

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

**Die aktiven Zentren der
Fischer-Tropsch-Synthese**

-

**Eine Studie mit dem
operando-Rastertunnelmikroskop
auf einem Co(0001)-Einkristall**

Bernhard Böller

aus

Dachau, Deutschland

2020

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 eigenständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, 09.03.2020

Bernhard Böller

Dissertation eingereicht am: 10.03.2020

1. Gutachter: Prof. Dr. Joost Wintterlin

2. Gutachter: Prof. Dr. Sebastian Günther

Mündliche Prüfung am: 24.04.2020

*Das habe ich noch nie vorher versucht,
also bin ich völlig sicher,
dass ich es schaffe.*

Pippilotta Viktualia Rullgardina Krusmynta Efraimsdotter Långstrump

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Methoden	8
2.1	Rastertunnelmikroskopie (STM)	8
2.2	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS).....	11
2.3	Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS)	15
2.4	Gaschromatographie (GC)	17
3	Apparativer Aufbau	20
3.1	Nickelcarbonyl-Bildung in den Versuchs-Apparaturen.....	20
3.1.1	Nickeltetracarbonyl-Bildung aus Nickel und Stahl.....	22
3.1.2	Oberflächenzusammensetzung von rostfreiem Edelstahl	23
3.1.3	Abreicherung von Nickel	26
3.1.4	Externer Eintrag durch Ni(CO) ₄ aus der CO-Flasche.....	28
3.1.5	Thermoelement und Einfluss der Proben­temperatur	29
3.1.6	Beschichtung der Edelstahlkomponenten	30
3.2	Schwefel-Verunreinigungen in H ₂ und CO	32
3.2.1	Filter für Kohlenmonoxid	32
3.2.2	Filter für Wasserstoff	33
3.3	Hochdruck-STM-Apparatur	36
3.3.1	Präparationskammer	37
3.3.2	STM-Kammer	38
3.3.3	Gasversorgung	42
3.4	Gaschromatograph	43
3.4.1	Nachweisgrenze des GCs.....	43
3.4.2	Diffusionsberechnungen	45
3.4.3	Aufbau des Gaschromatographen und Injektionssystems	51
3.4.4	Kalibrierung und Quantifizierung.....	55
3.5	Testreaktor.....	60
3.5.1	Komponenten des Testreaktors.....	60
3.5.2	Proben am Testreaktor	62

3.5.3	Bestimmung der QMS Sensitivitäten am Testreaktor	62
3.5.4	Produktquantifizierung am Testreaktor.....	65
3.6	XPS-Kammer.....	67
4	Ergebnisse	69
4.1	Umsatzexperimente am Testreaktor	69
4.1.1	Aktivierung von Cobalt-Folien.....	70
4.1.2	Einfluss von Druck und H ₂ /CO-Verhältnis	72
4.1.3	Deaktivierung	77
4.1.4	Produktnachweis im Batch.....	79
4.1.5	Nachweis von Propen und But-1-en	81
4.1.6	Aktivität eines Co(0001)-Filmes	84
4.1.7	Blindumsatzexperimente	88
4.1.8	Vergleich von GC und QMS nach Implementierung des Gaschromatographen.....	90
4.2	Katalytische Umsatzmessungen in der STM-Zelle	93
4.2.1	Probenpräparation.....	93
4.2.2	Durchführung der Umsatzexperimente	93
4.2.3	Aktivität von Co(0001) bei 200 mbar	94
4.2.4	Aktivität von Co(0001) bei 950 mbar	100
4.2.5	Aktivitätssteigerung von Co(0001) durch <i>Sputtern</i>	102
4.2.6	Blindumsatz.....	104
4.3	<i>Ex situ</i> -XPS der Co(0001)-Probe nach den Hochdruckexperimenten in der STM-Zelle	106
4.4	STM-Messungen auf der Co(0001)-Oberfläche	110
4.4.1	Die Co(0001)-Oberfläche im UHV	110
4.4.2	Die Co(0001)-Oberfläche in H ₂	112
4.4.3	Die Co(0001)-Oberfläche in CO	116
4.4.4	Rekonstruktionen durch Schwefel-Verunreinigungen.....	131
4.5	<i>Operando</i> -STM der Fischer-Trosch-Synthese an Co(0001).....	136
4.5.1	Die ausgeheilte Co(0001)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen	136
4.5.2	Die gesputterte Co(0001)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen	142
4.6	Struktur-Aktivitäts-Korrelation	147
5	Zusammenfassung	152
Anhang	157
A1.	Wichtige Parameter der durchgeführten XPS Analysen.....	157
A2.	XP-Spektren von Edelstahlproben	158
A3.	ICP-AAS Messungen von an der STM-Zelle verwendeten BNC-Durchführungen.....	160

A4. Reinigung des Kupferplattenstapels	160
A5. Linsenmodus des Halbkugelanalysators am HP-STM	161
A6. Ätzen der Pt/Ir-STM-Spitze	161
A7. Tunneln mit der Gold-STM-Spitze.....	163
A8. Defekte an der Glasfaser.....	165
A9. Teilchendurchmesser aus Viskositätsmessungen.....	165
A10. Chromatogramm von Raffineriegas auf einer <i>Haysep Q</i> PLOT-Säule.....	166
A11. Massenspektren von Ethan, Propan, Butan	167
A12. Massenspektren von Ethan, Ethylen, Propan, Propylen, Butan und Butylen aus dem NIST Chemistry webbook	168
A13. Einfluss der Flussgeschwindigkeit auf die QMS-Signale	169
A14. XP-Spektren eines Co(0001)-Einkristalls vor und nach Luftkontakt	171
A15. Identifizierung der Moiré-Strukturen von CO auf Co(0001) in STM-Bildern	172
A16. Kartenmesser zur Vermessung der Stufenlänge.....	178
A17. Stufendichten des ausgeheilten und gesputterten Co(0001)-Einkristalls	178
A18. Produktbildungsraten der Co(0001)-Oberfläche bei 950 mbar im Detail	180
Literatur	182

1 Einleitung

Mehr als 90 % aller weltweit eingesetzten, chemischen Produktionsprozesse verwenden einen Katalysator, womit Katalyse einen zentralen Baustein der chemischen Industrie darstellt.¹ Das hohe Potential von Katalysatoren liegt in der Beschleunigung von Reaktionen durch die Herabsetzung der Aktivierungsenergie, der Änderung von Reaktionspfaden und der zielgerichteten Konversion von Reaktanten zu Produkten, ohne dass der Katalysator verbraucht wird.²⁻³ Ein besonders komplexes Feld der Katalyse ist die heterogene Katalyse, bei der der Katalysator und die Reaktanten in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen. Die Katalysatoren kommen dabei fast ausschließlich in fester und die Reaktanten in flüssiger oder gasförmiger Form vor.

Problematisch bei der heterogenen Katalyse ist die Klärung der auf atomarer Ebene stattfindenden Abläufe. Ein Grund dafür ist die meist sehr undefinierte Oberflächenstruktur der industriellen Katalysatoren, die in der Regel für ein Verständnis der ablaufenden Prozesse, aber auch für viele Analysemethoden zu komplex sind. Beispielsweise besteht die Oberfläche von Nanopartikeln aus verschiedenen Facetten sowie zahlreichen Stufenkanten und Ecken, wie ein Modell in Abbildung 1.1 zeigt. In Forschungsstudien werden daher meist gut definierte Oberflächen von Einkristallen verwendet, die nur eine einzige Facette und eine sehr geringe Dichte an Stufenkanten und anderen Defekten aufweisen. Zur Veranschaulichung ist dafür in Abbildung 1.1 die wohldefinierte (0001)-Oberfläche eines Einkristalls in hexagonal dichtgepackter (*hexagonal closed packed, hcp*) Kristallstruktur schematisch dargestellt. Die unterschiedliche Komplexität der eingesetzten Katalysatormaterialien erschwert allerdings die Extrapolation von Forschungsergebnissen auf den industriellen Prozess. Diese Problematik wird allgemein als *materials gap* bezeichnet.³⁻⁴

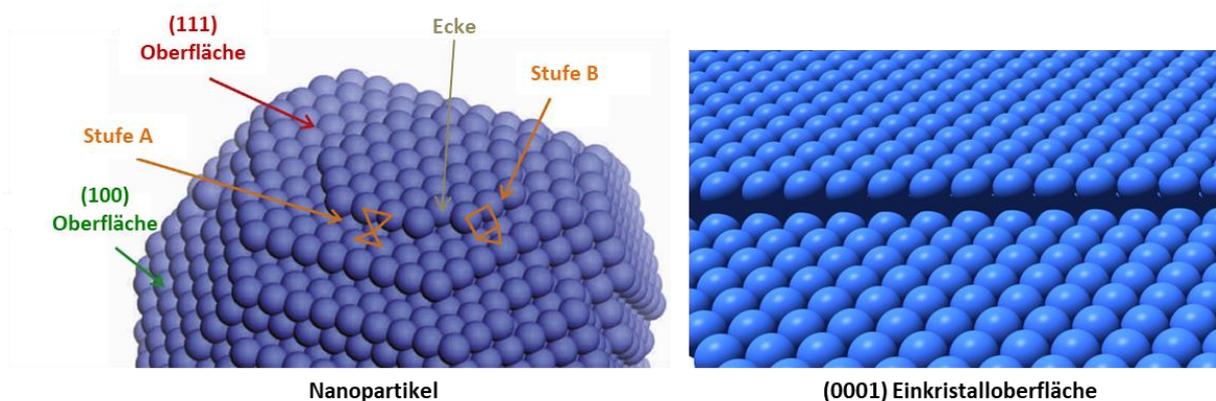
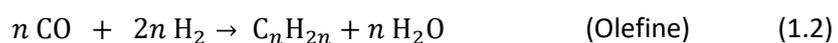
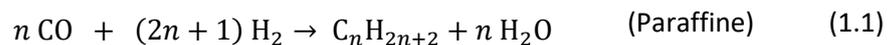


Abbildung 1.1: Gegenüberstellung eines modellierten Nanopartikels mit flächenzentrierter (*face center cubic, fcc*) Kristallstruktur (basierend auf einer Abbildung aus Weststrate *et al.*⁵) und (0001)-Oberfläche eines hexagonal dichtestgepackten Einkristalls.

Ein noch schwerer wiegendes Problem bei der Klärung von heterogen-katalysierten Reaktionen ist, dass die dabei ablaufenden, chemischen Reaktionen auf der Oberfläche des Katalysators stattfinden und gleichzeitig die industriellen Prozesse bei Drücken in der Größenordnung von 1 – 100 bar ablaufen, während oberflächensensitive Analysemethoden fast ausschließlich auf Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen, also auf Drücke von $<10^{-9}$ bar begrenzt sind. UHV-Experimente können helfen, wichtige Oberflächenphänomene zu verstehen. Weil sich aber unter diesen Bedingungen die aktive Phase meist nicht bildet oder die Konzentrationen der Reaktanten auf der Oberfläche für ein Ablaufen der Reaktion zu klein sind, können die katalytischen Prozesse auf diese Weise oft nicht analysiert werden. Man spricht daher vom sogenannten *pressure gap*.^{3, 6} Für die Charakterisierung der tatsächlichen Katalysatoroberfläche sind daher *in situ*-Experimente, also Experimente unter Reaktionsbedingungen, notwendig. Der finale Schritt muss jedoch hin zu *operando*-Experimenten gehen, bei denen neben der Oberflächencharakterisierung unter Reaktionsbedingungen die katalytische Aktivität der Oberfläche gemessen wird. Nur dadurch kann sichergestellt werden, dass sich die Charakterisierung auf eine katalytisch aktive Oberfläche bezieht.²

Eine heterogen katalysierte Reaktion, bei der der *pressure gap* bisher eine Aufklärung der Oberflächenprozesse verhindert hat, ist die Fischer-Tropsch-Synthese (FTS). Am Beispiel der FTS soll in dieser Arbeit aufgezeigt werden, wie der *pressure gap* durch die Methode der Hochdruck-Rastertunnelmikroskopie überwunden und nicht nur die Oberflächenstruktur eines Katalysators unter Reaktionsbedingungen abgebildet, sondern sogar eine Struktur-Aktivitäts-Korrelation gefunden werden konnte.

Als Fischer-Tropsch-Synthese wird die Produktion von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch die katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid bezeichnet.⁷ Benannt wurde sie nach Franz Fischer und Hans Tropsch, die 1925 erstmals die Produktion von langkettigen Kohlenwasserstoffen über Cobalt-Eisen-Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen beschrieben.⁸ Zur industriellen Anwendung kam das Verfahren bereits wenige Jahre später in Deutschland auf Grund seiner Möglichkeit zur Produktion von flüssigen Kraftstoffen ausgehend von Kohle (*coal-to-liquid, CTL*). Heutzutage wird dagegen überwiegend Erdgas (*gas-to-liquid, GTL*) verwendet, um das Ausgangsprodukt Synthesegas, einer Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid herzustellen.⁷ So wird die derzeit größte Anlage zur Produktion von synthetischen Kraftstoffen auf Basis der FTS von der Firma *Shell* in Katar betrieben. Dort werden die lokalen Erdgasvorkommen genutzt, um in der *Pearl GTL* genannten Anlage über Cobalt-Katalysatoren bis zu 140 000 Barrel flüssige Kohlenwasserstoffe pro Tag zu produzieren.⁹ Als Hauptprodukte entstehen dabei langkettige Paraffine (Alkane) und Olefine (Alkene):¹⁰



Das steigende Interesse am *GTL*-Verfahren ist auf die steigenden Rohölpreise zurückzuführen, da die Produktion von flüssigen Kraftstoffen aus Erdgas bereits ab einem Rohölpreis von 36 \$ pro Barrel wirtschaftlich rentabel ist. Allerdings wird auf Grund von Energieverlusten bei der Konversion von Erdgas zu flüssigen Treibstoffen mehr CO_2 freigesetzt als bei der Verwendung von Treibstoffen aus Rohöl.¹¹ In Zeiten des Klimawandels wird daher intensiv an Alternativen geforscht, wie der Verwendung von Biomasse (*biomass-to-liquid, BTL*) für die Produktion von Biogas (Methan) und

dessen Umwandlung zu Synthesegas als Ausgangsprodukt für die FTS.¹² Ein weiterer Ansatz ist klimaneutral erzeugte elektrische Energie zur Produktion von Wasserstoff aus Wasser zu verwenden, der anschließend mit atmosphärischem CO₂ ebenfalls für die Synthesegasproduktion verwendet werden kann.¹³ Mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthese könnte dadurch regenerativ gewonnene Energie in flüssigen Treibstoffen gespeichert werden.

Ein großer Vorteil der durch die FTS erzeugten Kraftstoffe ist zudem der geringe Anteil an umweltschädlichem Schwefel. Diese Tatsache ist jedoch auf die vorher durchgeführte Reinigung des verwendeten Synthesegases zurückzuführen, die notwendig ist, da Schwefel die verwendeten Katalysatoren stark deaktiviert. Zur Entschwefelung werden verschiedene Reinigungsverfahren, wie beispielsweise die Adsorption von Schwefelverunreinigungen an kaltem Methanol (*Rectisolverfahren*) oder festen Adsorbentmaterialien wie ZnO, verwendet (Trockenentschwefelung). Dadurch werden Schwefel-Konzentrationen in Synthesegas von etwa 10 ppb erreicht.¹⁴⁻¹⁵ Auf Grund der hohen Exothermie der FTS ist ein weiterer wichtiger Punkt des industriellen Prozesses die Wärmeableitung, die maßgeblich die Wahl der verwendeten Reaktoren beeinflusst. Für den kommerziellen Prozess kommen daher Wirbelschicht-, Festbett/Rohrbündel- und Suspensionsreaktoren zum Einsatz, die eine gute Kontrolle der Reaktionstemperatur erlauben.¹⁶⁻¹⁷

Die Katalysatoren basieren in der industriellen FTS vor allem auf Cobalt und Eisen. Prinzipiell zeigen zahlreiche Übergangsmetalle katalytische Eigenschaften für die Hydrierung von CO, die Aktivität fällt aber in der Reihenfolge Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir.¹⁸ Ru ist das aktivste Metall, findet allerdings auf Grund des hohen Preises und des geringen natürlichen Vorkommens in der Regel nur in Forschungsbereichen Anwendung. Nickel produziert primär Methan, welches als Produkt unerwünscht ist.^{10, 19} Eisen ist deutlich günstiger als Cobalt, weist aber eine schnellere Deaktivierung und eine geringere Aktivität bei hohen Konversionsraten auf. Diese ist auf die hohe Aktivität von Eisen für die Wassergas-Konvertierungs-Reaktion (*water gas shift*, WGS, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) zurückzuführen, die bei hohen Konversionen durch das bei der FTS produzierte Wasser zum Problem wird.¹⁰ Auf der anderen Seite kommt Eisen auf Grund seiner hohen WGS-Aktivität vor allem bei der Verwendung von Synthesegas mit einem H₂:CO-Verhältnis von etwa 0,5 – 1,3 zum Einsatz, welches bei der Synthesegaserzeugung aus Kohle entsteht. Da für die FTS nach Gleichungen (1.1) und (1.2) etwa ein H₂:CO-Verhältnis von 2:1 benötigt wird, kann der fehlende Wasserstoff durch die WGS-Reaktion ausgeglichen werden. Eisen-Katalysatoren werden überwiegend im sogenannten Hochtemperatur-Fischer-Tropsch (*high temperature Fischer-Tropsch*, HTFT)-Prozess betrieben, der bei Temperaturen im Bereich von 300 – 350 °C abläuft. Als Produkte entstehen bei diesem Prozess kurzkettige Kohlenwasserstoffe im Bereich C₁ – C₁₅, aber auch Sauerstoff-haltige Verbindungen.^{17, 20-21} Für Cobalt-Katalysatoren beträgt das ideale H₂:CO-Verhältnis 2 – 2,3, wie es bei der Produktion von Synthesegas aus Erdgas gewonnen wird. Cobalt produziert bei hohen Temperaturen überwiegend Methan, weswegen Cobalt-Katalysatoren ausschließlich im Niedrigtemperatur-FT (*low temperature Fischer-Tropsch*, LTFT)-Prozess betrieben werden. Dieser läuft bei Temperaturen zwischen 200 – 250 °C ab und produziert langkettige Alkane bis C₁₀₀ sowie kurzkettige Alkene.^{10, 17, 21-22} Der Druck des industriellen LTFT-Prozesses liegt üblicherweise im Bereich 20 – 40 bar.²² Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf Untersuchungen zur Cobalt-katalysierten FTS, die den moderneren Prozess darstellt.

Der Cobalt-basierte Katalysator der industriellen FTS enthält typischerweise 20 – 40 nm große Cobalt-Nanopartikel, die auf Metalloxidträgern fein verteilt sind, um eine möglichst große Oberfläche zu generieren. Den Nanopartikeln werden als Promotoren Edelmetalle wie Ru, Re oder Pt zugesetzt, die

die Reduzierbarkeit erhöhen sollen. Als Trägermaterialien sind Al_2O_3 , SiO_2 und TiO_2 weit verbreitet, denen ebenfalls Promotoren wie ZrO_2 oder MnO_2 zugesetzt werden, die die Dispersion der Nanopartikel verbessern sollen.²³ Die Größe der verwendeten Nanopartikel ist ein Kompromiss zwischen einer möglichst großen Dispersion und einer stark ansteigenden Aktivität mit zunehmendem Nanopartikeldurchmesser bis etwa 8 nm. Ab einer Größe von 8 nm bleiben die Produktbildungsraten auch mit steigendem Teilchendurchmesser konstant. Dieser Zusammenhang zwischen Nanopartikelgröße und der Produktbildungsrate (*turnover frequency, tof*) ist in Abbildung 1.2 einer Zusammenstellung aus mehrerer Studien ersichtlich.²⁴ Die Produktbildungsrate (*tof*) wurde dazu als reagierte CO-Moleküle pro Zeit pro Cobalt-Oberflächenatom definiert.

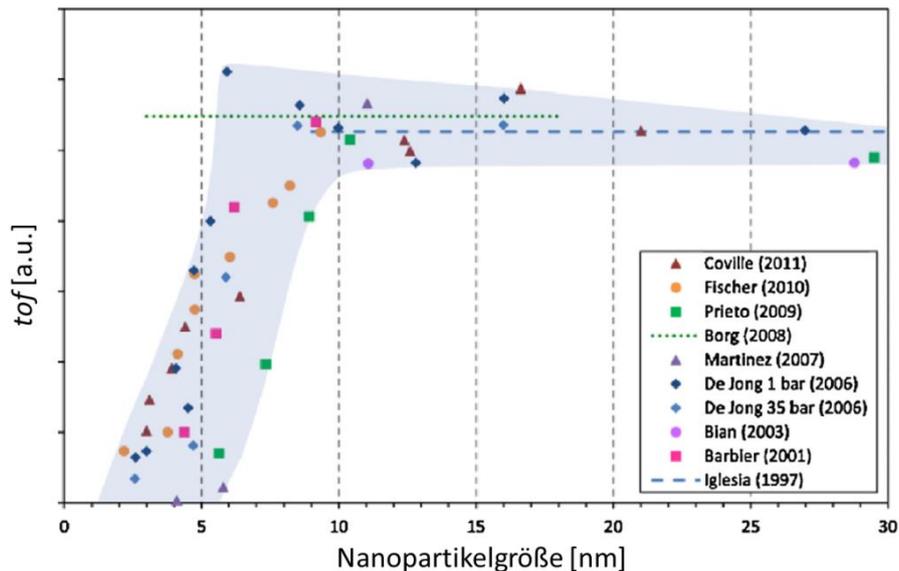


Abbildung 1.2: Übersicht über experimentell ermittelte Produktbildungsraten (*tofs*) in Abhängigkeit der Größe der Cobalt-Nanopartikel von FT-Katalysatoren (entnommen aus van Helden *et al.*²⁴).

Aus der konstanten *tof* ab einer bestimmten Nanopartikelgröße wurde geschlossen, dass die FTS strukturunabhängig sein muss. Diese Aussage steht jedoch in Konflikt mit zahlreichen theoretischen Ansätzen zur Klärung des Reaktionsmechanismus der FTS, die eine klare Strukturabhängigkeit der Reaktion auf Grund der notwendigen Dissoziation von CO-Molekülen vorhersagen.²⁵⁻²⁶ Über den Mechanismus herrscht keine Einigkeit in der Literatur, sondern es werden hauptsächlich zwei konkurrierende Modelle für den Prozess des Kettenwachstums diskutiert. In beiden Modellen beginnt die Initiierung des Kettenwachstums mit der Dissoziation von adsorbiertem CO und der anschließenden Hydrierung zu CH_x und Wasser. Beim ersten Modell entstehen sehr viele CH_x -Spezies auf der Katalysatoroberfläche, die durch Polymerisation Kohlenwasserstoffketten bilden. Da bei diesem Mechanismus durch die CO-Dissoziation zunächst atomarer (carbidge) Kohlenstoff gebildet wird, spricht man vom Carbidge-Mechanismus. Beim zweiten Modell findet das Kettenwachstum durch die Bindung von CO an die initial gebildete CH_x -Spezies statt. Erst danach kommt es zur Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung. Da bei diesem Mechanismus CO in die wachsende Kohlenwasserstoffkette eingebaut wird, spricht man vom CO-Einbau-Mechanismus. Der Abbruch des Kettenwachstums geschieht in beiden Fällen durch Anlagerung oder Abspaltung eines Wasserstoff-Atoms, wodurch Alkane beziehungsweise Alkene entstehen.^{25, 27-28}

Trotz der Uneinigkeit über den Mechanismus des Kettenwachstums beinhalten beide Ansätze eine initiale Dissoziation von CO-Molekülen. Diese Dissoziation wird häufig als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen, da die Spaltung der starken C-O-Bindung eine hohe Aktivierungsbarriere aufweist und unklar ist, wie diese Barriere bei den relativ niedrigen Temperaturen der Reaktion überwunden wird. Ein Vorschlag, diese hohe Barriere zu umgehen, basiert auf der Hydrierung des CO-Moleküls vor der Dissoziation, welche die Barriere absenken würde. So wird beim Carbid-Mechanismus eine Wasserstoff-assistierte CO-Spaltung mit einem CHO-Intermediat und beim CO-Einbau-Mechanismus die Bindung von CHO oder CHOH an die wachsende Kohlenwasserstoffkette diskutiert.²⁵ Ein zweiter Vorschlag, die hohe Dissoziationsbarriere auf der ebenen Cobalt-Fläche zu umgehen, ist die Dissoziation an Defekten, wie zum Beispiel Stufenkanten. An diesen ist eine höhere Koordination des CO-Moleküls im Übergangszustand der Dissoziation möglich, wodurch die Barriere der Bindungsspaltung deutlich abgesenkt ist.^{26, 29}

Dieser zweite Vorschlag führte zusammen mit zwei experimentellen Beobachtungen zu einer mittlerweile weitgehend etablierten Erklärung für die fehlende Strukturabhängigkeit der FTS. Das eine Experiment ist eine *ex situ*-Studie, in der eine Co(0001)-Oberfläche mit dem Rastertunnelmikroskop (*scanning tunneling microscope*, STM) untersucht wurde, nachdem diese für eine Stunde 4 bar Synthesegas bei 250 °C Probertemperatur ausgesetzt worden war. Die STM-Bilder ergaben eine stark aufgeraute Oberfläche.³⁰ Die zweite experimentelle Beobachtung ist eine Steigerung der Aktivität von Cobalt-Nanopartikeln zu Beginn von Reaktionsexperimenten. Daraus wurde geschlossen, dass es unter Reaktionsbedingungen zu einer Aufräumung der Katalysatoroberfläche kommt und sich damit die aktiven Defekte ausbilden. Da dies automatisch unter Reaktionsbedingungen eintritt, ist die Ausgangsstruktur unbedeutend für die Aktivität, weswegen der Effekt „Selbstorganisation“ genannt wurde.³¹ Passend dazu ergaben DFT-Rechnungen, dass die Aufräumung unter Reaktionsbedingungen durch die Bildung von zusätzlichen Cobalt-Inseln ausgelöst wird, die durch Koordination von Kohlenstoff-Atomen und adsorbiertem CO an den Stufenkanten der Inseln stabilisiert werden.³²⁻³³ Molekulardynamische Simulationen unter Reaktionsbedingungen lieferten als alternative Erklärung eine Einlagerung von Kohlenstoff-Atomen in die oberste Cobalt-Schicht. Diese verdrängen Cobalt-Atome, die sich zu Clustern auf der Oberfläche zusammenlagern und damit für eine Aufräumung sorgen.³⁴ Ein prinzipielles Problem dieser weitgehend etablierten Erklärung einer Aufräumung unter Reaktionsbedingungen ist, dass diese ausschließlich auf theoretischen Rechnungen und *ex situ* gewonnenen Daten beruht. Bei *ex situ*-Studien können die post-reaktive Adsorption von Gasteilchen auf der Probenoberfläche ebenfalls strukturelle Effekte auslösen und damit zu einer Fehlinterpretation der Ergebnisse führen.³⁵ Dies gilt auch für eine ganze Reihe von weiteren *ex situ*-Studien, in denen in erster Linie die chemische Natur der Oberfläche nach der Reaktion analysiert wurde.³⁵⁻⁴⁴ Die Cobalt-katalysierte FTS stellt damit ein Musterbeispiel für das *materials gap* und das *pressure gap* der Katalysatorforschung dar.

Wie bereits angesprochen, können nur durch *in situ*- beziehungsweise *operando*-Studien verlässliche Aussagen über die Oberflächenstruktur getroffen werden. Entsprechend finden sich in der Literatur bereits zahlreiche *in situ*-Studien zur Cobalt-katalysierten FTS. Ein verbreiteter Ansatz dafür ist die Verwendung von Synchrotronstrahlung in Röntgenbeugungs- und Röntgenabsorptions-Experimenten.⁴⁵⁻⁵² Diese ergaben weitestgehend übereinstimmend, dass Cobalt unter Reaktionsbedingungen metallisch vorliegt. Da die Methoden aber nicht oberflächensensitiv sind, ist eine Aussage über die Oberfläche kaum möglich. Weitere bereits angewendete *in situ*-Methoden sind die Infrarot (IR)-Spektroskopie^{39-40, 47, 53-56}, *transient kinetics*-Experimente⁵⁷⁻⁶⁸ und die *ambient*

pressure-Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie^{48, 60, 69}, mit denen vor allem versucht wurde, Rückschlüsse auf die Adsorptionsplätze und Bedeckungsgrade von Reaktionsteilnehmern zu ziehen. Eine Aussage über die Oberflächenstruktur ist jedoch auch damit nicht möglich. Zur Klärung der Oberflächenstruktur existieren allerdings bereits *in situ*-STM-Studien auf Co(0001). So publizierte eine niederländische Arbeitsgruppe 2014 ein einzelnes STM-Bild, das eine Co(0001)-Oberfläche in 200 mbar Synthesegas bei 227 °C zeigt, auf der eine unbekannte Adsorbatphase akkumuliert.⁷⁰ Dieselbe Arbeitsgruppe berichtete in einer zweiten Studie von der Formation von dreieckigen Inseln auf der 210 °C heißen Oberfläche in 3 bar Synthesegas und folgerten daraus, dass es zur Aufrauung der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen kommt.³² In einer dritten Studie zeigten sie, dass die 220 °C heiße Co(0001)-Oberfläche in 2,4 bar Synthesegas nicht aufräut, sondern sich eine Streifenphase bildet, die als Akkumulation von Kohlenwasserstoffketten interpretiert wurde.⁷¹ Mangels geeigneter Analyse der chemischen Zusammensetzung sowie der Aktivität der beobachteten Cobalt-Oberflächen ist eine Aussage, welche Studie nun die katalytisch aktive Oberflächenstruktur darstellt, nicht möglich. In deutlichem Kontrast zu diesen Studien konnte Martin Ehrensperger in einer *in situ*-STM-Studie zeigen, dass die Co(0001)-Oberfläche in 10 mbar einer Wasserstoff-reichen Synthesegasmischung keine strukturelle Veränderung gegenüber der präparierten Oberfläche im UHV aufweist und die Oberfläche unter diesen Bedingungen Methan produziert. Wurde dagegen Schwefel-kontaminiertes Synthesegas verwendet, konnten sowohl eine Bildung von Streifen, als auch eine Aufrauung der Oberfläche beobachtet werden.⁷² Da der Druck bei Ehrensperger drei Größenordnungen unterhalb des industriellen Prozesses lag und auch die Synthesegaszusammensetzung nicht den industriellen Werten entsprach, blieb die Oberflächenstruktur des aktiven Cobalt-Katalysator unter industrienahen Bedingungen offen.

Auf Grund der Relevanz für die Ausführungen dieser Arbeit soll hier auch angemerkt werden, dass neben den zahlreichen Studien zur Fischer-Tropsch-Synthese bereits seit den 1970er Jahren versucht wurde, mit Hilfe von UHV-Studien Einblicke in die elementaren Oberflächenprozesse zu gewinnen. So existieren vor allem zahlreiche Studien zur Adsorption der Reaktanten auf verschiedenen Oberflächen von Cobalt-Einkristallen und polykristallinen Cobalt-Proben, die im Hinblick auf diese Arbeit von Interesse sind. So ist aus diesen Studien bekannt, dass CO unter UHV-Bedingungen bei niedrigen Temperaturen molekular auf Cobalt adsorbiert und mehrere geordnete Überstrukturen existieren. Bei erhöhten Temperaturen zeigte sich eine Strukturabhängigkeit der CO-Dissoziation, da diese primär auf den offeneren Facetten ($10\bar{1}2$) und ($11\bar{2}0$) und weniger auf den glatteren Facetten ($10\bar{1}0$) und (0001) beobachtet wurde.^{4, 40, 73-94} Der Mechanismus der CO-Dissoziation blieb allerdings ungeklärt. Wasserstoff adsorbiert dissoziativ, bindet aber weniger stark an Cobalt als CO, weswegen es zu einer Verdrängung von Wasserstoff durch CO kommen kann.⁹⁵⁻¹⁰² Neben Studien zu CO und H₂ auf Cobalt-Oberflächen findet sich auch eine große Anzahl an Experimenten zu Kohlenstoff-Spezies, die in Zusammenhang mit der CO-Dissoziation und der Reaktivität verschiedener Spezies als Baustein für das Kettenwachstum, aber auch mit der Deaktivierung des Katalysators durch inaktiven Kohlenstoff von Interesse sind.^{40, 81, 85, 103-107}

Ziel dieser Arbeit war es, eine katalytisch aktive Cobalt-Oberfläche unter möglichst industrienahen Reaktionsbedingungen mit dem *operando*-STM abzubilden. Zusätzlich sollte die Möglichkeit der Identifizierung der aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche durch eine Korrelation zwischen Strukturelementen und Aktivität evaluiert werden. Gewählt wurde dafür die Co(0001)-Oberfläche, da diese die am besten charakterisierte Cobalt-Oberfläche ist. So war aus vorangegangenen Studien bekannt, dass Co(0001) bei Synthesegasdrücken von einem bar katalytische Aktivität bezüglich der

FTS zeigt.^{35, 37, 39} Zudem war im Arbeitskreis aus der vorangegangenen Arbeit von Ehrensperger ein gut präparierter Co(0001)-Einkristall vorhanden, mit dem schon Ergebnisse im Druckbereich von UHV bis 10 mbar vorlagen. Zunächst waren für die Ausweitung des Druckbereichs zahlreiche Umbaumaßnahmen an der verwendeten Hochdruck-STM (*high pressure*-STM, HP-STM)-Apparatur nötig, da erste Experimente Schwefel-Kontaminationen im Synthesegas, sowie die Bildung von Nickelcarbonylen an der Edelstahlapparatur aufzeigten. Anschließend musste für das Erreichen der *operando*-Bedingungen die Möglichkeit der verlässlichen Quantifizierung der katalytischen Aktivität des Co(0001)-Einkristalls realisiert werden. Dies war auf Grund der kleinen Probe in einem vergleichsweise großen Reaktionsraum nicht trivial lösbar. Vorversuche mit polykristallinen Cobalt-Folien an einem separaten Testreaktor zeigten, dass die Quantifizierung mit dem vorhandenen Massenspektrometer nicht möglich war und deswegen ein speziell entworfener Gaschromatograph beschafft werden musste. Mit diesem gelang es, die Aktivität der Co(0001)-Probe bei bis zu 950 mbar Synthesegas reproduzierbar zu quantifizieren. In *operando*-STM-Messungen bei denselben Bedingungen konnte schließlich die nachweislich katalytisch aktive Co(0001)-Oberfläche abgebildet werden. Durch zusätzliche Aktivitäts- und *operando*-STM-Messungen mit einer gesputterten Co(0001)-Oberfläche war es schließlich möglich, aktive Zentren der Oberfläche zu identifizieren.

2 Methoden

Um die Struktur einer katalytisch aktiven Co(0001)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen aufzuklären, wurde in dieser Dissertation die Rastertunnelmikroskopie verwendet, da diese als eine von wenigen oberflächensensitiven Methoden in der Lage ist, auch bei hohen Drücken atomare Strukturen einer Probenoberfläche aufzulösen. Eine *operando*-Studie erfordert jedoch zwingend, dass zusammen mit der jeweiligen *in situ*-Oberflächenuntersuchung die katalytische Aktivität gemessen wird. Nur so lassen sich Korrelationen herstellen. Eine dritte Bedingung ist, dass vor und nach den Reaktionsexperimenten keine Verunreinigungen auf der Probenoberfläche vorhanden sind. Für die Erfüllung der letzteren Anforderung wurde als Methode die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) verwendet, die eine hohe Oberflächensensitivität aufweist und es erlaubt, Bedeckungen bereits ab wenigen Prozent einer mono-atomaren Lage zu quantifizieren. Zur Quantifizierung der katalytischen Aktivität der Cobalt-Proben wurde zunächst die Quadrupol-Massenspektrometrie (*quadrupol mass spectrometry*, QMS) eingesetzt. Da sich die verfügbaren Quadrupol-Massenspektrometer jedoch als ungeeignet für die *operando*-STM-Studie erwiesen, wurde im zweiten Teil dieser Arbeit die Methode der Gaschromatographie (*gas chromatography*, GC) zur Ermittlung der Produktbildungsraten eingesetzt.

Für das Verständnis der in Kapitel 4 dargelegten Ergebnisse wird in diesem Kapitel auf die Methoden STM, XPS, QMS und GC eingegangen. Ebenso werden die für die Quantifizierung verwendeten Formeln und Größen ausgeführt. Da der Gaschromatograph im Rahmen dieser Dissertation neu beschafft wurde, werden in Kapitel 2.4 dessen Komponenten vorgestellt sowie deren Aufgaben beschrieben.

2.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) nutzt den Tunneleffekt, um mit einer Auflösung bis in den sub-atomaren Bereich Atome, Adsorbate und Strukturen auf Probenoberflächen abzubilden.¹⁰⁸ Zur Erzeugung von STM-Bildern wird eine Metallspitze im Abstand von wenigen Ångström über die Probe geführt und eine konstante Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt. Diese Tunnelspannung U_T induziert einen Stromfluss, den Tunnelstrom I_T , der von der Oberflächenstruktur abhängig ist und daher zur Abbildung genutzt werden kann.¹⁰⁹ Für eine kugelförmig angenommene Spitze und kleine Tunnelspannungen ($eU_T \ll \Phi_{eff}$) kann die Abhängigkeit des Tunnelstroms näherungsweise beschrieben werden als:¹¹⁰⁻¹¹²

$$I_T \propto U_T \cdot LDOS(E_F) \cdot e^{-2\kappa s} \quad \text{mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m_e\Phi_{eff}}{\hbar^2}} \quad (2.1)$$

$LDOS(E_F)$ ist dabei die lokale Zustandsdichte (*local density of states, LDOS*) der Probe am Fermi-Niveau, s der Abstand zwischen Spitze und Probe, m_e die Ruhemasse eines Elektrons, Φ_{eff} die effektive Tunnelbarriere und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum.

Der Einfluss der $LDOS(E_F)$ auf den Tunnelstrom ist darauf zurückzuführen, dass die Elektronen beim Rastertunnelmikroskop aus besetzten Zuständen am Fermi-Niveau der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze oder *vice versa* tunneln. Dies erschwert die Interpretation von STM-Daten, da durch den Einfluss der $LDOS(E_F)$ auf den Tunnelstrom die gewonnenen STM-Bilder eine Überlagerung von elektronischer Struktur und Morphologie der Probenoberfläche darstellen.

Die hohe Auflösung des STMs ergibt sich aus der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand s zwischen Spitze und Probe und der Größenordnung von κ , die im Bereich 10^{10} m^{-1} liegt.

Die effektive Tunnelbarriere ist von den Austrittsarbeiten Φ von Spitze und Probe abhängig und kann genähert werden als $\Phi_{eff} \approx \frac{1}{2}(\Phi_{Spitze} + \Phi_{Probe})$. Bildpotentiale führen jedoch dazu, dass die Ecken der Tunnelbarriere abgerundet sind und damit die effektive Tunnelbarriere etwas schmaler und kleiner ist, als dies bei einer rechteckigen Barriere der Fall wäre.¹⁰⁹ Zur Veranschaulichung der Abhängigkeit des Tunnelstroms von den verschiedenen Parametern ist in Abbildung 2.1 ein Energiediagramm für den Tunnelkontakt zwischen Probe und Spitze dargestellt.

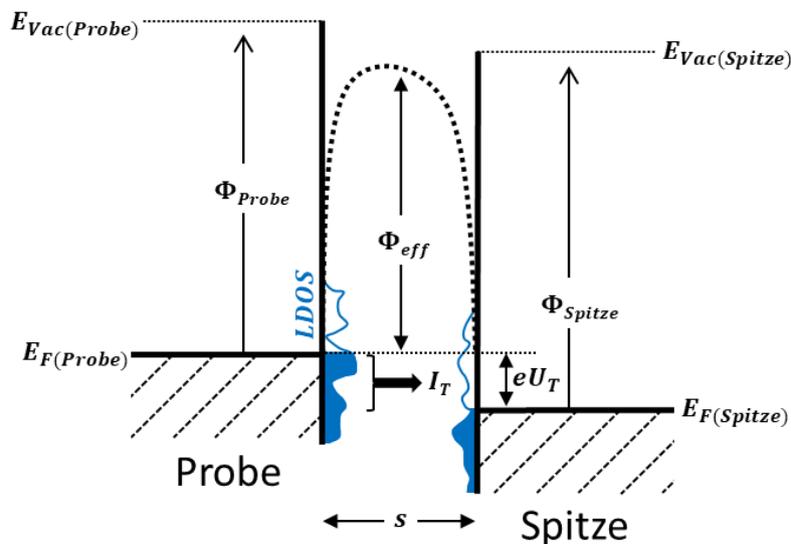


Abbildung 2.1: Energiediagramm des Tunnelkontaktes zwischen Probe und Spitze bei einer angelegten Spannung von U_T mit dem negativen Pol an der Probe. (Abbildung nach Hentzler *et al.*¹¹³)

Die meisten oberflächensensitiven Methoden basieren auf der Verwendung von freien Elektronen, welche auf Grund starker Wechselwirkungen mit Materie nur eine geringe freie Weglänge in der Gasphase besitzen und dadurch die Methoden auf Vakuum-Bedingungen beschränken. Bei der Rastertunnelmikroskopie treten dagegen keine freien Elektronen auf, da die Elektronen tunneln und sich nicht frei durch die Gasphase bewegen. Dadurch hat STM den großen Vorteil, dass Messungen auch bei erhöhtem Druck möglich sind. Dieser Vorteil wurde bereits in zahlreichen Hochdruck-STM-

Studien bei Drücken bis zu einigen bar genutzt, in denen es unter anderem erstmals gelang, geordnete Hochdruck-Adsorbatphasen abzubilden.¹¹⁴⁻¹¹⁵ Zudem konnten in Hochdruck-STM-Experimenten Adsorbat-induzierte Phänomene wie eine erhöhte Oberflächenmobilität, Veränderungen der Oberflächenmorphologie und unterschiedliche Oberflächenphasen beobachtet werden.¹¹⁶⁻¹²⁰ Diese Studien zeigen das Potential von STM für die Untersuchung von heterogenen Katalysatoren, da katalytische Reaktionen oft nur bei hohen Drücken abläuft. Trotz der bereits zahlreich durchgeführten Hochdruck-STM-Studien fehlt bisher eine aussagekräftige *operando*-STM-Studie, in der es gelang für eine bedeutende, heterogen katalysierte Reaktion hochaufgelöste Bilder der Katalysatoroberfläche aufzunehmen und Strukturelemente der Oberfläche mit der katalytischen Aktivität in Verbindung zu bringen. Diese Lücke in der Anwendung von STM zur Charakterisierung heterogener Katalysatoren wird durch die vorliegende Arbeit geschlossen.

Das in dieser Arbeit verwendete STM ist Teil der Hochdruck-STM-Apparatur, dessen Aufbau in Kapitel 3.3.2 erläutert wird. Das STM wurde ausschließlich im *constant current mode* betrieben, bei dem Änderungen des Stromes durch eine entsprechende Anpassung des Proben-Spitzen-Abstandes ausgeglichen werden und die Änderung der Spitzenposition als Messgröße aufgezeichnet wird. Die Rasterbewegung der Spitze sowie die Abstandsanpassung erfolgt mittels Piezokeramiken.¹¹³

2.2 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) nutzt den photoelektrischen Effekt (Photoeffekt) zur Analyse der chemischen Zusammensetzung einer Probenoberfläche.¹²¹ Dazu wird die Probe mit Röntgenstrahlung einer definierten Energie beleuchtet, wodurch sowohl Rumpf- als auch Valenzelektronen der Probe die Energie der einfallenden Photonen ($h\nu$) absorbieren und daraufhin aus der Probe emittiert werden.¹²¹ Die kinetische Energie E_{kin} der emittierten Elektronen kann genutzt werden, um die Bindungsenergien E_B der Rumpfelektronen zu berechnen. Da die Bindungsenergien der Rumpfelektronen elementspezifisch sind, ist damit eine Identifizierung der auf der Probe vorhandenen Elemente möglich.

Da in der vorliegende Arbeit die Abwesenheit von Verunreinigungen auf der Probenoberfläche garantiert werden musste, war zudem ein wichtiger Aspekt der XP-Spektroskopie, dass damit die Detektion von Fremdelementbedeckungen bereits ab wenigen Prozent einer atomaren Lage möglich ist. Die hohe Nachweisempfindlichkeit der Methode für Oberflächenbedeckungen ist unter anderem auf dessen hohe Oberflächensensitivität zurückzuführen. Diese leitet sich aus der geringen mittleren freien Weglänge der auftretenden Photoelektronen in Materie ab, die bei typischen kinetischen Energien von etwa 10 – 1500 eV in der Größenordnung von nur etwa 1 nm liegt.¹²²⁻¹²³

Zur Ermittlung der Bindungsenergien E_B wird die kinetische Energie E_{kin} der emittierten Photoelektronen mit einem Elektronenanalysator bestimmt. Der Zusammenhang zwischen den bei XPS involvierten Energien ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

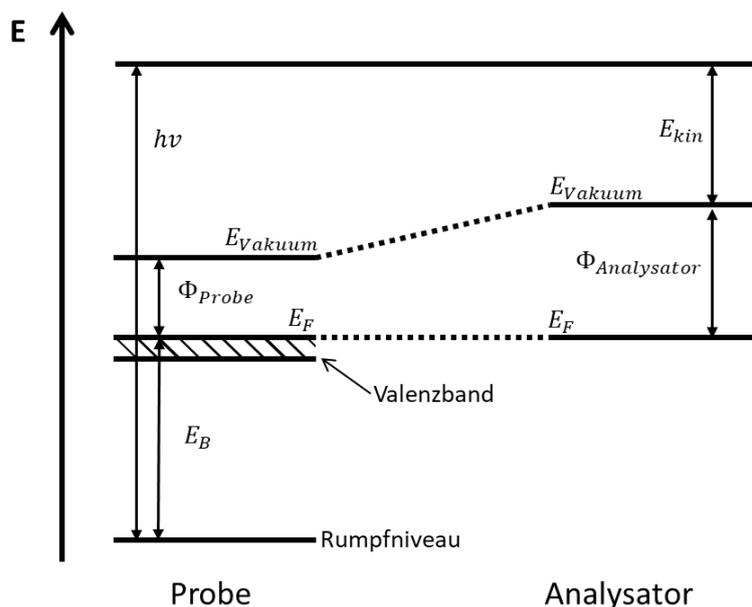


Abbildung 2.2: Energieniveauschema der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie nach Ertl und Küppers.¹²¹

Bei XPS-Messungen sind Probe und Analysator elektrisch miteinander verbunden, wodurch ihre Fermi-niveaus E_F relativ zueinander festgelegt sind. Abbildung 2.2 zeigt eine Situation, in der keine Spannung zwischen Probe und Analysator angelegt ist, so dass die Fermi-niveaus auf gleicher Höhe

sind. Die im Analysator gemessene kinetische Energie bezieht sich auf die Vakuumenergie im Analysator, die sich von der Vakuumenergie vor der Probenoberfläche unterscheidet, da die beiden Austrittsarbeiten im Allgemeinen verschieden sind. $\Phi_{\text{Analytator}}$ ist eine gerätespezifische Konstante, die in Kalibriermessungen ermittelt werden kann. Für die Analysatoren der XPS-Kammer und der HP-STM-Apparatur wurde dafür in vorangegangenen Dissertationen Gold (Au $4f_{7/2}=84,0$ eV) verwendet und $\Phi_{\text{Analytator}}$ zu 5,15 eV (XPS-Kammer) beziehungsweise 4,9 eV (HP-STM) bestimmt. Mit Kenntnis dieser Größe kann die Bindungsenergie nach Gleichung (2.2) berechnet werden.

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_{\text{Analytator}} \quad (2.2)$$

Als Röntgenstrahlung kamen in dieser Arbeit Mg $K_{\alpha_{1,2}}$ -Strahlung ($h\nu = 1253,6$ eV) und Al $K_{\alpha_{1,2}}$ -Strahlung ($h\nu = 1486,6$ eV) zum Einsatz. Während die Mg $K_{\alpha_{1,2}}$ -Strahlung nicht-monochromatisiert verwendet wurde, wurde die Al $K_{\alpha_{1,2}}$ -Strahlung an der HP-STM-Apparatur durch Beugung an einem Quarz-Einkristall monochromatisiert. Dies hat den Vorteil, dass dadurch die Linienbreite der Strahlung verringert und störende Satelliten der Al $K_{\alpha_{3,4}}$ -Strahlung herausgefiltert werden.¹²¹

Als Analysatoren sind an den verwendeten Apparaturen Halbkugelanalysatoren installiert. Bei den in dieser Arbeit verwendeten konstanten Passenergie-Modus liegt zwischen den beiden konzentrischen Halbkugeln eine feste Spannung an, so dass E_{kin} im Analysator konstant ist (XPS-Kammer: 22,4 eV, HP-STM: 10 eV). Spektren werden aufgenommen, indem eine zwischen Probe und Analysator anliegende Spannung variiert wird. Dadurch verschiebt sich das in Abbildung 2.2 gezeigte Energieniveausystem des Analysators relativ zur Probe. Die Photoelektronen werden dadurch beschleunigt oder abgebremst, und nur die mit der richtigen kinetischen Energie passieren den Analysator.¹²¹ Die Detektion der Photoelektronen, die den Halbkugelanalysator passieren, geschieht an beiden Apparaturen mit Hilfe von Kanalelektronenvervielfachern (*channeltrons*).¹²⁴⁻¹²⁶

Die Bindungsenergien der Rumpfelektronen sind nicht nur vom Orbital und Element abhängig, sondern auch von der chemischen Umgebung des jeweiligen Atoms, da die Besetzung der Valenzniveaus Einfluss auf die Energie der Rumpfniveaus hat. Dadurch können neben der reinen Elementzusammensetzung auch Informationen über die Oxidationszustände der auf der Probe vorhandenen Elemente gewonnen werden.¹²⁷ Zur Einteilung der XP-spektroskopischen Ergebnisse dieser Arbeit wurden im C 1s-Spektrum regulär Peaks bei $283,4 \pm 0,2$ eV, $284,5 \pm 0,2$ eV und $286,0 \pm 0,2$ eV gefittet und carbidischem und graphitischem Kohlenstoff sowie adsorbiertem Kohlenmonoxid (CO_{ad}) zugeordnet. Diese Zuordnung der Peaks im C1s-Spektrum wird in der Literatur zur Fischer-Tropsch-Synthese regulär verwendet, wobei dem carbidischen und dem graphitischen Kohlenstoff-Peak jeweils mehrere Spezies zugeordnet werden können, die im XP-Spektrum bei gleicher Bindungsenergie erscheinen. Die für die jeweiligen Peaks infrage kommenden Spezies sind in Tabelle A 1 aufgelistet. Im O 1s-Spektrum wurden Peaks bei $529,0 - 530,0$ eV, $530,5 \pm 0,2$ eV, $531,5 \pm 0,2$ eV und $532,0 \pm 0,2$ eV gefittet und Metalloxid, Hydroxid, Wasser und CO_{ad} zugeordnet (Literaturquellen zu diesen Spezies finden sich ebenfalls in Tabelle A 1).

Neben der reinen qualitativen Information über die Anwesenheit verschiedener Elemente auf der Probenoberfläche ist auch eine Quantifizierung möglich. Dazu müssen jedoch die verschiedenen Einflüsse auf die Signalintensität I_X bekannt sein. Nach Ertl und Küppers¹²¹ setzt sich diese bei einer festen Spektrometer-Geometrie, einem kleinen Eintrittsspalt in den Analysator und einer gleichmäßigen Beleuchtung der Probe für Element X zusammen nach:

$$I_X = \sigma_X \cdot D \cdot L_X(\gamma) \cdot J_0 \cdot N_X \cdot \lambda_M \cdot \cos(\alpha) \cdot T(E_{kin}) \quad (2.3)$$

Dabei ist σ_X der Photoionisationsquerschnitt, D die Detektionswahrscheinlichkeit der Elektronen im Analysator, $L_X(\gamma)$ ein Asymmetrieparameter, J_0 der Photonenfluss auf die Probe, N_X die atomare Dichte von Element X in der Probe, λ_M die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Festkörper, α der Austrittswinkel der Elektronen bezüglich der Oberflächennormalen und $T(E_{kin})$ die Transmissionsfunktion der Elektronen von der Probe zum Analysator.

Der Photoionisationsquerschnitt σ_X ist von der Röntgenenergie, dem jeweiligen Element und Atomorbital des emittierten Elektrons abhängig und muss meist aus theoretischen Berechnungen erhalten werden. Für alle Berechnungen dieser Arbeit wurden die Photoionisationsquerschnitte einer Publikation von Yeh und Lindau entnommen.¹²⁸ Der Asymmetrieparameter $L_X(\gamma)$ ist abhängig vom Winkel γ zwischen Röntgenquelle und Analysator und von einem Unterschalenparameter β_A , der selbst wiederum von Kernladungszahl und Orbital abhängig ist:¹²⁸⁻¹²⁹

$$L_X(\gamma) = 1 + \frac{1}{2}\beta_X \left(\frac{3}{2} \sin^2\gamma - 1 \right) \quad (2.4)$$

Die entsprechenden Werte für β wurden Reilman *et al.*¹²⁹ entnommen und die Winkel $\gamma_{\text{HP-STM-Apparatur}} = 66^{\circ 126}$ und $\gamma_{\text{XPS-Kammer}} = 75^{\circ 72}$ für die beiden eingesetzten Apparaturen verwendet. Die mittleren freien Weglängen entstammen Berechnungen von Tanuma und Powell.¹³⁰ Alle XPS-Messungen dieser Arbeit wurden mit $\alpha = 0^\circ$ durchgeführt. Die Transmissionsfunktion $T(E_{kin})$ kann durch das Abbremsen der Photoelektronen auf eine konstante Passenergie vor dem Analysator abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen beim Austritt aus der Probe sein. Durch ein modernes Linsensystem vor dem Analysator der HP-STM-Apparatur wird diese Abhängigkeit kompensiert, weswegen die Transmissionsfunktion am HP-STM konstant ist.¹³¹ An der XPS-Kammer wurde die Abhängigkeit von der kinetischen Energie E_{kin} zu:

$$T\left(\frac{E_{kin}}{eV}\right) = 102 \cdot (E_{kin}/eV)^{-0,636} \quad (2.5)$$

ermittelt, wobei E_{kin} die kinetische Energie der Elektronen beim Verlassen der Probe ist.¹³² Die Detektionswahrscheinlichkeit D ist abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen im Analysator und ist bei fester Passenergie E_{pass} konstant¹²¹. Daher muss D und auch J_0 nicht bekannt sein, wenn, wie in dieser Arbeit geschehen, nur relative Elementzusammensetzungen innerhalb einer XPS-Messung ermittelt werden und J_0 über den Zeitraum der Messung konstant gehalten wird.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Arten von Quantifizierungen verwendet. Bei XPS-Messungen mit einer Adsorbatbedeckung von weniger als einer Monolage (<1 ML) wurde angenommen, dass alle Adsorbate auf der Probenoberfläche vorliegen, das heißt keine Tiefenverteilung aufweisen, und die von ihnen ausgehende Dämpfung vernachlässigt werden kann. Bei Kenntnis der Anzahl detektierter Atomlagen der Metallprobe Λ_M kann eine Bedeckung θ_X mit Fremdatomen X in Prozent einer Monolage [%ML] angegeben werden. Die Anzahl detektierter Atomlagen Λ_M lässt sich mit Hilfe

des Schichtabstandes der Metallprobe d_M und der inelastischen mittleren freien Weglänge λ_M berechnen:

$$\Lambda_M = \left(1 - e^{-\frac{d_M}{\lambda_M}}\right)^{-1} \quad (2.6)$$

Die Bedeckung θ_X in [%ML] berechnet sich aus dem Verhältnis der Signalintensitäten I von Adsorbat X und Substrat M :

$$\theta_X [\% ML] = \frac{I_X}{I_M} \cdot \frac{\sigma_M}{\sigma_X} \cdot \frac{L_M}{L_X} \cdot \frac{T(E_{kin,M})}{T(E_{kin,X})} \cdot \Lambda_M \cdot 100 \quad (2.7)$$

Bei Bedeckungen von mehr als einer Monolage kann die Dämpfung durch die Adsorbatbedeckung nicht mehr vernachlässigt werden. Deshalb wurde bei diesen Bedeckungsgraden eine homogene Tiefenverteilung aller anwesenden Elemente angenommen. Der Anteil eines jeden Elementes $\chi(X)$ oder, falls möglich, jeder chemischen Spezies wurde dann mit Gleichung (2.8) in Prozent aller anwesenden Elemente berechnet und in [Atom-%] angegeben. Für die Berechnung der mittleren freien Weglängen λ_i wurde zur Vereinfachung das reine Metallsubstrat angenommen.¹²⁹

$$\chi(X) = \frac{N_X}{\sum_i N_i} \cdot 100 = \frac{\frac{I(X)}{\sigma_X \cdot L_X \cdot \lambda_X \cdot T(E_{kin,X})}}{\sum_i \frac{I(i)}{\sigma_i \cdot L_i \cdot \lambda_i \cdot T(E_{kin,i})}} \cdot 100 \quad (2.8)$$

Zur Bestimmung der Signalintensitäten I und der Bindungsenergien E_B wurden in den $I(E_B)$ -Spektren Anpassungsfunktionen an die jeweils intensivsten Peaks eines jeden gefundenen Elementes gefittet. Dafür wurde eine von Sebastian Günther entwickelte Fitroutine für das Programm IGOR Pro verwendet. Diese Routine verwendet eine lineare Untergrundkorrektur sowie eine Faltung aus einer Gauß- und einer Doniach-Šunjic-Funktion.¹³³ Die Gaußfunktion beschreibt dabei gut das Verhalten des Spektrometers und die Linienverbreiterung durch Phononen.¹³⁴ Die Doniach-Šunjic-Funktion ist eine asymmetrische Lorentz-Funktion, die gut die Linienbreite der Photoelektronen beschreibt, die wiederum von der Lebensdauer der entstehenden Elektronenlöcher abhängt.^{122, 134} Beim Verlassen des Atomverbandes können die Photoelektronen inelastisch mit Elektronen in der Umgebung wechselwirken, was zu einer Asymmetrie der Lorentz-Funktion führt.¹³⁵ Alle in dieser Arbeit für die Quantifizierung von Bedeckungen aus XPS-Messungen verwendeten Parameter sind in Anhang A1 aufgeführt.

Für die Quantifizierung der Bedeckungsgrade auf Cobalt-Proben mit Al $K_{\alpha 1,2}$ -Strahlung wurde der Co $2p_{1/2}$ -Peak gefittet, da der Co $2p_{3/2}$ -Peak mit einem Co-LMM-Auger-Peak zusammenfällt und damit die Quantifizierung erschwert.¹²⁷ Die Gesamtintensität des für die Quantifizierung verwendeten Co $2p$ -Peaks ergibt sich aus der Spin-Bahnkopplung zu $I(\text{Co } 2p) = 3 \cdot I(\text{Co } 2p_{1/2})$.

2.3 Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS)

Die Quadrupol-Massenspektrometrie (*quadrupol mass spectrometry*, QMS) erlaubt die Analyse von Gaszusammensetzungen basierend auf der Trennung der Gasteilchen nach ihrem Masse/Ladungs (m/z)-Verhältnis nach einer vorhergehenden Ionisierung. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Quadrupol-Massenspektrometern erfolgt die Ionisierung der Gasteilchen durch Elektronenstöße und die Trennung der Ionen durch elektrische Felder in einem vierpoligen Stabsystem. Die Detektion der Ionen geschieht durch einen Kanalelektronenvervielfacher (*channeltron*).¹³⁶

Bei der Ionisation der Gasteilchen kommt es nicht nur zur Bildung von einfach positiv geladenen, sondern auch zu mehrfach geladenen Kationen sowie bei Molekülen zur Fragmentierung des Mutterions in mehrere leichtere Ionen und Neutralteilchen. Dies führt dazu, dass einzelne Gasspezies eine Mehrzahl an Peaks im Massenspektrum hervorrufen. Bei der Analyse von Gasgemischen führt dies häufig zu Überlagerungen auf (m/z)-Kanälen und damit zu Problemen bei der Auswertung von Massenspektren. Dieser Sachverhalt erschwerte in dieser Arbeit vor allem die Quantifizierung der Produkte der FTS, da die Kohlenwasserstoffketten auf Grund ihres ähnlichen Aufbaus gleiche Tochterfragmente bilden und damit nicht für alle Moleküle eine eindeutige Zuordnung zu m/z -Kanälen möglich war. Die daher notwendigen Annahmen und die Wahl der Kanäle für die Quantifizierung der einzelnen Produkte sind in Kapitel 3.5.3 beschrieben.

Für die Quantifizierung der Produktgaskonzentrationen mit dem QMS müssen die Sensitivitäten der Molekülfragmente auf den m/z -Kanälen bekannt sein. Die absoluten Sensitivitäten hängen von mehreren apparativen Faktoren, wie beispielsweise den Potentialen der Elektroden in der Ionenquelle, ab.¹³⁶ Zur Vergleichbarkeit der Daten mit früheren Messungen wurden diese Parameter unverändert von Ehrensperger⁷² übernommen. Der genaue Zusammenhang zwischen den absoluten Intensitäten und den Einstellungen des QMS ist nicht bekannt, weswegen eine direkte Quantifizierung aus den Intensitäten nicht möglich ist. Die Problematik kann jedoch umgangen werden, indem sämtliche QMS-Parameter konstant gehalten werden und eine bekannte Menge Referenzgas zugegeben wird. Wie bereits in vorangegangenen Arbeiten wurde auch in dieser Arbeit Argon als Referenzgas verwendet, da es chemisch inert ist und nicht fragmentiert. Die Quantifizierung einer Spezies X ist dann möglich mit Gleichung (2.9):

$$\frac{I_{m/z}^X}{I_{40}^{Ar}} = k_{m/z}^X \cdot \frac{p_X}{p_{Ar}} \quad (2.9)$$

Hier ist $\frac{I_{m/z}^X}{I_{40}^{Ar}}$ die im QMS gemessene Intensität I eines m/z -Fragments der Spezies X relativ zur Intensität des $m/z=40$ -Peaks von Ar. p_X ist der Partialdruck von X und p_{Ar} ist der eingestellte Vergleichsdruck von Ar. $k_{m/z}^X$ ist ein Proportionalitätsfaktor für das Fragment m/z der Spezies X . Umgestellt ergibt sich daraus Gleichung (2.10):

$$p_X = p_{Ar} \cdot \frac{1}{k_{m/z}^X} \cdot \frac{I_{m/z}^X}{I_{40}^{Ar}} \quad (2.10)$$

mit der p_X aus dem $\frac{I_{m/z}^X}{I_{40}^{Ar}}$ -Verhältnis im QMS einer Umsatzmessung ermittelt werden kann. Der Sensitivitätsfaktor $\frac{1}{k_{m/z}^X}$ muss dafür zuvor in Kalibriermessungen ermittelt werden, deren Durchführung in Kapitel 3.5.3 beschrieben wird.

Auf Grund der geringen mittleren freien Weglänge der ionisierten Teilchen in der Gasphase ist die Methode auf Hochvakuumbedingungen begrenzt. Daher wurde bei den Hochdruckexperimenten dieser Arbeit ein Teil des Reaktionsgases mit Leckventilen in ein evakuiertes QMS-System geleitet. Zur Ansteuerung der verwendeten Massenspektrometer wurde die Software QUADSTAR 7.02 (*Pfeiffer Vacuum*) verwendet, welche zwei verschiedene Messmodi erlaubt. Ein Modus dient der Aufzeichnung von Vollspektren, das heißt der gesamte messbare Bereich von Masse/Ladungsverhältnissen ($m/z=0-100$) wird aufgezeichnet. Beim zweiten Modus werden sogenannte Kanalspektren aufgenommen, wobei die zeitliche Veränderung von ausgewählten Masse/Ladungskanälen gemessen wird. Vollspektren wurden in dieser Arbeit zur Identifikation von Verunreinigungen in den Eduktgasen verwendet. Für die Quantifizierung von Produkten aus Umsatzexperimenten wurden fast ausschließlich Kanalspektren aufgenommen und aus dem Intensitätsverlauf auf die Änderung der Konzentration im Produktgasstrom geschlossen (siehe Kapitel 3.5.4). Laut Herstellerangaben liegt die Nachweisgrenze des verwendeten QMS (bei idealen Einstellungen und Bedingungen) bei $2 \cdot 10^{-14}$ mbar, was bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar einer Konzentration von 20 ppb (*parts per billion*) entspricht.

2.4 Gaschromatographie (GC)

Bei der Gaschromatographie (*gas chromatography*, GC) wird ein Stoffgemisch (Analyten) mit Hilfe einer mobilen Phase an einer stationären Phase vorbeigeführt, wobei die Mischung auf Grund unterschiedlich langer Verweildauern der einzelnen Analyten in der stationären Phase aufgetrennt wird. Dadurch können diese getrennt voneinander nachgewiesen werden. Die Hauptkomponenten eines Gaschromatographen sind der Injektor für die Probenaufgabe, die Säule für die Trennung der Analyten und der Detektor für den Nachweis.

In den Experimenten dieser Arbeit lagen die Proben ausschließlich gasförmig vor, weswegen Gasschleifen (Probenschleifen) für die Probenaufgabe auf die Säule verwendet wurden.¹³⁷ Die besondere Anforderung an das verwendete GC-System lag in der Quantifizierung von Kohlenwasserstoffkonzentrationen im unteren ppb-Bereich, wie sie in den FTS-Umsatzexperimenten erzielt wurden. Zur Kompensation der kleinen Konzentrationen wurde für die GC-Messungen ein großes Probenvolumen von mehreren Millilitern gewählt sowie am Säulenanfang eine Kryofalle installiert. Die Kryofalle wird während der Probenaufgabe auf <-194 °C gekühlt, wodurch die Analyten im Bereich der Kryofalle an der GC-Säule kondensieren und eine Fokussierung erreicht wird. Ohne die Fokussierung wäre durch das große Probenvolumen der zeitgleiche Start der gesamten Probe am Säulenanfang nicht gewährleistet und die einzelnen Analyten würden in breiten Banden den Detektor erreichen. Die Nachweisgrenze ist über ein Signal-Rausch (S/N)-Verhältnis (Signalintensität geteilt durch Fluktuation des Untergrundsignals) von $S/N = 3:1$ definiert, was bedeutet, dass die breiten Banden breite Peaks zur Folge hätten, die wenig oder garnicht über der Nachweisgrenze liegen würden. Ein großes Probenvolumen ohne Kryofokussierung reicht daher nicht für den Nachweis kleiner Konzentrationen aus. Ein zusätzlicher Vorteil der Kryofalle ist die siedetemperaturabhängige Freisetzung der Analyten beim Aufheizen der Säule, wodurch die Auftrennung verbessert wird.¹³⁸⁻¹³⁹

Neben der Quantifizierung sehr kleiner Konzentrationen mussten weitere Aspekte für die Entscheidung über die Komponenten des Gaschromatographen berücksichtigt werden. Zum einen waren in dieser Arbeit die Analyten kurzkettige, ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe, die in einer Matrix aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid vorlagen. Zum anderen war Wasser in der Matrix vorhanden, welches bei der Fischer-Tropsch-Reaktion in etwa gleicher Menge wie die Kohlenwasserstoffe entsteht (siehe Gleichung (1.1)). Auch konnte das Vorhandensein von geringen Mengen CO_2 , welches als Nebenprodukt durch die Wassergas-Konvertierungs-Reaktion aus CO und Wasser entsteht, nicht ausgeschlossen werden.

Auf Grund dieser Aspekte wurde eine Kapillarsäule mit einem porösen organischen Polymer (Polydivinylbenzol) als stationäre Phase gewählt, die eine sehr hohe Trennleistung für alle Isomere von C_1 - C_3 aufweist sowie C_4 - C_{12} nach Kettenlänge trennt. Zudem werden die Trennleistung und die Retentionszeiten der unpolaren stationären Phase nicht durch H_2O oder CO_2 beeinflusst, da diese Moleküle nur sehr schwach daran binden und daher schnell von der Säule eluieren.^{137, 139} Alternativ wurde die Verwendung einer Säule mit Aluminiumoxid als stationäre Phase in Betracht gezogen, da diese eine noch bessere Trennleistung im Bereich C_4 - C_{12} aufweisen würde. Da Aluminiumoxid aber sehr polar ist, würde vor allem Wasser (aber auch CO_2) stark an die stationäre Phase binden und die Akkumulation von Wasser auf der Säule die Trennleistung und Retentionszeiten beeinflussen. Folglich müsste für reproduzierbare Ergebnisse die Säule nach jeder Messung bei hohen Temperaturen ausgeheizt werden, um das Wasser zu entfernen. Daher wurde der unpolaren

Polymer-Säule der Vorzug gegeben. Als Säuleninnendurchmesser wurde der maximal verfügbare Wert von 0,53 mm mit einer Filmdicke von 20 µm gewählt, da für das große Probenvolumen eine ausreichend hohe Kapazität der Säule benötigt wird.

Als Detektor wurde am GC ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Im FID werden die Analyten in einer etwa 2210 °C heißen Knallgasflamme verbrannt, die aus H₂ und gereinigter Luft erzeugt wird. Zusätzlich wird die Probe am Ende der Säule mit Stickstoff, als sogenanntes *Make-up-Gas*, in die Flamme beschleunigt. Dadurch wird die Rückdiffusion der Analyten minimiert und durch die schmalen Peaks ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erreicht. Die Luft wird im deutlichen Überschuss zugegeben, um eine vollständige Verbrennung jeglicher Art von Probe zu gewährleisten. Die hohe Konzentration an Wasserstoff-Radikalen im unteren (etwa 700 °C heißen) Bereich der Flamme des FIDs führt zur Hydrierung von nahezu allen C-Atomen der Analyten, so dass es zu einer vollständigen Reduktion zu Methan kommt, das anschließend im Sauerstoff-reichen oberen Bereich der Flamme zu CO₂ verbrannt wird. Bei der Oxidation bildet etwa jedes Millionste Kohlenstoff-Atom ein Kation (hauptsächlich CHO⁺). Diese Kationen werden mit einer Kathode eingefangen und der daraus resultierende Strom zur Quantifizierung genutzt.¹³⁹⁻¹⁴¹ Der FID ist hoch sensitiv auf Kohlenstoff-haltige Verbindungen, wobei Kohlenstoff-Atome, die in der Flamme nicht zu Methan hydriert werden (CO, CO₂, CS₂, Formaldehyd, Ameisensäure,...), keine Kationen erzeugen und nicht detektiert werden. In der vorliegenden Arbeit hatte dies den Vorteil, dass die Anwesenheit von H₂, CO, H₂O und CO₂ im Probengemisch weniger kritisch war. Allerdings störten die großen Mengen H₂ und CO die Knallgasflamme und führten daher zu vergleichsweise breiten Peaks in den Chromatogrammen.

Bei der Quantifizierung mit FIDs muss beachtet werden, dass Kohlenstoff-Atome, an denen Heteroatome (O,N,S,...) gebunden sind, in geringerem Umfang Kationen erzeugen, weswegen der FID für unterschiedliche Analyten eine unterschiedliche Selektivität aufweist. In der vorliegenden Arbeit konnte dies außer Acht gelassen werden, da nur Alkane und Alkene quantifiziert wurden. Es musste aber berücksichtigt werden, dass beim FID jedes hydrierbare Kohlenstoff-Atom zum Signal beiträgt und somit die Signalintensität proportional zur Anzahl an Kohlenstoff-Atomen des Analyten ist. Der für die *operando*-STM-Studie wichtigste Vorteil eines FID ist die sehr niedrige Nachweisgrenze von etwa 2 pg C/s, die unter Einbezug des verwendeten Trägergasstrom von 5 ml/min und einem Säulendruck von ca. 2 bar einer Konzentration von 25 ppb C/s entspricht. Weitere Vorteile des FID sind ein linear-dynamischer Bereich von über 7 Größenordnungen, seine Robustheit und geringe Betriebskosten.¹³⁹

Andere Detektoren, die für den Gaschromatographen in Frage kämen, sind Wärmeleitdetektoren (WLD) und gepulste Ionisationsdetektoren (*pulsed ionisation detector*, PID). Ein WLD detektiert Analyten über die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Gasstromes und hätte für die Quantifizierung von H₂ und CO verwendet werden können. Für die Detektion der kleinen Kohlenwasserstoffkonzentrationen ist dessen Nachweisgrenze aber ungenügend, weshalb er in dieser Arbeit nicht zum Einsatz kam. Im PID werden durch ein gepulstes Helium-Plasma Photonen erzeugt, die wiederum die Analyten ionisieren. Der Strom der dabei emittierten Photoelektronen wird zur Quantifizierung verwendet. Im Idealbetrieb können damit Nachweisgrenzen erreicht werden, die etwa um eine Größenordnung unterhalb des FID liegen. Für die Anwendung in dieser Arbeit ist ein großer Nachteil des PID, dass dieser jede Art Analyten detektiert und damit auch die hohen Konzentrationen an Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Diese hohen Konzentrationen würden den Detektor überladen, so dass dieser die geringen Kohlenwasserstoffkonzentrationen nicht

detektieren würde. Umgangen werden könnte dies durch eine aufwändige Ventilschaltung, die es erlaubt, Wasserstoff und Kohlenmonoxid von den Kohlenwasserstoffen zu trennen. Zusätzlich wären Helium-umspülte Ventile notwendig, die jeglichen Eintrag von Luft in das System unterbindet, da auch diese vom PID detektiert werden und somit die Messung stören würde. Auf Grund dieser Nachteile wurde kein PID verwendet.^{137, 139, 142}

Als Trägergas wurde für diese Arbeit Helium verwendet, da die Alternativen Stickstoff und Wasserstoff auf Grund der schlechteren Trennleistung von Stickstoff und der Explosionsgefahr von Wasserstoff ausschieden. Der genaue Aufbau des verwendeten Gaschromatographen und die für die Produktquantifizierung notwendige Kalibrierung ist in Kapitel 3.4 eingehend beschrieben.

3 Apparativer Aufbau

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen beschrieben, wie sie für die unter Kapitel 4 aufgeführten Experimente verwendet wurden. Zunächst wird jedoch auf die aufgetretenen Probleme durch Nickel- und Schwefel-Kontaminationen sowie die dadurch notwendigen Umbaumaßnahmen der Apparaturen eingegangen. Die Verhinderung der Nickelcarbonyl-Bildung in den Apparaturen sowie die Entfernung von Schwefel aus den verwendeten Gasen waren mit einem großen zeitlichen Aufwand verbunden und nehmen daher einen großen Teil dieser Arbeit ein.

3.1 Nickelcarbonyl-Bildung in den Versuchs-Apparaturen

Ziel dieser Arbeit war die Abbildung einer katalytisch aktiven Co(0001)-Oberfläche bei Synthesegasdrücken von bis zu 950 mbar mit dem *operando*-STM. Im ersten Experiment in der STM-Zelle (Kapitel 3.3.2) bei einem Synthesegasdruck von 300 mbar kam es jedoch zu erheblichen Abscheidungen von Nickel und Schwefel auf der Cobalt-Probe. So waren nach wenigen Stunden Reaktionszeit in *ex situ*-XPS-Messungen eine Bedeckungen von einer Monolage Nickel (Abbildung 3.1(a)) sowie einer halben Monolage Schwefel (Abbildung 3.1(b)) nachweisbar. Ebenso war die Akkumulation der Verunreinigungen auf der Probe mit dem STM *in situ* beobachtbar, da diese eine erhebliche Rekonstruktion der Probenoberfläche verursachten (Abbildung 3.1(c)).

Neben der Detektion von Nickel auf der Probenoberfläche nach Hochdruck-STM-Experimenten, konnte auch am Testreaktor bei einem Experiment mit 500 mbar einer 2:1 H₂:CO-Mischung die Bildung eines Metallspiegels an der Quarzglaswendel am Eingang des 220 °C heißen Ofens festgestellt werden (Abbildung 3.1(d)). Durch ein anschließendes Spülen des Glasreaktors mit 500 mbar Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur konnte der Metallspiegel innerhalb weniger Stunden wieder entfernt werden (Abbildung 3.1(e)). Nach dem Nachweis von Nickel auf der Probe in der STM-Zelle wurde vermutet, dass auch der Metallspiegel aus Nickel bestand, welches durch die Zersetzung von gasförmigem Nickel(tetra)carbonyl (Ni(CO)₄) an der 220 °C heißen Glaswendel abgeschieden und anschließend bei Raumtemperatur durch die Bildung von Ni(CO)₄ wieder entfernt wurde.

Die Kontamination der Probenoberfläche und des Reaktorraumes mit Nickel stellte ein erhebliches Problem für das Erreichen der Zielsetzung dar, da Nickel eine hohe katalytische Aktivität für die Bildung von Methan aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid aufweist. Die Anwesenheit größerer Mengen Nickel stört daher Umsatzmessungen an der Co(0001)-Oberfläche. Für die *operando*-STM-Studie aber war der eindeutige Nachweis der katalytischen Aktivität der Co(0001)-Probe notwendig. Deswegen war die Eliminierung der Nickel-Kontaminationen ein wichtiger Schritt zur erfolgreichen Durchführung der *operando*-Studie.

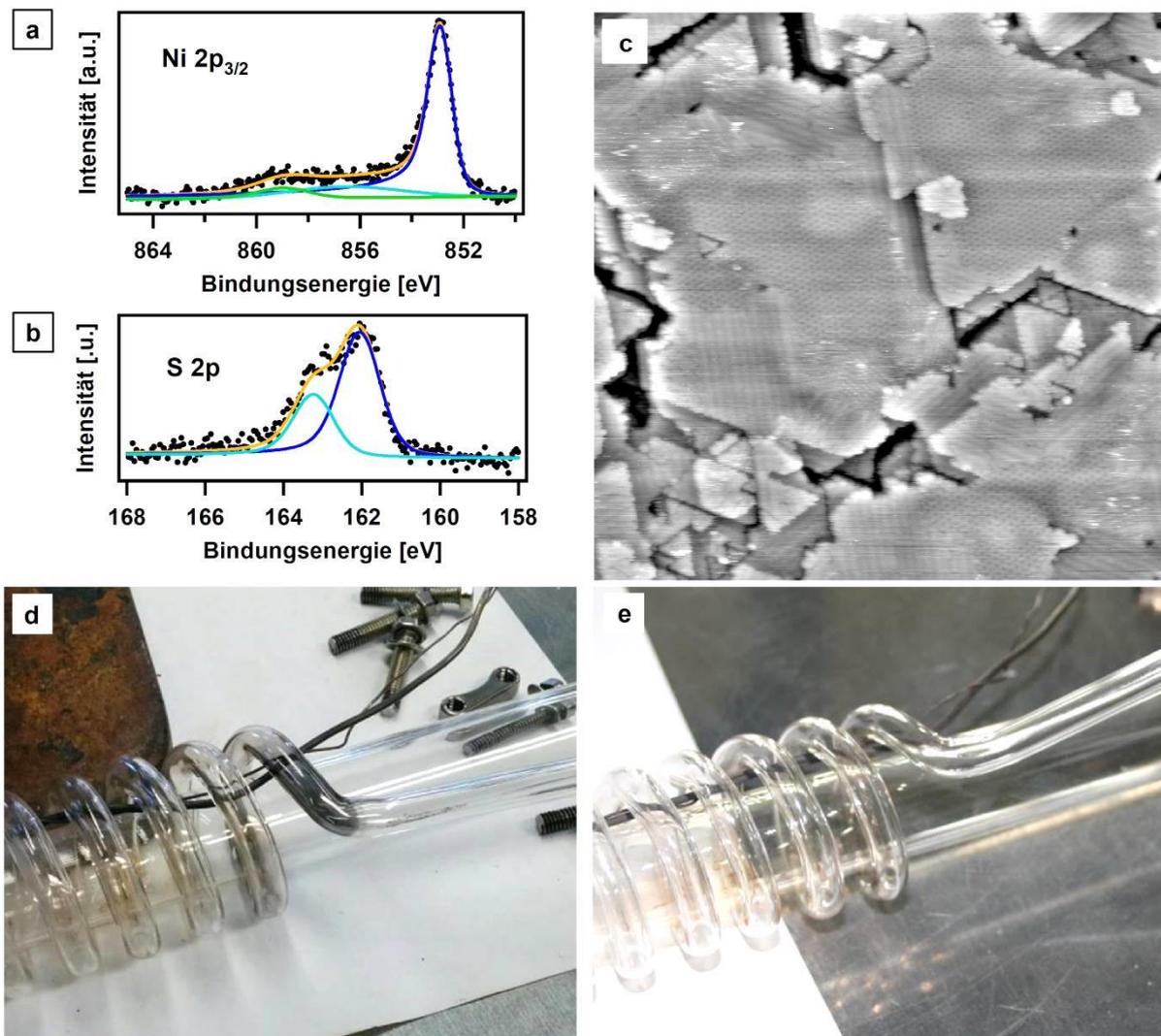


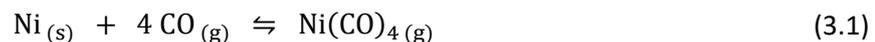
Abbildung 3.1: Abscheidung von Nickel und Schwefel durch Kontaminationen im Synthesegas (a+b) XP-Spektren der Ni $2p_{3/2}$ - und S 2p-Region des Co(0001)-Einkristalls nach dem in (c) gezeigten STM-Experiment; (c) STM-Bild der rekonstruierten Co(0001)-Oberfläche in 300 mbar einer 2:1 H_2 :CO-Synthesegasmischung bei 220 °C; (d) Nickel-Spiegel in der Aufheizwendel des Glasreaktors. (e) Aufheizwendel von (d) nachdem diese bei Raumtemperatur mit 500 mbar reinem CO durchspült worden war ((c) $90 \times 90 \text{ nm}^2$, $U_T = +1,5 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$, gefiltert).

Um die Akkumulation von Nickel auf der Probenoberfläche zu verhindern, musste zunächst die Nickelcarbonyl-Quelle identifiziert werden. Vermutet wurde, dass Nickelcarbonyl durch die Einwirkung von Kohlenmonoxid auf die Oberflächen der verwendeten Apparaturen, Gasleitungen und Gasflaschen entstanden war. In vorangegangenen Arbeiten an der STM-Apparatur und der STM-Zelle war die Problematik der Nickelcarbonyl-Bildung nicht aufgetreten. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Bildung von Nickelcarbonylen erst bei hohen Drücken abläuft und in UHV-Experimenten, beziehungsweise bei niedrigen Drücken, keine Rolle spielt. Sie weist daher ein echtes *pressure gap* auf.¹⁴³ Weitere Metallcarbonyle, beispielsweise Eisencarbonyle, konnten auch in dieser Arbeit zu keinem Zeitpunkt nachgewiesen werden. Die nachfolgenden Kapitel fokussieren sich daher auf die Problematik der Bildung von $Ni(CO)_4$. So wird im nachfolgenden Kapitel zunächst auf die aus

der Literatur bekannte Kinetik der Nickeltetracarbonyl-Bildung an metallischem Nickel sowie Edelstahl eingegangen. In diesem Zusammenhang wird auch die komplexe chemische Natur von Edelstahl dargestellt, um die im Laufe der Arbeit beobachteten Effekte zu erklären. Anschließend wird auf die zahlreichen Experimente eingegangen, die zur Identifizierung und Eliminierung der Nickelcarbonyl-Quellen an den verwendeten Apparaturen durchgeführt wurden. Die dafür notwendigen Modifikationen an der STM-Kammer und dem Testreaktor werden ebenfalls in den nachfolgenden Unterkapiteln beschrieben, während die daraus resultierenden Aufbauten der Apparaturen in den Kapiteln 3.3 und 3.5 beschrieben sind.

3.1.1 Nickeltetracarbonyl-Bildung aus Nickel und Stahl

Nickel(tetra)carbonyl ist eine bei Raumtemperatur flüssige Verbindung, die bei 43 °C siedet und bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck von 425 mbar hat.¹⁴⁴ Gebildet werden kann sie durch das Einwirken von gasförmigem Kohlenmonoxid auf metallisches Nickel:



Die Bildung des Nickelcarbonyls ist exotherm ($\Delta_r H^\ominus = -140,5 \text{ kJ/mol}^{145}$, $-162 \text{ kJ/mol}^{146}$), womit niedrige Temperaturen die Bildung und hohe Temperaturen die Rückreaktion/Zersetzung begünstigen. Dies wird im großtechnischen Maßstab zur Aufreinigung von Nickel genutzt, indem ein Temperaturgradient über einen geschlossenen, mit CO-Gas gefüllten Reaktionsraum angelegt wird. Dadurch wird am Ort niedriger Temperatur gasförmiges Nickelcarbonyl gebildet und am Ort hoher Temperatur reines metallisches Nickel abgeschieden.¹⁴⁷ Benannt ist dieses Verfahren nach seinem Entdecker Ludwig Mond.¹⁴⁸

Es finden sich in der Literatur zahlreiche Studien, in denen die Kinetik der Nickelcarbonyl-Bildung an verschiedensten Proben untersucht wurde. Diese zeigen, dass bereits die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ein kompliziertes Verhalten aufweist. So werden mit verschiedenen Nickel-Proben maximale Bildungsraten bei 75 °C bis etwa 120 °C gefundenen und für die Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen Werte im Bereich 20 bis 100 kJ/mol angegeben.^{143, 149-151} Für großtechnisch relevante Drücke von einigen bar wird für die maximale Bildungsrate eine Temperatur von 75-80 °C verwendet.¹⁴⁵⁻¹⁴⁶ Bei höheren Temperaturen (>130 °C) sinkt die Bildungsrate rapide ab, was nicht durch eine zunehmende Rückreaktion, sondern durch die Abnahme der CO-Bedeckung auf der Nickel-Oberfläche erklärt wird.^{143, 150} Bei noch höheren Temperaturen (>160 °C) kommt es schließlich zur CO-Dissoziation, die eine Bedeckung der Nickel-Oberfläche mit Kohlenstoff und damit eine Inhibierung der Carbonyl-Bildung zur Folge hat.^{143, 150-152} Die vollständige Zersetzung des Nickelcarbonyls geschieht erst bei Temperaturen über 180 °C.¹⁵³ Eine eindeutige Auswertung der kinetischen Daten wird vor allem durch häufig nicht eindeutig definierte Probenoberflächen erschwert, da Oberflächendefekte und Verunreinigungen wie Schwefel, Sauerstoff, Kohlenstoff oder Wasser einen starken Einfluss auf die Bildungsrate des Carbonyls haben.^{150-151, 154-157} Beispielsweise werden mit defektreichen Nickel-Oberflächen deutlich höhere Carbonyl-Bildungsraten erhalten, und auch eine starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn von Experimenten wird durch die anfängliche Abreaktion von unterkoordinierten Nickel-Atomen erklärt. Sauerstoff- und Kohlenstoff-Bedeckungen ergeben in der Regel eine deutliche Deaktivierung, während Schwefel bei Bedeckungen

bis 0,3 Monolagen eine Aktivierung der Carbonyl-Bildung um bis zu dem 600-fachen hervorruft.^{150, 155-156} Als Gründe für die aktivierende Wirkung von Schwefel werden die Bildung von intermediärem NiS¹⁵⁵, eine Unterbindung der CO-Dissoziation¹⁵⁰ und eine Aufhebung der deaktivierenden Wirkung von Sauerstoff¹⁵³ aufgeführt.

Aus der Reaktionsgleichung (3.1) lässt sich bereits erkennen, dass nach *Le Chatelier* ein hoher Druck die Bildung des Nickelcarbonyls begünstigt, und kinetische Messungen zeigen, dass die Reaktion erst bei Drücken von ≥ 1 bar effizient abläuft.¹⁴⁵ Bei CO-Drücken von $< 0,01$ mbar wird dagegen keine Bildung von Ni(CO)₄ beobachtet, was auf eine zu geringe CO-Bedeckung zurückgeführt wird.^{143, 151, 158} Allgemein zeigen die Studien, dass die Charakterisierung der Nickelcarbonyl-Bildung schwierig ist, da die Reaktionsgeschwindigkeit (zumindest in Abwesenheit von katalytischen Mengen Schwefels) sehr niedrig ist und daher Proben mit großer Oberfläche verwendet werden müssen, um Umsätze messen zu können.^{143, 159}

Trotz dieser Schwierigkeit gibt es einige Studien zur Nickelcarbonyl-Bildung durch die Einwirkung von CO auf metallisches Nickel, wohingegen nur sehr wenige Studien zur Metallcarbonyl-Bildung beim Kontakt von CO mit Ni-haltigem Stahl beziehungsweise Edelstahl zu finden sind. Grund dafür ist vermutlich die gerade genannte kinetische Hemmung der Reaktion, beziehungsweise die daraus folgende geringe Reaktionsrate die bei Edelstählen nochmal deutlich geringer ist.

*Pichler und Walenda*¹⁶⁰ zeigten in Experimenten mit CO-Drücken bis 1000 bar, dass Nickel-Stähle messbare Mengen Metallcarbonyle bilden. Bei Stählen mit einem Chromanteil von über 14 Gew.-% konnte sie dagegen keine Carbonylbildung nachweisen. Experimente von *Ludlum und Eischens*¹⁶¹ ergaben, dass die Bildung von Ni(CO)₄ auch durch einen hohen Chromanteil nicht gänzlich unterdrückt wird. So konnten sie dessen Bildung in einer Infrarotzelle aus Edelstahl (*AISI 304*; 18-20 %Cr, 8-12 %Ni, 2 %Mn) bereits bei einem CO-Druck von einem bar und Raumtemperatur beobachten. Auch *Inouye und DeVan*¹⁶² belegten die Bildung von Ni(CO)₄ bei der Einwirkung von 69 bar CO haltigen Gasmischungen auf *AISI 316* Edelstahl (wie *AISI 304* mit zusätzlich 2 % Mo).

3.1.2 Oberflächenzusammensetzung von rostfreiem Edelstahl

Da auch die Apparaturen dieser Arbeit, an denen Nickelcarbonyl-Bildung nachgewiesen wurde, überwiegend aus Edelstahl bestehen, soll an dieser Stelle auf die chemische Zusammensetzung von Edelstahl beziehungsweise Edelstahloberflächen und auf durchgeführte XP-spektroskopische Analysen von Apparatur-Bauteilen eingegangen werden.

Edelstahl bezeichnet eine breite Variation an Eisen-basierten Legierungen, die ab einem Chromanteil von über 12 Gew.-% vor allem gegenüber oxidierenden Lösungen und Substanzen korrosionsbeständig beziehungsweise unreaktiv (edel) sind.¹⁶³ Erklärt wird diese Beständigkeit durch die sogenannte Oxid-Film Theorie, die auf der Ausbildung eines unlöslichen, passivierenden Oxidfilms auf der Oberfläche des Edelstahls basiert.¹⁶³⁻¹⁶⁴ Die Dicke dieses Oxidfilms liegt typischerweise im Bereich 1-5 nm,¹⁶⁵⁻¹⁶⁶ und Studien deuten darauf hin, dass der Chromanteil entscheidend für die Ausbildung dieses Films ist.¹⁶⁷ Welche Art Metalloxid die passivierende Schicht bildet ist jedoch nicht klar,^{165, 168} und auch ein Einfluss von Hydroxiden und Wasser wird in der Literatur diskutiert.^{163, 165}

Nickel erhöht ebenfalls die Korrosionsbeständigkeit von Edelstählen, obwohl dieses praktisch nicht in der Oxidschicht nachweisbar ist, sondern lediglich erhöhte Nickelkonzentrationen in einer Grenzschicht zwischen Oxidfilm und Volumenlegierung berichtet werden.^{165, 167-168}

Die in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen und UHV-Komponenten bestehen überwiegend aus Edelstahl *AISI 304/304L*. Nach *DIN EN 10088-1* bezeichnet diese Werkstoffnummer nichtrostende Stähle mit niedrigem Kohlenstoff-Gehalt, die neben Eisen als Hauptlegierungsbestandteile etwa 18 Gew.-% Chrom und 10 Gew.-% Nickel enthalten. Einige Bauteile wie beispielsweise Rohrleitungen und Wellbälge sind auch aus dem Edelstahl *AISI 316L* gefertigt, der geringe Mengen Molybdän enthält, welches die Risskorrosion verringert.¹⁶⁷ Zum Vergleich mit den Literaturdaten wurden von einigen Bauteilen der UHV-Apparaturen und Rohrleitungen XP-Spektren vor und nach einer 20-minütigen Reinigung durch *Ar⁺-Sputtern* aufgenommen. Exemplarisch sind in Abbildung 3.2 die XP-Spektren der Eisen-, Chrom- und Nickel $2p_{3/2}$ -Region eines *AISI 304L*-Bauteils (Firma VAT) gezeigt und in Tabelle 3.1 die entsprechenden atomaren Oberflächenszusammensetzungen sowie die Volumenzusammensetzung laut Datenblatt aufgeführt. In Anhang A2 sind die O 1s- und C 1s-Spektren gezeigt. Zudem ist dort die Analyse eines Rohrstücks aus *AISI 316L* aufgeführt, für das ein nahezu identisches Ergebnis erhalten wurde.

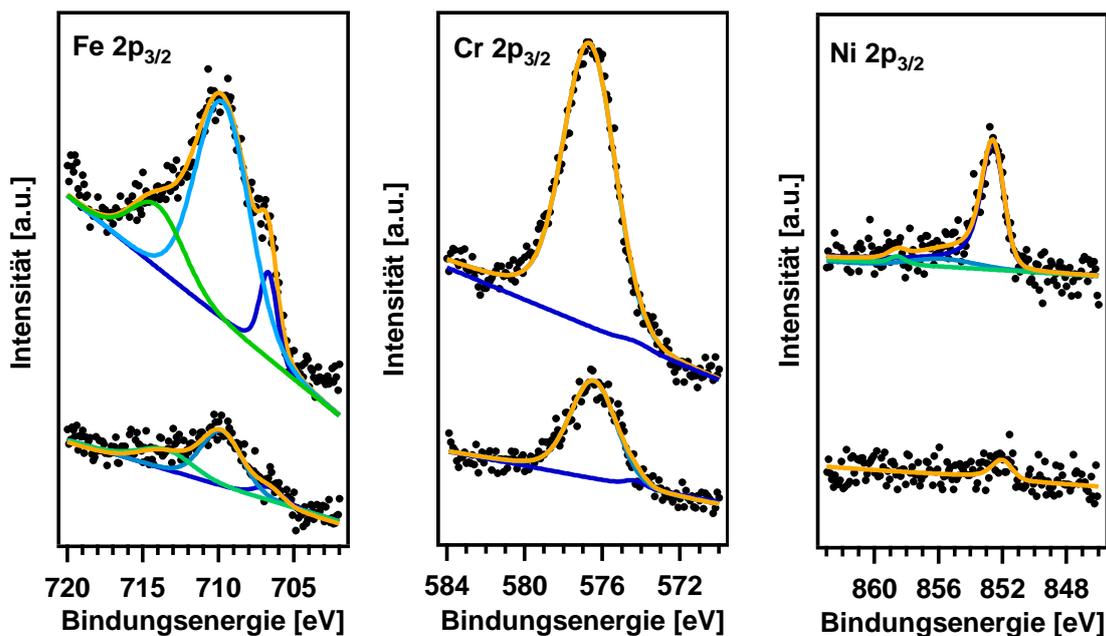


Abbildung 3.2: XP-Spektren eines aus Edelstahl (*AISI 304L*) gefertigten Ganzmetall-Eckventils (beziehungsweise dessen Fixierscheibe des *VATRINGS*) vor (unten) und nach (oben) 20-minütiger Reinigung durch *Sputtern*. Vor dem Reinigen war die Oberfläche mit Kohlenstoff aus der Atmosphäre bedeckt, weswegen die Signale der Probe stark gedämpft wurden.

Die Spektren von Eisen, Chrom und Nickel ergaben eine äußerste Schicht der unbehandelten Edelstahlprobe aus Chrom(III)- ($576,6 \text{ eV}$)¹⁶⁹ und Eisen(II)-oxid ($709,8 \text{ eV}$)¹⁶⁹⁻¹⁷⁰, die kein bis kaum metallisches Nickel enthält. Erst nach dem *Sputtern* war ein deutlicher Peak von metallischem Nickel ($852,5 \text{ eV}$)¹⁶⁹ erkennbar. Auch beim Eisen war nach der Reinigung am Eisenoxid-Peak eine deutliche Schulter von metallischem Eisen ($706,7 \text{ eV}$)¹⁶⁹ ersichtlich, während Chrom immer noch fast ausschließlich als Cr_2O_3 vorlag (zum Vergleich $E_B(\text{Cr}^0)=574,2 \text{ eV}$)¹⁶⁹. Die ungereinigte Oberfläche

enthielt laut den XPS-Messungen (Tabelle 3.1) große Mengen amorphem Kohlenstoff (285,0 eV)¹²⁷, Carbonat (288,0 eV)¹²⁷ und Hydroxid/Wasser (531,9 eV)¹⁷¹, wie sie fast immer nach Luftkontakt eines Metalls durch Kohlenwasserstoffe, CO₂ und Wasser in der Atmosphäre auf der Oberfläche zu finden sind.¹⁷² Die Kohlenstoff-Bedeckung war nach dem *Sputtern* (Tabelle 3.1) deutlich reduziert, und im O 1s-Spektrum war ein intensiver Metalloxid-Peak (E_B=530,1 eV)¹⁷¹ und ein nahezu unveränderter Hydroxid-Peak vorhanden. Dies lässt vermuten, dass Hydroxid nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch in den etwas tieferen Schichten der Edelstahlprobe enthalten war.

Die Quantifizierung der XP-Spektren ergab ein (atomares) Eisen-Chrom-Verhältnis der unbehandelten Probe von 1 : 2,3 und der gesputterten von 1 : 0,76. Laut Datenblatt beträgt das atomare Verhältnis im Volumen etwa 1 : 0,3, womit passend zur Oxid-Film-Theorie der Chrom-Anteil in den äußersten Atomlagen deutlich erhöht ist. Der Nickel-Gehalt lag vor dem *Sputtern* im Bereich der Nachweisgrenze. Nach dem *Sputtern* ergaben die XPS-Messungen ein atomares Eisen-zu-Nickel-Verhältnis von 1 : 0,28, was über dem Verhältnis im Volumen (etwa 1 : 0,15) liegt und für eine Nickel-angereicherte Zwischenschicht spricht. Das Verhältnis von oxidischem Sauerstoff zu Eisen und Chrom ergab eine Stöchiometrie von etwa M₁O₁ (M=Metall). Damit war der Anteil an oxidischem Sauerstoff in den äußeren Atomlagen niedriger als für eine FeO/Cr₂O₃-Mischung zu erwarten wäre. Auch dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die äußeren Schichten des analysierten Edelstahls aus einer Metalloxid/-hydroxid-Mischphase bestanden.

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung [Atom-%] von Edelstahl *AISI 304L* laut *DIN EN 10088-1* sowie die in XPS-Messungen (Abbildung 3.2) quantifizierten Mengen vor und nach 20-minütiger Reinigung durch *Sputtern*. Bei Fe, Cr und Ni sind zusätzlich in grau die auf den Metallanteil normierten Werte aufgeführt.

	Fe	Cr	Ni	OH	Oxid	C
Volumen ¹⁷³	64 – 70	19 – 21	9 – 11			
XPS vor <i>Sputtern</i>	5,8 % (29 %)	13,6 % (68 %)	<1 % (3 %)	18,1 %	15,6 %	47,1 %
XPS nach <i>Sputtern</i>	21,1 % (49 %)	16,2 % (37 %)	5,9 % (14 %)	12,0 %	34,0 %	10,8 %

Zusammenfassend ergeben die durchgeführten XPS-Messungen in Übereinstimmung mit der Literatur, dass Edelstahloberflächen durch den Kontakt mit der Atmosphäre eine mit Kohlenstoff bedeckte Oxidschicht besitzen. Die obersten Lagen weisen zudem gegenüber dem Volumen einen erhöhten Chrom-Gehalt auf und bestehen hauptsächlich aus Cr₂O₃, FeO und ihren Hydroxiden. Nickel liegt metallisch überwiegend in tieferen Schichten vor. Dass Nickel metallisch vorliegt, könnte die im vorangegangenen Kapitel 3.1.1 beschriebene Bildung von Nickelcarbonylen an Edelstahl erklären. Da Nickel aber hauptsächlich in tieferen Schichten vorliegt, sollte eine schnelle Verringerung der Bildungsrate eintreten, sobald das oberflächennahe Nickel abreagiert ist.

Zur Abschätzung einer möglichen Diffusion von Nickel an die Oberfläche wurde die Diffusionsrate (Teilchenflussdichte F) von Nickel mit Hilfe des ersten Fick'schen Gesetzes (Gleichung (3.2)) abgeschätzt. Die dafür benötigte Diffusionskonstante D war für den speziellen Fall der Diffusion von metallischen Nickel-Atomen in einer (partiell oxidierten) Eisen-Chrom-Schicht nicht bekannt. Sie wurde daher aus dem in der Literatur berichteten präexponentiellen Faktor D_0 ($D_0=5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) und

der Aktivierungsenergie Q ($Q=308$ kJ/mol) für die Diffusion von Nickel in einer Nickel-Eisen-Legierung nach Gleichung (3.3) zu $5,2 \cdot 10^{-54}$ cm² s⁻¹ (bei Raumtemperatur) genähert.¹⁷⁴

$$F = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad (3.2)$$

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (3.3)$$

Für eine Abschätzung des Konzentrationsgradient $\frac{\delta c}{\delta x}$ bei Raumtemperatur wurden die XPS-Ergebnisse vor und nach dem *Sputtern* verwendet. Es wurde angenommen, dass an der Oberfläche kein Nickel und in etwa 5 nm Tiefe (20 min *Sputtern* entsprechen etwa 20 abgetragenen Atomlagen mit etwa 0,25 nm/Lage) 14 % der Metallatome Nickel sind (laut XPS), womit aus der Dichte von Edelstahl ($7,9 \cdot 10^6$ g m⁻³ laut Datenblatt) und der molaren Masse von Nickel ($58,93$ g mol⁻¹) eine Änderung der Nickel-Konzentration $\delta c(\text{Ni})$ von $1,9 \cdot 10^4$ mol m⁻³ über die Strecke δx von 5 nm berechnet wurde. Damit ergab sich bei Raumtemperatur eine Flussdichte von $1 \cdot 10^{-8}$ Nickel-Atomen pro Quadratmeter Edelstahlfläche pro Tag. Auch wenn es sich um eine sehr grobe Näherung handelt, wurde aus der Abschätzung gefolgert, dass die Diffusion von Nickel-Atomen aus tieferen Schichten an die Oberfläche des Edelstahls vernachlässigt werden kann. Eine Bildung von Nickelcarbyl an den Edelstahl-Bauteilen der STM-Kammer und des Testreaktors erschien damit unwahrscheinlich.

Neben Edelstahl-Bauteilen waren zu Beginn dieser Arbeit in geringem Umfang auch andere Stähle in den Apparaturen vorhanden, die beispielsweise bei UHV-Durchführungen verwendet werden. So kommt unter anderem die Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung *Kovar* (Anteile: 54/29/17) an Übergängen von Metall auf Aluminiumoxid-Keramiken zum Einsatz, da beide Materialien einen ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen und es dadurch bei Temperaturänderungen (z.B. beim Ausheizen der Kammer) nicht zu Spannungsrissen in den Keramiken kommt.¹⁷⁵ Ebenso wurden von zwei an der STM-Kammer des HP-STMs verbauten BNC-Elektrodurchführungen (*MDC Vacuum*, sowie unbekannter Hersteller) Metall-Späne abgedreht und in atomadsorptionsspektroskopischen (ICP-AAS) Messungen untersucht (siehe Anhang A3). Dabei stellte sich heraus, dass diese aus Eisen-Nickel- und Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen gefertigt waren. Die Nickelcarbyl-Bildungsraten könnten an diesen Bauteilen entsprechen höher gelegen haben.

3.1.3 Abreicherung von Nickel

Basierend auf den kinetischen Studien zur Ni(CO)₄-Bildung und den Analysen der Edelstahloberflächen wurden Bauteile aus Edelstahl nicht als Hauptquelle der an Reaktor und STM-Zelle gefundenen Nickelcarbylen vermutet. Daher wurde in weiteren Experimenten versucht, die Nickel-Quelle zu lokalisieren. Als erstes wurden dafür die Experimente am Testreaktor wiederholt, die zur Ausbildung des Nickel-Spiegels geführt hatten. Dabei zeigte sich, dass trotz gleicher Versuchsapparatur und gleicher Reaktionsbedingungen der Nickel-Spiegel an der Glaswendel nicht reproduziert werden konnten. Es wurde auch versucht, Nickelcarbyl in der Gasphase mit dem Massenspektrometer nachzuweisen. Dazu wurde der Testreaktor und das Gasleitungssystem mit 200 mbar CO gefüllt und über Stunden die m/z -Kanäle 58 und 60 beobachtet, auf denen Ni(CO)₄ als

$^{58}\text{Ni}^+$ und $^{60}\text{Ni}^+$ nachweisbar wäre. Es konnte jedoch kein $\text{Ni}(\text{CO})_4$ detektiert werden. In einem weiteren Versuch wurde statt der Messung mit dem Massenspektrometer ein Cobalt-Blech in den Reaktorraum gelegt und dieses lokal durch ein Heizband auf 180 °C geheizt. Dadurch sollte sich gebildetes Nickelcarbonyl am heißen Cobalt-Blech im Laufe der Zeit zersetzen und somit anreichern, um es anschließend im XPS zu quantifizieren. Doch weder bei dieser Messung, noch in Wiederholungen des Experiments mit zusätzlichen Edelstahl-Rohrstücken, die in den Reaktorraum eingebracht und auf 80 °C geheizt wurden, konnte Nickel im XPS nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass die im ersten Experiment vorhandene Nickel-Quelle in den Experimenten abgereichert wurde. Lediglich in einem Experiment, in dem der Edelstahl-Druckminderer einer CO-Druckgasdose über Nacht mit 12 bar CO gefüllt worden war, konnten am nächsten Tag im QMS und auf einem geheizten Cobalt-Blech mit XPS Nickel nachgewiesen werden.

An der Hochdruck-STM-Apparatur wurde ebenfalls das Experiment mit 300 mbar Synthesegas wiederholt und während des fünfstündigen Experiments ein Teil der Gasphase ins QMS der Präparationskammer dosiert, um dort Vollspektren aufzunehmen. Es konnte jedoch auch hier kein $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im QMS nachgewiesen werden. Eine nach dem Experiment (5 h bei 220 °C in 300 mbar Synthesegas) durchgeführte XPS-Messung am Co(0001)-Einkristall ergab jedoch 25 %ML Nickel. Dieser Wert wurde in einer weiteren Wiederholung des Experiments bestätigt, womit die abgeschiedene Nickel-Menge von einer Monolage im allerersten Experiment nicht mehr erreicht wurde und es auch am HP-STM zu einer Abreicherung des verfügbaren Nickels gekommen sein muss. Dass im QMS kein $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nachgewiesen werden konnte, lag an der zu geringen Konzentration. Wird die Bedeckung von 25 %ML in eine Konzentration in den 300 mbar Gasphase umgerechnet, ergeben sich etwa 7 ppb, was unterhalb der Nachweisgrenze des QMS liegt (siehe Kapitel 2.3). Nur durch die Anreicherung des Nickels auf der kleinen Probenoberfläche und der hohen Nachweisempfindlichkeit des verwendeten XPS (ca. 1 %ML) konnte überhaupt nachgewiesen werden, dass eine Transportreaktion über Nickelcarbonyl stattgefunden hatte. Analog zum industriellen Mond-Prozess basiert diese Anreicherung auf der Probenoberfläche auf dem Temperaturgradienten zwischen der 220 °C heißen Probe und der restlichen Apparatur, die sich auf Raumtemperatur befand.

Der Abreicherungseffekt innerhalb der ersten Experimente bei hohem Druck lässt sich durch den Abtransport von unterkoordinierten Nickel-Atomen an allen Nickel-haltigen Bauteilen, Rohrleitungen und Kammerwänden erklären. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits in der Literatur für reines Nickel-Metall beschrieben.¹⁵¹ Dazu passen auch die Ergebnisse der bereits vorgestellten XPS-Messungen von Edelstahlproben, die deutliche Mengen Nickel erst in tieferen Schichten aufzeigten.

Nachdem in Studien zur Nickelcarbonyl-Bildung höhere Carbonyl-Bildungsraten in H_2 :CO-Gasmischungen als in reinen CO-Atmosphären gefunden und durch die Reduktion der geheizten Nickel- und Stahloberflächen erklärt wurden,¹⁶⁰ wurde vor weiteren Tests zur Klärung der Nickel-Quelle getestet, ob auch in der STM-Kammer Wasserstoff die abgeschiedenen Nickel-Bedeckungen beeinflusst. Dazu wurden analog zu den vorangegangenen Experimenten ein Co(0001)- und ein Pt(111)-Einkristall jeweils in 100 mbar reinem CO-Gas für 5 h auf 220 °C geheizt. Danach ergaben XPS-Messungen stets 20 – 25 %ML Nickel unabhängig von der Probe und damit in etwa die Menge, die auch in Synthesegas abgeschieden wurde. Daher wurden zunächst weitere Experimente mit reinem CO durchgeführt.

Diese Messungen in reinem CO zeigten, dass sich nach der anfänglichen Abreicherung des Nickels im System eine konstante Nickelcarbonyl-Bildung eingestellt hatte. Daher wurde als nächstes versucht,

durch höhere CO-Drücke Nickel in der Kammer weiter abzureichern und damit die Carbonyl-Bildung in den späteren Umsatzexperimenten zu reduzieren. Dafür wurde die STM-Zelle zuerst bei Raumtemperatur mit 500 mbar CO gefüllt und nach 72 h Einwirkdauer wieder evakuiert, bevor eine Probe eingebracht und diese 5 h auf 220 °C in 100 mbar (frischem) CO geheizt wurde. Danach wurden 67 %ML Ni nachgewiesen, anstatt der 20 – 25 %ML Ni in den Experimenten vor dem Spülexperiment. Entgegen der Erwartung hatte das Spülen mit CO zu einer Aktivierung der Ni-Quelle geführt. Wurde die Kammer während der CO-Hochdruckbehandlung zusätzlich mit Hilfe des Ausheizkastens auf 60 °C geheizt, verstärkte sich der Aktivierungseffekt sogar. Eigentlich war erwartet worden, dass durch den höheren Druck mehr $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gebildet und beim Evakuieren der Kammer aus dem Reaktionsraum entfernt wird, da bei Raumtemperatur das Gleichgewicht auf der Seite von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ liegt ($K_{\text{Ni}(\text{CO})_4}^\ominus = 7 \cdot 10^3$ mit $G_{\text{Ni}(\text{CO})_4}^\ominus = -22 \text{ kJ/mol}$)¹⁵⁸.

Da zu diesem Zeitpunkt bereits eine 300 °C-Heiz- und eine $\text{N}_{2(l)}$ -Kühlfalle an der CO-Leitung installiert waren (siehe nachfolgendes Kapitel) kann der kontraintuitive Anstieg der Nickelcarbonyl-Bildung nach Behandlung der STM-Kammer mit hohen CO-Drücken nicht durch das Einbringen von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ aus der CO-Gasflasche erklärt werden. Am wahrscheinlichsten lässt sich der Effekt durch eine Verteilung von Nickel innerhalb der Kammer erklären. So könnte es durch das komplexe Gleichgewicht der Nickelcarbonyl-Bildung zur Bildung an den Nickel-haltigen Typ K-Thermoelementen und gleichzeitig zu einer Zersetzung auf allen anderen Oberflächen der Kammer gekommen sein. Die dann höhere Dispersion des Nickels würde in den Nachfolgeexperimenten die Carbonyl-Bildungsrate erhöhen. Dafür spricht, dass der Effekt der Hochdruckbehandlung mit CO vor dem Tausch des Nickel-haltigen Thermoelements und bei erhöhten Temperaturen am größten war. Auch konnten in einer ICP-AAS-Analyse von der Oberfläche eines in der STM-Zelle vorhandenen Cu-Bauteils geringe Mengen (ca. 0,06 Gew.-%) Nickel nachgewiesen werden.

Eine zusätzliche Erklärung für die Aktivierung von Nickel durch hohe Drücke ist eine Verdrängung von adsorbiertem Wasser an den Edelstahloberflächen durch CO. Dies könnte eine Destabilisierung der passivierenden Oxidschicht zu Folge haben. Ein ähnlicher Effekt wird in der Literatur diskutiert, wenn oxidiertes Eisen oder Edelstahl Vakuum ausgesetzt werden.¹⁶³ Für diese Erklärung spricht auch, dass nach dem Ausheizen der STM-Zelle (nach dem Belüften der Zelle) stets im ersten, darauf folgenden Hochdruckexperiment eine zwei- bis dreifach höhere Menge Nickel detektiert wurde als vor dem Ausheizen. Durch das Ausheizen wird Wasser von den Kammerwänden desorbiert und dadurch eventuell auch die passivierende Schicht des Edelstahls beeinflusst.

3.1.4 Externer Eintrag durch $\text{Ni}(\text{CO})_4$ aus der CO-Flasche

Parallel zu den Abreicherungs-Experimenten wurde eine Reihe von Carbonyl-Fallen in der CO-Leitung des HP-STMs getestet. Diese sollten verhindern, dass $\text{Ni}(\text{CO})_4$, welches bereits als Verunreinigung in der CO-Flasche vorhanden war oder im Druckminderer gebildet wurde, in die Kammer gelangt. In der Literatur finden sich häufig Beschreibungen von Heizfallen in CO-Leitungen zur Zersetzung von Metallcarbonyl-Verunreinigungen in Form von Kupfer- oder Glasrohren, die auf etwa 300 °C geheizt werden.^{4, 39, 143} Da an der vorhanden Apparatur bis zu diesen Zeitpunkt nur Edelstahlleitungen verbaut waren und ein Heizen dieser Leitung die Carbonyl-Bildungsrate zusätzlich erhöht hätte, wurde zunächst die CO-führende Edelstahlleitung zu einer Wendel gebogen und diese in flüssigem Stickstoff gekühlt. Basierend auf der von Gmelin¹⁴⁴ angegebenen Abhängigkeit des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -

Dampfdrucks von der Temperatur (siehe Abbildung 3.3) sollte bei der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff (-196 °C)¹⁷⁶ der Anteil von Ni(CO)₄ in der Gasphase mit einem Dampfdruck von etwa 10⁻²⁰ mbar vernachlässigbar sein.

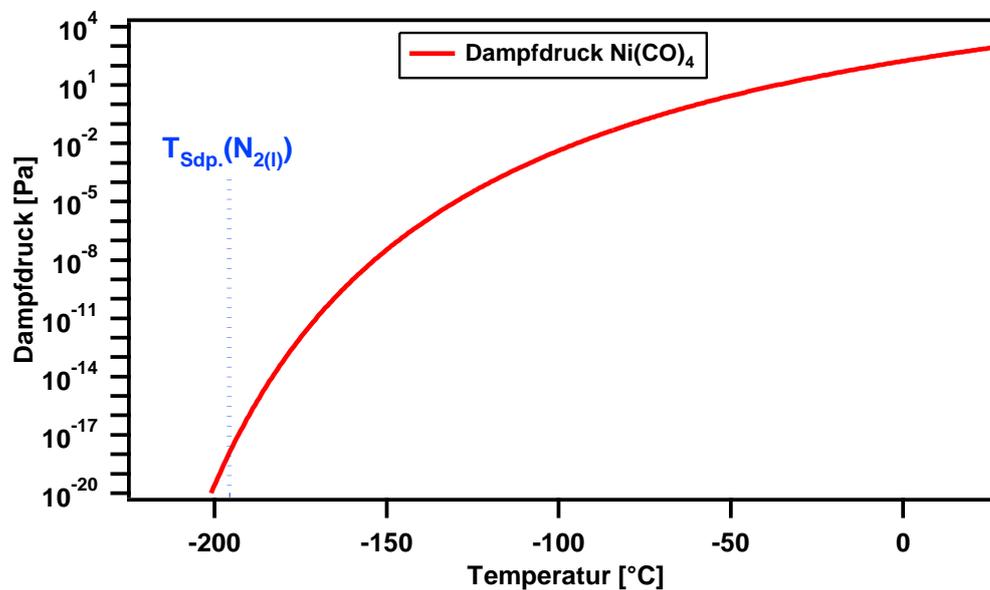


Abbildung 3.3: Dampfdruckkurve von Ni(CO)₄ basierend auf der Formel $p = 10^{10,1897 - 2173/T[K]}$ nach Gmelin¹⁴⁴.

Problematisch ist dabei, dass auch Kohlenmonoxid ($T_{\text{Sdp}}(\text{CO}) = -191,6 \text{ °C}$)¹⁷⁷ bei dieser Temperatur überwiegend flüssig (Dampfdruck etwa 58 mbar)¹⁷⁷ vorliegt und es dadurch zu einem Spüleffekt in der Rohrleitung der Kühlfalle kommen kann, bei dem das Ni(CO)₄ durch den Fluss von flüssigem CO durch die Kühlfalle wandert. Dennoch bewirkte die Kühlfalle eine Reduzierung der auf der Probe abgelagerten Nickel-Menge von 20 – 25 %ML auf 14 – 18 %ML. Da dies darauf hinwies, dass bereits mit der CO-Dosierung Carbonyle in die Kammer gelangten, wurde die gesamte CO-Leitung durch Kupfer-Rohre und Messing-Kupplungen ersetzt und zunächst nur eine auf 300 °C geheizte Heizfalle aus Molekularsieb-gefülltem Kupfer-Rohr eingebaut ($K_p^{300^\circ\text{C}}(\text{Ni}(\text{CO})_4) \approx 10^{-9}$). Allerdings bewirkte diese Heizfalle alleine eine geringe Erhöhung der Nickel-Ablagerungen und erst die Kombination aus Heizfalle mit nachgeschalteter Flüssigstickstoff-Kühlfalle (siehe dazu Abbildung 3.4) führte schließlich zu einer konstanten Reduzierung der Nickel-Kontamination. So lag nach dem Ausbau des Typ K-Thermoelements die abgeschiedenen Nickel-Mengen ohne Heiz-/Kühlfalle bei etwa 4 – 7 %ML und mit Heiz-/Kühlfalle bei 0 – 3 %ML (4 h, 10mbar CO, 220 °C heiße Co(0001)-Probe).

3.1.5 Thermoelement und Einfluss der Proben temperatur

Zu Beginn dieser Arbeit wurde am HP-STM ein Typ-K-Thermoelement für die Messung der Proben temperatur verwendet. Die beiden Leiter dieses Thermoelements bestehen aus Nickel-Legierungen und stellten damit eine offensichtliche Quelle für die Nickelcarbonyl-Bildung dar. Zusätzlich sind die Thermodrähte an der Probe montiert und werden somit beim Heizen der Probe

ebenfalls erwärmt. Daher wurden bereits kurz nach den ersten Hochdruckexperimenten Versuche mit ausgebautem Thermoelement gemacht. Ohne Thermoelement konnte die Probe durch eine konstante Laserleistung auf etwa ± 20 °C genau eingestellt werden. Die Laserleistung wurde dafür vorher in Messungen mit Thermoelement für 220 °C Proben temperatur bei gleichem Druck und Gasphasenzusammensetzung bestimmt. Eine entsprechende Messreihe mit Pt(111) als Probe zeigte eine Reduzierung der Nickel-Menge von 12 – 20 %ML mit Thermoelement auf 4 – 7 %ML ohne Thermoelement bei 4,5 h Reaktionszeit. Daher wurde das Typ K- durch ein Typ S-Thermoelement (Pt/PtRh) ersetzt.

In Zusammenhang mit dem Ausbau des Thermoelements konnte auch festgestellt werden, dass die Proben temperatur die Menge an abgeschiedenem Nickel beeinflusst. Ausgehend von den etwa 25 %ML Nickel auf der Co(0001)-Probe nach 4 – 5 h bei 220 °C in 300 mbar 2:1 H₂:CO zu Beginn der Hochdruckexperimente fanden sich nach einem entsprechenden Experiment bei 200 °C nur etwa 13 %ML. Erklärt werden kann dies vor allem durch die Carbonyl-Bildung an den zu diesem Zeitpunkt noch vorhandenen Typ K-Thermodrähten, die bei heißerer Probe auch entsprechend stärker erwärmt werden. Allerdings wurde auch in späteren Messungen, bei denen das Thermoelement bereits getauscht, die Kammerwände beschichtet und alle anderen Edelstahlteile ausgebaut waren, nach 6 h in 200 mbar Synthesegas bei 200 °C kein Nickel, bei 240 °C dagegen 3 %ML Nickel detektiert. Eine Erklärung dafür ist vermutlich die Erwärmung der Kammer über den Zeitraum von Stunden, die die Nickelcarbonyl-Bildung begünstigt. Da in den zahlreichen Experimenten immer wieder gleichmäßig Nickel auf der Probe abgeschieden und stets nur die polierte Oberfläche durch *Sputtern* gereinigt wurde, könnte es auch zu einer temperaturabhängigen Segregation von Nickel vom Rand und aus dem Volumen der Cobalt-Probe auf die polierte (0001)-Oberfläche gekommen sein. Die genaue Ursache für den Temperatureffekt konnte nicht geklärt werden, es lässt sich aber festhalten, dass das Typ K-Thermoelement einen deutlichen Anteil an den ursprünglich auf der Probe detektierten Nickel-Ablagerungen hatte.

3.1.6 Beschichtung der Edelstahlkomponenten

Nach dem Tausch des Typ K- gegen ein Typ S-Thermoelement und bei Verwendung der Heiz- und Kühlfalle reduzierte sich die abgelagerte Nickel-Menge im Experiment mit 100 mbar CO von 25 %ML auf <5 %ML. Dennoch konnte auch in diesem Zustand der Effekt der Aktivierung von Nickel durch eine Behandlung der STM-Zelle mit hohem CO-Druck nachgewiesen werden. Es musste daher trotz der oben festgestellten geringen Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess angenommen werden, dass auch am Edelstahl der Kammerwände Nickelcarbonyl gebildet wird. Um dies zu unterbinden wurde die gesamte Kammer von der Firma *Silcotek GmbH* in einer chemischen Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD) mit 180 – 600 nm amorphem Silizium (*SilcoGuard*) beschichtet.¹⁷⁸ Durch die dünne Silizium-Schicht wird ein Kontakt von CO-Gas und Edelstahl verhindert. Zudem wurden im weiteren Verlauf dieser Arbeit sämtliche Edelstahlkomponenten innerhalb der Kammer durch andere Materialien ersetzt oder ebenfalls beschichtet. Dies gestaltete sich äußerst schwierig und langwierig, da die Bauteile für die Beschichtung nicht aus verschiedenen Materialien bestehen dürfen und komplett zerlegbar sowie temperaturstabil bis 450 °C sein müssen. Dadurch mussten einige Komponenten neu entworfen werden, da vor allem kommerziell erhältlichen Elektrodurchführungen aus Metall und Keramikkomponenten gefertigt sind und daher nicht beschichtet werden können (für eine Liste der einzelnen Komponenten siehe Tabelle 3.2). Zusätzlich

wurde der Kupfer-Plattenstapel (ein Teil des STM-Aufbaus) ausgebaut und mechanisch gereinigt (siehe Anhang A4). Dies sollte sicherstellen, dass potentiell darauf abgeschiedenes Nickel aus dem System entfernt wurde.

Mit der beschichteten und umgebauten Kammer war nach 6 h Reaktionszeit bei 220 °C in 200 mbar 2:1 H₂:CO kein Nickel auf der Probe nachweisbar. Ebenso änderte sich die auf der Co(0001)-Probe abgeschiedene Nickel-Menge vor und nach der Behandlung der Kammer mit 550 mbar CO für 18 h bei Raumtemperatur nicht. Dies spricht dafür, dass vor der Beschichtung mit Silizium an den Edelstahl-Wänden tatsächlich eine Ni(CO)₄-Bildung stattfand. Bei der späteren Erhöhung des Drucks auf 950 mbar wurden jedoch wieder 6 – 30 %ML (ebenfalls nach 6h bei 220 °C) Nickel abgeschieden.

Die Bildung von Ni(CO)₄ trotz der Abwesenheit von Edelstahl/Nickel-Bauteilen kann wieder durch die bereits angesprochene Vermutung erklärt werden, dass es zu Beginn der Arbeit zu einer Verteilung des Nickels in der Kammer kam. Diese Erklärung gilt trotz der zahlreichen Umbaumaßnahmen, da nicht alle Nickel-haltigen Bauteile zeitgleich aus der Kammer entfernt werden konnten und es dadurch immer wieder zu einer erneuten Ablagerung von Nickel auf eigentlich Nickel-freien Oberflächen kommen konnte. Ein anderer Grund könnten durch zahlreiche Hochdruckexperimente entstandene Nickel-Ablagerungen auf den Seiten und der Rückseite der Probe sowie auf dem Molybdän-Probenträger sein, da diese nicht explizit gereinigt wurden, sondern nur die polierte Probenoberfläche durch *Sputtern* vom Nickel befreit wurde. Die Temperatur des Probenträgers während der Experimente ist nicht bekannt. Da die Probe jedoch fest im Probenträger aufliegt, ist anzunehmen, dass dieser während der Experimente annähernd Probentemperatur erreicht und damit heiß genug für die Zersetzung von Nickelcarbonyl ist.

Trotz der zahlreichen Umbaumaßnahmen und der Entfernung oder Beschichtung fast aller Komponenten in der STM-Kammer des HP-STMs gelang es nicht, die Abscheidung von Nickel auf der Probe während Experimenten mit hohen CO-Partialdrücken komplett zu verhindern. Auch konnten nicht abschließend alle Nickelcarbonyl-Quellen identifiziert werden. Es lässt sich jedoch sagen, dass zu Beginn der Arbeit vor allem das Nickel-haltige Thermoelement, aber auch die Edelstahl-Bauteile für einen Großteil des gebildeten Nickelcarbonyls verantwortlich waren. Ebenso gibt es Hinweise auf eine Verteilung des Nickels in der Kammer durch die Hochdruckexperimente.

Eine Erklärung für die in dieser Arbeit beobachtete Reaktivität von Edelstahl könnte eine Kontamination der gesamten STM-Kammer mit Schwefel sein, da, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, geringe Mengen Schwefel die Nickelcarbonyl-Bildung um bis zu das 600-fache beschleunigen.¹⁵⁰ Zeitgleich mit dem Auftreten der Nickel-Problematik bei ersten Experimenten bei einigen hundert mbar wurden durch den erhöhten Druck auch bis zu etwa einer halben Monolage Schwefel auf der Probe detektiert (siehe dazu Kapitel 3.2). Es ist daher davon auszugehen, dass auch im Rest der Kammer geringe Mengen Schwefel auf den Oberflächen vorhanden waren. Zwar wurden die meisten Bauteile im Laufe dieser Arbeit gewechselt, beschichtet oder wie beispielsweise der Kupfer-Plattenstapel mechanisch gereinigt, jedoch konnte auch erst gegen Ende der Arbeit durch den Einbau von Schwefel-Filtern und Kühlfallen ein weiteres Einbringen von Schwefel-Kontaminationen in die Kammer verhindert werden. Diese Problematik wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

3.2 Schwefel-Verunreinigungen in H₂ und CO

Für die in der vorangegangenen Arbeit zur Fischer-Tropsch-Synthese durchgeführten Experimente bei Drücken bis etwa 10 mbar wurden am Reaktor und am HP-STM Wasserstoff mit 99,9999 % Reinheit aus einer Stahlflasche und Kohlenmonoxid mit einer Reinheit von 99,997 % aus einer Druckgasdose verwendet. In den Experimenten bis 10 mbar traten mit diesen Gasen keinerlei Probleme durch Verunreinigungen auf, weswegen diese ebenfalls zu Beginn dieser Arbeit verwendet wurden. Wie in Kapitel 3.1 erklärt, kam es jedoch in den ersten Experimenten mit Drücken von über 100 mbar zu einer Kontamination der Probenoberfläche mit Nickel und Schwefel. Die Schwefel-Kontaminationen waren in zweierlei Hinsicht problematisch für das Erreichen des Ziels einer *operando*-STM-Studie auf Co(0001). Zum einen war bereits aus vorangegangenen Studien bekannt, dass Schwefel zu Rekonstruktionen der Cobalt-Oberfläche führen kann und auch zahlreiche STM-Messungen dieser Arbeit zeigten eine Rekonstruktion der Co(0001)-Oberfläche bei der Anwesenheit von Schwefel (siehe Abbildung 3.1 und Kapitel 4.4.4).¹⁷⁹ Daher kann bei der Anwesenheit von Schwefel nicht ausgesagt werden, ob mit dem STM unter Reaktionsbedingungen beobachteten strukturellen Änderungen eine Folge der Synthesegasatmosphäre und der ablaufenden Reaktion sind, oder ob diese allein durch den Schwefel hervorgerufen werden. Zum anderen ist Schwefel ein bekanntes Katalysatorgift.^{7, 179} Die Sicherstellung einer Schwefel-freien Reaktionsgasatmosphäre ist somit essentiell für die Bestimmung der Aktivität der Co(0001)-Oberfläche.

Weitere, zu Beginn dieser Dissertation durchgeführte Experimente in reiner Wasserstoff- oder Kohlenmonoxid-Atmosphäre ließen darauf schließen, dass in beiden Gasen Schwefel-Kontaminationen enthalten waren. Aus den auf der Probe abgeschiedenen Mengen Schwefel wurde abgeschätzt, dass die enthaltenen Kontaminationen im Bereich von einigen ppb lagen. Daher wurden verschiedene Filtersysteme getestet, um diese Schwefel-Verbindungen aus den verwendeten Gasen zu entfernen.

3.2.1 Filter für Kohlenmonoxid

Als erstes wurde am Reaktor ein mit Silber-Wolle gefülltes Edelstahlrohr als Schwefel-Filter für Kohlenmonoxid getestet, da Experimente zur Ethylenepoxidierung (die parallel im Arbeitskreis stattfanden) zeigten, dass sich Schwefel-Verunreinigungen auf Silber-Proben abscheiden. Trotz zusätzlicher Versuche, die Silber-Wolle durch Heizen im Wasserstoff zu aktivieren, konnte kein Effekt auf die abgeschiedenen Mengen Schwefel festgestellt werden.

Im nächsten Schritt wurden die CO-Druckgasdosen an beiden Apparaturen gegen Aluminium-Gasflaschen getauscht, da laut Aussage des Herstellers zwar nominell Gase der gleichen Reinheit in die Druckgasdosen wie in die Gasflaschen gefüllt werden, die Druckgasdosen aber nicht wie die Gasflaschen vorher gespült werden und daher mehr Verunreinigungen enthalten sein können. Bei Verwendung des CO-Gases aus der Gasflasche wurden am HP-STM in Experimenten mit 100 mbar reinem CO und einer Proben temperatur von 220 °C nach mehreren Stunden nur noch wenige Prozent einer Monolage Schwefel auf Pt(111) oder Co(0001) nachgewiesen (mit der Druckgasdose bis zu 20 %ML bei einem analogen Experiment). Am Reaktor konnten dagegen nach Umsatzexperimenten weiterhin geringe Mengen Schwefel und teilweise auch Chlor auf den Probenoberflächen nachgewiesen werden. Da am Reaktor die Proben für XPS-Messungen durch die

Atmosphäre transportiert werden müssen und daher die XPS-Messungen weniger aussagekräftig sind, wurde die Eliminierung der Schwefel-Verunreinigungen nur noch am HP-STM weiterverfolgt.

Zur weiteren Reinigung des Kohlenmonoxid-Gases wurde als nächstes ein Filter mit ActiSorb S2 der Firma *Clariant* als Filtermaterial getestet. Dieses besteht laut Herstellerangaben zu 90 % aus aktiviertem Zinkoxid (10 % Al_2O_3 als Trägermaterial) und eignet sich zur Absorption von großen Mengen H_2S , Mercaptanen (Schwefel-haltigen Kohlenwasserstoffen) und COS aus Kohlenwasserstoffströmen. Das Material lag als Pellets vor und wurde als Schüttung in ein extra angefertigtes 30 cm langes Edelstahl-U-Rohr mit 16 mm Innendurchmesser gefüllt. Zur Aktivierung wurde das Rohr auf 200 °C erhitzt und im Wasserstoff mehrere Stunden lang reduziert. Vor der Verwendung des Filters wurde das Rohr ebenfalls auf 200 °C erhitzt, um die Reaktivität des Filtermaterials gegenüber den Schwefelverbindungen zu erhöhen. Eine Reduzierung der aus dem verwendeten Kohlenmonoxid-Gas auf der Probe abgeschiedenen Menge Schwefel konnte nicht beobachtet werden. Es konnten jedoch bei Verwendung des Filters geringe Mengen Selenoxid auf Proben nachgewiesen werden, welches, laut Aussage des Herstellers, in geringen Mengen dem Filtermaterial zur Aktivitätssteigerung beigemischt ist. SeO_2 besitzt bei 200 °C einen Dampfdruck von 70 mbar,¹⁸⁰ weswegen es aus dem Filtermaterial entweichen und sich auf der Probe niederschlagen konnte. Daher wurde der Filter nach wenigen Messungen wieder aus der CO-Leitung entfernt. Das Selenoxid konnte durch ein Ausheizen der STM-Kammer und Rohrleitungen wieder vollständig entfernt werden.

Im Zusammenhang mit der Nickel-Problematik wurde die CO-Leitung durch ein Zeolith-gefülltes Kupfer-Rohr ersetzt und zwei Spiralen gebogen, von denen die erste auf 300 °C geheizt und die zweite in eine $\text{N}_{2(l)}$ -Kühlfalle getaucht wurde (siehe Kapitel 3.3). Mit Verwendung dieser Heiz-Kühl-Kombination konnten nach Experimenten mit reinem CO keine Schwefel-Verunreinigungen mehr auf der Probe nachgewiesen werden. Grund dafür dürfte das Ausfallen der Schwefel-Verbindungen in der Kühlfalle sein. Ein Experiment mit der Co(0001)-Probe, welche für 72 h 200 mbar CO bei Raumtemperatur ausgesetzt wurde, zeigte jedoch, dass noch Schwefel-Komponenten in sehr kleiner Konzentration im CO vorhanden waren. Daher wurde zusätzlich ein kommerzieller Filter (*Mini Gaskleen*) der Firma Pall Microelectronics vor die Heiz-Kühlfallen-Kombination in die CO Leitung eingebaut. Dieser besitzt eine Membran aus PTFE (Polytetrafluorethylen) und filtert laut Datenblatt größere Partikel als 3 nm aus dem Gasstrom, eignet sich aber nach Aussage des Herstellers auch zur Reinigung von Schwefel-Verunreinigungen. Unmittelbar nach Einbau des Filters konnte zunächst keine Verbesserung bezüglich der Schwefel-Verunreinigungen festgestellt werden, jedoch verbesserte sich die Lage mit zunehmender Anzahl an Experimenten bis schließlich nach Experimenten mit nur CO (ohne Wasserstoff) kein Schwefel mehr im XPS nachgewiesen werden konnte. Die langsame Abnahme der abgeschiedenen Schwefel-Menge spricht dafür, dass, neben der Reinigung des CO-Gases durch die Kühlfalle und den Filter, zusätzlich eine Abreicherung von Schwefel im System stattgefunden hatte.

3.2.2 Filter für Wasserstoff

Um auch die Schwefel-Verunreinigungen aus dem verwendeten Wasserstoff zu entfernen, wurde auf Grund der beobachteten Filterwirkung einer Kühlfalle in der CO-Leitung, zuerst ebenfalls eine entsprechende Kühlfalle in die H_2 -Leitung eingebaut. Der Schwefel-Gehalt auf der Co(0001)-Probe lag

damit nach 6 h bei 220 °C und 100 mbar H₂ bei etwa 5 %ML (ohne Kühlfalle wurden keine weiteren Experimente durchgeführt, um möglichst wenig S in die STM-Kammer einzubringen).

Zur weiteren Reinigung wurde ein Filter aus einem 30 cm langen U-Rohr getestet, das als Filtermaterial eine Schüttung mit ActiSorb S6 (*Clariant*) enthielt und vor der Kühlfalle (*upstream*) installiert wurde. Laut Datenblatt können damit Kohlenwasserstoffströme auf unter 10 ppb H₂S gereinigt werden. ActiSorb S6 enthält dazu neben ZnO und Al₂O₃ auch CuO und weist durch den Kupferanteil eine deutlich höhere Affinität gegenüber Schwefel auf als der reine ZnO-Filter (ActiSorb S2). Auf Grund der Aktivität von Kupfer für die CO-Dissoziation kann der Filter zwar für Wasserstoff aber nicht für die Reinigung von CO verwendet werden, da eine schnelle Verkokung des Filtermaterials zu erwarten ist. Zur Aktivierung des Filtermaterials wurde das U-Rohr auf 220 °C geheizt und bei 20 mbar mit etwa 10 sccm H₂ für 48 h durchspült. Bei Verwendung des Filters wurde das Rohr, wie im Datenblatt beschrieben, auf 250 – 300 °C geheizt. Ein positiver Effekt auf die Schwefel-Kontaminationen konnte jedoch auch mit diesem Filter nicht festgestellt werden.

Als nächstes wurde analog zur CO-Gas-Reinigung ein kommerzieller Filter (Mini Gaskleen) der Firma *Pall Mircoelectronics* in die Wasserstoff-Leitung eingebaut. Dieser hatte jedoch ebenfalls keine messbare Auswirkung auf die auf der Probe abgeschiedene Menge Schwefel. Daher wurde in weiteren Versuchen zur Entschwefelung des Wasserstoffgases ein Vorreaktor (ca. 2 L Volumen) aus Quarzglas am Gasdosiersystem der STM-Zelle installiert, in den Co-Folie mit etwa 60 cm² Oberfläche eingebracht wurde. Mit Hilfe eines Heizbandes konnte der Reaktor auf bis zu 350 °C geheizt werden, und neben Wasserstoff konnte auch Sauerstoff (Reinheit 99,995 Vol.-%) in den Quarzglasreaktor geleitet werden. Dadurch war es möglich die Co-Folie im Quarzglasreaktor in Oxidations-Reduktionszyklen von Verunreinigungen und der Oxidschicht zu befreien, wie es auch am Testreaktor (allerdings bei bis zu 600 °C, Kapitel 4.1.1) durchgeführt wurde. Nach dreimaliger Oxidation und Reduktion bei 100 mbar O₂ beziehungsweise H₂ wurde der Reaktor mit 950 mbar H₂ gefüllt und über Nacht bei 300 – 350 °C gehalten. Dadurch sollten Verunreinigungen im H₂ an der aktivierten Cobalt-Folie abreagieren und am nächsten Tag das gereinigte H₂ für Versuche verwendet werden. Auf diese Art und Weise gelang es, Experimente mit 100 mbar H₂ durchzuführen, nach denen im XPS auch nach 6 h Reaktionszeit (bei 220 °C Proben temperatur) kein Schwefel auf der Co(0001)-Probe nachgewiesen werden konnte. Da aus Sicherheitsgründen der maximale Wasserstoff-Druck des Vorreaktors beschränkt war, konnten mit diesem nur Experimente bis etwa 200 mbar in der STM-Zelle realisiert werden. Es sollten jedoch Experimente bei 950 mbar Gesamtdruck durchgeführt werden, weswegen die Reinigung mit dem Vorreaktor aufgegeben werden musste. Stattdessen wurde ein weiterer kommerziell erhältlicher Filter der Firma *Saes Gasproducts* getestet, der laut Herstellerangaben Säuren (z.B. H₂S) bis <1 ppt (*parts per trillion*) aufnimmt. Mit Hilfe dieses Filters gelang es schließlich, in Kombination mit der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle die Schwefel-Verunreinigungen selbst bei Experimenten mit 950 mbar Synthesegas unter die Nachweisgrenze des XPS (ca. 1 %ML) zu reduzieren. Weitere Experimente wurden ausschließlich mit dieser Filter-Falle-Kombination durchgeführt, und der entsprechende Aufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Zuletzt sollte hier noch angemerkt werden, dass es auch am Ende dieser Arbeit bei einzelnen Experimenten zu Schwefel-Ablagerungen auf der Probe kam. Vor allem nach dem Tausch von Bauteilen in der STM-Zelle oder des Gasleitungssystems wurden Schwefel-Bedeckungen in unmittelbar nachfolgenden Experimenten festgestellt. Der Grund dafür ist vermutlich eine Kontamination der Bauteile beim Kontakt mit der Atmosphäre, welche nicht durch das Ausheizen der

Kammer, sondern erst durch die Reaktion mit CO, H₂ oder Synthesegas in nachfolgenden Experimenten wieder von den Oberflächen in der Apparatur verdrängt oder abreagiert werden.

3.3 Hochdruck-STM-Apparatur

Der Hauptteil der Versuche dieser Dissertation wurde an der Hochdruck-STM (*high pressure STM*, HP-STM)-Apparatur durchgeführt, die von Rößler und Wintterlin entworfen und aufgebaut, von Böcklein¹²⁶ erweitert sowie in dieser Arbeit wiederum umgebaut wurde, um den neuen Anforderungen gerecht zu werden. Die Apparatur erlaubt es, Rastertunnelexperimente bei Drücken von bis zu 950 mbar und Temperaturen von bis zu 250°C durchzuführen.

Der gesamte Aufbau der Apparatur ist eine Kombination aus einer regulären Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer, der sogenannten Präparationskammer, und einer kleineren Zelle, der STM-Kammer, die das STM enthält und als Reaktorzelle im Druckbereich 10^{-9} – 950 mbar betrieben werden kann. Beide Kammern sind über ein Transferrohr mit Schiebeventil verbunden, durch das mittels eines Transferstabes der Probentransfer im UHV ermöglicht wird. Die STM-Kammer ist mit einem aufwendigen Gasversorgungssystem verbunden, das zur Reinigung der Eduktgase für Hochdruckexperimente nötig ist und in großen Teilen im Rahmen dieser Dissertation aufgebaut wurde. Der finale Aufbau, der für die Hochdruck-STM-Messungen und Umsatzmessungen verwendet wurde ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt und wird in diesem Kapitel detailliert beschrieben. Die Umbaumaßnahmen wurden bereits in den vorangegangenen Kapiteln erörtert.

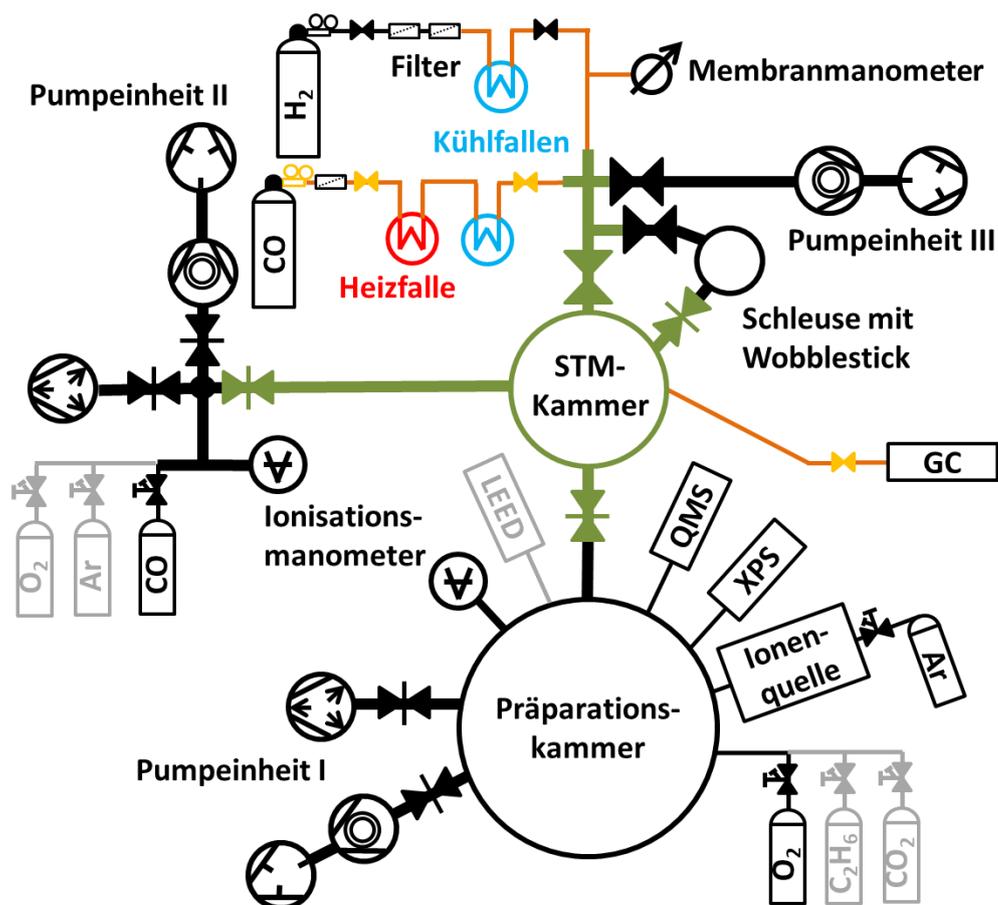


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus der Hochdruck-STM-Apparatur. Leitungen aus Kupfer sind orange, Bauteile aus Messing gelb und Silizium-beschichtete Bauteile grün dargestellt. Des Weiteren sind die Heizfalle rot und die Kühlfallen hellblau gefärbt. Für diese Arbeit nicht relevante aber aus früheren Arbeiten noch angeschlossene Anbauten sind grau dargestellt.

3.3.1 Präparationskammer

Die Präparationskammer ist eine klassische UHV-Kammer, die zur Probenpräparation vor den Hochdruckexperimenten in der STM-Kammer und zur Probenanalyse nach den Hochdruckexperimenten mit oberflächensensitiven Methoden dient. Zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des Vakuums ist die Pumpeinheit I, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe mit Zeolithfalle sowie einer Ionengetter- und Titansublimationspumpe, angeschlossen. Damit wird ein Basisdruck von $<1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Die Druckmessung erfolgt über ein Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert-Röhre, AML). Mittels eines Manipulators lassen sich die Proben für die entsprechenden Methoden positionieren, und mit Hilfe eines *Wobble Sticks* (Greifarm) können die Proben zwischen Manipulator, Transferstab und Probenmagazin bewegt werden.

Für die Probenpräparation durch *Sputtern* steht eine Ionenquelle (ISE 10, *Omicron*) mit angeschlossenem Ar-Leckventil (Reinheit 99,999 Vol.%, *Linde Minican*) sowie für die Oxidation Sauerstoff (Reinheit 99,995 Vol.%, *Linde Minican*) über ein Leckventil zur Verfügung. In der Präparationskammer erfolgt das Heizen der Proben durch ein Wolfram-Filament. Zusätzlich ist das Heizen durch eine Elektronenstoßheizung möglich, die aber in dieser Arbeit nicht verwendet wurde. Ebenfalls vorhanden ist ein PID (*proportional – integral – differential*)-Regler, der in dieser Arbeit für das konstante Halten der Proben temperatur während der Präparation verwendet wurde. Die Temperaturmessung erfolgt über Typ-S-Thermoelemente durch ein einfaches Handgerät mit Raumtemperaturkorrektur.

Für die Probenanalyse wurde hauptsächlich die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie verwendet. Der Aufbau besteht aus einer monochromatisierten Al K_{α} -Röntgenquelle (XM 1000 MKII, *Omicron*) sowie einer nicht-monochromatisierten Dual-Anode mit wahlweise Al K_{α} - oder Mg K_{α} -Quelle (XR50, *Specs*). Zum Einsatz kam in dieser Arbeit fast ausschließlich die monochromatisierte Röntgenquelle, deren Al K_{α} -Strahlung ($h\nu=1486,6$ eV) durch Beugung an einem gewölbten Quarzkristall auf eine spektrale Breite von etwa 0,3 eV reduziert und zusätzlich auf die Probe fokussiert wird. Als Analysator dient ein Halbkugelanalysator (Austrittsarbeit 4,9 eV) mit einer Anordnung von 5 Kanalelektronenvervielfachern (*channeltrons*) als Detektor (Phoibos 100, *Specs*). Als Passenergie wurde mit einem Wert von 10 eV gearbeitet. Auf Grund eines Softwareupdates musste im Messprogramm SpecsLab2 (Version 2.78-r28574; *Specs*) ein neuerer Linsenmodus gewählt werden (seit Anfang 2015). Frühere Messungen wurden im Modus *Medium Point Transmission* durchgeführt, welcher nicht mehr zur Verfügung stand. Alle Messungen dieser Arbeit wurden im Modus *Medium Area* durchgeführt, welcher laut Hersteller speziell für monochromatisierte Röntgenquellen konzipiert ist. Durch eine geringe Linsen-Defokussierung wird dabei die Größe des Messpunktes auf der Probe auf ca. 2 mm Durchmesser eingestellt.¹⁸¹ Ein Vergleich von Übersichtspektren der präparierten Co(0001)-Probe legt nahe, dass der Messpunkt beim neuen Modus etwas größer ist als beim alten Modus (siehe Anhang A5). Der Messpunkt von 2 mm entspricht auch etwa dem Lichtfleck der monochromatisierten Röntgenquelle auf der Probe.¹²⁶

Als weitere Methode ist ein differentiell gepumptes Quadrupol-Massenspektrometer (QMA/QMS 200, *Pfeiffer-Vacuum*) vorhanden, das zur Analyse der verwendeten Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid verwendet wurde, um potentielle Verunreinigungen zu detektieren. Die Ansteuerung des QMS erfolgte über die Software *QUADSTAR™*.

Als Proben wurden in dieser Arbeit ein Co(0001)- (Reinheit 99,99 %), ein Pt(111)- (Reinheit 99,99 %) ein Au(111)- (Reinheit 99,999 %) und ein Ag(111)-Einkristall (Reinheit 99,999 %) der Firma *Mateck* verwendet. Diese haben eine Hütchen-Form und sind unten 7 mm und oben 5 mm breit, sowie 2 mm hoch (siehe Abbildung 3.5, rechte Zeichnung). Die Probenoberfläche (5 mm breit) ist vom Hersteller mit einer Rauhtiefe von $<0,01 \mu\text{m}$ und einer Orientierungsgenauigkeit von $<0,1^\circ$ poliert. Die Hütchen-Form erlaubt das Einsetzen der Einkristalle in eine entsprechende Aussparung im Zentrum der Probenträger. Als Probenträgermaterial kam in dieser Arbeit überwiegend Molybdän aber auch Si-beschichteter Edelstahl zum Einsatz. Die Probenträger selbst besitzen drei tangential angeordnete Rampen, durch die mit dem STM-Messkopf eine Annäherung der Tunnelspitze an die Probe möglich ist. Zudem sind an den Probenhalter Typ S-Thermoelementabnahmen montiert, um die Proben temperatur sowohl im Manipulator der Präparationskammer als auch in der STM-Kammer messen zu können. Die Thermoelementabnahmen sind durch 0,05 mm Thermodrähte mit der Rückseite der Proben verbunden, die zwischen einem Siliziumcarbid (SiC)- oder Molybdän-Plättchen und der Probe eingeklemmt werden. Das Plättchen wird durch drei Molybdän-Schrauben am Probenträger befestigt. Der Aufbau ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt.

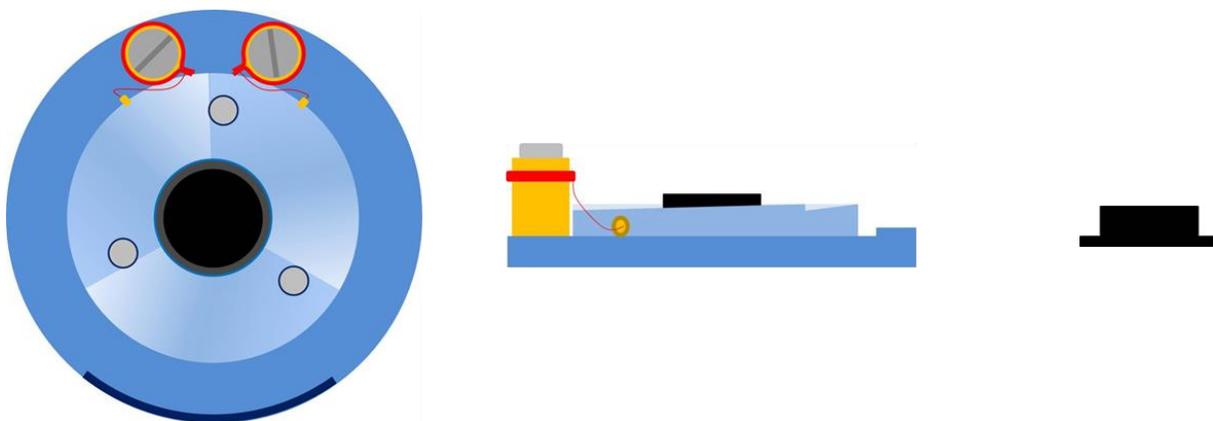


Abbildung 3.5: Schematische Zeichnung des Probenträgers (blau) mit montierter Probe (schwarz) in der Ansicht von oben (links) und von der Seite (Mitte) sowie die Hütchen-Form der Probe im Profil (rechts). Am Probenträger sind mit Molybdän-Schrauben (grau) die Thermoelemente (rot) montiert, die durch Keramiken (gelb) elektrisch vom Probenträger isoliert sind. In den Rampen des Probenträgers sind in der Ansicht von oben auch die Gewindebohrungen für die Halterungsschrauben des SiC-Plättchens auf der Unterseite des Trägers erkennbar (hell-grau).

3.3.2 STM-Kammer

Die STM-Kammer ist eine kleine UHV-Kammer, die durch Schiebeventile vom Pumpentrakt abgetrennt und durch eine Gasversorgung auf bis zu 950 mbar absolut aufgefüllt und durch Pumpeinheit III (Abbildung 3.4) auch wieder evakuiert werden kann. Dadurch ist es möglich, STM-Experimente sowohl im UHV als auch bei beliebigen Drücken bis zu Atmosphärendruck durchzuführen. Der maximale Druck ist dabei durch das verbaute Fenster auf den Umgebungsdruck limitiert und beträgt in dieser Arbeit 950 mbar, da dies in etwa dem Atmosphärendruck auf 500 m über Normalhöhennull (Höhe von München) entspricht. Das Volumen der Zelle beträgt etwa 1,8 L.

Zur Erzeugung des Vakuums in der STM-Kammer dient primär Pumpeneinheit II, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe mit Zeolithfalle sowie einer Ionengetterpumpe. Zusätzlich ist ein Titansublimationsverdampfer angebracht. Die Druckmessung erfolgt über ein Ionisationsmanometer (AML), das sich direkt im Pumpentrakt befindet. Der Basisdruck in der STM-Kammer beträgt $3 \cdot 10^{-9}$ mbar.

In der STM-Kammer können die Proben mit einem weiteren *Wobble Stick* aus dem Transferstab entnommen und in die Probenaufnahme des STM-Aufbaus überführt werden. Der *Wobble Stick* ist in einer UHV-Röhre verbaut, die durch ein Handschiebeventil von der STM-Kammer abgetrennt und durch einen extra Zugang zu Pumpeneinheit III gepumpt werden kann. Dadurch ist das Ein- und Ausschleusen von Proben ohne Belüften der STM-Kammer möglich.

Das in der STM-Kammer eingebaute STM ist ein *beetle type*-STM, das an einer Hebebühne aufgehängt ist, um das gezielte Absetzen und Abheben des Messkopfes (*beetles*) auf dem Probenhalter zu ermöglichen (Abbildung 3.6). Der Messkopf besteht aus einer eloxierten Aluminium-Scheibe, an die drei äußere Piezokeramik-Röhrchen sowie eine zentrale Piezokeramik-Röhrchen befestigt sind. Die drei äußeren „Beine“ besitzen Rubinkugeln an ihren Enden mit denen sie auf den abgeschrägten Rampen der Probenhalter aufgesetzt werden. Die zentrale Piezokeramik trägt die Tunnelspitze, welche aus einem 0,25 mm dicken 80/20-Pt/Ir Draht durch elektrochemisches Ätzen hergestellt wurde (siehe Anhang A6). Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch einige Versuche mit einer Spitze aus einem abgeknipsten Golddraht durchgeführt (siehe Anhang A7).

In der Probenaufnahme des STM-Aufbaus wird die Probe mit einem Diodenlaser (LDD 50/LIMO32-S1779, *LIMO GmbH*) mit einer Wellenlänge von 808 ± 3 nm und einer maximalen Leistung von 32 W geheizt. Das Laserlicht wird mit Hilfe einer Quarzglasfaser in die STM-Kammer eingekoppelt und beleuchtet das Scheibchen auf der Rückseite der Probe. Die Glasfaser musste während dieser Arbeit mehrmals durch eine neue ersetzt werden, da es bei Experimenten mit mehreren hundert Millibar Synthesegas immer wieder zu Schäden an der Spitze der Glasfaser kam (siehe Anhang A8). Grund dafür sind vermutlich Ablagerungen an der Spitze oder die Reaktion der (heißen) Spitze mit der Synthesegasatmosphäre. Das SiC- oder Mo-Scheibchen ist notwendig, um eine ausreichende Absorption des Infrarotlichts der Laserquelle zu erreichen (die metallische Rückseite der Proben spiegelt zu stark).



Abbildung 3.6: STM-Bühne, die an einem Lineartransfer aufgehängt ist, wodurch ein Absetzen und Abheben des Messkopfes (*beetles*) auf dem Probenträger möglich ist. Erkennbar sind die elektrischen Anschlüsse der Piezos (oberer Kranz und Kabel), das geschirmte Kabel für den Tunnelstrom (rechts) und der Messkopf (schwarze Scheibe und Piezos mit Rubinkugeln).

Die Probenaufnahme des STM-Aufbaus ist auf vier Kupferplatten montiert, die durch Schlaufen aus Viton aufeinander stehen und zur Schwingungsentkopplung dienen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Kupferplatten abgeschliffen (siehe Anhang A4). Dadurch sollte sichergestellt werden, dass potentielle Ablagerungen von Nickel auf den Kupferplatten entfernt wurden. Des Weiteren wurden auf Grund der Problematik der Nickelcarbonyl-Bildung an der STM-Kammer zahlreiche Umbaumaßnahmen vorgenommen (siehe Kapitel 3.1). Es wurden soweit wie möglich alle Nickel- und Edelstahl-Komponenten in der Kammer durch Materialien aus Aluminium, Molybdän und Kupfer ersetzt und die restlichen Edelstahlkomponenten mit einigen hundert Nanometern amorphem Silizium (*SilcoGuard 1000, Silcotek GmbH*) beschichtet. Bei nahezu allen Elektrodurchführungen (BNC-Durchführungen für Tunnelstrom und –spannung und Thermokontakt) war es nötig, Eigenbauten anzufertigen, da die kommerziell erhältlichen Durchführungen aus Edelstahl gefertigt sind und nicht beschichtet werden können. Dafür wurden bereits Si-beschichtete Flansche durchbohrt und in die Bohrungen Keramikröhrchen zur elektrischen Isolierung und Drähte aus Kupfer-, Edelstahl-, Aluminium- oder Typ-S-Thermolegierung als elektrischen Kontakt geklebt. Als Kleber wurde Epoxy-Kleber (*EpoTek 353ND, Faseroptische Produkte GmbH*) verwendet. Edelstahlbauteile die nicht getauscht oder mit Silizium beschichtet werden konnten wurden ebenfalls mit Epoxy-Kleber bestrichen. Die verwendeten Bauteile und die entsprechenden Maßnahmen zur Minimierung der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Bildung sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Bauteile und deren Materialien, die im Laufe dieser Arbeit in der STM-Kammer getauscht oder beschichtet wurden. Der für die Durchführungen verwendete Epoxy-Kleber wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten zum Einkleben der Quarzglasfaser verwendet. Außer den aufgeführten Bauteilen befindet sich lediglich der Kupfer-Stapel, dessen Viton-Schlaufen und die Thermodrähte mit einigen Keramiken und Molybdän-Schrauben in der Kammer.

Bauteil	Maßnahme
Kammer	komplett Si-beschichtet
Handschieber (zur Präparationskammer und zur Schleuse) (Firma VAT)	Schieber aus Aluminium mit aufvulkanisierter Viton-Dichtung; Gehäuse Si-beschichtet
Schiebeventil (zum Pumpentrakt) (Firma <i>Nor-Cal</i>)	Schieber (Teller mit Aussparung für Viton-O-Ring) und Gehäuse Si-beschichtet
Boden-/Deckelflansch	Si-beschichtet
CF35-Fenster	Glas-Metallübergang mit Epoxy-Kleber überzogen
BNC-Durchführungen (Eigenbau)	beschichteter CF16-Flansch; Schirm aus Aluminium; Edelstahl- oder Kupfer-Stab; Keramiken; Epoxy-Kleber;
Piezokontakt-Durchführung (Firma <i>Vacom</i>)	Edelstahlflansch mit Epoxykleber beschichtet; Edelstahlpins goldbeschichtet
Thermoelementdurchführung (Eigenbau)	Si-beschichteter CF16-Flansch; Keramiken; Pt- und PtRh-Draht (0,125 mm); Epoxy-Kleber;
STM-Bühne	Aluminium; Molybdän-Schrauben; Hütchen über Tunnelkontakt aus Aluminium
Lineartransfers von STM-Bühne und Cu-Stapel (Firma <i>MDC-Vacuum</i>)	komplett Si-beschichtet
Glasfaserdurchführung (Eigenbau)	Si-beschichteter Flansch; beschichtetes CF16-Rohr; Zentrierrohr und Kappe aus Aluminium; Epoxy-Kleber
Kabelspangen (am Cu-Stapel)	Aluminium; Molybdän-Schrauben
Füße des Cu-Stapels (auf Bodenflansch)	Aluminium
Probenaufnahme	Aufnahme aus Aluminium; Halterungen für Federn und Federn selbst aus Molybdän (dazwischen Tantal-Blech zur besseren Schweißbarkeit); Thermoelementabnahme aus Si-beschichtetem Edelstahl und Molybdän-Schrauben; Keramiken

3.3.3 Gasversorgung

Zur Dosierung von Gasen in die STM-Kammer bis zu Drücken von 950 mbar ist ein spezielles Gasversorgungssystem an die STM-Kammer angeschlossen. Dieses wird bei Nichtbenutzung und nach dem Dosieren von Gasen auf $<0,01$ mbar evakuiert, um das System möglichst sauber zu halten und Reaktionen in den Leitungen zu minimieren. Dazu ist die Pumpeneinheit III angeschlossen, die zudem der Evakuierung der STM-Kammer nach Hochdruckexperimenten bis ins Hochvakuum ($p < 10^{-5}$ mbar) dient. Die Pumpeinheit besteht aus einer Turbomolekularpumpe und einer Drehschieberpumpe mit Zeolithfalle. Auf Grund der angesprochenen Nickel-Problematik (Kapitel 3.1) wurden Kupferleitungen, siliziumbeschichtete Edelstahlleitungen und Messing-Ventile verwendet, um Wasserstoff (Reinheit 99,9999 Vol.%, *AirLiquide*, 200 bar Druckgasflasche) und Kohlenmonoxid (Reinheit 99,997 Vol.%, *Linde Gas*, 200 bar Aluminium-Druckgasflasche) an die STM-Kammer anzuschließen (siehe dazu Abbildung 3.4). Die ursprünglich an der Pumpeneinheit III verbauten *Baratrons* (Membranmanometer, *MKS*) wurden auf Grund ihrer Inconel-Membran (Nickel-Legierung) durch ein Membranmanometer der Firma *Inficon* (CDG020D, Druckbereich 1 – 1100 mbar) mit einer Aluminiumoxid-Membran getauscht.

Zur Aufreinigung der Gase sind in der Wasserstoff-Leitung ein Wasserfilter (MicroTorr MC1-904FV, H_2O , O_2 , CO , $CO_2 < 0,1$ ppb, *Saes Gasproducts*) und zusätzlich ein Schwefel-Filter (MicroTorr MC50-403F; Säuren, organische Verbindungen <1 ppt; Basen, < 5 ppt; *Saes Gasproducts*) eingebaut. In die Kohlenmonoxid-Leitung wurde ein Schwefel-Filter (Mini Gaskleen GLFPF3101VMM4, PTFE Membran, Filtration bis < 3 nm, *Pall Microelectronics*) und eine Heizfalle (Cu-Rohr-Spirale mit Molekularsiebkugeln gefüllt @300°C) eingebaut, um Metallcarbonyle, die bereits in der Flasche vorhanden sind, zu zersetzen. Vor dem Eintritt in die STM-Kammer wurden beide Gase noch zusätzlich durch jeweils eine Kühlfalle (Cu-Rohr-Spirale gefüllt mit Molekularsiebkugeln in $N_{2(L)}$ -Dewar) geführt, um weitere Verunreinigungen auszufrieren.

3.4 Gaschromatograph

Primärziel dieser Arbeit war es, die katalytisch aktive Co(0001)-Oberfläche bei 950 mbar einer 2:1 H₂:CO-Mischung bei 220 °C mit dem HP-STM abzubilden, um möglichst nahe an die industriellen Druck-Temperatur-Bedingungen (20 – 40 bar, 200 – 240 °C) heranzukommen. Dazu musste die Aktivität des Co(0001)-Einkristalls in der STM-Zelle quantifiziert werden. Experimente am Testreaktor (Kapitel 3.4.3) ergaben jedoch, dass die Nachweisgrenze des vorhandenen Massenspektrometers nicht ausreicht, um die sehr geringen Produktkonzentrationen, die in Umsatzexperimenten bei 950 mbar am HP-STM erreicht werden, ausreichend quantifizieren zu können. Zudem war die Quantifizierung mit dem QMS durch die Überlagerung von Kohlenwasserstofffragmenten auf *m/z*-Kanälen problematisch. Daher sollte ein Gaschromatograph beschafft werden, wofür zunächst die zu erwartenden Produktkonzentrationen abgeschätzt werden mussten, um sicherzustellen, dass der Gaschromatograph die nötigen Nachweisgrenzen erreicht. Zusätzlich wurden Berechnungen zur Diffusion der Produktgase in der STM-Zelle durchgeführt, um potentielle Konzentrationsgradienten zu berücksichtigen. In diesem Kapitel werden zunächst sowohl die Abschätzung der Produktkonzentrationen als auch die Diffusionsberechnungen ausgeführt, bevor schließlich der genaue Aufbau und die Funktionen des neu beschafften Geräts erläutert werden.

3.4.1 Nachweisgrenze des GCs

Um die Kohlenwasserstoffkonzentrationen abzuschätzen, die bei knapp 1 bar als Produkte der FTS mit der 220 °C heißen Co(0001)-Probe am HP-STM erreicht werden, wurden die in der vorangegangenen Arbeit von Ehrensperger am HP-STM bestimmte Methanaktivität sowie drei in der Literatur für Co(0001) verfügbare Datensätze verwendet. Zusätzlich wurden zum Vergleich die am Reaktor mit polykristallinen Proben gewonnenen Umsatzraten herangezogen.

Ehrensperger konnte bei 10 mbar einer 40:1 H₂:CO-Mischung eine Methanaktivität (*turnover-frequency, tof*) von etwa $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (pro Oberflächen-Cobalt-Atom) nachweisen.⁷² Zur Extrapolation dieses Ergebnisses auf 1 bar einer 2:1-Mischung wurde die von Ribeiro *et al.*¹⁸² für die Methanisierung von CO auf Cobalt experimentell bestimmte Abhängigkeit der Aktivität von den Partialdrücken nach:

$$tof = k \cdot p_{H_2}^m \cdot p_{CO}^n \quad (3.4)$$

mit $m=0,7$ und $n=-0,2$ verwendet.

Gerlings *et al.*³⁵ bestimmten die Aktivität von Co(0001) im Fluss bei 220 °C und 1 bar einer 2:1-Mischung und konnten Kohlenwasserstoffe mit bis zu 3 Kohlenstoff-Atomen quantifizieren (gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit der gleichen Anzahl an C-Atomen aufsummiert). In einem Batchexperiment bei 250 °C und 1 bar einer 2:1-Mischung gelang die Quantifizierung der Aktivität für Kohlenwasserstoffe mit bis zu 4 C-Atomen. Bei gleichen Bedingungen gelang auch Beitel *et al.*³⁹ der Produktnachweis. Die Aktivitäten (*tofs*) bei 250 °C können mit Hilfe der Aktivierungsenergie E_A , die von Geerlings³⁵ zu 70 kJ/mol (für alle gesättigten Kohlenwasserstoffe) bestimmt wurde, auf 220 °C mit Hilfe von Gleichung (3.5) umgerechnet werden.

$$tof_{T_2} = tof_{T_1} \cdot e^{-\frac{E_A}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})} \quad (3.5)$$

Die berichteten *tofs* und die auf 220 °C und 1 bar einer 2:1 H₂:CO-Synthesegasmischung umgerechneten Werte sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die umgerechneten Aktivitäten ergeben weitgehend vergleichbare Werte, bis auf die Studie von Beitel *et al.*³⁹, deren Aktivitäten um ein bis zwei Größenordnungen kleiner sind als die der restlichen Studien. Der Grund für die niedrigere Aktivität ist vermutlich eine deutliche höhere Ausheiltemperatur von etwa 677 °C, die zu einer geringen Defektdichte führt (für die Struktur-Aktivitäts-Korrelation siehe Kapitel 4.6).

Neben den Aktivitäten, die für Co(0001) bekannt waren, sind in Tabelle 3.3 auch die in Batchexperimenten am Reaktor mit Cobalt-Folien gewonnenen Werte (aus Tabelle 4.4) aufgeführt. Für die Umrechnung der Aktivitäten der Cobalt-Folie auf 1 bar wurden Gleichung (3.4) und näherungsweise für alle Kohlenwasserstoffe die Werte $m=0,7$ und $n=-0,2$ von Ribeiro *et al.*¹⁸² verwendet. Die umgerechneten Werte zeigen, dass auch die Methan- und Ethan-Aktivitäten der Cobalt-Folien in den Größenordnungen der Aktivitäten des Co(0001)-Einkristalls liegen. Die Propan- und Butan-Bildungsraten der Cobalt-Folie sind um etwa eine Größenordnung größer als die des Co(0001)-Einkristalls, was durch die ebenfalls berichtete höhere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von polykristallinem Cobalt erklärt werden kann.⁴

Tabelle 3.3: Fischer-Tropsch-Aktivitäten (*tofs*) [10^{-2} s^{-1}] die für Co(0001) von [a] Ehrensperger⁷² bei 10 mbar 40:1 H₂:CO und 220 °C im Batch, [b] von Geerlings *et al.*³⁵ bei 1 bar 2:1 H₂:CO und 220 °C im Fluss, [c] von Geerlings *et al.*³⁵ bei 1 bar 2:1 H₂:CO und 250 °C im Batch und [d] von Beitel *et al.* ebenfalls bei 1 bar 2:1 H₂:CO und 250 °C im Batch bestimmt wurden; [e] in dieser Arbeit bei 500 mbar 2:1 H₂:CO und 220 °C mit Cobalt-Folien bestimmten Werte (siehe Tabelle 4.4). Werte für gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit gleicher Anzahl an C-Atomen wurden summiert. Zusätzlich sind jeweils die nach Gleichung (3.4) oder (3.5) auf 220 °C einer 2:1-Mischung bei 1 bar umgerechneten Werte angegeben (fett markiert).

	<i>tof</i> (C ₁)	<i>tof</i> (C ₂)	<i>tof</i> (C ₃)	<i>tof</i> (C ₄)
10 mbar/220 °C ^[a]	1			
→1 bar/220 °C	4,6			
1 bar/220 °C^[b]	0,89	0,21	0,0067	
1 bar/250 °C ^[c]	3,2	0,29	0,070	0,012
→1 bar/220 °C	1,2	0,11	0,026	0,0044
1 bar/250 °C ^[d]	0,12	0,029	0,012	0,0058
→1 bar/220 °C	0,044	0,011	0,0044	0,0022
500 mbar/220 °C ^[e]	2,5	0,13	0,13	0,042
→1 bar/220 °C	3,5	0,18	0,18	0,06

Aus den auf 220 °C und 1 bar umgerechneten Aktivitäten wurden anschließend die erwarteten Produktkonzentrationen berechnet, die sich in einer Stunde Reaktionszeit in 1 bar Synthesegas mit der verwendeten Co(0001)-Probe ($A=0,196 \text{ cm}^2$, $N_{\text{CoOF}}=1,833 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) in der STM-Zelle ($V=1,8 \text{ L}$) während eines Batchexperiments bilden (Tabelle 3.4). Die Werte zeigen, dass Konzentrationsänderungen im Bereich von 1 bis einige hundert ppb pro Stunde erwartet werden können. Sollen auch die C₄-Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden, sind daher Nachweisgrenzen von 1 ppb notwendig. Würden Messungen bei 100 mbar Synthesegas durchgeführt, wäre basierend auf Gleichung (3.4) die Aktivitäten etwa um einen Faktor 3 kleiner aber gleichzeitig die Gesamtgasmenge um einen Faktor 10 kleiner, wodurch sich etwa um den Faktor 3 höhere Produktkonzentrationen ergeben würden.

Tabelle 3.4: Erwartete Produktkonzentrationszunahme pro Stunde in einem Batchexperiment in der STM-Zelle ($V=1,8 \text{ L}$) mit der Co(0001)-Probe ($A=0,196 \text{ cm}^2$, $N_{\text{CoOF}}=1,833 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) bei 1 bar und 220 °C Proben temperatur.

Konzentrationen [ppb]	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Ehrensperger (Batch) ⁷²	1360			
Geerlings et al. (Fluss) ³⁵	263	62	20	
Geerlings et al. (Batch) ³⁵	351	33	8	1
Beitel <i>et al.</i> (Batch) ³⁹	13	3	1	<1
diese Arbeit (Co-Folie, Batch)	1478	95	89	62

Daraus wurde geschlossen, dass der Gaschromatograph eine Nachweisgrenze von 1 ppb oder kleiner erreichen muss, um die gewünschte Quantifizierung von Kohlenwasserstoffen bis Butan zu ermöglichen.

3.4.2 Diffusionsberechnungen

Bei den vorangegangenen Berechnungen zu den erwarteten Produktkonzentrationen wurde von einer homogenen Verteilung der Produkte in der Synthesegasatmosphäre der STM-Zelle ausgegangen. Um zu überprüfen, ob Konzentrationsgradienten auftreten können, wurden Berechnungen zur Diffusion der Produktmoleküle durchgeführt. Es sollte damit geklärt werden, ob eine homogene Mischung in der Zelle vorliegt und daher eine Entnahme des Produktgases am Rand der STM-Zelle ausreicht oder ob eine Entnahme direkt an der Katalysatorprobe erfolgen muss, da es auf Grund einer Diffusionslimitierung zu einer deutlich erhöhten Produktkonzentration um die katalytisch aktive Probe kommt.

Die Teilchenflussdichte F der durch einen Konzentrationsgradienten $\frac{\delta c}{\delta x'}$, wie er im Reaktionsraum durch die Reaktion auf der Probe entsteht, hervorgerufen wird, kann mit Hilfe des ersten Fick'schen Gesetzes ausgedrückt werden nach Gleichung (3.2). Der Diffusionskoeffizient D ist prinzipiell

konzentrationsabhängig, kann aber bei starker Verdünnung als konstant angesehen werden.¹⁸³ Aus der Teilchenflussdichte F ergibt sich eine Änderung der Konzentration c mit der Zeit, die durch das zweite Fick'sche Gesetz ausgedrückt werden kann:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \cdot \nabla^2 c \quad (3.6)$$

Unter einbeziehen von Grenzbedingungen lassen sich Ausdrücke für c als Lösung für Gleichung (3.6) finden. Als Näherung für den vorliegenden Fall einer vergleichsweise kleinen Katalysatoroberfläche in einem großen Volumen findet sich bei Crank¹⁸³ eine Lösung für den dreidimensionalen Fall einer kontinuierlichen Punktquelle mit der Rate q , die in einen unendlichen Raum radial freigesetzt wird. Die Konzentrationsabhängigkeit vom Abstand r zur Punktquelle ergibt sich daraus zu:

$$c = \frac{q}{4\pi D r} \operatorname{erfc} \frac{r}{2\sqrt{Dt}} = \frac{tof \cdot A \cdot N_{CoOF}}{N_A 4\pi D r} \operatorname{erfc} \frac{r}{2\sqrt{Dt}} \quad (3.7)$$

$\operatorname{erfc}(x)$ ist dabei die komplementäre Fehlerfunktion $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\tau^2} d\tau$. Die Rate q kann über die tof , die Fläche A des verwendeten Co(0001)-Einkristalls (0,196 cm²) und die Dichte an Cobalt-Oberflächenatomen N_{CoOF} (1,833·10¹⁵ cm⁻²) ausgedrückt werden.

Der Konzentrationsverlauf zu einem bestimmten Zeitpunkt t hängt damit stark vom Diffusionskoeffizienten D ab. Um dies für den betrachteten Fall der Produktfreisetzung durch eine tof von etwa 0,01 s⁻¹ zu visualisieren, sind in Abbildung 3.7 die Konzentrationsverläufe nach einer Stunde Reaktionszeit im Abstand 0 bis 50 mm (Abstand Probe-Wand in der STM-Zelle) für Diffusionskonstanten von 10⁻¹⁰ bis 10⁻⁵ m² s⁻¹ dargestellt. Bei einer Gleichverteilung der in einer Stunde produzierten Produktmoleküle über das gesamte Reaktorvolumen (1,8 L) würde sich eine Konzentration von 1,2·10⁻⁵ mol m⁻³ ergeben. Dieser Wert ist durch eine gestrichelte Linie markiert. Aus der graphischen Darstellung in Abbildung 3.7 geht hervor, dass bei Diffusionskonstanten unter 10⁻⁷ m² s⁻¹ (rote Linien) fast keine Produktmoleküle bis zur Kammerwand gelangen und eine Entnahme nur unmittelbar an der Probe möglich wäre. Im Bereich 10⁻⁷ bis 10⁻⁶ m² s⁻¹ (blaue Linien) könnte bereits ein Teil der Produktmoleküle an der Kammerwand entnommen werden, aber auf Grund des hohen Konzentrationsgradienten wäre auch hier noch die Probenentnahme direkt an der Probe vorteilhaft für die Umsatzquantifizierung. Ab Diffusionskonstanten von 10⁻⁵ m² s⁻¹ und größer liegen die berechneten Konzentrationen bereits unterhalb der gestrichelten Linie. Dies liegt an der verwendeten Gleichung (3.6), die die Produktverteilung im unendlichen Raum berechnet und daher nicht berücksichtigt, dass die Gasphase durch die Kammerwände bei $x=50$ mm begrenzt ist. Die Analyse zeigt damit, dass ab Diffusionskonstanten von 10⁻⁵ m² s⁻¹ und darüber die Diffusion für eine annähernde Gleichverteilung der Produkte in der Kammer sorgt und eine Entnahme direkt an der Kammerwand erfolgen kann.

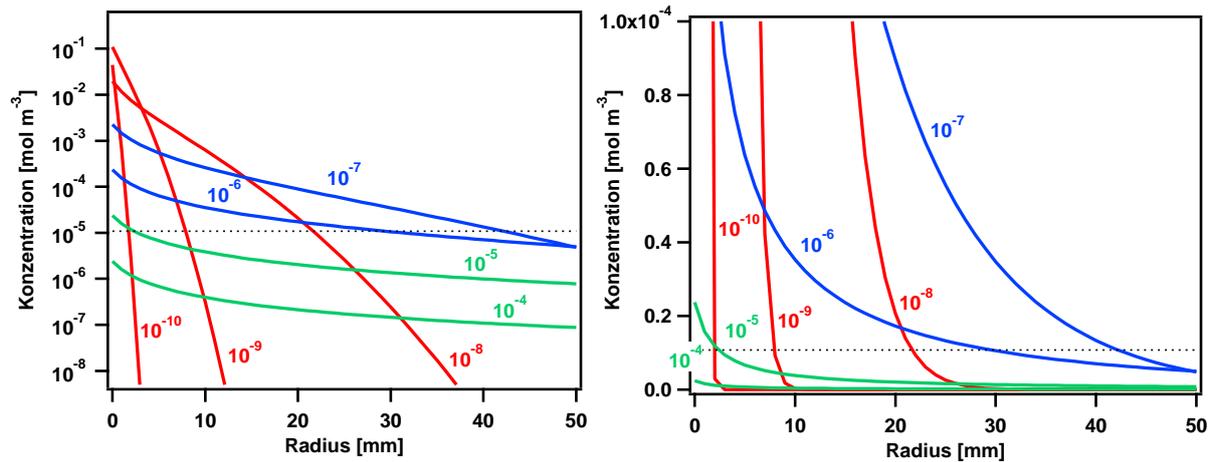


Abbildung 3.7: Einfluss des Diffusionskoeffizienten D auf den Konzentrationsverlauf nach Gleichung (3.7) auf logarithmischer und linearer Skala. Der Wert des jeweiligen Diffusionskoeffizienten D [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] steht neben den Kurven.

Zur Abschätzung der Diffusionskonstanten D der Kohlenwasserstoffe in der Synthesegasatmosphäre lässt sich die kinetische Gastheorie verwenden. Mit der mittleren freien Weglänge λ und der mittleren Geschwindigkeit der Gasteilchen \bar{c} erhält man

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{c} \quad (3.8)$$

Die mittlere freie Weglänge und die mittlere Teilchengeschwindigkeit ergeben sich zu:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \quad (3.9)$$

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

mit der Boltzmann-Konstante k , der Temperatur T , dem Stoßquerschnitt σ ($=\pi d^2$ mit Teilchendurchmesser d), dem Druck p , der Gaskonstante R und der molaren Molekülmasse M .¹⁸⁴ Damit lässt sich die Diffusionskonstante ausdrücken als:

$$D = \frac{2}{3nd^2} \left(\frac{kT}{\pi^3 m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

mit der Teilchenmasse m und der Teilchendichte n ($=\text{Teilchenzahl } N \text{ pro Volumen} = p/kT$).

Für die Diffusion in einem binären System aus zwei verschiedenen Gasen kann für die Masse m die reduzierte Masse (Masseschwerpunkt) m_{12} :¹⁸⁵

$$m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.12)$$

und der mittlere Teilchendurchmesser d_{12} :

$$d_{12} = 0,5(d_1 + d_2) \quad (3.13)$$

verwendet werden. Einen nahezu identischer Ausdruck für D findet sich bei Chapman und Cowling¹⁸⁶, die basierend auf der Boltzmann-Gleichung für die statistische Verteilung von Teilchen eine Näherung für die Diffusionskonstante D für ein binäres System aus starren und elastischen Gasteilchen (=ideales Gas) hergeleitet haben:

$$D_{12} = \frac{3}{8nd_{12}^2} \left(\frac{kT(m_1 + m_2)}{2\pi m_1 m_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

Basierend auf Gleichung (3.13) oder (3.14) können aus tabellierten Teilchendurchmessern (siehe Anhang A9) die Diffusionskonstanten für einige Kohlenwasserstoffmoleküle in Wasserstoff oder Kohlenmonoxid berechnet werden. Entsprechende Werte sowie in der Literatur beschriebene, experimentell bestimmte Werte sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

Tabelle 3.5: Diffusionskonstanten D [$10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$] für binäre Gasmischungen nach Gleichungen (3.13) und (3.14) mit aus Viskositätsmessungen¹⁸⁷ berechnete Teilchendurchmesser d (bei Raumtemperatur) und experimentell ermittelte Literaturwerte (die zugehörige Temperatur ist in grau gegeben).

Gase	D_{12} nach Gl. (3.13)	D_{12} nach Gl. (3.14)	D_{12} Literatur ¹⁸⁶	D_{12} Literatur ¹⁸⁷
H ₂ – CH ₄	5,34	6,67	6,25 (0 °C)	6,94 (15 °C)
H ₂ – C ₂ H ₄	4,63	5,78	6,25 (0 °C)	6,02 (25 °C)
H ₂ – C ₂ H ₆	4,27	5,34		
H ₂ – C ₃ H ₆	3,96	4,95		
H ₂ – C ₃ H ₈	3,53	4,42		4,50 (27°C)
H ₂ – CO	5,32	6,65	6,51 (0 °C)	
CO – CH ₄	1,75	2,19		1,53 (0 °C)
CO – C ₂ H ₄	1,34	1,68	1,16 (0 °C)	1,51 (0 °C)
CO – C ₂ H ₆	1,23	1,54		
CO – C ₃ H ₆	1,08	1,35		
CO – C ₃ H ₈	0,97	1,21		

Sowohl die berechneten als auch die experimentellen Diffusionskonstanten liegen alle im Bereich $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und sind damit nach Gleichung (3.7) und Abbildung 3.7 groß genug; um für eine annähernd homogene Produktkonzentration in der STM-Zelle zu sorgen (bei Messungen im Stundentakt).

Da es sich bei Gleichung (3.7) um eine genäherte Lösung der Diffusion in der STM-Zelle handelt, wurde ein weiterer Lösungsansatz zur Verifizierung einer ausreichenden Diffusion vorgenommen. Dazu wurde mit Hilfe der Software *COMSOL Multiphysics* eine Simulation der zeitabhängigen Produktverteilung in der STM-Zelle durchgeführt. Diese Software basiert auf der Finite-Elemente-Methode¹⁸⁸. Für die zeitabhängige Diffusion ist in der Software für chemische Transportreaktionen unter Punkt *Transport of Dilluted species* die Formel

$$\frac{\delta c}{\delta t} + \nabla(-D\nabla c) = R \quad (3.15)$$

zugrunde gelegt. R ist dabei eine Reaktionsrate, die für die Simulation gleich Null gesetzt wurde, da keine Reaktion der diffundierenden Teilchen berücksichtigt werden sollte. Eine potentiell auftretende Konvektion der Gasphase über der heißen Probe wurde vernachlässigt. Zur Simulation wurde die STM-Zelle mit einem Zylinder von 6 cm Radius und 16 cm Höhe genähert, was dem Volumen von 1,8 L entspricht. Als Gaskonzentration wurden im Zylinder $40,36 \text{ mol L}^{-1}$ Wasserstoff (CO war in der Programmbibliothek nicht verfügbar) vorgelegt, was bei Raumtemperatur einem Druck von 1 bar entspricht. Die Produktion von Kohlenwasserstoffmolekülen mit einer *tof* von $0,01 \text{ s}^{-1}$ wurde durch einen Fluss von Methanmolekülen mit $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durch ein Rohrstück mit 5 mm Innendurchmesser (=Probendurchmesser) am Boden des Zylinders simuliert. Die resultierende Geometrie ist in Abbildung 3.8(a) dargestellt. Die Simulation wurde mit dem kleinsten nach Gleichung (3.14) erhaltenen Diffusionskoeffizienten von $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ durchgeführt, um zu klären, ob dieser für eine gleichmäßige Produktverteilung in der Zelle ausreicht. Die resultierenden Konzentrationsverteilungen nach 1, 3 und 5 h Reaktionszeit sind in den Abbildung 3.8(b), (c) und (d) als Schnitte durch die Kammer farblich dargestellt. Zusätzlich sind neben den Abbildungen die maximal und minimal auftretenden Werte aufgeführt.

Abbildung 3.8(b) zeigt, dass nach einer Stunde die Konzentration in der Kammer weitgehend homogen bei etwa $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3}$ liegt. Bezogen auf die Synthesegaskonzentration bei einem bar entspricht dies 250 ppb. Unmittelbar über der Probe liegt die Konzentration zwar laut Simulation um etwa einen Faktor 6 höher, aber auf Grund der kleinen Probe und des großen Reaktorvolumens würde auch eine komplett homogene Verteilung nur einen geringfügig höheren Wert von 296 ppb ergeben. Nach 3 und 5 h (Abbildung 3.8(c+d)) erhöht sich die Konzentration der Produkte über der Probenoberfläche nur um etwa einen Faktor 1,5 beziehungsweise 2, während die Konzentration im restlichen Reaktor linear mit der Zeit steigt. Dies bedeutet, dass nur eine Probenentnahme am Rand des Reaktors sinnvoll ist, da nur hier die Konzentration proportional mit der Zeit steigt.

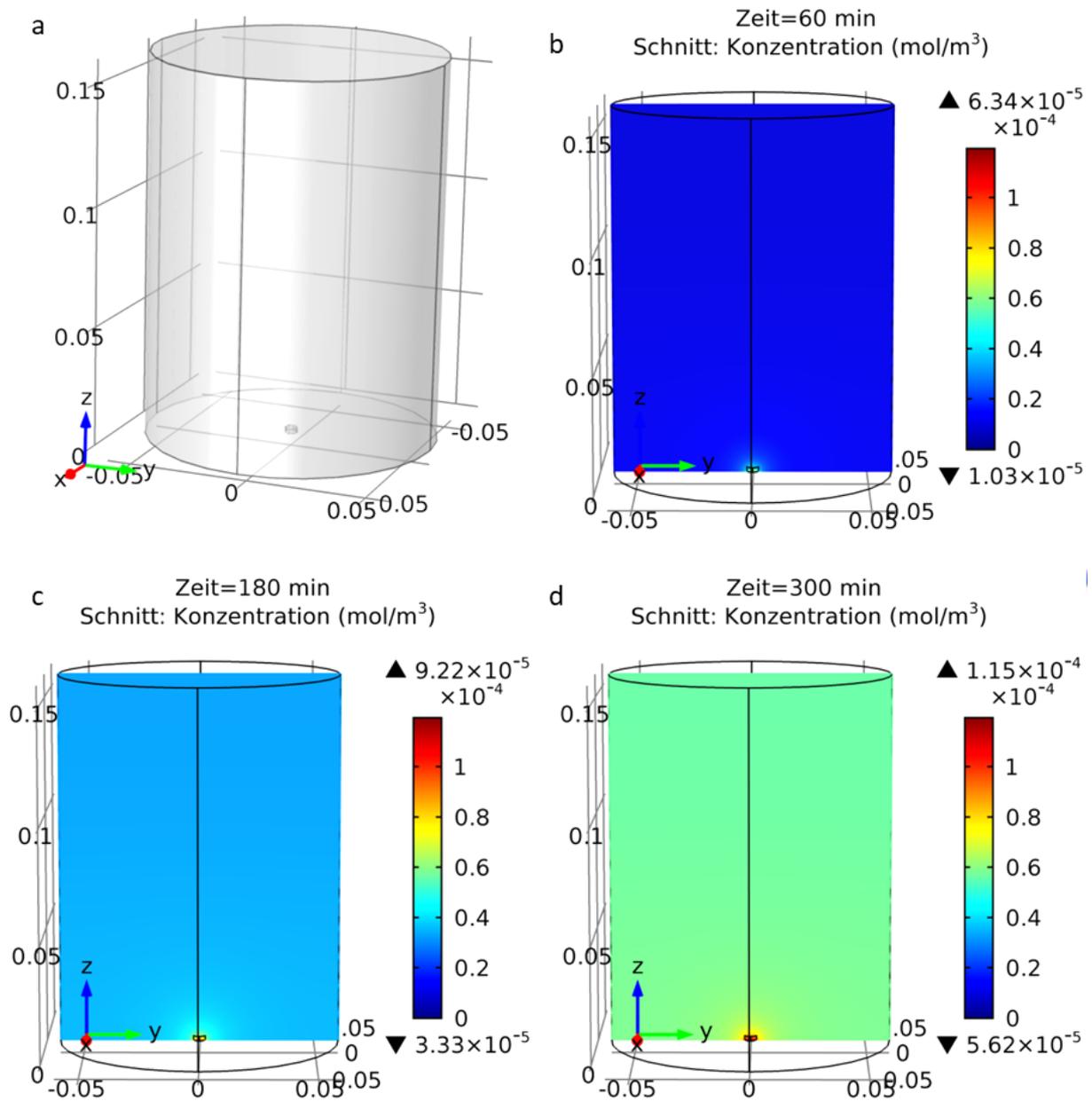


Abbildung 3.8: Simulation der Produktdiffusion mit Comsol Multiphysics, (a) schematischer Aufbau der STM-Zelle für die durchgeführten Simulationen, (b+c+d) Produktverteilung nach 1 h, 3 h und 5 h mit $D=1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; die Legende zeigt farblich kodiert die Konzentrationen sowie oben den maximalen und unten den minimalen Wert in der jeweiligen Graphik an.

Entsprechend der Ergebnisse der Diffusionskalkulationen und der Simulation wurde die Probenentnahme direkt am Rand des Reaktors realisiert und für die Berechnung der Katalysatoraktivität die mit dem GC ermittelten Konzentrationen als homogen in der Kammer angenommen. Unter dieser Annahme wird der maximale Fehler bei maximalem Druck (minimale Diffusion) und kürzester Reaktionszeit gemacht, was in dieser Arbeit den Experimenten bei 1 bar und 1 h Reaktionszeit entspricht. Laut Simulation wurden dabei für die Produktkonzentrationen maximal 18 % (250 ppb gegenüber 296 ppb) zu kleine Werte bestimmt. Vermutlich kam es aber auf Grund von Konvektion über der heißen Probenoberfläche zu einer zusätzlichen Durchmischung, so dass der tatsächliche Konzentrationsgradient in der Kammer noch kleiner war.

3.4.3 Aufbau des Gaschromatographen und Injektionssystems

Basierend auf den in Kapitel 3.4.1 abgeschätzten Produktkonzentrationen und den ausgeführten Abwägungen über die einzelnen Komponenten wurde ein speziell angefertigter Gaschromatograph beschafft, der die Quantifizierung von wenigen ppb kurzketziger Kohlenwasserstoffe in einer Synthesegas-Matrix gewährleistet und zudem bereits ab Probendrücken von ≥ 100 mbar verwendet werden kann. Um dies zu erreichen, besteht das Gesamtsystem aus einer Kombination von einem speziell entworfenen Injektionssystem (*controlled pressure injection*, CPI), einem großen Probenschleifenvolumen und einer Kryofalle zur Produktanreicherung. Eine schematische Darstellung des Systems ist in Abbildung 3.9 dargestellt und wird im folgenden Kapitel beschrieben.

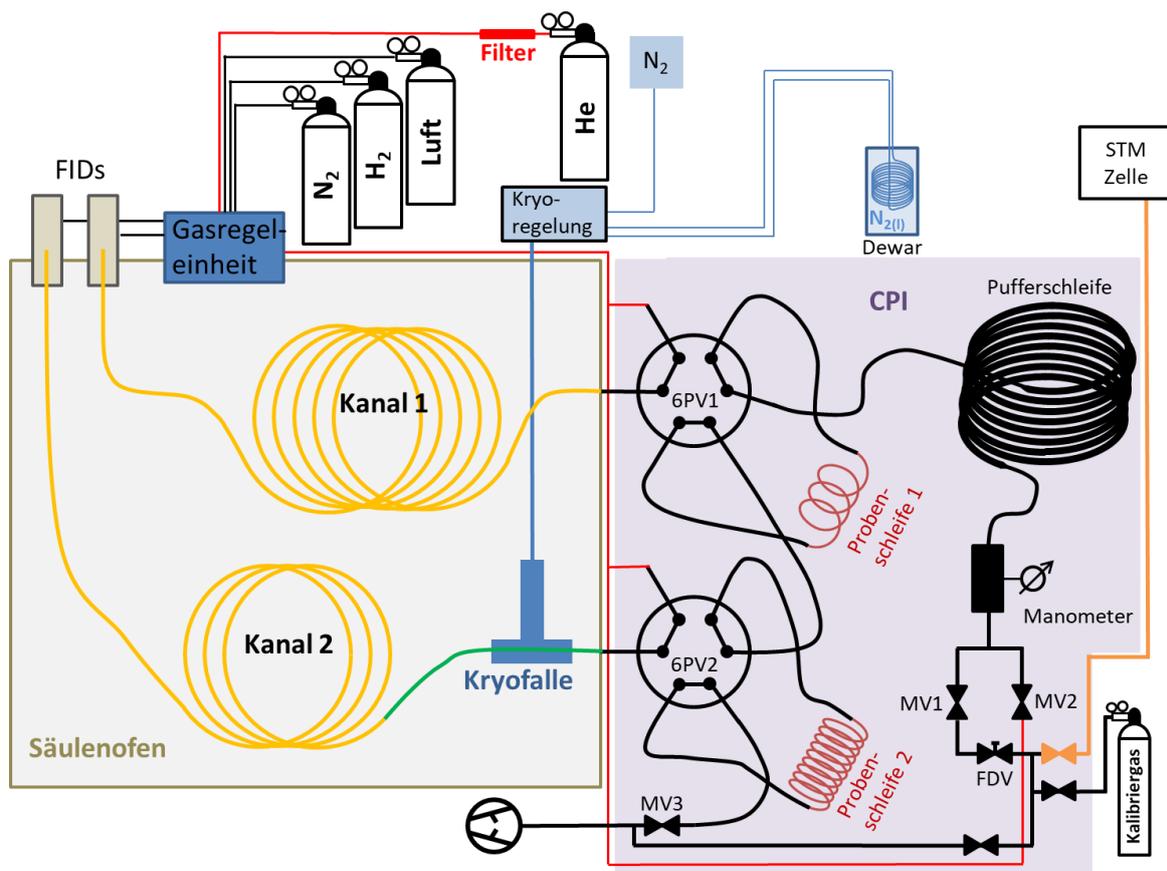


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Gaschromatographen mit angeschlossenem Injektionssystem (CPI). Die Kupferleitung zwischen STM-Zelle und CPI ist orange, die Helium-führenden Kapillarleitungen hellrot, die Probenschleifen dunkelrot und die restlichen Edeldahlleitungen schwarz dargestellt. Die gelben Leitungen im Säulenofen sind die Kapillarsäulen und das grüne Leitungsstück stellt die mikrogepackte Säule dar.

Der Gaschromatograph basiert auf dem Basissystem *Gasanalyzer Trace 1310* der Firma *Thermo Fisher* und wurde von der Firma *S+H Analytik GmbH* an die gesetzten Anforderungen angepasst. Das Basissystem besteht aus einem Temperatur-programmierbaren Ofen mit zwei Analysekanälen, einer digitalen Gasregel-einheit für das Trärgas und die Gase zur Versorgung der Detektoren sowie einem Modul zur Regelung der Ventile und anderer externer Geräte (in Abbildung 3.9 nicht gezeigt). Die Ansteuerung des Gerätes geschieht über das Programm *Chromeleon* der Firma *Thermo Fisher*, das

neben der Einstellung der Parameter des Basissystems eine automatisierte Peak-Identifikation und Quantifizierung basierend auf hinterlegten Kalibriermessungen erlaubt.

Das Trägergas Helium (Reinheit 99,999 Vol.%) wird durch einen Filter (MS-P100-1, *ValcoVici*) aufgereinigt, da kleinste Verunreinigungen ein stärkeres Rauschen der Detektoren verursachen und damit die Nachweisgrenze verschlechtern. Die Detektoren sind zwei Flammenionisationsdetektoren (FIDs), die für je einen Analysekanal zuständig sind und bei 250 °C betrieben werden, um Ablagerungen von Verunreinigungen zu vermeiden. Die FIDs werden mit Wasserstoff (Reinheit 99,999 Vol.%), synthetischer Luft (Reinheit 99,999 Vol.%) und Stickstoff (Reinheit 99,999 Vol.%) aus entsprechenden Gasflaschen versorgt. Laut Herstellerangaben liegt die Nachweisgrenze der FIDs bei <1,8 pg C/s, was bei dem verwendeten Trägergasfluss von 5 ml/min und einem Säulendruck von etwa 2 bar einer Konzentration von circa 22 ppb entspricht. An das Basissystem sind zwei 6-Port-Ventile (6PV1+2) mit jeweiliger Probenschleife montiert und ermöglichen die Probenaufgabe (Injektion) auf die beiden separaten Analysekanäle.

3.4.3.1 Säulen und Kryofalle

Für Kanal 1 beträgt das Probenschleifenvolumen 300 µL (Probenschleife 1), und als Trennsäule sind zwei in Reihe geschaltete Kapillarsäulen vom Typ Trace TG-BOND Q (30 m, 0,53 mm ID, *ThermoFisher*) verbaut. Die Säulenlänge von 60 m wurde so gewählt, dass eine ausreichende Trennung der Produktpeaks sichergestellt wird (Trägergasfluss 10 ml/min bei ca. 1,9 bar). Kanal 1 war für den Nachweis von Methan ab Konzentrationen >100 ppb vorgesehen, da der Siedepunkt von Methan nur etwa 30 °C über dem von flüssigem Stickstoff liegt und damit die vollständige Fixierung von Methan in der Kryofalle von Kanal 2 nicht sichergestellt war. Außerdem wurde Methan als Hauptprodukt erwartet (Tabelle 3.4), so dass eine Kryofokussierung nicht notwendig erschien. Es stellte sich jedoch im Verlauf der Experimente heraus, dass auch auf Kanal 2 mit der Kryofalle eine Quantifizierung von Methan reproduzierbar möglich war. Da durch die größere Probenmenge das Signal-Rausch-Verhältnis auf Kanal 2 deutlich besser ist, wurden für diese Arbeit nur Werte von Kanal 2 für die Quantifizierung von C₁-C₄ verwendet.

Für Kanal 2 ist eine Probenschleife von 5,4 mL (Probenschleife 2) verbaut, und als Säulen kommen eine Reihenschaltung aus einer mikro-gepackten Säule (HayeSep Q 80/100 2m, 0,53 mm ID, *Restek*) mit Kryofalle und eine Kapillarsäule (Trace TG-BOND Q, 30 m, 0,53 mm ID, *ThermoFisher*) zum Einsatz. Das etwa 20-fache Volumen der Probenschleife verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis und damit die Nachweisgrenze von Kanal 2 gegenüber Kanal 1 entsprechend, wie aus einer Gegenüberstellung von Chromatogrammen einer Kalibriergasmischung auf Kanal 1 und Kanal 2 berechnet werden kann (siehe Abbildung 3.10(a)). Ohne die Kryofalle würde die große Probenmenge lediglich zu sehr breiten Peaks und damit keiner Verbesserung der Nachweisgrenze führen.

Die verwendete Kryofalle (MicroJet CryoTrap, *Frontier Lab*) besteht aus einem kurzen T-Stück aus Glas (MicroJet Tube), durch das die Säule geführt ist. Die Regelung der Kryofalle erfolgt vollautomatisch über einen eigenen Controller, der mit der digitalen Regeleinheit des Gaschromatographen verbunden ist. Diese startet vor jeder GC-Messung die Kühlung des T-Stücks mit Stickstoff, der zuvor durch einen Flüssigstickstoff-Dewar geführt wird. Dadurch werden etwa 3 cm der Säule auf <-194 °C ($T_{\text{sdp}(N_2)} = -196 \text{ °C}$) gekühlt, um die Analyten in diesem Bereich zu kondensieren und damit zu fokussieren. Die Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs wird an der Säule nicht vollständig erreicht, weshalb <-194 °C als Sollwert gewählt ist.

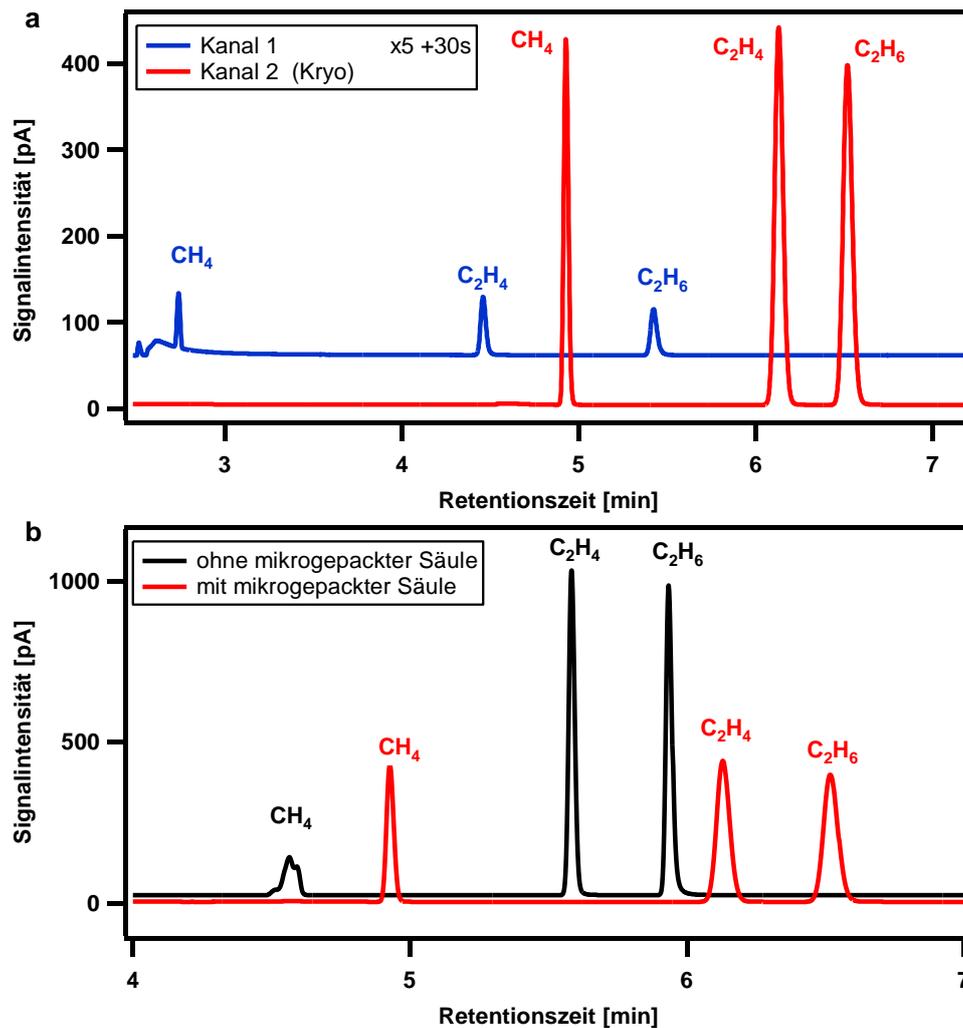


Abbildung 3.10: Chromatogramme der Kalibriergasmischung (je 10 ppm C₁-C₄ in einer 2:1 H₂:CO Mischung). (a) Die Gegenüberstellung von Kanal 1 und 2 (mit mikrogepackter Säule) zeigt die deutlich intensiveren Peaks auf Kanal 2 durch die größere Probenschleife; das Signal von Kanal 1 wurde zur besseren Veranschaulichung mit einem Faktor 5 multipliziert und um +30 s verschoben; (b) Gegenüberstellung von Messungen mit und ohne mikrogepackter Säule; zur Veranschaulichung sind zudem in (a) und (b) nur die Bereiche der Chromatogramme gezeigt, in denen Methan, Ethan und Ethylen eluieren.

Vom Hersteller war als Säule auf Kanal 2 nur eine 30 m lange Kapillarsäule mit Kryofalle verbaut, bei der aber Testmessungen am Reaktor¹⁸⁹ zeigten, dass sich im Laufe der Zeit die Trennleistung verschlechterte und Spikes in den Chromatogrammen auftraten. Dies deutete auf eine schnelle Degeneration der Säule und die Freisetzung von Partikeln des Säulenmaterials hin, was insoweit bestätigt wurde, als dass am Ende der Messreihe im Säulenstück in der Kryofalle optisch keinerlei Säulenmaterial mehr erkennbar war.^{139, 189} Ursache dafür war vermutlich das schnelle Abkühlen und Aufheizen der Säule. Deshalb wurde für die Messungen am HP-STM die mikro-gepackte Säule vor die Kapillarsäule angeschlossen. Diese Silizium-beschichtete Edelstahlkapillare ist wie die Kapillarsäule mit porösem, organischem Polymer als Trägermaterial bestückt, jedoch ist dieses dichtgepackt, wodurch die Freisetzung und damit der Verlust von Säulenmaterial im Bereich der Kryofalle unterbunden wird. Nach Einbau der Säule zeigten sich keine Spikes mehr im Chromatogramm und zusätzlich verbesserte sich die Quantifizierung des Methans erheblich, da mit der mikrogepackte

Säule ein scharfer Peak für Methan erhalten wird, während dieser vorher ein deutlich breiterer Multippeak war (siehe Vergleich in Abbildung 3.10(b)). Dies ist dadurch erklärbar, dass mit der mikrogepackten Säule deutlich mehr Säulenmaterial und damit mehr Oberfläche in der Kryofalle vorhanden ist und dies die Adsorption der Produkte verbessert. Gerade bei Methan ist dies von Vorteil, da Methan den niedrigsten Siedepunkt der nachzuweisenden Produkte besitzt und daher am schlechtesten in der Kryofalle gebunden werden kann. Gleichzeitig verschlechterte sich durch die mikrogepackte Säule die Trennleistung auf Kanal 2 geringfügig, wie in Abbildung 3.10(b) an der Breite der Peaks ersichtlich ist. Der Grund dafür ist vermutlich die schlechtere Trennleistung der mikrogepackten Säule, sowie die Erhöhung des Trägergasdruckes, um wieder einen Fluss von 5 ml/min zu erreichen. Die 5 ml/min Flussgeschwindigkeit wurde von *S+H Analytik* für eine optimale Trennleistung auf der verwendeten Kapillarsäule bestimmt und daher nicht weiter optimiert. Die etwas geringere Trennleistung wurde in Kauf genommen, da sie für die Quantifizierung der Produkte noch ausreichte und sich dafür die Reproduzierbarkeit und die Methanquantifizierung verbesserte sowie das Auftreten von Spikes unterbunden wurde.

3.4.3.2 Injektionssystem (CPI)

Das Injektionssystem (CPI) muss sicherstellen, dass der Druckunterschied zwischen den Probenschleifen und der Säule nicht zu groß ist, da es sonst bei der Injektion zu einem abruptem Abfall des Säulendrucks kommt und dies zu Störungen an den Detektoren führt. Da die Säulen über Atmosphärendruck betrieben werden, müssen die Probenschleifen auf mindestens Atmosphärendruck (1 bar) komprimiert werden. Zusätzlich muss sichergestellt werden, dass bei jeder Messung eine reproduzierbare Menge Probe injiziert wird, um die Analytenkonzentrationen durch den Vergleich mit den Kalibriermessungen bestimmen zu können. Um diese Anforderungen zu erfüllen, entnimmt das Injektionssystem für jede Messung aus dem Reaktorraum eine Probe und befüllt eine evakuierte Pufferschleife (4 m, ca. 0,49 cm ID, ca. 76 ml, Basisdruck <1 mbar), bis ein voreingestellter Probendruck von 80 mbar erreicht ist. Sobald der eingestellte Probendruck in der Pufferschleife (*loop pressure*, LP) erreicht ist, schließt die Regelung Magnetventil 1 und öffnet Magnetventil 2 zum Trägergas Helium, welches als Füllgas die Probe aus der Pufferschleife in die Probenschleifen komprimiert (Dauer etwa 60 s). Die Volumina der Pufferschleife und der beiden Probenschleifen sowie der Entnahmedruck von 80 mbar sind so gewählt, dass die Gasprobe nach der Kompression die beiden Probenschleifen mehr oder weniger genau auffüllt. Es wird dabei angenommen, dass es nicht zu einer Durchmischung von He und der Gasprobe kommt. Ist ein Druck von 1 bar erreicht, wird Magnetventil 2 geschlossen, und die beiden am Chromatographen montierten 6-Port-Ventile schalten die Probenschleifen auf die Säulen, woraufhin die Messung startet (Zeitpunkt $t=0$ im Chromatogramm). Durch diesen Aufbau ist es möglich, Proben ab einem Druck im Reaktorraum von ≥ 100 mbar verwenden zu können.

Die Probe gelangt über eine Kupferleitung und ein manuell betätigtes Messing-Ventil (in Abbildung 3.9 orange dargestellt) aus dem Reaktorraum zum CPI. Vor dem Magnetventil 1 (MV1) des CPI ist zusätzlich ein Feindosierventil (FDV) vorgeschaltet, um je nach Druck in der STM-Zelle (100 – 1000 mbar) die Flussmenge so drosseln zu können, dass die Dosierregelung ausreichend Zeit zum genauen Einstellen des Drucks über Magnetventil 1 (MV1) hat (ca. 15 s notwendig). Für die Druckmessung ist nach dem Magnetventil 1 ein Membranmanometer verbaut. Über Magnetventil 3 werden direkt anschließend die Pufferschleife und nach Zurückschalten der 6-Port-Ventile (nach 2,5 min) auch die Probenschleifen wieder bis zur nächsten Messung mit einer separaten Drehschieberpumpe evakuiert. Ebenso wird die Leitung zwischen Messing-Ventil und Magnetventil 1

über ein manuell betätigtes Ventil evakuiert. Das Gesamtvolumen des CPI beträgt etwa 88 mL, so dass zur Befüllung des CPI $7 \cdot 10^{-3}$ mbar m^3 Probe benötigt werden. Das Volumen zwischen Messing-Ventil und MV1 wurde aus den Rohrdurchmessern auf etwa 5 ml abgeschätzt.

3.4.4 Kalibrierung und Quantifizierung

Zur Kalibrierung des Gaschromatographen wurde eine Mischung aus kurzkettigen Kohlenwasserstoffen in einer 2:1 H_2 :CO-Matrix verwendet, die von der Firma *AirLiquide* hergestellt und exakt analysiert wurde. Die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe in der Kalibriermessung betragen jeweils etwa 10 ppm (*parts per million*) und liegen damit um einige Größenordnungen über den erwarteten Konzentrationen in den Umsatzexperimenten. Grund dafür ist die aufwendige Herstellung von Konzentrationen im ppb-Bereich. Die genaue Zusammensetzung der Kalibriergasmischung ist Tabelle 3.6 zu entnehmen. Ein Chromatogramm der Kalibriergasmischung auf Kanal 2 ist in Abbildung 3.11 (schwarze Kurve) enthalten. Die Retentionszeiten zeigen, dass die Kohlenwasserstoffe (bis auf Acetylen) entsprechend ihrer Siedepunkte von der verwendeten Säule eluieren und damit die ungesättigten Kohlenwasserstoffe geringfügig kürzere Retentionszeiten aufweisen als ihre gesättigten Derivate.

Der Vergleich des Chromatogramms der Kalibriergasmischung mit Chromatogrammen der Umsatzmessungen am HP-STM zeigten, dass neben den Peaks der Kalibriergaskomponenten weitere Peaks durch die Produktgasmischung hervorgerufen wurden (siehe Abbildung 3.11). Ein intensiver Peak erschien unmittelbar vor Butan, welcher analog zu den C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffen vermutlich But-1-en zugeordnet werden kann. Um dies zu verifizieren, ist zusätzlich ein Vergleich mit einem publizierten Chromatogramm¹⁹⁰ eines Kohlenwasserstoffgemisches (Anhang A10) durchgeführt, welches ebenfalls auf einer Hayesep Q-Kapillarsäule aufgetrennt wurde. Der Vergleich zeigt, dass neben But-1-en nur Isobutan, Isobuten und 1,3-Butadien vor n-Butan eluieren. Da in der Fischer-Tropsch-Synthese hauptsächlich lineare, einfach ungesättigte oder gesättigte Kohlenwasserstoffketten gebildet werden, erscheinen Isobutan, Isobuten und 1,3-Butadien als Produkte unwahrscheinlich.⁷ Daher wird im Rahmen dieser Arbeit angenommen, dass der Peak bei etwa 10 Minuten Retentionszeit But-1-en zugeordnet werden kann. Analog könnte es sich bei der zuletzt eluierenden Komponente X um trans-But-2-en handeln (cis-But-2-en bildet im Chromatogramm in Anhang A10 einen Peak mit But-1-en), welches jedoch auf Grund der sehr geringen Mengen in der Auswertung der Umsatzmessungen vernachlässigt wurde. Ein weiterer Peak, der nicht den Komponenten der Kalibriergasmischung zugeordnet werden konnte, tauchte in einigen Messungen zwischen Ethylen und Ethan auf und kann durch den Vergleich mit dem publizierten Chromatogramm eindeutig Acetylen zugeordnet werden. Zur Quantifizierung von Acetylen und 1-Butylen wurden die Peakflächen mit denen von Ethan beziehungsweise Butan verglichen, da die verwendeten FIDs sensitiv auf die Anzahl an C-Atomen sind (siehe Kapitel 2.4).

Tabelle 3.6: Zusammensetzung, ermittelte Retentionszeiten und Siedepunkte der Komponenten des GC-Kalibriergases sowie Acetylen und But-1-en aus einer Umsatzmessung.

Komponente	Konzentration [ppm]	Retentionszeit [min]		Siedepunkte [°C] ¹⁹¹
		Kanal 1	Kanal 2 (Kryo)	
Methan	9,67 ± 0,19	2,24	4,93	-161
Ethylen	9,58 ± 0,19	3,96	6,13	-102
Acetylen	--	--	6,37	-84
Ethan	9,49 ± 0,19	4,82	6,52	-89
Propen	9,45 ± 0,19	8,36	8,33	-47
Propan	9,60 ± 0,19	8,56	8,48	-42
But-1-en	--	--	10,03	-6
n-Butan	9,50 ± 0,19	10,52	10,13	-1
CO	30,91 ± 0,62 %			
H ₂	Rest			

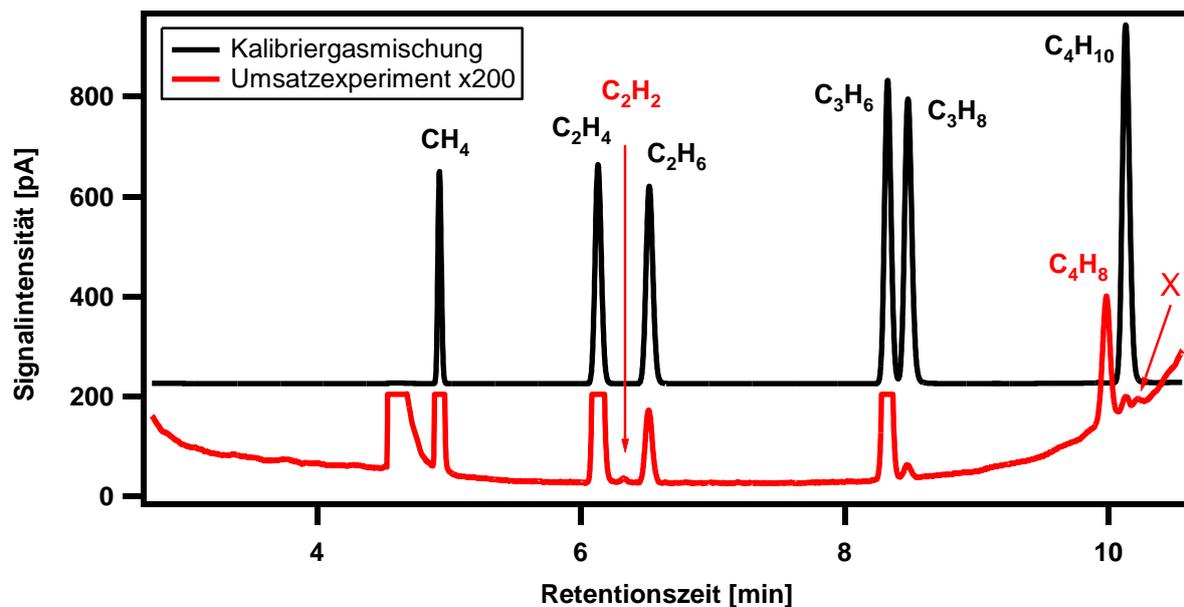


Abbildung 3.11: Chromatogramme einer Kalibrierung und einer Umsatzmessung mit Co(0001) auf Analysekanal 2. Zusätzlich zu den im Kalibriergas vorhandenen Kohlenwasserstoffe konnten in Umsatzexperimenten stets 1-Buten (C₄H₈) und teilweise Acetylen (C₂H₂) nachgewiesen werden. Die Peaks von H₂/CO (eluiert vor CH₄), CH₄, C₂H₄ und C₂H₆ sind zur besseren Übersichtlichkeit abgeschnitten. Der Peak von H₂/CO in der Umsatzmessung ist kein echtes Signal, sondern wird durch die Störung der Flamme des FID hervorgerufen. Für die Darstellung wurde die Umsatzmessung x200 genommen.

Die in Tabelle 3.6 aufgeführten Retentionszeiten wurden am Tag der Kalibrierung mit der Kalibriermischung von der verwendeten GC-Software bestimmt. Allerdings handelt es sich dabei nur um eine Momentaufnahme, da im Laufe von Monaten leichte Änderungen der Retentionszeiten beobachtet werden konnten. Um dies zu visualisieren, sind in Abbildung 3.12 Chromatogramme von weitestgehend vergleichbaren Umsatzmessungen im Abstand von jeweils etwa einem Monat dargestellt. Nicht nur die Retentionszeiten der Kohlenwasserstoffe, sondern auch die des breiten

Peaks der H_2/CO -Matrix bei 1 bis 3 Minuten waren der Veränderung unterworfen (H_2/CO stören die Flame der FIDs und erzeugen dadurch den erhöhten Untergrund und keinen richtigen Peak). Die Veränderungen sind höchstwahrscheinlich zum einen auf temporäre Veränderungen der Säule, beispielsweise durch Wasser, und eine kontinuierliche Alterung der Säule, zurückzuführen.¹³⁹ Wie bereits im Kapitel 3.4.3.1 beschrieben, wurde in vorangegangenen GC-Messungen am Reaktor eine Alterung der Kapillarsäule in der Kryofalle beobachtet. Da sich aber die gesamten Chromatogramme und nicht nur einzelne Peaks verschoben, war immer eine eindeutige Zuordnung der Peaks möglich.

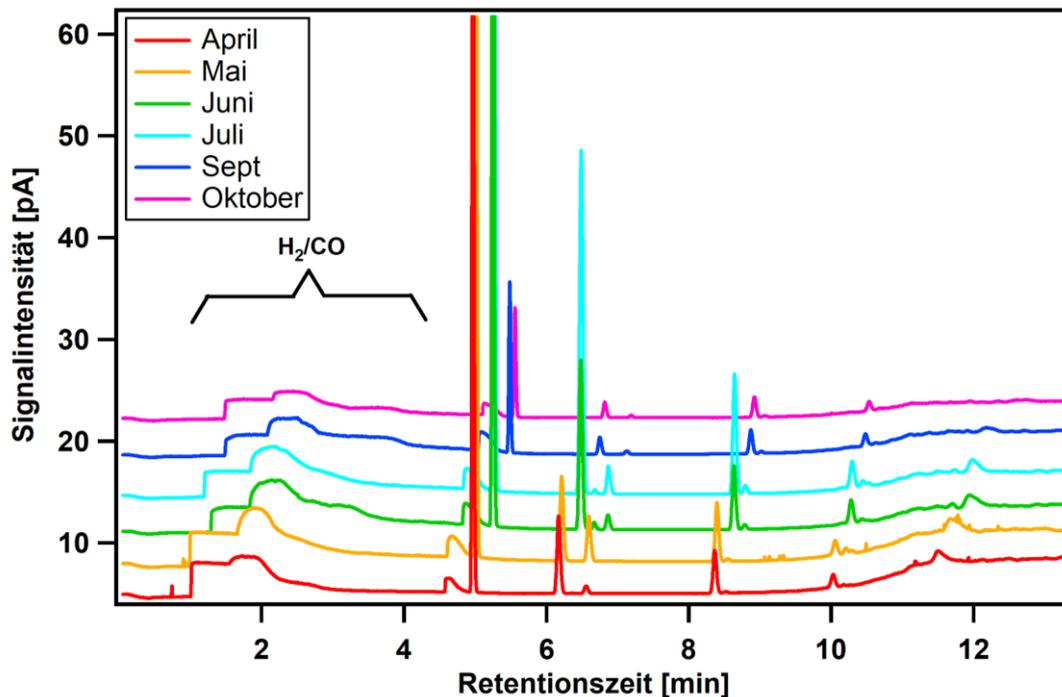


Abbildung 3.12: Chromatogramme von Umsatzexperimenten, die eine Veränderung der Retentionszeiten auf einer Zeitskala von Monaten zeigen.

Neben der Verschiebung der Retentionszeiten fiel auch eine Abnahme der quantifizierten Produktkonzentrationen in vergleichbaren Umsatzexperimenten im Laufe von Monaten auf. Das gleiche Phänomen konnte bereits bei den Testmessungen mit dem GC am Reaktor beobachtet und auf den Verlust an stationärer Phase in der Kryofalle zurückgeführt werden. Daher ist anzunehmen, dass es durch die starke thermische Beanspruchung des Säulenmaterials in der Kryofalle auch mit der mikrogepackten Säule zu einem Verlust an Kapazität kam. Die stationäre Phase kann bei der mikrogepackten Säule zwar nicht durch die Freisetzung von Partikeln aus der Falle abtransportiert werden, dennoch ist eine Veränderung des porösen Materials denkbar, die ebenso zu einem Verlust an Kapazität führt. Parallel zur Abnahme der detektierten Produktkonzentrationen konnte auch eine Reduzierung des H_2/CO -Peaks beobachtet werden, der zu Beginn der Chromatogramme als breiter Peak vor den Kohlenwasserstoffen erscheint (siehe Abbildung 3.12). Da jedoch in jeder GC-Messung die gleiche Menge Reaktionsgas auf die Säule aufgebracht wird und die Konzentration der Produkte stets weit unter 1 % der Gesamtgasmenge lag, sollte die Intensität des H_2/CO -Peaks konstant sein. Zur Veranschaulichung des Phänomens ist in Abbildung 3.13 die Intensität des H_2/CO -Peaks der jeweils ersten Messung einiger durchgeführter Umsatzexperimente gegen die Zeit aufgetragen.

Bereits in den ersten Messtagen ist eine deutliche Verringerung der Peakintensität erkennbar. Wurde einige Zeit keine Messung durchgeführt, lag die Peakintensität in den darauffolgenden Experimenten wieder höher (angezeigt durch Pfeile). Erst nach zahlreichen Messungen im Laufe von Monaten ist eine Stabilisierung der Intensität im Bereich von 5 pA·min zu erkennen.

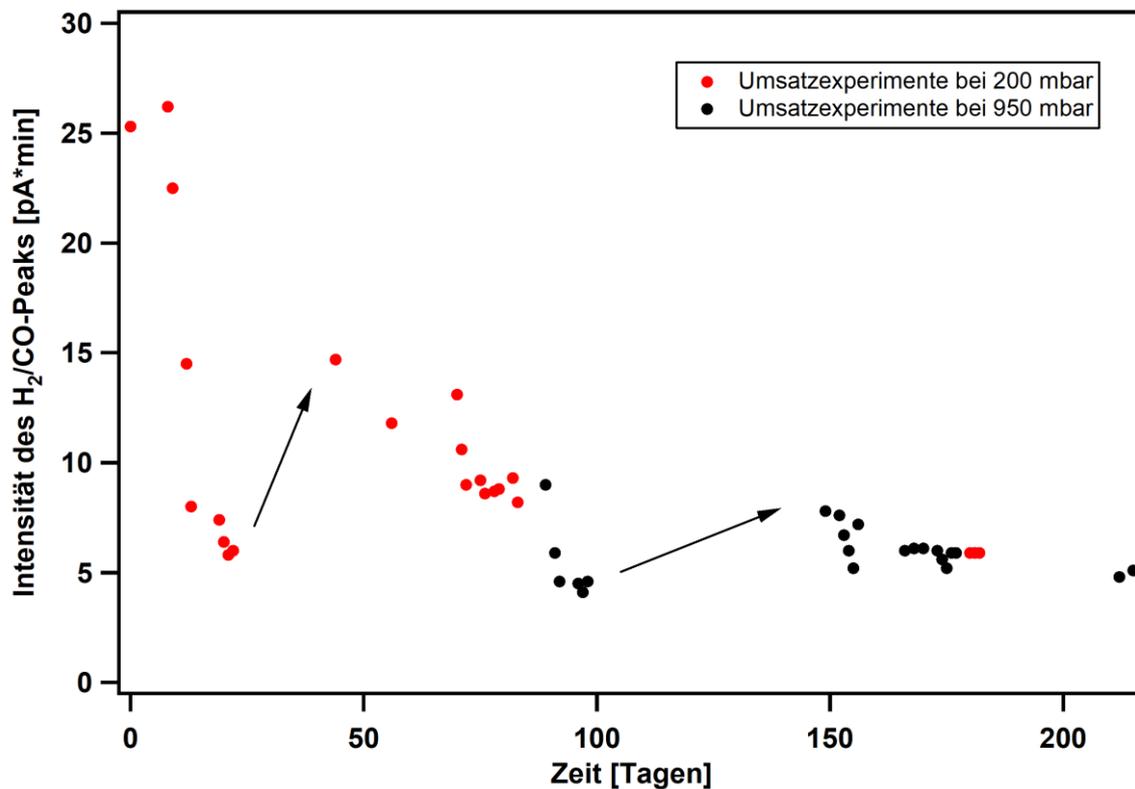


Abbildung 3.13: Veränderung des H₂/CO-Peaks in den Chromatogrammen im Laufe der am HP-STM durchgeführten Umsatzexperimente bei 200 und 950 mbar Synthesegas. Pfeile markieren einen Anstieg der Peakintensität nach längeren Messpausen.

Die Verringerung des H₂/CO-Peaks im Laufe der Zeit verfestigte die Vermutung, dass der Rückgang an Aktivität in den Umsatzexperimenten im Lauf der Monate auf eine Alterung der Säule in der Kryofalle zurückzuführen ist. Um den Effekt zu kompensieren, wäre die regelmäßige Wiederholung von Kalibriermessungen möglich. Nach Kalibriermessungen musste jedoch das Gasleitungssystem des CPI ausgeheizt werden, um sicherzustellen, dass die vergleichsweise hohen Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Kalibrier gas die nachfolgenden Umsatzmessungen nicht verfälschten. Daher wurde statt der Rekalibrierung des GCs der H₂/CO-Peak als interner Standard verwendet, um die Kohlenwasserstoffkonzentrationen in den Umsatzmessungen zu normieren. Als Referenz wurde der H₂/CO-Peak der Kalibriermessung verwendet, dessen Intensität 13,3 pA·min betrug.

Die Quantifizierung der Probenkonzentrationen c von Spezies x durch den Gaschromatographen geschah durch die verwendete Software und basiert auf dem Vergleich der Peakintensitäten von Probenmessung und Kalibriermessung. Bei Flusseexperimenten wurde aus der Produktkonzentration c

(in Produktteilchen durch Gesamtgasteilchen), der Flussgeschwindigkeit $Q = \frac{dV}{dt}$ und dem Druck p die pro Zeit gebildeten Produktmoleküle $\frac{dN_x}{dt}$ berechnet:

$$\frac{dN_x}{dt} = c \cdot \frac{dV}{dt} \cdot \frac{p}{RT} \cdot N_A \quad (3.16)$$

Bei Batchexperimenten wurde aus der Änderung der Produktkonzentrationen mit der Zeit $\frac{dc}{dt}$ unter Einbeziehung von Druck p und Volumen V des Reaktionsraums die Änderung der Produktmoleküle mit der Zeit $\frac{dN_x}{dt}$ berechnet:

$$\frac{dN_x}{dt} = \frac{dc}{dt} \cdot V \cdot \frac{p}{RT} \cdot N_A \quad (3.17)$$

Die Aktivität wird in dieser Arbeit stets als Produktbildungsrate (*tof*), der Bildung von Produktmolekülen pro aktivem Zentrum des Katalysators pro Sekunde, angegeben. Da zur Berechnung nur die makroskopische Größe A [cm²] der Proben, nicht aber die Dichte an aktiven Zentren bekannt war, wurde die *tof* auf die Dichte an Cobalt-Oberflächenatomen einer dichtgepackten Co(0001)-Oberfläche ($N_{CoOF} = 1,833 \cdot 10^{15}$ cm⁻²) bezogen. Die Produktbildungsraten (*tofs*) können somit nach Gleichung (3.18) berechnet werden:

$$tof(x) = \frac{dN_x}{dt} \cdot \frac{1}{A \cdot N_{CoOF}} \quad (3.18)$$

Zusätzlich zur Bestimmung der Produktionsraten der einzelnen Kohlenwasserstoffe wurde für die Umsatzmessungen in der STM-Zelle die Gesamtaktivität als Kohlenmonoxid-Umsatzrate berechnet. Dazu wurde die Menge an verbrauchtem CO aus den individuellen *tof*(x) der Kohlenwasserstoffe berechnet, indem diese zuerst mit der jeweiligen Anzahl an Kohlenstoff-Atomen n des Moleküls multipliziert und anschließend aufaddiert wurden:

$$tof(CO) = \sum_n tof(C_n) \cdot n \quad (3.19)$$

3.5 Testreaktor

Der Testreaktor ist ein Flussreaktor, der in dieser Arbeit verwendet wurde, um die Machbarkeit von Umsatzexperimenten am HP-STM bei Drücken bis zu einem bar mit Hilfe des vorhandenen Massenspektrometers zu evaluieren (Kapitel 0). Als Proben wurden dazu polykristalline Cobalt-Folien und einkristalline Co(0001)-Filme verwendet. Zusätzlich wurden am Testreaktor Versuche zur Identifizierung von potentiellen Nickel-Quellen durchgeführt (Kapitel 3.1).

3.5.1 Komponenten des Testreaktors

Ursprünglich wurde der Reaktor für Testmessungen zur Epoxidierung von Ethylen aufgebaut¹²⁶ und von Ehrensperger⁷² für Versuche zur Fischer-Tropsch-Synthese erweitert. Der grundsätzliche Aufbau und die Funktionsweise wurden bereits im Detail beschrieben.¹²⁶ Das komplette System besteht aus einem Gasleitungssystem, einem Quarzglasrohr als Reaktorvolumen und daran anschließend einem Quadrupol-Massenspektrometer zur Produktanalyse. Das Quarzglasrohr limitiert den maximalen Druck auf 1 bar. Der verwendete Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.14 dargestellt.

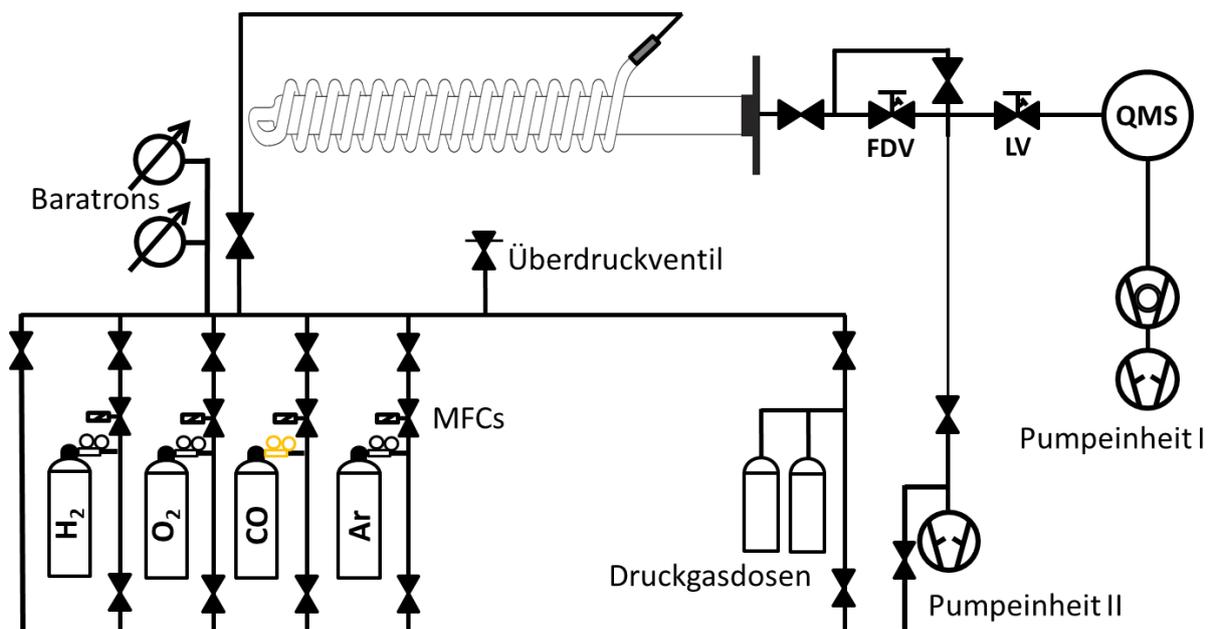


Abbildung 3.14: Schematischer Aufbau des Testreaktors, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde (basierend auf einer Darstellung des ursprünglichen Aufbaus von Böcklein¹²⁶). Die Edelstahlleitungen sind in schwarz, der Messing-Druckminderer von CO ist in gelb dargestellt.

Das Gasleitungssystem besteht aus 6- und 8 mm-Edelstahlrohren (Innendurchmesser 4 und 6 mm, AISI 304/304L, Swagelok) und verbindet die Druckgasflaschen mit dem Reaktor. Aus Druckgasflaschen steht Ar (99,999 Vol.%), O₂ (99,995 Vol.%), H₂ (99,9999 Vol.%) und CO (99,997 Vol.%) der Firma *Air Liquide* zur Verfügung. Zu Beginn der Arbeit wurde CO noch wie in der vorangegangenen Arbeit aus einer Druckgasdose entnommen. Da es jedoch zu Kontaminationen mit Nickel aus dem verwendeten Edelstahl-Druckminderer sowie Schwefel-Verunreinigungen im CO-Gas

der Druckgasdose kam, wurde diese durch eine Aluminium-Druckgasflasche (10 L, 200 bar) mit einem Druckminderer aus Messing ersetzt. Ebenso wurde Wasserstoff mit höherer Reinheit verwendet, da Experimente von Ehrensperger am HP-STM deutliche Schwefel-Verunreinigungen im 99,999 Vol.-%igen H₂ ergaben.⁷² Die Leitungen der vormals angeschlossenen Gase Ethylen und Methan wurden kurz nach Beginn dieser Arbeit vom Gasleitungssystem abgetrennt, da Vorversuche am HP-STM zeigten, dass bereits geringste Mengen Ethylen zu hohen Kohlenstoff-Ablagerungen auf der Cobalt-Probe führen. Zusätzlich wurden zwei Anschlüsse ohne Massenflussregler angebracht, an die Druckgasdosen angeschlossen werden können. Daran wurden in dieser Arbeit zur Kalibrierung des Massenspektrometers wahlweise Ethan, Propan oder Butan angeschlossen. Die Druckmessung erfolgt im Gasleitungssystem über zwei *Baratrons* (Typ 121A, MKS) mit sich überschneidenden Druckbereichen (0,05 – 10 mbar und 5 – 1000 mbar), um den gesamten Druckbereich erfassen zu können.

Massenflussregler (*mass flow controller*, MFC, *Bronkhorst*) im Gasleitungssystem erlauben die Einstellung von Gasflussmengen, wobei die in dieser Arbeit verwendeten Massenflussregler einen Maximalfluss von 1 sccm (Standardkubikzentimeter) (O₂), 1,5 sccm (Ar), 10 sccm (CO) und 100 sccm (H₂) haben. Das Gasleitungssystem ist mit einem Ultra-Torr-Verbinder an den Quarzglasreaktor angeschlossen, der selbst aus einer 250 cm langen Wendel (4 mm Innendurchmesser) und einem 50 cm langen Rohr (14 mm Innendurchmesser) als Reaktionsraum besteht. Das gesamte Reaktorvolumen beträgt 212 cm³. Die Wendel sorgt für das Aufheizen des Gasstromes bevor dieser im Reaktionsraum auf die Probe trifft. Der Ausgang des Reaktionsraums ist über einen Quarz-Durexglas-Metallübergang mit CF16-Flansch aus Edelstahl an die Edelstahlleitungen zur Pumpeneinheit und zum QMS-Trakt angeschlossen. Für Reaktionsexperimente befindet sich der gesamte Quarzglasreaktor in einen Temperatur-programmierbaren Röhrenofen. Für Umsatzexperimente werden die Proben in der Mitte des Reaktorrohres platziert und zur Temperaturregelung und –Messung ein Typ-K-Thermoelement auf Höhe der Probe zwischen Wendel und Rohr angebracht.

Die Ableitung des Produktgasstromes aus dem Reaktor zur Pumpe (Pumpeinheit II) erfolgt über ein 3 mm-Edelstahlrohr (1,6 mm Innendurchmesser). Über ein Leckventil (LV) wird ein kleiner Anteil des Produktgases in den QMS-Trakt abgezweigt und dort mit Hilfe des QMS analysiert. Dazu ist der QMS-Trakt mit einer Turbomolekularpumpe (Pumpeinheit I, Basisdruck 1·10⁻⁹ mbar), einem Ionisationsmanometer und einem QMS (QMA/QMS 200, *Peiffer-Vacuum*) ausgestattet. Um den Druck im Reaktor einzustellen, können entweder die Flüsse der Eduktgase angepasst oder die Pumpleistung von Pumpeinheit II durch die Ventile am Ausgang des Reaktors variiert werden. Anfänglich wurde dazu das Absperrventil unmittelbar nach dem Quarzglasreaktor oder das vor der Pumpeinheit II verwendet. Um eine feinere Einstellung der Pumpleistung zu ermöglichen, wurde im Laufe dieser Arbeit ein zusätzliches Feindosierventil (FDV) in die Ableitung eingebaut (Abbildung 3.14). Parallel zum FDV wurde ein Bypass eingerichtet, um nach Hochdruckexperimenten ein rasches Evakuieren mit der angeschlossenen Drehschieberpumpe von Pumpeinheit II zu gewährleisten. Beim Evakuieren wurde stets ein Basisdruck von 0,038 mbar erreicht.

Da in dieser Arbeit in Umsatzexperimenten am Reaktor nicht nur Methan, sondern auch höhere Kohlenwasserstoffketten nachgewiesen werden sollten, wurden die Leitung und die Ventile zwischen Reaktor und QMS-Trakt mit einem Heizband auf etwa 70°C geheizt. Dies soll verhindern, dass Produkte an den Wänden haften und sich dadurch dem Nachweis im QMS entziehen. Dies war notwendig, da sich bereits bei der Dosierung von Propan und Butan in den 25 °C kalten Reaktor für

die Bestimmung der QMS-Sensitivitäten zeigte, dass diese Gase stärker an den Wänden des Reaktors haften. Nur durch Heizen des gesamten Systems auf etwa 100 °C konnten die Kohlenwasserstoffe vollständig abgepumpt werden (Kapitel 3.5.3).

3.5.2 Proben am Testreaktor

Als Proben wurden am Reaktor überwiegend polykristalline Cobalt-Folien (0,125 mm Dicke, Reinheit 99,9 %, *Goodfellow*) verwendet, die kostengünstig und leicht zu handhaben sind. Folien desselben Fabrikats wurden bereits von Ehrensperger⁷² für Umsatzmessungen am Reaktor verwendet, so dass eine gute Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse möglich war. Zusätzlich wurden Versuche mit einkristallinen Cobalt-Folien mit einer (0001)-Oberfläche durchgeführt. Diese Filme wurden im Arbeitskreis von Matthias Schreck an der Universität Augsburg entwickelt und hergestellt.¹⁹² Sie basieren auf einem etwa 0,4 mm dicken Si(111)-Wafer, auf den eine 120 nm Schicht Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid YSZ(111) aufgebracht ist. Darauf war bei den hier verwendeten Proben 135 nm Cobalt aufgedampft. In der vorangegangenen Arbeit von Ehrensperger⁷² wurden vergleichbare Cobalt-Folien bereits am HP-STM präpariert und mit dem STM charakterisiert. Die STM-Bilder zeigten, dass die präparierten Filme bis auf eine geringfügig höhere Stufendichte eine mit den Einkristallen vergleichbare (0001)-Oberfläche aufweisen. Daher eignen sie sich gut für Umsatzexperimente am Reaktor als Vorbereitung auf die Umsatzmessungen mit dem Einkristall am HP-STM. Zusätzlich haben sie den Vorteil, dass sie viel günstiger sind als Volumen-Einkristalle, sich auf Grund des geringen Volumens und damit der geringen gelösten Menge an Verunreinigungen leichter präparieren lassen und keine Seitenflächen besitzen, die eine potentiell andere Aktivität als die (0001)-Fläche aufweisen und dadurch Umsatzmessungen verfälschen könnten.

3.5.3 Bestimmung der QMS Sensitivitäten am Testreaktor

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben war für die Quantifizierung der Produktkonzentrationen mit dem QMS die Kenntnis der Sensitivitätsfaktoren $\frac{1}{k_{m/z}^X}$ notwendig. Durch Umstellen der Gleichung (2.9) ergibt sich mit

$$\frac{1}{k_{m/z}^X} = \frac{p_X}{p_{Ar}} \cdot \frac{I_{40}^{Ar}}{I_{m/z}^X} \quad (3.20)$$

ein Ausdruck für den Sensitivitätsfaktor $\frac{1}{k_{m/z}^X}$ für das Fragment m/z der Spezies X , in Abhängigkeit der Partialdrücke von Spezies X und Argon und der Peakintensität des m/z -Fragments und dem $m/z=40$ -Peak von Argon. Zur Bestimmung dieser Sensitivitätsfaktoren wurden bereits in vorangegangenen Dissertationen zwei verschiedene Verfahren verwendet.

Im ersten Kalibrierungsverfahren wurden gleichzeitig konstante Flüsse von Argon und dem zu analysierenden Gas eingestellt und die Gaszusammensetzung über die Flüsse der Massenflussregler definiert.⁷² In Gleichung (3.20) können dann statt der Partialdrücke die Flüsse Q_X und Q_{Ar} verwendet

werden. Der Gasstrom wurde durch den Reaktor geleitet und über das Leckventil ein Teil des Gasgemisches ins QMS dosiert. In der vorliegenden Arbeit wurden die Sensitivitätsfaktoren $\frac{1}{k_{m/z}^X}$ für H_2 , CO und CH_4 bei je drei verschiedenen Flüssen Q_X (Q_{Ar} konstant) neu bestimmt, um den in Umsatzexperimenten verwendeten Flussbereich abzudecken. Bei Methan wurden möglichst niedrige, mit den Massenflussreglern gerade noch einstellbare Flüsse gewählt, da in den Umsatzexperimenten nur sehr geringe Methanmengen produziert werden. Die ermittelten Sensitivitäten bei dem jeweiligen Fluss sowie der für die Auswertung verwendete Mittelwert daraus sind in Tabelle 3.7 aufgeführt.

Tabelle 3.7: Neu bestimmte QMS Sensitivitäten $\frac{1}{k_{m/z}^X}$ bei verschiedenen Flüssen für H_2 ($m/z=2$), CO ($m/z=28$) und CH_4 ($m/z=15$)

Gas	H_2			CO			CH_4		
MFC Fluss [%]	2	12	16	4	8	48	0,8	1	2
$\frac{1}{k_{m/z}^X}$	0,18	0,22	0,23	0,62	0,61	0,60	0,66	0,67	0,71
$\left\langle \frac{1}{k_{m/z}^X} \right\rangle$	0,21			0,61			0,68		

Innerhalb der durchgeführten Messung sind nur geringfügige Schwankungen der Sensitivitäten ersichtlich, jedoch unterscheiden sich die hier ermittelten Mittelwerte von Wasserstoff und Methan um einen Faktor 1,7 beziehungsweise 1,3 von früheren Werten ($\frac{1}{k_{2}^{H_2}}=0,124$; $\frac{1}{k_{15}^{CH_4}}=0,506$)⁷². Der Grund dafür sind wahrscheinlich Alterungseffekte des QMS.

Im zweiten Kalibrierverfahren wurde der evakuierte Reaktor zur Pumpeneinheit verschlossen, das zu bestimmende Produktgas in das Reaktorvolumen vorgelegt und anschließend mit Argon bis zum gewünschten Druck aufgefüllt. Die Zusammensetzung wurde somit über eine Druckmessung bestimmt. Nach Zusammenstellen der Gasmischung wurde das Leckventil zum QMS geöffnet und die QMS-Sensitivitäten aus Vollspektren nach Gleichung (3.20) bestimmt.¹³¹ Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass keine Massenflussregler benötigt werden. Gerade bei vielen zu bestimmenden Produkten ist es in der Regel nicht möglich, für jedes Gas einen eigenen kalibrierten Massenflussregler zur Verfügung zu haben. Der Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass hier Diffusionsprozesse eine Rolle spielen, was zu fehlerbehafteten Sensitivitäten führen kann. Dieses Verfahren wurde für die Bestimmung der Sensitivitäten von Ethan, Propan und Butan verwendet, welche im Rahmen dieser Arbeit erstmals als Produkte am Testreaktor nachgewiesen werden sollten und für die keine Massenflussregler zur Verfügung standen. Butan war das langkettigste erwartete Produkt, da die Produktionsrate mit zunehmender Kettenlänge exponentiell abnimmt (siehe Tabelle 3.3) und die verwendeten Proben nur einen geringen Gesamtumsatz zeigen.⁷² Für die Messungen wurden nacheinander Druckgasdosen (Reinheit Ethan 99,95 %; Propan 99,95 %; Butan 99,5 %; *Linde Minicans*) an den in Kapitel 3.4 beschriebenen Anschluss am Gasleitungssystem des Reaktors angebaut. Wie bereits bei Methan erwähnt, wurden in den Umsatzexperimenten sehr niedrige Kohlenwasserstoffkonzentrationen erwartet. Daher wurden für die Sensitivitätsbestimmungen

1:1000 Mischungen von Ethan, Propan und Butan mit Argon verwendet. Da größere Drücke genauer einzustellen sind, wurden jeweils 0,5 mbar des jeweiligen Kohlenwasserstoffs im abgesperrten Reaktor vorgelegt und mit Argon auf 500 mbar aufgefüllt. Um sicherzustellen, dass die Durchmischung der Gase durch die Diffusion trotz hohem Druck ausreichend ist, wurden zunächst Messungen der Mischungen nach 10 min, 1 h und 2 h durchgeführt. Diese zeigten, dass das im QMS detektierte Signalverhältnis sich von einer auf zwei Stunden kaum noch änderte und daher eine gleichmäßige Durchmischung erreicht war. Daher wurden alle Ansätze erst 2 Stunden nach dem Mischen ins QMS eindosiert (10^{-6} mbar im QMS-Trakt), wo Vollspektren aufgenommen wurden.

Wie bereits in Kapitel 2.3 angesprochen, war der Produktnachweis mit dem QMS durch Überlagerungen der auftretenden Fragmentierungsmuster erschwert. So weisen Ethan, Propan und auch Butan intensive Peaks bei $m/z=26$, 27 und 28 auf (siehe auch Anhang A11), da die entsprechenden Fragmente ($C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$ und $C_2H_4^+$) durch die Möglichkeit der Delokalisierung der positiven Ladung über die Kohlenstoff-Atome vergleichsweise stabil sind. Der hohe Anteil an Kohlenmonoxid im Produktgas verhinderte den Gebrauch der m/z -Kanäle 28 ($^{12}C^{16}O$), 29 ($^{13}C^{16}O$) und 30 ($^{12}C^{18}O$) für die Auswertung der Kohlenwasserstoffe. Gleiches gilt für $m/z=40$ vom Referenzgas Argon und für $m/z=44$ vom Kohlendioxid, das als Nebenprodukt bei den Reaktorexperimenten entstand. Zusätzlich kam es zu Komplikationen auf Grund der Natur des verwendeten Massenspektrometers, da der Beitrag eines m/z -Kanals auf seine Nachbarkanäle laut Hersteller im Bereich von 20 ppm liegt. Bei intensiven Signalen von beispielsweise Argon auf $m/z=40$ und CO auf $m/z=28$ führte dies zu nicht unerheblichen Beiträgen auf den für Kohlenwasserstoffe relevanten Kanälen $m/z=39$ und $m/z=27$. Auf Grund dieser erschwerten Gegebenheiten, und weil in der Fischer-Tropsch-Synthese die Aktivität mit zunehmender Kettenlänge stark abnimmt^{7, 39} wurde zur Vereinfachung angenommen, dass der Beitrag der jeweils höheren Homologen zum Signal der intensivsten nutzbaren Kanäle vernachlässigt werden kann. Für die Auswertung wurde daher $m/z=26$ für Ethan, $m/z=43$ für Propan und $m/z=58$ für Butan verwendet. Die ermittelten Sensitivitäten für die jeweils verwendeten m/z -Kanäle sind in Tabelle 3.8 aufgelistet. Für H_2O , CO_2 und O_2 wurden die Sensitivitäten einer vorangegangenen Arbeit verwendet.

Tabelle 3.8: Am Testreaktor für die Produktquantifizierung ermittelte Sensitivitäten $\frac{1}{k_{m/z}^X}$ für die entsprechenden m/z -Kanäle.

Gas	m/z	Ion	Sensitivität $\frac{1}{k_{m/z}^X}$
H_2	2	H_2^+	0,21
CH_4	15	CH_3^+	0,68
H_2O	18	H_2O^+	0,89*
CO	28	CO^+	0,61
O_2	32	O_2^+	0,76*
CO_2	44	CO_2^+	0,79*
C_2H_6	26	$C_2H_2^+$	1,0
C_3H_8	43	$C_3H_7^+$	1,0
C_4H_{10}	58	$C_4H_{10}^+$	3,4

*entnommen aus der Dissertation von Sebastian Böcklein¹²⁶

Es muss hier auch angemerkt werden, dass Ethylen und Ethan in den Umsatzexperimenten nicht unterschieden werden konnten, weil beide Moleküle intensive Peaks auf $m/z=26$ und 27 aufweisen und auf Grund der Einschränkungen der m/z -Kanäle für die Auswertung der Kohlenwasserstoffe kein eindeutiges m/z -Fragment für die Unterscheidung zur Verfügung stand.

3.5.4 Produktquantifizierung am Testreaktor

Am Testreaktor wurden zwei Arten von Umsatzexperimenten vorgenommen. Zum einen wurden Flusseexperimente durchgeführt, bei denen die gewünschte Eduktgaszusammensetzung durch eine entsprechende Einstellung der Flüsse an den Massenflussreglern zustande kommt. Dieser Eduktgasstrom wurde dann kontinuierlich durch den Reaktor geleitet und an dessen Ende durch die Pumpeinheit II (Abbildung 3.14) abgepumpt. Ein Teil des Produktgasgeschmischtes wurde zur Quantifizierung durch das Leckventil in das QMS abgeleitet ($p_{\text{QMS}}=10^{-6}$ mbar). Der Druck im QMS wurde dabei so gewählt, dass eine möglichst hohe Signalintensität erhalten wurde und gleichzeitig das Massenspektrometer noch im linearen Bereich arbeitete. Bei der zweiten Art von Umsatzexperimenten handelte es sich um Batchexperimente. Dabei wurden zunächst Eduktgasflüsse in passender Zusammensetzung eingestellt und der Reaktor von der Pumpeinheit durch Schließen des entsprechenden Ventils getrennt. Der Eduktgasstrom wurde solange beibehalten, bis der gewünschte Enddruck erreicht war und der Reaktor daraufhin zur Gaszufuhr verschlossen wurde. War dieser statische Zustand erreicht, wurde zur Verfolgung der Gaskonzentrationen mit dem Leckventil ein Gasstrom ins QMS eingestellt ($p_{\text{QMS}}=10^{-7}$ mbar). Der um eine Größenordnung geringere Gasstrom ins QMS bei den Batchexperimenten gegenüber den Flusseexperimenten wurde gewählt, um den Druckverlust im Reaktor zu verringern. Bei beiden Experimenten wurde ein Argon-Fluss von 0,07 sccm (8 %Maximalfluss des Argon-MFCs) als Referenz verwendet.

Der Flussmodus bietet gegenüber dem Batchmodus eine höhere Flexibilität. So wurden vor allem zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Druck und Aktivität der Probe Flusseexperimente durchgeführt, die eine sukzessive Druckerhöhung durch Reduktion der Pumpleistung erlauben. Ebenso sind Variationen der Eduktzusammensetzung innerhalb einer Messung möglich. Batchexperimente dagegen haben den Vorteil, dass eine Akkumulation der Produkte im Reaktorraum stattfindet und dadurch die Sensitivität zum Nachweis von Produkten deutlich erhöht wird. Diese Experimente wurden vor allem zum Nachweis von höheren Produkten als Methan durchgeführt, da die in Flusseexperimenten gebildeten Konzentrationen dafür nicht ausreichten.

Bei beiden Modi wurde zunächst bei einer Temperatur gestartet, bei der die Probe noch nicht katalytisch aktiv war, um die Untergrundintensität eines jeden m/z -Kanals zu bestimmen. Dies ist notwendig, da es im Ionisierungsraum des QMS zu Reaktionen der eingeleiteten Gase am heißen Filament kommt. Bei konstanter Gaszufuhr ist davon auszugehen, dass dieser Blindumsatz konstant ist und als Untergrund abgezogen werden kann.

Zur Quantifizierung der Aktivität der Cobalt-Proben wurde in Flusseexperimenten zuerst der Produktgasstrom Q_x aus den untergrundkorrigierten Signalintensitäten $I_{\frac{x}{m}}^x$ und dem eingestellten Argonfluss Q_{Ar} (=0,07 sccm) berechnet:

$$Q_x[\text{sccm}] = \frac{I_m^x}{I_{40}^{Ar}} \cdot \frac{1}{k_{m/z}^x} \cdot Q_{Ar} \quad (3.21)$$

Damit konnte die $\text{tof}(x)$ in $[\text{s}^{-1}]$ berechnet werden nach:

$$\text{tof}(x) = Q_x \cdot \frac{N_A}{V_m} \cdot \frac{1}{A \cdot N_{\text{CoOF}}} = \frac{I_m^x}{I_{40}^{Ar}} \cdot \frac{1}{k_{m/z}^x} \cdot \frac{1}{A \cdot \text{cm}^{-2}} \cdot 17,1 \quad (3.22)$$

mit der Probenoberfläche A [cm^2] und dem Molvolumen bei Normalbedingungen $V_m=22,4 \text{ L mol}^{-1}$. Als Dichte der Cobalt-Oberflächenatome wurde näherungsweise die von $\text{Co}(0001)$ verwendet ($N_{\text{CoOF}}=1,833 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$).

Bei den Batchexperimenten gelang die Quantifizierung der Aktivität über die zeitliche Änderung des Partialdrucks p_x relativ zum Partialdruck von Argon p_{Ar} . Wegen der geringen Umsätze und der geringen Entnahme für die QMS-Messung wurde angenommen, dass sich der Gesamtdruck p_{gesamt} während der Reaktion nicht änderte und damit der Partialdruck von Argon aus der Relation der Flüsse beim Befüllen des Reaktors berechnet werden kann:

$$p_{Ar} = \frac{Q_{Ar}}{Q_{H_2} + Q_{CO} + Q_{Ar}} \cdot p_{\text{gesamt}} \quad (3.23)$$

Der Partialdruck p_x des Produkts x ergibt sich dann zu:

$$p_x = \frac{I_m^x}{I_{40}^{Ar}} \cdot \frac{1}{k_{m/z}^x} \cdot p_{Ar} \quad (3.24)$$

Unter Einbezug des Reaktorvolumens ($V_{\text{batch}}=134,3 \text{ cm}^3$) lässt sich aus diesem Partialdruck für jeden Zeitpunkt die Gesamtzahl an gebildeten Produktmolekülen N_x berechnen:

$$N_x = \frac{p_x \cdot V_{\text{batch}} \cdot N_A}{R \cdot T} \quad (3.25)$$

Dabei ist T die Gastemperatur, die zur Berechnung näherungsweise der Reaktortemperatur gleichgesetzt wurde. Unter der Annahme eines differentiellen Umsatzes kann aus der Ableitung der produzierten Produktmoleküle nach der Zeit und der Probenoberfläche A wiederum die $\text{tof}(x)$ berechnet werden nach:

$$\text{tof}(x) = \frac{dN_x}{dt} \cdot \frac{1}{A \cdot N_{\text{CoOF}}} \quad (3.26)$$

3.6 XPS-Kammer

Für *ex situ*-XPS-Messungen von Proben aus dem Testreaktor sowie zur Präparation von einkristallinen Filmen für Messungen am Testreaktor wurde eine separate UHV-Kammer verwendet.

Die Kammer ist eine Standard-UHV Kammer der Firma VSW, die im Arbeitskreis Wintterlin um eine Schleuse zur Probeneinbringung erweitert wurde. Die Schleuse wird über eine eigene Pumpeneinheit aus Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe evakuiert und ist von der UHV-Kammer durch ein Handschiebeventil abgetrennt. Die Schleuse besitzt eine Tür, das ein schnelles Aus- und Einschleusen von Proben erlaubt. Mit Hilfe des angeschlossenen Transferstabes kann die Probe zwischen Schleuse und UHV-Kammer transferiert werden. In der UHV-Kammer wird die Probe aus dem Transferstab in einen Manipulator übergeben.

Die UHV-Kammer hat einen Basisdruck von etwa $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Das XPS-Setup besteht aus einer nicht-monochomatisierten Röntgenquelle (TA10, VSW) mit einer Dualanode, von der wahlweise die Al K_{α} – oder Mg K_{α} –Strahlung als Hauptlinie verwendet werden kann. Auf Grund eines Auger-Übergangs von Cobalt, der bei Verwendung von Al K_{α} –Strahlung mit dem Co $2p_{3/2}$ –Peak zusammenfällt, wurde in dieser Arbeit bei Messungen an der XPS-Apparatur lediglich die Mg K_{α} –Strahlung verwendet. Die Mg $K_{\alpha,2}$ –Strahlung besitzt eine Energie von $h\nu=1253,6$ eV und eine spektralen Breite von ca. 0,8 eV.⁷² Zur Analyse der Photoelektronen dient ein Halbkugelanalysator (HA100, VSW, Austrittsarbeit 5,15 eV) mit Kanalelektronenvervielfacher (*channeltron*) als Detektor. Als Passenergie wurde ein Wert von 22,4 eV eingestellt. Zusätzlich sind an der UHV-Kammer eine Ionenquelle (AS10, VSW) mit angeschlossenen Ar-Leckventil (Reinheit: 99,999 Vol.%, Linde Minican) zum *Sputtern* von Proben und ein QMS zur Restgasanalyse montiert.

Zur Präparation von Proben sollten diese erstmals nicht nur gesputtert, sondern auch geheizt werden. Dafür wurden ein neuer Probenträger und eine entsprechende Aufnahme im Manipulator entwickelt. Das Konzept und der Grundaufbau stammen von Sebastian Günther, so dass im Rahmen dieser Arbeit nur noch die Probenaufnahme auf dem Träger und die Temperaturabnahme entwickelt werden mussten. Der fertige Aufbau des Probenträgers (ohne Probe) ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Grundbaustein ist eine Edelstahlplatte, die als Schlitten fungiert, der in den Manipulator eingeschoben und vom Transferstab mit einem Zapfen genommen werden kann. Mittig im Schlitten befindet sich das Filament (Wolfram-Draht), das an einer kreisrunden Keramik befestigt ist. Ebenso ist an der Keramik ein Schirm (Tantal) befestigt, der das Filament umgibt und dadurch die Wärmestrahlung auf die Umgebung minimieren soll. Die Keramik selbst wird durch zwei Schrauben an den Schlitten gedrückt. Das Filament ist von unten über Kupferstreifen kontaktiert, die wiederum um gebogene Edelstahlblatfedern gewunden sind. Die Kupferstreifen verringern die Erwärmung der Kontaktstellen. Neben den Kontakten des Filaments sind zwei Schrauben aus Typ K-Thermopaarlegierung angebracht. Diese Schrauben sind an der Oberseite des Schlittens durch dünne Typ K-Thermodrähte mit der Probe in Kontakt und auf der Unterseite sind daran Blatfedern aus Typ K-Thermopaarlegierung montiert. Die Probenaufnahme besteht aus einem Edelstahlrahmen, der mit zwei durch Keramiken isolierte Schrauben auf drei Rubinkugeln gedrückt wird. Die gesamte Probenaufnahme ist dadurch elektrisch isoliert und muss über die Thermoelemente oder einen weiteren Draht geerdet werden. An den Ecken des Rahmens sind vier Gewindestangen (Edelstahl), die es erlauben, die Probe möglichst nahe über dem Schirm des Filaments zu positionieren. Die Probe selbst wird mit Tantal-Laschen auf ein Tantal-Blech und dieses durch dünne Tantal-Streifen auf einen Rahmen aus Tantal punktgeschweißt. Die Kontaktstellen der Probe, beziehungsweise des Tantal-

Blechs zum restlichen Probenträger wurden möglichst klein gewählt, um den Wärmefluss auf den Probenträger zu minimieren. Der Tantal-Rahmen wird mit Edelstahlmuttern zwischen Keramiken (Aluminiumoxid), die die Gewindestangen umgeben, eingeklemmt. Die bereits erwähnten Thermodrähte sind auf das Tantal-Blech, das die Probe trägt, punktgeschweißt.

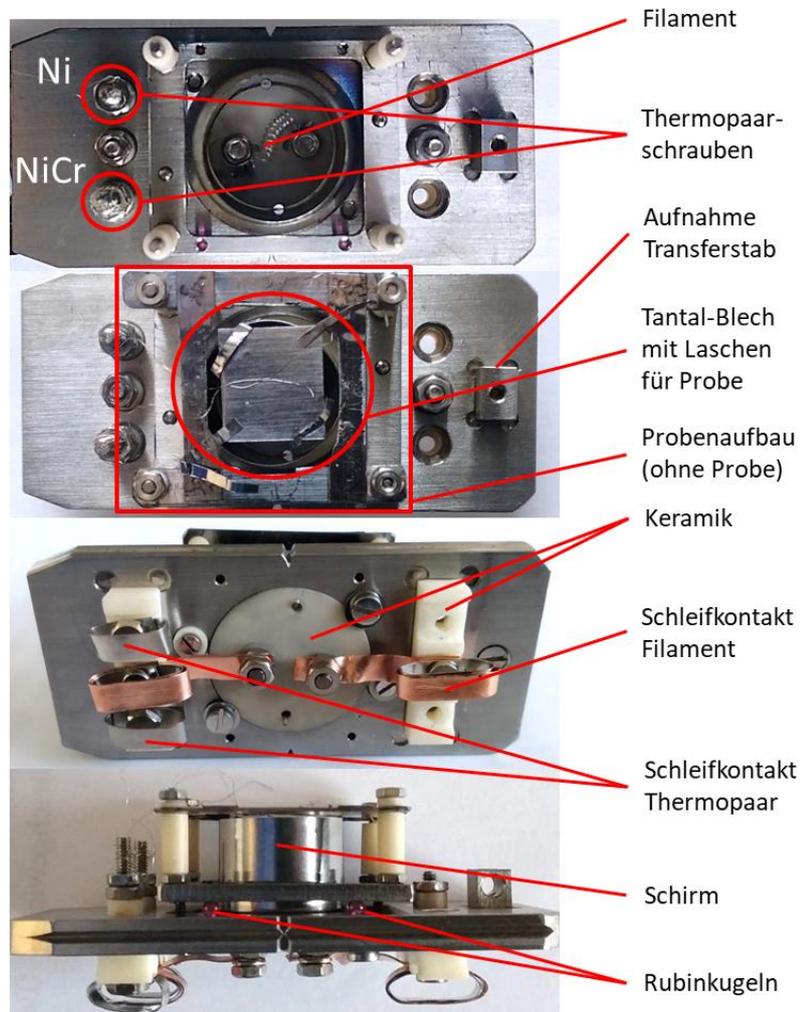


Abbildung 3.15: Probenträger der XPS-Kammer mit Probenheizung und Thermoabnahme

Der Schlitten wird im Manipulator in eine Aufnahme geschoben, die entsprechende Kontaktstellen für die Schleifkontakte von Filament und Thermopaar aufweist. Die Kontakte für das Thermopaar sind wiederum aus Typ K-Thermoelementlegierung gefertigt, um eine ununterbrochene Thermoelement-Leitung von der Probe bis zur Messstelle zu ermöglichen. Trotz der Maßnahmen zur Minimierung des Aufheizens des Schlittens zeigten Messungen, dass sich bei 350°C Probentemperatur der gesamte Schlitten auf etwa 60 – 80°C erwärmt, was zu einem deutlichen Ausgasen führte und die Präparation der Probe störte.

4 Ergebnisse

In der vorangegangenen Dissertation von Martin Ehrensperger gelangen *in situ*-STM-Experimente auf der Co(0001)-Oberfläche bei Drücken von wenigen Millibar. Gleichzeitig konnte bei diesen Drücken die Bildung von Methan und damit die katalytische Aktivität des Modelkatalysators nachgewiesen werden. Allerdings wurden diese Experimente zur Erhöhung der Methanbildungsrate bei Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Verhältnissen im Bereich zehn bis einige hundert durchgeführt. Dies mindert die Aussagekraft der Daten hinsichtlich der industriellen Fischer-Tropsch-Synthese, die bei 20 – 40 bar und einem H₂:CO Verhältnis von 2:1 stattfindet.^{7, 22}

Um daher aussagekräftigere Ergebnisse zu erhalten, war das Ziel dieser Arbeit, die Co(0001)-Oberfläche am HP-STM unter industrienäheren Bedingungen zu charakterisieren, das heißt bei Drücken von bis 950 mbar und einem H₂:CO-Verhältnis von 2:1. Die Limitierung des Drucks auf 950 mbar ist durch den maximal realisierbaren Druck an HP-STM bedingt. Damit Aussagen über den Zusammenhang von Oberflächeneigenschaften mit der katalytischen Aktivität des Modelkatalysators möglich sind, muss dessen Aktivität parallel zur strukturellen Charakterisierung der Oberfläche reproduzierbar quantifiziert werden. Dazu sollte zuerst am Testreaktor die Machbarkeit der Quantifizierung von Produkten mit dem QMS bei einem Druck von 100 – 950 mbar einer 2:1 H₂:CO-Mischung untersucht werden. Zeitgleich wurde am HP-STM die Co(0001)-Oberfläche in reinen CO- und H₂-Atmosphären rastertunnelmikroskopisch untersucht und Versuche zur Eliminierung von Kontaminationen im Synthesegas durchgeführt. Schließlich wurden Umsatzmessungen in der STM-Zelle mit dem neu beschafften Gaschromatographen durchgeführt sowie parallel in STM-Messungen die Oberfläche charakterisiert. Durch den Vergleich der Umsatz- und STM-Daten der aufgerauten (gesputterten) und ausgeheilten (präparierten) Co(0001)-Oberfläche gelang es schließlich eine Struktur-Aktivitäts-Korrelation aufzustellen.

4.1 Umsatzexperimente am Testreaktor

Für die Umsatzexperimente am Testreaktor wurden als Modellkatalysatoren in dieser Arbeit überwiegend polykristalline Cobalt-Folien und einkristalline Co(0001)-Filme verwendet. Sowohl die Folien als auch die Filme wurden bereits in vorangegangenen Experimenten für das Fischer-Tropsch-Projekt im Arbeitskreis Winterlin verwendet. Die Verwendung der Cobalt-Folien ermöglicht die Realisierung großer Probenoberflächen, wodurch der Nachweis kleiner Produktbildungsrate vereinfacht wird. Ohne vorherige Aktivierung sind die Folien kaum katalytisch aktiv, weshalb eine von Ehrensperger erarbeitete Aktivierungsvorschrift aus Oxidations- und Reduktionsschritten angewendet wurde. Ebenso wurden als Ausgangssituation für die Studien am Testreaktor die von Ehrensperger verwendeten Bedingungen einer Wasserstoff-reichen Synthesegasmischung von etwa 30:1 H₂:CO bei einem Druck von 14 mbar bei 220°C gewählt.⁷² Anschließend wurde schrittweise der Einfluss einer Druckerhöhung und der Änderung des H₂:CO-Verhältnisses auf 2:1 auf die Aktivität und

die Selektivität untersucht. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf dem Nachweis von höheren Kohlenwasserstoffen als Methan, da nur durch den Nachweis höherer Homologer sichergestellt werden kann, dass es sich um einen aktiven Fischer-Tropsch-Katalysator handelt. So wird in der Literatur diskutiert, dass Methan nicht nur an den Fischer-Tropsch-aktiven Strukturelementen des Katalysators, sondern zusätzlich an weiteren, nur methanaktiven Oberflächenelementen des Katalysators gebildet wird.^{31, 193-195} XPS-Messungen der eingesetzten Cobalt-Folien werden in diesem Kapitel nur hinsichtlich einer Deaktivierung diskutiert, da die Proben beim Transfer vom Reaktor in die XPS-Kammer Kontakt zur Atmosphäre hatten. Dabei adsorbieren Kohlenstoff und Sauerstoff-Spezies, die eine Analyse dieser Elemente bezüglich der Aktivität der Proben verhindern.

Die Oberfläche der einkristallinen Filme gleicht der des am HP-STM verwendeten Co(0001)-Einkristalls und erleichtert damit den Vergleich der Ergebnisse von Aktivitätsmessungen am Testreaktor und an der STM-Apparatur. Daher wurden erstmals einkristalline Filme am Testreaktor untersucht, die zuvor analog zu den Einkristallen im UHV der XPS-Kammer präpariert und für Umsatzmessungen in den Reaktor transferiert wurden. Der Kontakt der Filme mit der Atmosphäre beim Transfer zwischen den Kammern war auch hier nicht zu vermeiden.

4.1.1 Aktivierung von Cobalt-Folien

Wie Ehrensperger bereits zeigen konnte, weisen die verwendeten Cobalt-Folien ohne eine vorhergehende Aktivierung nur eine sehr geringe Aktivität auf. Daher erarbeitete er basierend auf einer Arbeit von Palmer und Vroom¹⁹⁶ eine Aktivierungsvorschrift, die aus einem Wechsel aus Reduktionsschritten im Wasserstoff-Strom und Oxidationsschritten im Sauerstoff-Strom bei erhöhten Temperaturen besteht. Analysen zeigten, dass die dabei auftretende Aktivitätssteigerung zum einen auf die Entfernung von Kohlenstoff und Schwefel von der Probe und zum anderen auf eine Vergrößerung der Probenoberfläche durch Aufrauung zurückzuführen ist.⁷²

Die Aktivierungsvorschrift besteht aus drei Reduktions-Oxidations-Zyklen bei einer Temperatur von 600°C sowie einer finalen Reduktion bei 290°C. Sie wurde für diese Arbeit fast unverändert übernommen, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Daten zu erhalten. Die Arbeiten von Ehrensperger ergaben jedoch tendenziell höhere Aktivitäten für kleinere Folien, was auf eine unvollständige Aktivierung der größeren Folien hinweist.⁷² Daher wurden in dieser Arbeit die Reduktionszyklen bei einem höheren Wasserstoff-Fluss von 25 sccm für 20 – 30 Minuten durchgeführt, wodurch sich ein Druck von 22 – 24 mbar im Reaktor einstellte. Die Oxidationszyklen wurden mit nominell 0,08 sccm (8 % Maximalfluss des O₂-MFCs) durchgeführt und die Zyklendauer auf 3 – 15 Minuten angepasst. Je nach Größe der Probe wurde die Dauer des Oxidationszyklus so gewählt, dass am Ende jedes Zyklus im QMS ein Anstieg auf $m/z=32$ (O₂) erkennbar war. Der Druck stieg dabei langsam von etwa 1,5 auf 3 mbar an. Durch den höheren Wasserstoff-Fluss und die verlängerte Oxidationsdauer sollte sichergestellt werden, dass bei jeder Probe unabhängig von ihrer Größe ein vergleichbarer Zustand erreicht wird. Als Beispiel für die Aktivierung sind in Abbildung 4.1 Kanalspektren relevanter m/z -Verhältnisse der drei Reduktions-Oxidations-Zyklen bei 600°C dargestellt. Zur Vergleichbarkeit der Wasserstoff-, Sauerstoff-, Wasser- und Kohlendioxidflüsse wurde analog zu Umsatzexperimenten ein konstanter Argon-Fluss (0,07 sccm) zugegeben.

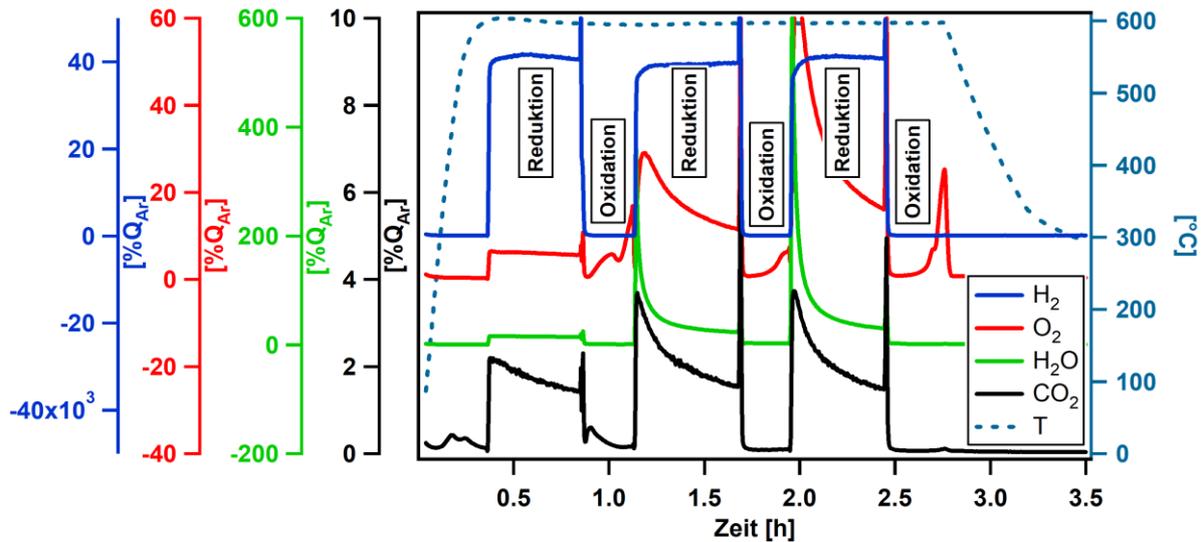


Abbildung 4.1: Flüsse ausgewählter Gase während der Reduktions-Oxidations-Zyklen zur Aktivierung einer 20 cm²-Cobalt-Folie. Intensive kurze Peaks in den Spektren sind ein Artefakt der Umstellung von Wasserstoff auf Sauerstoff und *vice versa*.

Sehr deutlich sichtbar sind in Abbildung 4.1 die Reduktionszyklen an den intensiven Wasserstoff-Signalen. Die erhöhten Sauerstoff- und Kohlendioxidflüsse während der Reduktionszyklen sind ein Artefakt des verringerten Argon-Signals bei den hohen Wasserstoff-Flüssen, das durch das komplexe Strömungsverhalten beim Übergang von laminarer in molekulare Strömung im Leckventil hervorgerufen wird. Dieser Effekt spielte nur bei der Aktivierung und nicht bei den Umsatzexperimenten eine Rolle, da nur während der Aktivierung die Flüsse der verschiedenen Gase deutlich verändert wurden. Zudem ergaben Experimente, dass die Produktquantifizierung auch bei verschiedenen Flüssen vergleichbare Werte lieferte (siehe Anhang A13). Auf dem CO₂-Kanal in Abbildung 4.1 ist erkennbar, dass während der Aufheizphase CO₂ im Reaktor desorbiert, welches während des vorangegangenen Einbringens der Probe in den Reaktor gelangt ist. Danach ist nur während der ersten Oxidation eine deutliche CO₂-Produktion erkennbar, was auf die weitgehende Abreaktion von Kohlenstoff-Verunreinigungen bereits im ersten Oxidationsschritt hindeutet. Auch ist bei der ersten Oxidation bereits nach wenigen Minuten ein Anstieg auf dem Sauerstoff-Kanal erkennbar, wohingegen bei der zweiten und dritten Oxidation zunehmend später Sauerstoff das QMS erreicht. Gleichzeitig entsteht im ersten Reduktionsschritt nur geringfügig Wasser, während nach jedem Oxidationsschritt die Produktion von Wasser im folgenden Reduktionsschritt deutlich zunimmt. Dadurch lässt sich folgern, dass nach der Abreaktion von Kohlenstoff-Verunreinigungen im ersten Oxidationsschritt die Probe in den späteren Oxidationszyklen zunehmende Mengen Sauerstoff durch die Bildung von Cobaltoxid aufnimmt und diesen in den darauffolgenden Reduktionsschritten als Wasser wieder abgibt. Bestätigt wurde dies in der vorangegangenen Arbeit durch XPS-Messungen sowie durch SEM und Sorptionsmessungen, die eine Aufräuhung der Oberfläche durch die Oxidations-Reduktionszyklen ergaben.⁷² Die Aktivierung der Cobalt-Folien ist daher auf eine chemische Reinigung der Oberfläche von Kohlenstoff (und potentiellen anderen Verunreinigungen), sowie eine Aufräuhung der Oberfläche zurückzuführen.

Der finale Reduktionsschritt bei 290 °C wurde ebenfalls mit einem Wasserstoff-Fluss von 25 sccm durchgeführt und solange aufrecht erhalten, bis das Wassersignal im QMS auf ein konstantes Niveau

abgefallen war und daher von einer vollständigen Reduktion der Probe ausgegangen werden konnte. Eine genauere Analyse verschiedener Parameter auf die Aktivitätssteigerung durch die Aktivierung der Cobalt-Folien wurde in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt. Es sollte vielmehr sichergestellt werden, dass durch die Aktivierung Proben mit reproduzierbarer Aktivität erzeugt werden, um mit diesen die Machbarkeit von Umsatzexperimenten am HP-STM zu untersuchen.

4.1.2 Einfluss von Druck und H₂/CO-Verhältnis

Wie bereits angesprochen, wurde als Ausgangspunkt für die Umsatzmessungen eine Wasserstoffreiche Synthesegasmischung von 30:1 H₂:CO bei einem Druck von etwa 14 mbar gewählt, um die Aktivität mit den Daten von Ehrensperger vergleichen zu können. Zudem wurden zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses zuerst große Proben mit etwa 20 cm² Oberfläche verwendet. Der sich in einem entsprechenden Umsatzexperiment ergebende Verlauf der QMS-Signale für die Produkte Methan, Ethan, Wasser und Kohlendioxid ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Aktivierung dieser Folie ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

Am Verlauf des Temperaturgraphen ist erkennbar, wie der Reaktor von Raumtemperatur auf 220 °C Reaktionstemperatur aufgeheizt und nach 3 h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Der Knick in der Temperaturrampe (kurz vor t=1 h) ist auf ein anfängliches Überschießen des Ofens bei Einsetzen der Heizung zurückzuführen. Der Druck steigt durch das Aufheizen des Reaktors und damit der Gasphase im Reaktor von etwa 13,5 auf knapp 15 mbar. Ab etwa 170 °C ist ein Einsetzen der Aktivität des Modellkatalystors durch einen Signalanstieg auf den Kanälen von Methan, Ethan und Wasser ersichtlich. Höhere Kohlenwasserstoffe als Ethan konnten bei diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Der Peak im Wasser-Signal bei etwa t=2 h entsteht vermutlich durch Desorption von Wasser im Reaktor, welches sich während der Kaltphase durch Adsorption von Wasserverunreinigungen des Eduktstroms im Reaktor ansammelt. Der Verlauf des Wassersignals zeigt, dass die Quantifizierung von Wasser nahezu ausgeschlossen ist, da nach Gleichung (1.1) pro verbrauchtem CO ein Wassermolekül entsteht und damit in Abbildung 4.2 der Fluss an Wassermolekülen der Summe aus Methan- und Ethanfluss entsprechen müsste. Der deutlich kleinere Fluss an Wasser deutet auf eine Kondensation von Wasser an den Wänden der Leitungen zwischen Reaktor und QMS hin. Auch das Heizen der Leitungen und Ventile auf 70 °C (Kapitel 3.4) zur Verhinderung der Adsorption von langkettigen Kohlenwasserstoffen änderte nichts daran. Ein Heizen auf deutlich über 100 °C sollte die Kondensation von Wasser verhindern; da dadurch aber Probleme mit der Dichtigkeit des verwendeten Feindosierventils befürchtet wurden, wurde darauf verzichtet. Da das Wassersignal des QMS auf Grund des Kondensationseffekts nur wenig Aussagekraft und für die Umsatzmessungen auch nur geringfügige Relevanz besitzt, wurde es nicht weiter untersucht. Die geringe Bildung von CO₂, die etwa um einen Faktor 100 kleiner als die Methanbildungsrate war, ist auf die niedrige Aktivität von Cobalt für die Wassergas-Konvertierungs-Reaktion (WGS) zurückzuführen. Auch sie wurde in den weiteren Experimenten nicht weiter untersucht.

Aus den in Abbildung 4.2 dargestellten zeitlichen Veränderungen der Methan- und Ethan-Flüsse ergeben sich nach Gleichung (3.22) die Produktbildungsrate (*tofs*), deren zeitlicher Verlauf in Abbildung 4.3 graphisch dargestellt sind. Das Methansignal ist mit Hilfe der Intensität während der Kaltphase hintergrundkorrigiert. Der erhaltene Anfangswert von $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ für Methan liegt im Bereich der von Ehrensperger ($1 - 18 \cdot 10^{-2} \text{ CH}_4 \text{ s}^{-1}$) gefundenen Aktivitäten für aktivierte Cobalt-Folien

bei vergleichbarem Druck und Synthesegaszusammensetzungen. Ebenso ist die Deaktivierung, der Rückgang der Methan-Aktivität von $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ auf $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (12% Aktivitätsverlust) innerhalb von etwa 3 h vergleichbar mit der von Ehrensperger gefundenen Deaktivierungsrate von großen Folien.⁷² Die geringfügigen Veränderungen der Aktivierung und der reinere Wasserstoff haben damit nicht zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung oder geringeren Deaktivierungsrate geführt.

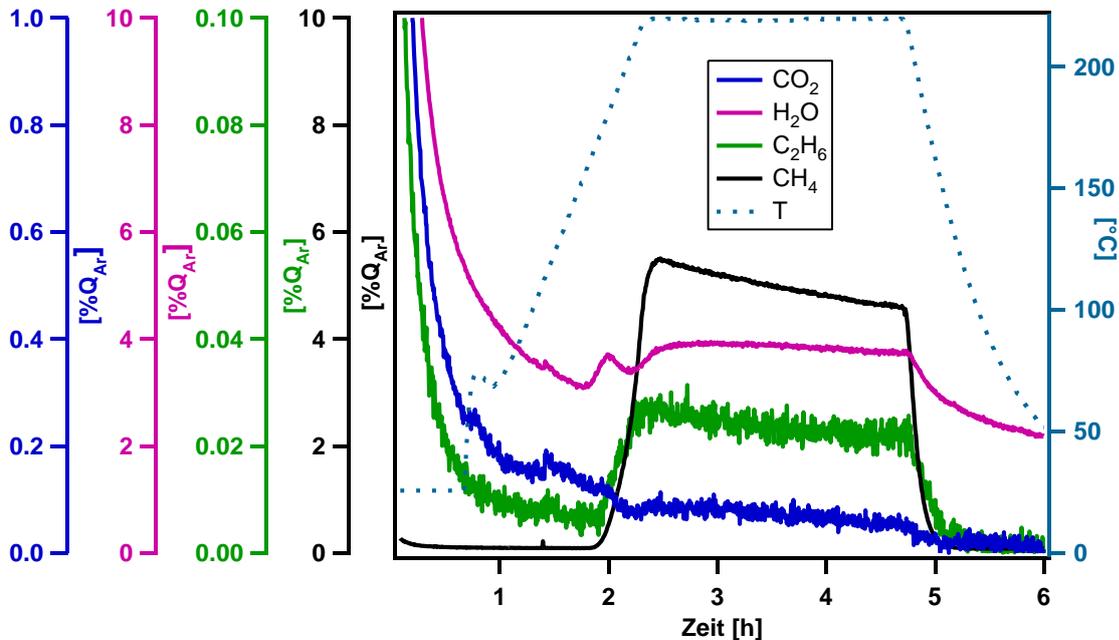


Abbildung 4.2: Flussexperiment mit einer 20 cm^2 -Cobalt-Folie mit 15 mbar einer 30:1 H_2 :CO-Mischung (12 sccm H_2 , 0,4 sccm CO); die eingestellte Temperaturrate betrug $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; die dargestellten Flüsse der Edukte und Produkte sind referenziert auf den eingestellten Argon-Fluss.

Ein nur geringes Problem bei der Quantifizierung der Ethanaktivität ist der Abzug des Untergrundes, da dieser nach der Heißphase um etwa $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ niedriger lag als davor. Grund dafür ist, dass selbst nach 1 h bei Raumtemperatur noch kein vollständig konstantes Signal auf $m/z=26$ erreicht und der Intensitätsanstieg durch die einsetzende Aktivität nur sehr gering war. Wird dieser Unterschied näherungsweise vernachlässigt, ergibt sich aus dem Anstieg beim Hochheizen eine Ethanbildungsrate von $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, sowie eine leichte Deaktivierung im Laufe von Stunden.

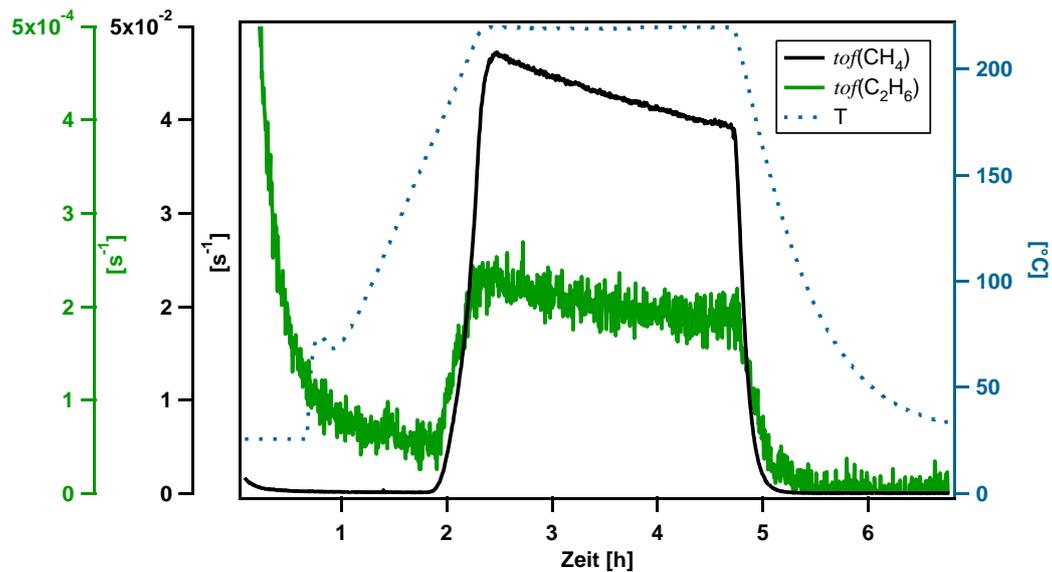


Abbildung 4.3: Produktbildungsrate ($tofs$) von Methan und Ethan berechnet aus den Flüssen des in Abbildung 4.2 dargestellten Experiments (30:1 H_2 :CO, 15 mbar, $220^{\circ}C$, 20 cm^2 -Cobalt-Folie).

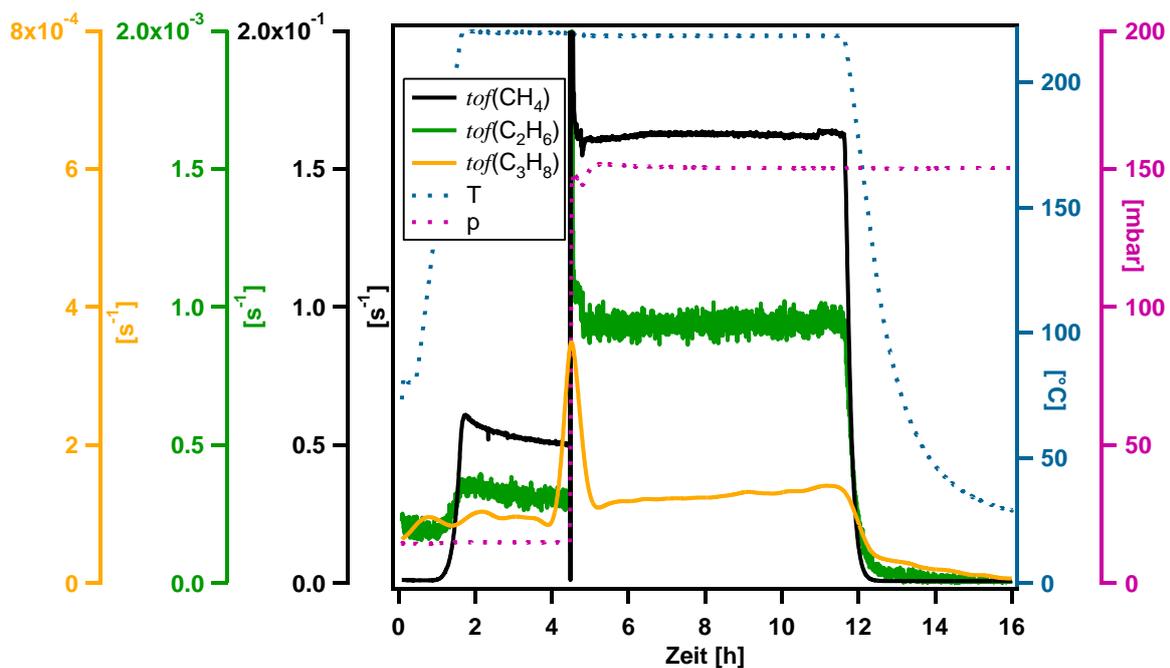


Abbildung 4.4: Zeitlicher Verlauf der Produktbildungsrate ($tofs$) einer 20 cm^2 -Cobalt-Folie bei 15 mbar und 150 mbar einer 30:1 H_2 :CO-Mischung und $220^{\circ}C$; der $tofs(C_3H_8)$ -Graph ist zur besseren Veranschaulichung geglättet, das Rauschen auf dem ungeglätteten Kanal betrug $5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$

Nachdem die Messungen eine Reproduzierbarkeit der von Ehrensperger gefundenen Aktivitäten zeigten, sollte im nächsten Schritt der Einfluss einer Druckerhöhung auf die Aktivität und Selektivität untersucht werden. Dazu wurden wiederum Experimente bei 15 mbar und 30:1 H_2 :CO gestartet und nach wenigen Stunden bei $220^{\circ}C$ der Druck im Reaktor um den Faktor 10 erhöht. Beispielhaft sind in Abbildung 4.4 die sich aus dem zeitlichen Verlauf der Produktflüsse ergebenden $tofs$ für ein Experiment mit der bereits verwendeten 20 cm^2 -Folie dargestellt. Die Folie wurde dazu unmittelbar

vor dem Experiment erneut aktiviert, da sie zuvor für XPS-Messungen der Atmosphäre ausgesetzt worden war. Zusätzlich sind in Tabelle 4.1 sowohl die die *tofs* der 20 cm²-Folie als auch die einer 4 cm²-Folie für das gleiche Experiment aufgelistet.

Für die 20 cm²-Folie ergaben sich bei 15 mbar Anfangsaktivitäten von $6,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ Methan und $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ Ethan. Mit einer aktivierten 4 cm²-Folie wurden für die gleichen Bedingungen Anfangsaktivitäten von $8,3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ Methan und $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ gefunden. Die Werte weichen damit nur geringfügig von den Werten der 20 cm²-Folie nach erstmaliger Aktivierung ab und zeigen damit, dass die verwendete Aktivierungsvorschrift unabhängig von der Probengröße reproduzierbare Aktivitäten liefert und auch eine erneute Aktivierung keine weitere Aktivitätssteigerung zur Folge hat. Wie zuvor konnte bei 15 mbar keine Bildung höherer Kohlenwasserstoffe als Ethan nachgewiesen werden.

Tabelle 4.1: Produktbildungsraten (*tofs*) [10^{-3} s^{-1}] für eine aktivierte 4 cm²- und eine 20 cm²-Cobalt-Folie bei 15 mbar und 150 mbar einer 30:1 H₂:CO-Mischung und 220°C Reaktionstemperatur; mit der 4 cm²-Folie konnte die Ethanaktivität nach 2,5 h nicht bestimmt werden, da sich wie in Abbildung 4.4 der Untergrund auch 2 h nach Beginn des Experiments noch änderte und daher die Ethanaktivität bei 15 mbar nur aus dem Anstieg zu Beginn der Heißphase ermittelt werden konnte; zudem ist bei Ethan für die Aktivität bei 150 mbar auf Grund der Änderung des Untergrundes vor und nach der Heißphase ein Mittelwert angegeben; die Steigerungsfaktoren beziehen sich bei Methan auf die Änderung der Aktivität von 15 mbar zum Zeitpunkt t=2,5 h auf 150 mbar.

4cm ² Folie	15 mbar (t=0)	15 mbar (t=2,5h)	150 mbar	Steigerungsfaktor
<i>tof</i> (CH ₄) [s^{-1}]	83	74	240	x3,2
<i>tof</i> (C ₂ H ₆) [s^{-1}]	0,3	--	1,6	x5,3
20cm ² Folie				
<i>tof</i> (CH ₄) [s^{-1}]	60	50	160	x3,2
<i>tof</i> (C ₂ H ₆) [s^{-1}]	0,2	0,15	0,9	x6

Durch die Druckerhöhung auf 150 mbar kann in Abbildung 4.4 eine deutliche Steigerung der Methan- und Ethanbildungsraten erkannt werden. Die berechneten *tofs* bei 150 mbar und der Steigerungsfaktor sind ebenfalls in Tabelle 4.1 für die 20 cm²- und 4 cm²-Cobalt-Folie aufgeführt. Für beide Folien ergab eine Verzehnfachung des Drucks eine Steigerung der Methan-Aktivität um den Faktor 3,2 und der Ethan-Aktivität um einen Faktor von 5 – 6. Die angegebene Propanaktivität von $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei 150 mbar für die 20 cm² Folie wurde aus dem Abfall des Propanflusses am Ende der Heißphase bestimmt. Damit wurden nicht nur erstmals Umsatzexperimente bei Drücken über 100 mbar durchgeführt, sondern es gelang durch den erhöhten Druck auch erstmals der Nachweis eines höheren Produkts als Ethan.

Nach der Druckerhöhung wurde die Änderung der Synthesegaszusammensetzung auf ein H₂:CO-Verhältnis von 2:1 untersucht. Dafür wurde der CO-Fluss von 0,4 sccm auf 6 sccm erhöht, so dass sich ein Gesamtdruck von 21 mbar ergab und damit der H₂-Partialdruck annähernd unverändert gegenüber den 30:1-Experimenten war. Anschließend wurde der Druck auf 200 mbar eingestellt, um wieder eine annähernde Verzehnfachung des Drucks zu untersuchen. Der zeitliche Verlauf der

detektierten Produktbildungsraten eines entsprechenden Experimentes mit einer vorher aktivierten 20 cm²-Folie bei 21 mbar und 200 mbar sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Die *tofs* sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

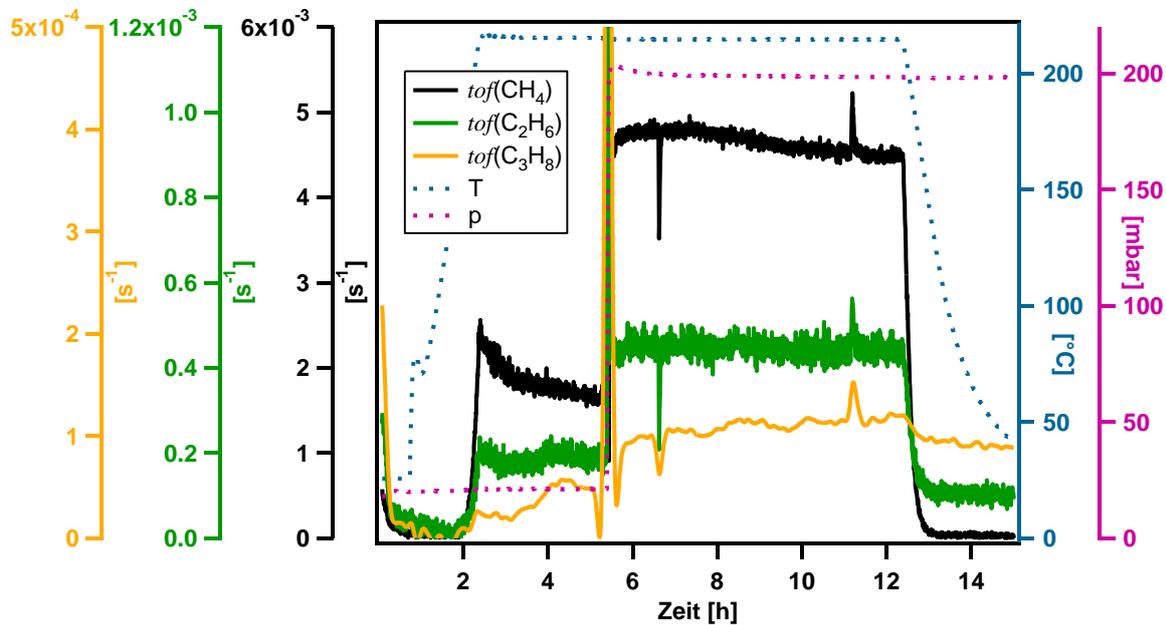


Abbildung 4.5: Zeitlicher Verlauf der Produktbildungsraten (*tofs*) mit einer 20 cm²-Cobalt-Folie in einer 2:1 H₂:CO-Mischung bei 21 mbar und nach Druckerhöhung auf 200 mbar (12 sccm H₂, 6 sccm CO); der *tof*(C₃H₈)-Graph ist zur besseren Veranschaulichung geglättet, das Rauschen auf dem ungeglätteten Kanal betrug 5·10⁻⁵ s⁻¹.

Tabelle 4.2: *tofs* [10⁻³ s⁻¹] einer aktivierten 20 cm²-Cobalt-Folie bei 21 und 200 mbar einer 2:1 H₂:CO-Mischung bei 220 °C

	21 mbar (t=0)	21 mbar (t=1h)	200 mbar (t=0)	Steigerungsfaktor
<i>tof</i> (CH ₄) [s ⁻¹]	2,6	1,8	4,8	x2,7
<i>tof</i> (C ₂ H ₆) [s ⁻¹]	0,2	0,2	0,4	x2

Bei 21 mbar bildete Methan mit einer Produktbildungsrate von 2,6·10⁻³ s⁻¹ wieder das Hauptprodukt, gefolgt von Ethan mit einer etwa um eine Größenordnung kleineren Rate von 2·10⁻⁴ s⁻¹. Aus dem Verlauf des geglätteten Propansignals kann eine Bildungsrate von etwa 2·10⁻⁵ s⁻¹ abgeschätzt werden, die jedoch kleiner als das Rauschen (5·10⁻⁵ s⁻¹) des ungeglätteten Signals war und damit nur geringe Aussagekraft besitzt. Die Ursache für den plötzlichen Anstieg der Propanbildungsrate bei etwa t=4 h ist vermutlich auf Artefakte von QMS oder MFCs zurückzuführen. Nach der Druckerhöhung kann die Propanbildungsrate aus dem Abfall des geglätteten Signals etwas besser detektiert werden. Die erhaltene Rate von 3·10⁻⁵ s⁻¹ ist jedoch immer noch zu klein für eine belastbare Aussage. Für Methan und Ethan ist dagegen klar ersichtlich, dass durch die Verzehnfachung des Drucks die Bildungsraten um den Faktor 2,7 beziehungsweise 2 zunehmen.

Der Vergleich der 2:1- mit den 30:1 H₂:CO-Experimenten ergibt, dass durch den höheren Anteil an Kohlenmonoxid im Synthesegas die Methan-Bildungsrate um mehr als eine Größenordnung und die Ethan-Bildungsrate um etwa einen Faktor zwei niedriger liegen. Der Grund dafür ist vermutlich die geringe Wasserstoff-Bedeckung bei kleinerem H₂:CO-Verhältnis und der damit einhergehenden geringeren Hydrierungsrate der Kohlenstoff-Intermediate.^{65, 68} Gleichzeitig erhöht die höhere Bedeckung mit Kohlenstoff-Intermediaten die C-C-Kopplungsreaktion, weshalb die Methan-Bildungsrate deutlich stärker abnimmt als die von Ethan.¹⁹⁷

Zusammenfassend ergaben die Flusseperimente am Reaktor, dass neben Methan auch Ethan und Propan als Produkte mit dem QMS nachgewiesen werden konnte. Allerdings waren die Propan-Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze des verwendeten QMS. Wie erwartet, führte eine Druckerhöhung zu einer höheren Aktivität und einer gesteigerten Selektivität für höhere Kohlenwasserstoffe. Ebenso erhöhte die Veränderung der Synthesegaszusammensetzung von 30:1 auf 2:1 die Selektivität für länger-kettige Produkte.^{7, 197} Die Größenordnung der ermittelten Produktbildungsrate ist vergleichbar mit anderen Studien¹⁹⁷⁻¹⁹⁸ zur FTS auf polykristallinen Cobalt-Proben, es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Umsatzmessungen am Reaktor aussagekräftige Resultate lieferten.

4.1.3 Deaktivierung

Der Verlust von katalytischer Aktivität durch Deaktivierung spielt eine wichtige Rolle in der heterogenen Katalyse und ist daher ein weitreichend untersuchtes Phänomen. Ursache für die Minderung der Aktivität sind häufig Vergiftung durch Verunreinigungen, Verkoken (Kohlenstoff-Ablagerungen), Oxidation der aktiven Phase (bei Metallkatalysatoren) und thermisches Sintern der aktiven Phase oder des Trägermaterials.¹⁹⁹ Bereits in der vorangegangenen Arbeit von Ehrensperger wurde ein kompliziertes Deaktivierungsverhalten der verwendeten Cobalt-Folien bei Umsatzexperimenten beobachtet, deren Ursache nicht geklärt werden konnte.⁷²

Auch in dieser Arbeit konnte ein Rückgang der Aktivität zu Beginn der Flusseperimente bei 10 – 20 mbar beobachtet werden (siehe Abbildung 4.3, Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5). Allerdings sinkt innerhalb der ersten Stunden die Methanaktivität um etwa 15 % während die Ethanaktivität nur um etwa 6-10 % fällt. Dies könnte auf eine bevorzugte Deaktivierung aktiver Zentren hinweisen, die vor allem für die Methanaktivität zuständig sind.¹⁹⁵ Ob diese jedoch zu Beginn der Reaktion sintern oder durch die irreversible Bindung von Fremdatomen deaktivieren, kann aus den vorhandenen Daten nicht abgeleitet werden.

Des Weiteren zeigt ein Vergleich der Experimente bei 150 mbar einer 30:1-Mischung und bei 200 mbar einer 2:1-Mischung, dass im ersten Fall keine Deaktivierung (siehe Abbildung 4.4), im zweiten Fall jedoch eine geringe Deaktivierung auftritt (siehe Abbildung 4.5). Dies könnte auf eine Deaktivierung durch Kohlenstoff-Ablagerungen oder durch eine Oxidation der Probe hindeuten, da bei hohem Wasserstoff-Druck (150 mbar 30:1 H₂:CO) beziehungsweise der daraus resultierenden höheren Wasserstoff-Bedeckung der Kohlenstoff oder der Sauerstoff leichter hydriert und dadurch von der Oberfläche entfernt werden könnten.

Zur chemischen Analyse der Probenoberfläche nach den Umsatzmessungen wurden XPS-Messungen der Cobalt-Folien durchgeführt, in denen jedoch kein Einfluss von Synthesegaszusammensetzung und

Druck auf die Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Bedeckungen festzustellen war. Grund dafür ist höchstwahrscheinlich der Kontakt zur Atmosphäre beim Transfer vom Testreaktor zur XPS-Kammer. Ausgewählte Spektren einer beispielhaften Messung sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Im Co 2p-Spektrum ist neben einem Peak von metallischem Cobalt (778 eV, roter Peak) überwiegend Co^{2+} (blauer und grüner Peak) erkennbar. Passend dazu findet sich im O 1s-Spektrum etwas Metalloxid (529,5 eV), aber viel Hydroxid (530,5 eV) und Wasser (531,5 eV). Ebenso konnten graphitischer Kohlenstoff (284,5 eV) und Carbonat (289,5 eV)¹²⁷ sowie möglicherweise noch adsorbiertes CO (286,5 eV) nachgewiesen werden. Die Quantifizierung der Spektren ergab 1 Atom-% Oxid, 7 Atom-% Hydroxid, 22 Atom-% Wasser, 13 Atom-% graphitischen Kohlenstoff, 1 Atom-% CO und 3 Atom-% Carbonat. Diese Zusammensetzung findet sich jedoch typischerweise in XPS-Messungen von metallischen Cobalt-Proben nach Kontakt zur Atmosphäre.^{72, 172} Die XPS-Daten sind daher ungeeignet, um eine Aussage über eine potentielle Deaktivierung des Katalysators durch Oxidation oder Kohlenstoff-Ablagerungen zu machen.

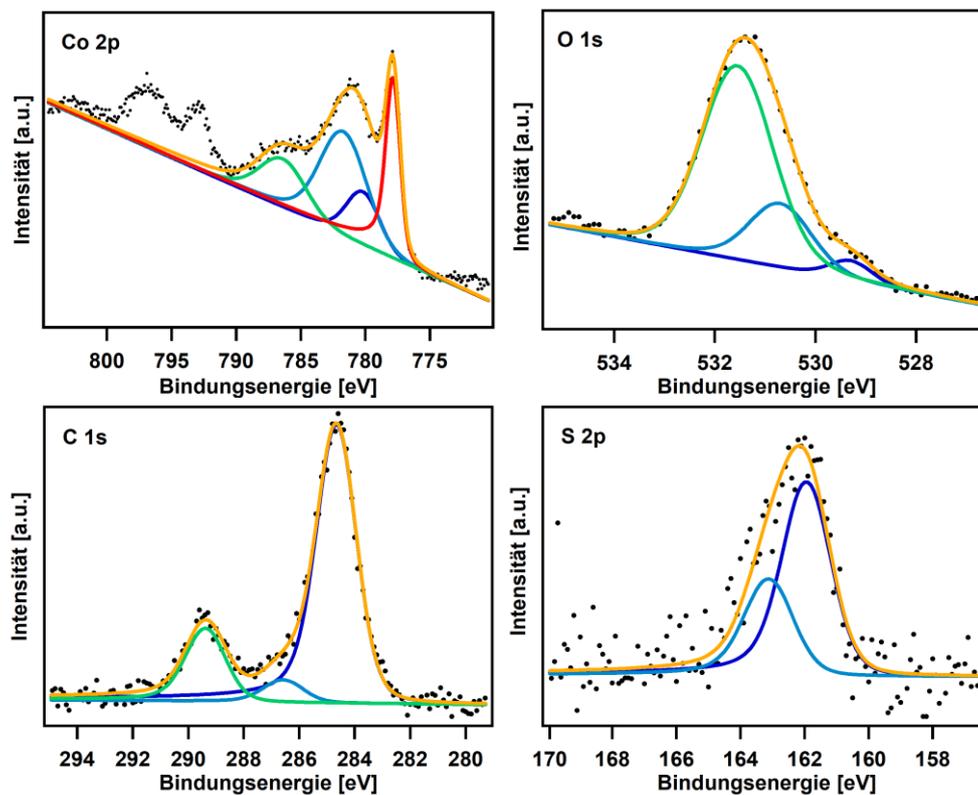


Abbildung 4.6: XP-Spektren einer Cobalt-Folie nach einem mehrstündigen Umsatzexperiment (Batch) mit 500 mbar Synthesegas (2:1 H_2 :CO).

Allerdings zeigen die Peaks im S 2p-Spektrum von Abbildung 4.6 die Anwesenheit von Schwefel auf der Probe an, was nicht durch den kurzen Kontakt der Cobalt-Oberfläche zur Atmosphäre erklärbar ist. So konnten auch nach fast allen anderen Umsatzmessungen am Reaktor 0 – 5 Atom-% Schwefel auf der Probe detektiert werden. Schwefel ist bekannt als Katalysatorgift, so dass die beobachtete langsame Deaktivierung der Probe auch auf die Akkumulation von Schwefel zurückgeführt werden kann.¹⁹⁹ Da der Schwefel bei den Umsatzmessungen am Reaktor nicht reproduzierbar aus den

Eduktgasen entfernt werden konnte, ist eine Aussage, ob die Deaktivierung lediglich auf Schwefel zurückzuführen ist, nicht möglich.

Trotz des beobachteten Rückgangs der katalytischen Aktivität zu Beginn von fast allen Umsatzexperimenten am Reaktor wurde der Effekt nicht weiter untersucht, da dieser nur schwach ausgeprägt war und daher die übergeordnete Zielsetzung nicht weiter beeinflusste.

4.1.4 Produktnachweis im Batch

Ein wichtiges Ziel der Reaktorexperimente war der Nachweis von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen als Produkt bei mehreren hundert Millibar und einem $H_2:CO$ -Verhältnis von 2:1, da dies die Möglichkeit der Produktquantifizierung von derartigen Experimenten am HP-STM zeigen sollte. In den Flussexperimenten gelang jedoch lediglich der sichere Nachweis von C_2 -Derivaten. Daher wurden Batchexperimente durchgeführt, die den Vorteil haben, dass die Produkte im Laufe der Zeit in der Gasphase akkumulieren.

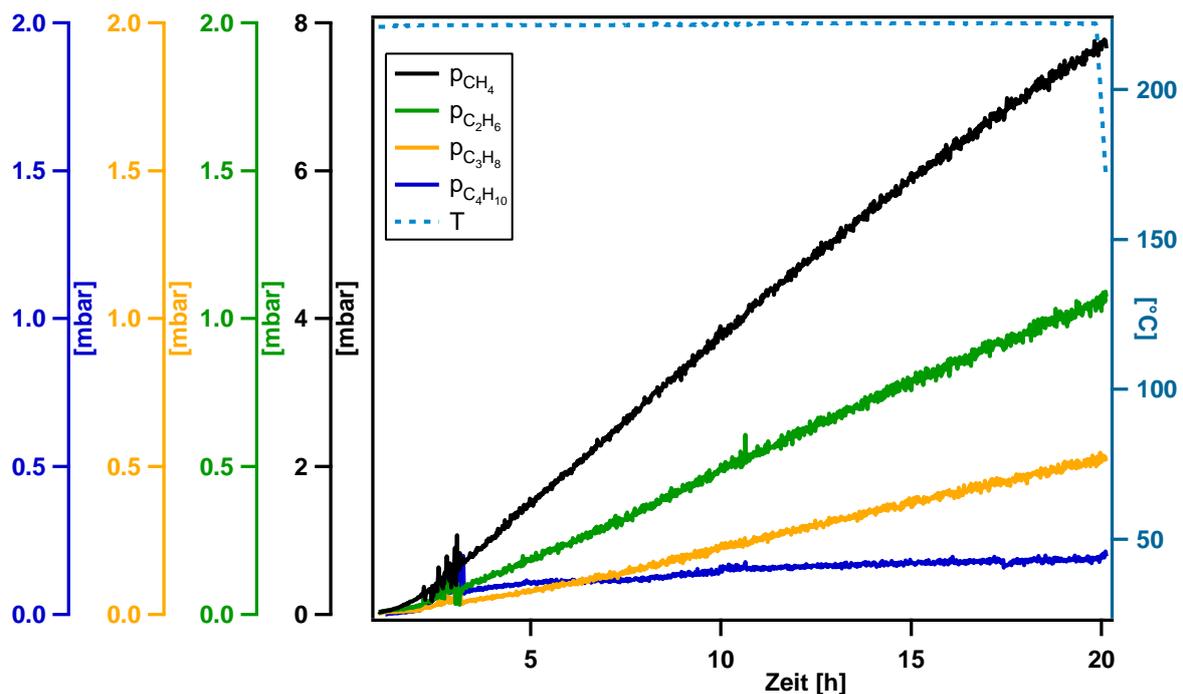


Abbildung 4.7: Zeitliche Entwicklung der Produkte eines Batchexperiments mit einer $18,8 \text{ cm}^2$ -Cobalt-Folie bei $220 \text{ }^\circ\text{C}$ in 500 mbar einer 2:1 $H_2:CO$ -Mischung; die Änderung von Druck und Synthesegaszusammensetzung auf Grund der Reaktion wurde als vernachlässigbar angesehen.

Die zeitliche Entwicklung der Produkte eines entsprechenden Experiments mit einem Startdruck von 500 mbar und einer $18,8 \text{ cm}^2$ -Cobalt-Folie ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Der Verlauf des Gesamtdrucks konnte bei Batchexperimenten nicht verfolgt werden, da die Membranmanometer zur Vermeidung der $Ni(CO)_4$ -Bildung keinen Kontakt zur Gasphase des Reaktors hatten. Jedoch fiel im

gezeigten Experiment das Argon-Signal im QMS lediglich um etwa 10 % im Zeitraum von 20 h, so dass die Druckreduzierung im Reaktor auf Grund des Gasstroms in den QMS-Trakt als vernachlässigbar angesehen wurde. Gleichzeitig wurden in Summe etwa 10 mbar Kohlenwasserstoffe gebildet, womit die Produktkonzentration in der Gasphase auch am Ende des Experiments lediglich bei wenigen Prozent lag und daher angenommen wurde, dass die Änderung der Gaszusammensetzung nur einen geringen Einfluss auf die Aktivität hatte.

Wie in Abbildung 4.7 erkennbar ist, steigen die Partialdrücke innerhalb der ersten 2 Stunden des Experiments nicht-linear an. Dies ist auf die in Batchexperimenten nötige Diffusion der Produktmoleküle von der Probe bis zum QMS-Trakt (ca. 1m) zurückzuführen. So beträgt beispielsweise bei 500 mbar und einer Temperatur zwischen 220 °C (Reaktor) und 65 °C (beheizte Rohrleitungen) der mittlere Diffusionsweg von Methan etwa 1 m h^{-1} .¹⁸⁴ Sobald die Produktbildungsrate an der Probe und die Diffusion im Gleichgewicht waren (hier nach ca. 2 h), stiegen die im QMS quantifizierten Partialdrücke annähernd linear an.

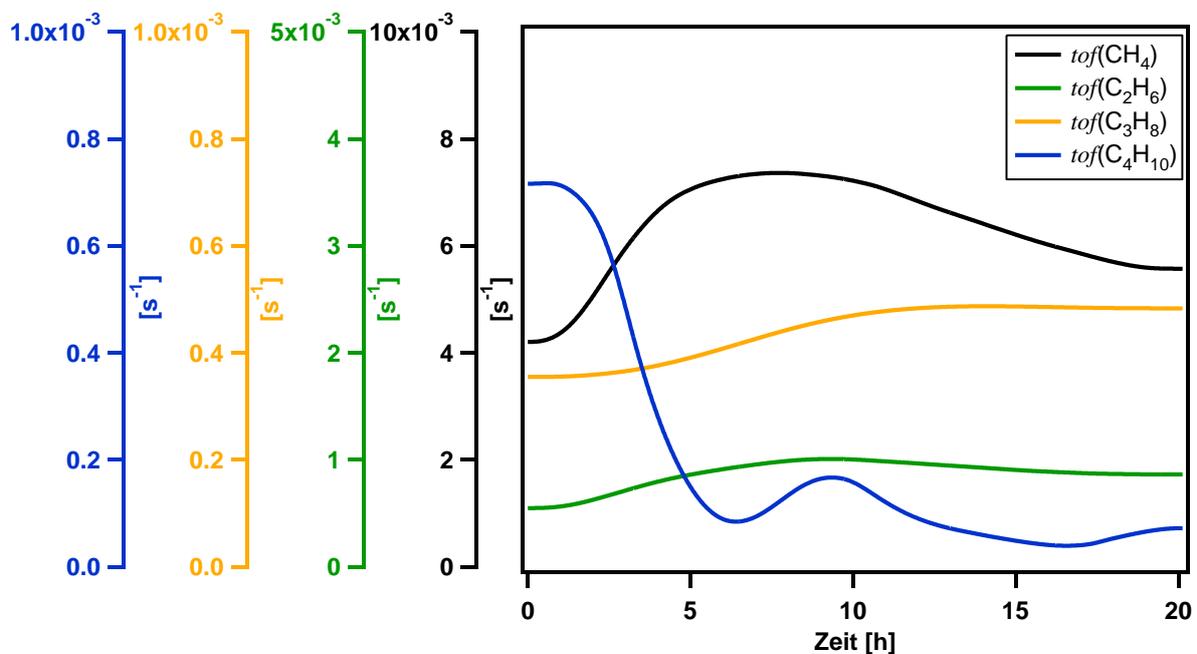


Abbildung 4.8: zeitlicher Verlauf der Produktbildungsrate (*tofs*) bestimmt aus den Partialdrücken der Produkte im Batchexperiment von Abbildung 4.7.

Der lineare Anstieg der Produkt-Partialdrücke zeigt die Akkumulation der Produkte im Batchexperiment, wodurch es im Gegensatz zu den Flussexperimenten erstmals möglich war, Propan und sogar Butan eindeutig als Produkte nachzuweisen. Aus den Steigungen der Partialdrücke wurden schließlich nach Gleichung (3.26) die Produktbildungsrate berechnet. Der resultierende zeitliche Verlauf der *tofs* des in Abbildung 4.7 gezeigten Experiments ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Produktbildungsrate von Methan, Ethan und Propan zeigen darin einen geringfügigen Anstieg der Aktivität bis nach 6 h, 9 h beziehungsweise 14 h das jeweilige Maximum erreicht wird. Der Grund dafür ist vermutlich ein Diffusionseffekt, weswegen die maximale Aktivität mit zunehmender Molekülmasse entsprechend später detektiert wird. Der anschließende leichte Rückgang der

Aktivitäten kann durch eine Deaktivierung erklärt werden, wie sie bereits bei den Flussexperimenten auftrat. Der zeitliche Verlauf der $tof(C_4H_{10})$ ist wenig aussagekräftig, da der Graph trotz Glättung durch das geringe Signal-Rausch-Verhältnis zu starke Fluktuationen aufweist. Sinnvoller ist daher die Berechnung einer gemittelten tof aus dem Konzentrationsunterschied im Bereich des linearen Anstiegs (beispielsweise zwischen $t=5$ h und 10 h in Abbildung 4.7). Da der Nachweis der höheren Kohlenwasserstoffe Relevanz für die Experimente am HP-STM hat, wurde das Experiment bei gleichen Bedingungen mit einer 2 cm^2 und einer 4 cm^2 großen Cobalt-Folie wiederholt. Die über 3 – 5 h gemittelten $tofs$ der drei Experimente sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3: Produktbildungsraten ($tofs$) [10^{-3} s^{-1}] von aktivierten Cobalt-Folien mit 2, 4 und $18,8\text{ cm}^2$ Oberfläche in Batchexperimenten bei 500 mbar einer 2:1 $H_2:CO$ -Mischung und 220 °C .

$A_{\text{Cobalt-Folie}}$	$tof(CH_4)$ [s^{-1}]	$tof(C_2H_6)$ [s^{-1}]	$tof(C_3H_8)$ [s^{-1}]	$tof(C_4H_{10})$ [s^{-1}]
2 cm^2	12	0,87	0,27	0,18
4 cm^2	6,9	0,49	0,14	0,05
$18,8\text{ cm}^2$	6,7	0,95	0,46	0,10
\emptyset	8,5	0,77	0,29	0,13

Der Vergleich der Daten mit den Flussexperimenten bei 200 mbar (vgl. Tabelle 4.2) zeigt, dass in den Batchexperimenten bei 500 mbar durch den höheren Druck geringfügig höhere Methan- und Ethan-Aktivität erhalten wurden, die Werte ansonsten aber vergleichbar sind. Der Einfluss des Druckabfalls und der steigenden Produktkonzentration in der Reaktionsatmosphäre des Batchexperiments können daher als vernachlässigbar angesehen werden. Ebenso weisen die $tofs$ der Batchexperimente, trotz der unterschiedlich großen Proben, nur geringe Schwankungen auf und beweisen, dass mit Batchexperimenten die Quantifizierung der Aktivitäten selbst mit vergleichsweise kleinen Proben gelingt. Zusätzlich ist es möglich mit Batchexperimente die Propan- und sogar Butan-Aktivität durch die Produktakkumulation zu quantifizieren. Allerdings lag mit der kleinsten Probe auch im Batchexperiment das Signal-Rausch-Verhältnis für Butan nur noch bei etwa 3 und damit knapp oberhalb der Nachweisgrenze. Da am HP-STM das Reaktorvolumen um etwa einen Faktor 10 größer und die Probenoberfläche um einen Faktor 10 kleiner ist als die kleinsten am Reaktor verwendeten Cobalt-Folien, wurde aus den Experimenten geschlossen, dass die Quantifizierung der höheren Kohlenwasserstoffe am HP-STM mit dem QMS nicht möglich ist. Deshalb wurde für diese Aufgabe ein Gaschromatograph beschafft.

4.1.5 Nachweis von Propen und But-1-en

Vor dem Kauf des Gaschromatographen sollte in einem weiteren Experiment getestet werden, ob neben den untersuchten Kohlenwasserstoffen weitere Produkte gebildet werden, die bei der Quantifizierung durch einen Gaschromatographen zukünftig berücksichtigt werden müssen. Um eine hohe Sensitivität zu gewährleisten, wurde dafür wiederum ein Batchexperiment gewählt, das mit 500 mbar einer 2:1 $H_2:CO$ -Mischung bei 220 °C durchgeführt wurde. Anstatt mit dem QMS einzelne

m/z -Kanäle zu messen wurden konsekutiv Vollspektren aufgenommen, um potentiell bisher nicht berücksichtigte Produktmoleküle zu detektieren. Das resultierende Vollspektrum zu Beginn der Messung sowie das letzte Spektrum nach 3 h Reaktionszeit sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Neben den erwarteten Peaks von Methan ($m/z=15$ in Abbildung 4.9 nicht gezeigt), Ethan, Propan und Butan war zum einen ein Peak bei $m/z=42$ vorhanden, dessen hohe Intensität nicht durch Propan oder Butan erklärt werden konnte. Propan und Butan besitzen zwar beide einen Peak bei $m/z=42$ ($C_3H_6^+$), dessen Intensität sollte aber deutlich unter der von $m/z=43$ ($C_3H_7^+$) liegen (siehe Anhang A11). Auch sind in Abbildung 4.9 ein Anstieg der Peaks bei $m/z=55$ ($C_4H_7^+$) und 56 ($C_4H_8^+$) sichtbar, die größer sind als $m/z=58$ ($C_4H_{10}^+$) und daher nicht durch Butan erklärt werden können. Der Vergleich mit Literaturspektren (siehe Anhang A12) ergab, dass diese potentiell Propen und But-1-en zugeordnet werden können, die auf $m/z=42$ beziehungsweise $m/z=55$ und 56 intensive Signale erzeugen.

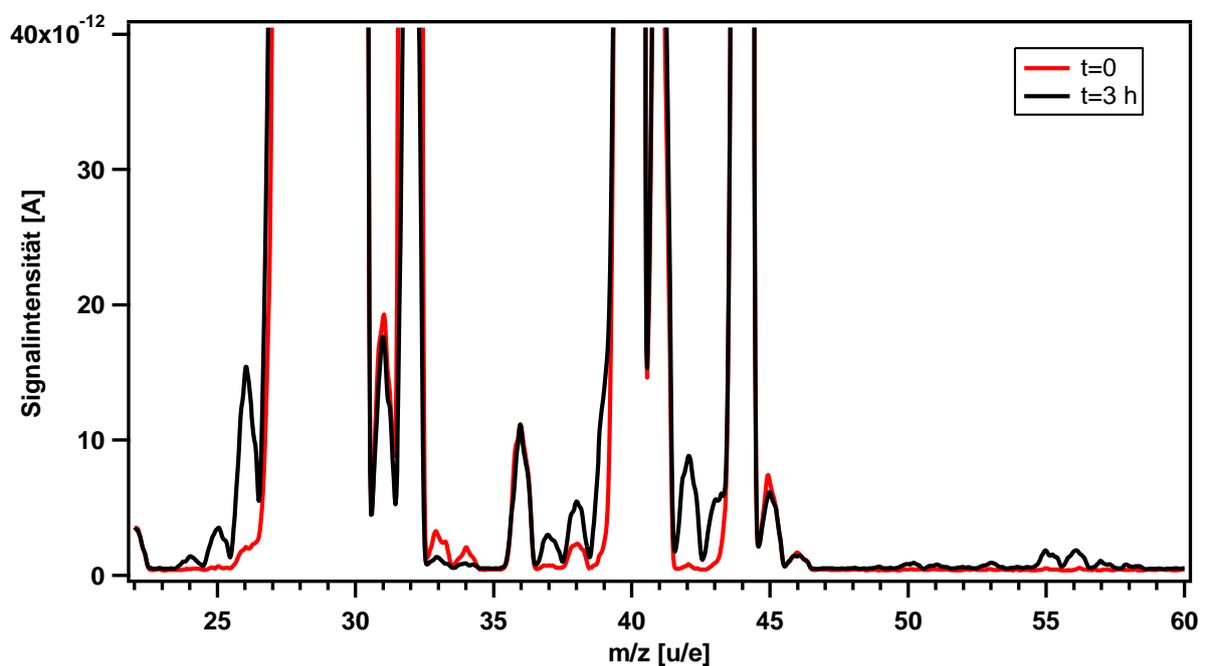


Abbildung 4.9: Vollspektren der Produktgaszusammensetzung eines Batchexperiments zu Beginn und nach 3 h Reaktionszeit (500 mbar, 2:1 $H_2:CO$, 220 °C, 2 cm^2 -Cobalt-Folie); außerhalb des gezeigten Bereichs ist nur ein Anstieg auf $m/z=15$ von Methan erkennbar.

Ein Vergleich mit Literaturdaten zur Kohlenmonoxid-Hydrierung über Cobalt-Folien und $Co(0001)$ -Einkristallen zeigte, dass in gaschromatographischen Messungen ebenfalls neben Ethan, Propan und Butan auch Ethylen, Propen und But-1-en nachgewiesen wurden.^{35, 37, 197} Wie bereits im Kapitel 3.5.3 beschrieben, war in dieser Arbeit auf Grund der Überlagerungen von Edukten und Produkten auf gleichen m/z -Kanälen eine Unterscheidung von Ethan und Ethylen im QMS nicht möglich. Propen und But-1-en standen zum Zeitpunkt der Vorexperimente am Reaktor als Testgase nicht zur Verfügung, weswegen die Fragmentierungsmuster und Sensitivitäten dieser Substanzen am verwendeten QMS nicht bestimmt worden waren. Daher wurden zur Quantifizierung von Propen auf $m/z=42$ und But-1-en auf $m/z=56$ näherungsweise die Sensitivitäten von Propan auf $m/z=43$ und Butan auf $m/z=58$ verwendet. Der sich damit ergebende zeitliche Verlauf der Produktpartialdrücke des Batchexperiments ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Wiederum war nach 2 h Reaktionszeit ein linearer Anstieg der Produktanteile im Reaktor erreicht, und neben den gesättigten

Kohlenwasserstoffen war auch die Bildung von Propen und But-1-en nachweisbar. Aus den linearen Anstiegen der Partialdrücke zwischen 2 h und 3 h Reaktionszeit wurden die *tofs* berechnet und in Tabelle 4.4 aufgeführt.

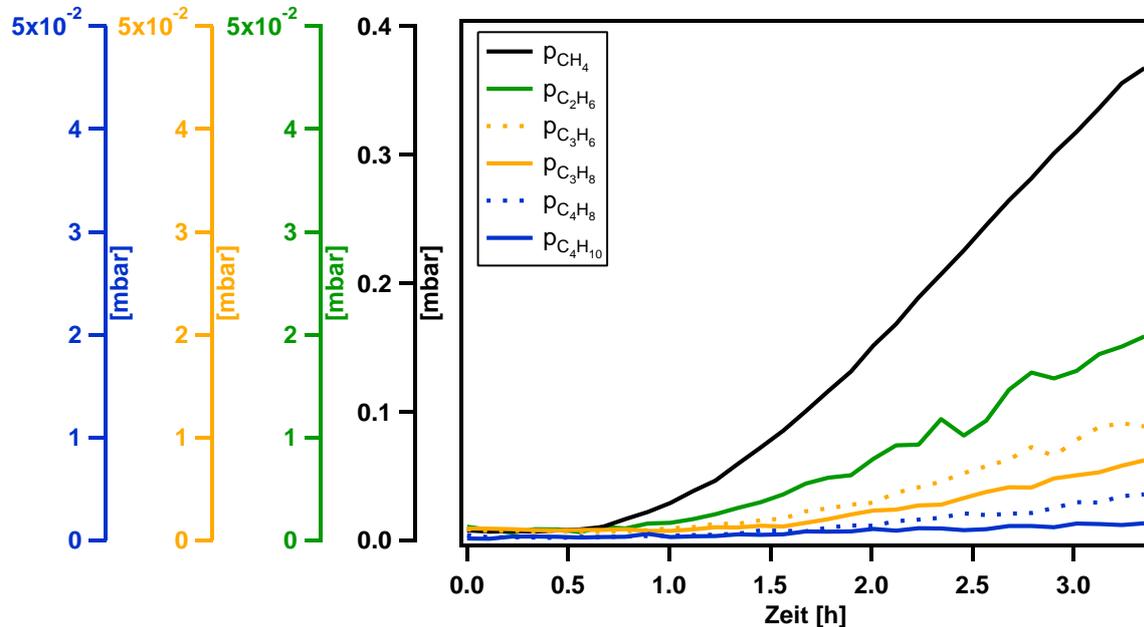


Abbildung 4.10: zeitliche Änderung der Produktpartialdrücke des Batchexperiments von Abbildung 4.9 (500 mbar, 2:1 H₂:CO, 220 °C, 2 cm² Cobalt-Folie).

Tabelle 4.4: Produktbildungsraten (*tofs*) [10⁻³ s⁻¹] bestimmt aus den QMS-Vollspektren des Batchexperiments von Abbildung 4.9, (500 mbar, 2:1 H₂:CO, 220 °C, 2 cm²-Cobalt-Folie).

$tof(\text{CH}_4)$ [s ⁻¹]	$tof(\text{C}_2\text{H}_6)$ [s ⁻¹]	$tof(\text{C}_3\text{H}_6)$ [s ⁻¹]	$tof(\text{C}_3\text{H}_8)$ [s ⁻¹]	$tof(\text{C}_4\text{H}_8)$ [s ⁻¹]	$tof(\text{C}_4\text{H}_{10})$ [s ⁻¹]
25	1,3	0,92	0,51	0,34	0,08

Gemäß den Messergebnissen lagen die *tofs* der Alkene um einen Faktor 2-3 über denen ihrer gesättigten Derivate. Da allerdings der Anteil von Propan und Butan auf die *m/z*-Kanäle 42 und 56 nicht berücksichtigt wurde und die Sensitivitäten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe nicht bekannt waren, ist eine genaue Aussage über die Produktbildungsraten von Propen und But-1-en nicht möglich. Die Messung zeigte aber, dass die Produktbildungsraten der Alkene bei der Quantifizierung der katalytischen Aktivität des Katalysators nicht vernachlässigt werden dürfen. Da in den Vollspektren keine weiteren Peaks von bisher unbeachteten Produkten auftraten, wurde die Säule des Gaschromatographen derart gewählt, dass in zukünftigen Experimenten die Alkene neben den Alkanen quantifiziert werden können (siehe Kapitel 2.4).

4.1.6 Aktivität eines Co(0001)-Filmes

Zur besseren Extrapolation der Umsatzexperimente am Reaktor auf die folgenden Messungen am HP-STM sollte nicht nur die Aktivität von Cobalt-Folien, sondern auch die von einkristallinen Co(0001)-Filmen (Aufbau siehe Kapitel 3.5.2) ermittelt werden. Die Filme wurden bereits von Ehrensperger für Umsatzmessungen am Reaktor im Druckbereich bis etwa 15 mbar verwendet. In diesen Experimenten wurden die Filme analog zu den Cobalt-Folien mit Reduktions-Oxidationszyklen behandelt, was zum vollständigen Verlust der Einkristallinität und der Oberflächenintegrität führte.⁷² Um dies zu vermeiden, wurden die einkristallinen Filme in der vorliegenden Arbeit auf einem neuen Probenträger für die XPS-Apparatur aufgebaut (Abbildung 3.15). Dieser ermöglicht das kontrollierte Heizen der Proben in der XPS-Apparatur und damit die Präparation der Co(0001)-Filme im UHV durch zyklisches Ar⁺-Sputtern und Heizen analog zu den Einkristallen. Die Präparation wurde durch XPS-Messungen kontrolliert, von denen in Abbildung 4.11 Spektren des C 1s-, O 1s- und Co 2p-Bereichs von relevanten Zuständen eines Co(0001)-Films dargestellt sind. Die Spektren (a) zeigen die unbehandelte Probe unmittelbar nach dem Einschleusen in die XPS-Kammer. Im C 1s-Bereich sind zwei dominante Peaks von graphitischem Kohlenstoff (284,5 eV) und Carboxylgruppen (288,5 eV)¹²⁷ erkennbar, welche regulär auf der Probenoberfläche nach Luftkontakt gefunden wurden und vermutlich von Kohlenwasserstoffspezies und Kohlendioxid in der Atmosphäre stammten. Gleiches gilt für die Sauerstoff-Spezies im O 1s-Spektrum, die Wasser (531,5 eV), Hydroxyl-Gruppen (530,5 eV) und Metalloxid (529,5 eV) zugeordnet werden können und aus dem Kontakt des reaktiven Cobalts mit Sauerstoff und Wasser aus der Atmosphäre stammten.^{127, 172, 200} Passend dazu zeigt das Co 2p-Spektrum nur ein schwaches Signal, das Co²⁺ (780 eV)¹⁷² zugeordnet werden kann. Nach 10 min Sputtern und Heizen auf 300 °C (Spektren b) waren die Kohlenstoff-Bedeckungen und das Wasser bereits deutlich reduziert. Gleichzeitig gewann mit der Reduzierung der Oberflächenverunreinigungen der Co²⁺-Peak an Intensität, und ein Peak von metallischem Cobalt bei 778 eV¹⁷² wurde erkennbar. Durch einem kurzen Luftkontakt erhöhten sich die Kohlenstoff- und Sauerstoff-Bedeckungen wieder und der Peak von metallischen Cobalt verschwand (Spektren c).

Erst nach mehreren Reinigungszyklen (Spektren d) waren die Kohlenstoff-Verunreinigungen annähernd vollständig entfernt und das Co 2p-Spektrum zeigt, dass Cobalt als Co⁰ und Co²⁺ vorlag. Eine Quantifizierung der XP-Spektren ergab etwa 2 Atom-% C (36 %ML) sowie den Rest als Co²⁺ (als CoO und Co(OH)₂) und Co⁰ im Verhältnis 2:1. Eine weitere Reduktion des noch vorhandenen Kohlenstoffs und Sauerstoffs beziehungsweise Co²⁺ war durch weiteres Sputtern und Heizen nicht möglich. Ein Grund dafür ist vermutlich eine Erwärmung des gesamten Probenträgers beim Heizen, welche bauartbedingt nicht vermeidbar ist. Durch das Ausschleusen des Probenträgers mit der Probe ist dieser ebenfalls immer wieder Atmosphäre ausgesetzt, weswegen beim Erhitzen im UHV Wasser und andere Verunreinigungen desorbieren, die wiederum mit der heißen Probe reagieren können. Erkennbar war die Desorption von Gasteilchen am Druckanstieg in den Bereich 10⁻⁸ mbar während des Heizens. Weitere Verunreinigungen wie Schwefel und Chlor konnten weder vor noch nach der Präparation mit XPS detektiert werden.

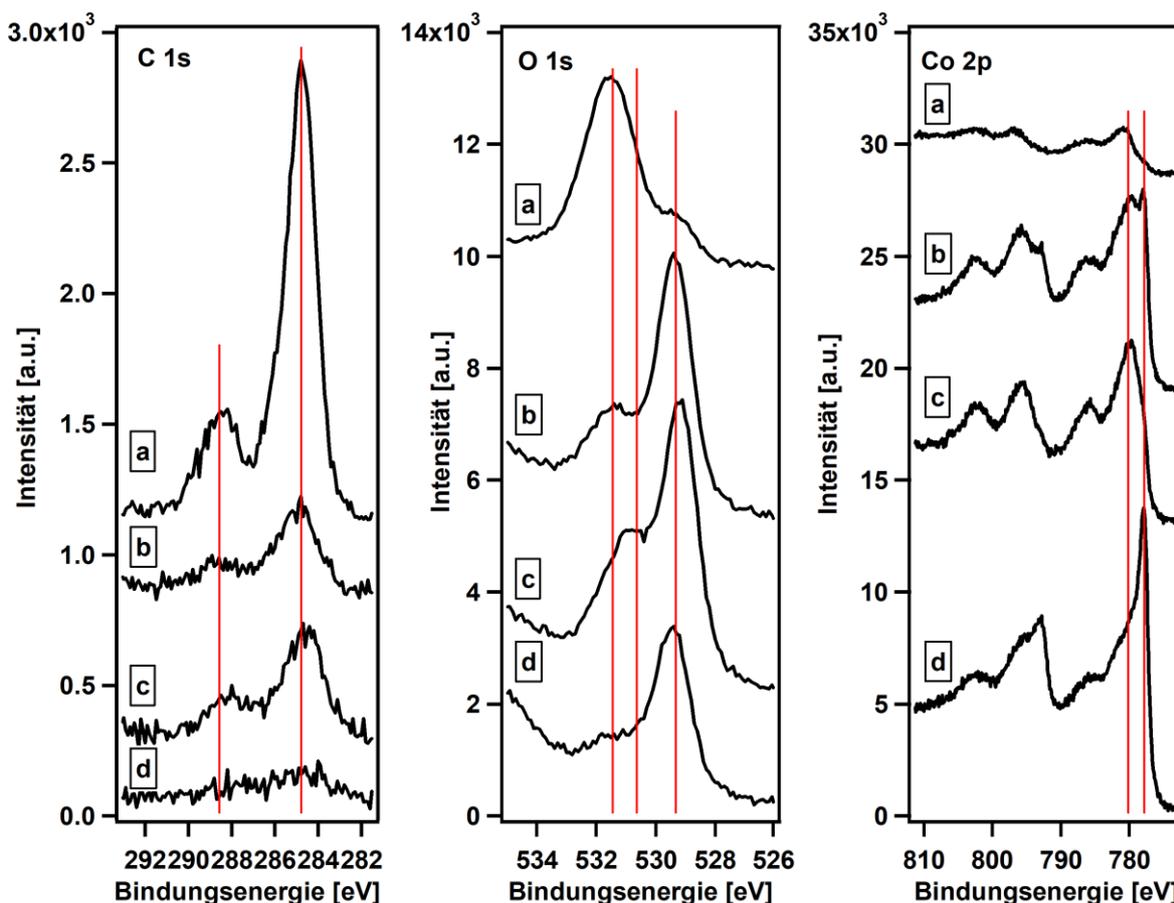


Abbildung 4.11. XP-Spektren des C 1s-, O 1s- und Co 2p-Bereichs eines Co(0001)-Films (a) ohne Präparation, (b) nach einem Reinigungszyklus bestehend aus 10 min *Sputtern* und 15 min Heizen auf 300 °C, (c) nach 5 min Luftkontakt und (d) nach 5 weiteren Reinigungszyklen. Mit roten Linien markiert sind jeweils die Bindungsenergien der auftretenden chemischen Spezies.

Laut XPS gelang somit weitestgehend die Entfernung von Kohlenstoff auf der Oberfläche der Filme durch die Präparation im UHV. Dies war ein wichtiger Aspekt, da graphitischer Kohlenstoff Cobalt stark deaktivieren kann.¹⁹⁹ Dass die vollständige Entfernung des Cobaltoxids nicht erreicht wurde, wurde als unkritisch angesehen, da auch beim Transfer der Filme von der UHV-Kammer in den Reaktor durch Luftkontakt wieder Kohlenstoff und Sauerstoff auf die Probe gelangten. Ein Versuch, die Kontamination durch Luftkontakt zu minimieren, war, die Co-Filme nach der Präparation in der Schleuse hohen CO-Drücken (einige Millibar) auszusetzen und damit die Oberfläche durch adsorbiertes CO abzuschirmen. Parallel durchgeführte Versuche mit dem Co(0001)-Einkristall am HP-STM zeigten jedoch, dass dies keinerlei Auswirkungen auf die Reaktion mit der Atmosphäre hatte (siehe Anhang A13) und die Cobalt-Oberfläche an der Atmosphäre deutlich oxidierte.

Zur besseren Vergleichbarkeit mit der vorangegangenen Arbeit von Ehrensperger wurde mit den präparierten Co(0001)-Film als erstes ein Umsatzexperiment bei 15 mbar einer 30:1 H₂:CO-Mischung durchgeführt. Der Film wurde dazu in den Reaktor transferiert und ohne weitere Präparation im Synthesegasstrom auf 220 °C geheizt. Die dabei gemessene Produktbildung ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Als einziges Produkt konnte Methan beobachtet werden, welches mit einer anfänglichen Rate von etwa $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ produziert wurde und damit mit etwa der 10-fachen Aktivität von unpräparierten Filmen, die von Katharina Durner zu $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bestimmt wurde.¹⁸⁹ Die Präparation

im UHV führte somit zu einer deutlichen Steigerung der Aktivität. Allerdings war die Methan-Bildungsrate des Films immer noch etwa um einen Faktor 10 kleiner als die von Filmen oder Folien die durch Oxidation-Reduktionszyklen aktiviert worden waren. Grund dafür ist höchstwahrscheinlich die Oberflächenvergrößerung der komplett oxidierten Filme und Folien die durch Sorptionsexperimente zu etwa einem Faktor 5 gegenüber den unaktivierten Folien bestimmt worden war.⁷² Zusätzlich ist anzunehmen, dass die Filme eine deutlich geringe Dichte an Oberflächendefekten aufweisen als die Folien und diese auf Grund der in Kapitel 4.6 ausgeführten Struktur-Aktivitäts-Korrelation weniger aktiv sind.

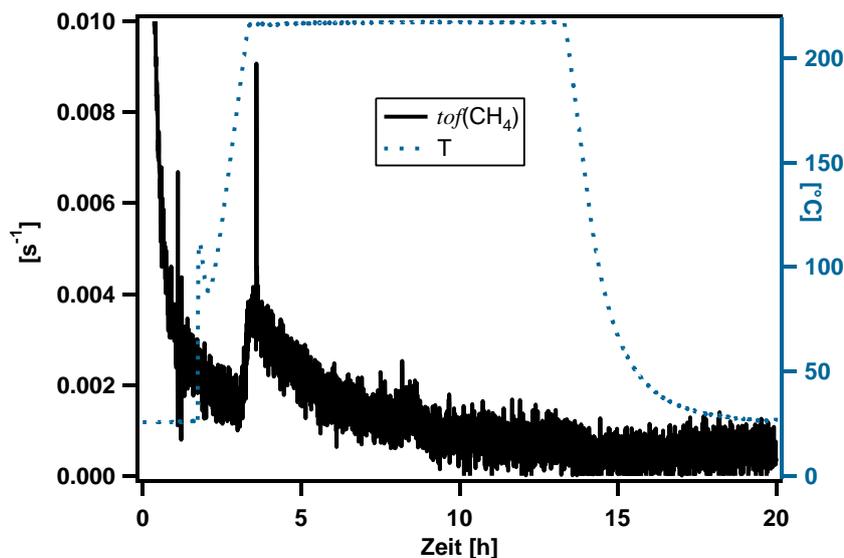


Abbildung 4.12: Methan-Bildungsrate (tof) des 1 cm^2 großen $\text{Co}(0001)$ -Films nach Präparation in der XPS-Kammer (Abbildung 4.11); ($15\text{ mbar } 30:1\text{ H}_2:\text{CO}$, $220\text{ }^\circ\text{C}$).

Wie ebenfalls in Abbildung 4.12 ersichtlich ist, sank die Aktivität der Filme innerhalb von 10 Stunden um fast 90 % auf etwa $3,5 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$. Damit deaktivierten die Filme deutlich schneller und stärker als die Cobalt-Folien (vgl. Kapitel 4.1.3). Dieser Sachverhalt war auch bereits in der vorangegangenen Studie mit den chemisch aktivierten Cobalt-Filmen beobachtet worden.⁷² Gründe dafür könnten die deutlich kleinere Probenoberfläche der Filme sein, die bei gleicher Konzentration an Verunreinigungen im Eduktgasstrom schneller abgesättigt ist. Schwefel konnte bereits auf den Cobalt-Folien nach Umsatzexperimenten nachgewiesen werden, und auch in späteren XPS-Messungen von Cobalt-Filmen wurden geringe Schwefel-Kontaminationen nach Umsatzexperimenten festgestellt.¹⁸⁹ Allerdings können weitere Effekte wie beispielsweise ein Einfluss des anfänglich noch vorhandenen Cobaltoxids an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden. Die genauen Gründe für das unterschiedliche Verhalten von Filmen und Folien bleibt daher mangels ausreichender Daten ungeklärt.

Da aus den XPS-Messungen bekannt war, dass der Film in der UHV-Kammer nicht vollständig reduziert worden war, wurde versucht, diesen durch eine Reduktion mit Wasserstoff zu (re)aktivieren. Dazu wurde der Reaktor mit 12 sccm (14 mbar) H_2 durchspült und für eine Stunde auf $290\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, da bei dieser Temperatur die maximale Aktivität der Cobalt-Folien erreicht wurde.

Eine anschließende Wiederholung des Umsatzexperiments ergab eine Methan-Bildungsrate von etwa $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (siehe Abbildung 4.13), womit die nach der ersten UHV-Präparation erzielte Aktivität annähernd wieder erreicht wurde. Innerhalb der folgenden 10 h fiel die Aktivität jedoch nur auf etwa $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und damit deutlich weniger drastisch als im ersten Versuch mit dem UHV-präparierten Film. Der Grund für dieses Verhalten konnte zunächst nicht geklärt werden. Es wurde auch noch ein weiterer Versuch zur Aktivierung durch Heizen im reinem Kohlenmonoxid (1,5 h bei 290 °C in 18 mbar CO (10 sccm)) und anschließender Reduktion bei 360 °C in 14 mbar H_2 durchgeführt. Die Methanaktivität lag danach mit etwa $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ um einen Faktor 2 höher als vor der CO-Behandlung (weitere Produkte konnten nicht identifiziert werden).

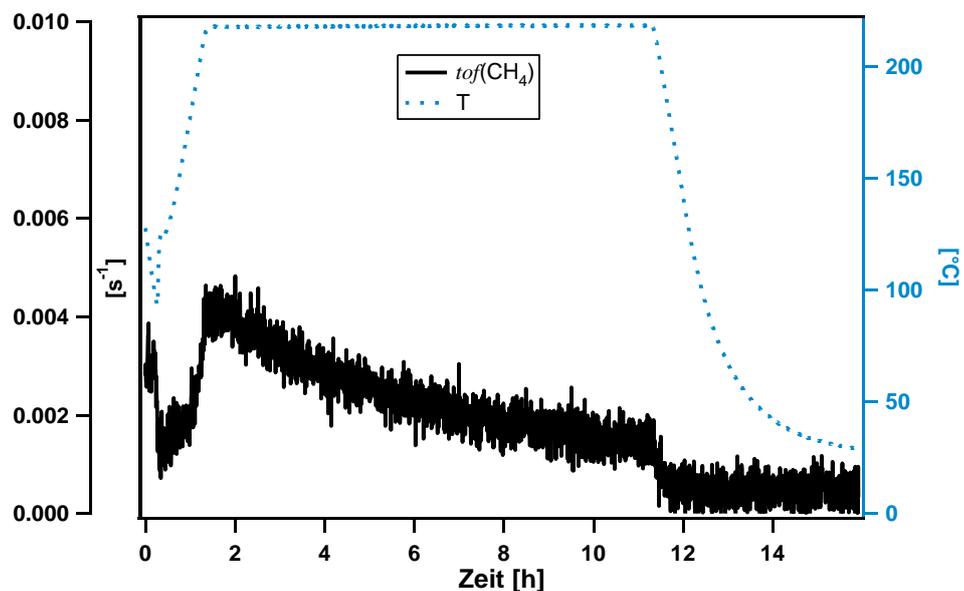


Abbildung 4.13: Produktbildungsrate (tof) des Co(0001)-Films nach zweiter UHV-Präparation und Reduktion bei 290 °C (30:1 H_2 :CO, 15 mbar, 220 °C).

Zur weiteren Evaluierung der Aktivität des Cobalt-Films wurde das H_2 :CO-Verhältnis auf 2:1 reduziert und ein Experiment bei 20 mbar gestartet sowie anschließend der Druck auf 800 mbar erhöht. Der Verlauf der Produktbildungsraten ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Bei 20 mbar war zunächst keine Aktivität bei Erreichen der Reaktionstemperatur festzustellen. Nach der Druckerhöhung auf 800 mbar konnte eine Methanaktivität von $6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und eine Ethanaktivität von etwa $6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ detektiert werden. Allerdings ergab ein direkt im Anschluss durchgeführtes Blindumsatzexperiment (siehe nächstes Kapitel) eine Blindaktivität des Reaktors von $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für Methan und $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ für Ethan. Nach Abzug dieser Blindaktivität würde sich für den Cobalt-Film eine $\text{tof}(\text{CH}_4)$ von $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und eine $\text{tof}(\text{C}_2\text{H}_6)$ von $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ergeben. Da aber im nächsten Kapitel gezeigt wird, dass der Reduzierungsgrad des Reaktors einen hohen Einfluss auf dessen Blindaktivität hatte, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die für den Cobalt-Film ermittelte Aktivität komplett auf die Blindaktivität zurückzuführen ist. Auf Grund dieser Problematik wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Versuche mit den einkristallinen Filmen vorgenommen.

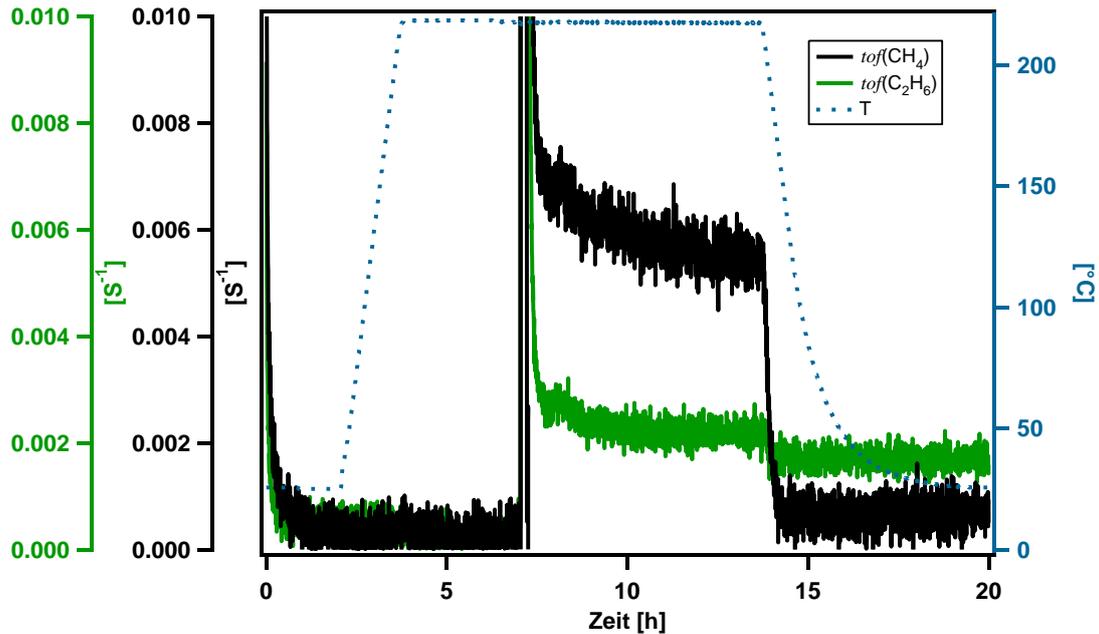


Abbildung 4.14: Produktbildungsrate (*tofs*) für den präparierten und aktivierten Co(0001)-Film bei 20 mbar und einer Druckerhöhung auf 800 mbar bei $t=7$ h ($H_2:CO = 2:1$).

4.1.7 Blindumsatzexperimente

Um sicherzustellen, dass die am Reaktor gemessenen Aktivitäten nicht durch Blindumsätze des Reaktors erzeugt werden, wurden regelmäßig Blindumsatzmessungen bei den entsprechenden Reaktionsbedingungen durchgeführt. Diese zeigten zu Beginn der Arbeit selbst bei Experimenten bis 480 mbar keinerlei Aktivität des Reaktors. Gegen Ende der Experimentreihe am Reaktor konnte jedoch in Experimenten mit hohen Drücken eine Blindaktivität beobachtet werden. Ein entsprechendes Experiment bei 800 mbar 2:1 $H_2:CO$ und 220 °C ist in Abbildung 4.15 gezeigt, welches direkt im Anschluss an das in Abbildung 4.14 gezeigte Experiment bei gleichen Bedingungen aber ohne Probe durchgeführt wurde. Für die Berechnung der *tofs* wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Abbildung 4.14 eine Probenoberfläche von 1 cm² angenommen. Für die Methanbildung ergibt sich eine Rate von etwa $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und für Ethan etwa $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Nachdem die Blindaktivität festgestellt worden war, wurde eine Kontamination des Reaktors mit Nickel befürchtet, da es zu Beginn der Umsatzexperimente zu Problemen mit $Ni(CO)_4$ -Bildung gekommen war und Nickel ebenfalls aktiv für die Hydrierung von CO ist.²⁰¹⁻²⁰² Um diese Annahme zu verifizieren, wurde versucht den Reaktor durch Oxidation zu deaktivieren, da Nickel nur im metallischen Zustand aktiv ist.²⁰³ Dazu wurde der Reaktor mit 100 mbar Sauerstoff gefüllt und für 1,25 h auf 600 °C erhitzt. Anschließend wurde ein Umsatzexperiment mit einer Synthesegaszusammensetzung von 30:1 $H_2:CO$ bei 750 mbar durchgeführt. Der Verlauf der Methan- und Ethan-Aktivität über 7 Heizzyklen auf jeweils 220 °C ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Es ist deutlich ersichtlich, dass die Blindaktivität in jeder Heißphase zunimmt und nach etlichen Stunden die Methanaktivität einen Wert von etwa $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und die Ethanaktivität einen Wert von etwa $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ erreicht. Dieses Verhalten weist stark auf eine Blindaktivität durch metallisches Nickel hin, welches nach der Oxidation bereits bei Reaktionstemperatur wieder reduziert und dadurch aktiv wird.

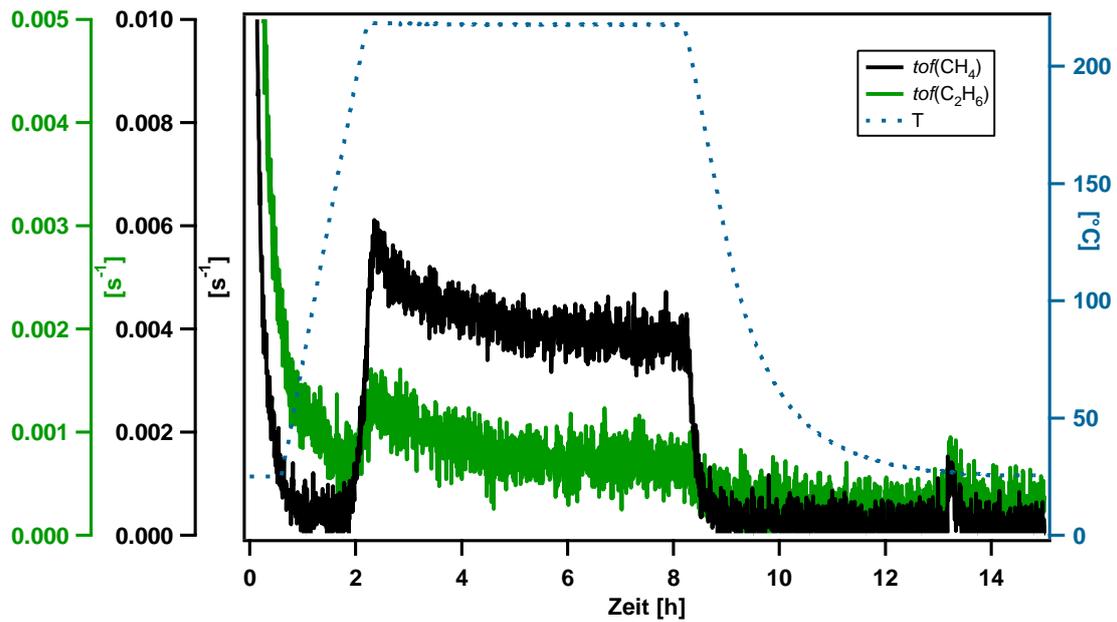


Abbildung 4.15: Produktbildungsrate ($tofs$) eines Blindexperimentes bei 800 mbar 2:1 $H_2:CO$ und 220 °C; zur Berechnung wurde eine Probenoberfläche von 1 cm^2 angenommen.

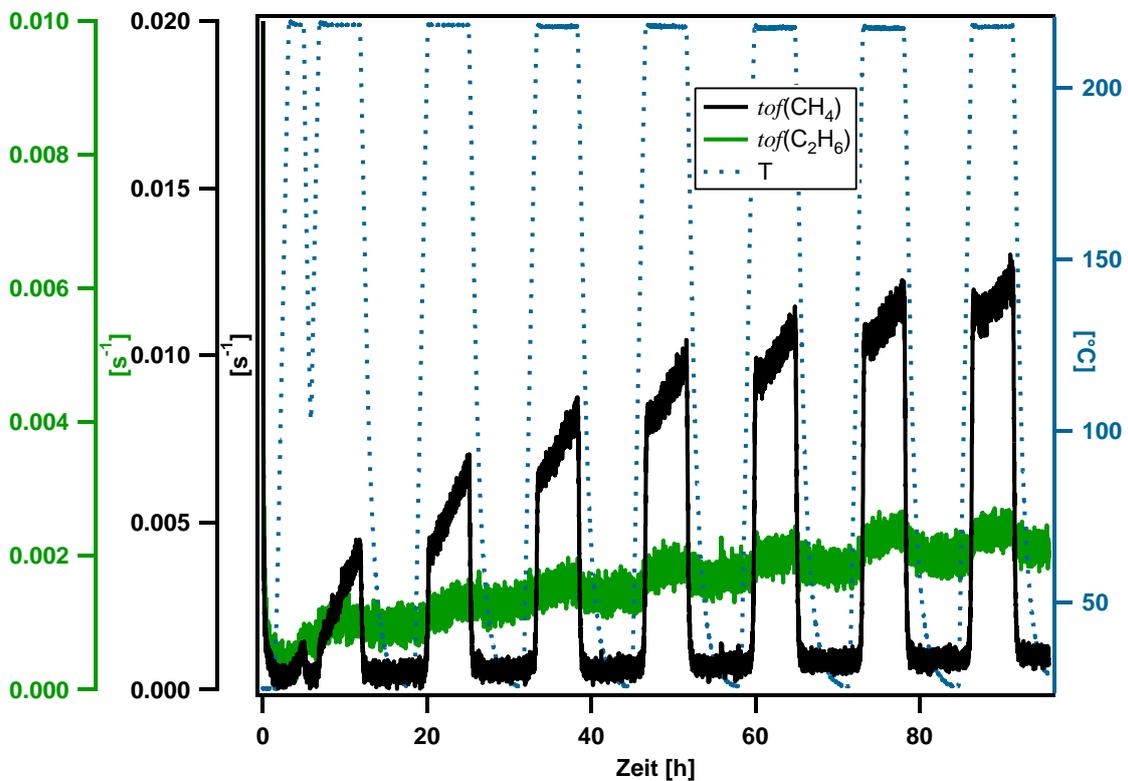


Abbildung 4.16: Produktbildungsrate ($tofs$) eines Blindexperimentes bei 750 mbar 30:1 $H_2:CO$ und 220 °C nach vorheriger Oxidation des Reaktors; zur Berechnung wurde eine Probenoberfläche von 1 cm^2 angenommen.

Zur Entfernung der Nickel-Kontaminationen wurde der Reaktor in der weiterführenden Arbeit von Katharina Durner¹⁸⁹ mit verdünnter Salpetersäure gespült. In der Spüllösung konnten sowohl Nickel als auch Eisen in einer ICP-AAS-Messung nachgewiesen werden. Beide Metalle besitzen katalytische Aktivität für die Hydrierung von CO und können daher für die Blindaktivität verantwortlich sein.⁷ Da beide Elemente flüchtige Carbonyle bilden, bestätigt dies die Annahme, dass diese im Laufe der zahlreichen Hochdruckexperimente in den Gasleitungen gebildet und im heißen Reaktor zersetzt wurden.²⁰⁴

Bei den Messungen mit Cobalt-Folien wurden überwiegend große Folien mit etwa der 20-fachen (makroskopischen) Oberfläche verwendet, wodurch deutlich größere Produktgasströme beziehungsweise Produktpartialdrücke erhalten wurden und daher die gemessene Blindaktivität vernachlässigbar ist. Selbst in Batchexperimenten mit kleinen Folien (2 cm²) waren die Aktivitäten deutlich größer als die maximal gemessenen Blindaktivitäten, so dass eine deutliche Verfälschung durch Blindaktivität ausgeschlossen werden kann. Lediglich die Belastbarkeit der Aktivitäten der Cobalt-Filme darf auf Grund der Blindaktivität bezweifelt werden.

4.1.8 Vergleich von GC und QMS nach Implementierung des Gaschromatographen

Die Fluss- und Batchexperimente am Reaktor zeigten, dass eine Quantifizierung der katalytischen Aktivität von Cobalt-Proben prinzipiell möglich ist. Aus den ermittelten Aktivitäten wurde jedoch abgeschätzt, dass die Produktkonzentrationen, die am HP-STM mit dem Co(0001)-Einkristall erzielt werden können, zu klein sind, um sie mit dem vorhandenen QMS zu quantifizieren. Daher wurde ein spezieller Gaschromatograph beschafft, der nicht nur eine niedrigere Nachweisgrenze als das QMS besitzt, sondern auch die Problematik der Überlagerung gleicher Molekülfragmente nicht aufweist und daher beispielsweise die Quantifizierung von Ethan und Ethylen ermöglicht.

Die Inbetriebnahme und erste Tests des Gaschromatographen sind in der Masterarbeit von Katharina Durner ausführlich beschrieben.¹⁸⁹ Diese wurden ebenfalls am Testreaktor durchgeführt, der dafür mit einem neuen Quarzglasreaktor und einer CO-Leitung aus Kupfer sowie einer Heizfalle zur Zersetzung der Metallcarbonyle vor dem Reaktor ausgestattet wurde. Ein Umsatzexperiment mit paralleler Quantifizierung der Aktivität eines (unaktivierten) Cobalt-Films mit QMS und GC bei 130 mbar einer 30:1 H₂:CO Mischung bei 220 °C zeigte, dass die mit dem QMS ermittelte Methanaktivität (ca. $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) mit der des GCs (ca. $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) im Rahmen der Messgenauigkeit gut übereinstimmt.

Zum Vergleich der Quantifizierung der höheren Kohlenwasserstoffe mit QMS und GC wurden die *tofs* einer 2 cm² großen, aktivierten Cobalt-Folie bei 130 mbar einer 2:1 Mischung bei 220 °C mit dem GC bestimmt. Ein Chromatogramm dieses Experiments, welches nach 1 h Reaktionszeit aufgenommen wurde, ist in Abbildung 4.17 gezeigt. Es wurden Kohlenwasserstoffe bis einschließlich C₄ als Produkte nachgewiesen. Aus den ermittelten Konzentrationen und dem Gesamtfluss (6 sccm) wurden die entsprechenden Produktbildungsraten berechnet.

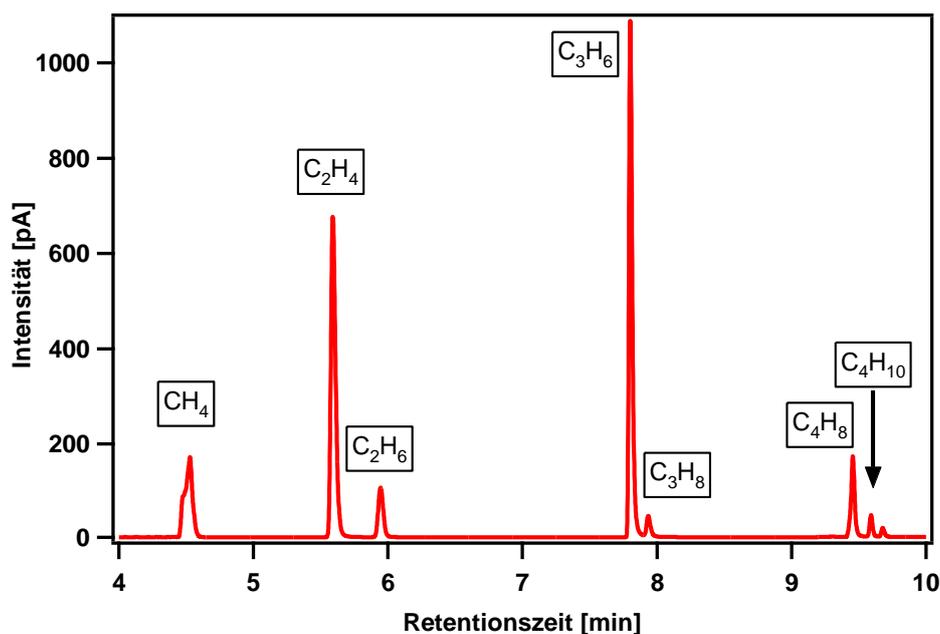


Abbildung 4.17: Chromatogramm eines Umsatzexperiments bei 130 mbar 2:1 H_2 :CO und 220 °C mit einer aktivierten 2 cm^2 -Cobalt-Folie nach 1 h Reaktionszeit. Der nicht zugeordnete Peak bei einer Retentionszeit von 9,7 min stammt vermutlich von trans-But-2-en (Vgl. Anhang A10).

Als Vergleichswerte wurden die Werte des in Kapitel 4.1.5 durchgeführten Batchexperiments verwendet, da dies die einzige Messung mit dem QMS war, bei der ebenfalls die Alkene quantifiziert wurden. Die Gegenüberstellung der ermittelten Aktivitäten ist in Tabelle 4.5 dargestellt, in der die Werte der GC-Messung auf den Druck von 500 mbar der Batchmessung umgerechnet sind. Näherungsweise wurden dafür in Gleichung (3.4) wieder die von Ribeiro *et al.*¹⁸² für die Methanisierung von CO auf Cobalt veröffentlichten Werte von $m=0,7$ und $n=-0,2$ verwendet.

Tabelle 4.5: Produktbildungsraten (tofs) [10^{-3}s^{-1}] einer 2 cm^2 großen Cobalt-Folie normiert auf 500 mbar 220 °C; (a) Batchexperiment mit dem QMS (Tabelle 4.4); (b) Flussexperiment mit dem Gaschromatographen bei 130 mbar.

	$\text{tof}(\text{CH}_4)$	$\text{tof}(\text{C}_2\text{H}_4)$	$\text{tof}(\text{C}_2\text{H}_6)$	$\text{tof}(\text{C}_3\text{H}_6)$	$\text{tof}(\text{C}_3\text{H}_8)$	$\text{tof}(\text{C}_4\text{H}_8)$	$\text{tof}(\text{C}_4\text{H}_{10})$
Batch-QMS ^(a)	25	--	1,3	0,92	0,51	0,34	0,08
Fluss-GC ^(b)	22	9,7	1,4	8,1	0,3	1,1	0,4

Die errechneten Umsatzraten der beiden Experimente stimmen für die Alkane sehr gut überein und bestätigen, dass die Quantifizierung mit dem GC realistische Werte liefert und diese mit den Werten der QMS-Messungen vergleichbar sind. Die mit dem QMS ermittelten Aktivitäten der Alkene weichen jedoch deutlich von den mit dem GC gemessenen Werten ab. Die Ethan/Ethylen-Aktivität ist für einen Vergleich wenig geeignet, da Ethylen wegen der Überlagerung mit Ethan im QMS nicht bestimmt werden konnte. Bei Propen und But-1-en liegt der Unterschied zwischen QMS- und GC-Messung bei fast einer Größenordnung. Wie bereits in Kapitel 4.1.5 erklärt, ist dies auf die fehlende Bestimmung der QMS Sensitivitäten und die Überlagerung der gesättigten und ungesättigten

Produkte auf den m/z -Kanälen zurückzuführen. Würden die Sensitivitäten in zukünftigen Experimenten ermittelt und die Überlagerungen berücksichtigt werden, sollte somit auch eine Quantifizierung von Propen und But-1-en möglich sein.

Neben der Bestätigung der mit dem QMS ermittelten Aktivitätsdaten zeigten die ersten GC-Messungen bereits die deutliche Überlegenheit des GCs gegenüber dem QMS bezüglich der Nachweisgrenze. So konnte bereits mit einem unaktivierten Cobalt-Film die Produktion von Kohlenwasserstoffen bis C_4 nachgewiesen werden, und auch die Trennung der gesättigten und ungesättigten Homologen gelang mit dem GC.¹⁸⁹ Für einen Vergleich der Nachweisgrenzen von GC und QMS kann für das Massenspektrometer aus dem zeitlichen Verlauf der Bildungsrate von Ethan in Abbildung 4.5 ein Signal-Rausch (S/N)-Verhältnis von etwa 7:1 bei einer Konzentration von 2,5 ppm ermittelt werden. Aus der GC-Messung mit der Cobalt-Folie ergibt sich für den Ethan-Peak dagegen ein S/N -Verhältnis von etwa 7000:1 bei einer Konzentration von 2,3 ppm. Damit liegt die Nachweisgrenze ($S/N=3$) des Gaschromatographen mit etwa 1 ppb drei Größenordnungen niedriger als die des QMS mit etwa 1 ppm. Laut Angaben des Herstellers sollte die Nachweisgrenze des QMS im Idealfall etwa um einen Faktor 50 niedriger liegen, die jedoch nur bei idealen Bedingungen und Einstellung erreicht werden kann. Die Nachweisgrenze des Gaschromatographen sinkt zusätzlich mit zunehmender Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe noch weiter auf Grund der Sensitivität des FID-Detektors auf die Anzahl der Kohlenstoff-Atome pro Analyten (siehe Kapitel 2.4).

Zusammenfassend konnte durch die Vorexperimente mit dem Gaschromatographen am Reaktor bestätigt werden, dass die mit dem QMS durchgeführten Umsatzmessungen belastbare Umsatzraten ergaben und zusätzlich mit dem Gaschromatographen Nachweisgrenzen erreicht werden, die eine Quantifizierung der Produktbildungsrate am HP-STM erlauben.

4.2 Katalytische Umsatzmessungen in der STM-Zelle

Nach der erfolgreichen Inbetriebnahme des Gaschromatographen und der weitgehenden Eliminierung der Nickel- und Schwefel-Problematik wurde als nächstes die katalytische Aktivität des Co(0001)-Einkristalls in der STM-Zelle des HP-STMs charakterisiert. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass nachfolgende STM-Messungen bei gleichen Bedingungen die katalytisch aktive Oberfläche abbilden. Zunächst wurden wegen der höheren Produktkonzentrationen bei niedrigerem Druck Messungen bei 200 mbar durchgeführt und die Machbarkeit reproduzierbarer Umsatzexperimente am HP-STM verifiziert. Anschließend fanden Messungen bei dem maximal realisierbaren Druck von 950 mbar statt. Ebenso wurde die katalytische Aktivität einer durch *Sputtern* aufgerauten Co(0001)-Oberfläche untersucht, um einen Einfluss von Defekten auf die Aktivität zu evaluieren.

4.2.1 Probenpräparation

Zur Präparation der Einkristalle in der Präparationskammer des HP-STMs wurden diese alternierend für etwa 20 Minuten bei Raumtemperatur mit Argon-Ionen beschossen (*Sputtern*) und anschließend im Vakuum geheizt. Als Beschleunigungsspannung beim *Sputtern* wurden stets 985 kV bei $7 \cdot 10^{-7}$ mbar Argon und 10 mA Emissionsstrom gewählt, wodurch ein Ionenstrom von etwa 3-10 μA resultierte. Während der Au(111)-, der Ag(111)- und der Pt(111)-Einkristall nach dem *Sputtern* nur kurz auf $>400^\circ\text{C}$ geheizt wurde, musste beim Cobalt-Einkristall darauf geachtet werden, eine Temperatur von 360°C nicht zu überschreiten, da es im Bereich $400\text{-}417^\circ\text{C}^{205-206}$ zu einem Phasenübergang von hcp zu fcc kommt. Auf Grund der geringen Ausheiltemperatur wurde der Co(0001)-Einkristall für etwa 10 – 30 min bei 360°C gehalten, um eine möglichst defektfreie Oberfläche zu generieren. Waren größere Mengen Kohlenstoff auf der Cobalt-Probe vorhanden, wurden zusätzlich zum *Sputtern* Oxidationsschritte durchgeführt, um den Kohlenstoff chemisch zu entfernen. Dazu wurde die Probe für 5 min bei 360°C mit $5 \cdot 10^{-8}$ mbar Sauerstoff behandelt und anschließend wieder gesputtert, um den Sauerstoff von der Oberfläche zu entfernen. Wurde der Kristall zu Reparaturmaßnahmen aus der UHV-Kammer ausgeschleust, mussten anschließend meist mehrere Sputter-, Heiz- und Oxidationsschritte wiederholt werden, um die Oberfläche wieder vollständig sauber zu bekommen. Bei diesen Zyklen wurde der Kristall nicht für den Sputter-Schritt abgekühlt, sondern direkt bei 360°C gesputtert. Zwischen den Experimenten reichte meist ein einzelner Sputter-Heiz-Schritt. Die Sauberkeit der Oberfläche wurde durch XPS-Messungen kontrolliert.

4.2.2 Durchführung der Umsatzexperimente

Alle Umsatzexperimente am HP-STM wurden als Batchmessung durchgeführt, da wegen der kleinen Probenoberflächen und des großen Volumens der STM-Zelle nur die Anreicherung der Produkte in der Gasphase zu nachweisbaren Konzentrationen führte. Für die Umsatzexperimente wurden die Einkristalle nach der Präparation auf unter 100°C abgekühlt und anschließend in die STM-Zelle transferiert. Durch das Abkühlen sollte verhindert werden, dass es bereits während des Dosierens der Eduktgase zu Reaktionen auf der Probenoberfläche kommt. Nach dem Probentransfer wurde in

der STM-Zelle zuerst der benötigte Kohlenmonoxid-Druck vorgelegt und danach mit Wasserstoff auf den gewünschten Druck aufgefüllt. Diese Reihenfolge wurde gewählt, da Experimente am HP-STM zeigten, dass geringe Spuren von Wasser im Wasserstoff zu einer Oxidation der Probenoberfläche führen können.⁷² Das Vorlegen von Kohlenmonoxid verhindert dies, da die Adsorption von CO-Molekülen die Probenoberfläche gegen Wasserverunreinigungen abschirmte.

Vor dem Heizen der Einkristalle auf Reaktionstemperatur wurde durch Öffnen des Ventils zum Gaschromatographen eine erste Probe der Gasphase entnommen, um die Kohlenwasserstoffkonzentrationen, die als Verunreinigungen bereits enthalten waren, zu quantifizieren. Nach dem Heizen der Probe auf Reaktionstemperatur wurden im Abstand von einer Stunde die Produktkonzentrationen durch GC-Messungen ermittelt. Zwischen den Entnahmen wurde das Ventil zum Gaschromatographen geschlossen und die Verbindungsleitung evakuiert, um eine Probenentnahme aus dem Reaktionsraum zu gewährleisten. Dies war nötig, da der Diffusionsweg durch die Rohrleitung zum Ventil zu lang gewesen wäre. Durch die Evakuierung der Verbindungsleitung wurde nur geringfügig mehr Gas aus der STM-Zelle entnommen, als für die bloße Befüllung des CPIs nötig gewesen wäre. Die Gesamtmenge Gas, die pro GC-Messung entnommen wurde, beläuft sich daher auf die $7 \cdot 10^{-3}$ mbar m³ für den CPI und 5 ml mal Druck im jeweiligen Umsatzexperiment für die Befüllung des Rohrs (siehe Kapitel 3.4.3.2). Daraus ergibt sich, dass bei 200 mbar-Experimenten der Druck in der STM-Zelle pro Messung um etwa 4,5 mbar und bei 950 mbar-Experimenten um etwa 6,5 mbar fiel. Der Druckabfall pro GC-Messung belief sich somit bei beiden Experimenten auf wenige Prozent des Gesamtdrucks und wurde daher als vernachlässigbar angesehen. Dies gilt auch für die Änderung der Gasphasenzusammensetzung durch die stattfindende Reaktion, da selbst bei den maximal gemessenen Aktivitäten bei 200 mbar und 950 mbar die Konversion (Anteil verbrauchter CO-Molekülen an der Gesamtzahl an CO-Molekülen zu Beginn des Experiments) im Bereich $\leq 10^{-5}$ lag.

Am Ende der Umsatzexperimente wurde die Probe in der Reaktionsgasatmosphäre abgekühlt und ab einer Proben temperatur von ≤ 70 °C die Zelle evakuiert. Wurde die Probe alternativ während des Evakuierens auf Reaktionstemperatur gehalten, ergaben nachfolgende XPS-Messungen eine deutlich erhöhte Kohlenstoff-Bedeckung, welche vermutlich durch die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen auf der Probenoberfläche entsteht. Wurde die Probe zuerst abgekühlt, schützte wiederum eine Lage adsorbiertes CO die Oberfläche vor der Anlagerung der Kohlenwasserstoffe (siehe Kapitel 4.3).

4.2.3 Aktivität von Co(0001) bei 200 mbar

Wie bereits erklärt wurden die Umsatzexperimente zunächst bei 200 mbar durchgeführt, da durch den niedrigeren Druck die Gesamtgasmenge kleiner ist und daher die Produktkonzentrationen größer sowie die Menge an potentiellen Verunreinigungen kleiner sind.

Die stündlich aufgenommenen Chromatogramme eines entsprechenden Experiments bei 200 mbar und einem 220 °C heißen Co(0001)-Einkristall sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Mit fortschreitender Reaktion ist ein stetiger Anstieg der Kohlenwasserstoffpeaks auf Grund der katalytischen Aktivität des Cobalt-Einkristalls erkennbar. Lediglich der Partialdruck von Acetylen stieg nur innerhalb der ersten Stunde messbar an und blieb anschließend nahezu konstant. Acetylen ist höchstwahrscheinlich kein Produkt der Cobalt-katalysierten Reaktion und wird daher erst wieder im Kapitel 4.2.6 näher beschrieben.

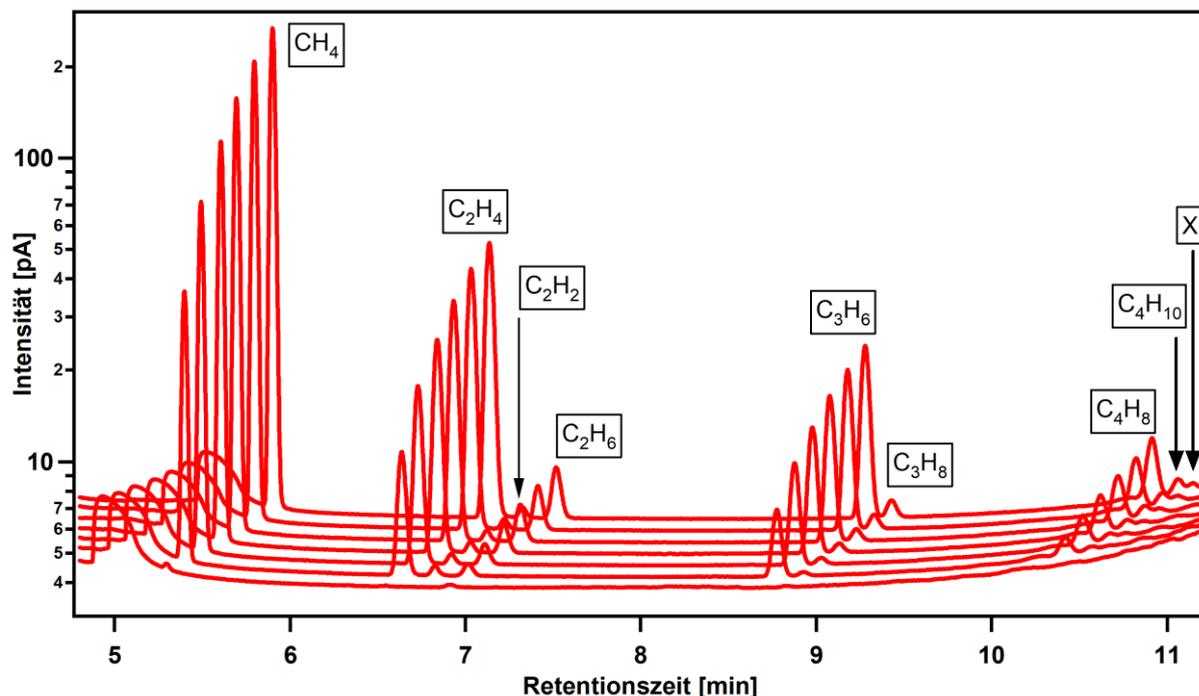


Abbildung 4.18: Chromatogramme eines Umsatzexperiments bei 200 mbar mit dem 220 °C heißen Co(0001)-Einkristall, aufgenommen im Abstand von je einer Stunde, beginnend bei $t=0$ und 6 h Gesamtreaktionsdauer. Komponente X ist vermutlich trans-But-2-en (siehe Kapitel 3.4.4).

Aus den gemessenen Konzentrationen, beziehungsweise aus deren Änderung mit der Zeit, wurden die Produktbildungsrate berechnet, deren Verlauf für das Beispielerperiment in Abbildung 4.19 dargestellt ist. Aus der graphischen Auftragung ist ersichtlich, dass die Bildungsrate von fast allen Produktmolekülen einer leichten Deaktivierung im Laufe der 6 h Reaktionszeit unterworfen sind. Eine Deaktivierung wird auch in anderen Studien zur Fischer-Tropsch-Synthese auf Co(0001) berichtet.^{35, 39} Wiederholungen des Experiments ergaben einen durchschnittlichen Rückgang der Gesamtaktivität ($tof(\text{CO})$) von etwa 30 % innerhalb der Reaktionszeit von 6 h. Damit lag die Deaktivierungsrate in derselben Größenordnung wie die der Cobalt-Folien in den Reaktorexperimenten. Eine Deaktivierung durch Verunreinigungen wie Schwefel oder durch eine Oxidation der Oberfläche wurde mit anschließenden *ex situ*-XPS-Messungen ausgeschlossen (Kapitel 4.3). Der wahrscheinlichste Grund für die Deaktivierung ist daher eine Anreicherung von inaktiven Kohlenstoff-Spezies auf der Probenoberfläche, da mit dem XPS auch graphitischer Kohlenstoff detektiert wurde und dieser häufig als inaktiv angesehen wird.¹⁹⁹ Da die geringe Deaktivierungsrate das übergeordnete Ziel von *operando*-STM-Experimenten nicht behinderte, wurde der Effekt nicht näher untersucht.

In Tabelle 4.6 findet sich eine Auflistung der Aktivitäten aus den am HP-STM bei 200 mbar und 220 °C Reaktionstemperatur durchgeführten Umsatzexperimenten. Aus der Aufstellung ist ersichtlich, dass die Aktivitäten um bis zu einem Faktor 5 variierten. Lediglich die $tof(\text{C}_4\text{H}_{10})$ ist auf Grund der geringen Konzentrationen noch stärkeren Schwankungen unterworfen. Wird jedoch berücksichtigt, dass die Experimente über einen Zeitraum von 6 Monaten durchgeführt wurden und in diesem Zeitraum noch kleinere Anpassungen am System nötig waren sowie Veränderungen der Säule des Gaschromatographen beobachtet wurden (siehe 3.4.4), zeigen die Werte eine gute

Reproduzierbarkeit der Aktivität des Co(0001)-Einkristalls. Wurden die Experimente direkt an aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt, wie es bei Messungen D und E der Fall war, konnten die Werte sogar bis auf wenige Prozent Abweichung reproduziert werden. Der Nachweis einer reproduzierbaren Aktivität des Co(0001)-Einkristalls in der STM-Zelle war damit für die Messungen bei 200 mbar erbracht.

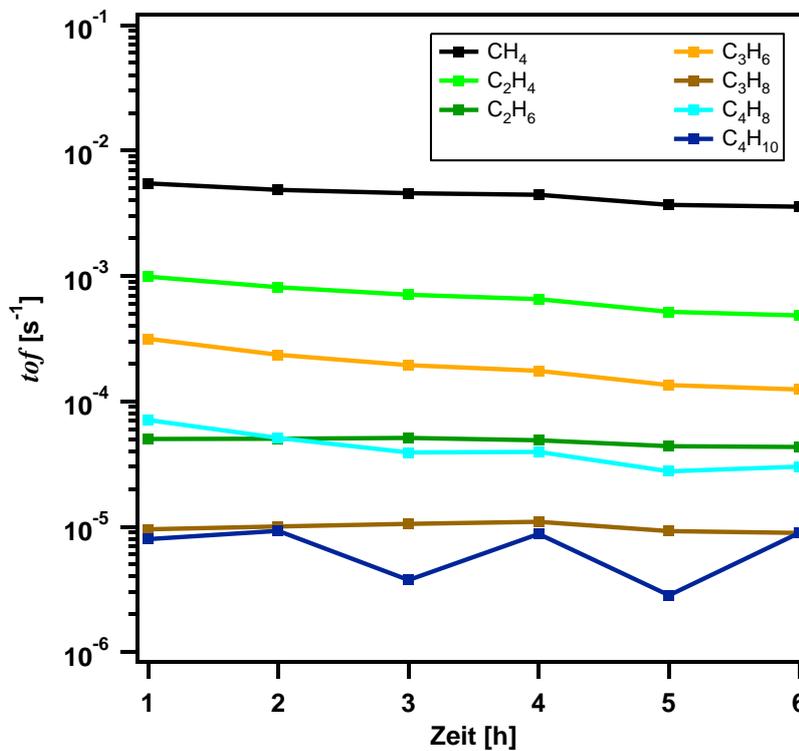


Abbildung 4.19: Zeitlicher Verlauf der Produktbildungsrate (*tofs*), die aus den in Abbildung 4.18 dargestellten Chromatogrammen berechnet wurden.

Der Vergleich der für den Co(0001)-Einkristall ermittelten Aktivitäten mit den Werten der Cobalt-Folie in Tabelle 4.5 ergibt eine etwa um eine Größenordnung höhere Aktivität der Folie. Der Druckunterschied (200 mbar vs. 500 mbar) würde basierend auf der in Kapitel 4.1.2 ermittelten Druckabhängigkeit lediglich einen Faktor von weniger als 2 erklären. Der Grund für den Aktivitätsunterschied dürfte die Vergrößerung der Probenoberfläche der Cobalt-Folie durch die Reduktions-Oxidation-Zyklen sein, die in der vorangegangenen Arbeit auf etwa einen Faktor 5 abgeschätzt wurde und damit im Bereich des Aktivitätsunterschieds liegt. Ebenso wird die in Kapitel 4.6 beschriebene Abhängigkeit der Aktivität von der Oberflächenstruktur eine Rolle spielen, da erwartet werden darf, dass die Oberfläche der polykristallinen Folie eine deutlich höhere Defektdichte aufweist als die des präparierten Co(0001)-Einkristalls.

Tabelle 4.6: Produktbildungsrate (*tofs*) [10^{-4} s^{-1}] von Co(0001) bei 200 mbar einer 2:1 H₂:CO-Mischung bei 220 °C Proben temperatur gemittelt über 6 h Reaktionszeit. *tof*(CO) stellt die Gesamtaktivität als umgesetzte CO-Moleküle pro Sekunde dar und wurde nach Gleichung (3.19) berechnet. Zusätzlich ist die daraus berechnete Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α aufgeführt.

Messung	<i>tof</i> (CH ₄)	<i>tof</i> (C ₂ H ₄)	<i>tof</i> (C ₂ H ₆)	<i>tof</i> (C ₃ H ₆)	<i>tof</i> (C ₃ H ₈)	<i>tof</i> (C ₄ H ₈)	<i>tof</i> (C ₄ H ₁₀)	<i>tof</i> (CO)	α
A	39	2,6	0,15	0,65	0,04	0,14	0,01	47	0,46
B	25	2,3	0,18	1,1	0,06	0,18	0,06	24	0,53
C	40	4,3	0,39	2,3	0,07	0,54	0,08	48	0,56
D	73	11	0,79	3,2	0,16	0,70	0,11	70	0,53
E	78	12	0,87	3,3	0,19	0,74	0,11	78	0,52
F	40	3,7	0,33	2,6	0,14	0,57	0,14	53	0,58
\emptyset	49	6,1	0,45	2,2	0,11	0,48	0,09	71	0,53

Neben den Aktivitäten sind in Tabelle 4.6 die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten α angegeben, für die ebenfalls annähernd konstante Werte erhalten wurden. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ist ein Maß für die Selektivität des Katalysators und wird häufig zum Vergleich von Fischer-Tropsch-Katalysatoren verwendet. Der Parameter α stammt aus der Anderson-Schulz-Flory-(ASF)-Verteilungsfunktion, die für eine Polymerisation den molaren Anteil m_n der Produkte mit Kettenlänge n zu der Wahrscheinlichkeit des Kettenwachstum α in Relation setzt:²⁰⁷

$$m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad (4.1)$$

Für die Fischer-Tropsch-Synthese ist die Kettenlänge n gleichzusetzen mit der Anzahl an Kohlenstoff-Atomen pro Produktmolekül. α kann durch eine logarithmische Auftragung des molaren Anteils m_n gegen die Anzahl der Kohlenstoff-Atome n aus der Steigung ermittelt werden:

$$\lg m_n = n \lg \alpha + \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (4.2)$$

Statt des molaren Anteils der Produkte können für m_n direkt die *tofs* eingesetzt werden, da die Anzahl der Produktmoleküle proportional zur jeweiligen *tof* ist und die Summe über alle Produktmoleküle als Konstante keinen Einfluss auf die Steigung in Gleichung (4.2) hat. Eine entsprechende graphische Auftragung der gemittelten Aktivitäten der Co(0001)-Probe in 200 mbar (Tabelle 4.6) gegen die Kettenlänge ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Methan-Aktivität oberhalb und die C₂-Aktivität unterhalb der linearen Ausgleichsgerade liegen und damit von der ASF-Verteilung abweichen. Diese Abweichungen sind typisch für die Cobalt-katalysierte Niedrigtemperatur-FTS und werden im Allgemeinen durch die zusätzliche Produktion von

Methan an rein methanaktiven Oberflächenelementen des Katalysators sowie durch Sekundärreaktionen von C₂-Intermediaten erklärt.^{7, 31, 208-210}

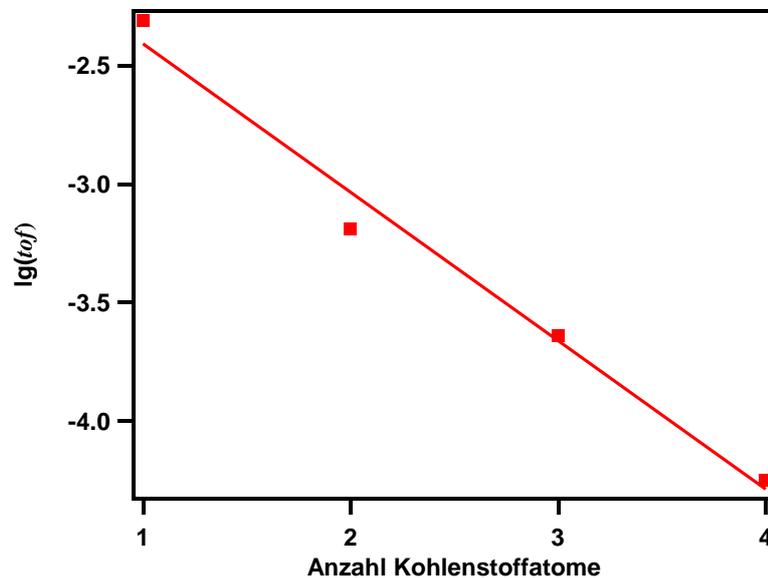


Abbildung 4.20: Anderson-Schulz-Florry-Plot für den Co(0001)-Einkristalls bei 200 mbar einer 2:1 H₂:CO-Synthesegasmischung und 220 °C Proben­temperatur. Verwendet wurden die in Tabelle 4.6 enthaltenen gemittelten Produktbildungs­raten; die Aktivitäten gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit gleicher Anzahl an Kohlenstoff-Atomen wurden addiert.

In einer zusätzlichen Messreihe wurden die Produktbildungs­raten bei Temperaturen im Bereich 200 – 250 °C ermittelt, um daraus die Aktivierungsenergien für die Bildung der einzelnen Produkte zu berechnen. Durch den Vergleich der Energien mit Werten anderer Studien sollte sichergestellt werden, dass die gemessene Aktivität durch die Co(0001)-Oberfläche hervorgerufen wurde, da deutliche Unterschiede in den Aktivierungsenergien indikativ für eine andere aktive Komponente im System wären. Die Relation von Aktivierungsenergie und Produktbildungs­rate ist durch das Arrheniusgesetz (Gleichung (3.5)) gegeben.

Die Arrheniusauftragung für die einzelnen Produkte ist in Abbildung 4.21 dargestellt, und die aus den Ausgleichsgeraden ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. In der Literatur werden als Aktivierungsenergie für die Bildung von Methan, Ethan und Propan auf Co(0001) 70 kJ/mol angegeben (1 bar, 2:1 H₂:CO).^{4, 35} Dieser Wert konnte in der vorliegenden Studie für Ethan und Propan bestätigt werden, für Methan wurde jedoch eine geringfügig niedrigere Energie von 54 kJ/mol gefunden. Der mögliche Grund für diese Abweichung ist eine Blindaktivität der Probenträger, die in allen Studien aus Molybdän bestanden und Molybdän eine geringe Aktivität für die Bildung von Methan und C₂-Kohlenwasserstoffen aufweist.²¹¹ Für die ungesättigten Produkte finden sich in der Literatur keine Aktivierungsenergien für Co(0001); auf einer polykristallinen Cobalt-Folie wurde jedoch für Ethylen und Propen eine um etwa 20 kJ/mol geringere Aktivierungsenergie gemessen als für Methan und die But-1-en-Aktivität wird als kaum temperaturabhängig beschrieben.¹⁹⁷ Die geringeren Aktivierungsenergien der ungesättigten Kohlenwasserstoffe können dadurch erklärt werden, dass die Terminierung des Kettenwachstums durch eine β-Eliminierung wahrscheinlicher ist, als durch eine Hydrierung der endständigen CH₂-Gruppe auf Grund der geringen

Wasserstoff-Bedeckung unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen.³⁵ Auch die in dieser Arbeit für Ethylen und Propen ermittelten Aktivierungsenergien liegen deutlich unterhalb der ihrer gesättigten Homologen, und die Aktivitäten der C₄-Körper weisen die mit Abstand geringste Abhängigkeit von der Temperatur auf. Der Vergleich der ermittelten Aktivierungsenergien mit Literaturwerten bestätigt damit weitestgehend, dass die gemessenen Aktivitäten von der Co(0001)-Oberfläche stammen.

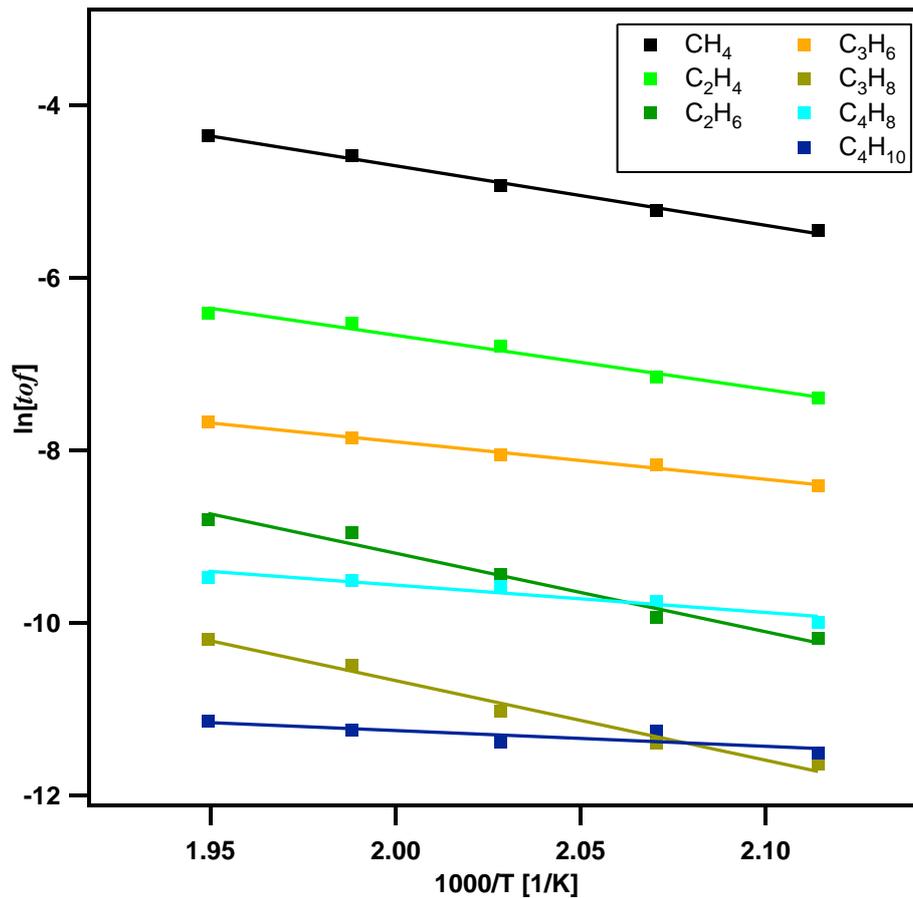


Abbildung 4.21: Arrhenius-Plot aus den für Co(0001) bei 200 mbar gemessenen Produktbildungsdaten.

Tabelle 4.7: Aktivierungsenergien [kJ/mol] bestimmt aus den Ausgleichsgeraden in Abbildung 4.21

	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀
E _A [kJ/mol]	54	56	76	36	77	26	15

4.2.4 Aktivität von Co(0001) bei 950 mbar

Nach der erfolgreichen Quantifizierung der Aktivität von Co(0001) bei 200 mbar wurde eine Reihe von Umsatzexperimenten bei dem maximal am HP-STM realisierbaren Druck von 950 mbar durchgeführt. Die durchschnittlichen Produktbildungsraten sind in Tabelle 4.8 aufgelistet. Butan konnte nicht in allen Experimenten eindeutig quantifiziert werden, da die Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze lagen und im Bereich der C₄-Körper der Untergrund in den Chromatogrammen durch das Heizen der Säule erhöht ist (siehe Abbildung 3.11). Bereits bei Propan, dem Produkt mit der zweitkleinsten Konzentration, lag das Signal-Rausch-Verhältnis jedoch bereits bei etwa 5, so dass die restlichen Kohlenwasserstoffe auch bei 950 mbar in mehreren Experimenten quantifiziert und reproduzierbare Werte erhalten werden konnten. Wie bei den Experimenten bei 200 mbar konnte auch bei den 950 mbar-Experimenten eine leichte Deaktivierung von etwa 30 – 35 % der Anfangsaktivität beobachtet werden (siehe auch Abbildung 4.23).

Tabelle 4.8: Produktbildungsraten (*tofs*) [10^{-4} s^{-1}] von Co(0001) bei 950 mbar einer 2:1 H₂:CO-Mischung bei 220 °C Proben temperatur gemittelt über 6 h Reaktionszeit; zusätzlich ist die daraus berechnete Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α aufgeführt. Die angegebenen Literaturwerte wurden bei 1 bar gemessen und gegebenenfalls mit einer Aktivierungsenergie von 70 kJ/mol auf 220 °C Reaktionstemperatur umgerechnet. Für die publizierten Batchexperimente standen nur die Summe aus ungesättigten und gesättigten Homologen zur Verfügung, weswegen die Werte entsprechend mittig zwischen den Spalten aufgeführt sind.

Messung	<i>tof</i> (CH ₄)	<i>tof</i> (C ₂ H ₄)	<i>tof</i> (C ₂ H ₆)	<i>tof</i> (C ₃ H ₆)	<i>tof</i> (C ₃ H ₈)	<i>tof</i> (C ₄ H ₈)	<i>tof</i> (C ₄ H ₁₀)	<i>tof</i> (CO)	α
H	49	4,2	0,81	4,1	0,34	1,8	--	79	0,65
K	53	4,7	0,64	4,2	0,32	1,3	--	83	0,62
L	43	5,4	0,52	5,2	0,37	2,0	0,15	80	0,68
\emptyset	48	4,8	0,66	4,5	0,34	1,7	0,15	81	0,65
Geerlings*	89	13,3	7,6	6,7					
Geerlings ⁺	119		11		2,6		0,44		
Beitel [#]	4,4		1,1		0,44		0,22		

*Flusseexperiment bei 220 °C

⁺basierend auf Batchexperiment bei 250 °C

[#] basierend auf Batchexperiment bei 250 °C

Der Vergleich der durchschnittlichen Aktivitäten bei 950 mbar und 200 mbar ergibt eine Steigerung der Bildungsraten höherer Kohlenwasserstoffe bei höherem Druck, wie es auch in Kapitel 4.1.2 mit Cobalt-Folien beobachtet worden war. Im Unterschied zu den am Reaktor mit Folien ermittelten Werten ändern sich die Bildungsraten von Methan, Ethan und Ethylen durch die Druckerhöhung quasi nicht. Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Selektivitäten des Co(0001)-Einkristalls bei 200 mbar und 950 mbar sind in Abbildung 4.22 die durchschnittlichen Aktivitäten logarithmisch gegen die Anzahl an Kohlenstoff-Atomen (ASF-Plot) aufgetragen. Die marginale Änderung der

Methan- und C_2 -Aktivität gegenüber einer deutlichen Steigerung der C_3 - und C_4 -Aktivität durch die Druckerhöhung ist darin gut erkennbar. Ebenso sind wiederum die literaturbekannten Abweichungen von der ASF-Verteilung durch eine zu hohe Methan- und eine zu niedrige C_2 -Aktivität sichtbar. Durch die veränderte Selektivität erhöht sich die aus den Ausgleichsgeraden ermittelten Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten α von 0,53 auf 0,65 (die einzelnen Werte sind in Tabelle 4.6 und Tabelle 4.8 aufgeführt).

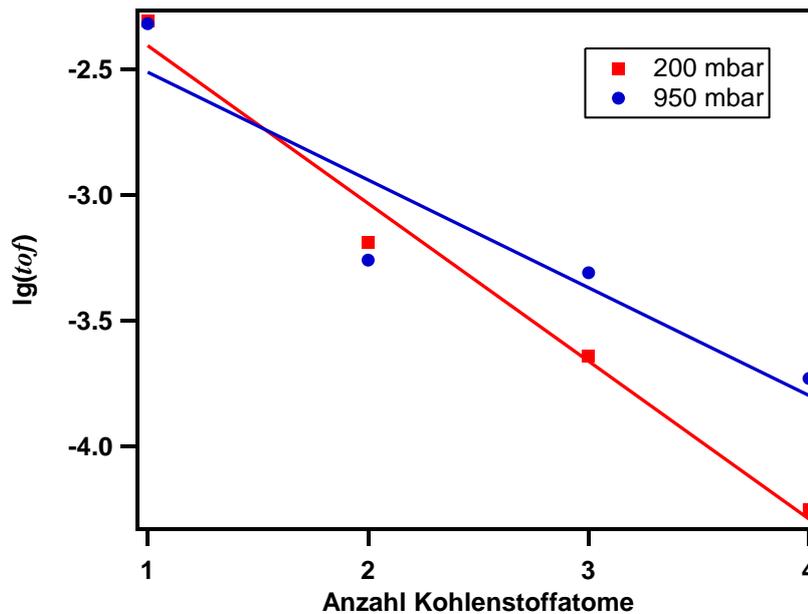


Abbildung 4.22: Anderson-Schulz-Flory-Plot des Co(0001)-Einkristalls bei 200 mbar und 950 mbar (220 °C, 2:1 H₂:CO, gemittelte Aktivitäten).

Für einen Vergleich mit der Literatur sind die verfügbaren Aktivitäten in Tabelle 4.8 mit aufgeführt. Diese wurden bei einem bar gemessen und für den Vergleich gegebenenfalls mit einer Aktivierungsenergie von 70 kJ/mol³⁵ und Gleichung (3.5) auf 220 °C Reaktionstemperatur umgerechnet. Aus der Gegenüberstellung ergibt sich, dass die Werte von Geerlings *et al.*^{35, 37} bis auf einen Faktor 2 mit den Werten dieser Arbeit übereinstimmen. Lediglich bei den C_2 -Kohlenwasserstoffen kann ein etwas größerer Unterschied festgestellt werden. Erklären lassen sich die geringen Unterschiede vermutlich durch die unterschiedlichen Setups. Die von Beitel *et al.*³⁹ gefundenen Werte liegen dagegen deutlich unterhalb der Werte dieser Arbeit. Dies ist durch eine deutlich höhere Ausheil-Temperatur bei der Präparation von 677 °C erklärbar, da eine höhere Temperatur die Anzahl an Defekten auf der Kristalloberfläche reduziert und diese die Aktivität maßgeblich beeinflussen, wie später in Kapitel 4.6 dieser Arbeit gezeigt wird. Unterstützt wird diese Annahme von der Tatsache, dass die von Beitel *et al.* ermittelten Aktivitäten eines gesputterten Co(0001)-Einkristalls mit denen dieser Arbeit übereinstimmen (siehe dazu nachfolgendes Kapitel).

Damit lässt sich aus dem Vergleich mit den Literaturdaten ableiten, dass die Umsatzmessungen am HP-STM realistische Aktivitäten und Selektivitäten ergaben und diese von der katalytisch aktiven Co(0001)-Oberfläche stammen. Da die Werte auch bei 950 mbar reproduzierbar waren, bilden STM-

Messungen unter gleichen Bedingungen tatsächlich eine katalytisch aktive Oberfläche ab und können somit als *operando*-STM bezeichnet werden.

4.2.5 Aktivitätssteigerung von Co(0001) durch Sputtern

Zur Evaluation eines potentiellen Zusammenhangs zwischen Oberflächendefekten und der Aktivität des Cobalt-Modellkatalysators wurden neben den Umsatzexperimenten mit dem bei 360 °C ausgeheilten Co(0001)-Einkristall auch Experimente durchgeführt, in denen der Einkristall in einem finalen Schritt nochmals gesputtert wurde. Durch den Beschuss mit Argon-Ionen sollte die Korrugation der Oberfläche und damit die Dichte von Cobalt-Oberflächenatomen an Defekten erhöht werden. Für das *Sputtern* wurde der Co(0001)-Einkristall nach dem Ausheilen bei 360 °C zuerst auf etwa 100 °C abgekühlt und anschließend für etwa 30 Minuten mit maximaler Ionenenergie (985 eV) gesputtert, wobei der Kristall in dieser Zeit auf circa 80 °C abkühlte. Nachdem vor allem die 200 mbar-Experimente deutlichere Schwankungen der Produktbildungsraten bei größerem zeitlichem Abstand zwischen den Messungen zeigten, wurden die Messungen mit der gesputterten Co(0001)-Oberfläche direkt nach oder vor einer Vergleichsmessung mit der ausgeheilten Probe durchgeführt. Die über 6 h Reaktionszeit gemittelten Aktivitäten und Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten der Experimente sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Da für die spätere Struktur-Aktivitätskorrelation auch die zeitliche Änderung der Aktivitäten entscheidend ist, sind zusätzlich in Anhang A17 alle Einzelwerte der Umsatzmessungen bei 950 mbar aufgelistet.

Wie aus Tabelle 4.9 ersichtlich wird, konnte sowohl bei 200 mbar als auch bei 950 mbar durch das *Sputtern* eine Aktivitätssteigerung um etwa einen Faktor 1,5 erreicht werden. Auf Grund der annähernd gleichmäßigen Erhöhung aller Produktbildungsraten ergibt sich für die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α kaum eine Änderung durch das *Sputtern* der Oberfläche.

Eine Steigerung der Aktivität von Co(0001) durch vorheriges *Sputtern* wurde auch in der Studie von Beitel *et al.*³⁹ berichtet, allerdings mit einem Steigerungsfaktor von 5 – 10. Die ermittelten Aktivitäten sind zum Vergleich ebenfalls in Tabelle 4.9 aufgeführt. Die Werte der gesputterten Oberfläche liegen in der gleichen Größenordnung wie die Aktivitäten dieser Arbeit, während sich die Werte der ausgeheilten Probe deutlich unterscheiden. Wie bereits erwähnt ist dies auf eine höhere Ausheiltemperatur bei der Präparation des Co(0001)-Einkristalls in der Studie von Beitel *et al.* zurückzuführen. Die ausgeprägtere Aktivitätssteigerung ist daher lediglich eine Folge der niedrigeren Aktivität des ausgeheilten Einkristalls.

Neben der Steigerung der durchschnittlichen Aktivitäten konnte bei der gesputterten Co(0001)-Probe auch ein etwas größerer Rückgang der Aktivität mit fortschreitender Reaktionsdauer festgestellt werden, als dies bei der ausgeheilten Probe der Fall war. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 4.23 die CO-basierten *tofs* (Gesamtaktivitäten) des zuletzt in Tabelle 4.9 aufgeführten Paares gegen die Zeit aufgetragen. Die Aktivität der gesputterten Oberfläche sinkt im Laufe der 6 h um etwa 33 – 40 %, während die der präparierten Probe um lediglich etwa 28 % fällt. Die Ursache für die Aktivitätssteigerung durch *Sputtern* und die höhere Deaktivierungsrate konnte anhand anschließend durchgeführten *operando*-STM-Messungen (Kapitel 4.2.5) identifiziert werden und wird in Kapitel 4.6 weiter diskutiert.

Tabelle 4.9: Produktbildungsraten (*tofs*) [10^{-4} s^{-1}] des ausgeheilten und gesputterten Co(0001)-Einkristalls bei 200 mbar und 950 mbar (2:1 H₂:CO, 220 °C); von Beitel *et al.* standen nur die aus gesättigten und ungesättigten Homolgen summierten Werte zur Verfügung; die Werte wurden bei 1 bar und 250 °C gemessen und mit einer Aktivierungsenergie von 70 kJ/mol auf 220 °C umgerechnet.

	p [mbar]	<i>tof</i> (CH ₄)	<i>tof</i> (C ₂ H ₄)	<i>tof</i> (C ₂ H ₆)	<i>tof</i> (C ₃ H ₆)	<i>tof</i> (C ₃ H ₈)	<i>tof</i> (C ₄ H ₈)	<i>tof</i> (C ₄ H ₁₀)	<i>tof</i> (CO)	α
ausgeheilt (Messung F)	200	40	3,7	0,33	2,6	0,14	0,57	0,14	59	0,56
gesputtert (Messung G)	200	54	7,0	0,39	4,9	0,14	1,2	0,20	89	0,60
Steigerungs-faktor		1,3	1,9	1,2	1,9	1	2,2	1,5	1,5	
ausgeheilt (Messung H)	950	49	4,2	0,81	4,1	0,34	1,8	--	79	0,65
gesputtert (Messung J)	950	81	9,8	1,1	8,8	0,46	2,5	--	141	0,63
ausgeheilt (Messung K)	950	53	4,7	0,64	4,2	0,32	1,3	--	83	0,62
ausgeheilt (Messung L)	950	43	5,4	0,52	5,2	0,37	2,0	0,15	80	0,68
gesputtert (Messung M)	950	60	9,8	0,75	9,9	0,54	4,1	0,25	130	0,71
Steigerungsfaktor		1,4 – 1,7	1,8 – 2,3	1,3 – 1,6	1,9 – 2,1	1,3 – 1,5	1,4 – 2,0	1,7	1,6 – 1,8	
Beitel ausgeheilt		4,4	1,1		0,44		0,22		8,8	
Beitel gesputtert		44	4,4		2,2		1,1		64	

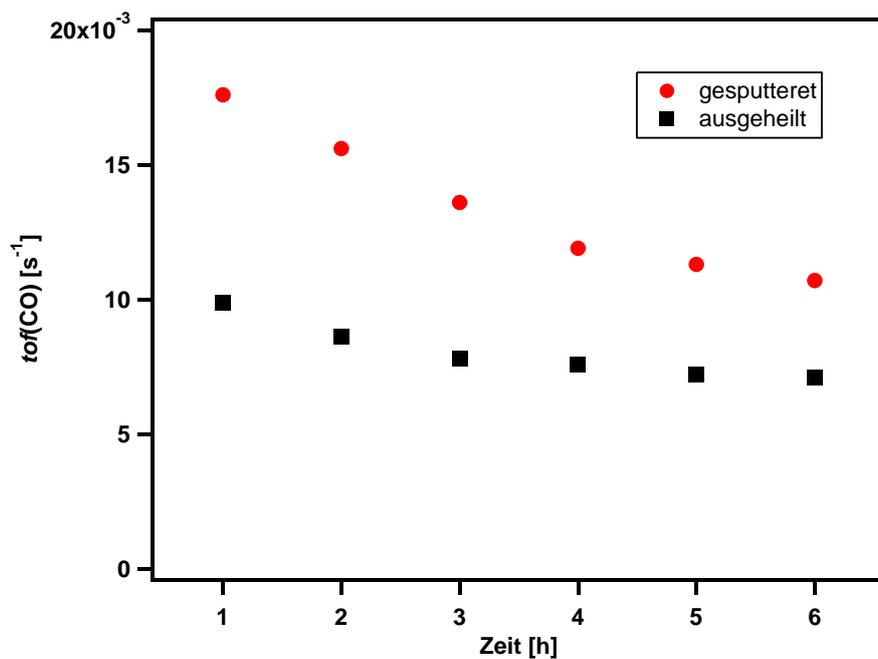


Abbildung 4.23: Auftragung der Gesamtaktivität (*tof*(CO)) der ausgeheilten und gesputterten Co(0001)-Probe in 950 mbar gegen die Zeit.

4.2.6 Blindumsatz

Um sicherzustellen, dass die am HP-STM für den Co(0001)-Einkristall ermittelten Aktivitäten nicht durch die Blindaktivität des Versuchsaufbaus verfälscht wurden, wurden Umsatzexperimente mit Au(111)- und Ag(111)-Einkristallen vorgenommen. Für beide Elemente ist bekannt, dass diese nicht aktiv für die CO-Hydrierung sind.^{35, 212-213} Beide Einkristalle wurden zunächst analog zur Co(0001)-Probe auf Molybdän-Trägern montiert, wobei der Au(111)-Einkristall mit einem Plättchen aus Molybdän, der Ag(111)-Kristall mit einem Plättchen aus SiC als Absorber für den IR-Laser ausgestattet waren. Die Aktivitäten von drei ausgewählten Blindexperimenten bei 200 mbar Synthesegas sind in Tabelle 4.10 aufgelistet.

Messung N wurde zu Beginn der 200 mbar-Experimente und Messung O gegen Ende der 200 mbar-Experimente aufgenommen. In beiden Messungen konnte eine nicht zu vernachlässigende Blindaktivität detektiert werden. Zudem fiel ein deutlicher Anstieg der Methan- und C₂-Bildungsraten von Messung N zu O sowie die Produktion von Acetylen innerhalb der ersten Stunde in Messung O auf. Acetylen konnte in den Messungen am Reaktor zu keiner Zeit detektiert werden, weswegen davon ausgegangen wurde, dass die Blindaktivität am HP-STM nicht durch Nickel-Verunreinigungen hervorgerufen wurde. Eine Literaturrecherche ergab, dass auch Molybdän eine geringe katalytische Aktivität bezüglich der Hydrierung von CO aufweist und neben Methan auch C₂-Körper bildet.^{211, 214} Da der Molybdän-Probenträger mangels Alternativen nicht getauscht werden konnte, wurde lediglich das Molybdän-Plättchen auf der Rückseite des Co(0001)-Einkristalls gewechselt und Blindexperimente mit dem analog aufgebauten Ag(111)-Einkristall durchgeführt. Das entsprechende Blindexperiment bei 200 mbar (Messung P) ergab deutlich geringere Mengen an produziertem Methan und Ethylen. Acetylen konnten nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Bildung von Acetylen konnte auch bei den 200 mbar-Messungen mit Molybdän-Plättchen am Co(0001)-Einkristall mit einer Rate von bis zu $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ innerhalb der ersten Stunde detektiert werden. Die Aktivität fiel danach meist unter die Nachweisgrenze (die Konzentration blieb konstant – siehe Abbildung 4.18). Da in den Blindexperimenten mit Molybdän-Plättchen als Absorber die gleiche Acetylen-Bildungsrate gemessen wurde, kann man die Acetylenproduktion alleine auf die Blindaktivität des Molybdäns zurückführen.

Bei 950 mbar konnte mit dem Ag(111)-Einkristall eine sehr geringe Blindaktivität gemessen werden (Messung Q). Eine weitere Messung mit dem Au(111)-Einkristall auf einem Edelstahlträger, der wie die STM-Zelle mit amorphem Silizium beschichtet und mit einem SiC-Plättchen ausgestattet war, (Messung R) ergab eine weitere Reduzierung der Blindaktivität, weswegen ein Großteil der Blindaktivität in Messungen R und Q noch auf die Aktivität des Molybdän-Probenträgers zurückzuführen ist.

Für die Quantifizierung der Aktivität des gesputterten Co(0001)-Einkristalls musste sichergestellt werden, dass das finale *Sputtern* keine Aktivierung des Probenträgers hervorruft. Dazu wurden Blindexperimente mit Au(111) auf einem Molybdän-Träger durchgeführt, vor denen nicht nur der Einkristall, sondern auch der Träger an diversen Stellen gesputtert und anschließend der Kristall kurz auf 300 °C geheizt wurde. Ebenso wurde ein Blindexperiment durchgeführt, bei dem nur der Au(111)-Kristall bei Raumtemperatur gesputtert und anschließend nicht geheizt wurde. In beiden Fällen konnte keine Steigerung der Aktivität festgestellt werden.

Tabelle 4.10: Produktbildungsraten (*tofs*) [10^{-4} s^{-1}] in Blindexperimenten mit Au(111) und Ag(111); Au(111) war mit einem Plättchen aus Molybdän, Ag(111) mit einem aus SiC als Absorber des IR-Lasers ausgestattet; bei Au(111)/Si-SS bestand der Probenträger aus Silizium-beschichtetem Edelstahl mit SiC-Plättchen; die angegebenen Werte wurden jeweils über 6 h Reaktionszeit gemittelt.

Messung (Druck [mbar])	Probe	<i>tof</i> (CH ₄)	<i>tof</i> (C ₂ H ₄)	<i>tof</i> (C ₂ H ₂)	<i>tof</i> (C ₂ H ₆)	<i>tof</i> (C ₃ H ₆)	<i>tof</i> (C ₃ H ₈)	<i>tof</i> (C ₄ H ₈)	<i>tof</i> (C ₄ H ₁₀)
N (200)	Au(111)	8,7	0,53	--	0,05	0,11	0,01	0,02	0,01
O (200)	Au(111)	26	5,8	0,50*	0,41	0,39	0,04	0,08	0,05
P (200)	Ag(111)	2,2	0,54	--	0,20	0,42	0,09	0,11	0,04
Q (950)	Ag(111)	7,6	1,8	--	0,23	1,1	0,23	0,68	--
R (950)	Au(111) /Si-SS	1,2	0,11	--	0,15	0,06	0,11	--	--

*nach 1 h Reaktionszeit ermittelter Wert

In den Messungen A – E von Tabelle 4.6 war der Co(0001)-Einkristall mit Molybdän-Plättchen aufgebaut, weswegen anhand der Blindmessungen vor allem von einer etwas zu groß ermittelten Methanaktivität in diesen Messungen ausgegangen werden muss. In Messung F wurde dagegen ein SiC-Plättchen verwendet, und die Aktivitäten dieser Messung unterscheiden sich nur geringfügig von den anderen. Daher kann trotz endlicher Blindaktivität davon ausgegangen werden, dass die Produktbildung überwiegend auf die Aktivität der Co(0001)-Oberfläche zurückzuführen ist. Für die Messungen bei 950 mbar wurden bereits ausschließlich SiC-Plättchen verwendet, und da die Blindaktivität bei gleichem Aufbau (Messung Q) um eine Größenordnung unterhalb der Aktivität mit Co(0001) lag, wurde diese als vernachlässigbar angesehen.

4.3 *Ex situ*-XPS der Co(0001)-Probe nach den Hochdruckexperimenten in der STM-Zelle

Wie bereits in Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben, wurde XPS verwendet, um die Sauberkeit der Proben nach der Präparation zu kontrollieren sowie die Oberflächenbedeckungen nach den Hochdruckexperimenten zu quantifizieren. Die Ergebnisse aller relevanten XPS-Messungen nach Umsatz- und STM-Messungen in Schwefel-freiem Synthesegas sind in diesem Kapitel aufgeführt. Zusätzlich wird auf den bereits in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Einfluss der Proben temperatur während des Evakuierens nach Hochdruckexperimenten eingegangen.

Dazu sind in Abbildung 4.24 Spektren des C 1s- und O 1s-Bereichs der Co(0001)-Probe (a) nach der Präparation und (b+c) nach 6 h bei 220 °C in 200 mbar einer 2:1 H₂:CO-Mischung enthalten. Nach der Präparation waren weder Kohlenstoff noch Sauerstoff auf der Probe vorhanden. Der Unterschied zwischen den Spektren (b) und (c) ist, dass bei (b) der Kristall nach den Experimenten in der Reaktionsgasmischung abgekühlt und anschließend die STM-Zelle evakuiert worden war, wohingegen bei (c) der Kristall während des Evakuierens auf 220 °C gehalten worden war. Die Quantifizierung der Spektren (b) ergab eine durchschnittliche Bedeckung mit 14 %ML carbidischem (283,3 eV) und 5 %ML graphitischem Kohlenstoff (284,4 eV) sowie 27 %ML adsorbiertes CO (CO_{ad}, 285,9 eV, 532,0 eV). Die Spektren (c) ergeben dagegen mit etwa 60 %ML carbidischen Kohlenstoff und 85 %ML graphitischem Kohlenstoff deutliche höhere Kohlenstoff-Bedeckungen. Ebenso waren neben CO_{ad} geringe Mengen Oxid (529,8 eV)²¹⁵ und Hydroxid/Wasser (531,3 eV)²¹⁵ vorhanden. Es wird davon ausgegangen, dass der Grund für die hohen Kohlenstoff-Bedeckungen die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen auf der heißen Probenoberfläche ist. Dadurch entsteht zunächst atomarer Kohlenstoff, der sich bei den hohen Temperaturen zu graphitischem Kohlenstoff verbindet.^{85, 216-217} Wird die Probe jedoch zuerst abgekühlt, adsorbiert CO, das die Oberfläche gegen die Kohlenwasserstoffmoleküle abschirmt und dadurch deren Zersetzung verhindert. Auf Grund dieses konservierenden Effekts des Kohlenmonoxids wurde in weiteren Experimenten stets zuerst die Probe abgekühlt und dann evakuiert.

Die Werte der einzelnen *ex situ*-XPS-Messungen nach 200 mbar-Experimenten bei 200 – 240 °C Proben temperatur sind in Tabelle 4.11 aufgelistet. Der Vergleich der aus den C 1s- und O 1s-Spektren ermittelten CO_{ad}-Bedeckungen zeigt, dass die Werte aus dem O 1s-Spektrum stets geringfügig kleiner sind. Dies liegt daran, dass im Laufe der mehrstündigen XPS-Messungen CO langsam von der Oberfläche desorbierte und der C 1s-Bereich stets zuerst analysiert wurde. Die Reaktionstemperatur scheint im Bereich 200 – 240 °C nur einen geringen Einfluss auf die Kohlenstoff-Bedeckungen zu haben, da lediglich bei 240 °C eine etwas geringere Bedeckung mit carbidischem Kohlenstoff festgestellt werden konnte. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Geerlings *et al.*³⁵ überein, die nach ihren Experimenten bei 1 bar Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) durchführten und ebenfalls nur einen geringen Einfluss der Temperatur auf die Kohlenstoff-Bedeckung für Temperaturen unterhalb von 280 °C fanden.

Nach dem Experiment mit der gesputterten Co(0001)-Probe wurden minimal höhere Bedeckung mit Kohlenstoff und CO gefunden. Die höhere Bedeckung mit Kohlenstoff lässt sich vermutlich durch die höhere Aktivität und die damit einhergehende höhere CH_x-Konzentration auf der Oberfläche erklären.

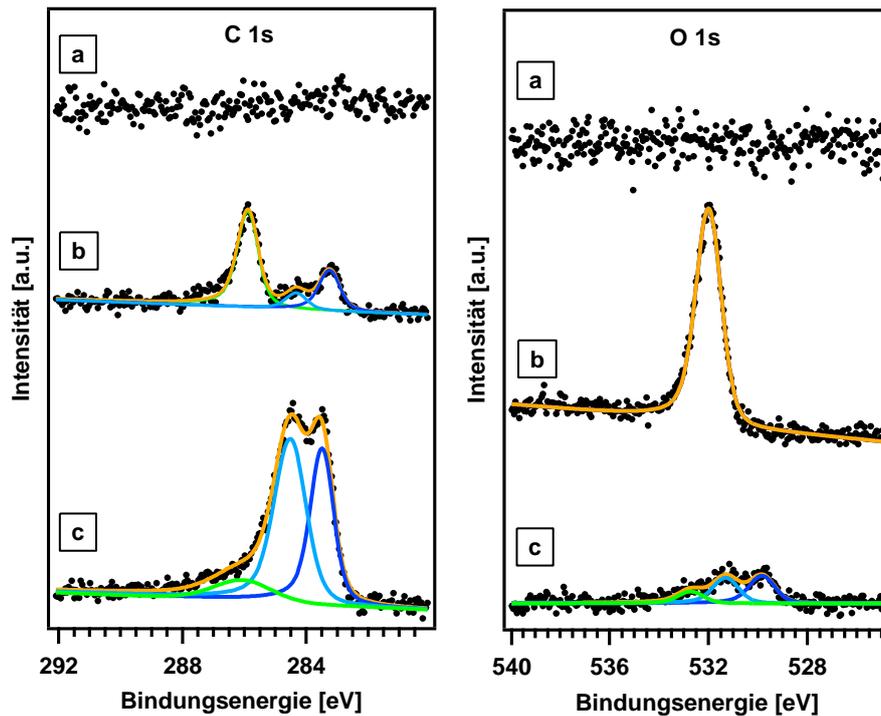


Abbildung 4.24: XP-Spektren des C 1s- und O 1s-Bereichs des Co(0001)-Einkristalls nach (a) Präparation (b) nach 6 h bei 220 °C in 200 mbar einer 2:1 H₂:CO-Atmosphäre und (c) die nach einem Experiment wie (b) aufgenommen wurde, die Probe aber beim Evakuieren der STM-Zelle auf 220 °C gehalten wurde.

Tabelle 4.11: In *ex situ*-XPS-Messungen ermittelte Bedeckungen der Co(0001)-Probe nach 6 stündigen Hochdruckexperimenten bei 200 mbar und verschiedenen Reaktionstemperaturen.

T [°C]	carbidgekohlenstoff [%ML]	graphitische Kohlenstoff [%ML]	CO _{ad} (C 1s) [%ML]	CO _{ad} (O 1s) [%ML]
200	15	4	31	28
210	15	3	32	28
220	15	5	29	27
220	12	2	24	21
220	13	3	26	25
220	13	5	30	26
220	17	8	*	*
220	15	5	*	*
230	13	5	31	27
240	7	2	31	24
gesputtert 220	18	8	33	28

*kein CO, da der Manipulator in der Präparationskammer von einer paralleler Präparation anderer Proben noch heiß war und daher CO desorbierte.

XPS-Messungen nach Experimenten bei 950 mbar ergaben durchschnittliche Bedeckungen von 16 %ML carbidischem und 10 %ML graphitischer Kohlenstoff sowie 25 %ML CO_{ad}. Die XPS-Messungen zeigten zudem, dass nach Reaktionszeiten von 15 Minuten, 2 h, 4½ h und 6 h kein messbarer Unterschied in den Bedeckungen bestand. Dies bedeutet entweder, dass bereits nach wenigen Minuten Reaktionszeit ein Gleichgewichtszustand erreicht ist oder aber die *ex situ*-Messungen nicht die Oberflächenbedeckungen unter Reaktionsbedingungen, sondern die aus dem Abkühlen und Evakuieren resultierenden Bedeckungen ergeben. Analog zu den 200 mbar-Studien erhöhten sich die Bedeckungen auf der gesputterten Co(0001)-Oberfläche nur geringfügig auf durchschnittlich 17 %ML carbidischen und 13 %ML graphitischen Kohlenstoff sowie 28 %ML CO_{ad}. Ein Unterscheid in den Bedeckungen nach STM- und Umsatzexperimenten war nicht festzustellen.

Tabelle 4.12: in *ex situ*-XPS-Messungen ermittelte Bedeckungen der Co(0001)-Probe nach Hochdruckexperimenten bei 950 mbar (220 °C, 2:1 H₂:CO).

	Reaktions- dauer [h]	carbidischer Kohlenstoff [%ML]	graphitischer Kohlenstoff [%ML]	CO _{ad} (C 1s) [%ML]	CO _{ad} (O 1s) [%ML]	Ni [%ML]
	0,25	16	7	32	32	--
	2	14	2	24	21	2
	2	15	18	33	30	6
*	4,5	16	5	25	25	14
	6	16	14	22	19	10
	6	14	10	21	17	18
	6	23	19	23	34	10
	6	14	6	24	28	6
	6	14	12	19	29	7
gesputtert	0,25	15	17	27	25	--
gesputtert	4	18	15	26	29	26
gesputtert*	4,5	21	13	30	27	17
gesputtert	6	17	14	28	34	14
gesputtert	6	17	13	28	28	14
gesputtert*	6	16	8	33	25	29

* nach STM-Messungen

Nach den Experimenten bei 950 mbar konnte trotz der zahlreichen Maßnahmen zur Verhinderung der Nickelcarbonyl-Bildung häufig eine geringe Bedeckung mit Nickel gefunden werden. Selbst bei Experimenten mit gleicher Reaktionsdauer schwankten die Werte zwischen 6 und 18 %ML; die Ursache dafür konnte nicht geklärt werden. Auch die Quelle des restlichen Nickels konnte nicht identifiziert werden. Es konnten aber weder in den durchgeführten Umsatzmessungen eine Korrelation zwischen Nickel-Bedeckung und Aktivität des Cobalt-Einkristalls, noch in den nachfolgend ausgeführten STM-Messungen Einflüsse des Nickels auf die Oberflächenstruktur beobachtet werden. Zudem wurde in den Umsatzmessungen die Produktion von Kohlenwasserstoffen bis C₄ nachgewiesen, während Nickel nur eine hohe katalytische Aktivität für die Bildung von Methan

besitzt. Daher wird davon ausgegangen, dass die geringen Bedeckungen mit Nickel keinen Einfluss auf die Ergebnisse dieser Arbeit haben.

Die XPS-Messungen der Co(0001)-Oberfläche nach den Umsatzexperimenten ergaben somit, dass die aktive Co(0001)-Oberfläche überwiegend metallisch und mit nur wenigen Prozent einer Monolage Kohlenstoff bedeckt ist. Ein zusätzlicher Hinweis auf eine metallische und weitestgehend unbedeckte Co(0001)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen ist, dass sowohl bei 200 mbar als auch bei 950 mbar eine CO-Bedeckung von annähernd 33 %ML gefunden wurde und dies der Maximalbedeckung auf sauberem Co(0001) im UHV entspricht.⁷⁹ Die gemessenen CO-Bedeckungen entsprechen höchstwahrscheinlich nicht der Bedeckung unter Reaktionsbedingungen, da diese laut kinetischen Messungen bei 40-50 %ML liegen sollte, sondern resultieren aus der Desorption während des Evakuierens bis auf die Maximalbedeckung im UHV.^{57, 218-219}

Beim detektierten, carbidischen Kohlenstoff könnte es sich laut Literatur um atomaren Kohlenstoff sowie $-CH$ und $-C_2H_2$ Spezies aus der CO-Dissoziation und Hydrierung der Dissoziationsprodukte handeln.^{216, 220-223} Auch SSITKA-Messungen an geträgerten Cobalt-Katalysatoren ergaben unter ähnlichen Reaktionsbedingungen CH_x Bedeckungen im Bereich 5 – 12 %ML.^{57, 65, 219} Dies spricht dafür, dass trotz der großen strukturellen Unterschiede zwischen geträgerten Nanopartikeln und einem Co(0001)-Einkristall die Zusammensetzung der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen weitestgehend übereinstimmt und damit die mit dem Einkristall gewonnenen Daten Bedeutung für den technisch genutzten Katalysator (Nanopartikel) haben.

Für den pauschal allgemein so bezeichneten graphitischen Kohlenstoff kommen neben amorphem, polymerem Kohlenstoff vor allem Kohlenwasserstofffragmente (C_xH_y) in Frage, die als Intermediate der FTS auf der Oberfläche vorhanden sind.^{39, 106, 216, 220-221} Während Kohlenwasserstofffragmente nach einem Abbruch des Kettenwachstums durch eine Hydrierung oder Dehydrierung die Oberfläche verlassen,²⁷ werden amorphe Kohlenstoff-Spezies meist als inaktiv angenommen.^{199, 224} Die langsame Akkumulation dieses inaktiven, graphitischen Kohlenstoffs könnte auch die in Kapitel 4.2.3 beschriebene Deaktivierung des Co(0001)-Einkristalls erklären. Die Bildung eines Oxids unter Reaktionsbedingungen kann aus den *ex situ*-XPS-Messungen weitestgehend ausgeschlossen werden. Nicht ausgeschlossen werden kann eine geringe Menge Wasser auf der Oberfläche, weil dieses im XPS eine Bindungsenergie im Bereich von CO_{ad} besitzt und daher von der hohen CO Bedeckung überdeckt werden könnte.²¹⁵

4.4 STM-Messungen auf der Co(0001)-Oberfläche

Nach der erfolgreichen Quantifizierung der Aktivität des ausgeheilten und gesputterten Co(0001)-Einkristalls wurde in parallelen STM-Messungen die Oberfläche der Probe unter den Bedingungen der Umsatzexperimente durchgeführt. Zunächst werden in diesem Kapitel jedoch STM-Messungen auf der präparierten (ausgeheilten) Oberfläche im UHV, in Wasserstoff- und in CO-Atmosphäre dargestellt, die helfen, die unter Reaktionsbedingungen auftretenden Effekte zu interpretieren. Zusätzlich wird auf die mit dem STM beobachteten Rekonstruktionen durch Schwefel eingegangen, die vor der Eliminierung der Schwefel-Kontaminationen in H₂ und CO regulär auftraten.

4.4.1 Die Co(0001)-Oberfläche im UHV

Vor Hochdruckexperimenten wurden regelmäßig STM-Aufnahmen der präparierten Co(0001)-Oberfläche im UHV aufgenommen, um deren Sauberkeit und Morphologie zu überprüfen. Die Präparation wurde wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben durchgeführt. Eine Zusammenstellung einiger Übersichtsbilder des Einkristalls nach 10 min (Bilder (a+b)) und nach 30 min (c+d) Heizen im finalen Ausheilschritt sind in Abbildung 4.25 enthalten. Alle vier Bilder zeigen die typischen Defekte des präparierten Co(0001)-Einkristalls, die auf die geringe Ausheiltemperatur zurückzuführen sind und bereits in der vorangegangenen Arbeit von Ehrensperger⁷² beschrieben wurden. So sind die Terrassen mit 10–100 nm Breite deutlich kleiner als für gut präparierte Einkristalle üblich. Die Terrassen werden von meist monoatomaren Stufen voneinander getrennt, so dass ein Übergang von Schicht A auf Schicht B (oder *vice versa*) des hexagonalen Kristalls (Schichtfolge A-B) erfolgt. Die Stufen weisen in den STM-Aufnahmen keine bevorzugte Ausrichtung auf, was auf eine saubere Oberfläche hindeutet, da geringe Mengen Kohlenstoff eine Ausrichtung der Stufenkanten auslösen können.^{72, 81} Ebenso sind zahlreiche Schraubenversetzungen auf der Oberfläche präsent, die zusätzliche Stufen auf den Terrassen erzeugen. Zur Veranschaulichung sind einige davon in Abbildung 4.25 (c) mit schwarzen Pfeilen markiert. Ebenso deutet ein weißer Pfeil auf eine dunkle Linie, wie sie häufig in STM-Bildern erkennbar waren. Diese dunklen Linien sind Domänengrenzen, an denen eine Schicht A und B auf der gleichen Terrasse aufeinander stoßen. Alternativ könnte eine Fehlstapelung durch Cobalt-Atome in einer Schicht C vorliegen.⁷² Sehr dominant in den STM-Bildern sind die hellen Flecken überall auf der Oberfläche, die durch Argon-Atome und -cluster in tieferen Schichten des Kristalls hervorgerufen werden. Diese gelangen während des Sputter-Prozesses in den Kristall und werden bei der niedrigen Ausheiltemperatur nicht mehr vollständig aus dem Gitter entfernt. Über diesen Sputter-Blasen kommt es zu einer geringen Aufweitung des Kristallgitters, wodurch es zu einer höheren Bindungsenergie von Adsorbaten auf den Blasen kommen kann. Die Änderung der Bindungsenergie liegt jedoch im Bereich von etwa 50 meV, so dass ein Einfluss der Blasen beispielsweise auf die CO-Dissoziation mit einer Dissoziationsbarriere im Bereich von Elektronenvolt als vernachlässigbar angenommen werden kann.^{62, 225-226}

Die Aufstellung der STM-Bilder in Abbildung 4.25 zeigt zudem, dass die Terrassenbreite und damit die Stufendichte (Anzahl und Länge der Stufen pro Flächeneinheit) nicht konstant über die Oberfläche des Einkristalls ist. So ist sowohl bei Bildern (a) und (b) als auch bei Bildern (c) und (d), die jeweils gleich lang bei 360 °C ausgeheilt wurden, ein deutlicher Unterschied in den Stufendichten erkennbar (es ist zu beachten, dass Bild (c) nur 2/3 der Größe der Bilder (a,b und d) hat). Ebenso zeigt der Vergleich der Bilder (a+b) mit (c+d), dass durch das längere Ausheilen bei 360 °C im finalen

Präparationsschritt keine größere durchschnittliche Terrassenbreite erhalten wird. Dies ist wichtig, da in Kapitel 4.6 gezeigt werden wird, dass die Aktivität mit der Stufendichte skaliert und daher durch die Präparation vergleichbare Stufendichten in den einzelnen Experimenten sichergestellt werden müssen.

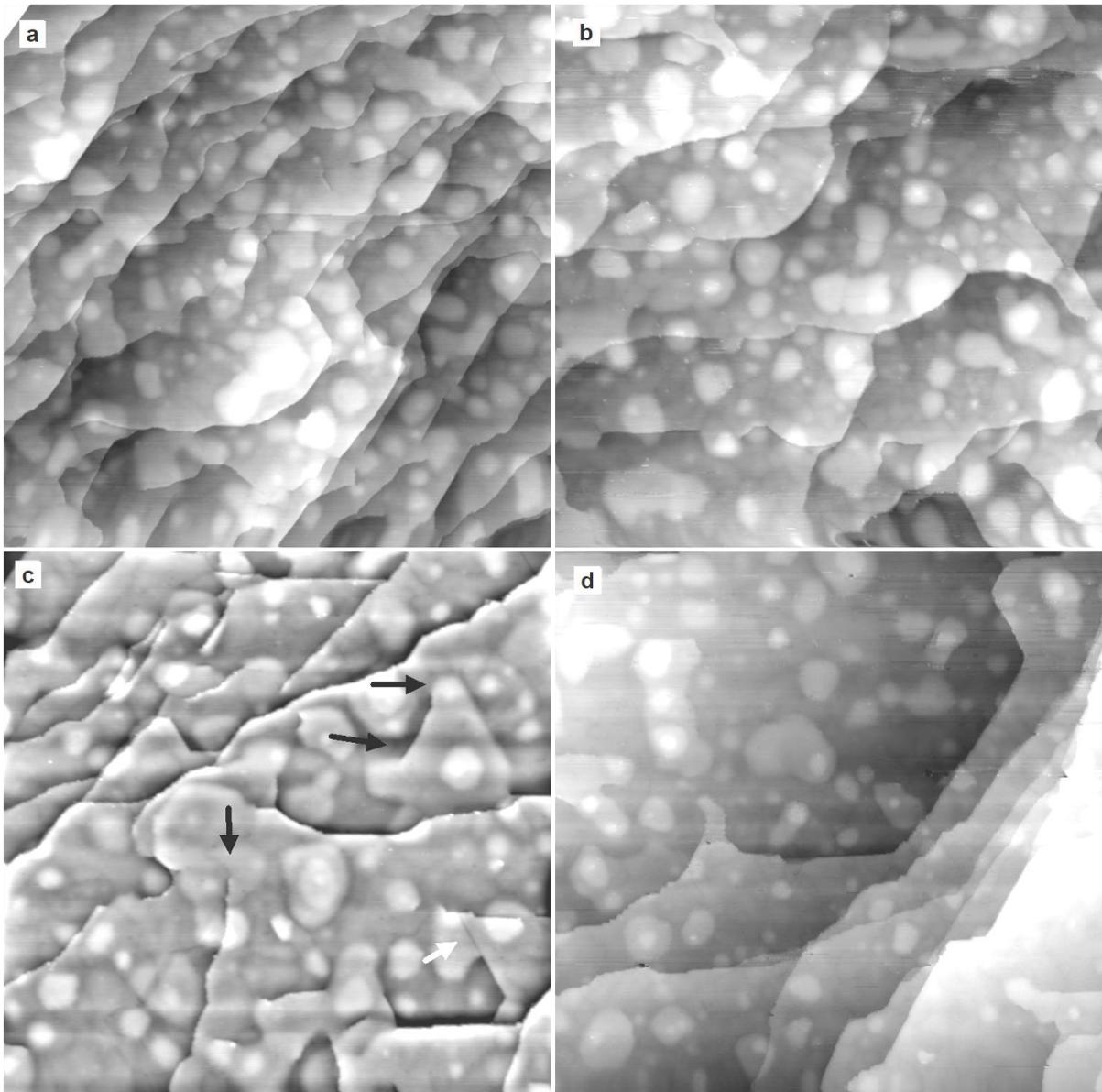


Abbildung 4.25: STM-Bilder des frisch präparierten Co(0001)-Einkristalls im UHV; nach dem *Sputtern* wurde der Kristall für (a+b) 10 min und (c+d) 30 min bei 360 °C ausgeheilt; in (c) markieren schwarze Pfeile Schraubenversetzungen und ein weißer Pfeil eine Domänengrenze; ((a) 300x300 nm², $U_T=-1,0$ V, $I_T=0,7$ nA; (b) 300x300 nm², $U_T=+1,5$ V, $I_T=0,7$ nA; (c) 200x200 nm², $U_T=+1,0$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert; (d) 300x300 nm², $U_T=+0,5$ V, $I_T=0,7$ nA).

4.4.2 Die Co(0001)-Oberfläche in H₂

Die Adsorption von Wasserstoff auf Co(0001) wurde in der Vergangenheit überwiegend in UHV-Studien untersucht. Aus diesen ist bekannt, dass Wasserstoff dissoziativ adsorbiert und nur bei tiefen Temperaturen Überstrukturen bildet.^{95, 100-101, 227} Strukturelle Untersuchungen mit Wasserstoff beschränken sich meist auf die Dissoziation von Wasserstoff auf verschiedenen Cobalt-Oberflächen.^{102, 228} Die Untersuchung der Co(0001)-Oberfläche unter hohen Wasserstoff-Drücken wurde dagegen bisher lediglich in der vorangegangenen Arbeit von Ehrensperger sowie in einer STM Studie von Rasmussen *et al.* behandelt.^{72, 117, 229} Der Unterschied in den Ergebnissen ist, dass bei 10 mbar und 220 °C Proben temperatur keine Mobilität der Cobalt-Oberfläche, bei 1 bar dagegen eine hohe Mobilität bereits bei Raumtemperatur beobachtet wurde. Im Rahmen der *in situ*-STM-Messungen am HP-STM sollte daher das strukturelle Verhalten der Co(0001)-Oberfläche in einigen hundert Millibar Wasserstoff und 220 °C untersucht werden.

Durchgeführt wurden die Experimente in Wasserstoff-Atmosphäre mit dem ausgeheilten Co(0001)-Einkristall analog zu den Umsatzexperimenten (Kapitel 4.2.1 und 4.2.2). Abbildung 4.26(a) zeigt ein Übersichts-STM-Bild, das kurz nach dem Hochheizen des Einkristalls auf 220 °C aufgenommen wurde. Wie bereits bei den Experimenten in 10 mbar sind im Vergleich zu Aufnahmen der Oberfläche im UHV auf den ersten Blick keinerlei Veränderungen der Oberflächenstruktur erkennbar. Jedoch waren an manchen Messtagen bereits in den ersten Bildern nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur Löcher auf den Terrassen vorhanden, wie sie in Abbildung 4.26(b) ersichtlich sind. Diese Löcher waren etwa 1 bis 10 nm groß, eine Atomlage tief und tauchten vor allem auf breiteren Terrassen auf. Größere Löcher (> 5 nm) wiesen oftmals eine annähernd hexagonale Form auf. Ähnliche Löcher wurden bereits in der vorangegangenen Arbeit von Ehrensperger in 10 mbar H₂-Atmosphäre beobachtet und als Folge einer Oxidation der Oberfläche in zuvor durchgeführten Raumtemperaturexperimenten interpretiert.⁷² Ein Vergleich der Präparationen des Einkristalls vor den Hochdruckexperimenten in der vorliegenden Arbeit ergab jedoch, dass die Löcher nur auftraten, wenn in der Präparation unmittelbar vor dem Experiment ein Oxidationsschritt durchgeführt wurde. Es wird daher vermutet, dass die Ursache für die Bildung der Löcher Sauerstoff (oder Kohlenstoff) ist, der trotz anschließendem *Sputtern* und Heizen noch in geringen Mengen im Kristall vorhanden ist und durch das Heizen im Wasserstoff als H₂O von der Oberfläche entfernt wird. Hat die Oxid-Phase (oder Carbid-Phase) eine geringere Dichte an Cobalt-Atomen entstehen bei der Entfernung der Sauerstoff-(Kohlenstoff-)Atome Vakanzen in den Cobalt-Schichten, die sich durch mobile Cobalt-Atome zu Löchern in den obersten Schichten zusammenlagern können. Die Tatsache, dass die Löcher nur auf breiten Terrassen beobachtet wurden stützt diese Überlegung, da auf Terrassen mit geringer Breite die Leerstellen statt durch Lochbildung durch eine Verschiebung der Stufenkanten ausgeglichen werden können. XPS-Messungen nach der Präparation ergaben keinen Sauerstoff, allerdings beträgt die Fläche der Löcher auch nur etwa 3 % der Gesamtfläche, so dass bereits eine geringe Sauerstoff-Bedeckung die Lochbildung erklären könnte.

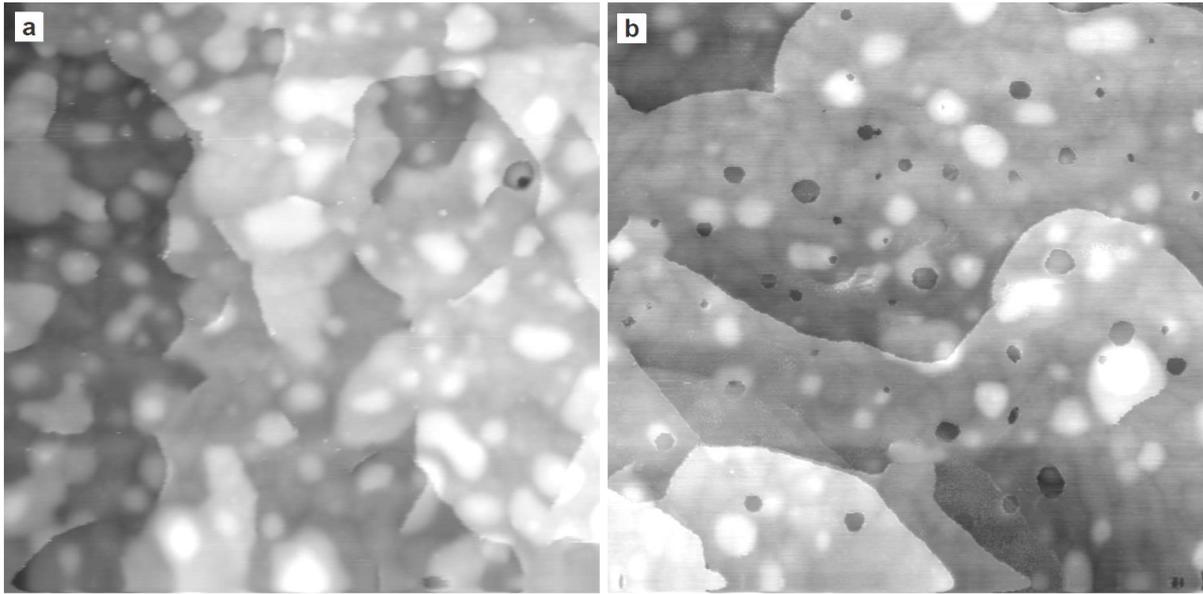


Abbildung 4.26: STM-Bilder der 220 °C heißen Co(0001)-Oberfläche in 130 mbar H₂; (a) nach einer Präparation ohne Oxidationsschritt und (b) nach einer Präparation mit Oxidationsschritt ((a) 200x200 nm², $U_T=+1,5$ V, $I_T=0,7$ nA; (b) 200x200 nm², $U_T=+0,3$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert).

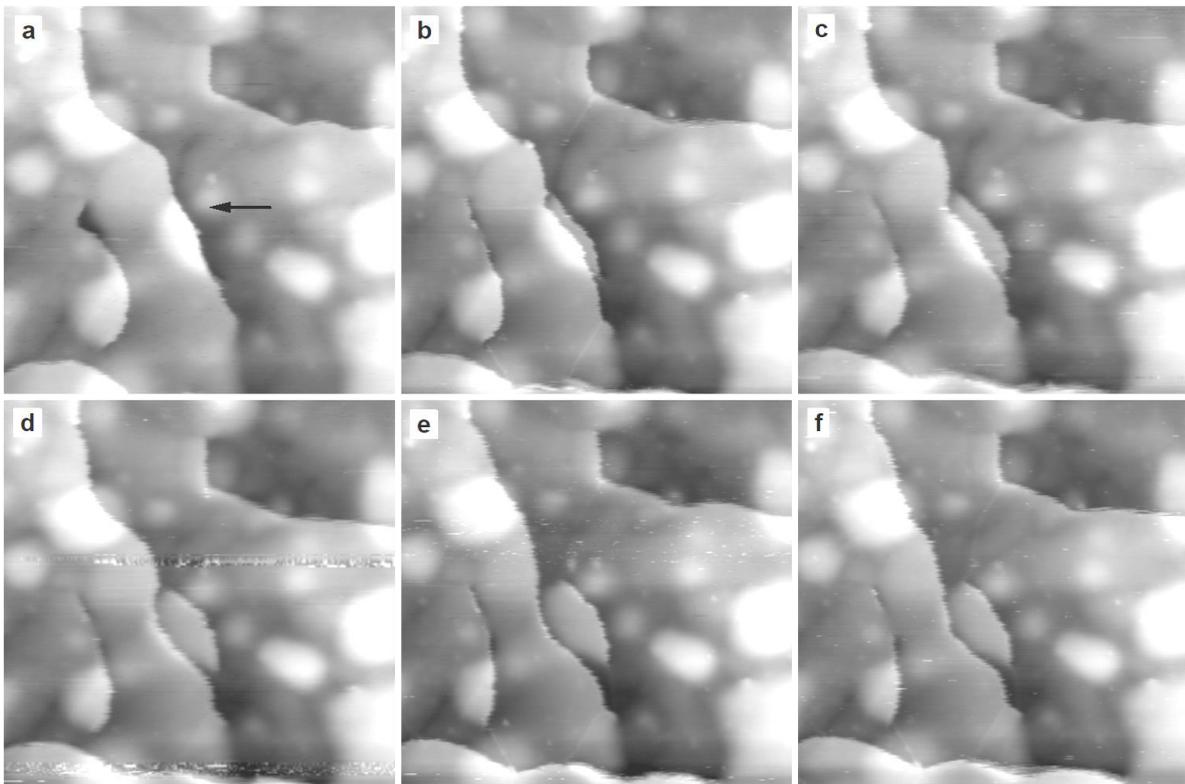


Abbildung 4.27: Serien von STM-Bildern aufgenommen über einen Zeitraum von 1,5 h bei 220 °C in 200 mbar H₂; durch die auftretende Mobilität kommt es zu einer Wanderung der Stufenkanten (65x65 nm², $U_T=+0,3$ V, $I_T=0,7$ nA).

Dass die Cobalt-Atome in der Wasserstoff-Atmosphäre bei 220 °C Probertemperatur mobil sind, ist in Abbildung 4.27 für eine Messung ohne Löcher und in Abbildung 4.28 für eine Messung mit Löchern dargestellt. In den kleineren STM-Bildern von Abbildung 4.27 ist die ausgefranste Form der Stufen erkennbar, die durch mobile Cobalt-Atome erzeugt wird. Ist deren Bewegung schneller als die Rasterbewegung der Tunnelspitze, variiert die Position der Stufe zwischen den Rasterlinien des STMs und wird daher ausgefranst dargestellt. Neben den gezackten Stufenkanten wird die Mobilität der Cobalt-Atome durch die Bilderserie in Abbildung 4.27 verdeutlicht, in der erkennbar ist, wie sich im Zeitraum von 1,5 Stunden eine Terrasse verkleinert (mit einem Pfeil markiert) und dadurch eine darunterliegenden Stufe, die durch zwei Schrauben begrenzt wird, freigelegt wird. Auch Stufenkanten anderer Terrassen erfahren in diesem Zeitraum eine Verschiebung oder fluktuieren. Aus der konstanten Stufenhöhe der fluktuierenden Stufenkanten in den STM-Bildern kann geschlossen werden, dass die Veränderungen durch die Mobilität von Cobalt-Atomen und nicht durch Adsorbate erzeugt werden. Aus den Bildern kann jedoch nicht abgeleitet werden, ob die Mobilität durch Cobalt-Atome erzeugt wird, die sich entlang der Stufenkanten bewegen, oder durch eine permanente Anlagerung und Entfernung von Cobalt-Atomen an den Stufenkanten. Ein Hinweis, dass sich die Cobalt-Atome über die Terrassen und Stufen bewegen können, ergibt sich aus der Bilderserie in Abbildung 4.28. In dieser kann die Mobilität der Cobalt-Atome durch das Verschwinden von kleineren Löchern (beispielsweise im eingezeichneten Kreis) und das Wachstum von größeren Löchern beobachtet werden. Würden sich die Cobalt-Atome nur entlang der Stufenkante bewegen, sollte die Wanderung der Löcher über die Terrassen beobachtet werden können, bis diese sich an einer Stufe oder einem weiteren Loch auflösen. In der Bilderserie markieren Pfeile eine solche Wanderung und das Verschmelzung von Löchern, aber die meisten Löcher verschwinden in direkt aufeinanderfolgenden STM-Bildern. Dies weist auf ein schnelles Auffüllen der Löcher durch Cobalt-Atome hin, die über die Terrasse wandern. Als Ursache für die Mobilität in Wasserstoff wird in der bereits erwähnten Studie von Rasmussen *et al.* in 1 bar Wasserstoff-Atmosphäre eine Komplexbildung vorgeschlagen.¹¹⁷ STM-Messungen auf der Co(0001)-Oberfläche (Abbildung 4.48) bei 220 °C im UHV ergaben allerdings ebenfalls eine Mobilität der Cobalt-Atome. Daher kann aus den Messungen in H₂ nur geschlossen werden, dass die Mobilität der Cobalt-Atome durch die Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff nicht unterbunden wird. Ob der Wasserstoff zu einer Steigerung der Oberflächenmobilität führt kann aus den gewonnenen Daten nicht abgeleitet werden.

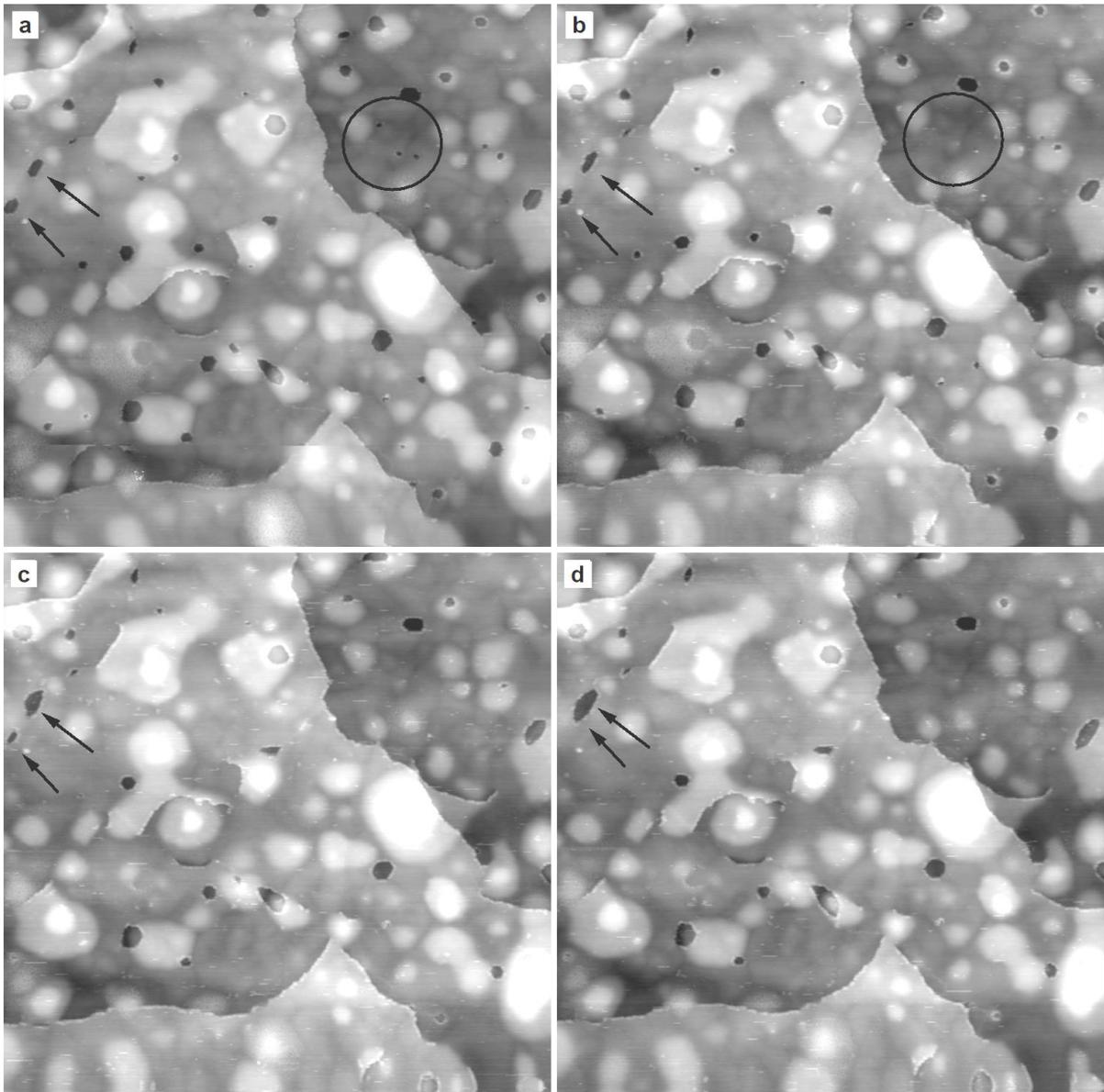


Abbildung 4.28: Serie von STM-Bildern der Co(0001)-Oberfläche bei 220 °C in 130 mbar H₂, die im Abstand von (b) 30 min, (c) 60 min und (d) 65 min zu Bild (a) aufgenommen wurden ((a-d), 200x200 nm², $U_T=+0,3$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert)).

Ehrensperger berichtete nach den STM-Experimenten in reinem Wasserstoff, dass es beim Evakuieren zu einer Oxidation der Co(0001)-Oberfläche kommt.⁷² Daher wurde in dieser Arbeit der Einfluss des Evakuierungsvorgangs nach den Experimenten untersucht und einmal während des Abpumpens der H₂-Atmosphäre die Probe auf Reaktionstemperatur gehalten und einmal zuvor auf Raumtemperatur abgekühlt. Im ersten Fall ergaben die XPS-Messungen neben etwa einer Monolage graphitischen (284,6 eV) und 10 – 20 %ML carbidischen Kohlenstoff (283,4 eV), 10 %ML Oxid (529,5 eV) und 3 %ML Hydroxid (530,5 eV) auf der Oberfläche (Abbildung 4.29(a)). Ein weiterer kleiner Peak, der etwa 2 %ML entspricht, könnte sowohl Wasser (531,5 eV) oder CO_{ad} (532 eV) zugeordnet werden. Im zweiten Fall lagen die Bedeckungen nur bei etwa 60 %ML graphitischen (284,3 eV) und 5 %ML carbidischen (283,2 eV) Kohlenstoff sowie etwa 1 %ML Oxid. Die Hydroxidbedeckung war mit 2 %ML etwa gleich. Der intensivste Peak bei 532,0 eV mit 13 %ML

entspricht vermutlich CO_{ad} , da auch im C 1s-Spektrum bei 285,8 eV ein Peak mit 19 %ML vorhanden ist, der CO zugeordnet werden könnte. Es ist anzunehmen, dass das Restgas in der STM-Zelle auf Grund der zahlreichen Hochdruckexperimente vergleichsweise viel CO enthält und daher CO nach dem Abkühlen adsorbieren kann. Die Ergebnisse legen daher nahe, dass beim Evakuieren auf der heißen Co-Oberfläche Wasser dissoziiert, Wasserstoff desorbiert und Sauerstoff als oxidische Spezies zurückbleibt. Gleichzeitig kommt es auf der heißen Oberfläche zur Zersetzung von Kohlenwasserstoffverunreinigungen, wie dies bereits in Kapitel 4.3 nach Messungen in Synthesegas beschrieben wurde. Auf der abgekühlten Oberfläche adsorbierte dagegen hauptsächlich CO und molekulares Wasser, welche die Zersetzung von Kohlenstoff-haltigen Verunreinigungen verringern. Damit zeigen die *ex situ*-XPS-Messungen, dass es zur Konservierung der Cobalt-Oberfläche nach Hochdruckexperimenten in Wasserstoff oder Synthesegas vorteilhaft ist, die Cobalt-Probe zunächst abzukühlen.

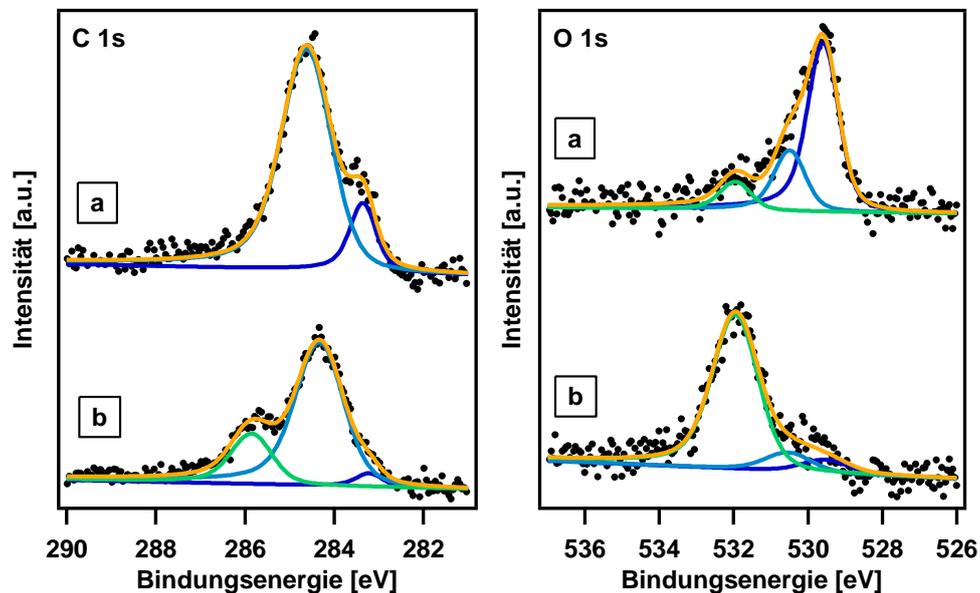


Abbildung 4.29: XPS-Spektren des C 1s- und O 1s-Bereichs des Co(0001)-Einkristalls nach Hochdruckexperimenten in 100 mbar reinem Wasserstoff bei 220 °C Probertemperatur; (a) der Kristall war während des Evakuierens auf 220 °C gehalten worden; (b) der Kristall war vor dem Evakuieren auf Raumtemperatur abgekühlt worden.

4.4.3 Die Co(0001)-Oberfläche in CO

Wegen der Relevanz für die Fischer-Tropsch-Synthese finden sich in der Literatur sowohl zahlreiche Studien zur molekularen Adsorption von CO als auch zur Dissoziation von CO auf Co(0001). Trotz seines Potentials zur Klärung von geordneten CO-Oberflächenstrukturen auch bei hohem Druck finden sich aber nur wenige STM-Studien zu dieser Thematik. Das Potential zeigten bereits vorangegangene STM-Messungen des Arbeitskreises, in denen im UHV und bei CO-Drücken bis 0,25 mbar Überstrukturen von CO hochaufgelöst abgebildet sowie die Rekonstruktion der kompletten Co(0001)-Oberfläche durch die Produkte der CO-Dissoziation verfolgt werden konnten.⁷²

²³⁰ Anknüpfend an diese Arbeiten wurden weitere STM-Messungen bei Raumtemperatur zur Adsorption von CO auf Co(0001) bei Drücken im UHV bis hin zu mehreren hundert mbar vorgenommen, um den zugänglichen Messbereich des HP-STMs vollständig abzudecken. Hauptaugenmerk lag dabei auf der Abbildung von CO-Überstrukturen, durch deren Lösung der CO-Bedeckungsgrad ermittelt werden kann, welcher sonst bei hohem Druck bisher nur aus kinetischen Messungen bestimmt werden konnte. Ebenso sollte das Auftreten von strukturellen Veränderungen der Probenoberfläche in CO-Atmosphäre bei 220 °C untersucht werden, die der Interpretation der STM-Experimente in Synthesegas helfen sollten.

4.4.3.1 Experimente bei Raumtemperatur

Zur leichteren Einordnung der im nachfolgenden beschriebenen Ergebnisse der STM-Messungen in CO werden zunächst die aus der Literatur bekannten Überstrukturen für das System CO/Co(0001) kurz zusammengefasst. Bei Raumtemperatur adsorbiert CO im UHV molekular und bildet eine $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur mit einem CO-Molekül pro Einheitszelle, wodurch sich eine Bedeckung von 33 %ML (1/3) ergibt (siehe Abbildung 4.30(a)). Dies ist gleichzeitig die bei Raumtemperatur im UHV stabile Maximalbedeckung, die bereits durch die Dosierung weniger Langmuir erreicht wird.^{73, 75-76, 79} Die Lösung der Struktur durch LEED-I/V-Rechnungen ergab, dass CO in vertikaler Ausrichtung mit dem Sauerstoff nach oben zeigend in *on top*-Position sitzt.²³¹ Bei Raumtemperatur zeigen LEED-Messungen, dass durch die Erhöhung des Drucks die Reflexe der $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur diffus werden und aufspalten. Dies wird als kontinuierlicher Übergang der $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur in eine $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur durch eine Kompression und Rotation der CO-Schicht interpretiert. Der für die $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur nötige Druck wird allerdings je nach Studie zu $6,7 \cdot 10^{-9}$ mbar oder $2 \cdot 10^{-6}$ mbar angegeben.^{73, 76} Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen ergaben ebenfalls, dass bei Raumtemperatur eine $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur in etwa 10^{-7} mbar CO erwartet werden kann und diese nur in einem sehr kleinen Druck-Temperaturbereich stabil ist.²³² Bei -93 °C kann die Struktur dagegen bereits durch die Dosierung weniger Langmuir erreicht werden.⁷⁹ In der jüngeren Literatur herrscht weitgehende Einigkeit über den Bedeckungsgrad von 43 %ML (3/7).^{76, 79, 82} Die genaue Struktur der $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur ist jedoch bisher ungeklärt, zumal in allen LEED-Studien lediglich diffuse Beugungsmuster der Struktur erhalten wurden. Basierend auf XPS- und Temperatur-programmierten Desorptionsmessungen (TDS) existiert ein Strukturvorschlag einer hexagonal angeordneten CO-Schicht bei der die CO-Moleküle geringfügig von der *on top*-Position verschoben sind, so dass alle in einer annähernden *bridge*-Position sitzen (Abbildung 4.30(b)).⁷⁹ Eine weiterer Vorschlag basiert auf XPS- und IR-Daten sowie auf STM-Bildern von Ehrensperger, der eine $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur bei 220 °C und 0,25 mbar CO auflösen konnte (siehe Abbildung 4.38(a)).²²⁹ In diesem Modell sitzen zwei CO-Moleküle in *on top*- und eines in „*hollow*“-Position (Abbildung 4.30(c)).⁸²

Bei Raumtemperatur konnte bisher nur in der vorangegangenen Arbeit von Ehrensperger eine weitere Überstruktur mit einer $(2\sqrt{3}x2\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität im STM bei 0,25 mbar beobachtet, aber nicht hochaufgelöst werden.⁷² Passend dazu ergaben theoretische Rechnungen, dass bei Raumtemperatur die $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ab einem Druck von 0,1 mbar in eine $(2\sqrt{3}x2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur übergeht.²³² In den UHV-Studien wurde ebenfalls bei tieferen Temperaturen während der Dosierung von CO ein plötzliches Auftreten von scharfen Reflexen einer $(2\sqrt{3}x2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur im LEED detektiert. Wie bei der vorangegangenen Überstruktur existieren zwei

Strukturvorschläge. Der erste ist eine hexagonal angeordnete Lage CO mit drei CO-Molekülen in annähernder *on top*- und vier CO-Moleküle in annähernder *bridge*-Position, womit sich eine Bedeckung von 58 %ML (7/12) ergibt (Abbildung 4.30(d)).⁷⁹ Der zweite Strukturvorschlag enthält sieben CO-Molekülen in *bridge*- und ein CO-Molekül in *on top*-Position, was einer Bedeckung von 66 %ML (8/12) entspricht (Abbildung 4.30(e)).⁸² Als Maximalbedeckungen der Tieftemperaturstudien wird eine Bedeckung von 65 %ML⁷⁹ beziehungsweise 67 %ML⁸² berichtet.

Ergänzend zu den UHV Studien findet sich in der Literatur eine IR-Studie zur Adsorption von CO auf Co(0001), die im Bereich UHV bis 300 mbar durchgeführt wurde. In dieser wurde eine kontinuierliche Verschiebung der Adsorptionsbande von *on top* gebundenem CO über den gesamten Druckbereich beobachtet und als kontinuierliche Kompression und Rotation der CO-Lage interpretiert. Erst ab einem Druck von einem Millibar wird die Population von *bridge*-Positionen beobachtet, was als Bildung der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur gedeutet wird. Im Bereich 1 – 300 mbar wird wiederum eine kontinuierliche Kompression und Umordnung der CO-Lage berichtet.⁴⁰

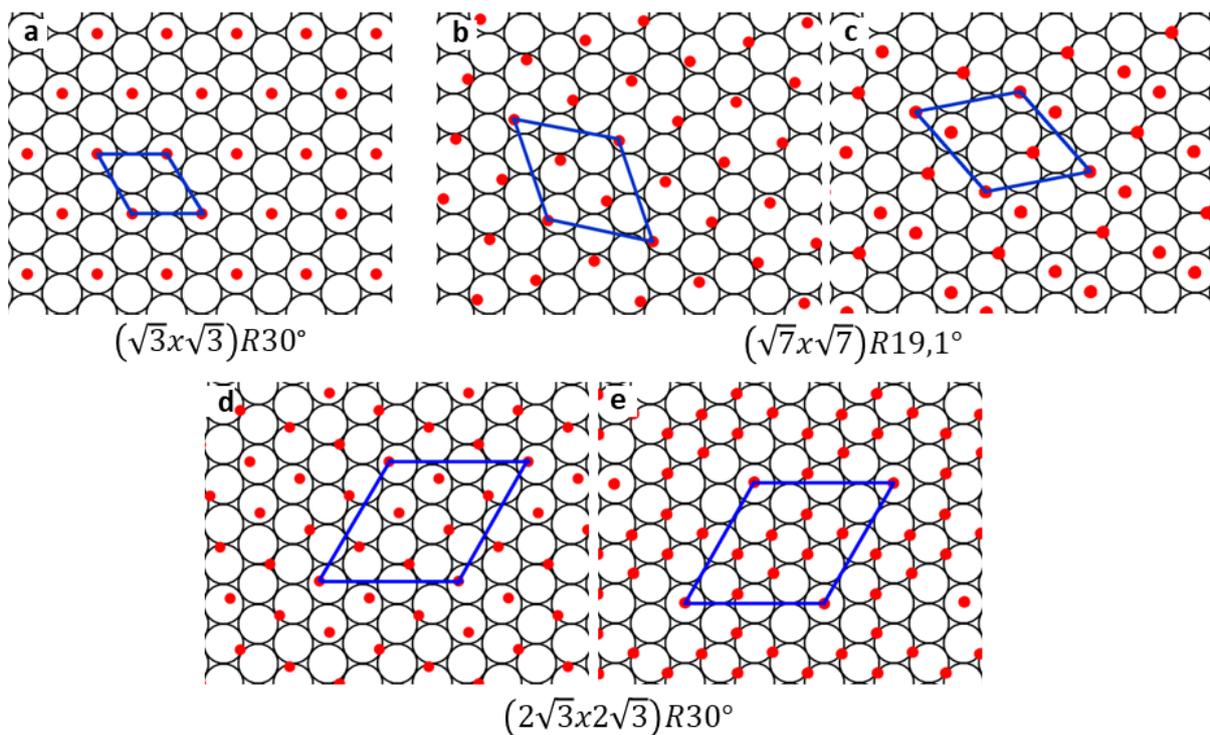


Abbildung 4.30: Schematische Darstellung der CO-Überstrukturen auf Co(0001): (a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ nach Lahtinen *et al.*⁸⁰, (b) $3\text{CO}-(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ nach Lahtinen *et al.*⁷⁹, (c) $3\text{CO}-(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ nach Weststrate *et al.*⁸², (d) $7\text{CO}-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ nach Lahtinen *et al.*⁷⁹ und (e) $8\text{CO}-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ nach Weststrate *et al.*⁸², (Grundgitter als schwarze Kreise, CO-Positionen als rote Punkte, Einheitszelle markiert durch blaue Linien).

Die Messreihe bei Raumtemperatur vermied den Einfluss von Produkten der CO-Dissoziation sowie durch Verunreinigungen wie Nickel und Schwefel, die nur auf der heißen Probenoberfläche nachgewiesen werden konnten. Die Experimente wurden mit dem ausgeheilten Co(0001)-Kristall durchgeführt. Für den Druckbereich bis 10^{-4} mbar wurde CO aus der Druckgasdose über ein Leckventil an der Pumpeneinheit II des HP-STMs eindosiert (siehe Abbildung 3.4) und die STM-Zelle

gleichzeitig mit der Ionengetterpumpe (bis 10^{-6} mbar) gepumpt. Für höhere Drücke wurde CO analog zu den Umsatzexperimenten aus der Gasflasche eindosiert (Kapitel 4.2.2) und die STM-Zelle zum Pumpentrakt verschlossen. Alle Experimente wurden mit einem konstanten CO-Hintergrunddruck durchgeführt um sicherzustellen, dass zu jeder Zeit die druckabhängige Sättigungsbedeckung erreicht ist. Da apparativbedingt kein kontinuierlicher Druckanstieg möglich war, wurde der Druck schrittweise um jeweils etwa eine Größenordnung erhöht. XPS-Messungen nach den Experimenten stellten sicher, dass es nur zur reversiblen Adsorption von CO gekommen war. Die Identifizierung der gefundenen Moiré-Strukturen basiert auf Arbeiten von Zeller *et al.*²³³⁻²³⁴ und sind für den vorliegenden Fall in Anhang A14.i näher beschrieben.

Beginnend im Ultrahochvakuum konnte mit dem STM im Bereich 10^{-9} – 10^{-8} mbar auf der gesamten Probenoberfläche die hexagonale $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur mit einem hellen Punkt pro Einheitszelle abgebildet werden. Ein STM-Bild der Struktur sowie eine schematische Darstellung der Überstruktur sind in Abbildung 4.31(a) beziehungsweise Abbildung 4.30(b) zu finden. Mit zunehmendem Druck verschwand die Struktur zu einem undeutlichen Muster, und nur noch im Bereich von Defekten konnte die $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aufgelöst werden (siehe Abbildung 4.31(b)). Das Verschwinden der Struktur in den STM-Bildern kann durch eine aufkommende Dynamik der CO-Phase erklärt werden, die zwar noch eine lokale Ordnung besitzt, diese aber durch die zu langsame Aufnahmezeit des STMs nicht mehr aufgelöst wird. Da mit zunehmendem Druck die CO-Bedeckung steigt, ist anzunehmen, dass die Dynamik durch die Adsorption von weiteren CO-Molekülen ausgelöst wird. Die beobachtete Dynamik entspricht höchstwahrscheinlich der Rotation und Kompression der CO-Phase, wie sie in den LEED- und IR-Messungen berichtet wurden. Der Grund für die Stabilisierung der $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur um Defekte ist nicht bekannt und auch die Art der Defekte konnte aus den STM-Bildern nicht ermittelt werden.

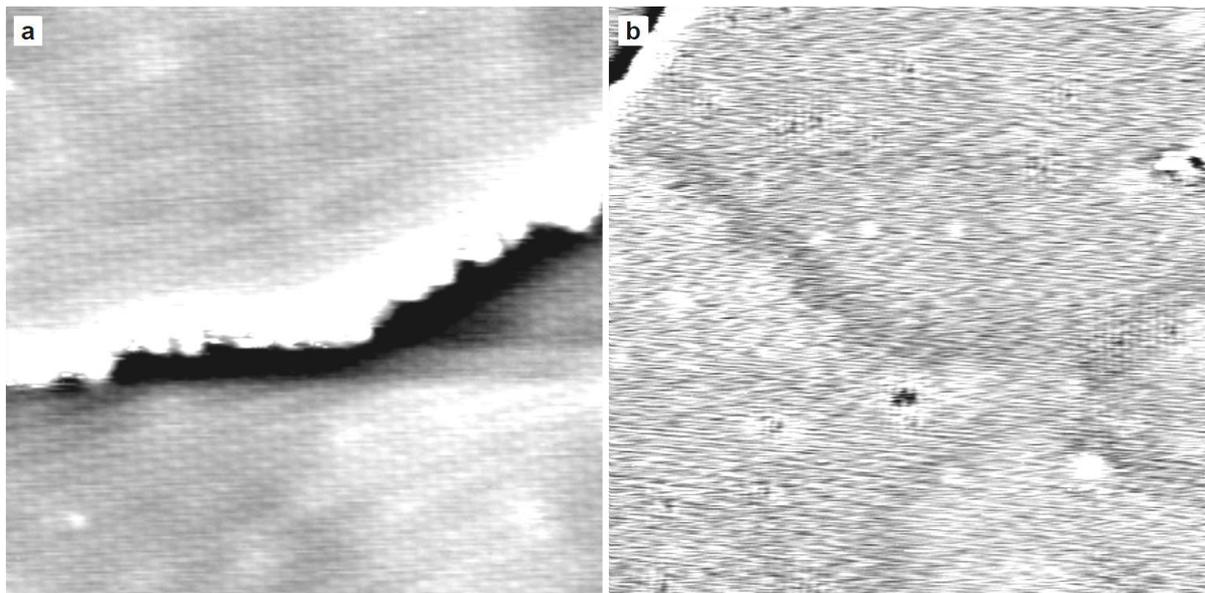


Abbildung 4.31: STM-Bilder der Co(0001)-Oberfläche bei Raumtemperatur (a) bei $1 \cdot 10^{-8}$ mbar ist die Oberfläche vollbedeckt mit der $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur; (b) bei $6 \cdot 10^{-7}$ mbar CO ist die $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur noch in Inseln erkennbar; ((a) 15×15 nm², $U_T = +1,0$ V, $I_T = 0,7$ nA, gefiltert; (b) 25×25 nm², $U_T = -1,0$ V, $I_T = 2,3$ nA, gefiltert; (a+b) entnommen aus Böller *et al.*²³⁵, mit Erlaubnis von ACS Catalysis).

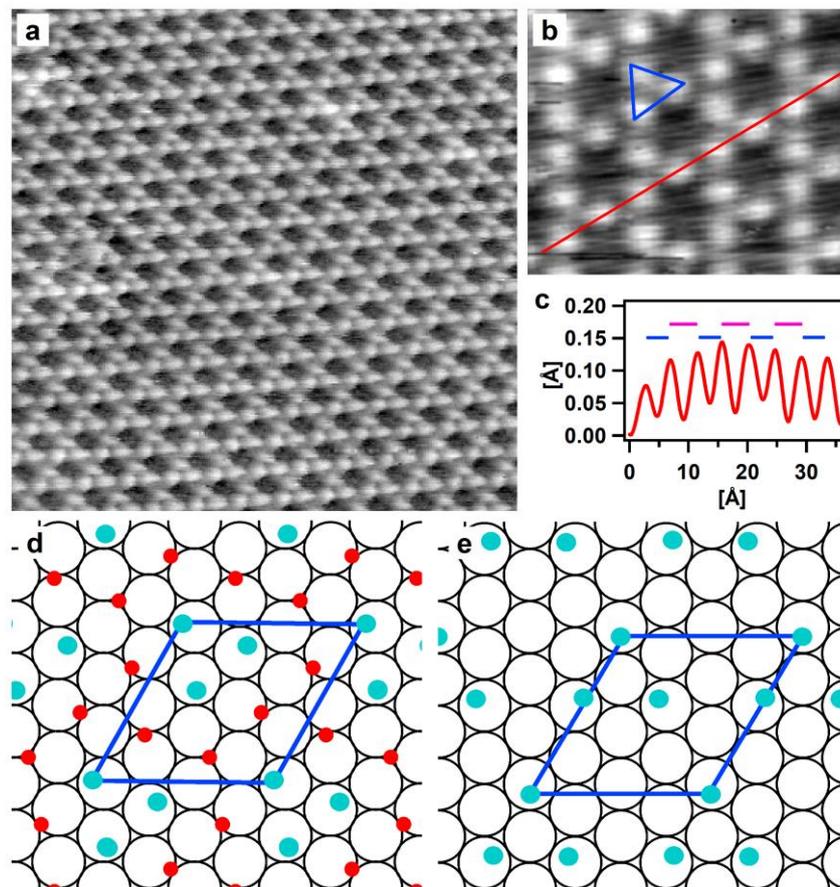


Abbildung 4.32: STM-Bilder der Co(0001)-Oberfläche in (a) 0,35 mbar und (b) 0,2 mbar CO bei Raumtemperatur; (c) zeigt einen Linienscan entlang der in (b) markiert roten Linie; die blauen und lila Striche zeigen die unterschiedlichen Abstände der weißen Punkte im STM-Bild an; (d) schematische Darstellung der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur aus Abbildung 4.30(d) mit *on top*-CO in türkis; (e) schematische Darstellung der potentiellen CO-Positionen in STM-Bildern (a+b); ((a) $10 \times 10 \text{ nm}^2$, $U_T = +1,5 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$, übernommen aus Böller²³⁰, gefiltert; (b) $3 \times 2,5 \text{ nm}^2$, $U_T = -1,5 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$, gefiltert; (a+b) entnommen aus Böller *et al.*²³⁵, mit Erlaubnis von ACS Catalysis).

Wurde der Druck weiter erhöht, konnte in den STM-Messungen im Druckbereich 10^{-6} bis 10^{-3} mbar keine weitere Überstruktur eindeutig beobachtet werden. Die nächste, gut ausgebildete Überstruktur, die in den STM-Messungen mit hoher Auflösung abgebildet werden konnte, hatte eine Periodizität von $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ und bildete sich ab einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Sie lag zunächst in Inseln und ab einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar auf der gesamten Oberfläche vor. STM-Bilder der Struktur sind in Abbildung 4.32 enthalten. Diese zeigen eine Struktur aus hellen Punkten (Erhebungen), die entlang der $\sqrt{3}$ -Richtungen des Grundgitters aufgereiht sind. Der Abstand beträgt alternierend $0,46 \pm 0,02 \text{ nm}$ und $0,41 \pm 0,01 \text{ nm}$, wie aus Linienscans entlang der Reihen ermittelt wurde. Ein entsprechender Linienscan aus Abbildung 4.32(b) ist in Abbildung 4.32(c) dargestellt, wobei die unterschiedlichen Abstände durch blaue (kurz) und rosa (lang) Striche hervorgehoben sind. Aus der Anordnung der hellen Punkte und den unterschiedlichen Abständen ergibt sich pro Einheitszelle ein Dreieck, wie es in Abbildung 4.32(b) blau markiert ist. Unter der Annahme, dass die hellen Punkte CO-Moleküle in *on top*-Positionen sind, ist die von Weststrate *et al.*⁸² (Abbildung 4.30(e)) vorgeschlagene Struktur inkompatibel mit den STM-Bildern. Der Vorschlag von Lahtinen *et*

al.⁷⁹ enthält zwar CO in einer annähernd *on top*-Position, die Abstände zwischen den Molekülen und die Orientierung der sich bildenden Dreiecke passt jedoch ebenfalls nicht zu den STM-Bildern. Zur Veranschaulichung ist das Strukturmodell in Abbildung 4.32(d) einer potentiellen Anordnung der in den STM-Bildern sichtbaren CO-Moleküle in Abbildung 4.32(e) gegenübergestellt (*on top*-CO in türkis). Die Anordnung der vermutlich vier zusätzlichen CO-Moleküle in der Einheitszelle, die im STM dunkel abgebildet werden und sich wohl auf anderen Adsorptionsplätzen befinden, ist unklar und in Abbildung 4.32(e) nicht gezeigt. Zudem muss angemerkt werden, dass das in Abbildung 4.32(e) gezeigte Modell nicht spiegelsymmetrisch zur $\sqrt{3}$ -Richtung ist und daher in STM-Bildern mit atomarer Auflösung zwei Domänen sichtbar sein müssten. Da in den STM-Bildern der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur immer nur eine Domäne sichtbar war, kann nur ausgesagt werden, dass die Anordnung der CO-Moleküle in den bisher publizierten Strukturvorschlägen der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur inkompatibel zu den STM-Daten sind.

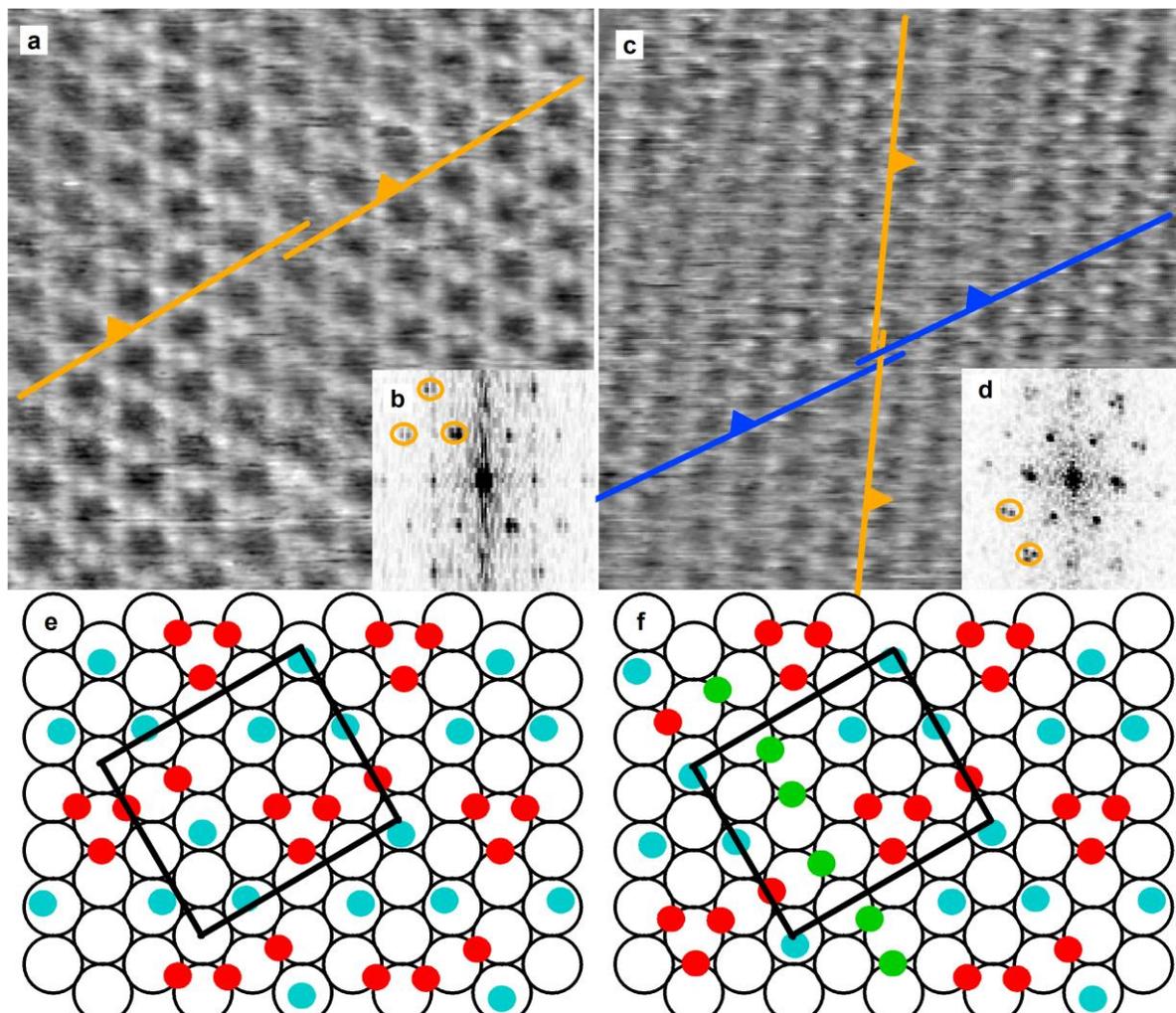


Abbildung 4.33: STM-Bilder der Co(0001)-Oberfläche bei (a) 10 mbar und (c) 100 mbar CO und Raumtemperatur. Der Versatz der Domänen ist farblich markiert. In (b) und (d) sind die zugehörigen Fouriertransformierten dargestellt sowie Reflexe hervorgehoben, die durch die Domänengrenzen aufgespalten sind. (e) schematische Darstellung einer potentiellen $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur; (f) durch die Domänengrenze werden zusätzliche Adsorptionsplätze frei (Grundgitter als schwarze Kreise; CO in *on top*-Position in türkis, in *bridge*-Position in rot und zusätzliche CO in Domänengrenze in grün); der eingezeichnete

schwarze Rahmen stellt keine echte Einheitszelle dar, sondern dient lediglich der Verdeutlichung der erhöhten Bedeckung an der Domänengrenze; ((a) $10 \times 10 \text{ nm}^2$, $U_T = +1,0 \text{ V}$, $I_T = 7 \text{ nA}$, gefiltert; (b) $8 \times 8 \text{ nm}^2$, $U_T = +0,5 \text{ V}$, $I_T = 2,3 \text{ nA}$, gefiltert; (a-d) entnommen aus Böller *et al.*²³⁵, mit Erlaubnis von ACS Catalysis).

Die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur konnte in den STM-Messungen bei Raumtemperatur über den Druckbereich von $5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ bis 100 mbar auf allen Terrassen des $\text{Co}(0001)$ -Einkristalls aufgelöst werden. Allerdings tauchten bei Messungen mit Drücken von 10 mbar und darüber Domänengrenzen auf, deren Dichte in STM-Bildern mit steigendem Druck zunahm. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 4.33 zwei STM-Bilder gezeigt, die in 10 mbar , beziehungsweise 100 mbar CO aufgenommen wurden. Bei 10 mbar (Abbildung 4.33(a)) ist eine Domänengrenze am Versatz der CO-Reihen erkennbar, der mit gelben Linien markiert ist. Im STM-Bild bei 100 mbar (Abbildung 4.33(c)) sind zwei Domänengrenzen erkennbar, an denen der Versatz der CO-Moleküle mit blauen und gelben Linien hervorgehoben ist. In den zugehörigen Fouriertransformierten (Abbildung 4.33(b+d)) kommt es durch die Translationsdomänen zu Aufspaltungen von Reflexen, von denen einige durch gelbe Kreise hervorgehoben sind. Durch die Bildung von Translationsdomänen ist es möglich, an den Domänengrenzen zusätzliche Adsorptionsplätze zu schaffen und damit die Bedeckung mit CO zu erhöhen. Um dies zu visualisieren ist in Abbildung 4.33(e) ein potentiell Strukturmodell der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit 3 CO-Molekülen in *on top*- und 4 in *bridge*-Position gezeigt (die Positionen sind geraten). Abbildung 4.33(f) zeigt eine Translationsdomäne in diesem Modell, die an einem Versatz der CO-Moleküle in *on top*-Position erkennbar ist. An der Domänengrenze können weitere CO-Moleküle adsorbieren (grün, Positionen geraten), wodurch sich die lokale Bedeckung von $58,3 \text{ \%ML}$ auf $62,5 \text{ \%ML}$ erhöht. Zur besseren Veranschaulichung der erhöhten Bedeckung an der Domänengrenze ist in Abbildung 4.33(f) ein schwarzer Rahmen eingezeichnet (keine Einheitszelle). Ähnliche Domänenstrukturen wurde bereits für CO auf $\text{Pt}(111)$ und $\text{Pd}(111)$ berichtet.²³⁶ Ein weiterer Effekt der Druckerhöhung von 10 mbar auf 100 mbar lässt sich aus dem Vergleich der STM-Bilder in Abbildung 4.32 und Abbildung 4.33 erkennen. So konnte die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur mit zunehmendem Druck schlechter aufgelöst werden, was sich als zunehmende Dynamik der CO-Phase interpretieren lässt.

In STM-Messungen in 100 mbar CO wurden auch Bilder aufgenommen, die eindeutig zwei Rotationsdomänen einer Überstruktur zeigen (Abbildung 4.34(a)). Im Druckbereich $10^{-2} - 100 \text{ mbar}$ wurden dagegen in keiner STM-Messung Rotationsdomänen der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur beobachtet. Es wurde daher angenommen, dass es sich um eine weitere Überstruktur handeln. In einem hochaufgelösten STM-Bild in Abbildung 4.34(b) lässt sich eine hexagonale Feinstruktur erkennen, bei der es sich vermutlich um eine hexagonale Anordnung von CO-Molekülen handelt. Diese hexagonale CO-Lage bildet zusammen mit dem hexagonalen Cobalt-Gitter eine Moiré-Struktur. Die Periodizität der hexagonalen CO-Lage sowie die in den STM-Bildern erkennbare Periodizität der Moiré-Struktur sind in der entsprechenden Fouriertransformierten als scharfe Reflexe erkennbar ((Abbildung 4.34(c)). Durch das eingezeichnete Gitter werden alle Reflexe erfasst und das Moiré-Gitter kann im reziproken Raum zu $\left(\frac{6}{31}, -\frac{1}{31}\right)$ bezüglich der CO-Reflexe indiziert werden. Unter der Annahme einer kommensurablen Struktur wurde mit dieser Indizierung als Moiré-Struktur ein $(7 \times 7)R21,8^\circ$ -Gitter mit einem CO-CO-Abstand von $0,315 \text{ nm}$ ermittelt (die Analyse ist in Kapitel A14.i erklärt). Die entsprechende Bedeckung mit CO beträgt 63 \%ML . Ein Modell dieser Moiré-Struktur ist in Abbildung 4.34(d) dargestellt, welches neben der Einheitszelle auch eine sub-Zelle zeigt, die in beide Richtungen die halbe Periodizität der kommensurablen Einheitszelle aufweist und durch CO-

Moleküle in annähernd *on top*-Positionen möglich wird. Die sub-Zelle ist in den STM-Bildern sehr dominant, wie in Abbildung 4.34(b) zu sehen ist, in die die Einheitszelle und sub-Zelle farblich passend eingezeichnet sind.

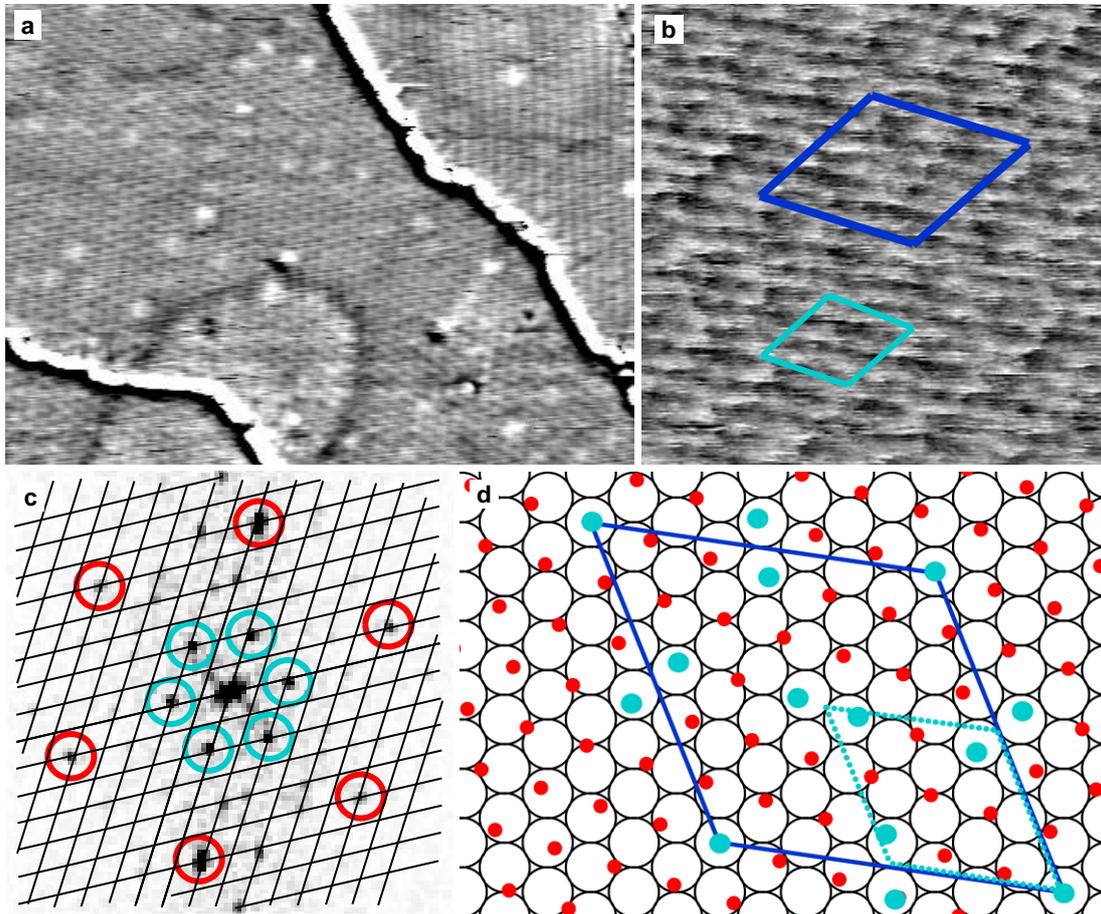


Abbildung 4.34: STM-Bilder der Co(0001)-Oberfläche in 100 mbar CO und Raumtemperatur (a) Übersichtsbild mit Rotationsdomänen, (b) Detailaufnahme der Struktur mit Einheitszelle (blau) und sub-Zelle (türkis), (c) Fouriertransformierte von Bild (b) (rote Kreise markieren die Reflexe des CO-Gitters, türkise Kreise die der sub-Zelle); (d) schematische Darstellung der $(7 \times 7)R_{21,8^\circ}$ -Moiré-Struktur (Grundgitter in schwarzen Kreisen, CO als rote Punkte, CO in *on top*- oder nahezu *on top*-Position in türkis); ((a) $38 \times 28 \text{ nm}^2$, $U_T = +1,5 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$, gefiltert; (b) $5 \times 5 \text{ nm}^2$, $U_T = -1,5 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$, gefiltert; (a-c) entnommen aus Böller *et al.*²³⁵, mit Erlaubnis von ACS Catalysis).

In den Raumtemperaturexperimenten konnte mit dem STM eine weitere Moiré-Struktur abgebildet werden, die bei Drücken von 500 mbar bis 800 mbar präsent war. Wiederum sind in Übersichtsbildern zwei Rotationsdomänen erkennbar und in Detailaufnahmen das CO-Gitter (Abbildung 4.35(a+b)). Eine Analyse der CO- und Moiré-Reflexe in der Fouriertransformierten (Abbildung 4.35(c)) ergibt eine Indizierung des Moiré-Gitters von $\left(\frac{2}{14}, \frac{1}{14}\right)$ bezüglich des CO-Gitters. Damit konnte eine $(\sqrt{43} \times \sqrt{43})R_{7,6^\circ}$ -Struktur mit einem CO-CO-Abstand von 0,311 nm und einer CO-Bedeckung von 65 %ML als Struktur ermittelt werden. Ähnlich der Struktur bei 100 mbar besitzt die Struktur eine sub-Zelle, die die STM-Bilder dominiert, während die eigentliche Einheitszelle um

einen Faktor 3 größer ist (Abbildung 4.35(d)). Die Einheitszelle und sub-Zelle sind in Abbildung 4.35(b) eingezeichnet.

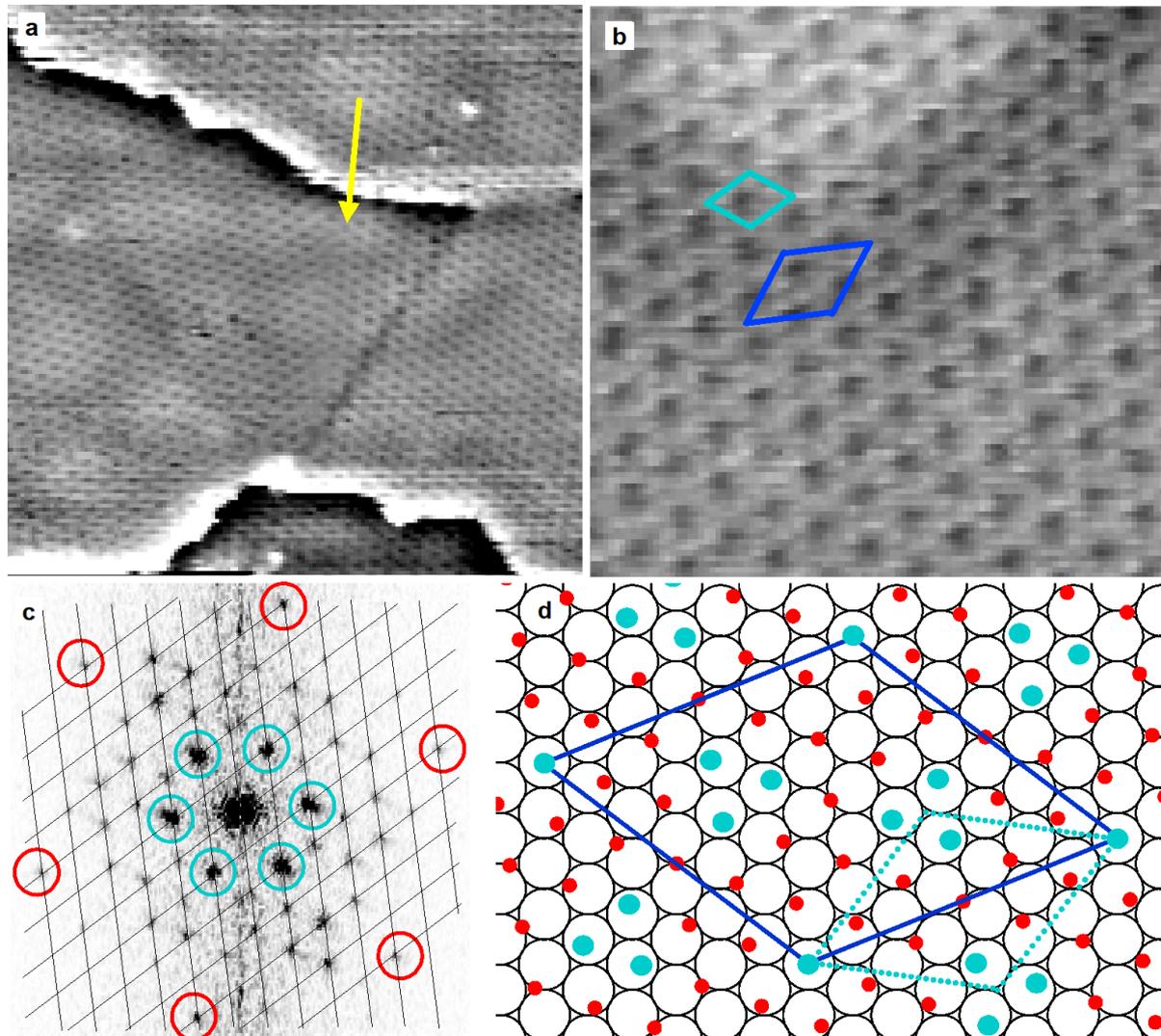


Abbildung 4.35: STM-Bilder der Co(0001)-Oberfläche in 800 mbar CO bei Raumtemperatur (a) Übersichtsbild mit Rotationsdomänen; ein gelber Pfeil markiert eine Domänengrenze; (b) Detailaufnahme der Struktur mit Einheitszelle (blau) und sub-Zelle (türkis); (c) Fouriertransformierte von (b) mit Reflexen des CO-Gitters (rot) und der sub-Zelle (türkis); (d) schematisches Modell der $(\sqrt{43} \times \sqrt{43})R7,6^\circ$ -Moiré-Struktur (Grundgitter in schwarzen Kreisen, CO als rote Punkte, CO in *on top*- oder nahezu *on top*-Position in türkis); ((a) $30 \times 30 \text{ nm}^2$, $U_T = +1,0 \text{ V}$, $I_T = 2,3 \text{ nA}$, gefiltert; (b) $10 \times 10 \text{ nm}^2$, $U_T = +1,5 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$, gefiltert; (a-c) entnommen aus Böller *et al.*²³⁵, mit Erlaubnis von ACS Catalysis).

Weder die $(7 \times 7)R21,8^\circ$ - noch die $(\sqrt{43} \times \sqrt{43})R7,6^\circ$ -Moiré Struktur wurden bisher in der Literatur für das System CO/Co(0001) berichtet. In den UHV-Studien bei tiefen Temperaturen wird jedoch berichtet, dass die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur auch bei Bedeckungen über 58 %ML im LEED erkennbar ist, die Reflexe aber eine schlechtere Qualität aufweisen. Dies könnte in Zusammenhang mit der Bildung der Moiré-Strukturen stehen. Passend dazu wird eine Maximalbedeckung von 65 %ML angegeben, was der Bedeckung der Moiré-Struktur bei 800 mbar entspricht. Auch wurde

bereits in Studien zur CO-Adsorption auf Pt(111) die Ausbildung von Moiré-Strukturen bei hohen Drücken berichten.^{114, 237}

Um zu zeigen, dass CO bei Raumtemperatur reversibel und molekular adsorbiert, wurde nach den Experimenten bei bis zu 800 mbar der Druck zunächst auf 0,5 mbar und schließlich auf 10^{-8} mbar reduziert. STM-Messungen zeigten wiederum die bereits beschriebene $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur bei 0,5 mbar und die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur bei 10^{-8} mbar und damit die Reversibilität der Adsorption. Strukturelle Änderungen der Oberfläche in den CO/Raumtemperaturexperimenten wurden nicht beobachtet. Anschließende XPS-Messungen der Probe im UHV ergaben 33 %ML CO_{ad} und etwa 0,5–1,5 %ML carbidischen und graphitischen Kohlenstoff sowie etwa 1 %ML Oxid. Die Kohlenstoff- und Sauerstoff-Bedeckungen außer CO_{ad} liegen im Bereich der Nachweisgrenze. Ob diese winzigen Mengen jedoch aus der Dissoziation von CO oder von Verunreinigungen stammen, konnte nicht geklärt werden. Eine signifikante CO-Dissoziation kann aber auf Grund der geringen Mengen C und O ausgeschlossen werden. Als Beispiel sind Spektren des C 1s- und O 1s-Bereichs in Abbildung 4.36 gezeigt. Wurde CO-Gas aus der Druckgasdose ($p < 10^{-4}$ mbar) verwendet, ergaben XPS-Messungen bis zu etwa 15 %ML (carbidischen + graphitischen) Kohlenstoff, was auf höhere Kohlenwasserstoffverunreinigungen in der Druckgasdose zurückzuführen ist. Damit zeigen die XPS-Messungen ebenfalls, dass CO selbst bei mehreren hundert mbar (ausschließlich) reversibel als Molekül adsorbiert.

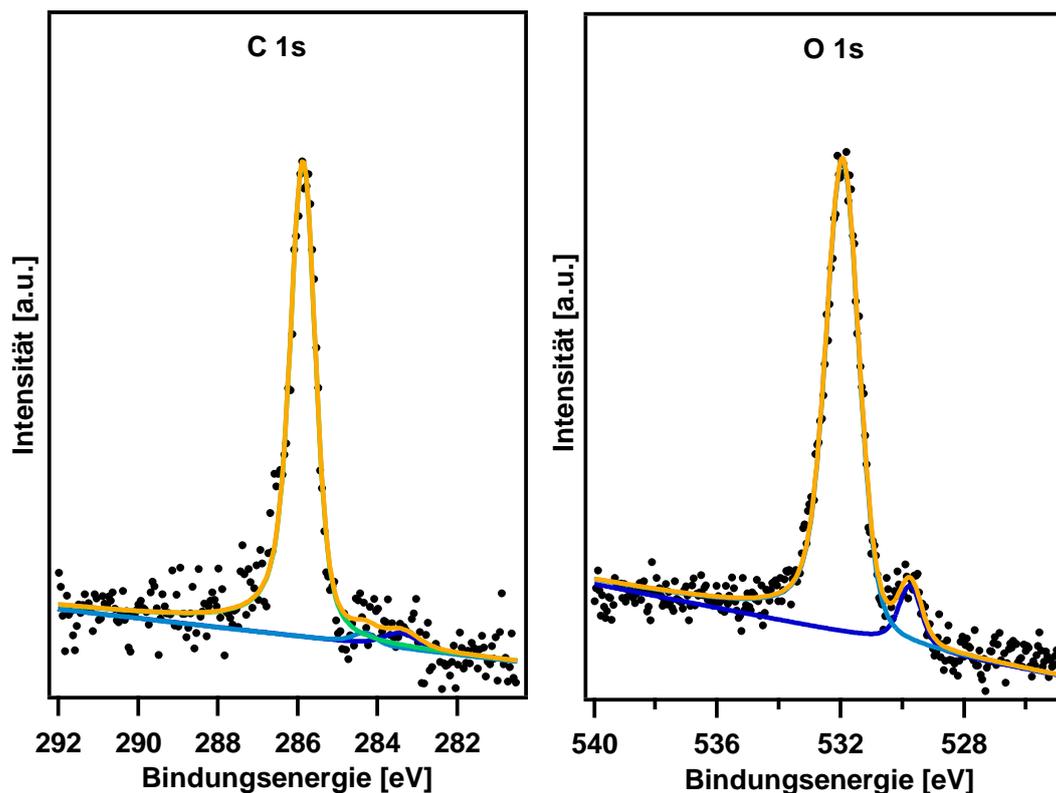


Abbildung 4.36: XP-Spektren des C 1s- und O 1s-Bereichs des Co(0001)-Einkristalls nach 5 h in 700 mbar CO (entnommen aus Böller *et al.*²³⁵, mit Erlaubnis von ACS Catalysis).

Zur Zusammenfassung der bei Raumtemperatur gewonnenen Daten zur CO-Adsorption sind in Abbildung 4.37 die in den STM-Experimenten beobachteten Überstrukturen mit ihren

Bedeckungsgraden gegen den Druck aufgetragen. Die Bedeckungsgrade basieren dabei auf den UHV-Studien mit 33 %ML, 43 %ML und 58 %ML für die $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ -, die $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1^\circ$ - und die $(2\sqrt{3}x2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur sowie aus den Strukturmodellen der Moiré-Strukturen. Die Bereiche der beobachteten Überstrukturen sind farblich markiert. Da die aus der Literatur bekannte $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur in den Raumtemperatur-STM-Messungen nicht beobachtet werden konnte, sind die beiden Literaturwerte eingezeichnet. Zusätzlich wurde der Druck von 0,25 mbar bei dem die $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur bei 220 °C beobachtet werden konnte, auf Raumtemperatur umgerechnet. Dazu wurde die Van't-Hoffsche Gleichung¹⁸⁴:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_{ad}H}{RT^2} \quad (4.3)$$

($\Delta_{ad}H$ ist die isostere Adsorptionsenthalpie) integriert und die Gleichgewichtskonstanten K für die Adsorption aus der Lagmuir-Isotherme¹⁸⁴ verwendet:

$$K = \frac{\theta}{p(1 - \theta)} \quad (4.4)$$

Damit ergibt sich die Temperaturabhängigkeit des Drucks für eine konstante Bedeckung zu:

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{+\frac{\Delta_{ad}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (4.5)$$

Die Adsorptionsenthalpie wird in der Literatur für CO-Bedeckungen über 33 %ML zu etwa 90 kJ/mol angegeben.^{76, 82} Danach wird die $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur bei Raumtemperatur ab einem Druck von $1,4 \cdot 10^{-7}$ mbar erwartet und ein entsprechender Punkt ist in Abbildung 4.37 enthalten. Der Grund dafür, dass die $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur in den Raumtemperatur-STM-Messungen nicht beobachtet werden konnte, könnte ein sehr schmaler Druckbereich sein, in dem die Struktur bei Raumtemperatur existiert.²³²

An den Übergangsbereichen in Abbildung 4.37 sind rosa Balken zwischen den Bedeckungen eingezeichnet, da in diesen Bereichen der Bedeckungsgrad nicht aus den STM-Messungen gefolgert werden konnte. So zeigten die STM-Messungen bei 10^{-7} mbar eine ungeordnete Struktur, so dass die Bedeckung über den 33 %ML der $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ -Überstruktur liegen sollte, da diese bei kleineren Drücken stabil ist. Im Druckbereich bis 10^{-3} mbar könnte die Bedeckung möglicherweise in einem kleinen Fenster den etwa 43 %ML der $(\sqrt{7}x\sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur entsprechen. Bei 10^{-3} mbar liegt die $(2\sqrt{3}x2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur nur in Inseln vor, so dass die Bedeckung von 58 %ML noch nicht vollständig erreicht ist. Bei 10 - 100 mbar ist die Bedeckung durch die Domänengrenzen um einen unbekanntem Betrag erhöht. Da bei den 100 mbar Experimenten der Druck nur auf etwa 2 mbar genau eingestellt werden konnte, kann aus den Experimenten nicht sicher ausgesagt werden, ob die $(2\sqrt{3}x2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur mit Domänengrenzen und die beobachtete Moiré-Struktur parallel vorliegen können, oder wenige mbar Unterschied zwischen den Strukturen entscheiden. Zusätzlich

ist bei 317 mbar die $(\sqrt{61} \times \sqrt{61})R26,3^\circ$ -Moiré-Struktur bei einer Bedeckung von 64 %ML eingezeichnet, die in 950 mbar einer 2:1 H₂:CO-Mischung gefunden wurde (siehe Abbildung 4.41).

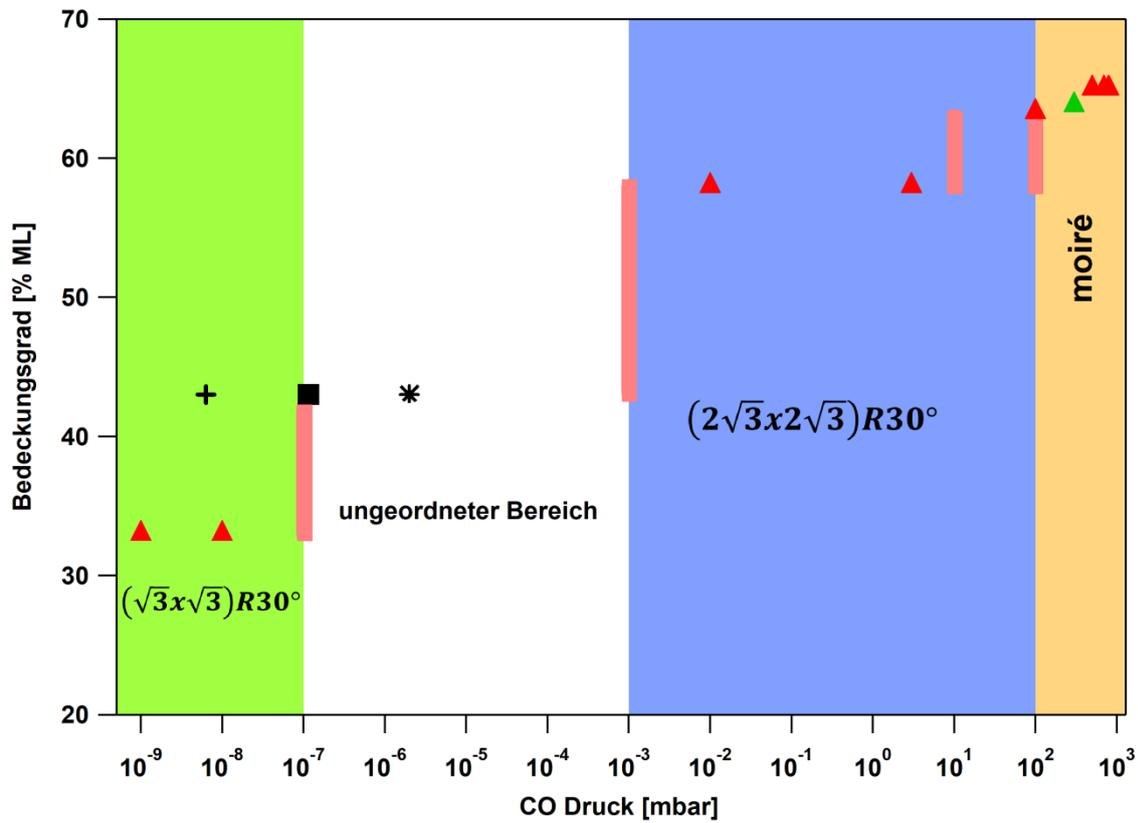


Abbildung 4.37: Phasendiagramm für CO auf Co(0001) bei Raumtemperatur basierend auf den durchgeführten STM-Messungen; Dreiecke markieren Messpunkte dieser Arbeit mit rot in reinem CO und grün in H₂/CO (siehe Kapitel 4.5.1); rosa Balken markieren Übergangsbereiche, an denen die Bedeckung nicht genau bekannt ist (angelehnt an eine Abbildung in Böller *et al.*²³⁵); ■ $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur mit 43 %ML bei Raumtemperatur extrapoliert aus der Beobachtung in 0,25 mbar und 220 °C; + $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur nach Bridge *et al.*⁷³; * $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur nach Papp *et al.*⁷⁶.

4.4.3.2 Experimente bei 220 °C

Weitere Experimente wurden in 100 mbar CO und bei einer Proben temperatur von 220 °C durchgeführt. Aus den vorangegangenen Arbeiten war bereits bekannt, dass ab 0,05 mbar Inseln der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur auf den Terrassen des Co(0001)-Einkristall vorliegen und bei 0,25 mbar die gesamte Oberfläche damit bedeckt ist.²³⁰ Hochaufgelöste STM-Bilder der Struktur zeigen drei CO-Moleküle pro Einheitszelle (Abbildung 4.38(a)), womit sich eine Bedeckung von 43 %ML (3/7) ergibt – vorausgesetzt jeder helle Punkt ist ein CO-Molekül. Basierend darauf wurde von Weststrate *et al.* das Strukturmodell in Abbildung 4.30(c) vorgeschlagen.⁸² Im Zeitraum von Stunden wurde zudem im Druckbereich 0,05 – 0,25 mbar die Bildung einer zuvor unbekanntes Carbid-Phase beobachtet, die zunächst als einzelne gleichseitige Dreiecke in den STM-Bildern erscheint ((Abbildung 4.38(b)). Die Seiten der Dreiecke sind entlang der dichtgepackten Richtung des Co(0001)-Kristalls orientiert und entstehen durch einen lokalen Stapelfehler mit Cobalt-Atomen in fcc-Position. Treibende Kraft der Bildung ist vermutlich die bevorzugte Koordination von Kohlenstoff-Atomen in den Gräben zwischen

der regulären hcp-Stapelung und dem Stapelfehler (Abbildung 4.38(c)).^{230, 238} Die Quelle der Kohlenstoff-Atome ist die Dissoziation von CO. Die STM-Experimente zeigten weiter, dass die

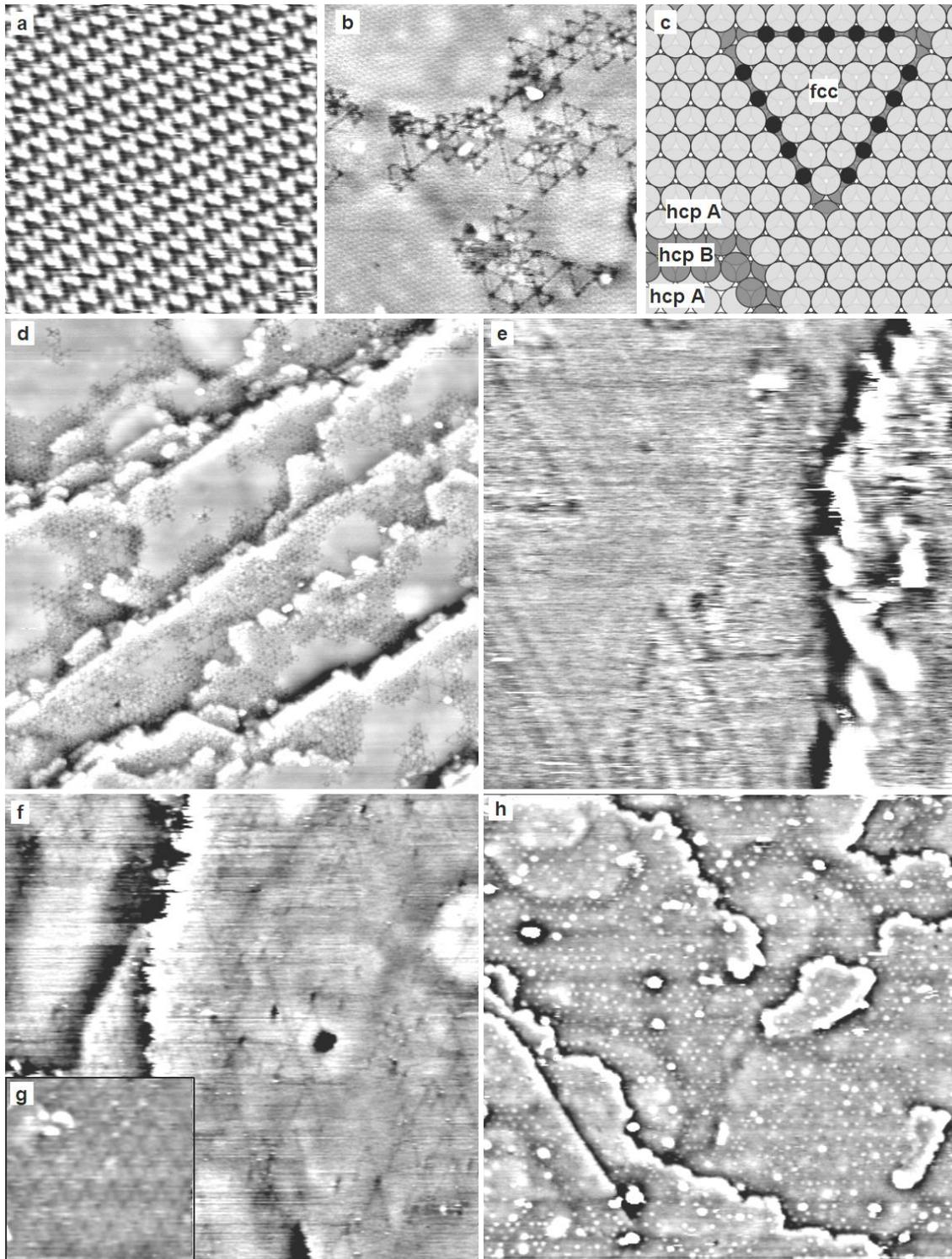


Abbildung 4.38: STM-Bilder der 220 °C heißen Co(0001)-Oberfläche in (a,b,d) 0,2 – 0,25 mbar (e-g) 100 mbar; (a) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur (aus Ehrensperger⁷²); (b) Kohlenstoff-induzierte Rekonstruktion; (c) schematisches Modell dieser Rekonstruktion (Carbid-Phase), basierend auf einem Stapelfehler (Cobalt-Atome in grau, Kohlenstoff-Atome in schwarz); (d) zunehmende Bedeckung der Rekonstruktion mit der Zeit (t=4:20h); (e) bei 100 mbar CO ist keine geordnete CO-Phase, aber einzelne Dreiecke sichtbar (t=20 min); (f) zunehmende Anzahl an Dreiecken mit der Zeit (t=1:20 h); (g) Detailaufnahme einer Insel mit einer (6x6)-Überstruktur (t=1,5 h); (h) nach t=4 h sind geordnete Punkte und wolkige Stufenkanten präsent; ((a) 10x10 nm², $U_T=+1,5$ V,

$I_T=0,7$ nA, gefiltert; (b) 35×35 nm², $U_T=+1,5$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert; (d) 35×35 nm², $U_T=+1,5$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert; (e) 15×15 nm², $U_T=+0,5$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert; (f) 60×60 nm², $U_T=+1,5$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert; (g) 12×12 nm², $U_T=+0,5$ V, $I_T=0,23$ nA, gefiltert; (h) 70×70 nm², $U_T=+1,5$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert).

Dreiecke im Laufe der Zeit mehr und kleiner wurden und sich schließlich zu geordneten ($N \times N$)-Überstrukturen mit $N=5-7$ zusammenlagerten. Gleichzeitig lagerten sich an den Stufenkanten Cobalt-Atome an, die durch die Rekonstruktion auf den Terrassen freigesetzt wurden.^{230, 238} Passend zur Bildung der Carbid-Phase wird in einer IR-Studie in 100 mbar CO auf der heißen Co(0001)-Oberfläche die Adsorption von CO an entstehenden Defekten beschrieben.⁴⁰

Bei den nun durchgeführten STM-Messungen in 100 mbar CO konnte keine CO-Überstruktur und auch keine Mobilität der Co-Atome, wie sie unter H₂ Atmosphäre auftrat, beobachtet werden. Es konnten jedoch bereits nach wenigen Minuten Reaktionszeit erste Dreiecke auf der Co(0001)-Oberfläche aufgelöst werden, die ein ähnliches Erscheinungsbild wie in 0,25 mbar aufweisen (Abbildung 4.38(e)). Die Ränder der Dreiecke werden in STM-Bildern ebenfalls als schmale Vertiefungen auf der Oberfläche dargestellt, sind entlang der dichtgepackten Richtung des Substrats orientiert, und ihre Häufigkeit auf Terrassen nimmt mit fortschreitender Reaktionszeit zu (Abbildung 4.38(f)). Geordnete ($N \times N$)-Überstrukturen der Dreiecke waren nur sehr selten als kleinere Inseln in den STM-Bildern sichtbar (Abbildung 4.38(g)). Allerdings waren nach einigen Stunden Reaktionszeit auf fast der gesamten Oberfläche helle, 0,2 – 0,6 nm hohe Punkte vorhanden, die mit einer (5x5)- und (6x6)-Periodizität in dichtgepackter Richtung des Substrats orientiert waren (Abbildung 4.38(h)). Die Anordnung dieser Strukturen legt nahe, dass die Punkte Adsorbate sind, die sich auf der ($N \times N$)-Carbid-Phase ordnen. Die Carbid-Phase konnte zwar mit dem STM nicht in größeren Bereichen aufgelöst werden, doch für ihre Ausbildung auf der Oberfläche spricht die Form der Stufenkanten, die analog zu den Experimenten bei 0,25 mbar wolkenartige Auswüchse durch die Anlagerung von Cobalt-Atomen aufwiesen.

Neben den kleinen geordneten Punkten waren in den 100 mbar-Experimenten nach einigen Stunden Reaktionszeit zusätzlich größere Partikel mit 1 – 3 nm Breite und 2 – 6 nm Höhe auf der Oberfläche vorhanden, wie sie ebenfalls in Abbildung 4.38(h) sichtbar sind. In einer STM Studie zur Zersetzung von Acetylen auf Co(0001) wurden ähnliche Teilchen beobachtet und als kleine Graphen-Inseln identifiziert.¹⁰⁷ Es kann daher angenommen werden, dass es sich bei den in 100 mbar CO beobachteten größeren Partikeln ebenfalls um Graphen, beziehungsweise Kohlenstoff-Teilchen handelt. Die Kohlenstoff-Quelle sind vermutlich Kohlenwasserstoffverunreinigungen im verwendeten CO oder die Dissoziation von CO. Eine Bildung der Co₂C-Phase, die als Streifenmuster bei den Experimenten in 0,25 mbar deutlich auffiel, konnte bei 100 mbar nicht festgestellt werden. Auch strukturelle Änderungen der Oberfläche die auf eine Oxidation oder Schwefel-Kontamination hindeuten, konnte mit dem STM in keinem der 100 mbar-CO-Experimente beobachtet werden.

Nach den Experimenten bei 220 °C in 100 mbar CO wurde der Co(0001)-Einkristall zuerst abgekühlt, und anschließend wurde die STM-Zelle evakuiert. Die Ergebnisse der einzelnen *ex situ*-XPS-Messungen sind in Tabelle 4.13 aufgelistet. Es ergaben sich durchschnittlich 81 %ML carbidischer (283,3 eV) und 16 %ML graphitischer (284,4 eV) Kohlenstoff, 18 %ML (im C 1s, 285,9 eV) beziehungsweise 12 %ML (im O 1s, 532,0 eV) CO_{ad}, 4 %ML Hydroxid (530,8 eV) und teilweise bis zu 19 %ML Oxid (529,9 eV). Die hohen Kohlenstoff-Bedeckungen unterstützen die geäußerte Vermutung, dass die in den STM-Bildern sichtbaren Partikel Kohlenstoff-Derivate sind. Mit

dem Einsatz der Zeolith-gefüllten Rohrleitung in flüssigem Stickstoff als Kühlfalle, die im Zuge der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Bildung in die CO-Leitung eingebaut wurde, reduzierte sich die Kohlenstoff-Bedeckung nach einem 100 mbar-CO-Experiment auf 65 %ML carbidischen Kohlenstoff (Messung K). Dies deutet darauf hin, dass ein Teil der Kohlenstoff-Bedeckung durch Verunreinigungen im CO erzeugt wurde, die durch den Einsatz der neuen Kühlfalle effektiver ausgefroren werden. In den STM-Messungen war der Effekt jedoch nicht sichtbar. Ebenso lag trotz Kühlfalle nach 6 h Reaktionszeit die Bedeckung an carbidischem Kohlenstoff mit 65 %ML über der Bedeckung von durchschnittlich 41 %ML nach 6 h in 0,25 mbar.²³⁸ Es ist daher anzunehmen, dass der höhere Druck eine höhere CO-Dissoziationsrate verursacht und der entstehende carbidische Kohlenstoff im Laufe von Stunden die Partikel bildet. Dafür spricht, dass 65 %ML deutlich über der maximale Bedeckung der Carbid-Phase (36 %ML in der (5×5) -Überstruktur) und sogar der Co_2C -Phase (44 %ML) liegen.^{107, 238}

Auffällig in den XPS-Ergebnissen ist zudem die zeitweise Oxidation der Probenoberfläche nach den 100 mbar-Experimenten, die mit einer deutlichen Reduzierung der detektierbaren CO-Bedeckung einherging. Nach dem Einbau der Kühlfalle konnte diese Oxidation verringert werden. Es ist daher anzunehmen, dass im Zuge der parallel durchgeführten Umbaumaßnahmen zur Verhinderung der Nickelcarbonyl-Bildung (siehe Kapitel 3.1) unter anderem Wasser ins System gelangt war, welches zur partiellen Oxidation der Probe geführt hatte.

Tabelle 4.13: In *ex situ*-XPS-Messungen ermittelte Bedeckungen der Co(0001)-Probe nach Experimenten in 100 mbar CO und 220 °C. Vor Messung K wurde das Kupfer-Rohr in der Kühlfalle durch ein Zeolith-gefülltes Kupfer-Rohr ersetzt.

	Dauer	carb. C [%ML]	graph. C [%ML]	CO_{ad} [%ML]	CO_{ad} [%ML]	Hydroxid [%ML]	Oxid [%ML]	S [%ML]	Ni [%ML]
A	4	94	30	32	20	3	--	--	2
B	4	82	18	21	13	1	--	--	2
C	5	75	18	22	16	3	--	--	2
D	5	86	14	30	20	3	--	3	3
E	6	73	12	14	10	3	8	7	4
F	6	75	11	11	8	5	14	9	8
G	6	95	25	10	5	8	19	9	6
H	6	80	14	10	7	8	18	9	5
J	6	84	11	8	6	5	14	10	8
K	6	65	9	19	17	0	7	4	8

Die Experimente mit der 220 °C heißen Co(0001)-Probe in CO-Atmosphäre legen somit nahe, dass die bei 0,25 mbar beobachtete Rekonstruktion der Terrassen durch Kohlenstoff auch bei 100 mbar auftreten und die CO-Dissoziationsrate durch den höheren Druck erhöht ist. Zudem waren im verwendeten CO Kohlenwasserstoffe und Schwefel als Verunreinigung enthalten, die jedoch durch die Verwendung von Fallen und Filtern entfernt werden konnten (siehe Kapitel 3.2.1). Durch die

spätere vollständige Beschichtung der STM-Zelle mit Silizium (siehe Kapitel 3.1.6) konnten schließlich auch die Nickel-Verunreinigungen vollständig reduziert werden.

Mit Hilfe der STM-Experimente in reinem CO bei 220 °C kann der in Abbildung 4.37 dargestellte Zusammenhang zwischen CO-Druck und -Bedeckung bei Raumtemperatur genutzt werden, um die CO-Bedeckung bei Reaktionsbedingungen der industriellen FTS (typischerweise 1 – 10 bar und 200 – 240 °C)⁸² abzuschätzen. Die CO-Bedeckung unter Reaktionsbedingungen ist experimentell nur schwer zugänglich, ist aber von großem Interesse, da die Aktivität und Selektivität von den Bedeckungen der Reaktanten abhängen.^{7, 239} Zwar ist nicht nur CO, sondern auch H₂ in der Reaktionsgasatmosphäre der FTS vorhanden, jedoch haben Studien an Cobalt-Nanopartikeln und einem Co(0001)-Einkristall gezeigt, dass der Wasserstoff-Partialdruck nahezu keinen Einfluss auf die CO-Bedeckung hat.^{39, 218-219} Daher kann in erster Näherung die CO-Bedeckung aus den Experimenten in reinem CO abgeschätzt werden. Wie gezeigt, bildet CO bei 0,25 mbar auf dem 220 °C heißen Co(0001)-Einkristall eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur mit einer Bedeckung von 43 %ML. Mit zunehmendem Druck steigt die CO-Bedeckung, weswegen die Beobachtungen, dass in 100 mbar reinem CO und auch in Synthesegasatmosphäre mit 320 mbar CO (Kapitel 4.5.1) keine geordnete Überstruktur auf der heißen Oberfläche gefunden wird, auf eine CO-Bedeckung über 43 %ML hindeuten. Zur Kontrolle kann der Druck von 320 mbar nach Gleichung (4.5) wieder mit einer Adsorptionsenergie von 90 kJ/mol auf Raumtemperatur umgerechnet werden, womit sich ein Druck von etwa 10⁻⁴ mbar ergibt. Die Raumtemperatur-STM-Experimente ergaben ebenfalls keine geordnete Überstruktur bei 10⁻⁴ mbar. Ein oberes Limit der CO-Bedeckung bei den Bedingungen der FTS kann aus dem Druck abgeschätzt werden, der bei Raumtemperatur nötig ist, um die nächst-dichtere Überstruktur zu bilden. Ausgehend von 10⁻⁴ mbar bildete sich als nächst-dichtere Überstruktur die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ab einem CO Druck von 5·10⁻² mbar. Bei 220 °C würde dies einem CO-Druck von über 80 bar entsprechen, womit die Bildung der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur unter FTS-Bedingungen (p_{CO}=1 – 10 bar) weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Die STM-Experimente prognostizieren somit eine CO Bedeckung zwischen 43 %ML und 58 %ML in einer ungeordneten Phase. In Übereinstimmung dazu wurde in SSITKA-Messungen eine Bedeckung von 40 – 55 %ML ermittelt.^{57, 218-219} Lediglich eine theoretische Studie berechnete deutlich niedrigere Bedeckungen von 33 – 43 %ML unter FTS Bedingungen.²³² Die gute Übereinstimmung zu anderen Studien zeigt, dass die STM-Messungen in hohen CO-Drücken nicht nur strukturelle Ergebnisse für die Aufklärung der FTS auf Co(0001) liefern können.

4.4.4 Rekonstruktionen durch Schwefel-Verunreinigungen

Wie bereits in Kapitel 3.2 erklärt, mussten am HP-STM Filtersysteme entwickelt werden, mit denen Schwefel-Verunreinigungen aus den verwendeten Gasen Wasserstoff und Kohlenmonoxid vollständig entfernt werden konnten. Da diese in sehr geringen Konzentrationen enthalten waren, gestaltete sich die Entwicklung geeigneter Filtersysteme langwierig. Während STM-Messungen in reinem H₂ oder CO keinen Einfluss einer Schwefel-Kontaminationen auf die Co(0001)-Oberfläche erkennen ließen, wurden in Synthesegas immer wieder Strukturen beobachtet, die auf Schwefel-Kontaminationen zurückgeführt werden konnten. Bei hohen Schwefel-Konzentrationen kam es zudem zu einer deutlichen Änderung der Oberflächenmorphologie, welche wichtig in Bezug auf die in der Literatur diskutierte Aufräumung der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen ist. Daher werden

die Schwefel-induzierten Strukturen und die entsprechenden Schwefel-Bedeckungen, die mit *ex situ*-XPS quantifiziert wurden, im folgenden Kapitel vorgestellt.

STM-Messungen auf der Co(0001)-Oberfläche in 300 mbar einer 2:1 H₂:CO-Synthesegasmischung ergaben bei Raumtemperatur noch keine Veränderung gegenüber der präparierten Oberfläche (Abbildung 4.39(a)). Nach etwa 2 h bei 220 °C waren dagegen zahlreiche Inseln einer gut geordneten, hexagonalen Überstruktur in den STM-Bildern erkennbar, wie sie in einer Detailaufnahme in Abbildung 4.39(b) gezeigt ist. Mit fortschreitender Reaktion bildete sich zudem eine Streifenstruktur aus, die neben der hexagonalen Überstruktur in lokalen Bereichen vorlag (Abbildung 4.39(c)). Gleichzeitig hatten sich meist dreieckige Inseln auf der Oberfläche gebildet und fast alle Stufenkanten waren entlang der dichtgepackten Richtung des Substrats orientiert.

Ebenso waren die hexagonale Überstruktur und die Streifen entlang der dichtgepackten Richtung des Co(0001)-Einkristalls orientiert. Die hexagonale Überstruktur wies eine Periodizität von 1,13 – 1,17 nm auf, was etwa dem 4,5-fachen Co-Co Abstand ($d(\text{Co-Co})=0,2507 \text{ nm}$)²⁰⁶ entspricht. Daher kann die Struktur weder der für Schwefel auf Co(0001) in der Literatur beschriebenen (2x2)-, noch einer ebenfalls bekannten ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23,4°-Überstruktur zugeordnet werden.^{179, 240} Die Streifen haben einen Abstand von durchschnittlich 1,5 nm und damit einen geringfügig größeren Abstand als die von Ehrensperger in 12,5 mbar Schwefel-haltigem Synthesegas beobachteten Streifen mit 1,3 nm, die ebenfalls in dichtgepackter Richtung orientiert waren.

Problematisch bei der Interpretation der gefundenen Strukturen ist, dass eine anschließende *ex situ*-XPS-Messung neben der Bedeckung mit 58 %ML sulfidischem Schwefel (162,0 eV) auch etwa eine Monolage Nickel auf der Oberfläche detektierte. Die Bindungsenergie des gemessenen Nickel-Peaks lässt sich mit 852,8 eV sowohl metallischem Nickel, als auch Nickelsulfid zuordnen, womit eine Beteiligung von Ni an den beobachteten Strukturen wahrscheinlich ist.^{127, 241} Ebenso waren 10 %ML carbidischer (283,3 eV) und 5 %ML graphitischer Kohlenstoff (284,5 eV) auf der Oberfläche vorhanden, die ebenfalls an den Strukturen beteiligt sein könnten.

Durch den Einsatz von Filtern und Kühlfalle gelang es, die Schwefel-Kontaminationen in den verwendeten Gasen stetig zu reduzieren. Dies konnte nicht nur mit dem XPS, sondern auch mit dem STM nachverfolgt werden. Zur Veranschaulichung sind dazu in Abbildung 4.40(a – c) STM-Bilder der Co(0001)-Oberfläche gegenübergestellt, die jeweils nach etwa 4 h Reaktion in 200 mbar Synthesegas bei 200 °C aufgenommen wurden. In allen drei Bildern sind helle Streifen auf der Probenoberfläche vorhanden, die wiederum entlang der dichtgepackten Richtung des Substrats orientiert sind. In Bild (a) ist die Oberfläche vollständig mit einzelnen Streifen belegt, während die Streifen in Bild (b) und (c) einzelne Dreiecke bilden oder im Zick-Zack zwischen Defekten (beispielsweise Stufen) verlaufen.

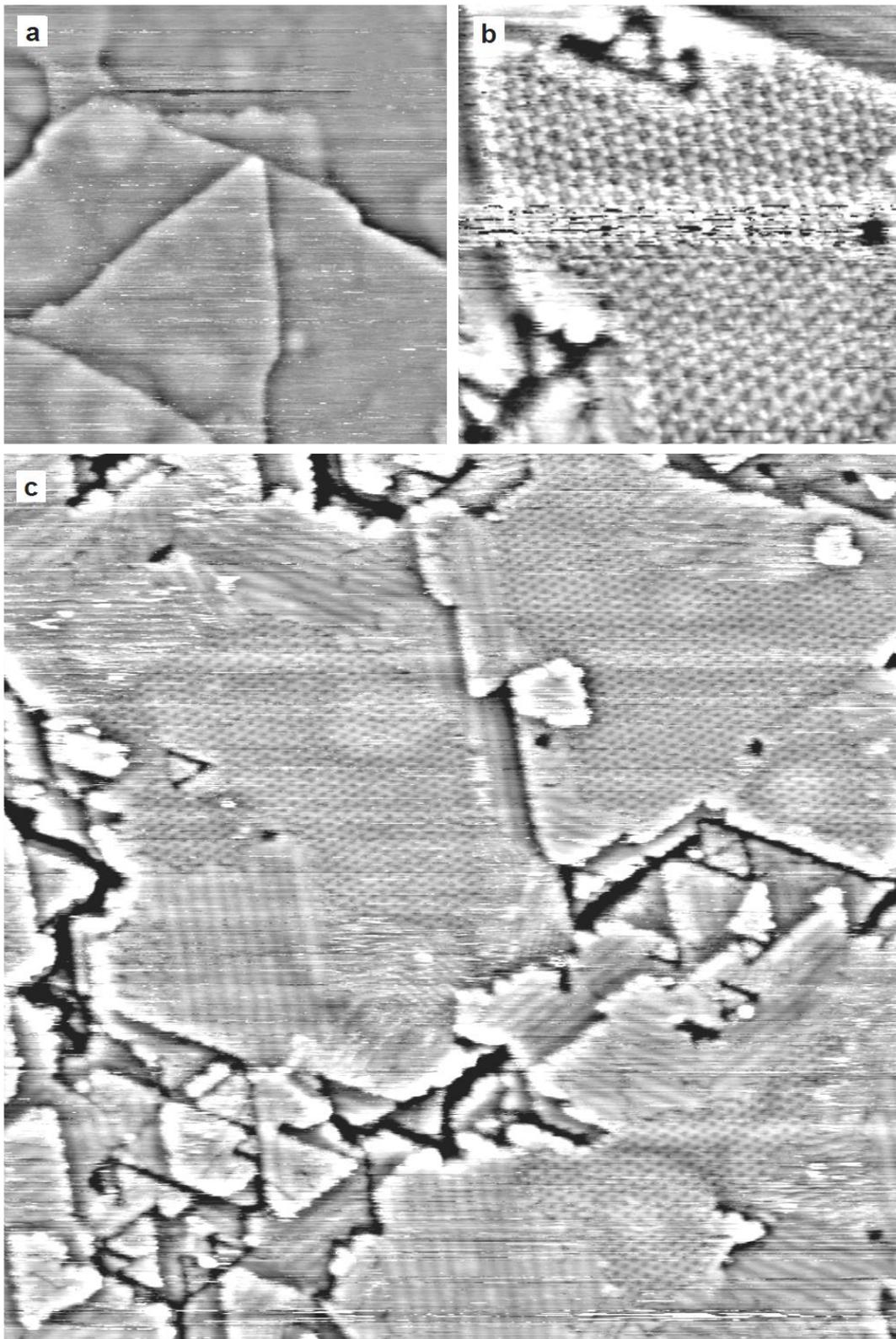


Abbildung 4.39: STM-Bilder von Schwefelstrukturen auf der Co(0001)-Oberfläche in 300 mbar 2:1 H₂:CO (a) gegenüber dem UHV unveränderte Oberfläche bei Raumtemperatur, (b) hexagonale Struktur nach 4 h und (c) vollständig rekonstruierte Oberfläche nach 4,5 h bei 220 °C. ((a) 90x90 nm², (b) 25x25 nm², (c) 90x90 nm², (a-c) $U_T=+1,5$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert).

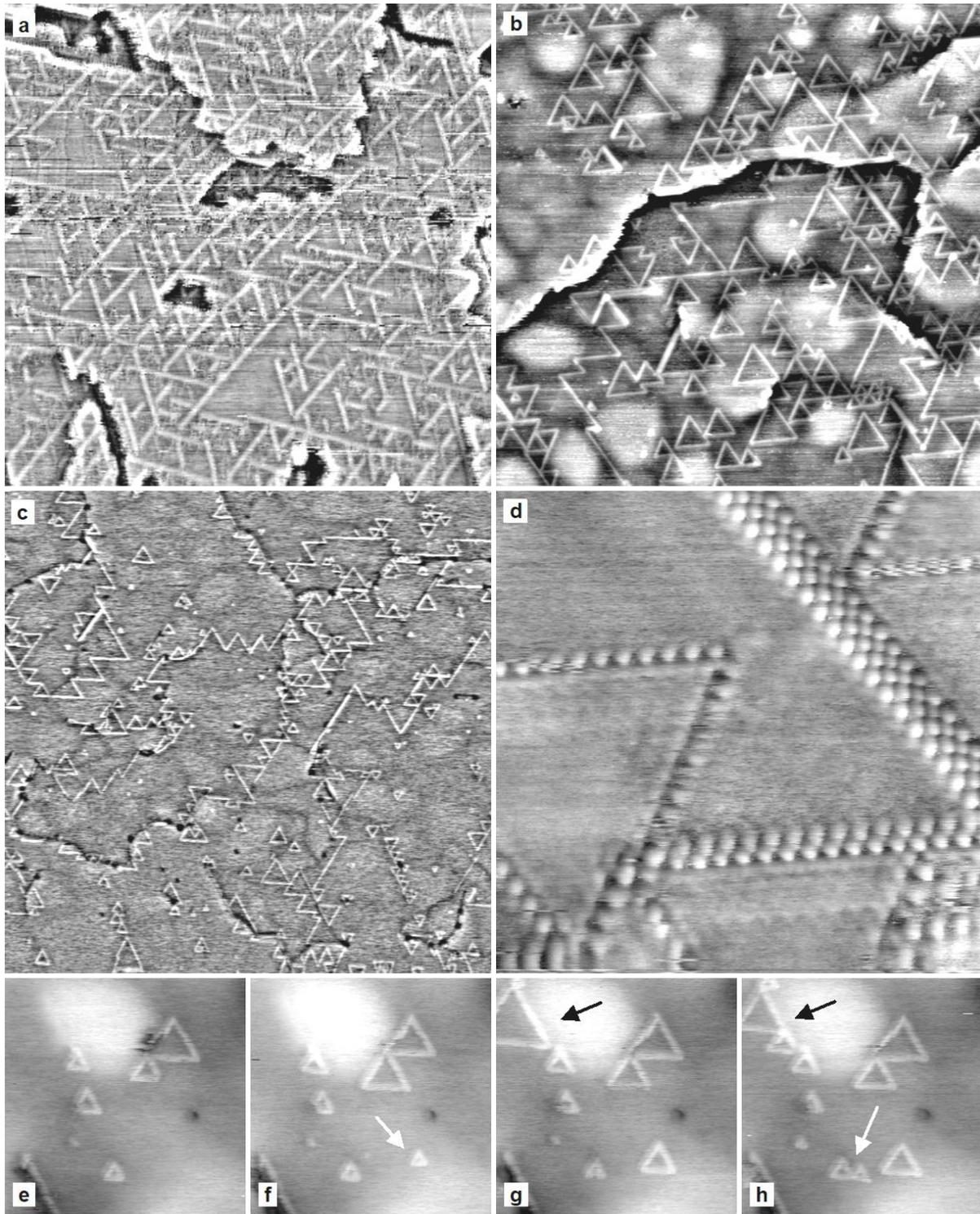


Abbildung 4.40: STM-Bilder von Schwefelstrukturen auf der 220 °C heißen Co(0001)-Oberfläche in 200 mbar 2:1-Synthesegas (a - c) Übersichtsbilder nach etwa 4 h auf Reaktionstemperatur, (d) Detailaufnahme der Schwefel-Rekonstruktion, (e – h) Bilderserie einer Stelle auf der Oberfläche im Abstand von 12.5 min, 30 min und 52.5 min; weiße Pfeile weisen auf entstehende Dreiecke hin, schwarze auf die Aufspaltung eines großen in zwei kleinere; ((a) 70x70 nm², $U_T=-0,1$ V, $I_T=0,3$ nA, gefiltert; (b) 90x90 nm², $U_T=+0,1$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert; (c) 190x190 nm², $U_T=+0,5$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert; (d) 10x10 nm², $U_T=+0,1$ V, $I_T=7,0$ nA, gefiltert; (e-h) 30x30 nm², $U_T=+0,5$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert).

Insgesamt nimmt die mit Streifen bedeckte Fläche von Bild (a) nach (c) ab – es sind die unterschiedlichen Skalierungen zu beachten. In den nach jeweils 5 h Reaktionszeit durchgeführten *ex situ*-XPS-Messungen wurde mit (a) 37 %ML, (b) 11 %ML und (c) 5 %ML Schwefel gleichzeitig die Abnahme der Schwefel-Bedeckung nachgewiesen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die hellen Streifen den STM-Bildern eine Schwefel-induzierte Struktur darstellen.

Von der Struktur in Abbildung 4.40(b+c) ist in Abbildung 4.40(d) eine Detailaufnahme einzelner Dreiecke gezeigt. In dieser ist erkennbar, dass die Streifen aus geordneten Punkten in Einer-, Zweier- und Viererreihen bestehen. In den STM-Bildern beträgt der Abstand der Punkte 0,45 – 0,51 nm und gleicht damit etwa dem doppelten Co-Co-Abstand von 0,5 nm.²⁰⁶ Da die Streifen in der dichtgepackten Richtung orientiert sind könnte es sich eventuell um eine Sonderform der (2x2)-Überstruktur handeln. So ist bekannt, dass Schwefel-Atome auf der Co(0001)-Oberfläche eine (2x2)-Struktur bilden.¹⁷⁹

In Abbildung 4.40(e-h) ist eine Bilderserie gezeigt, die über einen Zeitraum von etwa einer Stunde an der gleichen Stelle aufgenommen werden konnte. Es ist zu erkennen, dass im Laufe der Zeit neue Dreiecke sowohl auf der freien Terrasse, als auch an den Ecken bereits bestehender Dreiecke (markiert durch weiße Pfeile) entstehen. Auch ein Wachstum der Dreiecke, sowie ein Aufspalten eines großen Dreiecks in zwei kleinere (schwarze Pfeile) sind in den Bildern ersichtlich. Es ist anzunehmen, dass diese Veränderungen auf die zeitlich zunehmende Schwefel-Bedeckung zurückzuführen ist, die auch durch XPS-Messungen nach unterschiedlich langen Reaktionszeiten festgestellt wurde.

Die beobachtete starke Aufrauung der Oberfläche bei Schwefel-Bedeckungen von ≥ 40 %ML ist möglicherweise wichtig zur Einordnung von bereits veröffentlichten Studien zur Cobalt-katalysierten FTS. So zeigt der Vergleich des STM-Bilds in Abbildung 4.39(c) mit den STM-Bildern der eingangs erwähnten *ex situ*-STM-Studie eine starke Ähnlichkeit der Oberflächen. Die Bilder zeigen ebenfalls ausgerichtete Stufenkanten und die Bildung von Inseln nach einer Behandlung in Synthesegas bei 250 °C.³⁰ Die Bildung dreieckiger Inseln wird auch in einer der bereits beschriebenen *in situ*-STM-Studien beschrieben und die damit einhergehende Aufrauung als Grund einer Aktivierung der Cobalt-Oberfläche interpretiert.³² Im nachfolgenden Kapitel dieser Arbeit wird dahingegen gezeigt, dass in Schwefel-freiem Synthesegas keine Aufrauung unter Reaktionsbedingungen stattfindet. In der ebenfalls eingangs erwähnten dritten *in situ*-STM-Studie der niederländische Arbeitsgruppe wird die Bildung einer Streifenphase auf der Co(0001)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen beschrieben und als Akkumulation von Kohlenwasserstoffketten interpretiert.⁷¹ Die Streifen waren entlang der dichtgepackten Richtung des Substrats orientiert und wiesen einen Abstand von $1,8 \pm 0,3$ nm auf, womit sie den in dieser Arbeit beobachteten Streifen gleichen (Abbildung 4.39(d)). Schwefel-Kontaminationen sind daher eine möglich Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse der vorangegangenen STM-Studien und der im nachfolgenden Kapitel ausgeführten *operando*-STM-Studie.

4.5 *Operando*-STM der Fischer-Trosch-Synthese an Co(0001)

Nachdem die katalytische Aktivität der untersuchten Co(0001)-Oberfläche reproduzierbar ermittelt werden konnte (Kapitel 0) und anschließende *ex situ*-XPS-Messungen die Abwesenheit von Kontaminationen bestätigten (Kapitel 4.3), wurden bei exakt gleichen Reaktionsbedingungen und an der exakt gleichen Apparatur STM-Messungen vorgenommen, die somit die katalytisch aktive Oberfläche abbildeten und als *operando*-STM bezeichnet werden können.

4.5.1 Die ausgeheilte Co(0001)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen

Begonnen wurden die Messungen mit der ausgeheilten (wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben präparierten) Co(0001)-Oberfläche, die nach dem Transfer in die STM-Zelle analog zu den Umsatzexperimenten noch vor einer Temperaturerhöhung Synthesegasatmosphäre ausgesetzt wurde. STM-Bilder der Probenoberfläche, die noch bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, zeigten auf großer Skala keinerlei Veränderungen der Oberfläche gegenüber UHV-Bedingungen (Abbildung 4.41(a)). In Detailaufnahmen war jedoch eine Überstruktur mit einer hexagonalen Feinstruktur erkennbar ((Abbildung 4.41(b)). Unter der Annahme einer kommensurablen Moiré-Struktur durch eine hexagonale CO-Lage wurde in der Fouriertransformierten (Abbildung 4.41(c)) das Moiré-Gitter als ein $\left(\frac{5}{39}, \frac{2}{39}\right)$ -Gitter bezüglich des CO-Gitters indiziert. Die weitere Analyse lieferte eine $(\sqrt{61} \times \sqrt{61})R26,3^\circ$ -Moiré-Struktur, wie sie in Abbildung 4.41(d) schematisch dargestellt ist. In dieser Struktur ist der CO-CO-Abstand 0,313 nm und damit die CO-Bedeckung 64 %ML. Mit einem CO-Partialdruck von 317 mbar passt diese Bedeckung zwischen die der Moiré-Strukturen bei 100 mbar und 500-800 mbar und wurde daher bereits in Abbildung 4.37 als grünes Dreieck aufgenommen. Dass sich die Bedeckung in die Reihe der reinen CO-Moiré-Strukturen einfügt, spricht für eine reine CO-Phase auf der Co(0001)-Oberfläche trotz der Anwesenheit von H₂ in der Synthesegasatmosphäre.

In Abbildung 4.42 ist schließlich die aktive Co(0001)-Oberfläche in 950 mbar 2:1 H₂:CO bei 220 °C dargestellt. Weder kurz nach dem Hochheizen (Abbildung 4.42(a) noch nach 1 h oder 4 h (Abbildung 4.42(b+d)) waren deutliche strukturelle Veränderungen der Oberfläche gegenüber der ausgeheilten Oberfläche ersichtlich. Die katalytisch aktive Oberfläche besteht demnach aus glatten Terrassen, die durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. Weiterhin waren zahlreiche Schraubenversetzungen auf den Terrassen vorhanden, und die hellen Flecken der Sputterblasen dominierten die STM-Bilder. In manchen Bildern waren einzelne Löcher in Terrassen sichtbar ((Abbildung 4.42(a+b+d))), wie sie bereits beim Heizen der Probe in Wasserstoff-Atmosphäre entstanden waren. Wie bereits in Kapitel 4.4.2 erklärt, wurden diese wahrscheinlich durch die Hydrierung von noch vorhandenem Sauerstoff erzeugt, der aus Oxidationsschritten in der Präparation stammte. Eine geordnete Überstruktur von CO auf den Terrassen sowie eine Separation von adsorbiertem CO und H, wie sie in einer Tieftemperaturmessung beobachtet wurden, war in den STM-Bildern nicht erkennbar.²²⁷

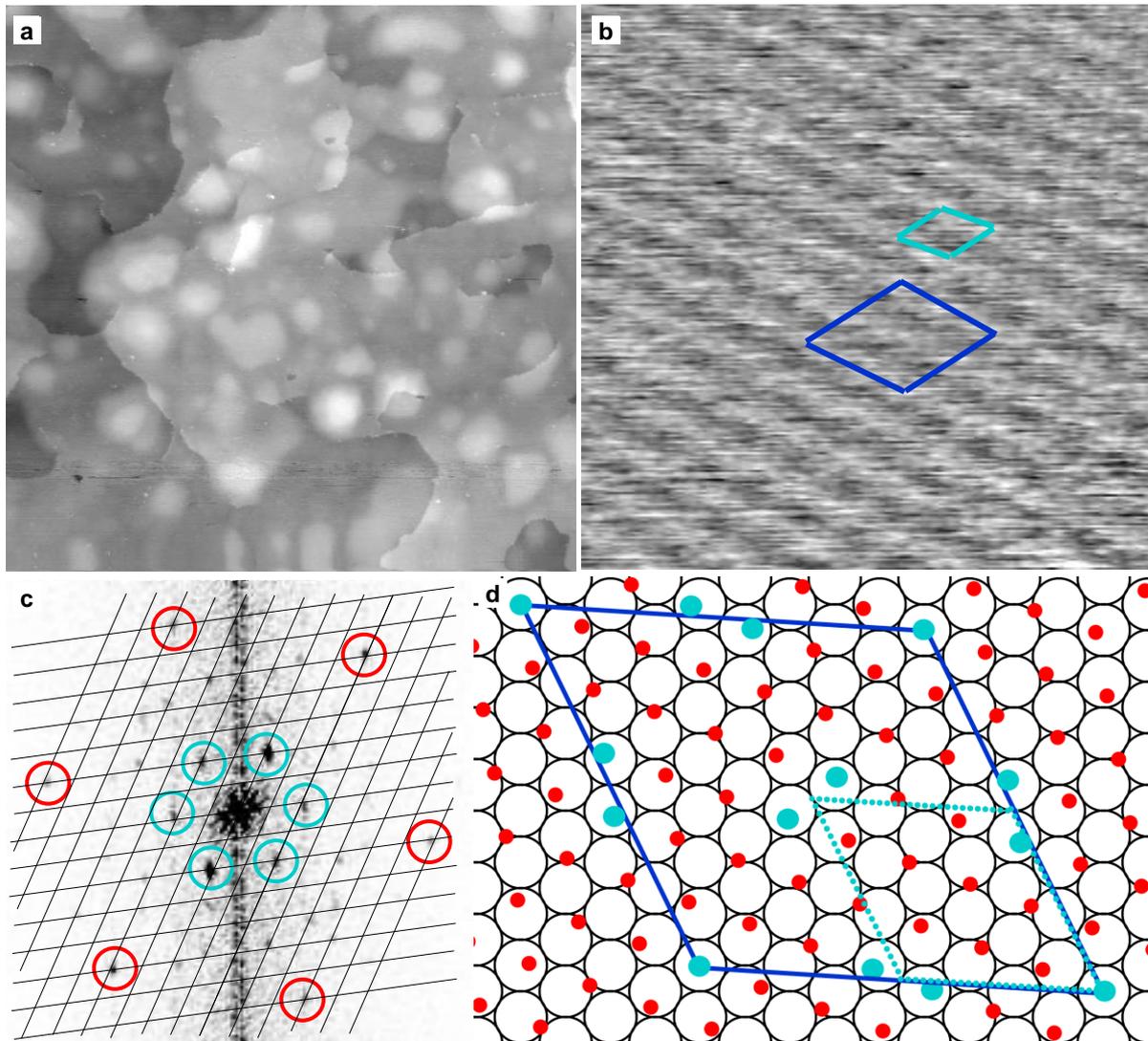


Abbildung 4.41: STM-Bild der $(\sqrt{61}\times\sqrt{61})R26,3^\circ$ -Moiré-Struktur von CO auf Co(0001) in 950 mbar 2:1 $H_2:CO$ bei Raumtemperatur (a) Übersichtsbild, (b) Detailaufnahme zeigt das CO- und das Moiré-Gitter, die Einheitszelle ist in blau, die sub-Zelle in türkis eingezeichnet; (c) Fouriertransformierte des STM-Bilds mit den Reflexen des CO-Gitters (rot) und die der sub-Zelle (türkis); (d) schematisches Modell der $(\sqrt{61}\times\sqrt{61})R26,3^\circ$ -Moiré-Struktur (Grundgitter in schwarzen Kreisen, CO als rote Punkte, CO in *on top*- oder nahezu *on top*-Position in türkis); ((a) $200\times 200\text{ nm}^2$, $U_T=-0,7\text{ V}$, $I_T=0,7\text{ nA}$; (b) $10\times 10\text{ nm}^2$, $U_T=+0,3\text{ V}$, $I_T=0,7\text{ nA}$, gefiltert; (a-c) entnommen aus Böller²³⁵, mit Erlaubnis von ACS Catalysis).

Die Bildung von Inseln oder eine Aufrauhung, wie in den bereits erwähnten *ex situ*- und *in situ*-STM-Studien berichtet, konnte nicht bestätigt werden.^{30, 32} Auch die berichtete Akkumulation von Kohlenwasserstoffketten, die zu Streifenmustern auf den Terrassen führen soll, trat nicht ein.⁷¹ Ebenso gab es in den STM-Bildern keinerlei Hinweise auf die Bildung der typischen Streifen von Cobaltcarbide (Co_2C) oder auf eine Oxidation der Oberfläche.^{107, 238, 242} Vielmehr zeigten die Messungen, dass die aktive Oberfläche aus der metallischen und unrekonstruierten Co(0001)-Oberfläche besteht. Dies ist im Einklang mit der in der Literatur vorherrschenden Vorstellung eines metallischen Zustands der aktiven Cobalt-Komponente.^{7, 243} STM-Bilder, die in 200 mbar statt 950 mbar aufgenommen wurden, ergaben das gleiche Bild der aktiven Oberfläche.

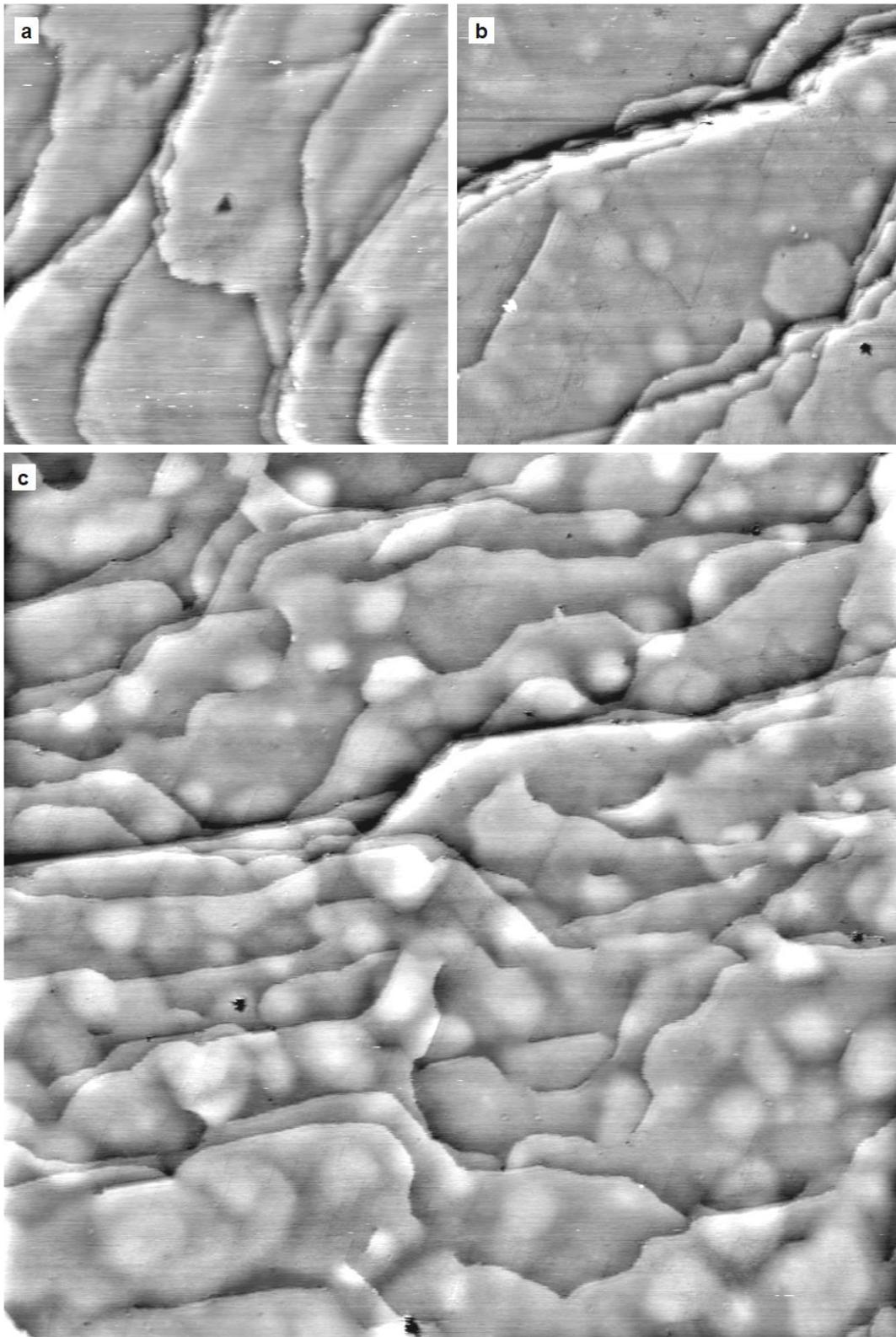


Abbildung 4.42: STM-Bilder der aktiven Co(0001)-Oberfläche bei 220 °C in 950 mbar (nicht dieselbe Stelle der Oberfläche) (a) Übersichtsbild nach 10 min, (b) Übersichtsbild nach 1 h, und (c) Übersichtsbild nach 4 h Reaktionszeit ((a) 80x80 nm², $U_T=-1,0\text{V}$, $I_T=0,7\text{ nA}$, gefiltert; (b) 90x90 nm², $U_T=+0,05\text{ V}$, $I_T=0,7\text{ nA}$, gefiltert; (c) 194x194 nm², $U_T=-0,03\text{ V}$, $I_T=0,7\text{ nA}$, gefiltert; (b+c) entnommen Böller²⁴⁴, mit Erlaubnis von Nature Catalysis).

Trotz der großen Ähnlichkeit der Co(0001)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen und im UHV (bei Raumtemperatur), war eine deutliche Dynamik in den STM-Messungen zu beobachten. Abbildung 4.43 zeigt Detailaufnahmen derselben Probenposition in 950 mbar, in denen die Stufenkanten ausgefranst abgebildet sind. Dieses Phänomen wird durch Cobalt-Atome erzeugt, die sich entlang der Stufenkanten bewegen oder wiederholt an die Stufen binden und wieder lösen. Das gleiche Phänomen wurde bereits in den STM-Messungen in Wasserstoff und auch von Ehrensperger bei niedrigerem Druck in Synthesegas beobachtet. Durch diese Mobilität kommt es zur Verschiebung von Stufenkanten, wie in Abbildung 4.43 durch den Vergleich der beiden im Abstand von 8 min aufgenommenen Bilder (a+b) erkennbar ist (durch Pfeile markiert). Zeitrafferaufnahmen von Übersichtsbildern zeigen ebenfalls diese permanente Fluktuation der Stufenkanten. So enthält Abbildung 4.44 zwei STM-Bilder eines 200 mbar-Experiments, an der eine Stelle der Probe im Abstand von 20 min abgebildet wurde. In dieser Zeit verschoben sich einzelne Stufenkanten (durch Pfeile markiert), während die meisten Stufen im Mittel statisch waren. Diese statischen Stufen waren tendenziell in dichtgepackter Richtung ausgerichtet, weshalb der Grund für ihre Immobilität eine stabilisierende Dekoration dieser Stufenkanten mit Reaktionsintermediaten sein könnte. Wie bereits bei der berichteten Mobilität der Probenoberfläche in Wasserstoff-Atmosphäre muss angenommen werden, dass die Mobilität der Cobalt-Atome Temperatur-induziert ist, da STM-Messungen der 220 °C heißen Co(0001)-Oberfläche im UHV (Abbildung 4.48) ebenfalls eine Oberflächenmobilität zeigten. Die *operando*-STM-Daten zeigen aber, dass diese Temperatur-induzierte Mobilität nicht durch die ablaufende Reaktion unterbunden wird.

Neben der Dynamik waren in den STM-Bildern unter Reaktionsbedingungen dünne, dunkle Linien erkennbar (Abbildung 4.42(b)). Diese bildeten unterschiedlich große Dreiecke auf den Terrassen oder begannen und endeten an Defekten, wie beispielsweise Stufenkanten. Alle Linien waren entlang der dichtgepackten Richtung des Substrats orientiert und, wie in Abbildung 4.45(a) durch Pfeile gezeigt, wechselten die Ausrichtung der Dreiecke (Spitze nach oben oder unten) zwischen aufeinanderfolgenden Terrassen. Die Linien/Dreiecke waren bereits in den ersten Bildern nach Erreichen der Reaktionstemperatur auf der Oberfläche vorhanden, und eine Änderung ihre Anzahl und Größe im Laufe der Zeit konnte nicht beobachtet werden.

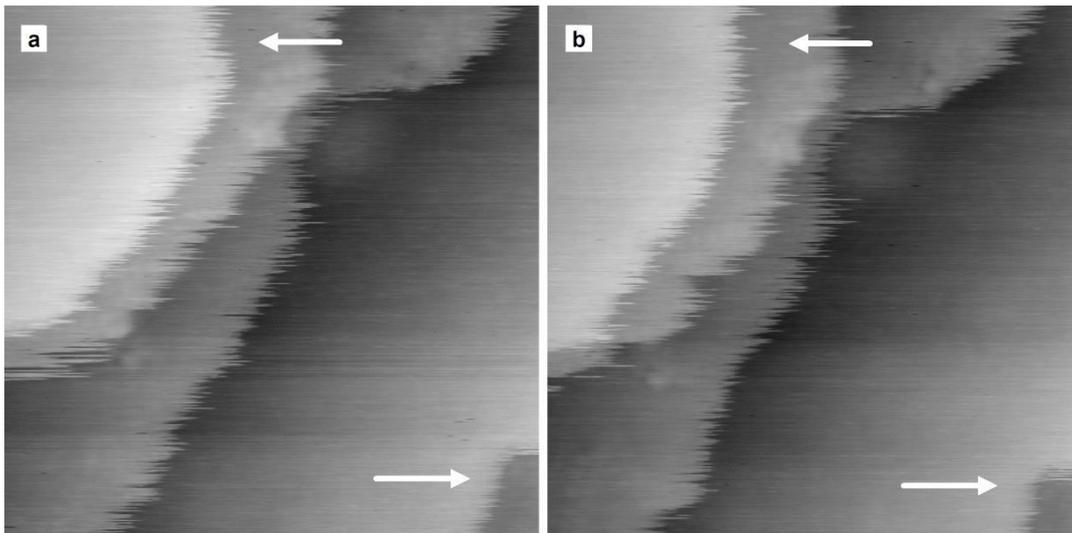


Abbildung 4.43: STM-Bilder der aktiven Co(0001)-Oberfläche bei 220 °C in 950 mbar (a+b) Detailaufnahmen derselben Position aufgenommen im Abstand von 8 min; Pfeile markieren veränderte Stufenkanten; ((a+b) 15x15 nm², $U_T=+0,15$ V, $I_T=2,1$ nA; entnommen Böller²⁴⁴, mit Erlaubnis von Nature Catalysis).

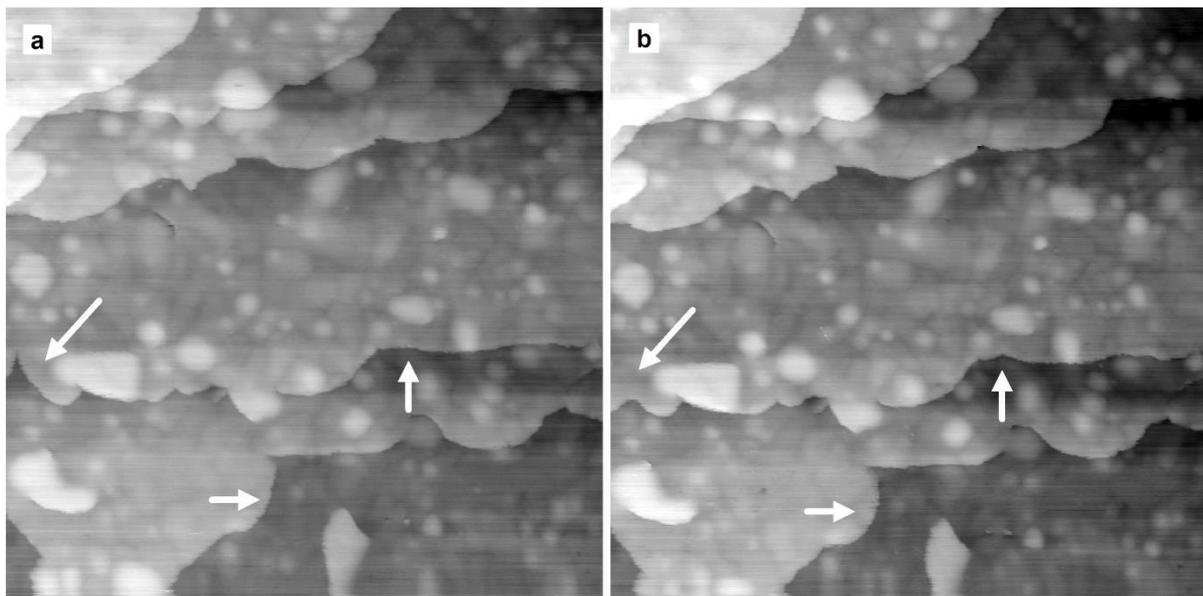


Abbildung 4.44: STM-Bilder der aktiven Co(0001)-Oberfläche bei 220 °C in 200 mbar (a+b) Übersichtsbilder derselben Position aufgenommen im Abstand von 20 min; Pfeile markieren veränderte Stufenkanten ((a+b) 200x200 nm², $U_T=-0,5$ V, $I_T=0,7$ nA; entnommen Böller²⁴⁴, mit Erlaubnis von Nature Catalysis).

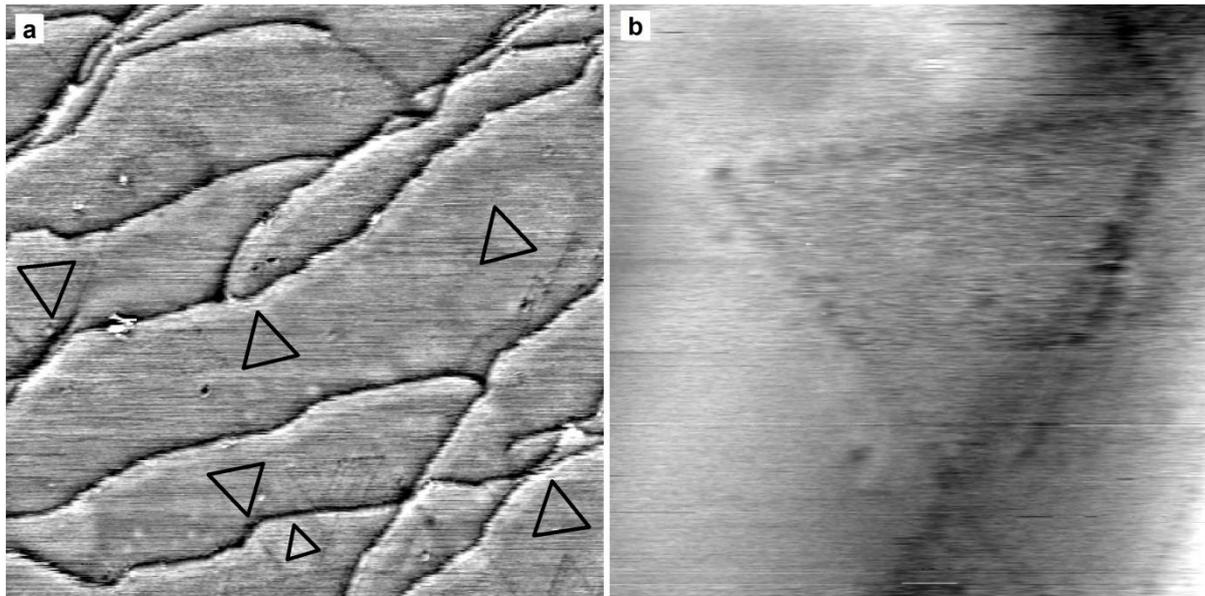


Abbildung 4.45: STM-Bilder der aktiven Co(0001)-Oberfläche in 950 mbar bei 220 °C (a) Übersichtsbild, schwarz eingezeichnete Dreiecke zeigen die Orientierung der Dreiecke der jeweiligen Terrasse; (b) Detailaufnahme eines Dreiecks ((a) 70x70 nm², $U_T = -0,05$ V, $I_T = 0,7$ nA, gefiltert; (b) 16x16 nm², $U_T = +0,05$ V, $I_T = 0,7$ nA, gefiltert; entnommen Böller *et al.*²⁴⁴, mit Erlaubnis von Nature Catalysis).

In der Detailaufnahme in Abbildung 4.45(b) konnte ein Dreieck in vergleichsweise hoher Auflösung abgebildet werden, wodurch eine Feinstruktur aus Punkten erkennbar wird. Der Abstand zwischen den Punkten schien nicht konstant zu sein, sondern lag zwischen 0,76 nm und 1,02 nm, was dem 3 – 4-fachen Co-Co-Abstand entspricht. Des Weiteren ist im gezeigten STM-Bild der Kontrast innerhalb etwas höher als außerhalb der Dreiecke. Grund dafür könnte eine unterschiedliche H₂/CO-Bedeckung sein. Die Ausrichtung und Art der Abbildung in den STM-Bildern lässt vermuten, dass es sich bei den Dreiecken um die in CO-Atmosphäre beobachtete Carbide-Phase handelt (Abbildung 4.38(c)). Diese wurde in den STM-Bildern ebenso als schmale, dunkle Linien dargestellt, und bei 0,25 mbar konnte ein verändertes Adsorptionsverhalten von CO in den Dreiecken durch das Fehlen der ($\sqrt{7} \times \sqrt{7} R19,1^\circ$)-Überstruktur von CO festgestellt werden.²³⁸ Auch wechseln die Dreiecke der Carbide-Phase ihre Orientierung in aufeinanderfolgenden Terrassen. Für eine Carbide-Phase sprechen auch die Ergebnisse der *ex situ*-XPS-Messungen (Kapitel 4.3), die nach Experimenten in 200 mbar und 950 mbar Synthesegas neben adsorbiertem Kohlenmonoxid als einziges Fremdelement Kohlenstoff auf der Cobalt-Oberfläche ergaben. Passend zu den Beobachtungen mit dem STM konnte auch in den XPS-Messungen kein Einfluss der Reaktionszeit auf die Bedeckung mit carbidischem Kohlenstoff festgestellt werden. Allerdings lag die Bedeckung mit carbidischem Kohlenstoff bei etwa 16 %ML, während aus der Gesamtlänge der Linien unter der Annahme einer (1x1)-Struktur entlang der Linien (wie in Abbildung 4.38(c) dargestellt) eine Bedeckung von lediglich etwa 1 – 2 %ML abgeschätzt wurde. Wird die beobachtete Periodizität des 3 – 4-fachen Co-Co-Abstandes entlang der Dreieckslinien (Abbildung 4.38(c)) als Abstand der Kohlenstoff-Atome angenommen, wäre die Bedeckung sogar deutlich unter 1 %ML.

Der Ort des restlichen, im XPS detektierten, carbidischen Kohlenstoffs ist aus den STM-Bildern nicht ersichtlich. Denkbar ist, dass dieser als atomarer Kohlenstoff überwiegend an den Stufenkanten vorliegt, da die Stufenkanten als Ort der CO-Dissoziation vermutet werden.^{68, 245} Wie in Kapitel 4.6

gezeigt wird, konnte aus den STM-Bildern der ausgeheilten Co(0001)-Oberfläche eine durchschnittliche Dichte von Co-Atomen an Stufenkanten von $0,38 \text{ nm}^{-2}$ bestimmt werden, was einer Bedeckung von 7,5 %ML entspricht. Unter der Annahme einer Konfiguration von einem Kohlenstoff-Atom pro zwei Cobalt-Stufenatomen, wie sie in DFT-Rechnungen als am stabilsten berechnet wurde, könnte somit eine Bedeckung mit carbidischem Kohlenstoff von knapp 3 – 4 %ML erklärt werden.³³ Wie in Kapitel 4.3 diskutiert, wird ein Teil des carbidischen Kohlenstoffes auch als -CH auf der Oberfläche vorliegen. Dass diese in den STM-Bildern nicht sichtbar sind kann durch eine schnelle Bewegung dieser Spezies erklärt werden. Gleiches gilt für den in den XPS-Experimenten als graphitisch bezeichneten Kohlenstoff, der in Form von Kohlenwasserstoffketten vorliegt, da erwartet werden darf, dass die chemischen Reaktionen deutlich schneller ablaufen, als mit dem verwendeten STM zeitlich aufgelöst werden kann. Die im Zuge der Deaktivierung diskutierte Akkumulation von inaktivem (graphitischem) Kohlenstoff auf der Oberfläche war in den STM-Bildern nicht sichtbar.

4.5.2 Die gesputterte Co(0001)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen

Die STM-Messungen auf der ausgeheilten Co(0001)-Oberfläche zeigten keine Aufrauhung der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen, wie es laut der Literatur zu erwarten gewesen wäre.^{30, 32, 34} Umsatzmessungen hatten jedoch bereits gezeigt, dass eine gesputterte Co(0001)-Oberfläche im Mittel um einen Faktor 1,5 aktiver ist als eine ausgeheilte Oberfläche (Kapitel 4.2.5). Daher wurde in einem weiteren Schritt die gesputterte Oberfläche unter Reaktionsbedingungen mit dem STM analysiert. Vor den STM-Experimenten wurde der Co(0001)-Kristall analog zu den Umsatzmessungen für etwa 30 min bei ca. 100 °C Probertemperatur gesputtert. Nach dem Transfer der Probe wurde die STM Zelle direkt mit Synthesegas aufgefüllt, um durch die Adsorption von CO die Probe vor Verunreinigungen zu schützen.

Abbildung 4.46(a) zeigt die Oberfläche der gesputterten Probe bei Raumtemperatur in Synthesegas. Es ist deutlich erkennbar, dass die Oberfläche durch das *Sputtern* aufgeraut worden ist und Löcher und Hügel anstatt breiter Terrassen die Oberfläche dominieren. Trotz der hohen Korrugation von etwa 10 – 15 Atomlagen zwischen benachbarten Löchern und Hügeln sind die einzelnen Terrassen sichtbar. Der prinzipielle Aufbau der Co(0001)-Oberfläche aus Terrassen und monoatomaren Stufen wurde daher durch das *Sputtern* nicht aufgehoben. Vielmehr wurde die mittlere Terrassenbreite deutlich verringert und dadurch die Zahl der Cobalt-Atome an Defektplätzen (Stufenkanten und Ecken) entsprechend erhöht.

Abbildung 4.46(b+c) zeigen die gesputterte Oberfläche nach 0,5 h und 5 h unter Reaktionsbedingungen bei 220 °C. Es ist erkennbar, wie bereits nach kurzer Zeit der Höhenunterschied zwischen Löchern und Hügeln abgenommen und die mittlere Terrassenbreite zugenommen hat. Nach 5 h Reaktionszeit hat sich die Korrugation weiter verringert, und es haben sich breite Terrassen ausgebildet, auf denen Löcher und Erhebungen von meist ein bis zwei Atomlagen vorhanden sind. Die STM-Messungen zeigen demnach, dass die durch *Sputtern* aufgeraute Oberfläche unter Reaktionsbedingungen eine Glättung erfährt. Die in der Literatur diskutierte Aufrauhung durch die Bildung zusätzlicher Cobalt-Inseln auf den Terrassen kann daher unter den verwendeten Reaktionsbedingungen endgültig ausgeschlossen werden (bei Abwesenheit von Verunreinigungen).

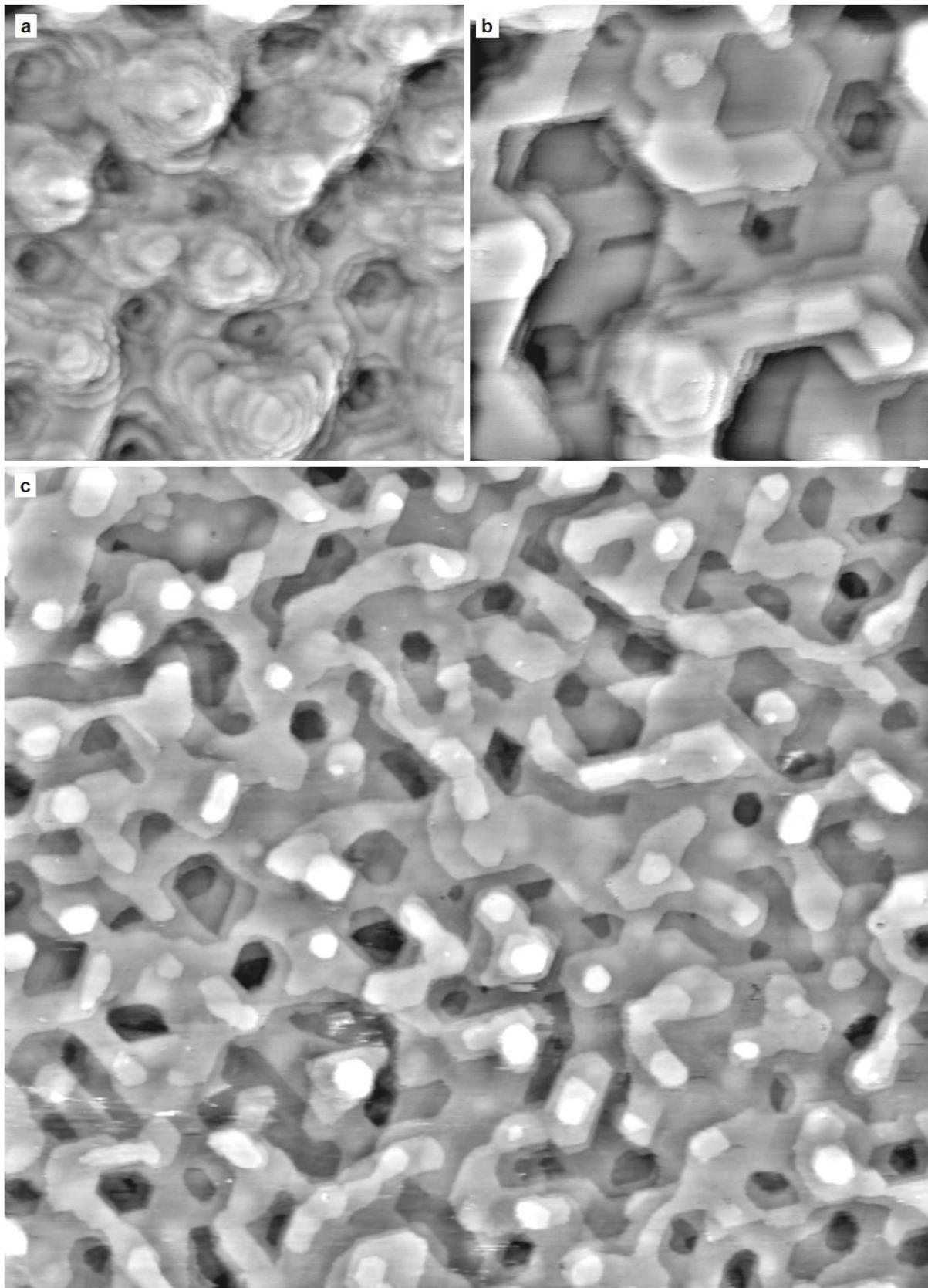


Abbildung 4.46: STM-Bilder der gesputterten Co(0001)-Oberfläche in 950 mbar 2:1 H₂:CO (a) bei Raumtemperatur, (b) nach 30 min und (c) nach 5 h bei 220 °C; ((a) 43x43 nm², $U_T=+0,3$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert;

(b) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $U_T = +0,05 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$, gefiltert; (c) $200 \times 180 \text{ nm}^2$, $U_T = -0,3 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$, gefiltert; (a-c) entnommen Böller *et al.*²⁴⁴, mit Erlaubnis von Nature Catalysis).

Der Mechanismus der Glättung lässt sich aus STM-Bildern ableiten, die über einen längeren Zeitraum die gleiche Position auf der Probe zeigen. In Abbildung 4.47 sind in (a) und (b) das erste und letzte STM-Bild einer Serie aus 15 Bildern dargestellt, die über einen Zeitraum von 1,5 h von einer Stelle auf der gesputterten Co(0001)-Oberfläche aufgenommen werden konnten. Aus der Gegenüberstellung der Bilder ist erkennbar, dass an zahlreichen Stellen die obersten Cobalt-Lagen abgebaut wurden, wie es an einigen Stellen durch türkise Pfeile markiert ist. Rote Rechtecke markieren dagegen einige Löcher in den tiefsten Lagen, die gleichzeitig aufgefüllt wurden.

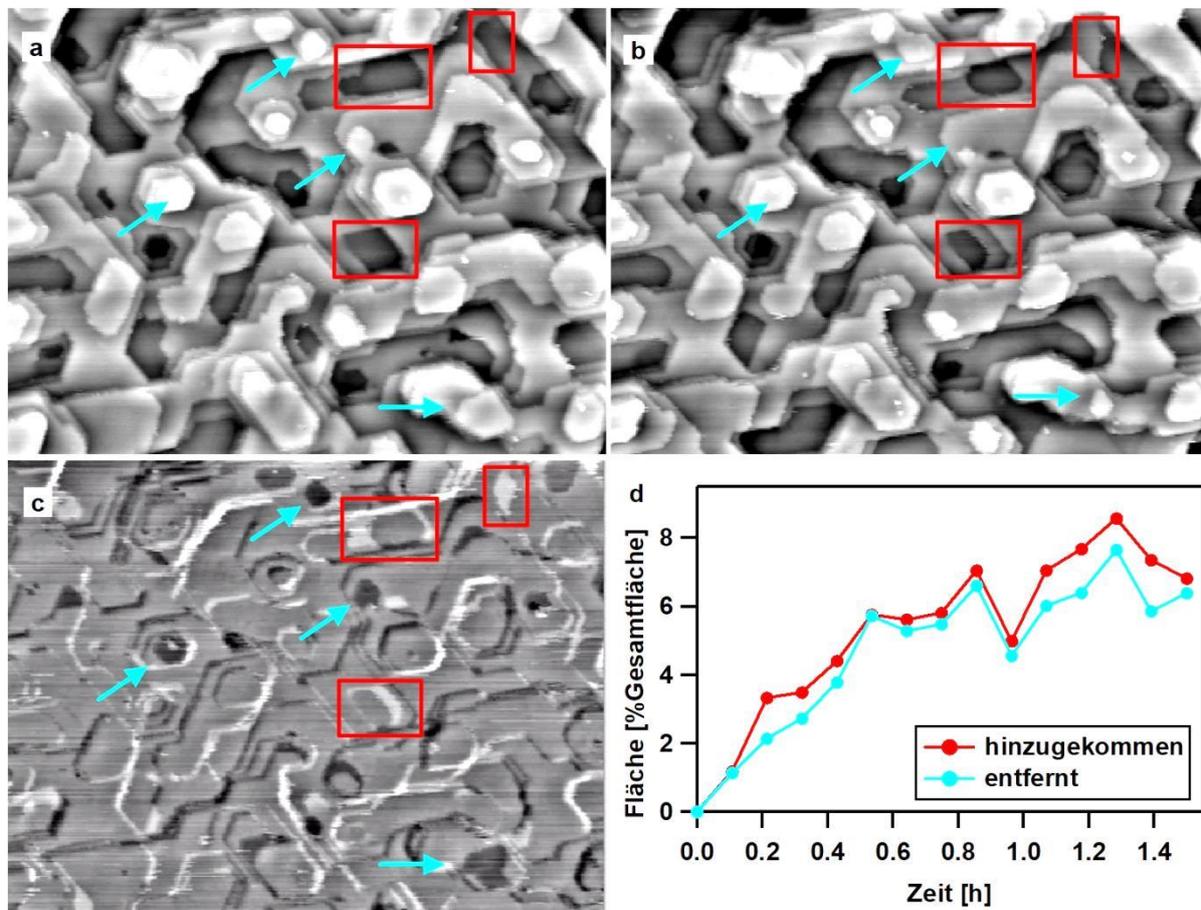


Abbildung 4.47: STM-Bilder der gesputterten Co(0001)-Oberfläche bei $220 \text{ }^\circ\text{C}$ in 950 mbar $2:1 \text{ H}_2:\text{CO}$ (a) nach $1,5 \text{ h}$ bei Reaktionsbedingungen und (b) die gleiche Stelle weitere $1,5 \text{ h}$ später; rote Kästen markieren einige Bereiche, in denen Terrassen wachsen und türkise Pfeile markieren Terrassen die teilweise oder ganz entfernt werden; (c) Differenzbild aus (a) und (b), in dem die hellen Bereiche Stellen sind, an denen Co-Atome an Terrassen hinzugekommen sind und dunkle Bereiche Stellen, an denen Co-Atome von Terrassen entfernt wurden; (d) Änderung der Bedeckung an hinzugekommenen und entfernten Co-Atomen über einen Zeitraum von $1,5 \text{ h}$, in denen 15 STM-Bilder derselben Position aufgenommen wurden; ((a+b) $93 \times 70 \text{ nm}^2$, $U_T = +0,05 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$, gefiltert; entnommen Böller *et al.*²⁴⁴, mit Erlaubnis von Nature Catalysis).

Zur quantitativen Analyse der Veränderungen wurde Bild (a) von Bild (b) subtrahiert. In der sich ergebenden Differenzabbildung (Abbildung 4.47(c)) sind aufgebaute Terrassen als helle und abgebaute Terrassen als dunkle Bereiche erkennbar. Analog dazu wurde in der Serie aus 15 Bildern das erste

Bild als Referenz von allen anderen Bildern subtrahiert und der zeitabhängige Terrassenauf- und abbaut quantifiziert, und die Ergebnisse als Graphen in Abbildung 4.47(d) dargestellt. Die Auftragung zeigt, dass sich die auf- und abgebauten Flächen die Waage halten, woraus geschlossen werden kann, dass die beobachteten Veränderungen durch einen Transport von Cobalt-Atomen von den obersten zu den untersten Lagen erzeugt wurden. Der Verlauf der Graphen ergibt zudem eine Verringerung des Netto-Materialtransports mit fortschreitender Reaktionszeit. Dies lässt sich mit der abnehmenden Anzahl von Cobalt-Atomen an unterkoordinierten Plätzen (Stufenkanten und Ecken, Koordinationszahl 4 – 7) erklären, die leichter von ihren Plätzen gelöst werden können als Atome in Terrassen (Koordinationszahl 9).

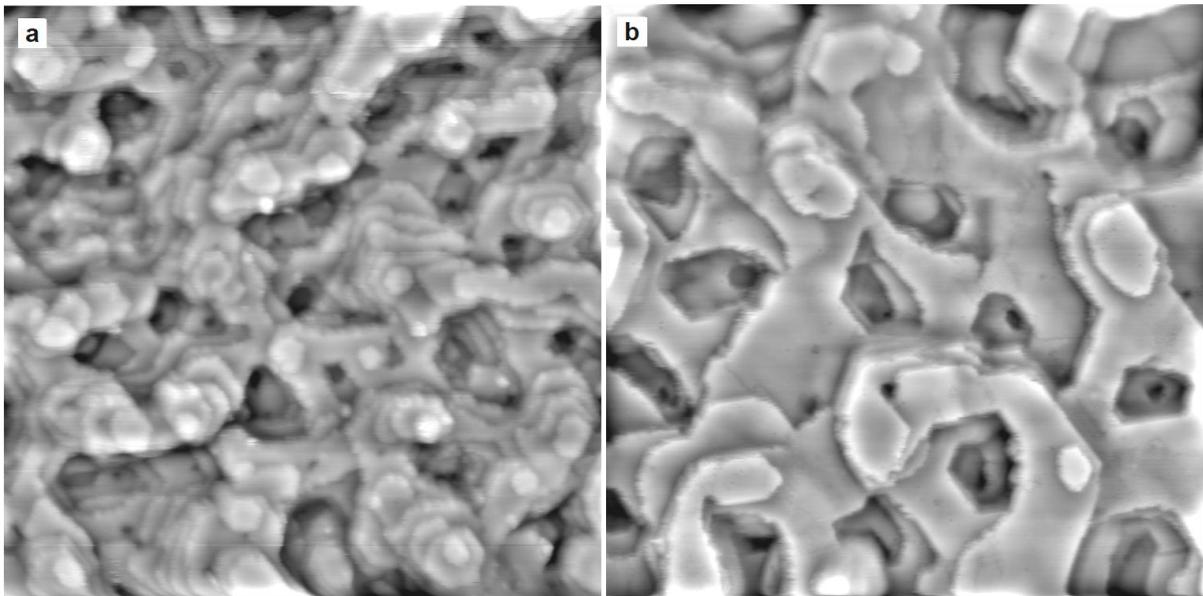


Abbildung 4.48: STM-Bilder der gesputterten Co(0001)-Oberfläche im UHV (a) bei Raumtemperatur und (b) nach 2 h bei 220 °C ((a) 100x100nm², $U_T=+1,0$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert; (b) 100x100 nm², $U_T=+0,5$ V, $I_T=0,7$ nA, gefiltert, aufgenommen von Katharine Durner; entnommen Böller *et al.*²⁴⁴, mit Erlaubnis von Nature Catalysis).

Ein Transport von unterkoordinierten Cobalt-Atomen zu höher koordinierten Plätzen ist insoweit zu erwarten gewesen, als dass bereits mit der ausgeheilten Co(0001)-Oberfläche beobachtet werden konnte, dass die Reaktionsbedingungen eine Mobilität der Cobalt-Atome nicht unterbinden und die unterkoordinierten Positionen der gesputterten Oberfläche energetisch instabiler sind als die glatten Terrassen. Um festzustellen, ob der Glättungseffekt durch die Reaktionsgasatmosphäre induziert wird oder primär ein Ausheilen der Oberfläche durch die erhöhte Temperatur ist, wurde in einem STM-Experiment von Katharina Durner die gesputterte Co(0001)-Oberfläche im UHV geheizt (Hintergrunddruck ca. $3 \cdot 10^{-9}$ mbar). Abbildung 4.48(a) zeigt ein STM-Bild der gesputterten Oberfläche im UHV. Ein Unterschied zur gesputterten Co(0001)-Oberfläche in Synthesegasatmosphäre (Abbildung 4.46(a)) ist daraus nicht ersichtlich. Nach zweistündigem Heizen der Probe auf 220 °C im UHV ist eine deutliche Glättung der Oberfläche erkennbar (Abbildung 4.48(b)), womit die Glättungsreaktion der Oberfläche tendenziell der erhöhten Temperatur zuzuschreiben ist. Ein Einfluss der Synthesegasatmosphäre kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, da mangels ausreichender Anzahl an STM-Bildern im UHV keine Aussage über die Geschwindigkeit der Glättung im UHV

gemacht werden kann. Zudem lagerte sich im UHV mit fortlaufender Zeit Kohlenstoff auf der heißen Oberfläche ab, welcher durch die Zersetzung von Restgaskomponenten entstand. So ergaben XPS-Messungen nach 3,5 h Heizen im UHV Bedeckungen von 25 %ML carbidischen und 10 %ML graphitischen Kohlenstoff sowie 6 %ML Sauerstoff und wenige %ML CO. Da die Kohlenstoff-Ablagerungen sich beispielsweise an Stufenkanten anlagern und diese dadurch demobilisieren können, kann ein Einfluss auf die Geschwindigkeit der Glättung nicht ausgeschlossen werden.⁷²

In STM-Bildern der gesputterten Co(0001)-Oberfläche in Synthesegasatmosphäre konnten auch die dunklen Linien und Dreiecke aufgelöst werden, die schon auf der ausgeheilten Oberfläche unter Reaktionsbedingungen beobachtet wurden. Wiederum ist anzunehmen, dass es sich um die aus den Messungen in CO-Atmosphäre bekannte Carbid-Phase handelt. Ein STM-Bild der gesputterten Oberfläche nach einigen Stunden Reaktionszeit ist in Abbildung 4.49 gezeigt. Da die Struktur nur sehr schwach aufgelöst werden konnte, sind weiße Pfeile eingezeichnet, die auf einige der besser erkennbaren Linien zeigen. Eine genaue Aussage über Anzahl und zeitliche Entwicklung dieser Linien/Dreiecke auf der gesputterten Oberfläche ist nicht möglich, da diese nur in STM-Bildern mit hoher Auflösung erkennbar waren und die hohe Korrugation der gesputterten Oberfläche die Aufnahme zusätzlich erschwerte.

Da auch die *ex situ*-XPS-Messungen nur geringfügig höhere Bedeckungen auf der gesputterten Oberfläche ergeben hatten, zeigen die STM-Messungen, dass sich die gesputterte und ausgeheilte Oberfläche unter Reaktionsbedingungen lediglich durch die Anzahl der Stufen pro Oberflächenelement unterscheiden.

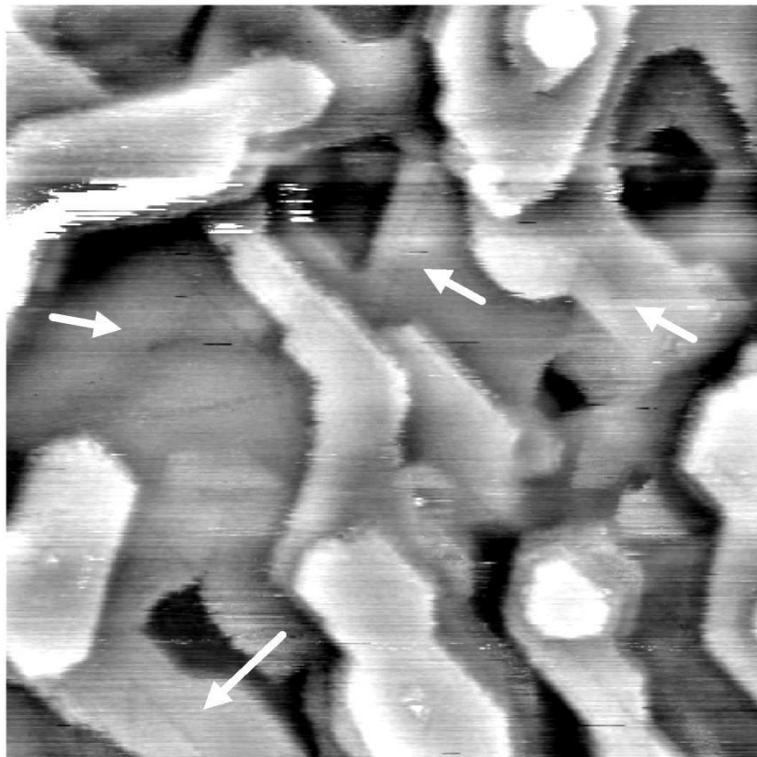


Abbildung 4.49: STM-Bild der gesputterten Co(0001)-Oberfläche bei 220 °C in 950 mbar 2:1 H₂:CO nach 3,5 h Reaktionszeit; weiße Pfeile zeigen auf einige dunkle Linien/Dreiecke; (44x44 nm², U_T=+0,3 V, I_T=0,7 nA, gefiltert).

4.6 Struktur-Aktivitäts-Korrelation

Vor den *operando*-STM-Messungen hatten die Aktivitätsmessungen mit der gesputterten und ausgeheilten Co(0001)-Oberfläche in 950 mbar Synthesegas und 220 °C Reaktionstemperatur eine durchschnittlich um den Faktor 1,5 höhere Aktivität sowie eine erhöhte Deaktivierungsrate für die gesputterte Oberfläche ergeben. Die Ergebnisse legen daher nahe, dass die Anzahl der Stufenkanten pro Flächenelement maßgeblich für die Aktivität der Co(0001)-Oberfläche ist. Diese Struktur-Aktivitäts-Korrelation soll im folgenden Kapitel näher untersucht werden.

Um den Effekt genauer zu untersuchen und zu quantifizieren, wurde die Stufendichte, die Anzahl der Cobalt-Atome an Stufenkanten pro Flächenelement, aus den STM-Bildern ermittelt. Da dafür keine computergestützte Routine zur Verfügung stand, wurde die Stufendichte manuell ermittelt. Die STM-Bilder wurden dafür ausgedruckt, die Gesamtlänge aller Stufen eines jeden Bildes mit Hilfe eines Kartenmessers, wie er in Anhang A15 gezeigt ist, vermessen und aus der Größe des Bildes die Gesamtstufenlänge in Nanometern berechnet. Die Gesamtlänge wurde anschließend durch 0,2507 nm (Co-Co-Abstand von dichtgepacktem Co(0001))²⁰⁶ geteilt, um die Anzahl der Cobalt-Atome an Stufenkanten zu berechnen. Diese Anzahl wurde auf die Fläche des jeweiligen STM-Bildes referenziert und damit die Stufendichte erhalten. Da einzelne STM-Bilder die Probenoberfläche nur sehr lokal abbilden, wurden für die Analyse der Stufendichte möglichst viele STM-Bilder von unterschiedlichen Bereichen der Probenoberfläche verwendet.

Zuerst wurden STM-Bilder der ausgeheilten Co(0001)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen evaluiert. Dafür standen aus drei Versuchstagen 22 Bilder mit ausreichender Qualität zu Verfügung. Die ermittelten Stufendichten sind in Abbildung 4.50 gegen die Reaktionszeit, zu der das jeweilige Bild aufgenommen wurde, aufgetragen. In der Auftragung ist ersichtlich, dass die Werte einer deutlichen Streuung unterworfen sind, unter Reaktionsbedingungen aber keine Änderung der durchschnittlichen Stufendichte festzustellen ist. Die Streuung der Werte ist darauf zurückzuführen, dass die Stufendichte erst auf einer größeren Skala als derjenigen typischer STM-Bilder konstant ist. Diese ungleichmäßige Stufendichte in den STM-Bildern wurde bereits in Kapitel 4.4.1 für die ausgeheilte Co(0001)-Oberfläche im UHV beschrieben. Als Durchschnittswert ergab sich für die Oberfläche unter Reaktionsbedingungen eine Stufendichte von $0,38 \pm 0,10 \text{ nm}^{-2}$. Die einzelnen Werte sind in Anhang A16/Tabelle A 7 aufgelistet.

Ein anderes Bild ergibt sich für den gesputterten Co(0001)-Einkristall. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel gezeigt, war innerhalb der ersten Stunde eine deutliche Änderung der Korrugation zu beobachten. Dies ist auch in der Auftragung der Stufendichte eines gesputterten Co(0001)-Einkristalls gegen die Reaktionszeit in Abbildung 4.51 ersichtlich. Der Verlauf zeigt, dass sich die Stufendichte des gesputterten Einkristalls innerhalb der ersten Stunde etwa halbiert. In den darauffolgenden 5 Stunden sinkt die Stufendichte nur noch geringfügig, und analog zur ausgeheilten Probe weisen die Werte der einzelnen STM-Bilder eine deutliche Streuung auf. Auf Grund der Streuung und der begrenzten Anzahl an STM-Bildern pro Zeiteinheit, musste für die Quantifizierung des Glättungseffekts ein Mittelwert aus mehreren STM-Bildern gebildet werden. Dazu wurden die STM-Bilder in die Zeitintervalle 0 - 1,5 h, 1,5 - 3,5 h und 3,5 - 6 h eingeteilt, wodurch nach zwei Messtagen für jedes Intervall 12 oder 13 STM-Bilder zur Verfügung standen. Somit konnte eine ausreichende Repräsentation des Oberflächenzustandes des Co(0001)-Kristalls pro Zeitintervall sichergestellt werden. Die einzelnen Werte sind in Anhang A16/Tabelle A 8 aufgelistet.

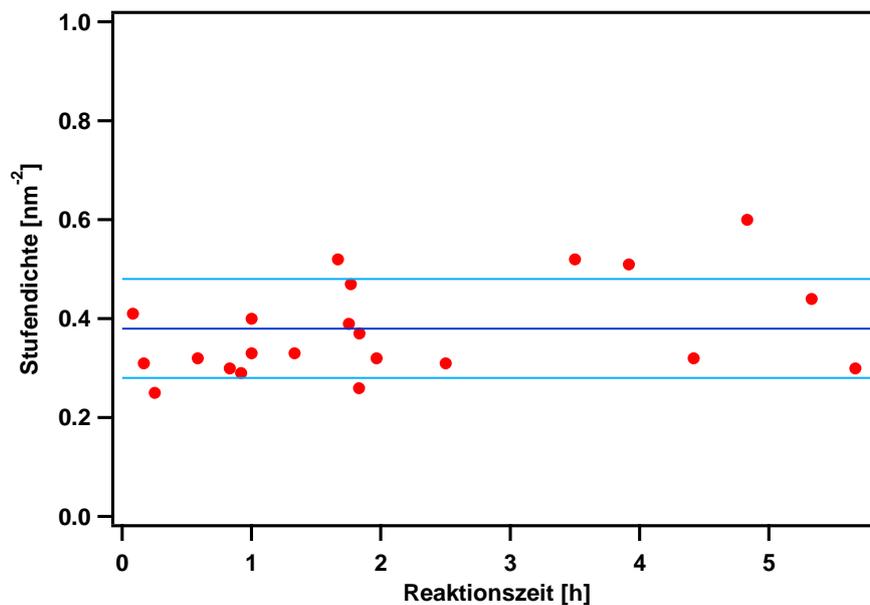


Abbildung 4.50: Stufendichten von 21 STM-Bildern der ausgeheilten Co(0001)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen (950 mbar, 2:1 H₂:CO, 220 °C) aufgetragen gegen die Reaktionszeit (= Zeit seit dem Heizen auf 220 °C); die dunkelblaue Linie markiert den Mittelwert, die hellblauen Linien die Standardabweichung der Datenpunkte vom Mittelwert.

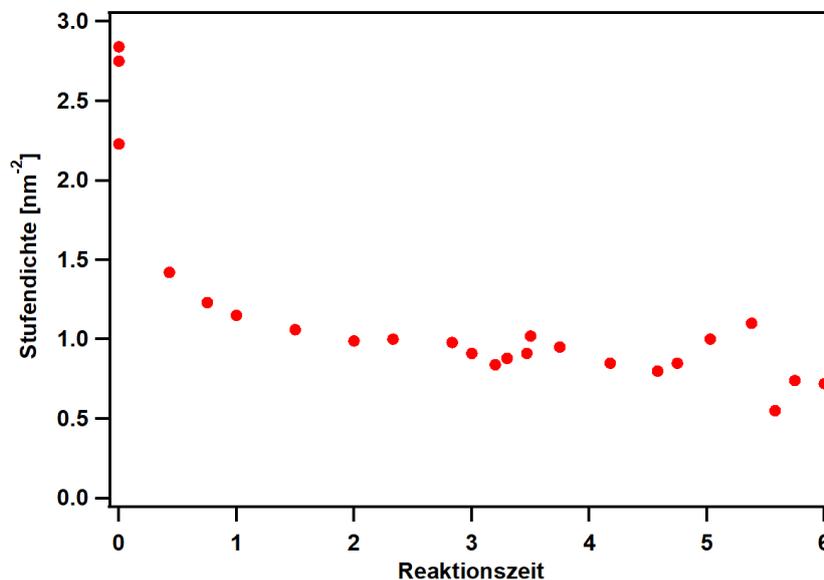


Abbildung 4.51: Zeitlicher Verlauf der Stufendichte eines gesputterten Co(0001)-Einkristalls unter Reaktionsbedingungen (950 mbar, 2:1 H₂:CO, 220 °C); die Werte bei t=0 stammen von STM-Bildern, die vor dem Heizen auf 220 °C aufgenommen wurden. Es sind nur die Bilder eines Messtages enthalten.

An Aktivitätsdaten standen für die Struktur-Aktivitäts-Korrelation zwei Messreihen mit drei Messungen am ausgeheilten und zwei am gesputterten Einkristall zur Verfügung (Tabelle 4.9). Für die Evaluierung der Struktur-Aktivitäts-Korrelation wurden die Werte der beiden Messreihen gemittelt. Zusätzlich wurde die zeitliche Mittelung der STM Daten berücksichtigt, indem auch die Aktivitäten

über die Zeitintervalle 1 – 2 h, 2 – 4 h sowie 4 - 6 h gemittelt wurden. Weiterhin musste bei den Aktivitäten der gesputterten Oberfläche berücksichtigt werden, dass es bereits bei der ausgeheilten Co(0001) Probe zu einer geringfügigen Deaktivierung innerhalb der Reaktionszeit von 6 h kam (siehe Abbildung 4.23). Die STM-Messungen auf der ausgeheilten Oberfläche zeigten, dass diese Deaktivierung nicht auf eine strukturelle Änderung der Oberfläche zurückzuführen ist, sondern vermutlich durch die Akkumulation von inaktiven Adsorbaten hervorgerufen wird. Es ist daher davon auszugehen, dass es bei der gesputterten Oberfläche neben dem Rückgang der Aktivität durch die strukturelle Änderung der Oberfläche ebenfalls zu einer Deaktivierung durch inaktive Adsorbate kommt. Daher wurde die Deaktivierungsrate der ausgeheilten Oberfläche ermittelt, und die Aktivitäten der gesputterten Probe wurden entsprechend korrigiert. Die einzelnen Produktbildungsraten (*tofs*) der beiden Messreihen sind in Anhang A17 aufgelistet.

In Abbildung 4.52 sind schließlich die gemittelten Aktivitäten gegen die gemittelten Stufendichten aufgetragen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die ebenfalls eingezeichnete lineare Ausgleichsgerade geht nicht durch den Ursprung, sondern zeigt einen Offset, der mit einer zusätzlichen Aktivität des Probenrandes und der Blindaktivität des Probenträgers erklärt werden kann.

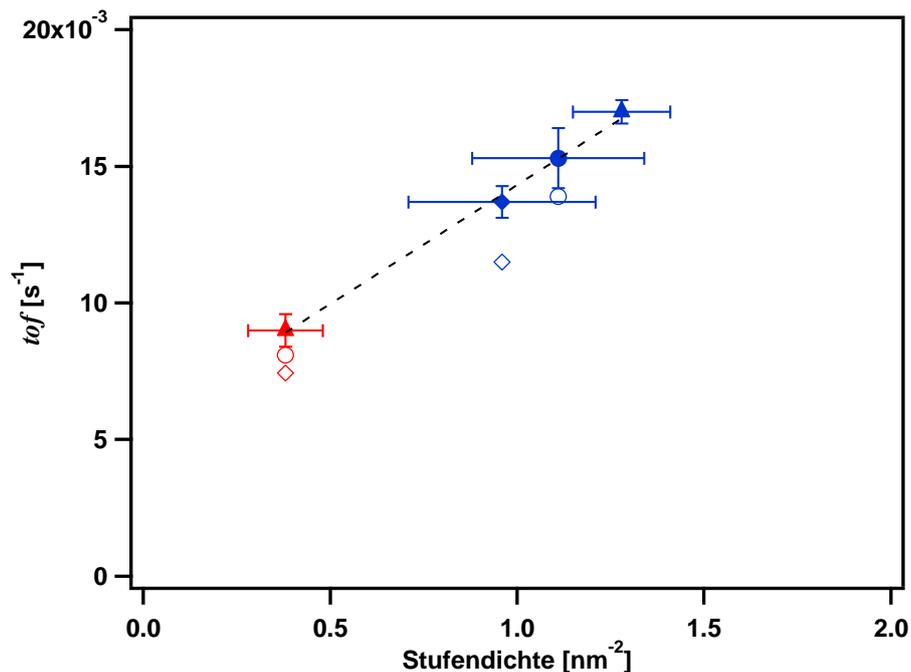


Abbildung 4.52: Auftragung der Gesamtaktivität ($tof(\text{CO})$) des Co(0001)-Einkristalls gegen die aus STM-Bildern ermittelten Stufendichten. Die Datenpunkte des ausgeheilten Kristalls sind rot, die des gesputterten Kristalls blau dargestellt. Die Zustände entsprechen der Probe in den gemittelten Zeitintervallen nach etwa 1 h (Dreiecke), 3 h (Kreise) und 5 h (Rauten). Die Datenpunkte der gesputterten Probe nach 3 h und 5 h sind um die Deaktivierung der ausgeheilten Probe korrigiert. Die unkorrigierten Werte sind zusätzlich als leere Symbole gezeigt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung. Die gestrichelte Linie stellt eine lineare Ausgleichsgerade der deaktivierungskorrigierten Datenpunkte dar. (angelehnt an eine Abbildung in Böller *et al.*²⁴⁴).

Als Ursache für die Korrelation der Aktivität mit der Stufendichte kommen mehrere Teilschritte der FTS in Frage. Der in der Literatur am häufigsten diskutierte Grund ist die Dissoziation von CO, die wegen der starken C-O-Bindung im Molekül häufig als geschwindigkeitsbestimmend angenommen wird.²⁵ Laut DFT-Rechnungen liegt die Dissoziationsbarriere von CO an einer Stufenkante von Co(0001) mit 1,61 eV deutlich niedriger als die Barriere auf der Terrasse, die im Bereich 2,28 – 3,80 eV erwartet wird.^{62, 245} Grund für die leichtere Dissoziation an der Stufenkante ist die höhere Koordination des CO-Moleküls im Übergangszustand.^{26, 29} Basierend auf einer kürzlich veröffentlichten Studie an Cobalt-Nanopartikeln wird auch diskutiert, dass nicht die CO-Dissoziation selbst geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern die anschließende Hydrierung der Dissoziationsprodukte, durch die die Stufenkante für die nächste CO-Dissoziation wieder frei wird.⁶⁸ Auch in diesem Fall bleibt jedoch die Anzahl der Stufen ausschlaggebend für die Aktivität. Eine weitere Erklärung für die Korrelation von Aktivität und Stufendichte ist die Dissoziation von Wasserstoff, die auf der unter Reaktionsbedingungen vollständig bedeckten Oberfläche nur noch an Stufenkanten möglich sein könnte.¹⁰²

Wie bereits erwähnt, wird in der Literatur im Zusammenhang mit der Aktivität der Stufenkanten bei der Cobalt-katalysierten FTS eine Aufrauung der Katalysatoroberfläche diskutiert, die zu einer Aktivierung führen soll.^{30-31, 33} Mit dieser Aufrauung unter Reaktionsbedingungen wurde auch die Beobachtung einer geringeren Aktivität von Nanopartikeln unter 6 – 8 nm erklärt, deren Flächen nicht groß genug für die Bildung von Inseln sind.³² Die STM-Ergebnisse der vorliegenden Arbeit widerlegen eine derartige Aufrauung unter den untersuchten Bedingungen, zeigen jedoch, dass auch auf der ausgeheilten Oberfläche genügend Stufen für die Aktivität vorhanden sind. Dies legt nahe, dass auch auf den Nanopartikeln des industriellen Katalysators die ohne Aufrauung vorhandenen Stufenkanten aktiv sind. Passend zu dieser Vermutung finden sich in der Literatur theoretische Simulationen die vorhersagen, dass auf sehr kleinen Nanopartikel keine Stufenplätze vorhanden sind, an denen CO dissoziieren kann.²⁶ In einer neueren Studie wurde explizit die Oberflächenmorphologie von Cobalt-Nanopartikel berechnet.²⁴ Die Partikel in dieser Studie basieren auf einem fcc-Gitter, da auch die Nanopartikel des industriellen Katalysators zu einem Großteil in fcc-Struktur vorliegen. Die Studie zeigt, dass mit zunehmendem Durchmesser der Nanopartikel der Anteil von Cobalt-Atomen an Stufenplätzen steigt, bis ab einem Durchmesser von etwa 4 nm ein konstanter Anteil der Oberflächenatome an Stufenkanten und Ecken vorliegt. Damit sätigt der theoretisch berechnete Zusammenhang zwischen Teilchendurchmesser und Aktivität bei kleineren Teilchendurchmessern, als dies in Experimenten gemessen wurde. Eine Erklärung dafür ist, dass in den experimentellen Studien die genaue Form und Größe der Nanopartikel unter Reaktionsbedingungen nicht bekannt waren.

Qualitativ lässt sich der Zusammenhang zwischen morphologiebedingten Stufenkanten und Fischer-Tropsch-Aktivität der Nanopartikel mit Hilfe der in Abbildung 4.52 ermittelten Ausgleichsgeraden bewerten. Die Steigung dieser Geraden wurde zu $8,71 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^2$ (umgesetzte CO-Moleküle pro Sekunde pro Cobalt-Stufenatom pro nm^2) bestimmt. Aus der theoretischen Studie ergibt sich, dass bei Nanopartikeln mit Durchmessern von $\geq 8 \text{ nm}$ (wie sie in der Industrie Verwendung finden) 17 % aller Oberflächenatome an Stufenkanten vorliegen. Bei einem Co(0001)-Einkristall entsprechen diese 17 % einer Stufendichte von $3,12 \text{ nm}^{-2}$, womit sich eine Aktivität ($\text{tof}(\text{CO})$) von $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ergibt. Dieser Wert stimmt sehr gut mit experimentell gemessenen tofs von geträgerten Cobalt-Nanopartikeln bei 1 bar und 220 °C überein, die im Bereich von $0,75 - 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ variieren.^{66, 182, 219, 246} Dies bestätigt, dass allein durch die morphologiebedingten Stufenkanten die Aktivität der Nanopartikel erklärt werden kann und eine Aufrauung der Katalysatoroberfläche nicht notwendig

ist. Die starke Variation der Literaturwerte von experimentell ermittelten Aktivitäten zeigt jedoch auch, dass weitere Parameter, wie die Wahl des Trägermaterials Einfluss auf die Aktivität haben. Ebenso muss berücksichtigt werden, dass die Teilchendurchmesser in diesen Studien nur durch indirekte Methoden wie Chemisorption, Röntgenbeugung oder Transmissionselektronenmikroskopie ermittelt wurden und daher die genaue Teilchengröße unter Reaktionsbedingungen nicht bekannt war.

Bezüglich des Mechanismus der FTS ergibt sich aus dem Nachweis, dass die Stufenkanten die aktiven Zentren des Katalysators sind, die Restriktion, dass ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt strukturabhängig ist. In Frage dafür kommen vor allem die Spaltung der π -Bindung des CO-Moleküls und eventuell auch die Spaltung des Wasserstoffmoleküls auf der CO-bedeckten Oberfläche.^{25, 102} Die ebenfalls vorgeschlagenen Mechanismen einer Wasserstoff-assistierten CO-Dissoziation auf der Terrasse oder einer direkten Einbindung von CO in die wachsende Kohlenwasserstoffkette erscheinen in diesem Zusammenhang weniger sinnvoll.^{25, 247}

Mit der Analyse einer Struktur-Aktivitäts-Korrelation basierend auf den STM- und Aktivitätsdaten ist es erstmals gelungen, nicht nur STM-Messungen unter Reaktionsbedingungen nahe dem technischen Prozess durchzuführen, sondern es konnten die aktiven Zentren des Katalysators identifiziert werden. Dies war nur möglich durch die reproduzierbare Quantifizierung der Aktivität des Modellkatalysators an derselben Apparatur an der die STM-Messungen durchgeführt wurden und unter denselben Bedingungen, wie sie in den STM-Experimenten vorlagen. Dass Stufenkanten die aktiven Zentren von heterogenen Katalysatoren sind, wurde bereits für zahlreiche Reaktionen angenommen und auch oft durch Berechnungen theoretischer Modelle vorhergesagt. Eindeutige experimentelle Ergebnisse wurden diesbezüglich jedoch bisher nicht erreicht. Somit sind die Ergebnisse dieser Arbeit nicht nur für das Verständnis der FTS wichtig, sondern potentiell auch für andere heterogen-katalysierte Reaktionen. So zeigen die Daten, dass Stufenkanten unter Reaktionsbedingungen nicht durch die Bindung von Reaktanten, Reaktionsintermediaten oder Produkten deaktiviert werden. Vielmehr lassen die Messungen vermuten, dass unter Reaktionsbedingungen die Reaktionen auch an den Stufenkanten sehr schnell ablaufen und dadurch die Stufenkanten immer wieder frei für weitere Reaktionsteilnehmer werden.

5 Zusammenfassung

Die Erforschung der Cobalt-katalysierten Fischer-Tropsch-Synthese, die katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Kohlenwasserstoffen, erfährt seit Jahrzehnten hohes wissenschaftliches und industrielles Interesse auf Grund ihres Potentials zur Produktion hochwertiger Treibstoffe. Trotz intensiver Untersuchungen bleiben die für heterogene Katalysatoren wichtigen Fragen nach dem Zustand der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen und der Art der aktiven Zentren weitgehend unbeantwortet. Daher war das Ziel dieser Arbeit, die Oberfläche eines nachweislich katalytisch aktiven Co(0001)-Einkristalls mit dem Hochdruck-Rastertunnelmikroskop bei Bedingungen nahe dem industriellen Prozess abzubilden und durch eine Korrelation zwischen Oberflächenstruktur und Aktivität auf die aktiven Zentren zu schließen.

Anknüpfend an eine vorangegangene Studie zur FTS im Arbeitskreis Wintterlin wurde zu Beginn dieser Arbeit an einem Testreaktor die Machbarkeit von Umsatzexperimenten bei einigen hundert Millibar Synthesegas geprüft. Bereits in den ersten Messungen bei Drücken über 100 mbar fiel eine Abscheidung eines Metallspiegels an den Glaswänden des Reaktors auf. Weitere Messungen ergaben, dass der Metallspiegel auf die Produktion von Nickeltetracarbonyl durch die Einwirkung des hohen CO-Drucks auf Bauteile an der Apparatur zurückzuführen war. Das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ konnte sich unter den Reaktionsbedingungen als Gas verbreiten und schließlich an den heißen Wänden des Reaktors zu metallischen Nickel zersetzen. Auch nach ersten Messungen bei über 100 mbar Synthesegas an der Hochdruck-STM-Apparatur konnten deutliche Mengen an Nickel nachgewiesen werden, welche sich während der Messung auf der heißen Probe abgelagert hatten. Zur Unterbindung der Carbonyl-Bildung wurden die CO-führenden Leitungen durch Kupfer-Rohre ersetzt und es wurde eine 300 °C heiße $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Falle eingebaut. An der HP-STM-Apparatur wurde zusätzlich die gesamte Edelstahlkammer mit Silizium beschichtet und alle Nickel-haltigen Bauteile ersetzt. Erst dadurch gelang es, die Abscheidung von Nickel auf den Proben bei Experimenten bis 200 mbar Synthesegas gänzlich und bei 950 mbar fast vollständig zu unterbinden.

Neben Nickel wurde Schwefel als Verunreinigung bereits in den ersten Messungen bei über 100 mbar Synthesegas am HP-STM detektiert. Zahlreiche Messungen in reinem CO oder reinem Wasserstoff ergaben, dass in beiden Reaktanten relevante Mengen an Schwefel-Verbindungen enthalten waren, die jedoch auf Grund der geringen Konzentration erst durch die Anreicherung auf der Probenoberfläche innerhalb von Stunden mit dem XPS nachweisbar waren. Problematisch war die weitere Aufreinigung der Gase, da die Schwefel-Konzentration auf unter 1 ppb gebracht werden musste und dies mit kommerziellen Filtern nicht erreicht werden konnte. Erst durch den Einbau von Kühlfallen, die aus Zeolith-gefüllten Kupfer-Rohren in einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar bestanden, konnte die Schwefel-Problematik gelöst werden.

Umsatzmessungen am Testreaktor sollten zeigen, ob mit dem bestehenden Massenspektrometer eine Quantifizierung der am HP-STM zu erwartenden Produktkonzentrationen möglich ist. Dafür wurde eine Reihe von Umsatzexperimenten mit Cobalt-Folien durchgeführt, die im Quarzglasrohr des Testreaktors geheizt wurden, während dieser von Synthesegas durchströmt wurde. Die Folien hatten

den Vorteil, dass sie durch ein bereits bekanntes Verfahren aus Oxidations- und Reduktionszyklen aktiviert werden konnten. Zudem wurden durch die Verwendung großer Folien hohe Produktkonzentrationen erreicht, die die Quantifizierung von höheren Kohlenwasserstoffen ermöglichten. So war in Flussexperimenten bei 10 mbar einer 40:1 H₂:CO-Mischung nicht nur Methan, sondern auch bereits Ethan als Produkt nachweisbar. Die Erhöhung des Drucks um einen Faktor 10 führte zu einer Aktivitätssteigerung. Allerdings reduzierte sich vor allem die Methanaktivität durch die Änderung der Synthesegaszusammensetzung auf das in der industriellen FTS verwendete Verhältnis von H₂:CO=2:1 deutlich, und in den Flussexperimenten gelang keine Quantifizierung höherer Kohlenwasserstoffe als Ethan. In Batchexperimenten, bei denen sich die Produkte im Reaktionsraum anreichern, gelang dagegen mit den Folien die Quantifizierung von Produktbildungsrate bis zu Butan. Zur besseren Extrapolation der am Reaktor ermittelten Produktbildungsrate auf die geplanten Versuche mit einem Co(0001)-Einkristall am HP-STM wurden auch Versuche mit einkristallinen Co(0001)-Filmen durchgeführt. Diese scheiterten aber an der hohen Blindaktivität des Reaktors, die die geringe Aktivität der Filme überlagerte. Die Blindaktivität des Reaktors konnte auf die Anreicherung von Nickel im Reaktorraum zurückgeführt werden. Insgesamt zeigten die Versuche am Testreaktor, dass an der HP-STM-Apparatur durch das große Volumen des Reaktionsraumes und die kleine Probe keine ausreichend hohen Produktkonzentrationen erreicht werden, die mit dem Massenspektrometer nachweisbar wären.

Daher wurde in Zusammenarbeit mit der Firma *S+H Analytik* ein Gaschromatograph mit Injektionssystem entwickelt, mit dem eine Probenentnahme ab Drücken von 100 mbar und der Nachweis sehr kleiner Kohlenwasserstoffkonzentrationen möglich wurde. Dies wurde durch die Verwendung einer vergleichsweise großen Probenmenge erreicht, die zuerst aufkomprimiert und anschließend in einer Flüssigstickstoff-gekühlten Kühlfalle auf der Säule des Gaschromatographen fokussiert wird. Erste Messungen mit dem Gaschromatographen am Testreaktor zeigten, dass der Nachweis der Produkte ab etwa 0,3 ppb gelingt und damit eine um drei Größenordnungen kleinere Nachweisgrenze erreicht wird, als dies mit dem Massenspektrometer möglich war. Auch konnten mit dem GC erstmals gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe gut getrennt voneinander detektiert und quantifiziert werden.

Mit Hilfe dieses Gaschromatographen wurden eine Reihe von Umsatzexperimenten am HP-STM mit einer 220 °C heißen Co(0001)-Probe und einem H₂:CO-Verhältnis von 2:1 durchgeführt. Zahlreiche Messungen in 200 mbar Synthesegas ergaben eine reproduzierbare Aktivität des Einkristalls bei einer gleichzeitig geringen Deaktivierungsrate, die Messungen über einen Zeitraum von mehreren Stunden erlaubte. Schwierigkeiten bereitete bei den Umsatzmessungen am HP-STM eine gewisse Blindaktivität des Aufbaus. Durch geringfügige Änderungen am Setup gelang es jedoch, auch bei 950 mbar reproduzierbare Produktbildungsrate von Kohlenwasserstoffen im Bereich C₁ – C₄ nachzuweisen. Der Vergleich der Aktivitäten und Selektivitäten mit Literaturdaten bestätigte zudem die Plausibilität der ermittelten Werte. Um in Kombination mit den nachfolgenden STM-Messungen eine potentielle Struktur-Aktivitäts-Korrelation zu evaluieren, wurden zusätzliche Umsatzmessungen mit einer künstlich veränderten Co(0001)-Oberfläche durchgeführt. Dazu wurde diese in einem finalen Schritt vor dem Umsatzexperimenten gesputtert und dadurch die Oberfläche aufgeraut. In den anschließenden Umsatzmessungen konnte daraufhin eine etwa um den Faktor 1,5 höhere Aktivität gegenüber der regulär präparierten Oberfläche festgestellt werden.

Ex situ-XPS-Messungen ergaben nach den Umsatzmessungen eine weitgehend metallische Oberfläche, auf der neben adsorbiertem Kohlenmonoxid lediglich wenige Prozent einer Monolage

atomarer Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffintermediate vorhanden sind. Die Bildung eines Oberflächenoxids konnte ausgeschlossen werden. Ebenso konnte die Abwesenheit von Schwefel auf der Probenoberfläche sichergestellt werden. Nach mehrstündigen Messungen in 950 mbar Synthesegas wurden trotz aller getroffenen Maßnahmen noch wenige Prozent einer Monolage Nickel auf der Probe nachgewiesen. Ein Einfluss dieser Mengen auf die ermittelte Aktivität konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Parallel zu den Messungen am Testreaktor und zu den Umsatzmessungen wurden bereits Messungen mit dem STM in reiner Wasserstoff- oder Kohlenmonoxid-Atmosphäre durchgeführt, um den Einfluss der einzelnen Reaktanten auf die Oberflächenstruktur zu untersuchen. STM-Bilder der Co(0001)-Oberfläche bei 220 °C in 100 – 200 mbar Wasserstoff zeigten ausgefrante und fluktuierende Stufenkanten, die auf eine permanente Anbindung und Ablösung einzelner Cobalt-Atome an den Stufenkanten zurückzuführen sind. Der Vergleich mit STM-Bildern im UHV lässt vermuten, dass diese Mobilität Temperatur-induziert ist. Eine deutliche Veränderung der Oberflächenstruktur, wie beispielsweise die Bildung einer Rekonstruktion, wurde in Wasserstoff-Atmosphäre auch im Zeitraum von Stunden nicht beobachtet. Anschließende *ex situ*-XPS-Messungen ergaben eine Bedeckung mit bis über einer Monolage Kohlenstoff, der vermutlich durch die Zersetzung von Kohlenwasserstoffverunreinigungen auf der heißen Oberfläche entsteht.

Das Einwirken von CO auf Co(0001) wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Reaktionstemperatur untersucht. Bereits aus vorangegangenen Arbeiten war bekannt, dass CO bei Raumtemperatur selbst bei Drücken bis 0,25 mbar molekular adsorbiert und mehrere Überstrukturen von CO auf Co(0001) existieren. Um den in der Fischer-Tropsch-Synthese vorliegenden Bereich von CO-Bedeckungen sicher abzudecken, wurde der komplette Druckbereich von 10^{-9} bis 800 mbar bei Raumtemperatur untersucht. Beginnend im UHV mit der bekannten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur wurde bei steigendem Druck im Bereich 10^{-7} bis 10^{-3} mbar keine geordnete Überstruktur gefunden, bis sich ab etwa 10^{-3} mbar die ebenfalls bereits bekannte $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur bildete. Diese war über einen weiten Druckbereich stabil, und erst bei etwa 100 mbar konnte eine bisher unbekannt Struktur aufgelöst und als $(7 \times 7)R21,8^\circ$ -Moiré-Struktur identifiziert werden. Im Bereich 500 – 800 mbar war eine weitere Moiré-Struktur mit einer $(\sqrt{43} \times \sqrt{43})R7,6^\circ$ -Einheitszelle auf der Co(0001)-Oberfläche vorhanden. Auch in späteren Messungen in Synthesegas konnte bei Raumtemperatur eine Überstruktur mit dem STM aufgelöst werden, die als $(\sqrt{61} \times \sqrt{61})R26,3^\circ$ -Moiré-Struktur identifiziert wurde. Die Bedeckung dieser Struktur liegt mit 64 %ML zwischen den Bedeckungen von 63 %ML der Struktur bei 100 mbar und 65 %ML der Struktur bei 500 mbar. Eine Restrukturierung der Oberfläche fand bei Raumtemperatur in CO Atmosphäre nicht statt, und auch anschließende XPS-Messungen ergaben lediglich molekular adsorbiertes CO. Bei Experimenten in 100 mbar CO und einer Probenoberfläche von 220 °C konnte dagegen die Bildung einer Kohlenstoff-induzierten Rekonstruktion (Carbid-Phase) beobachtet werden, welche als Folge der CO-Dissoziation eintritt. XPS-Messungen bestätigten die CO-Dissoziation durch die Bedeckung mit 65 %ML carbidischen Kohlenstoff nach 6 h Reaktionszeit.

Nach ersten Messungen am HP-STM in mehreren hundert mbar Synthesegas war die Akkumulation von Schwefel auf der Probenoberfläche spektroskopisch detektierbar. STM-Messungen zeigten gleichzeitig die Bildung verschiedener, bisher unbekannter Strukturen auf der Oberfläche, die Schwefel zuzuordnen waren. Bei hohen Schwefel-Bedeckungen kam es zudem zu einer Aufräumung der Oberfläche. Durch die Verwendung von zunehmend effektiveren Filtern konnte der Schwefel-

Gehalt im Synthesegas langsam abgesenkt werden, was sowohl im STM als auch mit dem XPS verfolgt wurde. Die Messungen mit Schwefel-kontaminierten Reaktanten lassen vermuten, dass die Ergebnisse der zu Beginn dieser Arbeit beschriebenen *ex situ*- und *in situ*-STM-Studien auf Co(0001) ebenfalls auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

In der Schwefel-freien Synthesegasatmosphäre wurden schließlich STM-Messungen bei den genau gleichen Bedingungen durchgeführt, bei denen zuvor die katalytische Aktivität des ausgeheilten (regulär präparierten) Co(0001)-Einkristalls mit dem Gaschromatographen gemessen wurde. Es gelangen damit erstmals *operando*-STM-Aufnahmen der katalytisch aktiven Co(0001)-Oberfläche bei Bedingungen nahe dem industriellen Prozess. Sowohl in 200 mbar als auch in 950 mbar der 2:1 H₂:CO-Mischung zeigten die STM-Bilder der 220 °C heißen Oberfläche eine metallische, glatte Oberfläche. Reaktionsintermediate oder geordnete Strukturen der Reaktanten konnten nicht beobachtet werden. Auch eine Aufrauung oder Inselbildung, wie sie in der Literatur erwartet wurde, trat nicht ein. Dennoch zeigte die Oberfläche eine hohe Mobilität von Cobalt-Atomen. Passend zu den XPS-Messungen bildete sich kein flächendeckendes Oberflächencarbid oder -oxid. Es zeigten sich lediglich wenige Dreiecksstrukturen, die vermutlich der in reinem CO beobachteten Kohlenstoff-induzierten Rekonstruktion zuzuordnen sind. Diese Dreiecke waren bereits unmittelbar nach dem Heizen der Probe auf Reaktionstemperatur vorhanden und vermehrten sich im Laufe von Stunden nicht und stellen damit einen *steady-state*-Zustand dar.

Da die Umsatzmessungen eine Steigerung der Aktivität durch *Sputtern* der Oberfläche ergaben, wurde auch die gesputterte Co(0001)-Oberfläche mit dem *operando*-STM analysiert. Es zeigte sich, dass durch das *Sputtern* die mittlere Terrassenbreite, beziehungsweise die Anzahl der Stufen pro Flächenelement, erhöht worden war. Andere strukturelle Unterschiede zur regulär präparierten Oberfläche bestanden nicht. Unter Reaktionsbedingungen konnte mit dem STM zudem eine Glättung der anfangs stark aufgerauten Oberfläche verfolgt werden, die auf den Transport von Cobalt-Atomen aus den oberen Atomlagen in die unteren, unvollständigen Atomlagen zurückzuführen war. Vergleichsmessungen im UHV ergaben, dass dieser Effekt primär durch die erhöhte Temperatur und nicht durch die Gasatmosphäre hervorgerufen wird. Auch Dreiecksstrukturen waren auf der gesputterten Oberfläche vorhanden.

Die STM-Messungen der gesputterten Co(0001)-Oberfläche ergaben erhöhte Stufendichten als einzigen strukturellen Unterschied zur ausgeheilten Oberfläche, während die Umsatzmessungen eine höhere Aktivität der gesputterten Oberfläche ergaben. Dass Stufenkanten die aktiven Zentren darstellen, war daher naheliegend, und eine Analyse der zeitlichen Änderungen der Stufendichte der gesputterten Oberfläche und der Aktivität ergab einen linearen Zusammenhang. Durch Extrapolation dieses linearen Zusammenhangs auf die Morphologie-bedingte Stufendichte von Nanopartikeln konnte eine Aktivität vorhergesagt werden, die im Bereich der experimentell berichteten Werte lag. Dadurch wurde bestätigt, dass die Stufenkanten, die sich aus der Morphologie der industriell verwendeten Cobalt-Nanopartikeln ergeben, ausreichend sind für die Erklärung der Fischer-Tropsch-Aktivität. Bisher wurde angenommen, dass es zu einer Aufrauung der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen kommt, um die Unabhängigkeit der Aktivität von der Struktur zu erklären. Diese Annahme konnte mit dieser Arbeit widerlegt werden.

Die STM und Aktivitätsmessungen wurden bei derselben Synthesegaszusammensetzung und derselben Temperatur durchgeführt, wie sie im industriellen Fischer-Tropsch-Prozess verwendet werden. Beim Druck bestand lediglich ein Unterschied von einer Größenordnung, so dass die in

dieser Arbeit durchgeführten Messungen eine hohe Relevanz für das Verständnis der Fischer-Tropsch-Synthese aber auch für die heterogene Katalyse im Allgemeinen haben. Zunächst zeigen die Messungen die Notwendigkeit der Kombination aus Analyse der Aktivität, der Oberflächenstruktur und der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche für ein und dasselbe System, da nur so eine Korrelation von Struktur und Aktivität ermittelt und der Einfluss von Verunreinigungen ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren war es erstmals möglich, die aktiven Zentren eines heterogenen Katalysators direkt zu identifizieren und aus der Struktur-Aktivitäts-Korrelation die Aktivität des industriellen Katalysators richtig vorherzusagen. Die Arbeit zeigt daher, wie Studien an Einkristallen trotz des *material gaps* Rückschlüsse auf den industriell eingesetzten Katalysator ermöglichen.

Anhang

A1. Wichtige Parameter der durchgeführten XPS-Analysen

Tabelle A 1: Zuordnung der wichtigsten Kohlenstoff- und Sauerstoff-Spezies auf Cobalt

Bereich	Bindungsenergie	chemische Spezies
C 1s	283,4 ±0,5	carbidischer/atomarer Kohlenstoff, (C ₁₋₂ H ₁₋₂) ^{39, 85, 220-223}
	284,5 ±0,5	graphitischer/amorpher/polymerer Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffe (C ₂₊ H ₂₊) ^{39, 85, 106, 216, 220-223}
	286,0 ±0,5	CO _{ad} ^{39, 79, 81-82, 248}
O 1s	529,0 – 530,0	atomarer Sauerstoff, Metalloxid ^{81, 169, 172, 215, 249}
	530,5 ±0,5	Hydroxid ¹⁶⁹ 200, 215, 250-251*
	531,5 ±0,5	H ₂ O _{ad} ¹⁷²
	532,0 ±0,5	CO _{ad} ^{39, 79, 81, 252}

* häufig kann nicht zwischen OH und H₂O unterschieden werden

Tabelle A 2: verwendete Übergänge und die zugehörigen Parameter für die Quantifizierung der Oberflächenzusammensetzung mit Mg K_α-Strahlung (hν=1253,6 eV) an der XPS-Kammer; die Werte der mittleren freien Weglängen λ beziehen sich auf Cobalt.

Orbital	E _B [eV]	σ (Mg K _α) ¹²⁸	λ [nm] ¹³⁰	β ¹²⁹	L	T(E _{kin})
C 1s	285 eV	0,022	1,47	2	1,400	1,287
O 1s	531 eV	0,063	1,21	2	1,400	1,550
S 2p	164 eV	0,038	1,64	1,222	1,244	1,194
Cl 2p	199 eV	0,052	1,61	1,275	1,255	1,219
Cr 2p _{3/2}	475 eV	0,2540	1,29*	1,462	1,292	1,478
Fe 2p _{3/2}	710 eV	0,3529	1,00*	1,441	1,288	1,858
Co 2p _(3/2)	778 eV	0,4090	0,90	1,415	1,283	2,022
Ni 2p _{3/2}	853 eV	0,4691	0,81*	1,377	1,275	2,256

*bei der Quantifizierung der Edelstahlproben wurde näherungsweise auch die mittlere freie Weglänge in Cobalt angenommen

Tabelle A 3: verwendete Übergänge und die zugehörigen Parameter für die Quantifizierung der Oberflächenzusammensetzung mit Al K_{α} -Strahlung ($h\nu=1486,6$ eV) am HP-STM

Orbital	E_B [eV]	σ (Al K_{α}) ¹²⁸	λ [nm] (in Co) ¹³⁰	λ [nm] (in Pt) ¹³⁰	λ [nm] (in Au) ¹³⁰	β ¹²⁹	L
C 1s	285	0,013	1,77	1,49	1,47	2	1,252
O 1s	531	0,040	1,49	1,27	1,25	2	1,252
Si 2p	151	0,011	1,97	1,61	1,59	1,008	1,127
S 2p	164	0,022	1,90	1,60	1,58	1,149	1,145
Cl 2p	199	0,031	1,86	1,57	1,55	1,212	1,153
Co 2p _{1/2} *	793	0,2591	1,20	--	--	1,446	1,182
Ni 2p _{3/2}	853	0,2998	1,10	0,95	0,94	1,434	1,181
Pt 4f _{7/2}	71	0,2270	--	1,62	--	1,034	1,230
Au 4f _{7/2}	84	0,2511	--	--	1,65	1,032	1,230

*bei Verwendung von Al K_{α} -Strahlung besitzt Cobalt einen Auger-Übergang bei der Bindungsenergie des Co 2p_{3/2}-Peaks, weswegen für die Quantifizierung der Co 2p_{1/2}-Peak verwendet wurde

A2. XP-Spektren von Edelstahlproben

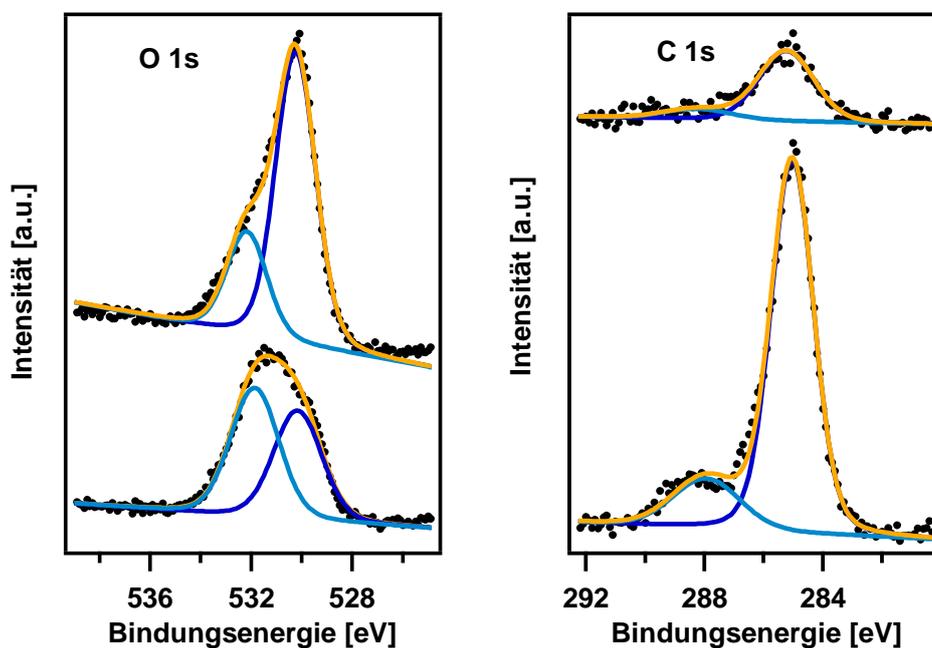


Abbildung A 1: O 1s- und C 1s-Spektren der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Edelstahlprobe (AISI 304L) vor (unten) und nach (oben) der 20-minütigen Reinigung durch *Sputtern*. Im O 1s-Spektrum ist durch das *Sputtern* eine Reduzierung des Hydroxid/Wasser-Anteils sowie eine deutliche Steigerung des (Metal-)Oxids erkennbar. Die C 1s-Spektren zeigen vor allem eine Reduzierung der Kohlenstoff-Verunreinigung durch das *Sputtern*.

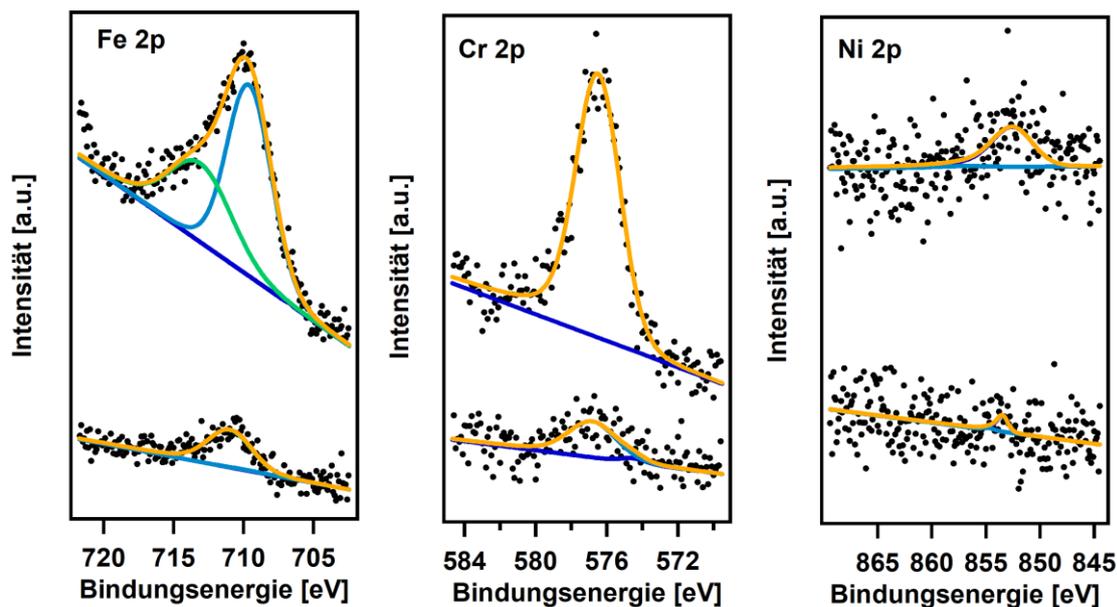


Abbildung A 2: XP-Spektren eines Rohrstück aus *AISI 316L* (*Swagelok*) vor (unten) und nach 20 minütigem Reinigen durch *Sputtern* (oben). Eisen lag zunächst als Fe^{3+} (710,7 eV) und nach dem *Sputtern* als Fe^{2+} (709,6 eV) vor.¹⁷⁰ Chrom lag vor und nach dem *Sputtern* als Cr^{3+} (576,6 eV) vor. Nickel konnte erst nach dem *Sputtern* im metallischen Zustand (852,5 eV) nachgewiesen werden.¹⁶⁹ Mo konnte nicht detektiert werden. Die C 1s- und O 1s-Spektren unterscheiden sich nur marginal von denen in Abbildung A 1 und sind daher nicht gezeigt. Die Quantifizierung der gezeigten Messungen ist in Tabelle A 4 aufgelistet

Tabelle A 4: Zusammensetzung [Atom-%] eines Rohrstück aus *AISI 316L* (*Swagelok*) laut *DIN 10088-1* und quantifiziert aus den in Abbildung A 2 gezeigten XPS-Messungen vor und nach der Reinigung durch *Sputtern*. Bei Fe, Cr und Ni sind zusätzlich in grau die auf den Metallanteil normierten Werte aufgeführt. Aus den C 1s- und O 1s-Spektren ergeben sich deutliche Mengen Wasser/Hydroxid und Kohlenstoff auf der Oberfläche, die durch die Reinigung zum Großteil entfernt werden. Nach der Reinigung ist Sauerstoff primär als Metalloxid vorhanden. Nickel kann vor dem *Sputtern* nicht detektiert werden und das (stöchiometrische) Verhältnis von Eisen zu Chrom ist laut XPS 1 : 0,35. Nach 20 minütigem *Sputtern* ergibt sich ein Verhältnis von Fe:Cr:Ni=1 : 0,30 : 0,09. Das Volumenverhältnis sollte laut Norm etwa 1 : 0,26 : 0,23 betragen, womit die XPS-Messungen eine geringfügige Anreicherung von Chrom und eine deutliche Abreicherung von Nickel an der Oberfläche aufzeigen. Analog zur in Kapitel 3.1.2 gezeigten Analyse einer *AISI 306L* Probe wird daher auf der Oberfläche des *AISI 316L* Bauteils keine Eisencarbonyl-Bildung erwartet, da Eisen als Oxid vorliegt. Da Nickel metallisch vorliegt, ist eine $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Bildung möglich, die aber auf Grund des geringen Nickel-Anteils gering sein sollte.

	Fe	Cr	Ni	OH	Oxid	C
Volumen ¹⁷³	63 – 70	16 – 18	13 – 16			
XPS vor <i>Sputtern</i>	3,1 % (74 %)	1,1 % (26 %)	<0,1 %	18,0 %	3,5 %	73,9 %
XPS nach <i>Sputtern</i>	25,4 % (72 %)	7,7 % (21 %)	2,4 % (7 %)	11,1 %	31,8 %	21,5 %

A3. ICP-AAS Messungen von an der STM-Zelle verwendeten BNC-Durchführungen

Tabelle A 5: ICP-AAS-Messungen zur Bestimmung der Legierungsbestandteile zweier BNC-Durchführungen (Probe 1, *MDC-Vacuum*; Probe 2, unbekannter Hersteller). Bestimmt wurden Chrom, Kupfer, Eisen und Nickel. Die Angaben sind in Masse-% der Einwaage. Die fehlenden Masseanteile sind mit der verwendeten Apparatur (*VARIAN VISTA RL*) nicht messbare Nichtmetalle und in der Messung nicht bestimmte Metalle. Aus den Ergebnissen lässt sich entnehmen, dass Probe 1 aus reinem Eisen-Nickel-Stahl und Probe 2 aus einer Eisen-Nickel-Kupferlegierung bestanden. Über die Oxidationszustände der Metalle kann aus der Messung nichts ausgesagt werden, der geringe Chromanteil lässt jedoch vermuten, dass diese Legierungen deutlich stärker zu Bildung von Carbonylen an ihrer Oberfläche neigen, als Edeltähle mit einer Chromoxid-angereicherten Oberfläche.

	Cr	Cu	Fe	Ni
Probe 1	1,4	7,0	606,0	345,0
Probe 2	0,5	144,2	287,2	212,3

A4. Reinigung des Kupferplattenstapels

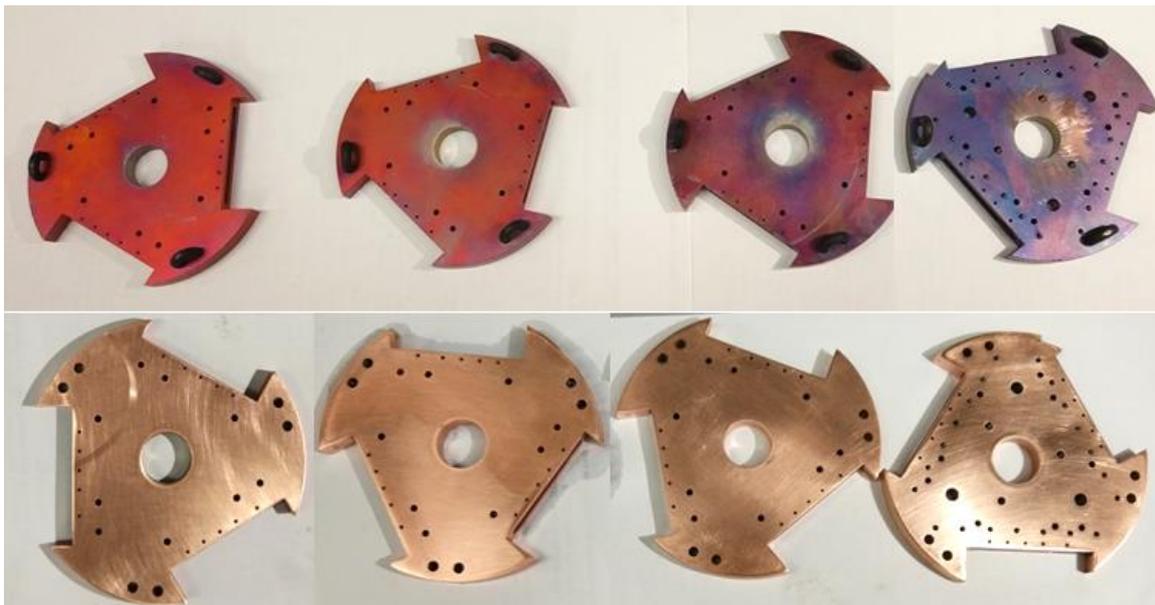


Abbildung A 3: Plattenstapel des STM-Aufbaus aus Kupfer vor und nach dem Abschleifen (Schleifpapier P400, P1000, Diamant-Schleifpaste *DiaPlus HK15*) zur Entfernung der Oberflächenverunreinigungen (oberste Platte ganz rechts). Der Farbunterschied ist vor allem auf die Oxidation der Kupferplatten, sowie auf Siliziumablagerungen vor dem Reinigen zurückzuführen.

A5. Linsenmodus des Halbkugelanalyators am HP-STM

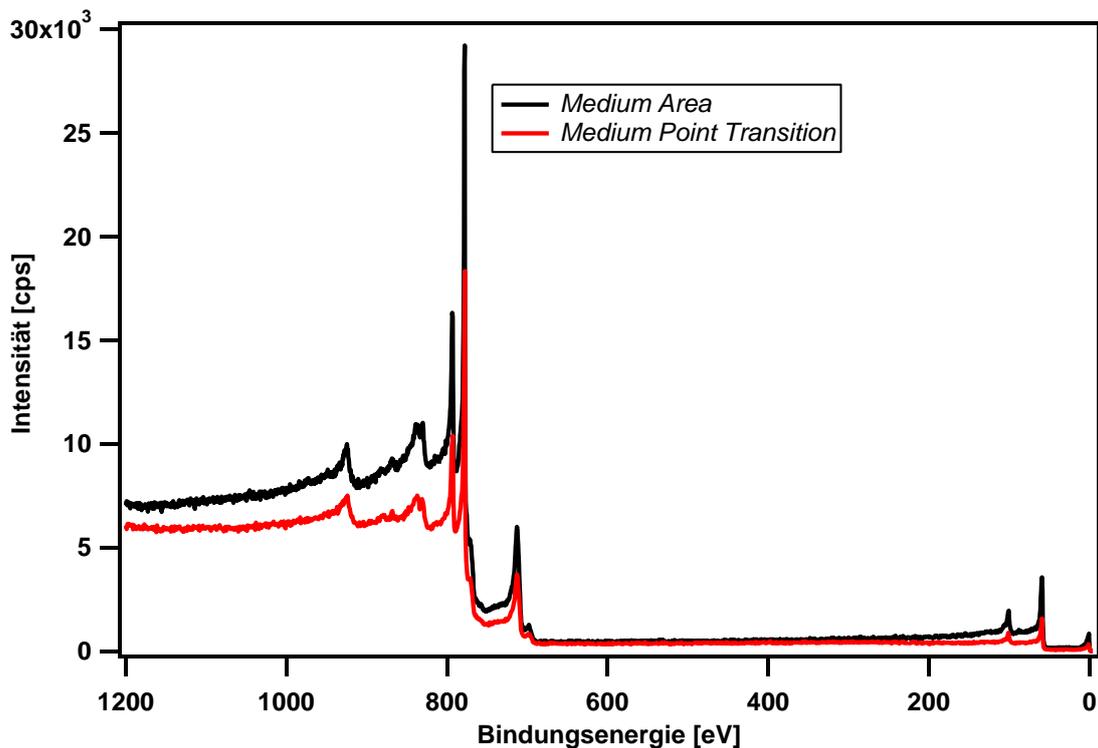


Abbildung A 4: XP-Übersichtsspektren der Co(0001)-Probe aufgenommen mit dem neuen Linsenmodus *Medium Area* und dem alten Linsenmodus *Medium Point Transition*. Die Intensität der Spektren ist mit *Medium Area* Modus etwas größer als mit *Medium Point Transition*. Grund dafür ist ein etwas größerer Messpunkt des *Medium Area*-Moduses, der laut Hersteller durch eine leichte Linsen-Defokussierung erzeugt wird.

A6. Ätzen der Pt/Ir-STM-Spitze

Durch die aufgetretenen Probleme mit einer von Regina Wyrwich²⁵³ am HP-STM eingebauten Goldspitze wurde diese durch eine aus Pt/Ir ersetzt, die dafür neu hergestellt werden musste. Das Ätzen der Spitze basiert dabei auf einer von Friebel *et al.*²⁵⁴ beschriebenen Anleitung.

Als Material für die neue STM-Spitze wurde 0,25 mm dicker 80/20-Pt/Ir-Draht verwendet, der zum Ätzen in eine Öse aus Golddraht gehängt wurde (Abbildung A 5(a)). In die Öse wurde ein Tropfen Ätzlösung, eine 1:1 Mischung aus 4 M KSCN- und 2 M KOH-Lösung, gegeben und zwischen Öse und Pt/Ir-Draht eine 10 Vpp (Volt-peak-to-peak) Rechteckspannung bei einer Frequenz von 1 kHz und +2 V Gleichspannung angelegt. Daraufhin war am Draht eine Gasentwicklung erkennbar (Abbildung A 5(b)). Gleichzeitig konnte eine Gelbfärbung der Ätzlösung innerhalb von wenigen Minuten beobachtet werden. Zur Aufrechterhaltung des Ätzprozesses musste die Ätzlösung etwa alle 7 Minuten ausgetauscht werden. Dazu wurde die Spannung unterbrochen, die gelbliche Ätzlösung mit demineralisiertem Wasser abgewaschen und ein frischer Tropfen Ätzlösung in die Öse gegeben sowie die Spannung wieder angelegt. Auf Grund der nach oben steigenden Gasblasen wurde der Pt/Ir-Draht im unteren Teil des Tropfens deutlich stärker geätzt, so dass an dieser Stelle reproduzierbar nach 21 Minuten der Abriss des ausgedünnten Drahts erfolgte. Nach dem Abriss wurde die Spitze sofort aus der Lösung gezogen, um ein weiteres Ätzen der Spitze zu verhindern. Zur Reinigung der

Spitze wurde diese mit der stumpfen Seite in einen Schwamm gesteckt und so auf einem mit demineralisiertem Wasser gefüllten Becherglas platziert, dass kein Kontakt der Spitze zur Glaswand möglich war. Das Becherglas wurde schließlich für 5 Minuten im Ultraschallbad platziert.

Zu beachten war, dass beim Einhängen des Pt/Ir-Drahtes in die Gold-Öse die gewünschte Länge der Spitze durch den Ätzprozess erreicht wird und kein nachträgliches Abschneiden des Drahtes nötig war, da dies die Spitze hätte beschädigen können. Ebenso durfte der Tropfen in der Öse nicht zu groß sein, da sonst ein zu großer Bereich geätzt wurde und der ausgedünnte Draht nicht mehr in die zentrale Keramik des STM-Messkopfes eingesetzt werden konnte.

Die Abbildung A 5(c+d) zeigen die in dieser Arbeit hergestellte und für die *operando*-STM-Studie verwendete Pt/PtIr-STM-Spitze.



Abbildung A 5: Ätzen einer Pt/Ir-Spitze aus einem 0,25 mm dicken Draht, (a) Ätzvorrichtung mit Öse aus Gold als Gegenelektrode; (b) Gasentwicklung am Pt/Ir-Draht bei angelegter Rechteckspannung (c) die neue Pt/Ir-Spitze unter der Stereolupe; (d) Messkopf (*beetle*) mit neuer STM-Spitze.

A7. Tunneln mit der Gold-STM-Spitze

Zu Beginn der Arbeit wurde am HP-STM eine STM-Spitze aus 80/20-Pt/Ir verwendet, die jedoch in der stark oxidierenden Atmosphäre der parallel zu dieser Arbeit stattfindenden Experimente zur Ethylenepoxidierung zu instabil war und daher gegen eine Spitze aus Gold getauscht wurde. Die Goldspitze wurde aus einem 0,25 mm starken Golddraht mit Hilfe einer Schere gekappt. Tunnelexperimente mit Gold-Spitze zeigten jedoch bei Experimenten zur FTS erhebliche Probleme auf. So konnte die Gold-Spitze bereits beim geringsten Kontakt zur Co(0001)-Probe nicht mehr zurückgezogen werden und auch eine Bewegung des STM-Messkopfes war nicht mehr möglich. Nur durch ein manuelles Abheben des gesamten Messkopfes konnte die Spitze wieder von der Probe getrennt werden. Zum erneuten Absetzen musste das Experiment unterbrochen werden, da bei Benutzung des IR-Heizlasers die STM-Zelle blickdicht verschlossen war, um das Austreten von Streulicht zu verhindern. Da bei Tunnelexperimenten der Kontakt zwischen Spitze und Probe nicht gänzlich ausgeschlossen werden konnte, waren weitere Experimente mit der Gold-Spitze nicht sinnvoll durchzuführen. Die wahrscheinlichste Erklärung für die aufgetretene Problematik ist ein Kaltverschweißen des weichen Golds mit der metallischen Probenoberfläche.

Ein weiteres Problem mit der Goldspitze zeigte sich beim Aufnehmen von STM-Bildern unter Synthesegas-Atmosphäre (Abbildung A 6(a+b)). So konnte in den Experimenten eine zunehmende Anzahl an Inseln und Löchern auf der Probenoberfläche beobachtet werden, wie sie bei gleichen Bedingungen mit der Pt/Ir-Spitze nicht vorkamen. Die Höhe der Stufenkanten entspricht der Höhe von Cobalt, weswegen ein Legieren des Golds mit der Cobalt-Oberfläche als unwahrscheinlich angesehen werden kann. XP-Spektren der Au 4f-Region wurden nicht gemessen. Bei Messungen in reinem CO bei Raumtemperatur trat das Problem nicht auf und es konnte sogar die $(7 \times 7)R_{21,8^\circ}$ -Moiré-Struktur von CO bei 100 mbar aufgenommen werden (Abbildung A 6(c)). Daraus muss geschlossen werden, dass das Phänomen Spitzen-induziert ist und die Goldspitze bei erhöhten Temperaturen Cobalt-Atome mobilisiert. Ein zusätzlicher Nachteil der Goldspitze war, dass in den STM-Messungen mit der Au-Spitze zu keinem Zeitpunkt eine hohe Auflösung erreicht wurde, die mit der Pt/Ir-Spitze vergleichbar wäre. Daher wurde die Goldspitze nach kurzer Zeit wieder gegen eine Pt/Ir-Spitze ausgetauscht.

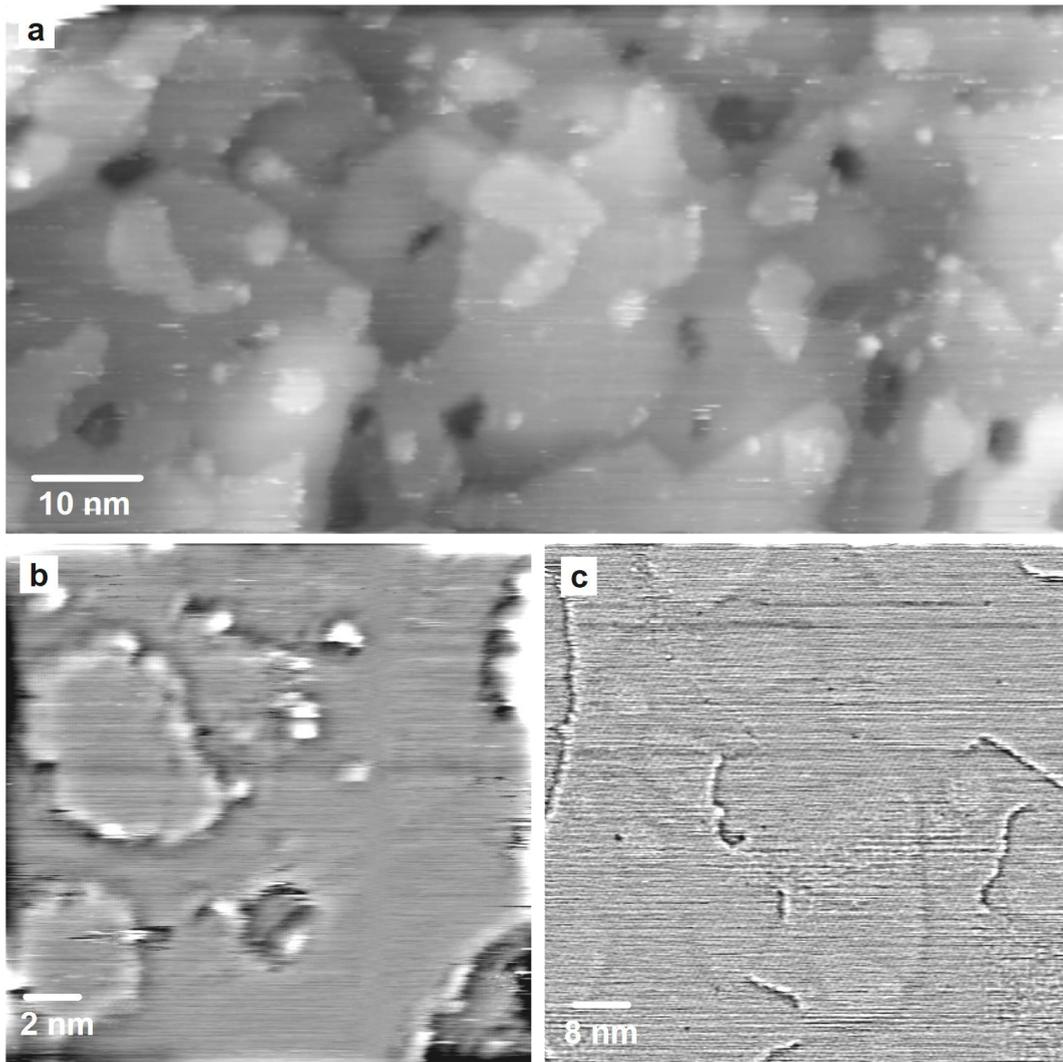


Abbildung A 6: STM-Bilder mit der Goldspitze gemessen auf Co(0001); (a+b) Spitzen-induzierte Insel und Lochbildung auf der Oberfläche in 136 mbar 2:1 H₂:CO bei 220 °C Proben temperatur; (c) die (7x7)R21,8°-Moiré-Struktur von CO partiell aufgelöst mit der Goldspitze in 100 mbar CO bei Raumtemperatur; ((a) 100 nm x 50 nm, $U_T=+1,5$ V, $I_T=0,7$ nA; (b) 20 nm x 20 nm, $U_T=+1,5$ V, $I_T=0,7$ nA; (c) 80 nm x 80 nm, $U_T=+1,0$ V, $I_T=0,7$ nA).

A8. Defekte an der Glasfaser

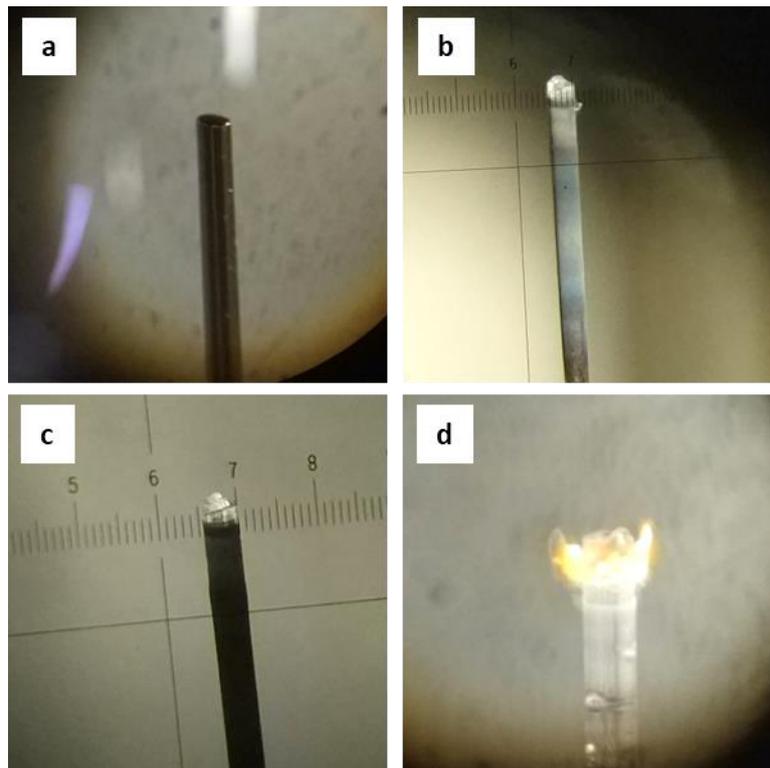


Abbildung A 7: Enden von Glasfasern die zur Einkopplung des IR-Lasers in die STM-Zelle verwendet wurden: (a) eine neuen Glasfaser mit poliertem Ende; (b) eine Glasfaser, von der ca. 1 cm abgedampft und eine grau-Färbung auf den vorderen 3 cm aufgetreten war; (c) dieselbe Glasfaser, an deren Spitze erkennbar ist, dass die Oberfläche nicht mehr glatt wie in (a) ist; (d) Zweite beschädigte Glasfaser, an der mit ICP-AAS geringe Mengen Molybdän nachgewiesen werden konnten; das Molybdän stammt vermutlich aus einem zwischenzeitlich anstatt des SiC-Plättchens verbauten Mo-Plättchen und verursachte die gelbliche Färbung.

A9. Teilchendurchmesser aus Viskositätsmessungen

Tabelle A 6: Mit Viskositätsmessungen ermittelte Teilchendurchmesser relevanter Moleküle, die in Kapitel 3.4.2 für die Berechnung von Diffusionskonstanten verwendet wurden.

Molekül	aus Referenz ¹⁸⁷ [nm]
H ₂	0,283
CO	0,369
CH ₄	0,376
C ₂ H ₄	0,416
C ₂ H ₆	0,444
C ₃ H ₆	0,468
C ₃ H ₈	0,512

A10. Chromatogramm von Raffineriegas auf einer *Haysep Q* PLOT-Säule

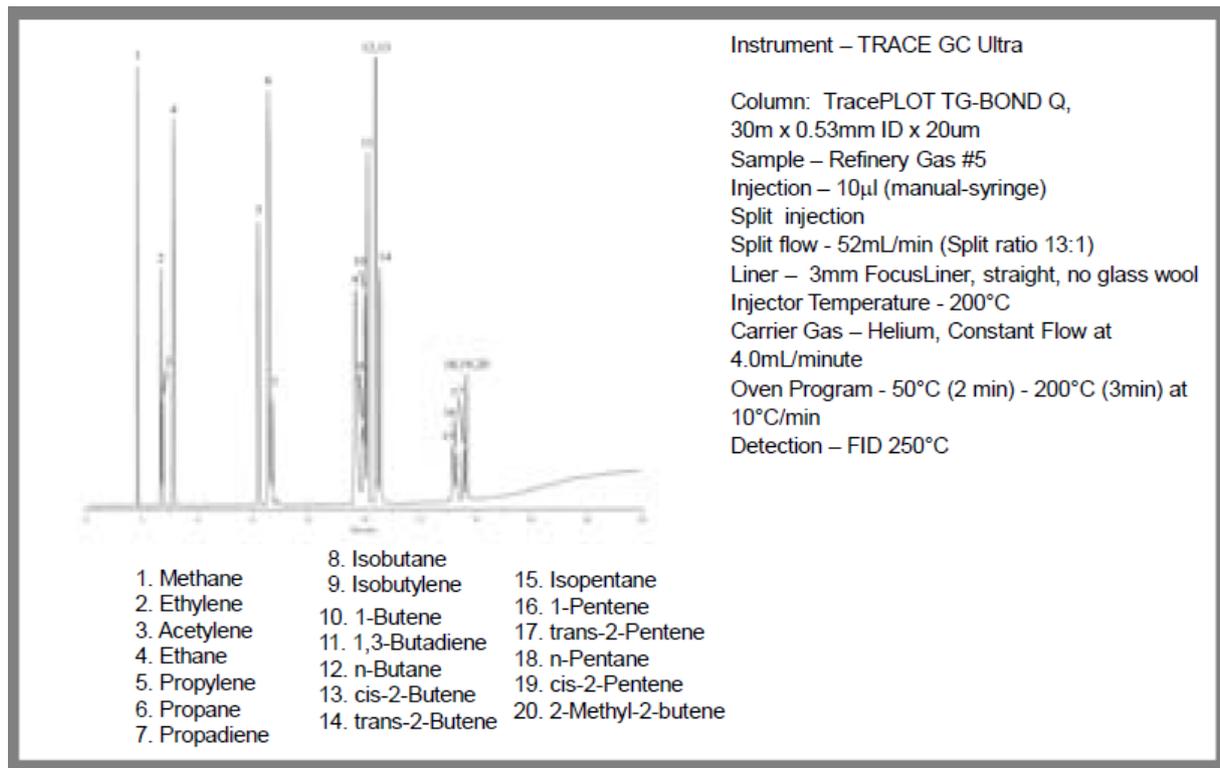


Abbildung A 8: Von *Thermo Fisher*¹⁹⁰ veröffentlichtes Chromatogramm von Raffineriegas (Kohlenwasserstoffgemisch) auf einer *Haysep Q*-Säule, wie sie auch in dieser Arbeit im GC verwendet wurde. Trotz der schlechten Qualität der Abbildung ist eine Zuordnung der angegebenen C₄-Kohlenwasserstoffe möglich (siehe Kapitel 3.4.4).

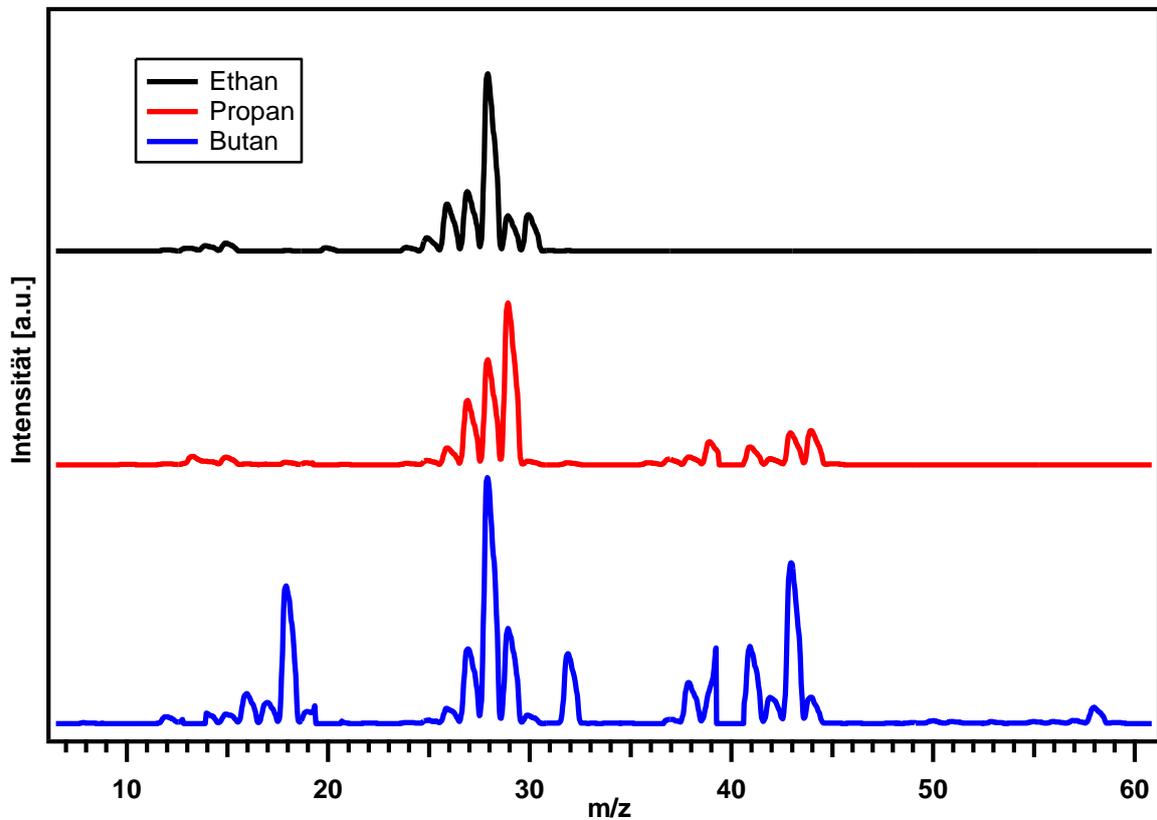
A11. Massenspektren von Ethan, Propan, Butan

Abbildung A 9: Am Reaktor aufgenommene Massenspektren von Ethan, Propan und Butan (Linde Minican) im Rahmen der QMS-Sensitivitätsbestimmung; Peaks vom gleichzeitig eindosiertem Argon ($m/z=10, 13, 20, 36, 40$) wurden auf NaN (*not a number*) gesetzt und erscheinen daher nicht in den Spektren. Im Spektrum von Butan sind erhöhte Peaks bei $m/z=18, 28$ und 32 vorhanden, die auf Luft-Verunreinigungen zurückzuführen sind.

A12. Massenspektren von Ethan, Ethylen, Propan, Propylen, Butan und Butylen aus dem NIST Chemistry webbook

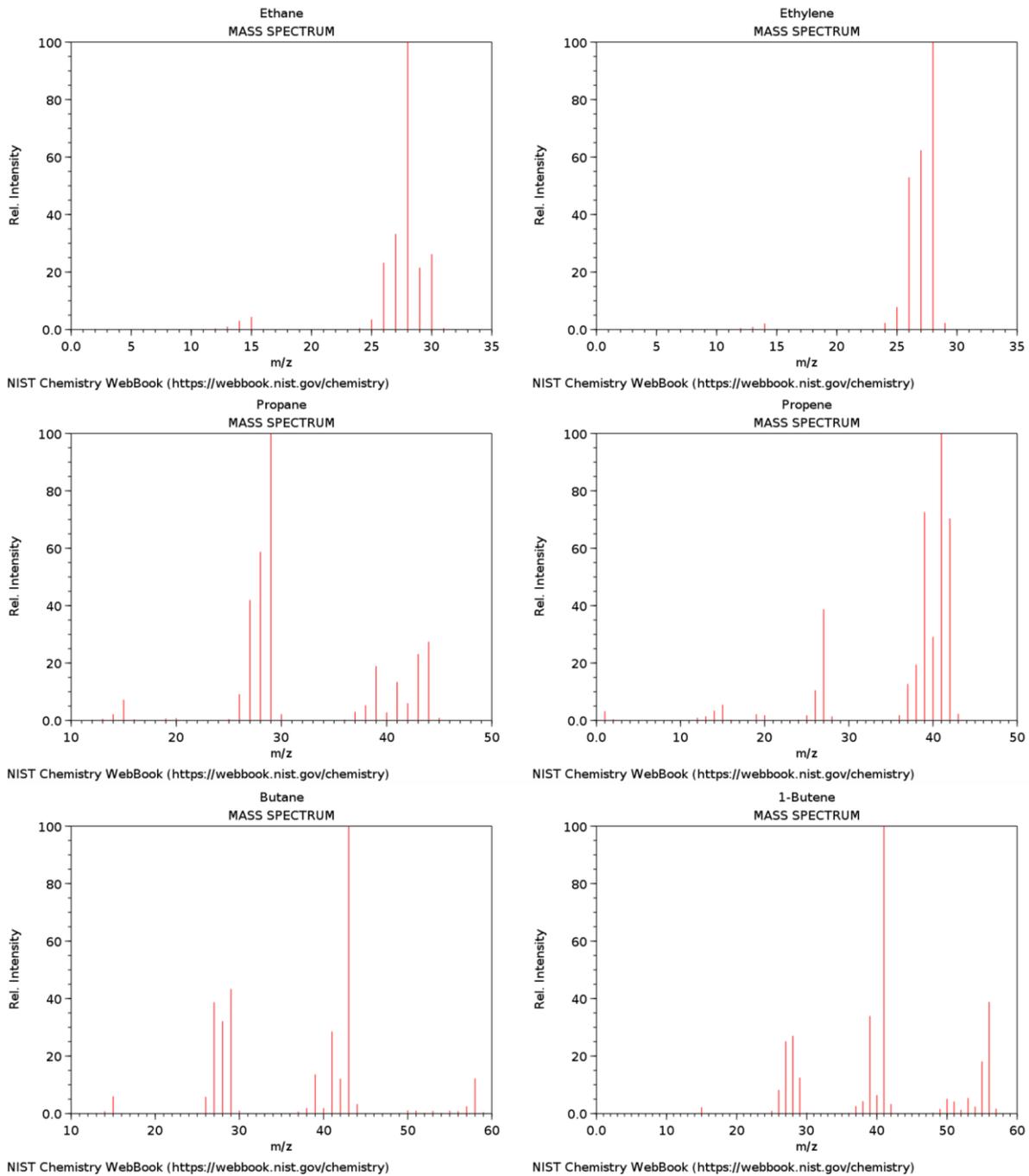


Abbildung A 10: Massenspektren von Ethan, Ethylen, Propan, Propen, Butan und But-1-en aus der NIST-Datenbank, die für die Identifikation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in den Umsatzmessungen am Reaktor verwendet wurden. Dazu wurde genutzt, dass Propan und Butan kaum bis keine Intensität auf den m/z -Verhältnissen 42, 55 und 56 aufweisen, während ihre ungesättigten Derivate bei diesen Verhältnissen vergleichsweise intensive Peaks erzeugen.

A13. Einfluss der Flussgeschwindigkeit auf die QMS-Signale

Da bei der Aktivierung der Folien auffiel, dass es bei der Umstellung der Gasflüsse zu Artefakten auf den QMS-Signalen durch das Leckventil kam (Abbildung 4.1) und die Flussexperimente bei verschiedenen großen Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Flüssen durchgeführt wurden, sollte mit einem Experiment sichergestellt werden, dass dies keinen Einfluss auf die ermittelten Aktivitäten hat. Prinzipiell hat die Flussgeschwindigkeit Einfluss auf den Konversionsgrad (den Anteil an Umgesetzten Edukten) und damit die Gaszusammensetzung, die wiederum Einfluss auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators hat.¹⁹ Da jedoch in dieser Arbeit ausschließlich kleine Proben mit einer geringen Aktivität zum Einsatz kamen war die Änderung der Gaszusammensetzung durch die ablaufende Reaktion vernachlässigbar.

Um den relevanten Bereich der Eduktgasflüsse abzudecken, wurde ein Umsatzexperiment mit einem größeren Fluss gestartet als er in den sonstigen Umsatzexperimenten verwendet wurde. Nachdem sich eine konstante Aktivität eingestellt hatte, wurde der Fluss auf einen Wert verringert, der wiederum kleiner war als in den restlichen Umsatzexperimenten. Das $H_2:CO$ -Verhältnis wurde zu 2:1 bei einem Druck von etwa 120 mbar gewählt. Begonnen wurde mit einem Gesamtfluss von 24 sccm, der nach circa 1,5 h konstanter Aktivität ($t=3$ h) auf 3 sccm reduziert wurde. Die erhaltenen Produktbildungsraten einer aktivierten 2 cm^2 -Folie sowie das im QMS beobachtete $H_2:CO$ -Verhältnis sind in Abbildung A 11 dargestellt.

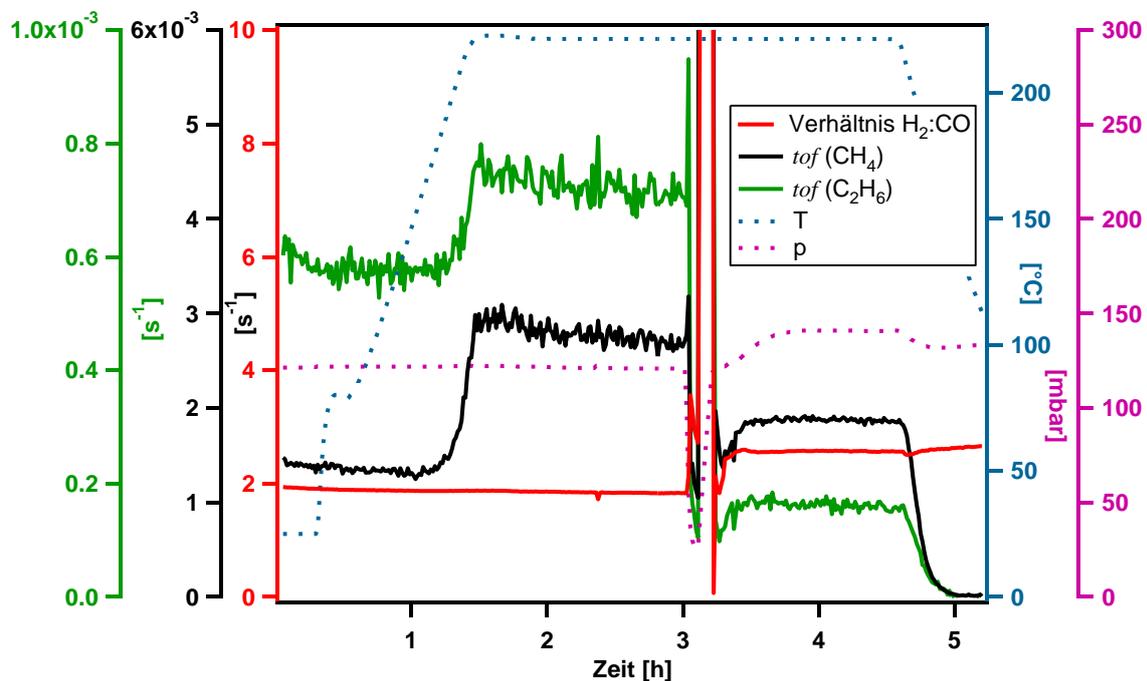


Abbildung A 11: Zeitlicher Verlauf der Produktbildungsraten von Methan und Ethan einer 2 cm^2 -Cobalt-Folie bei der Änderung des Eduktgasstroms von 24 sccm auf 3 sccm einer 2:1 $H_2:CO$ -Mischung und einem konstanten Fluss von 0,07 sccm Ar.

Es ist zu erkennen, dass sich bei der Änderung der Flüsse das Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Verhältnis geringfügig von 2 auf 2,6 ändert. Dies ist auf die geringeren Genauigkeiten der Massenflussregler bei

sehr kleinen Flüssen zurückzuführen. Weiterhin wurde zwar nach der Flussänderung der Druck wieder auf 120 mbar eingestellt, es kam jedoch zu einem Nachkriechen des Drucks auf einen Enddruck von 141 mbar. Beide Änderungen sind jedoch geringfügig, so dass im Rahmen der Messgenauigkeit der Einfluss auf die *tofs* als vernachlässigbar angenommen wurde. Die Produktbildungsraten von Methan und Ethan stiegen durch die katalytische Aktivität der Probe bei Erreichen der Reaktionstemperatur (bei ca. $t=1,5$ h) um $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ beziehungsweise $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Nach Umstellen der Eduktflüsse lagen die absoluten Werte für die Methan- und Ethan-Produktbildungsrate deutlich niedriger. Dies ist dem höheren Argon-Signal im QMS geschuldet, das durch die Verringerung des H_2 - und CO -Flusses bei konstantem Argon-Fluss und unveränderter Stellung des Leckventils entsteht. Wird jedoch der Abfall die Änderung der QMS-Signale beim Abkühlen des Reaktors (bei ca. $t=4,8$ h) zur Berechnung der Produktbildungsraten berechnet, ergeben sich eine *tof*(CH_4) von $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und eine *tof*(C_2H_6) von $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Damit stimmen die Produktbildungsraten bei beiden Flüssen weitestgehend überein, und da in den Umsatzmessungen stets die Änderung der QMS-Signale beim Hochheizen oder Abkühlen zur Berechnung der katalytischen Aktivität verwendet wurden, kann ein Einfluss der verwendeten Flussgeschwindigkeiten ausgeschlossen werden.

A14. XP-Spektren eines Co(0001)-Einkristalls vor und nach Luftkontakt

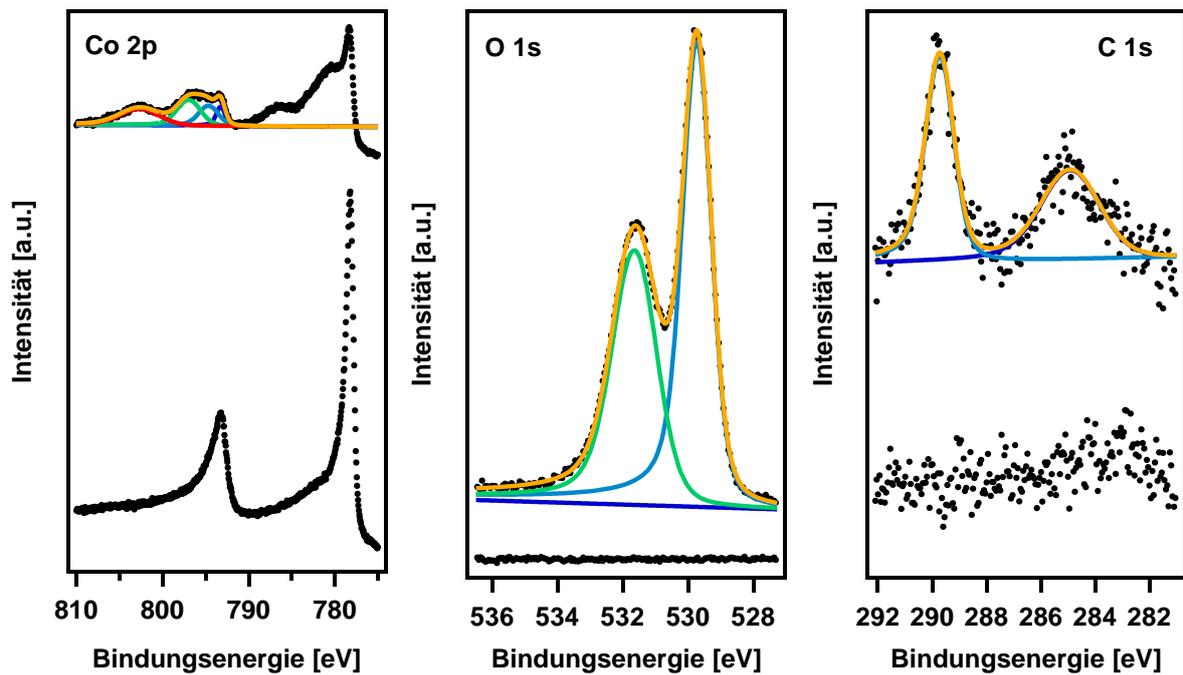


Abbildung A 12: XP-Spektren des Co(0001)-Einkristalls nach Präparation (unten) und nach 30 s in 0,5 mbar CO sowie 5 min Luftkontakt. Die Spektren nach der Präparation ergeben eine saubere Oberfläche von metallischem Co. Vor dem Kontakt zu Luft wurde der präparierte Einkristall für 30 s 0,5 mbar CO ausgesetzt, um zu testen, ob die Oxidation des Cobalts durch eine Lage adsorbiertes CO verhindert wird. Nach dem Luftkontakt ist der Kristall weitestgehend zu Co^{2+} (780 eV)¹⁶⁹ oxidiert, und im Co 2p-Spektrum ist nur noch ein kleiner Peak von metallischem Cobalt (778 eV)¹⁶⁹ erkennbar. Passend dazu zeigt das O 1s-Spektrum zwei intensive Peaks, die Hydroxid/Wasser (531,5 eV) und Metalloxid (529,5 eV) zuzuordnen sind.¹⁷² Das C 1s-Spektrum zeigt die Anwesenheit von Carbonat (290 eV) und graphitischem Kohlenstoff (285 eV) an.¹²⁷ Die Quantifizierung der Spektren ergibt etwa 2 Atom-% Carbonat, 2 Atom-% graphitischen Kohlenstoff, 13 Atom-% Hydroxid/Wasser, 19 Atom-% Oxid und 64 Atom-% Cobalt als Co^{2+} und Co^0 . Ein positiver Effekt der Hochdruck-CO-Behandlung auf die Oxidation durch Luftkontakt war also nicht festzustellen.

i. Identifizierung der Moiré-Strukturen von CO auf Co(0001) in STM-Bildern

Die hier beschriebene Anleitung zur Identifizierung der in den STM-Experimenten beobachteten Moiré-Strukturen wurde in enger Zusammenarbeit mit Dr. Patrick Zeller für die Publikation „*High-pressure CO phases on Co(0001) and their possible role in the Fischer-Tropsch synthesis*“²³⁵ verfasst und für diese Arbeit übernommen.

Im Rahmen der STM-Experimente in CO-Atmosphäre konnte in zahlreichen STM-Bildern der Hochdruck-CO-Phasen auf Co(0001) bei Raumtemperatur das CO-Gitter und eine Periodizität der Moiré-Struktur aufgelöst werden. Da aber in STM-Bildern nur die oberste Lage der Probe abgebildet wird, war die Orientierung des Co(0001)-Einkristalls (des Grundgitters) unter der CO-Phase nicht zu erkennen. Eine direkte Lösung der Strukturen war daher nicht möglich.

Die Orientierung des Einkristalls war zwar aus Vergleichsmessungen auf etwa $\pm 5^\circ$ genau bekannt, dies ist aber für eine genaue Analyse nicht ausreichend. Zudem wurde die Analyse durch eine leichte Verzerrung der STM-Bilder auf Grund der Drift des STMs erschwert. Um dennoch aus den STM-Bildern die wahrscheinlichste Struktur der CO Phase und damit die Bedeckung ermitteln zu können, wurde angenommen, dass die in den STM-Bildern erkennbaren hexagonalen Strukturen durch die Überlagerung einer Lage aus hexagonal angeordneten CO-Molekülen und dem Grundgitter hervorgerufen werden. Haben die beiden hexagonalen Gitter unterschiedliche Gitterabstände und sind verdreht zueinander entstehen sogenannte Moiré-Strukturen. Mit dieser Annahme konnte zur Lösung der Strukturen eine von Patrick Zeller und Sebastian Günther entwickelte Moiré-Analyse durchgeführt werden.^{159, 233-234}

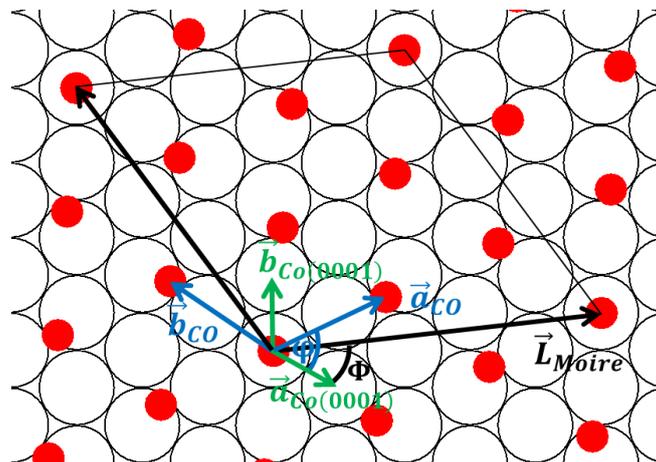


Abbildung A 13: Schematisch Darstellung einer zufällig gewählten Moiré-Struktur die sich durch eine Überlagerung des Co(0001)-Gitters (schwarze Kreise) und des CO-Gitters (rote Punkte) ergibt. Eingezeichnet sind die Basisvektoren des Co(0001)-Gitters (grün) und des CO-Gitters (blau) sowie die Winkel zwischen Co(0001)- und CO-Gitter φ und zwischen Co(0001)- und Moiré-Gitter Φ .

Diese Analyse setzt voraus, dass die zu analysierenden Moiré-Strukturen kommensurabel sind. Dies ist der Fall, wenn der Moirégittervektor $\vec{L}_{Moiré}$ sich als Summe aus ganzzahligen Vielfachen der Grundgittervektoren $\vec{a}_{Co(0001)}$ und $\vec{b}_{Co(0001)}$:

$$\vec{L}_{\text{Moiré}} = m\vec{a}_{\text{Co}(0001)} + n\vec{b}_{\text{Co}(0001)} \quad (\text{A.1})$$

und gleichzeitig als Summe aus ganzzahligen Vielfachen der CO-Gittervektoren \vec{a}_{CO} und \vec{b}_{CO} darstellen lässt:

$$\vec{L}_{\text{Moiré}} = r\vec{a}_{\text{CO}} + s\vec{b}_{\text{CO}} \quad (\text{A.2})$$

Die Koeffizienten m, n, r und s sind ganze Zahlen, Diese Bedingungen lassen sich auch in Form der folgenden Gleichung schreiben, in der $\vec{a}_{\text{Co}(0001)}$ und \vec{a}_{CO} die Beträge der Grundgittervektoren beziehungsweise der CO-Gittervektoren sind:

$$a_{\text{Co}(0001)}^2 (m^2 + n^2 - mn) = a_{\text{CO}}^2 (r^2 + s^2 - rs) \quad (\text{A.3})$$

Wie in Abbildung A13 dargestellt sind die Gittervektoren im Realraum mit einem Winkel von 120° zueinander definiert. Im reziproken Raum ergibt sich dadurch ein Winkel von 60° zwischen den Gittervektoren. Bei der Analyse wird das Moiré-Gitter als Schwebung zwischen zwei Raumfrequenzen beschrieben. Die Raumfrequenzen ergeben sich aus den periodischen Gittern von Substrat und der Adsorbat-Lage, und das Moiré-Gitter wird durch den Differenzvektor zwischen den beiden Raumfrequenzen ausgedrückt. Wenn nur Raumfrequenzen erster Ordnung in die Analyse einbezogen werden, kann der Differenzvektor $\vec{K}_{\text{Moiré}}$ beschrieben werden als

$$\vec{K}_{\text{Moiré}} = (1,0)_{\text{CO}} - (1,0)_{\text{Co}(0001)} \quad (\text{A.4})$$

Für die Berechnung der Differenzvektoren wird zur Vereinfachung die Grundgitterkonstante $a_{\text{Co}(0001)}$ konstant gehalten und das Adsorbatgitter über den Rotationswinkel φ zum Grundgitter und über das Verhältnis der Realraum-Gitterkonstanten $x = \frac{a_{\text{Co}(0001)}}{a_{\text{CO}}}$ beschrieben. Das Moiré-Gitter wird im Realraum aus dessen Länge $L(x, \varphi) = a_{\text{Co}(0001)} l(x, \varphi)$ und dessen Rotation $\Phi(x, \varphi)$ gegenüber dem Grundgitter ausgedrückt. Damit lassen sich für die Indizes m, n, r und s folgende Gleichungen aufstellen:

$$m = \frac{1}{\sqrt{3}} l \sin(\Phi) + l \cos(\Phi) \quad (\text{A.5})$$

$$n = \frac{2}{\sqrt{3}} l \sin(\Phi) \quad (\text{A.6})$$

$$r = \frac{1}{\sqrt{3}}lx \sin(\Phi - \varphi) + lx \cos(\Phi - \varphi) \quad (\text{A.7})$$

$$s = \frac{2}{\sqrt{3}}lx \sin(\Phi - \varphi) \quad (\text{A.8})$$

Mit den Gleichungen für $l(x, \varphi)$ und $\Phi(x, \varphi)$:

$$l(x, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{1 + x^2 - 2x\cos(\varphi)}} \quad (\text{A.9})$$

$$\Phi(x, \varphi) = \arccos \frac{x\cos(\varphi) - 1}{\sqrt{1 + x^2 - 2x\cos(\varphi)}} \quad (\text{A.10})$$

Zur Identifizierung möglicher kommensurabler Moiré-Strukturen (alle vier Indizes sind ganzzahlig) werden die Funktionen $m(x, \varphi)$, $n(x, \varphi)$, $r(x, \varphi)$ und $s(x, \varphi)$ berechnet, die Abweichungen vom jeweils nächsten ganzzahligen Nachbarn ermittelt und über die Beträge der Abweichungen summiert. Diese Gesamtabweichung wird schließlich in Kommensurabilitätsplots als Fläche in einem (x, φ) -Parameterraum dargestellt, wie es beispielsweise in Abbildung A 14(d+e) dargestellt ist. An allen Punkten, an denen die Fläche den Wert Null aufweist, ergibt sich eine kommensurable Moiré-Struktur mit den zugehörigen Werten für x und φ . Die entsprechenden Stellen sind in den Kommensurabilitätsplots als gelbe Bereiche markiert. Ebenfalls sind in den Plots iso-Linien eingezeichnet, an denen einer der Indizes (m, n, r, s) einen ganzzahligen Wert aufweist.

Nicht alle experimentell möglichen Moiré-Strukturen werden durch die Gleichungen (A.5) – (A.8) gefunden. Um diese dennoch zu lösen, kann die sogenannte Moiré-Zellen-Vergrößerungsmethode angewandt werden. Dazu werden die genannten Berechnungen mit einem Vielfachen der Moiré-Einheitszelle durchgeführt, wobei der Vergrößerungsfaktor mit der Symmetrie des hexagonalen Symmetrie der verwendeten Gitter kompatibel sein muss und daher nur die Werte 3, 4, 7, 9, ... möglich sind.²³⁴

Wie bereits angesprochen, konnten die Indizes m, n, r und s für die Analyse der CO-Strukturen nicht direkt aus den STM-Bildern gewonnen werden, da nur das CO- und das Moiré-Gitter sichtbar waren. Um diese Problematik zu umgehen, wurden in den Fouriertransformierten der STM-Bilder die sichtbaren Reflexe des CO-Gitters in Bezug auf die ebenfalls sichtbaren Reflexe der Moiré-Struktur indiziert und daraus r und s berechnet. Die Indizierung im Fourier-Raum hat den Vorteil, dass die Reflexe bereits eine Mittelung der Gitterabstände in den STM-Bildern enthalten.²⁵⁵ Zur Identifizierung der Moiré-Strukturen wurde in den berechneten Kommensurabilitätsplots a_{CO} auf Werte im Bereich 0,2507 nm bis 0,434 nm beschränkt, da erwartet wurde, dass der CO-CO-Abstand größer als der Co-Co-Abstand auf Co(0001) (0,2507 nm) und kleiner als der CO-CO-Abstand der $(\sqrt{3}x\sqrt{3} R30^\circ)$ -Überstruktur von CO auf Co(0001) (0,434 nm) ist. Auch wurde der Winkel φ zwischen

CO- und Grundgitter eingeschränkt, da, wie bereits erwähnt, dieser auf einige Grad genau bekannt war.

Zum leichteren Verständnis der im folgenden Schritt für Schritt beschriebenen Analyse, wird diese anhand der Struktur von CO auf Co(0001) erklärt, die bei 100 mbar und Raumtemperatur beobachtet wurde. Zur Veranschaulichung dienen die in Abbildung A 14 dargestellten Bilder. Die Nummerierungen (a-f) in der Erklärung beziehen sich auf die Abbildungen (a-f):

- (a) Für die Analyse wurden STM-Bilder ausgewählt, in denen sowohl das CO Gitter, als auch das Moiré-Gitter aufgelöst werden konnten.
- (b) Für die Indizierung der CO- (rote Kreise) und Moiré-Reflexe (türkise Kreise) wurden in den Fouriertransformierten der STM-Bilder Gitter aufgespannt, die auf den zum (0,0)-Reflex naheliegendsten Reflexen basieren. Der Winkel zwischen den Gittervektoren wurde zu 60° gewählt, wie er auch in den Kommensurabilitätsplots für den reziproken Raum definiert ist.
- (c) Wurden mit dem erhaltenen Gitter nicht alle Reflexe abgedeckt - wie es beim gezeigten Fall für die rot markierten Reflexe in (b) zutrifft -, wurde das Gitter um einen Faktor $1/3$ oder $1/4$ verkleinert. Bei der Verkleinerung um $1/3$ muss beachtet werden, dass dies eine Drehung des Gitters um 30° beinhaltet. Die Verkleinerung des Gitters im reziproken Raum entspricht im Realraum einer Vergrößerung der Einheitszelle um den Faktor 3 beziehungsweise 4 (Moiré-Zellen-Vergrößerungsmethode). Deckte das aufgespannte Gitter alle Reflexe ab, wurden die zum CO-Gitter gehörenden Reflexe identifiziert und das Moiré-Gitter als Überstruktur auf dem CO-Gitter indiziert. Für die Umrechnung der Indizierung im reziproken Raum in den Realraum wurde die Matrixnotation verwendet. Bei dieser werden die Gittervektoren der Überstruktur \vec{h} (in diesem Fall des Moiré-Gitters) in Abhängigkeit der Basisvektoren des Grundgitters (in diesem Fall des CO-Gitters) ausgedrückt als:

$$\vec{h}_1 = m_{11}^* \vec{g}_1 + m_{12}^* \vec{g}_2 \quad \text{und} \quad \vec{h}_2 = m_{21}^* \vec{g}_1 + m_{22}^* \vec{g}_2$$

und zusammengefasst zu:

$$\begin{pmatrix} \vec{h}_1 \\ \vec{h}_2 \end{pmatrix} = \underline{M}^* \cdot \begin{pmatrix} \vec{g}_1 \\ \vec{g}_2 \end{pmatrix}$$

mit

$$\underline{M}^* = \begin{pmatrix} m_{11}^* & m_{12}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* \end{pmatrix}$$

Für das Beispiel ergibt sich im reziproken Raum mit den eingezeichneten Vektoren (\vec{g}_1 und \vec{g}_2 zu den rot markierten Reflexen, \vec{h}_1 und \vec{h}_2 zu den blau markierten Reflexen):

$$\vec{g}_1 = 5\vec{h}_1 + \vec{h}_2 \quad \text{und} \quad \vec{g}_2 = -\vec{h}_1 + 6\vec{h}_2$$

und daraus die Matrix

$$\underline{M}^* = \begin{pmatrix} \frac{6}{31} & -\frac{1}{31} \\ \frac{1}{31} & \frac{5}{31} \end{pmatrix}.$$

(d) Für den Realraum kann aus der Matrix \underline{M}^* und deren Determinante $|\underline{M}^*|$ die Matrix

$$\underline{M} = \begin{pmatrix} \frac{m_{22}^*}{|\underline{M}^*|} & -\frac{m_{21}^*}{|\underline{M}^*|} \\ -\frac{m_{12}^*}{|\underline{M}^*|} & \frac{m_{11}^*}{|\underline{M}^*|} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 & -1 \\ 1 & 6 \end{pmatrix} \text{ berechnet werden. Diese Matrix entspricht zwei Moiré-}$$

Gittervektoren mit $(r, s) = (5, -1)$ und $(1, 6)$. Wegen der Rotationssymmetrie gibt es vier weitere Vektoren, mit $(r, s) = (6, 5)$, $(-5, 1)$, $(-6, -5)$ und $(-1, -6)$. Und wegen der Spiegelsymmetrie der CO-Lage gibt es sechs weitere Vektoren, mit $(r, s) = (6, 1)$, $(5, 6)$, $(-1, 5)$, $(-6, -1)$, $(-5, -1)$ und $(1, -5)$. Von diesen 12 Lösungen bleibt wegen der erwähnten Einschränkungen für x und φ nur die Lösung $(-1, 5)$ übrig. Bei dieser ist $x = 0,7954$ und $\varphi = 12,82^\circ$.

(e) Mit diesen Werten für φ und x wurden schließlich im selben Kommensurabilitätsplot die Realraumkoeffizienten (m, n) des Moiré-Gitters bezüglich des Grundgitters ermittelt. Für das Beispiel wurde damit ein Moiré-Gitter bei $(m, n) = (-3, 5)$ erhalten.

(f) Die sich aus den Kommensurabilitätsplot ergebenden CO-CO-Abstände und die Drehung des CO-Gitters bezüglich des Grundgitters wurden schließlich für ein Moiré-Strukturmodell genutzt. In der für das Beispiel erhaltenen Struktur in Abbildung A 14(f) ist zur Veranschaulichung auch die Zerlegung eines Moiré-Gittervektors in -3 Grundgittervektoren $\vec{a}_{Co(0001)}$ und +5 Grundgittervektoren $\vec{b}_{Co(0001)}$ eingezeichnet. In der schematischen Darstellungen ist zudem erkennbar, dass eine kleinere sub-Zelle in der Struktur enthalten ist, die neben den CO-Molekülen auf *on-top*-Positionen durch zusätzliche CO-Moleküle auf nahezu *on-top*-Positionen aufgespannt wird. Diese sub-Zelle ist nur ein Viertel so groß wie die eigentliche Einheitszelle und ist den STM-Bildern deutlicher erkennbar. Sie ist der Grund, warum in den Fouriertransformierten das Gitter aus den Reflexen nahe dem (0,0)-Reflex um einen Faktor 4 zu groß ist. Erst durch die genaue Analyse im Fourierraum ergibt sich die eigentliche Einheitszelle der Moiré-Struktur.

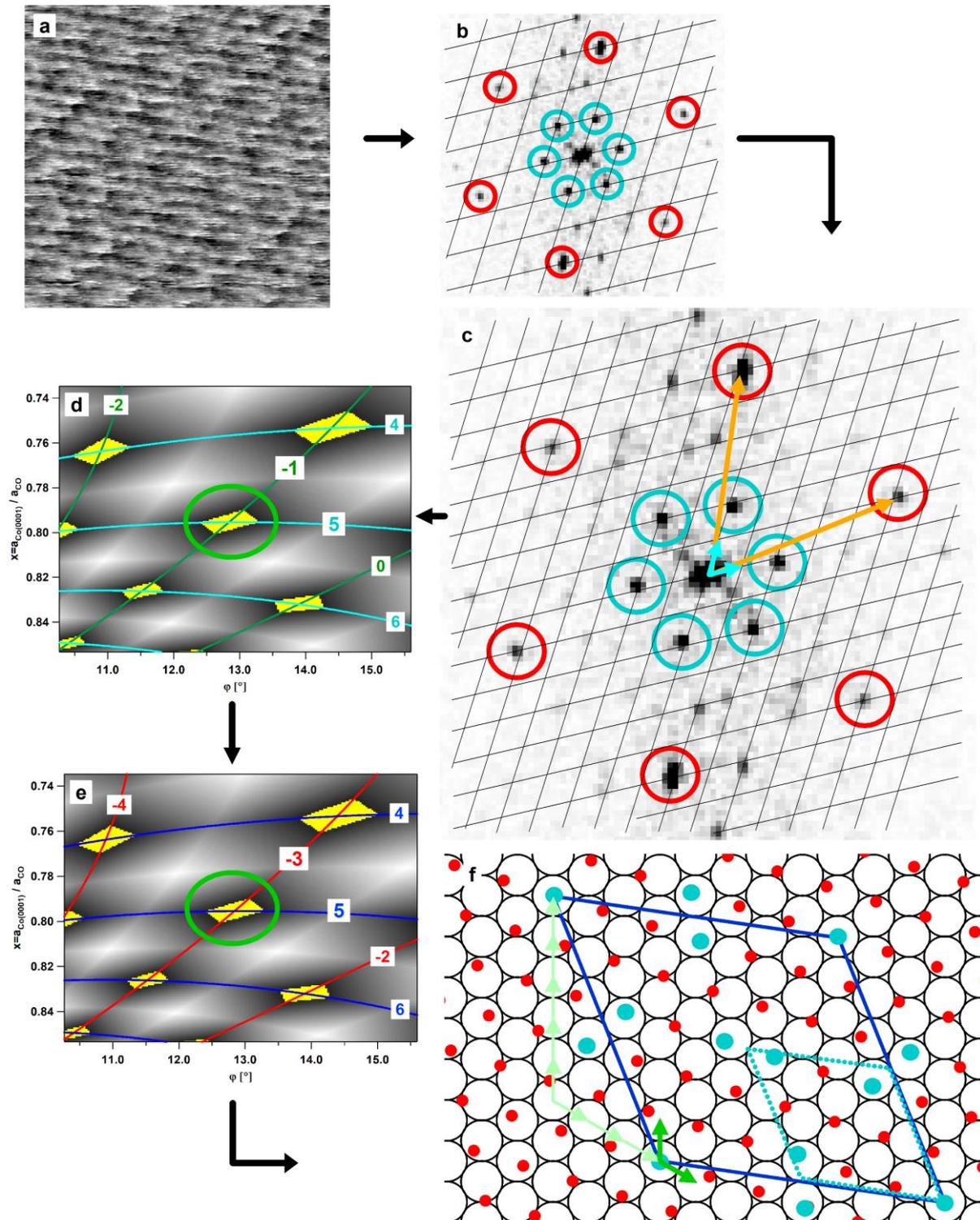


Abbildung A 14: Moiré-Analyse anhand der CO-Struktur bei 100 mbar CO auf Co(0001) und Raumtemperatur: (a) STM-Bild; (b) Fouriertransformierte des STM-Bilds mit Gitter basierend auf den Moiré-Reflexen (türkise Kreise, rote Kreise markieren die CO Reflexe); (c) Fouriertransformierte mit Gitter, dessen Einheitszelle um den Faktor 4 kleiner ist als in (b), türkise Pfeile markieren die Moiré-Vektoren $\vec{h}_{1,2}$ und gelbe Pfeile die Vektoren des CO-Gitters $\vec{g}_{1,2}$; (d) Ausschnitt aus dem Kommensurabilitätsplot mit den iso-Linien des CO-Gitters, gelbe Bereiche zeigen mögliche Moiré-Strukturen, der grüne Kreis markiert die Moiré-Struktur bei $r=-1$, $s=5$; (e) Ausschnitt aus dem Kommensurabilitätsplot mit den iso-Linien des Co(0001)-Gitters; für das Moiré-Gitter ergeben sich die Indizes (m, n) zu $(-3, 5)$; (f) schematische Darstellung der Moiré-Struktur basierend auf dem CO-CO-Abstand und der Drehung des CO-Gitters bezüglich des Grundgitters, zusätzlich sind die Basisvektoren der Co(0001)-Oberfläche grün und die Zerlegung des Moirégittervektors in diese Basisvektoren hellgrün

ingezeichnet (Grundgitter in schwarzen Kreisen, CO als rote Punkte, CO auf *on top*- oder nahezu *on top*-Positionen in türkis). Eine sub-Zelle ist durch gestrichelte Linien eingezeichnet. Diese ergibt sich durch die CO-Moleküle auf *on top*-Positionen und CO-Molekülen, die auf nahezu *on top*-Positionen sitzen. Die mit türkisen Kreisen in (b) und (c) markierten Reflexe entsprechen dieser sub-Zelle und nicht der tatsächlichen Einheitszelle der Moiré-Struktur, weshalb das darauf basierende Gitter in (b) nicht alle Reflexe erfasst. ((a) $5 \times 5 \text{ nm}^2$, $U_T = 1,5 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$, gefiltert; (a-c) entnommen Böller *et al.*²³⁵, mit Erlaubnis von ACS Catalysis).

A15. Kartenmesser zur Vermessung der Stufenlänge



Abbildung A 15: Kartenmesser, wie er in dieser Arbeit zur Vermessung der Länge aller Stufenkanten eines jeden STM-Bildes verwendet wurde.

A16. Stufendichten des ausgeheilten und gesputterten Co(0001)-Einkristalls

Tabelle A 7: Stufendichten des ausgeheilten Co(0001)-Einkristalls in 950 mbar 2:1 H₂:CO in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Zeit nach Heizen auf 220 °C). Die Daten entstammen drei verschiedenen Messtagen A, B und D. An den Messtagen C und E wurden Experimente mit dem gesputterten Einkristall durchgeführt (siehe Tabelle A 8).

Reaktionszeit [h]	Stufendichte [nm ⁻²]	Messtag	Reaktionszeit [h]	Stufendichte [nm ⁻²]	Messtag
0,08	0,41	B	1,77	0,47	D
0,17	0,31	D	1,83	0,26	B
0,25	0,25	D	1,83	0,37	D
0,58	0,32	D	1,97	0,32	D
0,83	0,3	B	2,50	0,31	B
0,92	0,29	D	3,50	0,52	B
0,95	0,33	A	3,92	0,51	D
1,00	0,40	D	4,42	0,32	D
1,33	0,33	D	4,83	0,60	B
1,67	0,62	D	5,33	0,44	B
1,75	0,39	D	5,67	0,30	B
Ø 0,38 ± 0,10					

Tabelle A 8: Stufendichten des gesputterten Co(0001)-Einkristalls in 950 mbar 2:1 H₂:CO in Abhängigkeit der Reaktionszeit (Zeit nach Heizen in 220 °C). Die farblichen Einteilungen entsprechen den Einteilungen in die drei Zeitintervalle 0 – 1,5 h, 1,5 – 3,5 h und 3,5 – 6 h, über die für die Struktur-Aktivität-Korrelation gemittelt wurde. Für die Einteilung der Messtage siehe Tabellenüberschrift von Tabelle A 7.

Reaktionszeit [h]	Stufendichte [nm ⁻²]	Messtag	Reaktionszeit [h]	Stufendichte [nm ⁻²]	Messtag
0,25	1,45	E	3,17	0,84	C
0,37	1,44	E	3,33	0,88	C
0,40	1,31	E	3,47	0,91	C
0,43	1,42	C	3,50	1,02	C
0,67	1,13	E	3,58	1,35	E
0,73	1,28	E	3,67	1,25	E
0,75	1,23	C	3,75	0,95	C
0,82	1,21	E	3,75	1,30	E
0,90	1,25	E	3,83	1,20	E
1,00	1,15	C	4,18	0,85	C
1,33	1,45	E	4,25	1,41	E
1,50	1,06	C	4,58	0,80	C
1,53	1,35	E	4,75	0,85	C
1,73	1,44	E	5,03	1,00	C
2,00	0,99	C	5,38	1,10	C
2,00	1,53	E	5,58	0,55	C
2,33	1,00	C	5,75	0,74	C
2,83	0,98	C	6,00	0,72	C
3,00	0,91	C			

A17. Produktbildungsraten der Co(0001)-Oberfläche bei 950 mbar im Detail

Tabelle A 9: Produktbildungsraten (*tofs*) [10^{-4} s^{-1}] der ersten Messreihe mit dem ausgeheilten und gesputterten Co(0001)-Einkristall in 950 mbar einer 2:1 H₂:CO-Mischung und 220 °C Proben temperatur. Neben den auf den H₂/CO-Peak normierten Werten sind in hellgrauer Schrift zusätzlich die gemessenen nicht-normierten Werte aufgeführt. Butan konnte auf Grund der kleinen Konzentrationen in dieser ersten Messreihe nicht detektiert werden. Ebenso konnten Propan und But-1-en nicht in allen Messungen quantifiziert werden.

Zeit [h]	<i>tof</i> (CH ₄)	<i>tof</i> (C ₂ H ₄)	<i>tof</i> (C ₂ H ₆)	<i>tof</i> (C ₃ H ₆)	<i>tof</i> (C ₃ H ₈)	<i>tof</i> (C ₄ H ₈)	<i>tof</i> (CO)
ausgeheilt							
1	51	5,1	0,99	6,0	0,46	3,0	94
	29	2,9	0,57	3,4	0,26	1,7	54
2	49	4,4	0,91	4,6	0,42	1,3	80
	26	2,3	0,49	2,4	0,23	0,7	43
3	49	4,2	0,79	4,2	0,43	2,0	81
	26	2,2	0,41	2,2	0,22	1,0	42
4	49	4,6	0,52	3,9	0,30	1,2	77
	25	2,3	0,26	1,9	0,15	0,6	38
5	48	3,5	0,74	3,3	0,23	2,0	75
	24	1,7	0,37	1,6	0,07	1,0	37
6	45	3,6	0,90	3,0	0,30	1,1	68
	22	1,8	0,44	1,5	0,15	0,5	33
gesputtert							
1	91	13	1,4	12	0,60	2,6	167
	46	6,3	0,68	6,0	0,30	1,3	84
2	87	11	1,1	10	0,53	3,3	154
	43	5,2	0,53	4,9	0,26	1,6	77
3	82	8,9	1,2	9,2	0,46	1,7	138
	40	4,3	0,60	4,5	0,22	0,8	67
4	82	11	0,69	7,4	0,93	--	130
	39	5,2	0,33	3,6	0,45	--	62
5	73	7,9	1,1	6,8	0,31	--	112
	35	3,8	0,52	3,2	0,15	--	53
6	71	8,3	0,87	7,5	--	--	112
	33	3,9	0,40	3,5	--	--	52
ausgeheilt							
1	57	5,6	0,84	5,9	0,25	1,3	93
	26	2,5	0,38	2,7	0,11	0,60	42
2	55	5,6	0,58	4,7	0,29	1,5	88
	25	2,5	0,26	2,1	0,13	0,64	39
3	54	4,5	0,73	3,8	0,21	1,4	82
	23	1,9	0,31	1,6	0,09	0,58	35
4	52	4,5	0,67	3,9	0,35	1,4	81
	22	1,9	0,29	1,6	0,15	0,58	34
5	51	4,5	0,62	4,0	0,48	1,4	80
	22	1,9	0,26	1,7	0,20	0,58	34
6	47	3,4	0,45	2,9	0,36	1,2	69
	19	1,4	0,18	1,2	0,15	0,48	29

Tabelle A 10: Produktbildungsraten (*tof*s) [10^{-4} s^{-1}] der zweiten Messreihe (ca. einen Monat nach der ersten Messreihe aufgenommen) mit dem ausgeheilten und gesputterten Co(0001)-Einkristall in 950 mbar einer 2:1 H₂:CO-Mischung und 220 °C Probertemperatur. Neben den auf den H₂/CO-Peak normierten Werten sind in hellgrauer Schrift zusätzlich die gemessenen nicht-normierten Werte aufgeführt.

Zeit [h]	<i>tof</i> (CH ₄)	<i>tof</i> (C ₂ H ₄)	<i>tof</i> (C ₂ H ₆)	<i>tof</i> (C ₃ H ₆)	<i>tof</i> (C ₃ H ₈)	<i>tof</i> (C ₄ H ₈)	<i>tof</i> (C ₄ H ₁₀)	<i>tof</i> (CO)
ausgeheilt								
1	46	7,1	0,68	7,3	0,43	3,2	0,19	99
	18	2,8	0,26	2,9	0,17	1,25	0,08	39
2	45	5,7	0,40	6,0	0,35	2,4	0,10	86
	17	2,1	0,15	2,3	0,13	0,90	0,04	32
3	42	5,4	0,61	5,1	0,51	1,6	0,20	78
	15	2,0	0,22	1,9	0,19	0,60	0,07	29
4	42	5,1	0,50	4,7	0,50	1,7	0,10	76
	15	1,9	0,19	1,7	0,19	0,63	0,04	28
5	41	4,6	0,51	4,3	0,20	1,7	0,10	72
	15	1,7	0,18	1,6	0,07	0,63	0,04	26
6	43	4,5	0,41	3,7	0,20	1,4	0,20	71
	15	1,6	0,15	1,3	0,07	0,51	0,07	26
gesputtert								
1	71	13	1,0	15	0,85	7,0	0,26	176
	31	5,9	0,45	6,7	0,38	3,10	0,11	78
2	66	12	0,90	13	0,67	5,6	0,30	156
	29	5,2	0,40	5,7	0,30	2,47	0,13	69
3	61	10	0,78	11	0,49	4,2	0,34	136
	27	4,6	0,34	4,8	0,21	1,85	0,15	59
4	59	9,1	0,66	8,2	0,37	3,4	0,22	119
	25	3,8	0,27	3,4	0,15	1,39	0,09	49
5	56	8,6	0,72	8,0	0,45	3,0	0,27	113
	23	3,6	0,30	3,3	0,19	1,23	0,11	47
6	55	7,7	0,56	7,5	0,56	2,7	0,19	107
	22	3,1	0,22	3,0	0,22	1,07	0,07	43

Literatur

- [1] Thomas, J. M.; Thomas, W. J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; VCH: Weinheim, **1997**.
- [2] Schlögl, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3465-3520.
- [3] Schüth, F., *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 92-103.
- [4] Oosterbeek, H., *PCCP* **2007**, *9*, 3570-3576.
- [5] Weststrate, C. J.; Ciobîcă, I. M.; Saib, A. M.; Moodley, D. J.; Niemantsverdriet, J. W., *Catal. Today* **2014**, *228*, 106-112.
- [6] Freund, H. J.; Kuhlenbeck, H.; Libuda, J.; Rupprechter, G.; Bäumer, M., *et al.*, *Top. Catal.* **2001**, *15*, 201-209.
- [7] Bartholomew, C. H.; Farrauto, R. J., *Fundamentals of industrial catalytic processes*; 2. Aufl.; Wiley-Interscience: Hoboken, New Jersey, **2006**.
- [8] Fischer, F.; Tropsch, H. Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege. DRP 484337, **1925**.
- [9] Shell <https://www.shell.com/about-us/major-projects/pearl-gtl/pearl-gtl-an-overview.html>.
<https://www.shell.com/about-us/major-projects/pearl-gtl/pearl-gtl-an-overview.html>
(besucht am 28.10.2019).
- [10] Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1692-1744.
- [11] van Vliet, O. P. R.; Faaij, A. P. C.; Turkenburg, W. C., *Energy Convers. Manage.* **2009**, *50*, 855-876.
- [12] Ail, S. S.; Dasappa, S., *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *58*, 267-286.
- [13] Mennicken, L.; Janz, A.; Roth, S., *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23*, 11386-11392.
- [14] Chiche, D.; Diverchy, C.; Lucquin, A.-C.; Porcheron, F.; Defoort, F., *Oil Gas Sci. Technol.* **2013**, *68*, 707-723.
- [15] Shishao, T.; Ju, S.; Shenzhao, L.; Maoqian, M.; Hanxian, G., *Fuel Sci. Technol. Int.* **1990**, *8*, 1037-1048.
- [16] Geerlings, J. J. C.; Wilson, J. H.; Kramer, G. J.; Kuipers, H. P. C. E.; Hoek, A., *et al.*, *Appl. Catal., A* **1999**, *186*, 27-40.
- [17] Leckel, D., *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 2342-2358.
- [18] Vannice, M. A., *J. Catal.* **1975**, *37*, 449-461.
- [19] Yang, J.; Ma, W.; Chen, D.; Holmen, A.; Davis, B. H., *Appl. Catal., A* **2014**, *470*, 250-260.
- [20] Davis, B. H., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 8938-8945.
- [21] Davis, B. H., *Catal. Today* **2003**, *84*, 83-98.
- [22] Dry, M. E., *Catal. Today* **2002**, *71*, 227-241.
- [23] Oukaci, R.; Singleton, A. H.; Goodwin, J. G., *Appl. Catal., A* **1999**, *186*, 129-144.
- [24] van Helden, P.; Ciobîcă, I. M.; Coetzer, R. L. J., *Catal. Today* **2016**, *261*, 48-59.
- [25] van Santen, R. A.; Markvoort, A. J.; Filot, I. A. W.; Ghouri, M. M.; Hensen, E. J. M., *PCCP* **2013**, *15*, 17038-17063.
- [26] Van Santen, R. A., *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 57-66.
- [27] Mahmoudi, H.; Mahmoudi, M.; Doustdar, O.; Jahangiri, H.; Tsolakis, A., *et al.*, *bfuel* **2017**, *2*, 11-31.
- [28] Mousavi, S.; Zamaniyan, A.; Irani, M.; Rashidzadeh, M., *Appl. Catal., A* **2015**, *506*, 57-66.
- [29] Hammer, B.; Nørskov, J. K., Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. In *Advances in Catalysis*, Gates, C. B.; Knözinger, H., Eds. Academic Press: **2000**; Vol. 45, pp 71-129.

- [30] Wilson, J.; de Groot, C., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7860-7866.
- [31] Schulz, H., *Catal. Today* **2014**, *228*, 113-122.
- [32] Banerjee, A.; Navarro, V.; Frenken, J. W. M.; van Bavel, A. P.; Kuipers, H. P. C. E., *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1996-2001.
- [33] Banerjee, A.; van Bavel, A. P.; Kuipers, H. P. C. E.; Saeys, M., *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4756-4760.
- [34] Zhang, X.-Q.; van Santen, R. A.; Hensen, E. J. M., *ACS Catal.* **2014**, 596-601.
- [35] Geerlings, J. J. C.; Zonneville, M. C.; de Groot, C. P. M., *Surf. Sci.* **1991**, *241*, 302-314.
- [36] Lahtinen, J.; Somorjai, G. A., *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, 387-397.
- [37] Geerlings, I. J. C.; Zonneville, M. C.; de Groot, C. P. M., *Catal. Lett.* **1990**, *5*, 309-314.
- [38] Geerlings, J. J. C.; Zonneville, M. C.; de Groot, C. P. M., *Surf. Sci.* **1991**, *241*, 315-324.
- [39] Beitel, G. A.; de Groot, C. P. M.; Oosterbeek, H.; Wilson, J. H., *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4035-4043.
- [40] Beitel, G. A.; Laskov, A.; Oosterbeek, H.; Kuipers, E. W., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12494-12502.
- [41] Johnson, B. G.; Bartholomew, C. H.; Goodman, D. W., *J. Catal.* **1991**, *128*, 231-247.
- [42] Lahtinen, J.; Anraku, T.; Somorjai, G. A., *Catal. Lett.* **1994**, *25*, 241-255.
- [43] Lahtinen, J.; Somorjai, G. A., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *130*, 255-260.
- [44] Chen, W.; Kimpel, T. F.; Song, Y.; Chiang, F.-K.; Zijlstra, B., *et al.*, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1580-1590.
- [45] Liu, Y.; Wu, D.; Yu, F.; Yang, R.; Zhang, H., *et al.*, *PCCP* **2019**, *21*, 10791-10797.
- [46] Tsakoumis, N. E.; Patanou, E.; Lögdberg, S.; Johnsen, R. E.; Myrstad, R., *et al.*, *ACS Catal.* **2018**.
- [47] Kwak, G.; Woo, M. H.; Kang, S. C.; Park, H.-G.; Lee, Y.-J., *et al.*, *J. Catal.* **2013**, *307*, 27-36.
- [48] Salmeron, M., *Top. Catal.* **2018**, *61*, 2044-2051.
- [49] Karaca, H.; Hong, J.; Fongarland, P.; Roussel, P.; Griboval-Constant, A., *et al.*, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 788-790.
- [50] Scalbert, J.; Clemençon, I.; Lecour, P.; Braconnier, L.; Diehl, F., *et al.*, *Catal. Sci. Technol.* **2015**.
- [51] Claeys, M.; Dry, M. E.; van Steen, E.; du Plessis, E.; van Berge, P. J., *et al.*, *J. Catal.* **2014**, *318*, 193-202.
- [52] Nabaho, D.; Niemantsverdriet, J. W.; Claeys, M.; van Steen, E., *Catal. Today* **2016**, *261*, 17-27.
- [53] Kollár, M.; De Stefanis, A.; Solt, H. E.; Mihályi, M. R.; Valyon, J., *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *333*, 37-45.
- [54] Krishnamoorthy, S.; Tu, M.; Ojeda, M. P.; Pinna, D.; Iglesia, E., *J. Catal.* **2002**, *211*, 422-433.
- [55] Paredes-Nunez, A.; Lorito, D.; Guilhaume, N.; Mirodatos, C.; Schuurman, Y., *et al.*, *Catal. Today* **2015**, *242, Part A*, 178-183.
- [56] McCue, A. J.; Mutch, G. A.; McNab, A. I.; Campbell, S.; Anderson, J. A., *Catal. Today* **2016**, *259*, 19-26.
- [57] Chen, W.; Filot, I. A. W.; Pestman, R.; Hensen, E. J. M., *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8061-8071.
- [58] Pestman, R.; Chen, W.; Hensen, E., *ACS Catal.* **2019**, 4189-4195.
- [59] van de Loosdrecht, J.; Ciobîcă, I. M.; Gibson, P.; Govender, N. S.; Moodley, D. J., *et al.*, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3840-3855.
- [60] Ralston, W. T.; Melaet, G.; Saephan, T.; Somorjai, G. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 7415-7419.
- [61] Phan, X.; Yang, J.; Bakhtiary-Davijny, H.; Myrstad, R.; Venvik, H., *et al.*, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1739-1745.
- [62] Qi, Y.; Yang, J.; Chen, D.; Holmen, A., *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 145-161.
- [63] Qi, Y.; Yang, J.; Duan, X.; Zhu, Y.-A.; Chen, D., *et al.*, *Catal. Sci. Technol.* **2014**.
- [64] Rothaemel, M.; Hanssen, K. F.; Blekkan, E. A.; Schanke, D.; Holmen, A., *Catal. Today* **1997**, *38*, 79-84.
- [65] Yang, J.; Chen, D.; Holmen, A., *Catal. Today* **2012**, *186*, 99-108.
- [66] Haddad, G. J.; Chen, B.; Goodwin, J. J. G., *J. Catal.* **1996**, *161*, 274-281.
- [67] Yang, J.; Tveten, E. Z.; Chen, D.; Holmen, A., *Langmuir* **2010**, *26*, 16558-16567.

- [68] Wei, C.; Bart, Z.; W., F. I. A.; Robert, P.; M., H. E. J., *ChemCatChem* **2018**, *10*, 136-140.
- [69] Melaet, G.; Ralston, W. T.; Li, C.-S.; Alayoglu, S.; An, K., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2260-2263.
- [70] Herbschleb, C. T.; van der Tuijn, P. C.; Roobol, S. B.; Navarro, V.; Bakker, J. W., *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, *85*, 083703.
- [71] Navarro, V.; van Spronsen, M. A.; Frenken, J. W. M., *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 929-934.
- [72] Ehrensperger, M. *Neue Einblicke in die Fischer-Tropsch-Synthese an Cobalt-Modellkatalysatoren: vom Ultrahochvakuum bis zur Hochdruck-Rastertunnelmikroskopie*. Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians Universität München, **2015**.
- [73] Bridge, M. E.; Comrie, C. M.; Lambert, R. M., *Surf. Sci.* **1977**, *67*, 393-404.
- [74] Freund, H. J.; Greuter, F.; Heskett, D.; Plummer, E. W., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1983**, *28*, 1727.
- [75] Greuter, F.; Heskett, D.; Plummer, E. W.; Freund, H. J., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1983**, *27*, 7117.
- [76] Papp, H., *Surf. Sci.* **1983**, *129*, 205-218.
- [77] Lahtinen, J.; Vaari, J.; Taio, A.; Vehanen, A.; Hautojärvi, P., *Vacuum* **1990**, *41*, 112-114.
- [78] Vaari, J.; Lahtinen, J.; Talo, A.; Hautojärvi, P., *Surf. Sci.* **1991**, *251-252*, 1096-1099.
- [79] Lahtinen, J.; Vaari, J.; Kauraala, K., *Surf. Sci.* **1998**, *418*, 502-510.
- [80] Lahtinen, J.; Vaari, J.; Kauraala, K.; Soares, E. A.; Van Hove, M. A., *Surf. Sci.* **2000**, *448*, 269-278.
- [81] Weststrate, C. J.; van Helden, P.; van de Loosdrecht, J.; Niemantsverdriet, J. W., *Surf. Sci.* **2015**, *648*, 60-66.
- [82] Weststrate, C. J.; van de Loosdrecht, J.; Niemantsverdriet, J. W., *J. Catal.* **2016**, *342*, 1-16.
- [83] Viswanathan, B.; Gopalakrishnan, R.; Vetrivel, R., *React. Kinet. Catal. Lett.* **1981**, *18*, 209-212.
- [84] Bardi, U.; Tiscione, P.; Rovida, G., *Appl. Surf. Sci.* **1986**, *27*, 299-317.
- [85] Nakamura, J.; Toyoshima, I.; Tanaka, K.-i., *Surf. Sci.* **1988**, *201*, 185-194.
- [86] Prior, K. A.; Schwaha, K.; Lambert, R. M., *Surf. Sci.* **1978**, *77*, 193-208.
- [87] Bridge, M. E.; Prior, K. A.; Lambert, R. M., *Surf. Sci.* **1980**, *97*, L325-L329.
- [88] Prior, K. A.; Scott, E. G.; Lambert, R. M., *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *80*, 517-520.
- [89] Venvik, H. J.; Berg, C.; Borg, A., *Surf. Sci.* **1998**, *402-404*, 57-61.
- [90] Papp, H., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem* **1982**, *86*, 555-562.
- [91] Papp, H., *Surf. Sci.* **1985**, *149*, 460-470.
- [92] Toomes, R. L.; King, D. A., *Surf. Sci.* **1996**, *349*, 1-18.
- [93] Venvik, H. J.; Borg, A., *Appl. Phys. A* **1998**, *66*, 491-494.
- [94] Venvik, H. J.; Borg, A.; Berg, C., *Surf. Sci.* **1998**, *397*, 322-332.
- [95] Bridge, M. E.; Comrie, C. M.; Lambert, R. M., *J. Catal.* **1979**, *58*, 28-33.
- [96] Lisowski, W., *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *35*, 399-408.
- [97] Lisowski, W., *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *37*, 272-282.
- [98] Bartholomew, C., *Catal. Lett.* **1990**, *7*, 27-51.
- [99] Ernst, K. H.; Schwarz, E.; Christmann, K., *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 5388-5401.
- [100] Habermehl-Ćwirzeń, K.; Kauraala, K.; Lahtinen, J., *Phys. Scr.* **2004**, *2004*, 28.
- [101] Lewis, E. A.; Le, D.; Murphy, C. J.; Jewell, A. D.; Mattera, M. F. G., *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25868-25873.
- [102] Weststrate, C. J.; Mahmoodinia, M.; Farstad, M. H.; Svenum, I.-H.; Strømsheim, M. D., *et al.*, *Catal. Today* **2019**.
- [103] Tiscione, P.; Rovida, G., *Surf. Sci. Lett.* **1985**, *154*, L255-L260.
- [104] Ramsvik, T.; Borg, A.; Venvik, H. J.; Hansteen, F.; Kildemo, M., *et al.*, *Surf. Sci.* **2002**, *499*, 183-192.
- [105] Weststrate, C. J.; Ciobîcă, I. M.; van de Loosdrecht, J.; Niemantsverdriet, J. W., *J. Phys. Chem. C* **2016**.
- [106] Xu, L.; Ma, Y.; Zhang, Y.; Chen, B.; Wu, Z., *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3416-3424.
- [107] Weststrate, K.-J.; Kizilkaya, A. C.; Rossen, E. T. R.; Verhoeven, T.; Ciobîcă, I. M., *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2012**.

- [108] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57-61.
- [109] Wiesendanger, R., *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications*; Cambridge University Press: Cambridge, **1994**.
- [110] Tersoff, J.; Hamann, D. R., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1985**, *31*, 805-813.
- [111] Simmons, J. G., *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1793-1803.
- [112] Hansma, P. K.; Tersoff, J., *J. Appl. Phys.* **1987**, *61*, R1-R24.
- [113] Henzler, M.; Göpel, W., *Oberflächenphysik des Festkörpers*; B. G. Teubner: Stuttgart, **1991**.
- [114] Jensen, J.; Rider, K.; Salmeron, M.; Somorjai, G., *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 1228-1231.
- [115] Tao, F.; Crozier, P. A., *Chem. Rev.* **2016**.
- [116] McIntyre, B. J.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A., *J. Vac. Sci. Technol., A* **1993**, *11*, 1964-1968.
- [117] Rasmussen, P. B.; Hendriksen, B. L. M.; Zeijlemaker, H.; Ficke, H. G.; Frenken, J. W. M., *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 3879-3884.
- [118] Hendriksen, B. L. M.; Frenken, J. W. M., *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 046101.
- [119] Herbschleb, C. T.; Bobaru, S. C.; Frenken, J. W. M., *Catal. Today* **2010**, *154*, 61-67.
- [120] Besenbacher, F.; Thostrup, P.; Salmeron, M., *MRS Bull.* **2012**, *37*, 677-681.
- [121] Ertl, G.; Küppers, J., *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **1985**.
- [122] Tougaard, S., *Handbook of Surface and Interface Analysis*; 2. Aufl.; CRC Press: Boca Rayton, **2009**.
- [123] Seah, M. P.; Dench, W. A., *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1*, 2-11.
- [124] Yazidjian, C.; Blaum, K.; Ferrer, R.; Herfurth, F.; Herlert, A., *et al.*, *Hyperfine Interact.* **2006**, *173*, 181-193.
- [125] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; Bienz, S., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme: Stuttgart, **2012**.
- [126] Böcklein, S. *Untersuchungen zur katalytischen Ethylenepoxidierung über Silber*. Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2013**.
- [127] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D., *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, Minnesota, **1992**.
- [128] Yeh, J. J.; Lindau, I., *At. Data Nucl. Data Tables* **1985**, *32*, 1-155.
- [129] Reilman, R. F.; Msezane, A.; Manson, S. T., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, *8*, 389-394.
- [130] Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R., *Surf. Interface Anal.* **1994**, *21*, 165-176.
- [131] Reichelt, R. *Untersuchungen von Sauerstoffphasen auf der Silberoberfläche zum Verständnis der Ag-katalysierten Ethylenepoxidierung*. Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2010**.
- [132] Ganiek, M. *Untersuchungen zur nasschemischen Cäsiumpromotierung von Silberkatalysatoren für die Ethylenepoxidierung*. Bachelorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2012**.
- [133] Doniach, S.; Šunjić, M., *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1970**, *3*, 285.
- [134] Joyce, J. J.; Del Giudice, M.; Weaver, J. H., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1989**, *49*, 31-45.
- [135] van der Heide, P., *X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Wiley: Hoboken, New Jersey, **2012**.
- [136] PfeifferVacuum GmbH, *Massenspektrometer Katalog*; Asslar, **2005**.
- [137] Poole, C. F., *Gas Chromatographie*; Elsevir Inc.: Oxford, **2012**.
- [138] Jennings, W., *Gas Chromatography with Glass Capillary Columns*; 2. Aufl.; Academic Press Inc.: London, **1980**.
- [139] Dettmer-Wilde, K.; Engewald, W., *Practical Gas Chromatography*; Springer: Heidelberg, **2014**.
- [140] Vitha, M., *Chromatography: Prinziples and Instrumentation*; Wiley: Hoboken, New Jersey, **2016**.
- [141] Kaltenböck, K., *Chromatographie für Einsteiger*; Wiley: Weinheim, **2008**.
- [142] Handley, A. J.; Adlard, E. R., *Gas Chromatographic Techniques and Applications*; Sheffield Academic Press: Sheffield, **2001**.

- [143] De Groot, P.; Coulon, M.; Dransfeld, K., *Surf. Sci.* **1980**, *94*, 204-220.
- [144] Gmelin, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8. Aufl.; Verlag Chemie GmbH: Clausthal-Zellerfeld, **1966**.
- [145] Goldberger, W. M.; Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem. Proc.* **1963**, *2*, 202-209.
- [146] Hollemann, A. F.; Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 102. Aufl.; de Gruyter: Berlin, **2008**.
- [147] Kerfoot, D. G. R., Nickel. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, **2000**.
- [148] Mond, L.; Langer, C.; Quincke, F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1890**, *57*, 749-753.
- [149] Mehta, R. S.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Zeiger, H. J., *Surf. Sci.* **1978**, *78*, L681-L688.
- [150] Greiner, G.; Menzel, D., *J. Catal.* **1982**, *77*, 382-396.
- [151] Mihaylov, M.; Hadjiivanov, K.; Knözinger, H., *Catal. Lett.* **2001**, *76*, 59-63.
- [152] Madden, H. H.; Ertl, G., *Surf. Sci.* **1973**, *35*, 211-226.
- [153] Mittasch, A., *Z. Phys. Chem.* **1902**, *40*, 1-83.
- [154] Heinicke, G.; Harenz, H.; Richter-Mendau, J., *Kristall Tech.* **1969**, *4*, 105-115.
- [155] Heinicke, G.; Harenz, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *324*, 185-196.
- [156] Heinicke, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *324*, 173-184.
- [157] Zeller, P.; Henß, A.-K.; Weinl, M.; Diehl, L.; Keefer, D., *et al.*, *Surf. Sci.* **2016**, *653*, 143-152.
- [158] Medvedev, V. K.; Börner, R.; Kruse, N., *Surf. Sci.* **1998**, *401*, L371-L374.
- [159] Zeller, P. *Einkristalline Metallfilme als Substrate für das Wachstum von Graphen*. Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2016**.
- [160] Pichler, H.; Walenda, H., *Brennstoff-Chemie* **1940**, *21*, 133-144.
- [161] Ludlum, K. H.; Eischens, R. P., *Surf. Sci.* **1973**, *40*, 397-398.
- [162] Inouye, H.; DeVan, J. H., *J. Mat. Energ. Syst.* **1979**, *1*, 52-60.
- [163] Fontana, M. G.; McKinnell jr., W. P., *Mater. Corros.* **1957**, *8*, 249-254.
- [164] Forrest, H. O.; Roetheli, B. E.; Brown, R. H., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1930**, *22*, 1197-1199.
- [165] Brüesch, P.; Atrens, A.; Müller, K.; Neff, H., *Fresenius J. Anal. Chem.* **1984**, *319*, 812-821.
- [166] Olsson, C. O. A.; Landolt, D., *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1093-1104.
- [167] Qiu, J. H., *Surf. Interface Anal.* **2002**, *33*, 830-833.
- [168] Olefjord, I., *Mater. Sci. Eng.* **1980**, *42*, 161-171.
- [169] Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R., *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717-2730.
- [170] Grosvenor, A. P.; Kobe, B. A.; Biesinger, M. C.; McIntyre, N. S., *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1564-1574.
- [171] Hanawa, T.; Hiromoto, S.; Yamamoto, A.; Kuroda, D.; Asami, K., *Mater. Trans.* **2002**, *43*, 3088-3092.
- [172] Brundle, C. R.; Chuang, T. J.; Rice, D. W., *Surf. Sci.* **1976**, *60*, 286-300.
- [173] DIN EN 10088-1. In *Nichtrostende Stähle*, Beuth Verlag: Berlin, 2005.
- [174] MacEwan, J. R.; MacEwan, J. U.; Yaffe, L., *Can. J. Chem.* **1959**, *37*.
- [175] Metals, B., Alloy K, nach DIN 17745, W-Nr: 1.3981.
- [176] Brownridge, J. D., *Cryogenics* **1989**, *29*, 70-71.
- [177] Clayton, J. O.; Giauque, W. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2610-2626.
- [178] SilcoTek, SilcoGuard Specifications. Bellefonte, PA.
- [179] Ehrensperger, M.; Wintterlin, J., *J. Catal.* **2015**, *329*, 49-56.
- [180] Waitkins, G. R.; Clark, C. W., *Chem. Rev.* **1945**, *36*, 235-289.
- [181] Specs, Application of the PHOIBOS Lens Modes.
- [182] Ribeiro, F. H.; Schach Von Wittenau, A. E.; Bartholomew, C. H.; Somorjai, G. A., *Catal. Rev.* **1997**, *39*, 49-76.
- [183] Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*; 2. Aufl.; Oxford University Press: Oxford, **1975**.
- [184] Atkins, P. W.; de Paula, J., *Physikalische Chemie*; 5. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, **2013**.
- [185] Czeslik, C.; Seemann, H.; Winter, R., *Basiswissen physikalische Chemie*; 4. Aufl.; Vieweg+Teubner: Wiesbaden, **2010**.

- [186] Chapman, S.; Cowling, T. G., *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*; 2. Aufl.; Cambridge Mathematical Library: Cambridge, **1953**.
- [187] Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hinrichsen, K. O., *et al.*, *Technische Chemie*; 2. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, **2013**.
- [188] Multiphysics, C. <https://www.comsol.de/multiphysics/finite-element-method>. (besucht am 26.07.2019).
- [189] Durner, K. *Gaschromatographische Untersuchungen zur Fischer-Tropsch-Synthese auf einkristallinen Cobalt-Filmen*. Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2018**.
- [190] Wiedemer, R.; Adams, S.; Edge, T.; Bunn, R., A Comparison of Porous Layer Open Tubular (PLOT) Columns for the Separation of Refinery Gases. Fisher, T., Ed. Thermo Fisher: Bellefonte, Pa, USA, 2010.
- [191] Egloff, G.; Sherman, J.; Dull, R. B., *J. Phys. Chem.* **1940**, *44*, 730-745.
- [192] Gsell, S.; Fischer, M.; Schreck, M.; Stritzker, B., *J. Cryst. Growth* **2009**, *311*, 3731-3736.
- [193] Schulz, H., *Top. Catal.* **2003**, *26*, 73-85.
- [194] Lee, W. H.; Bartholomew, C. H., *J. Catal.* **1989**, *120*, 256-271.
- [195] Todic, B.; Ordonsky, V. V.; Nikacevic, N. M.; Khodakov, A. Y.; Bukur, D. B., *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1400-1411.
- [196] Palmer, R. L.; Vroom, D. A., *J. Catal.* **1977**, *50*, 244-251.
- [197] Lahtinen, J.; Anraku, T.; Somorjai, G. A., *J. Catal.* **1993**, *142*, 206-225.
- [198] Kuipers, E. W.; Vinkenburg, I. H.; Oosterbeek, H., *J. Catal.* **1995**, *152*, 137-146.
- [199] Argyle, M. D.; Bartholomew, B. H., *Catalysts* **2015**, *5*, 145-269.
- [200] Hassel, M.; Freund, H. J., *Surf. Sci.* **1995**, *325*, 163-168.
- [201] Bartholomew, C. H.; Pannell, R. B.; Butler, J. L., *J. Catal.* **1980**, *65*, 335-347.
- [202] Somorjai, G. A., *Catal. Rev.* **1981**, *23*, 189-202.
- [203] Matsumura, Y.; Nakamori, T., *Appl. Catal., A* **2004**, *258*, 107-114.
- [204] Brynestad, J. *Iron and Nickel Carbonyl Formation in Steel Pipes and Its Prevention - Literature Survey*; 1976.
- [205] Schastlivtsev, V. M.; Khlebnikova, Y. V.; Tabatchikova, T. I.; Rodionov, D. P.; Sazonova, V. A., *Dokl. Phys.* **2009**, *54*, 21-24.
- [206] Nishizawa, T.; Ishida, K., *Journal of Phase Equilibria* **1983**, *4*, 387-390.
- [207] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1877-1885.
- [208] Van der Laan, G., P.; Beenackers, A., A., C., M., *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **1999**, *41*, 255-318.
- [209] Schulz, H.; Claeys, M., *Appl. Catal., A* **1999**, *186*, 71-90.
- [210] Yan, Z.; Wang, Z.; Bukur, D. B.; Goodman, D. W., *J. Catal.* **2009**, *268*, 196-200.
- [211] Dun, J. W.; Gulari, E.; N.G, K. Y. S., *Appl. Catal.* **1985**, *15*, 247-263.
- [212] Lin, S.; Vannice, M. A., *Catal. Lett.* **1991**, *10*, 47-61.
- [213] Shaw, E. A.; Rayment, T.; Walker, A. P.; Jennings, J. R.; Lambert, R. M., *J. Catal.* **1990**, *126*, 219-227.
- [214] Logan, M.; Gellman, A.; Somorjai, G. A., *J. Catal.* **1985**, *94*, 60-68.
- [215] Xu, L.; Ma, Y.; Zhang, Y.; Chen, B.; Wu, Z., *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17023-17029.
- [216] Xu, L.; Ma, Y.; Wu, Z.; Chen, B.; Yuan, Q., *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4167-4174.
- [217] Somorjai, G. A., *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*; Wiley-Interscience: New York, **1994**.
- [218] Yang, J.; Qi, Y.; Zhu, J.; Zhu, Y.-A.; Chen, D., *et al.*, *J. Catal.* **2013**, *308*, 37-49.
- [219] den Breejen, J. P.; Radstake, P. B.; Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Frøseth, V., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7197-7203.
- [220] Steinbach, F.; Kiss, J.; Krall, R., *Surf. Sci.* **1985**, *157*, 401-412.
- [221] Vaari, J.; Lahtinen, J.; Hautojärvi, P., *Catal. Lett.* **1997**, *44*, 43-49.
- [222] Fei Tan, K.; Xu, J.; Chang, J.; Borgna, A.; Saeys, M., *J. Catal.* **2010**, *274*, 121-129.
- [223] Wu, C. H.; Eren, B.; Bluhm, H.; Salmeron, M. B., *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1150-1157.
- [224] Pan, Z.; Parvari, M.; Bukur, D., *Top. Catal.* **2014**, *57*, 470-478.
- [225] Gsell, M.; Jakob, P.; Menzel, D., *Science* **1998**, *280*, 717-720.

- [226] Jakob, P.; Gsell, M.; Menzel, D., *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10075-10085.
- [227] Lewis, E. A.; Le, D.; Jewell, A. D.; Murphy, C. J.; Rahman, T. S., *et al.*, *ACS Nano* **2013**, *7*, 4384-4392.
- [228] van Helden, P.; van den Berg, J.-A.; Weststrate, C. J., *ACS Catal.* **2012**, 1097-1107.
- [229] Ehrensperger, M.; Wintterlin, J., *J. Catal.* **2014**, *319*, 274-282.
- [230] Böller, B. *Dissoziation von Kohlenmonoxid auf der Cobalt(0001)-Oberfläche - eine in situ-Studie mit dem Rastertunnelmikroskop*. Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2014**.
- [231] Heinicke, G.; Harenz, H.; Sigrist, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *352*, 168-183.
- [232] Gunasooriya, G. T. K. K.; van Bavel, A. P.; Kuipers, H. P. C. E.; Saeys, M., *Surf. Sci.* **2015**, *642*, L6-L10.
- [233] Patrick, Z.; Sebastian, G., *New J. Phys.* **2014**, *16*, 083028.
- [234] Zeller, P.; Ma, X.; Günther, S., *New J. Phys.* **2017**, *19*, 013015.
- [235] Böller, B.; Zeller, P.; Günther, S.; Wintterlin, J., *ACS Catal.* **2020**, *submitted*.
- [236] Tüshaus, M.; Berndt, W.; Conrad, H.; Bradshaw, A. M.; Persson, B. J. A. P. A., *Appl. Phys. A* **1990**, *51*, 91-98.
- [237] Longwitz, S. R.; Schnadt, J.; Vestergaard, E. K.; Vang, R. T.; Stensgaard, I., *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14497-14502.
- [238] Böller, B.; Ehrensperger, M.; Wintterlin, J., *ACS Catal.* **2015**, 6802-6806.
- [239] Claeys, M.; van Steen, E., Fischer-Tropsch Technology. In *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Steynberg, A.; Dry, M., Eds. Elsevier: **2004**; Vol. 152, pp 601-680.
- [240] Lahtinen, J.; Kantola, P.; Jaatinen, S.; Habermehl-Cwirzen, K.; Salo, P., *et al.*, *Surf. Sci.* **2005**, *599*, 113-121.
- [241] Shalvoy, R. B.; Reucroft, P. J., *J. Vac. Sci. Technol.* **1979**, *16*, 567-569.
- [242] Lee, B. W.; Ignatiev, A.; Taylor, J. A.; Rabalais, J. W., *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1205-1208.
- [243] Tsakoumis, N. E.; Rønning, M.; Borg, Ø.; Rytter, E.; Holmen, A., *Catal. Today* **2010**, *154*, 162-182.
- [244] Böller, B.; Durner, K. M.; Wintterlin, J., *Nat. Catal.* **2019**.
- [245] Gong, X.-Q.; Raval, R.; Hu, P., *Surf. Sci.* **2004**, *562*, 247-256.
- [246] Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Kuipers, H. P. C. E.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J. E., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3956-3964.
- [247] Inderwildi, O. R.; Jenkins, S. J.; King, D. A., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1305-1307.
- [248] Habermehl-Ćwirzeń, K.; Lahtinen, J.; Hautojärvi, P., *Surf. Sci.* **2005**, *584*, 70-76.
- [249] Chuang, T. J.; Brundle, C. R.; Rice, D. W., *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 413-429.
- [250] Moyes, R. B.; Roberts, M. W., *J. Catal.* **1977**, *49*, 216-224.
- [251] Klingenberg, B.; Grellner, F.; Borgmann, D.; Wedler, G., *Surf. Sci.* **1993**, *296*, 374-382.
- [252] Cabeza, G. F.; Légaré, P.; Castellani, N. J., *Surf. Sci.* **2000**, *465*, 286-300.
- [253] Wyrwich, R. *Der katalytischen Aktivität von Silber auf der Spur - Untersuchung katalytisch relevanter Strukturen in der Ethylen-Epoxidierung und der Methanol-Oxidation*. Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2019**.
- [254] Friebel, D.; Schlaup, C.; Broekmann, P.; Wandelt, K., *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 2800-2809.
- [255] Artaud, A.; Magaud, L.; Le Quang, T.; Guisset, V.; David, P., *et al.*, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 25670.

Danksagung

Am Ende des Weges gilt es den Menschen Dank zu sagen, die am Gelingen meiner Dissertation maßgeblich beteiligt waren. Mein besonderer Dank gilt daher:

- **Herrn Prof. Dr. Joost Wintterlin** für die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis durchführen zu dürfen, für das Vertrauen in meine Arbeit und die damit verbundenen Gestaltungsfreiheiten sowie für die unzähligen Diskussionen zur Klärung scheinbar unverständlicher Phänomene der wissenschaftlichen Arbeit.
- **Herrn Prof. Dr. Sebastian Günther** für anregende Diskussionen und Ideen zur Klärung so mancher Fragestellung. Ebenso danke ich für mehrere Leihgaben aus seinem Fundus und UHV-Gerätschaften, die es mir erlaubten meine Experimente trotz technischer Defekte fortzusetzen. Weiterhin danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- **Dr. Martin Ehrensperger** für die Einführung am HP-STM und dem Reaktor sowie die Thematik der Fischer-Tropsch-Synthese an Cobalt-Katalysatoren. Auch möchte ich ihm für die Korrekturen einiger meiner wissenschaftlichen Arbeiten danken, deren Sprachstil ihn fast um den Verstand gebracht hat.
- **Dr. Patrick Zeller** für die erstklassige Einweisung in die XPS-Kammer, die XPS-Methodik und die zahlreichen Hilfestellungen bei der Umgehung von Problemen mit der teils sehr unverständlichen Programmierung von IgorPro. Auch danke ich ihm recht herzlich für die Geduld bei seinen Versuchen mir die Analyse der Moiré-Struktur verständlich zu machen.
- **Dr. Regina Wyrwich** für die Hilfe am Reaktor und für die mehr als kooperative Zusammenarbeit am HP-STM sowie die Beratung beim Gebrauch des Plotters meiner Frau.
- **Dr. Jürgen Kraus** für die stets interessanten und unterhaltsamen Ausführungen zu zahlreichen elektronischen Bauteilen.
- **Dr. Ann-Kathrin Henß**, die mit mir bereits die Höhen und Tiefen des Chemiestudiums und schließlich auch der Promotion geteilt hat.
- **Katharina Durner** für die Fortführung des Projektes, in dem es trotz meiner Vorarbeit noch unzählige, ungeklärte Phänomene gibt.
- **Paul Leidinger** für die allmähliche Übernahme sämtlicher Bauteile des Reaktors (oder was sonst gerade nicht fest montiert war).
- unserem neusten Mitglied im Arbeitskreis **Hannah Illner** für ihre nimmer-endenden Basteleien und ihre stets fröhliche Art.
- Meinen Praktikanten **Sebastian Vogel** und **Andreas Gouder** für ihre Unterstützung bei den Reaktorexperimenten.
- Den Feinmechanikern **Ralf Hiermaier**, **Thomas Gisicius** und **Fabian Kreuzer** für die Anfertigung zahlreicher Bauteile, die für mannigfaltige Umbaumaßnahmen an der HP-STM-Apparatur nötig waren und in der Regel am besten gestern fertig sein sollten.

- Den Elektronikern **Axel Gersdorf** und **Herbert Bachmeier** für die Reparaturen an den teils sehr betagten elektronischen Komponenten.
- **Rita Römling-Engel, Regina Huber, Beate Scholz und Elisabeth Wutz** für die Hilfe bei der Bewältigung bürokratischer Hürden jeglicher Art.
- **Meiner Familie** und meiner **Frau Franziska** für ihre viele Unterstützung, ihr Verständnis und ihre Geduld.

Danke