

## **Appearance Potential Massenspektrometrie zum Nachweis reaktiver Gasphasenintermediate bei heterogen-katalysierten Reaktionen**

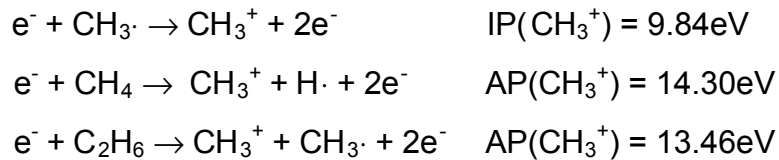
*R. Horn und G. Mestl\*, Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Deutschland;*

Am Mechanismus zahlreicher heterogen-katalysierter Reaktionen könnten neben den bekannten Reaktionsschritten an der Katalysatoroberfläche auch Reaktionsschritte in der Gasphase beteiligt sein. Besonders bei hohen Reaktionstemperaturen (Ammoniakoxidation, Methanoloxidation zu Formaldehyd, Andrusow-Prozess) ist das Auftreten hochenergetischer kurzlebiger Intermediate, z.B. Radikale, wahrscheinlich, aber auch intermediäre, geminale Dirole wären denkbar. Der qualitative und quantitative Nachweis dieser Spezies ist aufgrund ihrer Kurzlebigkeit und der anspruchsvollen Reaktionsbedingungen experimentell sehr aufwendig. Bisher gibt es nur wenige, teure Methoden, die dies gestatten, z.B. Matrix-Isolations ESR (MIESR), Laser Induzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIFS) oder Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). Im Rahmen dieser Arbeit soll die Appearance Potential Massenspektrometrie (AP-MS) zur Untersuchung heterogen-katalysierter Gasphasenreaktionen angewendet werden. In der Plasmaphysik ist diese Methode lange etabliert und wird zur Charakterisierung von Plasmen (Identifizierung und Quantifizierung von Radikalen, Kationen, Anionen) benützt.

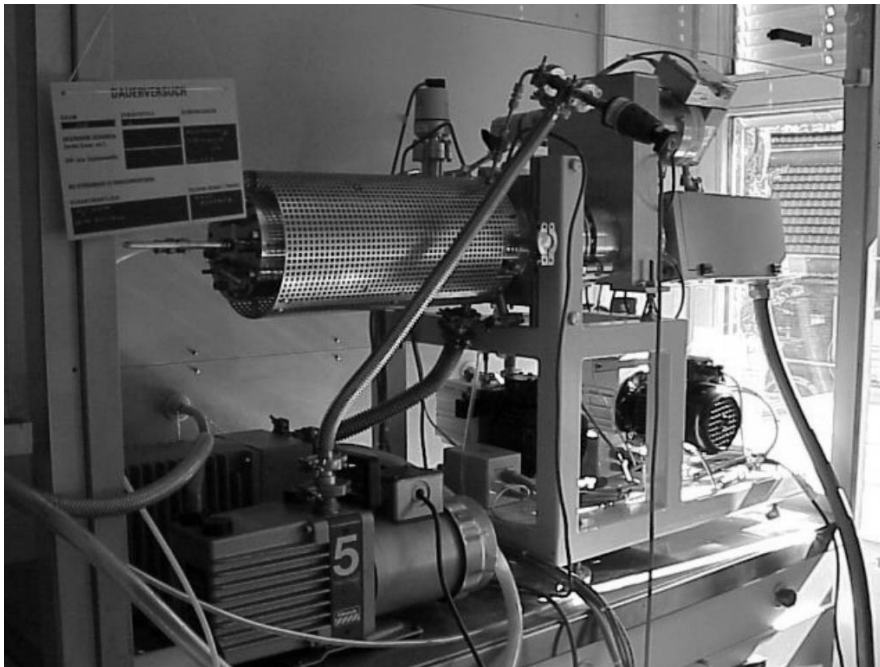
Die zugrundeliegende Idee dieser Methode ist leicht einsichtig. Die Identifizierung einzelner Gasphasenspezies erfolgt über ihre Ionisierungs- bzw. Auftrittspotentiale (IP, AP). Diese erhält man durch Auswertung der Ionisationseffektivitätskurven (IE-Kurven) auf den jeweiligen Massen. Verfolgt man z.B. die Signalintensität auf der Masse 15amu mit steigender Energie der stoßenden Elektronen in der Ionenquelle, erhält man eine IE-Kurve zu der die vorhandenen Spezies entsprechend ihrer IP's oder AP's beitragen. Wenn, wie z.B. bei der oxidativen Kopplung von Methan (OKM), Methylradikale als reaktive Intermediate neben Methan als Ausgangsstoff und Ethan als Reaktionsprodukt auftreten, so sind alle drei Spezies durch Auswertung der IE-Kurve auf der Masse 15amu eindeutig zu identifizieren und zu quantifizieren.

---

\* korrespondierender Autor



Im Vergleich zu den anderen oben erwähnten Methoden ist die AP-MS relativ unkompliziert und kostengünstig. Der Versuchsaufbau besteht aus einem Hochtemperatur-Strömungsrohrreaktor ( $T_{\text{max}} = 1450^\circ\text{C}$ , i.d. = 10mm), der direkt über eine wassergekühlte, dreistufig differenziell gepumpte Druckstufe an das AP-MS



angekoppelt ist.

Bisher wurde als Testreaktion die Methanoxidation über dem reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Träger sowie geträgertem, polykristallinem Platin als Katalysator untersucht. Die Durchführung temperaturprogrammierter Experimente zeigte deut-

lich radikalische Intermediate der Reaktion, was sie in Verbindung mit ihrer Übersichtlichkeit als Prüfstein der Methode auszeichnet. So konnten z.B. OH Fragmente nachgewiesen werden, deren Muttermolekül überraschenderweise  $\text{H}_2\text{O}_2$  war. Der Nachweis von Wasserclustern in einem engen Konzentrations- und Temperaturbereich kurz nach Einsetzen der Reaktion, deutet auf reaktive Kondensationskeime im Molekularstrahl, z.B. OH-Radikale, hin. Neben der technischen Durchführung stellt aber auch die Datenauswertung der IE-Kurven und Mischungsmassenspektren die zweite große Herausforderung dar. Da die IE-Kurven mit der Energieunschärfe des Elektronenstrahls gefaltet sind, wird an einer Entfaltung mittels Fouriertransformation gearbeitet. Zur rechnerischen Identifizierung der den Massenspektren zugrundeliegenden Moleküle wurde erfolgreich die Target-Faktorenanalyse erprobt. Eine zusätzliche, experimentelle On-Line Analytik des Reaktionsgemisches im Reaktorabstrom mittels IR-Spektroskopie ist geplant.