



Gregor Stößer (Autor)

Molekulare Oxide des Aluminiums: spektroskopische und theoretische Untersuchungen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2697>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

Einleitung

Durch Oxidations- und Korrosionsprozesse wird allein in Deutschland jährlich ein volkswirtschaftlicher Schaden in Höhe von mehreren Milliarden Euro verursacht [1]. Daher werden seit langem Anstrengungen unternommen, diese unerwünschten Alterungs- und Zersetzungsprozesse aufzuhalten. Ein möglicher Weg besteht darin, unedle Metalle mit einer dünnen Schicht eines oxidationsbeständigen Stoffes zu schützen, wie dies zum Beispiel bei der Herstellung von Weissblech für Konservendosen durch Aufbringen einer mehrere μ -Meter dicken Schicht von Sn auf Fe in großem Maße Anwendung findet. Dieses Vorgehen zum Schutz einer oxidationsempfindlichen Oberfläche beruht, wie viele andere derartige Prozesse, auf empirischen Erfahrungen [2].

Obwohl viele Untersuchungen zu Oxidationsprozessen durchgeführt wurden, ist über die Einzelschritte, die bei diesen Prozessen auf molekularer Ebene ablaufen, noch relativ wenig bekannt. Ein Verständnis dieser Vorgänge könnte in naher Zukunft jedoch einen wichtigen Beitrag dazu leisten, Wertstoffe, insbesondere metallische Werkstoffe, durch die Entwicklung geeigneter Verfahren, die als Inhibitoren für die Primärschritte bei der Oxidation dienen, besser vor dem Verfall zu schützen.

Die Oxidation von Metalloberflächen beginnt in der Regel an Defektstellen. Dort befinden sich Metallatome, die eine niedrigere Koordinationszahl als im Gitterverband aufweisen. Diese Metallatome unterscheiden sich in ihren elektronischen Eigenschaften von allen anderen Metallatomen und sind daher besonders reaktiv. Dies ist einerseits, z. B. bei katalytischen Prozessen, durchaus erwünscht, setzt jedoch gleichzeitig die Beständigkeit von Metallen gegen Oxidationsmittel, wie z. B. Sauerstoff, deutlich herab.

Im Verlauf der Oxidation muss eine O-O-Bindung gespalten werden. Dies geschieht in der Regel nicht in einem Schritt, sondern läuft über mehrere Zwischenstufen. Eine Schwä-

chung der O-O-Bindung kann durch Ladungstransfer vom Metall in das π^* -Orbital eines O_2 -Moleküls eingeleitet werden. Im folgenden weitet sich die Bindung im O_2 -Molekül immer mehr auf, bis es schliesslich zum Bindungsbruch kommt.

Wie dieser Prozess im Detail abläuft und welche Zwischenstufen dabei auftreten, ist bisher noch nicht bekannt. Untersuchungen zu derartigen Oxidationsprozessen auf Oberflächen sind auf schnelle spektroskopische und optische Methoden angewiesen, um Intermediate charakterisieren zu können [3]. Dies erfordert einen grossen apparativen Aufwand, da diese Zwischenprodukte eine sehr kurze Lebensdauer aufweisen. Ein weiteres Problem bei derartigen Untersuchungen besteht darin, die Anzahl der Defektstellen auf der Oberfläche zu kontrollieren.

Demgegenüber ist es in Matrizen aus festen Edelgasen sehr wohl möglich, reaktive Spezies bei 10 K zu stabilisieren und mit spektroskopischen Methoden zu untersuchen. Allerdings kann man hier naturgemäß keine Vorgänge auf Oberflächen untersuchen. Die hier möglichen spektroskopischen Untersuchungen zur Reaktivität von Metallatomen oder anderen Spezies wie Subhalogeniden, können jedoch als Modelle für Oxidationsprozesse dienen und dadurch helfen, das Wesen derartiger Prozesse besser zu verstehen. Bereits in früheren Untersuchungen richtete sich das Augenmerk auf diese höchst vielfältige Chemie, z. B. bei der Reaktion von Aluminiummonohalogeniden mit O_2 [4, 5]. Zusätzlich ist es noch möglich, durch quantenchemische Rechnungen die bei derartigen Reaktionen maßgeblichen elektronischen Vorgänge zu studieren.

Aluminium ist, nach dem Eisen, das wichtigste grosstechnisch eingesetzte Metall. Jährlich werden weltweit ca. $15 \cdot 10^6$ Tonnen Aluminium produziert und verarbeitet (Fe: 10^9 Tonnen pro Jahr). Im Gegensatz zu Eisen ist elementares Aluminium, obwohl es sehr viel unedler ist, an trockener Luft beständig gegenüber Luftsauerstoff. Diese Beständigkeit beruht auf der Bildung einer schützenden Oxidschicht. Aluminiumoberflächen überziehen sich an der Luft innerhalb von Sekunden mit einer dünnen Oxidschicht, die das darunter liegende Metall vor weiterer Korrosion schützt. Diese Reaktion wird in der Technik beim anodischen Eloxieren von Aluminium ausgenutzt [6].

Untersuchungen an Al-Oberflächen wurden in der Vergangenheit bereits durchgeführt, um speziell die beim Eloxieren ablaufenden Vorgänge besser verstehen zu können [7]. Wie es jedoch im Einzelnen zur Ausbildung einer Oxidschicht kommt, wobei die O-O-Bindung gespalten werden muss, ist mechanistisch noch nicht verstanden. An dieser Stelle setzt die hier vorliegende Arbeit an, in der Untersuchungen zur Reaktivität von Al-Atomen mit O_2 durchgeführt wurden. Die molekularen Produkte dieser Reaktion sind mögliche

Intermediate bei Oxidationsvorgängen auf Al-Oberflächen und damit von Interesse für ein tieferes Verständnis der Einzelschritte, die hierbei auf molekularer Ebene ablaufen.

Kapitel 2

Matrixisolationsspektroskopie

2.1 Matrixisolation

Die Methode der Matrixisolation wurde in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts durch Pimentel, Porter und andere etabliert [8, 9, 10]. Sie ermöglicht die Untersuchung reaktiver Spezies (z. B. von Atomen, Radikalen, ...) mit relativ einfachen spektroskopischen Methoden. Dabei werden beispielsweise auch Hochtemperaturteilchen (z.B. Metallatome, Halogenide und Oxide in ungewöhnlichen Oxidationsstufen, ...) zusammen mit einem großen Überschuss eines Matrixgases (Argon, Stickstoff, Methan, Sauerstoff, ...) bei einer Temperatur von ca. 10 K kokondensiert. Dem Matrixgas lassen sich hierbei noch weitere Reaktionspartner zumischen um anschliessend Reaktionen in dem festem Matrixgas durchzuführen.

Die Einbettung reaktiver Spezies in Matrizen aus festen Gasen bringt folgende Vorteile mit sich:

- Durch den Verdünnungseffekt (typischerweise werden die zu untersuchenden Spezies im Verhältnis von 1:100 - 1:10000 in der Matrix eingebettet) werden unter Normalbedingungen nicht stabile Teilchen kinetisch stabilisiert.
- Selbst kleine Reaktionsbarrieren, wie sie z.B. für die Dimerisierung von Metallatomen typisch sind, können bei 10 K nicht mehr spontan überwunden werden.
- Da das eingesetzte Matrixgas auch als Reaktionspartner dienen kann, ist es möglich, große Konzentrationen eines bei Normalbedingungen gasförmigen Reaktanden mit einer matrixisolierten reaktiven Spezies zur Reaktion zu bringen.

- Die Konzentrationen der zu untersuchenden Spezies sind, bedingt dadurch, dass man sie über einen längeren Zeitraum hin ansammeln kann, sehr viel größer als dies in der Gasphase möglich ist. Daher sind nur geringe Schichtdicken der Matrizen (ca. 5-15 μm) für spektroskopische Untersuchungen nötig. Für analoge Untersuchungen in der Gasphase wären Küvetten von mehreren Metern Länge notwendig.
- Die reaktiven Spezies sind in der Matrix über Stunden stabil und damit der Untersuchung mit klassischen spektroskopischen Methoden zugänglich. Man ist also nicht auf schnelle spektroskopische Methoden, wie sie z.B. für Molekularstrahlexperimente nötig sind, angewiesen.
- Durch die Einbettung in das Wirtsgitter werden Rotationen wirkungsvoll unterdrückt. Man erhält reine Schwingungsspektren ohne Rotationsstruktur, dies erleichtert die Auswertung der Spektren erheblich.
- Die Halbwertsbreite der Banden ist sehr klein, somit sind auch kleine Isotopenverschiebungen ($\geq 0.1 \text{ cm}^{-1}$) beobachtbar.

2.2 Experimenteller Aufbau

In Abb. 2.1 ist die verwendete Apparatur schematisch dargestellt. Das für Matrixexperimente benötigte Hochvakuum wird durch eine Öldiffusionspumpe unterhalb des Vakuumrezipienten erzeugt. Auf diesem Weg lassen sich Drücke bis hinab zu 10^{-10} bar erreichen. Die Druckmessung erfolgt mit einer Ionisationsröhre (Fa. Leybold, IM120), welche über dem Ofenraum angebracht ist. Der polierte Kupferblock wird mit Hilfe eines closed-cycle Kryostaten (Fa. Leybold, Modell LB510) auf eine Temperatur von ca. 10 K gekühlt. Die Messung der Temperatur erfolgt über eine Temperaturregeleinheit (Fa. Lake Shore, Modell 321) mittels einer Siliziumdiode (Fa. Cryophysics, Modell DT-670), die am Kupferblock befestigt ist. Zwischen Kupferblock und Kryostat ist eine Heizplatte eingebaut, mit der die Temperatur im Bereich von 10 - 50 K eingestellt werden kann. Dadurch ist ein Tempern der Matrix oder eine Matrixpräparation bei erhöhter Blocktemperatur möglich.

Die Hochtemperaturteilchen werden in der Verdampfeinheit erzeugt. Diese Einheit besteht aus einem Rohr (im folgenden als Ofen bezeichnet) aus Korund bzw. Bornitrid, das mit einer widerstandsbeheizten Wendel aus Wolframdraht umwickelt ist. Damit lassen sich im Inneren des Ofen Temperaturen von bis zu 1800 K erzeugen. Der Ofen weist einen kleinen Auslass von ca. 2 mm Durchmesser auf und genügt somit Knudsenbedingungen

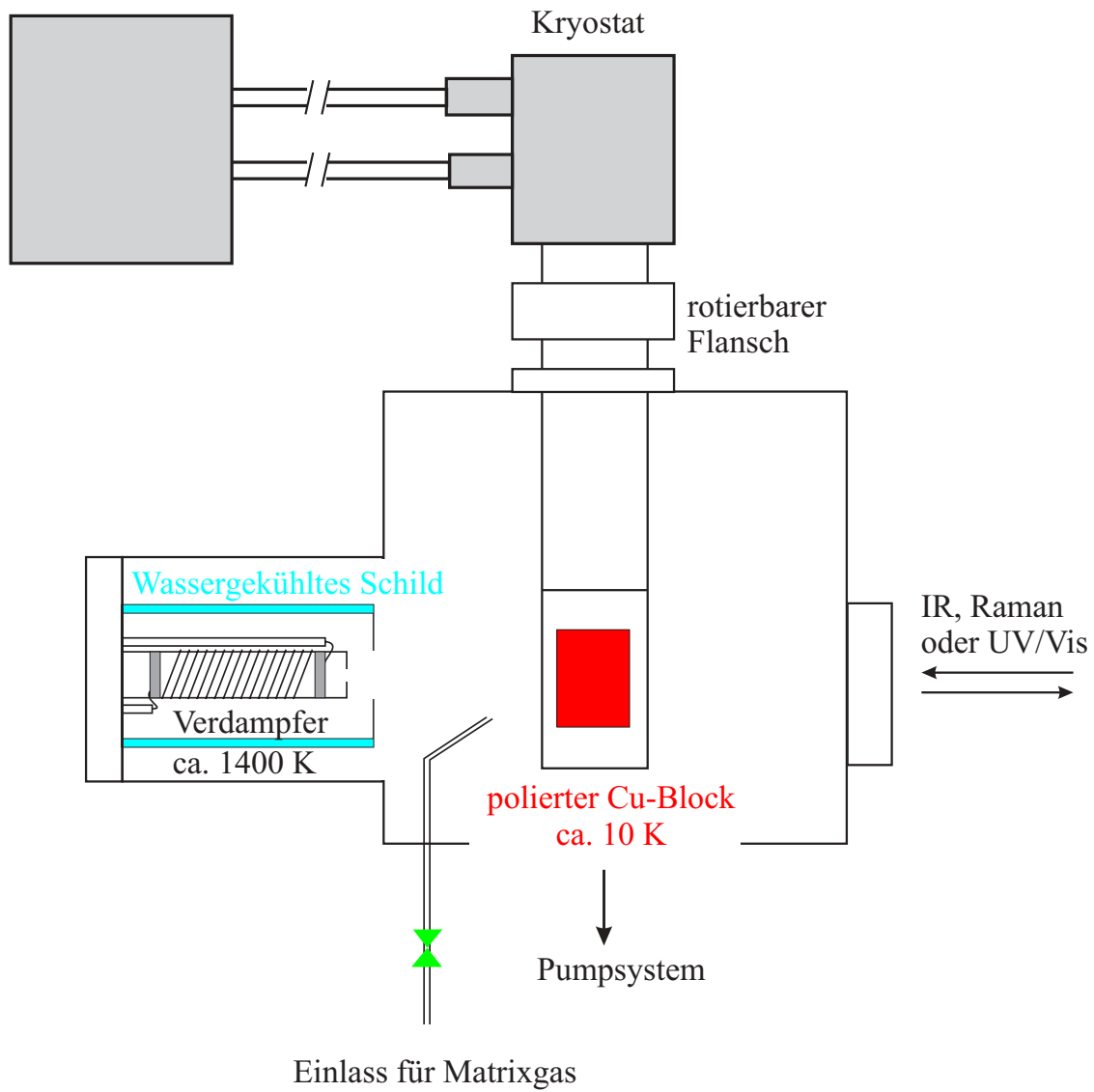


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der Anlage zur Matrixisolation