

Untersuchungen zur Adsorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid an gestuften Kupfer-Oberflächen mit (110)-Terrassen

Susanne Harms, Dissertation, Hamburg 2001

Erster Gutachter: Prof. Dr. Carsten Benndorf, Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Klaus Nagorny

Zusammenfassung

Diese Arbeit sollte einen Beitrag zur Klärung der besonderen chemischen Eigenschaften gestufter Metalloberflächen leisten. Hierzu wurde die Adsorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auf zwei verschiedenen, gestuften Kupferoberflächen untersucht, die im Hinblick auf kupferhaltige Katalysatoren von besonderem Interesse ist. Da alle bisherigen Studien zur Adsorption der Kohlenstoffoxide an gestuften Kupferoberflächen an solchen mit (111)-Terrassen durchgeführt worden sind, wurden hier zwei Oberflächen mit (110)-Terrassen ausgewählt: Die (551)-Oberfläche, die einatomare Stufen in [111]-Richtung parallel zu den dichtgepackten Reihen der Terrassen aufweist, und die (760)-Oberfläche, die einatomare (100)-Stufen ausbildet, die senkrecht zu diesen Reihen verlaufen. Die Untersuchungen wurden mittels Augerelektrovenspektroskopie, Beugung langsamer Elektronen, Thermodesorptionsspektroskopie und Austrittsarbeitsmessungen durchgeführt.

Die tatsächliche Stufenstruktur der Oberflächen konnte nicht mittels LEED direkt ermittelt werden. Leider trat das üblicherweise an gestuften Oberflächen hierzu ausgenutzte energieabhängige Aufspalten der Elektronenbeugungsreflexe hier nicht auf, was auf die ungünstige Lage des reziproken Gitters der Oberflächen relativ zu dem der Terrassen zurückgeführt werden konnte. Aus den thermodesorptionsspektroskopischen Untersuchungen zur Kohlenmonoxidadsorption konnte allerdings indirekt geschlossen werden, daß die Struktur der frisch präparierten Oberflächen nicht wesentlich von der abwich, die aufgrund des gewählten Kristallschnitts erwartet wurde.

An der (551)-Oberfläche wurde zusätzlich die Adsorption von Sauerstoff und dessen Einfluß auf die anschließende Kohlenmonoxidadsorption untersucht, um weitere Informationen zur Interpretation der Ergebnisse der Kohlendioxidadsorption zu erhalten, bei der diese beiden Spezies auf der Oberfläche zu erwarten sind. Im Hinblick auf mögliche Techniken zur Oberflächenreinigung wurde außerdem die Wechselwirkung der Oberfläche mit molekularem Wasserstoff und deren Einfluß auf die Kohlenmonoxidadsorption studiert.

In beiden Fällen ergaben sich Hinweise auf eine Oberflächenrekonstruktion, die durch thermodesorptionsspektroskopische Untersuchungen nach der Kohlenmonoxidadsorption bestätigt wurden.

Im Kohlenmonoxid-Thermodesorptionsspektrum der beiden gestuften Oberflächen können drei verschiedene Adsorptionenzustände für Kohlenmonoxid detektiert werden. Mit zunehmender Belegung wird zuerst der Zustand mit der größten Bindungsenergie ausgebildet, dieser kann Adsorptionsplätzen auf den Terrassen zugeordnet werden. Anschließend wird der den Stufen zugeordnete Zustand besetzt. Bei weiterer Belegung der Oberfläche ordnet sich das Adsorbat in einer komprimierten Struktur an.

Anders als bei den Oberflächen mit (111)-Terrassen weisen hier nicht die Stufen- sondern die Terrassenplätze die höchste Bindungsenergie auf. Aufbauend auf dem üblichen Modell der Kohlenmonoxidadsorption an Metalloberflächen kann dieses interessante Ergebnis als Folge der Tatsache verstanden werden, daß die (110)-Terrassen eine höhere Korrugation aufweisen als die Stufen der untersuchten Oberflächen.

Bei der (760)-Oberfläche zeigten sich bei mehrmaliger Ad- und Desorption von Kohlenmonoxid deutliche Veränderungen in den Thermodesorptionsspektren, die auf eine Rekonstruktion der Oberfläche hindeuten.

Die Adsorption von Kohlendioxid konnte auf den untersuchten Oberflächen bereits bei 100 K beobachtet werden, was bei ebenen Kupferoberflächen erst bei deutlich niedrigeren Temperaturen der Fall ist. Beim Aufheizen nach der Kohlendioxidadsorption desorbiert neben Kohlendioxid auch Kohlenmonoxid, wodurch belegt wird, daß auch an diesen gestuften Oberflächen eine Dissoziation des Kohlendioxids stattfindet. Der dabei freigesetzte Sauerstoff desorbiert nicht, sondern diffundiert ins Volumen. Darüber hinaus weisen die beiden untersuchten Oberflächen deutliche Unterschiede in ihrem Adsorptionsverhalten gegenüber Kohlendioxid auf.

An der (551)-Oberfläche wurde außer einem Physisorptionszustand des Kohlendioxids mit etwa 30 kJ/mol Bindungsenergie ein Chemisorptionszustand mit etwa 100 kJ/mol gefunden, der offenbar durch den Sauerstoff stabilisiert wird, der bei der Dissoziation eines Teils des adsorbierten Kohlendioxids freigesetzt wurde. Dieser Chemisorptionszustand fehlt auf der (760)-Oberfläche. Dies kann dadurch bedingt sein, daß die Konzentration des Sauerstoffs auf dieser offeneren Oberfläche geringer bleibt, weil er leichter ins Volumen diffundiert. Dieses wird durch die Beobachtung gestützt, daß in den Desorptionsspektren nach der Kohlendioxidadsorption auf der (760)-Oberfläche nur ein Kohlenmonoxidzustand beobachtet wird, der den Terrassenplätzen zugeordnet werden kann, während auf der (551)-Oberfläche zusätzlich ein vom Sauerstoff beeinflusster Zustand auftritt.

Bei aufeinanderfolgenden Adsorptions-Desorptions-Experimenten verändert sich das Verhältnis, in dem Kohlendioxid und Kohlenmonoxid von der Oberfläche desorbieren. Anfänglich beträgt der Anteil des Kohlendioxids die Hälfte an der gesamt desorbierenden Menge, bei jeder weiteren Messung nur etwa ein Viertel.

Die bei der Kohlenmonoxid-Adsorption an der (760)-Oberfläche aufgetretenen Veränderungen werden bei der Adsorption von Kohlendioxid nicht beobachtet. Dies kann zum einen durch eine durch den Sauerstoff bewirkte Stabilisierung der Oberflächenstruktur verursacht sein, zum anderen jedoch auch durch zu geringe Konzentration an Kohlenmonoxid auf der Oberfläche.

Im Hinblick auf Modellüberlegungen zur Aktivität kupferhaltiger Katalysatoren konnte gezeigt werden, daß Kupferoberflächen mit (110)-Terrassen bezüglich der Adsorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid deutliche Unterschiede gegenüber solchen mit (111)-Terrassen aufweisen und daß auch an diesen Oberflächen der Einfluß des Sauerstoffs für die katalytischen Eigenschaften von großer Bedeutung ist.