

**Pd und Au Nanoteilchen auf verschiedenen Oxidträgern -
Stabilität und CO-Adsorptionseigenschaften**

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Frank Höbel
aus Frankfurt am Main

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Dähne

Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Freund

Gutachter: Prof. Dr. T. Möller

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 3. Dezember 2008

Berlin 2008

D 83

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Freund danken, für die vielseitige Themenstellung und für die Ermöglichung, diese Arbeit unter optimalen Bedingungen in der Abteilung Chemische Physik des Fritz-Haber-Instituts anzufertigen.

Für die Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. Thomas Möller.

Besonders danke ich Herrn Prof. Dr. Günther Rupprechter für die Betreuung, seinen Einsatz beim Planen der Experimente, seine kontinuierlichen Anregungen und die vielen weiterführenden und fruchtbaren Diskussionen, die sehr zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Dr. Martin Sterrer bedanke ich mich sehr für seine stete Diskussionsbereitschaft und Denkanstöße bei verschiedensten Fragestellungen dieser Arbeit, die mir Lösungswege erschlossen.

Herrn Dr. Athula Bandara möchte ich sehr für die gute und ertragreiche Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre danken.

Herrn Dr. Tobias Schalow danke ich für die hilfreichen langen Diskussionen, die mir das Verständnis so mancher chemischen Fragestellungen näher brachten.

Für die arbeitsfördernde Atmosphäre in der Arbeitsgruppe bedanke ich mich bei Frau Dr. Marta Borasio, Herrn Dr. Joaquin Silvestre-Albero, Herrn Dr. Matthias Morkel und Herrn Dipl.-Phys. Andreas Aumer.

Herrn Dipl.-Phys. Burkhard Kell danke ich im Besonderen, mir bei technischen Herausforderungen helfend beigestanden zu haben.

Sämtlichen Mitarbeitern des Fritz-Haber-Instituts der Abteilung Chemische Physik danke ich für die herzliche Arbeitsatmosphäre, die vielen Gespräche, die mein naturwissenschaftliches Verständnis bereicherten und für die Hilfsbereitschaft bei der Lösung vieler kleiner Probleme.

Allen Mitarbeitern der Werkstätten danke ich für die schnelle und präzise Anfertigung und Reparatur diverser Bauteile.

Zuletzt danke ich herzlich meiner Familie, meiner Freundin Magdalena Stawska und allen Freunden, insbesondere Dipl.-Phys. Hanjo Rhee und Dipl.-Phys. Christoph Hums, für ihre Unterstützung.

Abstract

In this study, the structure and adsorption properties of oxide supported model catalyst surfaces were investigated on a microscopic level using a comprehensive set of surface science techniques. Specifically, molecular CO adsorption on well-defined model catalyst surfaces has been studied in a broad temperature and pressure regime. As a result, the study enabled one to gain a fundamental understanding on the relation between the microscopic structure of the model catalyst and its adsorption properties.

SFG (sum frequency generation) vibrational spectroscopy, being a surface sensitive technique, has been used to investigate the adsorption of CO on the model catalysts from UHV to atmospheric pressure. The experiments have been supplemented by temperature programmed desorption (TPD), low energy electron diffraction (LEED) and Auger electron spectroscopy (AES) to obtain complementary information on adsorption sites and surface composition.

CO adsorption studies on a Nb₂O₅ supported Pd model catalyst have shown the formation of mixed Pd–Nb_xO_y sites at temperatures above 300 K. The formation of this mixed metal oxide structure is connected with significant modifications of the adsorption properties of the model catalyst.

In contrast, for Fe₃O₄ supported Pd model catalysts a relatively high thermal stability of the model surface and no formation of mixed metal oxide sites have been observed below 600 K by combined TPD- and SFG-experiments of adsorbed CO. However, annealing of the model catalyst was shown to be connected with a sintering of the Pd resulting in the formation of large, well-ordered Pd-particles. After a stabilization procedure at 450 K, no significant changes in CO adsorption behavior could be observed. High stabilization temperature (500 K) results, however, in a strong deviation of the SFG-signature pointing to a modification of the surface morphology.

Thermal induced changes of Fe₃O₄ supported Au particles were also investigated by SFG- and TPD-experiments using CO as probe molecule. While larger Au-particles (1 Å and 6 Å Au exposure) mainly show reduction of Au-adsorption sites due to sintering, SFG-spectra of smaller Au-particles (≤ 1 Å) show additional CO-features. These features can be assigned to adsorption sites of crystalline particles as well of less ordered clusters. At the beginning of the annealing process at lower temperature an agglomeration of the particles was observed, followed by sintering at temperatures higher than 200 K. For very small Fe₃O₄ supported Au particles (0.1 Å), charged Au^{δ+}-clusters and sintering to larger particles at higher temperatures have been observed.

Finally, $V_2O_3(0001)$ surfaces, terminated by vanadium and vanadyl were probed with CO, propane and propene to determine their desorption properties by TPD. Vanadium terminated surfaces demonstrated the highest adsorption capacity in combination with concurrently strongest bonded molecules on the surface. Contributions of high temperature desorption features were assigned to various kinds of surface defects (domain boundaries, step sites and oxygen vacancies).

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von Molekülen an Modellkatalysatoroberflächen in einem weiten Druck- und Temperaturbereich mit unterschiedlichen, sich ergänzenden, oberflächenphysikalischen Messmethoden untersucht. Die Ergebnisse wurden benutzt, um von den Adsorptionseigenschaften auf die Oberflächenmorphologie zu schließen.

Zur schwingungsspektroskopischen Charakterisierung der Oberflächen wurde die oberflächensensitive summenfrequenzgenerierte Schwingungsspektroskopie (SFG) mit CO als Sondenmolekül verwendet. SFG erlaubt in-situ-Messungen von UHV- bis Atmosphärendruckbedingungen. Des Weiteren wurden die Systeme mit Temperatur-programmierte Desorptionsspektroskopie (TPD), niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) und Augerelektronenspektroskopie (AES) untersucht.

SFG-Untersuchungen des Pd-Nb₂O₅-Systems mit CO zeigten eine thermisch induzierte Ausbildung einer Pd-Nb_xO_y-Mischphase bei Temperaturen oberhalb von 300 K. Bei Temperaturen bis 300 K konnten bis zu einem CO Druck von 100 mbar keine signifikanten Modifikationen des Systems beobachtet werden.

Pd-Fe₃O₄-Systeme wurden mit CO in TPD- und SFG-Experimenten auf ihre thermische Stabilität (bis 600 K) getestet. Während der Heizexperimente konnte ein bei ~ 300 K beginnender Sinterprozess beobachtet werden, der unter anderem eine besser geordnete Oberflächenstruktur der Palladiumpartikel bewirkte. Im Gegensatz zu Pd-Nb₂O₅ sind Pd-Partikel auf der Fe₃O₄-Oberfläche auch bei höheren Temperaturen stabil und es kommt zu keiner Mischphasenbildung. Während stabilisierte Proben bei 450 K keine nennenswerten Unterschiede in der CO-Adsorptionscharakteristik aufwiesen, konnte bei einer Stabilisierungstemperatur von 500 K eine stark abweichende SFG-Signatur detektiert werden, die auf eine veränderte Oberflächenmorphologie hindeutet.

Weiterhin wurde das Fe₃O₄-System mit unterschiedlichen Goldbelegungen SFG- und TPD-Messungen mit CO als Sondenmolekül unterzogen und auf thermisch induzierte Modifikationen untersucht. Für Au-Bedeckungen von 1 Å und 6 Å wurde hauptsächlich eine Abnahme der Au-Adsorptionsplätze beobachtet, ausgelöst durch Sintern. Bei kleineren Au-Bedeckungen (≤ 1 Å) konnten zusätzlich zu den regulären Au-Partikeln ungeordnete Au-Cluster in den SFG-Spektren anhand weiterer CO-Banden beobachtet werden. Bei Heizversuchen stand bei niedrigeren Temperaturen die Agglomeration von Au-Clustern im Vordergrund und der Sinterprozess begann erst bei 200 K. Auf Fe₃O₄-Proben mit 0.1 Å Gold konn-

ten geladene $\text{Au}^{\delta+}$ -Teilchen beobachtet werden, die bei höheren Temperaturen zu größeren Partikeln sintern.

Vanadium- und Vanadyl-terminierte $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen wurden auf ihr CO-, Propan- und Propen-Desorptionsverhalten mit TPD untersucht. Vanadium-terminierte Filme wiesen die höchste Adsorptionskapazität bei einer gleichzeitig stärkeren Bindung der Sondenmoleküle an der Oberfläche auf. Domänengrenzen, Sauerstofffehlstellen oder Stufenkanten konnten durch Desorptionsmerkmale im Hochtemperaturbereich identifiziert werden.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Theorie.....	5
2.1	Grundlagen der SFG-Spektroskopie an Oberflächen	5
2.2	CO-Bindung auf Metallen (Blyholder-Modell)	13
2.3	CO-Adsorption auf Palladiumoberflächen	15
2.4	Partikelwachstum, Kinetik und Dynamik.....	17
3.	Apparativer Aufbau und Experimentelle Grundlagen.....	21
3.1	Die Vakuumanlage.....	21
3.1.1	Die Präparationskammer	21
3.1.2	Die Hochdruckzelle	23
3.2	Optischer Aufbau (SFG-Apparatur)	25
3.2.1	Der Laseraufbau	25
4.	CO-Adsorption auf Pd-Nb₂O₅-Cu₃Au(100)	29
4.1	Präparation des Trägersubstrat Nb ₂ O ₅ /Cu ₃ Au	30
4.2	CO Adsorption auf Cu ₃ Au(100)	31
4.3	CO-Adsorption auf Nb ₂ O ₅ /Cu ₃ Au.....	33
4.4	CO-Adsorptionsstudie von Pd-Nb ₂ O ₅ /Cu ₃ Au	35
4.4.1	TPD und SFG Untersuchungen unter Hochvakuum	36
4.4.2	SFG Spektroskopie unter Atmosphärendruck	41
4.5	Fazit	43
5.	CO-Adsorptionsstudien an Pd-Fe₃O₄-FeO-Pt(111).....	45
5.1	Präparation des Trägersubstrats Pt(111)	46
5.2	Präparation des Fe ₃ O ₄ /FeO/Pt(111)-Films und Fe ₃ O ₄ -geträgerte Pd-Partikel..	46
5.3	Charakterisierung von Pt(111), FeO(111) und Fe ₃ O ₄ mit CO als Sondenmolekül	51
5.4	CO auf Pd-Fe ₃ O ₄ (111)	56

5.4.1	TPD und SFG-Untersuchungen der 6 Å Pd-Fe ₃ O ₄ (111)-Probe mit CO als Sondenmolekül	56
5.4.2	TPD und SFG-Untersuchungen der 3 Å Pd-Fe ₃ O ₄ (111)-Probe mit CO als Sondenmolekül	73
5.5	Fazit	82
6.	CO-Adsorption auf Au-Fe₃O₄-Pt(111)	85
6.1	Einleitung	85
6.2	Morphologie der Fe ₃ O ₄ -geträgerten Au-Partikel	89
6.3	TPD- und SFG-Untersuchungen von CO auf Fe ₃ O ₄ (111)-geträgerten Gold-Partikeln	91
6.3.1	6 Å Au/Fe ₃ O ₄ (111)	91
6.3.2	1 Å Au/Fe ₃ O ₄	97
6.3.3	0.25 Å Au/Fe ₃ O ₄ (111)	103
6.3.4	0.1 Å Au-Fe ₃ O ₄ (111).....	108
6.4	Fazit	116
7.	Adsorptionsstudien an V₂O₃(0001)/Au(111)-Oberflächen.....	119
7.1	Experimente	120
7.2	Ergebnisse	123
7.2.1	Adsorption von CO auf V ₂ O ₃ (0001)/Au(111)	123
7.2.2	Adsorption von Propan (C ₃ H ₈) auf V ₂ O ₃ (0001)/Au(111).....	125
7.2.3	Adsorption von Propen (C ₃ H ₆) auf V ₂ O ₃ (0001)/Au(111).....	129
7.2.4	Reaktionen im mbar-Druckbereich	133
7.3	Fazit	133
8.	Zusammenfassung	135
	Abkürzungen.....	139
	Literaturverzeichnis	143
	Veröffentlichungen	153

1. Einleitung

Das Verständnis der heterogenen Katalyse stellt die Grundlage für viele chemische Technologien der Industrie dar und ist somit von außerordentlicher Bedeutung [1]. Die verwendeten Realkatalysatoren, bestehend aus (porösen) Metallmaterialien und Metalloxidpartikeln, besitzen komplexe Morphologien. Die geometrische und elektronische Struktur der Metallpartikel hat einen großen Einfluss auf Aktivität und Selektivität einer heterogenen Reaktion. Die Untersuchung und Optimierung dieser Strukturen bei Realsystemen ist sehr schwierig, weil die verwendeten Messmethoden häufig nur bis zu einem makroskopischen Bereich vordringen. Dabei bleiben die exakten Prozesswege chemischer Reaktionen oft unerforscht. Eine Verbesserung eines Katalysators ist nur durch Betrachtung des Gesamtsystems möglich. Für Veränderungen des Reaktanten sind in-situ Studien notwendig, die bei Realkatalysatoren aufgrund des hohen Drucks oder der geometrischen Struktur oft nicht anwendbar sind. Als ein möglicher Weg zur Verbesserung des Wissenstands über komplexe Multikomponentensysteme bieten sich Idealsysteme an.

Daher setzt die Forschung seit langer Zeit auf Modellsysteme, z.B. Einkristalle aus Übergangsmetallen und metalloxid-geträgerte Metallpartikel, um deren Morphologie und die Prozesswege von chemischen Reaktionen auf atomarer Ebene studieren zu können. Zusätzlich können gegebenenfalls grundlegende Erkenntnisse der molekularen Abläufe auf andere Katalysesysteme übertragen werden. Bei diesen Idealsystemen kann die große Anzahl der einzustellenden Parameter limitiert und einzelne Reaktionsschritte können im Detail untersucht werden. Durch die hohe elektrische Leitfähigkeit und die planare Oberfläche werden Idealsysteme aus dünnen metalloxid-geträgerten Metallpartikeln für viele Spektroskopiemethoden der Oberflächenchemie und -physik zugänglich. Ein Nachteil dieser Systeme sind die Druck- und Materiallücken (*pressure and material gap*), hervorgerufen durch die benötigten UHV-Bedingungen und die limitierte Anzahl verfügbarer Materialien. In den letzten Jahren wurden enorme Anstrengungen unternommen, die Drucklücke [2-4] und die Materiallücke zu überbrücken [5], indem die Komplexität der Idealsysteme erhöht wurde [6].

Ein wichtiger Schritt für das Verständnis von Realsystemen ist es, dieses mit Erkenntnissen über Idealsysteme zu vereinen. Da Realsysteme in atmosphärischen Druckbereichen und Idealsysteme unter UHV-Bedingungen untersucht werden, gilt es diese Drucklücke zu überbrücken. Die summenfrequenzgenerierte Schwingungsspektroskopie (SFG *sum-frequency-generation vibrational spectroscopy*) ist, aufgrund der reinen Oberflächenselektivität bei der

Erzeugung eines SFG-Photons, ein sehr geeignetes Werkzeug, um diese Aufgabe zu bewerkstelligen und Ergebnisse in-situ über den gesamten Druckbereich von 10^{-10} mbar bis zu 10^3 mbar zu erhalten. Weitere Messmethoden zur Erforschung der Drucklücke sind Hochdruck-Raster-Tunnel-Mikroskopie (HP-STM), Hochdruck-Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (HP-XPS), Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und polarisationsmodulierte Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (PM-IRAS) [7-10]. Die SFG- und PM-IRAS-Methode gleichen sich insofern, dass beide die Schwingungsfrequenzen des Adsorbats detektieren können. Demgegenüber unterscheiden sich diese Methoden darin, dass bei der SFG-Spektroskopie ein weiterer Messparameter (die Phasendifferenz zwischen dem nicht-resonanten und resonanten SFG-Signal) gewonnen wird.

Hauptsächlich wird in dieser Arbeit für SFG- und TPD-Untersuchungen (*temperature programmed desorption*) CO als Sondenmolekül verwendet. CO eignet sich hervorragend zur Charakterisierung der Proben, da die Schwingungsresonanzfrequenzen sehr gut mit den Emissionsfrequenzen des Lasersystems übereinstimmen und CO, durch ein hohes dynamisches Dipolmoment, eine hohe Signalintensität generiert. CO wird sehr häufig zur Charakterisierung von Oberflächen oder während CO-Oxidationsexperimenten benutzt, so dass eine große Menge an Veröffentlichungen zu diesem Thema zu finden ist und Schwingungsresonanzbanden den zugehörigen Adsorptionsplätzen zugeordnet werden können.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Modellsysteme (Pd-Nb₂O₅/Cu₃Au(100), Pd-Fe₃O₄/Pt(111), Au-Fe₃O₄/Pt(111), V₂O₃(0001)/Au(111)) untersucht. Diese Modellkatalysatoren wurden zuvor mit unterschiedlichen spektroskopischen und mikroskopischen Oberflächenanalysemethoden am Fritz-Haber-Institut in der Abteilung Chemische Physik untersucht. Aus diesem Grund existieren grundlegende Kenntnisse über die verwendeten Katalysatoren.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Untersuchung der CO-Adsorptionseigenschaften an verschiedenen Modellsystemen. Daraus wurden Rückschlüsse auf die Partikelmorphologie, die aktiven Bindungsplätze und die CO-Adsorptionsstruktur gezogen. Besonderer Wert wurde dabei auf das thermische Verhalten der Modellkatalysatoren gelegt.

In Kapitel 1 dieser Arbeit werden die theoretischen Grundlagen zur SFG-Schwingungsspektroskopie vorgestellt. Anschließend werden im 2. Kapitel der experimentelle Aufbau und das verwendete Lasersystem beschrieben. Darauf folgend werden die Ergebnisse der einzelnen Modellkatalysatoren beschrieben. Dazu werden am Anfang eines jeden Kapitels die Morphologien des Trägerkristalls, des Metalloxidfilms und des Metalldeponats im Einzelnen beschrieben und danach die TPD-, SFG-, AES- und LEED-Messungen präsentiert und diskutiert.

Das Pd-Nb₂O₅-Cu₃Au(100)-System wird im 3. Kapitel zusammen mit CO-Adsorptions- und Desorptionsstudien an dem Cu₃Au(100)-Kristall, dem darauf präparierten Nb₂O₅-Film und

den davon geträgerten Pd-Partikeln beschrieben. Es wird gezeigt, dass bei „hohen“ Temperaturen (300 K) eine Pd-Nb_xO_y-Mischphase entsteht, die eine veränderte elektronische Struktur des Modellkatalysators zur Folge hat. Zudem wird ein gravierender Verlust der CO-Adsorptionskapazität nach dem ersten Tempern festgestellt.

Das 4. Kapitel enthält einen Überblick über die Morphologie des Fe₃O₄-Pt(111)-Films. Danach werden SFG-Untersuchungen an dem Pt(111)-Kristall, dem Fe₃O₄-Film und an den Pd-Partikeln mit CO als Sondenmolekül beschrieben. Die TPD- und SFG-Messungen zeigen, dass Tempern der frischdeponierten Pd-Partikel zu einem starken Sintern führt. Eine Interaktion zwischen dem Pd-Deponat und dem Oxidträgerfilm wurde nicht beobachtet. Desweiteren wurden die Modellkatalysatoren einer CO- und O₂-Stabilisierungsprozedur (450 K und 500 K) unterzogen und danach untersucht. Bei hohen Stabilisierungstemperaturen wurde ein signifikant verändertes SFG-Linienprofil detektiert und diskutiert.

Zudem wurden auf dem Fe₃O₄-Film unterschiedliche Mengen von Au aufgebracht und mit TPD- und SFG-Experimenten spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse werden im 5. Kapitel beschrieben und erläutert. Prinzipiell ist die Adsorption von CO-Molekülen an großflächigen Au-Flächen bei Temperaturen > 60 K nicht möglich. Es wird jedoch eine Vielzahl unterschiedlich gebundener CO-Spezies an Kanten-, Stufen-, Defekt- und Eckplätzen beobachtet und das Adsorbatverhalten bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Daraus können Sinter- und Umstrukturierungsprozesse der Au-Partikel abgeleitet werden.

Kapitel 6 beschreibt abschließend den katalytisch aktiven V₂O₃/Au(111)-Film ohne Metalldeponat. Das mit TPD-Untersuchungen beobachtete Bindungsverhalten von CO, Propan und Propen an der oxidierten, reduzierten und mit Sauerstoff vorbelegten V₂O₃-Oberfläche wird diskutiert. Eine erhöhte Bindungsenergie wird für alle Probenmoleküle bei der reduzierten (Vanadium-terminierten) V₂O₃ Oberfläche festgestellt.

Die Zusammenfassung in Kapitel 7 präsentiert alle wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit.

2. Theorie

2.1 Grundlagen der SFG-Spektroskopie an Oberflächen

In diesem Kapitel wird eine kurze Zusammenfassung über die Theorie des nichtlinearen optischen Effekts der Frequenzmischung gegeben, auf dem die Methode der summenfrequenzgenerierten Schwingungsspektroskopie beruht. Hierbei treten zwei Photonen in einem nichtlinearen Medium in Wechselwirkung und generieren ein drittes Photon, dessen Frequenz der Summe der Frequenzen der Erzeugerphotonen entspricht und dessen Ausbreitungsrichtung k_{SFG} aus der Vektorsumme der beiden Erzeugenden gebildet wird. Des Weiteren wird gezeigt, dass sich dieser Prozess nur in Medien ohne Inversionszentrum vollziehen kann.

Die Erzeugung der Summenfrequenz kann über die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben werden:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(t) = -\frac{1}{c_0} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(t) \quad 2.1$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(t) = \frac{1}{c_0} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}(t) + \frac{4\pi}{c_0} \vec{J}(t) \quad 2.2$$

Hier beschreibt E die elektrische Feldstärke, $c_0 = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ die Vakuumlichtgeschwindigkeit, B die magnetische Induktion, H die magnetische Feldstärke und J die Volumenstromdichte. Die Volumenstromdichte setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Zum einen aus der Leitungsstromdichte $\vec{J}_l(t)$ und zum anderen aus der Polarisationsstromdichte $\partial / \partial t \vec{P}(t)$. Die Leitungsstromdichte $\vec{J}_l(t)$ ist meistens unerheblich bei optischen Prozessen, weil kein Fluss von Ladungsträgern vorhanden ist, und wird in der folgenden Beschreibung nicht weiter beachtet. Wie schon in vielen anderen Veröffentlichungen [11-15] ausführlich beschrieben wurde, kommt man über die elektrische Dipolnäherung zu einer sehr eleganten Beschreibung der Theorie. In der Näherung wird $B(t) = H(t)$ gesetzt, weil die Magnetisierung $M = 0$ ist. Durch die Anwendung des Rotationsoperators $\vec{\nabla} \times$ auf die Gleichung 2.1, die zeitliche Ableitung $\partial / \partial t$ auf die Gleichung 2.2 und Subtraktion beider Gleichungen ergibt sich die allgemein bekannte Wellengleichung:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(t) = -\frac{I}{c_0} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(t) - \frac{4\pi}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}(t) \quad 2.3$$

Durch Fouriertransformation wird die Gleichung vom Zeit- in den Frequenzraum transformiert, welche für die weitere Herleitung erforderlich ist. Somit erhält man aus dem Ausdruck 2.3:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c_0^2} \vec{E}(\omega) + \frac{4\pi\omega^2}{c_0^2} \vec{P}(\omega) \quad 2.4$$

Die Polarisation lässt sich in eine Taylorreihe entwickeln:

$$P_\alpha = P_\alpha^{(0)} + \sum_\beta \left(\frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \right)_0 E_\beta + \frac{1}{2!} \sum_{\beta\gamma} \left(\frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial E_\beta \partial E_\gamma} \right)_0 E_\beta E_\gamma + \text{Terme höherer Ordnung} \quad 2.5$$

mit α , β und γ für die Koordinaten x , y und z

Mithilfe der elektrischen Suszeptibilität,

$$\chi_{\alpha\beta}^{(1)} = \left(\frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \right)_0, \quad \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} = \left(\frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial E_\beta \partial E_\gamma} \right)_0 \quad 2.6$$

die ein Maß für die elektrische Polarisierbarkeit eines Materials bei einem angelegten äußeren elektrischen Feld ist, kann die Gleichung 2.5 wie folgt dargestellt werden:

$$P_\alpha = P_\alpha^{(0)} + \overbrace{\sum_\beta \chi_{\alpha\beta}^{(1)} E_\beta}^{P_\alpha^{(1)}} + \overbrace{\sum_{\beta\gamma} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_\beta E_\gamma}^{P_\alpha^{(2)}} + \dots \quad 2.7$$

Der erste Term $P_\alpha^{(0)}$ beschreibt lineare und die höheren Terme beschreiben nichtlineare elektrooptische Effekte. Da die Größe der Suszeptibilitäten höherer Ordnungen sehr stark abnimmt:

$$\chi^{(1)} \gg \chi^{(2)} \gg \chi^{(3)} \gg \dots \quad 2.8$$

und somit die höheren Terme im Allgemeinen einen geringeren Beitrag liefern, sind für die Beobachtung von nichtlinearen elektrooptischen Effekten sehr hohe Feldstärken notwendig, wie sie mit einem Laser erzeugt werden können.

Einen möglichen nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung stellt die Frequenzmischung (Summen- und Differenzterme) der eingestrahlten elektrischen Felder dar. Durch Einsetzen von zwei monochromatischen ebenen Wellen mit unterschiedlichen Frequenzen ω_i und Wellenvektoren \vec{k}_i :

$$E_z(\vec{r}, t) = E_{1z} e^{i(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega_1 t)} + E_{2z} e^{i(\vec{k}_2 \vec{r} - \omega_2 t)} + k.k. \quad 2.9$$

in die Gleichung 2.7 wird dies sogleich ersichtlich:

$$\begin{aligned}
 P_a^{(2)}(\omega) = \chi_{azz}^{(2)} \cdot & (E_{1z}^2 + E_{2z}^2 \\
 & + E_{1z}^2 e^{2i(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega_1 t)} + E_{2z}^2 e^{2i(\vec{k}_2 \vec{r} - \omega_2 t)} \\
 & + 2E_{1z} E_{2z} \underbrace{e^{i((\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \vec{r} - (\omega_1 + \omega_2) t)}}_{SUM} \\
 & + 2E_{1z} E_{2z} \underbrace{e^{i((\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \vec{r} - (\omega_1 - \omega_2) t)}}_{DIFF})
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Hier bezeichnet *SUM* den Term der Summen- und *DIFF* den Term der Differenzfrequenzerzeugung. Hinzu kommen konstante Terme der optischen Gleichrichtung und der Frequenzverdopplung.

Des Weiteren wird ein vereinfachtes Modell zur Beschreibung und Verdeutlichung der hier auftretenden Phänomene verwendet, wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Die beiden Lichtstrahlen gelangen durch ein lineares Medium 1 (Gasphase-Vakuum) und ein nichtlineares Medium 2 (Adsorbat) zu dem linearen Medium 3 (Adsorbens). Die Begriffe linear sowie nichtlinear beziehen sich auf die Suszeptibilität des jeweiligen Mediums. An jeder Grenzschicht werden die elektrischen Wellen reflektiert, absorbiert und transmittiert. Das nichtlineare Medium 2 stellt für die resonante SFG-Spektroskopie die relevante Schicht dar, weil nur Medien ohne Inversionssymmetrie Beiträge zum SFG-Signal liefern. Die beiden anderen linearen Medien liefern bei dieser Methode lediglich einen Betrag zum konstanten Hintergrundsignal.

Für dieses aktive Medium wird nun ein Brechungsindex definiert oder angenommen. Es wird vorausgesetzt, dass die Reflexion der fundamentalen Wellen an dem Medium 1 und 2 schwach ist und sie wird in der folgenden Beschreibung vernachlässigt.

Die effektiven Felder im aktiven Medium und somit die Polarisierung können dann mithilfe der Fresneffaktoren berechnet werden, die den Übergang von einem elektrischen Feld zwischen zwei verschiedenen Medien beschreiben [16]. Dabei wird angenommen, dass die einfallenden Strahlen linear polarisiert und deren Orientierungen zur Oberflächennormale bekannt sind. An dieser Stelle wird auf eine ausführliche Herleitung der effektiven SFG-Felder aus der Polarisierung verzichtet, die dies bereits hinlänglich in der Literatur dargelegt wurde [17].

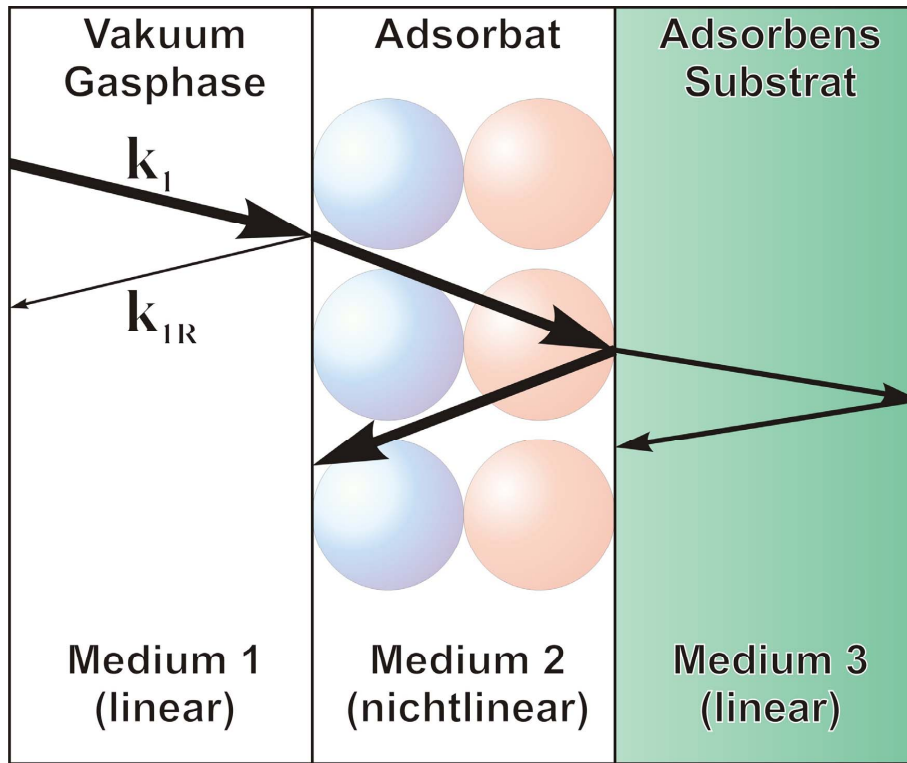


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung des geometrischen Strahlenverlaufs bei der Summenfrequenzerzeugung in dünnen dielektrischen planparallelen Medien [14].

Daraus folgt für das effektive SFG-Feld im Medium 1:

$$\vec{E}^{SFG} \cdot \vec{e}^{SFG} = \frac{i\omega_{SFG}^2}{2c^2 \left(-|k_{Iz}^{SFG}|\right)} \cdot \chi_{eff}^{(2)} \cdot |\vec{E}^{VIS}| \cdot |\vec{E}^{IR}| \quad 2.11$$

wenn vorausgesetzt wird, dass eine skalare effektive Suszeptibilität zweiter Ordnung verwendet wird. Mit \vec{e} wird der jeweilige Einheitsvektor zu den dazugehörigen elektrischen Feldern \vec{E} bezeichnet und die Indizes *VIS* (Sichtbar, hier 532 nm), *IR* (Infrarot, 2,3 – 10 μm) und *SFG* (Summenfrequenzgeneriert, 432 – 505 nm) bezeichnen die jeweiligen Wellenlängenbereiche. Die skalare Suszeptibilität enthält die Fresneffaktoren F und die Polarisation der Wellenfunktion und folglich die vollständigen geometrischen Informationen:

$$\chi_{eff}^{(2)} = \left(F^{SFG} \cdot \vec{e}^{SFG}\right) \cdot \chi^{(2)} \cdot \left(F^{VIS} \cdot \vec{e}^{VIS}\right) \cdot \left(F^{IR} \cdot \vec{e}^{IR}\right) \quad 2.12$$

Experimentell kann nicht die elektrische Feldstärke detektiert werden, sondern die Intensität, die als Betragsquadrat der elektrischen Feldstärke definiert ist:

$$I = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \operatorname{Re} \left[\varepsilon^{\frac{1}{2}} \right] \cdot |E|^2 \quad 2.13$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.11 in 2.13 und Umformen ergibt sich die Gesamtintensität zu:

$$I_{SFG} = \frac{\omega_{SFG}^2 \sec(\theta_{SFG})}{2c^3 \epsilon_0 \sqrt{(\epsilon_{1,SFG} \epsilon_{1,IR} \epsilon_{1,VIS})}} \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2 I_{VIS} I_{IR} \quad 2.14$$

wobei hier θ_{SFG} den einschließenden Winkel zwischen der Oberfläche und dem generierten Lichtstrahl bezeichnet (siehe Abbildung 2.2). Die Gesamtintensität hängt hier nicht nur von den eingestrahlten Intensitäten ab, sondern vor allem vom Betragsquadrat der Suszeptibilität zweiter Ordnung. Die Suszeptibilität wird durch einen Tensor 3. Stufe beschrieben, der aus 27 Elementen besteht. Deren Bestimmung an Grenzschichten ist nicht trivial, lässt sich aber mit verschiedenen mikroskopischen Näherungen bei Modellen hinreichend gut approximieren [15].

Die unabhängigen Elemente des Tensors lassen sich aus Symmetrieüberlegungen für die relevanten Raumgruppen von 27 auf 18 reduzieren, wie zum Beispiel,

$$\chi_{abc}^{(2)} = \chi_{bac}^{(2)} \quad 2.15$$

woraus sich Auswahlregeln für die Summenfrequenzgenerierung ergeben.

Das Anwenden des von-Neumann-Prinzips führt schnell zur Einsicht, dass bei inversionssymmetrischen Systemen alle Komponenten verschwinden müssen. Speziell im Falle der elektrischen Dipolnäherung sind alle Elemente des $\chi^{(2)}$ -Tensors Null:

$$\chi_{abc}^{(2)} = -\chi_{abc}^{(2)} = 0 \quad 2.16$$

Dies führt explizit zu der Forderung, dass das Medium für den Fall der Summenfrequenzzeugung keine Inversionssymmetrie besitzen darf. Dies ist an der Grenzschicht zwischen den adsorbierten Molekülen und der Oberfläche des Trägerkristalls gegeben und deshalb kann eine nichtlineare Signalerhöhung generiert werden.

Im Folgenden soll kurz aufgezeigt werden von welchen Faktoren die Suszeptibilität abhängt und wie diese wirken. Zur besseren Übersicht wird statt einer ausführlichen Herleitung der Suszeptibilität nur das Endergebnis präsentiert.

Wenn ein IR-Feld mit der Frequenz ω_{IR} einen molekularen Schwingungszustand mit der Dichte ρ_g^0 und der Besetzungszahl N des Grundzustandes g in den angeregten Zustand ν überführt, kann dies durch den elektrischen Dipoloperator als Übergangsmatrixelement der k -ten Komponente $\mu_{\nu g}^k$ dargestellt werden. Der Zustand n bezeichnet ein virtuelles Niveau über dies das Elektron wieder in den Grundzustand g relaxieren kann und ein Photon mit der Energie $\omega_{\nu g}$ emittiert wird.

Durch ein zweites Anregungsfeld der Frequenz ω_{VIS} und der Übergangshyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung $\alpha_{g\nu}^{ij}$, die den Anti-Stokes-Ramanübergang von ν nach g beschreibt, der

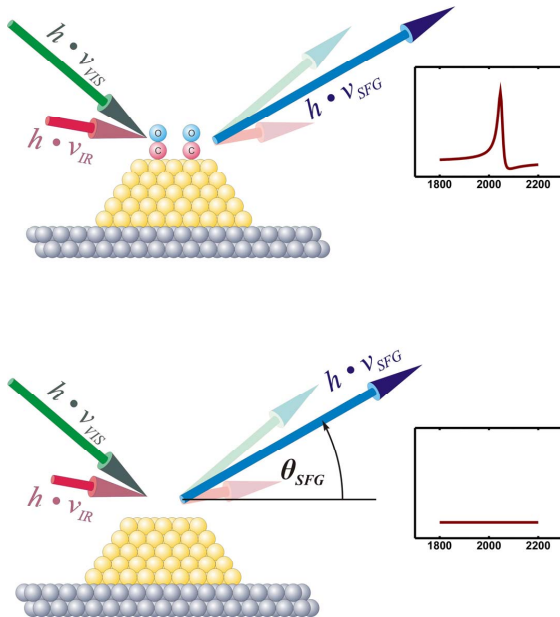


Abbildung 2.2 Geometrie des Strahlverlaufs der einfallenden (IR und VIS) und des erzeugten reflektierten (SFG) Strahls an der Oberfläche.

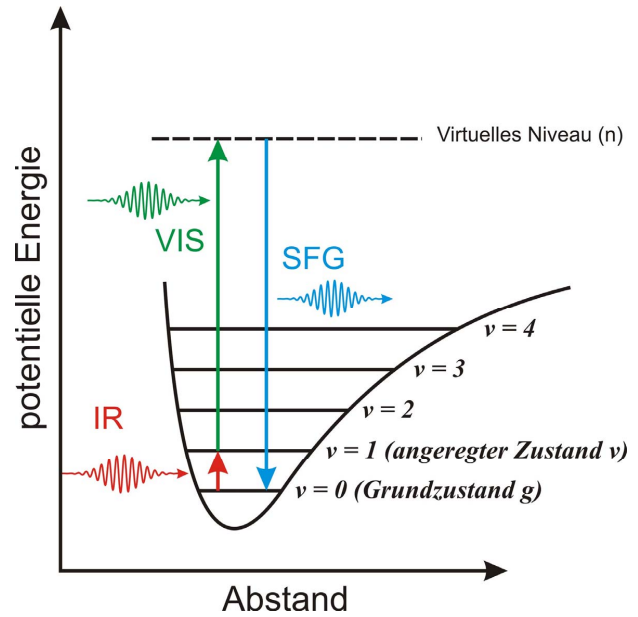


Abbildung 2.3 Energiediagramm des SFG Prozesses. Die IR-Absorption überführt ein Molekül aus dem Grundzustand (0) in den angeregten Zustand (1) und eine VIS-Adsorption in ein virtuelles Niveau (n). Der Anti-Stokes-Raman-Prozess generiert ein SFG-Photon indem das Elektron vom virtuellen Zustand zurück in den Grundzustand relaxiert.

Anti-Stokes-Frequenz ω_{vg} und einer Dämpfungskonstante γ_{vg} , die der Halbwertsbreite der Resonanzschwingung entspricht, kann die nichtlineare Suszeptibilität der Summenfrequenz-erzeugung folgendermaßen dargestellt werden:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{N \rho_g^0}{2 \epsilon_0 \hbar} \frac{\mu_{vg}^k}{\left[(\omega_{vg} - \omega_{IR}) - i \gamma_{vg} \right]} \alpha_{gv}^{ij} \quad 2.17$$

mit der Übergangshyperpolarisierbarkeit:

$$\alpha_{gv}^{ij} = \frac{1}{\hbar} \sum_n \left\{ \frac{\mu_{gn}^i \mu_{nv}^j}{\omega_{ng} - \omega_{SFG}} + \frac{\mu_{gn}^i \mu_{nv}^j}{\omega_{ng} + \omega_{SFG}} \right\} \quad 2.18$$

Nur durch eine Änderung des Dipolmoments kann erreicht werden, dass das Übergangsmatrixelement und die Übergangshyperpolarisierbarkeit sich von Null unterscheiden. Zusätzlich muss die IR-Frequenz ω_{IR} mit der Anti-Stokes-Frequenz ω_{vg} übereinstimmen, um eine Signalerhöhung zu erhalten. Dies wird in der Abbildung 2.3 verdeutlicht. Die Darstellung veranschaulicht, dass das aktive schwingende Medium gleichzeitig Raman- wie infrarotaktiv sein muss und es gelten dieselben Auswahlregeln dieser Prozesse.

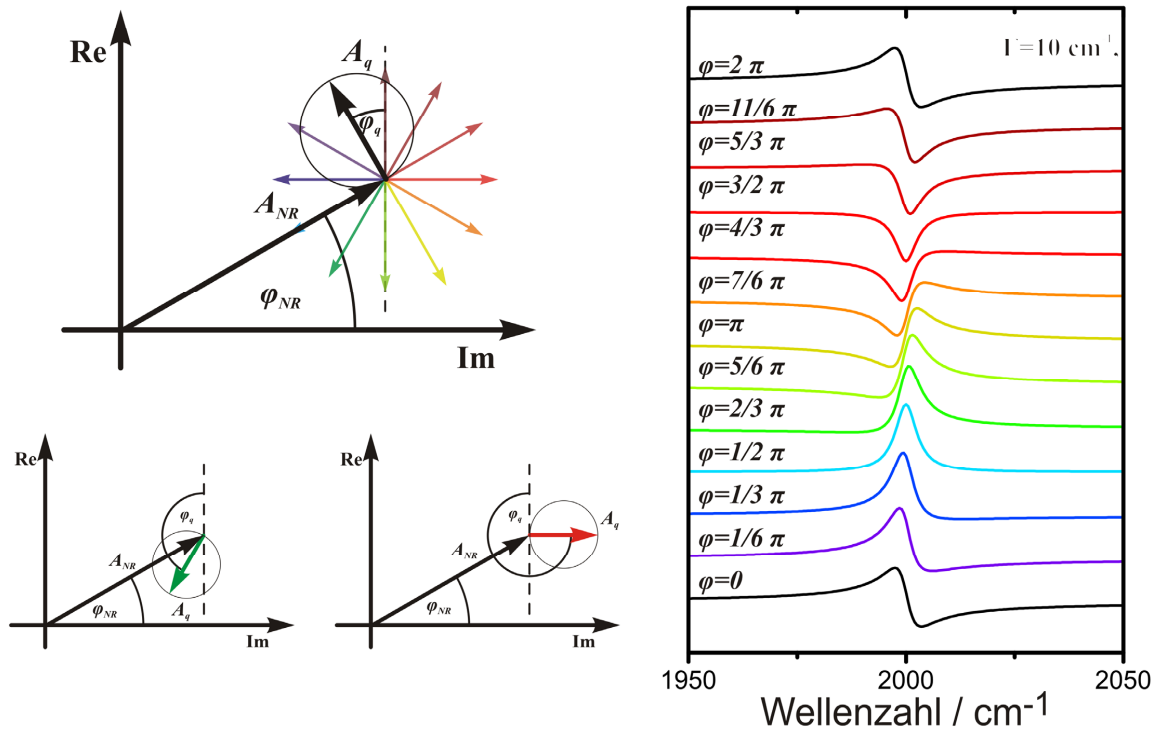


Abbildung 2.4 Als Pfeile dargestellt sind die elektrischen Felder, bestehend aus dem linearen (q) und dem nichtlinearen Anteil (NR). Durch die unterschiedlichen Phasendifferenzen resultierende Linienformen des SFG-Spektrums sind auf der rechten Seite zu sehen [13, 18]

Die gesamte Suszeptibilität besteht aus dem nichtlinearen resonanten Teil (adsorbierte Moleküle an dem Substrat) aus Gleichung 2.17 und einem linearen Teil (Oberflächensymmetriebruch), der generell keine Resonanz aufweist. Der lineare Anteil wird als eine komplexe Konstante $\chi_{ijk,0}^{(2)}$ angenommen. Die Gesamtsuszeptibilität ist der Betrag aus den beiden Suszeptibilitäten:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ijk,0}^{(2)} + \sum_q \frac{a_{ijk}^q}{[(\omega_q - \omega_{IR}) - i\gamma_q]} \quad 2.19$$

a_{ijk}^q beinhaltet die vollständig Informationen zur Ramanhyperpolarisierbarkeit, Konstanten und des Dipolmatrixelementes.

Die gesamte Intensität (siehe Gleichung 2.13) ergibt sich aus dem Betragsquadrat der Suszeptibilität multipliziert mit den Intensitäten der eingestrahnten elektrischen Felder.

$$I_{SFG} = \left| A^{N.R.} e^{i\phi_{N.R.}} + \sum_q \frac{|A^q| e^{i\phi_q}}{[(\omega_q - \omega_{IR}) - i\gamma_q]} \right|^2 I_{VIS} I_{IR} \quad 2.20$$

Die zuvor erwähnten komplexen Größen werden durch einen Phasenfaktor $e^{i\phi}$ dargestellt. Des Weiteren fließen sämtliche konstanten Faktoren in die Amplituden A ein. Der lineare Anteil kann mit dem nichtlinearen Anteil sehr unterschiedlich interferieren, wie in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Die Intensitätskurven haben das Linienprofil einer Lorentz-Kurve. Haben die Anteile einen ähnlichen Betrag, folgt bei einer Phasendifferenz daraus eine sehr asymmetrische Linienform. Ist der nicht resonante Hintergrund sehr viel geringer als das resonante Signal, ähnelt die Kurvenlinienform sehr stark einer symmetrischen Lorentz-Kurve aufgrund des Betragsquadrats.

In Abbildung 2.2 ist die geometrische Beziehung der Ausbreitungsrichtung des SFG-Strahls dargestellt. Diese lässt sich aus den einfallenden Wellenvektoren \vec{k} berechnen:

$$\vec{k}(\omega_1 \pm \omega_2) = \vec{k}(\omega_1) \pm \vec{k}(\omega_2) \quad 2.21$$

und erfüllen den Impulserhaltungssatz der Photonen (mit dem Impuls $\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}$).

2.2 CO-Bindung auf Metallen (Blyholder-Modell)

Die Adsorption von CO an Metallen nimmt in dieser Arbeit eine fundamentale Rolle ein. Als Sondenmolekül dient CO zur Charakterisierung der Partikel- und Trägeroberflächen aufgrund der Abhängigkeit seiner Streckschwingungsfrequenz von der Natur des Adsorptionsplatzes. *Blyholder* [19] lieferte einen bedeutenden Beitrag zu der Klärung des Bindungsverhaltens und es folgt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse.

Bei einem freien CO-Molekül bindet das sp_z -Hybridorbital des Kohlenstoffatoms mit dem p_z Orbital des Sauerstoffatoms und erzeugt ein σ -Molekülorbital (MO) (3σ) währenddem das p_x - und das p_y -MO des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs zum 2π -MO ($1\pi_x, 1\pi_y$) rekombiniert [20, 21]. Es bleiben ein Elektronenpaar im $2s$ -Orbital des Sauerstoffs und ein Elektronenpaar im sp_z -Hybridorbital im Kohlenstoff übrig. Diese Orbitale haben meistens eine schwach bindende Funktion im CO-Molekül und können deshalb als freie Elektronenpaare betrachtet werden.

Diese freien Elektronen im höchsten besetzten MO (HOMO) des Kohlenstoffs können in Wechselwirkung zu den tiefsten unbesetzten MO (LUMO) (d -Orbitalen) des Metalls treten und eine koordinierte σ -Donor-Bindung erzeugen. Durch die Ausbildung dieser σ -Bindung (5σ) zwischen dem Kohlenstoff- und dem Metallatom (*donation*) wirkt eine große negative Ladung auf das zentrale Metallatom. Daraus resultiert eine Ladungsrücktransfer (*back donation*) vom d -Orbital des Metalls auf das $2\pi^*$ -LUMO des Kohlenstoffes zur Stabilisierung der Verbindung (siehe Abbildung 2.5 und [22-24]). Diese π -Akzeptor-Verbindung hat einen antibindenden Charakter hinsichtlich der C-O-Bindung und einen bindenden Charakter im Bezug auf die Kohlenstoff-Metallbindung. Es folgt daraus eine Verringerung der Bindungsenergie zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoffatom, was in der Abnahme der Energie der C-O Streckschwingung beobachtet werden kann. Dieser Mechanismus führt zur Chemisorption des CO-Moleküls. Die Morphologie der Metalloberfläche hat einen direkten Einfluss auf die Adsorptionsbindungsenergie des CO und aus diesem Grund eignet es sich sehr gut zur Charakterisierung von Metalloberflächen. *Blyholder* beschrieb das Bindungsverhalten an einem CO-Nickel-Modell.

Weitere Veröffentlichungen [25-27] zeigen, dass dieses Modell auf andere Metalle wie Platin und Palladium anwendbar ist.

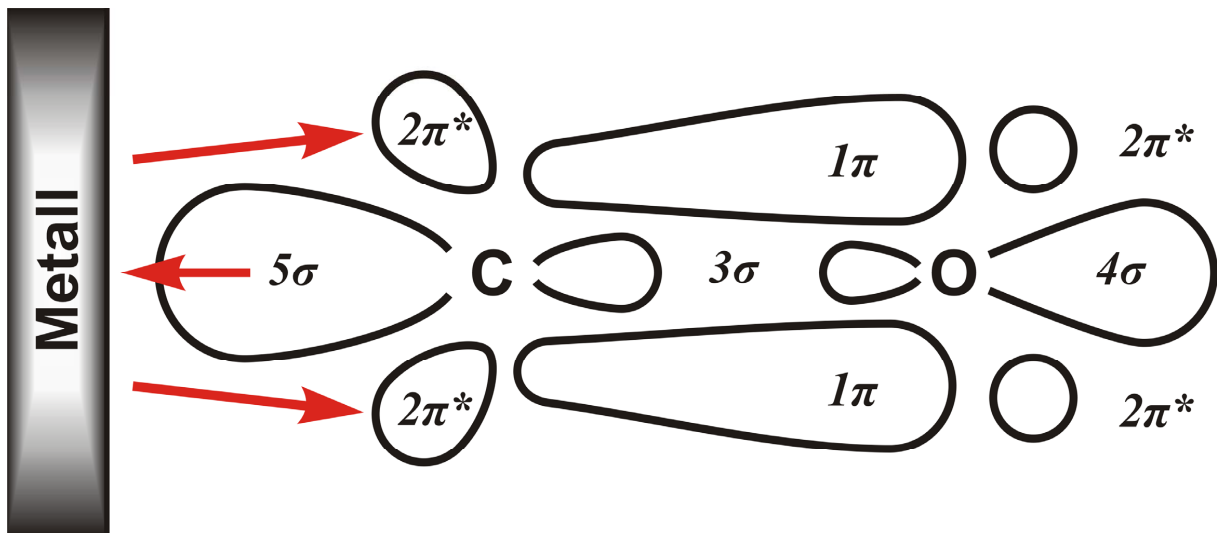


Abbildung 2.5 Schematische Darstellung des Bindemechanismus von CO an einer Metalloberfläche mit der Rückbindung des $2\pi^*$ -Orbitals nach dem Modell von Blyholder/Hoffmann [22]. Die Pfeile stellen die attraktiven und repulsiven Kräfte der Bindung da.

Die Bindungsenergie zwischen dem Molekül und dem Metall reagiert sehr sensitiv auf den Ladungstransfer und zeigt sich in einer Verschiebung der Streckschwingungsfrequenz des Moleküls. Die Zustandsdichte der Oberflächenladungen im Metall und die Adsorptionsgeometrie wirken direkt auf diese Wechselwirkung. Die Schwingungsresonanz des gebundenen CO-Moleküls verschiebt sich zu einer niedrigeren Energie als die Gasphasenstreckschwingung aufgrund des *back donation* Mechanismus.

Hingegen wird der *back donation* Mechanismus durch eine höhere Molekülbelegung des Substrats verringert, weil im *d*-Band des Metalls immer weniger Elektronen zur σ -Bindung zur Verfügung stehen.

Aufgrund der vielfältigen Untersuchungen und theoretischen Abhandlungen zu der CO-Adsorption auf Metallen können die einzelnen Schwingungsbanden in den SFG-Spektren sehr gut erklärt werden und werden im nächsten Absatz für CO auf Palladium vorgestellt.

CO kann auf Goldoberflächen nur bei Temperaturen ≤ 60 K reguläre Terrassenplätzen adsorbieren [28]. Bei höheren Temperaturen bindet CO auf Au-Adsorptionsplätzen mit niedrigeren Koordinationszahlen und eine detaillierte Beschreibung wird in Kapitel 6.1 zu sehen sein.

2.3 CO-Adsorption auf Palladiumoberflächen

Pd(111)

In der Oberflächenphysik gehört CO als Sondenmolekül auf Pd-Oberflächen zu den am häufigsten untersuchten Modellsystemen (Bradshaw [29, 30], Hoffmann [22], Ertl [31, 32], Goodman [33, 34], Saulet [35, 36], Somorjai [37] und Yates [38]). Auf Palladiumflächen nimmt CO eine geordnete Adsorptionsstruktur mit charakteristischen CO-Schwingungsbanden ein. Bei unterschiedlichen Bedeckungen konnten mindestens 17 Adsorptionsstrukturen auf Pd(111)-Flächen zugeordnet werden [30, 38]. Bei geringen Bedeckungen (< 0.33 ML) wird noch keine geschlossene Adsorptionsstruktur ausgebildet, sondern CO lagert sich in einer inselförmigen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf fcc-Muldenplätzen des Pd(111) an [36, 37]. Ab einer Bedeckung von 0.33 ML bilden sich geschlossene geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstrukturen auf dem Pd(111) aus. Die Streckschwingungsfrequenz des CO auf fcc-Muldenplätzen beträgt bei dieser Struktur 1840 cm^{-1} [37]. Ab einer Belegung von 0.5 ML ergibt sich eine $c(4 \times 2)$ CO-Adsorptionsstruktur mit einer Streckschwingungsfrequenz von 1936 cm^{-1} [29]. Die Bindungsplätze der CO-Moleküle werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Zum einen wird das CO Pd-Bindungsplätzen an fcc- und hcp-Mulden zugeordnet [35, 39, 40] und zum anderen kann CO koexistent an Brückenplätzen adsorbieren [36, 40]. Bei einer weiteren Bedeckungserhöhung (0.5 ML – 0.63 ML) können mannigfaltige Überstrukturen auf der Pd-Oberfläche beobachtet werden und die Resonanzfrequenzen des brückengebundenen CO liegen zwischen 1920 cm^{-1} und 1970 cm^{-1} [30]. Linear gebundenes CO wird erstmals ab einer Bedeckung von 0.63 ML zusammen mit brückengebundenem CO beobachtet. Die höchstmögliche Bedeckung beträgt 0.75 ML und das CO nimmt eine (2×2) -Überstruktur auf dem Pd(111) ein. CO bindet nun an hcp- und fcp-Muldenplätzen bei einer Streckschwingungsfrequenz von 1895 cm^{-1} und linear an Pd-Atomen mit 2110 cm^{-1} [33, 41]. Die charakteristischen Linienformen der SFG-Untersuchungen können zur Bestimmung der Überstrukturen und Adsorptionsgeometrien verwendet werden [12, 42]. An einer gesputterten Pd(111)-Oberfläche beobachteten Ruppachter et al. [43] eine stark ausgeprägte Schwingungsfrequenz bei $\sim 1980 \text{ cm}^{-1}$ und ordneten diese brückengebundenem CO auf, durch das Sputtern entstandene, Defektplätze zu.

Pd(100)

CO bindet bei allen Bedeckungen auf Brückenplätzen der Pd(100)-Oberfläche [29, 44]. Die CO-Sättigungsbelegung wird mit 0.8 ML angegeben. Der Frequenzbereich der CO-Streckschwingung erstreckt sich von 1895 cm^{-1} zu 1997 cm^{-1} (bei der Sättigungsbelegung). Pd(100)-Facetten wurden mit STM-Untersuchungen nur an den Seitenflächen der Pd-Partikel,

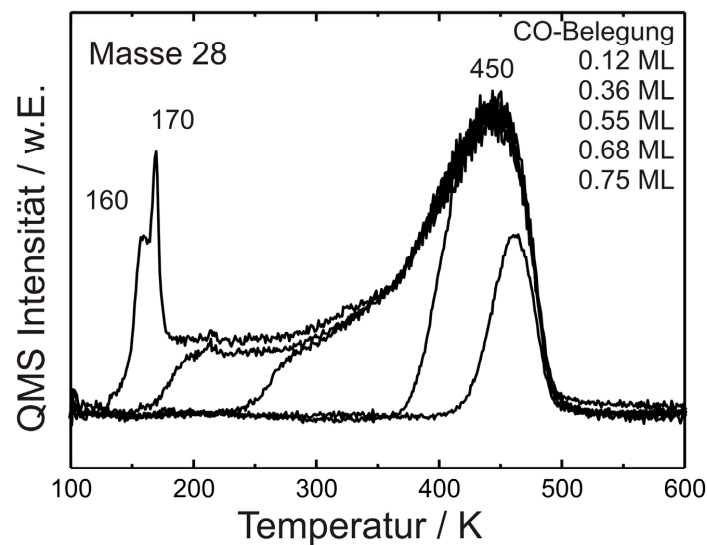


Abbildung 2.6 TPD-Spektrum von CO auf Pd(111) mit den angegebenen Bedeckungen von Morkel et al. [12].

die in dieser Arbeit untersucht wurden, festgestellt. Die CO-Moleküle besitzen deshalb einen parallelen und einen senkrechten Anteil zur Trägeroberfläche. Die parallelen Anteile liefern aufgrund der *metal-surface-selection-rule* keinen Beitrag zum SFG-Signal. Infolgedessen wird nur ein geringer Beitrag von CO-Pd(100) in den SFG-Spektren erwartet.

TPD

TPD-Untersuchungen zeigten, dass bei einer stetigen Temperaturerhöhung von dem CO-Pd(111)-System ein kontinuierliches Desorptionssignal detektiert wird. Eine Eichung der CO-Adsorptionskapazität beim Einkristall gelingt nur, wenn die TPD-Kurve mit der Kurvenfläche der höchstmöglichen CO-Bedeckung (0.75 ML) normiert wurde. Bei MeO_x-geträgerten Pd-Partikeln ist aufgrund der unmöglichen Separierung des MeO_x- und des Pd-Desorptionssignals und der nicht-planaren Oberflächengeometrie eine Berechnung der CO-Adsorptionskapazität nicht mehr zulässig. Als einzige Bedeckungs- und Adsorptionsstruktur kann die höchste Bedeckung (0.75 ML/(2×2)) zugewiesen werden, weil diese ein besonderes TPD-Feature bei 160-170 K (s. Abbildung 2.6) aufweist.

Die Desorptionsspitzen bei 160 K - 170 K entstehen aus der abrupten, thermisch induzierten Phasenumwandlung von linear/mulden-gebundenem CO zu brückengebundenem CO. Das brückengebundene wird danach in 3-fach mulden-gebundenes CO umgewandelt bevor es in die Gasphase übergeht [33].

2.4 Partikelwachstum, Kinetik und Dynamik

In dieser Arbeit werden hauptsächlich die Oberflächeneigenschaften von Metallpartikel auf Oxidfilmen vorgestellt. Nach der Präparation des Oxidfilms wurde das Metall mit einem Elektronenstrahlverdampfer auf die Oberfläche des Oxids deponiert. Die Epitaxie der Metallpartikel hängt sehr stark von den Oberflächeneigenschaften (Temperatur, Defektdichte, Oberflächensymmetrie, etc.) ab [6, 45]. Die Deponierung fand höchstens bei Raumtemperatur statt und deshalb kann die Desorption des Metalldeponats von der Oberfläche vernachlässigt werden.

Prinzipiell sind der homogene und der heterogene Wachstum zu unterscheiden. Beim homogenen Wachstum wird eine defektfreie Oberfläche vorausgesetzt.

Nach der Deposition und der daraus folgenden Adsorption von Metallatomen auf einer defektfreien und großflächigen Oxidoberfläche können die Atome ungehindert statistisch diffundieren und der Diffusionskoeffizient D ist abschätzbar über die Gleichung:

$$D = \frac{1}{4} v_0 \cdot a^2 \cdot e^{\frac{-E_{Diff}}{kT}} \quad 2.22$$

Die Eigenschaften der Diffusion sind abhängig von einem Vorfaktor v_0 , der elementaren Diffusionslänge a , der Aktivierungsenergie der Diffusion E_{Diff} und der Oberflächentemperatur T .

Durch einen Zusammenschluss von einem oder mehreren Atomen beginnt die Nukleation und der daraus resultierende Partikelwachstum. Weitere Metallatome lagern sukzessiv an den sich ausbildenden Partikeln an. Die Sättigungsinseldichte N ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten D , der Aufdampftrate (Fluss F) der Metallatome und der kritischen Keimgröße und kann folgendermaßen für ein Monomer ermittelt werden:

$$N \sim (F/D)^{1/3} \quad 2.23$$

Beim heterogenen Wachstum sind auf der Oberfläche Keimzentren (Defekte) vorhanden an denen die Metallpartikel nukleieren können. Ist der Abstand der Nukleationszentren geringer als die mittlere freie Diffusionslänge des Deponats, entspricht die Inseldichte gleich der Defektdichte an der Oberfläche. Die heterogene Nukleation ist in vielen Fällen die dominierende Wachstumsart, weil die Bindungsenergien größer sind als bei der homogenen. Bei tiefen Temperaturen wird der Radius diffundierender Atome, wegen des Arrheniusverhaltens, eingeschränkt und der homogenen Nukleation kommt eine größere Bedeutung zu. Steigt die Temperatur des Adsorbens an, können Metallatome zu Nukleationsplätzen mit höherer Bindungsenergie diffundieren. Bei hohen Temperaturen können einzelne Atome von den Defekt-

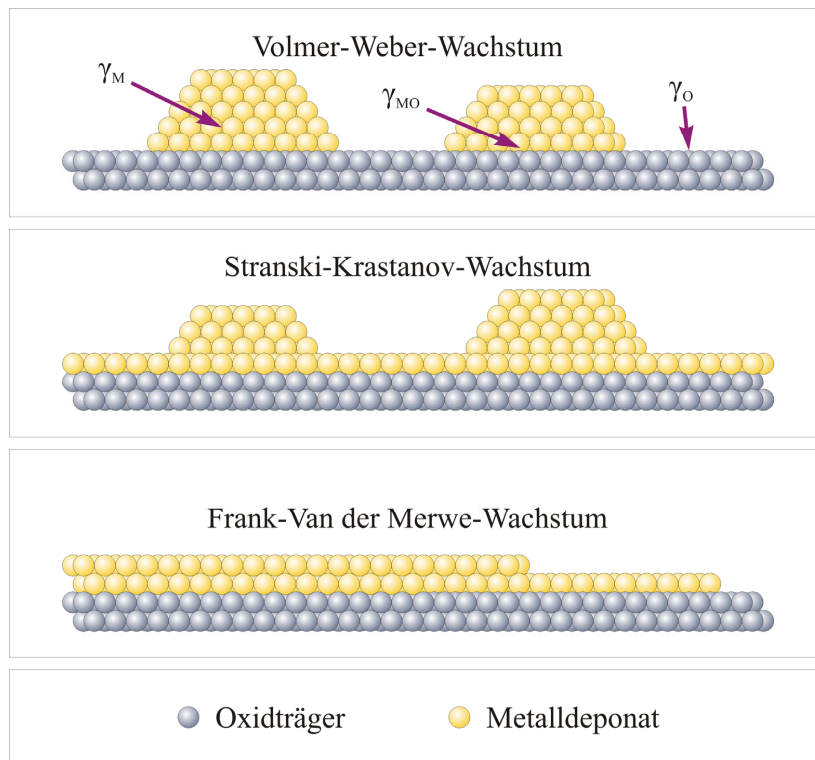


Abbildung 2.7 *Verschiedene Möglichkeiten der Anordnung eines Metalldeponats auf einem Trägeroxid.*

stellen wegdiffundieren und mit größeren Partikeln verschmelzen. Es kommt zu einer Abnahme der Inseldichte mit einer gleichzeitigen Erhöhung des Partikelvolumens.

Einen sehr großen Einfluss auf die Morphologie der Partikel haben die Oberflächenspannungen der Partikel (γ_M), des Oxidsubstrats (γ_O) und die Grenzflächen dieser beiden (γ_{MO}). Die Wachstumsform der Partikel ist stark von den drei Oberflächenspannungen abhängig und es gibt drei Möglichkeiten:

Beim Frank-van-der-Merwe-Wachstum ist die Oberflächenspannung des Oxids größer als die Summe von der Metall- und der Grenzschichtspannung. Es wird sich ein glatter/homogener Metallfilm auf dem Oxid ausbilden. Diese Wachstumsart konnte in dieser Arbeit aufgrund der vorliegenden STM-Aufnahmen und der Interpretation der SFG-Spektren ausgeschlossen werden.

$$\gamma_M + \gamma_{MO} < \gamma_O$$

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen kann immer von einem Vollmer-Weber-Wachstum ausgegangen werden. Hier überschreitet der Betrag der Metall- und der Grenzflächenspannung die Oxidoberflächenspannung. Die Partikel nehmen dessen Gleichgewichtsstruktur an und versuchen möglichst wenig der Oxidoberfläche zu benetzen. Das Resultat ist eine Ausbildung von dreidimensionalen Partikeln.

$$\gamma_M + \gamma_{MO} > \gamma_O$$

2.25

Der Vollständigkeit halber soll auch kurz das Stranski-Krastanow-Wachstum erwähnt werden. Dabei bildet sich zuerst eine einlagige geschlossene Metallatomschicht auf der Oxidoberfläche aus. Auf diesen bilden sich dreidimensionale Metallinseln.

Schlussendlich, bei einer ausreichend großen Menge des Metalldeponats werden großen Partikeln zusammenwachsen (Koaleszenz) und dadurch zu einer weiteren Abnahme der Insel-dichte führen.

3. Apparativer Aufbau und Experimentelle Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die, für diese Dissertationsarbeit, verwendete Experimentierapparatur, bestehend aus einer UHV-Anlage, für die Präparation und Charakterisierung der Probe, und dem Laser- und Detektionsaufbau, für die Summenfrequenzerzeugung an der Oberfläche des Kristalls und die Erfassung des Messsignals.

3.1 Die Vakuumanlage

Die UHV-Kammer besteht aus zwei Hauptkomponenten. Der obere Teil ist die Präparationskammer (PC), zum Präparieren und Charakterisieren der Probe. Der untere Teil ist die Experimentier-Zelle (RC), die nach dem Abkoppeln der Präparationskammer im Druckbereich zwischen UHV und Umgebungsdruck ($p_{max} \approx 1$ bar) betrieben werden kann, und für die SFG-Experimente und kinetischen Messungen mittels eines Gaschromatographen (GC) benötigt wird. Die Probe wird mittels eines Manipulators zwischen den Kammern transferiert und die Probetemperatur kann von 90 K bis ~ 1500 K kontinuierlich durchgeregelt werden.

Es erfolgt eine kurze Übersicht über den UHV-Aufbau. Eine detailliertere Beschreibung zur Konstruktion findet sich in der Literatur [13, 14, 46].

3.1.1 Die Präparationskammer

Die Präparationskammer ist zum Präparieren der Modellkatalysatoren mit einer Sputterkanone, einem Dreifachelektronenstrahlverdampfer (PVD) und einer Quarzwaage zur Kalibrierung der Aufdampftrate ausgestattet (siehe Abbildung 3.1). Während des Deponierens von Metallen auf den Trägerkristall wurden beide auf das gleiche Potential gelegt, um Oberflächendefekte durch beschleunigte Metallionen zu verhindern.

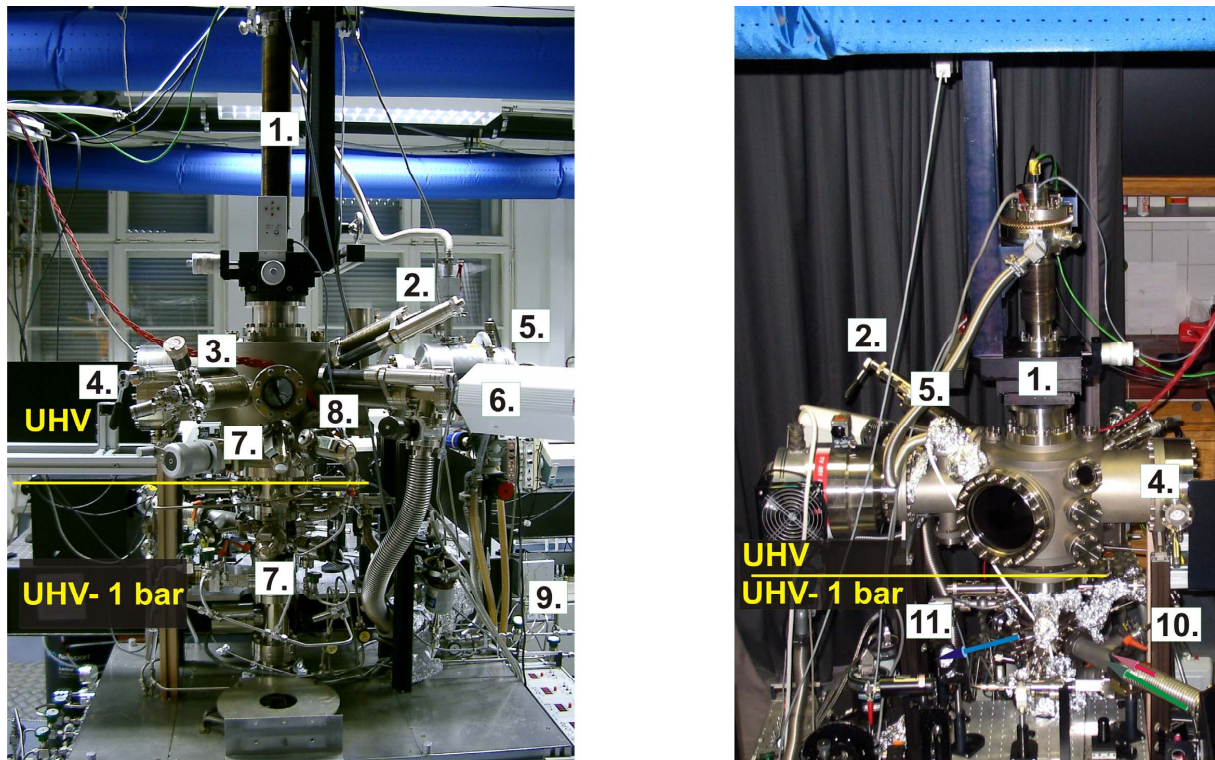


Abbildung 3.1 Front und Rückansicht des UHV-Aufbaus. 1. Manipulator, 2. Schwingquarzwage, 3. Verdampfer, 4. LEED/AES, 5. Turbopumpe, 6. Massenspektrometer, 7. Gasdosierventile, 8. Sputterkanone, 9. Gaschromatograph, 10. Laserstrahlen, 11. SFG-Laserstrahl

Zur Charakterisierung stehen ein kombiniertes LEED- und AES-Spektrometer und ein differentiell gepumptes Quadrupolmassenspektrometer (QMS) zur Verfügung. Des Weiteren gehören zur Kammerausstattung UHV-Gasdosierventile mit Korunddichtungen und diverse Fenster.

Die Präparationskammer wird mittels einer Turbomolekularpumpe abgepumpt und der Basisdruck beträgt ständig $\sim 2 \times 10^{-10}$ mbar. TPD-Experimente wurden erst durchgeführt, wenn der Hintergrunddruck mindestens 1×10^{-9} mbar betrug. Der Druck wird durch ein Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter bestimmt. Beim Befüllen der Anlage mit verschiedenen Gasen wurden die Sensitivitäten der Druckmessgeräte berücksichtigt.

Als Substrat wird ein Kristall in Form einer Kreisscheibe mit einem Durchmesser von 6-10 mm und einer Dicke von ~ 2 mm verwendet. In dem hausinternen Kristallbearbeitungslabor wurde der Kristall mit den Standardverfahren geschliffen, geschliffen, poliert und die Ausrichtung des Kristalls über das Laue-Verfahren mit einer Toleranz von weniger als 0.5° bestimmt.

Ein Tantaldrahtgeflecht (\varnothing_{Ta} 0,25 mm) fixierte den Kristall und dieses wurde mit den Molybdän-Haltern des Kühlfingers punktverschweißt. Ein Typ K Thermoelement, bestehend aus überlappenden Alumel (Ni-Al)/Chromel (Ni-Cr) Drähten (\varnothing 0,125 mm), wurde auf der Rückseite des Kristalls punktverschweißt. Die Kristalltemperatur konnte zwischen 90 K und 1500 K eingestellt werden, indem der Kühlfinger mit flüssigem Stickstoff befüllt wurde und die Tantaldrahthalterung über die Molybdändurchführungen als Direktstromheizung verwendet wurde. Optional konnte eine Elektronenstoßheizung zum Heizen des Kristalls montiert werden. Damit wurde jedoch nur der, im Rahmen dieser Arbeit untersuchte, V_2O_5 -Film, reduziert.

Der Kühlfinger war an einen x-y-z- ϕ Manipulator montiert, der den Transfer der Probe zu den erforderlichen Mess- und Bearbeitungspositionen gewährleistete. Die Oberflächenbeschaffenheit und/oder die Kontamination wurden mit dem LEED- und AES-Spektrometer und durch TPD-Untersuchungen überprüft. Die Hochdruckzelle wurde während der Präparation der Probe mit einem Tellerventil von der Präparationskammer abgekoppelt. Mit dem Manipulator konnte die Probe in die Hochdruckzelle transferiert werden. Neben der Probenhalterung hat der Kühlfinger zusammen mit differentiell gepumpten Teflondichtungen dann die Aufgabe die Hochdruckkammer zur Präparationskammer abzudichten. Somit wird die Präparationskammer ständig unter UHV-Druck gehalten und einer Kontaminierung der Kammer mit Reaktionsgasen vorgebeugt.

3.1.2 Die Hochdruckzelle

SFG- und kinetische Experimente mit dem Gaschromatographen wurden in der Hochdruckzelle ausgeführt (siehe Abbildung 3.2) [46-48]. Diese Hochdruckzelle hatte für die ein- und austretenden Laserstrahlen CaF_2 -Fenster (Transmission $> 95\%$ über alle verwendeten Wellenlängenbereiche) und mehrere Ventile zur Gasdosierung und zur Verbindung mit dem Gaschromatographen. Das Volumen der Zelle betrug ungefähr 600 cm^3 .

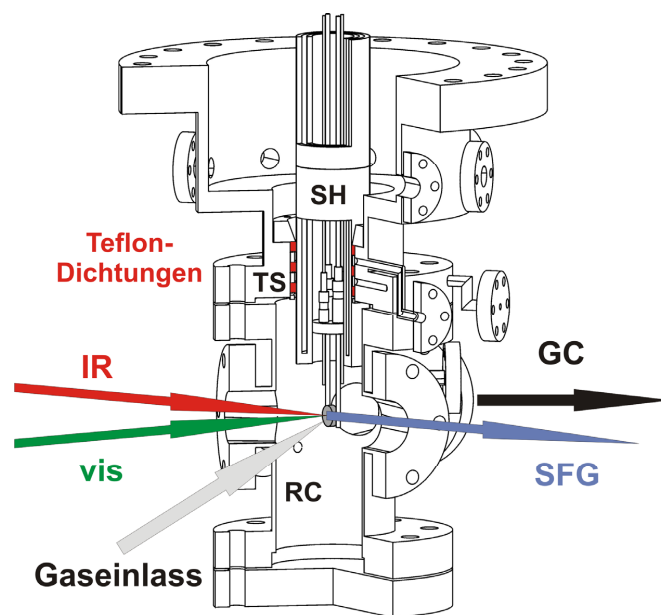


Abbildung 3.2 Hochdruckzelle (RC) mit Kühlfinger (SH) und Kristall in einer Schnittdarstellung. Die Teflonringe (TS) trennen die Reaktionszelle von der Präparationszelle. Die Pfeile zeigen den Schematischen Verlauf des Laserlichts und des Gasflusses [46-48].

In dieser Zelle konnte mit Drücken von $< 1 \times 10^{-9}$ mbar bis 1 bar gearbeitet werden. Zusätzlich zu den Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter wurden BARATRON-Druckmessgeräte eingesetzt, um die hohen Drücke zu bestimmen. Im UHV und HV Bereich wurde die Zelle mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Bei höheren Drücken ($> 1 \times 10^{-5}$ mbar) wurde die Turbomolekularpumpe mit einem Tellerventil abkoppelt. Für kinetische Messungen zirkulierte das Gasgemisch über einer Umwälzpumpe durch den Gasrechen zum Gaschromatographen, wo ein kleines Volumen des Gasgemisches computergesteuert injiziert und analysiert wurde. Dadurch konnten an der Probe gleichzeitig SFG- und kinetische Messungen durchgeführt werden. Über die Gasleitungen konnte eine direkte Verbindung zum QMS für eine Reaktionsgasanalyse hergestellt werden.

3.2 Optischer Aufbau (SFG-Apparatur)

Um eine effiziente Erzeugung von Summenfrequenzphotonen zu gewährleisten ist eine intensive gepulste Lichtquelle (Laser) erforderlich. Für spektroskopische Anwendungen muss deren Wellenlänge in dem für das Experiment relevanten Bereich durchstimmbare sein. Der erzeugte Laserpuls wird über Umlenkspiegel zur Probe und dann zu einer Detektionsapparatur geleitet (s. Abbildung 3.3).

3.2.1 Der Laseraufbau

In dieser Arbeit wurde ein kommerzielles Nd³⁺:YAG Lasersystem der Firma EKSPLA (Litauen) verwendet, das für die SFG-Messung benötigten Laserpulse mit einer festen Wellenlänge von 532 nm und zusätzlich durchstimmbare Laserpulse mit Wellenlängen im IR-Bereich (2.3 μm – 10 μm) bereitstellt. Dieses System besteht aus dem Pumplaser PL501, der SHG/THG-Einheit H500 und der OPG/DFG-Einheit PG401.

3.2.1.1 Laserpulserzeugung

In einem blitzlampengepumpten Nd³⁺:YAG Lasersystem wird ein Photonenpulszug mit einer Wellenlänge von 1064 nm aufgebaut. Über einen aktiv und passiv modengekoppelten Resonator wird ein Laserpulszug mit einer Repetitionsrate von 50 Hz, einer Energie von 600-700 μJ und einer Pulslänge von 25 ps erzeugt. Dieser wird, während eines Doppelumlaufs in einem zweiten Nd³⁺:YAG Stab, auf bis zu 30 mJ verstärkt. Die Ausgangsleistung des Lasers kann kontinuierlich reguliert werden.

3.2.1.2 SHG/THG

Der Laserstrahl wird in die SHG/THG Einheit geleitet. In der Einheit trifft der Laserstrahl auf einen Abschwächer ($\lambda/2$ Plättchen und Polarisator) und einen Strahlteiler, der einen Teil der Strahlung für den OPG/DFG auskoppelt. Danach wird der Strahl durch einen DKDP Kristall (orientiert für Phasenanpassung Typ I) geleitet, worin die Erzeugung des zweiten Harmonischen Laserpulses bei 532 nm stattfindet. Von diesem Laserstrahl werden 15 % für den SFG Prozess ausgekoppelt. Die transmittierte Fundamentalwellenlänge bei 1064 nm und der Rest der Zweiten Harmonischen wird durch einen zweiten DKDP Kristall geleitet und durch Summenfrequenzmischung entsteht ein Laserpuls mit der Wellenlänge von 355 nm.

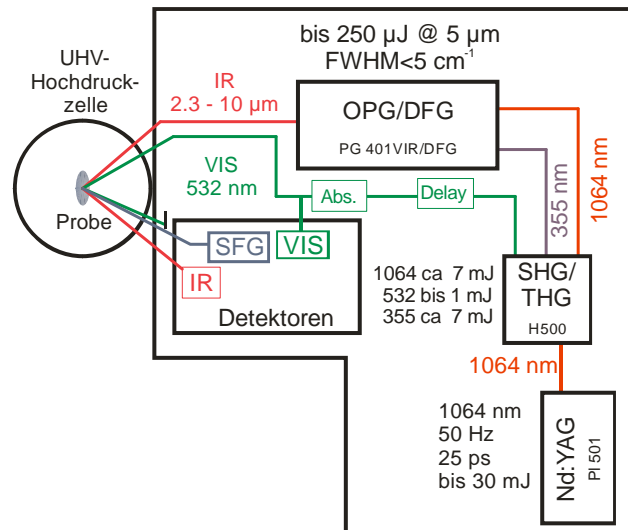


Abbildung 3.3 Schematischer Aufbau des Lasersystems und optischer Aufbau mit Reaktionskammer und Detektoren.

3.2.1.3 Optisch parametrischer Generator (OPG-DFG)

Die zwei Laserstrahlen mit den Wellenlängen 1064 nm und 355 nm werden zur OPG-DFG-Einheit geleitet und erzeugen und verstärken den für die SFG-Experimente benötigten IR-Laserstrahl.

Ein Strahlteiler koppelt 15 % des 355 nm Laserpulses aus, der durch einen LBO-Kristall (Lithiumtriborat) geleitet wird. Mittels optisch parametrischer Generation (OPG) wird in einem Doppelumlauf in dem LBO ein breitbandiger parametrischer Superfluoreszenzpuls angeregt. Der Superfluoreszenzpuls wird durch ein Beugungsgitter sehr stark spektral eingeschränkt und als Signalpuls (*seed*) zurück in den LBO geführt. Darin erfolgt eine zeitliche Überlappung des Signalpulses mit den zuvor abgespaltenen 85 % des 355 nm Pumpimpulses. Diese beiden erzeugen durch die parametrische Generation einen Idlerpuls, dessen Wellenlänge im nahen IR-Bereich liegt (1,19 μm – 1,98 μm). Der Idlerpuls wird im nichtlinearen AgGaS₂-Kristall mit einem Pumpimpuls (1064 nm) überlagert, wo durch den Prozess der Differenzfrequenzgeneration (DFG) eine Wellenlänge im mittleren IR-Bereich entsteht. Durch die Anpassung der Winkel der nichtlinearen Kristalle (LBO und AgGaS₂) kann die Wellenlänge zwischen 2,3 μm – 10 μm kontinuierlich variiert werden. Dies entspricht einer Bandbreite in Wellenzahlen von 4348 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} mit einer Toleranz von 4 cm^{-1} , die für das Experiment zur Verfügung stehen. Die mittlere Energie des ausgekoppelten IR-Laserpulses beträgt ungefähr 250 μJ .

3.2.1.4 Optischer Aufbau und Detektionssystem

Die OPG-DFG Einheit ist an einem gekapselten Behältnis angeschlossen, worin der variierbare IR-Laserpuls mit Umlenkspiegel zur Probe geleitet wird. Dieses gekapselte System wird mit Stickstoff aus einer Druckflasche geflutet, um die Gasphasenabsorption von IR-Licht durch CO- und/oder Wassermoleküle der Umgebungsluft zu verhindern. In diese Box wird der frequenzverdoppelte Laserpuls mit 532 nm aus der SHG/THG Einheit eingekoppelt. Zuvor passierte der 532 nm Laserpuls ein $\lambda/2$ Plättchen und einen Glan-Taylor Polarisator zum Variieren und Einstellen der Energie. Bei allen SFG-Experimenten in dieser Arbeit wurde eine Energie von 200 μJ für den 532 nm Laserpuls verwendet. Beide Laserpulse werden über weitere Spiegel und durch ein CaF_2 -Fenster zur Probe in einem unterschiedlichen Winkel ($\text{VIS} \approx 50^\circ$, $\text{IR} \approx 45^\circ$) in der Reaktionszelle geleitet. Die höchste Effizienz hat der SFG-Prozess, wenn die beiden Laserpulse zeitlich und räumlich überlagert auf der Probe auftreffen. Eine Verzögerungsstrecke und die Justage der Strahlengänge gewährleistet dies. Nach dem Auftreffen der Strahlen auf die Probe und der Generation des Summenfrequenzlaserpulses werden die Strahlen über ein weiteres CaF_2 -Fenster aus der Reaktionszelle zur Detektionsapparatur geleitet. Dort erfolgt eine lokale Separierung der einzelnen Laserpulse. Die IR-Laserpulsenergie wird über einen pyroelektrischen IR-Detektor gemessen und mit dem Messrechner gespeichert. Dies dient zur späteren Normierung/Skalierung des SFG-Laserpulses. Der 532 nm Laserpuls wird mit Blenden, Filtern und dem Monochromator ausgesondert, weil die Energieschwankung dieses Laserpulses eine Toleranz von weniger als 1 % aufwies und somit für die weitere Auswertung als konstant angenommen wurde. Der SFG-Wellenzug kann diese Filter und den Monochromator passieren und wird mit einem 10-Dynoden-Photomultiplier erfasst. Über einen *gated integrator* und einer A/D-Wandlerkarte wird das Signal in den Messrechner eingespeist. Alle Spektren in dieser Arbeit wurden mit 400 Laserpulsen pro Datenpunkt aufgenommen. Die Normierung des SFG-Signals und das Auswerten der Spektren erfolgte mit dem Analyseprogramm *ORIGIN*®. Die IR-Ausgangsenergie des OPG ist sehr stark von der Wellenlänge abhängig und der IR-Laserpuls kann von der Gasphase in der Reaktionskammer adsorbiert werden. Deshalb ist die Normierung des SFG-Signals über die IR-Wellenlänge unerlässlich.

4. CO-Adsorption auf Pd-Nb₂O₅-Cu₃Au(100)

Einleitung

Nioboxid-haltige Katalysatoren zeichnen sich durch eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten in der heterogenen Katalyse aus und dies wird im folgenden Absatz näher beschrieben. Nioboxid selbst kann als aktive Phase dienen (mit oder ohne Beteiligung anderer Oxide) und es kann auch als Trägermaterial für andere Metallpartikel oder Oxide oder auch als Promotor genutzt werden [49-58]. Die wichtigsten Anwendungen dieses Katalysators sind die Fischer-Tropsch Synthese, oxidative Dehydrierung von Alkanen und oxidative Kopplung von Methan. Die Interpretation von Untersuchungen an NbO_x-Realsystemen ist nicht trivial, da mehrere stabile Phasen des Nioboxids existieren (NbO, NbO₂ und Nb₂O₅) und man nicht erwarten kann, dass die Oberflächen einfachen kristallinen Festkörperstrukturen entsprechen. Dies gilt umso mehr für geträgerte Oxid-Oxid-Systeme, wie z.B. dünne Nioboxidschichten auf anderen Metalloxiden, wie Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, V₂O₅ usw. [54-56]. Nb₂O₅ wird als Trägermaterial für Vanadium-, Chrom-, Rhenium-, Molybdän- und Wolfram-Oxid benutzt [59-64]. Diese Katalysatoren werden bei der selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen, NO_x-Umwandlung, Alken-Isomerisierung oder Polymerisierung, oxidativen Dehydrierung, Dehydration, partiellen Oxidation von Methanol, usw. (s. [59] und dort zitierte Literatur) eingesetzt. Bei der CO-Hydrierung wurde für Nb₂O₅-geträgerte Rh- oder Ni-Partikel eine hohe Selektivität zu Kohlenwasserstoffen gefunden, wohingegen bei Al₂O₃, SiO₂ oder ZrO₂-geträgerten Rh und Ni-Partikeln der Umsatz zu Methan bevorzugt stattfindet [52, 56, 63-65]. Als Erklärung wurde eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung (*SMSI strong metal-support interaction*) vorgeschlagen, da Nb₂O₅ ein reduzierbares Oxid ist [63, 64]. Nb₂O₅-geträgerte Co-Nanopartikel zeigten eine hohe Selektivität in Bezug auf langkettige Kohlenwasserstoffmoleküle in der Fischer-Tropsch-Synthese [59, 60, 66].

In diesem Kapitel werden die CO-Adsorptionseigenschaften von Nb₂O₅/Cu₃Au(100) geträgerten Pd-Partikeln beschrieben. Zunächst wurden der Cu₃Au(100)-Trägerkristall und der darauf epitaktisch aufgewachsene dünne Nb₂O₅-Film mit Hilfe von LEED-, AES-, TPD- und SFG-Untersuchungen charakterisiert, um eventuelle Beiträge der Trägeroberfläche zur CO-Adsorption zu erkennen. Die Adsorptions- und Stabilitätseigenschaften der Pd-Partikel wurden daraufhin durch CO-Adsorptionsexperimente bei verschiedenen Temperaturen mit TPD und SFG untersucht.

4.1 Präparation des Trägersubstrat Nb₂O₅/Cu₃Au

Als Substrat wurde ein kreisrunder Cu₃Au-Kristall ($\varnothing = 6,2$ mm und Dicke ~ 2 mm) verwendet. Der Kristall wurde vor jedem Experiment einer Reinigungsprozedur unterzogen, die aus einem Zyklus von Ar⁺-Sputtern (Beschleunigungsspannung 1 kV, Emissionsstrom ~ 2.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Argondruck = 5×10^{-6} mbar Ar⁺, Temperatur = 500 K und Zeit = 30 min) und anschließendem Ausheilen der Sputterdefekte durch 5-minütiges Heizen auf 800 K bestand. Die Güte des Kristalls wurde mit LEED und AES kontrolliert. Danach wurde der saubere Kristall für 30 Minuten bei 300 K mit Sauerstoff gesputtert (Beschleunigungsspannung 1 kV, Emissionsstrom ~ 0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Sauerstoffdruck = 7×10^{-7} mbar O⁺) und anschließend 5 Minuten auf 650 K geheizt, um eventuell neu entstandene Defekte zu beseitigen. Diese Implementierung des Sauerstoffs in das Substrat sorgt dafür, dass keine Vermischung des Niobs mit dem Cu₃Au-Substrat stattfinden kann. Das dabei entstandene Sauerstoffreservoir fördert die anschließende Präparation des Nb₂O₅-Films [67-70].

Der Nb₂O₅-Film wurde durch PVD eines metallischen Niob-Drahtes präpariert. Dabei wurde eine nominale Niob-Schichtdicke von 1.5-2 Å bei 300 K aufgedampft, danach bei 773 K mit einem Sauerstoffdruck von 1×10^{-6} mbar für 30 min oxidiert und abschließend 30 min bei 773 K ausgeheilt. Die Dicke des Oxidfilms betrug 0.4 nm.

Die Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen dünnen Nb₂O₅-Films wurden von Shaikhutdinov et al. [67, 71] eingehend mit STM, PES, HREELS, LEED, XPS, AES und DFT-Berechnungen untersucht. Im Folgenden wird die Struktur des Nb₂O₅-Films kurz beschrieben. Eine schematische Darstellung des Systems Nb₂O₅/Cu₃Au zeigt die Abbildung 4.1.

Auf dem Cu₃Au(100)-Kristall ordnet sich zuerst hexagonal eine Lage Sauerstoff mit einer (111)-Struktur an. Die Gitterverschiebung zwischen den Schichten beträgt ~ 15 %. Das auf die Sauerstofflage deponierte Niob ($2/3$ ML) richtet sich in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur aus. Die Nb⁵⁺-Ionen befinden sich im muldengebundenen Zustand zu der unteren Sauerstoffschicht. Darüber befindet sich eine weitere $2/3$ ML-dicke Sauerstoffschicht, wobei Sauerstoff zum darunter liegenden Niob brückengebunden ist. Eine wohlgeordnete Struktur dieser Cu₃Au-O-Nb-O-Komposition konnte mit LEED-Untersuchungen nachgewiesen werden, die Starr und Nihus et al. [67, 68] als (2×7) Überstruktur klassifizierten. Die Struktur bildet sich durch den Versatz der Sauerstoff- zu den Cu₃Au-Atomen aus. STM-Untersuchungen zeigten, dass der Nb₂O₅-Film zweidimensionale Terrassen mit einer Breite von ~ 100 nm ausbildet. Die Dicke des Nb₂O₅-Films beträgt ~ 0.4 nm. Infolge der quadratischen Symmetrie des Cu₃Au(100)-Kristalls entstehen zwei um 90° verdrehte Domänen.

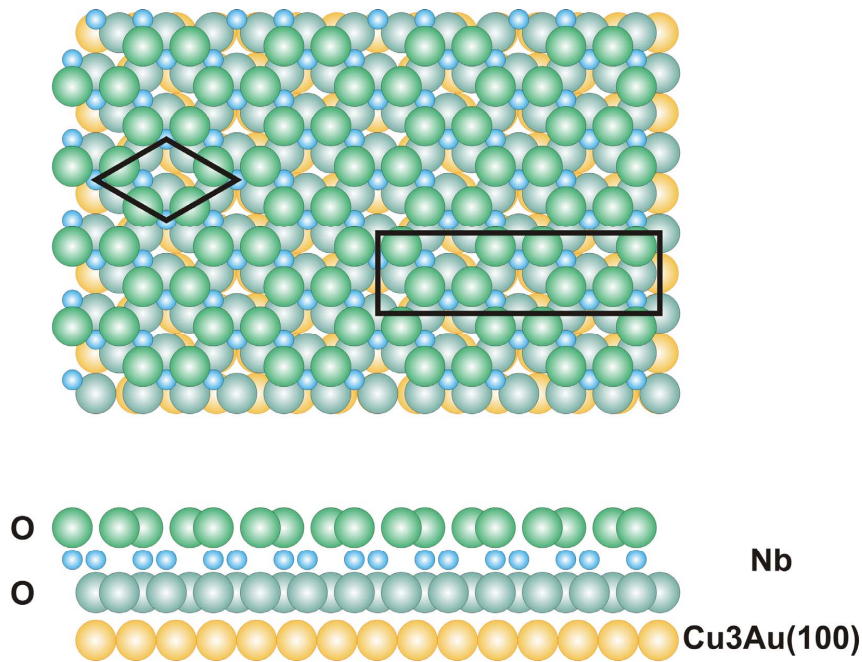


Abbildung 4.1 Nioboxidfilm aufgewachsen auf Cu₃Au in der Front- und Seitenansicht. In der oberen Abbildung ist die rhombische $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ Zelle der Niobschicht eingezeichnet. Die willkürlich eingezeichnete (2×7)-Überstruktur, die sich zwischen dem Sauerstoff und dem Metall ausbildet, ist daneben zu sehen. Das hexagonale Gitter der Oberfläche besitzt eine Periodizität von 5.3 Å.

Palladium wurde durch PVD bei einer Substrat-Temperatur von 90 K auf den Nb₂O₅/Cu₃Au-Träger aufgedampft. Die Aufdampftrate betrug 0,1 nm/min. Bei einer Aufdampfzeit von 6 Minuten folgt daraus eine nominale Pd-Schichtdicke von 6 Å. Die dabei entstandenen Pd-Partikel haben einen Durchmesser von ~ 3.5 nm und weisen eine vergleichsweise raue Oberfläche auf, was aus der Analyse der SFG-Spektren von auf den Partikeln adsorbiertem CO hervorgeht (siehe weiter unten).

4.2 CO Adsorption auf Cu₃Au(100)

In diesem Abschnitt werden die mit TPD- und SFG-Experimenten untersuchten CO-Adsorptionseigenschaften des Cu₃Au(100)-Trägerkristalls beschrieben. Eine genaue Charakterisierung des Cu₃Au-Substrats ist deshalb wichtig, um später sicher stellen zu können, dass der darauf aufgewachsene dünne Nb₂O₅-Film das Substrat homogen überdeckt. Eventuell auftretende Defekte oder eine zu geringe Bedeckung würden die Adsorptionseigenschaften entscheidend beeinflussen.

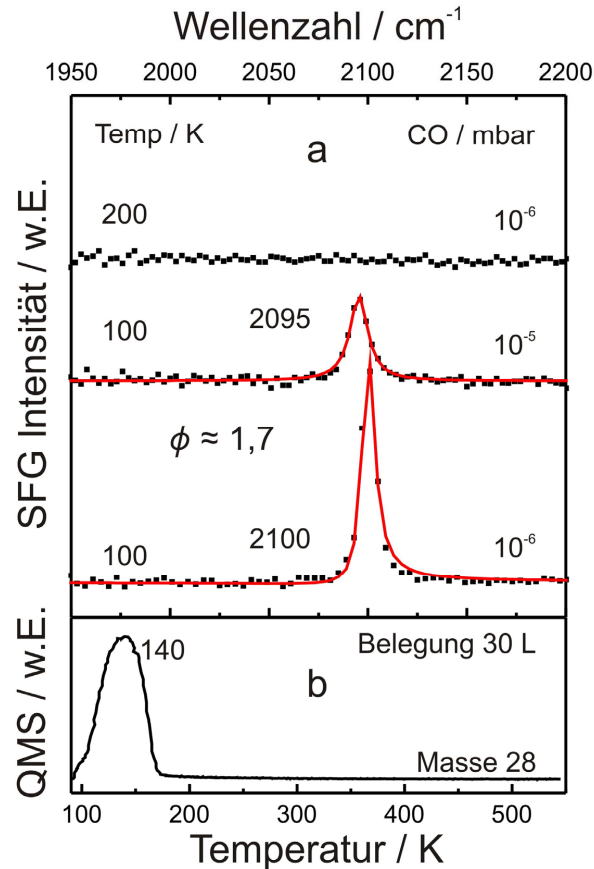


Abbildung 4.2 a) SFG-Spektren von adsorbiertem CO auf Cu₃Au(100). Aufgenommen bei 100 K und 200 K und den angegebenen Drücken. Die SFG-Messpunkte sind als Quadrate dargestellt und die durchgezogene Linie stellt das Ergebnis der gefitteten Daten dar.
 b) TPD-Spektrum (Massenkanal 28) von der CO-Desorption auf Cu₃Au. Der Kristall wurde mit 30 L CO bei 90 K belegt.

Abbildung 4.2 zeigt die Ergebnisse der SFG- und TPD-Experimente von adsorbiertem CO auf einem sauberen Cu₃Au-Kristall. In Abbildung 4.2.a sind SFG-Spektren bei verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen abgebildet. Bei einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar und einer Temperatur von 100 K wurde eine einzelne intensive Resonanz bei 2100 cm^{-1} detektiert. Das in Abbildung 4.2.b dargestellte TPD-Spektrum, erhalten nach Adsorption von 30 L CO bei 100 K, zeigt ein breites Desorptionsprofil mit einem Maximum bei 140 K. Die sehr gute Übereinstimmung des SFG-Spektrums in der Abbildung 4.2.a mit CO-Adsorptionsuntersuchungen auf Cu(100) [72] lässt darauf schließen, dass CO linear auf Cu-Atomen gebunden ist. Unter Berücksichtigung, dass die CO-Sättigungsbedeckung auf Cu(100) 0.56 ML beträgt und die Oberfläche des Cu₃Au-Kristalls sich aus 50 % Gold und 50 % Kupfer [69, 70] zusammensetzt, resultiert daraus eine CO-Bedeckung von ~ 0.3 ML. Dieses Ergebnis wird durch TPD-Experimente [73] von Graham bestätigt. Hier sollte darauf hingewiesen werden, dass der Cu₃Au(100)-Kristall normal zur (100)-Oberfläche abwechselnd aus einer Cu(100)-Lage und

aus einer CuAu-Schicht besteht, welche mit einer CuAu-Oberflächenschicht abgeschlossen wird [69, 70]. Bei den hier verwendeten Temperaturen und Drücken kann ausgeschlossen werden, dass CO an die Au-Atome bindet. Die Desorptionstemperatur von CO an regulären Goldadsorptionsplätzen liegt im Allgemeinen unter 80 K [28]. Bei dem hier verwendeten Versuchsaufbau mit einer minimalen Temperatur von ~ 90 K, zur Kühlung wurde flüssiger Stickstoff verwendet, konnte dieser Bereich nicht erreicht werden.

Die symmetrische Linienform in den SFG-Spektren ergibt sich aus dem sehr geringen nicht-resonanten Hintergrund, mit einem Betrag von 5 %, im Vergleich zum resonanten Signalmaximum und aus dem Phasenwinkel. Die geringe Halbwertsbreite der Resonanz von 7.5 cm^{-1} ist ein deutliches Indiz für eine wohlgeordnete CO-Struktur auf der Kristalloberfläche. Bei einer Erhöhung des CO-Druckes auf 1×10^{-5} mbar verschiebt sich die CO-Resonanz zu niedrigeren Wellenzahlen auf 2095 cm^{-1} . Zusätzlich kommt es zu einer Verbreiterung des Signals. Das resultiert wahrscheinlich aus dem Verlust der wohlgeordneten Adsorptionsstruktur bei höherem Druck, bei der die Packungsdichte des Adsorbats zunimmt. Die linear gebundene CO-Resonanz verschwindet bei 200 K, was anhand des TPD-Spektrums schon zu erwarten war.

4.3 CO-Adsorption auf Nb₂O₅/Cu₃Au

Nach der Präparation des dünnen Nb₂O₅-Films auf dem Cu₃Au-Kristall, der Prozedur in Kapitel 4.1 und [67, 68] folgend, wurde der Oxidfilm mit LEED und AES überprüft. Die LEED-Struktur, abgebildet in Abbildung 4.3.a, stimmt sehr gut mit den Untersuchungen von Starr et al. [67, 68] überein und ist dort eingehend beschrieben. Das AES-Spektrum des Nb₂O₅-Films, siehe Abbildung 4.3.b, verdeutlicht ein Nb:O Intensitätsverhältnis von ungefähr 1:1. Daraus folgt, unter der Berücksichtigung der relativen Sensitivitätsfaktoren (Nb: 1 ; O: 2.5) und der entsprechenden Eindringtiefe (Nb: ~ 0.7 nm ; O: ~ 1 nm), ein tatsächliches Nb:O Verhältnis von 1:2.5, übereinstimmend mit der Nb₂O₅-Stöchiometrie.

Die Eigenschaften des Nb₂O₅-Films hinsichtlich der CO-Adsorption wurden mit SFG und TPD untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 4.3.c und 4.3.d dargestellt. Bei 100 K und einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar wurden SFG-Resonanzen bei 2118 cm^{-1} und 2165 cm^{-1} detektiert. Das Amplitudenverhältnis der beiden Resonanzen betrug 5:1. Ein Vergleich der Abbildung 4.2.a und 4.3.c zeigt, dass das CO-Signal auf dem Nb₂O₅ eine geringere Intensität als auf dem Cu₃Au aufweist. Die Gesamtbedeckung von CO auf dem Nb₂O₅ wird demzufolge auf ~ 0.15 ML geschätzt. Auf Grund der geringeren resonanten SFG-Signalintensität ist der Einfluss des nicht-resonanten Hintergrunds ausgeprägter als für CO auf Cu₃Au(100) und kann eine asymmetrischere Linienform bewirken (für eine vollständige Beschreibung siehe Kap. 2.1 und Morkel [74]).

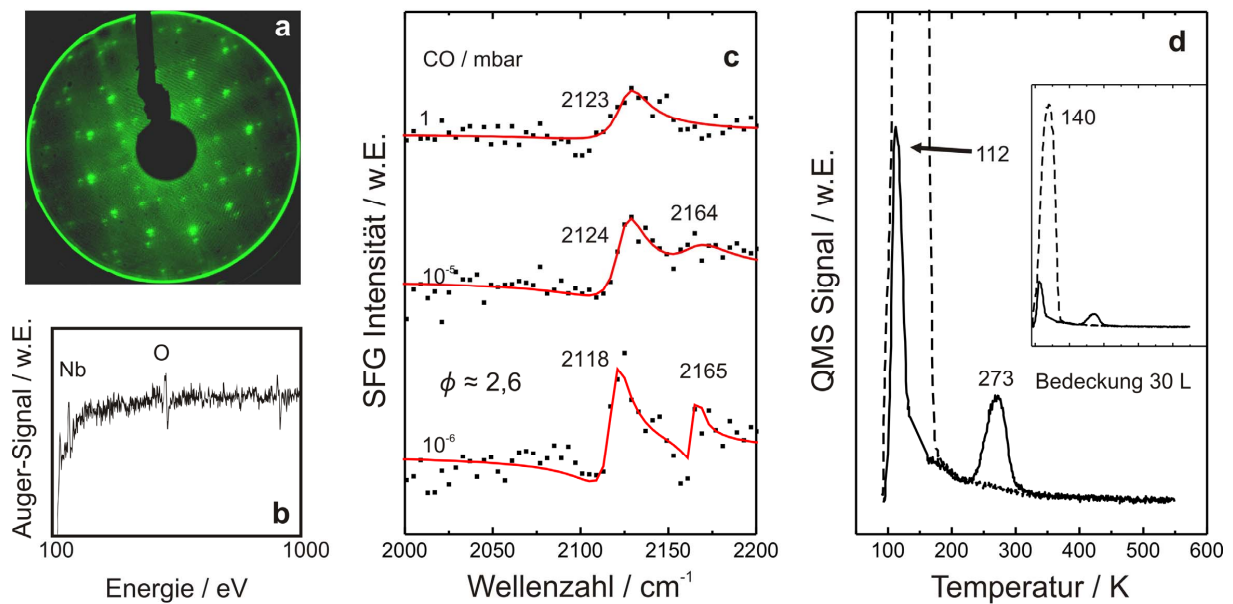


Abbildung 4.3 LEED-Beugungsbild a) des dünnen Nb₂O₅-Films (Elektronenenergie = 110 eV). Das Auger-Spektrum b) zeigt ein Nb-O-Verhältnis von 1:1 bei der Nioboxidschicht. Adsorptionsspektren von CO auf Nb₂O₅/Cu₃Au aufgenommen mit SFG c) und TPD d). Die gestrichelte Linie in b) zeigt zum Vergleich CO/Cu₃Au.

Der Vergleich der Flächen der TPD-Spektren von Cu₃Au und Nb₂O₅ (Abbildung 4.2.b und 4.3.d) deutet auf eine CO-Sättigungsbedeckung auf Nioboxid von ~ 0.1 ML hin. Dies ist in guter Übereinstimmung zu den SFG-Ergebnissen. Bei der Bestimmung der Sättigungsbedeckung wird dem Einfluss der verschiedenen Haftkoeffizienten von CO auf den beiden Substraten aufgrund der hohen CO-Belegung von 30 L nur geringe Bedeutung zugeschrieben. Das CO adsorbiert wahrscheinlich auf den Nb⁵⁺ Kationen des Nb₂O₅-Films [58].

Die beiden CO-SFG-Signale korrelieren gut mit dem Auftreten von zwei TPD-Peaks bei 112 K und 273 K. Das Flächen-Verhältnis der beiden TPD-Peaks beträgt 2:1. Bei ~ 150 K kann die Resonanz bei 2165 cm⁻¹ nicht mehr detektiert werden, während die Bande bei ~ 2118 cm⁻¹ erst bei Temperaturen höher als ~ 250 K verschwindet. Infolgedessen kann das Desorptionsmaximum bei 112 K der Resonanz bei 2165 cm⁻¹ und das Desorptionsmaximum bei 273 K jener bei 2118 cm⁻¹ zugeordnet werden. Dies wird zusätzlich erhärtet durch die Resonanzfrequenzen, da höhere Werte der ν_{CO} Banden typischerweise auf schwächere Bindungen hindeuten.

Die hohen Frequenzwerte der CO-Streckschwingung beider SFG-Banden weisen auf sehr schwach gebundenes CO-Molekül an dem Nb₂O₅-Film hin verglichen mit Frequenzen der CO-Gasphase (2143 cm⁻¹) oder den charakteristischen Werten von adsorbierten CO auf Palladium (siehe Kapitel 4.4). Die 112 K-Spezies (SFG 2165 cm⁻¹) stammt höchstwahrscheinlich

von sehr schwach gebundenen CO-Molekülen an homogenen Flächen der Nb₂O₅-Terrassen. Die 273 K-Spezies (SFG 2118 cm⁻¹) kann Lienen- und Punktdefekten des Nb₂O₅-Films zugeordnet werden. Diese Defektplätze sind in STM-Aufnahmen [67, 68] deutlich zu sehen. Die hohe Desorptionstemperatur bekräftigt ebenfalls diese Behauptung.

Die SFG-Linienform der CO-Bande auf Nb₂O₅ zeigte eine größere Halbwertsbreite (~ 13 cm⁻¹) im Vergleich zur CO-Halbwertsbreite auf Cu₃Au (7.5 cm⁻¹). Dies weist auf eine weniger geordnete Adsorptionsstruktur hin und könnte aus einer lateralen Wechselwirkung zwischen CO-Molekülen an zwei unterschiedlichen Adsorptionsplätzen resultieren. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann zwischen adsorbiertem CO auf dem Nioboxidfilm und/oder dem Palladium eindeutig differenziert werden.

Die Erhöhung des CO-Drucks auf 1×10⁻⁵ mbar und auf 1 mbar erwirkte bei den SFG-Resonanzen eine breitere Linienform und eine geringe Verschiebung zu höheren Frequenzen, ähnlich wie bei dem CO-Adsorbat auf dem Cu₃Au. Die höheren Drücke und die dadurch erhöhten Packungsdichten bewirken bei den CO-Molekülen wieder eine weniger geordnete Adsorptionsstruktur. Dies führt zu der Verbreiterung der Linienform.

4.4 CO-Adsorptionsstudie von Pd-Nb₂O₅/Cu₃Au

Vor jedem neuen Experiment wurde der Nb₂O₅/Cu₃Au-Trägerfilm neu präpariert und eine nominale Palladium-Schichtdicke von 6 Å bei 90 K aufgedampft. Der Durchmesser der Pd-Nanoteilchen auf dem Nb₂O₅ wurde auf ~ 3.5 nm abgeschätzt. Diese Abschätzung basiert auf zuvor veröffentlichten Untersuchungen von adsorbierten CO-Molekülen auf Pd/Al₂O₃/NiAl(110) [3, 41, 74-77] und unter der Berücksichtigung der SFG-Peakintensität, insbesondere des Verhältnisses zwischen brücken- und lineargebundenem CO (siehe weiter unten). Bestätigt wird der Schluss durch den Vergleich mit ähnlichen Metall-Oxidsystemen (Pd/Co auf Al₂O₃/Nb₂O₅). Aus den Schwingungsspektren ist ersichtlich, dass die bei 90 K aufgedampften Pd-Teilchen raue Facetten ausbilden. Die unter Hochvakuum- sowie unter annähernd atmosphärischen Bedingungen durchgeführten Experimente werden nun im Einzelnen vorgestellt.

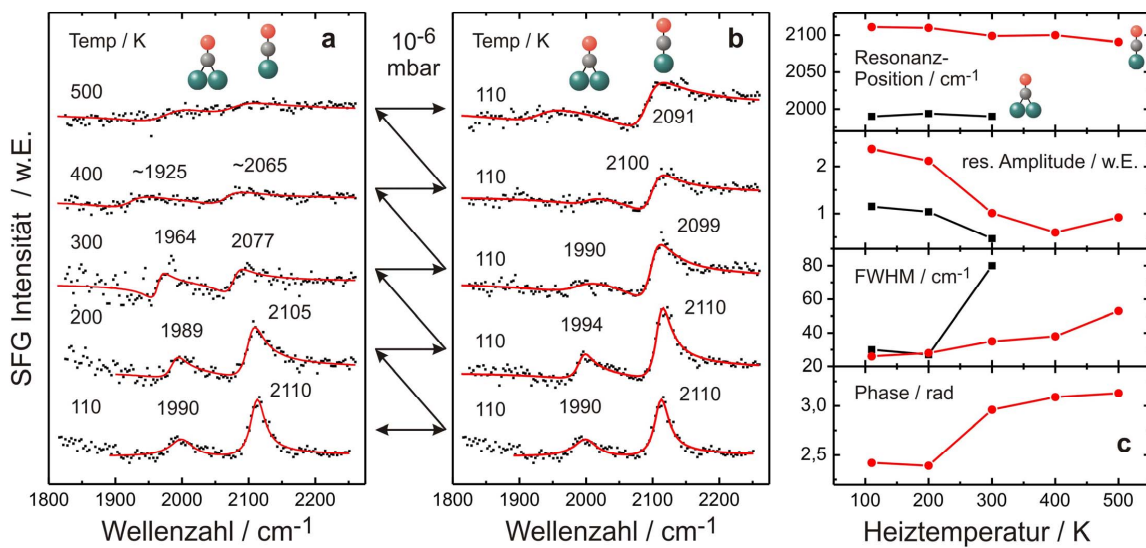


Abbildung 4.4 a) Heizserie von Pd-Nb₂O₅ bei einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar. b) SFG-Referenzspektren der Pd-Teilchen. Nach jeder SFG-Messung der erhitzten Probe wurde sie wieder auf 110 K in CO (1×10^{-6} mbar) gekühlte. Die aus den gefitteten SFG-Referenzspektren b) gewonnenen Parameter der Resonanzstellen (Position, Amplitude, Halbwertsbreite (FWHM) und Phase) sind separat in c) abgebildet.

4.4.1 TPD und SFG Untersuchungen unter Hochvakuum

In Abbildung 4.4 sind die nach Adsorption von CO bei einem konstanten Druck von 1×10^{-6} mbar gemessenen SFG-Spektren einer Pd-Nb₂O₅/Cu₃Au(100)-Probe dargestellt. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei 110 K (jeweils unterstes Spektrum in Abbildung 4.4.a und 4.4.b) die Oberfläche mit CO gesättigt ist. Die zwei bei 1990 cm⁻¹ und 2110 cm⁻¹ auftretenden Maxima sind charakteristisch für auf Palladiumpartikeln gebundenes CO auf Brücken- bzw. on-top-Plätzen. Die Zuordnung dieser Frequenzbanden ist im Einklang mit früheren experimentellen [41, 76] und theoretischen [78] Untersuchungen. Das bei 1×10^{-6} mbar CO und 110 K aufgenommene Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit CO-Adsorptionsmessungen an entsprechenden Palladiumpartikeln auf einem Al₂O₃-Träger, obwohl die leicht erhöhte Intensität der lineargebundenen CO-Bande eine weniger geordnete Adsorptionsstruktur bei den auf Nb₂O₅ gewachsenen Pd-Partikeln vermuten lässt [74-77]. Der Signalbeitrag von auf Nb₂O₅ adsorbiertem CO ist äußerst gering, falls überhaupt vorhanden. Wahrscheinlich diffundiert das CO von den Oxidoberflächenplätzen zu den stabileren Palladiumadsorptionsplätzen.

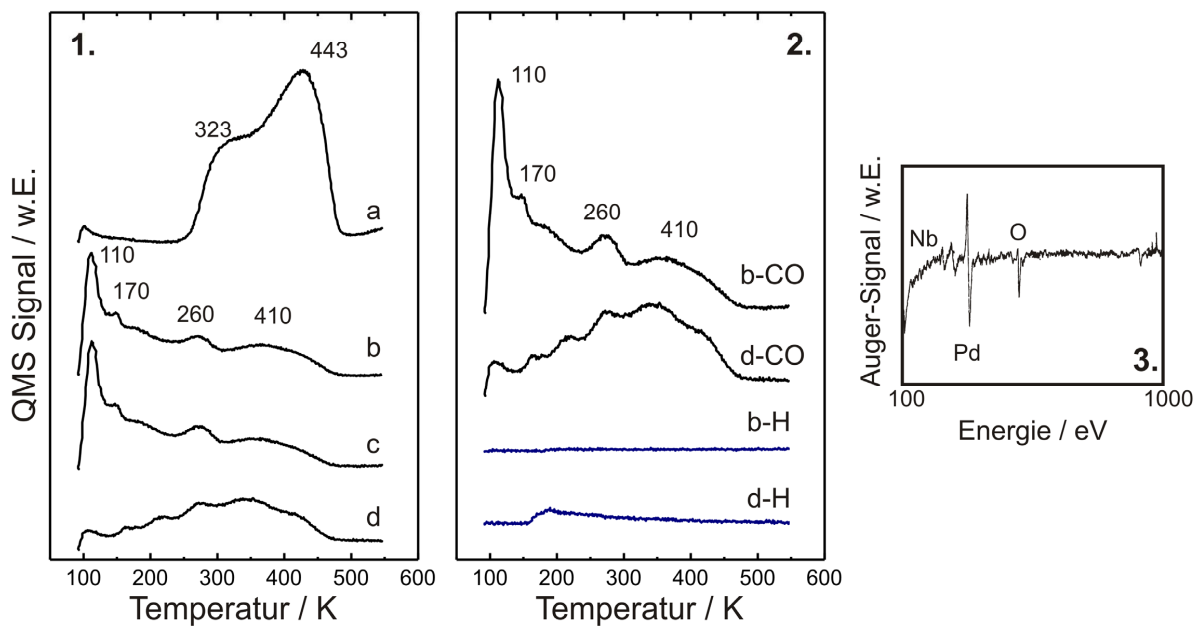


Abbildung 4.5 1. Serie von CO-TPD-Untersuchungen an dem Pd-Nb₂O₅ System. Die Probe wurde vor jedem Experiment bei 90 K mit 30 L CO belegt. a) zeigt das TPD-Spektrum einer frisch präparierten Probe. In b) und c) wurde das Experiment unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Nach dem dritten Durchgang c) wurde die Probe 500 L Wasserstoff bei 500 K ausgesetzt und anschließend in einer Wasserstoff-Atmosphäre von 1×10^{-7} mbar auf 100 K gekühlt. Nach einer Belegung von 30 L CO wurde das letzte Spektrum aufgenommen d).
 2. Gegenüberstellung der detektierten Massen von CO und H vor (b) und nach (d) der Wasserstoffbehandlung.
 3. Auger-Spektrum nach der Wasserstoffbehandlung

Zum Abschätzen der auf den Pd-Partikeln adsorbierten CO-Menge kann das in Abbildung 4.2.a gezeigte SFG-Spektrum von CO auf der Cu₃Au(100)-Oberfläche als Referenz herangezogen werden. Daraus ergibt sich eine Belegung von ~ 0.5 ML CO auf Pd-Nb₂O₅/Cu₃Au(100). Dies wird durch Vergleich der entsprechenden CO-TPD-Spektren bestätigt (Abbildung 4.2.b und 4.5.1).

Das Verhältnis zwischen linear- zu brückengebundenem CO bei 110 K aus Abbildung 4.4.a von 2:1 gleicht annähernd dem Ergebnis von entsprechenden Messungen auf Pd/Al₂O₃/NiAl(110) (Pd-Teilchengröße 3.5 nm) [14]. Dies deutet darauf hin, dass Nb₂O₅ geträgerte Pd-Teilchen einen mittleren Durchmesser von ~ 3.5 nm haben, deren Inseldichte dementsprechend $\sim 4 \times 10^{12}$ cm⁻¹ beträgt. Demzufolge ergibt sich eine ~ 40 %-Bedeckung des Nb₂O₅-Films mit hemisphärisch geformten Palladiumpartikeln. Wenngleich bisher noch keine STM-Untersuchungen zum Wachstumsverhalten von Pd auf Nb₂O₅ vorliegen, ist diese Ab-

schätzung ausreichend für diese Arbeit. Zusätzlich wurde aus STM-Untersuchungen von Co/Al₂O₃ und Pd/Nb₂O₅ die Partikeldichte abgeschätzt [71, 79, 80] (siehe Tabelle 4.1).

Metall-Oxid	Co-Al ₂ O ₃	Pd-Al ₂ O ₃	Co-Nb ₂ O ₅	Pd-Nb ₂ O ₅ (geschätzt)
Partikeldichte in Teilchen/cm ⁻²	9.6×10 ¹²	5.0×10 ¹²	8.5×10 ¹²	4.4×10 ¹²

Tabelle 4.1 Abschätzung der Partikeldichte von Pd-Nb₂O₅ durch die bekannten Partikeldichten von Co-Al₂O₃, Pd-Al₂O₃ und Co-Nb₂O₅.

Die SFG-Spektren in Abbildung 4.4.a zeigen das CO-Adsorptionsverhalten des Modellkatalysators beim Aufheizen in einer CO-Atmosphäre auf bis zu 500 K. Entsprechende TPD-Kurven nach einer CO-Belegung von 30 L sind in Abbildung 4.5.1 dargestellt. Beide Experimente zeigen, dass die CO-Desorption bei einer Temperatur von ~ 250 K einsetzt. Aus dem SFG-Experiment ist ersichtlich, dass zuerst die lineargebundenen CO-Moleküle desorbieren. Bei Temperaturen über 300 K kann diese Spezies kaum noch nachgewiesen werden. Gleichzeitig verschiebt sich das Bandenmaximum der brückengebundenen CO-Spezies zu niedrigerer Wellenzahl (1964 cm⁻¹). Bei Temperaturen größer als 400 K kann dann auch die auf Brückenplätzen gebundene CO-Spezies nicht mehr detektiert werden. Aus diesem Grund kann gefolgert werden, dass das Maximum der Hochtemperaturspezies (443 K) im TPD-Spektrum (Abbildung 4.5.1) von den brückengebundenen CO-Molekülen stammt. Das Vorkommen von muldengebundenem CO wurde nicht registriert. Deren Existenz kann zwar nicht vollständig ausgeschlossen werden, der Anteil dieser Spezies auf rauen Pd-Partikeln ist jedoch im Allgemeinen sehr gering [41, 74, 75, 77].

Während des Heizens der Pd-Nb₂O₅/Cu₃Au(100)-Probe findet eine irreversible strukturelle Veränderung des Modellkatalysators statt, welche sowohl mit TPD als auch mit SFG nachvollzogen werden kann. Um eine thermisch induzierte Modifikation festzustellen, wurde die Probe nach jedem Heizschritt (SFG-Spektren in Abbildung 4.4.a) in CO-Atmosphäre auf 110 K gekühlt und bei dieser Temperatur vermessen (Abbildung 4.4.b). Als Referenz dient das direkt nach der Deposition von Palladium erhaltene SFG-Spektrum (jeweils unterstes Spektrum in Abbildung 4.4.a und 4.4.b). Nach dem Heizen auf 200 K konnten keine signifikanten Veränderungen zum Kontrollspektrum festgestellt werden, wohingegen das Heizen der Probe auf über 300 K zu starken Veränderungen führt (Abbildung 4.4.b). Die Amplitude der lineargebundene Spezies verliert 58 % ihrer Signalstärke begleitet mit einer Vergrößerung der Halbwertsbreite. Die brückengebundene Spezies verschwindet fast vollständig. Das dazugehörige TPD-Spektrum (Abbildung 4.5.1.b) bestätigt den Verlust der stark gebundenen CO-

Moleküle. Des Weiteren kann aus dem TPD-Spektrum ein Rückgang der gesamten CO-Adsorptionskapazität auf 50 % berechnet werden. Ausführliche Erläuterungen zu den TPD-Spektren folgen später. Die Verschiebung der on-top Bande von 2110 cm⁻¹ auf 2099 cm⁻¹ ist ein zusätzlicher Hinweis auf eine Umstrukturierung der Pd-Oberfläche. Nachdem die Probe auf 500 K aufgewärmt wurde verschiebt sich die Resonanz zu noch niedrigeren Wellenzahlen (2091 cm⁻¹) und die CO-Bedeckung der Probe beträgt nur noch ~ 0.25 ML.

In Abbildung 4.4.c sind alle charakteristischen Merkmale der Banden (Resonanzposition, Amplitude der Resonanz, Halbwertsbreite der Resonanz und Phase ϕ), die durch Simulation der Spektren gewonnen wurden, zusammengefasst. Schwache Adsorptionen, die nicht mehr vernünftig gefittet werden konnten, wurden in dieser Darstellung nicht berücksichtigt. Die außergewöhnlichste Veränderung ist der Sprung der Phase ϕ zwischen resonantem und nicht-resonantem Hintergrund nach dem Heizen des Modellkatalysators auf 300 K. Diese Modifikation der Oberflächenssuszeptibilität zeigt, dass das Heizen nicht nur eine einfache Umstrukturierung oder ein Sintern der Palladiumpartikel zur Folge hat, sondern dass sich die elektronische Struktur des Pd-Nb₂O₅/Cu₃Au(100)Systems verändert. Zu beachten ist vor allem, dass bei keinem anderen vorher beschriebenen Material (Cu₃Au(100), Nb₂O₅/Cu₃Au(100) oder dem frisch präpariertem Pd-Nb₂O₅/Cu₃Au(100)) eine ähnliche Phasenbeziehung beobachtet wurde. Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Phänomen ist, dass sich eine gemischte Pd-Nb_xO_y-Phase ausbildet. Diese Vermutung wird von den im Folgenden beschriebenen TPD-Untersuchungen gestützt.

In Abbildung 4.5 ist eine Serie von hintereinander durchgeführten TPD-Experimenten von CO auf Pd-Nb₂O₅/Cu₃Au(100) dargestellt. Die Probe wurde vor jedem Durchgang mit 30 L CO bei 90 K belegt. Abbildung 4.5.1.a zeigt die TPD-Kurve einer frisch präparierten Probe. Es wurden die typischen Desorptionsmaxima von CO auf Palladiumfacetten bei 323 K und 443 K detektiert entsprechend einer Bedeckung von 0.5 ML auf Pd(111)-Einkristallen. Wie zuvor schon beschrieben, stammt das Niedertemperaturmaximum von lineargebundenem CO. Dieser Peak überdeckt die bei 273 K auftretende CO-Desorption vom Nb₂O₅. Das zweite Maximum bei 443 K entstammt demzufolge von brückengebundenem CO [41, 77]. Dies stimmt gut mit CO-Desorptionszuständen bei Pd-Al₂O₃ überein, die mittels temperaturabhängigen IRAS-Messungen eindeutig differenziert wurden [6, 75]. Nach der ersten TPD-Messung (Heiztemperatur bis 550 K) an der frischen Probe wurde der Modellkatalysator wieder bei 110 K mit 30 L CO belegt und ein weiteres TPD-Experiment durchgeführt. Das anschließend aufgenommene Spektrum (Abbildung 4.5.1.b) zeigt einen zum ersten TPD-Spektrum vollständig abweichenden Kurvenverlauf. Wiederholungen dieses TPD-Experiments (Abbildung 4.5.1.c) führten zu keiner weiteren Veränderung der Linienform des Spektrums (4.4.b). Wie schon zuvor in den SFG-Versuchen beobachtet wurde, weist das Integral über dieses Spektrum auf eine Abnahme der CO-Adsorptionskapazität um ~ 50 % hin. Daraus folgt, dass die CO-Sättigungsbedeckung nach dem ersten Tempern 0.25 ML beträgt.

Das im ersten TPD-Spektrum einer frisch-präparierten Probe stark hervortretende Maximum bei 440 K ist nach dem Tempern vollständig unterdrückt. Stattdessen werden nun CO-Desorptionsmaxima bei 110 K, 170 K, 260 K und 410 K detektiert. Die Peaks bei 110 K und 260 K entsprechen dem auf Nb₂O₅ adsorbiertem CO (vergleiche Abbildung 4.3.d), während die breite Desorption zwischen 350 K und 410 K dem auf Pd adsorbiertem CO zugeordnet werden kann. Dem ersten Anschein nach könnte die TPD-Kurve (b) als Überlagerung der CO-Desorption vom Nb₂O₅-Film, und einen kleinen Anteil von den Pd-Partikeln interpretiert werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich während des Heizens die Oberfläche der Pd-Partikel verringerte, z.B. durch Sintern der Partikel oder aufgrund von Pd-Diffusion in den Nb₂O₅-Film (bzw. Überwachsen des Pd durch Nb₂O₅). Die auf einer geheizten Probe mit SFG gemessene CO-Schwingungsfrequenz (2090 cm⁻¹-2100 cm⁻¹) unterscheidet sich jedoch deutlich sowohl von jener, die bei großen Pd-Partikeln [41, 74, 76, 77], als auch von jener, die für CO-Adsorption auf dem Nb₂O₅-Substrat (Abbildung 4.3.c) zu erwarten ist. Berücksichtigt man die oben beschriebene Phasen-Veränderung, so ist daher die Ausbildung einer Pd-Nb_xO_y-Mischphase die wahrscheinlichste Erklärung. Die Vermutung wird weiter durch die Beobachtung unterstützt, dass die integrale CO-TPD-Fläche einer getemperten Probe etwa viermal so groß ist wie die nach CO-Adsorption auf dem sauberen Nb₂O₅-Film. Das bedeutet, dass auf einer getemperten Pd-Nb₂O₅-Probe mehr CO adsorbiert wird als auf der Nb₂O₅-Oberfläche. Ein Vergleich mit IR- und TPD-Messungen an Pd-Co-Partikeln [81, 82] zeigt, dass die Abnahme des Pd-Desorptionsmaximums von 440 K auf 350 - 410 K ein weiterer Hinweis für die Ausbildung von einem bimetallic System ist, wo die Eigenschaften des Palladiums durch die benachbarten Niob-Atome beeinflusst werden. Dies wäre im Einklang mit dem in der heterogenen Katalyse beobachteten Effekt der starken Metall-Substrat-Wechselwirkung [83-86].

Des Weiteren wurde die Auswirkung einer Reduktion der Probe untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Probe bei einem Wasserstoffdruck von 1×10^{-7} mbar (400 L) von 500 K auf 120 K gekühlt. Dies ist vom katalytischen Standpunkt her interessant, da dadurch eine hohe Selektivität der C₅₊*-Kohlenwasserstoffverbindungen in der Fischer-Tropsch-Synthese erreicht wird [65, 66].

Die Oberfläche des Modellkatalysators konnte durch die Wasserstoffbehandlungen nicht weiter modifiziert werden und der einzige beobachtbare Effekt ist das Ausbleiben der CO-Desorptionspeaks bei 110 K und 170 K, infolge der Blockierung der Oberflächenplätze durch den Wasserstoff (Abbildung 4.5.2.b und d). Im TPD-Spektrum wurde ein geringes Wasserstoffdesorptionsmaximum bei ~ 180 K registriert (d-H₂). Bei allen TPD-Messungen konnte, bevor die Probe reduziert wurde, kein Wasserstoff detektiert werden (b-H₂).

Es wurde zusätzlich versucht die Pd-Nb_xO_y-Mischphase mit AES zu untersuchen. Allerdings ist AES hierfür nicht gut geeignet und dementsprechend konnten keine signifikanten Veränderungen des Signals vor und nach dem Experiment festgestellt werden (Abbildung 4.5.3).

Durch die geringe Höhe des dünnen Trägersubstrats (0.4 nm Nb₂O₅) und der Palladiumpartikel (~ 1.5 nm Pd) trägt die gesamte Probe zum AES-Signal bei. Deshalb können keine Änderung beim Vergleichen der Nb-, O- und Pd-Intensitäten festgestellt und keine Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe gefolgert werden. Eine genaue Charakterisierung des Sinterns und der Zusammensetzung der Pd-Nb_xO_y-Mischphase wäre natürlich sehr interessant, wobei STM- bzw. hochauflösende XPS-Untersuchungen am besten geeignet sind. Abschließend sollte darauf hingewiesen werden, dass bei vergleichbaren SFG- und TPD-Untersuchungen von Pd-Partikeln auf einem Al₂O₃-NiAl(100)-Träger keine signifikanten Änderungen der CO-Adsorptionseigenschaften beim Tempern bis auf 600 K festgestellt werden konnten (hier kommt es im Gegenteil zu einer höheren Ordnung der Pd-Partikel ab Temperaturen > 300 K [41]). Die Ausbildung der Pd-Nb_xO_y-Mischphase dürfte daher mit der Reduzierbarkeit des Nb₂O₅-Substrats zusammenhängen [52].

4.4.2 SFG Spektroskopie unter Atmosphärendruck

Nachdem die Möglichkeit von thermischen Modifikationen an der Pd-Nb₂O₅/Cu₃Au(100)-Probe festgestellt wurde, wird das System nun auf sein Verhalten bei höheren CO-Drücken getestet. Dazu wurde wieder eine Probe neu präpariert und verschiedenen CO-Drücken (von 1×10^{-6} mbar bis 100 mbar) ausgesetzt. Die SFG-Messergebnisse sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

Für dieses Experiment wurde eine Temperatur von 300 K gewählt. Aus den im vorigen Kapitel beschriebenen Untersuchungen ist bekannt, dass beim Tempern auf 300 K bereits strukturelle Veränderungen der Probe eintreten. Das bei 300 K / 1×10^{-6} mbar CO gemessene Spektrum (Abbildung 4.6.a) zeigt daher die charakteristischen Signale von linear- (2095 cm⁻¹) und brückengebundenem (1979 cm⁻¹) CO mit fast gleicher Signalintensität.

Bei einer Erhöhung des CO-Druckes bis auf 100 mbar wurden keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zum 1×10^{-6} mbar CO-Spektrum beobachtet. Aus diesem Grund scheint die CO-Sättigungsbedeckung schon bei 1×10^{-6} mbar erreicht zu sein. Im obersten SFG-Spektrum (100 mbar) wurde eine Schwingungsresonanz bei 2140 cm⁻¹ detektiert. Eine sichere Interpretation ist bei dieser Bande nicht möglich. Es besteht die Möglichkeit, dass dieses Signal von CO auf dem Nb₂O₅-Träger stammt. Es könnte jedoch ebenfalls aus dem Gasphasensignal des CO stammen. Deshalb wurde diese Bande aus der Fitroutine ausgeschlossen. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass sämtliche SFG-Daten, wegen der stark variierenden Laserintensität und der möglichen Gasphasenabsorption normalisiert wurden (siehe Kapitel 3 und [76, 77]). Da bei Experimenten unter hohem CO-Druck die IR-Intensität im Bereich von 2140 cm⁻¹ aufgrund der CO-Gasphasenadsorption stark variiert, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die bei 2140 cm⁻¹ auftretende Resonanz ein Artefakt aufgrund der Normalisierung ist.

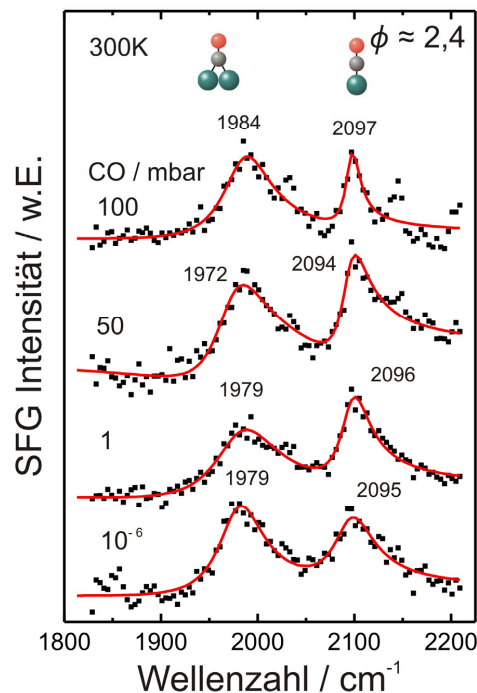


Abbildung 4.6 Hochdruckserie des Pd-Nb₂O₅ Systems bei 300 K. Der CO-Druck wurde zwischen 1×10^{-6} und 100 mbar variiert.

Des Weiteren wurden kinetische Studien unter realkatalytischen Bedingungen durchgeführt. Hierbei wurde versucht die Hydrierung von CO bei annähernd atmosphärischem Druck auf dem Pd-Nb₂O₅/Cu₃Au(100)-Modellkatalysator mit einem Gaschromatographen aufzuzeichnen. Dazu wurde der Modellkatalysator 100 mbar CO und 400 mbar H₂ ausgesetzt. Der GC benötigt einen Druck von 1 bar und die existierende Druckdifferenz von 500 mbar bis zum Atmosphärendruck wurde mit dem Inertgas Argon überbrückt. Der Versuch wurde bei 500 K durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 5-6 h konnte keine Entstehung von Produkten wie Methanol oder längerkettigen Kohlenwasserstoffen detektiert werden.

Zuvor wurde mit den SFG-Untersuchungen festgestellt, dass keine CO-Adsorption bei höheren Temperaturen als 300 K stattfindet. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenmodifikation ebenfalls im Beisein von hohem Wasserstoffdruck auftritt. Die nicht vorhandenen Reaktionsprodukte dürfen trotzdem auf keinen Fall zu dem Schluss führen, dass der Katalysator inaktiv ist. Trotz der sensitiven Apparatur könnte die Reaktionsrate eventuell zu klein sein, um bei der geringen Oberfläche des Katalysators von $\sim 1 \text{ cm}^2$ die Nachweisbarkeitsgrenze des GC für die Produkte zu erreichen. Metall-NbO_x-Mischphasen werden in der Literatur [52, 57, 64, 66, 87] in der Tat als die entscheidende Komponente der aktiven Katalysatoren diskutiert. Weitere Untersuchungen sind sicher notwendig um die Wechselwirkungen zwischen den Palladiumnanopartikeln und dem Nioboxid-Trägerkristall zu verstehen.

4.5 Fazit

Es wurde mit SFG und TPD die CO-Adsorption auf der Pd-Nb₂O₅/Cu₃Au(100)-Probe von 100 K – 500 K und UHV bis 100 mbar charakterisiert. Bei einer Temperatur von ~ 300 K zeigt das Referenzspektrum (runtergekühlt in 1×10^{-6} mbar CO auf 100 K) deutliche Veränderungen zu dem Kontrollspektrum:

- Ein irreversibler Phasensprung (resultierend aus der Wechselwirkung des nicht-resonanten und resonanten Hintergrunds) im SFG-Intensitätsspektrum.
- Einen Verlust der CO-Adsorptionskapazität um ~ 50 %.
- Signifikante Veränderungen des Adsorptionsverhaltens.

Die Modifizierung der Positionen und der Phase in den SFG-Spektren deuten auf eine Änderung in der elektronischen Struktur des Modellkatalysators hin, aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Metallteilchen und dem Substrat. Eine vermischte Pd-Nb_xO_y-Mischphase wurde ausgebildet, weil Sintern oder einfache strukturelle Änderungen ausgeschlossen werden konnten. Darüber hinaus ist die neue Oberflächenzusammensetzung unterschiedlich zu dem reinen Nb₂O₅. Deshalb kann eine Diffusion des Trägeroxids über die Palladiumteilchen nicht in Erwägung kommen. Unter UHV Bedingungen sowie bei atmosphärischen Druck wurden diese Charakteristika an dem Modelkatalysator beobachtet und es besteht die Möglichkeit, dass dieser Effekt aktiv an der katalytischen Wirkung von Nb₂O₅ getragenen Metallpartikeln beteiligt ist.

5. CO-Adsorptionsstudien an Pd-Fe₃O₄-FeO-Pt(111)

Einleitung

Die Verwendung von Eisenoxid in der heterogenen Katalyse als Trägersubstrat oder als aktiver Katalysator, wird in der Literatur ausführlich beschrieben [88]. Mit einem Fe₃O₄-Katalysator kann die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol durchgeführt werden [89]. Da Fe₃O₄ reduziert werden kann besteht die Möglichkeit veränderbarer Oberflächenzusammensetzung [90]. Es wurde gezeigt, dass Pd/Fe₃O₄-Modellsysteme sich zur CO-Oxidation eignen [90-92]. Dabei dient das Palladium der Partikel in der Nähe der Grenzfläche zum Fe₃O₄-Film als Sauerstoffreservoir [93]. Durch seine guten thermischen Eigenschaften stellt der Fe₃O₄-Trägerfilm ein stabiles Modell-System dar.

In diesem Kapitel werden die CO-Adsorptionseigenschaften von Fe₃O₄-FeO-Pt(111) geträgerten Pd-Teilchen beschrieben. Hierzu werden zunächst die Präparationsprozeduren des Pt(111)-Kristalls und der anschließend darauf epitaktisch aufgewachsenen FeO- und Fe₃O₄-Filme (Magnetit) erläutert und die Proben nach jeder einzelnen Präparationsstufe mit LEED, AES, TPD und SFG charakterisiert. Verschiedene Fe₃O₄-geträgerte Pd-Bedeckungen (0.3 nm oder 0.6 nm nominale Pd-Schichtdicke) wurden direkt nach der Präparation (90 K) bei unterschiedlichen Temperaturen mittels TPD und SFG spektroskopisch untersucht. Das Adsorptionsverhalten des Sondenmoleküls CO und die daraus resultierenden charakteristischen TPD- und SFG-Signaturen lassen einen Rückschluss auf das dynamische Verhalten des Modellsystems, im speziellen der Pd-Oberfläche, während verschiedener Temperprozeduren zu.

Des Weiteren wurden die Fe₃O₄-Film geträgerten Pd-Partikel einer Stabilisierungsprozedur (Oxidations- und CO-Reduktionszyklus bei 450 K oder 500 K) unterzogen und danach mit SFG- und TPD-Messungen charakterisiert.

5.1 Präparation des Trägersubstrats Pt(111)

Als Substrat wird ein kreisrunder Pt(111)-Kristall (Durchmesser = 8 mm, Dicke = 2 mm) verwendet. Mit der Standardprozedur (siehe Kapitel 3.1) wird der Kristall mit einem Tantaldraht an den Kühlfinger befestigt und mit einem Thermoelement verbunden.

Das Pt(111)-Substrat wird vor jedem Experiment einer Reinigungsprozedur unterzogen. Dazu wird der Kristall über eine Zeit von 15 min auf eine Temperatur von 1360 K erhitzt. Anschließend folgt ein 30 minütiges Ar⁺-Stuttern (Beschleunigungsspannung 1 kV, Sputterstromdichte $\sim 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Argondruck 5×10^{-6} mbar bei Raumtemperatur). Schließlich erfolgt ein 3 minütiger Temperschnitt bei 1270 K, um die durch das Sputtern entstandenen Defekte auszuheilen [94].

Die Oberflächenqualität des Pt(111)-Kristalls wird abschließend mit LEED, AES, TPD und SFG untersucht. Die Ergebnisse werden im Kapitel 5.3 präsentiert.

5.2 Präparation des Fe₃O₄/FeO/Pt(111)-Films und Fe₃O₄-geträgerte Pd-Partikel

Auf der sauberen Pt(111)-Oberfläche wird zuerst ein epitaktisch wachsender FeO-Film als Unterlage für den darauf zu wachsenden Fe₃O₄-Film (Magnetit) präpariert. In der Literatur [95-105] werden umfangreiche Untersuchungen zu diesem Modellsystem beschrieben. Bei der Präparation der Eisenoxid-Filme spielen der verwendete Sauerstoffdruck, die Temperatur und die Menge des Eisendeponats eine sehr große Rolle. Mit der Variation dieser Parameter können auf dem Pt(111)-Kristall verschiedene Eisenoxidfilme (z.B. FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) epitaktisch aufgewachsen werden. Im folgenden Absatz wird die genaue Präparation beschrieben (siehe [103]).

Für die FeO(111)-Schicht wird zuerst bei einer Temperatur von 90 K eine Monolage Eisen durch PVD mit einer Rate von $2.5 \text{ \AA}/\text{min}$ deponiert. Anschließend wird das deponierte Eisen 2 Minuten bei einer Substrattemperatur von 1000 K und bei einem Sauerstoffdruck von 1×10^{-6} mbar oxidiert. Die Eisenoxidschicht wächst auf dem Substrat in einer hexagonalen Struktur. Die Qualität des FeO-Films wird mit LEED und AES überprüft und stimmt gut mit den Literaturdaten [97, 102, 103, 106-108] überein (siehe Abbildung 5.1). (SFG und TPD-Untersuchungen mit CO als Sonde werden später erläutert (Kapitel 5.3)).

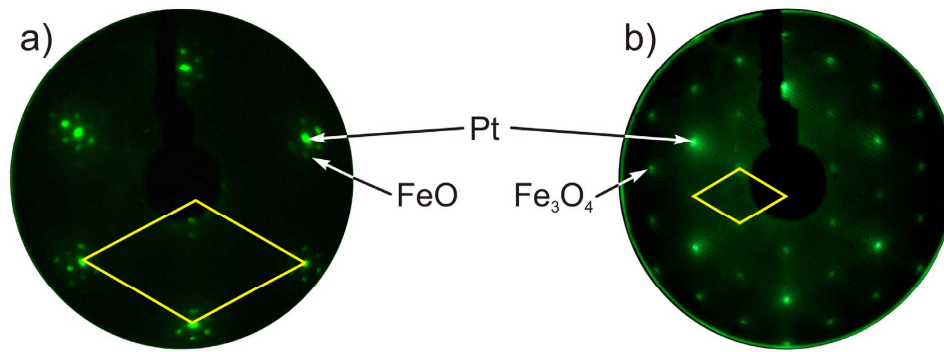


Abbildung 5.1 a) LEED-Beugungsbild eines dünnen FeO-Films (Elektronenenergie = 70 eV). Eine rhombische Einheitszelle ist eingezeichnet. Um die sechs Pt(111)-Hauptpunkte sind sechs Satellitenspots zu sehen. Sie entstehen durch einen 12 %igen Gitterversatz zwischen der Pt(111)- und der FeO-Grenzfläche. b) LEED-Beugungsbild eines dünnen Fe₃O₄-Films mit eingezeichneter rhombischer Einheitszelle (Elektronenenergie = 70 eV).

Danach wird ein Fe₃O₄-Film mit einer Dicke von etwa 10 nm auf dem FeO/Pt(111)-Träger hergestellt. Dazu werden 4 ML Eisen bei 90 K deponiert und anschließend bei einer Temperatur von 875 K und einem Sauerstoffdruck von $p_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$ mbar für 10 Minuten oxidiert. Dieser Zyklus wird sechsmal wiederholt. Das Wachstumsverhalten des Fe₃O₄-Films kann durch den Stranski-Krastanov-Wachstumsmechanismus beschrieben werden, denn es bildet sich eine inselförmige Fe₃O₄-Struktur auf dem dünnen FeO-Film [100].

Nach den sechs Oxidationsschritten weist das LEED-Bild (Abbildung 5.1) scharfe Reflexe mit einer geringen Verbreiterung auf. Hieraus wird geschlossen, dass bei der Fe₃O₄-Oberfläche ein regulärer, weitreichend geordneter Aufbau [100, 101, 103, 104, 109, 110] vorliegt. In Magnetit besetzen Fe³⁺- und Fe²⁺-Kationen Oktaederlücken und Fe³⁺-Kationen Tetraederlücken in dem von Sauerstoff gebildeten fcc-Gitter (Abbildung 5.2 a). Somit entspricht die Filmstruktur des Fe₃O₄-Films dem des Magnetits mit einer inversen Spinelstruktur (siehe Well [111]). Aus der STM-Aufnahme von Starr und Shaikhutdinov (Abbildung 5.2 c) wird ersichtlich, dass die Oberfläche des Substrats aus ~ 50 nm großen Terrassen mit einer Stufenhöhe von 0.5 nm besteht.

Auf dem Eisenoxid-Träger wurden die Palladiumpartikel durch PVD eines metallischen Palladiumdrahtes ($\varnothing = 2$ mm Alfa Aesar 99.95%) deponiert. Dabei betrug die Substrattemperatur 90 K und es wurde eine Pd-Verdampfungsrate von $0.66 \text{ \AA min}^{-1}$ verwendet.

Den nominalen Schichtdicken des deponierten Palladiums können durchschnittliche Teilchengrößen zugeordnet werden, um ein besseres Verständnis von der Morphologie des Modellkatalysators zu bekommen.

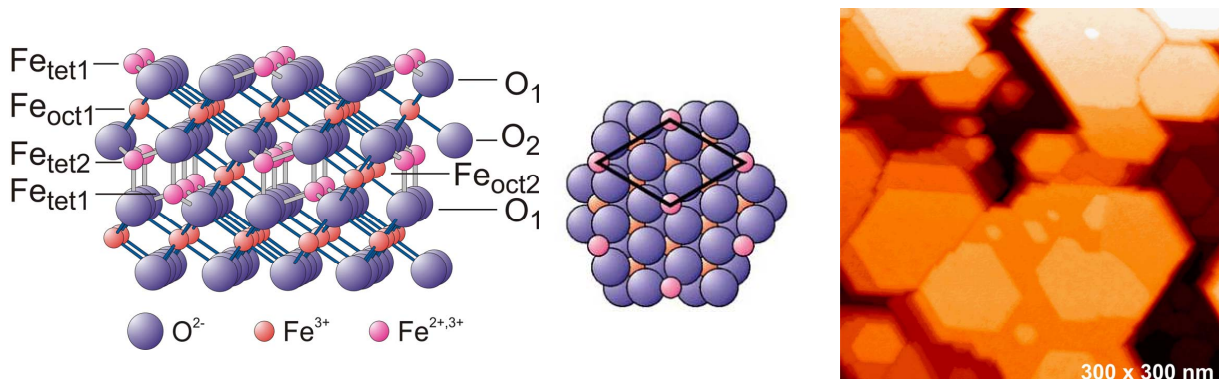


Abbildung 5.2 a) Seitenansicht eines Kristallstrukturmodells des Fe₃O₄-Films. Die Kristallstruktur entspricht dem des Magnetits mit einer inversen Spinelstruktur (Fe³⁺- und Fe²⁺-Kationen Oktaederlücken (oct) und Fe³⁺-Kationen Tetraederlücken (tet)).
 b) Frontsicht auf das Fe₃O₄-Modell mit einer eingezeichneten hexagonalen Einheitszelle. [100]
 c) STM-Aufnahme eines Fe₃O₄-Films (von Shaikhutdinov et al. [112]).

Zur Umrechnung wurden die vorliegenden STM-Aufnahmen von Starr et al. [112] herangezogen (Abbildung 5.3). Da sich der Durchmesser der Partikel aufgrund des lateralen Auflösungsvermögens von STM-Untersuchungen generell nur schlecht ermitteln ließ, wurden zur Bestimmung der Struktur die Pd-Beladung und die Inseldichte herangezogen. Es wurde angenommen, dass die Form der hexagonalen Pd-Teilchen ungefähr einem Rotationsellipsoid mit einem konstanten Höhen- zu Durchmesser Verhältnis von 1 : 3.5 entspricht. Die Berechnung der durchschnittlichen Teilchengröße d_p erfolgt über folgende Gleichung (siehe Schalow et al. [112, 113]):

$$d_p = \frac{7}{2} \cdot h_p = \sqrt[3]{\frac{2I \cdot N_{Pd,N}}{\pi \cdot N_{Insel}}} \quad 5.1$$

Hier entspricht h_p der durchschnittliche Höhe, $N_{Pd,N}$ der nominalen Pd-Beladung und N_{Insel} der Pd-Inseldichte. Diese Gleichung gilt bis zu Pd-Bedeckungen von ~ 10 Å. Bei größeren Bedeckungen ist es nicht möglich, die Inseldichte zu bestimmen, da die sinternden Palladiumpartikel in diesem Bereich eine verästelte Struktur annehmen ohne eine eindeutige Inselform aufzuweisen.

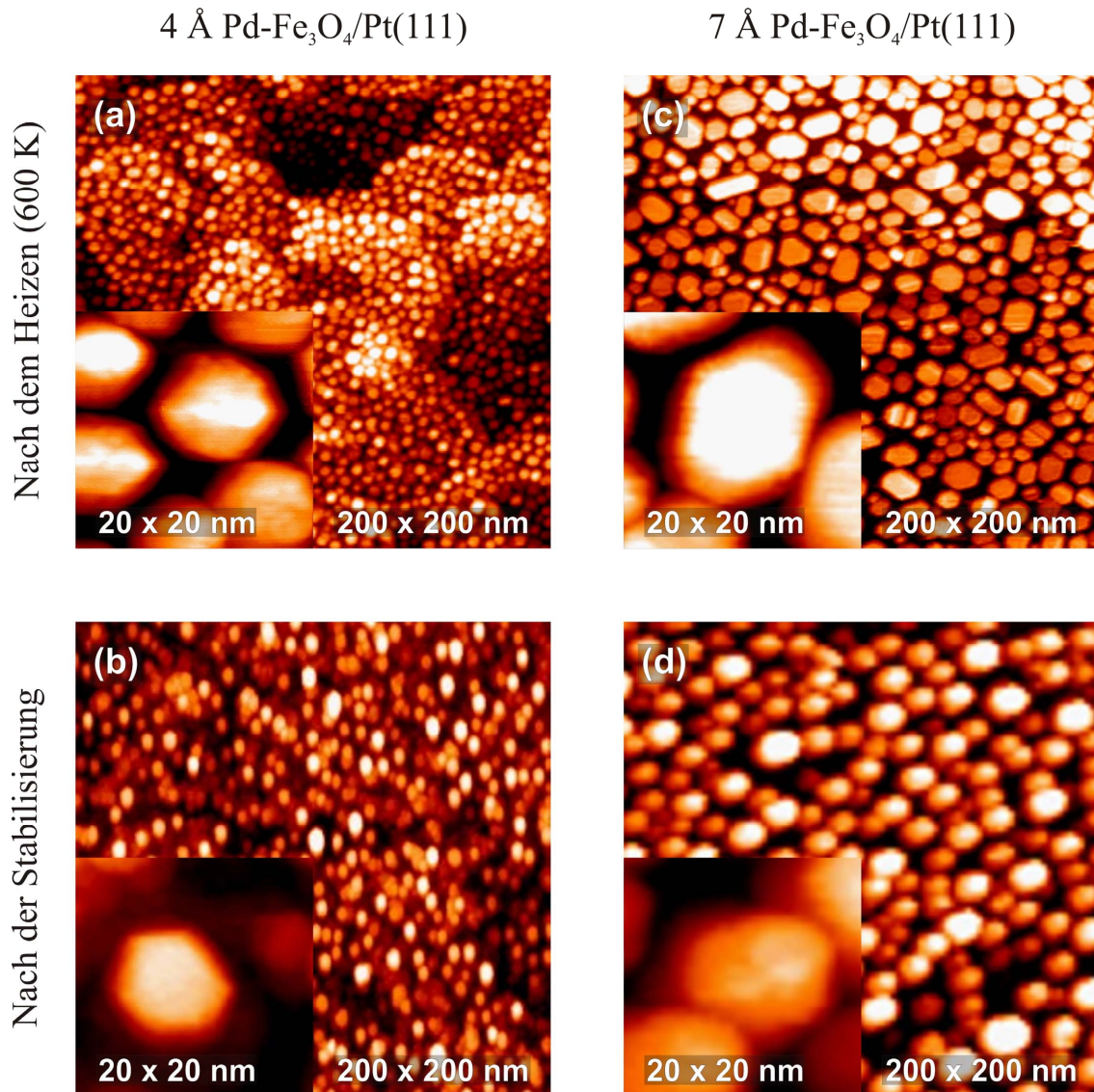


Abbildung 5.3 STM-Aufnahmen einer Pd-Fe₃O₄-Probe (nominale Pd-Deponierungsmenge 4 Å und 7 Å). Die Pd-Fe₃O₄-Probe wurde nach Heizen auf 600 K (a)(c) und nach mehrmaligen Oxidations/Reduktionszyklen bei 500 K (b)(d) von Starr et al. aufgenommen [112].

In dieser Arbeit wurden Pd-Bedeckungen mit einer nominalen Schichtdicke von 3 Å und 6 Å untersucht. D. E. Starr und Sh. K. Shaikhutdinov führten bei ähnlichen Pd-Bedeckungen (4 Å und 7 Å Palladium) STM-Untersuchungen durch [112], welche in Abbildung 5.3 dargestellt sind. Auf der linken Seite sind STM-Bilder des Fe₃O₄-Films mit einer nominalen Bedeckung von 4 Å Palladium, und auf der rechten Seite jene mit 7 Å Palladium dargestellt. Die obere Reihe in Abbildung 5.3 zeigt STM-Bilder bei Raumtemperatur, nachdem Pd bei 90 K auf das Fe₃O₄/Pt(111)-Substrat aufgedampft und anschließend kurz auf 600 K geheizt wurde. Aus vorangegangenen STM-Untersuchungen von der Gruppe Shaikhutdinov [90] an 0.7 Å Pd-Fe₃O₄ bei 300 K und nach kurzzeitigem Tempern auf 600 K ist bekannt, dass die Pd-Aggregate nach dem ersten Tempern sehr stark sintern. Zu höheren Pd-Beladungen wurden

keine vergleichenden STM-Untersuchungen bei 300 K durchgeführt. Trotzdem kann von einer Abnahme der Pd-Inseldichte und einer Zunahme des Pd-Partikeldurchmessers während des ersten Heizschrittes ausgegangen werden.

In der unteren Reihe in Abbildung 5.3 sind STM-Aufnahmen von Fe₃O₄-geträgerten Pd-Partikeln, die einer „Stabilisierungsprozedur“ unterzogen wurden, dargestellt. Die Stabilisierungsprozedur besteht aus fünf Oxidations-Reduktionszyklen (15 min. O₂, $p_{(O_2)} = 1 \times 10^{-6}$ mbar und 45 min. CO, $p_{(CO)} = 1 \times 10^{-6}$ mbar) bei 500 K und führt zu einer stabilen Oberflächenmorphologie, die bei Experimenten unter hohem Druck oder bei hohen Temperaturen unverändert bleibt [114]. Die STM-Aufnahmen zeigen, dass sich hexagonale, wohlgeordnete und kristalline Pd-Partikel auf dem Fe₃O₄-Träger bilden. Im Vergleich zur frischen Probe ist eine starke Abnahme der Pd-Partikeldichte auf der stabilisierten Probe zu verzeichnen (4 Å Pd-Fe₃O₄ : $3.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \rightarrow 8.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$; 7 Å Pd-Fe₃O₄ : $1.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \rightarrow 6.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). Dazu gegenläufig erhöht sich die durchschnittliche Größe der Pd-Aggregate (4 Å Pd: 4 nm \rightarrow 7 nm ; 7 Å Pd: 8 nm \rightarrow 12 nm).

In den folgenden Abschnitten wird die Charakterisierung der Substrate (Pt(111), FeO/Pt(111) und Fe₃O₄/FeO/Pt(111)) anhand von TPD- und SFG-Experimenten mit CO als Sondenmolekül beschrieben. Anschließend folgen entsprechende Untersuchungen zum Sinter- und Adsorptionsverhalten von frischen und stabilisierten Fe₃O₄-geträgerten Pd-Partikeln.

5.3 Charakterisierung von Pt(111), FeO(111) und Fe₃O₄ mit CO als Sondenmolekül

Es soll hier nur kurz auf die CO-Adsorption auf Pt(111) eingegangen werden. Ausführliche Studien zu diesem Thema wurden detailliert in der Literatur (LEED, IRAS, TPD, EELS [115] und SFG [116, 117]) und in den Arbeiten von Dellwig und Unterhalt [13, 14] diskutiert.

In der Abbildung 5.4 sind Ergebnisse von SFG- und TPD-Untersuchungen von adsorbiertem CO auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt.

Vor den TPD-Untersuchungen wird der Pt(111)-Kristall mit 30 L CO bei einer Substrattemperatur von 90 K belegt, um eine CO-Sättigungsbedeckung ($\theta_{CO}(Pt) = 0.5$ ML) zu gewährleisten [115]. Die Fläche unter dem CO-Pt(111)-TPD-Spektrum wird als Referenz für die Bestimmung der CO-Adsorptionskapazität der anschließend aufgebrachtten Deponate (Fe_xO_y-Filme, Pd-Partikel) herangezogen. Das charakteristische Maximum bei 395 K (Abbildung 5.4.a) stammt von der Desorption von linear-gebundenem (on-top) CO auf Pt(111). Bei einer Sättigungsbedeckung von $\theta_{CO}(Pt) = 0.5$ ML bildet CO eine geordnete c(4×2)-Überstruktur [118, 119] welche im LEED-Bild (Abbildung 5.4.b) deutlich erkennbar ist.

Während der TPD-Experimente wurden zusätzlich die Massenkanäle 2 (H₂), 18 (H₂O) und 44 (CO₂) aufgenommen. Auf diesen Messeingängen wurde kein Signal außer einem konstanten Hintergrundsignal registriert. Deshalb kann eine Bildung von CO₂ oder eine Blockade der Adsorptionsplätze durch Wasserstoff ausgeschlossen werden.

Das TPD-Ergebnis von CO-Pt(111) korreliert gut mit den dazu erhaltenen Ergebnissen aus SFG-Experimenten. In den in Abbildung 5.4.d dargestellten SFG-Spektren (Proben temperatur 300 K) einer Druckserie zwischen 1×10^{-6} mbar und 100 mbar CO wird nur eine signifikante CO-Resonanz bei 2095 cm^{-1} , welche linear-gebundenem CO zugeordnet werden kann, detektiert.

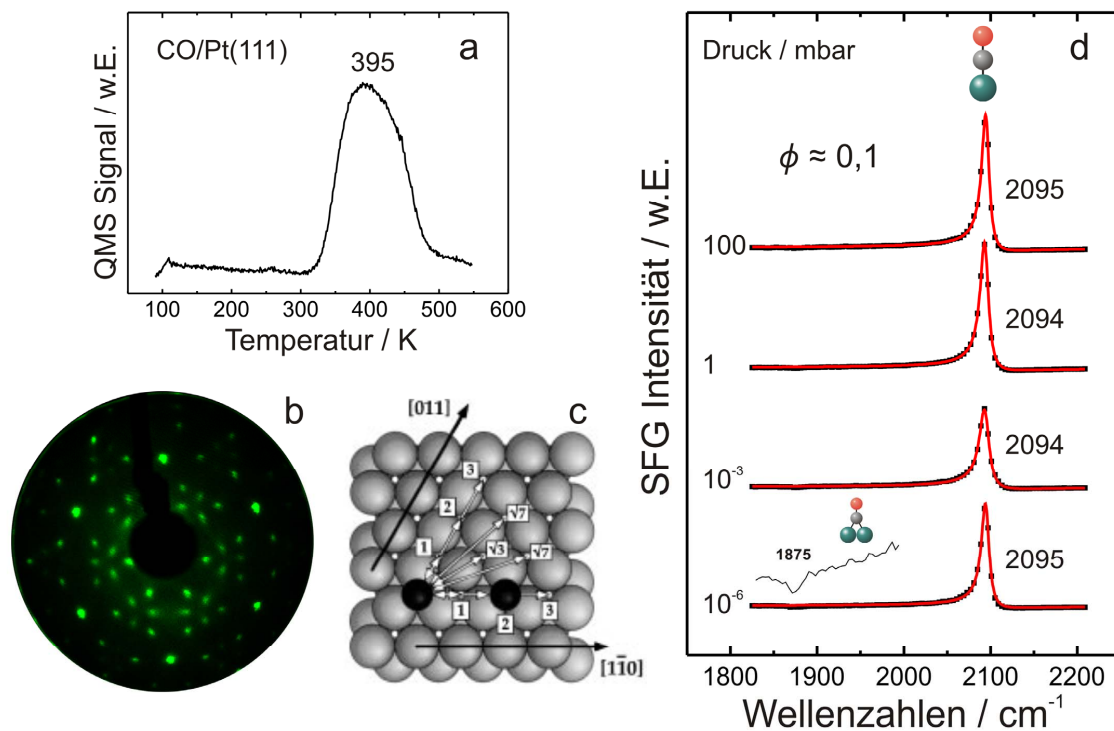


Abbildung 5.4 a) TPD-Aufnahme (Massenkanal 28) von Pt(111) mit einer Belegung von 30 L CO bei 90 K.
 b) LEED-Beugungsbild von Pt(111) von 200 K auf 100 K in 1×10^{-6} mbar CO gekühlt ($\theta_{\text{CO}}(\text{Pt}) \approx 0.5$ L). Die Elektronenenergie betrug 110 eV. Das CO bildet eine $c(4 \times 2)$ -Adsorptionsstruktur auf der Pt(111)-Oberfläche aus.
 c) Pt(111)-Oberfläche mit zwei adsorbierten Atomen und weitere mögliche Bindungsplätze (Woodsche Notation) [120].
 d) Hochdruckserie von CO-Adsorptionsspektren bei 300 K und den angegebenen Drücken. Die Zahlen geben die Resonanzfrequenz und die Phasendifferenz ϕ an, die durch Simulation der Spektren ermittelt wurde.

Eine Verschiebung der CO-Resonanzposition in Abhängigkeit des CO-Drucks konnte nicht beobachtet werden. Pt(111) erreicht die CO-Sättigungskapazität bei einer CO-Bedeckung von ~ 3 L. Bei geringeren Bedeckungen, die hier nicht untersucht wurden (siehe z.B. [121]), erfolgt aufgrund der abnehmenden Dipolkopplung [22, 122] eine Verschiebung der CO-Resonanz zu niedrigeren Energien. Mit zunehmendem Druck erfolgt eine leichte Erhöhung der Signalamplitude, wie schon zuvor von Dellwig und Unterhalt beobachtet wurde. Eine starke Veränderung der Linienform bei hohen Drücken, wie von Su et al. [4] berichteten und als das Auftreten von Pt-Carbonylen interpretiert, konnten hier nicht festgestellt werden. Da der nicht-resonante Hintergrund im Verhältnis zur Amplitude des SFG-Signals gering ist (NRB zu Amplitude beträgt 1:40), ergibt sich eine nahezu symmetrische Linienform, die dem Lorentzprofil folgt. Es wird noch eine weitere intensitätsschwache Schwingungsresonanz bei 1875 cm^{-1} detektiert, die bei einer Adsorptionstemperatur von 300 K als brückengebundenes

CO auf einer Pt(111)-Oberfläche identifiziert werden kann [30]. Der sehr geringe Betrag der brückengebundenen Signalbandenintensität kann auf destruktive Interferenzen zwischen verschiedenen Komponenten der Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ oder auf eine kleine Ramanhyperpolarisierbarkeit zurückgeführt werden [116].

Abbildung 5.5 zeigt einen Vergleich der nach Adsorption von CO erhaltenen TPD- und SFG-Spektren der verschiedenen Substrate (Pt(111), FeO und Fe₃O₄). Bei allen TPD-Untersuchungen wurden die Oberfläche (90 K) vor der Messung mit 30 L CO dosiert (siehe Abbildung 5.5.a). Bei dieser hohen CO-Dosierung kann von einer gesättigten Oberfläche ausgegangen werden. Die daneben dargestellten SFG-Spektren in der Abbildung 5.5.b zeigen eine Zusammenfassung der CO-Schwingungsspektren an den verschiedenen Trägeroberflächen bei einer Temperatur von 90 K und einem konstanten CO-Druck von 1×10^{-6} mbar.

Die obersten TPD- und SFG-Spektren (1) in Abbildung 5.5 zeigen noch einmal die am Anfang des Kapitels beschriebenen CO-Pt(111)-Untersuchungen im Vergleich zu den Fe_xO_y-Substratoberflächen.

Das TPD-Spektrum des FeO-Films (Abbildung 5.5.a.2) zeigt ein Maximum bei 390 K. Die Spitze kann CO an Pt(111) zugeordnet werden und beträgt ungefähr 20 % der reinen Pt(111)-TPD-Fläche. In Übereinstimmung mit Literaturdaten [103, 108] kann gefolgert werden, dass der FeO-Film nur zu 70-80% die Pt(111)-Oberfläche überdeckt. In dem SFG-Experiment (Abbildung 5.5.b.2) kann keine Resonanzstelle detektiert werden. Ebenfalls wurde in mit IRAS durchgeführten Studien [123] keine CO-Bande beobachtet und die darin abgebildeten STM-Aufnahmen zeigen einen inhomogenen (löchrigen) FeO-Film [103, 123]. Das restliche exponierte Pt könnte während der FeO-Präparation oxidiert werden. Darauf weist zudem die Verschiebung zu einer niedrigeren Desorptionstemperatur im TPD-Spektrum hin. Eventuell kann desorbiertes CO von dem Pt_xO_y-Film mit TPD registriert werden, aber durch eine Veränderung in der elektronischen Struktur des Pt wird keine Generierung des SFG-Signals zugelassen. Der kleine TPD-Peak bei 100 K ist ein Artefakt und stammt von der Probenhalterung [124].

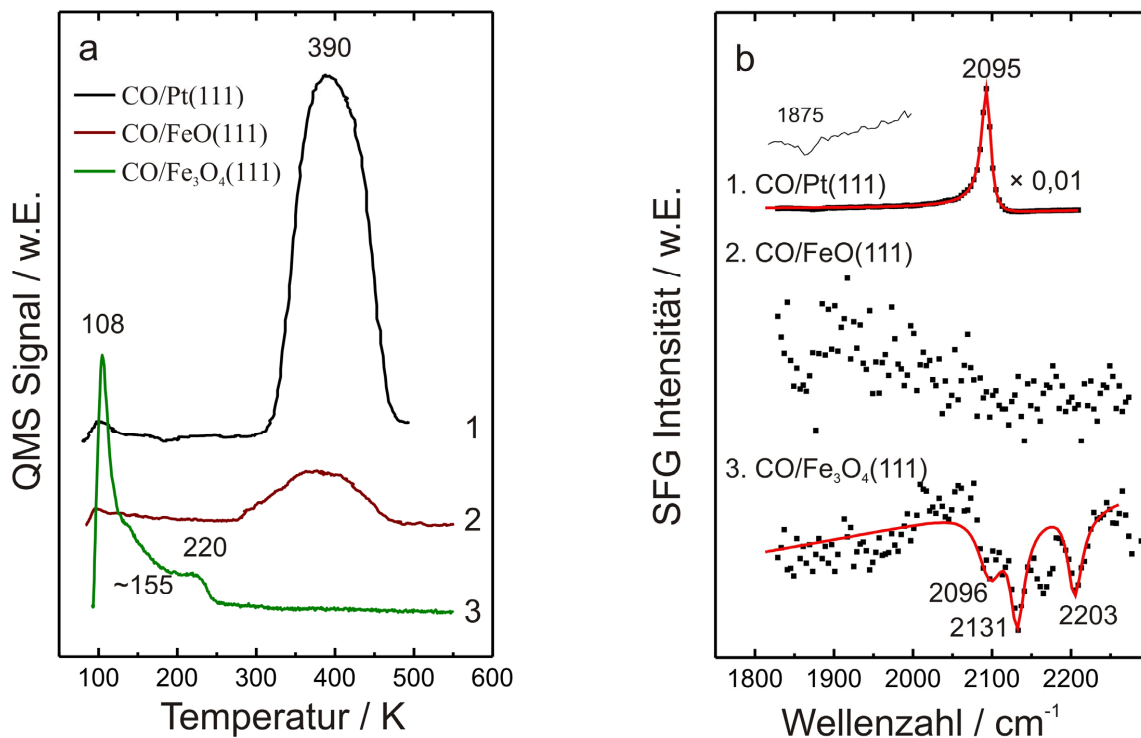


Abbildung 5.5 a) TPD-Untersuchungen von Pt(111) (1), FeO (2) und Fe₃O₄ (3) mit einer CO-Belegung von 30 L bei 90 K. Das breite FeO-Maximum bei 390 K stammt vom Pt(111)-Untergrund, weil der FeO-Film nicht vollständig homogen den Pt(111)-Kristall benetzt. b) Bei 90 K aufgenommene SFG-Spektren der drei Trägerschichten bei einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar. Das Pt-Spektrum wurde um den Faktor 100 verkleinert. Die brückengebundene Mode wurde separat vergrößert.

Im Gegensatz zum FeO-Film wurden im TPD-Spektrum von CO auf dem Fe₃O₄/FeO/Pt(111)-Film drei reguläre CO Desorptionsspezies bei 108 K, 155 K und 220 K (Abbildung 5.5.a.3) detektiert. Die Messungen wurden nach einem kurzen Heizen auf 800 K erstellt, um eine Veränderung in der Morphologie der Eisenoxidschicht zu vermeiden. Von Lemire et al. [104] wurden der 110 K Peak schwach gebundenen mobilen α -CO auf der Oberfläche, der Peak bei 155 K adsorbiertem β -CO an regulären Fe²⁺-Sorptionsplätzen und der Peak bei 220 K adsorbiertem γ -CO an Fe³⁺-Kationen an Defekt- und Stufenplätzen zugeordnet. Die in der Arbeit von Lemire et al. stärker ausgeprägten Maxima lassen sich mit unterschiedlichen Heizraten, verschiedenen Temperaturen beim Stabilisierungsheizen des Fe₃O₄-Films, unterschiedlichen Bedeckungen, unterschiedlichen Defektdichten der Oberfläche und vor allem kleinsten Unterschieden in der Präparation (Sauerstoffdruck- und Temperaturdifferenzen) erklären [113]. Die CO-Sättigungsbedeckung auf dem Fe₃O₄-Film beträgt $\theta_{CO}(Fe_3O_4) = 0.16$ ML und wurde durch Integration des TPD-Spektrums und anschließendem Vergleich mit dem TPD-Spektrum des Pt(111)-Kristalls ($\theta_{CO}(Pt) = 0.5$ ML) ermittelt. Dies entspricht ungefähr der

Hälfte der von Lemire et al. ermittelten Bedeckung. Die TPD-Messung deutet darauf hin, dass CO primär als schwach gebundene Spezies und auf Defekten des Fe₃O₄-Films adsorbiert. Die Abweichung kann auf die unterschiedliche Defektdichte und die gerade genannten Unterschiede zurückgeführt werden, die zu einer Änderung der Adsorptionscharakteristika führen, aufgrund der unterschiedlichen zur Verfügung stehenden CO-Adsorptionsplätze.

Das SFG-Spektrum vom Fe₃O₄(111)-Film wurde bei einem CO-Druck von $p_{CO} = 1 \times 10^{-6}$ mbar und einer Temperatur von 90 K aufgenommen und ist in der Abbildung 5.5.b.3 dargestellt. Es werden drei schwache Schwingungsresonanzen bei 2096 cm⁻¹, 2131 cm⁻¹ und bei 2203 cm⁻¹ detektiert, die wahrscheinlich gebundenem CO auf Fe²⁺-, schwach gebundenem mobilem α -CO und gebundenem CO auf Fe³⁺-Oberflächenatomen nach Shaikhutdinov [104] zugeordnet werden können. Die Amplituden der Resonanzen sind im Vergleich mit dem Pt(111)-Spektrum um das 20-fache geringer und die Linienform des Spektrums weist einen dispergierenden Charakter auf. Das stark erhöhte nicht-resonante Hintergrundsignal des Fe₃O₄, welches den doppelten Betrag des auf dem Pt gemessenen Signals hat, und die unterschiedlichen Phasen der Resonanzen deuten auf eine starke Änderung in der elektronischen Oberflächenstruktur hin. Aufgrund des kleinen Signal- zu Rauschverhältnisses weist die simulierte Kurve und damit die gewonnenen Parameter eine große Unsicherheit auf.

Ein interessanter Aspekt beim Vergleich von SFG- und IRAS-Messungen zeigen die unterschiedlichen Intensitäten der gemessenen Signale, der erhöhte nicht-resonanten Hintergrund und die verschobenen CO-Bandenpositionen auf. Dies könnte wahrscheinlich wegen des optischen Prozesses zweiter Ordnung, der geringen Ramanhyperpolarisierbarkeit oder durch die geringere SFG-Sensitivität und der sich daraus ergebenden geringeren SFG-Auflösung, zustande kommen. Aufgrund des schwachen SFG-Signals, dem überhöhten Hintergrund und den zuvor genannten verschiedenen Parametern ist es nicht zulässig, eine Korrelation zwischen den SFG-Amplituden von Pt(111) und Fe₃O₄ bezüglich der Bedeckung herzustellen.

5.4 CO auf Pd-Fe₃O₄(111)

5.4.1 TPD und SFG-Untersuchungen der 6 Å Pd-Fe₃O₄(111)-Probe mit CO als Sondenmolekül

In diesem Kapitel werden Pd-Teilchen mit einer nominalen Pd-Schichtdicke von 6 Å untersucht. Dies entspricht einer Palladiumdichte von $4 \cdot 10^{15}$ Atomen·cm⁻² auf dem Fe₃O₄-Film. Die Teilchen wurden durch PVD eines metallischen Palladiumdrahtes auf dem Fe₃O₄-Substrat bei einer Temperatur von 90 K deponiert. Mit Hilfe von Gleichung 5.1 wurde ein mittlerer Teilchengrößendurchmesser der frisch präparierten Pd-Teilchen von ~ 10 nm errechnet.

Es werden TPD-Spektren von frisch präparierten (Abb. 5.6) und stabilisierten Modellkatalysatoren bei 450 K (Abb. 5.9) und 500 K (Abb. 5.11) gezeigt, die bei 90 K mit 30 L CO begast (1-2), oder in einer CO-Atmosphäre von $p_{CO} = 1 \times 10^{-7}$ mbar von 500 K auf 100 K abgekühlt (3) wurden. Ergänzende SFG-Experimente wurden sowohl an frisch präparierten Pd-Partikeln (Abb. 5.7-8), und nach der Stabilisierung bei 450 K (Abb.5.10) bzw. 500 K (Abb. 5.12) durchgeführt, um zusätzliche Informationen über die Struktur und die Adsorptionseigenschaften der Modelkatalysatoroberfläche gewinnen zu können.

Aus STM-Aufnahmen [112] ist bekannt, dass die Pd-Partikel kristallin auf dem Fe₃O₄-Film aufwachsen und großflächige Pd(111)-Deckfacetten aufweisen. Die verwendeten Pd-Partikel weisen einen mittleren Teilchendurchmesser von 4 nm – 12 nm auf, so dass die Oberflächenfacetten mit regulären Terrassen verglichen werden können. Zur Deutung der TPD- und SFG-Untersuchungen werden die Spektren daher mit Ergebnissen aus Untersuchungen an Pd-Einkristallen verglichen, um genauere Informationen über die Adsorbatstrukturen zu erhalten [41, 76].

5.4.1.1 TPD-Untersuchungen von CO auf frisch präparierten Pd-Fe₃O₄-Partikeln

Die Ergebnisse der CO-TPD-Messungen an einer frisch-präparierten 6 Å Pd-Fe₃O₄-Probe sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Bei der ersten TPD-Messung (Abbildung 5.6.1) werden drei kleine Desorptionspeaks bei 110 K, 150 K, 320 K und ein markantes Feature bei 440 K detektiert. Die Signale bei 320 K und 440 K können brücken- und muldengebundenem CO auf Palladium zugeordnet werden, das aus einer thermisch induzierten Umverteilung der CO-Adsorbatstruktur während des Experimentes folgt. Aus den SFG-Spektren wird später ersichtlich, dass CO auf brücken- und linear-gebundene Pd-Plätze bei 100 K adsorbiert (Abb. 5.7). Die Existenz von linear-gebundenem CO setzt eine Minimalbedeckung von ≥ 0.63 ML voraus. Aus der Lage der Desorptionsfeatures kann auf eine Adsorbat-Überstruktur mit einer

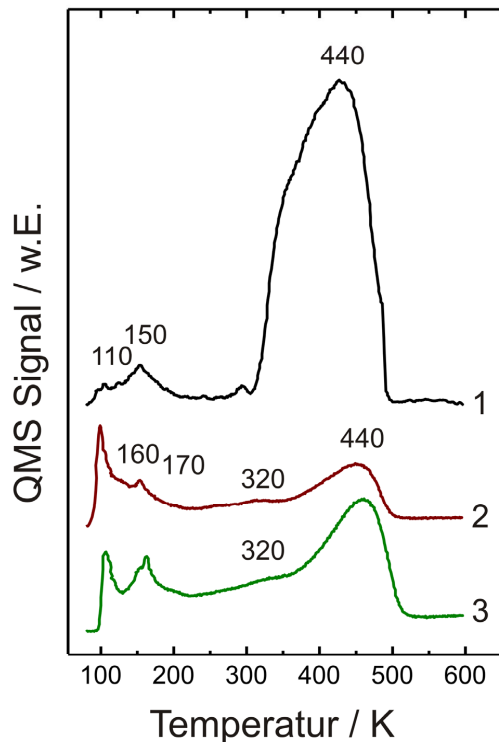


Abbildung 5.6

TPD-Aufnahmen von einem frisch präparierten 6 Å Pd-Fe₃O₄-System mit einer CO-Belegung von 30 L. Das Modellsystem wird nach der ersten (1), der nachfolgenden Kaltbelegung (2) bei 100 K und nach einer Warmbelegung (3) von 500 K auf 100 K in 1×10^{-7} mbar CO gezeigt. Ein starker Intensitätsrückgang ist zwischen der ersten und den nachfolgenden Heizschritten offensichtlich.

Bedeckung von 0.63 ML CO [13, 33] auf den Pd(111)-Facetten geschlossen werden. Das Desorptionsfeature mit geringer Signalstärke bei 110 K stammt von schwach gebundenen α -CO Spezies auf Fe₃O₄ und der Peak bei 150 K kann dem β -CO auf Fe²⁺-Adsorptionsplätzen zugeordnet werden [104]. Interessanterweise ist die Intensität der mobilen α -CO-Spezies bei 110 K weitaus geringer als die des β -CO (s. Kap. 5.3 und [104]). Hieraus könnte geschlossen werden, dass die Adsorptionsplätze für die schwach gebundene α -CO-Spezies auf dem Fe₃O₄-Film von den Palladium-Partikeln blockiert werden.

Die nachfolgenden Belegungen der Pd-Fe₃O₄-Probe mit 30 L CO (siehe Kurve 5.6.2) zeigen stets das gleiche Desorptionsverhalten und werden anhand eines exemplarischen Spektrums diskutiert (Abbildung 5.6.2). Dieses zeigte vier Desorptionspeaks bei 110 K, 160 K, 320 K und 440 K. Der α -CO Spezies auf dem Fe₃O₄ wird der Peak bei 110 K zugeordnet [104]. Der intensitätsschwache Peak bei 160 K resultiert möglicherweise aus einer abrupten, thermisch induzierten Phasenumwandlung (s. Theorie 2.3) von der linear- und muldengebundenen CO-Spezies auf der Pd(111)-Oberfläche [33]. Infolge dieser Umordnung der CO-Adsorptionsstruktur auf den Palladiumfacetten kann davon ausgegangen werden, dass sich wohlgeordnete Adsorbat-Überstrukturen ausbilden. Dass die 150 K-Spezies eventuell von β -CO stammt kann hier jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Signale bei 320 K und 440 K könnten wieder von CO auf Brücken- und Muldenplätzen der Pd-Oberfläche mit einer CO-Bedeckung von ≥ 0.63 ML stammen [13, 33]. Die durch Integration über das TPD-Spektrum errechnete relative Menge an adsorbiertem CO zeigte, dass die CO-

Adsorptionskapazität der getemperten Probe nur mehr 30 % im Vergleich zur frisch-präparierten Probe beträgt. Dies kann zum einen mit einer höheren Defektdichte der frischen Pd-Teilchen und mit einem Sintern der Pd-Partikel während des Temperns und des daraus resultierenden geringeren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses erklärt werden (Ostwald-Reifung [125-128]).

Des Weiteren ist an den getemperten Partikeln eine schwach ausgeprägte breite Schulter bei ungefähr 210-260 K sichtbar (s. Abbildung 5.6.2). Diese Schulter könnte z.B. aus einer Nichtgleichgewichtsstruktur des adsorbierten CO auf Pd(111) stammen oder von desorbiertem CO entlang der Pd(100)-Facetten. STM-Untersuchungen [90, 112] zu Pd-Partikeln auf Fe₃O₄(111)-Filmen legen nahe, dass die Oberfläche der Pd-Teilchen hauptsächlich aus Pd(111)-Facetten (80 %), mit einem geringen Anteil von Pd(100)-Facetten (20 %), besteht und somit gut definierte und einheitliche Pd-Partikeln entstehen.

Das Spektrum 3) in Abbildung 5.6 zeigt das CO-Desorptionssignal des Modellkatalysators nach dem Abkühlen von 500 K auf 100 K in einer CO-Atmosphäre von 1×10^{-7} mbar. Die Zuordnung der Desorptionspeaks erfolgt nun analog wie im vorigen Absatz diskutiert. Die Peaks bei 110 K, 320 K und 440 K stammen vom α -CO auf Fe₃O₄ bzw. von brücken- und muldengebundenem CO auf den Pd-Partikeln. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Maxima wird eine weitere Spezies bei 170 K detektiert und der Peak bei 160 K ist nun deutlich stärker ausgeprägt als bei der Probe, die bei 90 K belegt wurde (Kurve 2). Aus diesem Grund kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei den Peaks um β -CO des Fe₃O₄-Films handelt, da bei einem in CO gekühlten Fe₃O₄-Film keine Erhöhung des Maximums bei ~ 150 K beobachtet wurde. Die Peaks bei 160 K und 170 K lassen sich wieder als das Resultat einer thermisch induzierten Phasenumwandlung des CO-Adsorbats auf dem Palladium, wie im vorigen Absatz schon beschrieben wurde, identifizieren [33].

Aus der Intensitätszunahme der Hochtemperaturmaxima (320 K und 440 K) bei einer gleichbleibenden Linienform kann geschlossen werden, dass das Abkühlen in CO zu einer kompakteren CO-Adsorbatstruktur führt als die Dosierung bei 90 K. Die Feature bei 160 K und 170 K legen eine (2 \times 2)-Überstruktur des CO auf Pd(111)-Flächen nahe.

5.4.1.2 SFG-Untersuchungen von CO auf frisch präparierten Pd-Fe₃O₄-Partikeln

Die folgenden SFG-Untersuchungen sollen die im vorigen Kapitel mit TPD gewonnenen Erkenntnisse über das CO-Adsorptionsverhalten auf frisch präparierten Pd-Partikeln bei unterschiedlichen Temperaturen verifizieren und vertiefen. Die Ergebnisse der SFG-Messungen werden in der Abbildung 5.7 gezeigt.

In Abbildung 5.7.a wird das SFG-Spektrum von einem Fe₃O₄-Film mit bei 90 K deponierten Pd-Partikeln (nominale Schichtdicke 6 Å) bei einem konstanten CO-Druck von 1×10^{-6} mbar und schrittweise erhöhten Temperaturen von 100 K bis 600 K gezeigt. Nach jedem Heizschritt wurde die Probe in CO auf 100 K gekühlt und ein Kontrollspektrum, das in Abbildung 5.7.b dargestellt ist, aufgenommen.

Bei einer Temperatur von 100 K (jeweils unterstes Spektrum in Abbildung 5.7.a und b) kann von einer gesättigten CO-Bedeckung auf dem Pd-Fe₃O₄-Modellkatalysator ausgegangen werden. Bei diesem Spektrum werden zwei Schwingungsbanden bei 1986 cm^{-1} und bei 2119 cm^{-1} registriert. Die Banden sind charakteristisch für schwach geordnetes linear-gebundenes CO (2119 cm^{-1}), sowie brückengebundenes CO auf Kanten- und Stufenplätzen (1986 cm^{-1}) auf Pd(111)-Facetten. Die Zuordnung der CO-Frequenzbanden wurden schon hinreichend durch Experimente [41, 76] und theoretisch Berechnungen [78] bestätigt. Das brückengebundene CO mit charakteristischen Frequenzen zwischen $1980\text{-}1990 \text{ cm}^{-1}$ wurde auch Kanten- oder Stufenplätzen einer gesputterten Pd(111)-Oberflächen [41] oder anderen Pd-Facetten (Pd(100) [29], Pd(110) [129, 130], Pd(210) [22, 29] oder der rauen dünnen Pd-Folie [22]) zugeordnet.

Es wird darauf hingewiesen, dass aus Untersuchungen und Berechnungen von Morkel et al. [74] bekannt ist, dass die Intensität des linear-gebundenen CO im SFG-Spektrum im Gegensatz zur IR-Spektroskopie unproportional stärker auftritt als brückengebundene oder muldengebundene Spezies. Zusätzlich ist bei der SFG- und IR-Spektroskopie aufgrund von Dipolkopplungseffekten der Rückschluss von den Intensitäten auf die CO-Adsorptionsplatzverteilung nur sehr eingeschränkt möglich [22, 131]. Somit kann eine quantitative Aussage über die Bedeckung nur erfolgen, wenn die SFG-Experimente mit weiteren Messmethoden wie z.B. den in dieser Arbeit durchgeführten TPD-Untersuchungen aus Kapitel 5.4.1 verknüpft werden oder durch den Vergleich mit Literaturdaten. Die Existenz von linear-gebundenem CO könnte auf eine Bedeckung $\geq 0.63 \text{ ML}$ deuten (s. Kap. 2.3). Wegen der großen Halbwertsbreite kann von einer hohen Rauigkeit der Pd-Oberflächen ausgegangen werden.

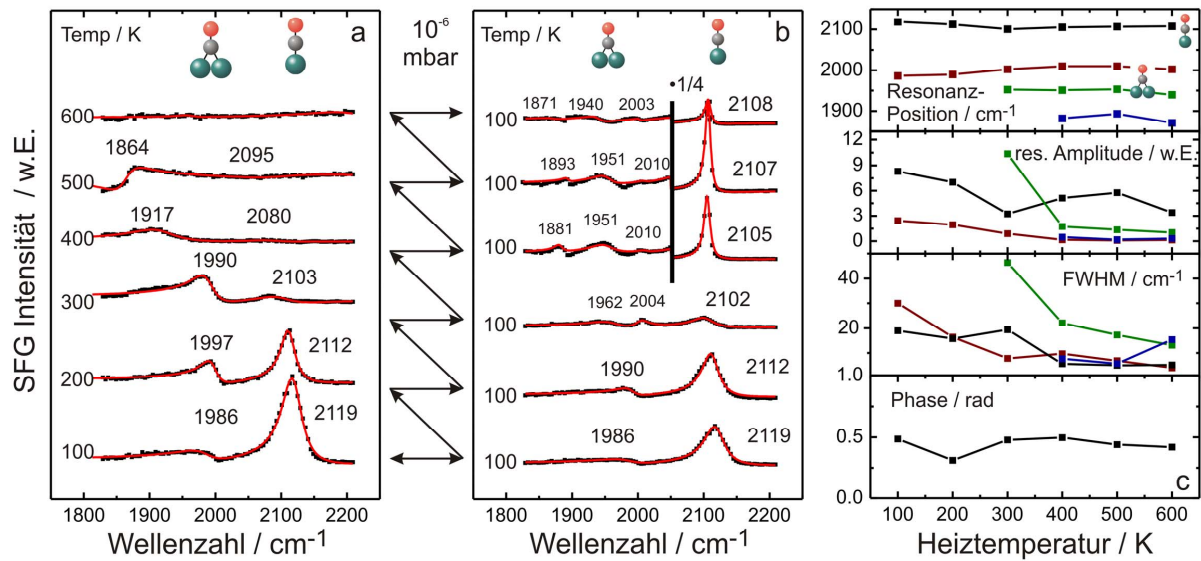


Abbildung 5.7 a) SFG-Spektren der Heizserie von Pd-Fe₃O₄ (6 Å) bei einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar. b) SFG-Kontrollspektren von den Pd-Teilchen. Nach jeder SFG-Messung der erhitzten Probe wurde sie wieder auf 100 K in CO (1×10^{-6} mbar) gekühlt. Die aus den gefitteten SFG-Kontrollspektren b) gewonnenen Parameter der Hauptresonanzstellen (Position, Amplitude, Halbwertsbreite (FWHM) und Phase) sind in c) abgebildet.

Bei einer Temperatur von 200 K wird ein leichter Anstieg der defektplatzgebundenen und eine Verringerung der lineargebundenen CO-Bandenintensität, verbunden mit einer Halbierung der Halbwertsbreiten beider Resonanzen, beobachtet. Dies deutet auf eine homogener geordnete CO-Adsorptionsstruktur als zuvor bei einer Temperatur von 100 K hin.

Im Spektrum bei 300 K ist die Bande des linear-gebundenen CO nur noch sehr schwach zu erkennen, wohingegen die brückengebundene Kanten- und Stufenplatzspezies noch deutlich vorhanden ist. Aus den TPD-Messungen (Abbildung 5.6.a) war zu erwarten, dass durch den Anstieg der CO-Desorptionskurve bei ~ 300 K zuerst die linear-gebundene CO-Spezies, übereinstimmend mit dem SFG-Spektrum, desorbiert. Daher kann eine CO-Bedeckung von ≤ 0.63 ML angenommen werden. Des Weiteren werden die Resonanzstellen während des Aufheizens stetig zu niedrigeren Energien verschoben. Die Untersuchungsergebnisse weisen eine gute Übereinstimmung mit SFG-Untersuchungen von CO auf Pd-Al₂O₃-Systemen auf [41].

Bei 400 K verschiebt sich die Schwingungsresonanz auf 1917 cm⁻¹ (muldengebunden) und verschwindet bei Temperaturen oberhalb 500 K vollständig. Aus Abbildung 5.7.a ist direkt abzulesen, dass die CO-Adsorptionskapazität bei ~ 500 K sehr gering ist, in Übereinstimmung mit den beschriebenen TPD-Untersuchungen (Kapitel 5.4.1), und bei höheren Temperaturen kein CO mehr auf den Pd-Partikeln adsorbieren kann.

Aus den gerade vorgestellten SFG-Spektren kann folglich der Hochtemperaturpeak bei 320 K in der TPD-Messung (Abbildung 5.6.a) hauptsächlich dem brückengebundenem CO auf Kanten- und Stufenplätzen ($\sim 1990 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden. Die Präsenz von muldengebundenem CO bei Temperaturen $< 400 \text{ K}$ kann bei den hier mit SFG untersuchten Pd-Partikeln nicht ausgeschlossen werden, da diese hauptsächlich Pd(111)-Facetten aufweisen, was deutlich aus der beobachteten linear-gebundenen CO-Spezies aus Abbildung 5.7.b hervorgeht.

Nach jedem Heizschritt wurden die frischen Pd-Partikel aus Abbildung 5.7.a in einer CO-Atmosphäre von $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ auf 100 K gekühlt und SFG-Spektren aufgenommen, um einen Vergleich mit dem anfänglichen Spektrum bei 100 K zu ermöglichen. Die Spektren dieser SFG-Messungen sind in Abbildung 5.7.b dargestellt und die Ergebnisse der gefitteten Daten in Abbildung 5.7.c. Bei den SFG-Spektren werden nach höherem Tempern als 400 K verschiedenen Skalierungsfaktoren in den Bereichen von $1800 - 2050 \text{ cm}^{-1}$ und $2050 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ verwendet, um eine bessere Darstellung zu gewährleisten.

Das SFG-Spektrum bei 100 K wurde schon zuvor in Abbildung 5.7.a diskutiert. Nach dem Aufheizen der Probe auf 200 K wird keine erhebliche Änderung im Spektrum festgestellt. Es wird nur eine leichte Verringerung des on-top-Amplitudensignals mit einer gleichzeitigen Abnahme der Halbwertsbreite beobachtet.

Erst das Tempern auf 300 K bewirkt eine signifikante Änderung der SFG-Signatur. Es treten die lineargebundene CO-Bande (2106 cm^{-1}) und zwei brückengebundene CO-Banden (2005 cm^{-1} und 1962 cm^{-1}) auf [41]. Die Amplitude der brückengebundenen Kanten- und Stufenplatzspezies (2005 cm^{-1}) verringert sich kontinuierlich während der Temperprozedur, was ein Indikator dafür ist, dass die Partikel sintern und dabei wohlgeordnetere Facetten ausbilden. Nach diesem Vorgang stehen dem CO nur reguläre brückengebundene Adsorptionsplätze auf Pd(111)-Facetten und kaum noch Kanten- und Stufenadsorptionsplätze bei $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ zur Verfügung.

Da im Gegensatz zu dem bei 200 K aufgenommenen SFG-Spektrum die lineare Bande rotverschoben und die brückengebundene Bande blauverschoben ist und diese beiden Resonanzen eine Phasendifferenz von $\Delta\phi \approx 1/3 \pi$ aufweisen, führt dies zu einer destruktiven Überlagerung der beiden Resonanzen und dadurch zur Verringerung der SFG-Intensitäten (siehe Gleichung 2.20). Die Amplituden der Banden wurden durch rechnerische Näherungen ermittelt und sind in Abbildung 5.7.c dargestellt. Des Weiteren bildet sich eine Absorptionsspezies bei 1951 cm^{-1} aus. Diese Bande wird brückengebundenem CO auf Pd(111)-Facetten zugewiesen. Es beginnt sich eine schwache Bande bei 1867 cm^{-1} auszubilden, die charakteristisch für muldengebundenes CO auf Pd(111) ist.

Nach dem Heizschritt auf 400 K bilden sich drei CO-Banden bei 1881 cm^{-1} (mulden), 1951 cm^{-1} (brücken) und 2107 cm^{-1} (linear) aus, die typisch für kristalline Pd-Partikel sind. Es wird

hier hingewiesen, dass die CO-Bande bei 1951 cm⁻¹ in der Literatur kontrovers diskutiert wird, so dass diese Bande auch von CO auf fcc- und hcp-Muldenplätzen stammen könnte [35]. Die Bande bei 2010 cm⁻¹ (CO-Brückenbindungen an Kanten und Stufenplätzen) verschwindet fast vollständig.

Die detektierten CO-Moleküle binden nur an Pd(111)-Deckfacetten der Pd-Partikel und es können keine anderen Adsorptionsspezies mit SFG detektiert werden. Das Erscheinen der neuen Spezies bei 1881 cm⁻¹ begleitet durch das Abnehmen der 2010 cm⁻¹ Bande deutet auf eine Morphologieänderung der Pd-Oberfläche hin. Dies führt zu dem Schluss, dass die weniger geordneten Flächen der Pd-Partikel in hochgeordnete Facettenstrukturen umgewandelt wurden. Ein weiterer Hinweis für hochgeordnete Facetten der Partikel liefert die abnehmende Halbwertsbreite auf 1/3 des lineargebundenen CO bei ~2106 cm⁻¹. Daraus resultiert eine höher geordnete CO-Adsorptionsstruktur. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die höhere Abkühltemperatur (Warmdosierung) einen Beitrag zu der Veränderung des Spektrums, durch die Ausbildung einer neuen CO-Struktur oder Neuordnung der Adsorbatstruktur auf der Oberfläche [13], liefern könnte. Die Veränderung der Oberflächen und die auftretende (2×2) Struktur des adsorbierten CO wurden in den TPD-Spektren (Feature bei 160 K/170K Abbildung 5.6.b.3) schon wahrgenommen und stützen die Folgerungen aus den SFG-Resultaten.

Bei allen Resonanzbanden wird nach dem Aufheizen der Probe auf 500 K eine Zunahme in der Amplitude detektiert, mit einer gleichzeitigen Abnahme der Halbwertsbreite. Dies bekräftigt die Aussage, dass die hier vorgestellten getemperten Pd-Nanopartikel am Anfang weniger geordneten Facetten aufweisen. Während der Heizzyklen bildeten die Pd-Partikel dann hauptsächlich Pd(111)-Facetten aus, die gut mit einer Pd(111)-Einkristallstruktur übereinstimmen. Die maximalen Signalamplituden werden in diesem Spektrum detektiert. Die Linienformen lassen nun auf eine Bedeckung von 0.75 ML schließen, woraus eine c(2×2)-Überstruktur auf den Pd(111)-on-top-Facetten folgen würde.

Im letzten Kontrollspektrum nach dem 600 K Heizschritt wird eine starke Abnahme der Signalintensitäten bei annähernd gleichbleibenden CO-Bandenpositionen registriert. Dies ist höchstwahrscheinlich die Folge des starken Sinterns der Teilchen (Ostwald-Reifung [125-128]).

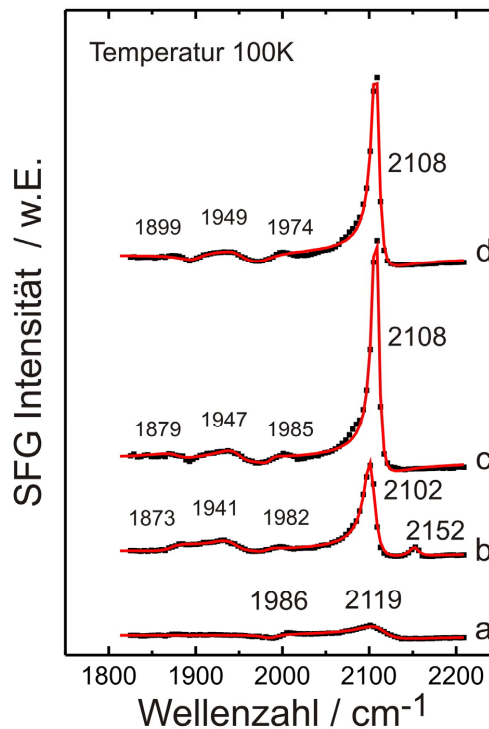


Abbildung 5.8 *Fe₃O₄-geträgerte 6 Å Pd-Partikel nach der Präparation bei 1×10^{-6} mbar CO (a), getempert auf 600 K und bei 100 K mit 1×10^{-6} mbar CO (b), getempert auf 600 K und in der CO-Atmosphäre gekühlt (c) und in der CO-Atmosphäre auf 600 K getempert und gekühlt (d).*

Dieses Experiment wirft die Frage auf, ob und wie sich infolge der in der CO-Atmosphäre abgekühlten Probe (Warmdosierung) im Gegensatz zur Kaltdosierung bei ~ 90 K die CO-Adsorptionskapazität und -eigenschaften der Pd-Oberflächen verändern. Außerdem ist es interessant zu klären, ob die langen Heizzeitphasen, bedingt durch die Aufnahme eines SFG-Spektrums (~ 30 min) einen großen Einfluss auf das Sinternverhalten der Fe₃O₄/Pt(111) geträgerten Pd-Partikel ausüben. Um diese Fragestellungen zu adressieren, wurde das folgende Experiment durchgeführt: Ein frisch präparierter Fe₃O₄-Film mit bei 100 K deponierten Pd-Aggregaten wird zuerst bei einer Temperatur von 100 K einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar ausgesetzt (siehe Abbildung 5.8.a). Wie zu erwarten, unterscheidet sich dieses Spektrum nicht von dem, welches bei der Heizserie (Abbildung 5.7.a-100 K) aufgenommen und zuvor schon ausreichend charakterisiert wurde.

Nach einem kurzen Flashen der Probe, mit einer Heiz- und Kühlrate von 3 K/s, auf 600 K unter UHV-Bedingungen, weist ein anschließend aufgenommenes Spektrum (Abbildung 5.8.b) bei einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar ausgeprägte Veränderungen im Vergleich zum zuvor aufgenommenen SFG-Spektrum bei 100 K auf. Eine weitere CO-Bande bei 2152 cm⁻¹ wird detektiert. Die Resonanz stammt wahrscheinlich von schlecht geordnetem CO auf

Pd(111)-Facetten. Zudem nimmt die Intensität der Bande bei $\sim 2102 \text{ cm}^{-1}$ zu. Dies könnte auf eine höhere CO-Bedeckung der Pd-Oberfläche hindeuten. Allerdings wurde zuvor aus den TPD-Untersuchungen (Abbildung 5.6.a.2) eine Abnahme der gesamten CO-Adsorptionskapazität registriert. Es wird daher eine durch Sintern verursachte Abnahme der gesamten Pd-Partikeloberfläche vermutet, auf der das CO jedoch eine besser geordnete Adsorptionsstruktur aufweist. Ein Vergleich mit SFG-Untersuchungen von CO auf Pd(111)-Einkristallen und Pd-Al₂O₃ legt nahe, dass von einer CO-Bedeckung auf den Pd-Partikeln von $\theta_{\text{CO}} \geq 0.63 \text{ ML}$ mit einer nicht vollständig homogenen Adsorptionsstruktur ausgegangen werden kann [41, 42]. Die muldengebundene CO-Bande tritt in diesem SFG-Spektrum sehr schwach ausgeprägt auf.

Wenn die Probe danach kurzzeitig auf 600 K geheizt und dann in CO bei einem Druck von $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ gekühlt wird (siehe Abbildung 5.8.c), verschwindet die schlecht geordnete CO-Spezies (2150 cm^{-1}). Dieses Adsorptionsverhalten wurde zudem bei den stabilisierten Pd-Partikeln (450 K) beobachtet und wird im Kapitel (5.4.1.4) beschrieben. Eine plausible Erklärung hierfür ist, dass sich unter diesen Bedingungen eine hochgeordnete (2×2) CO-Adsorptionsstruktur mit einer Bedeckung $\theta_{\text{CO}} = 0.75 \text{ ML}$ auf den (111)-Deckfacetten der Pd-Partikeln bildet. Das Spektrum gleicht dem in der Heizserie nach dem Tempern auf 500 K aufgenommenem Spektrum aus Abbildung 5.7.b. Die einzelnen Schwingungsbanden werden an dieser Stelle nicht mehr erläutert.

Ferner wurde untersucht, ob eine CO-Exposition während des Heizens einen Einfluss auf die Morphologie der Pd-Aggregate ausübt. Um dies zu prüfen, wurde die Probe in einer $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ CO-Atmosphäre auf 600 K geheizt und anschließend wieder auf 100 K gekühlt (siehe Abbildung 5.8.d). Es konnte kein Unterschied zur Probe die nur in CO gekühlt wurde festgestellt werden. Aus diesem Grund scheinen kurze Aufheizzyklen in CO keine Auswirkungen auf die Pd-Fe₃O₄/Pt(111)-Probe zu haben. Die reduzierten Signalamplituden des obersten Spektrums in Abbildung 5.8 (nach der SFG-Untersuchung bei 600 K aufgenommenen und deshalb über $\sim 30 \text{ min}$ geheizt) lassen bei längeren Heizzyklen in CO auf eine veränderte Pd-Partikeloberfläche schließen.

Die SFG-Untersuchungen an den getemperten Pd-Aggregaten (Abbildung 5.8.b-d) haben gezeigt, dass die CO-Atmosphäre während des Heizens keinen nennenswerten Einfluss auf die Morphologie der Pd-Partikeln ausübt.

5.4.1.3 TPD-Untersuchungen von CO auf stabilisierten Pd-Partikeln (450 K)

Die folgenden Untersuchungen werden sich mit stabilisierten Partikeln beschäftigen, die einem Oxidations- und Reduktionsverfahren (siehe Kapitel 5.2) bei 450 K unterzogen wurden.

Die stabilisierten Pd-Partikel zeigen im Gegensatz zu unstabilisierten Partikeln bei weiteren CO- oder Sauerstoff-Experimenten ein sehr stabiles Verhalten im Bezug auf die Partikel-Morphologie und das CO-Adsorptionsverhalten [114]. Im Detail besteht das Stabilisierungsverfahren aus dem Behandeln der Probe mit 1×10^{-6} mbar Sauerstoff über eine Zeit von 15 min (900 L), gefolgt von 1×10^{-6} mbar CO für 45 min (2700 L) bei einer Temperatur von 450 K. Dieser Behandlungszyklus wird fünfmal wiederholt. Dieser Schritt bewirkt das Sintern der Pd-Partikel, bei dem die Pd-Inseldichte von einem Anfangswert von $\sim 2 \times 10^{12}$ cm⁻² auf 7×10^{11} cm⁻² zurückgeht. Gleichzeitig vergrößern sich der Durchmesser der stabilisierten im Vergleich zu den unstabilisierten Pd-Partikel von ~ 8 nm auf ~ 12 nm und die Höhe von ~ 2.3 nm auf ~ 3.4 nm [112] bei einem gleichen Gesamtbetrag der deponierten Pd-Menge ($4 \cdot 10^{15}$ Atome·cm⁻²).

TPD-Spektren zu den stabilisierten Partikeln sind in der Abbildung 5.9.a zu sehen. Die Desorptionskurven 1 und 2 zeigen stabilisierte Pd-Partikel nach dem Dosieren von 30 L CO bei 90 K und Kurve 3 die gleiche Probe, die bei einer Temperatur von 500 K in einem CO-Druck von 1×10^{-7} mbar auf 90 K gekühlt wurde.

In den TPD-Spektren 1 und 2 tritt ein neues scharfes Maximum bei 220 K auf, welches nicht im vorigen Spektrum der unstabilisierten Probe in Abbildung 5.6 detektiert wurde, während das Maximum bei 440 K weiterhin sehr signifikant bleibt. Bei der CO-Desorption vom Fe₃O₄ bei ~ 110 K wurde ein Verlust um die Hälfte der Signalintensität, im Gegensatz zu den unbehandelten Partikeln, beobachtet. Dies könnte ein Hinweis sein, dass durch die Stabilisierungsprozedur wohlgeordnetere Partikel mit größeren exponierten Pd(111)-Oberflächen [90, 112] ausgebildet werden. Zudem besteht die Möglichkeit, dass das 110 K-TPD-Feature, welches zuvor dem mobilen schwachgebundenem CO auf dem Fe₃O₄-Film zugeordnet wurde, verringert erscheint, weil die Adsorptionsplätze teilweise mit Pd-Partikel besetzt wurden. Die Desorptionsspezies bei ~ 220 K kann wegen der hohen Temperatur nicht vom Fe₃O₄-Träger stammen, obwohl in STM-Studien [114] berichtet wird, dass mehr exponierbares Fe₃O₄ nach der Stabilisierungsprozedur vorhanden ist. Dieses Desorptionsmerkmal kann aufgrund der veränderten Morphologie der stabilisierten Pd-Teilchen einer Nichtgleichgewichts- oder wenig geordneten CO-Adsorbatstruktur zugeordnet werden [33]. Während der Stabilisierung bewirkt die Umstrukturierung eine Ausbildung von großen Pd-Aggregaten, die auf der Oberseite Pd(111)-Facetten aufweisen, während an den Seiten Pd(111)- und Pd(100)-Orientierungen, mit eventuell einigen zu dem Fe₃O₄-Trägersubstrat grenzflächigen PdO_x-Flächen, vorliegen. Möglicherweise könnte die Desorptionsbande bei 220 K auch dem entlang einer PdO_x-Grenzflächenphase adsorbiertem CO zugeordnet werden. Die Entstehung dieser PdO_x-

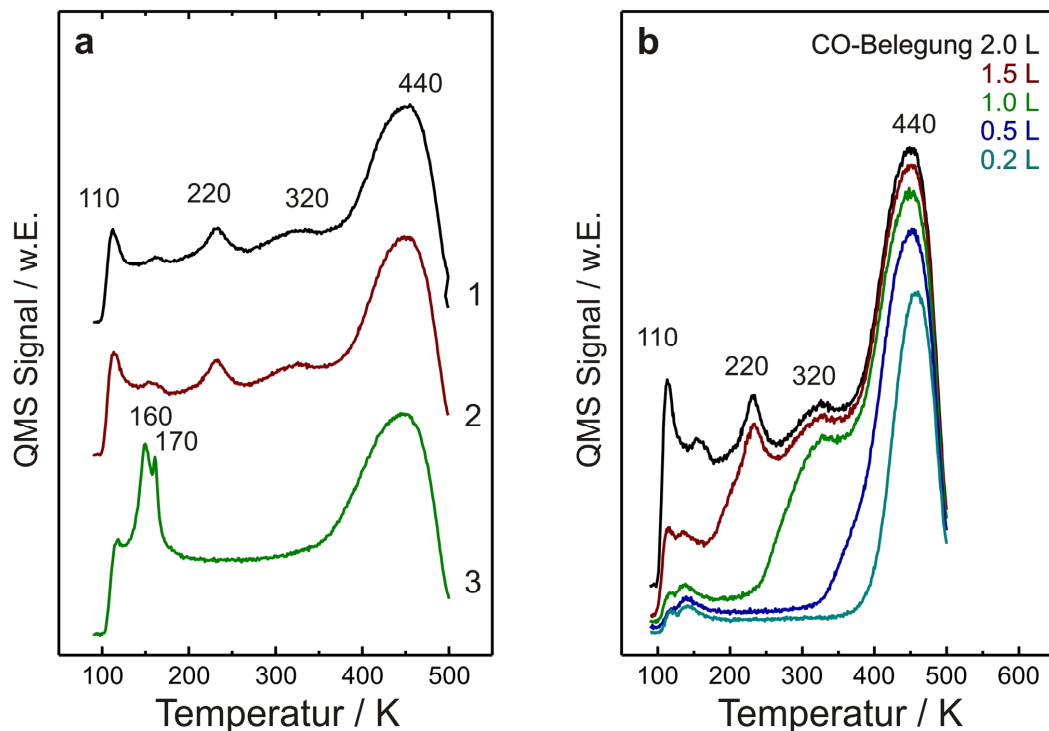


Abbildung 5.9 a) TPD-Aufnahmen von eines 6 Å Pd-Fe₃O₄-Systems nach der Stabilisierung bei 450 K mit einer CO-Belegung von 30 L. Das Modellsystem wird nach der ersten (1), der nachfolgenden Kaltbelegung (2) bei 100 K und einer Warmbelegung (3) von 500 K auf 100 K in 1×10^{-7} mbar CO gezeigt. b) TPD-Aufnahmen einer Serie verschiedener CO-Belegungen bei 90 K auf der gleichen Pd-Fe₃O₄-Probe.

Grenzflächenphase bei höheren Temperaturen (> 500 K) wird in der Literatur [92, 93] ausführlich diskutiert. Im hinteren Teil dieses Kapitels weisen allerdings weitere Messungen Anzeichen auf, die diese Argumentation abschwächen.

Wenn die stabilisierten Partikel nach dem Tempern auf 500 K in einer CO Atmosphäre (1×10^{-6} mbar) auf 90 K abgekühlt werden, können Veränderungen im TPD-Kurvenverlauf festgestellt werden (Abbildung 5.9.a.3). Die Desorptionscharakteristika des Fe₃O₄ werden kaum noch detektiert, nur eine kleine Spitze bei 110 K tritt auf. Der Peak bei 220 K verschwindet vollständig, dafür entstehen zwei neue Desorptionspeaks bei 160 K bzw. 170 K. Diese Beobachtung wird als ein klarer Hinweis gewertet, dass CO auf den Pd-Partikeln eine homogene (2×2)-Überstruktur mit einer Bedeckung von 0.75 ML ausbildet und dass das Signal der TPD-Messung hauptsächlich von den Pd(111)-Deckfacetten stammt. STM-Studien zeigten, dass die stabilisierten Partikel größer sind und eine besser geordnete Oberfläche besitzen, die aus 80 % Pd(111)-Facetten und 20 % Pd(100)-Facetten besteht [114].

Hieraus kann geschlossen, dass der Desorptionspeak bei 220 K nicht der CO-Absorption auf PdO_x-Flächen, sondern eher der CO-Adsorption auf metallischen Pd zugeordnet werden kann (wahrscheinlich mit einer CO-Bedeckung von ≥ 0.63 ML). Diese Folgerung wird dadurch gestützt, dass das System zum Ende der Stabilisierungsprozedur einer 1×10^{-6} mbar CO-Atmosphäre bei 450 K für 15 Minuten zur Reduzierung möglicher Oxidgrenzflächen ausgesetzt wurde. Deshalb ist es eher unwahrscheinlich, dass PdO_x-Flächen, entstanden durch die anfängliche Oxidationsprozedur, vorhanden sind. Die Reproduzierbarkeit der kaltdosierten TPD-Spektren nach einer Warmdosierung, mit der Ausbildung der 220 K-Desorptionsspitze, deutet stark darauf hin, dass dieses Maximum aus einer veränderten CO-Adsorptionsstruktur auf dem Palladium und nicht von CO, welches auf PdO_x-Flächen bindet, stammt.

Es wird darauf hingewiesen, dass ein gleichhoher Anteil von Pd(100)-Facetten verglichen mit Palladiumpartikeln auf Al₂O₃-Film (auf dem Aluminiumoxid beträgt der Anteil der Pd(100)-Facette ebenfalls um die 20 %) [6, 132] vorliegt. Zusätzlich bewirkt eine Stabilisierung bei 450 K eine Reduzierung der CO-Adsorptionskapazität um 15 %, welche auf ein Sintern der Pd-Teilchen zurückgeführt wird.

Abschließend wurde eine Serie mit verschiedenen CO-Belegungen auf den bei 450 K stabilisierten Pd-Partikeln aufgenommen (Abbildung 5.9.b). Die Belegung betrug zwischen 0.2 L und 2 L. Wie zu erwarten war, bildet sich bei kleinen Bedeckungen zuerst die am stärksten gebundene CO-Spezies bei hohen Temperaturen (~ 440 K) aus. In diesem Fall, bei einer Bedeckung von bis zu ~ 0.5 L, desorbiert zuerst muldengebundenes CO von Pd(111)-Facetten. Ab einer Bedeckung von 1 L kann brückengebundenes CO (320 K) an der Pd(111)-Oberfläche adsorbieren. Bei 1.5 L erscheint das 220 K-Desorptionsfeature von CO auf metallischem Palladium und die vollständige Trägeroberfläche, inkl. der Fe₃O₄-Oberfläche, ist ab ~ 2 L vollständig bedeckt und die CO-Sättigungsbedeckung der Probenoberfläche scheint erreicht zu sein.

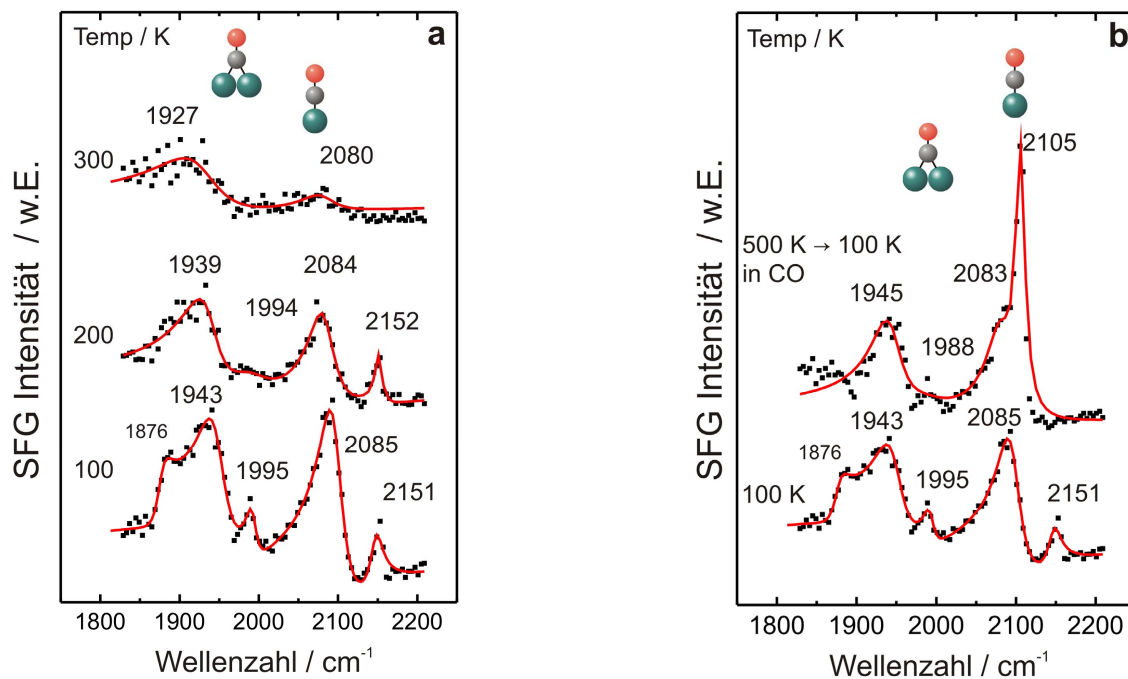


Abbildung 5.10 CO-Adsorptionsspektren von Fe₃O₄-geträgerten stabilisierten 6 Å Pd-Teilchen. Die bei 450 K stabilisierten Pd-Partikel werden bei verschiedenen Temperaturen und einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar a) und in CO (1×10^{-6} mbar) von 500 K auf 100 K gekühlt b) gezeigt.

5.4.1.4 SFG-Untersuchungen von Fe₃O₄/Pt(111) geträgerten Pd-Partikeln stabilisiert bei 450 K

Nachdem die frisch präparierten Pd-Partikel einer Stabilisierungsprozedur (fünf Oxidations- und Reduktionszyklen) bei 450 K unterzogen werden, wird eine Veränderung der SFG-Spektren, welche in Abbildung 5.10.a und b dargestellt sind, festgestellt. Die SFG-Spektren wurden bei 100 K und einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar aufgenommen. Sie zeigen zwei Hauptbanden mit vergleichbaren Intensitäten bei 1943 cm⁻¹ und 2085 cm⁻¹ auf, die den üblichen linear- und brückengebundenen CO auf einer Pd(111)-Oberfläche entsprechen. Die zwei Nebenmaxima bei 1995 cm⁻¹ und ~1870 cm⁻¹ stimmen mit brückengebundenem CO auf Kanten und Stufenplätzen und muldengebundenem CO auf Pd(111)-Oberflächen überein. Das lässt den Schluss zu, dass die Facetten der Pd-Partikel nach dem Stabilisieren sehr wohlgeordnet ausgerichtet sind. Die Banden bei ~2150 cm⁻¹ wird schwach gebundenem CO auf Pd(111)-Facetten zugeordnet. Grundsätzlich kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass das CO an Grenzflächen zwischen dem Fe₃O₄-Film und einer Palladiumoxidphase, wie von Schalow et al. [112] berichtet wurde, bindet. Die Linienformen der Spektren verändern sich kaum bei einer Erhöhung der Temperatur auf 200 K. Die Banden bei ~1930 cm⁻¹ und ~2080 cm⁻¹ weisen eine höhere Halbwertsbreite bei 300 K auf und verschwinden bei höheren

Temperaturen vollständig. Die Ergebnisse stehen somit im Einklang zu den TPD-Messungen in Abbildung 5.9.a.

Wenn die gerade beschriebene stabilisierte Pd-Partikelprobe kurzzeitig einer Temperatur von 500 K ausgesetzt und anschließend in einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar abgekühlt wird (Warmdosierung), zeigt sich ein ähnliches SFG-Spektrum mit nur geringen Abweichungen zu dem kaltdosierten SFG-Spektrum (s. Abbildung 5.10.b). Die gravierendsten Unterschiede werden im Verschwinden der Mulden-Spezies bei 1870 cm^{-1} und der Neubildung einer sehr ausgeprägten on-top Spezies bei 2105 cm^{-1} registriert. Zusätzlich verschwindet die CO-Bande bei $\sim 2150 \text{ cm}^{-1}$, welche zuvor schlecht geordnetem, schwach-adsorbiertem CO an Pd(111)-Facetten zugeordnet wurde. Das lässt den Rückschluss zu, dass durch die Warmdosierung eine besser geordnete CO-Struktur entsteht. Die zuvor beobachtete TPD-Desorptionsbande bei 220 K und die CO-Schwingungsresonanz bei $\sim 2150 \text{ cm}^{-1}$ weisen ein analoges Verhalten bei der CO-Kalt- und -Warmdosierung auf und stammen infolgedessen vom gleichen CO-Adsorbat.

Des Weiteren sind schwächere brückengebundene Schwingungsresonanzen bei 1945 cm^{-1} und 1995 cm^{-1} und die lineargebundene bei 2083 cm^{-1} als schmale Schulter vorhanden, die auf eine Einkristall-ähnliche Struktur der Pd-Partikel hinweisen.

5.4.1.5 TPD-Untersuchungen von CO auf stabilisierten Pd-Partikeln (500 K)

Abbildung 5.11 zeigt die CO-Desorptionscharakteristik nachdem die Pd-Partikel einer Stabilisierungsprozedur bei 500 K unterzogen wurden. Die TPD-Spektren zeigen die Probe bei einer Bedeckung von 30 L (Kurve 1 und 2) und nachdem sie bei einem CO-Druck von 1×10^{-7} mbar von 500 K auf 100 K gekühlt wurde (Kurve 3).

Die gemessenen Desorptionsspektren zeigen im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen bei 450 K stabilisierten Pd-Partikeln eine fundamentale Veränderung in der Kurvenform auf und gleichen eher der getemperten unbehandelten Probe. Die größten Modifikationen in den Spektren (Abbildung 5.11), im Vergleich zu den bei 450 K stabilisierten Partikeln (Abbildung 5.9), wurden bei der Verringerung des 440 K Maximums beobachtet. Das 220 K Maximum verschwand und der Peak bei 110 K, der CO auf dem Fe₃O₄-Film zugeordnet werden kann, ist wieder eindeutig detektierbar. Die 110 K CO-Spezies erreicht die gleiche TPD-Signalintensität, wie die der getemperten unstabilisierten Pd-Fe₃O₄-Probe, beziehungsweise die der in CO gekühlten Pd-Partikel (Abbildung 5.6). Die Abnahme der CO-Desorptionsspezies bei 440 K und die gleichzeitige Zunahme des desorbierten CO vom Fe₃O₄-Film lässt den Schluss zu, dass mehr exponierte Fe₃O₄-Flächen durch das Sintern der Pd-Partikel bei höheren Temperaturen entstehen konnten. Zusätzlich wird durch die Hochtemperaturstabilisierung der Probe der Sinterprozess des Palladiums auf der Fe₃O₄-Trägeroberfläche positiv unterstützt und die größeren Pd-Partikel weisen einen größeren Anteil von Pd(111)-Facetten auf. Die favorisierte Ausbildung von Pd(111)-Facetten führt zu einer Abnahme des Anteils

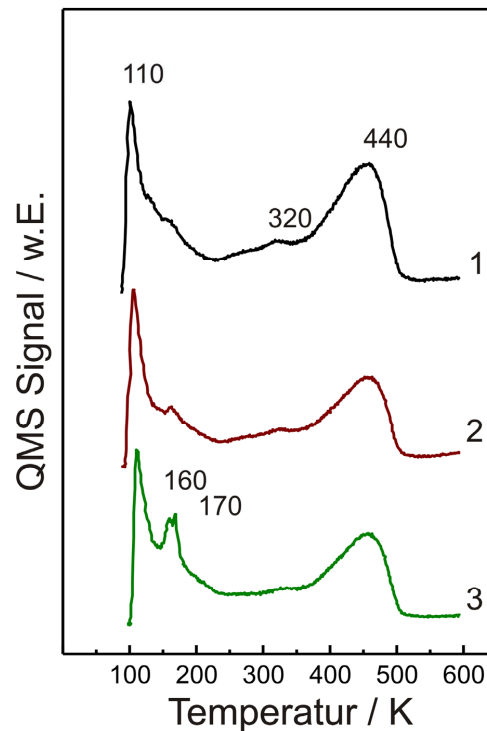


Abbildung 5.11 TPD-Aufnahmen von einem 6 Å Pd-Fe₃O₄-System nach der Stabilisierung bei 500 K mit einer CO-Belegung von 30 L. Das Modellsystem wird nach der ersten (1), der nachfolgenden Kaltbelegung (2) bei 90 K und nach einer Warmbelegung (3) (gekühlt von 500 K auf 90 K in 1×10^{-7} mbar) CO gezeigt.

der Pd(100)-Facetten an der Partikeloberfläche. Diese These wird von den STM-Experiment (Shaikhutdinov et al. [112]) gestützt. Ferner wird eine weitere Verringerung der CO-Adsorptionskapazität bei dieser Stabilisierungsmaßnahme um 30 % beobachtet, welche auf eine stark temperaturabhängige Morphologie der sinternden Pd-Partikel hinweist.

5.4.1.6 SFG-Untersuchungen von Fe₃O₄/Pt(111) geträgerten Pd-Partikel stabilisiert bei 500 K

Im Gegensatz zu den TPD-Spektren tritt eine drastische Veränderung in den SFG-Spektren ein, wenn die Stabilisierungsprozedur bei einer Temperatur von 500 K durchgeführt wird (siehe Abbildung 5.12). Der nichtlineare Hintergrund erhöht sich um das Vierfache und es lassen sich zwei sehr stark verbreiterte Banden bei 1985 cm⁻¹ und 2121 cm⁻¹ detektieren. Diese Banden können brückengebundenem CO auf Kanten- und Stufenplätzen, sowie lineargebundenem CO auf Pd(111)-Flächen zugeordnet werden. Nach STM-Studien ist bekannt, dass sich größere Inseln durch zusammen gesinterte Pd-Partikel bilden. Zusätzlich weist der Fe₃O₄-Film bei einer höheren Stabilisierungstemperatur eine höhere Rauigkeit auf. Geometri-

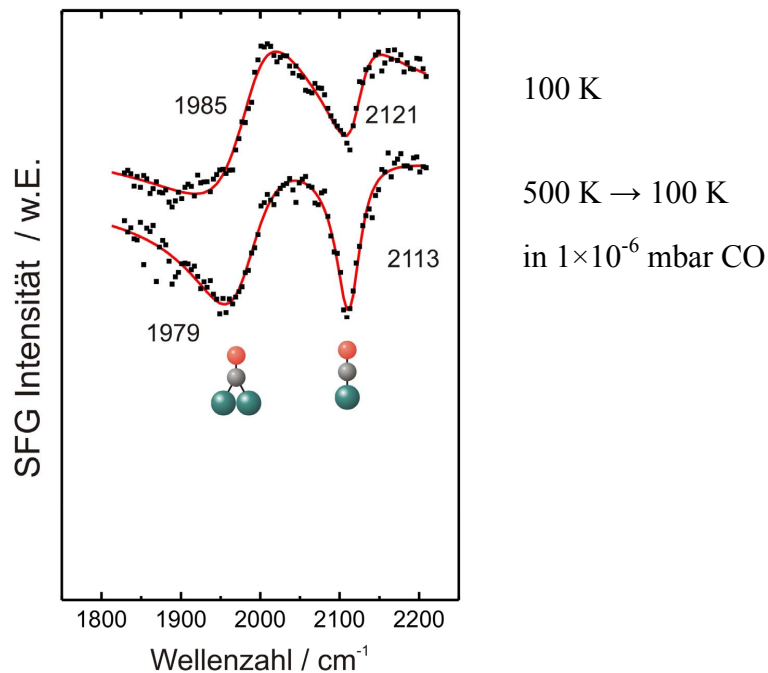


Abbildung 5.12 Adsorptionsspektren von 500 K stabilisierten Pd-Partikeln bei 100 K und in CO (1×10^{-6} mbar), die von 500 K auf 100 K gekühlt sind, hier dargestellt. Durchgängig wird während der Aufnahme des SFG-Spektrums ein hoher nichtresonanter Hintergrund und infolgedessen eine stark abweichenden Linienformen gemessen.

sche Veränderungen haben möglicherweise einen starken Einfluss auf die Austrittsarbeit der Substratoberfläche und diese kann eine Erhöhung des nicht-resonanten Hintergrunds bewirken, wie in der Literatur berichtet wird [133].

Dass höhere Stabilisierungstemperaturen zu PdO_x-Fe₃O₄-Grenzflächenphasen führen könnten, welche wiederum Änderungen der elektronischen Struktur der stabilisierten Pd-Partikel auslösen, scheint sehr unwahrscheinlich, weil die PdO_x-Grenzflächenphasen während der langen CO-Behandlung bei der Stabilisierung (45 min bei 1×10^{-6} mbar CO) des Palladiums vollständig reduziert werden sollten.

Die Modifikationen in den SFG-Spektren werden der fundamentalen Umordnung und Aufräumung der gesamten Oberfläche zugeschrieben, in der die elektronische Umgebung zu der Erhöhung des nicht-resonanten Hintergrundes beiträgt.

Ein weiteres Indiz der veränderten Pd-Oberfläche wird durch die verschobenen bridge- und on-top Banden von ~ 1950 zu 1980 cm⁻¹ und von ~ 2105 cm⁻¹ auf 2120 cm⁻¹ geliefert. Nachdem die Probe auf 500 K geheizt und dann bei einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar auf 100 K gekühlt wird, ist eine geringfügige Rotverschiebung der Peaks (2121 cm⁻¹ nach 2113 cm⁻¹; 1985 cm⁻¹ nach 1979 cm⁻¹) mit einer gleichzeitigen Phasenänderung zu beobachten. Dies

könnte daher stammen, dass sich bei der Warmdrossierung eine besser geordnete CO-Absorbatstruktur ausbilden kann. Der nicht-resonante Hintergrund nimmt geringfügig ab. Dies bestätigt die Unempfindlichkeit der Probe für Temperaturen von bis zu ~ 500 K. IR-Messungen von Schalow [112] wiesen ebenfalls nach dem Stabilisieren diese zwei Adsorptionsbanden mit gleicher Intensität auf. Die Ursache für die veränderte SFG-Signatur kann hier nicht geklärt werden und zur vollständigen sollte das System mit komplementären Maßnahmen wie XPS oder PEEM untersucht werden.

5.4.2 TPD und SFG-Untersuchungen der 3 Å Pd-Fe₃O₄(111)-Probe mit CO als Sondenmolekül

Dieses Kapitel behandelt die CO-Adsorption von Fe₃O₄-Film geträgerten Pd-Partikel mit einer nominal aufgetragenen Schichtdicke von 3 Å. Diese Probe wurde auf seine Adsorptionseigenschaften unter verschiedenen thermischen Bedingungen mit SFG und TPD untersucht. Dabei wurden Abweichungen zu den TPD-Ergebnissen der größeren Pd-Partikel (6 Å) (siehe vorangegangenes Kapitel) festgestellt. Ebenso sind bei den SFG-Spektren beträchtliche Unterschiede zu den Ergebnissen mit größeren Pd-Partikeln aufgetreten. Als Probe dient ein frisch präparierter Fe₃O₄/Pt(111)-Träger mit einer nominalen Bedeckung von 3 Å Palladium, welches bei einer Temperatur von 90 K aufgebracht wurde. Die ungeheizten Pd-Aggregate besitzen einen durchschnittlichen Durchmesser von ungefähr 4 nm. Es kann von der gleichen Geometrie der Pd-Aggregate, wie im vorigen Kapitel, ausgegangen werden. Die Oberfläche der Pd-Partikel besteht somit ebenfalls hauptsächlich aus 80 % Pd(111)-Facetten (on-top und an den Seiten) und aus ~ 20 % Pd(100)-Facetten an den Seiten.

5.4.2.1 TPD-Untersuchungen von CO auf frisch präparierten 3 Å Pd-Partikeln

Abbildung 5.13 zeigt repräsentative TPD-Spektren von frisch präparierten Fe₃O₄-Film geträgerten Pd-Partikeln mit einer CO-Belegung von 30 L (Kurve 1), eine Wiederholung des Experiments mit der nun getemperten Probe (Kurve 2), und die getemperte Probe, die in einer CO-Atmosphäre von 1×10^{-6} mbar von 500 K auf 90 K gekühlt wurde (Kurve 3).

In Abbildung 5.13.1 werden zwei Hauptdesorptionsspitzen bei 320 K und 440 K, ähnlich wie bei den großen Pd-Partikeln (6 Å), erfasst. Allerdings ist das 320 K-Feature viel deutlicher ausgeprägt. Sie können als brücken- und muldengebundenes CO identifiziert werden. Die Intensität des 110 K Maximums (mobiles α -CO auf Fe₃O₄) beträgt hinsichtlich der später aufgenommenen getemperten Pd-Partikel (TPD-Kurve 2 und 3) die Hälfte. Bei der ungetemperten Probe scheint wieder weniger exponiertes Fe₃O₄ zur Verfügung zu stehen. Durch die geringere Pd-Bedeckung ist ein ausgeprägterer 110 K Peak als bei der höheren Pd-Bedeckung (6 Å) zu beobachten (Abbildung 5.6). Zusätzlich erscheint eine weitere schwache CO-Spezies bei 220 K in der Flanke des Hauptpeaks, deren Merkmale schon in Abbildung 5.9 ausführlich erläutert worden sind. Die CO-Spezies bei 220 K lässt auf ein CO-Adsorbat mit imperfekt geordneter Struktur schließen. Die Ausbildung von Palladiumoxid ist bei niedrigen Temperaturen sehr unwahrscheinlich und somit kann nicht davon ausgegangen werden, dass die CO-Moleküle auf PdO_x-Phasengrenzflächen binden. Es ist anzumerken, dass eine solche CO-Spezies bei den großen unstabilierten Pd-Partikeln (6 Å) nicht beobachtet wurde. Ein wichtiges Detail zeigt der Adsorptionskapazitätsvergleich der ungetemperten 3 Å zu der 6 Å Pd-Probe. Es kann eine Zunahme um 25 % bei der Probe mit dem geringeren Palladiumdeponat

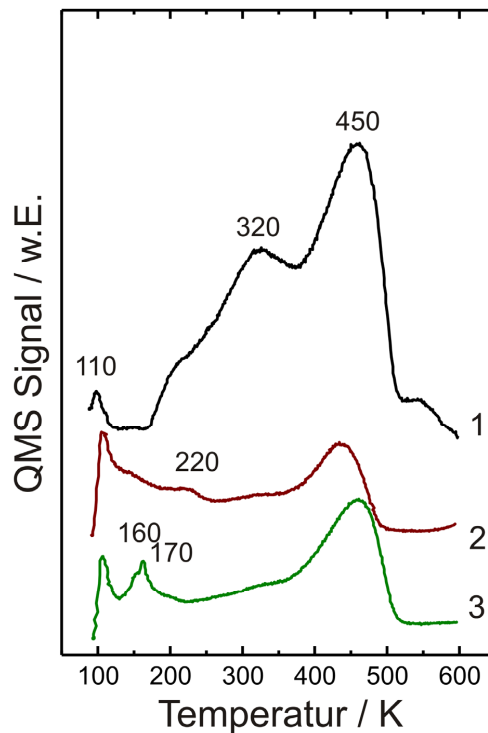


Abbildung 5.13 Desorptionsspektren von einer 3 Å Pd-Fe₃O₄/Pt(111)-Probe nach einer CO-Belegung von 30 L bei 90 K. Spektrum 1 zeigt eine frisch präparierte Probe und 2 die Wiederholung des Experimentes mit der gleichen Belegung. 3 zeigt die von 500 K auf 100 K gekühlte bei einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar.

registriert werden. Dass die Vergrößerung des CO-Kapazitätsbetrags auf eine veränderte „Capture Zone“ zurückzuführen ist kann durch die CO-Belegung von 30 L ausgeschlossen werden. Somit kann die Erhöhung wahrscheinlich auf eine höhere Anzahl der Pd-Oberflächenatome zurückgeführt werden, da die niedrigere Palladiumbedeckung (3 Å) eine höhere Inseldichte auf dem Fe₃O₄-Film aufweist [112].

Abbildung 5.13.2 stellt das wiederholte Experiment unter den gleichen Bedingungen an der nun getemperten Probe dar. Als offensichtlichster Unterschied wird abermals eine starke Abnahme in der gesamten Intensität der TPD-Kurve detektiert. Demzufolge sinkt die gesamte CO-Adsorptionskapazität nach dem 600 K Heizschritt um 45 %. Eine Steigerung um das Dreifache wird nur bei der 110 K-Spitze registriert. Diese beobachteten Effekte können auf ein Sintern der Pd-Partikel zurückgeführt werden. Durch die Kaltodosierung des CO tritt die schwächer gebundene Spezies bei 220 K in Erscheinung. Weitere TPD-Experimente mit kaltodosiertem CO zeigten keine Änderungen in den Spektren und wurden deshalb nicht abgebildet.

In Abbildung 5.13.3 ist ein TPD-Spektrum nach dem Heizen auf 500 K und anschließendem Kühlen in einer CO-Atmosphäre (1×10^{-6} mbar) auf 90 K dargestellt. Hier binden die CO-Moleküle durch die Warmdosierung fast ausschließlich auf den Adsorptionsplätzen der Pd(111)-Facetten mit einer wohlgeordneten (2×2)-Struktur. Diese Adsorptionsstruktur wird durch das Auftreten der Desorptionspeaks bei 160 K und 170 K bestätigt (entstanden durch die thermisch induzierte abrupte Phasenumwandlung der ontop/hollow CO-Moleküle) und es kann eine Pd(111)-Bedeckung von 0.75 ML angenommen werden. Deshalb liegt die CO-Adsorptionskapazität um ein Drittel höher als bei der Kaltdosierung.

Diese sich ähnelnden TPD-Untersuchungen zeigen, dass sich das thermische Verhalten von adsorbiertem CO zwischen einer Probe mit kleinen oder großen Pd-Deponaten nach dem ersten Tempern kaum unterscheidet. Allerdings wird im nächsten Kapitel gezeigt, dass, wegen der großen Unterschiede in den SFG-Spektren, auf eine Veränderung in der elektronischen Struktur geschlossen werden kann.

5.4.2.2 SFG-Untersuchungen von CO auf frisch präparierten 3 Å Pd-Partikeln

In Abbildung 5.14 sind SFG-Spektren der CO-Adsorption auf Fe₃O₄-Film geträgerten Pd-Partikel (3 Å) bei einem kontinuierlichen CO-Druck von 1×10^{-6} mbar, dargestellt. In diesem Experiment wird, analog zu Kapitel 5.4.2.1, die Temperatur schrittweise erhöht und ein SFG-Spektrum aufgenommen a). Danach wird die Probe in der CO-Atmosphäre auf 100 K gekühlt, um ein Kontrollspektrum b) zu dem anfänglichen 100 K-Spektrum (unterstes in a und b) zu erhalten.

Bei diesem CO-Druck kann eine vollständige Sättigungsbelegung der Oberfläche angenommen werden (Kaltdosiert bei 100 K beträgt $\theta_{\text{CO}} \approx 0.6$ ML). Das SFG-Spektrum bei 100 K (Abbildung 5.14.a und b unten) zeigt zwei Hauptbanden bei 1998 cm^{-1} und 2104 cm^{-1} , kennzeichnend für brückengebundenes CO auf Kanten- und Stufenplätzen und lineargebundenes CO auf Pd-(111)-Oberflächen, auf. Im Gegensatz zu den Untersuchungen auf den großen Partikeln (6 Å) haben in diesem Fall die on-top und bridge Bande ungefähr die gleiche Signalintensität. Die TPD-Messungen im vorigen Kapitel stimmen, wegen der signifikante 320 K-Spezies, gut mit den SFG-Beobachtungen überein. Dies könnte durch eine Vergrößerung der Anzahl der Kantenplätze zwischen den Pd(111)- und den Pd(100)-Seitenfacetten oder durch eine höhere Anzahl von Kanten und Stufenplätzen der Deckfacetten, an denen das CO binden kann, erklärt werden. Die Kantenplätze verhalten sich nicht proportional zur Größe der Pd-Aggregate, sondern im Verhältnis Umfang zu Oberfläche ($r : r^2$). Außerdem wird eine fundamentale Änderung in der Linienform, im Gegensatz zu Abbildung 5.7, festgestellt, die aus einer konstruktiven Überlagerung der beiden Resonanzsignale mit unterschiedlichen Phasen resultiert

In den Spektren, die zwischen 100 K und 300 K gemessen wurden, tritt außerdem eine Phasendifferenz zwischen den beiden Hauptbanden auf und beträgt $\Delta\phi \approx \pi$. Die Phasendifferenz

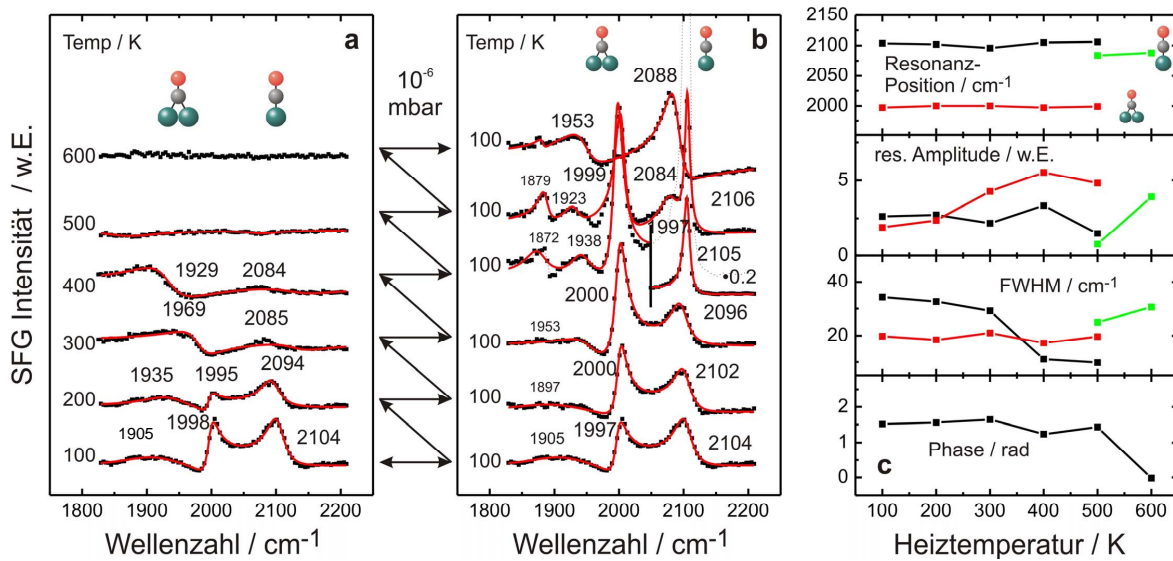


Abbildung 5.14 a) Heizserie von Pd-Fe₃O₄ (3 Å) bei einem CO-Druck von 1 × 10⁻⁶ mbar. b) SFG-Referenzspektren von den Pd-Teilchen. Nach jeder SFG-Messung der erhitzten Probe wurde sie wieder auf 100 K in CO (1 × 10⁻⁶ mbar) gekühlt. Die aus den gefitteten SFG-Referenzspektren b) gewonnenen Parameter der Resonanzstellen (Position, Amplitude, Halbwertsbreite (FWHM) und Phase) sind in c) abgebildet. In Abbildung b) wird das Spektrum nach 400 K bei 2050 cm⁻¹ um das Fünffache verkleinert (Original ist gepunktete Linie).

kann nach dem Heizen auf höhere Temperaturen (400 K) nicht mehr beobachtet werden. Diese Phasendifferenz könnte aus einer unterschiedlichen Adsorptionsgeometrie der CO-Moleküle auf den unterschiedlichen Aggregatoberflächen (Stufen/Kanten/Pd(100) und Pd(111)) resultieren oder auf die unterschiedliche Ramanhyperpolarisierbarkeit der beiden CO-Spezies zurückgeführt werden. Bis auf diese beachtliche Abweichung zeigte das Adsorptionsverhalten der Pd-Partikel einen ähnlichen Charakter, wie die zuvor in der Abbildung 5.7.a beschriebenen größeren Pd-Aggregate (6 Å). Zusätzlich wurde ein geringes SFG-Signal bei ~ 1930 cm⁻¹ registriert, welches von CO auf Pd(111)-Brückenplätzen stammt. Das im TPD-Spektrum auftretende Maximum bei 110 K von adsorbiertem CO auf dem Fe₃O₄-Film wird während der SFG-Untersuchungen nicht registriert (s. Kapitel 5.3). Ein Intensitätsverlust konnte nach dem Aufheizen der Probe auf 200 K für die brücken- und die lineargebundene CO-Spezies, resultierend aus einer Abnahme der CO-Bedeckung, detektiert werden.

Die steigende Intensität der brückengebundenen CO-Bande bei einer Erhöhung der Temperatur auf 300 K deutet auf eine Umordnung der Teilchenstruktur hin. Es scheint, dass die brückengebundene Stufen- und Kantenspezies (~ 1995 cm⁻¹) und die reguläre brückengebundene Spezies (~ 1935 cm⁻¹) in die neue brückengebundene Bande (~ 1969 cm⁻¹) übergehen. Dieses Verhalten wurde auch bei Pd(111) und dem Pd-Al₂O₃-Systemen beobachtet [41, 134]. SFG-sowie TPD-Messungen (Abbildung 5.13) zeigen den Beginn der Desorption von CO auf Pd-

Oberflächen bei ~ 250 K an. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 400 K verschwindet die on-top Bande und die Bridge-Bande verschiebt sich auf 1929 cm^{-1} , um dann bei Temperaturen von ~ 500 K fast vollständig zu verschwinden. Während des ganzen Experiments wurde, ausgelöst durch die Temperaturerhöhung, bei den Bandenpositionen eine Rotverschiebung beobachtet, verursacht durch die Bedeckungsänderung und die daraus resultierende Änderung der Dipolkopplung [135, 136]. Die stetige Vergrößerung der Halbwertsbreite weist auf eine weniger geordnete Adsorptionsstruktur bei höheren Temperaturen hin.

Die getemperte Pd-Fe₃O₄-Probe (Abbildung 5.14.a) wird nach jeder Messung in der CO-Atmosphäre auf 100 K abgekühlt und anschließend wird ein Kontrollspektrum aufgenommen (Abbildung 5.14.b). Eventuelle Veränderungen des Modellkatalysators können dadurch registriert werden. Die Ergebnisse werden mit den Messungen an der 6 \AA Pd-Fe₃O₄-Probe (Abbildung 5.7.b), die der gleichen Prozedur unterzogen wurden, verglichen. Nach dem Heizen auf 200 K können keine nennenswerten Abweichungen zu dem SFG-Spektrum bei 100 K beobachtet werden. Erst nach einem weiteren Heizschritt auf 300 K bildet sich die Linienform des SFG-Spektrums um, weil die Intensität der schmalen brückengebundenen Bande bei $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ stark ansteigt. Außerdem verringert sich die Halbwertsbreite der brückengebundenen CO-Spezies bei 1953 cm^{-1} , so dass diese Bande im Spektrum markanter in Erscheinung tritt. Ab einer Temperatur von 400 K bildet sich ein deutliches SFG-Signal von muldengebundenem CO auf Pd(111)-Facetten aus, was dann als eine sehr signifikante Bande bei $\sim 1875\text{ cm}^{-1}$ im SFG-Spektrum zu sehen ist. Der bridge-Peak (1935 cm^{-1}) tritt nun zum ersten Mal während der Warmdosierung klar in Erscheinung. Bei den Hauptbanden bei $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2105\text{ cm}^{-1}$ verringert sich die Phasendifferenz, so dass es zu keinen destruktiven Interferenzen nach dem Tempern der Probe auf 400 K mehr kommt. Die hohe Intensität der brückengebundenen CO-Bande ($\sim 2000\text{ cm}^{-1}$) aus der SFG-Untersuchung korreliert sehr gut mit den bekannten IR-Messungen [112]. Auf Al₂O₃ geträgerten Pd-Partikel wurde gezeigt [75], dass bei einer Zunahme der bridge- verglichen zur on-top-Intensität von einem durch das Sintern bewirkten Wachstum der Partikel ausgegangen werden kann. Bei den im vorigen Kapitel beschriebenen großen Partikeln (6 \AA) verlor hingegen die bridge-Bande bei höheren Temperaturen stetig an Intensität. Dies ist vielleicht ein Hinweis, dass bei den Pd-Partikeln verschiedener Größen möglicherweise ein unterschiedlicher Anteil von Pd(100)- und Pd(111)-Facetten vorliegt. Im Bezug auf das 300 K-Spektrum verringern sich deutlich die Halbwertsbreiten der Resonanzstellen, was auf eine höher geordnete Adsorptionsstruktur schließen lässt.

Nach dem Heizen auf 500 K wird in der Flanke der Schwingungsresonanz bei $\sim 2108\text{ cm}^{-1}$ eine kleine Schulter bei 2084 cm^{-1} gebildet. Beide Banden können lineargebundenem CO zugewiesen werden. Möglicherweise stammt die niederenergetische Bande (2084 cm^{-1}) von einer imperfekten (2×2)-Überstruktur von CO auf Pd(111)-Deckfacetten. Das Erscheinen der neuen Schwingungsresonanz könnte ein Indiz für eine Umstrukturierung des CO sein und ist

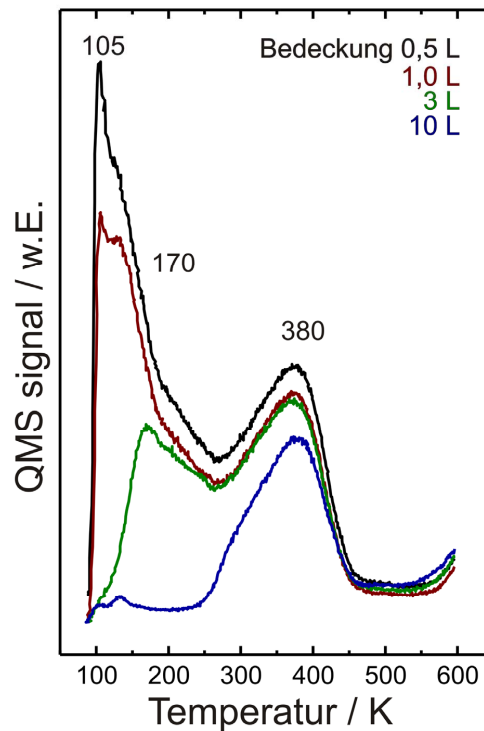


Abbildung 5.15 b) Belegungsserie an der 3 Å Pd-Fe₃O₄-Probe nach den SFG-Untersuchungen mit den nebenstehenden CO-Belegungen. Eine CO-Sättigung der Oberfläche wird bei einer Belegung von ~ 10 L erreicht.

möglicherweise als der Beginn einer kompletten Neuordnung des Adsorbats auf der Oberfläche zu werten.

Die Möglichkeit, dass die Pd-Aggregate teilweise zu oxidieren beginnen indem der Fe₃O₄-Film als Sauerstoffreservoir dienen könnte ist in Gegenwart einer CO-Atmosphäre sehr unwahrscheinlich. Somit kann eine CO-Bindung zu Palladium-PdO_x-Grenzflächenphase ausgeschlossen werden. Es wird noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass aufgrund von Dipolkopplungseffekten (*intensity borrowing*) eine genaue Deutung der Bandenintensitäten und die daraus folgenden Rückschlüsse über die Aufteilung der jeweiligen Bindungsplätze nur eine geringe Sicherheit aufweisen [22, 131].

Das SFG-Spektrum nach dem Aufheizen auf 600 K weist eine stark unterschiedliche Linienform auf. Die davor aufgenommenen Hauptbanden ($\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$) werden nicht mehr detektiert. Es erscheinen zwei Banden bei 1953 cm^{-1} (bridge) und 2088 cm^{-1} (ontop). Zudem wird ein beträchtlicher Phasensprung im Spektrum registriert. STM-Aufnahmen zeigten, dass bei $\sim 500\text{ K}$ der Fe₃O₄-Trägerfilm eine stabile Morphologie aufwies. Möglicherweise könnte eine vollständige Geometrieänderung oder auch eine elementare Umgestaltung in der Morphologie der Pd-Aggregate, aufgrund eines starken Sinterprozesses, Ursache für

die Änderungen in dem SFG-Spektrum sein. Eine abschließende Klärung kann nur durch weitere Untersuchungen mit anderen Messmethoden (z.B. XPS, STM) erbracht werden.

Nach den SFG-Untersuchungen wurde an den Pd-Partikeln eine CO-Belegungsserie mit TPD durchgeführt (siehe Abbildung 5.15). Im Gegensatz zu der kurz getemperten Probe (Abbildung 5.13) ist kein Hochtemperaturpeak bei 450 K auszumachen. Dieser Peak wurde zuvor dem muldengebundenen CO zugeordnet. Auf das Fehlen dieser CO-Spezies deutet ebenfalls das SFG-Spektrum hin, in dem die Bande bei 1881 cm⁻¹, die dem muldengebundenen CO auf Pd(111)-Facetten zugeordnet werden kann nur noch sehr schwach ausgeprägt ist. Zwischen der kurz getemperten (Abbildung 5.13) und der nach den SFG-Experimenten aufgenommenen TPD-Untersuchungen wird keine Differenz der gesamten CO-Adsorptionskapazität festgestellt.

5.4.2.3 Ausblick auf stabilisierte 3 Å Pd-Partikel auf Fe₃O₄/Pt(111)

Die Fe₃O₄ geträgerten Pd-Partikel (3 Å) wurden einer Stabilisierungsprozedur (fünf Oxidations- und Reduktionszyklen, für Details siehe Kapitel 5.4.1.5) bei 500 K unterzogen. Das Substrat wurde anschließend mit CO als Sondenmolekül durch TPD- und SFG-Experimente charakterisiert. Durch die Stabilisierung ist bei den Temperexperimenten keine Veränderung mehr zu erwarten. TPD-Untersuchungen belegen diese Aussage und sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Probe wird mehrfach mit 5 L CO belegt, um eine Sättigung der Oberfläche zu gewährleisten (TPD-Spektrum 1 und 2) und zudem in 1×10⁻⁷ mbar CO von 500 K auf 100 K gekühlt (TPD-Spektrum 3). Wie zu erwarten, werden im ersten Spektrum drei Peaks bei 110 K, 320 K und 440 K detektiert. Allerdings sind die TPD-Desorptionssignale vom CO auf Pd weit weniger ausgeprägt als bei der unstabilierten Probe. Diese Beobachtung gleicht dem CO-Adsorptionsverhalten der stabilisierten 6 Å Pd-Partikel. Wie bei der Probe mit einer hohen Pd-Deponierung scheint das Sintern eine Verringerung der exponierten Pd-Oberfläche zu bewirken, aber im Gegensatz dazu, die exponierbare Fe₃O₄-Oberfläche zu erhöhen. Die Pd-Facetten besitzen wahrscheinlich eine hochgeordnete Struktur, was aus dem TPD-Verlauf abgeleitet werden kann. Ein Maximum bei 220 K, wie bei der unstabilierten Probe, konnte nicht detektiert werden. Dies liegt wahrscheinlich an der besser strukturierten Oberfläche der stabilisierten Pd-Partikel. Das CO-Adsorptionsverhalten der stabilisierten 3 Å Pd-Partikeln gleicht jenem von stabilisierten 6 Å Pd-Aggregaten.

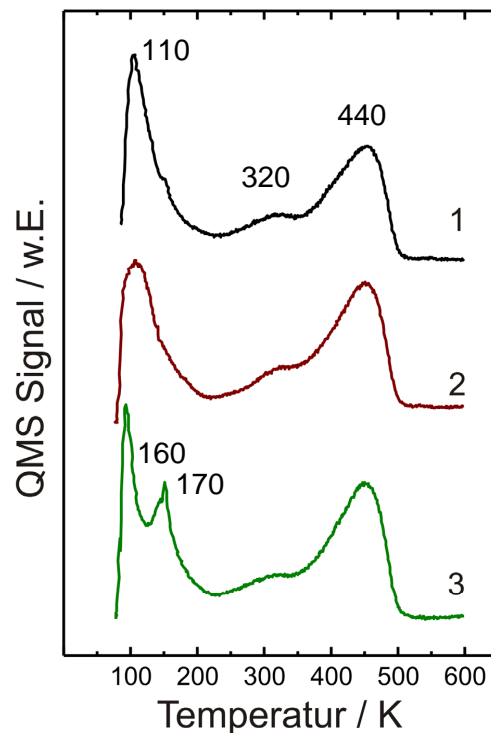


Abbildung 5.16 Desorptionsspektren von CO auf einer stabilisierten Pd-Fe₃O₄-Probe (500 K). Die Probe wurde bei 90 K mit 30 L (1-2) und von 500 K auf 100 K bei einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar gekühlt (3).

Bei Wiederholungen des TPD-Experimentes (Spektrum 2) können keine Veränderungen im Desorptionsverhalten und der CO-Adsorptionskapazität festgestellt werden. Wenn die Probe in einer CO-Atmosphäre gekühlt wird, treten wieder die Desorptionspeaks bei 160 K und 170 K auf. Aus diesem Grund kann wieder die höchste Bedeckung für die Pd-Partikel von ~ 0.75 ML bei einer (2 \times 2)-Überstruktur des CO auf Pd(111) gefolgert werden. Die Eigenschaften von stabilisierten Pd-Teilchen bei 500 K in Abbildung 5.16 sind fast identisch mit den zuvor beschriebenen 500 K-stabilisierten 6 Å-Pd-Partikeln (Abbildung 5.11).

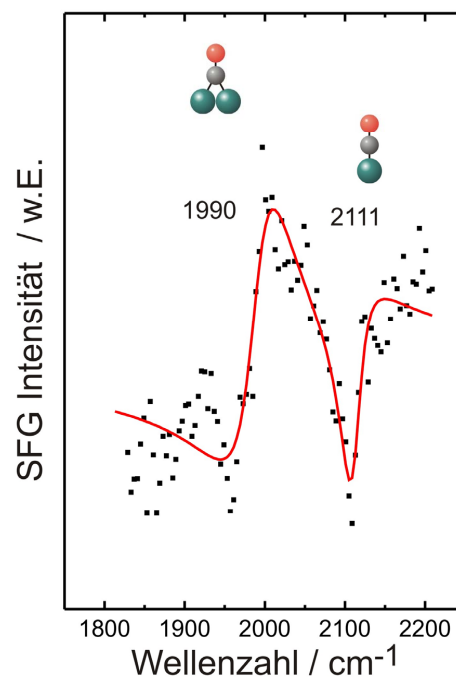


Abbildung 5.17 SFG-Aufnahme von der stabilisierten Pd-Partikel (3 Å) bei 100 K und einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar. Das Spektrum weist einen sehr hohen nicht-resonanten Hintergrund mit einem schlechten Signal zu Rauschverhältnis auf.

Des Weiteren wurde die CO-Adsorption auf der Probe mithilfe von SFG-Experimenten untersucht. Dabei wurde die Probe bei 100 K einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar ausgesetzt. Das Resultat dieser Untersuchung ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Dieses Spektrum weist einen fast vierfach erhöhten nicht-resonanten Hintergrund im Bezug auf die unstabilisierte Probe (Abbildung 5.14) auf. Zudem ist direkt aus dem Spektrum ersichtlich, dass sich das Signal-zu-Rauschverhältnis drastisch verschlechtert hat. In dieser Untersuchung wurden die brückengebundene und die lineargebundene Resonanzbande bei 1990 cm^{-1} und 2111 cm^{-1} detektiert. Die Bandenphasen weisen einen Unterschied von $\Delta\phi \approx 1/2 \pi$ auf. Die SFG-Daten konnten nur mit einer großen Unsicherheit mathematisch simuliert werden. Es wird vermutet, dass der Stabilisierungsvorgang bei 500 K die Oberfläche des Trägersubstrats sehr stark aufraut oder eine Oberflächenstrukturänderung bei den Pd-Partikeln verursacht. Dies könnte eine Änderung der elektronischen Struktur der Oberfläche bewirken und somit Änderungen in den optischen Eigenschaften der Probenoberfläche hervorrufen, die die Erhöhung des nicht-resonanten Hintergrundes verursacht (s. Kap 5.4.1.6). Die Ausbildung einer Metall-Oxid-Grenzflächenphase, die die elektronische Umgebung stark beeinflusst kann durch den Reduktionsschritt während der Stabilisierung und die permanente CO-Atmosphäre während den SFG-Experimenten ausgeschlossen werden. Eine abschließende Klärung kann nur durch weitere Untersuchungen mit anderen Messmethoden (z.B. XPS) erbracht werden.

5.5 Fazit

Dieses Kapitel zeigte deutlich, dass die Kombination aus SFG- und TPD-Untersuchungen gut geeignet ist, um sowohl die Adsorptionseigenschaften als auch die Struktur und Morphologie des Fe₃O₄-FeO-Pt(111)-Systems auf mikroskopischer Ebene zu charakterisieren. Die einzelnen Präparationsschritte wurden mit den genannten Messmethoden überprüft und mit Literaturdaten verglichen. Die Charakterisierung des Trägersubstrats stellte sicher, dass bei Messungen mit Pd-Deponaten eventuelle Veränderungen der Spektren nicht durch substratbedingte Veränderungen verursacht wurden. Bei der Präparation des Eisenoxidfilms konnte durch LEED-Beugungsbilder auf einen homogenen FeO-Film geschlossen werden. TPD-Untersuchungen zeigten aber, dass ca. 20% des Pt(111) nicht mit FeO bedeckt sind. Bei SFG-Untersuchungen konnte kein CO auf dem FeO-Film detektiert werden. Im Fall des Fe₃O₄-Films zeigte die geringe SFG-Signalintensität, dass die CO-Banden nicht sehr SFG-aktiv sind, im Gegensatz zu IR-Untersuchungen und den hier vorgestellten TPD-Untersuchungen. Dadurch konnten die SFG-Signale von Fe₃O₄ für Proben mit deponiertem Palladium nicht mehr detektiert werden.

Des Weiteren wurde die Struktur der Fe₃O₄-Film getragerten Pd-Aggregate (nominale Bedeckung von 3 Å bzw. 6 Å) in Abhängigkeit von der Temperatur mit TPD und SFG untersucht. Die Experimente haben deutlich gezeigt, dass sich die Oberflächenstruktur und daraus folgend auch das Adsorptionsverhalten des Modellsystems in Abhängigkeit von der Heiztemperatur stark ändert. Es konnte beispielsweise ein starkes Sintern der Pd-Aggregate bei Temperaturen ab 300 K nachgewiesen werden.

Im Fall von 6 Å Pd-Aggregaten konnte durch die schrittweise durchgeführten Heiz- und Kühlexperimente mittels SFG gezeigt werden, dass der Sinterprozess der Pd-Teilchen bei einer Temperatur von ~ 300 K einsetzt. Dies führt zu einer Verringerung der Pd-Partikeldichte, einhergehend mit einer Abnahme der Pd-Gesamtoberfläche. Des Weiteren wurde durch die ab 400 K verringerte Linienbreite offensichtlich, dass die Pd-Facetten eine besser geordnete Struktur annehmen. Allerdings kann nach dem Tempern auf 600 K ein starker Rückgang der lineargebundenen CO-Spezies bei 2107 cm^{-1} festgestellt werden. Dies wird auf stark gesinterte Pd-Partikel auf dem Fe₃O₄-Trägersubstrat und der daraus resultierenden verringerten (gesamten) Pd-Oberfläche zurückgeführt. Daneben konnte gezeigt werden, dass bei niedrigeren Bedeckungen eine schwachgebundene CO-Spezies ($220\text{ K}/\sim 2150\text{ cm}^{-1}$) entsteht. Durch das Abkühlen der Probe bei konstantem CO-Druck (1×10^{-7} mbar) wird die höchstmögliche Bedeckung auf den Deckfacetten der Pd-Aggregate erreicht ($\theta_{\text{CO}} = 0.75\text{ ML}$) und die schwachgebundene CO-Spezies wird nicht mehr detektiert.

Stabilisierte Pd-Fe₃O₄/Pt(111)-Proben zeichnen sich durch ihr reproduzierbares CO-Adsorptionsverhalten und ihre thermische Stabilität aus. Die Stabilisierungstemperatur hat einen gravierenden Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Probe (Suszeptibilität oder Übergangshyperpolarisierbarkeit), was durch die Änderung der Phasendifferenz in den SFG-Spektren sichtbar wurde.

TPD-Untersuchungen deuteten bei der stabilisierten Probe (450 K) auf einen ähnlichen CO-Adsorptionscharakter wie bei der getemperten unstabilierten Probe hin. Bei der Kaltdosierung (bei 110 K) wies das Spektrum allerdings ein signifikant höheres Signal der schwach gebundenen CO-Spezies (220 K) auf, das bei der Warmdosierung (von 500 K nach 100 K) verschwand.

Wenn die Probe bei 500 K stabilisiert wurde, konnten keine bedeutsamen Veränderungen im Vergleich zur getemperten unstabilierten Probe in den TPD-Signaturen beobachtet werden. Nur ein geringer Rückgang der CO-Adsorptionskapazität, der dem Sinterprozess zugewiesen werden konnte, ist zu beobachten. Dagegen zeigen die SFG-Spektren eine fundamentale Veränderung in der Linienform. Der nicht resonante Hintergrund steigt um das Vierfache des zuvor gemessenen Betrags an. Es werden nur noch die lineare- und brückengebundene CO-Spezies auf Pd(111) detektiert. Dieser Effekt scheint hauptsächlich durch eine höhere Rauigkeit des Trägersubstrats bewirkt zu werden. Als weitere Ursache konnte die Ausbildung einer PdO_x-Grenzflächenmischphase fast vollständig ausgeschlossen werden. Untersuchungen von Schalow et al. [112] zeigten, dass Palladium erst bei höheren Temperaturen oxidiert.

Die 3 Å Pd-Aggregate zeigten während der TPD-Experimente ein analoges CO-Desorptionsverhalten wie die Pd-Probe mit größerer Bedeckung. In den SFG-Experimenten wurden einige Unterschiede ersichtlich. Ebenso wurden bei dem Heizexperiment zwei Hauptbanden ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$) detektiert. Beim Simulieren der Spektren wiesen diese Banden bis zu einer Temperatur von 300 K eine Phasendifferenz von π auf. Eine Ursache dafür könnte die Adsorptionsgeometrie des CO sein. Andere Wechselwirkungen könnten zudem einen Einfluss auf das Spektrum haben (Ramanhyperpolarisierbarkeit, etc.). Nach dem Tempern auf 600 K wird eine (fast) gänzlich veränderte Linienform des Spektrums detektiert. Die Hauptbanden lagen bei niedrigeren Wellenzahlen (1953 cm^{-1} und 2088 cm^{-1}) beobachtet und es trat ein Sprung in der Phasendifferenz auf. Dieser Vorgang zeichnet sich bereits im 500 K Spektrum durch das Erscheinen dieser Banden ab. Dieser Effekt scheint von der Rauigkeit des Trägersubstrats auszugehen, da die Entstehung einer Pd-Fe_xO_y-Mischphase in einer CO-Atmosphäre ausgeschlossen werden kann.

Die stabilisierte 3 Å Probe weist ein analoges Verhalten wie die stabilisierte Probe mit der höheren Pd-Bedeckung auf. Die Ergebnisse der TPD-Untersuchungen glichen denen der unstabilierten Probe. Aber wieder wurde eine stark modifizierte Linienform mit SFG detektiert. Die Stabilisierungsprozedur hat starke Auswirkungen auf die elektronische Struktur des Substrats.

Zur genauen Klärung der möglichen thermisch induzierten Modifikationen in den hier vorgestellten Untersuchungen (z.B. die signifikanten Änderungen der stabilisierten Proben bei 500 K) müssten weiterführende Experimente, wie PEEM, XPS und STM, durchgeführt werden.

6. CO-Adsorption auf Au-Fe₃O₄-Pt(111)

6.1 Einleitung

Dieses Kapitel behandelt die CO-Adsorptionseigenschaften von auf Fe₃O₄/Pt(111)-geträgerten Au-Partikeln. In letzter Zeit sind kleine Au-Nanopartikel in das Interesse verschiedener Forschungsaktivitäten gerückt, nachdem eine katalytische Aktivität dieser Partikeln festgestellt wurde [137-142]. Große Goldfacetten werden vom katalytischen Standpunkt aus als inert angesehen. Aus diesem Grund ist die Erforschung von Au-Nanopartikeln und ihrer Aktivität von großer Bedeutung in der aktuellen Forschung. Experimentelle und theoretische Untersuchungen wiesen deutlich die Verbindung zwischen niederkoordinierten Au-Atomen und aktiven Adsorptionsplätzen nach [123, 143-150] und ein Überblick der aktuellen Erkenntnisse wird nun vorgestellt.

Das Verständnis der CO-Oxidation steht zurzeit im Brennpunkt verschiedener Forschungsgruppen und könnte zu einer Schlüsselerkenntnis für die Niedertemperatur-Katalyse führen, da kleinste Goldpartikel schon bei Raumtemperatur katalytisch aktiv sind (s. [148, 151, 152] und dort zitierte Literatur). Z.B. zeigten Haruta et al., dass kleine Goldpartikel (< 6 nm) eine hohe katalytische Aktivität bei geringen Temperaturen aufweisen [140].

Des Weiteren wiesen die Au-Partikel bei der Wassergas-Shift-Reaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) einer Verringerung der Verschiebung (Shift) auf [153, 154]. Der Shift kommt zustande, da bei höheren Temperaturen eine schnellere Kinetik mit einem ungünstigeren chemischen Gleichgewicht und bei niedrigeren Temperaturen eine langsamere Kinetik bei einem günstigeren chemischen Gleichgewicht vorliegt. Durch die vorhandene hohe Aktivität des Au-Katalysators im Niedertemperaturbereich kann der Shift verringert werden. Vor allem oxidgeträgerte Au-Partikel weisen diese Charakteristik auf und dies könnte in Zukunft neue innovative Möglichkeiten für die Herstellung von effizienteren Brennstoffzellen eröffnen.

Der Morphologie scheint eine fundamentale Bedeutung bzgl. der aktiven Adsorptionsplätze der Au-Partikel zuzukommen [143]. Die Adsorptionsplätze (Abbildung 6.1) können unterschiedliche Au-Au-Koordinationszahlen aufweisen und es scheint, dass die Aktivität mit den Koordinationszahlen (CN) aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien der Adsorbate korreliert ist. Die möglichen Adsorptionsplätze sind Facetten ($\text{CN}(100) = 8$ und $\text{CN}(111) = 9$), Kanten- ($\text{CN} = 7$), Stufen- ($\text{CN} = 7$), Eck- ($\text{CN} = 5-6$) und Defektplätze ($\text{CN} \leq 6$). Aus TPD-Untersuchungen an unterschiedlichen Au-Oberflächen [28, 155, 156] und auf Oxidfilm

geträgerten Au-Partikeln [146] ist bekannt, dass mit der Abnahme der Koordinationszahl der Bindungsplätze die CO-Bindungsenergie steigt (Abbildung 6.2.a). An Au-Adsorptionsplätzen, die eine höhere Au-Au-Koordinationszahl als 7 („reguläre“ Terrassenplätze) aufweisen, konnte kein daran bindendes CO bei Temperaturen ≥ 60 K nachgewiesen werden [28]. Daraus folgerten die Autoren dieser Veröffentlichungen, dass die in TPD-Experimenten gemessenen Kurvenmaxima bei Temperaturen von 170 K - 190 K auf an Eck- und Defektplätzen adsorbiertem CO zurückzuführen sind. Eine CO-Desorptionsspezies bei 150 K wurde für eine Au(110)-(1 \times 2)-Oberfläche (CN = 6) beobachtet. Eine weitere CO-Desorptionsspezies im Temperaturbereich von 110 K – 130 K wurde Nanopartikelkanten oder Stufenplätzen an Au-Einkristallobereflächen (CN = 7) zugeordnet.

Ebenso deuten DFT-Untersuchungen auf eine Steigerung der Aktivität bei verringerten Koordinationszahlen hin [148, 150, 157, 158]. Die DFT-Berechnungen zeigten außerdem, dass die Unterschiede der CO-Bindungsenergie an verschiedenen Au-Adsorptionsplätzen bis zu 1 eV betragen können. Ferner wird darauf hingewiesen, dass die Auswirkung der Koordinationszahl auf die Adsorptionsenergie auch auf eine Veränderung in der elektronischen Struktur zurückgeführt werden kann [147].

Weiterhin wurde gezeigt, dass bei der CO-Oxidation die Reaktionsrate proportional zu den vorhandenen Au-Eckplätzen ansteigt, d.h. dass mit Zunahme der Eckplätze sich die Aktivität der Au-Partikel erhöht [148]. STM-Untersuchungen von Au auf unterschiedlichen Trägeroxiden (Al₂O₃ und FeO) zeigten hexagonale Au-Nanopartikel [146]. Für hexagonale Au-Nanopartikel ist bekannt, dass größere Partikel ein höheres Kanten- zu Eckenplatzverhältnis aufweisen (für eine detaillierte Beschreibung siehe [159]). Die in diesem Kapitel beschriebenen Au-Fe₃O₄-Nanopartikel haben ebenfalls eine hexagonale Form, wie aus STM-Untersuchungen von Shaikhutdinov et al. von 1 Å Au auf Fe₃O₄/Pt(111) ersichtlich ist (s. [146] und Kap 6.2).

Anhand von IR-Experimenten wurde gezeigt, dass das Adsorptionsverhalten von CO auf Au-Nanopartikeln nicht von der Partikelgröße oder -höhe abhängt [147]. Diese Ergebnisse stimmen mit der Vermutung überein, dass nur die Au-Au Koordinationszahl des Au-Bindungsplatzes das CO-Adsorptionsverhalten bestimmt. Eine weitere Studie berechnet die Au-Au-Koordinationszahlen von Au-Partikeln auf verschiedenen Trägern [160]. Dabei wurde gezeigt, dass bei unterschiedlichen Partikelgrößen (2-5 nm) die Anzahl von Oberflächenatomen fast gleich bleibt, während die Beträge der Kanten- und Eckplätze bei kleineren Partikeln stark ansteigen (siehe Abbildung in [143]).

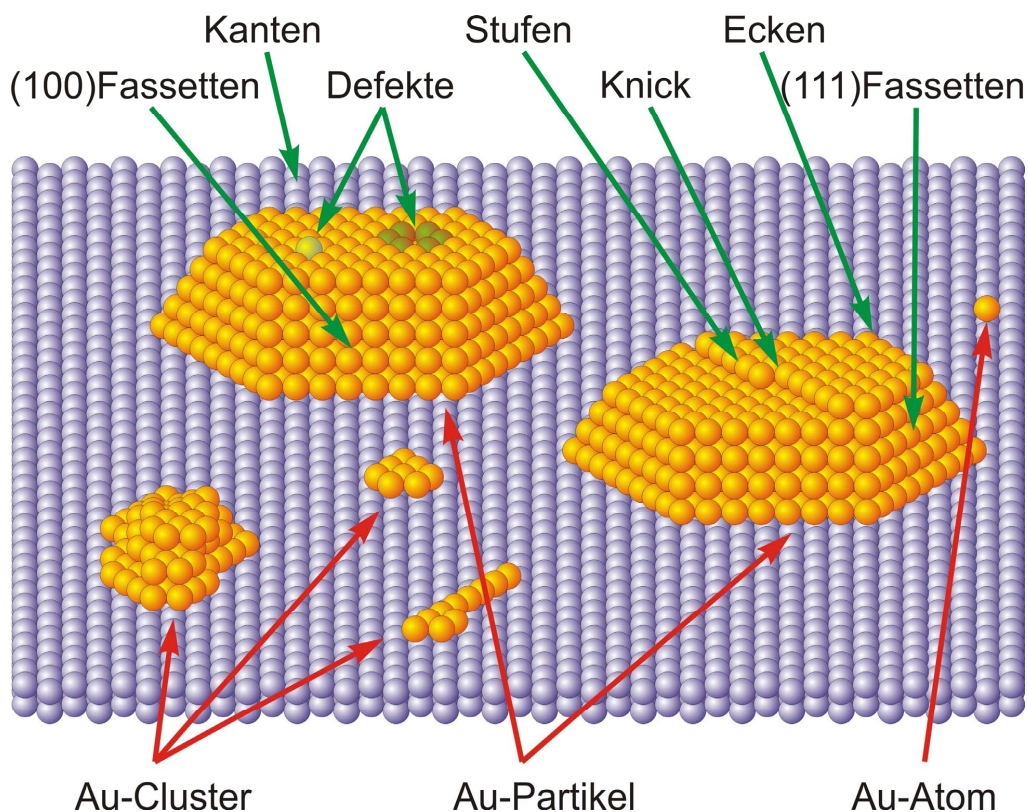


Abbildung 6.1 Strukturmodell von Au-Partikeln auf einem $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}(111)$ -Substrat mit möglichen Adsorptionsplätzen.

In der letzten Zeit wurden von vielen Arbeitsgruppen große Anstrengungen unternommen, die Adsorptionseigenschaften von CO an verschiedenen Au-Substraten mit IR-Spektroskopie zu erforschen. Das Sondenmolekül CO besitzt den Nachteil, dass in Temperaturbereichen, die mit der vorhandenen Stickstoffkühlung der verwendeten UHV-Apparatur zugänglich sind (≥ 90 K), CO nicht auf regulären Au-Terrassenplätzen adsorbiert [28]. Während der IR-Experimente wurden jedoch CO-Schwingungsbanden im Bereich zwischen 2000 cm^{-1} und 2180 cm^{-1} detektiert (siehe Abbildung 6.2.b, [152, 161, 162] und dort zitierte Literatur)). Zuvor wurde gezeigt, dass CO nur an Plätzen mit niedrigen CN adsorbieren kann. In den meisten durchgeführten Messungen wurde die CO-Hauptresonanzbande bei $2100 - 2120\text{ cm}^{-1}$ detektiert. Boccuzzi et al. wiesen in Studien über Au- $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ die Resonanzen im Bereich $2105 - 2118\text{ cm}^{-1}$ lineargebundenem CO auf Stufenplätzen und im Bereich $2092 - 2113\text{ cm}^{-1}$ Stufenplätzen angrenzend zum Trägermaterial [163] zu. Bei reduziertem Au- Fe_2O_3 tritt nur eine Bande bei 2089 cm^{-1} auf. Eine Blauverschiebung der Hauptbandenposition konnte auf eine niedrigere Au-Deponierung bei niedrigeren Temperaturen [152] zurückgeführt werden. Bei einer Erhöhung der CO-Bedeckung auf einem Au-Einkristall wurde eine Rotverschiebung beobachtet [156, 164, 165] und von Bradshaw [164] mit dem starken „wall effect“ begründet. Der „wall effect“ entsteht durch eine schwache 5σ -Donor-Bindung zwischen CO und Au und einer signifikanten $2\pi^*$ -back donation-Bindung vom Au zum CO-Molekül und der daraus

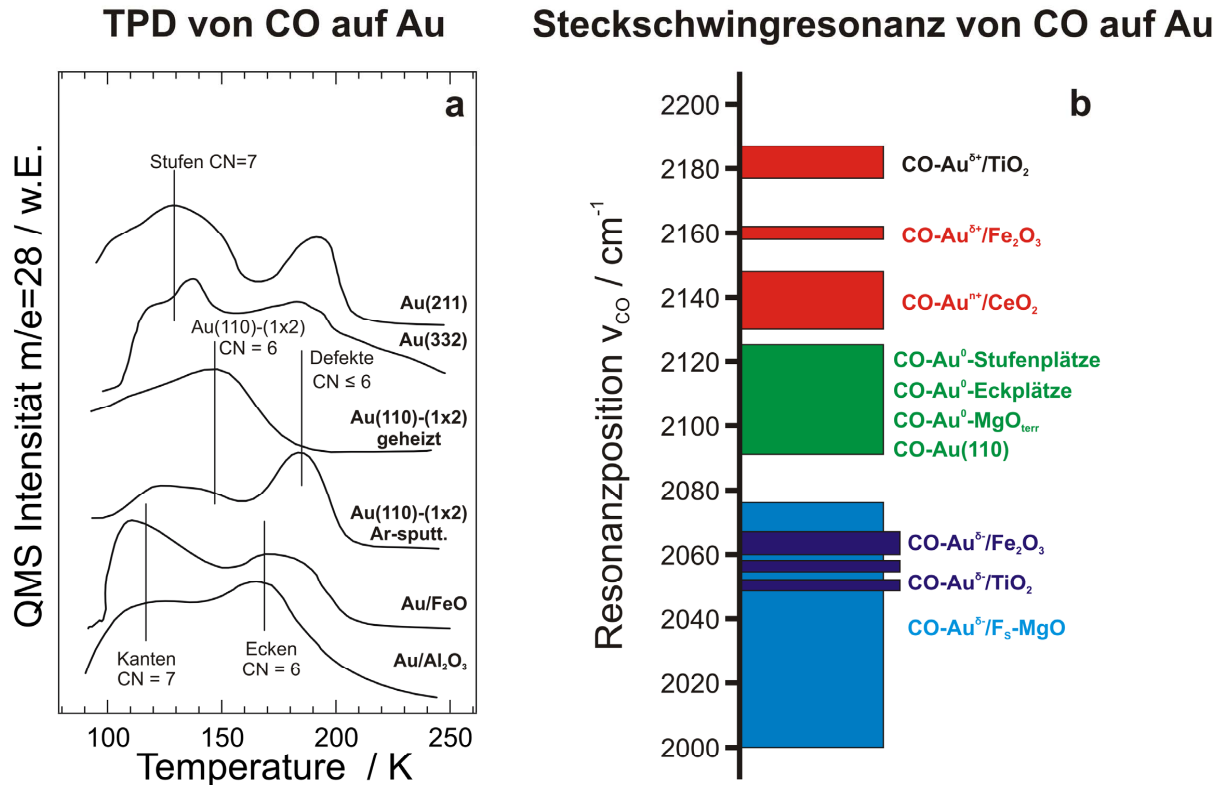


Abbildung 6.2 a) TPD-Spektren von CO auf verschiedenen Au-Substraten und Zuweisung der Adsorptionsplätze und Koordinationszahlen (CN) von Nørskov et al. [143].
 b) Übersicht bekannter IR-Streckschwingungsfrequenzen von CO auf unterschiedlichen geträgerten Au-Partikeln und Au-Morphologien [152, 161, 162].

resultierenden Wechselwirkungshinderung, die durch die Sterik zwischen dem gefüllten d-Au-Band und dem 5 σ -CO-Band begründet ist.

Die Schwingungsresonanzen für CO auf geladenen Au-Partikeln wurden bei $\pm 80 \text{ cm}^{-1}$ Wellenzahlen im Vergleich zur Hauptbande detektiert. CO-Au ^{δ^+} -Schwingungsresonanzbanden wurden zwischen 2130 cm^{-1} und 2186 cm^{-1} detektiert und CO-Au ^{δ^-} -Schwingungsresonanzbanden lagen bei 2000 cm^{-1} - 2050 cm^{-1} .

In der anschließenden Beschreibung der TPD- und SFG-Experimente können die CO-Adsorptionsbanden nicht explizit Kanten-, Stufen-, Eck- oder Defektplätzen zugeordnet werden und deshalb werden die Bindungsplätze als CO-Au-Plätze mit niedriger Koordinationszahl ($CN \leq 6$) oder hoher Koordinationszahl ($CN = 7$) beschrieben.

Im Folgenden wird über TPD- und SFG-Untersuchungen von Fe₃O₄-geträgerten Au-Partikeln bei unterschiedlichen Gold-Bedeckungen berichtet. Es wurde analog zum vorigen Kapitel vor jedem Experiment ein neuer Fe₃O₄-Film auf dem Pt(111)-Kristall präpariert und mittels

LEED und AES auf seine Güte kontrolliert. Die genaue Vorgehensweise und Charakterisierung wurde schon zuvor in Kapitel 5.2 beschrieben. Metallisches Gold wurde durch PVD auf dem Fe₃O₄-Trägermaterial bei 90 K deponiert. Die Gold-Aufdampfrate wurde mit einer Schwingquartzwaage kalibriert. Sie betrug bei allen hier gezeigten Experimenten etwa 1 Å / 75 s. Bevor die Ergebnisse im Einzelnen beschrieben werden, folgt noch ein Kapitel zur Morphologie der Fe₃O₄-geträgerten Au-Partikel basierend auf STM-Untersuchungen, die in der Arbeitsgruppe Shaikhutdinov durchgeführt wurden.

6.2 Morphologie der Fe₃O₄-geträgerten Au-Partikel

In Abbildung 6.3 sind Raumtemperatur-STM-Aufnahmen, die von einer Fe₃O₄-Probe mit einer nominalen Gold-Bedeckung von 1 Å erhalten wurden, dargestellt [146]. Aus den Abbildungen 6.3.a) und 6.3.c) geht hervor, dass die Goldpartikel willkürlich auf der Oberfläche verteilt sind und eine breite Größenverteilung aufweisen. Die Partikelgrößen reichen von < 1 nm bis > 4 nm. Basierend auf diesen STM-Bildern wurde geschlossen, dass die Diffusion von Gold bei Raumtemperatur auf der Fe₃O₄-Oberfläche sehr eingeschränkt ist, da im Vergleich dazu bei entsprechenden Untersuchungen von Gold-Partikeln auf FeO- und Al₂O₃-Substraten unter den selben Bedingungen bereits wohlgeordnete Partikel gefunden wurden. Das Heizen auf 500 K fördert jedoch das Sintern. Wie aus den Abbildung 6.3.b) und 6.3.d) deutlich hervorgeht, führt dieser Prozess zu einer Verringerung der Inseldichte und der Zunahme des Partikeldurchmessers auf ~ 6-7 nm. Die ausgeheilten Partikel weisen eine hexagonale (oder trigonale) Form auf und besitzen wohlgeordnete Facetten (Au(111)-Deck- bzw. Au(111)- und Au(100)-Seitenflächen), sodass gefolgert werden kann, dass Au epitaktisch auf dem Fe₃O₄-Film wächst. Das Histogramm in Abb. 6.3.e) zeigt, dass die Höhe der gesinterten Au-Partikel „*quantisiert*“ ist, was bedeutet, dass das Clusterwachstum Schale um Schale erfolgt.

Wie zuvor in der Einleitung beschrieben, haben die großflächigen Facetten allerdings wenig Relevanz für das CO-Adsorptionsverhalten der Au-Partikeln, da die Koordinationszahl dieser Facetten zu hoch ist, und eine Adsorption nur bei Temperaturen unter 60 K möglich wäre [28].

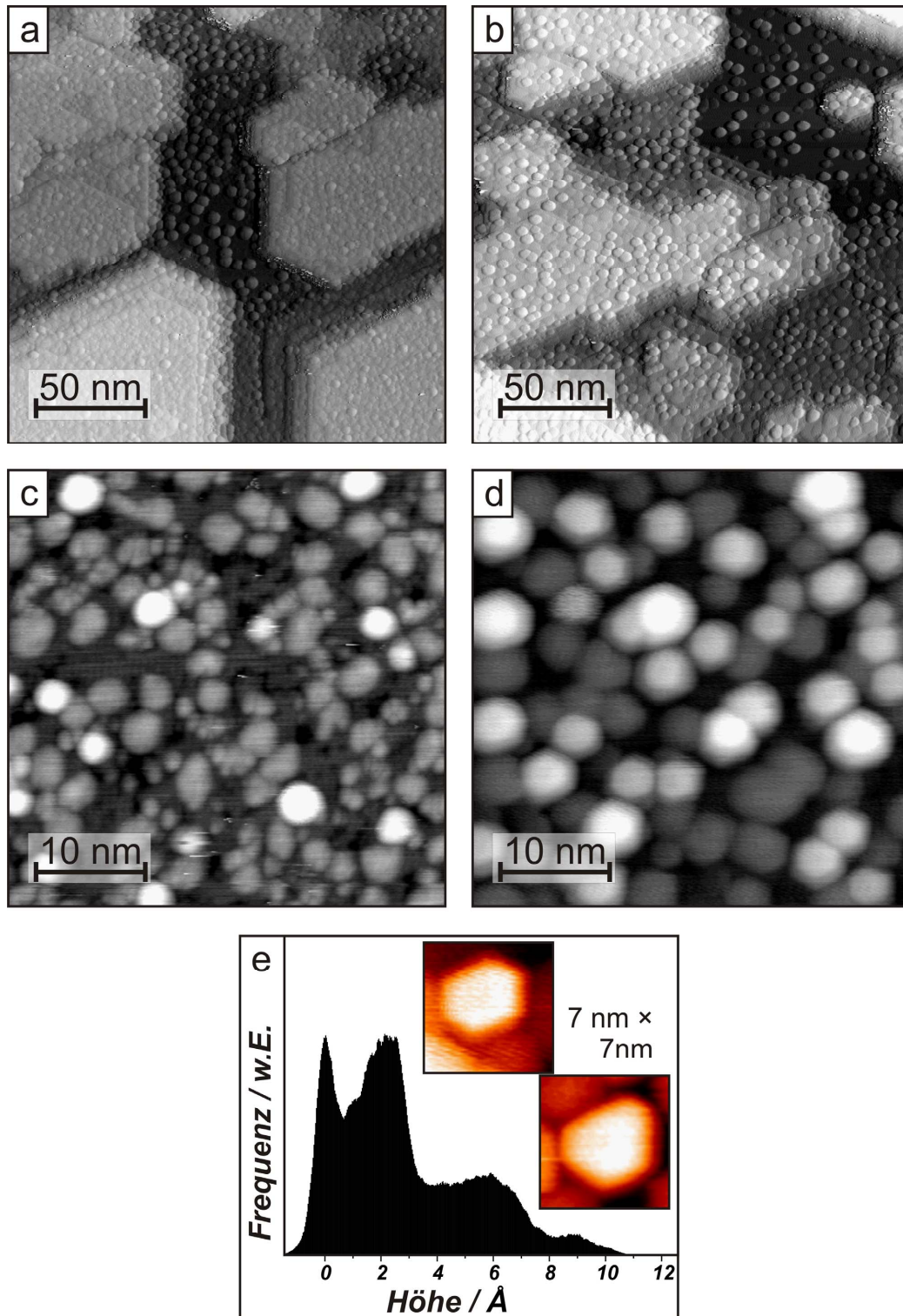


Abbildung 6.3 STM-Abbildungen bei Raumtemperatur von Fe₃O₄-Film getragenen 1 Å-Au-Partikeln (Deponierungstemperatur 120 K) vor (a,c) und nach (c,d) dem Tempern auf 500 K von Shaikhutdinov et al. [146]. Die Höhenverteilung von d) ist in e) für zwei hexagonal geformte Au-Partikel abgebildet. Maßstab der Abbildungen a) b) 200 × 200 nm c) d) 40 × 40 nm und e) 7 × 7 nm.

6.3 TPD- und SFG-Untersuchungen von CO auf Fe₃O₄(111)-geträgerten Gold-Partikeln

6.3.1 6 Å Au/Fe₃O₄(111)

Dieses Kapitel beschreibt die Adsorptionseigenschaften von Fe₃O₄-geträgerten Au-Partikeln mit einer nominalen Schichtdicke von 6 Å, die bei 90 K mittels PVD metallischen Goldes abgeschieden wurden. Eine Abschätzung der Teilchengrößen ist im Gegensatz zu den Pd-Partikeln bei den Au-Partikeln nicht möglich, da nur wenige topologische Untersuchungen zu diesem Modellsystem vorliegen.

TPD-Untersuchungen

In Abbildung 6.4 sind CO-TPD-Spektren (Massenkanal 28) einer frisch präparierten (1) und danach mehrmalig getemperten (2 und 3) Au-Fe₃O₄-Probe dargestellt. Vor jeder Messung wurden 10 L CO bei 90 K dosiert. Im ersten Spektrum 1) treten drei Desorptionsmaxima bei 135 K, 170 K und 210 K auf. Der Kurvenverlauf dieses Spektrums ist typisch für bei tiefen Temperaturen auf Oxidoberflächen aufgebrauchte Gold-Partikel und entspricht dem Ergebnis von früheren CO-Desorptionsstudien an Au-Al₂O₃ und Au-FeO, wie sie von Shaikhutdinov et al. [146] beschrieben wurden. Die nach dem Tempern aufgenommenen TPD-Spektren (Kurven 2 und 3 in Abb. 6.4) unterscheiden sich zu jener der frisch präparierten Probe hinsichtlich der Gesamtmenge an adsorbiertem CO, als auch in der Position der Desorptionsmaxima. Insgesamt ist auf dem Modellkatalysator nach der ersten TPD-Untersuchung eine irreversible Abnahme der gesamten CO-Adsorptionskapazität um 67 % registrierbar (erhalten durch Integration über das gesamte TPD-Spektrum), was bereits eindeutig auf ein starkes Sintern der Partikel und somit auf eine Verringerung der verfügbaren Adsorptionsplätze hinweist. Mit dem Verlust an Adsorptionsplätzen geht auch die Verschiebung der Desorptionsmaxima zu niedrigeren Temperaturen einher, was durch den Verlust des Peaks bei 210 K und der Änderung des relativen Intensitätsverhältnisses der 135 K- und 175 K-Peaks im Vergleich zum ersten Spektrum verdeutlicht wird. Weiterhin ist auch ein Peak bei 110 K zu sehen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, kann ausgeschlossen werden, dass die hier detektierten Desorptionszustände zwischen 100 K und 240 K von auf wohl geordneten Facetten der Au-Partikel adsorbiertem CO stammen [28]. Ein Vergleich mit Abbildung 6.2.a zeigt, dass in diesem Temperaturbereich detektierte CO-Desorptionssignale Au-Plätzen mit niedriger Koordinationszahl, wie z.B. Stufen und Kanten, Ecken oder Defekten zugeordnet werden können, wobei niedriger koordinierte Plätze im Allgemeinen eine stärkere Bindung des CO

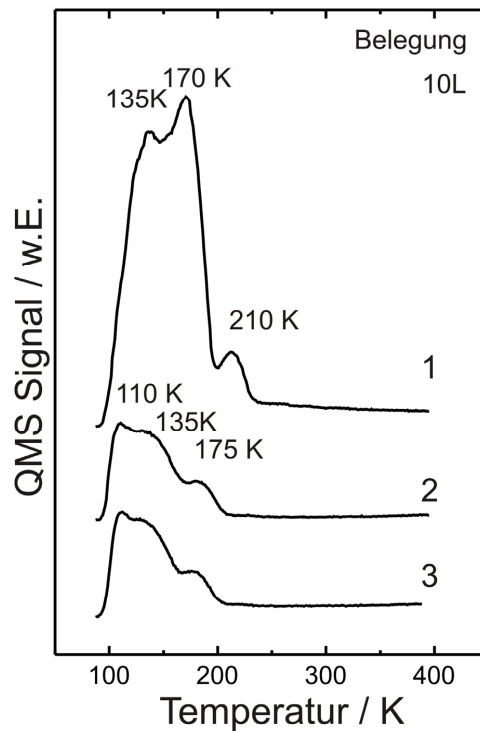


Abbildung 6.4 CO-Desorptionsspektren von Fe₃O₄-Film geträgerten 6 Å Au-Partikeln. Die neu präparierte Probe wird mehrmals mit 10 L CO bei 90 K belegt. Es wird ein starker Rückgang in der CO-Adsorptionskapazität zwischen der ersten 1) und den nachfolgenden Belegungen 2) und 3) detektiert.

bewirken. Es soll hier darauf hingewiesen werden, dass natürlich die Größe der Partikel einen Einfluss auf den relativen Anteil von niedrig- zu höher-koordinierten Adsorptionsplätzen hat. Dies führte schon in früheren Arbeiten bei der Beobachtung von der Abhängigkeit der Desorptionstemperatur von der Gold-Bedeckung [123] zur Beschreibung eines Partikelgrößeneffektes. D.h., bei kleinen Partikeln mit einem vergleichsweise hohen Anteil an niedrig-koordinierten Au-Plätzen beobachtet man eine Erhöhung der CO-Desorptionstemperatur.

Es ist zweckmäßig die Diskussion der in Abbildung 6.4 dargestellten TPD-Ergebnisse anhand des Spektrums 2) der getemperten Probe zu beginnen. Die nach dem Tempern erhaltenen STM-Bilder (Abb. 6.3) zeigen gesinterte, hexagonale Au-Partikel mit gut definierten Facetten. Es ist anzunehmen, dass diese Partikel wenig Defekte aufweisen und die verfügbaren Adsorptionsplätze hauptsächlich aus Kanten- und Eck-Plätzen bestehen, welche die (111)- und (100)-Facetten begrenzen. Bezugnehmend auf frühere Arbeiten kann daher der Desorptionsspeak bei 135 K Adsorptionsplätzen an Kanten (oder allgemeiner mit CN = 7) und jener bei 175 K Gold-Plätzen mit niedrigerer Koordination (z.B. Ecken, CN ≤ 6) zugeordnet werden. Aufgrund der hohen Au-Bedeckung von 6 Å bilden sich große Cluster mit einem großen Verhältnis von hoch-zu-niedrig koordinierten Plätzen, was sich auch im relativen Verhältnis der

beiden Desorptionspeaks ausdrückt. Der auf dem breiten Desorptionssignal von 135 K sitzende Peak bei 110 K stammt sehr wahrscheinlich von auf freien Flächen des Fe₃O₄-Substrates adsorbiertem CO.

Im Gegensatz zu den gesinterten sind die im STM-Bild der nur bis Raumtemperatur geheizten Au-Fe₃O₄-Probe zu sehenden Au-Partikel weniger geordnet und zeigen auch eine breitere Größenverteilung, was auf die bei dieser Temperatur noch sehr eingeschränkte Diffusion des Goldes auf der Fe₃O₄-Oberfläche zurückzuführen ist. Es ist anzunehmen, dass die hier bei 90 K aufgedampften Au-Partikel aufgrund der bei niedrigeren Temperaturen noch viel eingeschränkteren Diffusion morphologisch noch ungeordneter sind. Es ist dennoch beachtlich, dass das TPD-Spektrum der bei 90 K präparierten Probe (Kurve 1 in Abb. 6.4) die charakteristischen Maxima bei 135 K und 170 K, die auch bei der getemperten Probe erhalten wurden, zeigt. Dies bedeutet, dass die dafür verantwortlichen Bindungsplätze bereits vorhanden sind, jedoch in einer viel größeren Anzahl als nach dem Tempern, als auch mit einer anderen Verteilung. Des Weiteren ist bei der ungetemperten Probe ein Desorptionsmaximum bei 210 K zu sehen, welches nach dem Tempern nicht mehr vorhanden ist. Dies kann auf die nach dem Aufdampfen bei 90 K größere morphologische Unordnung als auch auf das Vorhandensein kleinster Au-Cluster zurückgeführt werden. Die dabei exponierten niedrig-kordinierten Au-Plätze mit CN < 6 binden CO viel stärker als die höher-kordinierten, im Einklang mit den Überlegungen aus der Einleitung.

Anschließend wurde eine CO-Belegungsserie mit TPD aufgenommen, welche in Abbildung 6.5 dargestellt ist. Bei einer sehr geringen Bedeckung (0.05 L) besetzen die CO-Moleküle zuerst die Au-Plätze mit hoher Bindungsenergie, welche eine Desorptionstemperatur von 170 K aufweisen. Bei höheren Bedeckungen (< 0.5 L) wird eine schwächer gebundene zweite Desorptionsspitze bei 140 K ausgebildet. Diese stammt entsprechend von Au-Plätzen mit höherer Koordinationszahl. Der TPD-Peak bei 110 K stammt sehr wahrscheinlich von desorbiertem CO auf freien Flächen des Fe₃O₄-Substrates. Die Sättigungsbelegung der gesamten Probe wird bei einer CO-Belegung von ~ 0.5 L erreicht.

Eine reguläre Adsorptionsstruktur für CO auf Goldfacetten wurde bisher nicht publiziert. Mit einer Warmdosierung (von 400 K auf 100 K in 1×10^{-6} mbar CO) wurde versucht eine CO-Struktur mit LEED zu detektieren. Die LEED-Abbildung zeigte ein diffuses Beugungsmuster mit sehr breiten Reflexen und wird in dieser Arbeit nicht gezeigt.

Eine wohl geordnete CO-Überstruktur, wie zuvor bei der Pd-Fe₃O₄-Probe mit SFG und TPD beobachtet, konnte bei den Au-Partikeln auf dem Fe₃O₄-Substrat nicht nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis war aufgrund der niedrigen Bindungsenergie des CO auf den regulären Terrassenplätzen jedoch zu erwarten.

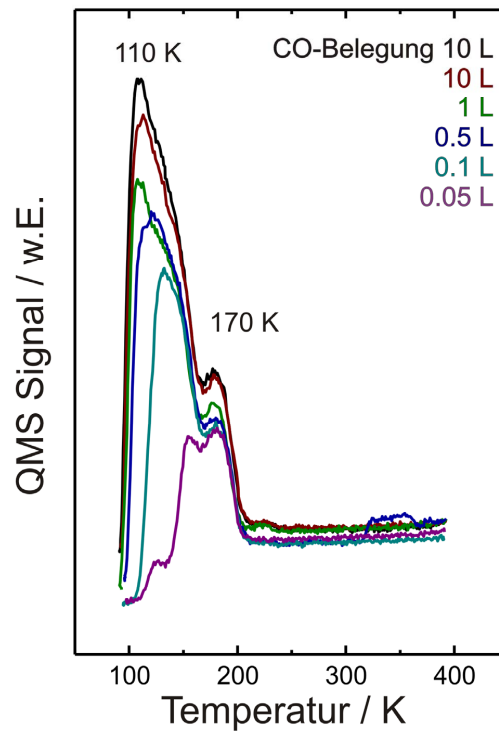


Abbildung 6.5 CO-Bedeckungsreihe an der getemperten 6 Å Au-Fe₃O₄-Probe. Eine vollständige Belegung der Adsorptionsplätze wird ab ~ 0.5 L erreicht.

Aus den TPD-Ergebnissen der 6 Å Au-Fe₃O₄-Probe geht somit hervor, dass nach dem Aufdampfen bei 90 K Au-Cluster mit einer breiten Größenverteilung und einer großen Anzahl exponierter CO-Adsorptionsplätze unterschiedlicher Koordinationszahl auf der Oberfläche vorliegen. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Partikel morphologisch sehr ungeordnet sind. Nach dem Tempern verringert sich auf Grund des Sinterns der Partikel die Adsorptionskapazität deutlich. Der Partikeldurchmesser wächst und es bilden sich geordnete Facetten wodurch die Anzahl der niedrig koordinierten Plätze abnimmt.

SFG-Untersuchungen

In diesem Kapitel wird der Modellkatalysator auf seine CO-Adsorptionseigenschaften bei unterschiedlichen Temperaturen mittels der SFG-Schwingungsspektroskopie untersucht. Die Experimente wurden an einem frisch präparierten Modellkatalysator vorgenommen. Die Durchführung des Experimentes folgt analog der Pd-Fe₃O₄- oder Pd-Nb₂O₅-Untersuchungen, wie zuvor schon in Kapitel 4.4.1 und 5.4 beschrieben. Bei einer Temperatur von 90 K wird bei einem CO-Hintergrunddruck von 1×10^{-6} mbar ein SFG-Spektrum der frisch präparierten Probe aufgenommen. Die Proben­temperatur wird danach schrittweise um 50 K erhöht und

weitere SFG-Spektren gemessen. Nach jedem Temperspektrum wird die Probe auf 100 K gekühlt und ein SFG-Kontrollspektrum aufgenommen. Es können somit die thermische Stabilität verschiedener CO-Adsorbate als auch mögliche morphologische Veränderungen der Partikel verfolgt werden.

In Abbildung 6.6 sind die Resultate dieses Heizexperimentes dargestellt. Auf der linken Seite a) sind die Spektren für die verschiedenen Temperaturen von 100 K bis 300 K zu sehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird das SFG-Signal im Bereich zwischen 2000 bis 2200 cm⁻¹ auf ein Viertel seiner Intensität skaliert. Es wird eine einzige CO-Adsorptionsspezies bei ~ 2109 cm⁻¹ detektiert. Diese Bande kann nach Boccuzzi [166], Loffreda [167], Yoon [168] (Au-Oktamer-CO-Verbindung) und Goodman [169, 170] einer lineargebundenen CO-Spezies auf den Goldatomen zugeordnet werden. Eine Differenzierung der zuvor in den TPD-Untersuchungen gefundenen unterschiedlichen CO-Bindungsplätze auf Au-Plätze mit unterschiedlicher Koordinationszahl ist mittels der Schwingungsspektroskopie, wie auch zuvor schon bei anderen Au-Proben gezeigt, anscheinend nicht möglich.

Bei 150 K wird eine leichte Blauverschiebung der Bande um 4 cm⁻¹ (2109 cm⁻¹ nach 2113 cm⁻¹) registriert. Dies könnte durch eine verringerte Menge CO auf den Au-Plätzen verursacht werden, die eine Änderung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bewirkt [156, 165, 171-173]. Die SFG-Signalintensität der CO-Bande nimmt nur sehr geringfügig ab. Die Halbwertsbreite der ersten beiden Spektren beträgt ~ 6 cm⁻¹.

Eine erhebliche Verringerung der SFG-Signalintensität mit einer weiteren Blauverschiebung zu 2120 cm⁻¹ ist im 200 K-Spektrum zu sehen. Ab einer Temperatur von 250 K kann kein CO mehr auf der Probe adsorbieren und somit ist keine Resonanz im Schwingungsspektrum zu beobachten. Dieses Ergebnis korreliert mit den Ergebnissen der TPD-Messung, wo die Flanke des CO-Desorptionsspektrums bei ungefähr 235 K ausläuft. Während der gesamten SFG-Untersuchungen wird ein konstantes nicht-resonantes Hintergrundsignal detektiert. Das Verhältnis der Amplitude des nicht-resonanten Hintergrunds zur Amplitude der CO-Resonanz des bei 100 K aufgenommenen SFG-Spektrums beträgt etwa 1:40 [74].

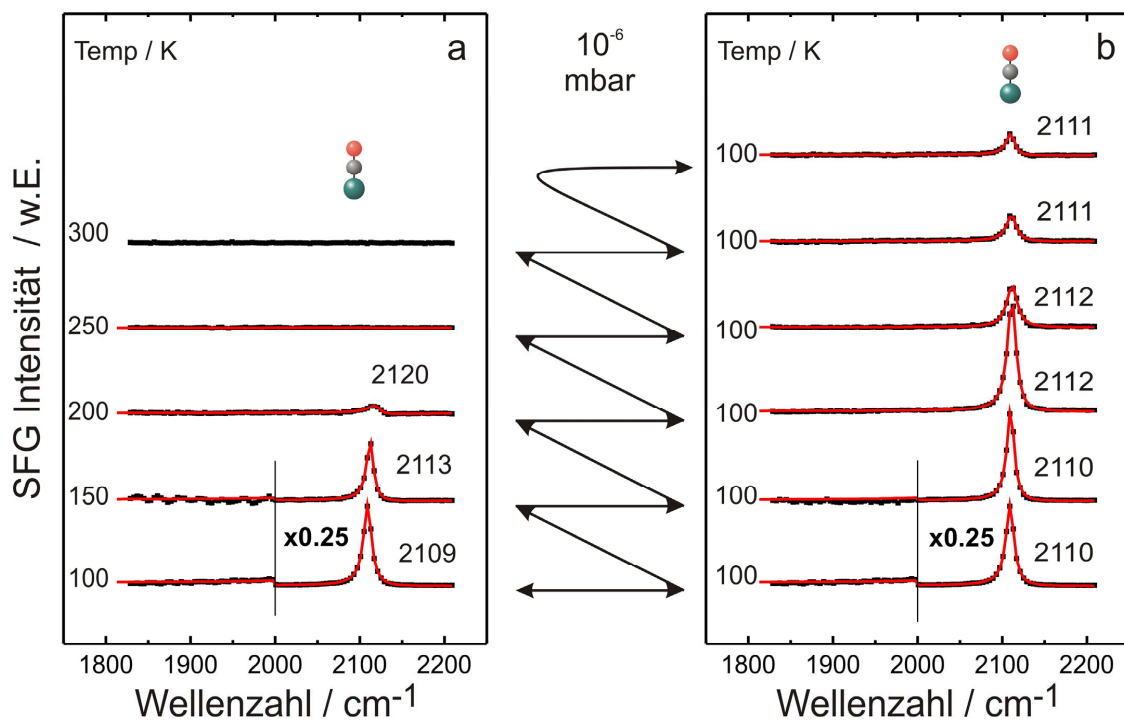
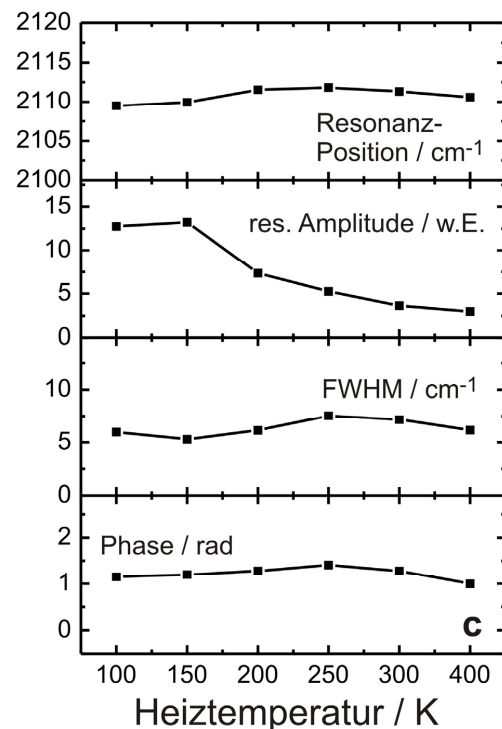


Abbildung 6.6
SFG-Spektren des temperaturabhängigen CO-Adsorptionsverhaltens von CO/Au-Fe₃O₄ (6 Å Au) bei einem konstanten CO-Druck von 1×10^{-6} mbar. Die Probe wird auf die eingezeichnete Temperatur geheizt a). Die nach dem Heizen auf 100 K gekühlten Referenzspektren sind in b) abgebildet. Die Ergebnisse der simulierten Referenzspektren aus b) (rote Linien) sind in der Abbildung c) explizit dargestellt.



Über die Veränderungen im CO-Adsorptionsverhalten des Modellkatalysators während des Heizvorganges geben die Spektren in Abbildung 6.6.b Aufschluss. Dazu wird nach jedem Aufheizschritt die Probe in einer CO-Atmosphäre von 1×10^{-6} mbar auf 100 K gekühlt und ein Referenzspektrum aufgenommen. In allen Spektren ist eine charakteristische CO-Bande bei ungefähr 2110 cm^{-1} sichtbar. In Abbildung 6.6.c sind die Ergebnisse der simulierten Referenzspektren (rote Linien) explizit dargestellt.

renzspektren (rote Kurven in Abbildung 6.6.b) dargestellt. Man erkennt, dass bei dieser Probe das Tempern auf verschiedene Temperaturen keinen signifikanten Einfluss auf die Resonanzposition, die Halbwertsbreite und die Phase hat. Allein die Signalamplitude zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur. Die Amplitude ist nach den 100 K- und 150 K-Heizschritten annähernd gleich groß, nimmt aber nach dem Heizen auf 200 K um 50 % ab und beträgt nach dem 400 K-Heizschritt nur mehr etwa 25 % der ursprünglichen Signalamplitude. Die Abnahme korreliert sehr gut mit der Reduktion der Adsorptionskapazität nach dem Tempern, wie sie zuvor mit TPD festgestellt wurde. Es kann also in diesem Fall, auch weil die anderen Spektrenparameter wie Phase, nicht-resonanter Hintergrund und Halbwertsbreite annähernd konstant sind, die Amplitude der CO-Bande als Maß für das Sinterverhalten der Partikel herangezogen werden. Die größte Veränderung der Teilchenmorphologie findet demnach zwischen 150 K und 200 K statt, was aufgrund der starken Reduktion der Signalamplitude, gleichbedeutend mit einer Verringerung von verfügbaren Adsorptionsplätzen, gefolgert werden kann. Durch die weiteren Heizschritte bis auf 400 K nimmt die Amplitude kontinuierlich ab, was darauf hindeutet, dass die Partikel weiter sintern, das Volumen-zu-Oberfläche-Verhältnis ansteigt und somit die Anzahl an CO-Adsorptionsplätzen abnimmt. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem Resultat der in Abb. 6.3 gezeigten STM-Untersuchungen überein, wo nach dem Tempern eine deutlich niedrigere Au-Inseldichte und eine Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers festgestellt wurden.

6.3.2 1 Å Au/Fe₃O₄

In diesem Kapitel wird die Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption von frisch präparierten Au-Partikeln auf einem Fe₃O₄-Träger mit einer nominalen Schichtdicke von 1 Å untersucht. Das Gold wird wieder mit PVD bei einer Substrattemperatur von 90 K deponiert.

TPD-Untersuchungen

Die Au/Fe₃O₄-Probe wurde vor den TPD-Messungen bei 90 K mit 10 L CO belegt. Die TPD-Messungen wurden mehrfach wiederholt, um eventuelle Veränderungen im CO-Desorptionsverhalten zu erfassen. Abbildung 6.7.1 zeigt das TPD-Spektrum einer frisch präparierten 1 Å Au/Fe₃O₄-Probe. Im Gegensatz zum TPD-Spektrum der frisch-präparierten 6 Å Au/Fe₃O₄-Probe, wo bereits eindeutige Desorptionsmaxima erkennbar waren, kann im vorliegenden Fall nur ein breites Desorptionssignal mit einem Maximum bei 160 K festgestellt werden, das auf der Hochtemperaturseite bei ~ 250 K ausläuft. Daraus kann auf eine breite Verteilung von verschiedenen Adsorptionsplätzen geschlossen werden. Nach einer weiteren CO-Belegung von 10 L bei 90 K wird ein veränderter Kurvenverlauf im TPD-Spektrum (Abbildung 6.7.2) beobachtet, der jedoch sehr dem der getemperten 6 Å Au/Fe₃O₄-Probe ähnelt. Es bildet sich wieder das Desorptionsmaximum bei 170 K aus, das Au-Plätzen mit einer

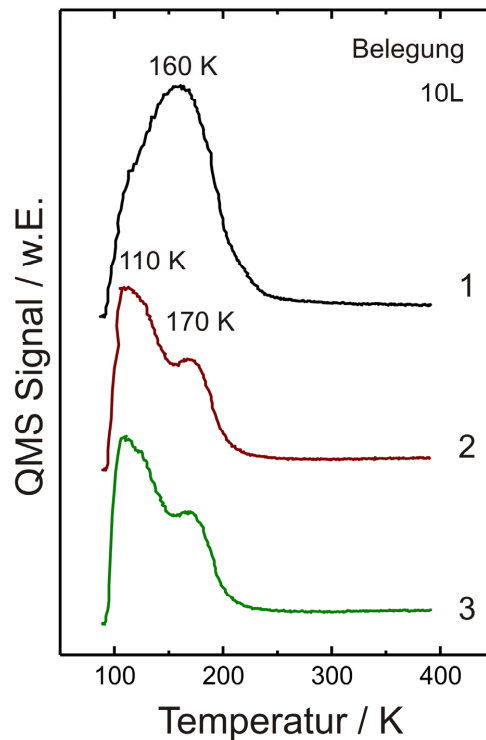


Abbildung 6.7 TPD-Spektren einer neu präparierten 1 Å Au-Fe₃O₄-Probe mit mehrmaliger CO-Belegungen von 10 L bei einer Temperatur von 90 K. Eine Verschiebung des Hauptmaximums zwischen Spektrum 1 und den nachfolgenden 2 und 3 deutet auf eine Reduktion der stark gebundenen CO-Adsorptionsspezies hin. Eine Verringerung der Au-Defektplätze kann vermutet werden.

Koordinationszahl ≤ 6 zugeordnet werden kann, als auch die den höher koordinierten Adsorptionsplätzen zuzuordnende Spezies bei niedrigeren Temperaturen (110 K). Die Integrale über die Einzelspektren (Abbildung 6.7.1 und 2) belegen eine Abnahme der gesamten CO-Adsorptionskapazität um 30 % nach dem ersten Temp. Bei einer Wiederholung des Desorptionsexperiments (siehe Kurve 3) sind keine weiteren Veränderungen erkennbar.

Eine Bedeckungsreihe soll Erkenntnisse über das Belegungsverhalten der adsorbierten CO-Moleküle liefern (Abbildung 6.8). Dafür wird 0.01 L bis 10 L CO auf der Au-Fe₃O₄-Probe deponiert. Bei einer sehr geringen Bedeckung (0.01 L) wird ein einzelner Peak von desorbiertem CO bei ~ 170 K registriert. Mit zunehmender Bedeckung (0.05 L), tritt ein weiteres CO-Desorbat bei ~ 145 K in Erscheinung. Die Spezies bei 170 K bleibt unverändert in Bezug auf Position und Höhe. Noch größere CO-Bedeckungen (0.1 L - 1 L) führen zur Besetzung der schwächer gebundenen Spezies, da die stärker gebundene Spezies bei 170 K gesättigt ist. Bei zunehmender Bedeckung ergibt sich eine Verschiebung des Niedertemperaturmaximums zu

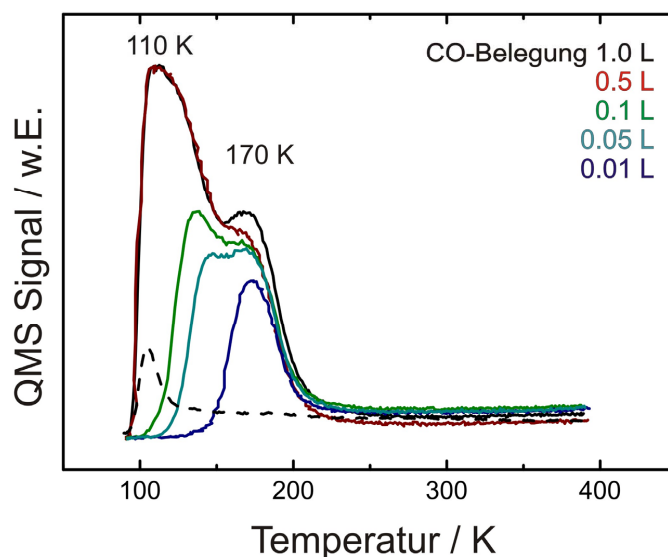


Abbildung 6.8 CO-Belegungsserie der Fe₃O₄-Film geträgerten 1 Å Au-Partikel. Nach der fast vollständigen Besetzung aller CO-Adsorptionsplätzen an den Ecken und Defekten erfolgt die Adsorption an den Kantenplätzen. Die gestrichelte Linie zeigt das Messsignal des QMS-Massenkanals 44 (CO₂) bei einer Bedeckung von 10 L CO.

geringeren Temperaturen bei einer gleichzeitigen Intensitätserhöhung. Das Niedertemperaturmaximum erreicht die Sättigung bei ~ 0.5 L.

Ferner wurden während sämtlicher TPD-Experimente zur Kontrolle die QMS-Massenkanäle 2 (H₂), 18 (H₂O) und 44 (CO₂) aufgenommen, um mögliche Reaktionsprodukte oder Verunreinigungen der Probe zu erfassen. Bei den H₂- und H₂O-Signalen wurde ein konstanter Hintergrund detektiert. Das QMS-Signal für CO₂ folgt mit einer viel geringeren Signalintensität der charakteristischen Linienform des CO-Signals. Der Massenkanal 44 eines Au-Fe₃O₄-TPD-Spektrums mit einer CO-Belegung von 1 L wird in der Abbildung 6.8-gestrichelte Linie exemplarisch für alle CO₂-Messungen dargestellt. Bei allen Versuchsreihen konnte nur ein sehr geringer CO₂-Betrag nachgewiesen werden. Dieser stammt höchstwahrscheinlich von der Adsorption aus dem Restgas. Dass ein geringer Anteil des adsorbierten CO mit dem Oberflächensauerstoff des Fe₃O₄-Trägerfilms in der Umgebung der Grenzflächen zu den Goldpartikeln zu CO₂ reagiert ist sehr unwahrscheinlich.

SFG-Untersuchungen

Das temperaturabhängige Adsorptionsverhalten der Au/Fe₃O₄-Probe wird in diesem Kapitel mit SFG-Experimenten ergänzend untersucht. Dazu werden bei 90 K frisch präparierte 1 Å-

Au/Fe₃O₄-Proben verwendet, um die gleichen Versuchsbedingungen wie in den vorangegangenen TPD-Experimenten zu gewährleisten. Die Probe wird dann bei 90 K einem kontinuierlichen CO-Druck von 1×10^{-6} mbar ausgesetzt.

Analog zu den zuvor beschriebenen SFG-Experimenten sind in Abb. 6.9 SFG-Spektren, die während des Heizens der Probe auf eine bestimmte Temperatur erhalten wurden (Abb. 6.9.a), als auch die jeweiligen bei 100 K aufgenommenen Kontrollspektren (Abb. 6.9.b), dargestellt.

Das erste bei 100 K aufgenommene SFG-Spektrum der frisch präparierten Probe (Abbildung 6.9.a) enthält wie bei dem Experiment mit 6 Å Gold eine CO-Bande bei 2108 cm^{-1} , welche wie zuvor linear auf niedrig koordinierten Gold-Plätzen adsorbiertem CO zugeordnet werden kann [156, 174]. Außerdem ist in diesem Spektrum eine kleine Schulter auf der niederenergetischen Flanke des Hauptsignals zu erkennen. Dies deutet auf das Vorhandensein einer zweiten CO-Schwingungsresonanz hin. Wenn die Probe auf 150 K geheizt wird, ist neben der Intensitätsabnahme eine Blauverschiebung der CO-Resonanzstelle um 6 cm^{-1} auf 2111 cm^{-1} und eine geringe Abnahme der Halbwertsbreite zu beobachten. Die Schulter ist nun etwas besser zu erkennen. Bei einer weiteren Erhöhung der Proben temperatur auf 200 K verliert das Gesamtsignal weiter erheblich an Intensität. In diesem Spektrum sind nun jedoch die beiden Signalkomponenten deutlich unterscheidbar. Aufgrund der geringen CO-Bedeckung sind die Signale im Vergleich zum Spektrum bei 150 K weiter blauverschoben. Nach einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 250 K können keine CO-Banden mehr detektiert werden, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der an dieser Probe durchgeführten TPD-Messungen. Auf die Durchführung von weiteren SFG-Hochtemperaturexperimenten wurde daher verzichtet.

Eine thermisch induzierte Modifikation der Probenoberfläche kann ermittelt werden, wenn nach jedem Heizschritt die Probe auf 100 K gekühlt und bei dieser Temperatur vermessen wird (Abbildung 6.9.b). Bis 250 K wird entsprechend Abbildung 6.9.a geheizt und für Temperaturen $> 250 \text{ K}$ wird die Probe mit einer Temperaturrampensteuerung (Aufheiz-/ Abkühlgeschwindigkeit: $1,5 \text{ K/s}$) auf die jeweilige Heiztemperatur gebracht und eine Minute einer CO-Atmosphäre (1×10^{-6} mbar) ausgesetzt und danach in CO wieder auf 100 K abgekühlt. Das direkt nach der Au-Deposition aufgenommene SFG-Spektrum (unterstes Spektrum in Abbildung 6.9.a und b) bei 100 K dient als Referenz. Die Ergebnisse der Spektrensimulationen sind in Abbildung 6.9.c dargestellt.

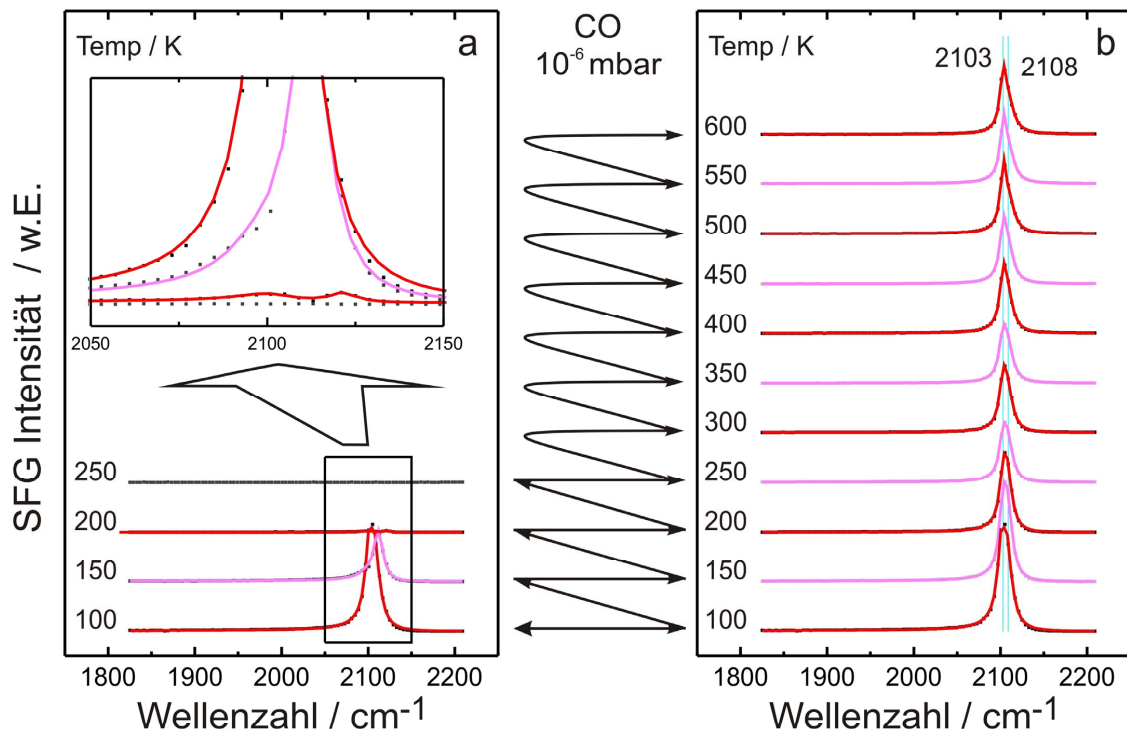
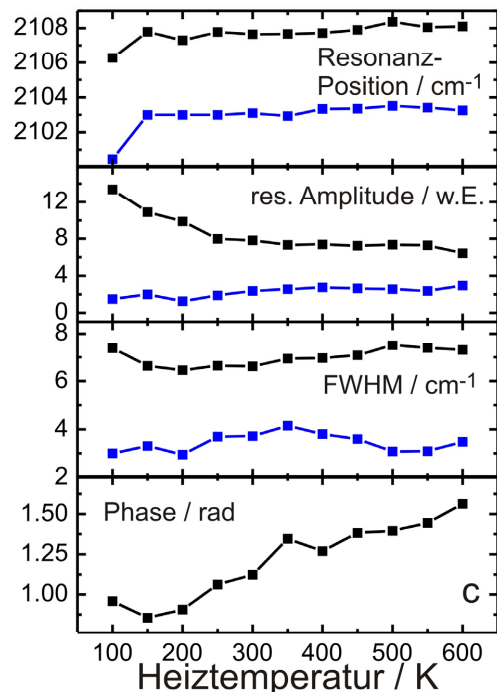


Abbildung 6.9

SFG-Spektren des temperaturabhängigen CO-Adsorptionsverhaltens von CO/Au-Fe₃O₄ (1 Å Au) bei einem konstanten CO-Druck von 1×10^{-6} mbar.

Die Probe wird auf die eingezeichnete Temperatur geheizt a). Die nach dem Heizen auf 100 K gekühlten Referenzspektren sind in b) abgebildet. Die Ergebnisse der simulierten Referenzspektren aus b) (rote Linien) sind in der Abbildung c) explizit dargestellt.



Die Auswertung der bei 100 K aufgenommenen Kontrollspektren bestätigt das Vorhandensein von zwei CO-Resonanzen. Obwohl die Intensität der spektralen Komponente bei 2108 cm⁻¹ sehr groß ist, gelingt eine zufriedenstellende Simulation aller hier gezeigten Spektren nur un-

ter Einbeziehung einer weiteren Komponente bei $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$, die über den gesamten gemessenen Temperaturbereich mit annähernd konstanter Amplitude detektiert wird. Die größte Veränderung während der Heizexperimente ist in der Amplitude des Hauptsignals bei 2108 cm^{-1} auszumachen. Wie schon bei der im vorigen Kapitel beschriebenen 6 \AA Au/Fe₃O₄-Probe kann auch hier die Abnahme der SFG-Amplitude bis zu einer Heiztemperatur von 300 K beobachtet werden (siehe Abb. 6.9.c), was auf das Sintern der Au-Partikel zurückzuführen ist. Das Heizen zu höheren Temperaturen führt zu keinen Veränderungen mehr. Nach dem Heizen auf 600 K beträgt die Gesamtamplitude etwa 70 % des direkt nach dem Aufdampfen bei 100 K erhaltenen Signals, was sehr gut mit der aus den TPD-Experimenten ermittelten Abnahme der Adsorptionskapazität nach dem Tempern übereinstimmt.

Diese Ergebnisse können direkt mit den in Kapitel 6.2 vorgestellten STM-Untersuchungen einer ähnlich präparierten Probe mit der gleichen Au-Bedeckung verglichen werden. Im Gegensatz zu den SFG-Experimenten, wo nach den Heizschritten zwischen 300 K und 600 K kaum mehr spektrale Unterschiede zu erkennen sind, zeigen die STM-Untersuchungen in diesem Temperaturbereich noch erhebliche Morphologieveränderungen der Au-Partikel und eine Verringerung der Inseldichte. Dieser Vergleich bestätigt die schon in früheren IR-Experimenten gemachte Beobachtung, dass eine Unterscheidung von unterschiedlich koordinierten Au-Adsorptionsplätzen mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie nicht möglich ist. Wie dieses Beispiel zeigt, lassen sich Aussagen über das Sinterverhalten von geträgerten Au-Partikeln aus den Schwingungsspektren mit CO als Sonde daher nur bedingt treffen.

6.3.3 0.25 Å Au/Fe₃O₄(111)

In diesem Kapitel werden Versuche zur CO-Adsorption auf einer Au/Fe₃O₄-Probe mit einer nominalen Au-Bedeckung von 0.25 Å beschrieben. Die Proben wurden unter den gleichen Bedingungen wie zuvor beschrieben präpariert.

TPD-Untersuchungen

Für die TPD-Untersuchungen wurde die Probe in den ersten drei Zyklen direkt nach der Präparation jeweils mit 10 L CO bei 90 K belegt. Die Spektren sind in Abbildung 6.10.a dargestellt. Im TPD-Spektrum (1) der frisch präparierten Probe ist ein Desorptionsmaximum bei 115 K und ein breites Desorptionssignal, das bis 300 K ausläuft, zu sehen. Das breite Desorptionssignal stammt zum größten Teil von CO auf Au-Plätzen mit niedriger Koordinationszahl. Die Anzahl dieser CO-Bindungsplätze ist bei kleinen Au-Bedeckungen groß im Vergleich zu höher koordinierten Plätzen. Dies kann auf die kleinere Anzahl von Atomen pro Cluster zurückgeführt werden. Das relative schmale Maximum bei 110 K kann der Desorption von auf dem Fe₃O₄-Substrat gebundenem CO zugeordnet werden.

Nach dem ersten Heizen (Spektrum 2) steigt die Intensität der Desorptionsspezies bei 110 K an, während eine Abnahme des breiten Desorptionssignals mit gleichzeitiger Verschiebung zu niedrigeren Desorptionstemperaturen zu beobachten ist. Wie schon zuvor beschrieben bewirkt das Sintern der Au-Partikel eine Abnahme der niedrig koordinierten Zentren, was im TPD-Spektrum (2) deutlich an der Verschiebung zu niedrigeren Desorptionstemperaturen zu erkennen ist. Des Weiteren steigt durch das Partikelwachstum der Anteil von frei exponiertem Fe₃O₄. Dies erklärt die Intensitätszunahme des Maximums bei 110 K. Eine Wiederholung dieses Experiments zeigte keine Änderungen des TPD-Kurvenverlaufs (Spektrum 3). Da bei der hier gewählten kleinen Au-Bedeckung nicht mehr eindeutig zwischen den vom Fe₃O₄-Substrat beziehungsweise den Au-Partikeln stammenden Desorptionssignalen unterschieden werden kann, wurde eine CO-Bedeckungsserie durchgeführt, die mehr Klarheit über die von den Au-Partikeln stammenden Signale bringen soll. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abb. 6.10.b dargestellt.

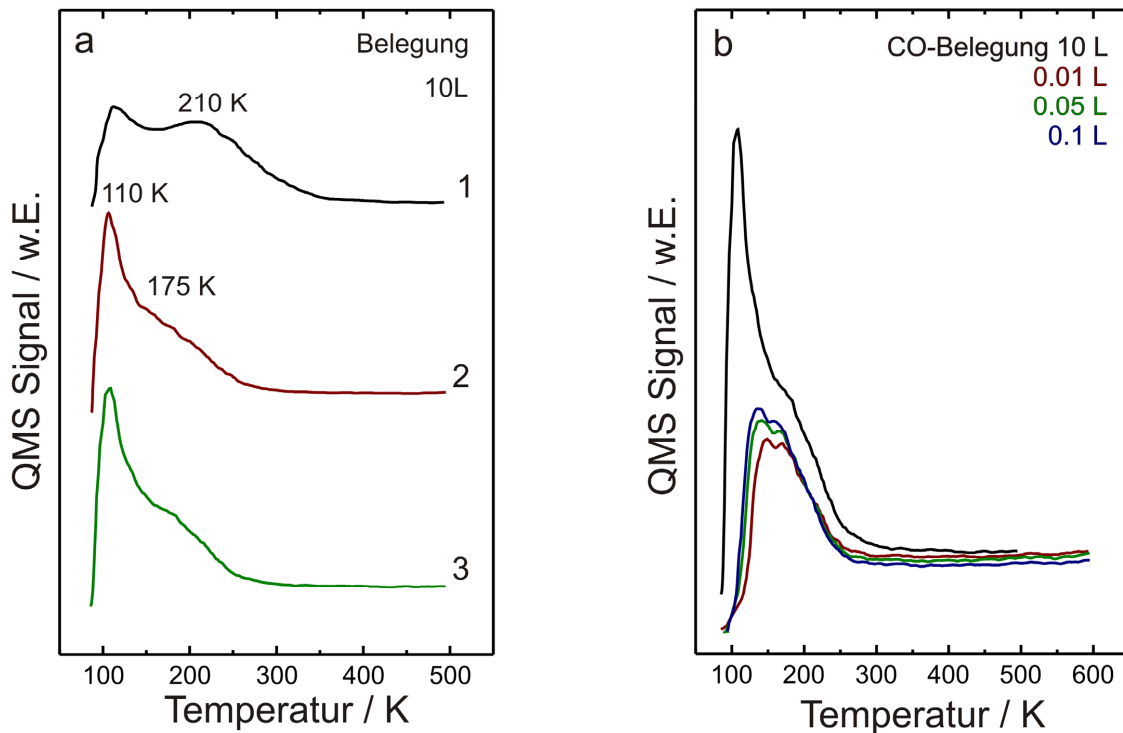


Abbildung 6.10 Serie von TPD-Untersuchungen an einem 0.25 Å Au-Fe₃O₄-System. Die linke Abbildung a) zeigt eine neu präparierte Probe, die mehrmalig mit 10 L CO belegt wurde. In der Abbildung b) wurde eine CO-Bedeckungsreihe mit der Probe aufgenommen.

Es wurden TPD-Spektren nach CO-Belegungen zwischen 0.01 und 10 L aufgenommen (Abbildung 6.10.b). Man erkennt, dass bereits nach der kleinsten CO-Dosierung ein Desorptionssignal mit zwei Maxima bei 140 K und 175 K, das den typischen CO-Desorptionssignalen von Au-Clustern entspricht, detektiert wird. Eine Erhöhung der CO-Belegung wirkt sich nicht wesentlich auf den Kurvenverlauf aus, was bedeutet, dass bereits nach Dosierung von 0.01 L CO eine Sättigung der CO-Bindungsplätze auf den Au-Clustern eintritt. Das nach Dosierung von 10 L CO zusätzlich detektierte große Signal bei 110 K stammt demnach von auf dem Fe₃O₄-Substrat adsorbiertem CO.

SFG-Untersuchungen

Analog zu den vorherigen Kapiteln wurden auch an der 0.25 Å Au/Fe₃O₄-Probe SFG-Experimente zur CO-Adsorption durchgeführt. Dabei wurden SFG-Spektren bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen und die dazu gehörigen 100 K-Kontrollspektren aufgenommen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Im ersten SFG-Spektrum (Abbildung 6.11.a-b unten) bei 100 K sind im Vergleich zu den vorigen SFG-Experimenten mit höheren Goldbedeckungen zwei CO-Resonanzen bei 2084 cm⁻¹ und 2115 cm⁻¹ eindeutig erkennbar.

Die Spektren zeigen weiterhin eine leicht abweichende Linienform was mit einer veränderten Phase zwischen resonantem und nicht-resonantem Signal zusammenhängt. Im Spektrum bei 200 K wird eine Abnahme der Intensitäten um ~ 50 % bei fast gleich bleibender Linienform verzeichnet. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 300 K sind keine CO-Signale mehr zu erkennen. Dieses Verhalten war schon aus den vorangegangenen TPD-Untersuchungen zu erwarten.

Interessanter sind die Erkenntnisse der 100 K Referenzspektren. Auf eine thermische Umstrukturierung der Partikel kann schon nach dem Heizen auf 200 K aus dem dazugehörigen 100 K-Spektrum geschlossen werden. Hier ist eine starke Zunahme der Amplitude der höherfrequenten Bande als auch eine Rotverschiebung von 2115 cm⁻¹ auf 2105 cm⁻¹ zu erkennen. Die niederfrequente Bande bei 2086 cm⁻¹ verliert etwas an Intensität, ist jedoch noch deutlich zu erkennen. Dieser Trend setzt sich nach weiterem Tempern auf 300 K fort. Die Bande bei 2107 cm⁻¹ ist nun die dominierende Spezies und der Anteil der niederfrequenten Bande nur mehr als Schulter auszumachen. Weiteres Tempern auf Temperaturen bis 600 K führt zu einer stetigen Abnahme der Hauptbande bei 2105 cm⁻¹. Das Signal bei 2086 cm⁻¹ ist jedoch weiterhin als Schulter zu erkennen und bleibt selbst nach dem Heizen auf 600 K noch erhalten.

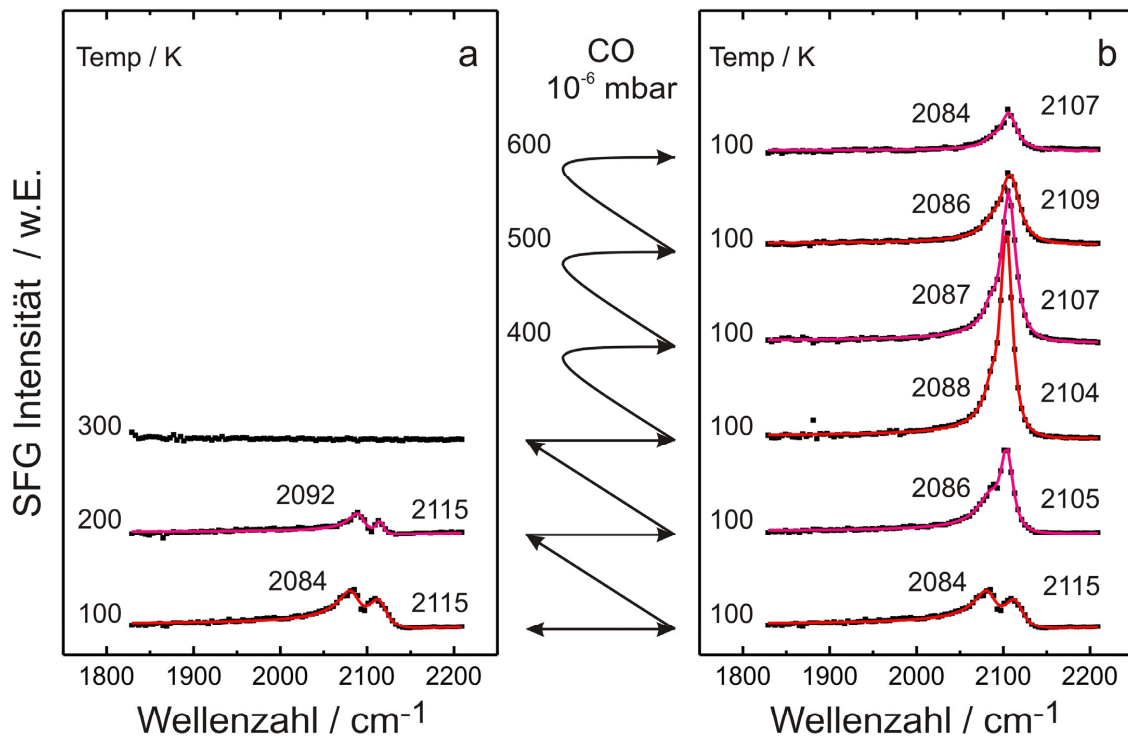
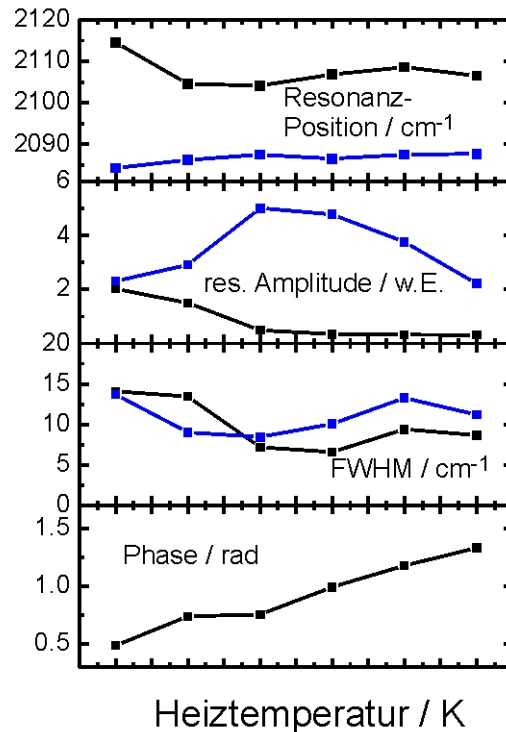


Abbildung 6.11
SFG-Spektrum der C-O Streckschwingungen einer Heizserie von CO/Au-Fe₃O₄-Substrat (0.25 Å) bei einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar. a) zeigt die Probe bei verschiedenen Temperaturen. Ab einer Temperatur von 300 K wird auf eine SFG-Untersuchungen verzichtet, weil keine CO-Resonanzstelle in dem 300 K Spektrum detektiert wurde. b) zeigt das Referenzspektrum der nach dem Heizen in CO auf 100 K gekühlten Probe. Die Probe wurde bei Temperaturen ≥ 300 K in CO geheizt, ohne dass ein SFG-Spektrum aufgenommen wurde. Die Parameter der simulierten Kurven (rote Linien) der Referenzspektren b) sind in c) explizit abgebildet.



Die bei 2105 cm^{-1} detektierte CO-Resonanz kann wie schon oben beschrieben der Adsorption von CO auf niedrig koordinierten Plätzen der Au-Partikel zugeschrieben werden. Im Vergleich zu den Experimenten bei höheren Au-Bedeckungen zeigt sich in diesem Experiment jedoch eine andere Abhängigkeit der Amplitude des Signals von der Heiztemperatur. Wäh-

rend bei höheren Bedeckungen die größte Amplitude immer direkt nach dem Aufdampfen des Goldes bei 100 K registriert wird, führt bei der hier beschriebenen Probe mit einer Gold-Bedeckung von 0.25 Å das Tempern auf 300 K zum größten Signal, um erst bei weiterem Heizen dem auch schon zuvor beobachteten Trend der Signalabnahme zu folgen. Dies bedeutet, dass im Gegensatz zu den Experimenten bei höheren Gold-Bedeckungen die für diese Resonanz verantwortlichen Gold-Adsorptionsplätze erst durch die thermische Behandlung bis 300 K entstehen und bei höheren Temperaturen durch Sintern wieder verloren gehen. Zur Morphologie der bei diesen kleinen Bedeckungen bei einer Aufdampftemperatur von 90 K entstehenden Gold-Partikel gibt es leider keine STM-Untersuchungen. Es ist jedoch anzunehmen, dass hier sehr kleine Cluster mit undefinierter Struktur breit verstreut vorliegen. Ein Grund für den beobachteten Trend der Signalamplitude der Bande bei 2105 cm⁻¹ könnte daher darin zu finden sein, dass die hohe Heterogenität von CO-Adsorptionsplätzen der bei 90 K vorliegenden Partikel zu einer breiten Verteilung von Schwingungsresonanzen führt, die spektroskopisch schwer zu detektieren ist. Erst durch thermisch bedingte Agglomeration bilden sich wohl-definierte CO-Adsorptionsplätze aus, die zu einem eindeutigen Signal führen.

Die Zuordnung der Bande bei 2086 cm⁻¹ ist weniger eindeutig. Es ist anzunehmen, dass es sich bei diesem Signal um die gleiche Spezies handelt wie zuvor bei 1 Å Au/Fe₃O₄, die jedoch bei der hier untersuchten Probe aufgrund der kleineren Gold-Bedeckung deutlicher erkennbar ist. Ein Vergleich mit dem SFG-Spektrum von CO auf dem sauberen Fe₃O₄-Film (siehe Kapitel 5.3) legt den Schluss nahe, dass diese Spezies der sogenannten „β-CO-Spezies“ auf der Fe₃O₄-Oberfläche entspricht, was auch aufgrund der geringen Au-Bedeckung plausibel erscheint. Gegen diese Zuordnung spricht jedoch, dass die Amplitude dieses Signals mit steigender Ausheiztemperatur abnimmt. Durch das Sintern der Au-Partikel nimmt jedoch die frei exponierte Fe₃O₄-Oberfläche zu, was auch eine Zunahme der Signalintensität zur Folge haben sollte. Weiteres spricht gegen diese Zuordnung die relativ hohe thermische Stabilität der Bande bei 2086 cm⁻¹. Aus Abb. 6.11.a ist zu erkennen, dass diese Bande selbst bei 200 K noch mit ausreichender Intensität detektierbar ist, wohingegen die Desorptionstemperatur der „β-CO-Spezies“ auf Fe₃O₄ bei ~ 170 K liegt. Es ist deshalb wahrscheinlicher, dass dieses Signal von CO, welches auf einem speziellen morphologischen Adsorptionsplatz auf den Au-Partikeln adsorbiert, entspricht. Eine ähnliche Bandenposition wurde von Boccuzzi et al. auf einer Au/TiO₂-Probe detektiert und CO auf „Stufenplätzen an der Grenze zum Oxid-Träger“ zugeordnet [163]. Inwiefern diese Zuordnung auch für die hier untersuchten Proben zutreffend ist ließe sich eventuell durch detaillierte STM-Untersuchungen zur Morphologie von Gold-Partikeln auf Fe₃O₄-Filmen bei unterschiedlichen Bedeckungen feststellen.

6.3.4 0.1 Å Au-Fe₃O₄(111)

Der letzte Teil der Untersuchungen zu den CO-Adsorptionseigenschaften von Fe₃O₄-geträgerten Gold-Partikeln behandelt eine Probe mit einer nominalen Gold-Bedeckung von 0.1 Å.

TPD-Untersuchungen

Im Vorfeld der TPD-Untersuchung wurde ein neuer Modellkatalysator, entsprechend der in den vorigen Kapiteln ausführlich erläuterten Prozedur, präpariert. Die hintereinander aufgenommenen TPD-Spektren mit einer CO-Belegung von 10 L sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Es ist ein ähnlicher Kurvenverlauf wie bei den zuvor beschriebenen 0.25 Å Au-Partikeln (Kapitel 6.3.3) auszumachen. Die Desorptionsspitzen treten hingegen nicht mehr sehr ausgeprägt auf. Das TPD-Spektrum der frisch präparierten Probe (1) weist zwei gleich hohe Intensitätsmaxima bei 110 - 150 K und 210 K auf, wobei die auslaufende Flanke des Maximums

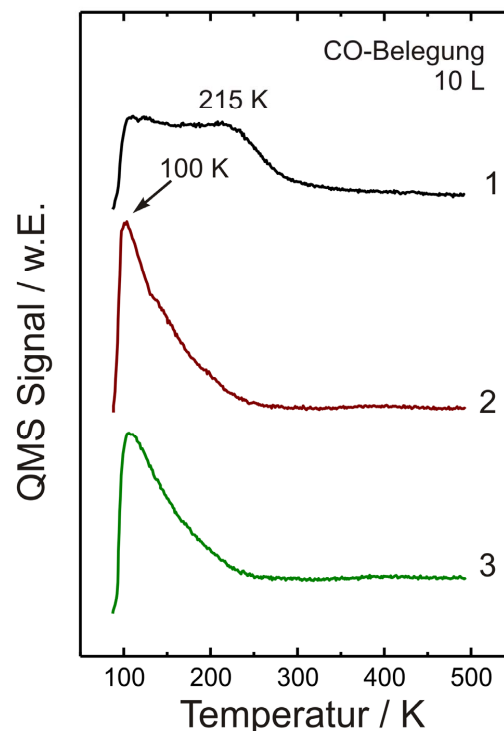


Abbildung 6.12 Serie von TPD-Untersuchungen an einem 0.1 Å Au-Fe₃O₄-System mit einer mehrmaligen CO-Belegung von 10 L bei einer Temperatur von 90 K.

bei 210 K bis etwa 300 K reicht. Es kann hier wieder davon ausgegangen werden, dass aufgrund der geringen Au-Bedeckung das Signal von CO Molekülen, welche sowohl auf dem Fe₃O₄-Substrat als auch auf den deponierten Gold-Partikeln adsorbiert waren, stammt. Der Anteil des Desorptionssignals bei 210 K kann jedoch hauptsächlich der CO-Desorption vom Gold-Deponat zugeschrieben werden. Die relativ hohe Desorptionstemperatur ist wieder ein Hinweis für das Vorhandensein von sehr kleinen Au-Partikeln mit einer großen Anzahl von Defekten und niedrig koordinierten Atomen [145, 175].

Die Kurvenform der nachfolgenden TPD-Messungen weicht stark von der des ersten Experiments ab. Das Maximum bei ~ 200 K verschwindet vollständig, wobei gleichzeitig die Menge von CO-Molekülen, die bei niedrigerer Temperatur desorbieren, ansteigt. Dies ist wieder ein typischer Effekt des durch die hohe Temperatur induzierten Sinterns und der Morphologieänderung der Gold-Partikel.

CO-Moleküle auf diesen Partikeln sind weniger stark gebunden als auf den defektreichen Strukturen, die direkt nach dem Aufdampfen von Gold bei 90 K erhalten werden. Durch das Sintern der Gold-Partikel stehen mehr CO-Adsorptionsplätze auf der Oxidoberfläche zur Verfügung, was den Anstieg der Menge von bei niedrigen Temperaturen desorbierendem CO erklärt, sodass das von den Gold-Partikeln stammende Signal nur mehr als leichte Schulter auf der Hochtemperaturseite des 110 K-Peaks zu erkennen ist.

SFG-Untersuchungen

Als letzter Charakterisierungsschritt zur Struktur und den CO-Adsorptionseigenschaften werden in diesem Kapitel SFG-Untersuchungen der Fe₃O₄(111)-Film geträgerten Au-Partikel (Beladung 0.1 Å) mit CO als Sondenmolekül vorgestellt. Dazu wurde eine frisch präparierte Au-Fe₃O₄-Probe bei einem kontinuierlichen CO-Druck (1×10^{-6} mbar) verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abbildung 6.13.a dargestellt. Nach jedem Tempern wurde die Probe in der CO-Atmosphäre auf 100 K gekühlt. Die dann bei 100 K aufgenommenen CO-Referenzspektren sind in Abbildung 6.13.b zu sehen.

Im Vergleich zu den in den vorigen Kapiteln gezeigten SFG-Spektren bei höheren Au-Bedeckungen sind in Abb. 6.13 signifikante Unterschiede auszumachen: zum einen wird ein deutlich erhöhter nicht-resonanter Untergrund registriert, der im Betrag etwa 2.5 mal so groß ist wie in den vorher gezeigten Spektren. Damit verbunden ist wahrscheinlich die Änderung der Phase zwischen resonantem und nicht-resonantem Signal, was sich in der deutlich modifizierten Linienform ausdrückt [74, 176]. Und zum anderen sind die CO-Resonanzen zu höheren Energien verschoben.

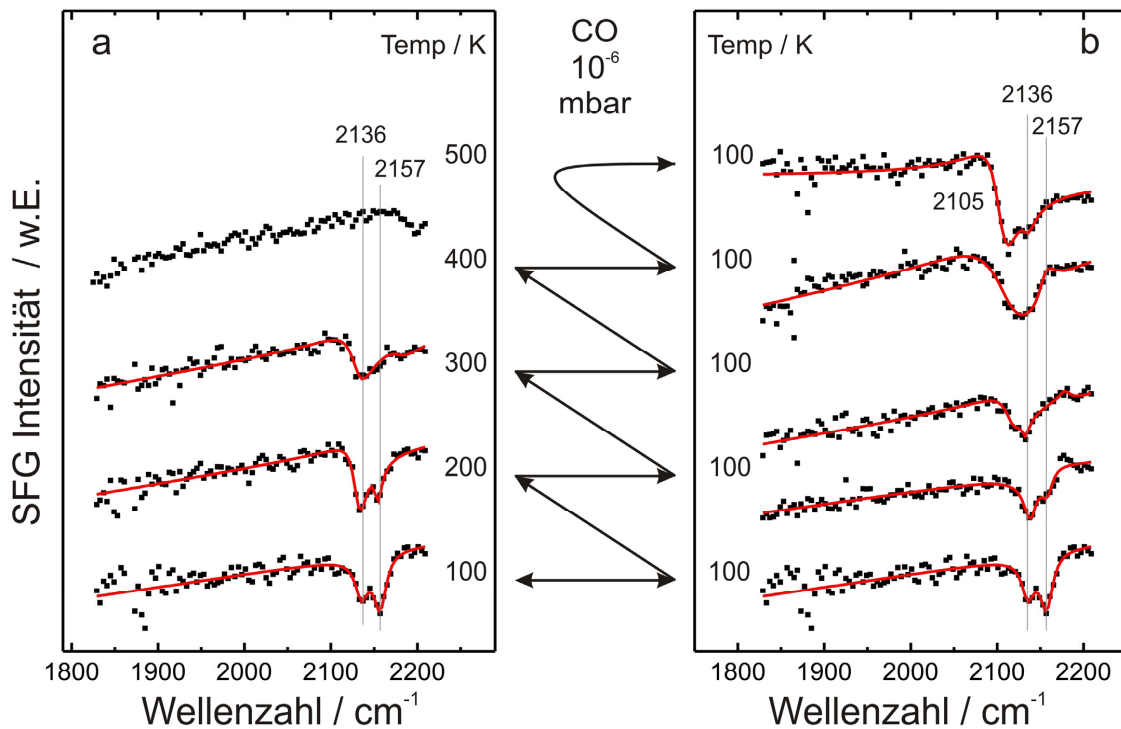
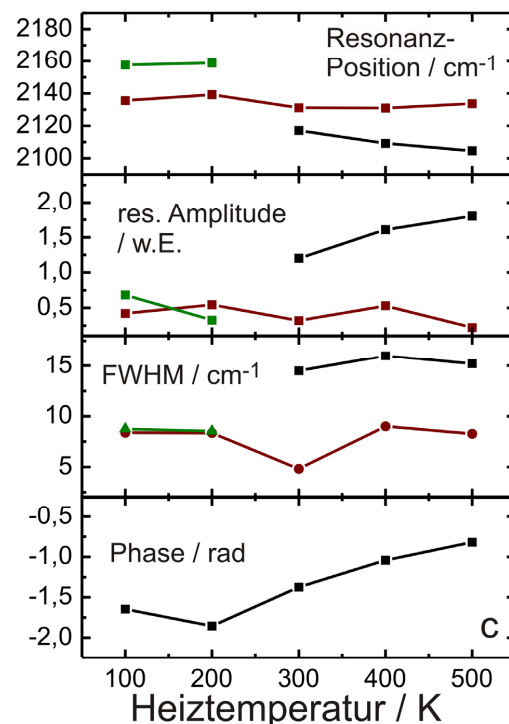


Abbildung 6.13
SFG-Adsorptionsspektren von 1×10^{-6} mbar CO auf 0.1 \AA Au-Fe₃O₄. Während des gesamten Experiments tritt ein signifikant erhöhtes Signal des nicht resonanten Hintergrunds auf. Die Linienform weichen stark von den mit höheren Au-Beladungen durchgeführten SFG-Experimenten ab. Geladene Au^{δ+}-Teilchen werden detektiert ($\sim 2160 \text{ cm}^{-1}$), wenn die Probe geringen Temperaturen ausgesetzt wird ($< 400 \text{ K}$).



In dem bei 100 K aufgenommenen SFG-Spektrum der 0.1 \AA Au/Fe₃O₄-Probe sind zwei CO-Banden bei 2136 cm^{-1} und 2158 cm^{-1} zu erkennen. Dies ist im Einklang mit kürzlich publizierten IR-Daten von unter ähnlichen Bedingungen präparierten Au/Fe₃O₄-Modelloberflächen (siehe Abbildung 6.16 und Risse et al. [177]). Im Vergleich zu den Proben mit höheren Au-

Bedeckungen sind die CO-Banden in diesem Experiment sowohl bei 200 K als auch bei 300 K noch eindeutig detektierbar, wobei die Intensität der höherenergetischen Bande jedoch schneller abnimmt als die der niederenergetischen (Abb. 6.13a). Das bedeutet, dass dieser Adsorptionsplatz entweder das CO weniger stark bindet oder durch Sintern der Partikel verloren geht.

Über das Sinterverhalten geben die in Abb. 6.13b dargestellten bei 100 K aufgenommenen Kontrollspektren mehr Aufschluss. Die Bande bei 2157 cm⁻¹ verliert nach dem Heizen auf 200 K deutlich an Intensität und ist nach dem 300 K-Heizschritt nicht mehr detektierbar. Mit dem Verlust dieser Spezies einhergehend ist die Bildung der schon aus den vorhergehenden Experimenten bei höheren Gold-Bedeckungen bekannten CO-Bande bei ~2105 cm⁻¹, die der CO-Adsorption auf neutralen Gold-Partikeln zugeordnet wird. Die Intensität dieser Bande nimmt nach den folgenden Heizschritten weiter zu und ist das dominante spektrale Kennzeichen nach dem letzten Heizen auf 500 K (Abb. 6.13b). Ein interessanter Aspekt an dieser Spektrenreihe ist, dass nach dem letzten Heizschritt neben der Bande bei 2105 cm⁻¹ jene bei 2136 cm⁻¹ noch deutlich erkennbar ist. Das bedeutet, dass der durch die hohen Temperaturen erzwungene Sinterprozess nur geringen Einfluss auf die Stabilität des sich darunter verbergenden Adsorptionsplatzes hat.

Die hier vorgestellten SFG-Spektren zeigen im Vergleich zu den Versuchen bei höheren Au-Bedeckungen abweichende Schwingungsenergien des auf Gold adsorbierten CO, was direkt mit der Größe der Au-Aggregate und deren elektronischen Eigenschaften in Verbindung gebracht werden kann. In der Tat kann davon ausgegangen werden, dass nach dem Aufdampfen von sehr kleinen Mengen bei tiefen Temperaturen Gold hauptsächlich in Form einzelner Atome oder kleinster Cluster auf der Oberfläche des Fe₃O₄-Films vorliegt. Eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften der mit der Grenzfläche wechselwirkenden Gold-Atome überträgt sich in diesem Größenbereich viel signifikanter auf die Eigenschaften darauf adsorbierter Moleküle als das bei höheren Au-Bedeckungen der Fall ist, wo sich aufgrund der Aggregation größere Au-Cluster bilden.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, befinden sich die Resonanzenergien von auf neutralen Gold-Clustern adsorbiertem CO im Bereich zwischen 2100 cm⁻¹ – 2130 cm⁻¹. Abweichungen zu höheren bzw. niedrigeren Wellenzahlen werden in der Literatur berichtet und der Adsorption von CO auf partiell geladenen Gold-Partikeln zugeordnet. So konnte beispielsweise für das Modellsystem Au/MgO gezeigt werden, dass eine bei 2070 cm⁻¹ auftretende CO-Schwingungsbande direkt mit dem Vorhandensein von negativ geladenen Gold-Spezies, die durch die Wechselwirkung von Gold mit auf der MgO-Oberfläche erzeugten Defekten entstanden, korreliert werden kann. Andererseits zeigten IR-Messungen an Übergangsmetalloxid-geträgerten Au-Partikeln unter oxidativen Bedingungen das Auftreten von CO-Banden im Bereich zwischen 2130 cm⁻¹ und 2180 cm⁻¹ (z.B. Au-CeO₂, Au-Fe₂O₃, Au-TiO₂). Die Zuordnung dieser Banden ist nach wie vor Gegenstand kontroverser Diskussionen.

Einerseits wird vermutet, dass durch Elektronentransfer positiv geladene Gold-Partikel entstehen könnten oder an der Gold-Oxid-Grenzfläche oxidierte Gold-Spezies vorliegen. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, dass diese verschobenen Banden von CO in Wechselwirkung mit Oberflächenhydroxyl-Gruppen oder von auf Fe-Kationen adsorbiertem CO stammen. Es scheint unwahrscheinlich, dass bei den hier unter UHV-Bedingungen durchgeführten Experimenten eine ausreichende Hydroxylierung der Oberfläche stattfindet, die zu den genannten verschobenen CO-Schwingungsbanden führen könnte.

Die bei den 100 K-Spektren detektierte Bande bei 2157 cm⁻¹ wird deshalb CO-Molekülen, welche auf positiv geladenen, isolierten Au-Atomen (Au⁺) adsorbieren, zugeordnet. Diese Spezies ist bei 200 K stabil und noch deutlich in den SFG-Spektren erkennbar. Nach weiterem Heizen auf ≥ 300 K kann dieses Signal jedoch nicht mehr detektiert werden, was durch den Verlust der Au⁺-Spezies durch Diffusion und Agglomeration zu größeren, neutralen Au-Clustern erklärt werden kann. Letztere weisen sich durch eine CO-Bande bei ~ 2105 cm⁻¹, welche nach dem Heizschritt auf 500 K deutlich erkennbar ist, aus.

Die zweite bei 100 K detektierte Bande bei 2136 cm⁻¹ könnte einerseits von an der Metall-Oxid-Grenzfläche oxidierten Au-Spezies kommen, oder aber von kleinsten, neutralen Gold-Clustern. Diesbezügliche Messungen von Gold auf einem dünnen FeO-Film haben ergeben, dass die CO-Schwingungsfrequenz bei geringeren Au-Bedeckungen und daher kleineren Cluster-Größen von 2108 cm⁻¹ zu 2131 cm⁻¹ schiebt (R. Meyer et al [152]), was dafür sprechen würde, dass es sich auch im vorliegenden Fall um das Signal von CO auf kleinsten Au-Clustern handelt. Es sei jedoch angemerkt, dass die CO-Bande bei 2136 cm⁻¹ in den 100 K-Kontrollspektren (Abb. 6.13.b) nach allen hier untersuchten Heizschritten bei konstanter Resonanzfrequenz und auch mit nahezu konstanter Amplitude detektiert wird. Dies spricht gegen die Zuordnung zu CO auf kleinsten Au-Clustern, da in diesem Fall zu erwarten wäre, dass durch die bei höheren Temperaturen raschere Diffusion und Bildung größerer Au-Cluster eine Verschiebung der Bande zu kleineren Wellenzahlen (~ 2105 cm⁻¹) auftritt und die Bande bei 2136 cm⁻¹ verschwindet. Da jedoch nach dem letzten Heizschritt auf 500 K sowohl eine Bande bei 2110 cm⁻¹, welche auf neutralen Au-Clustern adsorbiertem CO entspricht, als auch die Bande bei 2136 cm⁻¹ detektiert werden, ist die Zuordnung letzterer Bande zu CO-Molekülen, welche an partiell positiven (oxidierten) Au-Atomen an der Cluster-Oxid-Grenzfläche adsorbieren, wahrscheinlicher.

Es soll auch noch darauf hingewiesen werden, dass die an dieser Probe durchgeführten TPD-Messungen eindeutig die Adsorption von CO auf dem Fe₃O₄-Substrat anzeigen. In Abb. 6.14 ist deshalb ein Vergleich der SFG-Spektren von CO auf dem sauberen Fe₃O₄-Film und dem 100 K-Spektrum der 0.1 Å Au/Fe₃O₄-Probe dargestellt. Man erkennt, dass die Resonanz bei 2136 cm⁻¹ auf beiden Proben auftritt. In einer früheren Arbeit wurde diese Bande der sogenannten „ α -CO-Spezies“ auf Fe₃O₄ zugeordnet, die mit dem Desorptionssignal bei 110 K korreliert werden kann. Gegen eine Zuordnung zu dieser CO-Spezies spricht im vorliegenden

Fall jedoch, dass das SFG-Signal bei 2136 cm⁻¹ selbst bei einer Messtemperatur von 300 K noch eindeutig detektierbar ist (Abbildung 6.13.a).

Die bei einer Bedeckung von 0.1 Å Gold auf dem Fe₃O₄-Substrat erhaltenen Ergebnisse aus den SFG-Untersuchungen können zusammenfassend also folgendermaßen beschrieben werden: Aufgrund der kleinen Au-Bedeckung treten bei diesem Experiment signifikante Unterschiede zu den zuvor beschriebenen Untersuchungen bei höheren Au-Bedeckungen auf. Dies ist auf die Exponierung von mit der Fe₃O₄-Grenzfläche wechselwirkenden Au-Spezies zurückzuführen, die somit direkt mit CO als Sonde untersucht werden können und nicht, wie bei

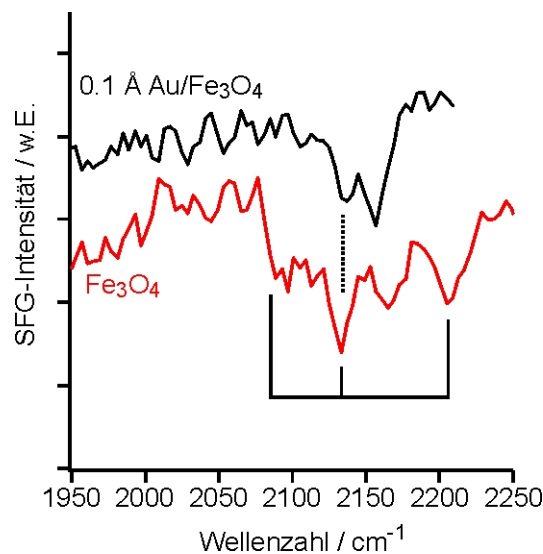


Abbildung 6.14 Gegenüberstellung der SFG-Spektren von Fe₃O₄ und 0.1 Å/Fe₃O₄ bei 100 K und einem CO-Druck von 1×10^{-6} mbar.

höheren Bedeckungen aufgrund der Bildung größerer Cluster, der Untersuchung entzogen sind. Die nach dem Aufdampfen von Gold bei 100 K detektierten CO-Schwingungsbanden weisen eine deutliche Blau-Verschiebung im Vergleich zu Proben mit höherer Au-Bedeckung auf, was durch die Bildung von partiell positiv geladenen oder oxidierten Gold-Spezies an der Grenzfläche erklärt werden kann. CO-Banden in diesem Frequenzbereich wurden bereits für Gold-Cluster auf anderen Übergangsmetalloxid-Trägern berichtet, jedoch gibt es für das System Au/Fe₃O₄ diesbezüglich noch keine anderen experimentelle oder theoretische Untersuchungen, die dies bestätigen könnten, wodurch diese Zuordnung nach wie vor spekulativ bleibt und auch nichts darüber gesagt werden kann, wie und welche Oberflächenplätze oder -defekte auf dem Fe₃O₄-Film für die Bindung und den Nukleationsprozess eine Rolle spielen. Durch Heizen zu höheren Temperaturen tritt das erwartete Sintern der Gold-Partikel zu größeren Clustern ein, was durch die kontinuierlich wachsende Intensität der CO-Bande bei ~2110 cm⁻¹ ab Heiztemperaturen von 300 K verdeutlicht wird. Nach dem Heizschritt auf 500 K

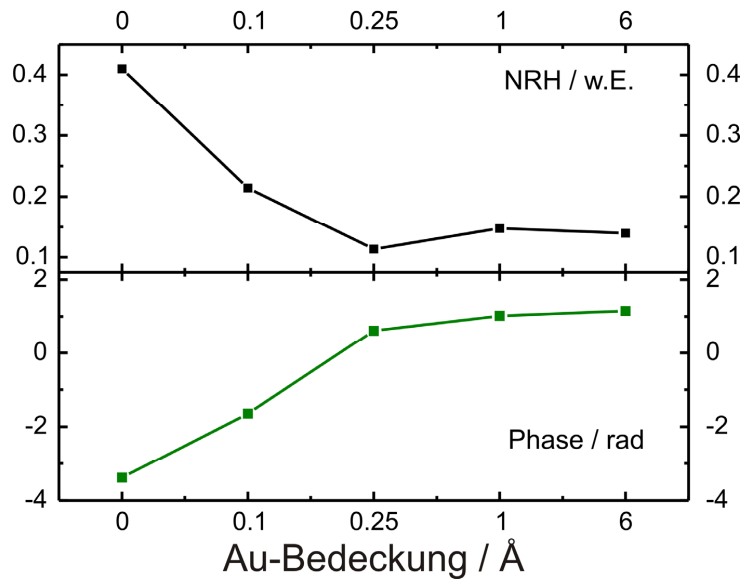


Abbildung 6.15 Gegenüberstellung des nicht-resonanten Hintergrundes (NRH) und der Phasendifferenz der 100 K-SFG-Spektren von CO-Au/Fe₃O₄.

bleibt jedoch die Bande bei 2136 cm⁻¹ noch erhalten, was den Schluss nahelegt, dass die Größe der Cluster in einem Bereich liegt, bei der partiell oxidierte Gold-Spezies an der Grenzfläche zum Oxid noch für die Messung zugänglich sind. Dies ist auch ein Hinweis darauf, dass bei der in diesem Experiment verwendeten geringen Gold-Bedeckung die Diffusionslänge der Gold-Atome auf der Fe₃O₄-Oberfläche nicht groß genug ist, um große Gold-Cluster zu bilden. Im Gegensatz zu Proben mit höherer Au-Bedeckung können CO-Signale noch bei Messtemperaturen von 300 K detektiert werden. Der Grund dafür ist die stärkere Bindung des CO auf kleinen Au-Clustern, was im Einklang mit Messungen an anderen Substraten ist.

Abschließend soll noch kurz auf das Auftreten des hohen nicht-resonanten Hintergrundes und der modifizierten Linienform der CO-Signale in den SFG-Spektren des hier beschriebenen Experiments eingegangen werden. Es ist dabei instruktiv, die Größe des nicht-resonanten Hintergrundes (NRH) als auch den Phasenunterschied zwischen resonantem und nicht-resonantem Signal für den reinen Fe₃O₄-Film und für die verschiedenen Gold-Bedeckungen in einem Diagramm darzustellen (Abbildung 6.15). Man erkennt, dass der Betrag des NRH auf dem reinen Fe₃O₄-Film am höchsten ist, bei 0,1 Å Gold noch einen signifikanten Wert besitzt, um dann bei höheren Gold-Bedeckungen einem konstant niedrigen Wert zuzustreben. Eine ähnliche Abhängigkeit wird für die Phase zwischen resonantem und nicht-resonantem Signal erhalten. Es scheint also ein ursächlicher Zusammenhang zwischen diesen messbaren Parametern und dem Zustand der Grenzfläche zu geben. In dem hier beschriebenen Fall kann davon ausgegangen werden, dass die Änderung der Phase mit dem NRH korreliert. Falls diese beiden Größen unabhängig voneinander wären, würde das Experiment bei 0,1 Å Au, wo im

Vergleich zu den Experimenten bei höheren Bedeckungen ein Phasenunterschied von $3/4 \pi$ auftritt, nur durch eine veränderte CO-Adsorptionsgeometrie zu beschreiben sein, d.h. CO würde statt C-down in der O-down Konfiguration adsorbiert sein. Da sich jedoch die Phase während der Heizexperimente, wo reguläre Au-Cluster gebildet werden, nicht entscheidend ändert, kann diese Möglichkeit ausgeschlossen werden.

Der stark erhöhte Untergrund könnte seinen Ursprung in den zur reinen Metalloberfläche veränderten optischen Eigenschaften des Systems Vakuum/Fe₃O₄-Film/Pt(111) haben. Es wurde allerdings auch berichtet, dass physikalische Eigenschaften der Oberfläche wie Veränderungen der Austrittsarbeit oder das Vorhandensein von Defekten in dieser Beziehung eine Rolle spielen. So wurde bei SFG-Messungen an der Fe(111)-Oberfläche durch Adsorption verschiedener Gase ein Zusammenhang zwischen der Größe des NRH und der durch die Adsorption bedingten Änderung der Austrittsarbeit festgestellt [133]. In einer anderen SFG-Studie zur Adsorption von Ameisensäure auf MgO(100) wurde beobachtet, dass ein anfänglich hoher NRH, bedingt durch das Vorhandensein von Defektstellen, durch die Adsorption gequenchet werden kann [178].

6.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden TPD- und SFG-Experimente zum CO-Adsorptionsverhalten und zur thermischen Stabilität von Fe₃O₄-geträgerten Gold-Partikeln vorgestellt. Es wurden unterschiedliche Au-Bedeckungen (6 Å, 1 Å, 0.25 Å und 0.1 Å) direkt nach der Deponierung bei 90 K und bei verschiedenen Heiztemperaturen bzw. bei 100 K nach den einzelnen Heizschritten untersucht.

Die hier gezeigten TPD-Spektren stimmen sehr gut mit entsprechenden Ergebnissen früherer Arbeiten an oxid-geträgerten Au-Clustern überein [147]. Die Desorptionssignale im Bereich zwischen 100 K und 250 K können übereinstimmend mit Literaturdaten Au-Plätzen an Partikelkanten ($T_{\text{des}} \approx 140$ K), an Ecken ($T_{\text{des}} \approx 170$ K) und Defekten ($T_{\text{des}} > 170$ K) zugeordnet werden. Aus den TPD-Spektren wird ein großer Rückgang der CO-Adsorptionskapazität der getemperten im Vergleich zu den frisch präparierten Proben festgestellt, was mit dem Sintern der Partikel und dem damit einhergehenden Verlust der CO-Bindungsplätze mit niedriger Koordination erklärt wird. Dieser Effekt ist bei größeren Au-Bedeckungen ausgeprägter und wurde zuvor schon bei den Fe₃O₄-geträgerten Pd-Partikeln beobachtet. Je geringer die Au-Bedeckungen auf dem Fe₃O₄-Film sind, desto weiter verschiebt sich das Desorptionsmaximum zu höheren Temperaturen, ebenso die maximale Desorptionstemperatur der Signalfanke des erst-aufgenommenen TPD-Spektrums (bei 6 Å ≈ 220 K und bei 0,1 Å ≈ 300 K). Dies ist, wie schon zuvor berichtet, auf einen Partikelgrößeneffekt zurückzuführen [146, 171, 179]: kleinere Partikel besitzen einen höheren Anteil von niedrig koordinierten oder Defektplätzen als größere Partikel. Durchgängig zeigten die Desorptionsmaxima bei höheren Temperaturen einen stärkeren Intensitätsrückgang bei der Wiederholung des TPD-Experiments und die Niedertemperaturmaxima, die den höher koordinierten Adsorptionsplätzen auf den Au-Partikeln zugeordnet werden, traten ausgeprägter auf. Durch das Sintern der Au-Partikel vergrößert sich die freie Fe₃O₄-Oberfläche, was aufgrund der Intensitätszunahme des Desorptionsmaximums bei ~ 110 K nach dem ersten Heizen gefolgert werden kann. Zusammenfassend zeigen die TPD-Ergebnisse also, dass durch das Tempern die anfangs noch morphologisch wenig definierten Gold-Partikel zu regelmäßigen Clustern mit ausgeprägten Facetten zusammensintern, die die hierfür zu erwartenden CO-TPD-Maxima liefern.

Während die Zuordnung der verschiedenen Desorptionspeaks in den TPD-Experimenten eine Unterscheidung von Klassen von Adsorptionsplätzen erlaubt, ist eine ähnliche Auswertung von schwingungsspektroskopischen Daten zur Morphologie von Gold-Partikeln nicht so einfach. Die Unterscheidung von geladenen Goldteilchen (Au⁰, Au⁺, Au⁻) aufgrund von verschiedenen CO-Schwingungsfrequenzen ist mittlerweile etabliert und auch dokumentiert [161, 180] wobei neutrale Gold-Partikel zu einer CO-Schwingungsfrequenz bei $\sim 2100 - 2130$ cm⁻¹ führen, und positiv und negativ geladene Gold-Partikel zu dieser Frequenz blau-

bzw. rotverschobene Signale liefern. Eine schwingungsspektroskopische Differenzierung von unterschiedlich koordinierten Goldatomen, z. Bsp. Kanten-, Eck-, oder Defektplätze, ist jedoch nicht möglich [171]. Dies wird auch bei den hier untersuchten Proben beobachtet. Obwohl die TPD-Ergebnisse eindeutig die Anwesenheit verschieden koordinierter Adsorptionsplätze auf den Au-Partikeln, als auch deren Umverteilung nach dem Tempern, anzeigen, wird in den entsprechenden SFG-Spektren nur die zentrale CO-Bande bei $\sim 2105 \text{ cm}^{-1}$ detektiert. Die von der Heiztemperatur abhängige Signalintensität dieser Bande kann jedoch näherungsweise als Maß für das Sinterverhalten der Partikel herangezogen werden. Dies stimmt vor allem bei höheren Goldbedeckungen (6 \AA bzw. 1 \AA Au), wo der erwartete Intensitätsrückgang mit steigender Ausheiztemperatur festgestellt wurde. Die SFG-Ergebnisse an diesen Proben korrelieren sehr gut mit den Resultaten aus den TPD-Untersuchungen, welche einen Rückgang der Adsorptionskapazität als auch eine Verschiebung der Desorptionstemperaturen zu niedrigeren Werten anzeigen, gleichbedeutend mit dem Verlust an niedrig koordinierten Gold-Plätzen.

Bei den kleineren hier untersuchten Gold-Bedeckungen (0.25 \AA und 0.1 \AA Au) sind im Vergleich zu den Proben mit größeren Gold-Bedeckungen deutliche Unterschiede in den SFG-Untersuchungen erkennbar. Zum einen wird die Maximalintensität der 2105 cm^{-1} -Bande erst bei höheren Ausheiztemperaturen erreicht: im Fall der 0.25 \AA Au-Probe bei 300 K und bei der 0.1 \AA Au-Probe bei 500 K . Dies kann durch die bei den kleinen Bedeckungen zu überwin-

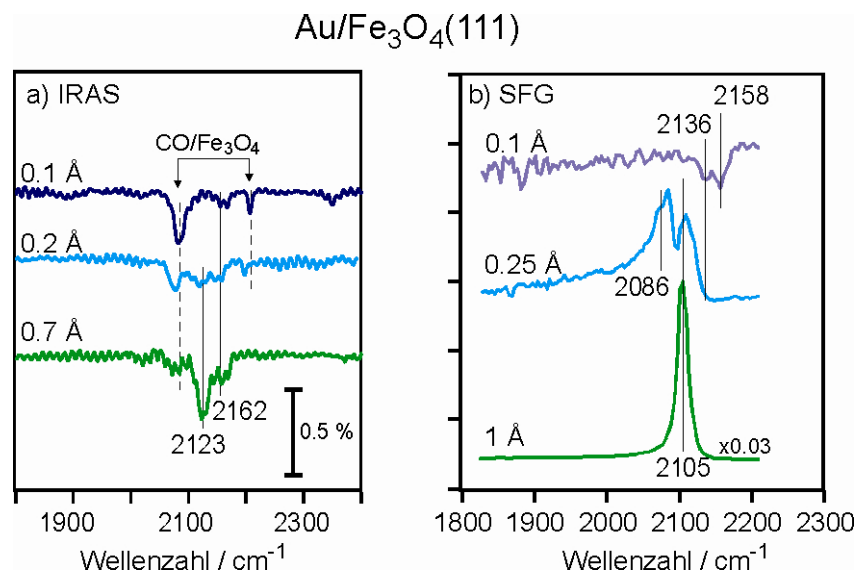


Abbildung 6.16 Gegenüberstellung der (a) IR- und (b) SFG-Spektren von $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ mit den angegebenen Au-Bedeckungen bei 100 K und einem CO -Druck von $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$.

denden größeren Diffusionswege erklärt werden, wodurch höhere Temperaturen benötigt werden, um Au-Partikel jener Morphologie zu erzeugen, die zu diesem Signal führen. Zum anderen werden bei diesen Proben neben der Hauptbande bei 2105 cm⁻¹ noch andere CO-Signale detektiert. Die bei der 0.1 Å Au-Probe auftretende Bande bei 2158 cm⁻¹ kann isolierten Gold-Kationen (Au⁺) zugeordnet werden. Dieses Signal wurde schon auf ähnlich präparierten Proben mit IRAS detektiert, wie die vergleichende Darstellung in Abbildung 6.16 zeigt, und deren Zuordnung ist im Einklang mit Ergebnissen aus der Literatur [181]. Die Zuordnung der beiden anderen zusätzlich detektierten Banden (2086 cm⁻¹ bei 0.25 Å Au bzw. 2136 cm⁻¹ bei 0.1 Å Au) ist im Gegensatz dazu jedoch weniger eindeutig. Das Signal bei ~2086 cm⁻¹ wurde auch in den IRAS-Experimenten detektiert (Abb. 4.19) und dort der Adsorption von CO auf dem Fe₃O₄-Substrat zugeordnet. Eine Zuordnung zur CO-Adsorption auf dem Substrat konnte hier jedoch sowohl für die 2086 cm⁻¹-Bande als auch für die 2136 cm⁻¹-Bande aufgrund der relativ hohen thermischen Stabilität als auch aufgrund des temperaturabhängigen Intensitätsverlaufs ausgeschlossen werden. Es ist daher wahrscheinlicher, dass diese Signale ebenfalls von CO-Molekülen, die auf Gold-Partikeln adsorbieren, stammen. In Anlehnung an die Literatur könnten diese Signale von Gold-Kantenatomen in unmittelbarer Nähe zum Substrat (2086 cm⁻¹) [163] und partiell oxidierten Gold-Atomen (2136 cm⁻¹) [180] hervorgerufen werden. Die Zuordnung zu diesen besonderen morphologischen Plätzen ist jedoch spekulativ.

Die hier präsentierten SFG-Ergebnisse zeigen jedoch, dass bei kleinsten Gold-Bedeckungen Gold-Atome und kleinste Gold-Cluster auf der Fe₃O₄-Oberfläche zu finden sind, die im Vergleich zu den großen Gold-Partikeln unterschiedliche CO-Adsorptionsplätze aufweisen. Es wäre hilfreich, eine genauere Charakterisierung dieser Proben mit abbildenden Methoden, z. Bsp. STM, durchzuführen, um ein besseres Verständnis über die Morphologie dieser Partikel zu erhalten. Des Weiteren wäre es interessant, diese Proben auf ihre katalytische Aktivität zu testen, um einen Zusammenhang zwischen dieser und dem Auftreten der neuen CO-Banden herstellen zu können.

7. Adsorptionsstudien an $V_2O_3(0001)/Au(111)$ -Oberflächen

Einleitung

Vanadiumoxide werden in der heterogenen Katalyse unter anderem bei der (oxidativen) Dehydrierung von Alkanen, der Methanoxidation, der Herstellung von wichtigen Chemikalien, usw. eingesetzt [182-189]. Die katalytische Effizienz von Vanadiumoxiden wird entscheidend durch den Oxidationszustand von Vanadium und die Veränderlichkeit der Sauerstoffkoordination bestimmt [182-191]. Das für katalytische Zwecke am häufigsten eingesetzte Vanadiumoxid ist V_2O_5 , wobei andere Metalloxide (z.B. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2) als Trägermaterialien fungieren [182, 185-188, 192, 193]. Dennoch bleibt die Funktion von Vanadiumoxiden in katalytischen Reaktionen ein kontrovers diskutiertes Thema, da deren genaue Oberflächenstruktur und Zusammensetzung, vor allem unter Reaktionsbedingungen, nicht geklärt ist. Dies ist zum Teil auf Schwierigkeiten bei der Charakterisierung von Katalysatormaterialien mit einer großen Oberfläche zurückzuführen.

Dünne, unter UHV-Bedingungen auf geeigneten Substraten aufgewachsene Vanadiumoxidfilme bieten eine alternative Möglichkeit zur Erforschung der Eigenschaften von Oxidoberflächen. Verschiedene Forschungsgruppen berichteten über Verfahren zur Präparation von wohldefinierten Vanadiumoxidfilmen mit unterschiedlichen Stöchiometrien. Zum Beispiel wurde V_2O_3 auf unterschiedlichen Substraten (Pd(111), Au(111), W(110)) präpariert und mit LEED, STM, Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS), Hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) und anderen Methoden charakterisiert. Netzer et al. berichteten über unterschiedliche Oberflächenterminierungen, das Vorhandensein von Sauerstoff-Fehlstellen, und untersuchten die Stabilität der V_2O_3 Oberflächen [194-199]. Des Weiteren wurden an dünnen Vanadiumoxidfilmen die Adsorptionseigenschaften von kleinen Molekülen [194-205] studiert und zudem wurden einige DFT-Studien veröffentlicht [206-212]. Für auf Edelmetallen deponierte kleine Vanadiumoxid-Cluster wurde eine Erhöhung der Reaktionsrate der CO-Hydrierung gefunden. Hayek et al. untersuchten dieses Phänomen an „Inversen Modellkatalysatoren“ (wie z.B. VO_x -Schichten auf Rh(111) und Rh-Folien [83, 213, 214]) und an V_2O_3 -geträgerten Rh-Nanopartikeln [215, 216]).

Die hier beschriebene Arbeit beschreibt die Wechselwirkung von CO, Propan und Propen mit einer „oxidierten“ (Vanadyl-terminierten (V=O)), „reduzierten“ (Vanadium-terminierten) und einer mit Sauerstoff vorbelegten, reduzierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche. Obwohl keine bedeutenden Oberflächenreaktionen unter den experimentellen Bedingungen beobachtet werden

konnten, liefert die Verbindung von TPD- und XPS-Untersuchungen dennoch Informationen über die grundlegenden Adsorptionseigenschaften und die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats.

In unserem Labor an $V_2O_3(0001)$ Filmen durchgeführte Messungen mit STM, HREELS, IRAS und XPS haben gezeigt, dass nach Elektronenbeschuss eine V-terminierte, reduzierte Oberfläche gebildet wird [200, 217-219]. Aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen war abzulesen, dass nach dem Elektronenbeschuss keine Vanadyl ($V=O$)-Schwingungsbande, die auf einer oxidierten Probe vorliegt, mehr vorhanden ist. STM-Aufnahmen zeigten außerdem eine wohl-geordnete Substratoberfläche. Einzelheiten über den Reduktionsmechanismus und über die Partikel, die von der Oberfläche als Folge des Reduktionsprozesses verschwinden, sind nicht bekannt. In der Literatur wurde von einer Reduktion von Aluminiumvanadaten (Al-V-O) [220] berichtet, die durch Röntgenstrahlen ausgelöst wurde. Während der hier durchgeführten XPS-Messungen kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, dass Vanadylgruppen partiell von der Vanadyl-terminierten Oberfläche entfernt werden. Der Effekt ist jedoch so klein, dass er mit XPS nicht festgestellt werden konnte, wobei allerdings XPS auch nicht besonders sensitiv für die Feststellung sehr kleiner Unterschiede in der Vanadylgruppenbedeckung ist. Für die reduzierte Oberfläche, welche detaillierter als die Vanadyl-terminierte Oberfläche untersucht wurde, konnten keine Anzeichen für eine (weitere) Reduktion gefunden werden. Es wird noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die hier vorgestellten XPS- und TPD-Experimente in unterschiedlichen Apparaturen durchgeführt wurden und es somit bei den TPD-Untersuchungen zu keiner Beeinflussung der Oberfläche durch Röntgenstrahlen kommen kann.

Ein frisch präparierter V_2O_3 -Film verhält sich gegenüber einer reduzierten Oberfläche unterschiedlich hinsichtlich der Adsorptionseigenschaften und Reaktivität. In unserem Institut bereits durchgeführte Untersuchungen zur Struktur der Filme [219] werden bei den hier präsentierten Studien zum Adsorptions- und Reaktivitätsverhalten von V_2O_3 mit berücksichtigt.

7.1 Experimente

Die Experimente wurden in zwei getrennten UHV-Apparaturen, eine für TPD- und die andere für hochaufgelöstes XPS durchgeführt. Die XPS-Experimente wurden am BESSY II Elektronenspeicherring (Berlin) vorgenommen. Beide Apparaturen ähneln sich im Bezug ihrer technischen Parameter. Die Experimente mit dem XPS-System wurden von Herrn Dr. Abu-Haija aus der Arbeitsgruppe von Herrn. Dr. Kühlenbeck angefertigt und wurden mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt [221]. Bei den XPS-Messungen wurden ein Scienta SES200 und einem Omicron EA125-Analysator zur Erfassung der Messdaten verwendet. Die C1s-

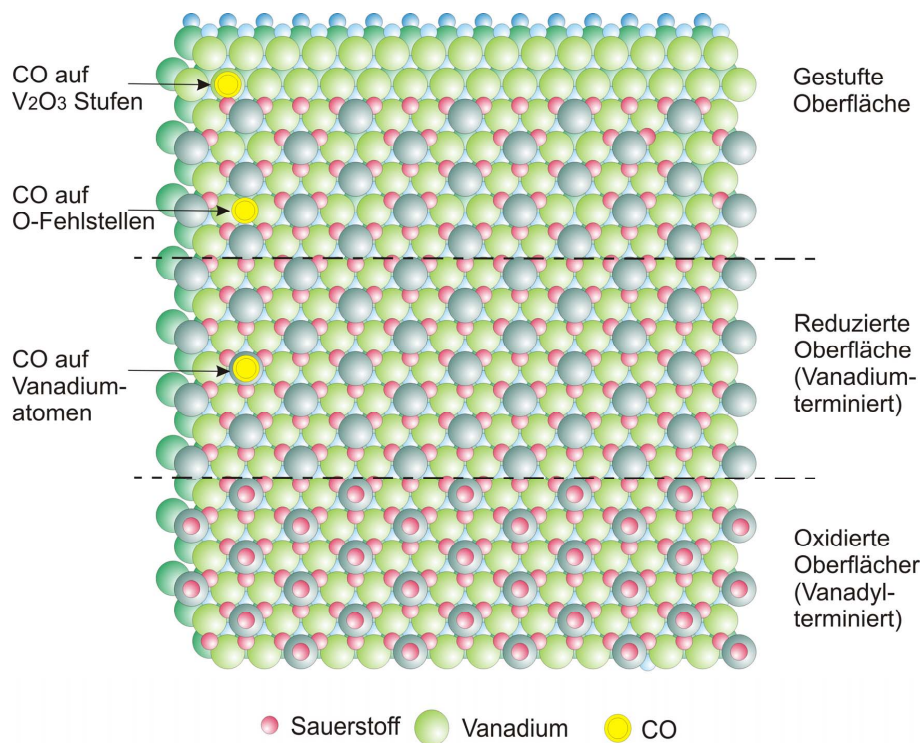


Abbildung 7.1 Frontalansicht der $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche im oxidierten und reduzierten Zustand, sowie mit Sauerstoff-Fehlstellen und Stufen auf der Vanadium-terminierten Oberfläche. Unterschiedliche CO-Adsorptionsplätze (CO auf Vanadiumatomen, CO auf Sauerstoff-Fehlstellen und CO auf Vanadium-terminierten Stufenplätzen) sind eingezeichnet.

Spektren wurden mit einer Photonenenergie von 380 eV und einem Einfallswinkel von 55° aufgenommen.

Die Präparation der Probe wurde in beiden Systemen identisch durchgeführt. Der Au(111)-Kristall wurde durch Ar^+ -Sputterzyklen (1 keV) bei 300 K gereinigt und bei 800 K für 5 Minuten ausgeheilt. Die Struktur und Sauberkeit der Oberflächen wurden mit LEED und AES überprüft.

Ein ungefähr 10 nm dicker V_2O_3 -Film wurde durch PVD eines metallischen Vanadiumdrahtes (nominale V-Schichtdicke = 5 nm) bei einer Substrattemperatur von 600 K und einem Sauerstoffdruck von 1×10^{-7} mbar aufgebracht und in einem nachfolgenden Heizschritt bei 670 K dem gleichem O_2 -Druck für 10 Minuten ausgesetzt. Abschließend wurde die Probe im Vakuum bei 850 K für 10 min ausgeheilt. Das LEED-Bild des $V_2O_3(0001)$ -Films zeigt das gleiche Beugungsbild einer wohlgeordneten Struktur wie in [200, 217-219] berichtet.

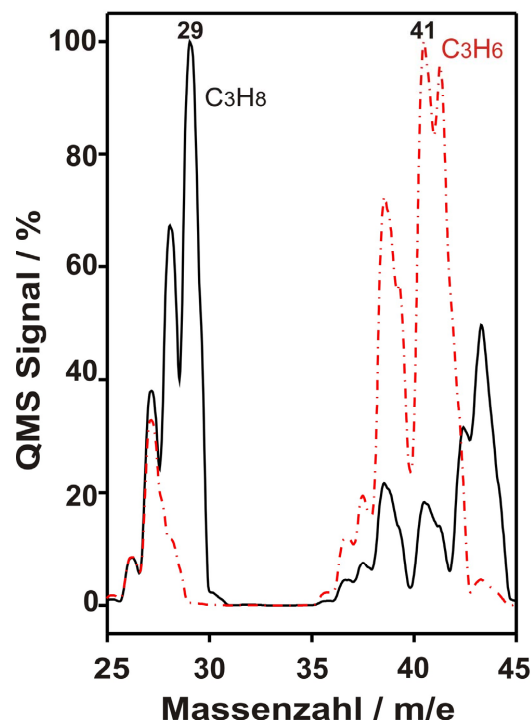


Abbildung 7.2 Massen-(Fragmentierungs-)Spektrum der Moleküle Propan (C_3H_8) und Propen (C_3H_6) (rote gestrichelte Linie) zur Bestimmung des intensivitätsstärksten Messkanals. Aufgenommen bei einem Druck von 1×10^{-6} mbar.

Im Folgenden werden die unterschiedlichen, hier untersuchten Oberflächen beschrieben (Abbildung 7.1):

- *Oxydierte Oberfläche:* Die direkt nach der Präparation erhaltene Oberfläche wird als „Oxydierte Oberfläche“ bezeichnet. Diese Oberfläche weist eine Vanadyl-Terminierung ($V=O$) auf [200, 217-219].
- *Reduzierte Oberfläche:* Der frisch präparierte $V_2O_3(0001)$ -Film wurde durch Elektronenbeschuss ($E_{el} = 500$ eV, $t = 30$ s und $I_{el} = 5$ mA) bei Raumtemperatur reduziert. Aufgrund des Elektronenbeschusses werden die Oberflächensauerstoffatome entfernt, wodurch eine Vanadium-terminierte Oberfläche entsteht [200, 217-219].
- *Sauerstoff-vorbelegte Oberfläche:* Die reduzierte V_2O_3 -Oberfläche wurde hierfür vor der Adsorption der Sondenmoleküle mit 1-2 L Sauerstoff bei Raumtemperatur belegt.

In den TPD-Messungen wurden die Messkanäle der Massen 28 für CO, 29 (signalintensivstes Fragment) für Propan (C_3H_8), und 41 für Propen (C_3H_6) aufgenommen. Die Abbildung 7.2 verdeutlicht die Fragmentierung der Sondenmoleküle bei einem konstanten Druck von 1×10^{-6} mbar. Die Anzeige des Glühkathoden-Ionisationsvakuummeters wurde entsprechend der Sensitivitätsfaktoren (CO: 1.1; C_3H_8 und C_3H_6 : 3.6) korrigiert.

7.2 Ergebnisse

7.2.1 Adsorption von CO auf $V_2O_3(0001)/Au(111)$

Auf einem frisch präparierten V_2O_3 -Film („oxidiert“, V=O Terminierung) konnte nur eine sehr geringe Adsorption von CO festgestellt werden. Der kleine Desorptionsspeak bei 105 K im TPD Spektrum, welches in der Abbildung 7.3.a dargestellt wird, ist wahrscheinlich auf CO-Adsorption an einer kleinen Anzahl von Defektenplätzen zurückzuführen. Höchstwahrscheinlich sind dies Plätze, wo der Vanadyl-Sauerstoff fehlt und das CO an den exponierten V-Atomen binden kann. Entsprechende temperaturabhängige C1s XPS-Spektren werden in Abbildung 7.3.b dargestellt. Bei der Messung wurden 30 L CO bei 90 K auf die Probe dosiert und danach auf die jeweilige Temperatur geheizt. Die zwischen 90 K und 140 K beobachtete Abnahme des Peaks bei 290.3 eV bestätigt das in den TPD-Messungen erhaltenen CO-Adsorptionsverhalten.

Im Gegensatz dazu wird an der reduzierten Oberfläche (Vanadium-terminiert) ein intensives Desorptionssignal bei 120 K mit einer Schulter bei 190 K, als auch ein kleiner Hochtemperaturdesorptionsszustand bei 330 K (Abbildung 7.3.a), beobachtet. Die dazugehörigen temperaturabhängigen C1s XPS-Spektren von reduziertem V_2O_3 mit adsorbiertem CO sind in Abbildung 7.3.c dargestellt. Die höchste Signalintensität wird bei 289.9 eV und eine kleinere bei 287.3 eV detektiert. Das Signal bei 289.9 eV weist einen Ausläufer zu höheren Bindungsenergien auf. Das Spektrum konnte relativ genau mit drei Peaks bei 287.3 eV, 289.9 eV und 291.3 eV gefittet werden (wird nicht in der Darstellung gezeigt). Das Vorliegen von drei CO-Spezies stimmt gut mit den TPD-Messungen überein. Die Signalanteile bei 287.3 eV und 289.9 eV verschwanden fast vollständig bei ungefähr 150-200 K, was sehr gut mit den beobachteten TPD-Maxima bei 120 K und 190 K übereinstimmt. Der Peak bei 291.3 eV kann bis zu einer Temperatur von 370 K detektiert werden, so dass eine Korrelation zu der Desorptionsspezies bei ~ 330 K bestehen kann.

Die CO-Adsorptionskapazität der reduzierten V_2O_3 -Oberfläche ist 9-10 Mal größer als die der oxidierten Oberfläche. Dies ergibt sich bei beiden Messverfahren aus dem Vergleich der Flächen unter den jeweiligen Kurven. (Es wird darauf hingewiesen, dass die Spektren in Abbildung 7.3.b um das Vierfache vergrößert wurden.) Offensichtlich behindern V=O-Gruppen (Vanadyl) die CO-Adsorption.

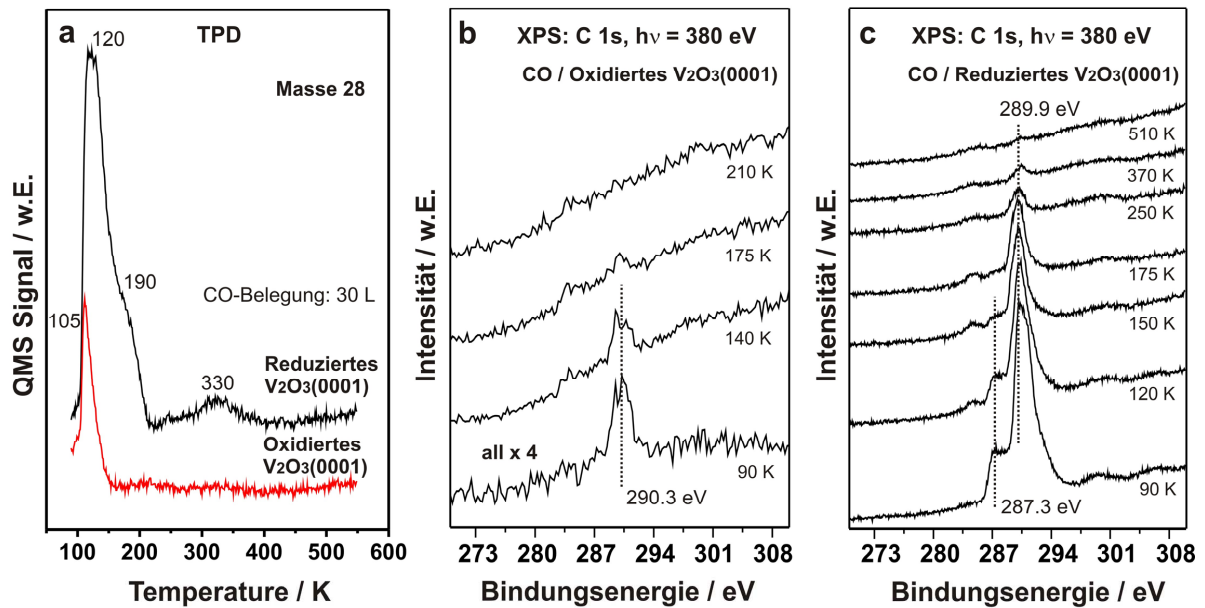


Abbildung 7.3 a) TPD-Spektrum von adsorbiertem CO auf einer oxidierten und reduzierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche. C1s-XPS-Spektrum einer oxidierten b) und reduzierten c) $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche nach einer CO-Belegung von 30 L und anschließendem Heizen auf die angegebenen Temperaturen.

Auf der reduzierten Oberfläche weisen die desorbierenden CO-Spezies bei 120 K, 190 K und 330 K ein Intensitätsverhältnis von 70:25:5 auf, während im XPS-Spektrum bei 90 K die Peaks bei 289.9 eV, 287.3 eV und 291.3 eV ein Verhältnis von 60:30:10 aufzeigen. Die Desorptionspezies bei 120 K wird adsorbiertem CO auf Vanadiumatomen zugeordnet, die nach der Entfernung des Sauerstoffes der Vanadyl-Gruppen durch Elektronbestrahlung für das CO zugänglich sind (die hohe TPD-Intensität dieses Signals bestätigt, dass die Sauerstoffatome der Vanadyl-Gruppen effektiv entfernt wurden).

Die Schulter bei 190 K ist auf stärker gebundenes CO zurückzuführen, welches an den Grenzflächen benachbarter V_2O_3 -Domänen oder an Stufenplätzen von V_2O_3 -Terrassen gebunden sein könnte [222, 223]. (Diese Zuweisung kann gegenwärtig jedoch nicht belegt werden). Die Hochtemperaturspezies bei 330 K ist der CO Adsorption an stark bindenden Defektplätzen, wie O-Fehlstellen in der ersten Sauerstoffschicht, zuzuschreiben (mögliche CO-Bindungsplätze werden in Abbildung 7.1 gezeigt). Wenn die reduzierte V_2O_3 -Oberfläche einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt wird, bindet Sauerstoff an V-Atomen und Defektplätzen und der Reduktionsprozess wird somit umgekehrt. Dies wurde auch während der TPD-Messungen beobachtet, wird aber nicht in den Abbildungen gezeigt.

Die C1s-Bindungsenergie des auf dem V_2O_3 -Film adsorbierten CO ist ziemlich hoch. Verglichen mit der typischen Bindungsenergie von CO auf Metallen [224-227] entspricht die Verschiebung einige Elektronenvolt. Die sowohl an der oxidierten als auch an der reduzierten

V₂O₃-Oberfläche gemessene hohe CO-Bindungsenergie zeigt, dass sich das CO-Bindungsverhalten grundlegend von dem an Metallen unterscheidet. Eine ähnlich hohe C1s-Bindungsenergie wurde für das System CO/Cr₂O₃ berichtet [228, 229]. Die Verschiebung könnte aufgrund der Wechselwirkung oder Koppelung zwischen dem auf V-Atomen adsorbierten CO und den benachbarten oder darunterliegenden Sauerstoffatomen des V₂O₃-Films hervorgerufen werden. Alternativ könnte die Verschiebung auch infolge der im Vergleich zu Metallen geringeren Abschirmung des Endzustands im Oxid verursacht werden.

Die große Intensität des C1s-Signals bei 289.9 eV auf der reduzierten Oberfläche (wahrscheinlich durch die Verschiebung von 290.3 eV zu niedrigeren BE verursacht) bestätigt wieder die durch den Elektronenbeschuss erfolgte Entfernung des Vanadyl-Sauerstoffs. Dennoch sind die beobachteten Bindungsenergien höher als die von Netzer et al. gemessenen Bindungsenergien von CO auf Vanadiumoxid/Pt(111) [201, 204, 230]. Vermutlich kann das auf die verschiedenen V₂O₃-Filmdicken (hier ~ 10 nm; Netzer et al.: 1 ML) und der damit verbundenen verschiedenen Abschirmung durch das metallische Substrat, zurückgeführt werden. Die hohe Bindungsenergie von 290 eV ist ebenfalls charakteristisch für Gasphasen-CO [226]. Da die Experimente jedoch unter UHV-Bedingungen durchgeführt wurden, kann ein Signalbeitrag von CO aus der Gasphase ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass CO eine probates Sondenmolekül zur Charakterisierung der V₂O₃-Oberfläche darstellt, welches das Titrieren von Vanadyl-Gruppen auf der V₂O₃-Oberfläche erlaubt (oder treffender gesagt deren Abwesenheit anzeigt) und, bis zu einem bestimmten Grad, die Detektion von möglichen Oberflächendefektplätzen wie Sauerstoff-Fehlstellen oder Stufenplätzen ermöglicht.

7.2.2 Adsorption von Propan (C₃H₈) auf V₂O₃(0001)/Au(111)

7.2.2.1 Oxidierte Oberfläche

Nach der Adsorption von Propan auf einer frisch präparierten „oxidierten“ V₂O₃(0001)-Oberfläche zeigt das TPD-Spektrum hauptsächlich die Desorption von molekularem Propan. TPD-Spektren (Massekanal 29) mit unterschiedlichen Propanbelegungen bei 90 K werden in der Abbildung 7.4.a gezeigt. Bei einer Belegung von 0.1 L kann kein desorbierendes Propan detektiert werden. Das Desorptionsspektrum bei 0.3 L zeigt ein Maximum bei 160 K an, das bei einer Bedeckung von 0.5 L weiter wächst. Außerdem erscheint eine weitere Propanspezies bei 140 K. Bei höheren Belegungen steigt die Intensität der 140 K-Spezies an und dazu bildet sich eine intensive, nicht sättigbare Desorptionsspitze bei 110 K aus. Ab einer Belegung von 1.0 L wird ein viertes Maximum bei 240 K detektiert. Auf den zusätzlich aufgenommenen Massenkanälen (CO, CO₂, H₂, H₂O und C₃H₆) wurden außer den Anteilen aus der Propanfragmentierung keine weiteren Desorptionsspezies detektiert.

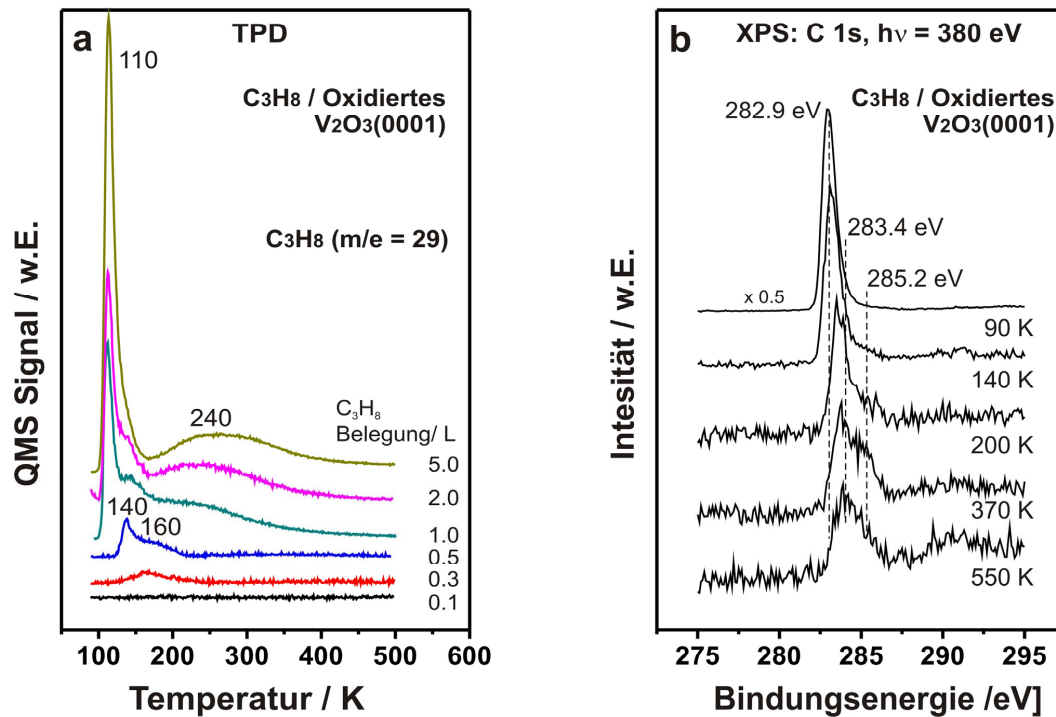


Abbildung 7.4 a) TPD-Spektrum von Propan auf einer oxidierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche mit unterschiedlichen Belegungen bei 90 K. b) C1s XPS-Spektren der oxidierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche nach einer Propanbelegung von 30 L bei 90 K und anschließendem Heizen auf die angegebenen Temperaturen.

Da die Desorptionsspitze bei niedriger Temperatur (110 K) mit steigender Belegung ohne ein Anzeichen der Sättigung weiter wächst, kann es dem Multilagen-Desorptionsspeak von Propan zugeordnet werden. Das Maximum bei 140 K zeigt eine Desorptionskinetik 1. Ordnung und ist wahrscheinlich auf adsorbiertes Propan auf Vanadyl (V=O)-Gruppen zurückzuführen, da eine Bindung an Defektplätzen aufgrund der hohen Intensität ausgeschlossen werden kann. Das Propan-Molekül adsorbiert an diesen Bindungsplätzen wahrscheinlich durch C-Vanadyl Wechselwirkungen und durch Wasserstoffbindungen zwischen einem H-Atom einer CH₃-Gruppe zu einem Sauerstoffatom des V₂O₃-Films, wie es für die Propanadsorption an Vanadiumoxid-Realkatalysatoren vorgeschlagen wird [182-184, 191, 192, 231-235]. Das Maximum bei 160 K, welches bei geringen Belegungen (~ 0.3 L) erscheint, kann der Adsorption von Propan auf Defektplätzen (fehlende Vanadyl-Sauerstoffatome oder Sauerstoff-Fehlstellen in der ersten Schicht) zugerechnet werden.

Die hohe Temperatur der 240 K-Desorptionsspezies könnte zunächst eine Adsorption an Defektstellen nahelegen. Allerdings erscheint dieses Maximum nur ab einer Bedeckung von ≥ 1.0 L und wächst mit der Propan-Bedeckung. Dieses Verhalten wurde in wiederholten TPD-Experimenten überprüft und kann deshalb nicht auf Oberflächenmorphologieveränderungen

während der TPD-Messungen zurückgeführt werden. Dies zeigen auch die am Ende einer jeden Bedeckungsserie aufgenommenen 0.3 L-TPD-Spektren und eine abschließende LEED-Untersuchung, bei der nach mehrfachen TPD-Experimenten keine Abweichungen feststellbar waren. Daher wird die Hochtemperaturspezies (240 K) vorläufig einer rekombinativen Propan-desorption zugewiesen. Ein möglicher, zugrunde liegender Prozess ist die Dehydrierung des Propanes zu Propen bei höheren Bedeckungen. Propen rekombiniert mit Wasserstoff vor der Desorption, wodurch schlussendlich wieder Propan desorbiert wird.

Abbildung 7.4.b zeigt C1s XPS-Spektren von oxidiertem $V_2O_3(0001)$ (Vanadyl-terminiert) nach der 30 L Propanbelegung (C_3H_8) bei 90 K und anschließendem Heizen auf unterschiedliche Temperaturen. Das C1s-Spektrum zeigt bei 90 K einen ausgeprägten Peak bei 282.9 eV, der ungefähr die Hälfte seiner Signalintensität beim Heizen auf ~ 140 K verliert, übereinstimmend mit der Propan–Multilagendesorption (siehe auch das entsprechende TPD-Spektrum in Abb. 5.4a). Die Intensität des XPS-Signals bei 140 K deutet darauf hin, dass sich immer noch eine beträchtliche Menge von Propan auf der Oberfläche befindet. Die Bindungsenergie dieser Spezies ist niedriger als jene für molekulare/Multilagen-Adsorption von Kohlenwasserstoffen auf Metallen (~ 284 eV) [236-240]. Die Verschiebung der Bindungsenergie hin zu niedrigen Werten ist als Indikation eines unterschiedlichen Bindungsverhaltens von Propan auf V_2O_3 im Vergleich zur Adsorption auf Metallen zu werten. Durch das Tempern auf 200 K verschiebt sich die C1s-Bande auf 283.4 eV, was auf die Bildung von Propylgruppen schließen lässt. Ähnliche Alkyl-Gruppen wurde auf Ni(100)(284,0eV) [236, 237], Pt(111) (283,7eV)[238], Pd(110)(284,1 eV)[239], Cu(110)(284,5 eV)[240] und NiAl(110)(283,5 eV) [241] beobachtet. Bei Temperaturen höher als 300 K wurde eine neue C1s-Bande bei 285.2 eV beobachtet (Abb. 7.4.b, 370 K-Spektrum). Der Intensitätsverlust, der bei ca. 300 K eintritt, ist der Desorption von Propan zuzurechnen (Abb. 7.4.a). Allerdings konnte bei den TPD-Untersuchungen fast keine Propan-desorption bei $T > 300$ K nachgewiesen werden. Somit sind die bei Temperaturen ≥ 370 K verbleibenden XPS-Signale bei 283.4 eV und 285.2 eV höchst wahrscheinlich auf die Anwesenheit kohlenstoffhaltiger Verbindungen aus der Propanzersetzung zurückzuführen.

7.2.2.2 Reduzierte Oberfläche

TPD-Spektren von desorbiertem Propan von der reduzierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche (V-terminiert), sind in der Abbildung 7.5.a für unterschiedliche Propanbelegungen (dosierte bei 90 K) dargestellt. Erneut ist die Desorption von molekularem Propan (Massenkanal 29) der vorherrschende Prozess. Für die Vanadium-terminierte Oberfläche wurden Unterschiede im Vergleich zur Vanadyl-terminierten (V=O) Oberfläche beobachtet. Im ersten TPD-Spektrum (0.1 L C_3H_8) erscheint ein kleines Desorptionssignal bei 135 K, das sich mit größerer Bedeckung kontinuierlich auf 120 K (0.5 L) verschiebt und bei einer Belegung von 1.0 L die Sättigung

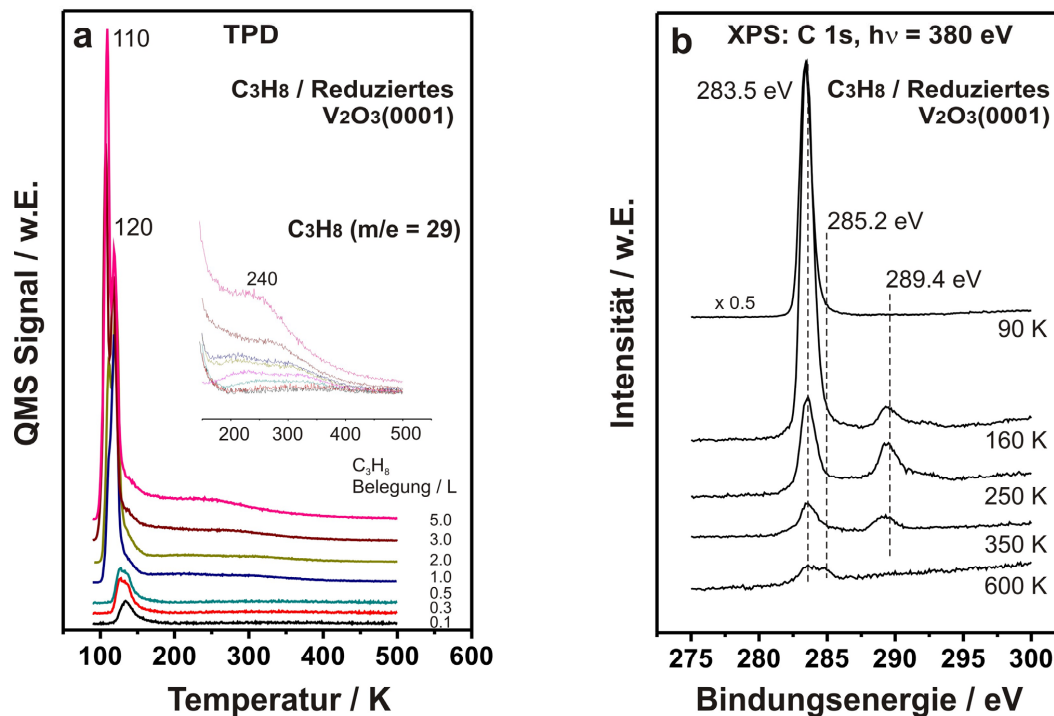


Abbildung 7.5 a) TPD-Spektrum von Propan auf einer reduzierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche mit unterschiedlichen Belegungen bei 90 K. b) C1s XPS-Spektren der reduzierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche nach einer Propanbelegung von 30 L bei 90 K und anschließendem Heizen auf die angegebenen Temperaturen.

erreicht. Bei höheren Propanodosierungen erschien ein Peak bei 110 K, dessen Signalintensität bei steigender Dosierung stetig wuchs ohne eine Sättigung zu erreichen. Bei hohen Propanbelegungen erschien eine weitere schmale Desorptionsspezies bei ~ 240 K (s. Ausschnitt in Abbildung 7.5.a). Dieses Desorptionssignal ist viel kleiner als zuvor bei der oxidierten Oberfläche.

Das Signal, dessen Desorptionsmaximum mit größer werdender Bedeckung von 135 K nach 120 K schiebt, kann regulärem, molekular adsorbiertem Propan auf der Vanadiumterminierten Oberfläche zugeordnet werden. Eine Sättigung tritt bei ungefähr 1 L Propan auf und bei höherer Dosierung bilden sich Propanmultilagen (110 K) aus. Eine gesteigerte Signalintensität wurde auch bei der 240 K-Spezies beobachtet, die aber im Verhältnis zur 110 K Spezies weiterhin sehr schwach ausfällt. Die gesamte Propanadsorptionskapazität ist auf der reduzierten V_2O_3 -Oberfläche höher als auf der oxidierten V_2O_3 -Oberfläche ($V=O$), was bedeutet, dass die Vanadyl-Gruppen die Propanadsorption blockieren. Die C-C-C-Ketten des Propanes könnten parallel zur Oberfläche ausgerichtet sein, woraus eine nur schwache Wechselwirkung mit den V- und O-Atomen der Oberfläche resultiert. Die oxidierte und die Sauerstoff-vorbelegte Oberfläche zeigten ein ähnliches Adsorptionsverhalten des Propanes (wird

nicht gezeigt). Das deutet darauf hin, dass die V=O-Gruppen zu einem bestimmten Maß wieder hergestellt wurden.

Die Abbildung 7.5.b zeigt C1s XPS-Signale einer reduzierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche nach einer Propanbelegung von 30 L (C_3H_8) bei 90 K und nachfolgendem Heizen auf die angegebenen Temperaturen. Das C1s-Spektrum bei 90 K zeigt einen intensiven Peak bei 283.5 eV. Im Vergleich zur Propan-Adsorption auf einer oxidierten Oberfläche ist die Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien kleiner. Dieser Hinweis zeigt ein unterschiedliches Bindungsverhalten des Propans auf der reduzierten und oxidierten Oberfläche an, da die reduzierte Oberfläche eine sehr geringe Vanadyl-Bedeckung besitzt. Die Wechselwirkung zwischen dem Propan und dem Vanadyl-Sauerstoff sollte daher der Grund für die beobachtete größere Bindungsenergieverschiebung zu 282.9 eV bei der oxidierten Oberfläche sein. Bei einer Temperatur von 160 K nimmt die Intensität des Peaks bei 283.5 eV ab, in Analogie zum entsprechenden TPD-Spektrum, welches einen Desorptionspeak bei 110 K – 135 K zeigt. Dieser wurde zuvor der Desorption von molekularem Propan (Mono- und Multilag) zugewiesen. Da die Desorption von molekularem Propan bei ungefähr 150 K größtenteils beendet ist, deutet das im 160 K-XPS-Spektrum detektierte Signal bei 283.5 eV auf das Vorhandensein von Alkyl-ähnlichen Gruppen auf der Oberfläche hin. Bei einer Temperatur ≥ 160 K wird eine Reduktion der 283.5 eV-Signalintensität beobachtet. Ein weiteres Signal bei 289.4 eV erscheint, das bei Temperaturen größer als 400 K wieder verschwindet. Das 289.4 eV-Signal könnte einerseits von aus dem Hintergrundgas adsorbiertem CO stammen, andererseits aber auch von einer C-O-haltigen Spezies aus der Reaktion des Propans mit Oberflächensauerstoff stammen. Die 289.4 eV-Signalintensität beträgt jedoch nur einen Bruchteil des ursprünglichen Propansignals.

Nach dem Heizen auf Temperaturen größer als 400 K wird ein weiteres kleines Signal bei 285.2 eV beobachtet (Abb. 7.5.b-600 K). Dieses Signal und die verbleibende Intensität bei ~ 283.5 eV kann höchst wahrscheinlich auf die Präsenz kohlenstoffhaltiger Rückstände zurückgeführt werden.

7.2.3 Adsorption von Propen (C_3H_6) auf $V_2O_3(0001)/Au(111)$

7.2.3.1 Oxidierte Oberfläche

Auf der Vanadyl-terminierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche wurde hauptsächlich die Desorption von molekularem Propen (C_3H_6) beobachtet. In Abbildung 7.6.a sind TPD-Spektren (Massenkanal 41) nach unterschiedlichen Propenbelegungen bei 90 K dargestellt. Bei der ersten Belegung von 0.3 L wurde ein Peak bei 120 K beobachtet, welcher mit höherer Bedeckung anstieg und bei 1 L die Sättigung erreichte. Bei höherer Belegung bildet sich ein zweites Sig-

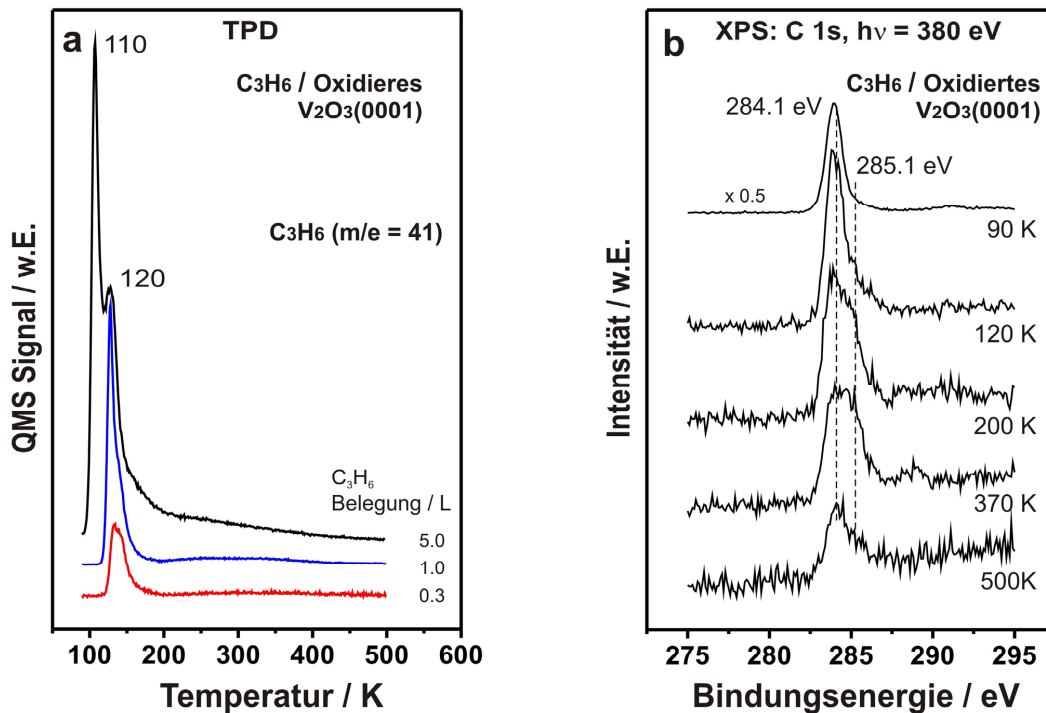


Abbildung 7.6 a) TPD-Spektrum von Propen auf einer oxidierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche mit unterschiedlichen Belegungen bei 90 K. b) C1s XPS-Spektren der oxidierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche nach einer Propenbelegung von 30 L bei 90 K und anschließendem Heizen auf die angegebenen Temperaturen.

nal bei 110 K heraus, welches mit steigender Belegung kontinuierlich anwuchs, und deshalb der Multilagensorption von Propen zugeordnet werden kann. Das Signal bei 120 K ist auf „reguläre“ Propenadsorption auf der oxidierten V_2O_3 -Oberfläche zurückzuführen. Es wurde keine weitere Desorptionsspezies detektiert. Im Vergleich zur *Propanadsorption* auf der oxidierten V_2O_3 -Oberfläche scheint die Wechselwirkung mit Propen *günstiger* zu sein, da das Desorptionssignal des 120 K-Peaks für Propen ~ 4 -mal größer ist als jenes des 140 K-Desorption für Propan.

Thornburg et al. konnten bei einer Propenadsorption bei niedrigeren Temperaturen nur die Desorption von molekularem Propen beobachten, was zeigt, dass keine Dissoziation oder andere Oberflächenreaktionen des Propens auf Metallen (zumindest auf Pd) stattfindet [242].

Abbildung 7.5.b zeigt C1s XPS-Spektren einer oxidierten V_2O_3 -Probe nach einer Belegung von 30 L Propen bei 90 K und anschließendem Heizen auf die angegebenen Temperaturen. Beim 90 K-Spektrum wurde ein signifikanter Peak bei 284.1 eV, übereinstimmend mit Multi-/Monolagen-Propen, beobachtet. Nach dem Heizen auf 120 K wurde ein starker Intensitätsabfall dieser Spezies mit dem gleichzeitigen Erscheinen eines neuen Maximums bei 285.1 eV, beobachtet. Beide Peaks können dann bis ungefähr 500 K detektiert werden, wobei ein konti-

nuierlicher Intensitätsverlust festgestellt wird. Der Verlust der C1s-Signalintensität des 284.1 eV-Peaks bei einer Temperatur von 120 K stimmt gut mit der beobachteten Desorption des Propen-Multilagenpeaks im TPD (110 K) überein (s. Abbildung 7.5.a) Die TPD-Spektren zeigen eine stabile Propen-Monolage bis 150 K an und demzufolge deuten die verbleibende C1s-Signale bei 284.1 eV und 285.1 eV bei höherer Temperatur auf die Gegenwart von Alkyl- oder anderen kohlenstoffhaltigen Gruppen auf der Oberfläche hin. Auf einer Pt(111)-Oberfläche wurden die C1s-Signale von Multilagen- und Monolagen-Propen bei 284.6 eV bzw. 283.6 eV detektiert [243].

7.2.3.2 Reduzierte Oberfläche

An einer Vanadium-terminierten V_2O_3 -Oberfläche aufgenommene TPD-Spektren nach unterschiedlichen Propenbelegungen bei 90 K sind in Abbildung 7.7.a dargestellt. Wieder gehörte die Desorption der Ausgangsmoleküle (Massenkanal 41) zum vorherrschenden Prozess. Im Vergleich zur oxidierten Oberfläche werden bei der reduzierten Oberfläche große Unterschiede beobachtet. Bei einer Belegung von 0.1 L Propen wird ein kleines Desorptionsmaximum (290 K) detektiert. Eine weitere Spitze bildet sich ab einer Belegung von 1.0 L bei 180 K zusammen mit einem intensiveren Signal bei 120 K, aus. Beide erreichen bei 3 L die Sättigung. Bei höheren Belegungen als 3 L erscheint ein kontinuierlich wachsendes Maximum bei 110 K. Außer Propen wurden keine anderen Spezies (z. Bsp. CO, CO₂, H₂, H₂O oder C₃H₈) mit TPD detektiert.

Das nicht sättigbare TPD-Maximum bei 110 K lässt wieder auf Propen-Multilagen schließen. Das TPD-Signal bei 120 K ist auf „regulär“ adsorbiertes Propen auf der Vanadium-terminierten Oberfläche zurückzuführen [182-184, 191, 192, 231-235, 244, 245]. Die Desorptionen bei hohen Temperaturen (180 K und 290 K) stammen höchstwahrscheinlich von desorbiertem Propen von Defekten wie Sauerstoff-Fehlstellen oder Domänengrenzen und Stufenkanten.

Abbildung 7.7.b zeigt die C1s XPS-Spektren der reduzierten V_2O_3 -Oberfläche nach einer Belegung mit 30 L Propan bei 90 K und einem anschließenden Heizen bis auf die angegebenen Temperaturen. Im 90 K-Spektrum wird ein Peak mit großer Intensität bei 283.5 eV, übereinstimmend mit Multi- und Monolagen-Propen, beobachtet. Nach dem Heizen auf 120 K konnte ein starker Intensitätsverlust dieses Signals beobachtet werden und durch weiteres Temporn auf 220 K entstand ein anderes kleines Signal bei 290.4 eV. Eine Verschiebung des C1s-Signals von 283.5 eV nach 282.9 eV wird bei höheren Temperaturen als 250 K verzeichnet. Bei 300 K trat ein weiteres Signal bei 284.5 eV auf. Ein Temporn bis auf 600 K hat das Verschwinden des 290.4 eV-Signals zur Folge, während die Signale bei 282.9 eV und 284.5 eV geblieben sind.

Der starke Verlust der 283.5 eV-Signalintensität bei ~ 120 K weist auf die Desorption von Multilagen-gebundenem Propen hin. Das zusätzliche 290.4 eV-Signal (z.B. beim 220 K-

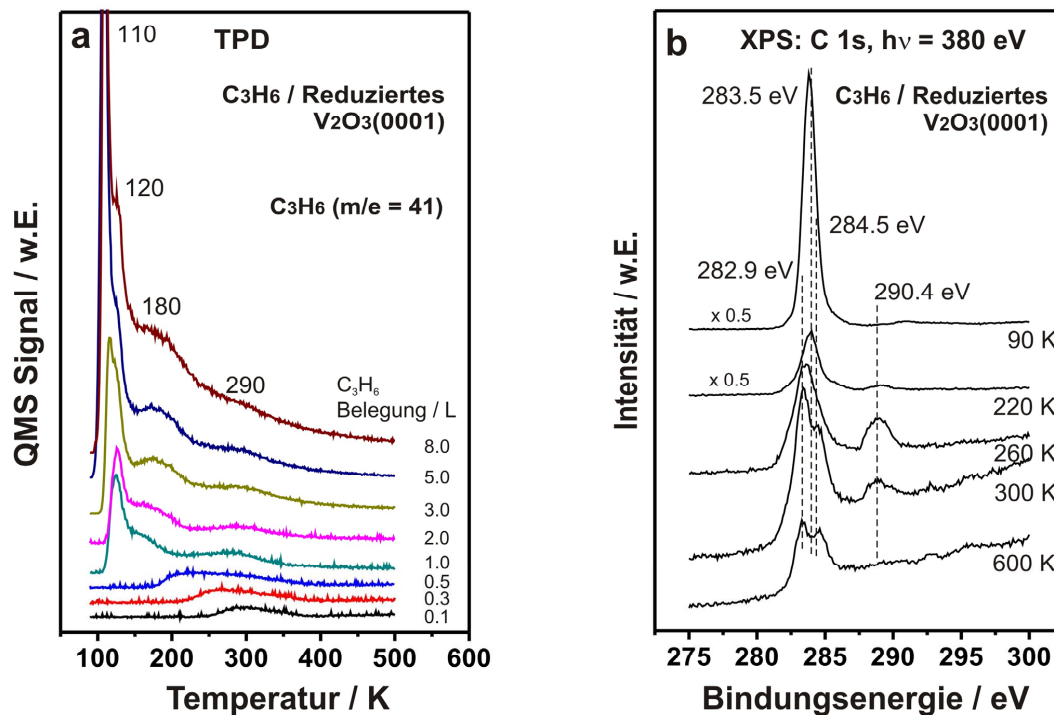


Abbildung 7.7 a) TPD-Spektrum von Propen auf einer reduzierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche mit unterschiedlichen Belegungen bei 90 K. b) C1s XPS-Spektren der reduzierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche nach einer Propenbelegung von 30 L bei 90 K und anschließendem Heizen auf die angegebenen Temperaturen.

Spektrum) wird der Propen-Monolage, analog der ~ 180 K-TPD-Spezies, zugeordnet. Das C1s Signal bei 282.9 eV und 284.5 eV deutet auf Alkyl- oder andere kohlenstoffhaltige Gruppen hin, welche durch den Propenzerfall bei höherer Temperatur entstanden. Möglicherweise können diese beiden Signale auch von an unterschiedlichen Defektplätzen gebundenem Propen stammen. Das 290.4 eV-Signal wird wieder CO aus der Hintergrundatmosphäre (oder einer undefinierten C-O beinhaltenden Spezies) zugewiesen. Abschließend soll hier erwähnt werden dass Propen auf der reduzierten V_2O_3 -Oberfläche insgesamt eine geringfügig höhere thermische Stabilität aufweist (s. Abb. 7.6.a und 7.7.a).

Im Vergleich zur Adsorption von Propan (C_3H_8) ist die Propen-Bedeckung etwa doppelt so groß und die TPD-Desorptionsbanden sind ebenfalls intensiver (unter Berücksichtigung der auf Defekte zurückführbaren Desorption). Dies weist auf eine stärkere Wechselwirkung von Propen mit der reduzierten Oberfläche hin und zeigt, dass die Adsorption durch die π -Bindung begünstigt wird. Die XPS-Untersuchungen zeigen einen ähnlichen Trend. Auf der Sauerstoff-vorbelegten, reduzierten V_2O_3 -Oberfläche wurde ein ähnliches TPD-Verhalten des Propens wie auf der oxidierten Oberfläche beobachtet.

7.2.4 Reaktionen im mbar-Druckbereich

Die oben präsentierten Ergebnisse zeigen, dass CO, Propan und Propen stärker an die Vanadium-terminierte (reduzierte) $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche als an die Vanadyl-terminierte (oxidierete, $V=O$) Oberfläche binden. Trotzdem sind wahrscheinlich Vanadyl-Gruppen an katalytischen Reaktionen beteiligt. Frühere Untersuchungen zur oxidativen Propandehydrierung (OHD) zu Propen an technischen V_2O_5 -Katalysatoren legen nahe, dass die Reaktion über eine Reduktion der V^{5+} -Zentren zu V^{4+} (oder V^{3+}) erfolgt [182-184, 188]. Dennoch könnte eine gewisse Aktivität bei V_2O_3 unter katalytisch relevanten Bedingungen, beispielsweise bei einem hohen Sauerstoffdruck, möglich sein. Daher wurden auch katalytische Reaktionen unter atmosphärischen Druckbedingungen (50 mbar C_3H_8 , 50 mbar O_2 , Füllgas He bis 1 bar) sowohl bei oxidierten als auch auf reduzierten Oberflächen bei Temperaturen bis zu 500 K durchgeführt. Allerdings wurde der Oxidationszustand der Oberfläche, insbesondere die Stabilität der reduzierten Oberfläche, hier nicht untersucht. Jedenfalls konnten mit der Gaschromatographie keine Reaktionsprodukte detektiert werden, was möglicherweise auf die niedrigen Reaktionsraten auf Vanadiumoxidoberflächen zurückgeführt werden kann.

7.3 Fazit

Die Adsorption von CO, Propan und Propen wurde mit TPD und XPS auf oxidierten (Vanadyl-terminierten ($V=O$)), reduzierten (Vanadium-terminierten) und Sauerstoff-vorbelegten, reduzierten $V_2O_3(0001)$ -Oberflächen untersucht. Für alle Moleküle lassen die TPD-Untersuchungen eine stärkere Bindung an der Vanadium-terminierten Oberfläche erkennen und Beiträge der Hochtemperaturdesorptionszustände wurden auf unterschiedliche Arten von Oberflächendefekten zurückgeführt (Sauerstofffehlstellen, Domänengrenzen oder Stufenkanten). Die Ergebnisse der XPS- und TPD-Untersuchungen korrelieren sehr gut, zeigen aber dennoch eine hohe Komplexität auf, beispielsweise den Beitrag von Dehydrierungsreaktionen, der zurzeit noch nicht vollständig verstanden ist.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Untersuchung unterschiedlicher oxid-geträgerter Metallpartikel auf ihre Adsorptions- und Stabilitätseigenschaften, welche hauptsächlich mit Kohlenmonoxid als Sondenmolekül für SFG- und TPD-Spektroskopie durchgeführt wurde. Die SFG-Schwingungsspektroskopie ist ein vorzügliches Werkzeug, um den Brückenschlag für die Materialücke und die Druckücke zu vollziehen und die Erkenntnisse von Modellkatalysatoren auf Realsysteme zu übertragen. In Kombination mit TPD-Messungen können quantitative Aussagen über das untersuchte Modellsystem getroffen werden. Dabei konnten unterschiedliche thermisch induzierte Prozesse an den verschiedenen Modellkatalysatoren identifiziert werden. Desweiteren wurden die Adsorptionseigenschaften eines V_2O_3 -Films ohne Metalldeponate, aber mit unterschiedlichen Oberflächenterminierungen (Vanadyl-, Vanadium- und Sauerstoff-terminiert), mit TPD-Untersuchungen charakterisiert und mit vorliegenden XPS-Daten verglichen.

Pd-Nb₂O₅/Cu₃Au(100)

Die einzelnen Trägersubstrate (Cu₃Au und Nb₂O₅) wurden mit CO als Sondenmolekül untersucht und die Ausbildung eines epitaktischen homogenen Nb₂O₅-Films auf dem Cu₃Au-Kristall beobachtet. Bei Nb₂O₅-geträgerten Palladiumpartikeln zeigten thermische Desorptionsspektren ein irreversibles CO-Adsorptionsverhalten im Vergleich von frisch präparierten und geheizten Proben auf. Dabei waren die Desorptionsmaxima nach dem ersten Heizschritt zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Genauere Informationen über die thermisch induzierte Veränderung konnten durch SFG-Untersuchungen in einem Bereich von 100 K bis 500 K gewonnen werden, indem die Probe nach jedem Heizschritt abgekühlt und anschließend ein Kontrollspektrum (100 K) aufgenommen wurde. Im Niedertemperaturbereich wies eine „frische“ Probe breite Schwingungsbanden auf, welche charakteristisch für oxid-geträgerte Pd-Partikel sind. Nachdem eine Heiztemperatur von ~ 300 K überschritten wurde, zeigte das bei 100 K gewonnene SFG-Spektrum eine stark veränderte Linienform, resultierend aus einer sprunghaft veränderten Phasendifferenz mit einem gleichzeitigen Abfall der Amplitude und einer Verschiebung der Bandenposition. Diese Ergebnisse, zusammen mit der Verschiebung der TPD-Desorptionsspitzen zu niedrigeren Temperaturen, deuten auf eine Modifikation der Probe und die Bildung einer Pd-Nb_xO_y-Mischphase hin. UHV- bis atmosphärische CO-

Druckbedingungen bewirkten bei Temperaturen bis zu 300 K keine signifikanten Änderungen der Probe.

Pd-Fe₃O₄/Pt(111)

Nach der Untersuchung des Trägersubstrats (Fe₃O₄ und Pt(111)) wurden Pd-Partikel mit unterschiedlichen nominalen Bedeckungen (3 Å und 6 Å) auf dem Fe₃O₄-Film präpariert. Für die unterschiedlichen Pd-Bedeckungen konnte ein starker Rückgang in der CO-Adsorptionskapazität nach dem ersten Tempern beobachtet werden. Eine Morphologieänderung zu wohlgeordneteren Pd-Facetten, aufgrund von Sinterprozessen, wurde ab einer Temperatur von 400 K beobachtet und die SFG-spektroskopisch gewonnenen charakteristischen CO-Banden entsprachen den typischen IR-Signaturen von Oxidfilm-geträgerten Pd-Partikeln, denen eindeutige Pd-Adsorptionsplätze zugewiesen werden konnten. Sehr hohe Heiztemperaturen (600 K) bewirken bei beiden Pd-Bedeckungen signifikante Änderungen in den SFG-Spektren. Dies wurde auf eine thermische Interaktion des Fe₃O₄-Films mit den Pd-Partikeln in einer CO-Atmosphäre zurückgeführt und dieser Effekt war deutlicher bei den geringeren Pd-Bedeckungen ausgeprägt.

Eine Stabilisierungsprozedur, bestehend aus Oxidations- und Reduktionszyklen, gewährleistet einen beständigen CO-Adsorptionscharakter der Pd-Fe₃O₄-Probe. Die Niedertemperaturstabilisierung (450 K) zeigte keine großen Abweichungen zu den unstabilisierten getemperten Proben. Allerdings zeigten sich signifikante Unterschiede bei einer Stabilisierungstemperatur von 500 K. Obwohl die TPD-Untersuchungen ähnliche Ergebnisse wie die der unbehandelten Pd-Fe₃O₄-Probe aufwiesen, konnte ein enormer Zuwachs des nicht-resonanten Hintergrundsignals in den SFG-Messungen registriert werden. Dies deutet auf eine starke Modifizierung der elektronischen Struktur der Probe während der Stabilisierungsprozedur hin.

Au-Fe₃O₄/Pt(111)

Die untersuchten Au-Deponate unterscheiden sich von den Proben mit Pd-Deponaten insofern, als dass keine CO-Adsorption auf Au-Terrassen bei den erreichbaren Temperaturen (≥ 90 K) stattfand. Allerdings bindet CO auf einer Vielzahl von Adsorptionsplätzen mit niedrigeren Koordinationszahlen als 8. Daraus konnten thermisch induzierte Morphologieänderungen der Au-Aggregate verfolgt und beschrieben werden.

Hohe nominale Au-Bedeckungen (6 Å und 1 Å) zeigten in TPD- und SFG-Untersuchungen ein ähnliches Verhalten, das überwiegend aus einer CO-Adsorptionskapazitätsabnahme aufgrund des Sinterns der Partikeln bestand. Eine Differenzierung der CO-Desorptionsspezies konnte nur in den TPD- aber nicht in den SFG-Messungen vorgenommen werden. Ab einer Au-Beladung von ≤ 1 Å wurden mehr als eine fundamentale CO-Bande bei ~ 2105 cm⁻¹ in den SFG-Spektren detektiert. Kleinere Au-Bedeckung (0.25 Å) wiesen zwei CO-Banden (\sim

2086 cm^{-1} und $\sim 2105 \text{ cm}^{-1}$) auf. Während des Heizvorgangs konnten in den Kontrollspektren bei 100 K zwei unterschiedliche Umformungsmechanismen der Au-Partikel beobachtet werden. Bis zu einer Temperatur von 300 K stand die Agglomeration von kleinen Au-Clustern im Vordergrund und konnte in den Kontrollspektren bei 300 K in der langsamen Ausprägung der 2105 cm^{-1} -Bande beobachtet werden, bei einer gleichbleibenden CO-Spezies (2086 cm^{-1}), die möglicherweise von adsorbiertem CO auf Au-Kationen kleiner Cluster in der Nähe zur Grenzfläche des Fe_3O_4 -Films stammen. Anschließend folgte bei höheren Temperaturen eine Verringerung der signifikanten 2105 cm^{-1} Au-Spezies, die auf Sintern der Partikel und eine darauf folgende Reduktion der CO-Au-Adsorptionsplätze zurückgeführt werden kann. Die SFG-Spektren kleinster Au-Bedeckungen (0.1 Å) zeichneten sich durch eine fundamental geänderte Linienform aus. Durchgängig bis zu einer Temperatur von 300 K und in allen Kontrollspektren (100 K) wird eine neue CO-Adsorptionsspezies bei 2136 cm^{-1} beobachtet und spekulativ CO an partiell oxidierten Au-Adsorptionsplätzen zugeordnet. In den Heiz- und Kontrollspektren (100 K) wird CO bis zu einer Temperatur von 300 K auf geladenen Au^+ -Partikeln (2156 cm^{-1}) detektiert, deren Signalintensität kontinuierlich abnimmt. Das Bindungsverhalten von CO auf Au konnte bis zu einer Temperatur von 300 K nachgewiesen werden, was eine CO-Adsorption an Fe_3O_4 ausschließt und auf eine hohe Bindungsenergie schließen lässt. Der Sinterprozess, gekennzeichnet durch das Erscheinen der 2105 cm^{-1} -Bande konnte, wie zuvor ab 300 K, beobachtet werden. Der Hauptmechanismus scheint aber aus der Agglomeration von Au-Atomen und kleinsten Au-Clustern zu bestehen.

Die TPD-Untersuchungen zeigten bei niedrigeren Au-Bedeckungen generell die Tendenz auf, dass das Hochtemperaturmaximum zu höheren Desorptionstemperaturen schiebt.

$\text{V}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$

Eine $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche mit drei unterschiedlichen Terminierungen (V=O, Vanadium und neu belegt mit Sauerstoff) wurde mit CO, Propan und Propen belegt und deren Adsorptionscharakteristik mit TPD und XPS verfolgt. Dabei zeigt der Vanadium-terminierte Film die höchste Adsorptionskapazität und aus den TPD-Untersuchungen konnte auf eine stärkere Bindung der Testmoleküle geschlossen werden. Hochtemperaturdesorptionen wurden auf verschiedene Kategorien von Oberflächendefekten zurückgeführt (Sauerstofffehlstellen, Domänengrenzen oder Stufenkanten). Die korrelierenden Messmethoden (TPD und XPS) lassen anhand von Effekten, wie den zurzeit noch nicht vollständig verstandenen Beitrag von Dehydrierungsreaktionen, auf eine hohe Komplexität dieses Systems schließen.

Fazit

Insgesamt zeigt diese Arbeit, dass die Kombination von TDP- und SFG-Untersuchungen ein besseres Verständnis des thermischen Adsorptionsverhaltens von Sondenmolekülen liefern

kann. Basierend darauf konnten an den unterschiedlichen oxidgeträgerten Metallpartikeln thermisch induzierte Prozesse wie Morphologieänderungen, modifizierte Partikeloberflächen und auch Mischphasen von Trägersubstrat und Metallpartikeln nachgewiesen werden. Der in der SFG-Spektroskopie zusätzlich auftretende Parameter der Phasendifferenz zwischen dem resonanten und nicht-resonanten SFG-Signal, der bei der IR-Spektroskopie nicht vorhanden ist, erwies sich als hilfreicher Indikator für die Änderung der Eigenschaft der Probenoberfläche. Starke druckabhängige Veränderungen konnten in dieser Arbeit nicht beobachtet werden, aber dennoch bietet die SFG-Spektroskopie die Möglichkeit, ein definiertes Modellsystem in Druckbereichen von bis zu 1 bar zu untersuchen.

Abkürzungen

AES	<i>auger electron spectroscopy</i> Augerelektronenspektroskopie
A/D	Analog/Digital
AgGaS ₂	Silbergalliumsulfid
Au	Gold
C	Kohlenstoff
CaF ₂	Kalziumfluorid
CN	<i>coordination number</i> Koordinationszahl
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
DFG	<i>difference frequency generation</i> Differenzfrequenzerzeugung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DKDP	<i>Potassium Dideuterium Phosphate</i> Kaliumdideuteriumphosphat
Fe	Eisen
Fe ₃ O ₄	Magnetit
GC	Gaschromatograph

HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> höchstes besetztes Molekularorbital
HREELS	<i>high resolution electron energy loss spectroscopy</i> Hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie
IR	Infrarot
L	Langmuir
LBO	Lithiumtriborat
LEED	<i>low energy electron diffraction</i> Niederenergetische Elektronenbeugung
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> tiefstes unbesetztes Molekularorbital
ML	Monolage
MO	Molekülorbital
Nb	Niob
Nd ³⁺ :YAG	<i>neodymium doped yttrium-aluminum-garnet</i> Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NEXAFS	<i>near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy</i> Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
O	Sauerstoff
OPG/OPA	<i>optical parametric generator/amplifier</i> Optisch parametrischer Generator/Verstärker
PC	<i>preparation chamber</i> Präparationskammer
Pd	Palladium

PEEM	<i>photo emission electron microscopy</i> Photoelektronenmikroskopie
PES	<i>photoelectron spectroscopy</i> Photoelektronenspektroskopie
PVD	<i>physical vapor deposition</i> Physikalische Gasphasenabscheidung
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
RC	<i>reaction chamber</i> Experimentier- und Reaktionskammer
SFG	<i>sum frequency generation (vibrational spectroscopy)</i> Summenfrequenzgenerierte (Schwingungsspektroskopie)
SHG/THG	<i>second/third harmonic generation</i> Frequenzverdopplung/-verdreifachung, Erzeugung der zweiten/dritten Harmonischen
STM	<i>scanning tunneling microscope/y</i> Rastertunnelmikroskop/ie
TPD	<i>temperature programmed desorption</i> Temperatur-programmierte Desorption
UHV	Ultrahochvakuum
V	Vanadium
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Literaturverzeichnis

- [1] G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, (1997).
- [2] G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt und H. J. Freund, *Top. Cat.* 15, 19 (2001).
- [3] T. Dellwig, G. Rupprechter, H. Unterhalt und H. J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* 85, 776 (2000).
- [4] X. C. Su, P. S. Cremer, Y. R. Shen und G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3858 (1996).
- [5] H. J. Freund, H. Kuhlenbeck, J. Libuda, G. Rupprechter, M. Bäumer und H. Hamann, *Top. Catal.* 15, 201 (2001).
- [6] M. Bäumer und H. J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* 61, 127 (1999).
- [7] J. Frenken und B. Hendriksen, *Mrs Bull.* 32, 1015 (2007).
- [8] V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov, H. Unterhalt, G. Rupprechter und H. J. Freund, *J. Phys. Chem. B* 107, 3522 (2003).
- [9] H. Bluhm, M. Havecker, A. Knop-Gericke, M. Kiskinova, R. Schlögl und M. Salmeron, *Mrs Bull.* 32, 1022 (2007).
- [10] G. Rupprechter und C. Weilach, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 184019 (2008).
- [11] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, (1984).
- [12] M. Morkel, Dissertation, FU-Berlin, (2004).
- [13] H. Unterhalt, Dissertation, FU-Berlin, (2002).
- [14] T. Dellwig, Dissertation, FU Berlin, (2000).
- [15] P. Butcher und D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, (1990).
- [16] S. A. Francis und A. H. Ellison, *J. Opt. Soc. Am.* 49, 131 (1959).
- [17] H.-L. Dai und W. Ho, *Laser spectroscopy and photochemistry on metal surfaces*, World Scientific Publishing, Singapore [u.a.], (1995).
- [18] A. G. Lambert, P. B. Davies und D. J. Neivandt, *Appl. Spectrosc. Rev.* 40, 103 (2005).
- [19] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68, 2772 (1964).
- [20] C. A. Coulson, *Valence*. 2. ed., repr. with further corrections ed, Oxford University Press, London, (1972).
- [21] W. L. Jorgensen und L. Salem, *The organic chemist's book of orbitals*, Academic Press, New York, (1973).
- [22] F. M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* 3, 107 (1983).
- [23] G. Doyen und G. Ertl, *Surf. Sci.* 43, 197 (1974).
- [24] J. C. Campuzano, *The chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis*. Edited by D.A. King, D.P. Woodruff, Vol. 3 (Chemisorption systems), Elsevier, Amsterdam; New York, (1990).

- [25] H. Aizawa und S. Tsuneyuki, *Surf. Sci.* 399, L364 (1998).
- [26] F. Illas, S. Zurita, A. M. Marquez und J. Rubio, *Surf. Sci.* 376, 279 (1997).
- [27] G. Gantefor, G. S. IckingKonert, H. Handschuh und W. Eberhardt, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 159, 81 (1996).
- [28] J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder und K. Christmann, *Surf. Sci.* 536, 206 (2003).
- [29] A. M. Bradshaw und F. M. Hoffmann, *Surf. Sci.* 72, 513 (1978).
- [30] M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A. M. Bradshaw und B. Persson, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 51, 91 (1990).
- [31] H. Conrad, G. Ertl, J. Koch und E. E. Latta, *Surf. Sci.* 43, 462 (1974).
- [32] H. Conrad, G. Ertl und J. Küppers, *Surf. Sci.* 76, 323 (1978).
- [33] W. K. Kuhn, J. Szanyi und D. W. Goodman, *Surf. Sci.* 274, L611 (1992).
- [34] J. Szanyi, W. K. Kuhn und D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol., A* 11, 1969 (1993).
- [35] D. Loffreda, D. Simon und P. Sautet, *Surf. Sci.* 425, 68 (1999).
- [36] M. K. Rose, T. Mitsui, J. Dunphy, A. Borg, D. F. Ogletree, M. Salmeron und P. Sautet, *Surf. Sci.* 512, 48 (2002).
- [37] H. Ohtani, M. A. Van Hove und G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 187, 372 (1987).
- [38] X. C. Guo und J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* 90, 6761 (1989).
- [39] T. Giessel, O. Schaff, C. J. Hirschmugl, V. Fernandez, K. M. Schindler, A. Theobald, S. Bao, R. Lindsay, W. Berndt, A. M. Bradshaw, C. Baddeley, A. F. Lee, R. M. Lambert und D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* 406, 90 (1998).
- [40] S. Surnev, M. Sock, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, M. Wiklund, M. Borg und J. N. Andersen, *Surf. Sci.* 470, 171 (2000).
- [41] H. Unterhalt, G. Rupprechter und H. J. Freund, *J. Phys. Chem. B* 106, 356 (2002).
- [42] M. Morkel, G. Rupprechter und H. J. Freund, *J. Chem. Phys.* 119, 10853 (2003).
- [43] G. Rupprechter, V. V. Kaichev, H. Unterhalt, A. Morkel und V. I. Bukhtiyarov, *Appl. Surf. Sci.* 235, 26 (2004).
- [44] A. Ortega, F. M. Hoffman und A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 119, 79 (1982).
- [45] M. Zinkeallmang, L. C. Feldman und M. H. Grabow, *Surf. Sci. Rep.* 16, 377 (1992).
- [46] G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt und H. J. Freund, *Stud. Surf. Sci. Cat.* 130, 3131 (2001).
- [47] G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt und H. J. Freund, *Top. Catal.* 15, 19 (2001).
- [48] G. Rupprechter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 4621 (2001).
- [49] I. E. Wachs, L. E. Briand, J. M. Jehng, L. Burcham und X. T. Gao, *Catal. Today* 57, 323 (2000).
- [50] T. Ushikubo, *Catal. Today* 57, 331 (2000).
- [51] K. Tanabe, *Catal. Today* 78, 65 (2003).
- [52] T. Uchijima, *Catal. Today* 28, 105 (1996).
- [53] J. C. Vedrine, G. Coudurier, A. Ouqour, P. G. P. deOliveira und J. C. Volta, *Catal. Today* 28, 3 (1996).
- [54] I. E. Wachs, *Catal. Today* 100, 79 (2005).
- [55] I. E. Wachs, J. M. Jehng, G. Deo, H. Hu und N. Arora, *Catal. Today* 28, 199 (1996).
- [56] F. B. Noronha, A. Frydman, D. A. G. Aranda, C. Perez, R. R. Soares, B. Morawek, D. Castner, C. T. Campbell, R. Frety und M. Schmal, *Catal. Today* 28, 147 (1996).

- [57] Z. Hu, K. Kunimori und T. Uchijima, *Appl. Catal. A-Gen.* 69, 253 (1991).
- [58] O. S. Alekseev, T. Beutel, E. A. Paukshtis, Y. A. Ryndin, V. A. Likholobov und H. Knözinger, *J. Mol. Catal.* 92, 217 (1994).
- [59] E. Iglesia, *Appl. Catal. A-Gen.* 161, 59 (1997).
- [60] E. Iglesia, S. L. Soled, R. A. Fiato und G. H. Via, *J. Catal.* 143, 345 (1993).
- [61] T. Mori, A. Miyamoto, N. Takahashi, M. Fukagaya, T. Hattori und Y. Murakami, *J. Phys. Chem.* 90, 5197 (1986).
- [62] J. M. Jehng, A. M. Turek und I. E. Wachs, *Appl. Catal. A-Gen.* 83, 179 (1992).
- [63] T. Iizuka, Y. Tanaka und K. Tanabe, *J. Mol. Catal.* 17, 381 (1982).
- [64] E. I. Ko, J. M. Hupp und N. J. Wagner, *J. Catal.* 86, 315 (1984).
- [65] R. R. C. M. Silva, M. Schmal, R. Frety und J. A. Dalmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 3975 (1993).
- [66] F. M. T. Mendes, C. A. C. Perez, F. B. Noronha und M. Schmal, *Catal. Today* 101, 45 (2005).
- [67] D. E. Starr, F. M. T. Mendes, J. Middeke, R. P. Blum, H. Niehus, D. Lahav, S. Guimond, A. Uhl, T. Klüner, M. Schmal, H. Kuhlenbeck, S. Shaikhutdinov und J. H. Freund, *Surf. Sci.* 599, 14 (2005).
- [68] J. Middeke, R. P. Blum, M. Hafemeister und H. Niehus, *Surf. Sci.* 587, 219 (2005).
- [69] H. Niehus und C. Achete, *Surf. Sci.* 289, 19 (1993).
- [70] H. Niehus, R. P. Blum und D. Ahlbehrendt, *Surf. Rev. Lett.* 10, 353 (2003).
- [71] F. M. T. Mendes, A. Uhl, D. E. Starr, S. Guimond, M. Schmal, H. Kuhlenbeck, S. K. Shaikhutdinov und H. J. Freund, *Catal. Lett.* 111, 35 (2006).
- [72] J. C. Tracy, *J. Chem. Phys.* 56, 2748 (1972).
- [73] G. W. Graham, *Surf. Sci.* 187, 490 (1987).
- [74] M. Morkel, H. Unterhalt, T. Klüner, G. Rupprechter und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 586, 146 (2005).
- [75] K. Wolter, O. Seiferth, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 399, 190 (1998).
- [76] G. Rupprechter, H. Unterhalt, M. Morkel, P. Galletto, L. J. Hu und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 502, 109 (2002).
- [77] M. Morkel, G. Rupprechter und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 588, L209 (2005).
- [78] I. V. Yudanov, R. Sahnoun, K. M. Neyman, N. Rosch, J. Hoffmann, S. Schauer mann, V. Johane k, H. Unterhalt, G. Rupprechter, J. Libuda und H. J. Freund, *J. Phys. Chem. B* 107, 255 (2003).
- [79] T. Hill, M. Mozaffari-Afshar, J. Schmidt, T. Risse, S. Stempel, M. Heemeier und H. J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* 292, 524 (1998).
- [80] H. J. Freund, J. Libuda, M. Bäumer, T. Risse und A. Carlsson, *Chem. Rec.* 3, 181 (2003).
- [81] A. F. Carlsson, M. Bäumer, T. Risse und H. J. Freund, *J. Chem. Phys.* 119, 10885 (2003).
- [82] A. F. Carlsson, M. Naschitzki, M. Bäumer und H. J. Freund, *J. Phys. Chem. B* 107, 778 (2003).
- [83] K. Hayek, M. Fuchs, B. Klotzer, W. Reichl und G. Rupprechter, *Top. Catal.* 13, 55 (2000).
- [84] S. Penner, D. Wang, D. S. Su, G. Rupprechter, R. Podloucky, R. Schlögl und K. Hayek, *Surf. Sci.* 532, 276 (2003).

- [85] S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. Larese, J. A. P. Omil und J. M. Pintado, *Catal. Today* 50, 175 (1999).
- [86] R. Lamber, N. Jaeger und G. Schulzekloff, *Chem. Ing. Tech.* 63, 681 (1991).
- [87] F. B. Noronha, D. A. G. Aranda, A. P. Ordine und M. Schmal, *Catal. Today* 57, 275 (2000).
- [88] W. Ranke und W. Weiss, *Surf. Sci.* 414, 236 (1998).
- [89] M. Muhler, R. Schlögl und G. Ertl, *J. Catal.* 138, 413 (1992).
- [90] R. Meyer, S. K. Shaikhutdinov und H. J. Freund, *Z. Phys. Chem.* 218, 905 (2004).
- [91] T. Schalow, M. Laurin, B. Brandt, S. Schaueremann, S. Guimond, H. Kuhlenbeck, D. E. Starr, S. K. Shaikhutdinov, J. Libuda und H. J. Freund, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44, 7601 (2005).
- [92] T. Schalow, B. Brandt, M. Laurin, S. Schaueremann, S. Guimond, H. Kuhlenbeck, J. Libuda und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 600, 2528 (2006).
- [93] T. Schalow, B. Brandt, D. E. Starr, M. Laurin, S. K. Shaikhutdinov, S. Schaueremann, J. Libuda und H. J. Freund, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45, 3693 (2006).
- [94] M. P. Seah, *Thin Solid Films* 81, 279 (1981).
- [95] Y. J. Kim, C. Westphal, R. X. Ynzunza, Z. Wang, H. C. Galloway, M. Salmeron, M. A. Van Hove und C. S. Fadley, *Surf. Sci.* 416, 68 (1998).
- [96] W. Weiss, *Surf. Sci.* 377, 943 (1997).
- [97] A. Barbieri, W. Weiss, M. A. Van Hove und G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 302, 259 (1994).
- [98] G. H. Vurens, V. Maurice, M. Salmeron und G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 268, 170 (1992).
- [99] M. Ritter und W. Weiss, *Surface Science* 432, 81 (1999).
- [100] W. Weiss und M. Ritter, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 59, 5201 (1999).
- [101] S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, X. G. Wang, H. Over und W. Weiss, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 60, 11062 (1999).
- [102] Y. Joseph, G. Ketteler, C. Kuhrs, W. Ranke, W. Weiss und R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 4141 (2001).
- [103] W. Weiss und W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* 70, 1 (2002).
- [104] C. Lemire, R. Meyer, V. E. Henrich, S. Shaikhutdinov und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 572, 103 (2004).
- [105] C. Lemire, S. Bertarione, A. Zecchina, D. Scarano, A. Chaka, S. Shaikhutdinov und H. J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* 94, (2005).
- [106] S. K. Shaikhutdinov, Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke und W. Weiss, *Faraday Discuss.* 363 (1999).
- [107] G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke und R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1114 (2001).
- [108] M. Ritter, W. Ranke und W. Weiss, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 57, 7240 (1998).
- [109] T. SchedelNiedrig, W. Weiss und R. Schlögl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 52, 17449 (1995).
- [110] W. Weiss, A. Barbieri, M. A. Van Hove und G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1848 (1993).
- [111] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*. 5th ed, Clarendon Press, Oxford, (1984).

- [112] T. Schalow, B. Brandt, D. E. Starr, M. Laurin, S. K. Shaikhutdinov, S. Schauer mann, J. Libuda und H. J. Freund, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 1347 (2007).
- [113] T. Schalow, Dissertation, Technische Universität Berlin, (2006).
- [114] T. Schalow, B. Brandt, D. E. Starr, M. Laurin, S. Schauer mann, S. K. Shaikhutdinov, J. Libuda und H. J. Freund, *Catal. Lett.* 107, 189 (2006).
- [115] H. Steininger, S. Lehwald und H. Ibach, *Surf. Sci.* 123, 264 (1982).
- [116] S. Baldelli, N. Markovic, P. Ross, Y. R. Shen und G. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* 103, 8920 (1999).
- [117] G. Rupprechter, H. Unterhalt, M. Morkel, P. Galletto, T. Dellwig und H. J. Freund, *Vacuum* 71, 83 (2003).
- [118] G. Ertl, M. Neumann und K. M. Streit, *Surf. Sci.* 64, 393 (1977).
- [119] A. E. Morgan und G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 51, 3309 (1969).
- [120] J. Wintterlin, R. Schuster und G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 77, 123 (1996).
- [121] C. Klunker, M. Balden, S. Lehwald und W. Daum, *Surf. Sci.* 360, 104 (1996).
- [122] E. Schweizer, B. N. J. Persson, M. Tushaus, D. Hoge und A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 213, 49 (1989).
- [123] C. Lemire, R. Meyer, S. K. Shaikhutdinov und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 552, 27 (2004).
- [124] D. Zscherpel, W. Weiss und R. Schlögl, *Surf. Sci.* 382, 326 (1997).
- [125] P. Wynblatt und N. A. Gjostein, *Prog. Solid State Chem.* 9, 21 (1975).
- [126] P. Wynblatt und N. A. Gjostein, *Acta Metall.* 24, 1165 (1976).
- [127] C. T. Campbell, S. C. Parker und D. E. Starr, *Science* 298, 811 (2002).
- [128] C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* 27, 1 (1997).
- [129] D. R. Rainer, M. C. Wu, D. I. Mahon und D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol., A* 14, 1184 (1996).
- [130] J. Evans, B. E. Hayden und G. Lu, *Surf. Sci.* 360, 61 (1996).
- [131] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* 16, 51 (1992).
- [132] K. H. Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Laegsgaard, M. Bäumer, H. J. Freund, F. Besenbacher und I. Stensgaard, *Phys. Rev. Lett.* 83, 4120 (1999).
- [133] S. Westerberg, C. Wang, K. Chou und G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* 108, 6374 (2004).
- [134] M. Morkel, H. Unterhalt, M. Salmeron, G. Rupprechter und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 532, 103 (2003).
- [135] R. M. Hammaker, S. A. Francis und R. P. Eischens, *Spectrochim. Acta* 21, 1295 (1965).
- [136] M. Moskovits und J. E. Hulse, *Surf. Sci.* 78, 397 (1978).
- [137] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano und N. Yamada, *Chem. Lett.* 405 (1987).
- [138] M. Valden, S. Pak, X. Lai und D. W. Goodman, *Catal. Lett.* 56, 7 (1998).
- [139] M. Valden, X. Lai und D. W. Goodman, *Science* 281, 1647 (1998).
- [140] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet und B. Delmon, *J. Catal.* 144, 175 (1993).
- [141] T. Kobayashi, M. Haruta, H. Sano und M. Nakane, *Sens. Actuators* 13, 339 (1988).
- [142] G. C. Bond und D. T. Thompson, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 41, 319 (1999).
- [143] T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbaek, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bli-gaard und J. K. Nørskov, *Top. Catal.* 44, 15 (2007).

- [144] M. M. Biener, J. Biener und C. M. Friend, *Surf. Sci.* 590, L259 (2005).
- [145] M. Mavrikakis, P. Stoltze und J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* 64, 101 (2000).
- [146] S. K. Shaikhutdinov, R. Meyer, M. Naschitzki, M. Bäumer und H. J. Freund, *Catal. Lett.* 86, 211 (2003).
- [147] C. Lemire, R. Meyer, S. Shaikhutdinov und H. J. Freund, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43, 118 (2004).
- [148] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard und J. K. Nørskov, *J. Catal.* 223, 232 (2004).
- [149] N. Lopez und J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* 515, 175 (2002).
- [150] N. Lopez und J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 11262 (2002).
- [151] T. V. W. Janssens, A. Carlsson, A. Puig-Molina und B. S. Clausen, *J. Catal.* 240, 108 (2006).
- [152] R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov und H. J. Freund, *Gold Bull.* 37, 72 (2004).
- [153] D. Andreeva, *Gold Bull.* 35, 82 (2002).
- [154] M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak und R. J. Behm, *J. Catal.* 222, 32 (2004).
- [155] J. Kim, E. Samano und B. E. Koel, *J. Phys. Chem. B* 110, 17512 (2006).
- [156] C. Ruggiero und P. Hollins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 4829 (1996).
- [157] I. N. Remediakis, N. Lopez und J. K. Nørskov, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44, 1824 (2005).
- [158] B. Hvolbaek, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, H. Falsig, C. H. Christensen und J. K. Nørskov, *Nano Today* 2, 14 (2007).
- [159] Vanharde.R und F. Hartog, *Surface Science* 15, 189 (1969).
- [160] A. Carlsson, A. Puig-Molina und T. V. W. Janssens, *J. Phys. Chem. B* 110, 5286 (2006).
- [161] M. Sterrer, M. Yulikov, E. Fischbach, M. Heyde, H. P. Rust, G. Pacchioni, T. Risse und H. J. Freund, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45, 2630 (2006).
- [162] M. S. Chen und D. W. Goodman, *Acc. Chem. Res.* 39, 739 (2006).
- [163] M. Manzoli, A. Chiorino und F. Boccuzzi, *Surf. Sci.* 532, 377 (2003).
- [164] A. M. Bradshaw und J. Pritchard, *Proc. Royal Soc. London A* 316, 169 (1970).
- [165] C. Ruggiero und P. Hollins, *Surf. Sci.* 377, 583 (1997).
- [166] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa und M. Haruta, *J. Catal.* 202, 256 (2001).
- [167] D. Loffreda und P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* 109, 9596 (2005).
- [168] B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, A. S. Worz, J. M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai und U. Heiz, *Science* 307, 403 (2005).
- [169] M. Chen, Y. Cai, Z. Yan und D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 6341 (2006).
- [170] T. Wei, J. Wang und D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C* 111, 8781 (2007).
- [171] W. L. Yim, T. Nowitzki, M. Necke, H. Schnars, P. Nickut, J. Biener, M. M. Biener, V. Zielasek, K. Al-Shamery, T. Klüner und M. Bäumer, *J. Phys. Chem. C* 111, 445 (2007).
- [172] P. Dumas, R. G. Tobin und P. L. Richards, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 39, 183 (1986).
- [173] P. Dumas, R. G. Tobin und P. L. Richards, *Surf. Sci.* 171, 579 (1986).

- [174] C. Winkler, A. J. Carew, S. Haq und R. Raval, *Langmuir* 19, 717 (2003).
- [175] S. R. Bahn, N. Lopez, J. K. Nørskov und K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 66, 081405 (2002).
- [176] F. Höbel, A. Bandara, G. Rupprechter und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 600, 963 (2006).
- [177] T. Risse, S. Shaikhutdinov, N. Nilius, M. Sterrer und H. J. Freund, *Acc. Chem. Res.* 41, 949 (2008).
- [178] H. Yamamoto, N. Watanabe, A. Wada, K. Domen und C. Hirose, *J. Chem. Phys.* 106, 4734 (1997).
- [179] T. Nowitzki, P. Nickut, C. Deiter, J. Wollschlager, K. Al-Shamery und M. Bäumer, *Surf. Sci.* 600, 3595 (2006).
- [180] M. Mihaylov, H. Knözinger, K. Hadjiivanov und B. C. Gates, *Chem. Ing. Tech.* 79, 795 (2007).
- [181] S. Minico, S. Scire, C. Crisafulli, A. M. Visco und S. Galvagno, *Catal. Lett.* 47, 273 (1997).
- [182] K. Chen, E. Iglesia und A. T. Bell, *J. Catal.* 192, 197 (2000).
- [183] K. Chen, A. T. Bell und E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104, 1292 (2000).
- [184] T. Blasco und J. M. L. Nieto, *Appl. Catal. A-Gen.* 157, 117 (1997).
- [185] M. E. Harlin, V. M. Niemi und A. O. I. Krause, *J. Catal.* 195, 67 (2000).
- [186] G. S. Wong, D. D. Kragten und J. M. Vohs, *Surf. Sci.* 452, L293 (2000).
- [187] Q. Wang und R. J. Madix, *Surf. Sci.* 496, 51 (2002).
- [188] T. Feng und J. M. Vohs, *J. Phys. Chem. B* 109, 2120 (2005).
- [189] D. R. Justes, N. A. Moore und A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. B* 108, 3855 (2004).
- [190] B. P. Barbero, L. E. Cadús und L. Hilaire, *Appl. Catal. A-Gen.* 246, 237 (2003).
- [191] T. Ono, Y. Tanaka, T. Takeuchi und K. Yamamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 159, 293 (2000).
- [192] K. Routray, K. R. S. K. Reddy und G. Deo, *Appl. Catal. A-Gen.* 265, 103 (2004).
- [193] T. Feng und J. M. Vohs, *J. Catal.* 221, 619 (2004).
- [194] S. Surnev, M. G. Ramsey und F. P. Netzer, *Prog. Surf. Sci.* 73, 117 (2003).
- [195] C. Klein, G. Kresse, S. Surnev, F. P. Netzer, M. Schmid und P. Varga, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 68, 235416 (2003).
- [196] J. Schoiswohl, S. Surnev, M. Sock, S. Eck, M. G. Ramsey, F. P. Netzer und G. Kresse, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 71, 165437 (2005).
- [197] B. Sass, C. Tusche, W. Felsch, N. Quaas, A. Weismann und M. Wenderoth, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 77 (2004).
- [198] S. Surnev, G. Kresse, M. Sock, M. G. Ramsey und F. P. Netzer, *Surf. Sci.* 495, 91 (2001).
- [199] J. Schoiswohl, M. Sock, S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, G. Kresse und J. N. Andersen, *Surf. Sci.* 555, 101 (2004).
- [200] A. C. Dupuis, M. Abu Haija, B. Richter, H. Kuhlenbeck und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 539, 99 (2003).
- [201] S. Surnev, M. Sock, G. Kresse, J. N. Andersen, M. G. Ramsey und F. P. Netzer, *J. Phys. Chem. B* 107, 4777 (2003).
- [202] M. Casarin, M. Nardi und A. Vittadini, *Surf. Sci.* 566, 451 (2004).
- [203] B. Tepper, B. Richter, A. C. Dupuis, H. Kuhlenbeck, C. Hucho, P. Schilbe, M. A. bin Yarmo und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 496, 64 (2002).

- [204] M. Sock, S. Surnev, M. G. Ramsey und F. P. Netzer, *Top. Catal.* 14, 15 (2000).
- [205] G. Kresse, S. Surnev, J. Schoiswohl und F. P. Netzer, *Surf. Sci.* 555, 118 (2004).
- [206] A. Kämper, I. Hahndorf und M. Baerns, *Top. Catal.* 11-12, 77 (2000).
- [207] A. Kämper, A. Auroux und M. Baerns, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 1069 (2000).
- [208] I. Czekaj, K. Hermann und M. Witko, *Surf. Sci.* 545, 85 (2003).
- [209] I. Czekaj, K. Hermann und M. Witko, *Surf. Sci.* 525, 33 (2003).
- [210] I. Czekaj, M. Witko und K. Hermann, *Surf. Sci.* 525, 46 (2003).
- [211] C. Kolczewski und K. Hermann, *Theor. Chem. Acc.* 114, 60 (2005).
- [212] N. Magg, B. Immaraporn, J. B. Giorgi, T. Schroeder, M. Bäumer, J. Döbler, Z. Wu, E. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, P. C. Stair, J. Sauer und H. J. Freund, *J. Catal.* 226, 88 (2004).
- [213] K. Hayek, B. Jenewein, B. Klotzer und W. Reichl, *Top. Catal.* 14, 25 (2001).
- [214] W. Reichl und K. Hayek, *J. Catal.* 208, 422 (2002).
- [215] S. Penner, D. Wang, R. Schlögl und K. Hayek, *Thin Solid Films* 484, 10 (2005).
- [216] S. Penner, B. Jenewein, D. Wang, R. Schlögl und K. Hayek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 1223 (2006).
- [217] M. Abu Haija, S. Guimond, A. Uhl, H. Kuhlenbeck und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 600, 1040 (2006).
- [218] S. Guimond, M. Abu Haija, S. Kaya, J. Lu, J. Weissenrieder, S. Shaikhutdinov, H. Kuhlenbeck, H. J. Freund, J. Dobler und J. Sauer, *Top. Catal.* 38, 117 (2006).
- [219] M. Abu Haija, S. Guimond, Y. Romanyshyn, A. Uhl, H. Kuhlenbeck, T. K. Todorova, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Dobler, J. Sauer und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 600, 1497 (2006).
- [220] S. P. Chenakin, R. P. Silvy und N. Kruse, *Catal. Lett.* 102, 39 (2005).
- [221] A. Bandara, M. Abu-Haija, F. Höbel, H. Kuhlenbeck, G. Rupprechter und H. J. Freund, *Top. Catal.* 46, 223 (2007).
- [222] N. Magg, J. B. Giorgi, M. M. Frank, B. Immaraporn, T. Schroeder, M. Bäumer und H. J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 3616 (2004).
- [223] M. Beutl und J. Lesnik, *Vacuum* 61, 113 (2001).
- [224] H. Conrad, G. Ertl, J. Koch und E. E. Latta, *Surf. Sci.* 43, 462 (1974).
- [225] F. P. Leisenberger, S. Surnev, L. Vitali, M. G. Ramsey und F. P. Netzer, *J. Vac. Sci. Technol., A* 17, 1743 (1999).
- [226] V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov, H. Unterhalt, G. Rupprechter und H. J. Freund, *J. Phys. Chem. B* 107, 3522 (2003).
- [227] D. Schmeisser, F. Greuter, E. W. Plummer und H. J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* 54, 2095 (1985).
- [228] C. Xu, B. Dillmann, H. Kuhlenbeck und H. J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3551 (1991).
- [229] M. Pykavy, V. Staemmler, O. Seiferth und H. J. Freund, *Surf. Sci.* 479, 11 (2001).
- [230] J. Schoiswohl, S. Eck, M. G. Ramsey, J. N. Andersen, S. Surnev und F. P. Netzer, *Surf. Sci.* 580, 122 (2005).
- [231] R. Grabowski, S. Pietrzyk, J. Sloczynski, F. Genser, K. Wcislo und B. Grzybowska-Swierkosz, *Appl. Catal. A-Gen.* 232, 277 (2002).
- [232] G. Martra, F. Arena, S. Coluccia, F. Frusteri und A. Parmaliana, *Catal. Today* 63, 197 (2000).

- [233] C. Resini, T. Montanari, G. Busca, J.-M. Jehng und I. E. Wachs, *Catal. Today* 99, 105 (2005).
- [234] T. C. Watling, G. Deo, K. Seshan, I. E. Wachs und J. A. Lercher, *Catal. Today* 28, 139 (1996).
- [235] A. A. Lemonidou, L. Nalbandian und I. A. Vasalos, *Catal. Today* 61, 333 (2000).
- [236] S. Tjandra und F. Zaera, *Surf. Sci.* 289, 255 (1993).
- [237] S. Tjandra und F. Zaera, *J. Phys. Chem. B* 101, 1006 (1997).
- [238] F. Zaera, *Surf. Sci.* 219, 453 (1989).
- [239] M. Bowker, C. Morgan, N. Perkins, R. Holroyd, E. Fourre, F. Grillo und A. MacDowall, *J. Phys. Chem. B* 109, 2377 (2005).
- [240] K. Weiss, H. Öström, L. Triguero, H. Ogasawara, M. G. Garnier, L. G. M. Pettersson und A. Nilsson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 128, 179 (2003).
- [241] S. Chaturvedi und D. R. Strongin, *J. Vac. Sci. Technol., A* 17, 810 (1999).
- [242] N. A. Thornburg, I. M. Abdelrehim und D. P. Land, *J. Phys. Chem. B* 103, 8894 (1999).
- [243] A. F. Lee, K. Wilson, A. Goldoni, R. Larciprete und S. Lizzit, *Surf. Sci.* 513, 140 (2002).
- [244] H. Yoshida, C. Murata und T. Hattori, *J. Catal.* 194, 364 (2000).
- [245] W. X. Huang und J. M. White, *Langmuir* 18, 9622 (2002).

Veröffentlichungen

1. **F. Höbel**, H. Dömer, C. Gartenschläger, U. Gernert, T. Nink und O. Bostanjoglo, A Rugged Cathode for Photoelectron and DC Thermionic Operation, *Microsc. Microanal.* 9-S3 (2003) 150.
2. **F. Höbel**, A. Bandara, G. Rupprechter und H. J. Freund, Deactivation of Pd particles supported on Nb₂O₅/Cu₃Au(100): SFG and TPD studies from UHV to 100 mbar, *Surf. Sci.* 600 (2006) 963.
3. A. Bandara, M. Abu-Haija, **F. Höbel**, H. Kuhlenbeck, G. Rupprechter und H. J. Freund, Molecular adsorption on V₂O₃(0001)/Au(111) surfaces, *Top. Catal.* 46 (2007) 223.