, G.; Dropka, N.; Wolf, D.; Brückner, A.; Baerns, M. *J. Catal.* **2004**, *226*, 334-342.
- [125] Bradford, M. C. J.; Fuentes, D. X. *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 51-60.
- [126] Campbell, C. T. *J. Catal.* **1985**, *94*, 436-444.
- [127] Christopher, P.; Linic, S. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 78-83.
- [128] Jankowiak, J. T.; Barteau, M. A. *J. Catal.* **2005**, *236*, 366-378.

- [129] Jankowiak, J. T.; Barteau, M. A. *J. Catal.* **2005**, *236*, 379-386.
- [130] Salmi, T.; Roche, M.; Carucci, J. H.; Eränen, K.; Murzin, D. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2012**, *1*, 321-327.
- [131] King, D. A. *Surf. Sci.* **1975**, *47*, 384-402.
- [132] Cassuto, A.; King, D. A. *Surf. Sci.* **1981**, *102*, 388-404.
- [133] Redhead, P. A. *Vacuum* **1962**, *12*, 203-211.
- [134] Chan, C. M.; Aris, R.; Weinberg, W. H. *Appl. Surf. Sci.* **1978**, *1*, 360-376.
- [135] Falconer, J.; Madix, R. *Surf. Sci.* **1975**, *48*, 393-405.
- [136] Borchardt-Ott, W. *Kristallographie*; Springer: 2002.
- [137] Park, R. L.; Jr., H. H. M. *Surf. Sci.* **1968**, *11*, 188-202.
- [138] Wood, E. A. *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 1306-1312.
- [139] Goldstein, J.; Newbury, D.; Joy, D.; Lyman, C.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J. *Sanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer: New York, 3. Aufl.; 2003.
- [140] Stolzenberger-Ramirez, A. "<http://www.geodsz.com/deu/d/Röntgenstrukturanalyse>", Internetquelle, abgerufen am 27.11.2011.
- [141] "Aus Schriften der Firma STOE & Cie GmbH Darmstadt", .
- [142] Backx, C.; Moolhuysen, J.; Geenen, P.; van Santen, R. A. *J. Catal.* **1981**, *72*, 364-368.
- [143] Grant, R. B.; Lambert, R. M. *Langmuir* **1985**, *1*, 29-33.
- [144] Blass, P. M.; Zhou, X.-L.; White, J. M. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1989**, *7*, 2009.
- [145] Haul, R.; Neubauer, G. *J. Catal.* **1987**, *105*, 39-54.
- [146] Atkins, M.; Couves, J.; Hague, M.; Sakakini, B.; Waugh, K. *J. Catal.* **2005**, *235*, 103-113.
- [147] de Carvalho, M. C. A.; Passos, F. B.; Schmal, M. *J. Catal.* **2007**, *248*, 124-129.
- [148] Couves, J.; Atkins, M.; Hague, M.; Sakakini, B. H.; Waugh, K. C. *Catal. Lett.* **2005**, *99*, 45-53.

- [149] Gleaves, J. T.; Sault, A. G.; Madix, R. J.; Ebner, J. R. *J. Catal.* **1990**, *121*, 202-218.
- [150] van Santen, R. A.; de Groot, C. P. M. *J. Catal.* **1986**, *98*, 530-539.
- [151] Barteau, M.; Bowker, M.; Madix, R. *J. Catal.* **1981**, *67*, 118-128.
- [152] Force, E. L.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1975**, *38*, 440-460.
- [153] Force, E. L.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1975**, *40*, 356-371.
- [154] Badani, M. V.; Vannice, M. A. *Appl. Catal. A* **2000**, *204*, 129-142.
- [155] Chimentao, R.; Medina, F.; Sueiras, J.; Fierro, J.; Cesteros, Y.; Salagre, P. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 3307-3314.
- [156] Qu, Z.; Cheng, M.; Huang, W.; Bao, X. *J. Catal.* **2005**, *229*, 446-458.
- [157] Avdeev, V. I.; Zhidomirov, G. M. *Surf. Sci.* **2001**, *492*, 137-151.
- [158] Bertole, C. J.; Mims, C. A. *J. Catal.* **1999**, *184*, 224-235.
- [159] Bonini, N.; Corso, A. D.; Kokalj, A.; de Gironcoli, S.; Baroni, S. *Surf. Sci.* **2005**, *587*, 50-54 Proceedings of the 11th International Conference on Vibrations at Surfaces.
- [160] Boronin, A. I.; Koscheev, S. V.; Zhidomirov, G. M. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, *96*, 43-51.
- [161] Bowker, M.; Pudney, P.; Roberts, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 2635-2640.
- [162] Crocombette, J.-P.; de Monestrol, H.; Willaime, F. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 024114.
- [163] Kokalj, A.; Bonini, N.; Corso, A. D.; de Gironcoli, S.; Baroni, S. *Surf. Sci.* **2004**, *566-568*, 1107-1111 Proceedings of the 22nd European Conference on Surface Science.
- [164] de Mongeot, F. B.; Cupolillo, A.; Rocca, M.; Valbusa, U. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 302-306.
- [165] Nagy, A. J.; Mestl, G.; Schlögl, R. *J. Catal.* **1999**, *188*, 58-68.
- [166] Salanov, A.; Savchenko, V. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**, *61*, 323-330.
- [167] Savio, L.; Gerbi, A.; Vattuone, L.; Baraldi, A.; Comelli, G.; Rocca, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 942-947.

- [168] Savio, L.; Gerbi, A.; Vattuone, L.; Pushpa, R.; Bonini, N.; de Gironcoli, S.; Rocca, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10923-10930.
- [169] Savio, L.; Vattuone, L.; Rocca, M. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2007**, *87*, 399-404.
- [170] Savio, L.; Vattuone, L.; Rocca, M.; de Mongeot, F. B.; Comelli, G.; Baraldi, A.; Lizzit, S.; Paolucci, G. *Surf. Sci.* **2002**, *506*, 213-222.
- [171] Van den Hoek, P. J.; Baerends, E. J.; Van Santen, R. A. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6469-6475.
- [172] Vattuone, L.; Savio, L.; Rocca, M. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 228302.
- [173] Nagy, A.; Mestl, G. *Appl. Catal. A* **1999**, *188*, 337-353.
- [174] Tammann, G. *Z. anorg. allg. Chem.* **1926**, *157*, 321-325.
- [175] Atkins, P. *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH Weinheim: 2001.
- [176] Herein, D.; Nagy, A.; Schubert, H.; Weinberg, G.; Kitzelmann, E.; Schlögl, R. *Z. Physik. Chem.* **1996**, *197*, 67-96.
- [177] Imre, L. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 220.
- [178] Tan, S.; Grant, R.; Lambert, R. *Appl. Catal.* **1987**, *31*, 159-177.
- [179] Sieverts, A.; Hagenacker, J. *Z. Physik. Chem.* **1910**, *68*, 115-128.
- [180] Gmelin, L. (Hrsg.); *Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie / Silber*; Springer:.
- [181] Herle, J. V.; McEvoy, A. J. *J. Phys. Chem. Solids* **1994**, *55*, 339-347.
- [182] Park, J.-H. *Mater. Lett.* **1990**, *9*, 313-316.
- [183] Outlaw, R. A.; Wu, D.; Davidson, M. R.; Hoffund, G. B. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, *10*, 1497-1502.
- [184] Böcklein, S. "F-Bericht: Untersuchungen zur silberkatalysierten Ethylenepoxidierung", LMU München, 2007.
- [185] Kaushik, V. K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1991**, *56*, 273-277.
- [186] Turner, N. H.; Murday, J. S.; Ramaker, D. E. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 84-92.
- [187] Campbell, C. T. *Surf. Sci.* **1985**, *157*, 43-60.

- [188] Polzonetti, G.; Alnot, P.; Brundle, C. *Surf. Sci.* **1990**, *238*, 226-236.
- [189] Outka, D. A.; Madix, R.; Fisher, G. B.; Dimaggio, C. *Surf. Sci.* **1987**, *179*, 1-24.
- [190] Schmid, M.; Reicho, A.; Stierle, A.; Costina, I.; Klikovits, J.; Kostelnik, P.; Dubay, O.; Kresse, G.; Gustafson, J.; Lundgren, E.; Andersen, J. N.; Dosch, H.; Varga, P. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 146102.
- [191] Schnadt, J.; Knudsen, J.; Hu, X. L.; Michaelides, A.; Vang, R. T.; Reuter, K.; Li, Z.; Lægsgaard, E.; Scheffler, M.; Besenbacher, F. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 075424.
- [192] Schnadt, J.; Michaelides, A.; Knudsen, J.; Vang, R. T.; Reuter, K.; Lægsgaard, E.; Scheffler, M.; Besenbacher, F. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 146101.
- [193] Reicho, A.; Stierle, A.; Costina, I.; Dosch, H. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, L19-L23.
- [194] Alemozafar, A. R.; Madix, R. J. *Surf. Sci.* **2005**, *587*, 193-204.
- [195] Bao, X.; Wild, U.; Muhler, M.; Pettinger, B.; Schlögl, R.; Ertl, G. *Surf. Sci.* **1999**, *425*, 224-232.
- [196] Czyzyk, M. T.; de Groot, R. A.; Dalba, G.; Fornasini, P.; Kisiel, A.; Rocca, F.; Burattini, E. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 9831-9838.
- [197] Tjeng, L. H.; Meinders, M. B. J.; van Elp, J.; Ghijsen, J.; Sawatzky, G. A.; Johnson, R. L. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 3190-3199.
- [198] Weaver, J. F.; Hoflund, G. B. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8519-8524.
- [199] Paynter, R. W. "<http://goliath.emt.inrs.ca/surfsci/arxps/>", Excel-worksheet, abgerufen am 01.10.2012.
- [200] Paynter, R. W. *Surf. Interface Anal.* **1999**, *27*, 103-113.
- [201] Baschenko, O. A.; Bukhtiyarov, V. I.; Boronin, A. I. *Surf. Sci.* **1992**, *271*, 493-500.
- [202] Bukhtiyarov, V. I.; Kaichev, V. V.; Prosvirin, I. P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2169-2175.
- [203] Wiberg, H. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage*; Walter de Gruyter Verlag, Berlin: 2007.
- [204] Norby, P.; Dinnebier, R.; Fitch, A. N. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3628-3637.

- [205] Kabalkina, S.; Popova, S.; Serebrjanaja, N.; Vereshchagin, L. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1963**, *152*, 853-855.
- [206] Jansen, M.; Fischer, P. *J. Less Common Met.* **1988**, *137*, 123-131.
- [207] Standke, B.; Jansen, M. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 114-115.
- [208] Standke, B.; Jansen, M. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 78-79.
- [209] Standke, B.; Jansen, M. *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, *535*, 39-46.
- [210] Standke, B.; Jansen, M. *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 278-284.
- [211] Stehlik, B.; Weidenthaler, P. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1959**, *24*, 1416-1419.
- [212] Stehlik, B.; Weidenthaler, P. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1959**, *24*, 1581-1588.
- [213] Yvon, K.; Bezinge, A.; Tissot, P.; Fischer, P. *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 225-230.
- [214] Klust, A.; Madix, R. J. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084707.
- [215] Guo, X. C.; Madix, R. J. *Surf. Sci.* **2001**, *489*, 37-44.
- [216] Guo, X. C.; Madix, R. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3878-3885.
- [217] Morgenstern, K. *Surf. Sci.* **2002**, *504*, 293-300.
- [218] Bobrov, K.; Guillemot, L. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 3268-3275.
- [219] Guillemot, L.; Bobrov, K. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 871-875.
- [220] Savio, L.; Smerieri, M.; Vattuone, L.; Gussoni, A.; Tassistro, C.; Rocca, M. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 235412.
- [221] Carlisle, C. I.; Fujimoto, T.; Sim, W. S.; King, D. A. *Surf. Sci.* **2000**, *470*, 15-31.





# Lebenslauf

Sebastian Böcklein, geb. 01.08.1981 in Neumarkt i.d.Opf.

Nationalität: deutsch

Familienstand: verheiratet (zwei Kinder)

## Schulbildung

1988 - 1992	Grundschule Pölling
1992 - 1994	Willibald-Gluck-Gymnasium Neumarkt
1994 - 2002	Finsterwalder Gymnasium Rosenheim
06/2002	Abitur

## Zivildienst

2002 - 2003	Zivildienst am Klinikum Nürnberg Süd, Abteilung Unfallchirurgie
-------------	---

## Studium & Dissertation

2003 - 2008	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
10/2005	Vordiplom
08 - 11/2007	Auslandspraktikum an der University of Alberta, Edmonton, Canada (group of PROF. STRYKER)
04/2008	Diplomprüfung
05 - 11/2008	Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der LMU im Arbeitskreis von PROF. WINTTERLIN unter Anleitung von Herrn ROBERT REICHELT
seit 12/2008	Anfertigung der Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Leitung von PROF. WINTTERLIN

## Danksagung

An dieser Stelle sollen einige Personen genannt werden, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn PROF. DR. JOOST WINTERLIN für die Möglichkeit, diese Dissertation in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu dürfen, für das Vertrauen, dass es gelingen wird und die stete Bereitschaft zu (kontroversen) Diskussionen. Darüber hinaus möchte ich mich natürlich auch für zahlreiche Anregungen zu Experimenten und die Hilfe bei Problemen aller Art bedanken.
- Herrn PROF. DR. SEBASTIAN GÜNTHER für zahlreiche anregende Diskussionen und viele unterhaltsame, schweißtreibende und lehrreiche Stunden bei Aufbauarbeiten am Flussreaktor. Vielen Dank auch für die Möglichkeit, gemeinsam nebenbei noch das Graphen-auf-Cu-Projekt starten und die Praktikanten betreuen zu dürfen und außerdem natürlich für die Übernahme des Zweitgutachtens
- allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises während meiner Zeit hier für das stets angenehme Arbeitsklima, die Möglichkeit immer voneinander lernen zu können sowie viele (chemiefremde) Unterhaltungen während der täglichen Kaffee- bzw. Teepausen. Im Besonderen DR. ROBERT REICHELT für die Hilfe bei der Einarbeitung in die komplexe UHV-Apparatur, DR. SEBASTIAN DÄNHARDT für Einblicke in die Welt des Graphens, PATRICK ZELLER für zahllose verwirrende Halbsätze, die stets für Kurzweil sorgten, MARTIN EHRENSPERGER für die Möglichkeit sich eingehend über Fußball unterhalten zu können, wenngleich er leider Anhänger des falschen Teams ist, REGINA WYRWICH für ihre gute Laune, das Einbringen einer weiblichen Komponente in den Arbeitskreisalltag und natürlich für ihre Hilfe bei der Beseitigung zahlreicher Tippfehler in diesem Dokument, JÜRGEN KRAUS für grundlegende Einblicke in die Welt der Elektronik auch wenn ich es wohl nicht so richtig verstanden habe ;-) sowie RITA RÖMLING-ENGL, der guten Seele des AK dafür, dass Sie uns so viel Verwaltungszeug abnimmt.

- allen Praktikanten, Bachelor- und Masterstudenten die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, nämlich CHRISTINA HETTSTEDT und MANUEL JOAS für die Durchführung der Isotopenexperimente, GERGELY ROZSA, REGINA WYRWICH, ANDREAS DRECHSEL, JOHANNES SICKLINGER und MAXIMILIAN GANIEK für die Messungen mit polykristallinen Ag-Folien bzw. Ag(111)-Einkristallen am Testreaktor.
- den Praktikanten INGA JORDAN und JÜRGEN KRAUS, die ich noch zusätzlich im Graphen-auf-Cu-Projekt betreuen dürfte und von denen ich stets lernen konnte.
- allen Studenten, die ich über die Jahre in den Kurspraktika betreuen dürfte für die beinahe immer gute und angenehme Arbeitsatmosphäre im Labor.
- der feinmechanischen Werkstatt für ihre Hilfsbereitschaft und ihren Ideenreichtum bei der schnellen Anfertigung komplizierter Bauteile.
- der elektronischen Werkstatt für Reparaturarbeiten aller Art.
- allen Partnern am anderen Ende des Seils für entspannende Tage und unvergessliche Momente an großen oder kleinen Wänden (*Heit geht was, weil heit muas was geh*).
- dem CLUB, der DEUTSCHEN NATIONALMANNSCHAFT und den OILERS für viele schöne sowie manche bitteren Momente in der Welt des Sports.
- meiner Frau STEFANIE dafür, dass ich Teil ihres Lebens sein darf, für die viele Unterstützung über die Jahre, ihre Liebe und das Abenteuer Nachwuchs, das wir gemeinsam erleben dürfen.
- meinen Kindern HANNAH und MORITZ dafür, dass sie mir immer wieder zeigen, was wirklich wichtig ist im Leben und die mir die Möglichkeit geben, die Welt jeden Tag mit ihnen neu zu entdecken.
- meiner ganzen Familie für jahrelange finanzielle und ideelle Unterstützung sowie für deren Verständnis und Geduld.

*Danke!*