

Kapitel 9

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war der Aufbau eines Systems zur Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie bei Gasdrücken vom UHV bis zu einigen 100 mbar, der Vergleich der Leistungsfähigkeit dieses Systems mit aus der Literatur bekannten Messverfahren und die Erweiterung des Wissenstandes auf dem Gebiet der CO-Adsorption an unterschiedlichen Modellkatalysatoren. Die SFG-Spektroskopie vereint die intrinsische Oberflächenselektivität nichtlinear-optischer Methoden mit der Adsorbatspezifität der Schwingungsspektroskopie. Darüber hinaus ist diese photonenbasierte Technik, im Gegensatz zu Methoden, die auf der Detektion von Elektronen beruhen, auch für Messungen bei hohen Gasdrücken geeignet. Der im Rahmen dieser Arbeit konzipierte und realisierte experimentelle Aufbau besteht aus mehreren Komponenten. Das Lasersystem stellt aufgrund der verwendeten Pikosekunden-Laserpulse sehr hohe Photonendichten zur Verfügung und ermöglicht daher trotz eines Wirkungsgrades von 10^{-14} Zählereignissen pro eingestrahltm Photon SFG-Messungen mit einem guten Signal-Rausch-Verhältnis. Die UHV-Apparatur besteht aus einem Präparationsbereich, in dem eine Probe im UHV mit den in der Oberflächentechnik üblichen Verfahren präpariert und charakterisiert werden kann und einer Messkammer, die derart gegen den Präparationsbereich abgedichtet werden kann, dass Messungen bei Gasdrücken von bis zu einem Bar möglich sind, ohne das Vakuum im Präparationsbereich zu beeinträchtigen. Die Detektion der SFG-Signale basiert auf einem Photomultiplier und nutzt die zeitliche, räumliche und energetische Filterung der von der Probe kommenden Photonen, um trotz des geringen Wirkungsgrades der SFG-Erzeugung eine Signaldetektion möglich zu machen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dieser Apparatur SFG-Spektren in einem Energiebereich zwischen 1900 cm^{-1} und 2200 cm^{-1} und einer mit EELS-Geräten

vergleichbaren minimalen Auflösung von 17 cm^{-1} bei CO-Gasdrücken vom UHV bis hin zu 200 mbar gemessen und somit die Einsatzfähigkeit dieses Messsystems für die Untersuchung katalytischer Vorgänge an Oberflächen gezeigt.

Die SFG-Messungen der CO-Adsorption an einem Ni(100)-Einkristall unter UHV-Bedingungen bei einer Temperatur von 100 K stehen in sehr guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten IRAS- und EELS-Messungen. Mit steigender CO-Belegung der Oberfläche ist ein ansteigendes Signalmaximum zwischen 2017 cm^{-1} und 2063 cm^{-1} zu erkennen, das dem atop-gebundenen CO zugeordnet werden kann und dessen energetische Position sich mit der steigenden Zahl von auf der Oberfläche adsorbierten CO-Molekülen hin zu höheren Energien verschiebt. War die Ni(100)-Oberfläche in auch nur geringem Maße mit Kohlenstoff kontaminiert, so war neben dem Fehlen des SFG-Signalmaximums in den TPD-Spektren ein Ausbleiben einer Desorption bei Temperaturen oberhalb von 400 K zu beobachten. Diese, bei einem nicht kontaminierten Kristall vorhandene Desorption kann daher eindeutig der atop-CO-Spezies zugeordnet werden.

Auf dem Pt(111)-Einkristall wurden SFG-Untersuchungen der CO-Adsorption in einem CO-Druckbereich vom UHV bis zu 200 mbar und unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen mit unterschiedlichen CO-Belegungen unter UHV-Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen stimmen sehr gut mit unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführten IRAS- und EELS-Messungen überein. Im SFG-Spektrum zeigt sich ein einzelnes Signalmaximum bei einer Energie von etwa 2090 cm^{-1} , welches sich in Abhängigkeit der CO-Belegung und der Temperatur um einige Wellenzahlen verschieben kann und dem atop-gebundenen CO auf der Pt(111)-Oberfläche zuzuordnen ist. Die zunächst bei einer Temperatur von 300 K und CO-Drücken oberhalb von 10 mbar gemessenen SFG-Spektren ergaben dagegen eine deutliche Abweichung von den einzigen bisher veröffentlichten, von Somorjai et al. gemessenen, SFG-Messungen der CO-Adsorption von CO auf Pt(111) bei hohen CO-Drücken. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen SFG-Spektren zeigen bei der Erhöhung des CO-Drucks auf bis zu 200 mbar keine wesentlichen Veränderungen auf, während die zuvor veröffentlichten SFG-Spektren bei hohen CO-Drücken deutlich ihre Gestalt verändern. Diese Veränderung wurde mit einer Rekonstruktion der Pt(111)-Oberfläche und einer daraus resultierenden Veränderung der CO-Adsorptionseigenschaften erklärt. Hinweise auf eine solche Rekonstruktion konnten im Rahmen dieser Arbeit unter keiner der untersuchten Druck- und Temperaturkonfiguration und Oberflächenpräpa-

rationen gefunden werden. Bei einer Proben­temperatur von 160 K konnte der Einbau des CO in eine Eisschicht, welche aus dem als Kontamination im CO enthaltenen Wasser gespeist wird, beobachtet werden. Folge dieses im Eis eingebauten CO ist ein zusätzliches Signalmaximum im SFG-Spektrum, welches in seiner Intensität das ursprüngliche, vom ontop-gebundenen CO stammende Signalmaximum deutlich übersteigt. Der Einbau des CO in eine Eisschicht konnte auch unter UHV-Bedingungen durch die Koadsorption von CO und Wasser bestätigt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen SFG-Spektren an dem Modellkatalysatorsystem Pd/Al₂O₃ /NiAl(110) sind die ersten veröffentlichten SFG-Spektren von auf oxidischen Trägern deponierten metallischen Nanopartikeln vergleichbarer Größe. Es wurde die CO-Adsorption auf Nanopartikeln mit mittleren Durchmessern von 3 nm und 6 nm in einem CO-Druckbereich von 10⁻⁷ mbar bis hin zu 200 mbar und bei Temperaturen von 190 K, 250 K und 300 K untersucht. Die bei einem CO-Druck von 10⁻⁷ mbar gemessenen SFG-Spektren stimmen sehr gut mit unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen Infrarotspektren überein. Bei einer Temperatur von 190 K sind in den von Partikeln beider Größe erhaltenen Spektren zwei Signalmaxima bei 1980 cm⁻¹ und 2110 cm⁻¹ zu erkennen. Diese können dem an die Partikel bridge- bzw. ontop-gebundenen CO zugeordnet werden. Während die Belegung der bridge- und ontop-Desorptionsplätze durch das CO auf den kleineren Partikeln bei dieser Temperatur bei unterschiedlichen CO-Drücken weitgehend konstant ist, kann die ontop-Adsorption auf den größeren Partikeln durch eine Druckerhöhung deutlich vergrößert werden.

Bei Temperaturen oberhalb der Desorptionstemperatur des ontop-CO unter UHV-Bedingungen wird bei einem CO-Druck von 10⁻⁷ mbar auf Partikeln beider Größe nur bride-gebundenes CO beobachtet. Durch eine Erhöhung des CO-Drucks auf bis zu 200 mbar wird eine sukzessive Wiederbelegung des ontop-Adsorptionsplatzes erzwungen. Die Belegung des bridge-Adsorptionsplatzes bleibt bei beiden Partikelgrößen bei Veränderungen von Temperatur und Druck weitgehend unverändert. Bei einem CO-Druck von 200 mbar ist das CO-Adsorptionsverhalten der Nanopartikel weitgehend unabhängig von deren Größe und von der Temperatur. Dieses Verhalten widerspricht der bisherigen Annahme, dass die Größe und damit die innere Struktur solcher Partikel ihre katalytischen Eigenschaften wesentlich bestimmt. In zukünftigen Untersuchungen muss daher ebenfalls partikelgrößenabhängigen Effekten wie der Metall-Substrat-Wechselwirkung erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet werden. Alle bei Messungen an den Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm erhalte-

nen SFG-Spektren stimmen sehr gut mit Ergebnissen von IRAS-Messungen überein, die bei CO-Drücken von bis zu 170 mbar an einem Pulverkatalysator durchgeführt wurden, der aus einem oxidischen Trägermaterial und darauf aufgebracht Pd-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 7.5 nm besteht. Damit ist gezeigt, dass das Modellsystem Pd/Al₂O₃/NiAl(110) sehr gut als Modellkatalysator zur Untersuchung realkatalytischer Prozesse unter definierten Bedingungen geeignet ist.

Insgesamt stellt die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Anlage zur SFG-Spektroskopie somit ein sinnvolles Werkzeug zur Ergänzung der Methodik zur Untersuchung von katalytischen Prozessen an definierten Oberflächen dar, mit dessen Hilfe die Problematik des in Kapitel 1 beschriebenen „pressure gap“, also die Beobachtung chemischer Reaktionen an Oberflächen bei Gasdrücken vom UHV bis zu einigen hundert Millibar, gelöst werden kann.