

# Aufbau einer Molekularstrahlapparatur für oberflächenkinetische Untersuchungen

vorgelegt von  
Diplomphysiker  
**Ingo Meusel**  
aus Berlin

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. H. J. Eichler  
1. Bericht: Prof. Dr. W. Richter  
2. Bericht: Prof. Dr. H.-J. Freund

Tag der Disputation: 10. Juni 2002

Berlin 2002  
D 83



Diese Arbeit wurde von Oktober 1997 bis Januar 2002 am [Fritz-Haber-Institut](#) der Max-Planck-Gesellschaft in der [Abteilung Chemische Physik](#) unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund angefertigt.

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund danke ich neben der sehr interessanten Thematik für die Möglichkeit, diese Arbeit unter äußerst guten und angenehmen Bedingungen am Fritz-Haber-Institut eigenständig realisieren und vollenden zu können.

Herrn Prof. Dr. W. Richter danke ich für seine Bereitschaft, sich als erster Berichter für diese Arbeit zur Verfügung zu stellen.

Herrn Dr. Jörg Libuda, dem geistigen Schöpfer der Apparatur, möchte ich ganz besonders sowohl für die exzellente Betreuung als auch die ständige Bereitschaft, mir mit Rat und Tat bei physikalisch-chemischen und experimentellen Problemen zur Seite zu stehen und helfend einzugreifen, danken. Ganz besonderer Dank gilt auch Herrn Otto Frank, ohne dessen enormen Erfahrungsschatz bezüglich technischer Problemlösungen der Aufbau der Anlage in mancher Weise kaum gelungen wäre. Desweiteren danke ich Herrn Jens Hartmann bezüglich seiner Hilfe in technischen Fragestellungen und bei der Durchführung der Experimente. Schließlich möchte ich Dr. Ralph Wichtendahl, Dr. Thilo Dellwig, Dr. Kai Wolter, Dr. Bettina Tepper und Jens Hoffmann sowie sämtlichen Mitarbeitern der Abteilung Chemische Physik für das angenehme Arbeitsklima, ihre tatkräftigen Unterstützungen und anregenden Diskussionen danken.



## Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neu entworfene Ultrahochvakuum-Kammer für Experimente aufgebaut, die Molekularstrahltechniken und *in situ* Oberflächenspektroskopie kombinieren. Die Anlage wurde im speziellen für die Untersuchung der Reaktionskinetik und -dynamik auf komplexen Modellkatalysatorsystemen entwickelt, wofür bis zu drei Molekularstrahlen auf der Probenoberfläche zusammentreffen können. Messungen in der Gasphase erfolgten mittels Massenspektroskopie und der Nachweis oberflächengebundener Spezies mittels Fouriertransform-Infrarot-Spektroskopie. Als Modellkatalysatoren kamen zwei unter verschiedenen Bedingungen auf einem dünnen und geordneten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film, präpariert auf einem NiAl(110)-Einkristall, deponierte Pd-Partikelarten zum Einsatz.

Die Untersuchung der Wechselwirkung von Sauerstoff mit den Pd-Teilchen, also die Messung der Sauerstoffhaftkoeffizienten und -aufnahme des Probensystems im Temperaturbereich zwischen 100 und 500 K, ergab, daß ab Temperaturen von etwa 250 K das System schnell hohe Mengen an Sauerstoff vereinnahmt und  $\text{O}_2$ -Begasungen bei 400 bis 500 K den Oxidträger stark beeinflussen. Durch eine weitere Oxidation des NiAl-Substrats kommt es zu einer Zunahme des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films. Als Konsequenz muß das System vor den Experimenten zur Reaktivität mit Sauerstoff gesättigt und stabilisiert werden.

Bei den Experimenten zur Wechselwirkung von CO mit dem Probensystem wurden sowohl Werte für CO-Desorptionsenergien durch Adsorptions- / Desorptionsmessungen als auch Aktivierungsenergien des Langmuir-Hinshelwood Reaktionsschrittes der CO-Oxidation gewonnen. Die Kinetik der CO-Oxidation wurde abhängig von der Pd-Teilchengröße und -struktur sowohl unter stationären als auch transienten Bedingungen in einem weiten Bereich von CO- und Sauerstoffstrahlflüssen und für verschiedene Probentemperaturen untersucht. Es erfolgte die Bestimmung der stationären  $\text{CO}_2$ -Produktionsrate und gleichzeitig dazu die Bestimmung der Besetzung der verschiedenen CO-Adsorptionsplätze unter stationären Reaktionsbedingungen als Funktion des CO-Anteils im auftreffenden Gasfluß und der Oberflächentemperatur. Weiterhin wurde der Modellkatalysator systematisch bezüglich des transienten Reaktionsverhaltens unter kontinuierlichen  $\text{O}_2$ - und modulierten CO-Strahlflußbedingungen untersucht. Abhängig vom CO-Flußanteil und der Temperatur ergaben sich verschiedene Typen von  $\text{CO}_2$ -Transienten. Bezüglich der Abhängigkeit von der Pd-Teilchengröße und -struktur zeigten die Experimente, daß bei kleineren und damit unstrukturierteren Pd-Aggregaten eine veränderte Reaktivität vorliegt, die den modifizierten Adsorptionseigenschaften dieser Pd-Teilchen zugeschrieben wird.



## Abstract

In this work a newly developed ultrahigh vacuum chamber is built up for experiments, which combines molecular beam techniques and *in situ* surface spectroscopy. The system has been specifically designed to study the reaction kinetics and dynamics on complex model catalysts. Therefore up to three molecular beams can be crossed on the sample surface. Gasphase measurements are realized with mass spectrometry while the detection of surface species is performed with a Fourier transform infrared spectrometer. As model catalyst two types of Pd particles, grown under different conditions on a thin well-ordered alumina film, which is prepared on a NiAl(110) single crystal, are used.

The exploration of the interaction of oxygen with the Pd particles, i. e. the measurement of the oxygen sticking coefficients and oxygen uptake of the catalyst in the temperature regime from 100 till 500 K, showed that starting at sample temperatures below 250 K the model system rapidly incorporates large amounts of oxygen and that the O<sub>2</sub> exposure between 400 and 500 K strongly influences the oxide support. A further oxidation of the NiAl substrate results in an increase of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer. As a consequence the system has to be stabilized with oxygen before the reactivity experiments.

The experiments concerning the CO interaction with the sample provide CO desorption energies by adsorption / desorption measurements as well as activation energies for the Langmuir-Hinshelwood step of the CO oxidation reaction. To get information about the kinetics of the CO oxidation, measurements were performed in dependency of the Pd particle size and structure under steady-state as well as transient reaction conditions in a wide range of CO and oxygen beam fluxes and for different sample temperatures. The steady-state CO<sub>2</sub> production rate and simultaneously the occupation of the different CO adsorption sites under steady-state conditions were determined as function of the CO fraction in the impinging gas flux and the surface temperature. Furthermore it was investigated the transient behaviour of the model catalyst under conditions of continuous O<sub>2</sub> flux and modulated CO flux. Depending on the CO flux fraction and the sample temperature there occurred different types of CO<sub>2</sub>transients. With regard to the Pd particle size and structure dependency the experiments showed that there exist a modified reactivity behaviour of smaller and unstructured Pd aggregates. This effect is attributed to the modified adsorption properties of small Pd particles in comparison to the properties of larger and well-ordered Pd particles.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Meßmethoden</b>	<b>5</b>
2.1	Molekularstrahlen . . . . .	5
2.1.1	Effusive Expansion . . . . .	6
2.1.2	Überschallexpansion . . . . .	9
2.1.3	Reaktive Streuung – Oberflächendynamik und -kinetik . . . . .	12
2.2	Gas-Oberflächen-Wechselwirkung . . . . .	16
2.2.1	Sauerstoffadsorption . . . . .	19
2.2.2	CO-Adsorption . . . . .	20
2.2.3	Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation . . . . .	22
2.3	Meßmethoden . . . . .	24
2.3.1	LEED . . . . .	24
2.3.2	Augerelektronenspektroskopie (AES) . . . . .	25
2.3.3	Infrarot-Absorptionsspektroskopie (IRAS) . . . . .	26
2.3.3.1	Theorie . . . . .	27
2.3.3.2	Fourier-Transform-IR-Spektrometer . . . . .	27
2.3.3.3	IRAS an auf Oberflächen adsorbierten Molekülen . . . . .	29
2.3.4	XPS . . . . .	31
2.3.4.1	Allgemeiner experimenteller Aufbau . . . . .	31

2.3.4.2	Theorie . . . . .	32
2.3.4.3	Spektrale Merkmale . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>37</b>
3.1	Präparationskammer . . . . .	43
3.1.1	Ionen-Sputter-Gun . . . . .	44
3.1.2	Gasdoser . . . . .	45
3.1.3	Schichtdickenmeßgerät . . . . .	47
3.1.4	Verdampfer . . . . .	47
3.1.5	LEED- / Augerelektronenspektroskopie-Einheit . . . . .	48
3.1.5.1	LEED . . . . .	49
3.1.5.2	Augerelektronenspektroskop . . . . .	50
3.2	Experimentierkammer . . . . .	50
3.2.1	Strahlquellen . . . . .	51
3.2.1.1	Effusivquelle . . . . .	52
3.2.1.2	Überschallquelle . . . . .	54
3.2.2	Strahlmonitor . . . . .	57
3.2.3	Massenspektrometer . . . . .	59
3.2.3.1	Rotierbares QMS . . . . .	61
3.2.3.2	Stationäres QMS . . . . .	62
3.2.4	FTIR-Spektrometer . . . . .	63
3.3	Die Probe . . . . .	69
3.3.1	Probenaufbau . . . . .	69
3.3.2	Probenpräparation . . . . .	70
3.3.2.1	Präparation des Oxidfilms . . . . .	70
3.3.2.2	Pd-Deponierung . . . . .	71
<b>4</b>	<b>Charakterisierung der Komponenten</b>	<b>73</b>

4.1	Der Modellkatalysator . . . . .	73
4.2	Strahlquellen . . . . .	77
4.2.1	Effusivquelle . . . . .	77
4.2.2	Überschallquelle . . . . .	79
4.3	Rotierbares QMS . . . . .	81
4.4	Zeitaufgelöste FTIR-Spektroskopie . . . . .	87
4.5	Kombinierte FTIR- und Massenspektroskopie . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Messungen</b>	<b>95</b>
5.1	O <sub>2</sub> -Wechselwirkung . . . . .	96
5.1.1	CO-Oxidationszyklen direkt nach Pd-Präparation . . . . .	98
5.1.2	Sauerstoffhaftkoeffizienten . . . . .	101
5.2	CO-Oxidation . . . . .	112
5.2.1	CO-Adsorption / -Desorption . . . . .	113
5.2.2	Langmuir-Hinshelwood-Aktivierungsenergien . . . . .	121
5.2.3	Untersuchung der teilchengrößenabhängigen Reaktionskinetik . . . . .	128
5.2.3.1	Die Transienten . . . . .	131
5.2.3.2	Systemstabilität . . . . .	135
5.2.3.3	Systematische Untersuchungen der CO <sub>2</sub> -Produktion . . . . .	137
5.2.3.4	<i>in situ</i> IR-Absorptionsspektroskopie im 'steady-state' . . . . .	148
5.2.3.5	Verhalten nach Abschalten von CO . . . . .	155
5.2.3.6	Analyse - Einfluß der Heterogenität . . . . .	162
<b>A</b>	<b>XPS-Messungen</b>	<b>167</b>
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>179</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>183</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Der Inhalt dieser Arbeit befaßt sich mit dem Aufbau einer Molekularstrahlapparatur und den ersten Messungen an dieser Anlage. Als Probe bzw. Modellkatalysatorsystem kommen Pd-Partikel verschiedener Größe und Morphologie, die unter UHV-Bedingungen auf einem geordneten Aluminiumoxid-Film auf NiAl(110) gewachsen sind, zum Einsatz. Die Messungen umfassen unter anderem Streuversuche von Argon, molekularem Sauerstoff und CO an dem reinen geordneten Aluminiumoxid-Film [1], Versuche zur Adsorption und Wechselwirkung von CO und O<sub>2</sub> [2] und Untersuchungen und Simulationen zur Kinetik und Dynamik chemischer Reaktionen, in diesem Falle der CO-Oxidation, an dem Modellkatalysatorsystem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl [3]. Die Experimente zur CO-Oxidation wurden sowohl unter stationären als auch unter transienten Bedingungen durchgeführt und liefern, da sie für verschiedene Partikelgrößen erfolgten, erste Ergebnisse zur Abhängigkeit der CO-Oxidations-Kinetik von der Größe der Pd-Deponate [4]. Unterschiede sind sowohl in Bezug auf die stationäre Reaktionsrate als auch auf das transiente Reaktionsverhalten zu beobachten, wobei diese Effekte in Zusammenhang mit dem CO- und O<sub>2</sub>-Adsorptionsverhalten kleiner Pd-Partikel zu bringen sind. Die Hauptmerkmale des Experiments konnten durch ein einfaches auf Einkristalldaten basierendes kinetisches Modell simuliert werden. Die Unterschiede für kleinere Pd-Partikel sind im wesentlichen auf die Heterogenität der Trägerkatalysatoren zurückzuführen.

Diese Experimente, vor allem die letztgenannten, sind von großem Interesse, da sich die Kinetik chemischer Reaktionen an oxidgetragenen Nanopartikeln deutlich von der an einkristallinen Metalloberflächen unterscheiden kann. Zur Aufklärung dieser

Unterschiede werden Molekularstrahltechniken mit Gasphasendetektions- und *in situ* Oberflächenanalysemethoden kombiniert. Dabei werden bis zu drei Molekularstrahlen auf der Probenoberfläche gekreuzt, wobei gestreute bzw. desorbierende Produktmoleküle durch Quadrupolmassenspektrometer und adsorbierte Moleküle über zeitaufgelöste IR-Spektroskopie in reflektierender Absorption (FTIR-Spektrometer) nachgewiesen werden [1]. Diese Methoden werden auf strukturell wohldefinierte Trägerkatalysator-Modellsysteme angewandt. Im vorliegenden Fall sind das auf einen geordneten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film aufgebrachte Pd-Partikel.

In der jüngeren Vergangenheit sind im Bereich komplexer heterogener Katalysatoren verschiedenste Modellsysteme entwickelt worden [5, 6, 7]. Im Vergleich zu Einkristalloberflächen sind diese Systeme in der Lage, die Eigenschaften von realen Trägerkatalysatoren wiederzugeben und trotzdem, im Gegensatz zu Realkatalysatoren, relativ leicht zugänglich für die meisten oberflächensensitiven Spektroskopiemethoden. Hinzu kommt, daß sie wohldefinierte Oberflächeneigenschaften aufweisen.

Modellkatalysatorsysteme, die auf dem kontrollierten Wachstum von Edelmetallpartikeln auf geordneten Oxidfilmen beruhen, finden in der hiesigen Arbeitsgruppe Anwendung und sind in Bezug auf ihre geometrische Struktur, elektronischen Eigenschaften und ihr Adsorptionsverhalten weitestgehend charakterisiert [5, 8, 9]. Ziel ist es, dieses Wissen mit der katalytischen Aktivität der genannten Systeme in Verbindung zu bringen. Hierfür ist es notwendig, geeignete Modell-Reaktionen anzusetzen und unter wohldefinierten Bedingungen (definierte Bedeckungen bzw. Gasflüsse und Streuung ausschließlich von der Probenoberfläche) kinetische Informationen zu extrahieren. Molekularstrahltechniken haben sich auf diesem Gebiet als aussichtsreiche Methode etabliert, um Parameter zur Dynamik und Kinetik aus Gas-Oberflächen-Reaktionen zu liefern. Anwendung fand diese Methode bisher hauptsächlich bei Einkristalloberflächen [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16], wohingegen vergleichbare Daten für komplexere Systeme weitestgehend fehlen. Die wenigen Untersuchungen an Trägerkatalysatorsystemen zeigen selbst für einfache und bekannte Reaktionen recht unerwartete Effekte [17, 18, 19, 20]. Solche Unterschiede kleiner oxidgetragener Metallpartikel in der katalytischen Aktivität können die Folge verschiedener Effekte sein ([Abbildung 1.1](#)):

- geometrische Effekte aufgrund der Stabilisierung spezieller Adsorptionsplätze, die eine bestimmte Reaktion fördern [21, 22]

- elektronische Größeneffekte infolge von Veränderungen der elektronischen Eigenschaften kleiner Partikel, die das Adsorptionsverhalten verändern können [17, 18]
- Wechselwirkungen mit dem Trägerfilm, welche die Adsorptionseigenschaften der Partikel oder spezieller Adsorptionsplätze nahe des Trägermaterials beeinflussen [19]
- Trägereffekte durch die Wechselwirkung mit Adsorbaten auf der Trägersubstanz [17, 21, 22, 19, 18]
- Diffusionseffekte, hervorgerufen durch die Nachbarschaft unterschiedlicher Kristallflächen oder nichtäquivalenter Adsorptionsplätze [21, 22].

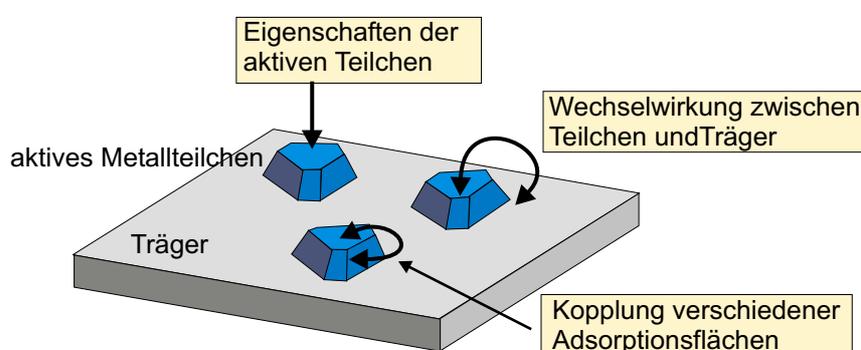


Abbildung 1.1: Schema zu den verschiedenen Einflußmöglichkeiten und Effekten kleiner Partikel auf einer Trägersubstanz bezüglich der katalytischen Aktivität

Das Ziel dieses Projektes ist es nun, solche Experimente zu Oberflächenreaktionen durchzuführen, die entsprechende Informationen zur Kinetik der Testreaktionen an den beschriebenen Modellsystemen liefern können und damit die Grundlage zum Verständnis der Effekte, die die katalytischen Eigenschaften der komplexen Oberflächen bestimmen, schaffen. Im speziellen muß man für verschiedene Modellkatalysatoren, also verschiedene Partikelgrößen und Substratstrukturen, die erwähnte Information zur Reaktionskinetik aus den Modellreaktionen herausfiltern und die Ergebnisse der entsprechenden Struktur bzw. dem verantwortlichen Effekt zuordnen, um ein Verständnis der Reaktionskinetiken auf molekularer Ebene zu erlangen. Mit diesem Wissen bestünde in der Zukunft die Möglichkeit, reale Trägerkatalysatoren für die heterogene Katalyse zu verbessern und den entsprechenden Wünschen und Forderungen anzupassen.



# Kapitel 2

## Grundlagen und Meßmethoden

### 2.1 Molekularstrahlen

Warum benutzt man zur Untersuchung kinetischer Aktivitäten auf wohldefinierten Modellkatalysator-Oberflächen gerichtete Molekularstrahlen?

Der Vorteil eines gerichteten Strahls von Molekülen besteht in der Möglichkeit, Experimente zur Einfach-Streuung durchzuführen: jedes Molekül aus dem Strahl trifft nur ein einziges Mal auf die Probenoberfläche (schematische Darstellung in [Abbildung 2.1](#)). Man hat also genau ein Stoßereignis mit der Oberfläche pro Molekül, das dann gestreut oder adsorbiert werden kann, wobei es nach einer Adsorption entweder einfach wieder desorbiert oder mit anderen Molekülen eine Reaktion eingeht. Die von der Oberfläche kommenden Produkte oder nur gestreuten bzw. adsorbierten und anschließend wieder desorbierenden Moleküle werden entweder detektiert oder einfach abgepumpt, treffen aber im Normalfall kein zweites Mal die Oberfläche.

Die sich daraus ergebenden experimentellen Möglichkeiten sind im folgenden aufgelistet:

- Mit Kenntnis der Gasflüsse (Strahlflüsse / -intensitäten) kann man im Prinzip die Menge der die Oberfläche treffenden Moleküle abschätzen, also die auftreffenden Moleküle 'abzählen', und entsprechend absolute Wahrscheinlichkeiten von Oberflächenprozessen bestimmen.
- Schnelle, flexible und genaue Strahlflußmodulationen sind möglich, womit man in der

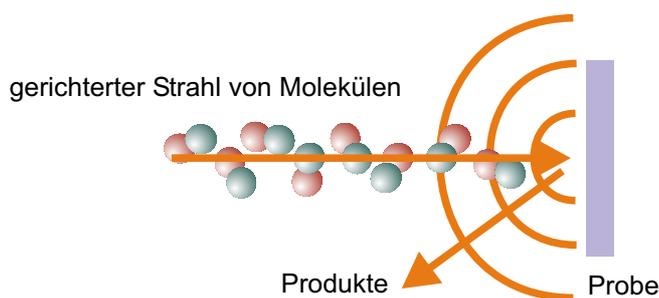


Abbildung 2.1: Gerichteter Molekularstrahl auf eine Probenoberfläche – Einfachstreuung: jedes Molekül hat einmal mit der Oberfläche Kontakt

Lage ist, schnelle, reine und systematische Experimente zur transienten Reaktionskinetik durchführen zu können.

- Man erhält eine große Kontrolle über die Eigenschaften und Parameter der auftreffenden Moleküle, wie die kinetische Energie, den Einfallswinkel, die innere Anregung und die Richtung. Dies ist unter anderem die Voraussetzung, um die Dynamik der Wechselwirkung des Moleküls mit der Oberfläche zu untersuchen.
- Der sich durch den gerichteten Molekularstrahl ergebende niedrige Hintergrunddruck erlaubt einen stoßfreien Nachweis der gestreuten und desorbierenden Atome bzw. Moleküle und der desorbierenden Reaktionsprodukte. Damit hat man die Möglichkeit, Gasflüsse, Winkelverteilungen, kinetische Energieverteilungen und innere Anregungszustände der von der Oberfläche kommenden Teilchen relativ störungsfrei zu messen.

### 2.1.1 Effusive Expansion

In einem Molekularstrahl einer effusiven Expansion sind die Strahlintensität unabhängig von der Gasart und die Strahleigenschaften unabhängig von dem Düsenvordruck. Auf der Rückseite der Düse herrschen sogenannte Vor- bzw. Feinvakuumbedingungen mit Drücken von etwa 1 bis  $10^{-3}$  mbar und mittleren freien Weglängen der Teilchen  $\lambda$  von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  m. Diese Bedingungen charakterisieren die sogenannte Knudsen-Strömung, bei der das Gas nicht mehr als kontinuierliches Fluid, sondern in Gestalt der Einzelmoleküle strömt. Es gilt nicht mehr die klassische Strömungslehre, da sich die Strömungsverhältnisse bei so geringem Druck in der Weise ändern, daß die Moleküle praktisch nicht mehr untereinander, sondern nur noch mit den Gefäßwänden stoßen. Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$ ,

die ein Molekül zwischen zwei Stößen mit anderen zurücklegt, ist größer geworden als die Gefäßabmessungen  $d$ . Mit der Knudsenzahl  $Kn$ , die sich als Quotient von  $\lambda$  und  $d$  ergibt, werden die vorherrschenden Strömungsbedingungen beschrieben. Wenn  $d$  den Quellen- oder Düsenrohrdurchmesser beschreibt, gilt also im Gasreservoir einer Effusivquelle:

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \gg 1. \quad (2.1)$$

Damit ergeben sich die Eigenschaften des Strahls rein aus der thermischen Geschwindigkeitsverteilung (Maxwell-Boltzmann) der Moleküle, die aus der Düse austreten und erklären die oben genannten Unabhängigkeiten. Die kinetische Energieverteilung bzw. Geschwindigkeitsflußverteilung im Strahl, wie sie auch graphisch in [Abbildung 2.2\(b\)](#) dargestellt ist, lautet dann:

$$\frac{dN}{dv} = cv^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (2.2)$$

( $N$ : Teilchenzahl,  $v$ : Teilchengeschwindigkeit,  $c$ : Konstante,  $m$ : Teilchenmasse,  $k$ : Boltzmann-Konstante,  $T$ : Gastemperatur).

Möchte man dem Strahl eine gewünschte Richtung beziehungsweise Form, also eine Querschnittsfläche mit möglichst homogener Intensität (gleiche Anzahl der Teilchen pro Flächen- und Zeiteinheit) zur gleichmäßigen Begasung der Probenoberfläche (gleiche Druckbedingungen an jeder Stelle der Probenoberfläche) geben, so muß man mechanisch eingreifen. Da sich das Gas von einem Expansionspunkt aus kosinus-förmig ausbreitet, muß man zur Erzielung eines gewünschten Strahldurchmessers das Gas, das in unerwünschte Richtungen expandiert und nur den Hintergrundgasdruck belastet, durch

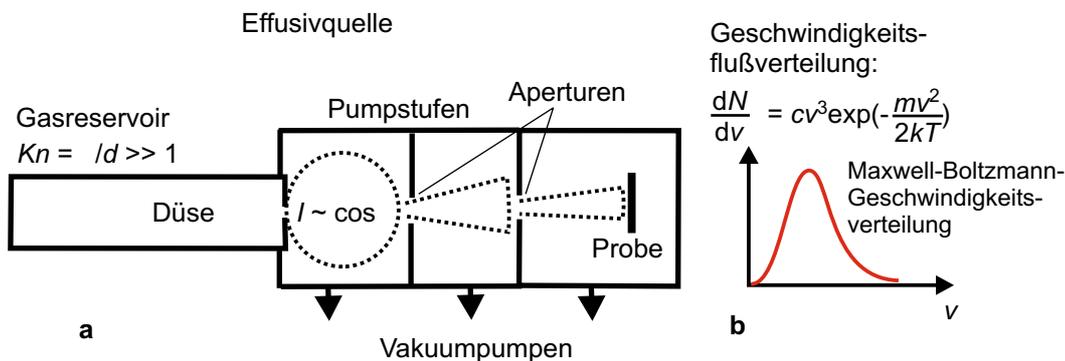


Abbildung 2.2: (a) Schematischer Aufbau einer Effusivstrahlquelle; (b) Geschwindigkeitsflußverteilung der Moleküle im Gasstrahl nach der Expansion

Aperturen ausblenden und nach Möglichkeit durch Pumpvorrichtungen entfernen, um Kollisionen der Teilchen im eigentlichen Strahl mit diesem diffus gestreuten Gasteilchen zu vermeiden und somit ungewollte Veränderungen der Strahleigenschaften (z. B. Intensität) hervorzurufen. Dies zeigt der schematisch dargestellte Aufbau einer Effusivstrahlquelle in [Abbildung 2.2\(a\)](#).

Eine weitere Richtwirkung und einen annähernd homogenen Intensitätsverlauf innerhalb einer bestimmten Strahlquerschnittsfläche erhält man, indem das Ende des Düsenrohres durch eine Viel-Kanal-Platte bestimmt wird. Jede der Kapillaren in der Platte weist eine gleiche vom Verhältnis der Kapillarlänge zu -durchmesser abhängige Verteilung der austretenden Teilchen auf, deren Überlagerungen ein näherungsweise homogenes Intensitätsprofil zur Folge haben ([Kapitel 4 Abschnitt 4.2 Abbildung 4.3](#)). [Abbildung 2.3](#) zeigt, wie sich die Winkelverteilung der Teilchen hinter den Kapillaren bzw. die Richtwirkung der Kanalplatte, die durch den Peaking-Faktor  $\kappa$  charakterisiert wird, mit dem Verhältnis von Kanallänge zu Kanaldurchmesser verändert. Zwar erhält man mit großen Verhältnissen eine sehr gute Richtwirkung, muß aber einen starken Intensitätsverlust in Kauf nehmen. Ziel muß es sein, einen Wert zu finden, der eine ausreichende Richtwirkung liefert und gleichzeitig noch den experimentellen Anforderungen bezüglich der Intensität genügt.

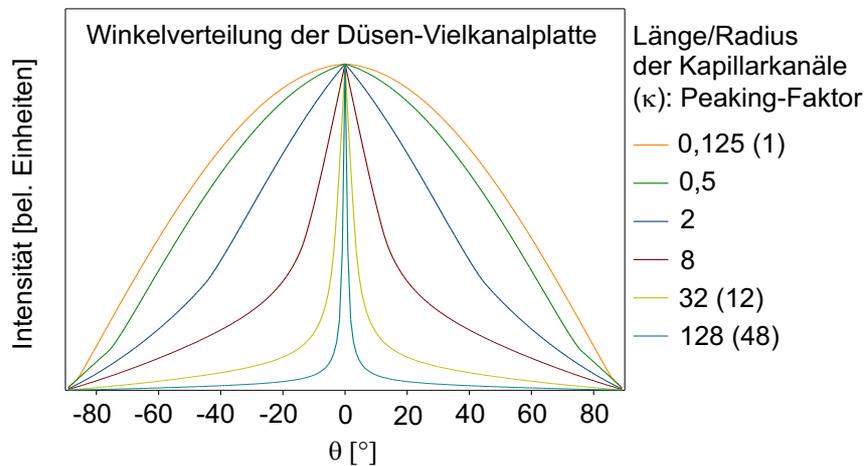


Abbildung 2.3: Richtwirkung einer Kapillarkanalplatte für verschiedene Verhältnisse von Kanallänge zu Kanaldurchmesser

Die Anwendung einer Effusivquelle zur Molekularstrahlerzeugung ist geeignet, falls die kinetische Energie der Moleküle, die eine Probenoberfläche treffen sollen, für das Experiment keine Rolle spielt und auch keine hohen Modulationsfrequenzen des Strahls zur

zeitaufgelösten Messung schneller Prozesse nötig sind. Dafür sind die Strahlflußbedingungen über einen weiten Bereich variierbar (siehe Kapitel 4 Abschnitt 4.2 Abbildung 4.2) und ermöglichen umfangreiche Druckbedingungen der Edukte auf der Probenoberfläche mit Blick auf Reaktivitätsuntersuchungen. Ein weiterer Vorteil dieses Quellentyps ist die Erzeugung eines gerichteten Gasstromes durch die Verwendung einer bzw. mehrerer Kapillaren anstatt einer einfachen Öffnung als Düse, da dadurch kleinere Pumpleistungen ausreichend und höhere Strahlintensitäten möglich sind.

### 2.1.2 Überschallexpansion

Zur Erzeugung eines Molekularstrahls durch eine Überschallexpansion (Fenn-Typ), dargestellt in Abbildung 2.4, sind auf der Düsenrückseite Düsenvordrücke  $p_0$  von einigen Bar typisch. Die oben in Abschnitt 2.1.1 beschriebene Knudsenzahl  $Kn$ , die die Strömungsverhältnisse im Gasreservoir (Düsenrohr) beschreibt, ergibt sich damit zu

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \ll 1. \quad (2.3)$$

Durch diese hohen Drücke erfolgen im Gasreservoir in der Art Stöße zwischen den Teilchen, daß schon dort ein Energieausgleich stattfindet und sämtliche Moleküle eine ähnliche kinetische Energie aufweisen. Auch die Richtwirkung einer solchen Expansion ist stärker ausgeprägt und weicht von der Kosinus-Verteilung hinter einer Düsenöffnung bei einer effusiven Expansion der Teilchen ab. Einen Einfluß auf die innere Energie bzw. die Anregungszustände und die Maximal- oder Endgeschwindigkeit  $v_\infty$  der expandierenden Teilchen kann man durch die Regulierung der Düsentemperatur  $T_0$  (und damit der Gastemperatur) und dem Düsenvordruck  $p_0$  nehmen und erhält für die maximale kinetische Energie der Teilchen:

$$\frac{1}{2}mv_\infty^2 = m \int_{T_0}^0 C_p dT \quad (2.4)$$

$$= \frac{\gamma}{\gamma - 1} kT_0 \quad (\text{ideales Gas}) \quad (2.5)$$

$$= \frac{5}{2} kT_0 \quad (\text{Edelgas}), \quad (2.6)$$

mit

$m$ : Teilchenmasse,

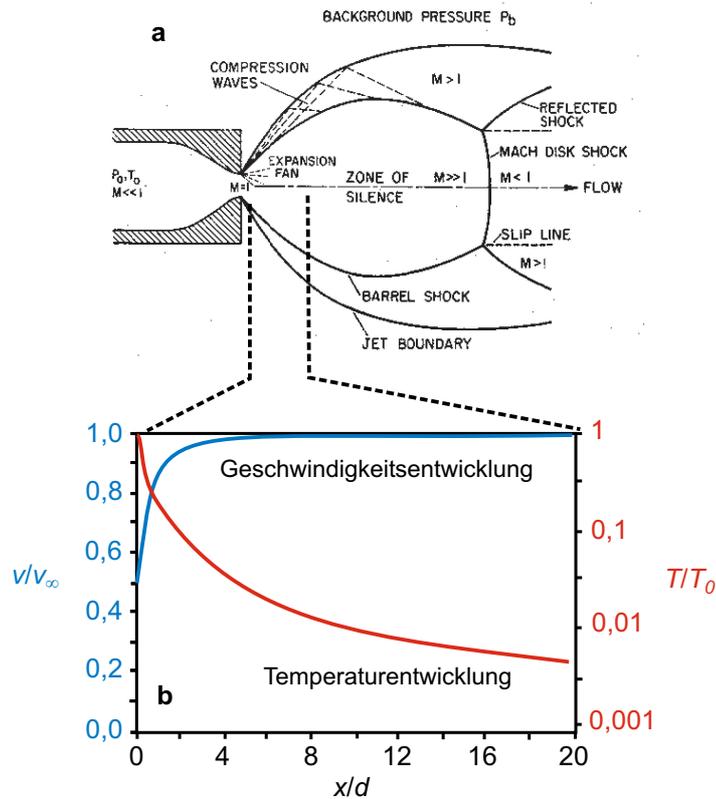


Abbildung 2.4: (a) Bereiche des Gasstrahls direkt hinter der Düse nach einer Überschallexpansion; (b) Geschwindigkeits- und Temperaturentwicklung der Moleküle im Gasstrahl unmittelbar nach der Überschallexpansion

$C_p$ : Wärmekapazität des Gases (bei konstantem Druck),

$k$ : Boltzmann-Konstante,

$\gamma$ : Adiabaten-Exponent (Verhältnis der molaren Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und Volumen:  $\gamma = \frac{C_p^m}{C_v^m}$ ).

Die verschiedenen Zonen einer Überschallexpansion direkt hinter der Düse (Abbildung 2.4(a)), die durch die in ihnen vorherrschenden unterschiedlichen Teilchengeschwindigkeiten  $v$  bestimmt sind, werden durch die Mach-Zahl  $M$

$$M = \frac{v}{v_c} \quad (2.7)$$

charakterisiert, wobei die Schallgeschwindigkeit  $v_c$  für ein ideales Gas durch

$$v_c = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad (2.8)$$

gegeben ist ( $p$ : Gasdruck,  $R$ : allgemeine Gaskonstante,  $T$ : Gastemperatur,  $M$ : Molmasse). [Abbildung 2.4\(b\)](#) zeigt die Entwicklung der Geschwindigkeit  $v$  und Temperatur  $T$  des Gasstrahls nach der Expansion im Bereich hinter der Düse als Funktion des Verhältnisses vom Abstand zur Düse  $x$  und dem Düsendurchmesser  $d$ . Schon nach einer Strecke vom etwa fünffachen des Düsendurchmessers erreichen die Gasmoleküle nach der Expansion nahezu ihre Endgeschwindigkeit  $v_{infty}$ , während gleichzeitig die Temperatur im Gasstrahl schnell um zwei Größenordnungen verglichen zu Anfangs- bzw. Düsentemperatur  $T_0$  sinkt.

Die Geschwindigkeitsflußverteilung, deren graphischer Verlauf in [Abbildung 2.5\(b\)](#) skizziert ist, ergibt sich mit der aus Düsentemperatur  $T_0$  und -druck  $p_0$  folgenden wahrscheinlichsten Teilchengeschwindigkeit  $v_0$  zu

$$\frac{dN}{dv} = cv^3 \exp\left(-\frac{m(v-v_0)^2}{2kT}\right). \quad (2.9)$$

Für die Intensität  $I_0$  des Strahls aus der Überschallexpansion, der im Vergleich zu einem Molekularstrahl einer effusiven Quelle meist eine geringere Intensität besitzt, ergibt sich

$$I_0 = c\kappa\pi^{-1} \frac{dN}{dt} \quad (2.10)$$

mit

$c$ : Korrekturfaktor der nicht idealen Düse,

$\frac{dN}{dt}$ : Flußrate der Düse,

$\kappa$ : Peaking-Faktor (gasartabhängig: 1,1 - 2,0).

In [Abbildung 2.5\(a\)](#) ist ein schematischer Aufbau einer Überschallquelle dargestellt. Auch in diesem Fall kann man unerwünschte Bereiche des expandierenden Gases durch Skimmer und Aperturen ausblenden, um einen bestimmten Strahldurchmesser zu erhalten. Der ausgeblendete Gasanteil ist, verursacht durch die Eigenschaften einer Überschallexpansion, in diesem Fall recht groß, so daß aufgrund des hohen Gasanfalls höhere Pumpleistungen erforderlich werden, um störende Kollisionen zu vermeiden. Experimentelle Vorteile von Molekularstrahlen aus Überschallexpansionen sind die schmale Verteilung der kinetischen Energie und damit eine definierte kinetische Energie der Teilchen. Diese ist über  $T_0$  einstellbar und somit über weite Bereiche variierbar. Hohe kinetische Energien kann man durch Verwendung von Gasgemischen (leichtes Trägergas, 'seeding') realisieren. Weiterhin ermöglichen solche Überschallstrahlquellen die Erzeugung

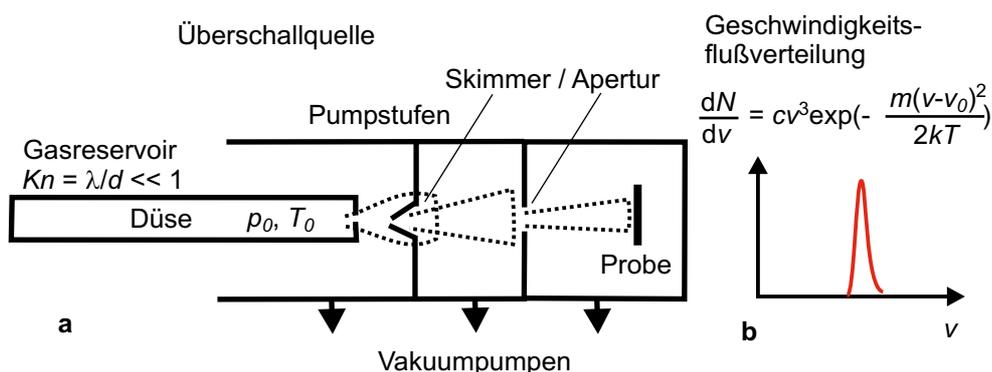


Abbildung 2.5: (a) Schematischer Aufbau einer Überschallstrahlquelle; (b) Geschwindigkeitsflußverteilung der Moleküle im Gasstrahl nach der Expansion

kurzer Strahlpulse (elektromagnetische Düse) und die Modulation des Strahls mit hohen Modulationsfrequenzen. Verschiedene Modulationsformen des Strahls, erzeugt mit einem Chopper im kontinuierlichen Strahlbetrieb beziehungsweise mit der gepulsten Düse, und ihre möglichen experimentellen Anwendungen bei Messungen sind in [Abbildung 2.6](#) modelliert.

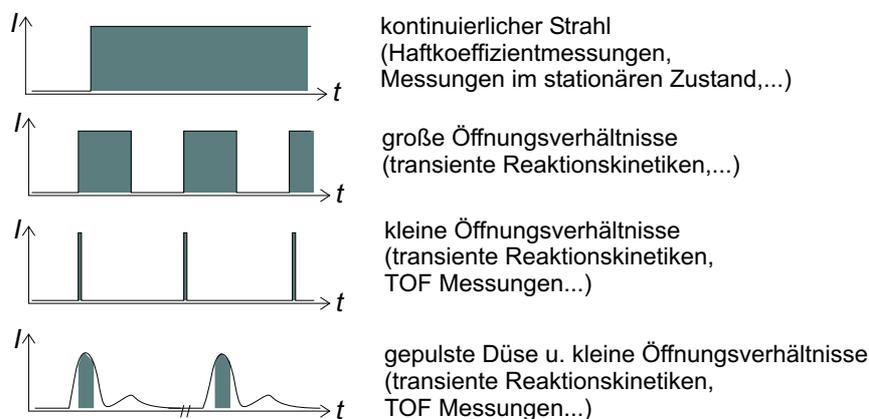


Abbildung 2.6: Modulationsmöglichkeiten des Überschallstrahls und entsprechende Einsatzgebiete

### 2.1.3 Reaktive Streuung – Oberflächendynamik und -kinetik

In einem typischen Experiment zur reaktiven Streuung wird die Probenoberfläche einem zeitabhängigem Fluß von Molekülen  $J_{0,\theta_0,\phi_0}(t)$  ausgesetzt. Dabei kann der einfallende Strahl

desweiteren eine bestimmten Translationsenergie, verschiedene interne Energieverteilungen oder Richtungen erhalten. Die resultierende Zeitabhängigkeit des Flusses der gestreuten Moleküle oder desorbierenden Reaktionsprodukte  $J_{\theta,\phi}(t)$  wird gemessen und eventuell kann auch eine Auflösung der internen Energieverteilung erfolgen. [Abbildung 2.7](#) zeigt dazu schematisch die geometrische Anordnung eines solchen Experiments, bei dem die Entwicklung des Reaktionsproduktes in Abhängigkeit eines zeitlich variierenden Flusses des Ausgangsgases beobachtet wird.

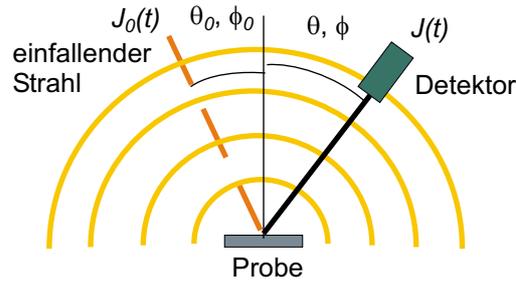


Abbildung 2.7: Geometrische Anordnung eines Experiments zur reaktiven Streuung mittels Molekularstrahlmethoden

Unter der Annahme eines linearen Reaktionssystems und einer periodischen Modulation des einfallenden Molekularstrahls wird der Fluß der Reaktionsprodukte gewöhnlich durch die Einführung einer Transferfunktion  $T(\omega)$  im Frequenzraum beschrieben [23]

$$J_{\theta,\phi}(\omega) = T_{\theta,\phi,\theta_0,\phi_0}(\omega) \otimes J_{\theta_0,\phi_0}(\omega). \quad (2.11)$$

Der resultierende Fluß  $J(\omega)$  ist demnach eine Faltung aus der Transferfunktion  $T(\omega)$  und dem auftreffenden Fluß  $J_0(\omega)$ . Diese Transferfunktion kann in verschiedene Beiträge unterteilt werden

$$T(\omega) = T_{f_1}(\omega) \otimes T_r(\omega) \otimes T_{f_2}(\omega) \otimes T_d(\omega), \quad (2.12)$$

aus denen sie als Faltung entsteht und die aus der Flugzeit vom Chopper zur Probe  $T_{f_1}$ , der Oberflächenverweilzeit  $T_r$ , der Flugzeit von der Probe zum Detektor  $T_{f_2}$  und der Reaktionszeit des Detektors  $T_d$  hervorgehen.

Zwei Arten an Informationen erhält man aus der Messung von  $T(\omega)$ :

1. Aus  $T_{f_2,\theta,\phi}$ , bestimmbar durch Messungen der von Parametern des einfallenden Strahls abhängenden Geschwindigkeits-, Winkel- und inneren Energieverteilungen der gestreuten bzw. desorbierenden Moleküle, kann man Informationen zur

Adsorptions- und Desorptionsdynamik, das heißt, zur Rolle der verschiedenen Freiheitsgrade bei der Adsorption, Desorption, dissoziativen Adsorption oder beim 'Trapping', erhalten.

2. Aus  $T_{r,\theta,\phi}$ , bestimmbar aus der winkelaufgelösten Aufnahme der von den Bedeckungen und Haftkoeffizienten auf der Oberfläche abhängigen zeitlichen Entwicklung der Produkt-Welle, kann man sowohl dynamische und kinetische Parameter der Oberflächenreaktion und -desorption als auch Informationen bezüglich des Mechanismus der Oberflächenreaktion (Extraktion einzelner Reaktionsschritte) erhalten, was schematisch im folgenden beschrieben wird und experimentell weithin als 'Molekularstrahl-Relaxations-Spektroskopie' bekannt ist:

Es stellt sich die Frage, wie man aus  $T_r$  die Geschwindigkeitskonstanten ableiten kann. Für ein lineares Reaktionssystem



$$\frac{d}{dt} \underline{n}(t) = \underline{k} \cdot \underline{n} + \begin{pmatrix} aSJ_0(t) \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

ist die Relation zwischen den die Reaktion bestimmenden Geschwindigkeitskonstanten ( $\underline{n}$ : Oberflächenkonzentrationen,  $\underline{k}$ : Geschwindigkeitskonstanten,  $a$ : stöchiometrischer Koeffizient) und der Oberflächen-Transferfunktion  $T_r$  recht einfach herzuleiten [24]. Diese Transformationsanalyse dient demnach der Entwicklung der das Reaktionssystem bestimmenden Transferfunktionen, die eine Antwort des Systems auf einen periodischen Eingangswert darstellen, und führt zu einer expliziten Lösung, wenn sich das Reaktionsprodukt linear zum modulierten Reaktionspartner verhält, also wenn man einen Satz linearer Differentialgleichungen aufstellen kann. Bei solch einem linearen Reaktionsablauf kann man eine lineare Transformationsanalyse auf die experimentellen Daten anwenden und erhält ein lösbares lineares Differentialgleichungssystem, das die gesuchten Reaktionsparameter beinhaltet. Nun zeigen die meisten chemischen Reaktionssysteme eher ein extremes nichtlineares Verhalten ([Abbildung 2.8\(a\)](#)), das durch den Reaktionsmechanismus an sich, aber auch durch die Bedeckungsabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten und Haftwahrscheinlichkeiten  $S$  entstehen kann. Auch für solche Systeme kann man Informationen

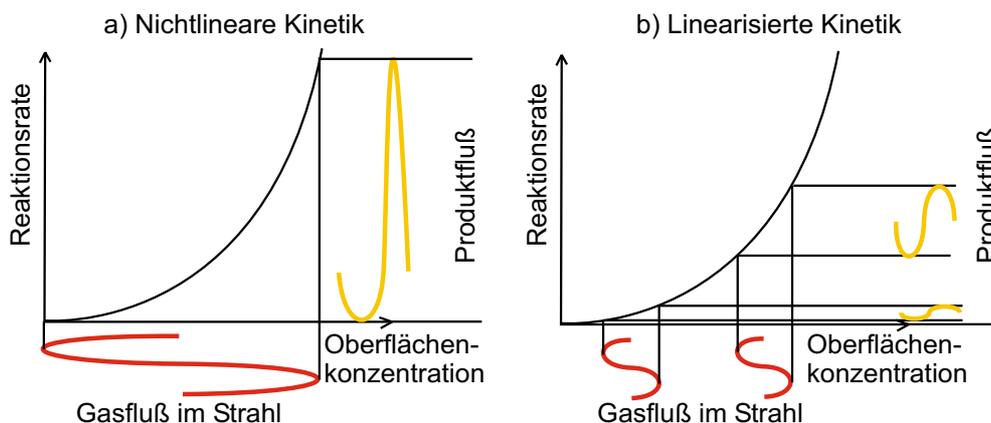


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Reaktionsrate als Funktion der Oberflächenkonzentration (abhängig vom Gasfluß) und des Verhaltens des Produktflusses mit Variation des Gasflusses im Molekularstrahl: (a) Nichtlineare Kinetik; (b) Linearisierte Kinetik

zur Kinetik erhalten, indem man die Experimente unter Pseudo-Bedingungen erster Ordnung in einem begrenzten Bedeckungsbereich durchführt und somit annähernd lineare Verhältnisse erhält. Dabei ist man aber auf einen Bereich geringer Oberflächenbedeckungen beschränkt, wie dies unter anderem in [Abbildung 2.8\(b\)](#) schematisiert ist. Möchte man kinetische Reaktionsparameter auch für höhere Bedeckungen bestimmen, kann man alternativ eine Linearisation durch Anwendung einer kleinen Störung auf einen hohen Gasfluß erhalten (ebenfalls dargestellt in [Abbildung 2.8\(b\)](#)). Das heißt, ein nicht linearer Satz an Ratengleichungen kann auf diese Weise linearisiert werden. Experimentell wird dies dadurch realisiert, daß eine Oberfläche einem Molekularstrahl hoher Intensität überlagert durch einen zweiten modulierten Strahl schwacher Intensität ausgesetzt wird. Bei der Untersuchung komplexer, nicht-linearer bedeckungsabhängiger Reaktionsprozesse an komplexen, aber wohldefinierten Oberflächen durch die Beobachtung der Entwicklung des Reaktionsproduktes in Abhängigkeit eines zeitlich variierenden Gasflusses kommt daher der Einsatz von drei Molekularstrahlen zum Tragen, wie dies der Aufbau der Apparatur in dieser Arbeit zur Verfügung stellt:

- a) Durch zwei kontinuierliche Molekularstrahlen wird ein definierter Zustand der Reaktionsbedingungen (stationäre Oberflächenbedeckung) hergestellt.
- b) Es erfolgen leichte Konzentrationsstörungen des stationären Bedeckungszu-

stands durch einen dritten, zeitlich modulierten Molekularstrahl, der in seiner relativen Intensität bezüglich der Oberflächenbedeckung bzw. der anderen Strahlen deutlich schwächer ist.

- c) Letztlich werden die Winkel- und Zeitabhängigkeit des desorbierenden Reaktionsproduktes in Abhängigkeit der Parameter des einfallenden Strahls untersucht.

## 2.2 Gas-Oberflächen-Wechselwirkung – Heterogene Katalyse

Für die Untersuchung und ein umfassendes Verständnis der Oberflächenkinetik müssen unter anderem die Bereiche (1) Adsorption, (2) Diffusion, (3) Reaktion und (4) Desorption der Gas-Oberflächen-Wechselwirkung betrachtet werden ([Abbildung 2.9](#)).

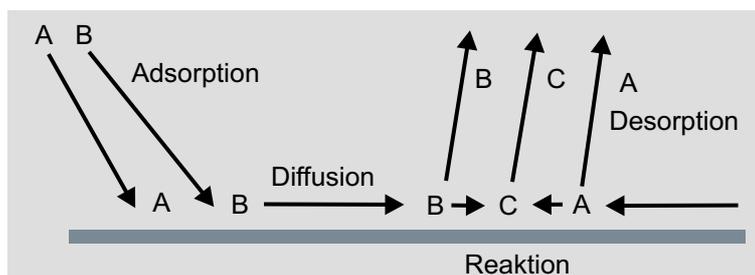


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der verschiedenen Wechselwirkungsmöglichkeiten von Molekülen aus der Gasphase mit und auf einer Festkörperoberfläche

(1) Bei der *Adsorption*, also bei der Wechselwirkung eines Teilchens aus der Gasphase mit der Oberfläche, muß man verschiedene Teilchenprozesse unterscheiden, wie dies anschaulich [Abbildung 2.10](#) zeigt: (a) Streuung an der Oberfläche, (b) Einfangen und Bewegen auf der Oberfläche (Trapping) und schließlich (c) Haften an der Oberfläche. Bindungsverhalten und Bindungsarten von Sauerstoff und CO auf dem für diese Arbeit relevanten Übergangsmetall Palladium werden in [Abschnitt 2.2.1](#) und [Abschnitt 2.2.2](#) kurz erläutert. Die Adsorption von Molekülen auf komplexeren Systemen wie z. B. auf oxidgetragenen Metallpartikeln wird dabei sowohl von der direkten Adsorption als auch der über den Träger vermittelten Adsorption (Trapping und 'reverse-spillover') bestimmt.

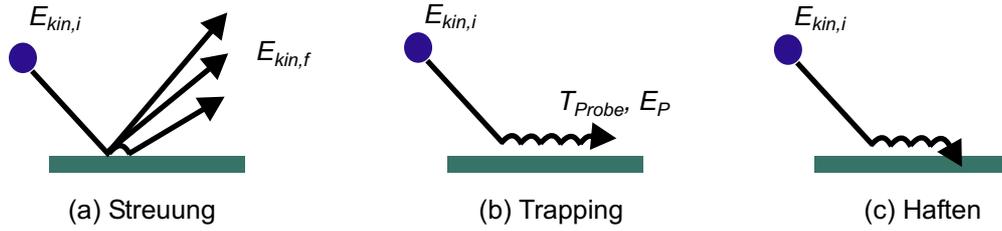


Abbildung 2.10: Mögliche Prozesse bei der adsorptiven Wechselwirkung eines Teilchens aus der Gasphase mit einer Festkörperoberfläche

- (a) *Streuung*: Ein Teilchen kann einerseits elastisch und damit ohne Energieverlust gestreut werden, so daß für die kinetische Energie des Teilchens vor dem Streuprozess  $E_{kin,i}$  und danach  $E_{kin,f}$   $E_{kin,i} = E_{kin,f}$  gilt. Wird es andererseits inelastisch gestreut, findet ein Energieaustausch mit der Oberfläche statt und  $E_{kin,i} \neq E_{kin,f}$ .
- (b) *Trapping*: Voraussetzung für das Trapping ist, daß die kinetische Energie  $E_{kin}$  und die Energie auf der Probe  $E_P$ , die von der Probertemperatur  $T_{Probe}$  abhängt, gleich sind  $E_{kin} = E_P$ . Wann es zu diesem Prozeß kommt, hängt von der Energie und dem Einfallswinkel des Teilchens, dem Wechselwirkungspotential zwischen Molekül und Oberfläche und den die Kopplung mit der Oberfläche bestimmenden Parametern (Masse, Form, Anregung, ...) ab.
- (c) *Haftung*: Das Haften eines Teilchens auf einer Oberfläche wird von der Adsorptionskinetik und -energetik, der Oberflächentemperatur  $T_{Probe}$ , der Bedeckung  $\theta$  der Oberfläche und dem zuvor genannten Trapping-Verhalten bestimmt. Eine häufig gemessene Größe ist der Haftkoeffizient  $S(\theta)$ , der das Verhältnis von der Anzahl der haftenden Moleküle  $dN_A$  zur Anzahl der auftreffenden Moleküle  $dF_A$  wiedergibt:

$$S(\theta) = \frac{dN_A}{dF_A} = S_0 f(\theta). \quad (2.15)$$

$S_0$  stellt den Anfangshaftkoeffizienten bei unbedeckter Probe dar und  $f(\theta) = 1 - \theta$  beschreibt die Anzahl der freien Adsorptionsplätze als Funktion des Bedeckungsgrads  $\theta$ .

- (2) Für die *Oberflächendiffusion* setzt man den Diffusionskoeffizienten  $D$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{diff}}{RT}\right) \quad (2.16)$$

an, um z. B. die für die Diffusion nötige Aktivierungsenergie  $\Delta E_{diff}$  ( $R$ : allgemeine Gas-konstante) bei einer gegebenen Temperatur  $T$  oder die mittlere Diffusionsstrecke  $\bar{x}$  nach einer Zeit  $t$

$$\bar{x} = \sqrt{Dt} \quad (2.17)$$

bestimmen zu können. Komplizierter wird solch eine Betrachtung, wenn man die Be-deckungsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten durch z. B. die attraktive oder repulsi-ve Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung berücksichtigt. Geht man zu nanostrukturierten Systemen wie die in dieser Arbeit verwendeten Modellkatalysatoren über, ergeben sich zusätzlich Bereiche mit unterschiedlichen Diffusionseigenschaften und Kopplungen von Dif-fusionsbarrieren.

(3) Die Betrachtung von *Oberflächenreaktionen* bzw. des Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus bezüglich der CO-Oxidation wird ausführlich in [Abschnitt 2.2.3](#) behandelt. Hier sei nur erwähnt, daß der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ein bekann-ter und für diese Arbeit relevanter Reaktionsablauf ist. Dabei adsorbieren zwei Spezies A und B auf der Oberfläche, reagieren im adsorbierten Zustand zu C und anschließend desorbiert das Produkt C, wie dies schematisch [Abbildung 2.11](#) darstellt. Für komplexe nanostrukturierte Katalysatoroberflächen sind zusätzlich zu den die Reaktivität auf Einkristalloberflächen bestimmenden Parametern (Adsorptions- / Desorptionsdynamik, Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen (Inselbildung, ...), Restrukturierungen der Sub-stratoberfläche, ...) spezifische reaktive Adsorptionsplätze und -flächen, Wechselwirkungen bzw. Kopplungen (Diffusion) zwischen unterschiedlichen Adsorptionsplätzen und Ober-flächenbereichen (unterschiedliche adsorptive und reaktive Eigenschaften) und Wechsel-wirkungen zwischen dem aktiven Metallpartikel und der Substratoberfläche ('(reverse)-spillover': Bereich um die Partikel, von dem eine Diffusion auf das aktive Teilchen (und umgekehrt) erfolgt (Einfangzone)) zu berücksichtigen ([Abbildung 2.12](#)). Diese die Reakti-vität von Trägermodellkatalysatoren beeinflussenden Eigenschaften fanden auch schon in

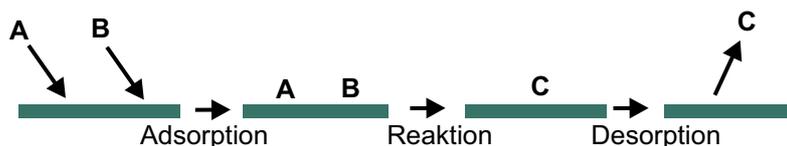


Abbildung 2.11: Prinzipieller Ablauf des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus bei Reaktionen auf Oberflächen

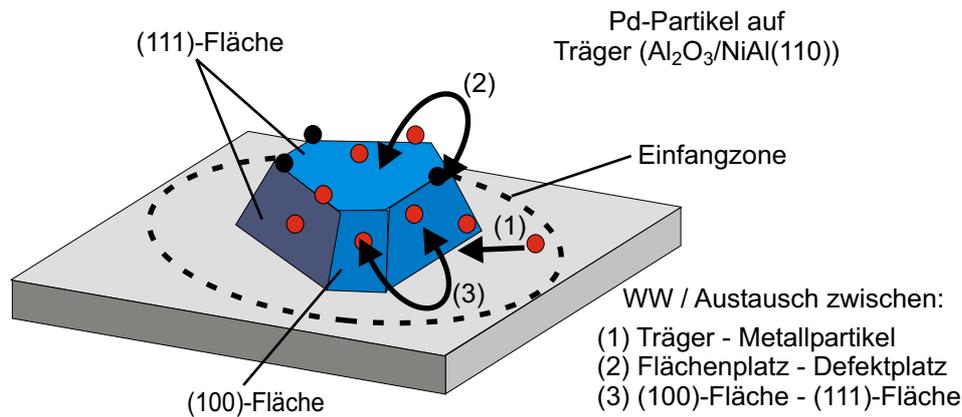


Abbildung 2.12: Spezielle Wechselwirkungseffekte kleiner substratgetragener Metallpartikel, die, verglichen mit Einkristallen, zusätzlich Einfluß auf die Reaktivität haben können

der [Einleitung \(Kapitel 1\)](#) Erwähnung.

(4) Die *Desorption* kann im Rahmen einer einfachen Desorptionskinetik durch die zeitliche Änderung der Anzahl der haftenden Moleküle  $N_A$  mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{dN_A}{dt} = -k_{d,A}(N_A)^n \exp\left(\frac{-E_{d,A}}{kT}\right). \quad (2.18)$$

$E_{d,A}$  ist die Desorptionsenergie,  $k_{d,A}$  die Geschwindigkeitskonstante der Desorption,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $n$  beschreibt die Desorptionsordnung (molekular, rekombinativ, aus Multilage, von Inselrand, ...). Auch hier erschweren komplexere Mechanismen (Wechselwirkungen der Adsorbate, ...) vor allem auf Trägerkatalysatoren und die Desorption von Reaktionsprodukten ein Verständnis für das Desorptionsverhalten und damit die Bestimmung von z. B. Desorptionsenergien spezifischer Moleküle.

### 2.2.1 Sauerstoffadsorption

Basierend auf Studien zur Sauerstoffadsorption auf Pd(111) kann man drei Adsorptionsbereiche unterscheiden:

1. Um 100 K hat man einen molekularen Adsorptionsprozeß [25] vorliegen.
2. Bei höheren Proben Temperaturen erfolgt eine dissoziative Adsorption des Sauerstoffs [25], die von einer deutlich geringeren Sättigungsbedeckung begleitet wird.

3. Im Temperaturbereich über 300 K nimmt der Sauerstoffverbrauch zu. Man geht zusätzlich von einer Diffusion des Sauerstoffs in den Festkörper und Bildung entsprechender Sauerstoffzustände aus.

Eine mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche weist immer eine gewisse Anzahl an freien Adsorptionsplätzen auf, die der Sauerstoff wegen der dissoziativen Adsorption, die zwei benachbarte Plätze benötigt, nicht besetzen kann. Dies wird relevant für die Reaktivität bezüglich der CO-Oxidation, da diese freien Adsorptionsplätze innerhalb einer Sauerstoff-Adsicht für die CO-Adsorption zur Verfügung stehen und damit eine im Vergleich zur CO-Bedeckung hohe Sauerstoffbedeckung die Reaktivität erhöht. Denn im umgekehrten Fall einer hohen CO-Bedeckung weist die Oberfläche kaum noch freie Plätze auf, die durch Sauerstoff besetzt werden könnten (zumal  $O_2$  zwei benachbarte Plätze benötigt, um atomar für die Reaktion zur Verfügung zu stehen), da das CO-Molekül nur einen Adsorptionsplatz besetzt. Die Reaktivität fällt dadurch sehr niedrig aus und man spricht von einer durch CO 'vergifteten' Oberfläche. Zusätzlich zeigt das adsorbierte Sauerstoffatom im Vergleich zum CO eine recht hohe Mobilität auf Oberflächen.

### 2.2.2 CO-Adsorption

Die Bindung des CO-Moleküls an ein Übergangsmetall wie Palladium wird häufig durch das Blyholder-Modell beschrieben [26]. Es erklärt die Bindung durch die Wechselwirkung des höchsten besetzten  $5\sigma$ - und des niedrigsten unbesetzten  $2\pi$ -Molekülorbitals im CO mit den sp- und d-Bändern im Metall. Den größten Beitrag zur Bindung liefert dabei die  $2\pi$ -Rückbindung vom CO zum Metall. Ein Energieniveauschema der sich bei der Bindung einstellenden Verhältnisse zeigt [Abbildung 2.13](#).

In einem ersten Adsorptionsschritt werden die Energieniveaus des Adsorbats durch die Wechselwirkung mit den sp-Elektronen im Metall verbreitert und energetisch abgesenkt. Aufgrund der dichten Lage zum recht schmalen metallischen d-Band kommt es zu einer Aufspaltung der  $5\sigma$ - und  $2\pi$ -Orbitale in jeweils bindende und anti-bindende Niveaus. Da ein kleiner Teil im Fermi-Niveau liegt, kann ein Ladungstransfer vom anfangs vollem  $5\sigma$ -Orbital stattfinden, während sich das zu Beginn leere  $2\pi$ -Orbital teilweise füllt.

Eine Bindung des CO-Moleküls erfolgt im Normalfall über das C-Atom in einer mehr oder weniger senkrechten Geometrie zur Metalloberfläche. Es kann drei verschiedene Ad-

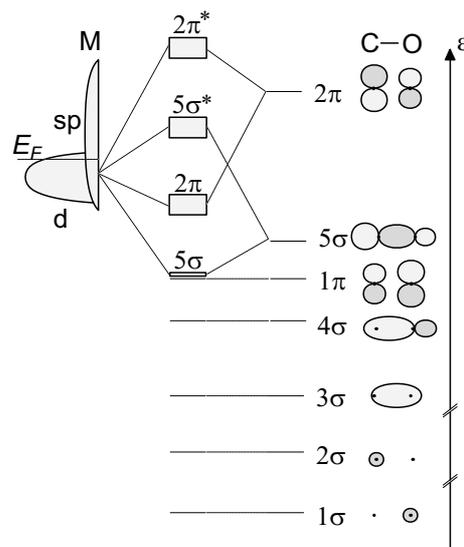


Abbildung 2.13: Energieniveauschema zur Darstellung der chemisorptiven Bindungsverhältnisse von CO zu einem Übergangsmetall (z. B. Pd)

sorbatplätze besetzen bzw. Bindungen eingehen:

1. terminalgebunden an ein einzelnes Metallatom,
2. brückengebunden an zwei Atome und / oder
3. gebunden in einem Senkenplatz an drei Atome.

Die interne CO-Streckschwingungsfrequenz liegt unterhalb der Gasphasenabsorptionsfrequenz von  $2143\text{ cm}^{-1}$ , wobei sie mit wachsender Koordination zum Metall sinkt. Die Frequenzverschiebung auf der metallenen Festkörperoberfläche ist die Folge verschiedener Beiträge [27, 28, 29]:

- Ein Ladungsübertrag ( $2\pi$ -Rückbindung) schwächt die CO-Bindung und verschiebt zu niedrigeren Frequenzen (Rotverschiebung).
- Ebenfalls zu kleineren Frequenzen verschieben Polarisierungseffekte die CO-Schwingungsbanden.
- Eine Verschiebung in die andere Richtung (Blauverschiebung) rührt vom Schwingen des CO-Moleküls gegen ein starres Substrat (Pauli-Repulsion).

### 2.2.3 Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation

Voraussetzung für den Ablauf der CO-Oxidationsreaktion ist eine möglichst geringe Aktivierungsenergie für eine Verbindung der beiden Edukte (CO und O). Neben dieser Energiebedingung muß außerdem der Sauerstoff atomar und nicht molekular, wie er in der Gasphase existiert, vorliegen. Zur Erfüllung dieser Bedingungen eignet sich ein Reaktionsablauf auf einer geeigneten Katalysator-Oberfläche, da die Adsorption der Edukte die nötigen Voraussetzungen schafft. Damit kommt man zu der die CO-Oxidation bestimmenden Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus (LH), der die meisten Reaktionen der heterogenen Katalyse beschreibt und wie folgt abläuft:

1. Adsorption der Edukte (CO und O<sub>2</sub>) aus der Gasphase auf dem Katalysator, wodurch über die Wechselwirkung mit dem aktiven Metall (im Falle dieser Arbeit Palladium, aufgebracht auf dem Träger Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)) die Bindungsenergien in beiden Molekülen gesenkt werden. Für CO bildet sich bei den für die Reaktion notwendigen Temperaturen ein Adsorptions- / Desorptions-Gleichgewicht aus, während die dissoziative Adsorption von O<sub>2</sub> zwei freie benachbarte Adsorptionsplätze benötigt und Voraussetzung für die Reaktion ist. Vollständige Dissoziation von O<sub>2</sub> liegt ab etwa 200 K vor, wobei unter 600 K die Desorption von Sauerstoff nicht relevant wird.
2. Reaktion der adsorbierten Edukte CO und O zu CO<sub>2</sub>, das im adsorbierten Zustand gebildet wird.
3. Spontane Desorption von CO<sub>2</sub> bei der für den Reaktionsablauf nötigen Temperatur, was zu zwei freien benachbarten Adsorptionsplätzen führt.

Schematisch ist der Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus für die CO-Oxidation in [Abbildung 2.14](#) dargestellt. Neben diesem aus Experimenten auf Einkristallen (Pd(111)) bekannten LH-Mechanismus für die CO-Oxidation ( $CO(ad) + O(ad) \rightarrow CO_2$ ) zeigten diese Experimente weitere die CO-Oxidation beeinflussende Eigenschaften, nämlich daß

- die Reaktivität strukturinsensitiv ist, also nur eine geringe Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Kristalloberflächenstruktur besteht,
- bei den nötigen Reaktionstemperaturen der Oberfläche CO(ad) sehr mobil gegenüber O(ad) ist, daß eine geringere Mobilität aufweist und

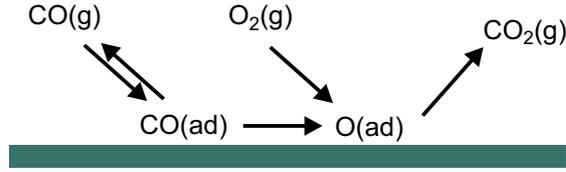


Abbildung 2.14: Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus der CO-Oxidationsreaktion auf einer Festkörperoberfläche

- CO(ad) die O-Adsorption inhibiert (siehe [Abschnitt 2.2.1](#)).

Die gesamte CO-Oxidationsreaktion kann somit wie folgt in ihre elementaren Reaktionsschritte zerlegt werden, wobei der Index *ad* eine adsorbierte Spezies beschreibt:



$s_{ad}$  beschreibt einen freien Adsorptionsplatz und  $k_i$  ist die Geschwindigkeitskonstante des Reaktionsschrittes  $i$  ( $i: 1, \dots, 4$ ). Der CO<sub>2</sub>-Desorptionsschritt ( $CO_{2ad} \rightarrow CO_2$ ) läuft wesentlich schneller ab als die anderen Reaktionsschritte [13] und wird aus diesem Grund nicht extra aufgeführt.

Die [Gleichungen 2.19 bis 2.22](#) können in das folgende System gekoppelter Differentialgleichungen überführt werden, die die zeitliche Entwicklung der CO-Bedeckung  $\theta_{CO}$  und der Sauerstoffbedeckung  $\theta_O$  beschreiben:

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_1 S_{CO} - k_2 \theta_{CO} - k_4 \theta_{CO} \theta_O, \quad (2.23)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = 2k_3 S_{O_2} - k_4 \theta_{CO} \theta_O. \quad (2.24)$$

$S_{CO}$  und  $S_{O_2}$  sind die Haftkoeffizienten von CO und O<sub>2</sub>. Eine numerische Integration der [Gleichungen 2.23 und 2.24](#) liefert die zeitlichen Entwicklungen der CO- und O<sub>2</sub>-Bedeckungen auf der Oberfläche des Katalysators. Der Ausdruck für die CO<sub>2</sub>-Produktionsrate  $r_{CO_2}$  lautet dann

$$r_{CO_2} = k_4 \theta_{CO} \theta_O. \quad (2.25)$$

## 2.3 Meßmethoden

### 2.3.1 LEED

Bei dieser Methode zur Bestimmung der qualitativen Ordnung einer Oberflächenstruktur werden Elektronen mit Energien im Bereich von 40 eV bis 500 eV auf die zu untersuchende Oberfläche beschleunigt und am periodischen Gitter bzw. den Atomen der Oberfläche gestreut, wodurch die charakteristischen Beugungsmuster entstehen. Zu dieser Beugung kommt es, da die Elektronen aufgrund der genannten kinetischen Energien 'de Broglie-Wellenlängen'  $\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot E_{kin}}}$  in der Größenordnung von Atomabständen ( $\lambda = 0,5$  bis  $3 \text{ \AA}$ ) aufweisen. Die hohe Oberflächensensitivität, die dieses Verfahren aufweist, ergibt sich aus der geringen Eindringtiefe der Elektronen in den Festkörper, die für 40 bis 500 eV im Bereich einiger Monolagen liegt.

Diese Beugung niederenergetischer Elektronen hat sich als Standarduntersuchungsmethode bei der Präparation von Kristalloberflächen etabliert. Man versucht, bei der einfachen optischen Auswertung ein LEED-Beugungsbild (Darstellung des realen Gitters im reziproken Raum) mit möglichst scharfen Reflexen (Interferenzmaxima) und niedrigem Hintergrund zu erhalten, da dies auf eine gut geordnete Oberfläche hinweist. Breitere Spots und ein hohes Hintergrundsignal (diffuse Streuung des Untergrundes) sind meist ein Indiz für eine ungeordnetere und mit Defekten versehene Oberfläche. Möchte man über LEED-Aufnahmen aber genauere Aussagen zur Oberflächenbeschaffenheit bekommen, reicht diese einfache Betrachtung nicht mehr aus. Ein größerer experimenteller Aufwand und eine komplexere Linienprofilanalyse der LEED-Reflexe werden nötig, die für die Auswertung der Ergebnisse meist die einfachere kinematische Streutheorie heranzieht. Im Gegensatz zur dynamischen Streutheorie, die auch Mehrfachstreuungsprozesse berücksichtigt, wird von einer schwachen Wechselwirkung der Elektronen mit der Materie ausgegangen, weshalb nur Einfachstreuungsprozesse zu betrachten sind.

Möchte man das LEED-Muster, das aus den LEED-Reflexen aufgrund der Elektronenbeugung entsteht und deshalb Informationen im reziproken Raum enthält, in den realen Raum transformieren, so bedient man sich der Fourier-Transformation, durch die man die Einheitsmaschenvektoren des Realgitters und des reziproken Gitters ineinander umrechnen kann. Periodische Adsorbatstrukturen auf der Oberfläche liefern zusätzliche LEED-Reflexe,

wobei man sich zur Angabe der Geometrie dieser Adsorbatschicht auf die Einheitszelle des Substratgitters unter Angabe von Längenverhältnissen zwischen den Einheitsvektoren des Substrats und des Adsorbats und des Winkels zwischen diesen Vektoren bezieht. Für eine genaue Angabe der Positionen der Atome innerhalb der Einheitszelle muß die Intensität der Beugungsreflexe (analog zur Röntgenbeugung) in einer Intensitäts-Spannungs-Analyse betrachtet werden (siehe z. B. [30]).

### 2.3.2 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Die element- und auch oberflächensensitive Augerelektronenspektroskopie dient dem qualitativen und quantitativen Nachweis einer Atomart auf der Probe. Prinzipiell läßt sich dieser Vorgang in zwei Schritten beschreiben, wie in [Abbildung 2.15](#) zu erkennen ist. Durch den Beschuß der Probenoberfläche mit hochenergetischen Elektronen wird aus einer kernnahen Schale des Atoms ein Rumpfelektron herausgeschlagen und das Atom ioni-

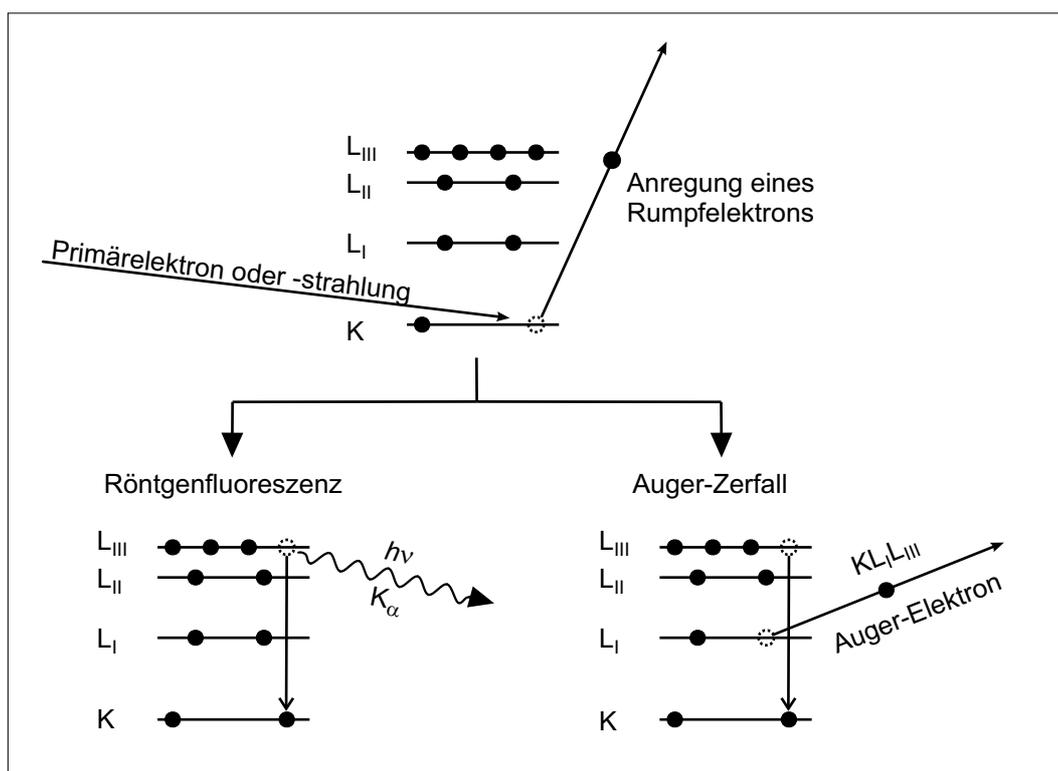


Abbildung 2.15: Darstellung des Auger-Prozesses bzw. der Röntgenfluoreszenz nach Anregung eines Rumpfniveaus im Elektronenschalenmodell

siert. Im weiteren relaxiert dieser angeregte Zustand, indem das entstandene Loch durch ein Elektron aus einer energetisch höheren Schale aufgefüllt wird. Erfolgt die Abgabe der überschüssigen Energie bei dieser Relaxation nicht durch elektromagnetische Strahlung (Röntgenfluoreszenz), sondern einer spontanen Emission eines weiteren Elektrons, so spricht man vom Auger-Zerfall, der ein zweifach positiv geladenes Ion zurückläßt. Die kinetische Energie des freiwerdenden Auger-Elektrons im zweiten Ionisationsschritt ist unabhängig von der Primärenergie der das Rumpfloch erzeugenden Elektronen im ersten Schritt der Anregung. Bestimmt wird die Energie ausschließlich durch die elementspezifischen Energieunterschiede der beteiligten elektronischen Zustände. Damit erklärt sich auch die Oberflächensensitivität der Augerelektronenspektroskopie trotz der recht hohen Eindringtiefen der anregenden hochenergetischen Primärelektronen. Die erzeugten Auger-Elektronen haben Energien von einigen 100 eV, woraus ihre geringe Ausdringtiefe weniger Nanometer aus dem Substrat resultiert und man folglich nur Elektronen aus oberflächennahen Schichten beobachtet. Die Bezeichnung des Auger-Elektrons erfolgt durch die am gesamten Prozeß beteiligten Elektronenschalen in der entsprechenden Reihenfolge ihres Auftretens, also durch drei Schalen (1. Primäranregung, 2. Relaxation, 3. Emission des Auger-Elektrons).

### 2.3.3 Infrarot-Absorptionsspektroskopie (IRAS)

Die Infrarotspektroskopie stellt eine bedeutenden chemische Analysemethode dar, die auf der Absorption von IR-Strahlung durch dipol-aktive Molekülschwingungen basiert. Substanzspezifische Absorptionsspektren können aus der Gasphase resultieren, wobei Wechselwirkungen der Moleküle untereinander Veränderungen im Spektrum hervorrufen (Frequenzverbreiterung / -verschiebung von Absorptionslinien und -banden aufgrund von Stößen der Moleküle). Genauso ergeben sich Spektren aus Molekülschwingungen, wenn Moleküle auf Festkörperoberflächen adsorbieren und mit dieser wechselwirken. Somit lassen sich neben der chemischen Zuordnung des Adsorbats auch Informationen bezüglich seiner Wechselwirkung mit der Substratoberfläche, der Art des Adsorptionsplatzes und der intermolekularen Wechselwirkung auf diesen Oberflächen gewinnen.

### 2.3.3.1 Theorie

Mithilfe der zeitabhängigen Störungstheorie läßt sich die Anregung einer Molekülschwingung durch ein Strahlungsfeld behandeln, wobei bei genügend großen Wellenlängen des anregenden elektromagnetischen Strahlungsfeldes  $\vec{E}$ , wie dies bei der IR-Strahlung in Bezug auf die Moleküldimensionen gerechtfertigt ist, die elektrische Dipolnäherung Anwendung finden darf [31]. Der Hamiltonoperator lautet dann

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}, \quad (2.26)$$

$\vec{\mu}$ : Operator des molekularen elektrischen Dipolmoments.

Daraus resultiert das Matrixelement für die Anregung einer Schwingung entlang der Normalkoordinate  $Q_k$  zu  $\langle \varepsilon, v'_k | \vec{\mu} | \varepsilon, v_k \rangle$  ( $\varepsilon$ : elektronischer Zustand,  $v_k$ : Quantenzahl der Normalschwingung), wobei keine Betrachtung der elektronischen Anregung erfolgt. Durch die Born-Oppenheimer-Näherung, die die Kern- und Elektronenbewegung als unabhängig betrachtet und damit trennt, werden der vibronische und elektronische Anteil der Wellenfunktion unabhängig voneinander und es bleibt zu betrachten:

$$\langle v'_k | \vec{\mu} | v_k \rangle = \langle v'_k | \vec{\mu}_0 + \sum_i \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \dots | v_k \rangle = \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle v'_k | Q_k | v_k \rangle, \quad (2.27)$$

$\left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0$ : dynamisches Dipolmoment des Moleküls entlang der Normalkoordinate  $Q_k$ .

Die sich ergebende Auswahlregel läßt den infrarotspektroskopischen Nachweis einer Schwingung, also eine Absorption von IR-Strahlung durch das schwingende Molekül nur zu, wenn sich das molekulare Dipolmoment bei einer Auslenkung in Richtung einer Normalkoordinate ändert.

### 2.3.3.2 Fourier-Transform-IR-Spektrometer

Solch ein Fourier-Transform-IR-Spektrometer wird durch ein Michelson-Interferometer bestimmt, bei dem das von einer Strahlungsquelle kommende IR-Licht auf einen Strahlteiler fällt und eine Hälfte reflektiert wird, während die andere hindurch geht. Beide Anteile werden je von einem fixen und einem beweglichen Spiegel auf den Strahlteiler zurück reflektiert und interferieren anschließend, wobei der optische Wegunterschied  $x = 2x_S$  durch die Auslenkung  $x_S$  des beweglichen Spiegels aus der Position, wo beide optische Wege gleich sind,

bestimmt wird. Ein Detektor nimmt schließlich die gesamte transmittierte Infrarotintensität  $I$  als Funktion des optischen Wegunterschieds  $x$ , das Interferogramm  $I(x)$ , auf. Der Strahlengang des IR-Lichts im Michelson-Interferometer und ein Interferogramm sind in [Abbildung 2.16](#) dargestellt.

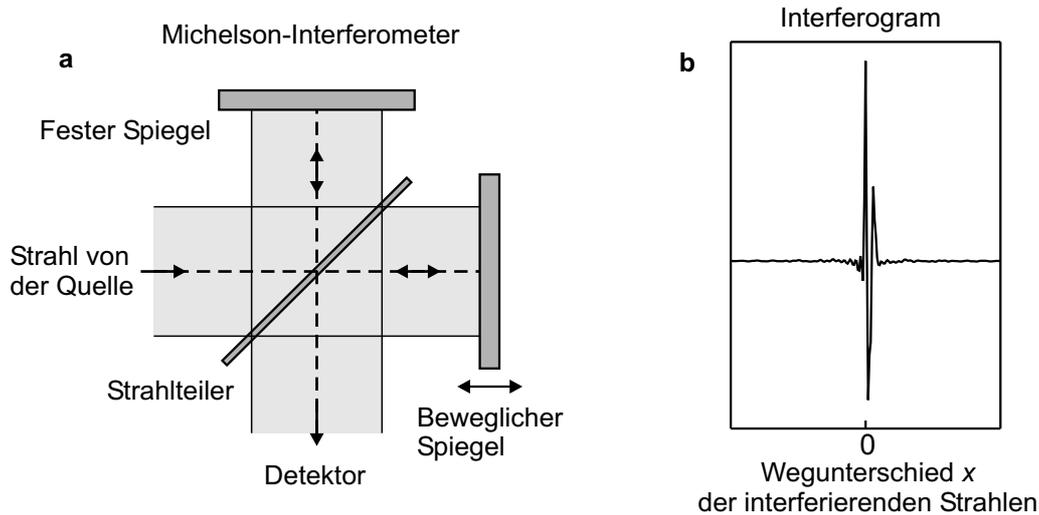


Abbildung 2.16: (a) IR-Strahlverlauf in einem Michelson-Interferometer eines FTIR-Spektrometers; (b) Interferogramm der interferierenden Strahlen aus einem Michelson-Interferometer (Strahlintensität als Funktion des Wegunterschieds der Strahlen)

Abhängig von der Länge der Interferometerwege interferieren sämtliche spektralen Anteile des Infrarotlichts konstruktiv, wenn kein Wegunterschied vorliegt ( $x = 0$ ), oder es kommt zur teilweisen bzw. völligen Auslöschung der spektralen Anteile im IR-Strahl bei  $x \neq 0$ , da beide Teilstrahlen für beinahe alle Wellenlängen mit unterschiedlicher Phase am Detektor eintreffen. Im letzteren Fall ist die gemessene Gesamtintensität geringer als bei  $x = 0$ . Im Idealfall erhielte man ein symmetrisches Interferogramm, das aber aufgrund von Phasenverschiebungen, die aus elektronischen und optischen Effekten im Spektrometer resultieren und nachträglich korrigiert werden können, meist unsymmetrisch ist und auf beiden Seiten des Zentrums ( $x = 0$ ) durch konstruktive und destruktive Interferenz verursachte typische Oszillationen aufweist ([Abbildung 2.16\(b\)](#)). Durch Fouriertransformation des Interferogramms  $I(x)$  erhält man das von der Frequenz abhängige Einkanal-Spektrum  $S(\tilde{\nu})$

$$S(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \exp(-2\pi i \tilde{\nu} x) dx, \quad (2.28)$$

wobei  $\tilde{\nu}$  die Wellenzahl (Einheit:  $[\text{cm}^{-1}]$ ) ist und mit der Wellenlänge  $\lambda$  durch die Relation  $\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$  in Beziehung steht. Da dieses durch die Probenabsorption bestimmte IR-Spektrum zusätzlich durch die Emissionsfunktion der Lichtquelle, den Eigenschaften der optischen Elemente und der Detektorfunktion beeinflusst wird, gewinnt man das eigentliche Transmissionsspektrum aus der Division des Einkanal-Spektrums  $S(\tilde{\nu})$  und eines Leerkanal-Spektrums (Aufnahme des leeren Probenraumes oder der adsorbatfreien Festkörperoberfläche durch Reflexion des IR-Strahls an selbiger). Da das Interferogramm punktweise aufgenommen wird, findet eine diskrete Fouriertransformation Anwendung, die mit geeigneten Algorithmen inzwischen sehr schnell (in Echtzeit mit der Geschwindigkeit der Datenaufnahme) durchgeführt werden kann (FFT: Fast Fourier Transformation). Die spektrale Auflösung bezüglich der Wellenzahl  $\Delta\tilde{\nu}$  hängt von der Länge des aufgenommenen Interferogramms ab, wobei dieser durch den maximalen Wegunterschied beider Teilstrahlen  $x_{max}$  bestimmt wird:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2x_{max}}. \quad (2.29)$$

### 2.3.3.3 IRAS an auf Oberflächen adsorbierten Molekülen

Das zu beobachtende Schwingungsspektrum von auf Metalloberflächen adsorbierten infrarot-aktiven Molekülen wird durch zwei Bedingungen beeinflusst und eingeschränkt [27, 32]:

1. Nur die Normalkomponente des elektrischen Feldes ist ungleich Null.
2. Parallel zur Metalloberfläche orientierte dynamische Dipolmomente werden durch das Substrat abgeschirmt, da sich Dipol und Bild-Dipol auslöschen.

Daraus ergibt sich die Oberflächen-Auswahlregel, daß an Metalloberflächen nur Molekülschwingungen entlang der Normalkoordinate  $Q_k$  beobachtbar sind, wenn ihr dynamisches Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche nicht verschwindet ( $\left(\frac{\partial\mu_{\perp}}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0$ ).

In streifender Geometrie auf eine adsorbatbedeckte Metalloberfläche treffende elektromagnetische Strahlung kann in einen s-polarisierten ( $\vec{E}$  senkrecht zur Einfallsebene) und einen p-polarisierten Anteil ( $\vec{E}$  parallel zur Einfallsebene) zerlegt werden. Durch den Feldvektor des s-polarisierten Anteils ist keine Anregung einer Adsorbatschwingung

möglich, da er vor und nach der Reflexion an der Oberfläche parallel zu selbiger orientiert bleibt. Dagegen vermag p-polarisierte Strahlung absorbiert werden und entsprechend Schwingungen im Molekül anregen. Verwendet man bei IR-spektroskopischen Oberflächenuntersuchungen durch Einsatz eines Polarisators nur p-polarisiertes Licht, kann man die Absorption der Schwingungsbanden nahezu verdoppeln (gegenüber der Verwendung unpolarisierten Lichts) und verbessert das Signal/Rausch-Verhältnis um den Faktor  $\sqrt{2}$ . Da für p-polarisierte Strahlung aus der Oberflächenauswahlregel eine Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts vom Einfallswinkel resultiert und die vom IR-Strahl ausgeleuchtete Probenfläche, also die Zahl der für die Absorption zur Verfügung stehender Dipole ebenfalls vom Einfallswinkel abhängt, ergeben sich die größten Absorptionssignale für streifende Einfallswinkel nahe  $90^\circ$ . Dies ist der Grund, weshalb bei der IR-Reflexions-Absorptionsspektroskopie meist eine streifende Reflexionsgeometrie gewählt wird.

Neben der chemischen Spezifikation adsorbierter Moleküle, deren Schwingungsfrequenzen von denen in der Gasphase durch verschiedene zusätzliche Restriktionen auf und Wechselwirkungen mit der Oberfläche abweichen, dient die IR-Absorptionsspektroskopie durch Feststellung von Frequenzlage, Frequenzverschiebungen und Intensitäten der Absorptionsbanden ebenso einer detaillierten Charakterisierung der verschiedenen Adsorbat-Metall-Wechselwirkungen, von denen einige im Folgenden beschrieben sind:

- Adsorbate, die senkrecht zur Substratoberfläche oder Metallteilchenoberfläche orientiert sind, leisten keinen Signalbeitrag.
- Polarisierungen des Substrats durch das Adsorbatmolekül, woraus eine Kopplung der dynamischen Dipole im Molekül mit den Bild-Dipolen folgt oder chemische Effekte aufgrund der Bindung an das Substrat, die Änderungen der elektronischen Struktur des Moleküls hervorrufen, können zu Frequenzverschiebungen führen. Ebenso verursacht die Kopplung des Moleküls an ein starres Substrat eine Verschiebung.
- Abhängig von der Art des Adsorptionsplatzes liegen unterschiedliche Schwingungsfrequenzen im adsorbierten Molekül vor. Auf Übergangsmetallen sinkt mit steigender Koordination zum Metall beispielsweise die Streckschwingungsfrequenz adsorbierter CO-Moleküle.
- Mit steigender Adsorbatbelegung verändert sich die Bandenlage aufgrund der Kopplung der Moleküle in der Adsorbatschicht (Dipol-Dipol-Kopplung: Erhöhung der Ab-

sorptionsfrequenz). Gleichzeitig bewirkt diese gleichfrequente Dipol-Dipol-Kopplung eine Verringerung des Absorptionsquerschnitts pro Molekül und resultiert in einer nichtlinearen Abhängigkeit der Bandenintensität von der Oberflächenbedeckung.

### 2.3.4 XPS

Der Nachweis und die energetische Analyse von Photoelektronen, die mittels elektromagnetischer Strahlung, deren Energie über ihrer Bindungsenergie (BE) liegt, erzeugt wurden, ist Gegenstand der als Photoelektronen-Spektroskopie (PES: Photoelectron Spectroscopy) bekannten und weitreichend angewandten Technik. Eine Teilung dieser Technik in zwei breite Anwendungsfelder erfolgt aufgrund der benutzten Anregungsstrahlung:

1. Ultraviolette Strahlung, woraus die sogenannte Ultraviolette Photoelektronen-Spektroskopie (UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) folgt und
2. Röntgenstrahlung, wonach die X-ray Photoelektronen-Spektroskopie (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) benannt wurde.

XPS ist auch als Elektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse und damit unter dem Namen ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) durch Siegbahn bekannt geworden, um die Erscheinung sowohl von Photo- als auch Auger-Elektronen-Peaks in einem XP-Spektrum hervorzuheben [33, 34].

#### 2.3.4.1 Allgemeiner experimenteller Aufbau

Ein standardisierter Aufbau zur Durchführung eines XPS-Experiments besteht aus folgenden, wie auch in [Abbildung 2.17](#) gezeigten, Komponenten: Röntgen- bzw. Synchrotronstrahlungsquelle, Monochromator, zu untersuchende Probe, Elektronen-Energie-Analysator und Elektronendetektor / -multiplier. Nach ihrer Monochromatisierung trifft die Strahlung auf die Probenoberfläche und die dort emittierten Elektronen werden vor der Detektion energiselektiert. Um Zugang zu den Rumpfniveaus zu haben und einen detektierbaren Elektronenfluß zu gewährleisten, benötigt man eine ausreichend hohe energetische Photonenquelle mit genügend Intensität und schmaler Spektrallinienbreite (für gute FWHM-Breiten der XPS-Peaks). Neben den ursprünglichen Röntgenröhren, die nur

diskrete Linien liefern, hat sich die intensivere Synchrotronstrahlung als spektral kontinuierliche Photonenquelle durchgesetzt. Die Nachschaltung eines Monochromators ermöglicht mit solch einer Quelle Zugang zu beliebigen Anregungsenergien und erlaubt zudem die genaue Abstimmung der Strahlungsenergie, um ideale Photoionisationsquerschnitte für ein bestimmten Satz an Rumpfniveaus zu erhalten.

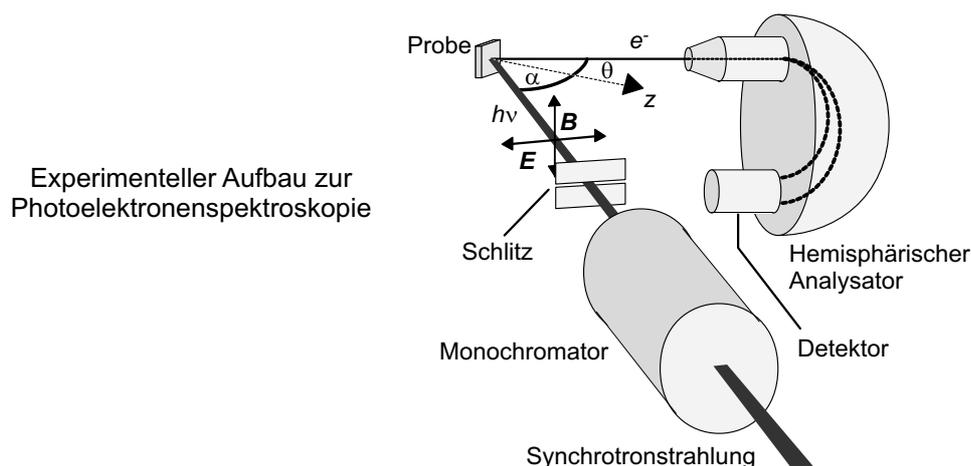


Abbildung 2.17: Aufbau zu einem XPS-Experiment unter Verwendung einer Synchrotronstrahlungsquelle

### 2.3.4.2 Theorie

Die beiden möglichen Prozesse, die den Ausstoß eines Photo- oder Auger-Elektrons mit sich bringen, präsentiert schematisch [Abbildung 2.18](#). XPS betrifft die Entfernung eines einzelnen Atomrumpf-Elektrons direkt nach der Photon-Absorption, während AES ein Zwei-Elektronen-Prozeß als Folge der Entfernung des Rumpf-Elektrons (Ionisation des Atoms) darstellt, bei dem das Auger-Elektron nach Neuorganisation der Zustände innerhalb des Atoms, also nach Relaxationsprozessen austritt. Auger-Elektronen werden in der XP-Spektroskopie zusammen mit Photoelektronen erzeugt und erschweren häufig die Interpretation der Spektren.

In [Abbildung 2.19](#) wird der Photoemissionsprozeß durch ein Energieniveau-Diagramm erläutert. Die Probe wird mit Röntgenstrahlen bekannter Energie  $h\nu$  bestrahlt und Elektronen der Bindungsenergie (BE)  $E_B$  ausgestoßen, wobei gilt:  $E_B < h\nu$ . Diese Elektronen

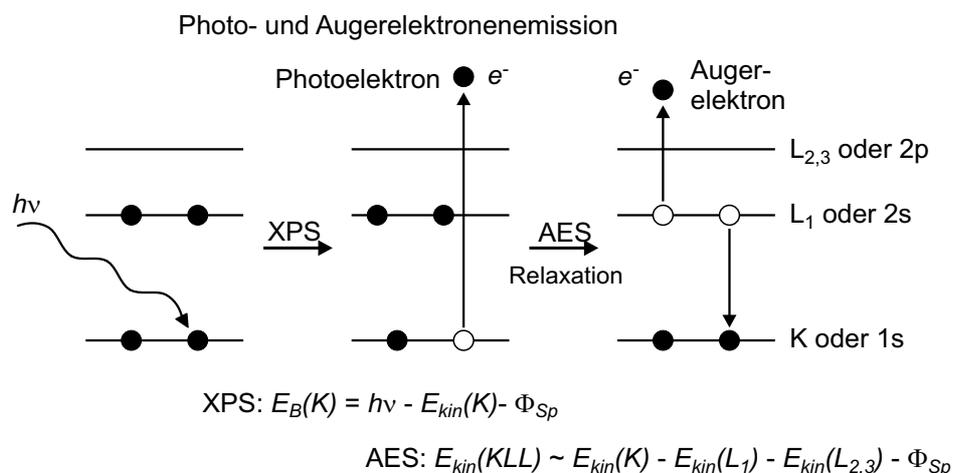


Abbildung 2.18: Darstellung der Prozesse während eines XPS- und AES-Experiments: die XP-Spektroskopie beinhaltet die Anregung und den Ausstoß eines einzelnen Rumpfniveau-Elektrons, während die Auger-Elektronen-Spektroskopie ein Zwei-Elektronen-Prozeß nach Anregung eines Rumpf-Elektrons ist.

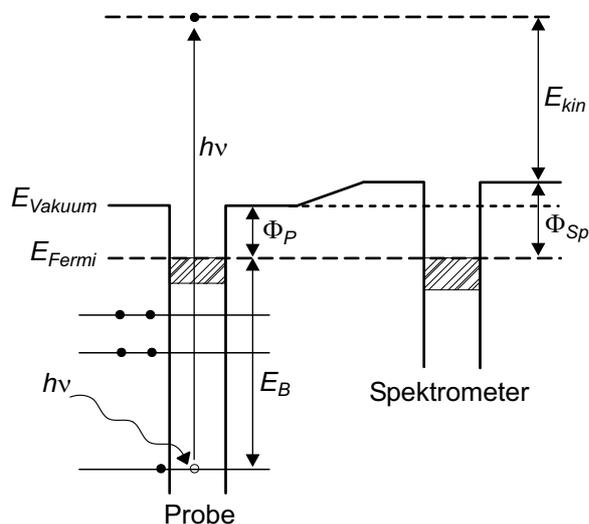


Abbildung 2.19: Schematisches Diagramm des Photoemissionsprozesses: Die Probe wird Röntgenstrahlen bekannter Energie  $h\nu$  ausgesetzt und Elektronen mit der Bindungsenergie  $E_B$  ausgestoßen. Diese Elektronen haben eine kinetische Energie  $E_{kin}$ , die in einem Spektrometer gemessen werden kann und durch Gleichung 2.30 gegeben ist.  $\Phi_P$  ist die Austrittsarbeit der Probe und  $\Phi_{Sp}$  die Spektrometer-Austrittsarbeit.

besitzen eine kinetische Energie (KE,  $E_{kin}$ ), die in einem Spektrometer gemessen werden kann und durch

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_{Sp} \quad (2.30)$$

gegeben ist.  $\Phi_{Sp}$  beschreibt die Spektrometer-Austrittsarbeit und ist eine Kombination aus der Proben-Austrittsarbeit  $\Phi_P$  und der durch den Energie-Analysator induzierten Austrittsarbeit. Da der Term für die Austrittsarbeit elektronisch ausgeglichen werden kann bzw. sich durch Eichung anhand bekannter Bindungsenergien festlegen läßt, ist er aus [Gleichung 2.30](#) entfernbar und es verbleibt

$$E_{kin} = h\nu - E_B \quad \text{oder} \quad E_B = h\nu - E_{kin}. \quad (2.31)$$

Mißt man also die KE der Photoelektronen, kann man unter Verwendung von [Gleichung 2.31](#) daraus die BE der ausgetretenen Elektronen bestimmen.

Die Bindungsenergie selbst ergibt sich aus der Differenz der Gesamtenergie des einfach ionisierten Endzustands  $E_f^{N-1}$  und der Gesamtenergie des Anfangszustands mit  $N$  Elektronen  $E_i^N$

$$E_B = E_f^{N-1} - E_i^N \quad (2.32)$$

Aus der Abhängigkeit der BE eines Photoelektrons von der lokalen Ladungsverteilung am Ort des Ursprungatoms resultiert die Bedeutung der Photoelektronen-Spektroskopie als chemische Analysemethode, worauf im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

Die kinetische Energie bei Auger-Elektronen ist im Gegensatz zu Photoelektronen grob betrachtet unabhängig von der Photonenenergie und wird durch die Energiedifferenz  $E^{N-1} - E^{N-2}$  der einfach und doppelt ionisierten Zustände bestimmt. Auch diese Zustände werden durch chemische Bindungen beeinflusst.

### 2.3.4.3 Spektrale Merkmale

Ein typisches XP-Spektrum erhält man demnach durch Auftragen der gemessenen Photoelektronen-Intensität als Funktion von der BE. Die Bindungsenergien der Spektrallinien in solch einem Spektrum sind charakteristisch für jedes Element und eine direkte Darstellung der Atom-Orbital-Energien. Mithilfe von tabellarischen Veröffentlichungen der Bindungsenergien aller Elemente gelingt eine Zuordnung der Peaks in einem gemessenen XP-Spektrum.

**Oberflächen-Spezifikation** Die Oberflächenempfindlichkeit der Elektronenspektroskopie im Allgemeinen rührt von der geringen inelastischen mittleren freien Weglänge  $\lambda_m$  der Elektronen innerhalb der Probe. Für die XP-Spektroskopie erstreckt sich der interessante Bereich bezüglich der Elektronenenergien von 100 bis 1200 eV, welcher einen  $\lambda_m$ -Wert von 0,5 bis 2,0 nm oder 5 bis 20 Å verursacht. Da die tatsächliche Ausdringtiefe  $\lambda$  der Photoelektronen von der Richtung, in der sie sich im Festkörper bewegen, abhängt, gilt [35]

$$\lambda = \lambda_m \cos \theta, \quad (2.33)$$

wobei  $\theta$  den Emissionswinkel der Elektronen bezogen auf die Oberflächennormale darstellt. Somit entstehen Elektronen, die senkrecht zu Oberfläche ( $\theta = 0^\circ$ ) austreten, in der maximalen Ausdringtiefe, wohingegen fast parallel zu Oberfläche ( $\theta \sim 90^\circ$ ) emittierte Elektronen ausschließlich aus den äußersten Oberflächenschichten stammen. Dementsprechend stellt die Photoelektronen-Spektroskopie eine extrem oberflächenempfindliche Technik dar und erlaubt durch Variation des Detektionswinkels während des Experiments eine Erhöhung dieser Oberflächenempfindlichkeit, da auf diese Weise Tiefenprofile einer Oberflächenschicht erstellt werden können.

**Spin-Bahn-Aufspaltung** Spektrale Features, die nicht aus einem s-Orbital herrühren sondern aus p-, d- und f-Orbitalen, zeigen nicht eine einzelne Linie im Spektrum sondern zwei Linien. Diese von den p-, d- und f-Orbitalen erzeugten Doppellinien ('Doublets') sind eine Folge der Spin-Bahn-Aufspaltung, die durch ein ungepaartes Elektron in solch entarteten Orbitalen zustande kommt, wo Spin  $S$  und Bahndrehimpuls  $L$  neue Zustände, bezeichnet durch den elektronischen Gesamtdrehimpuls  $J$ , hervorbringen, deren Energien sich von den vorherigen Zuständen aufgrund eines möglichen Entgegenwirkens oder Verstärkens der magnetischen Momente von Elektronenspin und Bahnbewegung unterscheiden:

$$J = |L \pm S| \quad \text{mit } L = 0, 1, 2, \dots; S = \frac{1}{2}; J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \quad (2.34)$$

Die Entartung dieser Zustände ist  $2J + 1$  und die relativen Intensitäten dieser aufgespaltenen Peaks ist durch das Verhältnis dieser Entartung gegeben.

**Chemische Verschiebungen** Weitere Merkmale sind sogenannte chemische Verschiebungen der BE aufgrund verschiedener Umgebungen, in denen die Elemente eingebettet sein können. Beispielsweise zeigt ein chemisches Element im nicht-oxidierten Zustand

eine andere BE als in den verschiedenen Oxidationszuständen. Somit hat man mit der XP-Spektroskopie ein Werkzeug zur Hand, das ein bestimmtes Element in unterschiedlichen chemischen Umgebungen differenzierbar macht. Dies resultiert aus der Tatsache, daß die Plazierung eines einzelnen Atoms in unterschiedlichen chemischen Umgebungen, Oxidationszuständen oder Gitterplätzen Veränderungen in den Bindungsenergien der Rumpfniveau-Elektronen verursacht und diese BE-Variation, die sogenannte chemische Verschiebung ('chemical shift'), als definitive Bewegung in der BE des Element-Peaks im XP-Spektrum erscheint.

**Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung** Photoelektronen aus Metalloberflächen weisen im Normalfall gegenüber solchen aus dem Festkörpervolumen verschobene Bindungsenergien auf. Für 4d- und 5d-Übergangsmetalle kann diese Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung (SCLS: Surface Core-Level Shift) bis zu einem eV betragen. Die BE-Verschiebung ist eine Folge der verminderten Koordination der Oberflächenatome verglichen mit den Volumenatomen. Bei frühen Übergangsmetallen erhöht sich die BE der Elektronen in den Oberflächenatomen, während sie sich für späte Übergangsmetalle verkleinert. Der kleinere BE-Wert für ein spätes d-Metall rührt aus der Verschmälerung des d-Bandes an der Oberfläche aufgrund der geringeren Koordination der Metallatome, was, um einen Ladungsüberschuß an der Oberfläche wegen einer erhöhten d-Band-Besetzung im Vergleich zum Volumen zu vermeiden, zum Ausgleich der Besetzungen zu einer Anhebung des d-Bandes und damit auch der Rumpfniveaus an der Oberfläche führt. Folglich ist die BE geringer als im Volumen.

# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau

Der Aufbau der Molekularstrahlapparatur läßt sich im Prinzip durch zwei Teile beschreiben. Einen oberen Teil, der die Präparationskammer mit Manipulator (VG Omniax) umfaßt und einen unteren Teil, getrennt durch ein Schiebeventil, der die Experimentier- und Meßkammer darstellt. Beide Kammern können als voneinander unabhängige UHV-Systeme betrachtet werden, die einen Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar erreichen und halten können. Den kompletten Aufbau der Anlage mit sämtlichen Pumpen und Geräten geben [Abbildung 3.1](#) und das Foto der [Abbildung 3.2](#) wieder. Eine schematische Darstellung des zugehörigen Vakuumsystems findet sich weiter hinten in [Abbildung 3.4](#). Die Probe, befestigt an den Manipulator, kann durch selbigen zwischen beiden Kammern bewegt werden. An die Präparationskammer angebunden sind die verschiedenen Werkzeuge zur Präparation und Charakterisierung der Probe: Ionen-Sputter-Gun, Gasdoser, Schichtdickenmeßgerät, Verdampfer für Metalldeponate und eine LEED- / Auger-Elektronen-Spektroskopie-Einheit.

In der Hauptkammer treffen bis zu drei Molekularstrahlen im Zentrum der Kammer an der Stelle der Probenposition zusammen, wie dies im experimentellen Konzept der [Abbildung 3.3](#) zu erkennen ist. Diese Strahlquellen, für die man sich entschieden hat, um Experimente zu komplexeren Reaktions- oder Modulationsvorgängen mit hohem Hintergrundgasdruck (wie sie z. B. bei der Verwendung von Gasdosern aufträten) zu vermeiden, liefern die Gase für die Streu-, Adsorptions- und Modellreaktionsexperimente. Zwei der Strahlen werden durch Effusivstrahlquellen erzeugt, die jeweils auf zwei differentiellen Pumpstufen und einer Vielkanalplatte aus Glas, die als Düse fungiert, basieren. Sie wurden vorrangig für Experimente zur Kinetik an der Probenoberfläche bei niedrigen Modulations-

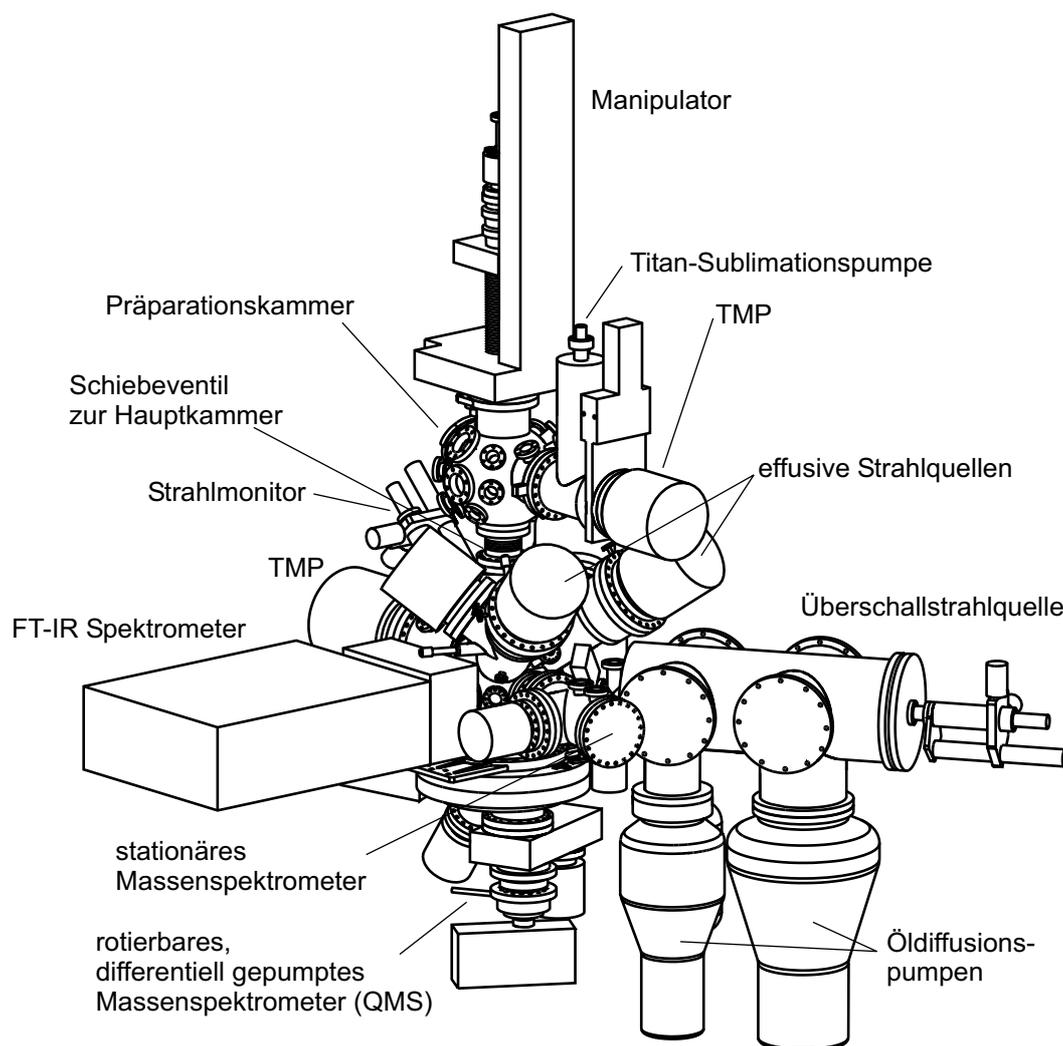


Abbildung 3.1: Überblick der gesamten Anlage mit Pumpen und Geräten

frequenzen und variablen Intensitäten entwickelt. Der dritte Strahl, modulierbar über einen Chopper mit mittleren bis hohen Frequenzen, wird in einer kontinuierlichen oder gepulsten Überschallexpansion erzeugt und liefert eine schmale Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen. Mit der Kombination dieser drei Strahlquellen ist man äußerst flexibel bei der Verwendung verschiedener Modulationszyklen der Strahlflüsse, um Daten zur Kinetik von Reaktionen und zur Dynamik der Gas-Oberflächen-Wechselwirkung zu gewinnen. Die Streuebene für Untersuchungen zur Dynamik wird durch die Detektionsebene des winkelauflösenden Massenspektrometers bestimmt. Aus diesem Grund ist die Überschallstrahlquelle in dieser Ebene lokalisiert. Da im Gegensatz dazu das Einsatzgebiet der Effusivquellen auf die Mo-

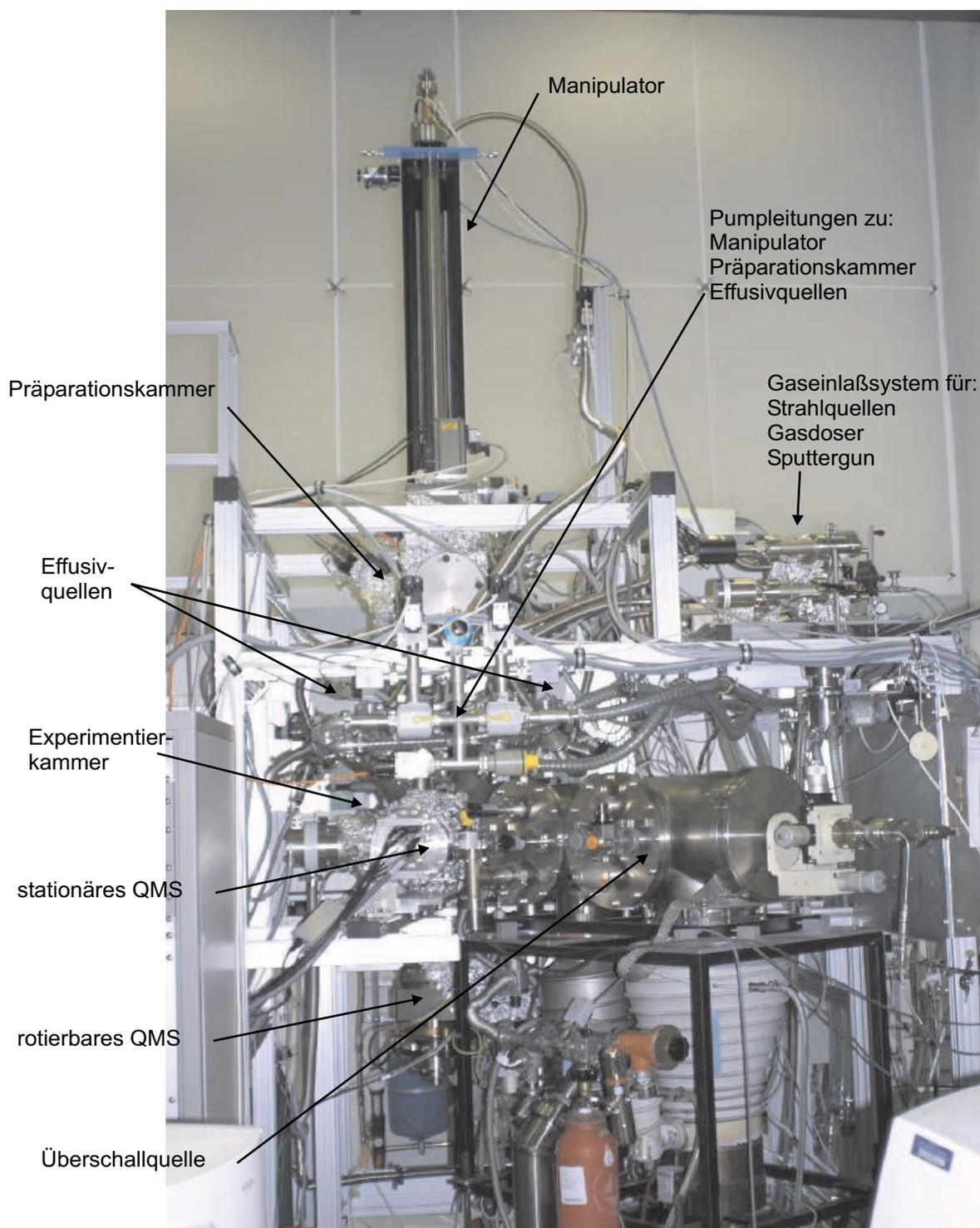


Abbildung 3.2: Foto der gesamten Apparatur mit Gerüst und Gaseinlaßsystem

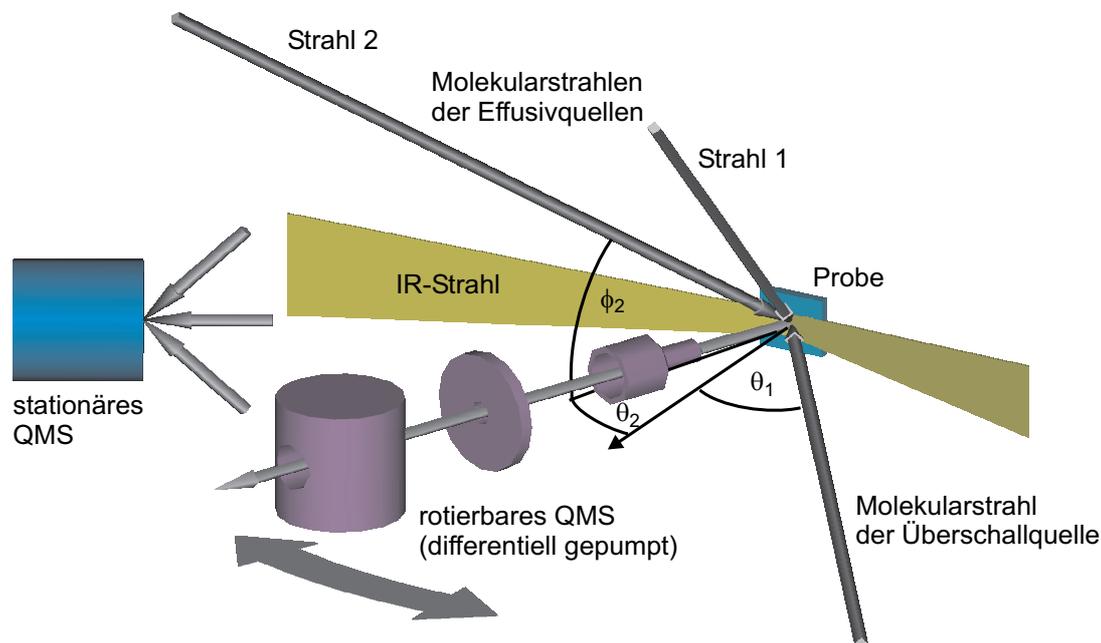


Abbildung 3.3: Experimentelles Konzept

dulation der Oberflächenbedeckung bei kinetischen Untersuchungen beschränkt ist, sind ihre Positionen weniger kritisch und außerhalb der Ebene angeordnet. [Tabelle 3.1](#) gibt die Werte sämtlicher Einfallswinkel, wie sie auch in [Abbildung 3.3](#) eingezeichnet sind, wieder. Zur Positions-, Profil- und Intensitätsbestimmung der Molekularstrahlen befindet sich

Komponente	$\theta$	$\phi$	
Überschallstrahlquelle	$-35^\circ$	$0^\circ$	
Effusivstrahlquelle 1	$-25^\circ$	$+35^\circ$	Einfallswinkel gesamt: $42,1^\circ$
Effusivstrahlquelle 2	$20^\circ$	$+35^\circ$	Einfallswinkel gesamt: $39,7^\circ$
stationäres QMS	$-10^\circ$	$0^\circ$	
rotierbares QMS	$-180^\circ$ bis $+180^\circ$	$0^\circ$	Detektionswinkel mit Überschallquelle: $-180^\circ$ bis $-70^\circ$ ; $-5^\circ$ bis $+180^\circ$
FTIR-Spektrometer	$+83^\circ$ / $-83^\circ$	$0^\circ$	

Tabelle 3.1: Geometrien der Strahl- und Detektorkomponenten, Einfalls- und Detektionswinkel (horizontal:  $\theta$ , vertikal:  $\phi$ )

zusätzlich ein Strahlmonitorrohr in der Hauptkammer.

Der Nachweis gestreuter Teilchen und desorbierender Reaktionsprodukte in der Gasphase erfolgt mittels zweier Quadrupol-Massenspektrometer (QMS). Winkel- und zeitaufgelöste Messungen werden dabei durch ein rotierbares und zweifach differentiell gepumptes QMS realisiert, welches als zusätzliche Pumpstufe die Kühlung des Ionisationsgehäuses durch flüssigen Stickstoff ( $\text{N}_2(\text{l})$ ) vorsieht. Das zweite nicht differentiell gepumpte und an einem Ort fixierte QMS dient Experimenten zu winkelintegrierten Aufnahmen wie beispielsweise Messungen globaler Reaktionsraten und Haftkoeffizienten.

Für *in-situ*-Messungen von Schwingungen adsorbierter Moleküle und damit Bestimmung oberflächengebundener Zustände unter Reaktionsbedingungen kommt die Infrarot-Absorptionsspektroskopie (IRAS) zum Einsatz. Realisiert wird dies durch ein angepaßtes Vakuum-FTIR-Spektrometer, dessen Infrarotstrahl an der Probenoberfläche unter streifender Geometrie reflektiert wird. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit und Stabilität des Spektrometers sind *in-situ*-Messungen mit nur kurzer Meßdatenerfassung und in Verbindung mit der Datenakkumulation sogar zeitaufgelöste Messungen im Bereich der Dauer der Strahlexperimente möglich.

Um das für die Experimente geforderte Ultrahochvakuum von etwa  $1 \cdot 10^{10}$  mbar zu erreichen und zu halten, die Molekularstrahlen und Präparationswerkzeuge mit Gas zu versorgen und bei Stromausfall keine Turbopumpen durch Öl von den Drehschieberpumpen zu beschädigen und in den Kammern das Vakuum zu halten, ist bei solch einer komplexen Anlage ein ebenso durchdachtes Vakuumsystem sinnvoll. In [Abbildung 3.4](#) ist das gesamte Vakuum- und Pumpsystem sowie das Gaseinlaßsystem der Molekularstrahlapparatur schematisch dargestellt. Das Gaseinlaßsystem versorgt sowohl die beiden Effusivstrahlquellen als auch den Gasdoser und die Sputtergun der Präparationskammer. Über die elektromagnetisch betriebenen Dosierventile und einem Druckkontrollsystem kann der Vordruck für die Effusivquellen in den Regelvolumen definiert eingestellt werden.

Nach dem Anpumpen der Anlage durch die drei Drehschieberpumpen als Vorpumpen und Inbetriebnahme sämtlicher Turbomolekularpumpen hat man die Möglichkeit, sowohl das Pumpsystem der Massenspektrometer durch einen eigenen Pumpstand zu pumpen, als auch die Effusivquellen jeweils getrennt über eine Membranpumpe als Vorpumpe zu pumpen. Die Membranpumpen erreichen zwar mit etwa 1 mbar einen deutlich geringeren Vordruck als die Drehschieberpumpen (bis  $10^{-3}$  mbar), dies spielt aber bei den recht

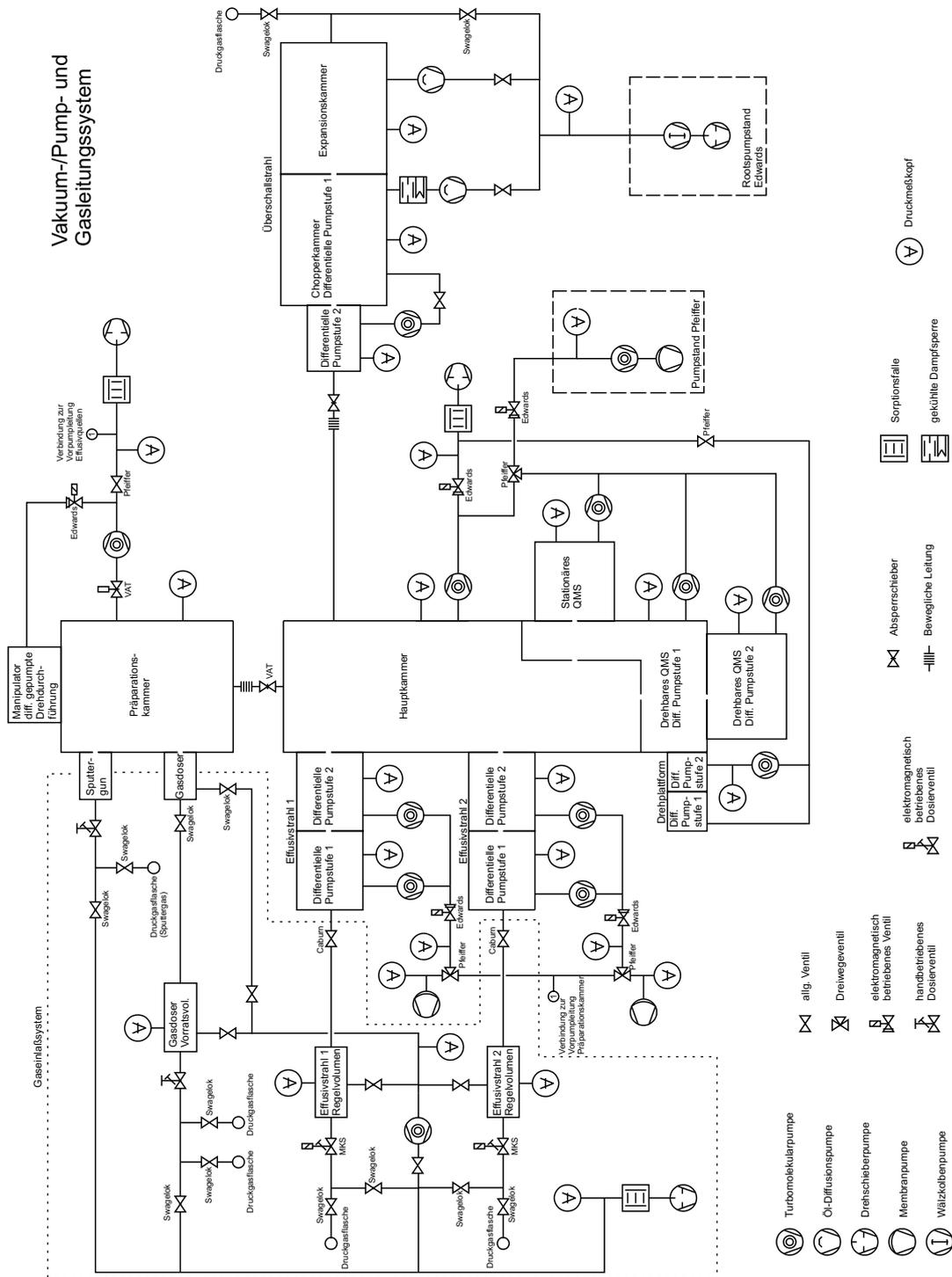


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Vakuum- und Pumpsystems sämtlicher Komponenten sowie des Gaseinlaßsystems für die Molekularstrahlen und Präparationswerkzeuge

hohen Gasanfällen in den differentiellen Pumpstufen der Effusivstrahlen für die Turbopumpen keine große Rolle. Ein besserer Vordruck wird wichtig, wenn das Vakuum hinter der Turbopumpe entsprechend gut sein soll. Dies gilt für die Massenspektrometer, weshalb der genannte Pumpstand, eine Kombination aus einer Drehschieber- und einer Turbopumpe, mit Vordrücken von etwa  $10^{-5}$  mbar zum Einsatz kommt. Als Vorpumpe für die beiden Öl-Diffusionspumpen ist am Überschallstrahl aufgrund des hohen Gasanfalls bei der Überschallexpansion eine Kombination aus Drehschieber- und Wälzkolbenpumpe (Rootspumpstand) mit einer höheren Pumpleistung angebunden.

Bei einem Stromausfall schließen sich die bei Stromdurchfluß offen gehaltenen elektromagnetischen Ventile an definierten Stellen und trennen die Drehschieber- von den Turbomolekularpumpen. Somit kann das System kontrolliert runterlaufen, ohne daß die Gefahr besteht, daß sich Öl aus den Drehschieberpumpen in den Turbopumpen absetzt. Schaltet man die verzögerte automatische Belüftung an den Turbomolekularpumpen der Präparations- und Hauptkammer ab, so kann sogar über einige Zeit das Vakuum in der Apparatur gehalten werden.

## 3.1 Präparationskammer

Die Präparationskammer, die nach Trennung von der Hauptkammer durch das Schiebeventil zwischen beiden Kammern ein eigenständiges UHV-System darstellt, enthält sämtliche Präparations- und Analysewerkzeuge, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden. Hauptpumpe der Kammer ist eine magnetgelagerte Turbomolekularpumpe der Firma Pfeiffer (TMU 400MC). Zusätzlich steht eine Titan-Sublimationspumpe zur Verfügung, welche nach Präparationsvorgängen am Kristall, bei denen hohe Gasmengen anfallen, betrieben wird.

Der Probenkristall ist an einem Probenhalter aus Molybdän mit Molybdänschrauben befestigt. Zur Vermeidung störender IR-Strahlung eines Heizfilamentes bei den infrarotspektroskopischen Messungen wird zum Heizen der Probe ein 80 W BORAELECTRIC®-Heizelement mit einer Widerstandsbahn aus pyrolytischem Graphit, eingelagert in Pyrolytischem Bornitrid, verwendet (HT-01, Advanced Ceramics), welches in direktem Kontakt zur Probe steht. Die Temperatur wird mit einem direkt an die Probe geschweißten Thermoelement vom Typ K gemessen. Um gleichzeitig eine elektrische Isolation und ei-

ne gute Wärmeleitfähigkeit (z. B. beim Kühlen der Probe mit  $N_2(l)$ ) zum Manipulator zu gewährleisten, ist der Probenhalter über einen Saphirblock mit dem Manipulator verbunden.

### 3.1.1 Ionen-Sputter-Gun

Als Ionen-Sputter-Quelle zum Reinigen der Probenoberfläche kommt ein herkömmliches Gerät der Firma Omicron (ISE 10, Netzgerät: NGISE 10) mit differentieller Pumpstufe zum Einsatz. In [Abbildung 3.5](#) ist der innere Aufbau des Gerätes, dessen Anbindung an das Vakuum- und Gaseinlaßsystem [Abbildung 3.4](#) zu entnehmen ist, schematisch dargestellt. Die Ionisation der Argonatome erfolgt durch Beschuß mit Elektronen innerhalb einer speziellen Kollisionskammer. Von einem mit Iridium ummantelten Thoriumoxid-Filament werden thermische Elektronen freigesetzt, die anschließend durch ein Anodengitter, das ein Potential von +120 V in Bezug auf das Filament besitzt, beschleunigt werden. Auf ihrem Weg zur Anode ionisieren sie die neutralen Argonatome, wobei die Anode so aufgebaut ist, daß die Elektronen das Anodenvolumen mehrfach durchlaufen. Damit wird die Ionisationswahrscheinlichkeit der neutralen Teilchen erhöht und gleichzeitig der Aufbau eines magnetischen Feldes vermieden. Der Ertrag der erzeugten positiven Ionen  $I^+$  ist pro-

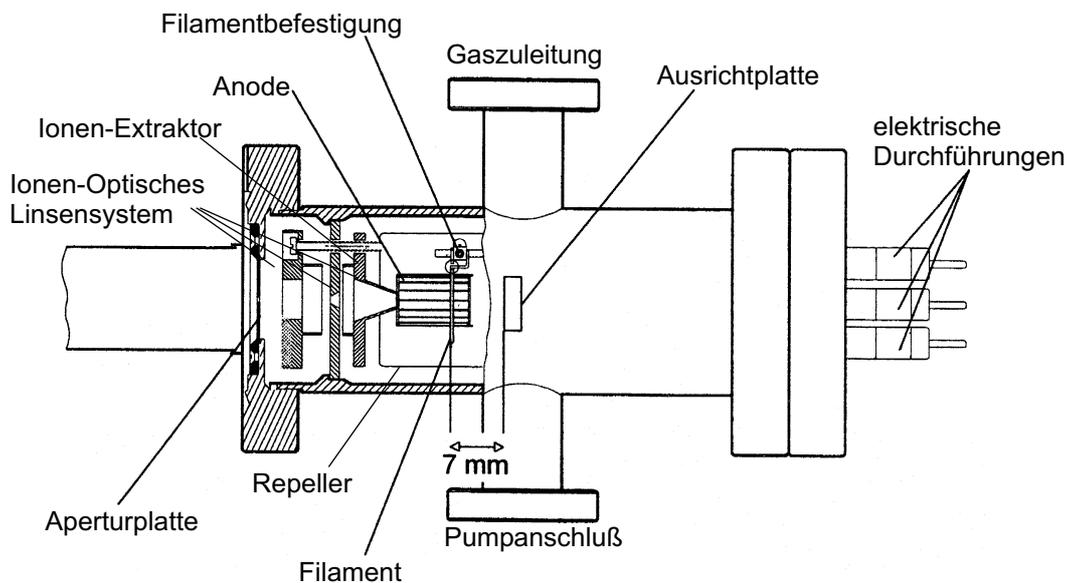


Abbildung 3.5: Innerer Aufbau der Sputter-Gun

portional zum Emissionsstrom der Elektronen  $I_E$  und des Gasdruckes  $p_{ISE}$  innerhalb der Ionenquelle:

$$I^+ = G \cdot I_E \cdot p_{ISE} \quad (3.1)$$

$G$ : instrumenteller Faktor, der für das Gerät ISE  $10 G = 5 \text{ mbar}^{-1}$  beträgt.

Die vorrangig in der Ebene des Filamentes erzeugten Ionen werden mittels einer Extraktor-Elektrode aus dem Anodenraum extrahiert und auf eine eingestellte kinetische Energie zwischen 0,1 keV und 5 keV beschleunigt. Hinter der Elektrode fokussiert eine ionenoptische Linse die Ionen auf einen Strahldurchmesser im Bereich von 3 mm bis 18 mm FWHM (Full Width at Half Maximum). Ein breiter Ionenstrahl mit einem flachen Intensitätsprofil garantiert dabei eine gleichmäßige Behandlung der Probenoberfläche.

### 3.1.2 Gasdoser

Zur Präparation des Aluminiumoxidfilmes auf dem NiAl-Substrat wird der mit der Sputter-Gun gereinigte NiAl-Kristall bei vorgegebener Temperatur einer bestimmten Menge Sauerstoff ausgesetzt. Dafür findet ein Gasdosiersystem Anwendung (siehe [Abbildung 3.6](#)), bei dem das Gas von der Gaseinlaßseite über eine Mo-Blende mit einem Loch von  $10 \mu\text{m}$  Durchmesser in ein Rohr von ca. 16 mm Durchmesser und 250 mm Länge expandiert. Den

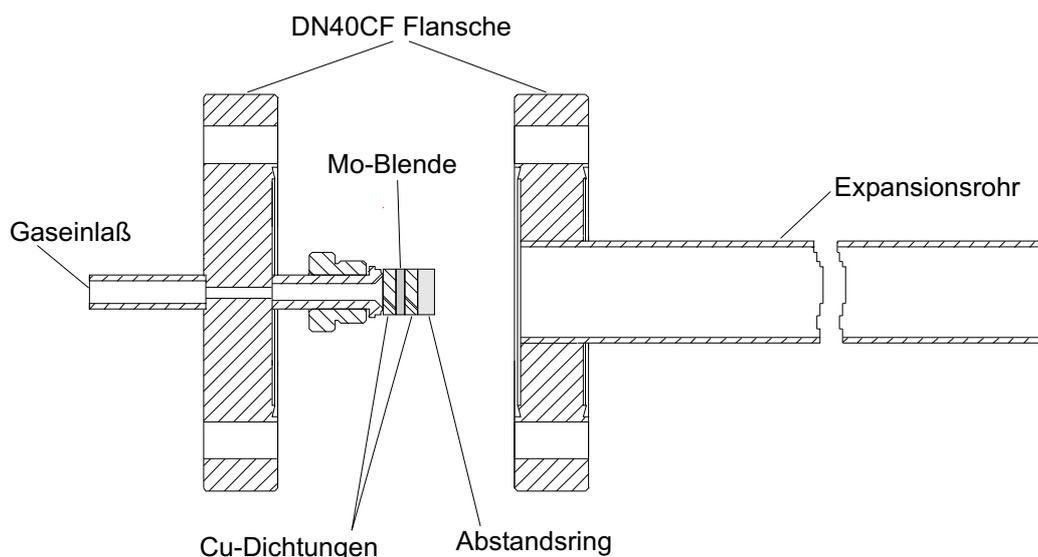


Abbildung 3.6: Aufbau des Gasdosers

Abschluß des Rohres auf der UHV-Seite bildet die Probe, wodurch die Kammer so wenig wie möglich durch das Gas belastet wird. Da das Rohr länger als sein Durchmesser ist, kann der Gasstrom am Austritt als hinreichend homogen angenommen werden. Der Druck des Gases auf der Einlaßseite, der über kapazitive Druckmeßköpfe gemessen wird, bestimmt dann den Druck und damit die Dosis des Gases am Ende des Rohres auf der UHV-Seite an der Stelle der Probe. Die kleine Aperturöffnung wirkt dabei als Druckminderungsstufe, wodurch man in der Lage ist, auf der Gaseinlaßseite mit den Kapazitätsmanometern gut zugängliche Drücke einzustellen, die, um einen definierten Faktor reduziert, in die Kammer expandieren [36]. Der Anschluß des Dosers an das Gaseinlaßsystem und damit die Regelung beim Einlaß der Vordrücke bzw. das Abpumpen der Gase kann der [Abbildung 3.4](#) entnommen werden.

Die Berechnung der Dosis  $D$  basiert auf Ansätzen der kinetischen Gastheorie. In dem zur Probe hin offenen Rohr mit dem Radius  $R$  stellt sich der Druck so ein, daß ein Gleichgewicht zwischen dem durch die Apertur mit dem Radius  $r$  zuströmenden Gas und durch die Pumpwirkung der Kammer am offenen Ende des Rohres austretenden Gases herrscht. Vernachlässigt man Rückdiffusion, Druckgradienten entlang des Rohres und Adsorptionsverluste ergibt sich

$$Z_G = Z_R \iff \pi r^2 \frac{p_G}{\sqrt{2\pi m k T}} = \pi R^2 \frac{p_R}{\sqrt{2\pi m k T}} \iff p_R = p_G \left(\frac{r}{R}\right)^2 \quad (3.2)$$

$Z_{G/R}$ : Teilchenstrom auf Gaseinlaß- / Rohrseite

$p_{P/G}$ : Druck auf Gaseinlaß- / Rohrseite

$m$ : Masse der Teilchen

$k$ : Boltzmannkonstante

$T$ : Temperatur.

Die Dosis  $D$  in der Einheit Langmuir L als Produkt der Teilchenstromdichte am Rohrende und der Expositionszeit  $t$  kann dann in direkt meßbaren Größen angegeben werden:

$$D = p_G \left(\frac{r}{R}\right)^2 t \cdot 0,75 \cdot 10^6 \frac{\text{L}}{\text{mbar} \cdot \text{s}}. \quad (3.3)$$

### 3.1.3 Schichtdickenmeßgerät

Bevor man ein Metall wie Palladium auf den präparierten Oxidfilm aufdampft, muß man zunächst die Aufdampfrate des Verdampfers für das entsprechende Metall bestimmen. Diese Kalibrierung erfolgt mittels eines Depositionsmonitors (IL 150 von Intellectrics), welcher die Dicke des Filmes und die Depositionsrate auf der Basis der Kristall-Mikrobalancetechnik (Cabrurn MDC) mißt. Dicke und Depositionsrate werden durch vorher einzugebende Daten zur Dichte und akustischen Impedanz des aufzubringenden Materials im Gerät berechnet.

Das meßempfindliche Element des Monitorgerätes ist ein schwingender Quarzkristall. Dabei handelt es sich um eine plankonvexe Scheibe mit etwa 14 mm Durchmesser und 3 mm Stärke, die zu Schwingungen mit einer Frequenz von 6 MHz durch den externen Oszillator angeregt wird. Setzt man nun die Kristalloberfläche der Verdampferquelle aus, so ergibt sich die Oszillationsfrequenz des Quarzes aus der Masse des Materials, welches auf die Oberfläche aufgebracht wird. Mit steigender Masse, also wachsender Schichtdicke des Deponats, sinkt die Oszillationsfrequenz. Den intern im Gerät verwandten Gleichungen zur Berechnung der Schichtdicke liegt also die Annahme zugrunde, daß ein auf dem Quarzkristall aufgebrachter Film den gleichen Effekt wie die äquivalente gleichmäßig verteilte Masse an Quarz hat.

### 3.1.4 Verdampfer

Das Aufbringen der Metalldeponate auf den präparierten Kristall erfolgt mit einem UHV-Verdampfer der Firma Omicron (EFM3). Im vorliegenden Fall wird das Palladium von einem Draht verdampft, der auf positivem Potential (ca. +800 V) liegt und durch Elektronenbeschuß erhitzt wird. Der Elektronenstrahl, der auf die Spitze des Drahtes ausgerichtet ist, läßt diese heiß werden und von ihr Pd-Atome verdampfen.

Ein großer Vorteil des Omicron-Gerätes ist der eingebaute Flußmonitor, der, einmal kalibriert durch Messungen mit dem Schichtdickenmeßgerät, kontinuierlich die Verdampfungsrate überwacht. Realisiert wird der Flußmonitor durch einen Ionenkollektor, der in die Austrittsröhre des Metallstrahls montiert ist. Für einen gegebenen Elektronenemissionsstrom aus dem Heizfilament und einer gegebenen Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls ist der gemessene Fluß an Pd-Ionen, die beim Verdampfen entstehen, direkt

proportional zum Fluß der verdampfenden Pd-Atome.

Der kleine Teil an erzeugten Pd-Ionen würde nun vom auf positiven Potential liegenden Draht in Richtung der elektrisch geerdeten Probe beschleunigt und Defekte aufgrund des Ionenbeschusses auf der Oberfläche hervorrufen. Damit der Wachstumsprozeß des Metalldeponats nicht auf diese Weise gestört wird, gibt man der Probe die gleiche Vorspannung wie dem Draht, um solche Ionen zu bremsen. Um weiterhin zu verhindern, daß neben dem Kristall der Probenhalter durch den Verdampferstrahl, dessen Durchmesser größer als die Probenfläche ist, bedeckt wird und damit die Messungen zur Reaktivität beeinflusst werden, ist hinter der Austrittsröhre eine Apertur mit den Maßen des Kristalls montiert (siehe [Abbildung 3.7](#)). Während des Aufdampfens wird die Probe hinter dieser Apertur positioniert, die zum Verdampfer hin elektrisch isoliert ist und durch leichte Berührung des Probenhalters auf gleichem Potential mit der Probe liegt.

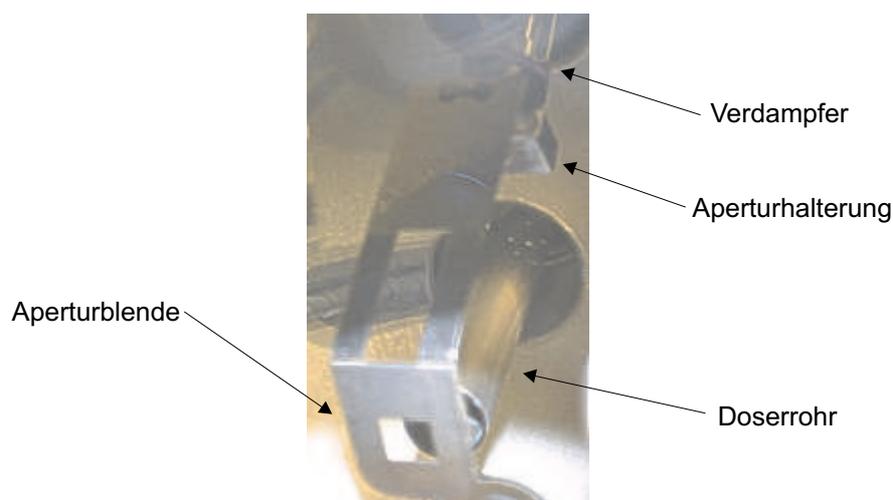


Abbildung 3.7: Verdampferaustrittsröhre mit abschließender Aperturblende

### 3.1.5 LEED- / Augerelektronenspektroskopie-Einheit

Zur qualitativen Überprüfung der Ordnung des auf dem NiAl(110)-Kristall präparierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Filmes wird eine LEED-Optik (LEED: Low Energy Electron Diffraction) der Firma Omicron (ErLEED 150) verwendet. Dabei handelt es sich um eine Ausführung mit vier Gittern (Omicron four grid Spectraleed), wodurch auch augerelektronenspektroskopische Untersuchungen auf Grundlage eines Gegenfeldanalysators (Retarding Field Analyzer)

möglich sind. Mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie (AES) ist die qualitative und quantitative Bestimmung der an der Oberfläche auftretenden Elemente möglich. Dagegen kann man mit der Beugung niederenergetischer Elektronen die Anordnung der Atome auf der Kristalloberfläche charakterisieren.

### 3.1.5.1 LEED

Abbildung 3.8 zeigt den schematische Aufbau einer Vier-Gitter-LEED-Optik. Die in der Elektronenkanone durch ein  $\text{LaB}_6$ -Filament erzeugten und über ein Linsensystem fokussierten Elektronen werden auf die Probe beschleunigt und gelangen von dort, wenn sie in Reflexion gestreut werden, zum Fluoreszenzschirm. Vor dem Schirm passieren sie die vier Gitter, die aufgrund ihrer Potentialbelegung eine energetische Separation der Elektronen bewirken. Das erste liegt wie die Probe auf Erdpotential und somit erhält man einen feldfreien Raum zwischen beiden, den die Elektronen ungestört durchqueren können. Gitter zwei und drei liegen auf einem negativen Potential (Repellergitter mit Bremsspannung), das etwas kleiner als die primäre Beschleunigungsspannung der Elektronen ist, um unelastisch gestreute Elektronen, die einen Energieverlust beim Streuprozeß erleiden, zu unterdrücken

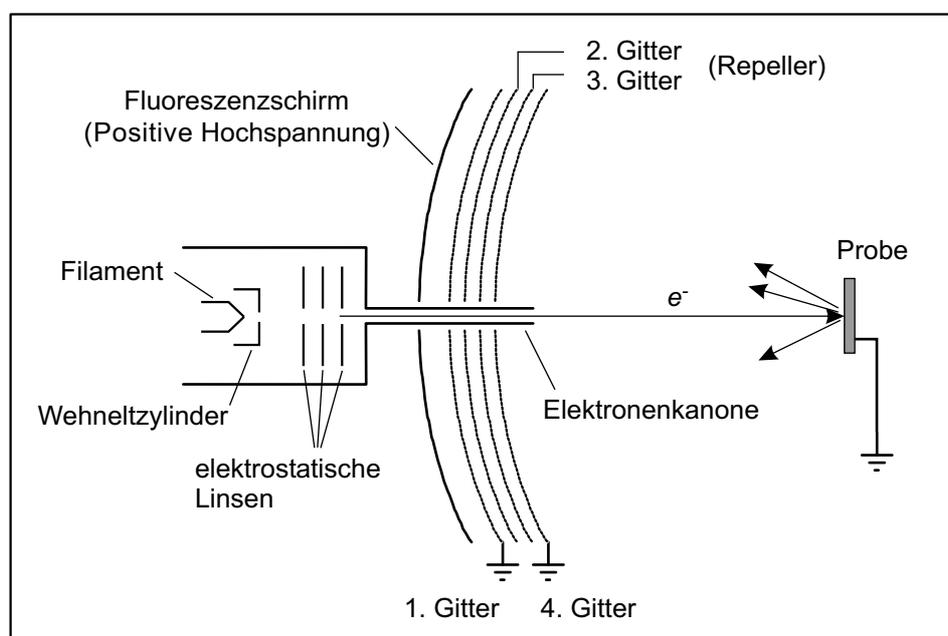


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung einer Vier-Gitter-LEED-Optik

(Hochpaßfilter). Elektronen mit genügend hoher kinetischer Energie werden nun auf den auf positive Hochspannung (4 bis 5 keV) gelegten Schirm beschleunigt und erzeugen dort das Beugungsbild, wobei das Erdpotential des vierten Gitters einen feldfreien Bereich (Vermeidung von Feldinhomogenitäten) zwischen Repellergittern und Fluoreszenzschirm schaffen soll.

### 3.1.5.2 Augerelektronenspektroskop

Die Aufnahme der Augerelektronenspektren erfolgt ebenfalls mit der dafür ausgestatteten LEED-Optik. Elektronen hoher kinetischer Energie (1,5 bis 5 keV) werden auf die Probenoberfläche geschossen, wodurch neben elastisch gestreuten und Sekundärelektronen auch Auger-Elektronen erzeugt werden. Durch diese hohen Primärenergien und einhergehenden Probenströmen von einigen  $\mu\text{A}$  kann es unter Umständen zu Veränderungen bis zu Zerstörungen der Probenoberfläche kommen. Der Strom an Elektronen in Richtung Fluoreszenzschirm wird in Abhängigkeit der durchgestimmten Spannung  $U_R$ , die an den Repellergittern anliegt, gemessen. Dabei wirken diese wie bei den LEED-Aufnahmen als Hochpaßfilter und lassen nur Elektronen mit kinetischen Energien größer als  $e \cdot U_R$  hindurch. Da der gesamte Elektronenstrom erfaßt wird, sind die Auger-Elektronen im Spektrum nur als Stufen auf einem relativ hohen Untergrundsignal ersichtlich. Für eine Erhöhung der Empfindlichkeit, also der deutlicheren Darstellung der Auger-Peaks, wird die Lock-In-Technik angewandt, bei der eine Modulation der Repellerspannung  $U_R$  durch eine zusätzliche Wechselfspannung erfolgt und das resultierende Signal elektronisch in erster Ableitung aufgenommen wird.

## 3.2 Experimentierkammer

Nach erfolgreicher Präparation wird die Probe von der Präparationskammer durch den Manipulator in die Hauptkammer transferiert. Diese wird durch eine große, magnetgelagerte Turbomolekularpumpe mit hoher Pumpgeschwindigkeit (Pfeiffer, TMU 1600 MC) gepumpt. Es wird hier, wie auch schon bei der Präparationskammer, eine Pumpe mit Magnetlagerung verwendet, um störende Vibrationen, die mit der IR-Spektroskopie interferieren könnten, zu mindern. Durch den inneren Durchmesser von 300 mm der Experimentier-

kammer sind einerseits sinnvolle Pumpgeschwindigkeiten in den differentiellen Pumpstufen des Massenspektrometers möglich, andererseits ist die Kompatibilität zur Brennweite der Spiegel des IR-Spektrometers von 250 mm gewährleistet.

### 3.2.1 Strahlquellen

Die Untersuchung komplexer Reaktionen und Verwendung entsprechender Modulationen der Gasintensitäten erfordert die Anwendung empfindlicher Nachweismethoden und damit eine möglichst geringe Belastung der Kammer durch das Hintergrundgas. Aus diesem Grund hat man sich für die Anwendung von drei Molekularstrahlquellen als Gaslieferant entschieden und das System entsprechend ausgerüstet. Einer der Strahlen wird in einer Überschallquelle erzeugt, wobei die Düse sowohl im kontinuierlichen wie auch gepulsten Betrieb arbeiten kann. Die schmale Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen, die die Überschallexpansion liefert, in Verbindung mit der Modulation des Strahlflusses durch einen Chopper, der bei mittleren bis hohen Frequenzen betrieben werden kann, macht die Untersuchung von Reaktionskinetiken und der Dynamik von Gas-Oberflächen-Wechselwirkungen möglich. Die beiden weiteren Strahlquellen sind Effusivquellen, die auf einer Vielkanal-Glasplatte als Düse basieren. Damit ist aufgrund der reduzierten Pumpanforderungen eine kompaktere Bauweise bei gleichzeitig höherer Strahlintensität und eine einfache Intensitätsänderung über mehrere Größenordnungen zu realisieren. Entworfen wurden die Effusivquellen für Experimente zur Kinetik bei niedrigen Modulationsfrequenzen als auch variablen Strahlintensitäten, wodurch sie große Amplitudenmodulationen der Oberflächenbedeckung erlauben.

Die Ebene für Streuexperimente der Dynamik-Untersuchungen wird durch die Detektionsebene des winkelauflösenden Detektors bestimmt. Aus diesem Grund ist der Überschallstrahl in der gleichen Ebene wie das rotierbare Massenspektrometer angeordnet. Dagegen ist die Richtung der Effusivstrahlen weniger kritisch, da sie ausschließlich zur Modulation der Oberflächenbedeckung bei Experimenten zur Kinetik angewandt werden. Somit sind sie außerhalb der genannten Ebene lokalisiert. Die genauen Positionen mit Winkeln der Komponenten zueinander zeigen, wie am Anfang des Kapitels erwähnt, [Abbildung 3.3](#) und [Tabelle 3.1](#). Eine reale Zeichnung bzw. ein Foto mit der Darstellung der Strahlquellenaustritte und der Komponenten innerhalb der Hauptkammer zeigen [Abbildung 3.14](#) und

Abbildung 3.15 in Abschnitt 3.2.3.

### 3.2.1.1 Effusivquelle

Die Effusivquellen wurden entwickelt, um die Probenoberfläche einem konstanten und reinen Gasfluß auszusetzen. Solche Strahlen haben im Vergleich zur einfachen Hintergrundgasung den Vorteil, daß sie einerseits das Hintergrundsignal aufgrund des stark reduzierten Hintergrundgasdruckes bei gegebenen Gasfluß minimieren. Andererseits hat man die Möglichkeit, kurzzeitige Gasflußmodulationen durchzuführen.

Für homogene Flüsse über die gesamte Probenfläche sind normalerweise Gasdoser nötig, die größer als die Probe sind und möglichst nah an die Probenoberfläche gebracht werden müssen. Dies ist aber nicht mit winkelaufgelösten Desorptionsmessungen oder dem Kreuzen mehrerer Molekularstrahlen auf der Probe vereinbar, da die Probe dabei beinahe vollständig verdeckt wäre. Um größere Abstände von der Probe zu gewährleisten, wurde eine differentiell gepumpte Strahlquelle entwickelt. Kernstück dieser effusiven Quelle ist ein Glasplättchen mit vielen Kapillaröffnungen, das am Ausgang des Düsenrohres sitzt und durch Teflonringe abgedichtet ist. Diese Kapillaranordnung der Firma Galileo ist 240 mm von der Probenoberfläche entfernt und hat eine Dicke von 1 mm, wobei der Durchmesser der einzelnen Kanäle 50  $\mu\text{m}$  beträgt. Mit dieser Anordnung hat man sowohl die Pumpanforderungen deutlich reduziert, als auch die Voraussetzung für eine näherungsweise homogene Bedeckung der Probenfläche durch ein entsprechendes Strahlprofil geschaffen. [Abbildung 3.9](#) zeigt den Aufbau der Effusivstrahlquelle.

Das Düsenrohr ist in der inneren Pumpstufe montiert, welche durch eine Turbomolekularpumpe der Firma Pfeiffer (TMU 520 U) gepumpt wird, und ist über einen Edelstahlschlauch mit dem Gaseinlaßflansch verbunden. Zur Minimierung des Gasleitwertes zwischen beiden Pumpstufen ist am vorderen Ende der inneren Pumpstufe statt einer flachen Apertur ein Aperturrohr montiert. Vor dieser Apertur befindet sich ein schrittmotorbetriebener Shutter, der den Strahl mit Frequenzen bis zu 10 Hz modulieren kann. Eine Justierung des Molekularstrahls ist durch die Montage der inneren Pumpstufe auf einen flexiblen Balg möglich und erfolgt durch zwei Linearverschiebungen in vertikaler und horizontaler Richtung. Die äußere Pumpstufe ist als Teil der Hauptkammer aufgebaut und wird durch eine Turbomolekularpumpe gleicher Leistung wie die innere Stufe gepumpt. Durch diese Kon-

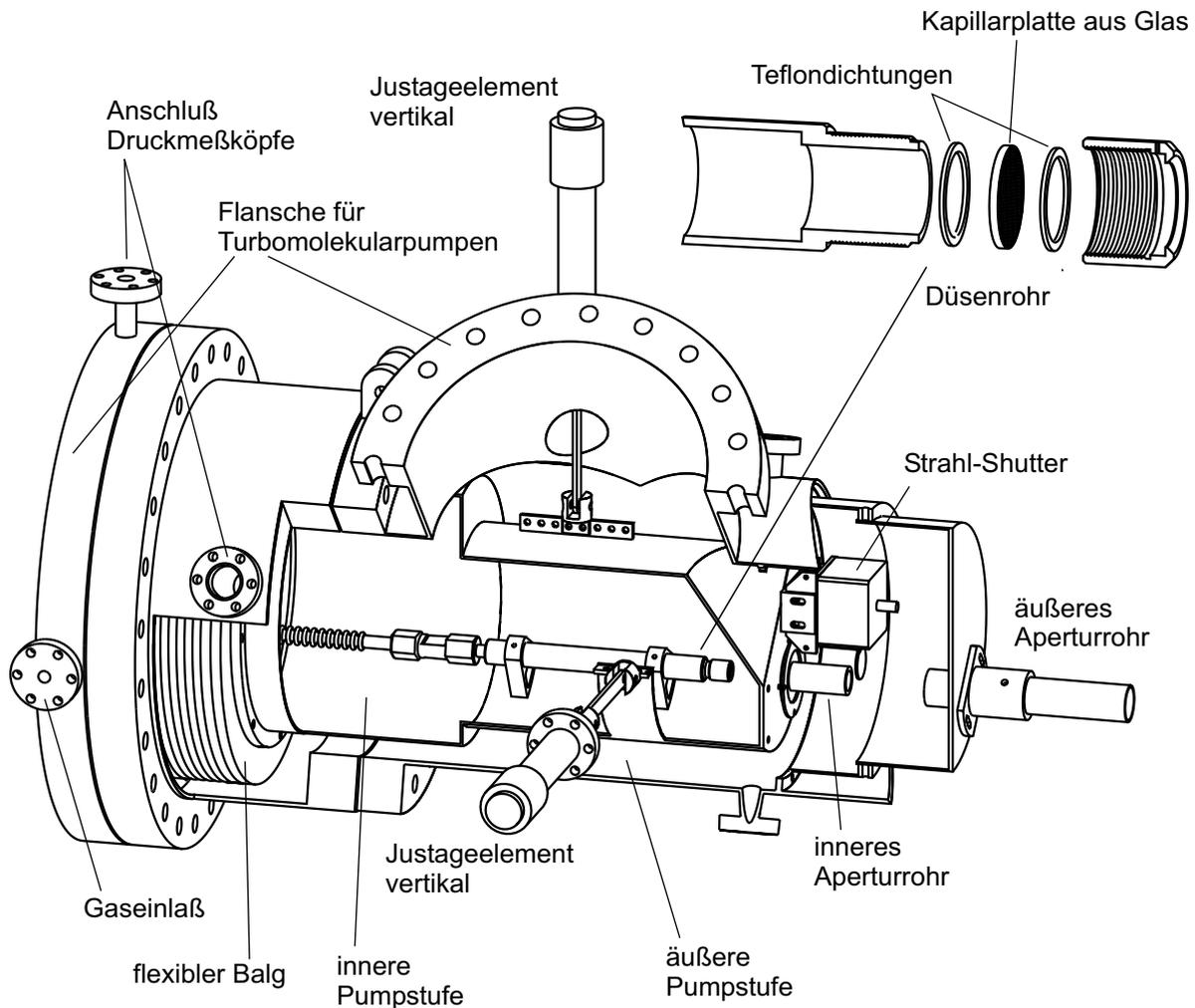


Abbildung 3.9: Aufbau der effusiven Strahlquelle

struktur erreicht man eine recht hohe Pumpgeschwindigkeit und minimiert den Abstand zum Aperturrohr dieser zweiten Pumpstufe. Die Druckmessung und -kontrolle in beiden differentiellen Pumpstufen erfolgt über zwei Kaltkathodenmeßköpfe, während die Versorgung der Kapillardüsen der Effusivquellen mit Vordrücken von 0,01 bis 100 Pa durch ein Zweikanal-Druckkontrollsystem, bestehend aus einem flußgeregelten Ventil (MKS 248 A), einem Kapazitätsmeßkopf (MKS Baratron 122) und einem Druckkontrollgerät (MKS Type 250), geregelt wird. Der vollständige Anschluß der Effusivquellen an das Vakuum- und Gaseinlaßsystem ist der [Abbildung 3.4](#) zu entnehmen. Eine detailliertere Darstellung des Druckkontroll- und Druckregelsystems für die Düsen zeigt [Abbildung 3.10](#).

Im Gegensatz zur Überschallquelle ([Abschnitt 3.2.1.2](#)) ist der Einfallswinkel der Strahlen

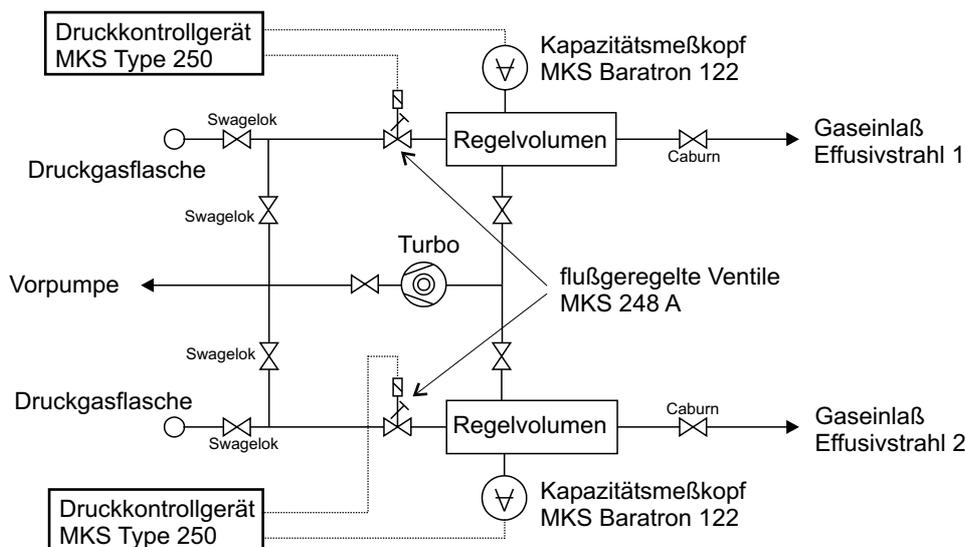


Abbildung 3.10: Gaseinlaß und Vordruckregelsystem für die Düsen der Effusivstrahlquellen

der Effusivquellen weniger kritisch, weswegen sie nicht in der Detektorebene des winkelauflösenden Massenspektrometers angeordnet sind. Die Lage der Strahlaustrittsrohre in der Kammer sind neben der [Abbildung 3.3](#) mit dem skizzierten experimentellen Konzept und der [Tabelle 3.1](#) mit den Bezugswinkeln auch in [Abbildung 3.14](#) und [Abbildung 3.15](#) aus [Abschnitt 3.2.3](#) erkennbar. Da ein Strahl links und der andere rechts der senkrechten Ebene der Probenormalen liegt, sind beide Quellen exakt spiegelsymmetrisch aufgebaut.

### 3.2.1.2 Überschallquelle

Der Aufbau der Überschallstrahlquelle, wie in [Abbildung 3.11](#) und [Abbildung 3.12](#) dargestellt, ist in drei Bereiche unterteilt: eine Expansionskammer, die durch eine Öldiffusionspumpe der Firma Edwards (Diffstak 250/2000, Pumpöl: Santovac 5) mit einer Pumpleistung von  $2000 \text{ l s}^{-1}$  gepumpt wird, und zwei differentiellen Pumpstufen. Die erste größere Pumpstufe wird ebenfalls mit einer Öldiffusionspumpe von Edwards (Diffstak CR160/700,  $700 \text{ l s}^{-1}$ ) gepumpt, während die zweite kleinere Stufe mit einer Turbomolekularpumpe ( $50 \text{ l s}^{-1}$ ) ausgerüstet ist. Zur Erzeugung der Überschallstrahlexpansion im kontinuierlichen Betrieb kommt eine Mo-Apertur mit ca.  $75 \mu\text{m}$  Durchmesser als Düse zum Einsatz. Im Pulsbetrieb findet ein elektromagnetisches Ventil mit einem Düsendurchmesser von etwa  $290 \mu\text{m}$  Anwendung, welches, von einem Controller (General Valve) gesteuert,

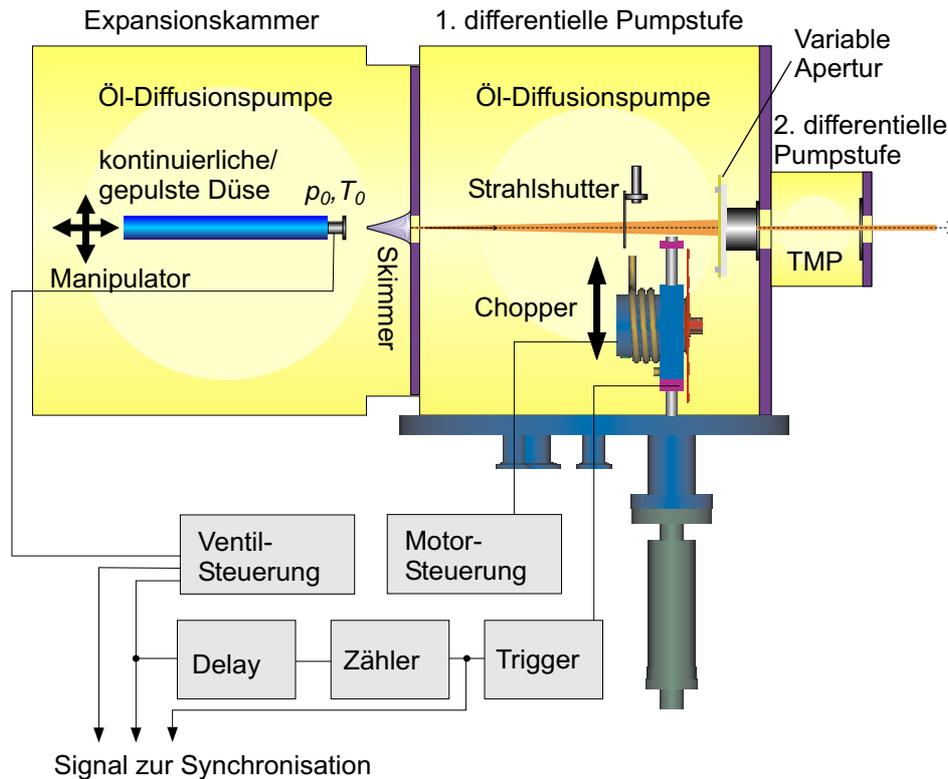


Abbildung 3.11: Aufbau der Überschallstrahlquelle

mit einer minimalen Pulslänge von etwa  $160 \mu\text{s}$  betrieben werden kann. Die Justierung des Strahlverlaufs innerhalb der Kammern der Überschallquelle ist durch einen Manipulator möglich, auf den die Düse montiert ist. Zur weiteren Einstellung des Strahls in Bezug auf die Experimentierkammer ist die Strahlquelle auf einem Gerüst mit höhenverstellbaren Füßen montiert. Zusätzlich umfaßt das Gerüst weitere Justierungselemente, mit denen eine horizontale Verschiebung der Quelle erfolgen kann. Erkennbar sind das Gerüst und die Justierungselemente sowie der Manipulator in [Abbildung 3.12](#).

Nach der Expansion des Gases aus der Düse wird mit einem Skimmer von  $0,7 \text{ mm}$  Durchmesser, der sich zwischen der Expansionskammer und der ersten differentiellen Pumpstufe befindet, ein Molekularstrahl aus dem expandierenden Gas ausgebildet. Im weiteren Verlauf wird die Strahlform durch eine quadratische Apertur zwischen den beiden differentiellen Pumpstufen bestimmt, die zur weiteren Reduzierung des Gasanfalls in der zweiten Pumpstufe dient. Es sind drei verschiedene Aperturgrößen von  $2,5$ ,  $3,5$  und  $4,5 \text{ mm}$  auf einem verschiebbaren Cu-Blech über eine Linearverschiebung einstellbar, wodurch der Strahl, der

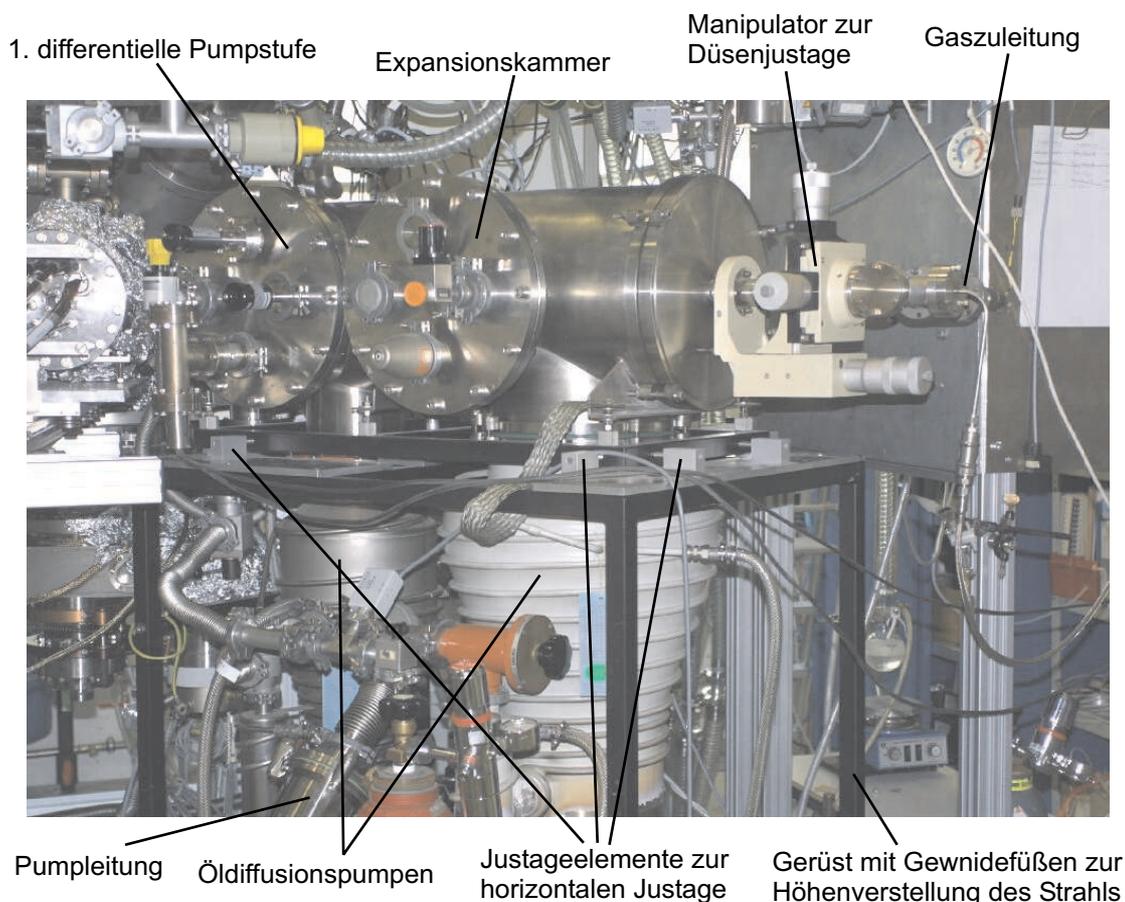


Abbildung 3.12: Foto der Überschallstrahlquelle mit Anbindung an die Experimentierkammer

aufgrund seines Einfallswinkels von  $35^\circ$  zur Probennormalen ein rechteckiges Profil an der Probe besitzt, kleiner oder größer als die Probe gewählt werden kann. Eine letzte größere Apertur, die den Strahl nicht weiter beeinflusst, unabhängig von der zuvor gewählten Apertur und damit der Größe des Strahls, ist hinter dem Cu-Blech lokalisiert und trennt den Strahl weitestgehend vom restlichen diffusen Hintergrundgas, bevor dieser die Reaktionskammer erreicht. Um zusätzlich den Leitwert zwischen der zweiten differentiellen Pumpstufe und der Experimentierkammer und entsprechend die effusive Gasbelastung in der Experimentierkammer im Vergleich zu einer flachen Apertur um einen Faktor 5 niedriger zu halten, wurde diese ebenfalls quadratische Apertur mit einer Seitenlänge von 7,8 mm durch Funkenerosion aus einem 40 mm langen Stahlzylinder herausgelöst.

Eine Unterbrechung und Modulation des Molekularstrahls ist durch einen manuell betriebenen Shutter und einen mechanischen Chopper in der ersten differentiellen Pump-

stufe möglich. Die 150 mm im Durchmesser messende Aluminium-Chopperscheibe wird durch einen UHV-tauglichen 400 Hz Wechselstrom-Synchronmotor (TRW Globe), gesteuert durch einen Wechselstrom-Frequenzwandler (REFU), betrieben und kann über eine Linearverschiebung an verschiedene Positionen im Strahl gefahren werden. Auf diese Weise hat man die Möglichkeit, den Molekularstrahl durch die variierenden Abstände der Öffnungen auf der Chopperscheibe mit Öffnungsverhältnissen von 1,5 %, 3,3 % und 50 % zu modulieren. Ein von einer Photodiode am Choppere Aufbau bereitgestelltes und verstärktes Synchronisationssignal wird in ein 200  $\mu\text{s}$  langes TTL-Signal umgewandelt und kann dann als Triggersignal für die zur Datenerfassung (siehe [Abbildung 3.22](#)) in einen PC eingebaute Multichannel-Scaler-Karte (FAST MCD 2) eingespeist werden. Neben der Anwendung zur Modulation des Strahls im kontinuierlichen Strahlbetrieb kann der Chopper auch zur Optimierung der Strahlpulse im Pulsbetrieb eingesetzt werden. Durch die Synchronisation der rotierenden Chopperscheibe mit dem elektromagnetischen Ventil hat man die Möglichkeit, die Länge der Strahlpulse zu verringern als auch die Pulsform zu verbessern. Dies erfolgt durch die Division des Synchronisationssignals durch einen festgelegten Wert an einem  $\frac{1}{N}$ -Zähler, um die gewünschte Pulsfrequenz zu erhalten und durch externes Triggern der Düsensteuerung mit einer gewissen Zeitverzögerung (Delay), die so gewählt wird, daß durch die Chopperscheibe ein geeigneter Bereich aus dem Strahlpuls herausgeschnitten wird. Der Abstand zwischen der Chopperscheibe und der Probenposition beträgt 531 mm.

### 3.2.2 Strahlmonitor

Das in der Hauptkammer eingebaute Strahlmonitorrohr (siehe auch [Abbildung 3.14](#)), eine Art Teilchendetektor, dient sowohl der Positionierung als auch der Profil- und absoluten Intensitätsbestimmung, also der Charakterisierung der Molekularstrahlen ([Abschnitt 3.2.1](#)). Dazu kann es über einen kleinen Manipulator an die Stelle in der Meßkammer gebracht werden, an der sich die Strahlen kreuzen, also sich die Probe in ihrer Meßposition befindet. [Abbildung 3.14](#) und [Abbildung 3.15](#) zeigen das Rohr innerhalb der Hauptkammer. Indem dann das Monitorrohr durch einen x- / y-Manipulator über den Strahlquerschnitt bewegt wird, kann die Position und das Intensitätsprofil des Strahls bestimmt werden.

Aufgebaut ist das Strahlmonitorrohr im Prinzip aus zwei Komponenten, wie dies in [Abbildung 3.13](#) schematisch dargestellt ist. Zum einen aus einem zweiteiligen zylindrischen

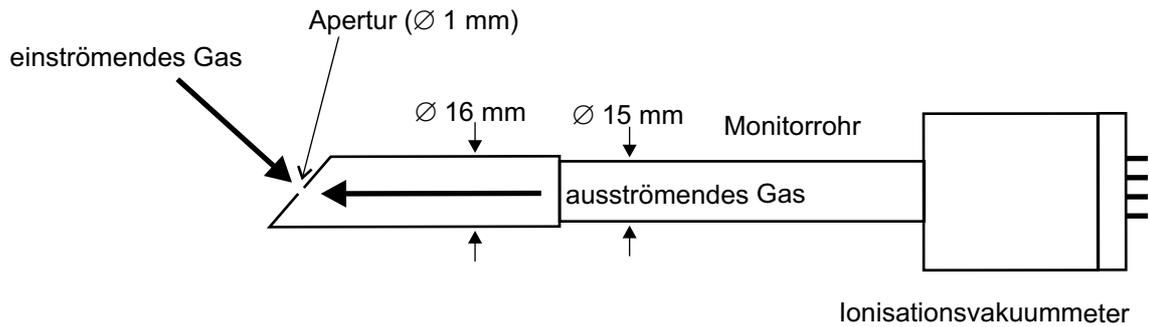


Abbildung 3.13: Skizze des Strahlmonitors zur Charakterisierung der Molekularstrahlen

Edelstahl-Rohr und zum anderen aus einem Ionisationsvakuummeter hoher Genauigkeit (Granville-Phillips 360 Stabil-Ion). Der Druckmeßkopf ist auf einen CF40-Flansch am Ende des Rohres mit 15 mm Durchmesser montiert, während das Rohr mit 16 mm Durchmesser und einer 0,1 mm starken Membrane, die parallel zur Probe ausgerichtet ist, an das andere Ende geklemmt ist. Eine Kreisapertur von 1 mm Durchmesser in der Membrane bildet den Eintritt für die Moleküle zum Detektorvolumen. Trifft der Molekularstrahl die Öffnung, wird im Detektor die Änderung des Druckes gemessen, wobei sich ein Gleichgewichtsdruck  $p$  zwischen dem Strahlfluß in den Detektor

$$\dot{N}_{in} = FA \quad (3.4)$$

( $F$ : Teilchenflußdichte,  $A$ : Fläche der Apertur)

und dem effusiven Fluß aus ihm heraus

$$\dot{N}_{aus} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (3.5)$$

( $m$ : Molmasse des Gases,  $T$ : Temperatur des Gases)

einstellt. Für nicht adsorbierende Gase an den Innenwänden des Rohres (z. B. Ar, welches hier auch zum Einsatz bei der Strahljustage kam) hängt die Dauer, bis sich dieser Gleichgewichtszustand eingestellt hat, von dem Detektorvolumen (ca.  $180 \text{ cm}^3$ ) und Aperturdurchmesser ab und ergibt sich für Argon bei 300 K etwa zu 1,8 Sekunden. Dieser Wert erhöht sich deutlich für adsorbierende Gase. Mit der entsprechenden Empfindlichkeit des Ionisationsvakuummeters für das zu messende Gas stellt der angezeigte Gleichgewichtsdruck ein Maß für den Strahlfluß dar. Der Hintergrunddruck im Detektor beträgt etwa  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar. Damit läßt sich minimal eine Druckänderung von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar messen, die einer Ar-Flußdichte von  $2 \cdot 10^{10}$  Molekülen  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  entspricht.

Das Vorgehen bei der Ausrichtung der drei Molekularstrahlen ist folgendermaßen: Zuerst wird die Eintrittsapertur des Strahlmonitorrohres im Fokus des winkelauflösenden Massenspektrometers positioniert, also an der späteren Probenposition. Anschließend werden alle Strahlquellen so justiert, daß ihre Strahlprofile symmetrisch in Bezug auf die Eintrittsapertur sind. Nach dieser Ausrichtung wird die Probe an die Stelle des Strahlmonitors gebracht. Ihr Zentrum soll sich genau an der vorherigen Position der Eintrittsapertur des Monitors befinden. Abschließend werden noch die Spiegel im FTIR-Spektrometer, die den Strahl auf die Probe fokussieren, hinsichtlich der gegebenen Probenposition justiert.

### 3.2.3 Massenspektrometer

Der Nachweis von Teilchen in der Gasphase erfolgt mittels Massenspektroskopie. Dabei

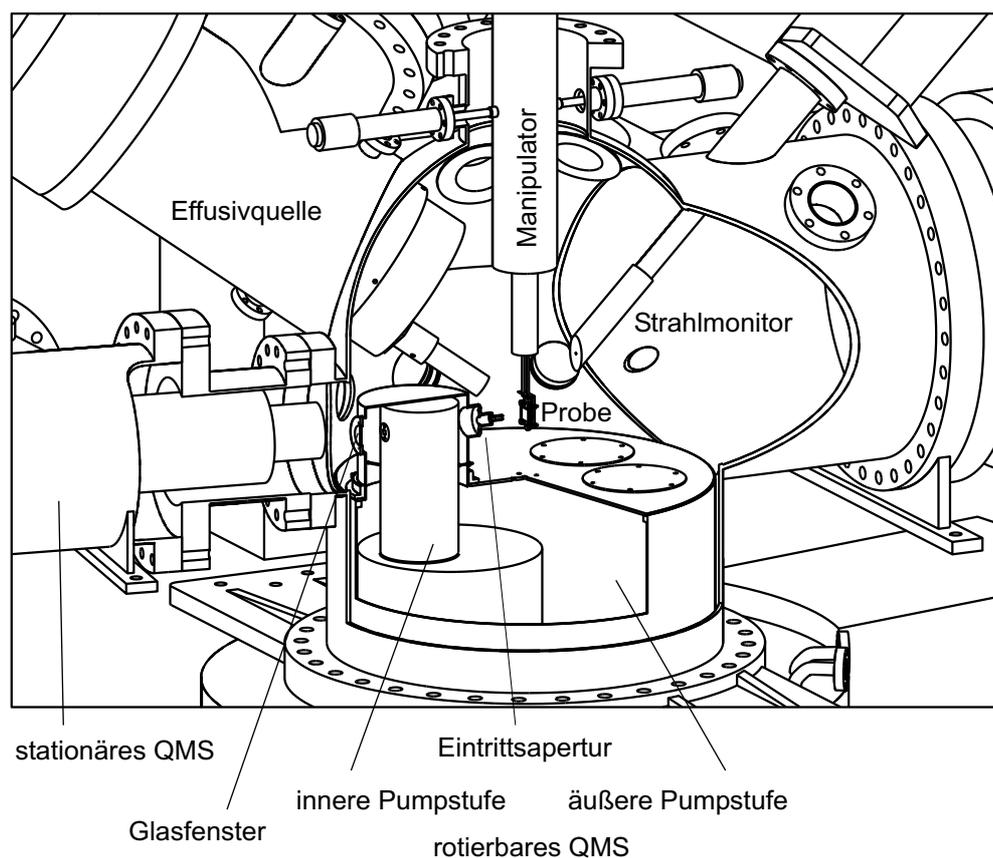


Abbildung 3.14: Hauptkammerschnitt - Nachweis der von der Probe desorbierenden und gestreuten Moleküle mittels zweier Massenspektrometer

kommen zwei verschiedene Quadrupolmassenspektrometer (QMS) zum Einsatz. Für die winkelaufgelöste Detektion von Gasphasenteilchen steht ein rotierbares, zweifach differentiell gepumptes Spektrometer zur Verfügung, das einen möglichst geringen Abstand zwischen Probe und Ionisator gewährleistet. Die differentiellen Pumpstufen im Bereich des Detektors sind erforderlich, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu reduzieren, da die Massenspektrometrie im Vergleich zu anderen Meßmethoden eine geringere Empfindlichkeit aufweist. Zur Bestimmung von Reaktionsraten und Haftkoeffizienten ist ein weiteres Massenspektrometer ohne differentielle Pumpstufe vorhanden, welches in einer festen Position an der Anlage integriert ist. Einen Schnitt der Experimentierkammer mit der Anordnung beider Massenspektrometer stellt [Abbildung 3.14](#) dar. Das Foto in [Abbildung 3.15](#) zeigt neben den Austritten der Strahlquellen ebenfalls das rotierbare Massenspektrometer und den Eintritt zum stationären Massenspektrometer.

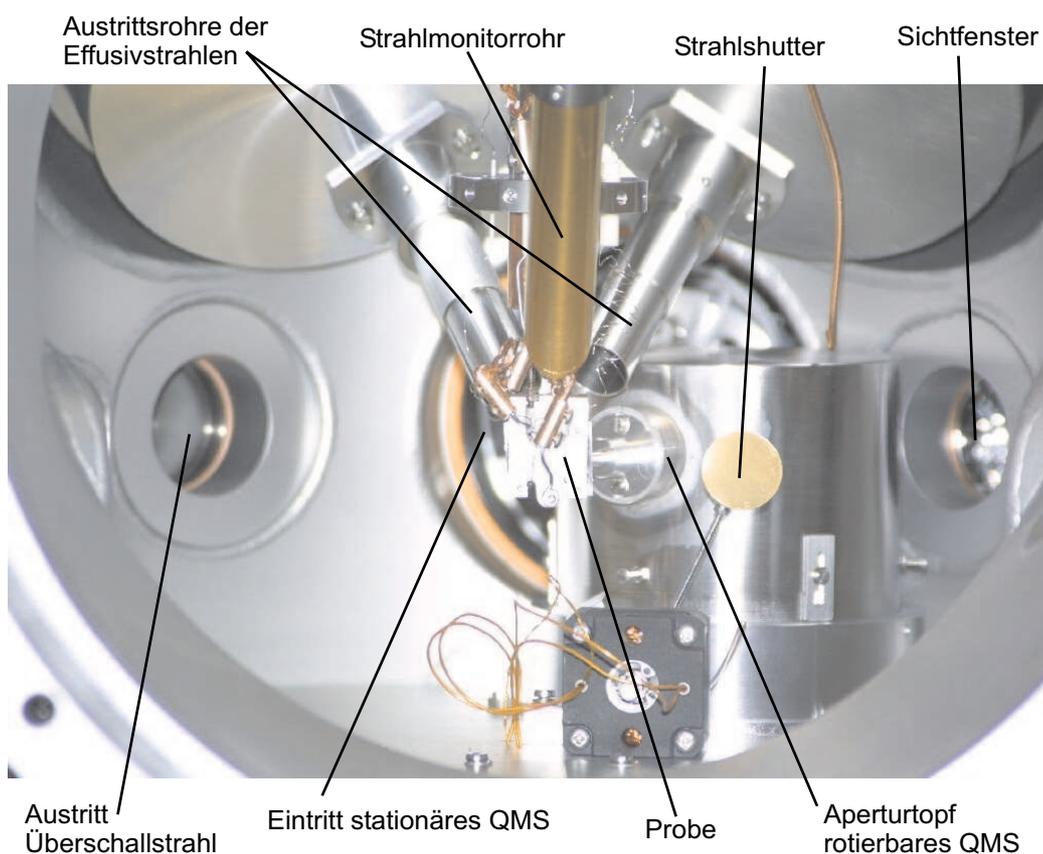


Abbildung 3.15: Foto der Anordnung der Komponenten im Innern der Hauptkammer - aus der Sicht der Turbomolekularpumpe

## 3.2.3.1 Rotierbares QMS

Das Kernstück des winkelauflösenden Detektors ist ein zweifach differentiell gepumptes QMS der Firma Hiden (HAL 501/3F-PIC). Im Spektrometer erfolgt die Ionisation und die Beschleunigung der Ionen senkrecht zum eintreffenden Teilchenstrahl (Eintritts- und Austrittsapertur der Ionenquelle haben einen Durchmesser von 4 bzw. 5 mm), wobei ein dreistufiger Massenfilter den Nachweis von Massen bis zu 150 amu über einen Einzelpulse zählenden Detektor ermöglicht. [Abbildung 3.16](#) zeigt den Aufbau des Spektrometers.

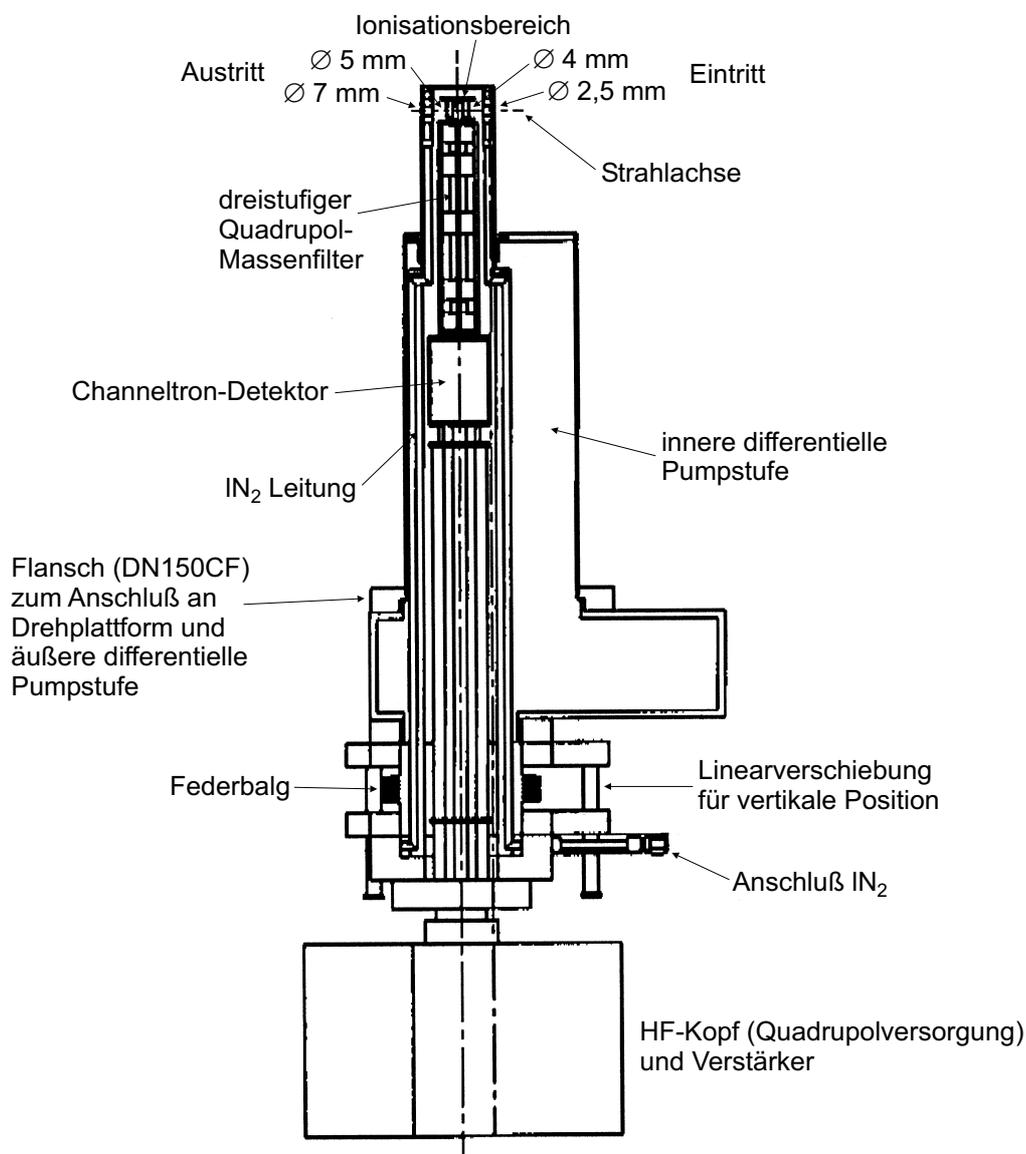


Abbildung 3.16: Aufbau des Hiden-Massenspektrometers

Die äußere der beiden differentiellen Pumpstufen ist auf eine ebenfalls zweifach differentiell gepumpte Rotationsplattform montiert, die durch einen Wechselstrommotor gesteuert auf etwa  $0,25^\circ$  genau positioniert werden kann. Über ein 24 mm von der Probe entferntes Aperturrohr mit 2 mm Durchmesser und 10 mm Länge treten die von der Probenoberfläche kommenden Moleküle in diese äußere Stufe ein. Auf ihrem weiteren Weg gelangen die Teilchen durch eine Apertur mit 2,5 mm Durchmesser (Entfernung zur Probe: 64 mm) in die zweite innere Pumpstufe und den darin befindlichen Ionisationsbereich, der einen Abstand von 91 mm zur Probe hat. Der Austritt des Gases erfolgt über eine entfernbar Apertur von 7 mm, die 118 mm von der Probe entfernt ist. Mit diesen Aperturen kann man einen Winkel für das Sichtfeld des Detektors von circa  $6^\circ$  abschätzen. Die Ausrichtung sämtlicher Aperturen erfolgte während des Aufbaus, indem alle Aperturen auf einen Punkt der Rotationsachse des Pumtopfes der äußeren Pumpstufe (Probenzentrum) fokussiert wurden. Die Peilung gelang durch ein Glasfenster hinter der Austrittsapertur und mit Hilfe einer auf den Pumtopf montierten Gewindestange, deren oberes Ende das Zentrum der Probe markierte. Die vertikale Position der inneren Pumpstufe ist mit einer Linearverschiebung einstellbar. Nach der Justierung wurde die Position der inneren Pumpstufe in Bezug auf die äußere Stufe mit teflonüberzogenen Schrauben fixiert. Beide Pumpstufen werden durch Turbomolekularpumpen (Pfeiffer TMU 260) gepumpt. Durch die Möglichkeit der Kühlung der Ionisationszone mit flüssigem Stickstoff ( $N_2(l)$ ) kann die Pumpgeschwindigkeit für kondensierbare Gase in diesem Bereich deutlich erhöht werden.

Bei zeitaufgelösten Messungen in der Gasphase wird das Signal der Ionenpulse aus dem Detektor des winkelauflösenden QMS mit einem Multichannel-Scaler verarbeitet. Die zeitliche Synchronisation erfolgt über ein TTL-Signal, das man direkt vom verstärkten Choppersignal oder von der Steuerung der gepulsten Düse erhält. Dargestellt sind diese Zusammenhänge in [Abbildung 3.22](#).

### 3.2.3.2 Stationäres QMS

Das nicht differentiell gepumpte, stationäre Quadrupolmassenspektrometer der Firma ABB Extrel besitzt einen Ionisator in axialer Geometrie, also in Strahlrichtung, einen großen Quadrupolmassenfilter für eine höhere Nachweisempfindlichkeit und als Detektor zum Zählen der Pulsereignisse einen Multiplier mit angeschlossenem Vorverstärker. In [Abbildung 3.17](#) ist der Aufbau des Extrel-Massenspektrometers schematisch dargestellt.

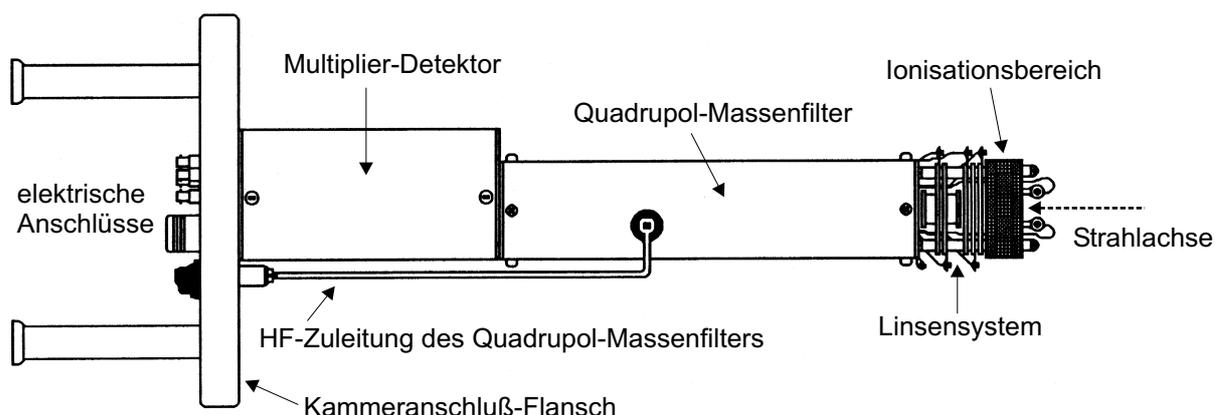


Abbildung 3.17: Aufbau des Extrel-Massenspektrometers

Für zukünftige TOF-Messungen ist es in der Ebene des Überschallstrahls montiert und auf die Probe ausgerichtet, wobei für solche Messungen eine differentielle Pumpstufe ergänzt werden müßte. Da bei den Messungen zur Reaktivität das Spektrometer nicht direkt auf die Probe gerichtet sein sollte, kann man das rotierbare Massenspektrometer zwischen das stationäre Spektrometer und die Probe fahren. Die Erfassung der Meßdaten ist entsprechend den Bedingungen des Experiments über die mitgelieferte Software oder den Multichannel-Scaler möglich (Abbildung 3.22), wobei für Reaktivitätsmessungen eine Synchronisation zwischen Strahlquelle und Datenerfassung nicht erforderlich ist. Nur wenn der Strahl moduliert oder gepulst betrieben wird und Modulationen des Hintergrundgasdruckes auftreten, ist eine Synchronisation mit dem modulierten Strahl von Vorteil.

### 3.2.4 FTIR-Spektrometer

Der Nachweis der auf der Probenoberfläche adsorbierten Moleküle erfordert ein Verfahren, das die Möglichkeit der Unterscheidung zwischen ähnlichen Adsorbaten und zwischen unterschiedlichen Adsorptionsplätzen bietet. Neben der Erfüllung dieser Anforderungen sind mit der FTIR-Spektroskopie auch kurze Zeiten bei der Datenerfassung und hohe spektrale Auflösungen zu realisieren.

Das mit zeitauflösenden Eigenschaften ausgestattete Vakuum-FTIR-Spektrometer der Firma Bruker (IFS 66 v/S) wurde entsprechend den Bedingungen des experimentellen Aufbaus der Molekularstrahlapparatur modifiziert und angepaßt. Die Anbindung an die

Hauptkammer ist [Abbildung 3.18](#) zu entnehmen. Vor dem Eintritt in das Interferometer wird die von einer SiC-Glühwendel erzeugte Infrarotstrahlung über einen Parabolspiegel (Brennweite  $f_1 = 180$  mm) auf einen Aperturspalt von  $0,6 \text{ mm} \cdot 4 \text{ mm}$  fokussiert. Nach Verlassen des Interferometers wird der IR-Strahl durch einen Umlenkspiegel aus dem Spektrometer ausgekoppelt und gelangt in eine zusätzliche Spiegelkammer, aus der er mit einem Parabolspiegel (Brennweite  $f_2 = 250$  mm) unter streifender Geometrie ( $83^\circ$  zur Oberflächennormalen) auf die Probe fokussiert wird. Aus der Größe des Aperturspaltes, dem Verhältnis der Brennweiten der beiden fokussierenden Spiegel  $\frac{f_2}{f_1}$  und des Einfallswinkels des IR-Strahls auf die Probe läßt sich die Größe des Strahlflecks an der Probenposition zu  $8 \text{ mm} \text{ mal } 5,5 \text{ mm}$  abschätzen. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses

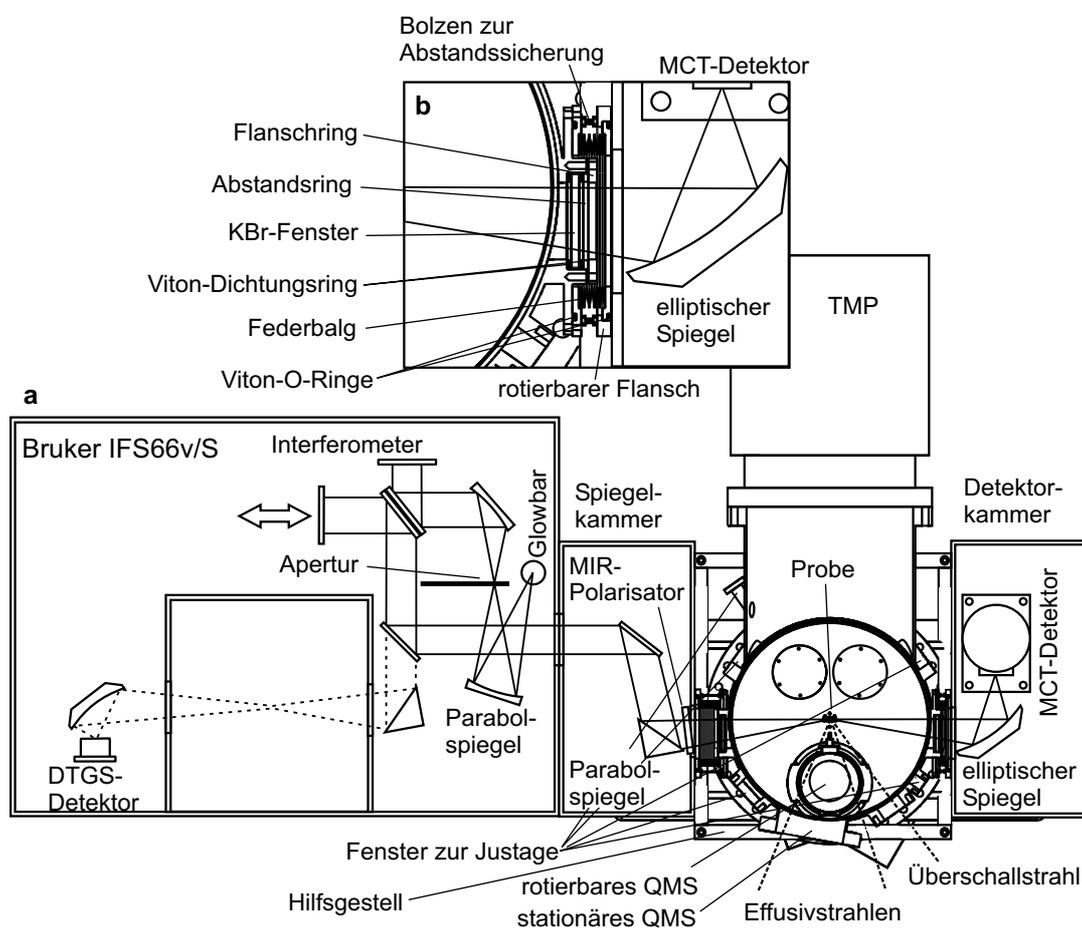


Abbildung 3.18: (a) Aufbau des *in situ* IR-Absorptionsspektrometers und dessen Anbindung an die Experimentierkammer; (b) Detaildarstellung der Anbindung der Detektorkammer an die Hauptkammer

läßt ein MIR-Polarisationsfilter nur die senkrechte Feldkomponente der Strahlung die Probe erreichen. Dies ist sinnvoll, da bei der IR-Absorptionsspektroskopie auf Metallen die Parallelkomponente des elektrischen Feldes in der Nähe der Oberfläche verschwindet. Detektiert wird der von der Oberfläche reflektierte Strahl in einer weiteren Kammer, die einen mit flüssigen Stickstoff gekühlten MCT-Detektor beinhaltet, auf den der Strahl mit einem elliptischen Spiegel (Brennweiten  $f_3 = 250$  mm,  $f_4 = 40$  mm) fokussiert wird.

Die Anbindung der Spiegel- und Detektorkammer des Spektrometers erfolgt, wie in [Abbildung 3.18\(b\)](#) zu sehen, durch eine kurze Verbindung zur Experimentierkammer, da für die optische Justierung und Vergrößerung eine möglichst kurze Brennweite der auf die Probe fokussierenden Spiegel von Vorteil ist. Getrennt wird der UHV-Bereich vom Vakuumsystem des Spektrometers (ca. 1 mbar) durch ein KBr-Fenster ( $0,33^\circ$  gekeilt zur Vermeidung von Interferenzeffekten), das durch Vitonringe gedichtet wird. Dabei umschließt der Vakuumflansch des Spektrometers, der mit der Spiegel- und Detektorkammer durch einen Federbalg verbunden ist, den UHV-Flansch und wirkt im Prinzip als differentielle Pumpstufe. Ein

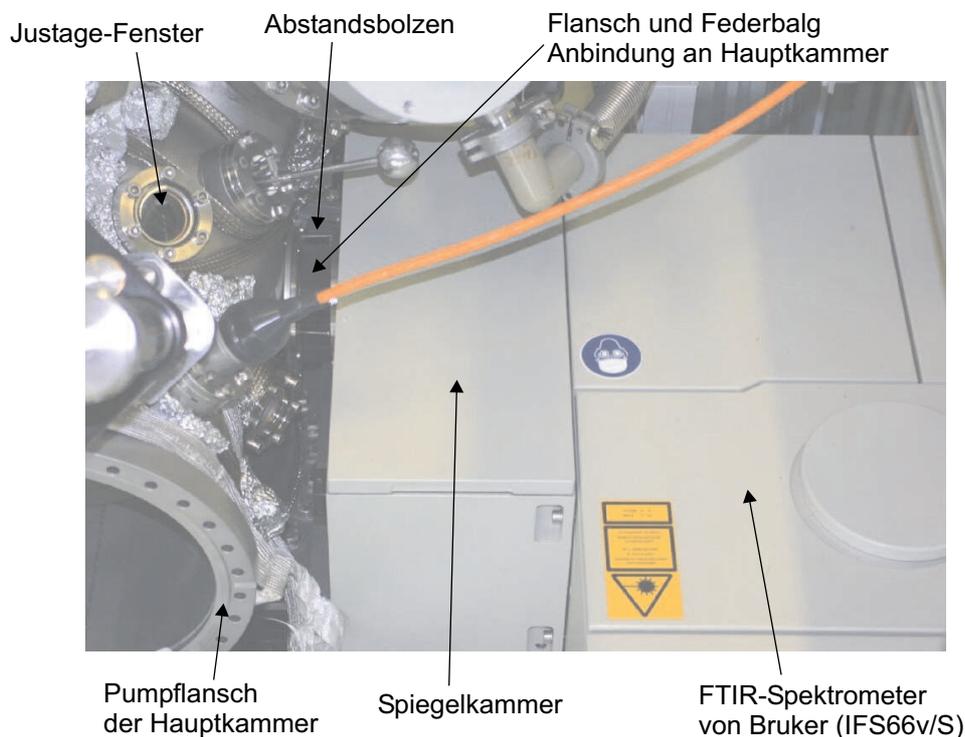


Abbildung 3.19: Anbindung der Spiegelkammer des Spektrometers an die UHV-Kammer über eine flexible Flanschverbindung

Foto der Anbindung der Spiegelkammer an die Experimentierkammer zeigt [Abbildung 3.19](#). Zu erkennen sind neben dem Spektrometer die Anschlußflansche, der Federbalg und die Abstandsbolzen. Für eine schnelle Entfernung zu Ausheizzwecken und zur präzisen Wiederanbindung sind Optik- und Detektorkammer des FTIR-Spektrometers jeweils auf einer linear verschiebbaren Plattform montiert, die auf dem Foto der [Abbildung 3.20](#) zu sehen ist. Der korrekte relative Abstand zwischen Spiegel- und Detektorkammer wird durch ein Hilfsgestell gewährleistet, während die Abstände zur UHV-Kammer durch einstellbare Gewindebolzen in den Verbindungsflanschen gesichert sind (siehe [Abbildung 3.18\(b\)](#)).

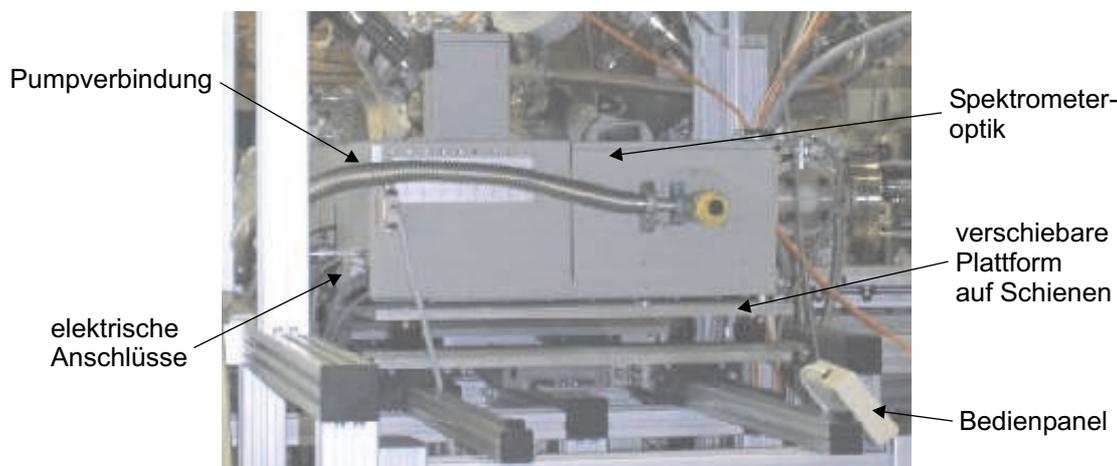


Abbildung 3.20: BRUKER-Spektrometer auf der linear verschiebbaren Plattform

Der erste Schritt der Strahljustierung erfolgte ohne Anbindung an die UHV-Kammer, indem exakt an der Stelle der Probe ein Spiegel mit den gleichen Maßen positioniert wurde und der richtige Abstand zwischen Spiegel- und Detektorkammer durch das Hilfsgestell sichergestellt wurde. Nach der Montage an die Apparatur wurde die Probe in den Fokus der Aperturen des rotierbaren Massenspektrometers gebracht und anschließend die Probenpiegel, die den Strahl auf die Probe fokussieren und den reflektierten Strahl auf den Detektor abbilden, so ausgerichtet, daß das reflektierte IR-Signal maximal wurde. In späteren Experimenten waren nur geringe Anpassungen ( $< 0,1$  mm) entlang der Probennormalen nötig. Zur Unterdrückung der Übertragung von störenden Schwingen über den Manipulator wurde dieser nach erfolgter Probenausrichtung für die IR-Messung mit teflonabgedeckten Linearverschiebungen arretiert.

Der zeitaufgelöste Nachweis oberflächengebundener Zustände mittels IR-Spektroskopie erfolgt über zwei Techniken: die 'Rapid-scan'- und die 'Step-scan'-Methode. Bei der 'Step-

scan'-Technik handelt es sich um die herkömmliche Methode, zeitaufgelöst IR-Spektren zu messen. Begrenzt wird die zeitliche Auflösung  $\Delta t$ , die circa 10 ms beträgt, durch die maximale Spiegelgeschwindigkeit im Interferometer im Rahmen der geforderten spektralen Auflösung (siehe [Abbildung 3.21\(a\)](#)). Meist ausreichend stößt der Wert aber bei einigen zeitabhängigen Prozessen an die Grenze, wie folgende Abschätzung zeigt. Mit einer angenommenen Nachweisgrenze der Änderung der Oberflächenkonzentration bei der IR-Absorptionsspektroskopie von  $10^{12}$  bis  $10^{13}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2}$  und maximalen Strahlintensitäten während eines Experiments von  $10^{14}$  bis  $10^{15}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  errechnet sich die erforderliche zeitliche Auflösung zu 1 bis 100 ms. Zeitliche Auflösungen bis in den Nanosekunden-Bereich lassen sich mit der 'Step-scan'-Technik erreichen, deren Prinzip [Abbildung 3.21\(b\)](#) illustriert. Das Spektrometer hält die Interferometerposition an einer Stelle  $x$  fest und nimmt die vollständige zeitliche Entwicklung eines transienten Ereignisses  $I_x(t)$  (z. B. Übergang von einem Zustand in einen anderen) auf. Dieser Vorgang wird für sämtliche Interferometerpositionen wiederholt, so daß sich für jede Zeit  $t$  das Interferogramm  $I_t(x)$  rekonstruieren läßt. Über ein TTL-Trigger-Signal am Ausgang des Spektrometers lassen sich die Strahlshutter der Effusivquellen oder die gepulste Düse der Überschallquelle mit dem Spektrometer zeitlich synchronisieren. [Abbildung 3.22](#) gibt schematisch sämtliche Komponenten des experimentellen Aufbaus, die Zusammenhänge bei der Datenerfassung und die Synchronisationsmöglichkeiten für die zeitaufgelösten Messungen wieder.

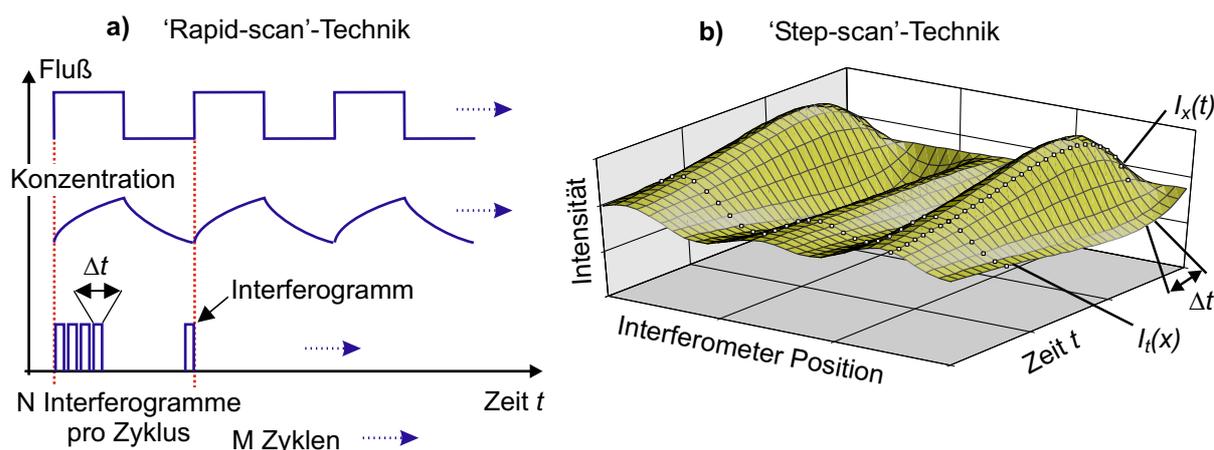


Abbildung 3.21: Methoden zum zeitaufgelösten Nachweis von oberflächengebundenen Zuständen mittels FTIR-Absorptionsspektroskopie

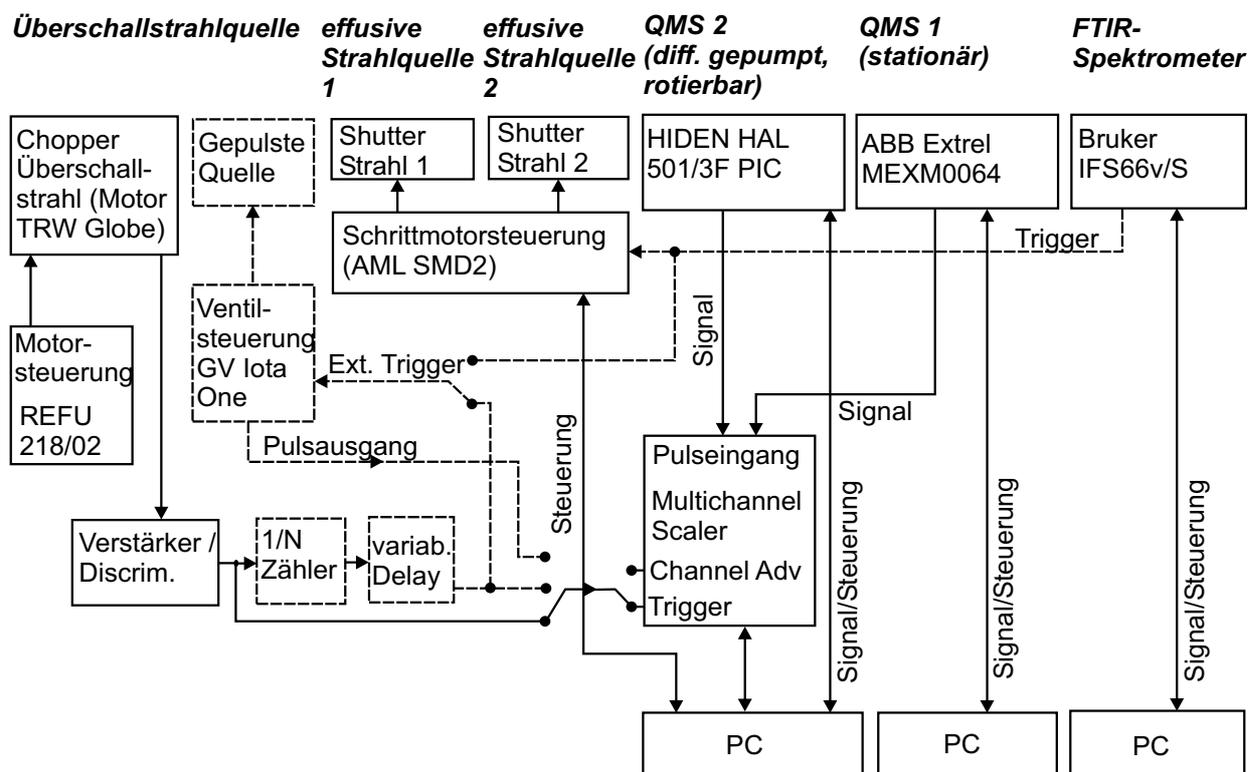


Abbildung 3.22: Schema zur Datenerfassung

## 3.3 Die Probe

Als Probe für sämtliche Experimente kommt ein NiAl(110) Einkristall mit 11 mm mal 9,8 mm Seitenlänge zum Einsatz. Auf der Oberfläche des Kristalls wird ein dünner Oxidfilm präpariert (siehe [Abschnitt 3.3.2.1](#)), auf dem die Edelmetalldeponate (siehe [Abschnitt 3.3.2.2](#)), die für die katalytische Aktivität verantwortlich sind, aufgebracht. Die Befestigung, die Positionierung und die Temperierung des Kristalls ermöglicht der in [Abschnitt 3.3.1](#) beschriebene Probenhalteraufbau am Manipulator.

### 3.3.1 Probenaufbau

Der an den Seitenflächen mit Schlitz versehen NiAl-Kristall wird durch zwei Molybdän-Bleche und Molybdän-Schrauben auf den Probenhalter geklemmt, der aufgrund der geringen Wärmeausdehnung des Materials ebenfalls aus Molybdän gefertigt ist. [Abbildung 3.23](#) zeigt ein Foto der Kristallbefestigung am Probenhalter. Zur Vermeidung störender IR-Strahlung, wie sie bei der Verwendung eines Filaments zur Heizung der Probe durch Elek-

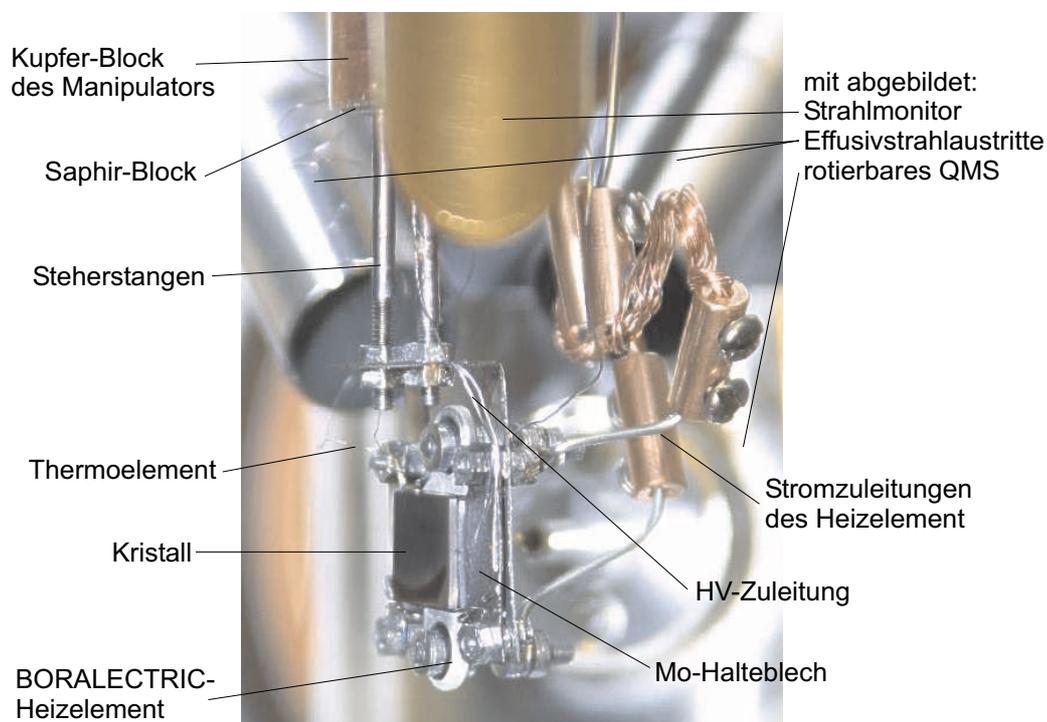


Abbildung 3.23: Probenhalteraufbau am Manipulator

tronenstöße auftritt und die mit den IR-Messungen interferieren könnte, wird die Probe mit einem 80 W BORALECTRIC<sup>®</sup>-Heizelement mit einer Widerstandsbahn aus Pyrolytischem Graphit, eingelagert in Pyrolytischem Bornitrid, beheizt (HT-01, Advanced Ceramics). Dieses Heizelement befindet sich in direktem Kontakt mit der Probe. Die Temperatur des Kristalls wird mit einem Typ K Thermoelement gemessen, dessen Drahtzuleitung an die Kante der Probe punktgeschweißt ist. Weiterhin befindet sich eine Hochspannungszuleitung am Probenhalter, um den Kristall auf verschiedene elektrische Potentiale legen zu können. Der gesamte Probenhalteraufbau ist schließlich über Steherstangen aus Molybdän und einen Saphir-Kristallblock, der eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit besitzt, an das aus Kupfer bestehende Ende des Manipulators geschraubt. Mit seinen vier Freiheitsgraden erlaubt der Manipulator die Einstellung jeglicher benötigter Positionen der Probe. Durch die Kühlung der Probe über den Kühlfinger des Manipulators mit flüssigem Stickstoff ( $N_2(l)$ ) beziehungsweise das Heizen der Probe, was auch gleichzeitig mit dem Kühlen zur Stabilisierung der Proben temperatur erfolgen kann, sind Temperaturen zwischen 90 K und 1300 K erreichbar.

### 3.3.2 Probenpräparation

#### 3.3.2.1 Präparation des Oxidfilms

Nach der Fertigung eines NiAl(110)-Einkristalls in gewünschter Ausrichtung mit den erforderlichen Maßen und dem anschließenden Polieren der Oberfläche, wird der Kristall an dem Probenhalter befestigt und in das UHV gebracht. Die dann folgende Präparation des Kristalls gelingt im wesentlichen nach der in der Literatur dargestellten Vorgehensweise [37]. Dabei wird vor der ersten Präparation der Kristall durch mehrere Sputter- und Heizzyklen und auch einige Oxidationszyklen, wie sie im folgenden beschrieben werden, von restlichen Verunreinigungen (Kohlenstoff, etc.) befreit.

Bevor der eigentliche Oxidfilm hergestellt wird, stellt man eine reine NiAl(110)-Oberfläche her. Dies geschieht durch Sputtern (Sputtergun siehe [Abschnitt 3.1.1](#)) der Probenoberfläche mit Argon-Ionen ( $Ar^+$ , 1000 eV,  $4,5 \mu A$ ) bei ca. 780 K für etwa 30 Minuten, um Verunreinigungen, altes Oxid und aufgedampfte Metallpartikel zu entfernen. Zur Ausbildung der Oberflächenordnung und Wiederherstellung der richtigen Stöchiometrie nach dem Ionenbeschuß erfolgt im Anschluß ein Ausheilvorgang durch vier minütiges Heizen bei

1200 bis 1300 K. Nach Abkühlen der Probe auf 540 K wird die Oberfläche durch Sauerstoffexposition ( $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  mbar) 15 Minuten lang oxidiert (Doser siehe [Abschnitt 3.1.2](#)). Der entstehende ungeordnete Aluminiumoxidfilm läßt sich durch Erwärmen der Probe auf 1070 K und langsames Hochheizen innerhalb von drei Minuten auf 1140 K in eine geordnete Form bringen. Diese letzten beiden Schritte, die Oxidation und das Ordnen des Films, werden wiederholt, um einen geschlossenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film zu erhalten. Eine Kontrolle des präparierten Oxidfilms ist mittels eines LEED-Bildes möglich, das die charakteristischen LEED-Reflexe eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films auf einem NiAl(110)-Substrat zeigt.

### 3.3.2.2 Pd-Deponierung

Die Deponierung des Palladiums auf dem Oxidfilm erfolgt mittels der in [Abschnitt 3.1.4](#) beschriebenen Verdampferquelle, bei der das in Form eines Drahtes vorliegende Palladium ( $\varnothing = 1$  mm) durch Elektronenbeschuß geheizt wird. Über einen internen Flußmonitor ist eine direkte Kontrolle des Aufdampfprozesses nach Kalibrierung der Aufdampftrate durch die Schwingquarzwage ([Abschnitt 3.1.3](#)) möglich. Die im folgenden angegebenen Bedeckungen entsprechen der mit dem Schwingquarz bestimmten mittleren Schichtdicke. Nimmt man eine dichteste Anordnung der Pd-Atome an, so lassen sich die Schichtdicken einfach in Teilchendichten umrechnen:  $1 \text{ \AA Pd} \hat{=} 6,8 \cdot 10^{14} \text{ Atome cm}^{-2}$ . Die in dieser Arbeit bestimmte Aufdampftrate lag bei  $0,8 \text{ \AA min}^{-1}$  was einer Teilchendichte von  $5,4 \cdot 10^{14} \text{ Atome cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  entspricht.



# Kapitel 4

## Charakterisierung der Komponenten

Das folgende Kapitel behandelt Testmessungen zu den verschiedenen Arten von Experimenten, um die Eigenschaften und Möglichkeiten der Komponenten der Anlage hervorzuheben. Als repräsentative Probe für die Untersuchung von Modell-Oberflächen mit der Molekularstrahlapparatur kommt ein geordneter Aluminiumoxidfilm, präpariert auf einem NiAl(110)-Kristall, zum Einsatz, dessen Präparation in [Abschnitt 3.3](#) beschrieben ist und dessen Eigenschaften ausführlich in der Literatur behandelt worden sind [38, 37]. Für die Adsorptions- und Reaktionsmessungen werden Palladium-Partikel auf den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film aufgebracht. Das Wachstum und die Struktur der Pd-Deponate und des damit entstehenden komplexen Modellkatalysators werden im folgenden [Abschnitt 4.1](#) dargestellt. Schließlich werden die CO- und O<sub>2</sub>-Adsorption als auch die CO-Oxidation als Testbeispiele herangezogen, da sie mit die am besten bekanntesten und verstandenen Adsorptions- und Reaktionssysteme sind und unter Verwendung von Molekularstrahlmethoden sowohl auf Einkristallen [10, 13, 15, 16] als teilweise auch auf oxidgetragenen Metallpartikeln [18, 17, 19, 20] untersucht wurden.

### 4.1 Der Modellkatalysator

Der für die Messungen verwendete Modellkatalysator ist in seinem Aufbau im Prinzip in [Abschnitt 3.3](#) beschrieben worden. Als Substrat dient ein NiAl(110)-Einkristall, auf dem ein dünner Aluminiumoxidfilm präpariert wird. Die Stärke des Oxidfilms beträgt etwa

5 Å [37, 39]. Auf diesen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film werden nun die die katalytische Aktivität bestimmenden Palladium-Deponate durch Aufdampfen aufgebracht. Entsprechend der aufgetragenen Menge an Palladium und der Temperatur des Trägers beim Aufdampfen kann man Wachstum, Struktur und Verteilung der Deponate und damit die katalytischen Eigenschaften des Modellkatalysators beeinflussen. Eine ausführliche Beschreibung der Struktur und der Eigenschaften sowohl des Aluminiumoxidfilms wie auch der unter verschiedenen Bedingungen gewachsenen Metalldeponate sind in der Literatur [40, 41, 38, 37, 5, 9, 42, 43] zu finden. In diesen Arbeiten wurden beispielsweise die Erkenntnisse, daß die Pd-Deponate dreidimensionale Inseln formen, die spezielle Seitenausrichtungen aufweisen können, durch STM (scanning tunneling microscopy) und hochauflösendes LEED gewonnen.

Der Vorteil dieser Trägerkatalysator-Modellsysteme auf geordneten Oxidfilmen ist einerseits, daß sie besser die Eigenschaften realer Katalysatoren in Bezug auf die heterogene Katalyse wiedergeben als Einkristalle und andererseits noch zugänglich für verschiedenste oberflächenempfindliche Meßmethoden sind. Daß man für die Präparation der Metalldeponate dünne Oxidfilme auf Metallsubstraten statt einkristalliner Oxide benutzt, hat einen weiteren entscheidenden Vorteil: man hat die Möglichkeit, elektronenspektroskopische Methoden und Elektronenbeugung zur Untersuchung der Oberflächen anzuwenden, ohne daß sich die Probe elektrostatisch auflädt, da die Elektronen durch den dünnen elektrisch isolierenden Film hindurch über den Kristall abfließen können.

In dieser Arbeit kommen zwei unter verschiedenen Bedingungen auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film gewachsene Arten von dreidimensionalen Pd-Partikeln als Probe bzw. Modellkatalysator zum Einsatz. Einmal wurde eine Pd-Menge, die einer Lage von 4 Å Pd entspricht, bei einer Proben temperatur von 300 K aufgedampft (Pd-Typ I, Pd-Bedeckung:  $2,7 \cdot 10^{15}$  Atome  $\text{cm}^{-2}$ ) und bei der anderen Art eine einer 1 Å starken Pd-Schicht entsprechenden Menge bei einer Temperatur von 90 K (Pd-Typ II, Pd-Bedeckung:  $0,7 \cdot 10^{15}$  Atome  $\text{cm}^{-2}$ ). Die Aufdampf-, Wachstums- und Strukturparameter der beiden Typen von Pd-Partikeln sind in [Tabelle 4.1](#) und [Tabelle 4.2](#) zusammengefaßt. Im wesentlichen unterscheiden sich die Arten in ihrer Inselgröße, Inseldichte und Struktur. Typ I weist mit ungefähr 2700 Pd-Atomen pro Insel, was einer Teilchengröße von 5,5 nm nahe kommt, etwa die 27-fache Anzahl an Pd-Atomen pro Partikel im Vergleich zu Typ II mit zirka 100 Pd-Atomen pro Insel (Teilchengröße: 1,8 nm) auf. Dies liegt unter anderem daran, daß bei niedrigen Wachstumstemperaturen die Diffusionslänge reduziert ist und damit die Nukleationsdich-

Pd-Partikel	Typ I	Typ II
mittlere Schichtdicke [ $\text{\AA}$ ]	4	1
Pd-Bedeckung [ $\text{Atome cm}^{-2}$ ]	$2,7 \cdot 10^{15}$	$0,7 \cdot 10^{15}$
Aufdampftemperatur [K]	300	90
Aufdampftrate [ $\text{Atome cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]	$9 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{12}$ bis $9 \cdot 10^{12}$
Inseldichte [ $\text{cm}^{-2}$ ]	$1,0(\pm 0,2) \cdot 10^{12}$	$6,5(\pm 2,0) \cdot 10^{12}$
Inselgröße [ $\text{Atome Insel}^{-1}$ ]	$\sim 2700$	$\sim 100$
Inseldurchmesser [nm]	5,5	1,8
bedeckter Teil des Trägers	0,20 ( $\pm 0,02$ )	0,15 ( $\pm 0,05$ )
Anteil an Pd-Oberflächenatomen	0,20 ( $\pm 0,03$ )	0,60 ( $\pm 0,10$ )

Tabelle 4.1: Aufdampf- und Wachstumsparameter der Pd-Partikel auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film

te steigt. Aufgrund der daraus resultierenden höheren Inseldichte ( $6,5 \cdot 10^{12}$  Inseln  $\text{cm}^{-2}$  im Vergleich zu  $1,0 \cdot 10^{12}$  Inseln  $\text{cm}^{-2}$  bei Typ I) bilden sich auch kleinere Inseln für Typ II. Bei nahezu gleicher anteiligen Bedeckung des Trägers wie für Typ I (20%), ergibt sich etwa der dreifache Anteil an Pd-Oberflächenatomen bezüglich der Gesamtanzahl an Pd-Atomen auf der Oxidoberfläche für Typ II (60% zu 20% bei Typ I). Strukturell ist ebenfalls ein deutlicher Unterschied zu bemerken: während die größeren Partikel vom Typ I eine kristalline Struktur (siehe Großaufnahme in [Abbildung 4.1\(a\)](#) für Typ I), gewachsen in (111)-Orientierung, mit bevorzugt (111)-Flächen und einem kleinen Anteil an (100)-Flächen aufweisen, zeigen die STM-Bilder aus [Abbildung 4.1\(a\)](#) für die Partikel vom Typ II nur eine unregelmäßige, halbkugelförmige Struktur ohne Anzeichen für geordnete Flächen (Achtung: in den STM-Bildern erscheinen die Pd-Inseln größer als die oben genannten Werte, da das zu beobachtende Bild durch eine instrumentelle Faltung mit der

Pd-Partikel	Typ I	Typ II
Inselstruktur	kristallin, vorwiegend (111)-Flächen, geringer Teil an (100)-Flächen, azimutale Anordnung	unregelmäßig, kein Hinweis auf geordnete Flächen, halbkugelförmig

Tabelle 4.2: Struktur der Pd-Partikel auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film

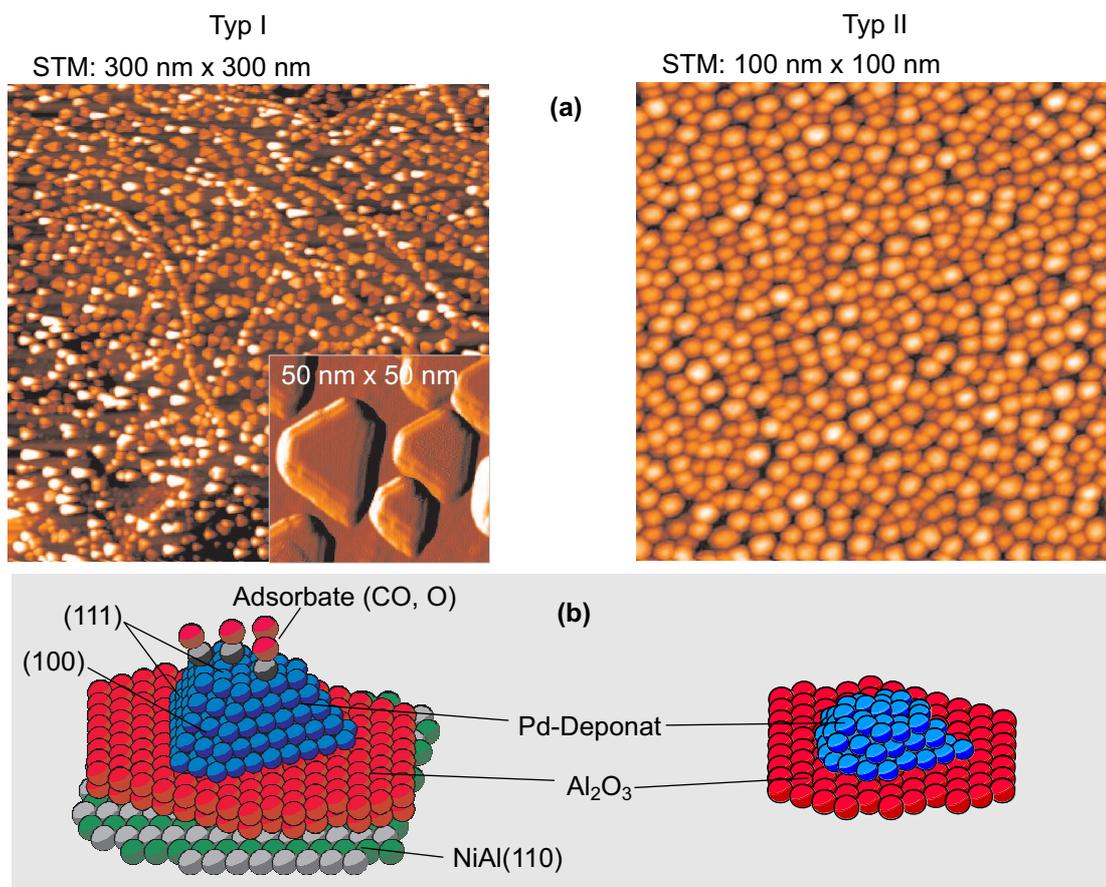


Abbildung 4.1: Trägerkatalysator-Modell Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) für 4 Å Pd bei 300 K (Typ I) und 1 Å Pd bei 90 K (Typ II): (a) STM-Bilder der verschiedenen Typen von Pd-Partikeln (Typ I: 3000 Å · 3000 Å (kleines Bild 500 Å · 500 Å) [2] ; Typ II: 1000 Å · 1000 Å [44]); (b) Trägermodell und Pd-Partikelstruktur: geordneter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film von 5 Å Dicke auf einem NiAl(110)-Einkristall, auf dem die Pd-Partikel aufgebracht sind; Typ I: (111)-Ausrichtung, (111)- und kleiner Teil an (100)-Flächen, azimuthale Anordnung; Typ II: unregelmäßig, kein Hinweis auf geordnete Flächen, halbkugelförmig.

Form der STM-Spitze zustande kommt). Modellhaft dargestellt sind diese strukturellen Unterschiede in [Abbildung 4.1\(b\)](#). Als Folge der bevorzugten Kristallisation, insbesondere unter den Wachstumsbedingungen für Pd-Typ I (siehe [Abbildung 4.1\(a\)](#) Typ I), stellt sich keine völlig homogene Verteilung der Inseln über den Oxidträger ein, sondern bedecken die Deponate Punkt- und Liniendefekte (z. B. Domängengrenzen [38]). Die regelmäßige und geordnete Struktur der Pd-Kristallite vom Typ I wurde jüngst in einer STM-Studie dargelegt, die eine atomare Auflösung sowohl auf den oberen als auch den Seiten-Flächen zeigte [42].

Während die Pd-Teilchen vom Typ I in Bezug auf die CO-Adsorption ein den Pd(111)-Einkristallen ähnliches Verhalten aufweisen (siehe auch [Kapitel 5](#)), zeigen kleine Partikel ein stark modifiziertes Adsorptionsverhalten zu CO [9, 45]. In TPD-Messungen (Temperature Programmed Desorption) konnte, neben den für Pd(111) und Pd(100) typischen regulären CO-Desorptionsbanden im Temperaturbereich zwischen 450 und 500 K, eine erhöhte Besetzung schwach gebundener CO-Zustände festgestellt werden [46, 47]. Photoelektronen- und röntgenabsorptionsspektroskopische (PES und XAS) Untersuchungen deuten auf eine erhöhte Bedeckungsabhängigkeit der CO-Pd-Bindungsstärke hin [9, 48]. Mithilfe der Photoelektronen- und der IR-Absorptionsspektroskopie konnte das bei niedrigen Temperaturen veränderte Adsorptionsverhalten einer erhöhten Besetzung von geringer koordinierten ('on-top') Adsorptionsplätzen zugeordnet werden [9, 43].

## 4.2 Strahlquellen

### 4.2.1 Effusivquelle

Bei den mit dem Strahlmonitor gemessenen Intensitäten für die Effusivstrahlen sind keine Korrekturen für die unterschiedlichen Einfallswinkel erforderlich, da die gemessenen Drücke bzw. Intensitäten ein direktes Maß für den Fluß pro Einheitsfläche der Probe wiedergeben. Weitere Unterschiede einer Effusivquelle im Vergleich zu einer Überschallstrahlexpansion sind die Unabhängigkeit der Strahlintensität von den Gasparametern (bis auf die Masse, die eine Rolle spielt) und der Strahleigenschaften vom Düsenvordruck. [Abbildung 4.2](#) zeigt die Abhängigkeit der Intensität einer Effusivstrahlquelle vom Düsenvordruck für Argon. Dabei kann man zwei Bereiche unterscheiden: Düsenvordrücke unterhalb und oberhalb von 0,1 mbar. Unterhalb von 0,1 mbar verhält sich die Strahlintensität proportional zum Düsenvordruck. Die bei hohen Vordrücken auftretenden Streuverluste, die für den Abfall der Strahlintensität verantwortlich sind und die Intensität nach oben hin limitieren, werden hauptsächlich durch Stöße innerhalb des Strahls und nicht durch Streuung im Hintergrundgas bestimmt. Dies ergaben Tests mit anderen Kanalplatten als Düse, dessen Kanäle kleinere Durchmesser und größere Verhältnisse von Länge zu Durchmesser hatten.

Alle zeigten ähnliche Intensitätsbeschränkungen, also keine Unterschiede und Anstiege in der Hintergrundgasstreuung, die aufgrund von Einbrüchen des Peaking-Faktors  $\kappa$  der

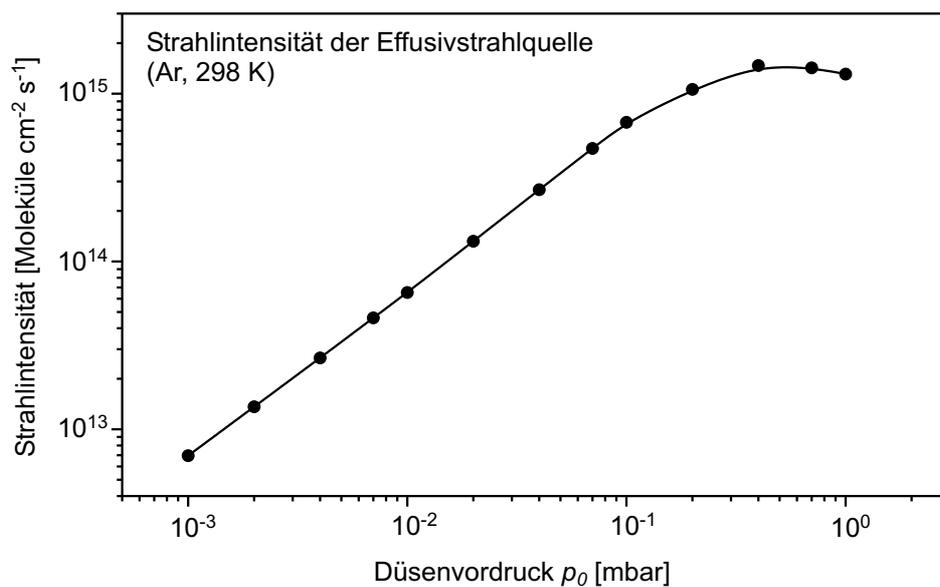


Abbildung 4.2: Strahlintensität im Zentrum eines Argonstrahls erzeugt in einer Effusivstrahlquelle als Funktion des Düsenvordruckes

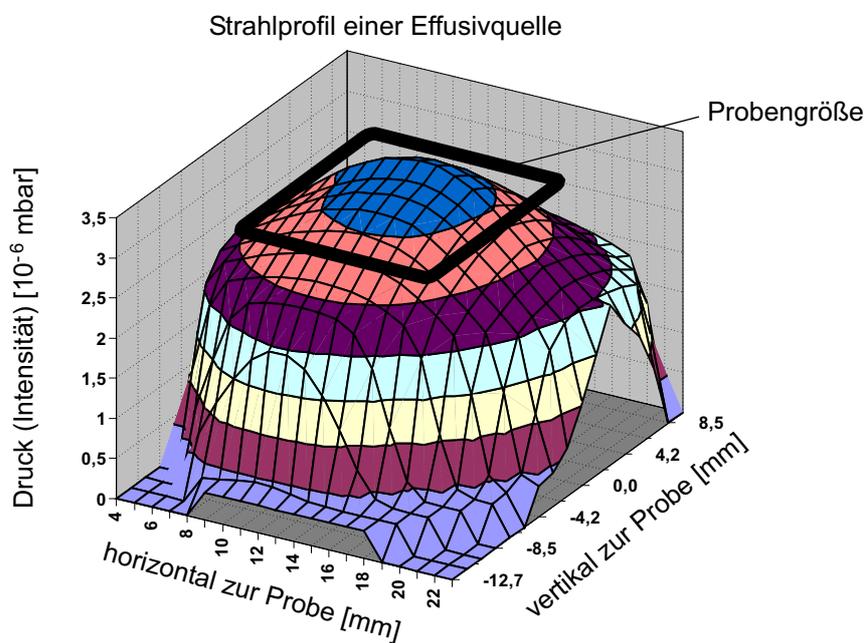


Abbildung 4.3: Intensitätsprofil einer Effusivstrahlquelle bei einem Düsenvordruck von 0,1 mbar (Gas: Argon)

Kapillarplatten bei hohen Vordrücken (siehe [Abbildung 2.3](#) in Kapitel 2 [Abschnitt 2.1.1](#)) zustande kommt. Dementsprechend ergeben sich bei den vorliegenden Effusivquellen maximale Strahlintensitäten von etwa  $2 \cdot 10^{15}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , wohingegen das Regelsystem für die Düsenvordrücke die Strahlintensität (nach unten eigentlich unbegrenzt) auf einen kleinsten noch stabilen und kontrollierbaren Wert von etwa  $7 \cdot 10^{11}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  beschränkt.

[Abbildung 4.3](#) stellt ein Strahlprofil der Effusivquelle bei einem Düsenvordruck von 0,1 mbar dar. Um eine homogene Bedeckung während der Reaktivitäts- und IR-Absorptionsmessungen zu gewährleisten, wurde der Strahl so dimensioniert, daß er im Durchmesser größer als die Maße der Probe ( $11 \text{ mm} \cdot 9,8 \text{ mm}$ ) ist. Aus dem Strahlprofil läßt sich eine relative Abweichung von der mittleren Strahlintensität über die gesamte Kristalloberfläche von circa 6 % abschätzen. Über die Abmessungen des IR-Strahls ( $8 \text{ mm} \cdot 6 \text{ mm}$ ) ergibt sich eine Abweichung von circa 3,5 %.

### 4.2.2 Überschallquelle

Die Überschallstrahlquelle kann sowohl mit einer kontinuierlichen wie auch einer gepulsten Düse betrieben werden. 'Time-Of-Flight'-Spektren des direkten Strahls ohne Probe im kontinuierlichen Düsenbetrieb, aufgenommen durch die direkte Ausrichtung des rotierbaren Massenspektrometers in den Strahl, sind in [Abbildung 4.7](#) in [Abschnitt 4.3](#) zu sehen. Im kontinuierlichen Düsenbetrieb beträgt die Strahlintensität eines bei einem Düsenvordruck von  $3 \cdot 10^5$  Pa (3 bar) expandierenden Argon-Strahls an der Probenposition typischerweise  $1,0 \cdot 10^{15}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Dies entspricht einem effektiven Druck an der Probenoberfläche von etwa  $4 \cdot 10^{-4}$  Pa ( $4 \cdot 10^{-6}$  mbar). Zur Erzeugung kurzer Strahlpulse bietet es sich an, eine gepulste Düse einzusetzen, um eine unnötige Gaslast in der Expansionskammer und der ersten differentiellen Pumpstufe, wie sie z. B. durch modulieren eines kontinuierlichen Strahls aufträte, zu vermeiden. [Abbildung 4.4](#) zeigt 'Time-Of-Flight'-Spektren (TOF-Spektren) der gepulsten Strahldüse für Argon bei einem Expansionsvordruck von  $2 \cdot 10^5$  Pa (2 bar). Es ergibt sich für eine Pulsfrequenz von 10 Hz und eine Pulslänge von  $200 \mu\text{s}$ , gemessen mit dem Strahlmonitor, eine durchschnittliche Strahlintensität von  $1,3 \cdot 10^{13}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  ( $1,3 \cdot 10^{12}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{Puls}^{-1}$ ). An der Probenposition liegt damit ein Druck von  $1,5 \cdot 10^{-3}$  Pa bei einer effektiven Pulsbreite von  $350 \mu\text{s}$  vor.

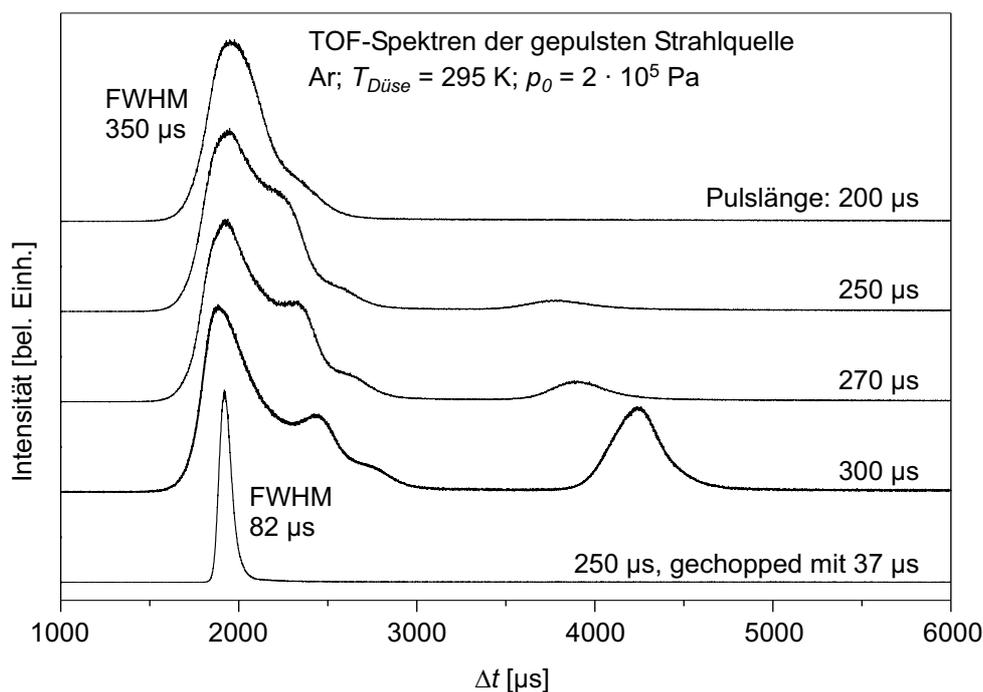


Abbildung 4.4: Pulsformen bzw. 'Time-Of-Flight'-Spektren des Überschallstrahls für verschiedene Öffnungszeiten des elektromagnetischen Ventils

Aufgrund der Eigenschaften von elektromagnetischen Ventilen hat man bei Öffnungszeiten bis zu 200  $\mu\text{s}$  normale Pulsformen vorliegen, wobei für längere Pulse die Rückstöße des Schließmechanismus am Ventil relevant werden und die Pulsform entsprechend komplexer wird und mehrere Maxima aufweist [49, 50]. Neben diesen die Pulsform bestimmenden Faktoren spielt auch die Streuung im Hintergrundgas der Expansionskammer eine Rolle. Durch die genannte Synchronisation von Chopper (Öffnungsverhältnis 1,5 % bei 400 Hz mit einer resultierenden Öffnungszeit von 37  $\mu\text{s}$ ) und gepulstem Ventil erhält man definierte Pulse, wie dies im untersten Spektrum der [Abbildung 4.4](#) zu erkennen ist. Die sich ergebende Pulslänge von 82  $\mu\text{s}$  am Detektor wird vorrangig durch die Geschwindigkeitsverteilung der Argonatome bestimmt.

Mit den verschiedenen Aperturen zwischen der ersten und zweiten differentiellen Pumpstufe kann man für die Haftkoeffizientmessungen den Strahl kleiner und für die IR-absorptionsspektroskopischen Messungen größer als die Probenfläche wählen. Aufgrund des Einfallswinkels des Strahls von  $35^\circ$  zur Probennormalen ergibt sich nach passieren der quadratischen Apertur ein rechteckiges Profil auf der Probe mit einem Seitenverhältnis

(horizontal/vertikal) von 1,22 zu 1. Die mit Hilfe des Strahlmonitors gemessenen horizontalen Strahlprofile für die verschiedenen Aperturen, die sich als Faltung aus Strahlprofil und Strahlmonitoröffnung ( $\varnothing = 1$  mm) ergeben und somit eine Abflachung der scharfen Strahlkanten erfahren, sind in [Abbildung 4.5](#) dargestellt.

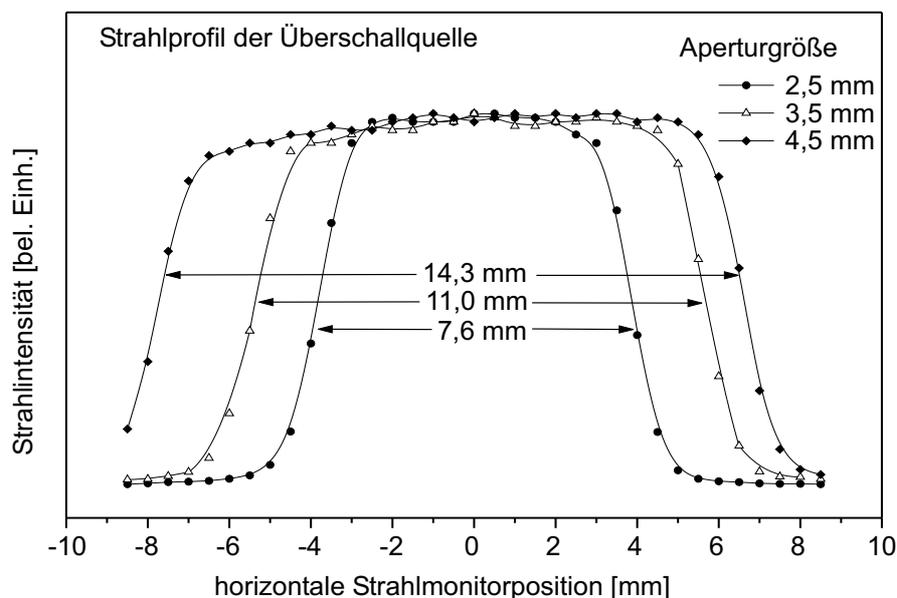


Abbildung 4.5: Strahlprofil der Überschallquelle für verschiedene Aperturöffnungen

### 4.3 Rotierbares QMS

Erste Meßdaten zur winkelaufgelösten Streuung und Aufnahmen von TOF-Spektren mit dem differentiell gepumpten rotierbaren Massenspektrometer sind für die Gase Ar und  $O_2$ , die mit dem reinen  $Al_2O_3$ -Film auf NiAl(110) und an einer auf dem  $Al_2O_3$ -Film gewachsenen Eisschicht wechselwirken, in den [Abbildung 4.6](#) und [Abbildung 4.7](#) aufgetragen. Die Wahl fiel auf diese beiden Systeme, da man bei der Streuung vom reinen  $Al_2O_3$ -Film annimmt, daß ein Teil der Teilchen von der Oberfläche eingefangen wird. In einer vereinfachten Darstellung kann man somit versuchen, das gestreute Gas auf eine direkte inelastisch gestreute (direct inelastic: DI) und eine eingefangene und im Anschluß desorbierende (trapping-desorption: TD) Komponente zurückzuführen [12]. Dagegen hat man im Falle der Ar-Streuung von einer Eisschicht ein System vorliegen, bei dem zuvor alle Teilchen eingefangen wurden [51]. Demnach folgt die Winkelverteilung der desorbierenden Ar-Atome

von einer Eisschicht einem Kosinus-Gesetz, während die Geschwindigkeitsverteilung dieser Teilchen winkelunabhängig sein sollte.

Bei der Betrachtung der winkelaufgelösten Daten ist zu beachten, daß für den Einfallswinkel des Überschallstrahls ( $35^\circ$ ) der Detektorbereich zwischen  $\theta = -70^\circ$  und  $-4^\circ$  nicht zugänglich ist, da dort der Pumpkopf des rotierbaren Massenspektrometers den Molekularstrahl verdeckt. Es bieten sich hierbei zwei Methoden zur Bestimmung der Winkelverteilung gestreuter Moleküle an:

1. Man integriert die mit einem gepulsten Strahl unter verschiedenen Streuwinkeln aufgenommenen TOF-Spektren, wie dies die offenen Kreise der [Abbildungen 4.6\(a\) und \(b\)](#) wiedergeben.
2. Man mißt den Partialdruck der gestreuten Moleküle eines kontinuierlichen Strahls in Abhängigkeit des Streuwinkels. Dies sind die gefüllten Kreise in den [Abbildungen 4.6\(a\) und \(b\)](#).

Im ersten Fall, also der zeitaufgelösten Messung, werden Moleküle aus dem Hintergrund unterdrückt und es wird nur die direkt in den Ionisationsbereich des Massenspektrometers gestreute Komponente detektiert. Bei der zweiten Methode hingegen wird das Signal hauptsächlich durch thermische Moleküle im Detektorbereich bestimmt.

Wie in [Abbildung 4.6\(a\)](#) zu sehen ist, zeigt die Ar-Streuung von dem reinen Aluminiumoxid-Film eine ausgeprägte Asymmetrie in der Winkelverteilung, die bei der zeitaufgelösten Meßmethode (offene Kreise) weniger stark ausfällt. Verantwortlich für diesen Effekt ist die im Vergleich zur Eisoberfläche zusätzlich auftretende DI-Streukomponente, da beide Streukomponenten unterschiedliche Geschwindigkeitsverteilungen besitzen. Während der DI-Anteil eine schmale Verteilung der kinetischen Energie (KE) im Bereich von  $\frac{5}{2}kT_{Düse}$  aufweist, zeigt der TD-Anteil eine vergleichsweise breite Energieverteilung bei einer insgesamt niedrigeren kinetischen Energie. Diese Verteilung entspräche bei vollständigem Einfangen der Teilchen einer Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung bei der Temperatur  $T = T_{Oberfläche}$ . Aufgrund der Proportionalität der Ionisationswahrscheinlichkeit zur Flugzeit der Teilchen im Ionisationsbereich des Massenspektrometers und der daraus resultierenden Antiproportionalität zur Teilchengeschwindigkeit, hat man für die zeitaufgelöste Methode einen deutlichen Abfall der Nachweiseffizienz für den DI-Anteil im Vergleich zur Partialdruck-Messung hinzunehmen.

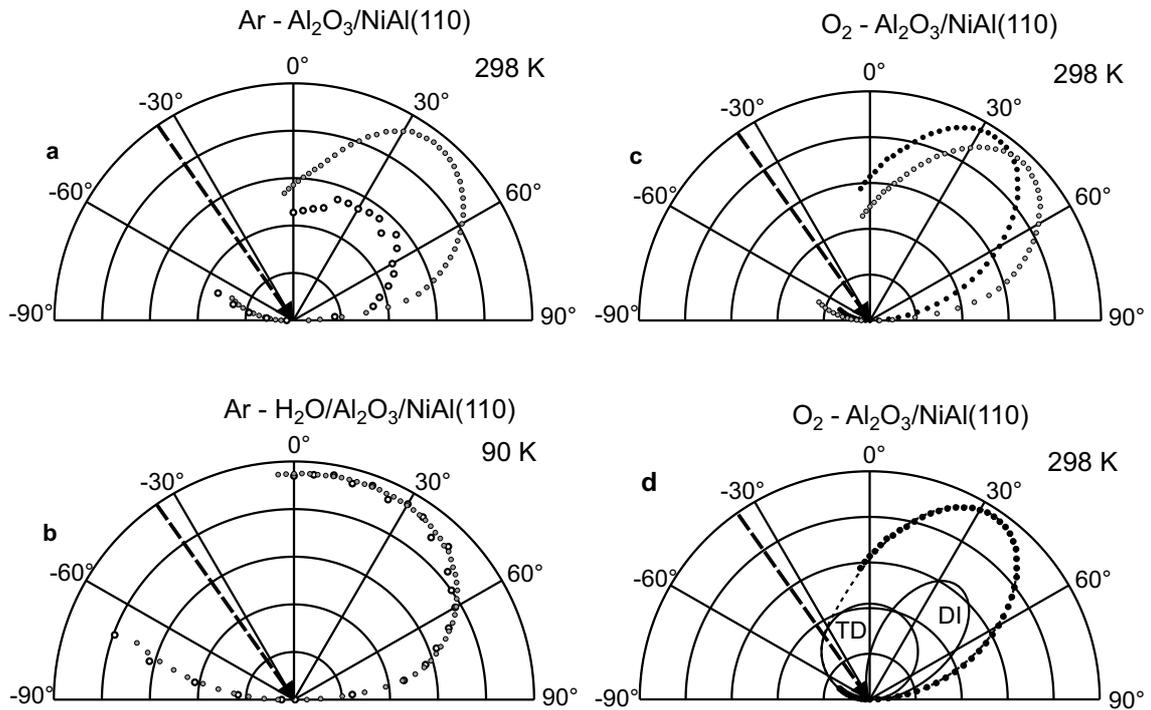


Abbildung 4.6: Messungen zur Winkelverteilung bei der Streuung von (a) Ar an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  ( $T_{\text{Oberfläche}} = 298\text{ K}$ ), (b) Ar an einer Eisfläche auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  ( $T_{\text{Oberfläche}} = 90\text{ K}$ ), (c) und (d)  $\text{O}_2$  an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  ( $T_{\text{Oberfläche}} = 298\text{ K}$ ). Offene Kreise: bestimmt aus TOF-Spektren, graue Kreise: bestimmt aus Partialdruck-Messungen, schwarze Kreise: normiert auf den Detektionsbereich des Massenspektrometers

Zur Bestimmung der Winkelverteilungen ist es erforderlich, daß das gemessene Signal in Bezug auf den Detektionsbereich des Massenspektrometers normiert wird. Für kleine Nachweiswinkel  $\theta$  des rotierbaren Massenspektrometers liegt die Detektionsfläche innerhalb der Querschnittsfläche des Molekularstrahls, während dies für streifende Meßwinkel nicht der Fall ist. Um nun die aus den Streumessungen bestimmten Winkelverteilungen zu kalibrieren, benötigt man ein System, daß die auftreffenden Teilchen vollständig einfängt, da dann die Winkelverteilung der Streuung bzw. in diesem Fall der vollständigen Desorption einem einfachen Kosinus-Gesetz folgt. Die winkelaufgelöste Ar-Streuung auf einer Eisschicht bei  $90\text{ K}$  erfüllt die genannten Bedingungen und damit auch die Kosinus-Proportionalität  $I(\theta)_{\text{Ar-Eis}} \propto \cos(\theta)$  [51]. Aus den Messungen zu diesem System erhält man dann die experimentell bestimmte Winkelverteilung  $I_{\text{exp}}(\theta)_{\text{Ar-Eis}}$ , aufgetragen in [Abbildung 4.6\(b\)](#) (gefüllte Kreise), mit der dann weitere gemessene Winkelverteilungen anderer Systeme in

folgender Weise kalibriert werden können:

$$I(\theta) = \cos(\theta) \frac{I_{exp}(\theta)}{I_{exp}(\theta)_{Ar-Eis}}. \quad (4.1)$$

Die in [Abbildung 4.6\(b\)](#) (offene Kreise) ebenfalls dargestellte Winkelverteilung aus den zeitabhängigen Messungen zeigt ein zu den Partialdruck-Messungen identisches Verhalten. Dies folgt aus der Tatsache, daß bei diesem System die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Teilchen sowohl winkelunabhängig als auch vom Maxwell-Boltzmann-Typ sein muß.

Zu Demonstrationszwecken wurden Messungen zur O<sub>2</sub>-Streuung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) bei einer Oberflächentemperatur  $T_{Oberfläche} = 298$  K durchgeführt. [Abbildung 4.6\(c\)](#) zeigt die Winkelverteilung vor ( $I_{exp}(\theta)_{O_2-Al_2O_3}$ , graue Kreise) und nach der Kalibrierung ( $I_{exp}(\theta)_{O_2-Al_2O_3}$ , schwarze Kreise). Die rechnerische Trennung der Verteilung in eine DI- und eine TD-Komponente, wobei diffuse Streuung von Defektstellen nicht ausgeschlossen werden kann, ist in [Abbildung 4.6\(d\)](#) dargestellt. Auf die Wechselwirkung von O<sub>2</sub> und CO mit der reinen und Pd-bedeckten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche wird in [Kapitel 5](#) bzw. in der Literatur [2, 3] näher eingegangen.

In der Experimentierkammer wurde der Abstand zwischen der Probe und dem Ionisationsbereich des Massenspektrometers minimiert, um möglichst direkte Informationen von den Oberflächenaktivitäten zu bekommen, was aber gute Auflösungen der endgültigen Geschwindigkeitsverteilungen ausschließt. [Abbildung 4.7](#) zeigt TOF-Spektren zur Ar-Streuung von einer Eisschicht und O<sub>2</sub>-Streuung von dem reinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film. Kennt man die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle des einfallenden Strahls, deren Messung und Bestimmung weiter unten erläutert wird, kann man den Strahl- bzw. Teilchenfluß an der Probenposition berechnen. Die Geschwindigkeit der gestreuten Teilchen kann dann durch Faltung des Flusses an der Probenposition mit einer parametrisierten Geschwindigkeitsverteilung der gestreuten Atome bzw. Moleküle und anschließendem Fitten des Ergebnisses an die experimentellen Daten bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung der Atome bzw. Moleküle des einfallenden Strahls werden TOF-Spektren direkt durch Rotation des Massenspektrometers in den Strahl ohne dazwischenliegende Probe aufgenommen. Es ist anzumerken, daß die Flugstrecke der Teilchen vom Chopper des Überschallstrahls zum Ionisationsbereich (630 mm) für den direkten und den gestreuten Strahl gleich lang ist und sämtliche Zeitverzögerungen

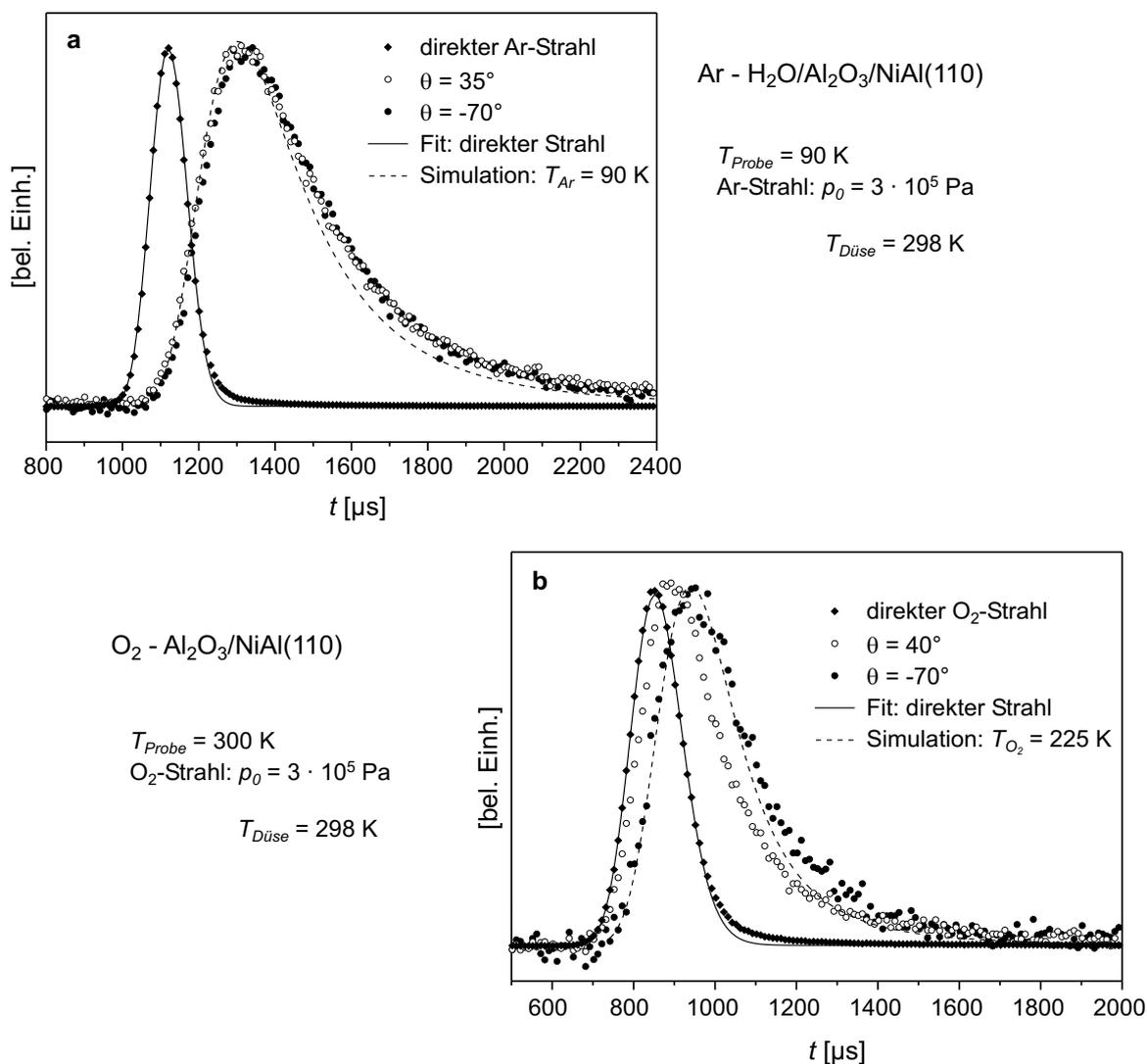


Abbildung 4.7: TOF-Spektren und Fits zur (a) Ar-Streuung an einer Eisschicht auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) ( $T_{Oberfläche} = 298$  K) und (b) O<sub>2</sub>-Streuung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) ( $T_{Oberfläche} = 298$  K)

auf Verluste der kinetischen Energie und Haftung an der Oberfläche zurückzuführen sind. Um aus den Messungen die korrekte Flugzeit der Teilchen zu erhalten, muß die Zeitskala aufgrund einiger systembedingter Beiträge korrigiert werden. Dies sind Verzögerungen durch die Elektronik, das Massenspektrometer und dem Winkel zwischen dem Lichtweg der Photodiode am Chopper und der Strahlrichtung. Der zuletzt genannte Beitrag kann durch Messen der Zeitverzögerung des Gaspulses in Abhängigkeit der Chopperfrequenz bestimmt werden. Durch Anfitzen der TOF-Spektren mit einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung, die

durch eine Translations-Temperatur  $T_0$  charakterisiert und eine Geschwindigkeitsverschiebung  $v_0$  bestimmt wird, erhält man dann die Geschwindigkeitsverteilung im direkten Strahl [52, 53]. Die Fitparameter für Argon und Sauerstoff sind [Tabelle 4.3](#) zu entnehmen, wobei  $T_{Düse}$  und  $p_0$  die Düsentemperatur und den Düsenvordruck beschreiben. Zusätzlich beinhaltet der Fit eine Faltung mit der berechneten trapezförmigen Chopperfunktion, deren Halbwertsbreite bei einer Frequenz von 400 Hz und einem Öffnungsverhältnis von 3% 82  $\mu\text{s}$  beträgt.

Gas	$T_0$ [K]	$v_0$ [ $\text{ms}^{-1}$ ]	$T_{Düse}$ [K]	$p_0$ [bar]
Argon	2	560	298	3
O <sub>2</sub>	9	720	298	3

Tabelle 4.3: Parameter zum Fit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung an die direkt gemessenen TOF-Spektren zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im einfallenden Strahl

Somit ist jetzt eine Bestimmung der Geschwindigkeiten der gestreuten Teilchen aus den unter verschiedenen Winkeln durchgeführten TOF-Messungen nach obigen Prinzip möglich. Für einen Vergleich der gemessenen TOF-Spektren bei verschiedenen Detektionswinkeln wurde u. a. zur Ar-Streuung von einer Eisschicht eine entsprechende Simulation für eine Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung bei  $T_0 = T_{Oberfläche} = 90$  K durchgeführt. Die TOF-Spektren zu den verschiedenen Winkeln und die berechneten Werte sind in [Abbildung 4.7\(a\)](#) dargestellt. In diesem Fall des vollständigen Einfangens der Teilchen ist eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung auszumachen, da die Streuung der desorbierenden Atome winkelunabhängig ist. Erst bei späteren Nachweiszeiten ist ein langsamerer Abfall in den gemessenen TOF-Spektren verglichen mit der Simulation, wahrscheinlich aufgrund einer Ansammlung von Gas im Detektorbereich, auszumachen. Im Gegensatz dazu sind bei der O<sub>2</sub>-Streuung vom reinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film, bei der die Moleküle nur teilweise eingefangen werden (während der andere Teil direkt gestreut wird), die TOF-Spektren, die in [Abbildung 4.7\(b\)](#) aufgetragen sind, abhängig vom Detektionswinkel des Massenspektrometers. Es sind hier zwei Fälle zu unterscheiden: (1) nahe eines Nachweiswinkels von  $\theta = 40^\circ$  (spiegelnde Geometrie) wird das TOF-Spektrum sowohl von den schnellen, direkt inelastisch gestreuten (DI) Molekülen als auch den langsameren, nach dem Einfangen desorbierenden (TD) Molekülen bestimmt; (2) bei streifenden Winkelgeometrien

in Rückstreurichtung ( $\theta = -70^\circ$ ) wird das Spektrum durch die DI-Komponente dominiert, was in [Abbildung 4.6\(d\)](#) gut zu erkennen ist. Die Geschwindigkeitsverteilung zur letztgenannten Meßgeometrie ( $\theta = -70^\circ$ ) wird am genauesten durch eine Maxwell-Verteilung bei einer Temperatur  $T_0 = (0,75 \pm 0,1)T_{\text{Oberfläche}}$ , was einer Temperatur  $T_0 = (225 \pm 30)$  K entspricht, wiedergegeben ([Abbildung 4.7\(b\)](#)) [52].

## 4.4 Zeitaufgelöste FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektroskopie dient sowohl dem Nachweis verschiedener chemischer Spezies sowie unterschiedlicher Adsorptionsplätze einer Substanz als auch der Untersuchung zeitlicher Entwicklungen der Reaktionspartner und -produkte auf der Oberfläche. Im folgenden Abschnitt werden der Einsatz und die Möglichkeiten des Spektrometers bei zeitaufgelösten Messungen beschrieben, bevor anschließend in [Abschnitt 4.5](#) erläutert wird, auf welche Weise bei Experimenten zur Reaktivität Nachweise in der Gasphase mittels Massenspektroskopie und an der Probenoberfläche mittels IR-Absorptionsspektroskopie kombiniert werden können. Untersuchungsgegenstand sind Testmessungen zur CO-Adsorption und CO-Oxidation auf dem System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110), wobei hier nur die größeren Pd-Partikel vom Typ I bei einer Pd-Bedeckung von 4 Å, gewachsen auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film unter den in [Abschnitt 4.1](#) beschriebenen Präparationsbedingungen, betrachtet werden. Eigenschaften dieser Pd-Deponate sind ebenfalls in dem genannten Abschnitt zu finden. Weitere und detailliertere Untersuchungen, insbesondere auch zu den speziellen Eigenschaften kleinerer Pd-Deponate vom Typ II (Wachstumsbedingungen, Eigenschaften und Struktur in [Abschnitt 4.1](#)) bei der Adsorption und Kinetik sind in [Kapitel 5](#) bzw. [2, 3, 4] nachzulesen. Aufgrund von Erkenntnissen zur O<sub>2</sub>-Aufnahme der Pd-Teilchen bzw. des Modellkatalysators und der Tatsache, daß hohe Gasdosen bei höheren Probertemperaturen für die Experimente erforderlich sind, erfolgt vor Beginn der Messungen eine Stabilisierung der Pd-Partikel durch einige Oxidations- und Reduktionszyklen mit O<sub>2</sub> und CO bei 366 K bzw. durch eine Begasung des Probensystems mit einer Sauerstoffmenge von circa 2000 Langmuir bei etwa 400 K. Eine Erläuterung und Beschreibung dieser Prozeduren bzw. eine genauere Begründung für die Durchführung der Stabilisierung werden in [Kapitel 5 Abschnitt 5.1](#) bzw. im [Anhang A](#) gegeben bzw. sind in [2, 3] zu finden.

In der Gas- und Flüssigphase bereits bis in den Nanosekunden-Bereich erprobt, sind

FTIR-spektroskopische Untersuchungen an Oberflächen mit zeitlichen Auflösungen unter einer Sekunde bisher eher selten. Die Schwierigkeit solcher Messungen folgt einerseits aus der geringen Signalintensität aufgrund der einmaligen Reflexion des IR-Strahls an der Probenoberfläche. Andererseits resultiert sie aus der Notwendigkeit, daß eine Akkumulation der Daten eines zeitabhängigen Prozesses an der Oberfläche, der periodisch wiederholbar ist, unumgänglich ist. Obwohl die Periodizität viele Molekularstrahlexperimente bestimmt, liegt die Konzentrationsänderung an der Oberfläche häufig unterhalb der Nachweisgrenze der IR-Absorptionsspektroskopie, die etwa  $10^{12}$  bis  $10^{13}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2}$  beträgt. Setzt man maximale Strahlintensitäten von  $10^{14}$  bis  $10^{15}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  voraus, benötigt man Zeitaufösungen im Bereich von 1 bis 100 ms. Realisierbar sind solche Auflösungen bei FTIR-Spektrometern mit verschiedenen Techniken (siehe auch Kapitel 3 Abschnitt 3.2.4):

- 'rapid scan'-Technik (Standardtechnik), die Auflösungen bis etwa 10 ms erlaubt;
- 'record-in-flight'-Technik [54, 55, 56];
- 'step-scan'-Technik, mit der zeitliche Prozesse bis  $10^{-9}$  s auflösbar sind [57, 58].

Abbildung 4.8 zeigt erste im Millisekunden-Zeitbereich aufgelöste IR-absorptionsspektroskopische Messungen mittels der 'rapid scan'-Methode. Dazu wurde die Oberfläche des Modellkatalysatorsystems Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) bei 330 K einem CO-Strahl, dessen Fluß  $1,4 \cdot 10^{15}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  betrug und der mit einer Frequenz von 0,877 Hz und einem Öffnungsverhältnis von 50% moduliert wurde, aus der Effusivstrahlquelle ausgesetzt. Zu sehen sind die Spektren zur CO-Adsorption auf und CO-Desorption von dem genannten Probensystem, wobei während jedes Modulationszyklusses 30 Spektren mit einer spektralen Auflösung von  $8 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Datenerfassungszeit um 38 ms pro Spektrum aufgenommen und insgesamt 1000 Zyklen akkumuliert wurden. Vor den 1000 Zyklen wurden zur Stabilisierung des Systems 10 Zyklen gefahren, die nicht mit aufgenommen wurden. Da das erste gemessene Spektrum als Referenz für die weiteren Spektren dient, stellen die abgebildeten Spektren eine Absorptionsänderung aufgrund der CO-Adsorption und CO-Desorption dar. Die Adsorptions- und Desorptionskinetik an der Probenoberfläche kann man auf der Zeitskala des Experiments nachvollziehen. Da wegen der relativ niedrigen Probenoberfläche von 330 K die CO-Bedeckung durchgehend recht hoch bleibt, beobachtet man sowohl die durch die Kompression der CO-Schicht verursachte Änderung in der Absorption  $\frac{\Delta R}{R}$  als auch die Änderung der totalen Absorption

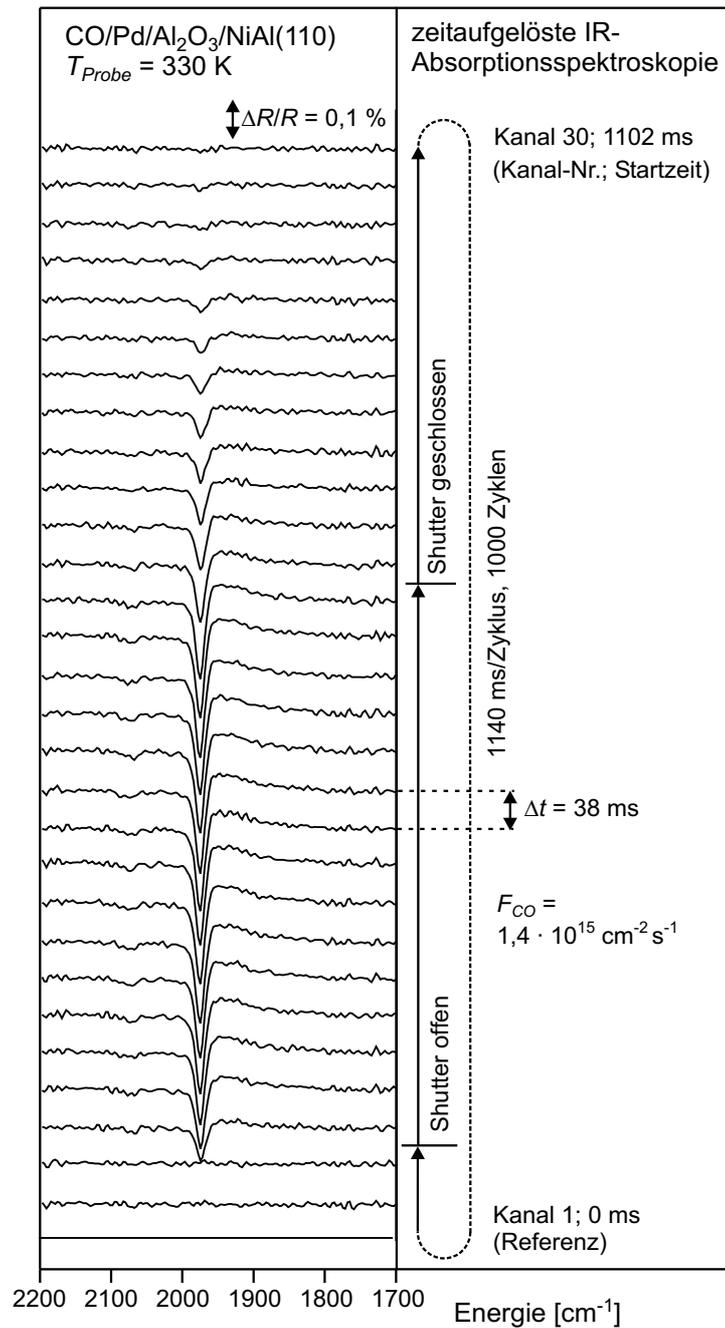


Abbildung 4.8: Zeitaufgelöste IR-Absorptionsspektren in reflektierender Geometrie der CO-Adsorption auf dem System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) bei  $T_{Oberfläche} = 330 \text{ K}$  während der Modulation des CO-Strahlflusses aus der Effusivquelle 2

an der Oberfläche. Die Desorptionstemperatur von CO auf Palladium(111), bestimmt in einem TPD-Experiment (temperature programmed desorption) mit einer Heizrate von

$1 \text{ K s}^{-1}$ , beträgt etwa  $460 \text{ K}$  [59].

Bei der Adsorption von CO auf Pd kann man im IR-Absorptionsspektrum die drei vorrangigen Adsorptionsplätze aufgrund ihrer unterschiedlichen Einflüsse auf die Schwingungsfrequenz des CO-Moleküls energetisch unterscheiden. Im Detail hängt die Frequenz zusätzlich davon ab, ob das CO auf (111)-, (100)- oder Defektplätzen adsorbiert, wodurch auch Überlagerungen der Frequenzbereiche zustande kommen. Tabelle 4.4 zeigt die Absorptions- bzw. Schwingungsenergien des CO-Moleküls  $\nu_{vib,CO}$  auf den verschiedenen Plätzen.

$\nu_{vib,CO} [\text{cm}^{-1}]$	Adsorptionsplatz	Anzahl beteiligter Pd-Atome
1850	hollow	dreifach
1900-2000	bridge (und hollow)	zweifach (und dreifach)
2060	on-top	einfach

Tabelle 4.4: Schwingungsenergien des CO-Moleküls für die verschiedenen Adsorptionsplätze auf Palladium [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 43, 68, 44]

Mit dem Öffnen des Shutters beobachtet man Veränderungen in allen drei spektralen CO-Regionen:

1. Im Bereich des 'hollow'-Adsorptionsplatzes um  $1850 \text{ cm}^{-1}$  sieht man ein schwaches positives Verhältnis  $\frac{\Delta R}{R}$ , was auf einen Rückgang der Besetzung dieser Adsorptionsplätze schließen läßt.
2. Ein schwacher negativer Peak in der 'on-top'-Region bei  $2060 \text{ cm}^{-1}$  zeigt eine geringe Besetzung dieses das CO am schwächsten bindenden Platzes an [43].
3. In dem spektralen Bereich des sowohl brücken- als auch auf Senkenplätzen gebundenen CO um  $1900\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$  sind die deutlichsten Änderungen, verursacht durch eine Verschiebung zu kleineren Absorptionsenergien und eine Peakverbreiterung, zu beobachten [43]. Dabei handelt es sich um eine positive Absorptionsänderung  $\frac{\Delta R}{R}$  im niederenergetischen Bereich um  $1900\text{-}1950 \text{ cm}^{-1}$  und ein dominierendes negatives  $\frac{\Delta R}{R}$  auf der höherenergetischen Seite um  $1950\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ . Trotz der starken Absorptionsänderung aufgrund der positiven und negativen Beiträge hat man nur eine

geringe totale Änderung der integralen Absorption von 3 % in bezug auf die unter diesen Bedingungen vorliegende totale integrale CO-Absorption.

Die hohe Empfindlichkeit der Meßmethode bei dieser Art von Experimenten illustriert folgendes Beispiel: Die gesamte CO-Bedeckung auf dem Modellsystem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110), die aus CO-Haftkoeffizientmessungen abgeschätzt werden kann (Kapitel 5 Abschnitt 5.2.1), umfaßt ungefähr 10<sup>14</sup> Moleküle cm<sup>-2</sup>, was im Vergleich nur circa 10 % der maximal möglichen CO-Teilchendichte auf einem Pd(111)-Einkristall entspricht. Eine ausführliche Diskussion der IR-Spektren des Systems CO/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) kann in der Literatur eingesehen werden [43].

## 4.5 Kombinierte FTIR- und Massenspektroskopie

Zur genauen Analyse von Reaktionskinetiken ist es von Vorteil, wenn sowohl gasphasen- als auch oberflächenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden können. Am besten eignet sich dabei die hier vorgestellte direkte zeitliche Kopplung beider Methoden durch das Zusammenspiel des FTIR-Spektrometers und des Massenspektrometers, um die CO-Oxidation auf Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) zu untersuchen. [Abbildung 4.9](#) zeigt Vorgehen und Messungen zu diesem Experiment. Wie bereits in der [Einleitung \(Kapitel 1\)](#) erwähnt, eignet sich die CO-Oxidation als Testreaktion, da sie eine der am besten verstandene katalytische Oberflächenreaktion darstellt [10, 18, 13, 15, 16, 17, 20, 19]. Hier soll nur quantitativ darauf eingegangen werden, welche Informationen aus dieser Art von Experimenten gewonnen werden können, während eine weiterführende und detaillierte Studie der Kinetik der CO-Oxidation speziell auf dem System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) in Kapitel 5 Abschnitt 5.2 (bzw. [Abschnitt 5.2.3](#)) erfolgen wird bzw. in [2, 3, 4] nachzulesen ist. Wie im vorherigen [Abschnitt 4.5](#) wurde auch für diese Experimente das Modellkatalysatorsystem durch wiederholte O<sub>2</sub>- und CO-Behandlung stabilisiert und im Anschluß daran die Oberfläche mit CO bei einer Probertemperatur von 366 K gesättigt. Das Experiment selbst lief elektronisch gesteuert in folgenden Schritten automatisiert ab:

1. Aufnahme eines FTIR-Referenzspektrums mit einer spektralen Auflösung von 8 cm<sup>-1</sup> und einer Datenerfassungszeit von 21 s;

- O<sub>2</sub>-Puls aus der Effusivquelle für 6 s bei einem Strahlfluß von  $6,5 \cdot 10^{13}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ;
- Aufnahme eines IR-Spektrums (FTIR-Spektrometer) nach jedem CO-Gaspuls; gleichzeitig dazu Aufnahme der integralen CO<sub>2</sub>-Produktionsrate (korrigiert um in einem Blindexperiment bestimmten CO<sub>2</sub>-Anteil, der als Reaktion auf den O<sub>2</sub>-Puls zustande kommt) und des O<sub>2</sub>-Hintergrundgasdruckes (stationäres QMS).

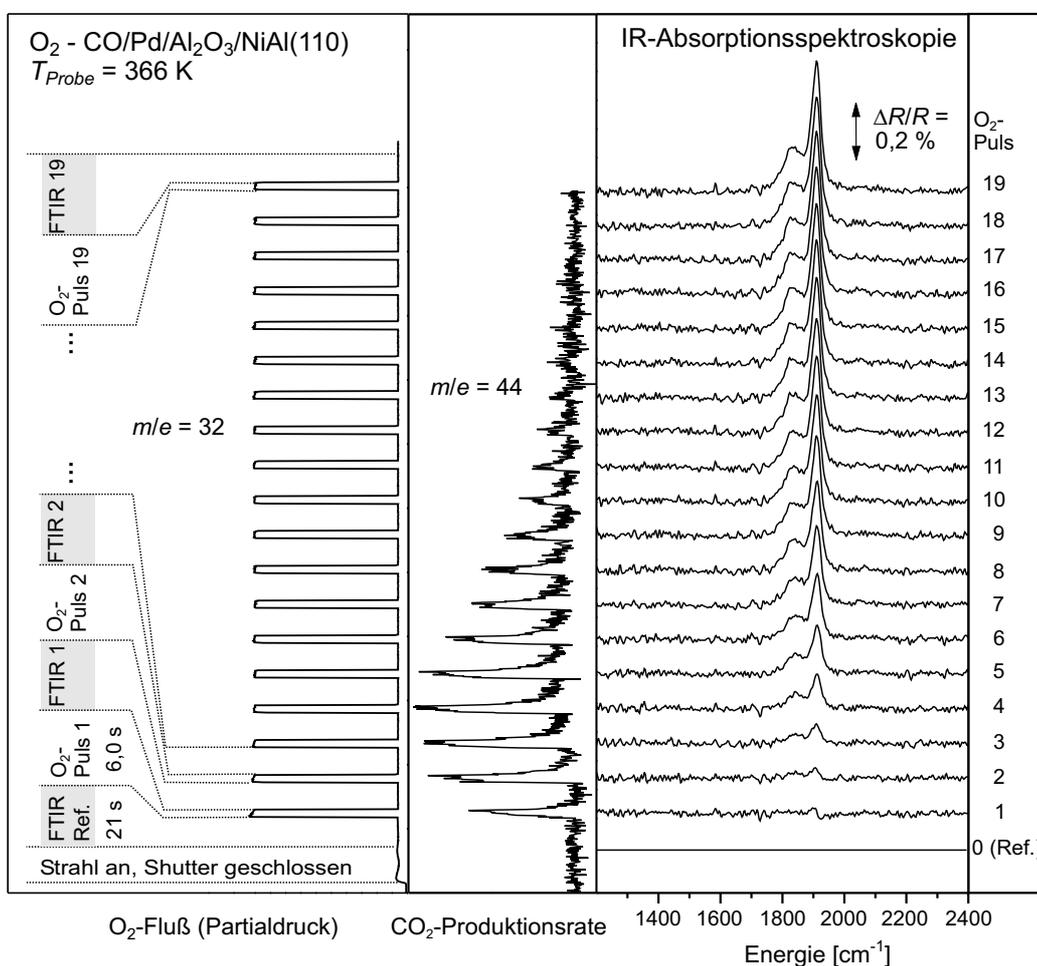


Abbildung 4.9: Experiment zur CO-Oxidation: gepulster O<sub>2</sub>-Strahl (Effusivquelle 1) auf das mit CO gesättigte System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110); gleichzeitige Messung des O<sub>2</sub>-Partialdrucks (links), der CO<sub>2</sub>-Produktionsrate (mitte) und der IR-Absorptionsspektren (rechts)

Die Ergebnisse bzw. Informationen, die man aus diesen Messungen ziehen kann, sind im folgenden aufgelistet:

- Ausgehend vom ursprünglichen  $O_2$ -Puls, dessen Form auf der Zeitskala des Experiments rechteckig erscheint, zeigt der  $CO_2$ -Puls als Antwort darauf deutlich langsamere Anstiegs- und Abfallzeiten. Verantwortlich ist dafür die begrenzte Rate der Oberflächenreaktion, deren kinetische Parameter aus der Kurvenform ableitbar sind [11, 10].
- Die Einhüllende des Kurvenverlaufs entspricht dem gesamten  $CO_2$ -reaktiven  $O_2$ -Haftkoeffizienten in Abhängigkeit der CO-Bedeckung. Da CO die Adsorption von  $O_2$  unterbindet, erhält man bei hohen CO-Bedeckungen einen ansteigenden reaktiven Haftkoeffizienten bevor eine CO-Abnahme und  $O_2$ -Koadsorption zu einer fallenden  $CO_2$ -Produktionswahrscheinlichkeit führt.
- Die parallel aufgenommenen IR-Spektren geben Auskunft über die Besetzung der verschiedenen Adsorptionsplätze, die das für die Reaktion verbrauchte CO einnimmt. Neben dieser Information kann man durch eine Bedeckung-Absorptions-Kalibrierung quantitative Aussagen zur Oberflächenbedeckung machen. Diese Kalibrierung läßt sich relativ einfach durch eine gleichzeitige Messung von Haftkoeffizient und IR-Absorption durchführen.

Somit dient die IR-Spektroskopie, gleichzeitig mit dem oben beschriebenen Gasphasennachweis, als qualitative und quantitative Technik, um mit einer Messung Adsorptionsplatz bzw. Bindungsart und Bedeckung einer Oberflächenspezies zu bestimmen.



# Kapitel 5

## Messungen

Das Zusammenwirken der drei modulierbaren Molekularstrahlquellen und der unterschiedlichen Nachweis- und Spektroskopiemethoden dieser Anlage dient der Durchführung verschiedener Molekularstrahlexperimente. Somit ist man in der Lage, ein Verständnis für heterogene katalytische Reaktionen auf komplexen Modellkatalysatorsystemen auf mikroskopischer Ebene zu bekommen. Nach den Testmessungen zur Charakterisierung und zur Darstellung der Möglichkeiten bzw. des Zusammenwirkens der Komponenten in [Kapitel 4](#), behandelt dieses Kapitel wissenschaftlich neuartige Messungen, Ergebnisse und Erkenntnisse zur CO- und O<sub>2</sub>-Adsorption / -Desorption bzw. zu Sauerstoffhaftkoeffizienten und zur CO-Oxidation, sowohl im 'steady state' als auch im transienten Modus, auf dem Trägermodellkatalysator Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) unter verschiedenen Bedingungen. Im Gegensatz zu Einkristallobertflächen können bei oxidgetragenen Metallkatalysatoren eine Reihe zusätzlicher kinetischer Effekte die CO- / O<sub>2</sub>-Adsorption und CO-Oxidation beeinflussen. Von Relevanz sind dabei Trägereffekte und Wechselwirkungen mit der Trägersubstanz oder die Anwesenheit bestimmter Adsorptions- bzw. Defektplätze, die es in Bezug auf die Adsorption und Reaktionen zu untersuchen gilt. Trotzdem existieren bisher nur wenige entsprechende Studien, da diese Systeme komplexer Natur sind und somit bisher experimentell relativ schwer zugänglich waren. Erst durch die Entwicklung genannter Trägermodellkatalysatorsysteme ([Kapitel 4 Abschnitt 4.1](#)) wurden solche Experimente zur Adsorption und Reaktivität stark vereinfacht, indem diese Modellkatalysatoren, die wichtige Eigenschaften der Realkatalysatoren besitzen, aber bei weitem nicht deren Komplexität aufweisen, recht leicht zugänglich für experimentelle Techniken in der Oberflächenanalyse sind.

## 5.1 O<sub>2</sub>-Adsorption auf und Wechselwirkung von O<sub>2</sub> mit Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)

Sowohl die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Pd-Oberflächen als auch die Bildung von Sauerstoffdepots unterhalb der Pd-Oberfläche bzw. im Pd-Festkörper (oder an anderer Stelle des Modellkatalysators) und deren Einfluß auf weitere Aktivitäten des Modellkatalysators ist Gegenstand vieler Studien und Diskussionen [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 25, 76, 77, 46, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 19, 87, 88, 89, 90, 18]. Trotz dieser Untersuchungen bestehen weiterhin große Bemühungen, dieses System noch besser zu verstehen, da bisher Schwierigkeiten in der Identifikation dieser Sauerstoffzustände im Festkörper und unterhalb der Oberfläche bestehen, es an quantitativen Untersuchungen in bezug auf das Adsorptions- und Reaktivitätsverhalten fehlt und nur wenig über die Defektstruktur der Oberfläche bekannt ist. Die zahlreichen Studien zur Sauerstoff-Palladium-Wechselwirkung auf Pd-Einkristallobereflächen [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 25, 76, 77, 46, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85] ergaben, daß Sauerstoff auf Pd(111) anfänglich in einem physisorbierten Zwischenzustand eingefangen wird und anschließend chemisorbierte Zustände besetzt [81, 82], wobei ab Temperaturen von 200 K der molekular adsorbierte Sauerstoff dissoziiert [25]. Um 300 K bildet sich relativ schnell eine Bedeckung  $\Theta$  bis zu 0,25 Monolagen aus [46], gefolgt von langsam wachsenden Oberflächenbedeckungen bei höheren Temperaturen [85]. Weiterhin gibt es einige Belege dafür, daß sich bei erhöhten Temperaturen langsam Sauerstoffzustände unterhalb der Pd(111)-Oberfläche und im Pd(111)-Festkörper ausbilden [69, 71, 73, 74, 77, 78, 80, 83, 84, 85], welche im Laufe der Zeit zur Formation von PdO führen bzw. von einer Oxidbildung zumindest begleitet werden können [72, 83]. Bezogen auf die Defektdichte der jeweiligen Pd-Probe, welche starken Einfluß auf die Kinetik der Sauerstoffaufnahme in den Pd-Festkörper haben kann, existieren hinsichtlich des Ursprungs der Diffusion von Sauerstoff in das Metall sich widersprechende Beobachtungen [71, 73, 74]. In der Literatur sind dazu Studien zu finden, die die Sauerstoffbewegung in die unteren Oberflächenregionen eines Pd(111)-Einkristalls sowohl bei niedrigen Proben temperaturen von 523 K und einer geringen Sauerstoffexposition von 40 L (1 Langmuir = 10<sup>-6</sup> Torr s) beobachten [85], als diese Diffusion auch bei noch kleineren Temperaturen um 300 K in Betracht ziehen [77]. Darüber hinaus zeigen weitere Messungen Indizien dafür, daß auf kleinen getragenen Pd-Deponaten eine relativ schnelle Sauerstoffdiffusion in den Festkörper stattfindet [19]. Das Wissen um die Bildung solcher

Sauerstoffzustände unterhalb der Metalloberfläche bzw. im Festkörper ist von Bedeutung, da solche Zustände in verschiedener Weise die katalytische Aktivität der Probe beeinflussen könnten. Bei Messungen zur CO-Oxidation auf Pd(110) wurde unter anderem diskutiert, ob die beobachteten kinetischen Oszillationen in der CO<sub>2</sub>-Produktion in Zusammenhang mit der Sauerstoffformation unterhalb der Oberfläche stehen [80, 89, 90]. Dabei wäre entweder das direkte Einwirken des Sauerstoffs auf die Reaktion oder die indirekte Beeinflussung der Kinetik in Betracht zu ziehen. Leisenberger et al. haben dagegen herausgefunden, daß bei niedrigen Temperaturen solche Sauerstoffzustände auf Pd(111) inaktiv gegenüber adsorbiertem CO sind [85], also keinen Beitrag zur CO-Oxidation liefern.

Obwohl bei oxidgetragenen Metallkatalysatoren eine Reihe zusätzlicher kinetischer Effekte (Trägereffekte und Wechselwirkungen mit der Trägersubstanz oder die Anwesenheit bestimmter Adsorptions- bzw. Defektplätze) die O<sub>2</sub>-Adsorption und CO-Oxidation beeinflussen können, existieren bisher nur wenige entsprechende Studien zur O<sub>2</sub>-Adsorption auf getragenen Pd-Partikeln [86, 19, 87, 88]. Dies resultierte aus der komplexen Natur und damit experimentell schweren Zugänglichkeit dieser Systeme und konnte erst durch die Entwicklung genannter Trägermodellkatalysatoren (Kapitel 4 Abschnitt 4.1) überwunden werden, da diese vergleichsweise leicht zugänglich für experimentelle Techniken in der Oberflächenanalyse sind. Entsprechend wurden für die folgenden Untersuchungen STM-Messungen (Scanning Tunneling Microscopy) an einer weiteren Apparatur [45] mit Adsorptions- und Reaktivitätsmessungen zur Sauerstoffadsorption und dessen Einfluß auf die CO-Oxidation (siehe auch Abschnitt 5.2.2), durchgeführt mit den in dieser UHV-Anlage realisierten Molekularstrahltechniken, kombiniert.

Für die Haftkoeffizientmessungen wurde der Sauerstoffstrahl in einer Überschallexpansion mit der elektromagnetisch betriebenen Düse des Überschallstrahls bei einem Basisdruck von 1,5 bis 2 bar hochreinem Sauerstoff (Reinheit > 99,999%) und einer Gastemperatur von 300 K erzeugt. Zur Durchführung des Experiments in einem geeigneten Zeitrahmen (wie schon bei den CO-Haftkoeffizientmessungen in Abschnitt 5.2.1) konnte mit Hilfe des nachgeschalteten mechanischen Choppers die Intensität des Strahls auf einen Wert von etwa  $2,0 \cdot 10^{13}$  Moleküle cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> reduziert werden. Bei dieser Intensität entspricht die Dauer einer Haftkoeffizientmessung von 600 s einer Gasdosis von näherungsweise 40 L (1 L = 10<sup>-6</sup> Torr · s). Die Erzeugung der O<sub>2</sub>- und CO-Strahlen der vor den Haftkoeffizientmessungen durchgeführten zyklischen

Reaktionsexperimente (alternierende Begasung der Probe mit  $O_2$  und  $CO$ ) erfolgte in den beiden Effusivstrahlquellen mit Düsenvordrücken von 1 bar und 0,5 bar des  $O_2$  und  $CO$  bei 300 K. Um die Reinheit des  $CO$ -Gases zu erhöhen, wurden weitere Bestandteile in einer  $N_2(l)$ -Kühlfalle vor Eintritt in die Düse eliminiert. Resultierende Strahlintensitäten für  $O_2$  und  $CO$  betragen jeweils  $7,6 \cdot 10^{13}$  und  $4,0 \cdot 10^{13}$  Moleküle  $cm^{-2} s^{-1}$ . Sämtliche Druckmessungen für die Haftkoeffizientdaten und die winkelintegrierten Messungen in der Gasphase gelangen mit dem stationären Quadrupolmassenspektrometer, welches durch Abdeckung mit dem rotierbaren Massenspektrometer nicht in direkter Sichtlinie mit der Probe stand.

Die auf diese Weise durchgeführten Untersuchungen werden zeigen, daß auf Katalysatorsystemen, die durch kleine oxidgetragene Pd-Deponate charakterisiert sind, also durch Aufbringung kleiner Pd-Partikel auf Oxiden entstehen, die Bildung von Sauerstoffzuständen unterhalb der Pd-Oberfläche, im Pd-Festkörper und wahrscheinlich sogar im Oxidträger selbst einen hoch effizienten Prozeß darstellt, der sogar in kinetischen Studien mit niedrigen Reaktionstemperaturen in Betracht gezogen werden muß. Wachstum und Struktur der Pd-Deponate und anderer Edelmetalle auf  $Al_2O_3/NiAl(110)$  sind in der Vergangenheit unter weitreichenden Bedingungen untersucht [5, 42, 41, 43] und die Ergebnisse entsprechend umfassend dargestellt worden [9]. Im folgenden [Abschnitt 5.1.1](#) beziehen sich die Messungen bei den  $CO$ -Oxidationszyklen nur auf eine Art von Präparationsbedingungen zu den Pd-Deponaten ( $T_{Probe,Aufdampf} = 300$  K, Pd-Bedeckung  $2,7 \cdot 10^{15}$  Atome  $cm^{-2}$ ), die in Kapitel 4 [Abschnitt 4.1](#) als Typ I vorgestellt und dort sowohl in ihrer Partikelgröße und -dichte als auch Inselstruktur charakterisiert wurden. Der anschließende [Abschnitt 5.1.2](#) zu den Sauerstoffhaftkoeffizienten umfaßt Messungen zu beiden Präparationsbedingungen, also Pd-Typ I und -Typ II ( $T_{Probe,Aufdampf} = 90$  K, Pd-Bedeckung  $0,7 \cdot 10^{15}$  Atome  $cm^{-2}$ ).

### 5.1.1 CO-Oxidationszyklen direkt nach Pd-Präparation

Vor den Messungen zu den Sauerstoffhaftkoeffizienten auf dem System  $Pd/Al_2O_3/NiAl(110)$  wird eine Testreihe zur  $CO$ -Oxidation vorgestellt, da diese als einfache und weithin bekannte Testreaktion dienen sollte und während dieser Messung erstmalig auffiel, daß das System nicht von Beginn an nach der Präparation stabile Eigenschaften aufweist. Zur  $CO$ -Oxidation existieren einerseits Untersuchungen von

Ertl und Engel [13] auf Pd(111) mittels Molekularstrahltechniken, andererseits sind auch einige Studien zu Trägermodellsystemen bekannt (Henry [18] und darin enthaltene Referenzen). Aus diesem Grunde wird hier nicht die CO-Oxidation an sich weiter vertieft, sondern die Wechselwirkung und der Einfluß des Sauerstoff auf das Modellsystem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) und damit auch auf die darauf ablaufende CO-Oxidation. Bei dem Experiment zur CO-Oxidation, dessen Ergebnis in [Abbildung 5.1](#) zu sehen ist, wurde die Probe direkt nach der Präparation mit CO gesättigt und auf die Reaktionstemperatur von 366 K geheizt. Anschließend folgte eine wechselnde Begasung der Oberfläche mit O<sub>2</sub> und CO durch die beiden Effusivstrahlquellen, deren Eigenschaften und Intensitäten oben genannt wurden. Gleichzeitig dazu wurde in der Gasphase die CO<sub>2</sub>-Produktion mit dem Massenspektrometer aufgenommen.

Betrachtet man den ersten Oxidationszyklus, nachdem die CO-bedeckte und -gesättigte Probe dem O<sub>2</sub>-Strahl ausgesetzt worden ist, beobachtet man anfänglich eine langsam einsetzende CO<sub>2</sub>-Produktion aufgrund des niedrigen reaktiven O<sub>2</sub>-Haftkoeffizienten, der zusätzlich durch den Effekt, daß adsorbiertes CO die O<sub>2</sub>-Adsorption und -Dissoziation verhindert, reduziert ist [13,91]. Diese Bedingungen ändern sich, wenn sich die CO-Bedeckung mit der Zeit abbaut und somit der O<sub>2</sub>-Haftkoeffizient gefolgt von der CO<sub>2</sub>-Produktionsrate ansteigt, bis die verbleibende CO-Bedeckung den limitierenden Faktor darstellt. In der anderen Richtung, wenn die Probe mit Sauerstoff bedeckt ist und man CO über den Effusivstrahlquelle anbietet, hemmt der adsorbierte Sauerstoff nicht die Haftung des CO, so daß die CO-Oxidation nach dem Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus im Prinzip sofort einsetzen kann und der Anstieg der CO<sub>2</sub>-Rate den Aufbau der CO-Konzentration auf der Oberfläche wiedergibt. Die folgenden Oxidationszyklen zeigen nun deutliche Veränderungen im Vergleich mit dem ersten Zyklus:

1. Das Maximum der CO<sub>2</sub>-Produktionsrate verschiebt sich bei der CO-vorbedeckten Oberfläche zu kleineren Zeiten und
2. die freigesetzte CO<sub>2</sub>-Menge von der mit Sauerstoff vorbedeckten Probe erhöht sich um das zwei- bis dreifache.

Erst nach etwa drei Oxidationszyklen stabilisiert sich das Reaktionssystem und es sind keine weiteren Änderungen in der Kinetik zu entdecken.

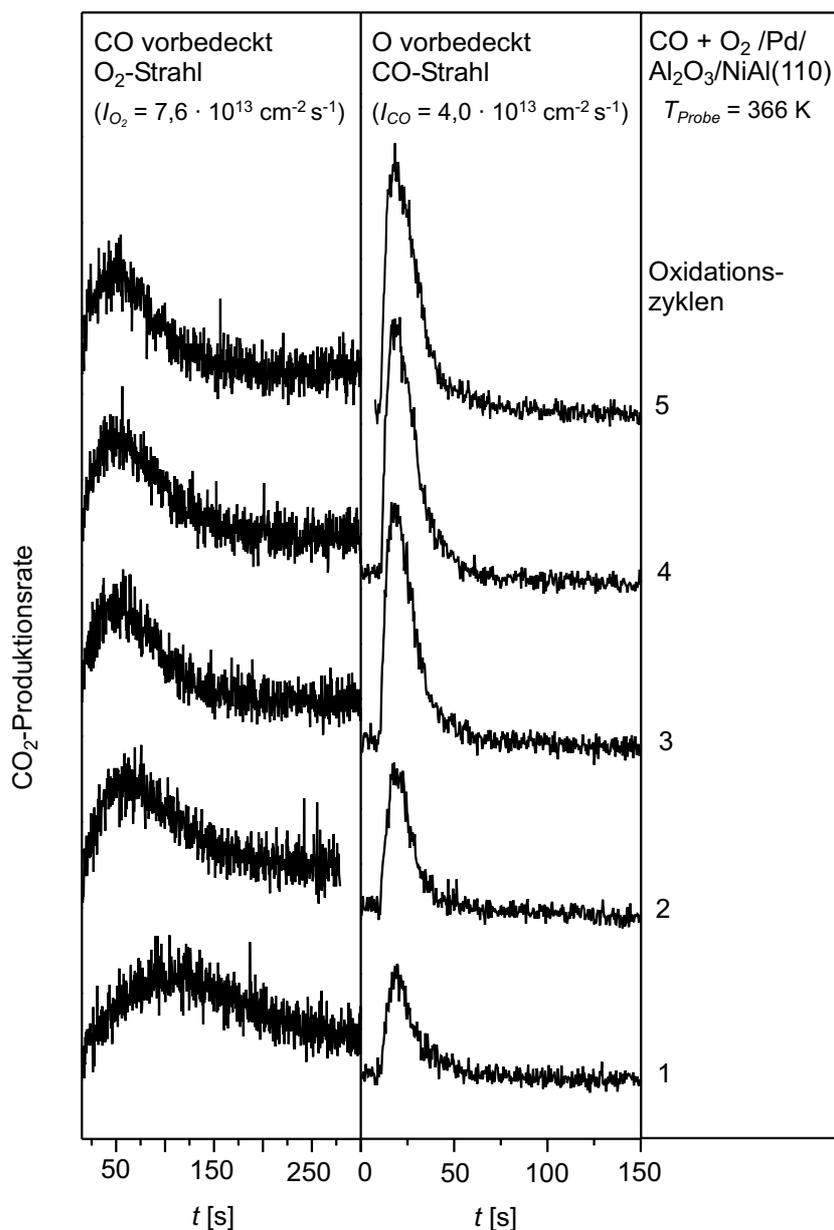


Abbildung 5.1: CO<sub>2</sub>-Produktionsrate während der Begasung der auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) aufgetragenen und mit CO vorbedeckten Pd-Deponate (Typ I) bei einer Probentemperatur von 366 K mit einem O<sub>2</sub>-Strahl (links) und der mit Sauerstoff vorbedeckten Pd-Teilchen mit einem CO-Strahl (rechts)

Die geringere CO<sub>2</sub>-Produktion innerhalb der ersten CO-Oxidationszyklen nach der O<sub>2</sub>-Begasung deutet an, daß zum Einschaltzeitpunkt des CO-Strahls weniger Sauerstoff für die Oxidationsreaktion zur Verfügung steht als in späteren Zyklen. Als Grund für die

sen Unterschied kann, wie im folgenden [Abschnitt 5.1.2](#) noch erläutert wird, eine entscheidende Restrukturierung der Pd-Deponate aufgrund der O<sub>2</sub>-Dosierung ausgeschlossen werden. Ebenso unwahrscheinlich erscheint die Desorption des Sauerstoff von der Probe im Temperaturbereich des vorliegenden Experiments, was verschiedene Arbeiten belegen [77, 78, 80, 85]. An dieser Stelle muß man sich auf einen weiteren Mechanismus, der einen Sauerstoffverlust zu Folge hat, berufen und zieht die Möglichkeit in Betracht, daß der Sauerstoff in das Probensystem diffundiert. Ist dieser Prozeß genügend schnell, führt er vor Einsetzen der Oxidationsreaktion zu einer Verarmung des Oberflächensauerstoffs und einem Aufbau an Sauerstoffzuständen unterhalb der Pd-Oberfläche, im Pd-Festkörper und im Träger. Bei niedrigen Temperaturen werden diese Zustände, in Übereinstimmung mit den Literaturdaten [85], als unzugänglich für die CO-Oxidationsreaktion angenommen. Solch eine zügige Sauerstoffdiffusion ist ebenso mit der in [Abbildung 5.1](#) zu beobachtenden verzögerten CO<sub>2</sub>-Bildung auf der CO-vorbedeckten Probe vereinbar. Die freigesetzte integrale CO<sub>2</sub>-Menge wird zwar nicht durch die Bildung der neuen Sauerstoffzustände beeinflusst, trotzdem konkurrieren dieser zusätzliche Reaktionskanal und die CO-Oxidation, was zu einer Verschiebung des CO<sub>2</sub>-Peaks führen kann.

### 5.1.2 Sauerstoffhaftkoeffizienten

Zur Untersuchung der Sauerstoffaufnahme des Katalysatorsystems Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) wurden die folgenden Messungen zum Sauerstoff-Haftkoeffizienten nach der 'King und Wells'-Methode [92, 93] für oxidgetragene Palladiumpartikel vom Typ I und II (siehe [Tabelle 4.1](#) und [Tabelle 4.2](#)) im Temperaturbereich von 100 bis 400 K durchgeführt. Eine typische Haftkoeffizientmessung, bei der mit dem stationären Massenspektrometer die Intensität (O<sub>2</sub>-Pulsrate) als Funktion der Zeit  $t$  aufgenommen wurde, ist in [Abbildung 5.2](#) zu sehen. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  läßt man den O<sub>2</sub>-Strahl in die Streukammer eintreten und mißt den O<sub>2</sub>-Partialdruck bzw. die O<sub>2</sub>-Pulsrate. Damit läßt sich der Haftkoeffizient  $S$  direkt aus dem Verhältnis des reduzierten O<sub>2</sub>-Partialdruckes zum Partialdruck bei  $S = 0$  (Haftwahrscheinlichkeit gleich null) bestimmen. Um daraus dann die gesamte Aufnahme bzw. den gesamten Verbrauch an Sauerstoff  $N_{O,ges}$  (markierte Fläche in [Abbildung 5.2](#)) abzuleiten, integriert man den Haftkoeffizienten  $S$  über die Zeit  $t$  bei bekannten Strahlfluß  $F$ . Da nach etwa 20 L O<sub>2</sub> der Haftkoeffizient unter die experimentelle Nachweisgrenze (1 bis 2 %) fiel, wurde die angebotene Sauerstoffdosis auf Werte um 40 L beschränkt.

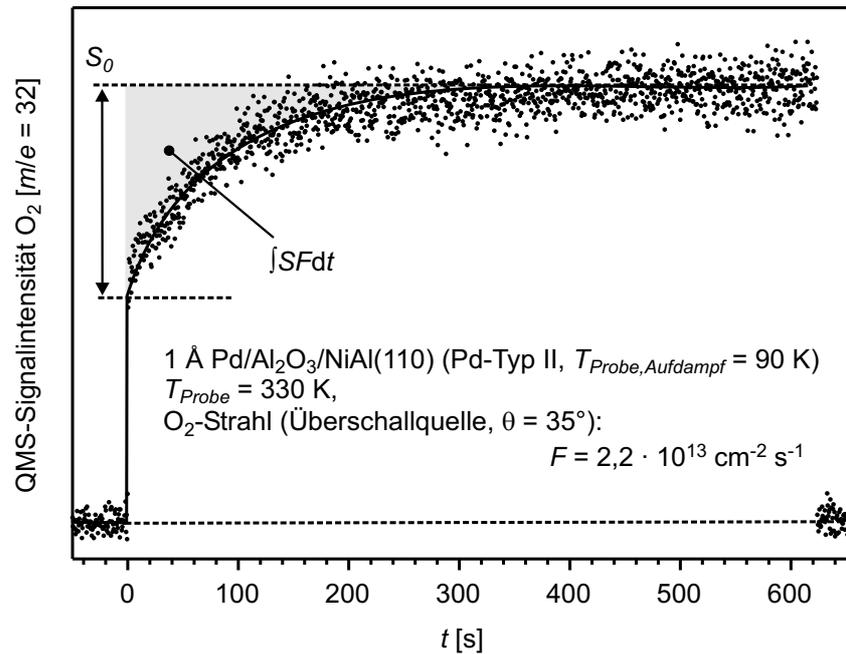


Abbildung 5.2: Sauerstoff-Haftkoeffizientmessung durch Aufnahme der  $O_2$ -Signalintensität im QMS vs. der Zeit während der  $O_2$ -Begasung des Systems Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) direkt nach der Pd-Präparation (Typ II,  $T_{Probe,Aufdampf} = 90$  K)

Die Messungen dienten unter anderem dem Beleg der Hypothese der (schnellen) Sauerstoffdiffusion in den Modellkatalysator. [Abbildung 5.3](#) zeigt dazu als Beispiel den über der Sauerstoffaufnahme (Angabe in O-Atome  $\text{cm}^{-2}$  und nicht  $O_2$ -Moleküle  $\text{cm}^{-2}$ !) aufgetragenen Haftkoeffizienten unter zwei verschiedenen Bedingungen. Verglichen werden der Sauerstoff-Haftkoeffizient für die frisch präparierte Probe (Pd-Typ I) bei 402 K ([Abbildung 5.3\(a\)](#)) und der Haftkoeffizient nach mehrfachen Begasungszyklen der Probe (Pd-Typ I) durch  $O_2$  und CO ([Abbildung 5.3\(b\)](#)). Im Falle der wiederholten  $O_2$ - und CO-Dosierung ([Abbildung 5.3\(b\)](#)) kann man die gesamte Sauerstoffaufnahme ( $N_{O,ges} = 3,0 \cdot 10^{14}$  O-Atome  $\text{cm}^{-2}$ ) in zwei Anteile zerlegen: (1) einen reaktiven Beitrag, der von der CO-Oxidation herrührt und (2) einen adsorptiven Beitrag. Die Menge an reagierendem Sauerstoff korreliert mit der CO-Bedeckung, die sich aus unabhängigen CO-Haftkoeffizientmessungen zu etwa  $1,5 \cdot 10^{14}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2}$  ergibt. Unter Beachtung der Strukturinformationen zu den aufgetragenen Pd-Deponaten (Typ I, siehe [Tabelle 4.1](#) und [Tabelle 4.2](#) in [Abschnitt 4.1](#)) entspricht dies einer CO-Bedeckung (pro Pd-Oberflächenatom nach [Tabelle 4.1](#)) von  $\Theta \approx 0,2 - 0,3$ . Dieser Wert stimmt mit der für eine Pd(111)-

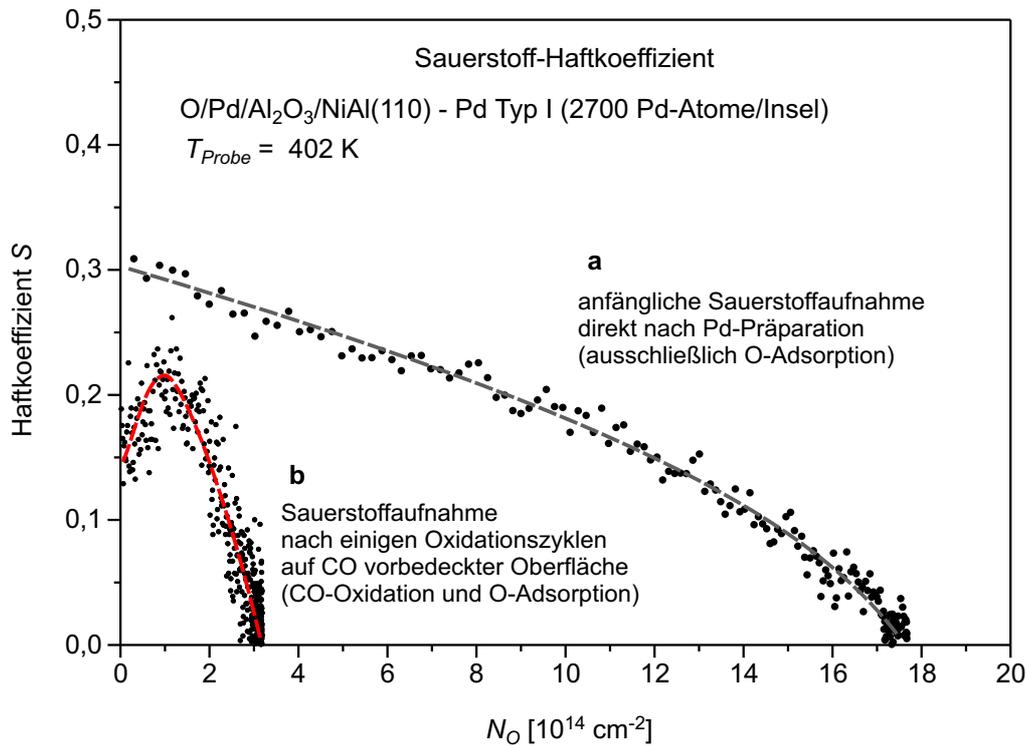


Abbildung 5.3: O<sub>2</sub>-Haftkoeffizient als Funktion des Sauerstoffverbrauches (in O-Atomen cm<sup>-2</sup>) für auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) aufgebrachte Pd-Teilchen (Typ I) bei 402 K (a) direkt nach der Pd-Präparation unter UHV-Bedingungen und (b) nach einigen O<sub>2</sub>- und CO-Begasungszyklen

Oberfläche unter ähnlichen Bedingungen erwarteten Bedeckung gut überein [70]. Folglich ergibt sich für die Dichte des atomar adsorbierten Sauerstoffs nach Ablauf der Oxidationsreaktion  $N_{O,ads} = 1,5 \cdot 10^{14}$  O-Atome cm<sup>-2</sup>, wobei dies einer Bedeckung  $\Theta$  von circa 0,2 bis 0,3 bezogen auf die Anzahl der Pd-Oberflächenatome nach Tabelle 4.1 entspricht. Auch dieser Wert erscheint recht plausibel, da bei Temperaturen um 300 K und höher von Pd(111)-Einkristallen bekannt ist, daß der Haftkoeffizient ab einer Oberflächenbedeckung von  $\Theta = 0,25$  sehr klein wird [46,85]. Der anfängliche Anstieg des Sauerstoffhaftkoeffizienten  $S_O$  in Abbildung 5.3(b) läßt sich durch den zuvor erwähnten CO-Hemmungseffekt erklären. Ganz zu Beginn verhindert das adsorbierte CO die Sauerstoffhaftung und damit die Dissoziation der O<sub>2</sub>-Moleküle (relevant für den Ablauf der CO-Oxidationsreaktion), wobei dann mit abnehmender CO-Bedeckung in der Anfangsphase die O-Haftwahrscheinlichkeit zunimmt, bis der adsorbierte Sauerstoff selbst den Haftkoeffizienten vermindert.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den direkt nach der Pd-Präparation aufgenommenen

nen Messungen des Sauerstoffkoeffizienten in [Abbildung 5.3\(a\)](#), so sieht man einen deutlichen Unterschied. Die Sauerstoffaufnahme  $N_{O,ges}$  gleich nach der Aufbringung der Pd-Partikel (Typ I) ist um ein Vielfaches größer und liegt im Bereich um  $N_{O,ges} = (1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{15}$  O-Atome  $\text{cm}^{-2}$ . Schätzt man nach [Tabelle 4.1](#) in Kapitel 4 [Abschnitt 4.1](#) mit der Pd-Bedeckung von  $2,7 \cdot 10^{15}$  Pd-Atome  $\text{cm}^{-2}$  und einem relativen Anteil an Pd-Oberflächenatomen von 0,2 die Anzahl der zur Verfügung stehenden Pd-Oberflächenatome ab, erhält man bei der Pd-Präparation nach Typ I einen Wert um  $0,5 \cdot 10^{15}$  Pd-Atome  $\text{cm}^{-2}$ . Selbst wenn jedes dieser Pd-Oberflächenatome ein O-Atom aufnahm, ist der beobachtete Sauerstoffverbrauch bei weitem zu groß, um mit der reinen Oberflächenadsorption erklärt werden zu können. [Abbildung 5.4](#) zeigt die Relationen der gesamten Menge an Palladiumatomen bzw. der Pd-Oberflächenatome auf dem Träger im Vergleich zur Anzahl der aufgenommenen Sauerstoffatome direkt nach der Pd-Präparation bzw. nach den CO-Oxidations-Reaktionszyklen, bei denen sich der Verbrauch anteilig aus der Oxidationsreaktion und der Sauerstoffadsorption zusammensetzt. Somit ist tatsächlich im zeitlichen Ablauf des Experiments (100 bis 1000 s) die erwähnte schnelle Sauerstoffdiffusion unter die Pd-Oberfläche und in das Metall bzw. in das Probensystem zu berücksichtigen. In Verbindung mit den nach einigen Reaktionszyklen durchgeführten Messungen der [Abbildung 5.3\(b\)](#), bei denen eine geringere Sauerstoffaufnahme vorliegt, wird nun klar, daß die sich im Palladium bzw. Modellkatalysator neu bildenden Sauerstoffzustände bei den vorliegenden Tem-

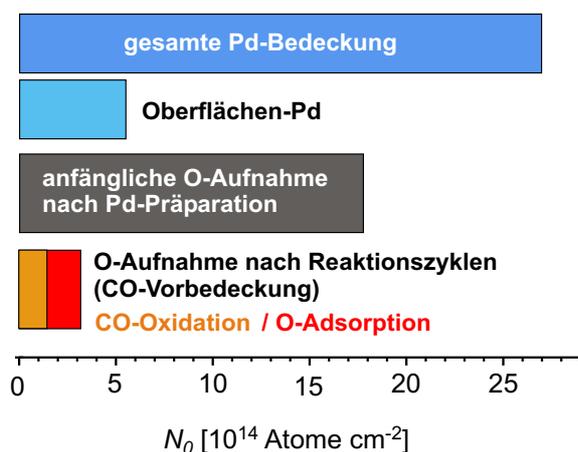


Abbildung 5.4: Gegenüberstellung der Atomanzahl der gesamten Pd-Bedeckung bzw. der Pd-Oberflächenatome auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  und der aufgenommenen Sauerstoffmenge des Probensystems direkt nach der Pd-Präparation bzw. nach einigen  $\text{O}_2$ - / CO-Begasungszyklen

peraturen nicht mit dem adsorbierten CO reagieren, da ansonsten auch nach den CO-Oxidationszyklen mehr Sauerstoff verbraucht werden müßte, um diese Depots wieder aufzufüllen. Wie zuvor auch schon angedeutet, steht diese Beobachtung nicht mit Studien auf Pd(111) [85] in Widerspruch.

Sämtliche Sauerstoff-Haftkoeffizientmessungen, derart wie in [Abbildung 5.2](#) und [Abbildung 5.3\(a\)](#) dargestellt, also nach der King-und-Wells-Methode [93,92] für verschiedene Temperaturen direkt nach der Pd-Präparation durchgeführt, sind in [Abbildung 5.5](#) und [Abbildung 5.6](#) jeweils für Pd-Typ I und II zusammengefaßt. Die jeweiligen Abbildungen zeigen einerseits den Anfangshaftkoeffizienten  $S_{O,0}$  für die noch unbedeckte Probe und andererseits den gesamten Sauerstoffverbrauch  $N_{O,ges}$ , bestimmt durch die Auftragung nach [Abbildung 5.3\(a\)](#), jeweils als Funktion der Probentemperatur  $T_{Probe}$ . Während die Darstellung in [Abbildung 5.5](#) für keine der beiden Pd-Typen eine erkennbare Temperaturabhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten  $S_{O,0}$ , also der Wahrscheinlichkeit, daß ein

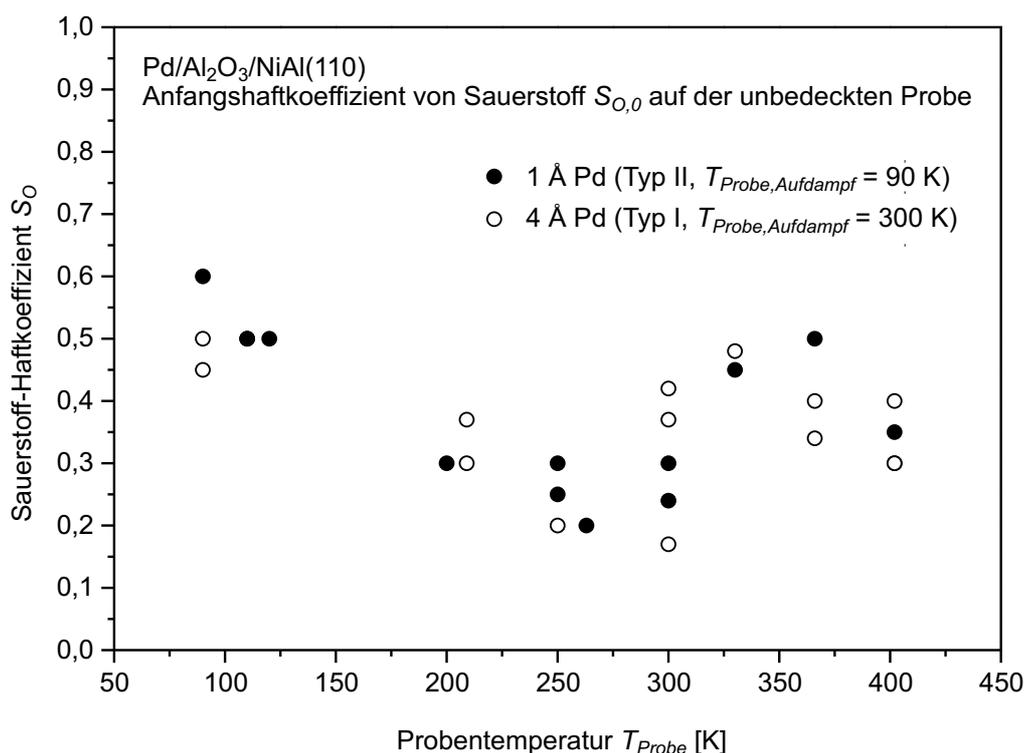


Abbildung 5.5: Anfangshaftkoeffizient  $S_{O,0}$  des Sauerstoffs auf dem sauerstofffreien Probensystem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) direkt nach der Pd-Präparation unter UHV-Bedingungen als Funktion der Probentemperatur für Pd-Typ I und II

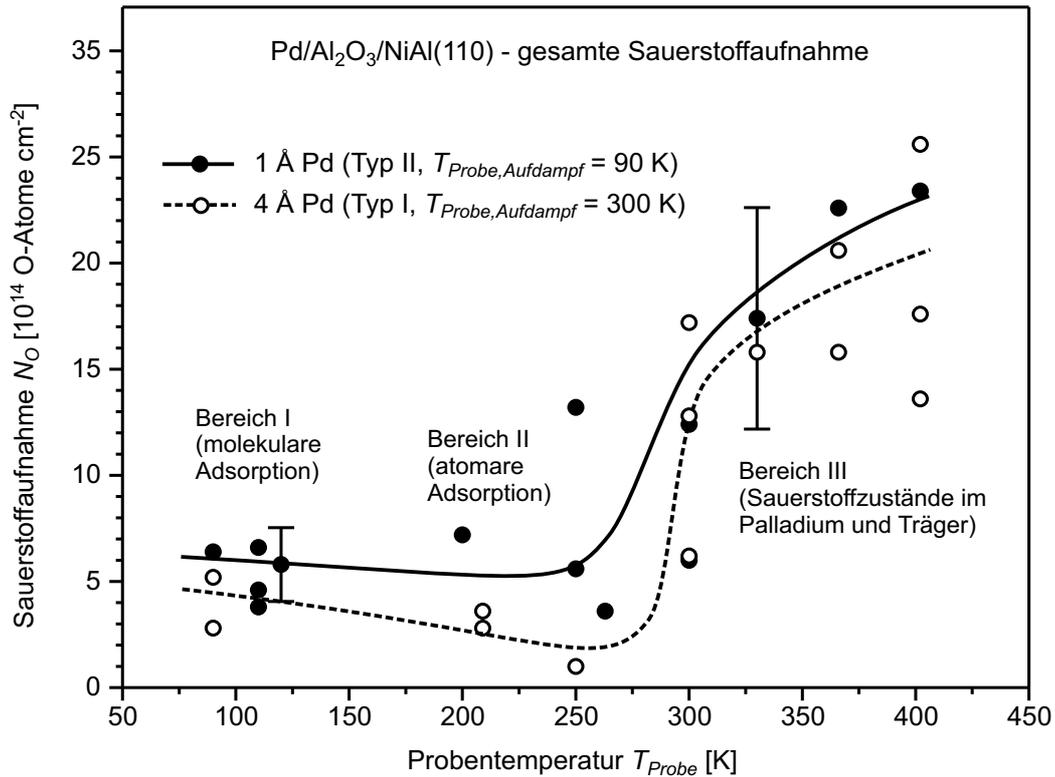


Abbildung 5.6: Gesamte Sauerstoffaufnahme  $N_{O,ges}$  des Probensystems Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) direkt nach der Pd-Präparation unter UHV-Bedingungen als Funktion der Proben­temperatur für Pd-Typ I und II - bestimmt aus Haftkoeffizientmessungen

Sauerstoffmolekül auf der unbedeckten Probenoberfläche verweilt, zeigt und auch kein Unterschied zwischen Typ I und II zu erkennen ist, ist in [Abbildung 5.6](#) eine Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme  $N_O$  durch Unterteilung in verschiedene Temperaturbereiche auszumachen. Anfangs findet man im Bereich von 100 bis 250 K einen niedrigen und langsam abnehmenden Verbrauch an Sauerstoff, dem ein beinahe stufenförmiger Anstieg im Temperaturbereich über 300 K auf einen mittleren Wert von etwa  $N_{O,ges} = (1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{15}$  O-Atome  $cm^{-2}$  für große Pd-Teilchen vom Typ I (5,5 nm) folgt. Bei den kleineren Pd-Teilchen vom Typ II (1,8 nm) wird über 300 K ein Wert von beinahe  $N_{O,ges} = 2,4 \cdot 10^{15}$  O-Atome  $cm^{-2}$  erreicht, wobei für beide Bedingungen ein weiterer Anstieg der Sauerstoffaufnahme bei höheren Temperaturen nicht auszuschließen ist (siehe jeweils eingezeichnete Kurvenverläufe). Ein Vergleich der beiden Kurven zeigt zusätzlich, daß auf den kleineren Pd-Deponaten (Typ II) die Sauerstoffaufnahme  $N_{O,ges}$  etwas größer und die Temperaturabhängigkeit nicht ganz so ausgeprägt erscheint, was mit der höheren Oberflächendefektdichte dieser Pd-Aggregate in

Beziehung stehen kann. Basierend auf Studien zur Sauerstoffadsorption auf Pd(111) kann man nun drei Adsorptionsbereiche unterscheiden, die bildlich [Abbildung 5.7](#) verdeutlicht:

1. Um 100 K hat man einen molekularen Adsorptionsprozeß [25] bei einer Sättigungsbedeckung von  $\Theta = 0,62$  [46] vorliegen. Mit den Strukturdaten aus [Tabelle 4.1](#) kann damit eine Sauerstoffaufnahme von etwa  $3,5 \cdot 10^{14}$  O-Atome  $\text{cm}^{-2}$  abgeschätzt werden, die mit den gemessenen Daten für die größeren Pd-Partikel in [Abbildung 5.6](#) vereinbar ist.
2. Bei höheren Proben Temperaturen geht man von einer dissoziativen Adsorption des Sauerstoff aus [25], die von einer deutlich geringeren Sättigungsbedeckung  $\Theta$  begleitet wird. Bei 300 K hat man auf Pd(111) eine Bedeckung von  $\Theta = 0,25$  gemessen [46], was wiederum recht gut mit den experimentellen Daten zu den größeren Teilchen übereinstimmt.
3. Im Temperaturbereich über 250 K nimmt der Sauerstoffverbrauch im Gegensatz zu Daten bei Einkristallen rasch zu. Die hohen Werte von  $N_{O,ges} \geq (1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{15}$  O-Atome  $\text{cm}^{-2}$  für Pd-Typ I und  $N_{O,ges} \approx 2,4 \cdot 10^{15}$  O-Atome  $\text{cm}^{-2}$  für Pd-Typ II, die letztlich erreicht werden, können sinnvoll nicht mehr nur durch reine Adsorption, sondern nur durch eine zusätzliche Diffusion von Sauerstoff in den Festkörper erklärt werden. Eine Abschätzung der Atomdichte an der Oberfläche der Pd-Inseln nach [Tabelle 4.1](#) ergibt für Typ I (5,5 nm)  $0,54 \cdot 10^{15}$  Pd-Atome  $\text{cm}^{-2}$  und für Typ II (1,8 nm)  $0,42 \cdot 10^{15}$  Pd-Atome  $\text{cm}^{-2}$ , was noch nicht einmal ausreichte, wenn jedes Pd-Atom ein O-Atom aufnahm und somit für einen weiteren Verbrauchskanal des Sauerstoffes spricht.

Für Punkt (3) muß man im Prinzip zwei Kanäle der Festkörperdiffusion in Betracht ziehen. Als erstes erhärtet sich die Annahme, daß der adsorbierte Sauerstoff in das innere der Pd-Deponate diffundieren kann und das Palladium einen Zustand zwischen reinem Pd und PdO erreicht. Wie schon zuvor diskutiert, scheint dieses Verhalten vor allem bei einer defektreichen Pd-Oberfläche wahrscheinlich. Daneben existiert dennoch ein zweite Möglichkeit, die von einer Sauerstoffdiffusion durch den Oxidfilm und einer eventuell weiteren Oxidation dieser Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht bzw. des NiAl-Kristalls ausgeht. Vermittelt werden könnte dieser Diffusionskanal durch die vorherige Adsorption von Sauerstoff auf dem Palladium. Denn vorausgegangene Adsorptionsuntersuchungen an der reinen Oxidschicht haben

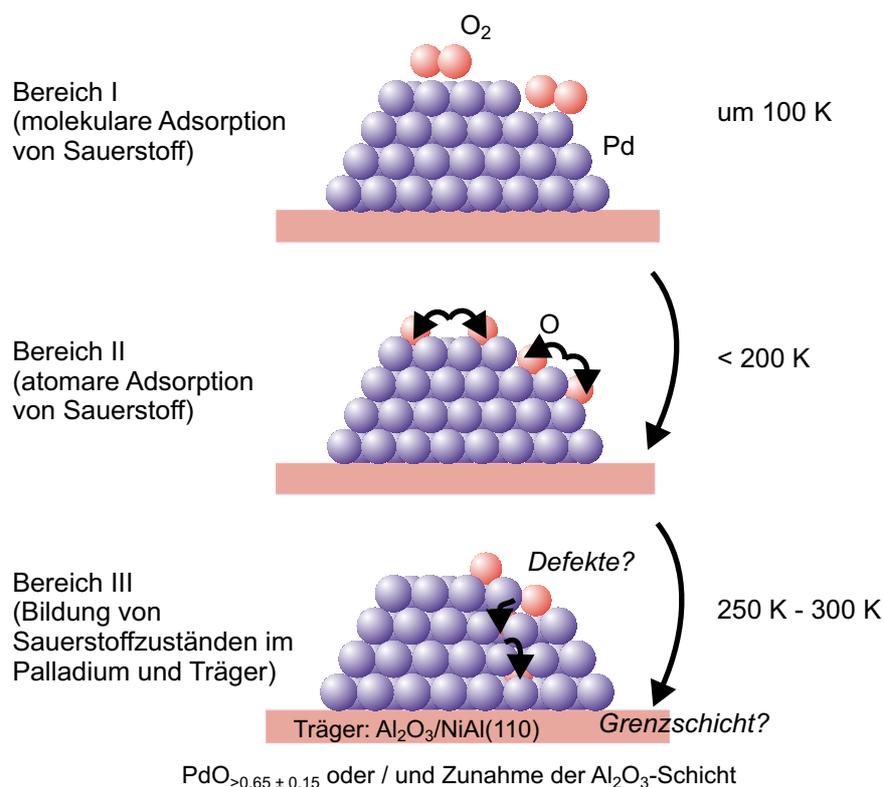


Abbildung 5.7: Adsorptionsverhalten von Sauerstoff auf Pd-Deponaten, gewachsen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110), in verschiedenen Temperaturbereichen der Probe: a)  $T_{Probe}$  um 100 K: molekulare Adsorption; b)  $T_{Probe} > 200$  K: Dissoziation von O<sub>2</sub> und atomare Adsorption; c)  $T_{Probe} > 250$  K: Bildung von Sauerstoffzuständen im Palladium und Träger

gezeigt, daß der Film sogar bei sehr hohen Dosierungen inert gegenüber dem Sauerstoff ist. Das heißt, kein molekularer Sauerstoff adsorbiert unter den in dieser Arbeit angewandten Bedingungen auf dem reinen Oxidfilm. Gemäß diesen Ausführungen schien die Annahme gerechtfertigt, daß der Oxidfilm in der betrachteten Temperaturregion als Diffusionsbarriere für den Sauerstoff agiert. Dann müßte aber bei höheren Temperaturen die Sauerstoffsättigung des Pd-Festkörperreservoirs unabhängig von der Probentemperatur sein. Hingegen ist sowohl für die kleineren (Typ II) als auch größeren (Typ I) Pd-Teilchen nach [Abbildung 5.6](#) definitiv keine Stagnation der Sauerstoffaufnahme bis zu den hier vorliegenden Temperaturen (450 K) auszumachen. Also scheint die Feststellung, daß die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht als Barriere wirkt, nur solange korrekt zu sein, bis Pd-Deponate auf dem Oxidfilm aufgebracht werden und damit als eine Art Katalysator für die Aufnahme von Sauerstoff auch in das Trägersubstrat agieren. Inwieweit der Einfluß des Sauerstoffs auf die Oxid-

schicht dann ein Rolle spielt und damit einen Beitrag für den Sauerstoffverbrauch  $N_{O,ges}$  liefert, muß mittels hochauflösender Photoelektronenspektroskopie (PES) geklärt werden. Solche Messungen wurden bei BESSY II in Berlin-Adlershof am Strahlrohr U49/1-PGM unter Verwendung eines großen Halbkugel-Energieanalysators durchgeführt und zeigten im Rahmen der Genauigkeit, daß es sehr wahrscheinlich zu einer weiteren Oxidation des NiAl-Kristalls und damit zu einer Zunahme des circa 5 Å starken Oxidfilms bzw. einer Einlagerung des Sauerstoffs in diese eigentlich als inert gegenüber dem O<sub>2</sub> angenommene Schicht kommt. Dieses Verhalten könnte, wie schon erwähnt, durch die Präsenz der Pd-Aggregate auf dem Oxidfilm gefördert werden. Auf jeden Fall sind Veränderungen im Elektronenspektrum der Oxidschicht klar erkennbar. Im Anhang dieser Arbeit werden die Messungen und Ergebnisse dazu näher erläutert. Ob dieser Umstand einen Einfluß auf die weiteren Betrachtungen mit sich führt, also daß neben der Tatsache, daß das System vor weiteren Messungen zur Kinetik stabilisiert werden muß, der eingelagerte Sauerstoff die Kinetik verschiedener Reaktionssysteme beeinflussen könnte (was bisher aber ausgeschlossen wurde), konnte nicht genau geklärt werden. Es ist nur zu beachten, daß die im folgenden gemachten Überlegungen durch einen systematischen Fehler behaftet sein werden, da der größte Teil des Sauerstoffs sehr wahrscheinlich auf andere Weise, also zur weiteren Oxidation des NiAl-Kristalls und damit für die Zunahme des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films, verbraucht wird und die Sauerstoffdiffusion in das Palladium nur einen vermeintlich geringen Teil ausmacht.

Geht man davon aus, daß der adsorbierte Sauerstoff in den Pd-Partikeln verbleibt, entspräche die genannte Sauerstoffaufnahme in Relation zur vollständigen Pd-Bedeckung einer Stöchiometrie von PdO<sub>0,65±0,15</sub>. Es würde sich also ein Zustand ausbilden, der zwischen Pd und PdO liegt. Hinter dieser hohen Sauerstoffaufnahme sinkt die reine Sauerstoffadsorption an der Oberfläche unter die Nachweisgrenze des Experiments. Bei dieser großen Menge an aufgenommenen und eventuell auch umgesetzten Sauerstoff muß man die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß Strukturveränderungen der Pd-Deponate als Ursache eine Rolle spielen bzw. zumindest im nachhinein auftreten könnten. Es existiert auch eine Arbeit, die von der morphologischen Veränderung getragener Pd-Partikel, hervorgerufen durch stark wechselwirkende Adsorbate, berichtet [87]. Solche stark wechselwirkenden Bedingungen liegen zwar nicht vor, trotzdem wurden STM-Aufnahmen vor und nach der Sauerstoffsättigung, daß heißt, nach einer wechselnden O<sub>2</sub>- und CO-Behandlung, durchgeführt, um durch einen Vergleich Aufschluß über die Gründe des veränderten Adsorptionsverhaltens zu bekommen. Die [Abbildungen 5.8\(a\) und \(b\)](#) zeigen STM-Aufnahmen nach der Pd-Präparation

und vor der Sauerstoffadsorption, während die [Abbildungen 5.8\(c\) und \(d\)](#) Bilder nach der O-Sättigung zeigen. Ein Vergleich beider Bedingungen offenbart, daß sich die große Sauerstoffaufnahme weder auf die Teilchendichte noch die Morphologie der Pd-Teilchen erkennen

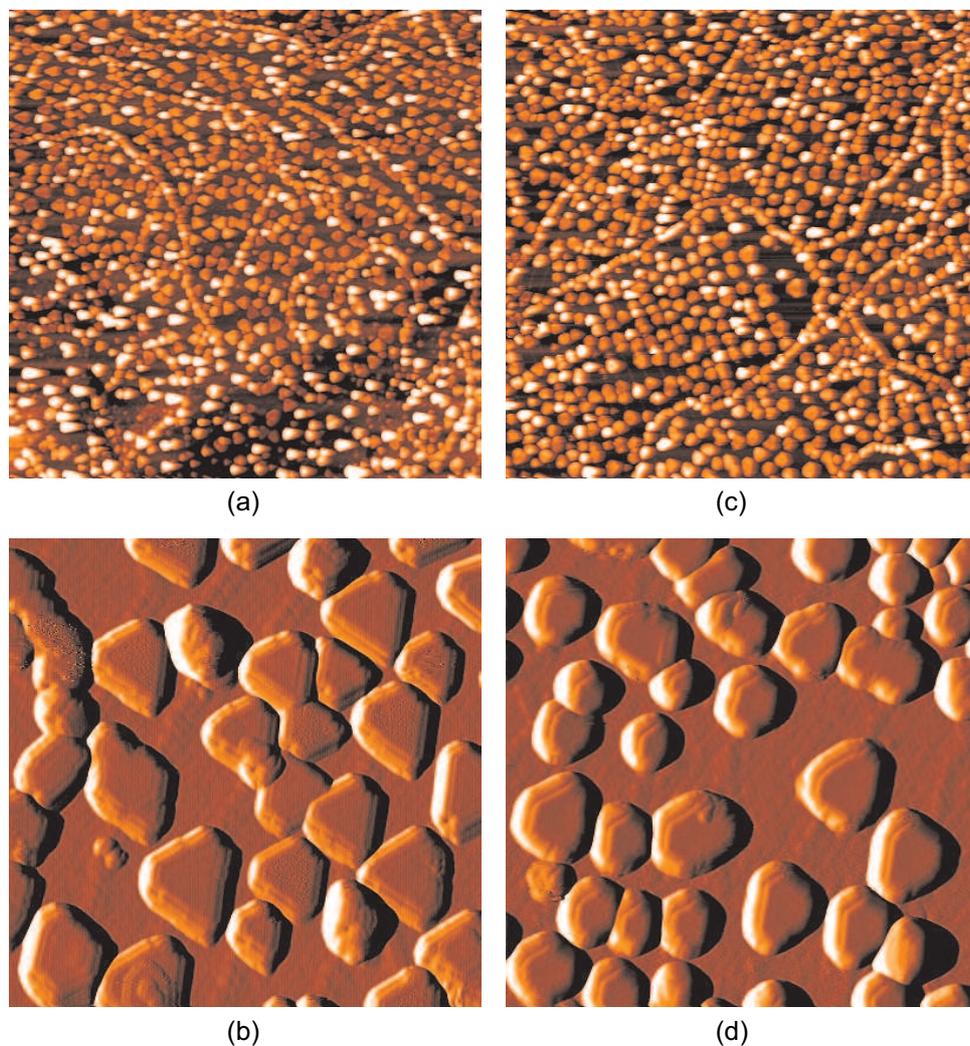


Abbildung 5.8: (a) STM-Bild (CCT, Constant Current Topography, 3000 Å x 3000 Å) der bei 300 K auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) gewachsenen Pd-Teilchen, nach einer Begasung von 50 L CO bei 300 K; (b) differenzierte STM-Bild-Vergrößerung der Pd-Teilchen (500 Å x 500 Å), Präparation wie in (a); (c) STM-Bild (CCT, 3000 Å x 3000 Å) der bei 300 K auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) gewachsenen Pd-Teilchen, nach drei Begasungszyklen mit Sauerstoff (100 L) bei 400 K und anschließender CO-Begasung (50 L); (d) differenzierte STM-Bild-Vergrößerung der Pd-Teilchen (500 Å x 500 Å) nach gleicher Behandlung wie in (c); Aufnahme sämtlicher STM-Bilder bei einer Proben­temperatur von 300 K

bar ausgewirkt hat. Ausschließlich eine etwas abgerundete Erscheinung der Teilchenkanten, interpretierbar als Anzeichen einer Verzerrung der Pd-Gitterstruktur infolge des eingebauten Sauerstoffs, ist zu entdecken. Einschränkend muß bemerkt werden, daß aufgrund von Wechselwirkungen mit der STM-Spitze und daraus folgenden möglichen Änderungen elektronischer Zustände innerhalb der Deponate, die ebenfalls die Erscheinung bzw. Größe der Pd-Deponate verfälschen können, die STM-Aufnahmen nicht unbedingt schlüssige Aussagen in Bezug auf moderate Änderungen der Teilchengröße zulassen. Für ein umfassendes Verständnis des Einbaus von Sauerstoff in die Pd-Kristallstruktur sind atomar aufgelöste STM- oder HR-TEM (high resolution transmission electron microscope)-Aufnahmen erforderlich. Letztlich könnten die kaum veränderten STM-Bilder aber auch eine Bestätigung dafür sein, daß der größte Teil des aufgenommenen Sauerstoffs nicht in das Palladium diffundiert, sondern auf andere Weise (Zunahme der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht durch weitere Oxidation des Kristalls) verbraucht wird.

Festzuhalten bleibt, daß ab Temperaturen zwischen 250 und 300 K die Pd-Deponate bzw. das gesamte Modellkatalysatorsystem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) innerhalb der Zeitabläufe von Haftkoeffizient- und Reaktivitätsmessungen große Mengen an Sauerstoff vereinnahmen und dabei das Palladium höhere Stöchiometrien (bis zu PdO<sub>>0,5</sub>) erreichen könnte bzw. es zu einer Verstärkung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht aufgrund einer weiteren Oxidation kommt. Sollte der vorrangige Verbrauchskanal die Diffusion in das Palladium sein, steht dies teilweise im Gegensatz zu Erkenntnissen über Pd-Einkristalloberflächen, auf denen Messungen einen deutlich langsameren Ablauf für diesen auch erst bei höheren Temperaturen einsetzenden Prozeß ergaben [85]. Dies wiederum unterstützt dann die unter vorliegenden Bedingungen gemachte Annahme und Beobachtung, daß der Sauerstoff bei diesem System größtenteils in die Trägersubstanz diffundiert und zu einer weiteren Oxidation führt. Damit stünde er definitiv nicht für die CO-Oxidationsreaktion zur Verfügung und es wäre auch dieses oben schon genannte Verhalten, daß der in das System diffundierte Sauerstoff bei Temperaturen bis 450 K nicht für Reaktionsprozesse an der Oberfläche aktivierbar ist, erklärt. Wie erwähnt, geht man davon aus, daß die Kinetik des Diffusionsprozesses in den Festkörper stark von der Defektdichte des Probensystems abhängt [71, 73, 74], was auch die vorliegenden Ergebnisse bestätigen, da die getragenen Pd-Nanokristalle verglichen mit Einkristallen ein System hoher Defektdichte darstellen. Neben Stufen-, Kanten- und Eckplätzen ist ebenfalls die Grenzschicht zwischen den Pd-Teilchen und der Oxidschicht zu berücksichtigen, da an dieser Stelle eine zusätzliche Verzerrung der Pd-Kristallstruktur auf-

grund der Wechselwirkung mit dem Trägeroxid hervorgerufen werden kann. Diese Effekte sind möglicherweise in der Lage, eine drastisch erhöhte Sauerstoffdiffusion in den Festkörper bzw. Träger bei kleinen Teilchen zu fördern. Eine frühere Studie berichtet tatsächlich von einer enorm großen Sauerstoffaufnahme des Systems Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei einer niedrigen Temperatur [19], wobei genaue Strukturangaben zu den Teilchen und eine systematische Temperaturabhängigkeit fehlen.

Damit ist bei der Untersuchung der Kinetik einer Testreaktion wie der CO-Oxidation auf getragenen kleinen Partikeln als Folge der vorangegangenen Ergebnisse selbst bei niedrigen Temperaturen der Einfluß der Festkörperdiffusion des Sauerstoffs unbedingt zu berücksichtigen. Um also während der Experimente zur Kinetik ein vollständig stabiles Modellsystem zu garantieren, benötigt ein entsprechender Stabilisierungsprozeß nach der Pd-Präparation relativ hohe Sauerstoffdosen. Indem das Modellkatalysatorsystem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) vor jeder Experimentierreihe mit Gasdosen von etwa 2000 L O<sub>2</sub> aus der Effusivquelle bei einer Proben temperatur von 400 K gesättigt wurde, wird dieser Tatsache Rechnung getragen.

## 5.2 CO-Oxidation

Die CO-Oxidationsreaktion stellt eine geeignete Testreaktion dar, da sie häufig Gegenstand von Untersuchungen sowohl auf Einkristallen als auch Trägermodellkatalysatoren (oxidgetragene Metalldeponate) war. Mittels Molekularstrahltechniken wurde die CO-Oxidation sowohl auf Pd-Einkristalloberflächen [13, 91, 94] als auch auf oxidgetragenen Pd-Partikeln [19, 18, 20, 17, 95] studiert, wobei Wachstum und Struktur der Pd-Deponate und anderer Edelmetalle auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) in der Vergangenheit unter weitreichenden Bedingungen untersucht [5, 42, 41, 43] und die Ergebnisse entsprechend umfassend dargestellt wurden [9]. Aber bis heute sind wesentliche Schritte innerhalb der Reaktionskinetik der CO-Oxidation, vor allem auf Systemen getragener Metallteilchen, noch nicht endgültig geklärt, weshalb diese Reaktion weiterhin sehr interessant bleibt und diesbezüglich neue Erkenntnisse liefern kann. Die in dieser Arbeit vorgestellte UHV-Anlage ermöglicht es nun, mit Molekularstrahltechniken und entsprechenden spektroskopischen Methoden neue Einblicke in den Ablauf mikroskopischer Prozesse, also der Kinetik und Dynamik der CO-Oxidation auf dem Katalysatorsystem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) zu bekommen und damit ein

besseres Verständnis für die gesamte Reaktion bzw. für die die Reaktion bestimmenden einzelnen Reaktionsschritte zu erlangen. Um ein Modellkatalysatorsystem zu erhalten, das sich völlig stabil während dieser Experimente verhält, wurde es nach den Erkenntnissen aus [Abschnitt 5.1.2](#) nach jeder Pd-Präparation und vor den Messungen hohen Sauerstoffdosen ausgesetzt. Dieser Stabilisierungs- bzw. Sättigungsprozeß, durchgeführt bei einer Proben-temperatur von 400 K, umfaßt O<sub>2</sub>-Dosen von etwa 2000 L aus der Effusivquelle. Anschließend erfolgten durch die zusätzliche Begasung mit CO noch einige CO-Oxidationszyklen, um eine endgültig stabile Oxidationskinetik zu gewährleisten.

Zum Verständnis des Adsorptionsverhaltens und der Reaktivität Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-getragener sauerstoffstabilisierter Pd-Partikel (nach O<sub>2</sub>-Dosen > 100 L) und zur Sicherstellung, daß diese Modelloberfläche im Verhalten prinzipiell einer typischen Pd-Oberfläche ähnelt, wurden Experimente zur CO-Adsorptions- / -Desorptionskinetik (mittels modulierter Molekularstrahltechniken) und zur Bestimmung der Aktivierungsbarriere des Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsschrittes der CO-Oxidation durchgeführt. Aus diesem Grunde behandelt der erste Abschnitt in diesem Kapitel nicht die CO-Oxidation, sondern Untersuchungen zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten und zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption des CO auf dem Modellsystem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110). Die daran anschließenden Abschnitte beinhalten dann die Messungen und Ergebnisse zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und zur Kinetik der CO-Oxidation, wobei die Untersuchung der CO<sub>2</sub>-Produktion sowohl im 'steady state' als auch im transienten Modus erfolgt. Ziel ist es festzustellen, inwieweit sich das Reaktionsverhalten des Modellsystems von dem des Einkristalls unterscheidet und wie diese Unterschiede experimentell zugeordnet werden können, wobei die Abhängigkeit von der Pd-Teilchengröße einen entscheidenden Untersuchungsgegenstand darstellt.

### 5.2.1 CO-Adsorption / -Desorption

Vor den Messungen von CO-Haftkoeffizienten und CO-Desorptionsenergien das Modellsystem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) betreffend, wurden mittels des Überschallstrahls und des rotierbaren Massenspektrometers winkelaufgelöste Streumessungen von CO an dem reinen Aluminiumoxidfilm durchgeführt. Aus diesen Messungen ist es möglich, die zwei Desorptionskanäle der gestreuten Moleküle zu extrahieren: eine direkt inelastisch gestreute

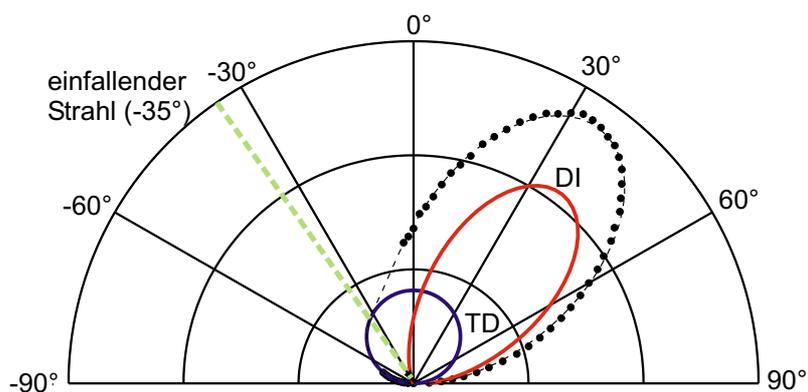


Abbildung 5.9: Winkelaufgelöste CO-Streuung von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  bei 298 K: Zerlegung in eine direkte inelastisch gestreute (DI) und eine eingefangene und anschließend desorbierende (TD) Komponente

Komponente (DI (direct inelastic)) und ein vor der Desorption eingefangener (adsorbierter) Anteil (TD (trapping-desorption)) wie dies in [Abbildung 5.9](#) dargestellt ist. Dabei wurden beide Anteile so gefittet, daß die resultierende Komponente (gestrichelte Linie) möglichst gut die gemessene Winkelverteilung wiedergibt. Bestimmt man diese beiden Komponenten der CO-Streuung von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  für verschiedene Proben-

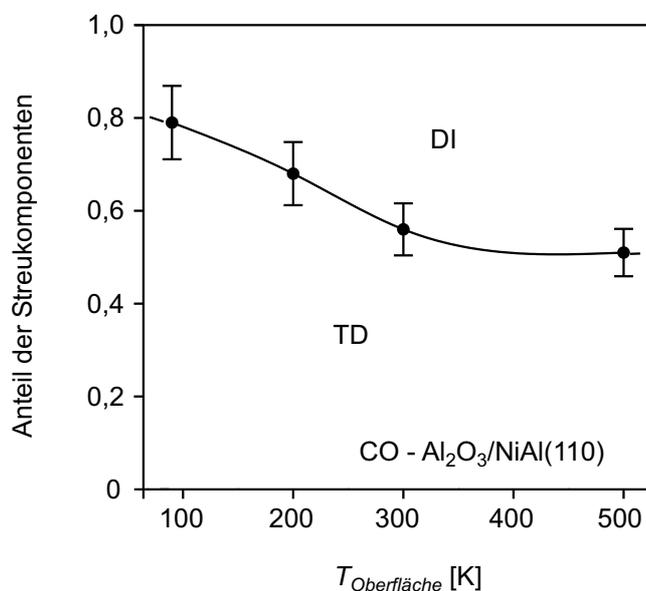


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit der gefitteten DI- und TD-Komponenten bei der CO-Streuung von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$

turen, erhält man die in [Abbildung 5.10](#) aufgetragene Abhängigkeit. Während bei höheren Oberflächentemperaturen beide Streu- bzw. Desorptionskanäle die CO-Rückstreuung von der Aluminiumoxidoberfläche zu gleichen Teilen bestimmen, überwiegt bei niedrigen Temperaturen der Beitrag des kurz eingefangenen und anschließend desorbierenden Anteils, da die Wahrscheinlichkeit für das Einfangen eines CO-Moleküls im Vergleich zur direkten inelastischen Streuung bei einer kalten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche deutlich ansteigt.

Abschließend sei angemerkt, daß eine echte Adsorption des CO-Moleküls auf dem System  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  nicht stattfindet, was auch durch entsprechende IR-absorptionsspektroskopische Aufnahmen nach Dosierung der Oberfläche mit CO belegt wurde. Es wurden keine Banden des Schwingungsspektrums eines auf einer Oberfläche gebundenen CO-Moleküls erkannt.

Betrachtet man das System  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ , bei dem 4 Å Pd bei 300 K auf die Aluminiumoxidoberfläche aufgebracht wurden (Pd Typ I, siehe [Kapitel 4 Abschnitt 4.1](#)), kann man bei Verwendung der Überschallstrahlquelle CO-Haftkoeffizienten bestimmen. Das Adsorptionsverhalten von CO auf Palladium und die Besetzung der verschiedenen Adsorptionsplätze ist in [Kapitel 4 Abschnitt 4.4](#) kurz dargestellt und kann in [\[9\]](#) nachgelesen werden. Typische Vor- bzw. Expansionsdrücke an der elektromagnetisch betriebenen Düse zur Erzeugung des CO-Strahls (CO, AGA, Reinheit > 99,996 %) aus einer Überschallexpansion lagen bei 2 bar. Die Gastemperatur betrug bei der Expansion 300 K, während die Strahlintensität mit Hilfe der verschiedenen Öffnungsverhältnisse zur Verfügung stehenden mechanischen Choppers auf etwa  $0,9 \cdot 10^{13}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  reduziert wurde, um die Messung in einem vernünftigen Zeitrahmen (einige zehn bis  $10^2$  s) durchführen zu können. Bei zu hohen Strahlintensitäten würde die Oberfläche in zu kurzer Zeit bedeckt sein und die mit der Methode von King und Wells [\[92, 93\]](#) erfolgte Messung der CO-Haftkoeffizienten aus dem mit dem stationären Massenspektrometer bestimmten Hintergrundgasdruck eine zu geringe zeitliche Auflösung und ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis aufweisen. [Abbildung 5.11](#) zeigt als Beispiel den Verlauf des CO-Haftkoeffizienten  $S$  als Funktion der CO-Bedeckung für die neu präparierte Pd-Probe bei 298 K. Aus der Messung bei  $T_{Probe} = 298$  K ergeben sich für den Anfangshaftkoeffizienten  $S_0$  der unbedeckten Probe (also der Wahrscheinlichkeit, daß CO auf der freien Oberfläche adsorbiert) ein Wert von 0,65 und für die vollständig gesättigte CO-Bedeckung  $N_{CO,ges}$  der Probenoberfläche ein Wert von  $2,9 \cdot 10^{14}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2}$ .

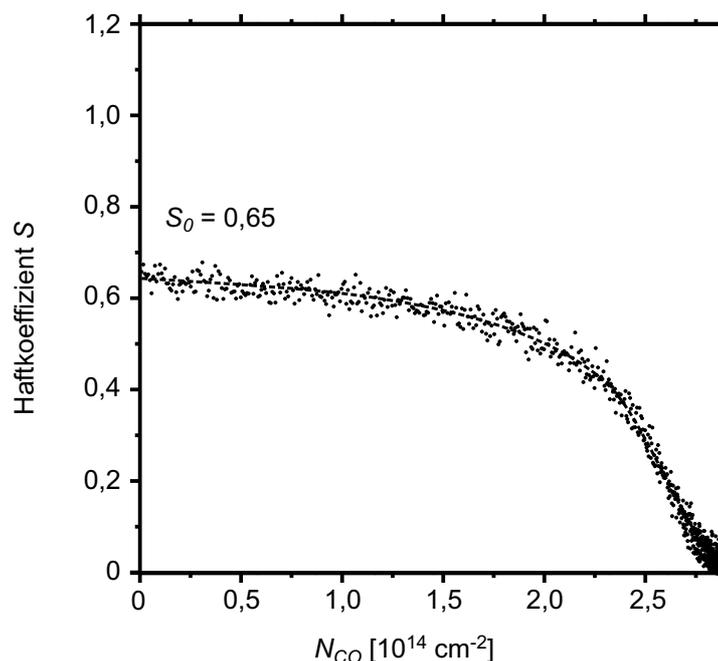


Abbildung 5.11: CO-Haftkoeffizient auf Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) (Palladium Typ I, 2700 Atome pro Insel) bei 298 K aufgetragen gegen die CO-Bedeckung

Erweitert man dieses Experiment, indem man Adsorptions- / Desorptionsmeßzyklen des CO über die Modulation des Molekularstrahls bei verschiedenen Proben temperaturen  $T_{Probe}$  durchführt, kann man CO-Desorptionsenergien bei niedrigen Bedeckungen bestimmen. Nach [Abbildung 5.12](#) (als Beispiel für die mit Pd-Typ I präparierte Probe) wurde die Probe dem modulierten CO-Strahl, erzeugt in der Überschallstrahlquelle mit einem Strahlfluß von ungefähr  $6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , ausgesetzt und der CO-Hintergrundgasdruck gleichzeitig mit der Modulation aufgenommen. Diese Daten mußten durch Entfaltung mit dem Kurvenverlauf, der aus der endlichen Pumpgeschwindigkeit in der Streukammer resultiert und damit nicht beliebig schnell ist, korrigiert werden. Dazu wurde der Abfall des CO-Druckes nach Ausschalten des Strahls bei sehr hoher Temperatur gemessen, da in diesem Fall die Desorptionszeit sehr kurz im Vergleich zur Pumpzeit des UHV-Systems wird. In dem CO-Signalverlauf aus [Abbildung 5.12](#) kann man zwei Bereiche klar unterscheiden:

1. Eine schnelle Reaktion aufgrund der direkten Streuung und der Adsorption / Desorption vom schwach wechselwirkenden Trägeroxid und
2. ein langsamerer Adsorptions- / Desorptionsbeitrag von den Pd-Teilchen.

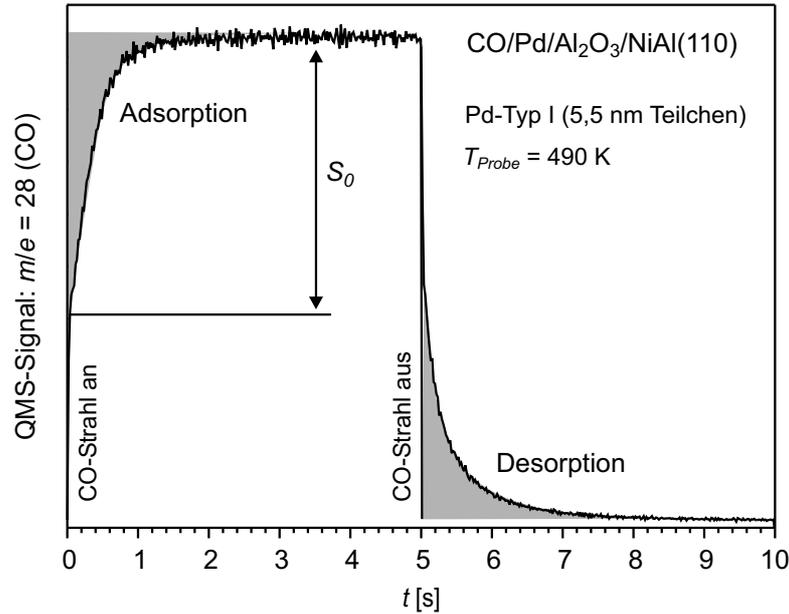


Abbildung 5.12: Messungen zur CO-Verweilzeit  $t_r$  auf dem sauerstoffstabilisierten System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) (Pd-Typ I, 5,5 nm Teilchen) unter Verwendung eines modulierten CO-Strahls zur Aufnahme von Adsorptions- / Desorptionszyklen bei  $T_{Probe} = 490$  K

Die Auswertung des zweiten Bereiches liefert für die beiden Pd-Präparationsbedingungen (Palladium vom Typ I und II) die in [Abbildung 5.13](#) bestimmten Verweilzeiten  $t_r$  des CO auf den Pd-Teilchen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Verweilzeiten  $t_r$  erhält man dann zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption  $E_{des}$  und des preexponentiellen Faktors  $A_{des}$  den in [Abbildung 5.14](#) dargestellten Verlauf, der sich aus der Auftragung des Logarithmus des dimensionslosen Wertes der Halbwertszeit  $\tau$  der CO-Desorption (Division von  $\tau$  durch s) über der inversen Proben temperatur  $T_{Probe}^{-1}$  ergibt. Die Steigung der Ausgleichsgeraden (gestrichelte Linie) ist dann die gesuchte CO-Desorptionsenergie  $E_{des}$ , wobei  $A_{des}$  (Schnittpunkt der Ordinate) die Zeitkonstante für unendlich hohe Proben temperaturen darstellt.  $\tau$  erhält man also aus dem Fit des exponentiellen Abfalls der Desorptionsrate ([Abbildung 5.13](#), korrigiert durch Entfaltung mit dem sich aus der endlichen Pumpgeschwindigkeit der Kammer ergebenden Kurvenverlauf), die man durch Messung des CO-Hintergrundgasdruckes mit dem stationären Massenspektrometer nach Ausschalten des CO-Strahls während der Modulationszyklen erhielt.

Anzumerken bleibt, daß die Desorptionsraten ausschließlich im Grenzbereich kleiner Be-

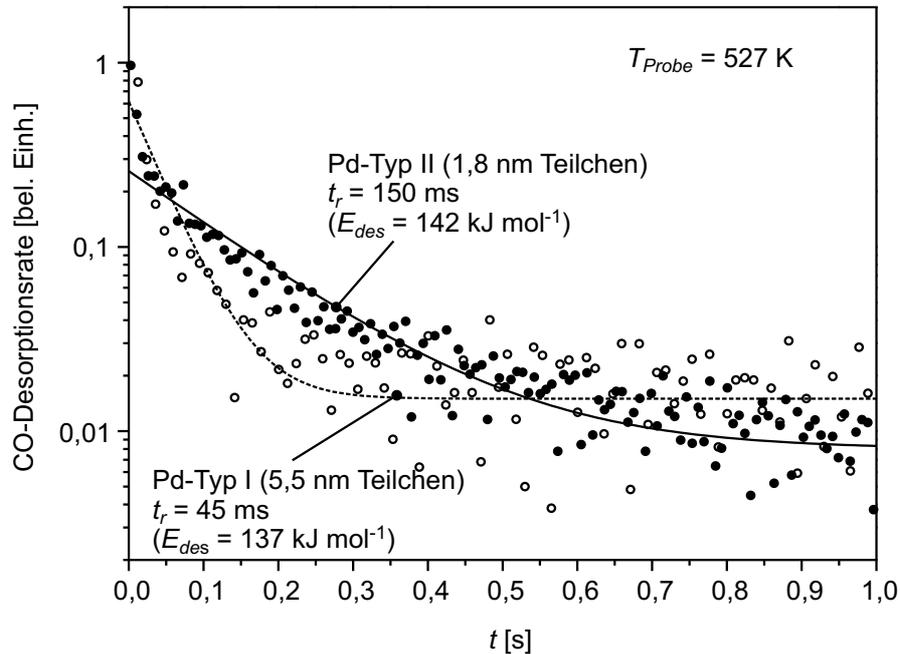


Abbildung 5.13: CO-Oberflächenverweilzeiten  $t_r$  auf dem sauerstoffstabilisierten System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) für zwei Arten von Pd-Teilchen (Typ I und II), bestimmt aus dem Fit des exponentiellen Abfalls nach Abschalten des CO-Strahls (Desorptionszyklus)

deckungen einen rein exponentiellen Abfall aufzeigen. Bei höheren CO-Bedeckungen aufgrund niedrigerer Temperaturen der Probe (rechts im Diagramm der [Abbildung 5.14](#)) resultiert die Desorption nicht alleine aus der Überwindung der Desorptionsbarriere  $E_{des}$ , sondern sie ist zusätzlich von der Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander abhängig. Aufgrund dieser abstoßenden Wechselwirkung erhöht sich die Desorptionsrate mit steigender CO-Bedeckung. Damit ergibt sich kein rein exponentiell abfallender Verlauf des Desorptionszyklus mehr, sondern es müssen verschiedene Bereiche im Abfall der Kurve aus [Abbildung 5.12](#) betrachtet werden. Der hintere Bereich des abfallenden Verlaufs resultiert rein aus der Abhängigkeit von der Desorptionsbarriere, weshalb für die Bestimmung der beiden  $\tau$ -Werte bei niedrigen Temperaturen nur dieser Bereich zur Ermittlung der Desorptionsenergie herangezogen wurde. Berechnet man für niedrige Temperaturen (hohe Bedeckungen)  $\tau$  aus dem beginnenden Abfall der Desorptionskurve, erhält man einen nahezu horizontalen Verlauf der Werte (durchgezogene Linie in [Abbildung 5.14](#)). Da die Datenpunkte unterschiedlichen Bedeckungen entsprechen, ist der horizontale Verlauf eine Folge der experimentellen Bedingungen. Auf die Berechnung der Halbwertszeit aus dem

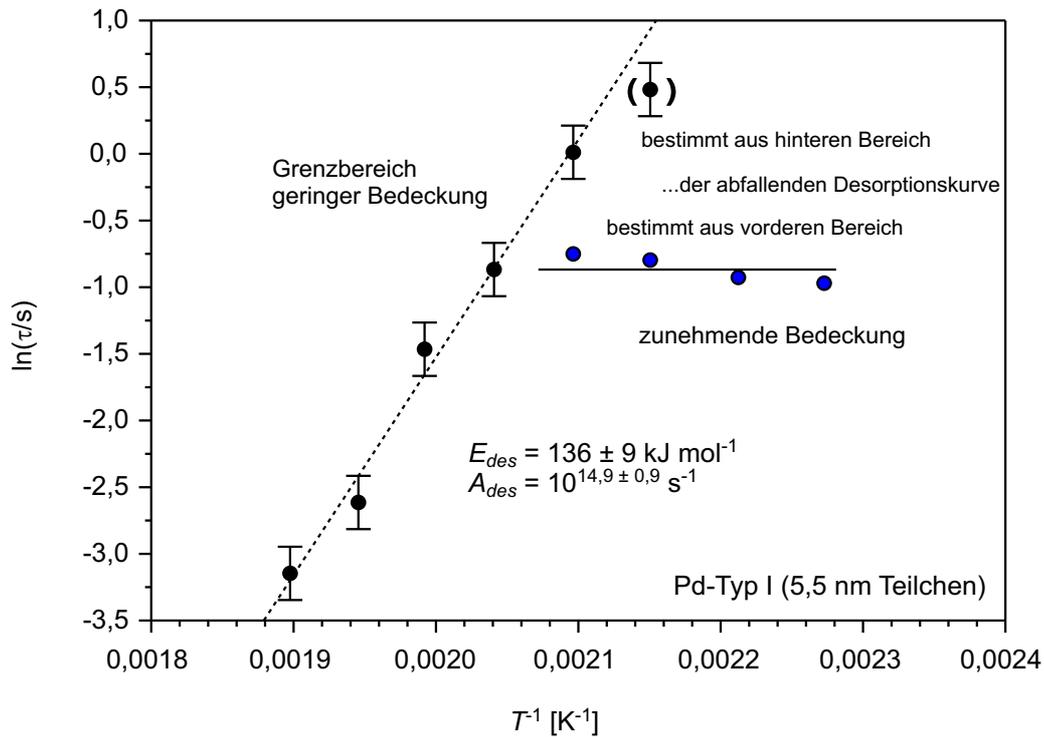


Abbildung 5.14: Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_{des}$  und der Zeitkonstanten  $A_{des}$  für die CO-Desorption vom sauerstoffstabilisierten System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) für geringe CO-Bedeckungen: modulierter CO-Strahl zur Aufnahme von Adsorptions- / Desorptionszyklen bei verschiedenen Proben temperaturen, um daraus Halbwertszeiten  $\tau$  der CO-Desorption von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) zu erhalten

hinteren Abfall für die beiden Meßpunkte bei niedriger Temperatur zur Bestimmung der Desorptionsenergie, für die  $\tau$  aus dem beginnenden Kurvenverlauf noch bestimmt wurde (horizontale durchgezogene Linie), wurde aufgrund des nicht mehr sinnvollen Zeitverhaltens verzichtet.

Die aus dem Experiment bei niedrigen Bedeckungen folgenden Werte für die CO-Desorptionsenergie  $E_{des} = (136 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$  und die Zeitkonstante  $A_{des} = 10^{(14,9 \pm 0,9)} \text{ s}^{-1}$  des Systems Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) für große, kristalline Pd-Partikel mit definierten Facetten (Pd-Typ I) stimmen gut mit den in der Literatur zu findenden Werten in Bezug der CO-Adsorption / -Desorption auf Pd(111)-Einkristallen überein ( $E_{des} = (134 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A_{des} = 10^{(14,4 \pm 0,8)} \text{ s}^{-1}$  [13]). Somit scheint das Adsorptionsverhalten des vorliegenden Modellkatalysators dem von Pd(111)-Einkristalloberflächen recht ähnlich zu sein.

Erwähnenswert ist weiterhin, daß man auf kleinen Pd-Teilchen (Pd-Typ II, 1,8 nm) eine etwas erhöhte Verweilzeit beobachtet ([Abbildung 5.13](#)). Dieser Anstieg der Verweilzeit äußert sich in einer Zunahme der Desorptionsenergie von ungefähr  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wenn man von gleichen Zeitkonstanten  $A_{des}$  ausgeht. In einem TPD-Spektrum (Temperature Programmed Desorption) würde dies einer Verschiebung der Desorptionstemperatur von circa 17 K entsprechen, was auch gut in Übereinstimmung mit Ergebnissen zur thermischen Desorption steht [[96](#)]. Ein ähnliches Verhalten, also Anstiege in der Desorptionsenergie, wurde auch für andere getragene Pd-Deponate beobachtet [[97, 98](#)]. Diese Unterschiede in der Bindungsenergie zwischen auf der Trägersubstanz aufgebrachtener Teilchen verschiedener Größe ist bei geringen Bedeckungen vergleichsweise moderat, wohingegen im Bereich hoher Bedeckungen eine deutlich ausgeprägtere Abhängigkeit von der Teilchengröße beobachtet wurde [[5, 9](#)]. [Tabelle 5.1](#) faßt die Ergebnisse zur CO-Desorption auf Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) unter den in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen zusammen:

Probensystem	$E_{des}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$A_{des}$ [s <sup>-1</sup> ]	$t_r$ [ms] ( $T_{Probe} = 527 \text{ K}$ )
Pd-Typ I	$136 \pm 9$	$10^{14,9 \pm 0,9}$	45
Pd-Typ II	142	$10^{14,9}$	150
Pd(111)	$134 \pm 8$	$10^{14,4 \pm 0,8}$	-

Tabelle 5.1: Aktivierungsenergien  $E_{des}$ , Zeitkonstante bzw. preexponentieller Faktor  $A_{des}$  und CO-Verweildauer  $t_r$  für die CO-Desorption auf dem System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) für Pd-Deponate vom Typ I und II (Typ II: kein experimenteller sondern angenommener Wert) und auf Pd(111)-Einkristallen (T. Engel [[70](#)])

Weiterhin kann man festhalten, daß mittels Messungen zur winkelaufgelösten CO-Streuung und von CO-Haftkoeffizienten, als auch Strukturdaten und Referenzdaten zum Verhalten bei Einkristallen eine vollständige quantitative Bestimmung der Adsorptions-, Streu- und Desorptionskanäle des CO auf dem System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) für Pd-Typ I erfolgen konnte. Die verschiedenen Kanäle und ihre Anteile für eine Proben temperatur von 298 K und einer geringen CO-Bedeckung sind [Abbildung 5.15](#) zu entnehmen. Da die Pd-Partikel etwa 20 % der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche bedecken, kann man für die Wahrscheinlichkeit, daß von den das System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) erreichenden CO-Molekülen diese die Substratoberfläche treffen,  $p_S = 0,80$  und für die Trefferwahrscheinlichkeit einer Pd-Insel  $p_{Pd} = 0,20$  annehmen. Erkennbar ist, daß bei dieser relativ niedrigen Adsorptions- bzw.

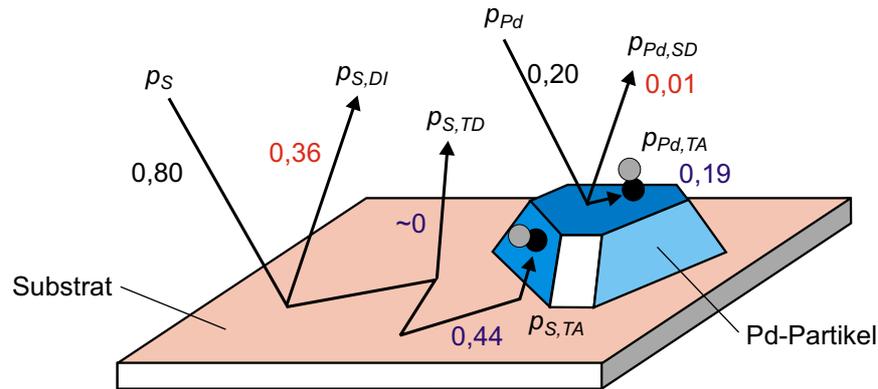


Abbildung 5.15: Adsorptions-, Streu- und Desorptionskanäle des CO auf dem System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) bei 298 K und einer geringen CO-Bedeckung

Reaktionstemperatur die über das Substrat (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vermittelte Adsorption ( $p_{S,TA} = 0,44$ ) gegenüber der direkten Adsorption ( $p_{Pd,TA} = 0,19$ ) des CO auf den Metaldeponaten dominiert. Die Wahrscheinlichkeit für den direkt inelastisch gestreuten Anteil vom Substrat beträgt  $p_{S,DI} = 0,36$ , während beim mit Pd-Teilchen bedeckten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)-System der Anteil der eingefangenen und anschließend von der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche desorbierenden CO-Moleküle ( $p_{S,TD}$ ) gegen null geht. Von den direkt auf die Pd-Teilchen auftreffenden CO-Molekülen wird nur ein sehr geringer Teil gestreut bzw. desorbiert nach der Adsorption wieder ( $p_{Pd,SD} = 0,01$ ).

### 5.2.2 Langmuir-Hinshelwood-Aktivierungsenergien

In den hier vorliegenden Messungen wurde festgestellt, daß die reduzierte Pd-Partikelgröße im Vergleich zu Einkristallen keinen nennenswerten Einfluß auf die Aktivierungsenergie des Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsschrittes hat und die Ergebnisse mit Messungen auf Pd(111) [13, 91] gut übereinstimmen, also beide Systeme ein ähnliches Reaktionsverhalten aufweisen. Dies ist um so bedeutender, da bei vergangenen Untersuchungen eine verringerte Aktivierungsbarriere auf kleinen Partikeln gefunden wurde [20].

Die Untersuchung der Reaktionskinetik im folgenden Experiment erfolgte auf dem vollständig mit Sauerstoff gesättigtem System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) (Pd Typ I, 2700 Pd-Atome pro Pd-Insel, siehe Tabelle 4.1), das heißt, unter den Bedingungen, bei denen das Modellkatalysatorsystem die in Abbildung 5.1 gezeigten konstanten Oxidationsraten, al-

so unveränderten  $\text{CO}_2$ -Raten aufwies. Erreicht wurde dieser stabile Zustand in diesem Falle durch Begasung der Probe bei Temperaturen zwischen 415 und 465 K mit einem  $\text{O}_2$ -Strahl (Dosis  $> 100$  L) aus einer Effusivquelle zur Sättigung des Probensystems und anschließend mit einem  $\text{CO}$ -Strahl, ebenfalls aus einer Effusivquelle, zum Abreagieren des Oberflächensauerstoffs und Belegung der Pd-Oberfläche mit  $\text{CO}$ . Durch die Einzelstreu-bedingungen der Molekularstrahlanlage ist es möglich, die Haftkoeffizienten der Reaktionspartner und die  $\text{CO}_2$ -Produktionsrate gleichzeitig zu messen. Für die kombinierten integrierten Reaktivitäts- / Haftkoeffizientmessungen wurde der Sauerstoffstrahl (bei der Begasung der  $\text{CO}$ -bedeckten Oberfläche mit  $\text{O}_2$ ) in einer Überschallexpansion mit der elektromagnetisch betriebenen Düse des Überschallstrahls bei einem Basisdruck von 2 bar hochreinem Sauerstoff (Reinheit  $> 99,999\%$ ) und einer Gastemperatur von 300 K erzeugt. Zur Durchführung des Experiments in einem geeigneten Zeitrahmen konnte mit Hilfe des nachgeschalteten mechanischen Choppers die Intensität des Strahls auf einen Wert von etwa  $0,5$  bis  $1,0 \cdot 10^{13}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  reduziert werden. Beim umgekehrten Experiment (siehe unten: Begasung der sauerstoffbedeckten Probe mit  $\text{CO}$ ) wurde der  $\text{CO}$ -Strahl (Reinheit  $> 99,996\%$ ) ebenfalls in der Überschallstrahlquelle unter ähnlichen Bedingungen erzeugt und wies folgende Parameter auf:  $p_{\text{Düsenwvordruck}} = 2$  bar,  $T_{\text{Gas}} = 300$  K,  $I_{\text{CO-Strahl}} = 0,9 \cdot 10^{13}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Die Druckmessungen für die Haftkoeffizientdaten nach der 'King und Wells'-Methode und die winkelintegrierten Messungen in der Gasphase erfolgten mit dem stationären Extrel-Quadrupolmassenspektrometer. Durch Abdeckung mit dem rotierbaren Massenspektrometer wurde der direkte Teilchenflug von der Probe in das Spektrometer unterbunden.

[Abbildung 5.16](#) zeigt ein Beispiel zu den Messungen und ausgewerteten Ergebnissen, bei denen die mit Sauerstoff bedeckte Probe dem  $\text{CO}$ -Strahl ausgesetzt war und gleichzeitig die  $\text{CO}_2$ -Produktionsrate und der  $\text{CO}$ -Haftkoeffizient gemessen wurden. Aus diesen parallel zueinander aufgenommenen Daten zum  $\text{CO}$ -Haftkoeffizienten in [Abbildung 5.16\(a\)](#) und zur  $\text{CO}_2$ -Produktionsrate in [Abbildung 5.16\(b\)](#) ist es möglich, relativ direkt die absolute Reaktionsrate  $r_{\text{CO}_2}$  in Abhängigkeit der Sauerstoffbedeckung  $N_{\text{O}}$  und der  $\text{CO}$ -Bedeckung  $N_{\text{CO}}$  zu bestimmen. Integriert man den  $\text{CO}$ -Haftkoeffizienten aus [Abbildung 5.16\(b\)](#), erhält man den gesamten  $\text{CO}$ -Verbrauch  $N_{\text{CO},\text{ges},\infty}$ , dessen Wert sich anteilig aus dem Beitrag zur  $\text{CO}$ -Adsorption und  $\text{CO}$ -Oxidation zusammensetzt. Um die Menge an adsorbierten  $\text{CO}$   $N_{\text{CO},\infty}$  abzuschätzen, führt man eine zusätzliche Messung nach thermischer Desorption des  $\text{CO}$  durch. Somit ergibt sich aus dem verbleibenden Anteil zur Gesamtmenge das in

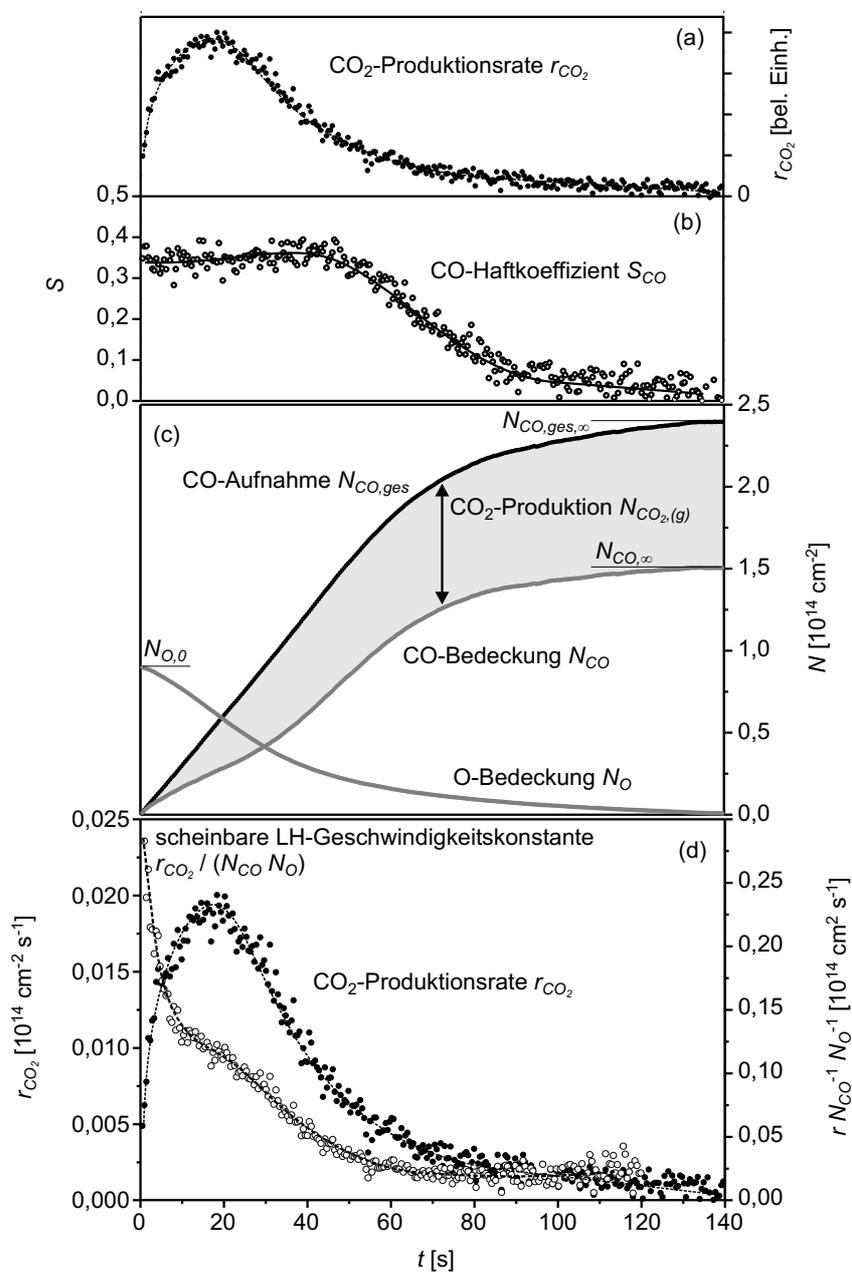


Abbildung 5.16: Gleichzeitige Messung der  $\text{CO}_2$ -Produktionsrate und des CO-Haftkoeffizienten auf dem O-vorbedeckten System Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NiAl(110) (Pd-Typ I) bei  $T_{\text{Probe}} = 402$  K (CO-Strahlintensität:  $8,6 \cdot 10^{12}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) und Auswertung: (a) relative  $\text{CO}_2$ -Produktion; (b) CO-Haftkoeffizient als Funktion der Meßzeit; (c) aus Messung (a) und (b) bestimmte O- und CO-Bedeckungen; (d) absolute  $\text{CO}_2$ -Produktionsrate und scheinbare Langmuir-Hinshelwood-Geschwindigkeitskonstante

der Reaktion verbrauchte CO, dessen Menge genauso groß ist wie die anfängliche Bedeckung der Oberfläche durch Sauerstoff  $N_{O,0}$ . Mit Hilfe dieser Daten kann man durch Integration des gemessenen CO-Haftkoeffizienten und der gemessenen CO<sub>2</sub>-Produktionsrate (Abbildungen 5.16(a) und (b)) zu jedem Zeitpunkt  $t$  jeweils die Sauerstoff- und CO-Bedeckung bestimmen (siehe dazu auch [13,20,99]), deren Ergebnisse in Abbildung 5.16(c) zu sehen sind. Aufgrund niedriger Reaktionstemperaturen muß immer von einer parallelen Adsorption des CO neben dem Sauerstoff ausgegangen werden.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{N_{CO},N_O}$  der Reaktion kommt folgende strenge Definition der Langmuir-Hinshelwood(LH)-Ratengleichung

$$\frac{d}{dt}N_{CO_2(g)} = k_{N_{CO},N_O}N_{CO}N_O \quad (5.1)$$

zum Einsatz, bei der die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  wegen energetischen Effekten bezogen auf intermolekulare Wechselwirkungen als auch wegen der räumlichen Verteilung der Adsorbate stark von der Bedeckung durch die Adsorbate abhängen. Der Ursprung der anfänglich stark anwachsenden Geschwindigkeitskonstanten des in Abbildung 5.16(d) dargestellten Ergebnisses konnte bisher nicht sicher geklärt werden [99]. Wahrscheinlich sind verschieden orientierte Flächen oder Defektplätze oder die Bildung einer dichter gepackten O-Schicht dafür verantwortlich, da diese eine vermeintlich erhöhte Reaktivität auf Pd(100)- und Pd(111)-Oberflächen bewirken können [100, 101]. Um die Kinetik des LH-Reaktionsschrittes auf den sauerstoffgesättigten Teilchen mit Literaturdaten zu reinen Einkristalloberflächen vergleichen zu können, erfolgt die Bestimmung der energetischen Aktivierungsbarriere für diese Reaktion auf dem genannten System, indem nach Art der Experimente in Abbildung 5.16 zwei Serien durchgeführt wurden. In der ersten Serie werden die Messungen an einem am Anfang CO-gesättigten System durchgeführt und für verschiedene Temperaturen zwischen 350 und 450 K die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion bestimmt. Auf diese Weise erhält man im Grenzfall hoher CO- und niedriger O-Bedeckung zuverlässige Werte für die Geschwindigkeitskonstanten, wobei diese auch für eine geringe CO-Bedeckung aus diesen Messungen bestimmt werden könnten, dann aber aufgrund niedriger Reaktionsraten und ungenauen Bedeckungsbestimmungen recht häufig Fehler behaftet wären und somit ausgelassen wurden. Mit den berechneten Geschwindigkeitskonstanten kann man nun über

$$E_{a,LH} = \left( \frac{d}{dT^{-1}} \ln k_{N_{CO},N_O} \right)_{N_{CO},N_O=konst.} \quad (5.2)$$

die LH-Aktivierungsenergie  $E_{a,LH}$  bestimmen. Da in dieser ersten Experimentierserie (anfängliche CO-Sättigung) die CO- und O-Bedeckung nicht unabhängig voneinander sind, ist folgendes Vorgehen sinnvoll:

1. Im ersten Schritt erfolgt die Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_{a,LH}$  als Funktion der CO-Bedeckung.
2. Anschließend betrachtet man dann den genannten Grenzfall hoher CO- und niedriger O-Bedeckung.

Damit können dann Einflüsse möglicher Schwankungen der O-Bedeckung bei verschiedenen Reaktionstemperaturen vernachlässigt werden. Als Ergebnis ergibt sich unter diesen Bedingungen die Aktivierungsenergie, wie in [Abbildung 5.17\(a\)](#) dargestellt, zu  $E_{a,LH} = 57 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Aus der zweiten Meßserie, das heißt, dem umgekehrten Experiment, bei dem die mit Sauerstoff vorbedeckte Oberfläche einem CO-Strahl ausgesetzt wird und damit die Barriere im Grenzfall hoher O- und geringer CO-Bedeckung bestimmt werden kann, erhält man, wie in [Abbildung 5.17\(b\)](#) gezeigt, einen Wert von  $E_{a,LH} = 62 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . [Tabelle 5.2](#) zeigt eine Zusammenstellung dieser Ergebnisse.

$E_{a,LH}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$T_{Probe}$ [K]	Sauerstoffbedeckung	CO-Bedeckung
$57 \pm 8$	350 bis 450	niedrig	hoch
$62 \pm 9$	350 bis 450	hoch	niedrig

Tabelle 5.2: Aktivierungsenergien  $E_{a,LH}$  des Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsschrittes der CO-Oxidation auf Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) (Pd Typ I: 2700 Pd-Atome pro Insel, Teilchengröße 5 bis 6 nm) nach Sauerstoffsättigung des Probensystems

Möchte man diese Werte mit Daten aus der Literatur vergleichen, stellt man fest, daß die CO-Oxidation auf Palladium zwar häufig Gegenstand von Untersuchungen war, sich aber nur wenige Studien mit der Bestimmung der Aktivierungsenergie, insbesondere im Hinblick auf vergleichbare Reaktionsbedingungen und ähnliche Meßmethoden, befaßten. Erwähnenswerte Arbeiten stammen von Engel und Ertl, die die in [Tabelle 5.3](#) festgehaltenen Langmuir-Hinshelwood-Aktivierungsenergien der CO-Oxidationsreaktion auf Pd(111)-Einkristallen bestimmten [[13](#), [91](#)]. Der Effekt, daß bei niedrigeren Reaktionstemperaturen und einer hohen Sauerstoffbedeckung eine Abnahme der Aktivierungsbarriere festzustellen

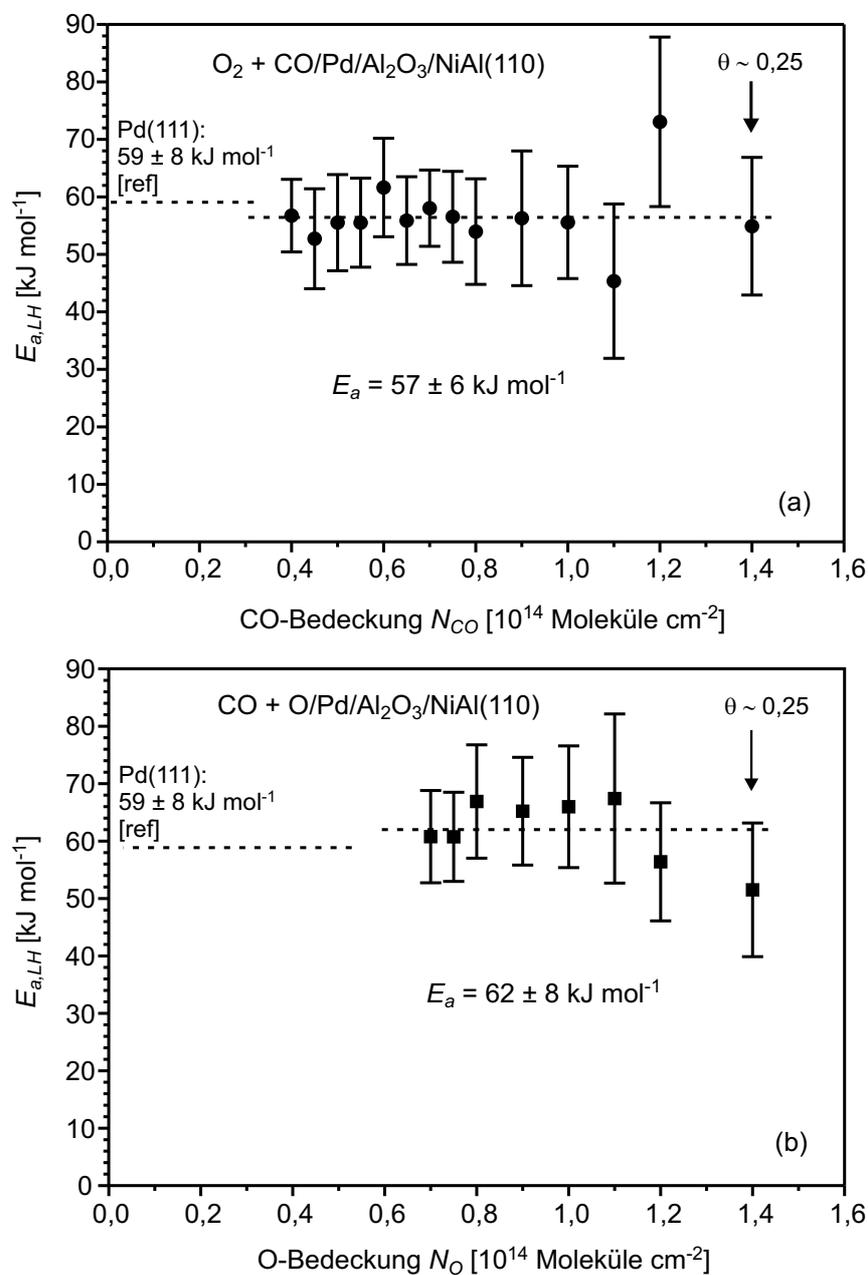


Abbildung 5.17: Langmuir-Hinshelwood-Aktivierungsenergie der CO-Oxidationsreaktion auf Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) (Pd-Typ I) nach der Sättigung des Probensystems mit Sauerstoff. Die Herleitung der Daten erfolgte aus einer Serie von Experimenten derart wie in [Abbildung 5.16](#) im Temperaturbereich von 350 bis 450 K. Dabei wurde einerseits eine CO-vorbedeckte Probe einem O<sub>2</sub>-Strahl (a) und andererseits eine sauerstoffbedeckte Probe einem CO-Strahl (b) ausgesetzt ( $\theta$ : anteilige Oberflächenbedeckung).

ist, wird mit der Adsorbat-Wechselwirkung bei hohen Bedeckungen, welche eine verminderte Adsorptionsenergie und damit auch eine kleinere effektive Aktivierungsenergie zur Folge hat, erklärt. Eine weitere Studie, die mit ähnlichen experimentellen Methoden neben Einkristalloberflächen auch substratgetragene Pd-Deponate untersuchte, berichtet von einer deutlich verminderten Aktivierungsenergie für kleinere Pd-Teilchen, die im genannten Experiment einen Durchmesser von 27 und 2,5 nm aufwiesen [20]. Diese Aussage einer reduzierten Aktivierungsbarriere für kleine Pd-Teilchen kann mit den in dieser Arbeit herausgefundenen Ergebnissen (Durchmesser der Pd-Teilchen: 5 bis 6 nm, siehe [Tabelle 4.1](#)) nicht bestätigt werden. Es bleibt darüber hinaus festzuhalten, daß die bestimmten Aktivierungsenergien ([Abbildung 5.17](#) und [Tabelle 5.2](#)) hervorragend mit der im niedrigen Temperaturbereich auf Pd(111) bestimmten Aktivierungsbarriere ([Tabelle 5.3](#)) übereinstimmen. Inwieweit die veränderten Adsorptionseigenschaften noch kleinerer Partikel (Pd-Typ II, 1,8 nm, siehe [Tabelle 4.1](#) und [Tabelle 4.2](#)) die Kinetik der CO-Oxidationsreaktion beeinflussen, wird in den folgenden Abschnitten behandelt.

$E_{a,LH}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ] ([kJ mol <sup>-1</sup> ])	Reaktionstemperatur	Sauerstoffbedeckung
25 (105)	hoch: > 500 K	niedrig
14 ± 2 (59 ± 8)	niedriger: < 420 K	hoch

Tabelle 5.3: Aktivierungsenergien  $E_{a,LH}$  des Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsschrittes der CO-Oxidation auf Pd(111) nach Engel und Ertl [13,91], Messung erfolgte unter ähnlichen Bedingungen zum vorliegenden Experiment

Anscheinend spielt auch die Bildung von Sauerstoffzuständen unterhalb der Oberfläche und im Festkörper für die Untersuchungen zur CO-Oxidationskinetik auf der dichtgepackten Pd(111)-Oberfläche [13,91] eine untergeordnete Rolle. Demzufolge wird die recht hohe Sauerstoffaufnahme der Pd-Nanoteilchen bzw. des Probensystems die Kinetik der CO-Oxidationsreaktion auf oxidgetragenen Pd-Deponaten wahrscheinlich ebenfalls nur geringfügig beeinflussen. Dies muß aber noch genau durch die Anwendung experimenteller Techniken, die einen direkten und quantitativen Nachweis solcher Sauerstoffzustände in Abhängigkeit einer kontrollierten Variation der Strukturparameter der Pd-Deponate ermöglichen, belegt werden. Auf jeden Fall zeigen die Experimente dieses Abschnitts und aus [Abschnitt 5.2.1](#), daß im Falle großer, geordneter und (111)-orientierter Pd-Teilchen sowohl die Desorptions- ([Abschnitt 5.2.1](#)) als auch Reaktionskinetik des sauerstoffstabilisier-

ten Trägerkatalysatorsystems dem Verhalten auf Pd(111)-Einkristallen sehr nahe kommt. Die bei geringerer Teilchengröße beobachteten Tendenzen sind qualitativ mit ähnlichen auf dicken Oxidfilmen oder reinen Oxid-Einkristallen basierenden Modellkatalysatorsystemen vergleichbar [97, 98, 102, 95, 17].

### 5.2.3 Untersuchung der teilchengrößenabhängigen Reaktionskinetik

Der molekulare Ursprung für die in vielen Fällen drastischen Unterschiede der Kinetik heterogener katalytischer Reaktionen auf getragenen Metallkatalysatorsystemen im Vergleich zu den entsprechenden Einkristalloberflächen wird, wie schon in der [Einleitung \(Kapitel 1\)](#) erwähnt, den Effekten der kleinen Metallpartikel zugeschrieben. Verantwortlich sind hier

- Größeneffekte, die die elektronischen und damit auch Adsorptionseigenschaften kleiner Metallteilchen verändern [103, 104];
- geometrische Effekte, die von der Anwesenheit spezifischer Adsorptionsplätze oder der Verbindung bzw. Wechselwirkung von Adsorptionsplätzen herrühren [105, 18, 106, 107, 21];
- der Einfluß von Grenzplätzen an der Grenzfläche zwischen Metalldeponat und Oxidträger [108];
- Metall-Träger-Wechselwirkung [109, 110, 111] oder Trägereffekte, die einerseits die Diffusion vom Metallteilchen zum Träger (spillover) bzw. umgekehrt (reverse-spillover) oder die Möglichkeit der Reaktion auf dem Trägersubstrat beinhalten [18, 112, 113].

Ein wichtiger Aspekt, der die Unterschiede der Reaktionskinetiken auf oxidgetragenen Katalysatorsystemen im Vergleich zu Einkristalloberflächen hervorruft, ist die gleichzeitige Präsenz verschiedener nicht äquivalenter Adsorptionsplätze in nächster Nähe, wie z. B. unterschiedlich orientierte Kristallflächen, Kanten, Defekte oder Grenzplätze der Teilchen. In jüngsten Monte-Carlo-Simulationen haben Zhdanov und Kasemo gezeigt, daß die durch Diffusion erfolgte Kopplung solcher nicht äquivalenter Plätze die Reaktionsraten wesentlich beeinflussen kann [106, 107, 21]. Mithilfe der Entwicklung von Modellkatalysatoren wie dem System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110), die experimentell recht einfach zugänglich sind und

trotzdem (im Gegensatz zu Einkristallen (z. B. Pd(111)) Eigenschaften realer Katalysatoren aufweisen, und der Molekularstrahltechnik, die eine größtmögliche Kontrolle der Gasflüsse und ihrer Wechselwirkung mit der Probe liefert, hat man nach der Charakterisierung des Probensystems, also der Erforschung der Struktur und Defektstruktur als auch der Adsorptionseigenschaften des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films [37, 38, 114] sowie der anschließenden Studie des Wachstums, der geometrischen und elektronischen Struktur und der Adsorptionseigenschaften der auf diesen Film aufgebrachtten Pd-Teilchen [115, 41, 5, 8, 9, 43, 42], die Möglichkeit, eine Beziehung zwischen der Struktur und der Kinetik auf mikroskopischer Ebene herzustellen.

Bisher haben Ertl und Engel solche Molekularstrahlmethoden in früheren Untersuchungen der CO-Adsorption und -Oxidation auf Pd(111) angewandt [13, 70]. Dabei fanden sie heraus, daß die Reaktion dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus folgt und bestimmten für diesen Reaktionsschritt die Aktivierungsenergien bei verschiedenen Bedeckungen (siehe vorherigen Abschnitt 5.2.2). Daneben gibt es einige weitere Studien, die sich mit Einkristallen befaßten [116, 16, 15]. Auf Träger-Modellkatalysatoren haben unter anderem Stará et al. Molekularstrahlmethoden benutzt, um die transiente  $\text{CO}_2$ -Produktion auf Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit der Teilchengröße und Substratstruktur zu untersuchen, wobei sie erste Anzeichen für die oben genannten Größeneffekte fanden [19, 20]. Ebenfalls mit Molekularstrahlmethoden haben Becker und Henry die CO-Oxidationsreaktion auf dem Modellkatalysator Pd/MgO(110) studiert [95, 17]. Sie beobachteten im stationären Zustand ('steady-state') eine Veränderung der  $\text{CO}_2$ -Produktion mit der Teilchengröße, wobei diese Unterschiede in der Aktivität auf den Transport von auf dem Oxidträger physisorbierten CO zum Pd-Teilchen (reverse-spillover) zurückgeführt werden können. Dieser Diffusionseffekt ist einer Erhöhung des effektiven CO-Druckes auf den Teilchen bei abnehmender Größe selbiger gleichzusetzen. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit das transiente Verhalten nach Abschalten des CO-Strahls betrachtet, das einen charakteristischen  $\text{CO}_2$ -Peak offenbarte, dessen Intensität mit abnehmender Clustergröße zunahm. Verantwortlich für diesen Peak wurden niedrig koordinierte Kanten- und Defektplätze auf den Metaldeponaten gemacht, da diese Adsorptionsplätze das CO angeblich stärker binden und somit einen deutlichen transienten  $\text{CO}_2$ -Peak aufgrund einer erhöhten Verweilzeit des CO auf diesen Plätzen verursachen [105].

Um ein Verständnis auf mikrokinetischer Ebene und für die Abhängigkeit der katalytischen Abläufe von der Größe der Metallteilchen zu erlangen und diese dann vergleichen zu können, wurden die in den folgenden Abschnitten behandelten Experimente zur Kinetik für zwei verschieden große auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  gewachsenen Pd-Deponaten (Typ I: 5,5 nm und Typ II: 1,8 nm, siehe auch Kapitel 4 Abschnitt 4.1) mittels der Molekularstrahlapparatur, also der Kombination von Molekularstrahltechniken und der zeitaufgelösten IR-Absorptionsspektroskopie, unter 'steady-state'- und transienten Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden einerseits zeigen, daß der von Becker und Henry beobachtete transiente  $\text{CO}_2$ -Peak auch beim vorliegenden Modellsystem Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  auftritt, aber nicht spezifischen Adsorptionsplätzen zugeordnet wird, also ohne die Annahme einer starken CO-Adsorption an Defekten verstanden werden kann, sondern durch mikroskopische kinetische Effekte und die Heterogenität des komplexen Modellkatalysators erklärbar ist. Andererseits werden die Daten einen tatsächlich existierenden Unterschied der transienten und 'steady-state'-Reaktionskinetiken als Funktion der Pd-Teilchengröße erkennen lassen.

Die CO- und  $\text{O}_2$ -Strahlen, die bei den folgenden Experimenten gleichzeitig die Probe mit verschiedenen CO/ $\text{O}_2$ -Druckverhältnissen trafen, werden in den beiden Effusivquellen (Kapitel 3 Abschnitt 3.2.1) erzeugt, deren Hauptmerkmal die einfache Variation der Strahlintensitäten über mehrere Größenordnungen ist, ohne daß sich daraus Veränderungen in den Strahleigenschaften ergeben (Kapitel 4 Abschnitt 4.2). Beide Quellen wurden bei Raumtemperatur betrieben, wobei Sauerstoff (Reinheit > 99,999 %) und CO (Reinheit > 99,996 %) hoher Reinheit zum Einsatz kamen. Das CO erfuhr durch die Verwendung einer  $\text{N}_2(l)$ -Kühlfalle eine weitere Reinigung. Die relativen durchschnittlichen Abweichungen des CO/ $\text{O}_2$ -Strahlenintensitätsverhältnisses betragen im Bereich der Probenoberfläche weniger als 2 %. Um bei großen CO/ $\text{O}_2$ -Flußverhältnissen ungewollte Erscheinungen aufgrund effusiver Gaslasten während des unterbrochenen Strahls zu vermeiden, wurden die  $\text{CO}_2$ -Transienten durch Öffnen und Schließen der Einlaßventile an den Strahlquellen aufgenommen. Daraus ergaben sich die Zeiten für den Druckanstieg bzw. -abfall zu 500 bzw. 2000 ms, wobei die beobachteten transienten  $\text{CO}_2$ -Peaks in allen Fällen deutlich langsamer als die CO-Druckänderungen waren. Während moderater CO/ $\text{O}_2$ -Flußverhältnisse wurden die Transienten durch Modulation der Molekularstrahlen mit den in der Effusivquelle eingebauten Shuttern (Öffnungs- / Schließungszeiten um 50 ms) gemessen, damit ein entscheidender Einfluß des Modulationsvorganges auf die Entwicklung der Transienten relativ

sicher ausgeschlossen werden konnte.

Mit dem stationären Massenspektrometer erfolgten die winkelintegrierten Gasphasenmessungen, die mit der zeitaufgelösten *in situ* FTIR Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (TR-IRAS) zur Untersuchung der oberflächengebundenen Zustände kombiniert werden konnten. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses bei den mit einer Zeitauflösung von 1 s aufgenommenen Spektren wurden mehrere Spektren der Transienten akkumuliert, was durch eine zeitliche Synchronisation der Strahlshutter in den Effusivquellen mit der Aufnahme der IR-Spektren realisiert werden konnte. Sämtliche IR-Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von  $8\text{ cm}^{-1}$  gemessen, während die Gesamtzeit für die Erfassung der *in situ* IR-Spektren typischerweise 50 s pro Spektrum und für die zeitaufgelösten IR-Spektren 5 s pro Spektrum betrug. Wie schon zuvor beschrieben, erfuhr das Probensystem nach der Pd-Präparation und vor den Experimenten zur Kinetik einen Stabilisierungsprozeß, indem es durch Begasung mit hohen Sauerstoffdosen gesättigt und anschließend noch mit CO (einige CO-Oxidationszyklen) behandelt wurde. So war gewährleistet, daß man eine stabile Oxidationskinetik erhielt.

### 5.2.3.1 Die Transienten

Vor der systematischen Diskussion des transienten und 'steady-state'-Verhaltens der CO-Oxidation bzw. der Abhängigkeit der Kinetik von der Teilchengröße gibt dieser Abschnitt unter anderem einen Überblick zum Ablauf der Experimente. Weiterhin wird erklärt, wie die verschiedenen Formen der resultierenden Transienten qualitativ verstanden werden können.

In [Abbildung 5.18](#) sind als Beispiel verschiedene Transienten der  $\text{CO}_2$ -Produktion zu sehen. Die Durchführung der entsprechenden Experimente gelang, indem man nach der Präparation und der Stabilisierung der Probe die Oberfläche einem kontinuierlichen  $\text{O}_2$ -Strahl, erzeugt in einer der beiden Effusivquellen, mit einem Strahlfluß  $F_{\text{O}_2}$  aussetzte, und gleichzeitig die integrale  $\text{CO}_2$ -Produktionsrate mit dem Massenspektrometer aufnahm. Zu einem späteren Zeitpunkt  $t_{\text{CO},an}$  (siehe [Abbildung 5.18](#)) wurde ein in der anderen Effusivquelle erzeugter CO-Strahl mit einem Fluß  $F_{\text{CO}}$  eingeschaltet und traf solange zusätzlich die Probe, bis die  $\text{CO}_2$ -Reaktionsrate einen stationären Zustand erreichte. Dann wurde der CO-Strahl wieder abgeschaltet  $t_{\text{CO},aus}$  (siehe [Abbildung 5.18](#)). Auf diese Weise erge-

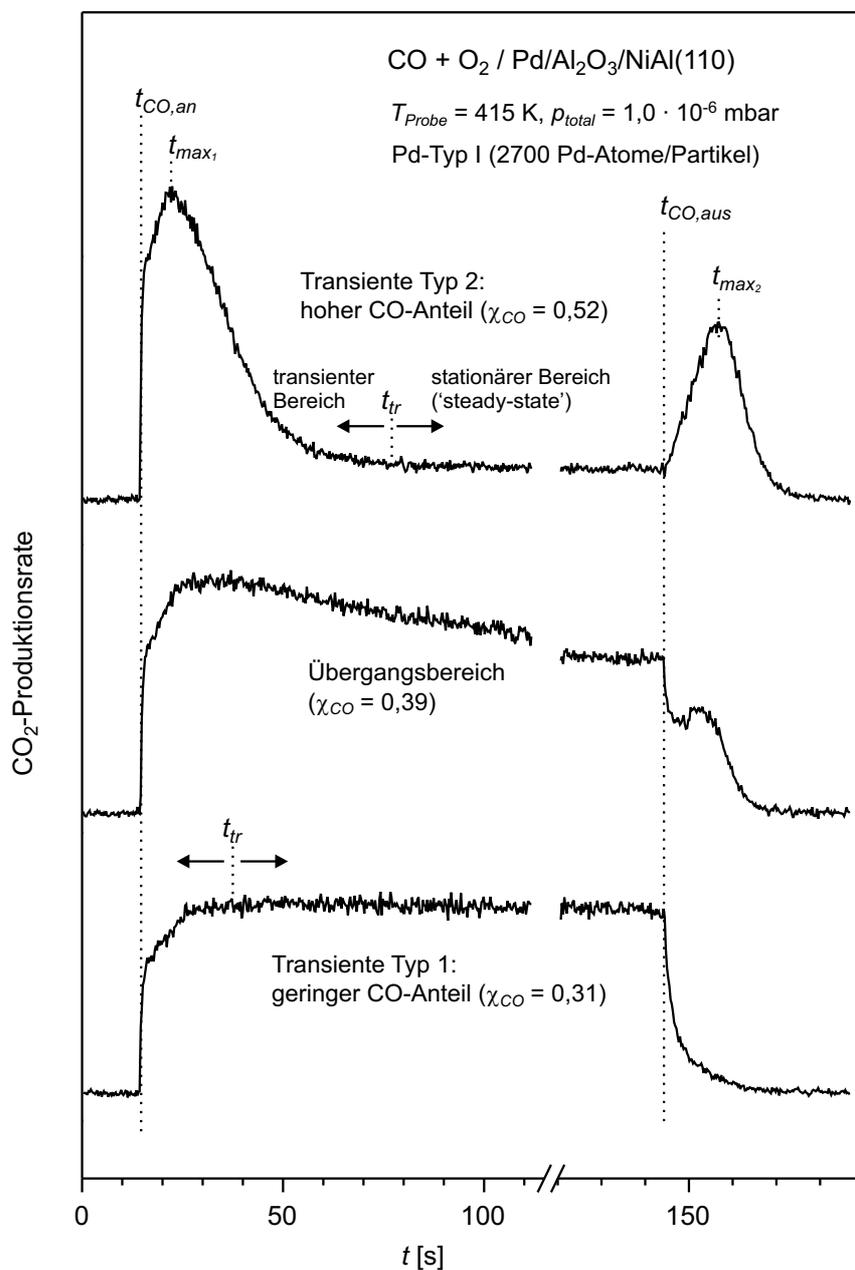


Abbildung 5.18: Transientes Verhalten der CO<sub>2</sub>-Produktionsrate, untersucht durch einen kontinuierlichen O<sub>2</sub>-Strahl und einem modulierten CO-Strahl, unter CO-reichen Bedingungen (oberes Spektrum, Transiente Typ 2), unter sauerstoffreichen Bedingungen (untere Kurve, Transiente Typ 1) und im Übergangsbereich zwischen beiden Bedingungen (mittlerer Verlauf) bei einer Proben­temperatur von  $T_{Probe} = 415 \text{ K}$  und einem effektiven Gesamtgasdruck auf der Probe  $p_{total} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$

ben sich für jeden Satz definierter experimenteller Bedingungen zwei Typen transienter CO<sub>2</sub>-Kurven und die 'steady-state'-Reaktionsrate ([Abschnitt 5.2.3.3](#)). Für jeden Satz von 'steady-state'-Bedingungen wurde außerdem ein IR-Absorptionsspektrum aufgenommen ([Abschnitt 5.2.3.4](#)). Zur Charakterisierung der Gasflüsse werden zwei Parameter definiert:

1. Der CO-Strahlflußanteil  $\chi_{CO}$  bezogen auf den Gesamtstrahlfluß

$$\chi_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CO} + F_{O_2}} \quad (5.3)$$

und

2. der effektive Gesamtdruck  $p_{total}$  von CO und O<sub>2</sub> an der Probenposition

$$p_{total} = p_{CO} + p_{O_2} \quad \text{mit } p_i = F_i \sqrt{2\pi m_i k T_i} \quad (i: CO; O_2), \quad (5.4)$$

wobei

$F_i$ : partieller Strahlfluß des Gases  $i$  an der Probenposition,

$m_i$ : Masse des Moleküls  $i$ ,

$T_i$ : Temperatur, die die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle  $i$  wiedergibt ( $T_i = 300$  K: keine Kühlung irgendeines Freiheitsgrades in der Effusivquelle).

Innerhalb einer typischen Experimentierserie ([Abbildung 5.20](#) und [Abbildung 5.21](#) in [Abschnitt 5.2.3.3](#)) wurde der CO-Strahlflußanteil  $\chi_{CO}$  variiert, während der effektive Gesamtdruck  $p_{total}$  durch Anpassung der CO- und O<sub>2</sub>-Partialflüsse  $F_{CO}$  und  $F_{O_2}$  konstant gehalten wurde.

Abhängig vom CO-Flußanteil beobachtet man zwei charakteristische Typen von Transienten und einen Übergangsbereich. Die beiden Arten von Transienten werden jeweils den sogenannten sauerstoffreichen und CO-reichen Bereichen bei den Reaktionsbedingungen zugeordnet. Im folgenden wird das qualitative Verhalten der zeitlichen CO<sub>2</sub>-Entwicklung, also der CO<sub>2</sub>-Produktion, für die verschiedenen Bereiche erläutert.

*Transiente Typ 1, sauerstoffreicher Bereich:*

Führt man das Experiment bei einem geringen CO- und hohen O<sub>2</sub>-Fluß durch (sauerstoffreiche Reaktionsbedingungen), beobachtet man das transiente Verhalten der unteren CO<sub>2</sub>-Produktionskurve in [Abbildung 5.18](#) ( $\chi_{CO} = 0,31$ ). Ausgehend von einer Situation, in der das System seine Sauerstoff-Sättigungsbedeckung erreicht hat, erhält man mit

dem Öffnen des CO-Strahls sofort einen Anstieg der CO<sub>2</sub>-Produktion. Erklärt wird dies mit der schnellen Bildung einer CO-Bedeckung im stationären Übergangszustand [117]. Aus diesem Übergangszustand kann das CO-Molekül entweder desorbieren oder chemisorbieren und anschließend zu CO<sub>2</sub> reagieren. Während der Reaktion werden Sauerstoff-Adsorptionsplätze frei, was zu einer erhöhten Chemisorptionswahrscheinlichkeit des CO im Übergangszustand führt und somit ein langsames Ansteigen der Reaktionsrate nach sich zieht. Letztlich erreicht das System einen stationären Zustand ('steady-state'), der durch eine hohe Sauerstoff- und geringe CO-Bedeckung bestimmt wird. Schaltet man den CO-Strahl ab, wird das adsorbierte CO schnell durch den CO-Oxidationsprozeß verbraucht und die CO<sub>2</sub>-Produktionsrate fällt.

*Transiente Typ 2, CO-reicher Bereich:*

Führt man das Experiment dagegen bei genügend hohem CO-Fluß durch (CO-reiche Bedingungen), resultiert daraus eine Transiente wie die obere Kurve in [Abbildung 5.18](#) ( $\chi_{CO} = 0,52$ ). Genau wie zuvor startet man bei einer sauerstoffgesättigten Oberfläche und erhält wie unter den sauerstoffreichen Bedingungen nach Zuschalten des CO-Strahls eine augenblicklich einsetzende CO<sub>2</sub>-Produktion, gefolgt von einem langsameren Anstieg, wiederum verursacht durch eine erhöhte Chemisorptionswahrscheinlichkeit des CO-Übergangszustandes aufgrund der abnehmenden Sauerstoffbedeckung [117]. Als Folge des starken die Sauerstoffadsorption verhindernden Effektes des CO [91] beginnt die Oxidationsrate mit der Ansammlung von CO auf der Oberfläche zu fallen, woraus ein erstes Maximum der Reaktionsrate  $t_{max1}$  resultiert. Das 'steady-state' wird unter diesen Bedingungen durch eine hohe CO-Bedeckung und eine niedrige Reaktionsrate (aufgrund des die Sauerstoffadsorption hemmenden Effektes durch das CO) charakterisiert. Nach Abschalten des CO-Strahls ( $t_{CO,aus}$ ) wird das adsorbierte CO verbraucht und hinterläßt freie Adsorptionsplätze für den Sauerstoff. Die somit beschleunigte Sauerstoffadsorption und folgend auch Reaktionsrate aufgrund der gestiegenen Haftwahrscheinlichkeit führt zu einem zweiten Maximum der Reaktionsrate  $t_{max2}$ , bevor die Rate endgültig durch die Entleerung des CO-Reservoirs beschränkt wird.

*Übergangsbereich:*

Zwischen den Grenzfällen CO-reicher und sauerstoffreicher Reaktionsbedingungen existiert ein Übergangsbereich, der durch eine Transiente charakterisiert wird, wie sie im mittleren Kurvenverlauf von [Abbildung 5.18](#) dargestellt ist ( $\chi_{CO} = 0,39$ ). Einem anfänglichen spon-

tanen Abfall der Reaktionsrate nach Abschalten des CO-Strahls folgt zu einem späteren Zeitpunkt wieder ein kurzzeitiger Anstieg und es bildet sich ein CO-Peak aus. Dieses Verhalten wurde ursprünglich von Becker und Henry beobachtet [17,95] und einer anfänglichen schnellen Desorption von Adsorptionsflächen gefolgt von der Reaktion stärker gebundener CO-Zustände an Defektplätzen zugeordnet. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit wird sich für Pd-Deponate auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Träger aber zeigen (Abschnitt 5.2.3.5), daß dieses Übergangsverhalten nicht direkt mit einer stärkeren Adsorption an Defektplätzen in Beziehung zu bringen ist, sondern durch die CO-induzierte Hemmung der Sauerstoffadsorption hervorgerufen werden könnte. Somit wäre der Effekt auf kinetischer Ebene recht einfach erklärbar, wie dies auch durch einfache kinetische Modellrechnungen auf Basis einer homogenen Oberfläche für Pd-Teilchen vom Typ I qualitativ demonstriert wurde (sowohl in Bezug auf die Breite des Übergangsbereiches als auch der Intensität des  $\text{CO}_2$ -Peaks) [3]. Die Breite dieses Übergangsbereiches könnte dabei zusätzlich durch die Heterogenität des Modellkatalysators beeinflusst, also vergrößert werden, das heißt, durch die Tatsache, daß sowohl der effektive Gasfluß pro aktivem Pd-Platz als auch die mittleren Reaktions- und Desorptionsraten zwischen den einzelnen Teilchen drastisch variieren und damit eventuell zu einer Verteilung verschiedener stationärer Zustände auf den Deponaten führen können.

### 5.2.3.2 Systemstabilität

Es existieren verschiedene Prozesse, die die Stabilität des Katalysators beeinträchtigen und damit die katalytische Aktivität bzw. die Messungen zur Reaktivität beeinflussen können:

1. strukturelle Neuordnungen oder Veränderungen in der Verteilung der gewachsenen Metallteilchen als Folge hoher Gasmengen bei erhöhten Reaktionstemperaturen [87] und
2. Bildung von Kohlenstoffzuständen an der Oberfläche als Folge der CO-Dissoziation während der CO-Oxidationsreaktion, was zu einer Deaktivierung der Katalysatorfunktion führt, da der Kohlenstoff Adsorptions- und Reaktionsplätze besetzt [118].

Punkt 1 wurde schon in Abschnitt 5.1 bei der Wechselwirkung von Sauerstoff mit dem Pd-Modellkatalysator und dessen Einfluß auf die CO-Oxidationskinetik behandelt. Es zeigte sich, daß sich die Vorbehandlung mit Sauerstoff zur Sättigung und Stabilisierung des Ka-

talysators bzw. die anschließenden Oxidationszyklen unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen weder auf die Form noch die Verteilung der Pd-Teilchen auswirkten.

Um herauszufinden, ob nach Punkt 2 unter den in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsbedingungen ein Stabilitätsverlust und somit ein erkennbarer Deaktivierungsprozeß als Folge der Kohlenstoffbildung im zeitlichen Rahmen der Experimente auftritt, wurden die in [Abbildung 5.19](#) dargestellten transienten Reaktivitätsmessungen nach ausgedehnter Sauerstoffbegasung (Sättigung, Zyklus 1) vom Typ der in den folgenden Abschnitten erläuterten Studien in regelmäßigen Abständen (insgesamt 23 Zyklen) und unter identischen Bedingungen durchgeführt. Zum Vergleich werden vier verschiedene Transienten bei einem hohen Anteil des CO-Gasflusses  $\chi_{CO}$  (Transiente Typ 2) gezeigt. Weder die  $CO_2$ -Produktionsrate im 'steady-state' noch die Form oder Intensität des zweiten  $CO_2$ -Peaks nach Abschalten des CO-Strahls lassen Veränderungen als Funktion der Reaktionszeit er-

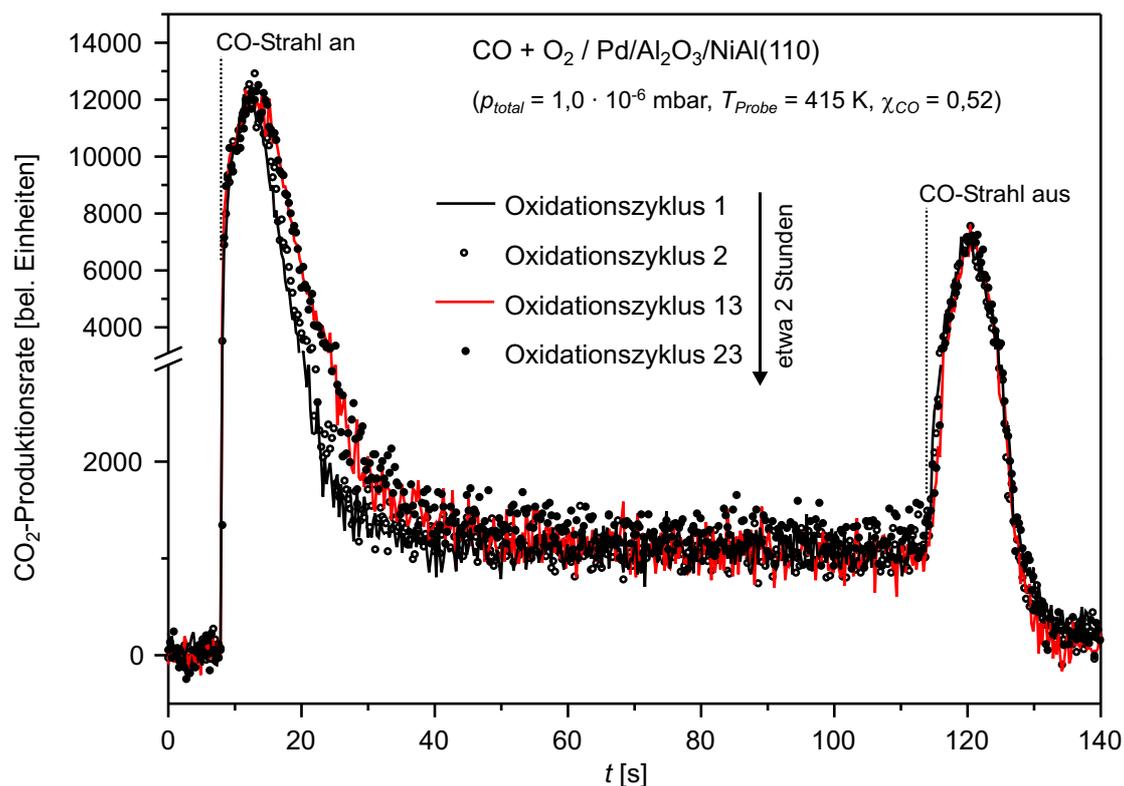


Abbildung 5.19: Untersuchung der Katalysatorstabilität durch Vergleich des transienten Verhaltens der  $CO_2$ -Produktionsrate unter identischen Bedingungen in Abhängigkeit der Reaktionszeit;  $T_{Probe} = 415\text{ K}$ ,  $p_{total} = 1,0 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$

kennen. Selbst durch *in situ* IR-spektroskopische Aufnahmen ließ sich keine Bildung von Kohlenstoff nachweisen. Für geringe Schwankungen im transienten Reaktionsverhalten, wie der anfänglich etwas kleiner ausfallende CO<sub>2</sub>-Peak während des ersten Oxidationszyklus, könnte der nicht vollständig abgeschlossene Sättigungs- und Stabilisierungsprozeß, also die Diffusion des Sauerstoffs in den Katalysator, und damit ein Verlust von Sauerstoff auf den Pd-Teilchen während des Experiments (siehe [Abschnitt 5.1](#)) verantwortlich sein.

Festzuhalten bleibt, daß die Ergebnisse sämtlicher Tests bei beiden Pd-Deponaten (Typ I und II) keine nachweisbaren Anzeichen für einen Stabilitätsverlust und eine Verringerung der Aktivität des Modellkatalysators innerhalb der für diese Arbeit typischen Reaktionszeiten und Gasmengen offenbarten.

### 5.2.3.3 Systematische Untersuchungen der CO<sub>2</sub>-Produktion

Zur Erlangung eines allgemeinen Verständnisses über das Reaktionsverhalten wurden eine Reihe transientser Strahlexperimente bei unterschiedlichen Reaktions- sprich Proben-temperaturen und für zwei verschiedene Arten von Pd-Deponaten durchgeführt. Letzteres dient der Klärung der Frage, ob irgendwelche bedeutsamen Unterschiede in den transienten und 'steady-state'-Reaktionskinetiken als Funktion der Teilchengröße existieren. Bevor ein Vergleich für die beiden Teilchentypen erfolgt, wird für einen Überblick über das eigentliche Reaktionsverhalten selbiges zunächst nur für Pd-Typ I (große Teilchen) diskutiert.

Typische Experimentierserien für Modellkatalysatoren mit Pd-Typ I zeigen [Abbildung 5.20](#) bei einer Proben-temperatur von 440 K und [Abbildung 5.21\(a\)](#) bei 415 K. Dabei wurde die Probe einem kontinuierlichen Sauerstoffstrahl ausgesetzt, dessen Intensität man so wählte, daß der effektive Gesamtdruck auf der Probenoberfläche nach Zuschalten des CO-Strahls  $p_{total} = 1,0 \cdot 10^{-6}$  mbar betrug. Der CO-Flußanteil  $\chi_{CO}$  wurde nun zwischen 0,05 und 0,95 variiert und zu jedem  $\chi_{CO}$  eine CO<sub>2</sub>-Transiente aufgenommen. Da sich die Entwicklungen in [Abbildung 5.20](#) und [Abbildung 5.21\(a\)](#) vom Prinzip her ähneln und sich die Unterschiede für die verschiedenen Temperaturen augenscheinlich nur in einer Verschiebung des Übergangsbereiches in Abhängigkeit von  $\chi_{CO}$  äußern (ein genauerer Vergleich der 'steady-state'-CO<sub>2</sub>-Produktionsrate als Funktion der Reaktions-temperatur erfolgt später), werden die offensichtlichen Eigenschaften anhand von [Abbildung 5.20](#) erläutert und [Abbildung 5.21\(a\)](#) später für die Diskussion der Teilchen-

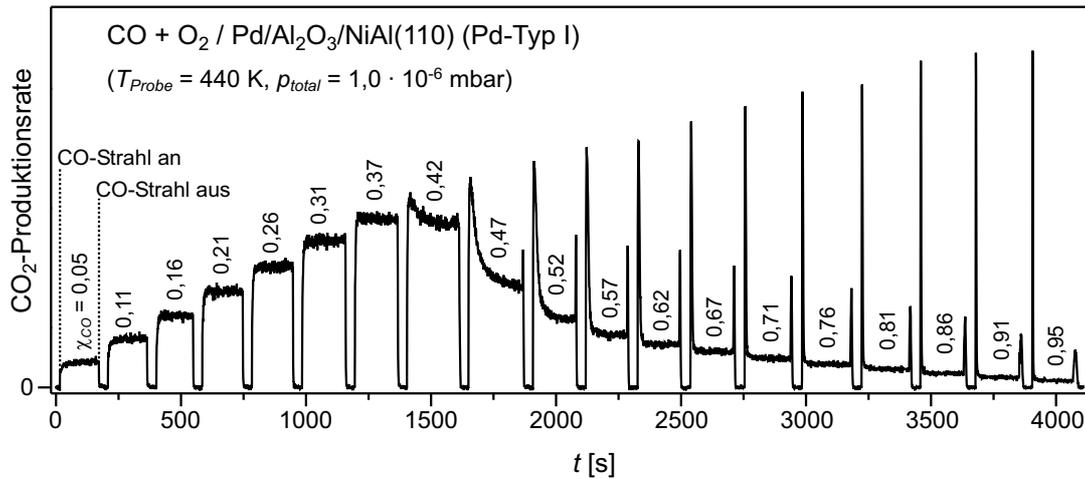


Abbildung 5.20: Transientes Verhalten der  $\text{CO}_2$ -Produktionsrate als Funktion des CO-Anteils im auftreffenden Gasfluß ( $\text{O}_2 + \text{CO}$ )  $\chi_{\text{CO}}$  für Pd-Typ I/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ ;  $T_{\text{Probe}} = 440 \text{ K}$ ,  $p_{\text{total}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$

größenabhängigkeit herangezogen. In [Abbildung 5.20](#) findet man, wie in [Abschnitt 5.2.3.1](#) dargestellt, zwei Arten transienten Verhaltens, wobei der Übergangsbereich zwischen den beiden Regionen später in [Abschnitt 5.2.3.5](#) genau diskutiert wird:

1. Für  $\chi_{\text{CO}} \leq 0,37$  erhält man eine Transiente vom Typ 1 mit einem sauerstoffreichen 'steady-state' (vergleiche mit [Abbildung 5.18](#)).
2. Für  $\chi_{\text{CO}} \geq 0,47$  findet man einen CO-reichen stationären Zustand innerhalb einer Transiente vom Typ 2, die die charakteristischen  $\text{CO}_2$ -Produktionsratenmaxima aufweist.

**Allgemeine Eigenschaften** Im Folgenden werden nun einige grundlegende Merkmale des Experiments betrachtet. Bezogen auf die Charakteristiken des ersten transienten  $\text{CO}_2$ -Peaks offenbart sich, daß die Zeitspanne, nach der nach Zuschalten des CO-Strahls der stationäre Zustand ('steady-state') erreicht wird, in der Nähe des Übergangsbereiches divergiert. Zu verstehen ist dies dadurch, daß die CO-Bedeckung, die sich durch den Überschuß an adsorbierten CO, welches bei der Reaktion nicht verbraucht wurde, aufgebaut hat, im Übergang zwischen den beiden Bereichen verschwindet. Die annähernde Konstanz des Integrals unter dem transienten Peak für  $\chi_{\text{CO}} \geq 0,52$  kann durch die grobe Entsprechung des

Peakintegrals mit der Sauerstoffvorbedeckung, die konstant ist und vollständig während der Reaktion verbraucht wird, erklärt werden. Im Gegensatz zum ersten Peak vergrößert sich

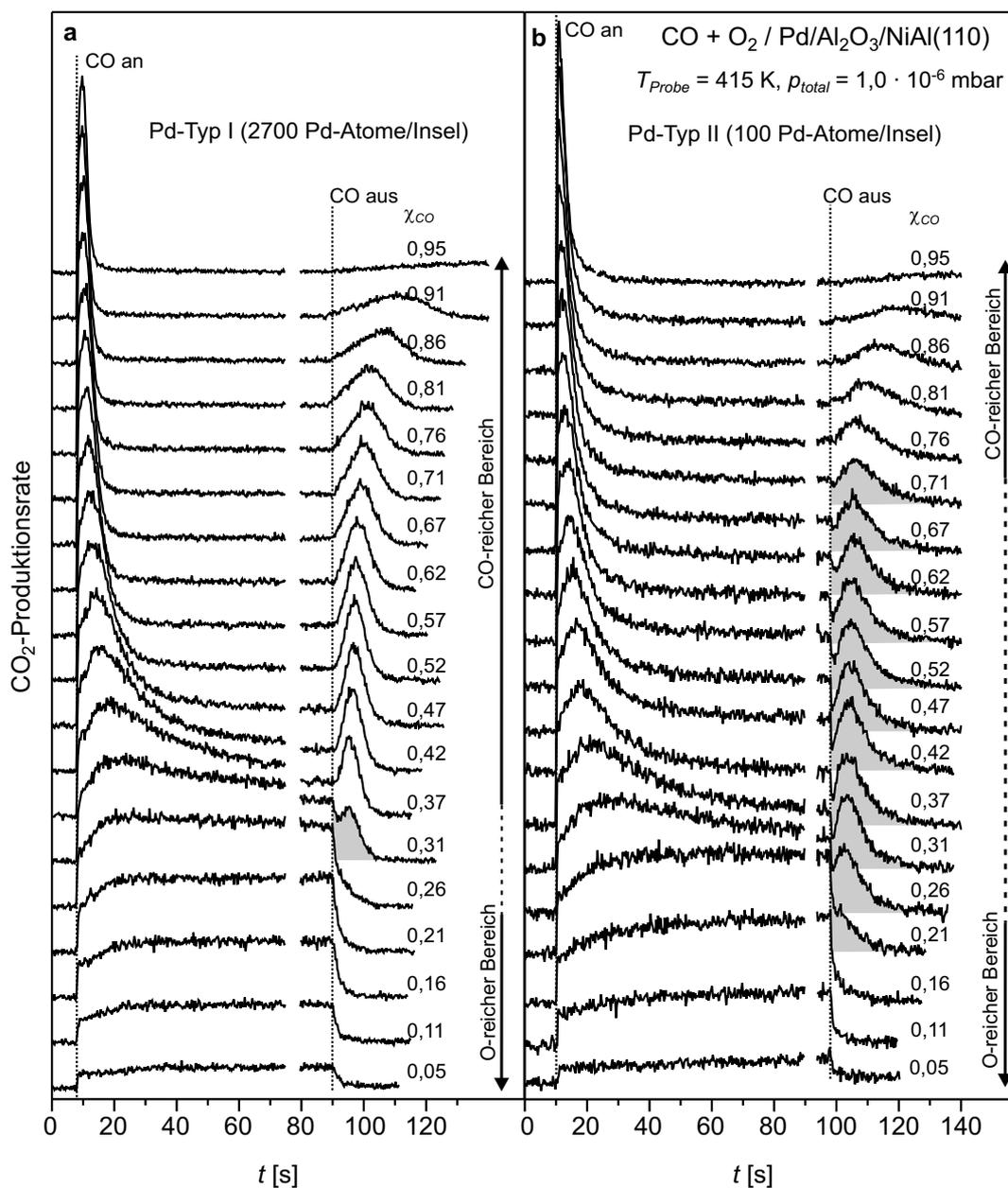


Abbildung 5.21: Transientes Verhalten der  $\text{CO}_2$ -Produktionsrate als Funktion des CO-Anteils im auftretenden Gasfluß ( $\text{O}_2 + \text{CO}$ )  $\chi_{\text{CO}}$  bei  $T_{\text{Probe}} = 440 \text{ K}$  und  $p_{\text{total}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  für zwei verschiedene auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  gewachsene Pd-Teilchengrößen: (a) Typ I (2700 Pd-Atome/Insel) und (b) Typ II (100 Pd-Atome/Insel)

die Breite des zweiten transienten Peaks, der nach Ausschalten des CO-Strahls entsteht, mit wachsendem  $\chi_{CO}$ , da der O<sub>2</sub>-Fluß und damit die Reaktionsrate sinkt. Das Integral über dem zweiten transienten Peak, welches den Anteil an adsorbierten CO im 'steady-state' wiedergibt, das nach Abschalten des CO-Strahls nicht desorbierte, sondern zu CO<sub>2</sub> reagierte, wird in [Abschnitt 5.2.3.5](#) als Funktion von  $\chi_{CO}$  detailliert betrachtet. Allgemein wird es ein ähnliches stufenartiges Verhalten wie das Integral des ersten transienten Peaks zeigen. Aufgrund der Tatsache, daß das CO im Gegensatz zum Sauerstoff bei hohen Reaktionstemperaturen der Probe und niedrigen O<sub>2</sub>-Flüssen innerhalb der Reaktionszeiten desorbiert, erhält man ein abnehmendes Peakintegral für große  $\chi_{CO}$ .

Für die weitere Analyse kann man aus den Transienten der [Abbildung 5.20](#) und [Abbildung 5.21](#) bei verschiedenen Temperaturen Plots der 'steady-state'-Reaktionsrate als Funktion des CO-Flußanteils  $\chi_{CO}$  ableiten. Dargestellt sind diese Verläufe für die beiden Arten von Pd-Deponaten (Typ I und II, siehe Kapitel 4 [Abschnitt 4.1](#)) in [Abbildung 5.22](#), wobei vor dem Vergleich beider Pd-Modellkatalysatoren für die qualitative Diskussion zunächst ebenfalls nur die auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) gewachsenen Pd-Teilchen vom Typ I, also die größeren Deponate nach [Abbildung 5.22\(a\)](#), betrachtet werden. Das beobachtete Verhalten läßt sich qualitativ recht einfach nachvollziehen. Bei niedrigen Werten für  $\chi_{CO}$ , also auf der sauerstoffreichen Seite, ist die CO<sub>2</sub>-Produktion proportional zum CO-Partialdruck, was den CO-Haftkoeffizienten unter den speziellen 'steady-state'-Bedingungen, das heißt, unter hoher Sauerstoff- und geringer CO-Bedeckung widerspiegelt. Ab einem kritischen Wert für  $\chi_{CO}$  geht das System von einem sauerstoffreichem in einen CO-reichen stationären Zustand über. Dieser Übergang erfolgt nicht spontan, sondern scheint sich in einem gewissen Bereich von Strahlflußverhältnissen  $\chi_{CO}$  zu ereignen. Beim Vergleich der beiden den Modellkatalysator bestimmenden Pd-Deponate Typ I und II und in den anschließenden Abschnitten wird dieses Verhalten ausführlicher diskutiert. Qualitativ wird der Übergang in dieser Richtung einer plötzlichen Abnahme der Reaktionsrate aufgrund des CO-Hemmungseffektes, also der durch adsorbiertes CO verhinderten dissoziativen O<sub>2</sub>-Adsorption, zugeordnet [[91](#)].

Das in [Abbildung 5.22\(a\)](#) beim Vergleich der Verläufe der 'steady-state'-CO<sub>2</sub>-Rate als Funktion von  $\chi_{CO}$  für die drei unterschiedlichen Reaktions- bzw. Proben temperaturen zu beobachtende Verhalten, also zum einen die Verschiebung und zum anderen das Wachstum des Maximums zu größeren  $\chi_{CO}$  hin, ist ebenfalls recht einfach nachvollziehbar. Betracht-

tet man die Umgebung niedriger CO-Bedeckung, so weisen die für die drei Temperaturen ähnlichen stationären Zustände unter diesen nahe der Sauerstoffsättigung befindlichen Be-

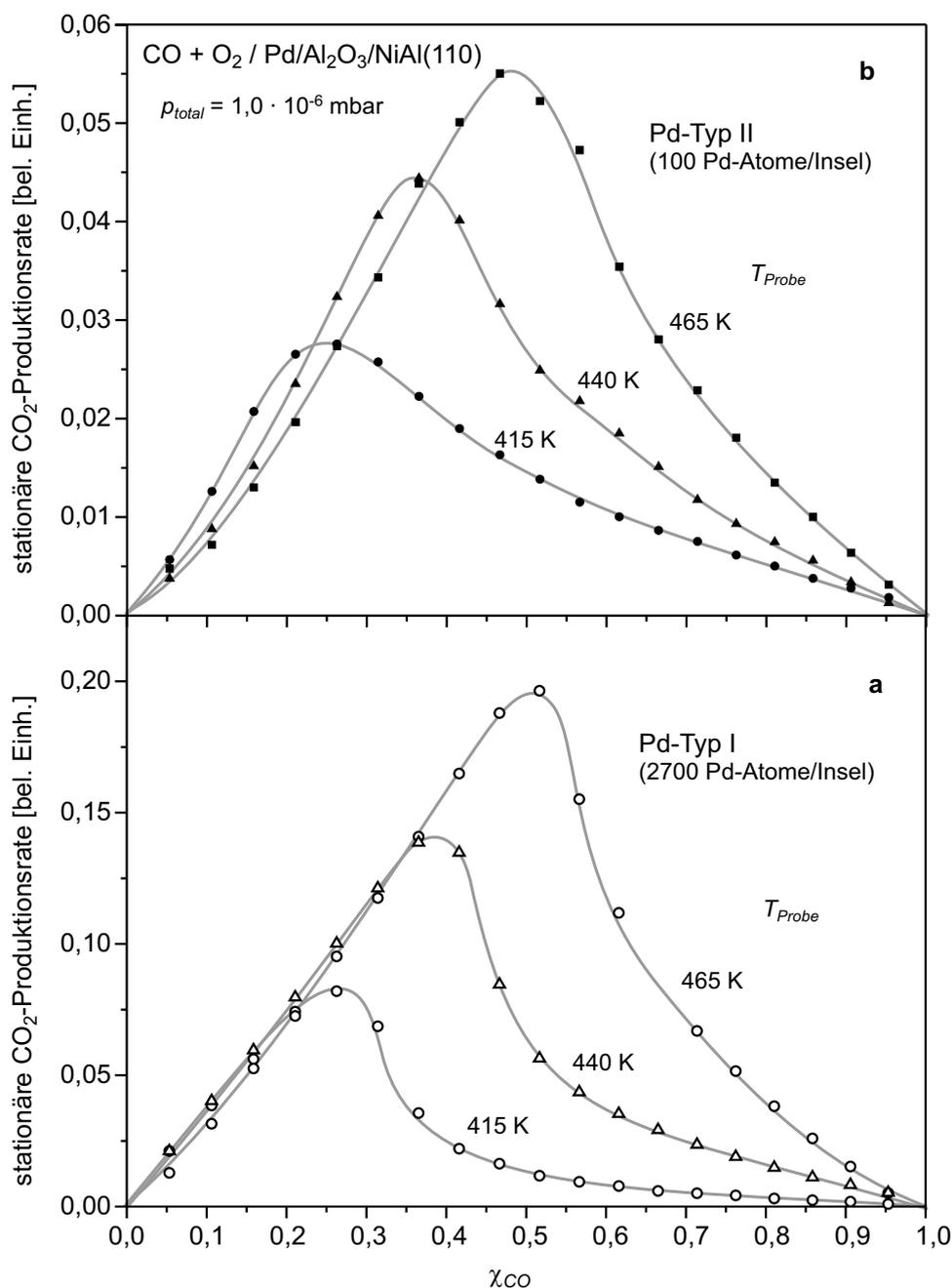


Abbildung 5.22: Stationäre CO<sub>2</sub>-Produktionsrate als Funktion des CO-Anteils im auftreffenden Gasfluß (O<sub>2</sub> + CO)  $\chi_{CO}$  und verschiedenen Reaktionstemperaturen  $T_{probe}$  für (a) die größeren Pd-Teilchen vom Typ I und (b) die kleineren Pd-Deponate vom Typ II

dingungen darauf hin, daß die Reaktionsrate beinahe unabhängig von der Reaktionstemperatur ist. Im Allgemeinen müßte der CO-Haftkoeffizient, der die Reaktionsrate maßgeblich beeinflußt, mit steigender Temperatur ein wenig kleiner werden, da die Lebensdauer der CO-Zwischenzustände sowohl auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat als auch auf den Pd-Teilchen abnimmt. Somit würde man für die verschiedenen Temperaturen im sauerstoffreichem Bereich eigentlich etwas unterschiedliche, also mit steigender Temperatur abnehmende  $\text{CO}_2$ -Raten beobachten, wobei der Effekt bei den vorliegenden Daten zu schwach ausfällt, um eindeutig erkannt zu werden. Obwohl die CO-Bedeckung im stationären Zustand klein ist, wird sie von der Proben temperatur abhängen, das heißt, sie wird mit abnehmender Oberflächentemperatur zunehmen. Deswegen wird zu niedrigeren Temperaturen hin der Übergangspunkt, an dem das System aufgrund des Sauerstoffadsorptionsverbots in den CO-reichen Zustand wechselt, schon bei deutlich kleineren  $\chi_{\text{CO}}$  erreicht. In der Region hoher CO-Bedeckung wird die  $\text{CO}_2$ -Rate durch den Reaktionsschritt der Sauerstoffadsorption eingeschränkt. Entsprechend können die Reaktionsraten für die unterschiedlichen Proben temperaturen, herrührend von der bei niedrigen Temperaturen (langsamere Desorptions- und Reaktionsraten) erhöhten CO-Bedeckung im 'steady-state', welche eine wachsende Hemmung der  $\text{O}_2$ -Adsorption verursacht, nicht übereinstimmen und fallen für höhere Temperaturen größer aus.

In der Literatur sind einige Arbeiten zu finden, die ähnliche Daten und Ergebnisse für die CO-Oxidation auf verschiedenen katalytisch aktiven Metalloberflächen aufzeigen. Sehr interessant für den Vergleich mit den vorliegenden Ergebnissen sind die Daten zu den Untersuchungen von Hammoudeh [119], die sich mit der CO- und  $\text{O}_2$ -Adsorption und der CO-Oxidation auf Pd(111)-Einkristalloberflächen befassen und mittels *in situ* IR- und Austrittsarbeitsmessungen durchgeführt wurden. Sie zeigen, daß die Reaktionsrate auf Pd(111) mit zwei Maxima-Regionen als Funktion der Gasflüsse ein deutlich komplexeres Verhalten aufweisen, wobei beide Bereiche stark von gewissen inneren Parametern wie der Vorbehandlung der Probe abhängen. Das erste Maximum bringt er ebenfalls mit dem CO-Hemmungseffekt in Verbindung und versucht, das zweite Maximum Schwankungen in der Reaktivität, die mit Veränderungen in der Verteilung adsorbierter CO-Inseln in Beziehung stehen sollen, zuzuordnen. Im Falle kleinerer Metallpartikel wird aufgrund der begrenzten Größe der Kristallflächen die Bildung solcher großen Adsorbatinseln unterdrückt, womit das einfachere Verhalten der in dieser Arbeit vorliegenden Reaktionssysteme erklärbar ist. Der genannte Unterschied zwischen Einkristallen und Systemen oxidgetra-

gener Metallteilchen sowie weitere Effekte verursachen eine Unterdrückung des zweiten Reaktivitätsmaximums. Zusätzlich stellte Hammoudeh unter bestimmten Reaktionsbedingungen eine instabile Kinetik fest, die sich während der Reaktion allmählich veränderte. Wie in [Abschnitt 5.1](#) diskutiert, wurde auch dieses Verhalten der langsamen Bildung von Sauerstoffzuständen im Festkörper zugeschrieben und ebenfalls eine Stabilisierung der Reaktionskinetik nach längerer Sauerstoffbegasung festgestellt.

**Teilchengrößenabhängigkeit** Im folgenden werden nun die Unterschiede der transienten und 'steady-state'-CO-Oxidationskinetiken als Funktion der Pd-Teilchengröße diskutiert, wofür die CO<sub>2</sub>-Produktionsverläufe der beiden Pd-Deponate Typ I und II aus den [Abbildungen 5.21\(a\) und \(b\)](#) verglichen werden. Die zwei auffälligsten Unterschiede stehen vorrangig mit dem zweiten CO<sub>2</sub>-Peak und der stationären CO<sub>2</sub>-Produktion in Verbindung:

1. Bezogen auf die stationäre Reaktionsrate fällt der CO<sub>2</sub>-Peak für die kleineren Teilchen (Pd-Typ II) deutlich schwächer aus.
2. Der Übergangsbereich, das heißt, der  $\chi_{CO}$ -Bereich, bei dem eine Senke (vor einem weiteren Anstieg) in der Reaktionsrate zu beobachten ist (markierte Flächen in [Abbildung 5.21](#)), ist für die größeren kristallinen Partikel (Pd-Typ I) äußerst schmal ( $0,26 < \chi_{CO} < 0,36$ ), wohingegen er für die kleineren Pd-Teilchen vom Typ II sehr breit erscheint ( $0,16 < \chi_{CO} \leq 0,76$ ).

Wie später noch erwähnt ([Abschnitt 5.2.3.5](#) und [Abschnitt 5.2.3.6](#)), liefern einfache auf einer homogenen Oberfläche basierende kinetische Modelle zumindest semiquantitativ eine Erklärung für die Transienten der Pd-Teilchen vom Typ I, sowohl bezüglich der Breite des Übergangsbereiches als auch der CO<sub>2</sub>-Peakintensität [3]. Die Heterogenität bezüglich des Abstandes, der Größe und der Struktur der Teilchen könnte nun verantwortlich für die Unterschiede der stationären Zustände auf verschiedenen Inseln sein und somit den Effekt verstärken. Trotzdem ist die extreme Breite des Übergangsbereiches für Pd-Teilchen vom Typ II kaum mit dieser Erklärung in Einklang zu bringen, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß STM-Bilder keine Anzeichen für eine heterogenere Verteilung der Pd-Deponate liefern (vergleiche [Abbildung 4.1](#) bzw. Referenzen [5, 9]). Darüber hinaus kann der für Pd-Typ II schwächer ausfallende CO<sub>2</sub>-Peak erst recht nicht mit dem genannten Effekt erklärt werden und bedarf weiterer Überlegungen, die einen Einfluß der veränderten

Adsorptionseigenschaften kleiner Teilchen (Pd-Typ II) auf die Reaktionsrate in Betracht ziehen.

Um den Ursprüngen dieser Unterschiede näherzukommen, werden im nächsten Untersuchungsschritt die stationären Reaktionsraten als Funktion des CO-Anteils im Gesamtgasfluß  $\chi_{CO}$  für die beiden Arten von Pd-Aggregaten (Typ I und II) und verschiedenen Proben Temperaturen nach den [Abbildungen 5.22\(a\) und \(b\)](#) verglichen. Beide Reaktionsbereiche (sauerstoffreiche Bedingungen bei kleinem  $\chi_{CO}$  und CO-reiche Bedingungen bei großen  $\chi_{CO}$ ) können, wie schon für Typ I erwähnt, für beide Katalysatortypen klar unterschieden werden: im sauerstoffreichen Bereich liegt ein nahezu linearer Anstieg der Reaktionsrate mit dem CO-Fluß vor, während die Rate nach dem Übergang in den CO-reichen Bereich aufgrund der durch das CO gehemmten  $O_2$ -Adsorption rapide fällt. Die beiden Hauptunterschiede, die man beim Vergleich von Pd-Typ I und II in [Abbildung 5.22](#) feststellen kann, sind folgende:

1. Unter sauerstoffreichen Bedingungen ist für die kleineren Pd-Teilchen vom Typ II die gesamte Reaktionsrate deutlich geringer.
2. Der Abfall der Reaktionsrate unter CO-reichen Bedingungen (CO-Vergiftung der Oberflächenadsorptionsplätze) ist für die kleineren Teilchen (Pd-Typ II) weniger ausgeprägt.

Möchte man die etwas unterschiedliche Pd-Oberflächendichte beider Modellkatalysatortypen berücksichtigen, so muß man die Reaktionsrate bezogen auf die Anzahl der Oberflächenatome, abgeleitet aus den Strukturdaten in [Tabelle 4.1](#), normieren und erhält die in [Abbildung 5.23](#) für beide Pd-Typen bei einer Reaktionstemperatur von 415 K dargestellte Umsatzrate oder -frequenz (TOF (turnover frequency)). Sie ist ein Maß für die Anzahl der aus der Reaktion hervorgegangenen Produktmoleküle pro Reaktionsplatz und Zeiteinheit. Mit dieser Auftragung offenbart sich, daß jeder Vergleich der Reaktionsraten empfindlich von der Zusammensetzung der beiden Gase ( $O_2$  und CO) abhängt. Unter hohen Sauerstoffflüssen ist die Aktivität der kleinen Deponate (Typ II) reduziert, wohingegen mit steigendem CO-Fluß für selbige die Abnahme der Rate viel schwächer ausfällt und der TOF-Wert sogar höher liegt als auf den größeren Pd-Teilchen (Typ I).

Die Reaktionsrate unter sauerstoffreichen Bedingungen, die für die kleineren Partikel (Typ II) geringer als für Pd Typ I ist, wird durch die Chemisorptionsrate des CO begrenzt,

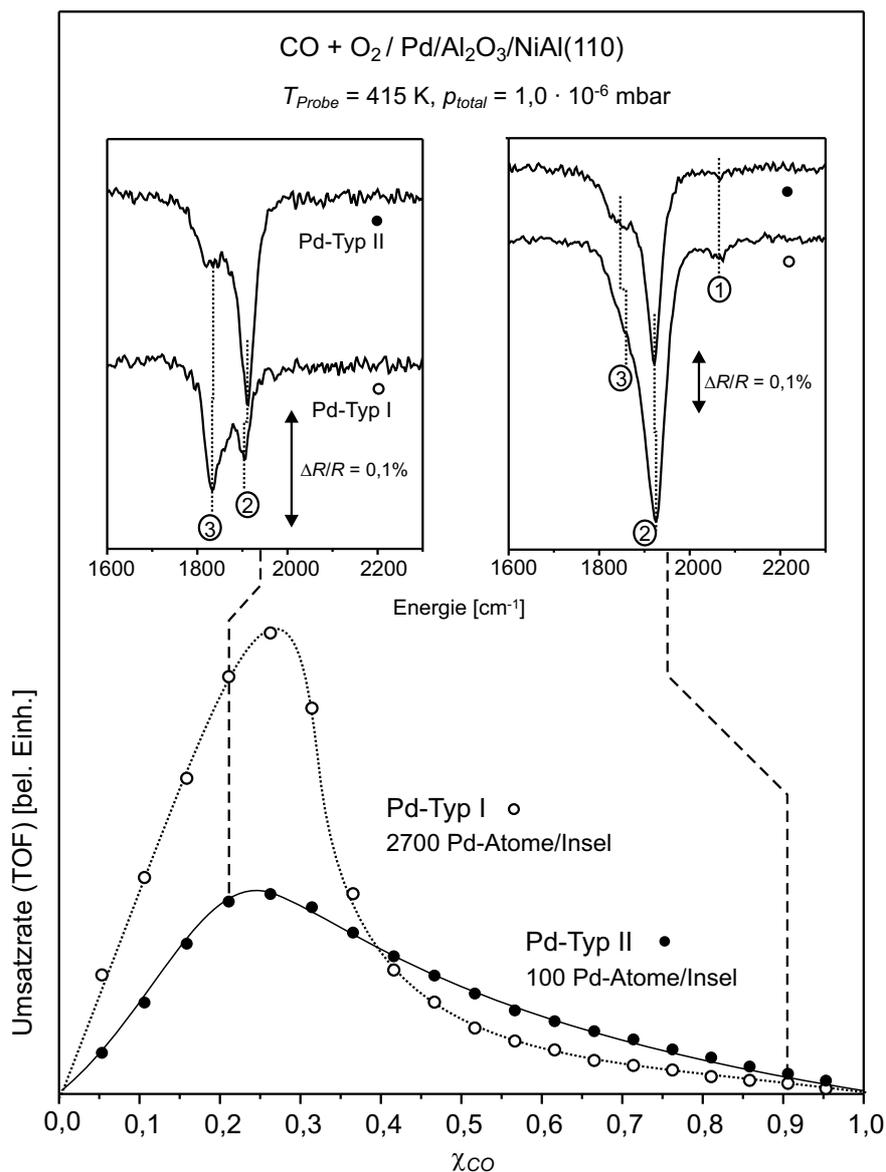


Abbildung 5.23: Umsatzraten (TOF: turnover frequency; auf die Pd-Oberflächenatomdichte normierte 'steady state'-Reaktionsraten) aufgetragen gegen  $\chi_{CO}$  für die Pd-Modellkatalysatoren (a) Pd-Typ I (2700 Atome/Insel) und (b) Pd-Typ II (100 Atome/Insel);  $T_{Probe} = 415 \text{ K}$ ,  $p_{total} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ . Die beiden kleinen Abbildungen zeigen unter stationären Bedingungen aufgenommene IR-Spektren für  $\chi_{CO} = 0,21$  und  $\chi_{CO} = 0,91$

welche damit auf den kleinen Pd-Teilchen niedriger sein muß. Aufgrund der Tatsache, daß auf Systemen getragener Metallpartikel beim Adsorbatfluß pro Metalloberflächenatom der Einfluß auf selbigen durch Einfangen und Diffusion auf dem Träger zu berücksichtigen ist,

kann man für die beiden in dieser Arbeit verwandten Pd-Modellkatalysatoren erwarten, da die kleineren Pd-Teilchen vom Typ II eine homogene Verteilung und höhere Inseldichte, aber im Vergleich zum Pd-Typ I eine ähnliche oder kleinere Gesamtdichte an Oberflächenatomen aufweisen, daß der Effekt durch das Einfangen auf dem Träger ähnlich oder sogar effizienter für Typ II (kleine Partikel) als für Typ I (große kristalline Partikel) ist. Daraus würde man folgern können, daß die CO-Chemisorptionswahrscheinlichkeit für die kleineren und sauerstoffreichen Pd-Deponate tatsächlich geringer ist, wobei eine mögliche Erklärung dieses Phänomens über die Bildung von Sauerstoffzuständen unterhalb der Pd-Oberfläche führt. Da man davon ausgeht, daß der Grad der Sauerstoffdiffusion unter die Pd-Oberfläche extrem von der Defektdichte abhängt [71, 73, 74], nimmt man an, daß diese Sauerstoffwechselwirkung auf den kleineren und weniger geordneten Pd-Teilchen (Typ II) intensiver sein wird. Diese neuen Sauerstoffzustände können die Haftwahrscheinlichkeit bzw. Adsorptionsenergie des CO herabsetzen und zeigen zusätzlich eine sehr schwache Reaktivität gegenüber dem CO, woraufhin eine Reihe weiterer Phänomene (z. B. kinetische Oszillationen der Reaktionsprodukte) der Bildung solcher Sauerstoffzustände unterhalb der Oberfläche zugeordnet wurden [89, 90, 120]. Somit ist nicht auszuschließen, daß die geringere Reaktivität unter sauerstoffreichen Bedingungen unter anderem mit der Bildung solcher Zustände in Verbindung steht.

Da die CO-Bedeckung mit steigendem CO-Anteil im auftreffenden Gasfluß zunimmt, wird dies im CO-reichen Bereich eine allmähliche Entleerung der neuen Sauerstoffzustände zur Folge haben und entsprechend wird man bei der Umsatzrate (TOF) für Pd-Typ II unter CO-reichen Bedingungen eine Annäherung an den Wert für die größeren Pd-Teilchen vom Typ I erwarten können. Genau dieses Verhalten beobachtet man nach den ausgewerteten Experimenten bei mäßigen CO-Fluß in [Abbildung 5.23](#), wobei die TOF-Werte für Pd-Typ II bei hohem CO-Fluß ( $\chi_{CO} \geq 0,5$ ) sogar die Werte für die großen kristallinen Pd-Aggregate übertreffen. Im Falle kleiner Deponate (Pd-Typ II) weist dieses Verhalten auf eine reduzierte CO-induzierte Vergiftung der Oberfläche in bezug auf die O<sub>2</sub>-Adsorption hin. Diesen Unterschied kann man dem modifizierten CO-Adsorptionsverhalten kleiner Pd-Teilchen zurechnen, denn schon in früheren Adsorptionsuntersuchungen erkannte man eine ausgeprägtere Bedeckungsabhängigkeit bei der Stärke der CO-Pd-Bindung auf solchen kleinen amorphen Pd-Aggregaten [9, 40, 48]. So kann man erwarten, daß sich auf den großen kristallinen Pd-Inseln vom Typ I die CO-Bedeckung sehr schnell nach Erreichen des CO-reichen Bereiches ausbildet und auf den ungeordneteren Teilchen eine breitere Spanne

von Adsorptionsenergien existiert. Entsprechend werden mit steigendem CO-Fluß diese Adsorptionsplätze mit der niedrigeren Bindungsenergie langsamer besetzt, während einige selbst für große  $\chi_{CO}$ -Werte unbesetzt bleiben, damit aber noch bezüglich der Sauerstoffadsorption von Relevanz sind. Dies würde bedeuten, daß die Oberfläche der kleineren Pd-Deponate vom Typ II unter CO-reichen Bedingungen nicht so einfach durch CO zu vergiften ist.

Das im Experiment beobachtete veränderte transiente Verhalten ist nun qualitativ recht gut mit den oben gemachten Annahmen in Einklang zu bringen, da man davon ausgehen kann, daß neben dem stärker gebundenen CO ein CO-Anteil vorhanden ist, der eine geringere Aktivierungsenergie für die Desorption bzw. Reaktion aufweist. Nach Abschalten des CO-Strahls verschwinden diese CO-Zustände recht schnell, was den plötzlichen Abfall der  $CO_2$ -Reaktionsrate über einen ziemlich breiten Bereich von Gasflußbedingungen der auftreffenden Strahlen verursacht. Der nach dem Abfall folgende  $CO_2$ -Peak geringerer Intensität entsteht dann aus den verbleibenden 'regulären', also stärker gebundenen CO-Art. Die Anzahl der schwächer gebundenen CO-Zustände ist zwar deutlich kleiner, könnte aber, abhängig von der ebenfalls im Vergleich zu den 'regulären' Adsorptionsplätzen reduzierten Reaktionsbarriere, die Reaktionsrate dominieren. Allerdings muß an dieser Stelle erwähnt werden, daß zeitaufgelöste IR-spektroskopische Absorptionmessungen, die später noch ausführlicher diskutiert werden und das transiente Verhalten nach Abschalten des CO-Strahls betreffen ([Abschnitt 5.2.3.5](#)), keinen Hinweis auf eine starke Abnahme in der CO-Bedeckung direkt nach Ausschalten des CO-Strahls zeigen.

Die hier präsentierten Daten liefern für zukünftige Arbeiten eine Basis in Bezug auf umfassendere mikrokinetische Simulationen zum transienten und 'steady-state'-Reaktionsverhalten, da solche Simulationen in Verbindung mit Messungen der Reaktionsrate im stationären Zustand für verschiedene strukturell gründlich untersuchte Trägermodellkatalysatoren sehr gut geeignet sind, die für getragene Nanoteilchen charakteristischen kinetischen Effekte zu identifizieren [106]. In Bezug auf zwei Effekte, dem Einfluß der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Adsorptionsflächen auf Nanokristallen und der Rolle der über den Träger vermittelten Adsorption, haben Zhdanov und Kasemo in einer Reihe von Untersuchungen [106, 107, 21] diesen Punkt diskutiert.

#### 5.2.3.4 *in situ* IR-Absorptionsspektroskopie im 'steady-state'

Neben den massenspektroskopischen Aufnahmen in der Gasphase wurden für einen Einblick in die Besetzung der verschiedenen CO-Adsorptionsplätze auf dem Modellkatalysator unter stationären Reaktionsbedingungen während des Reaktionsablaufes IR-Absorptionsspektren in Reflexion an der Probenoberfläche aufgenommen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte nach Erreichen des stationären Zustandes in den transienten Experimenten, derart wie sie [Abbildung 5.20](#) und [Abbildung 5.21](#) darstellen. [Abbildung 5.24](#) zeigt und vergleicht diese IR-Spektren für den Frequenzbereich der CO-Streckschwingung auf beiden Pd-Deponaten (Typ I und II).

Die Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden gelang durch Vergleich mit IR-Spektren von CO auf verschiedenen Pd-Einkristalloberflächen [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67]. Beispielsweise untersuchte Tüshaus [64] die CO-Adsorption auf reinen und aufgerauhten Pd(111)-Oberflächen, während Hammoudeh [119] mittels der IR-Spektroskopie sogar die Koadsorption von Sauerstoff und CO erforschte. Eine ausführliche Untersuchung der spektralen Merkmale von CO-Molekülen, die auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  getragenen Pd-Aggregaten adsorbierten, wurde jüngst von Wolter et al. [43] für einen großen Umfang von CO-Oberflächenbedeckungen und bei verschiedenen Katalysatortemperaturen durchgeführt. Bei Raumtemperatur und darüber konnten drei Arten von adsorbierten CO festgestellt werden (vergleiche auch [Abschnitt 4.4 Tabelle 4.4](#)):

1. Bei niedrigen Bedeckungen ist die dominierende Art die CO-Adsorption in Senken-Plätzen ('hollow-sites') und liegt im Spektrum bei etwa  $1830\text{ cm}^{-1}$ . Das Absorptionssignal wird hauptsächlich von den dreifach bindenden Senken-Plätzen auf (111)-Flächen bestimmt, da nur ein kleiner Teil des CO auf den wenigen (100)-Plätzen adsorbiert und dieses Signal aufgrund des Neigungswinkels bezüglich der Probe zusätzlich gedämpft wird.
2. Mit wachsender CO-Bedeckung nimmt die Besetzung von Brücken-Plätzen (zweifach gebundenes CO) zu, die man im Bereich zwischen  $1900$  und  $1950\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Dabei bleibt zu beachten, daß es sich auch um an Senken-Plätze gebundenes CO handeln kann, das unter gewissen Voraussetzungen zusätzlich in diesem Bereich absorbiert [68]. Die thermische Linienverbreiterung bei Raumtemperatur und höher verhindert im Gegensatz zu Untersuchungen bei sehr niedrigen Proben-temperaturen

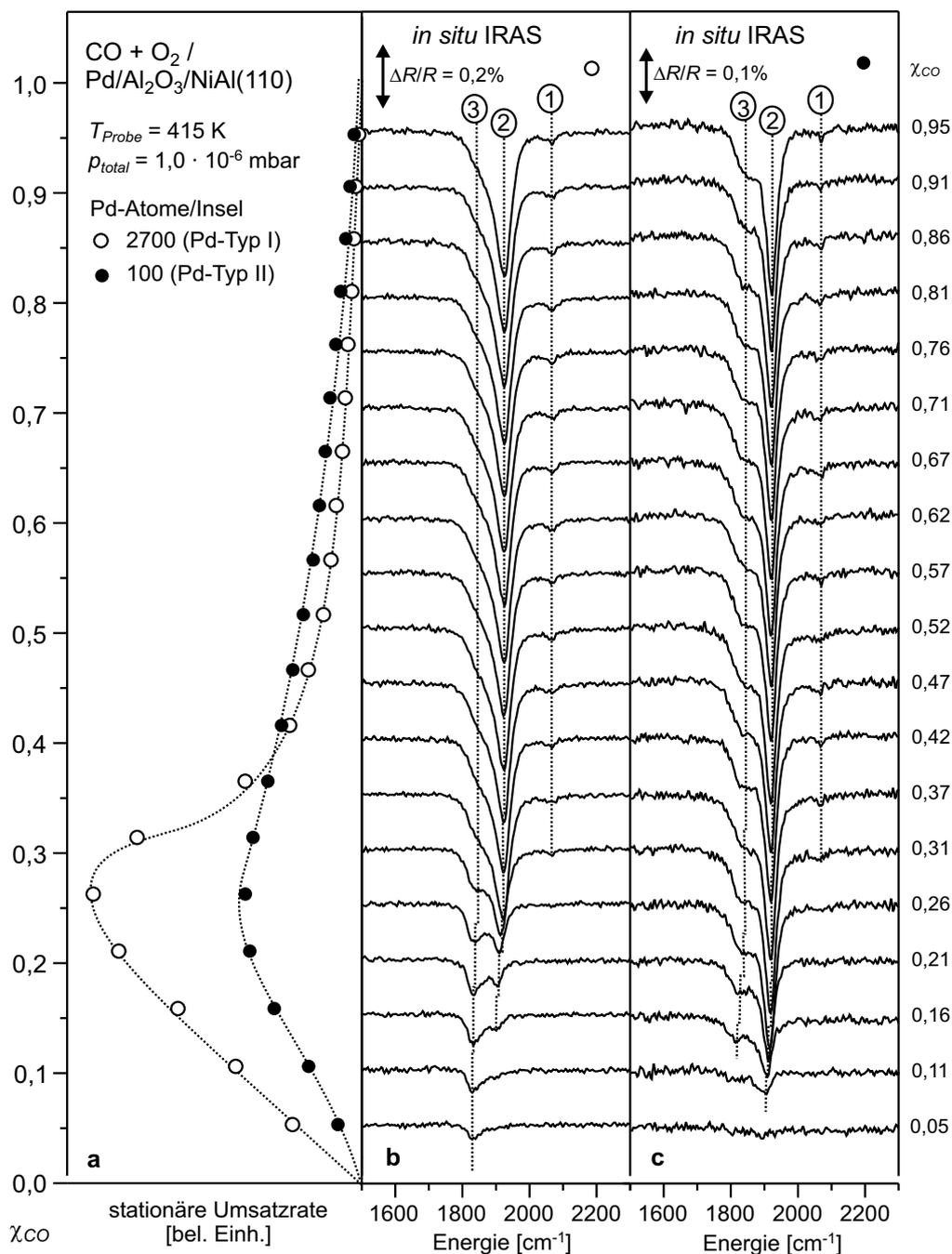


Abbildung 5.24: *In situ* IR-Reflexions-Absorptionsspektren unter stationären Reaktionsbedingungen als Funktion von  $\chi_{CO}$  für PdAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) mit Pd-Typ I und II ( $T_{Probe} = 415 \text{ K}$ ,  $p_{total} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ): (a) CO<sub>2</sub>-Produktionsrate im 'steady state' als Funktion von  $\chi_{CO}$ ; (b) IR-Spektren für große Pd-Aggregate vom Typ I und (c) kleine vom Typ II

eine Unterscheidung der CO-Bindung an regulären Plätzen und an Defektplätzen.

3. Bei noch höheren Oberflächenbedeckungen erscheint bei zirka  $2060\text{ cm}^{-1}$  ein weiteres schwaches Absorptionssignal, das typisch für terminal, also an ein Pd-Atom ('on-top') gebundenes CO-Molekül ist.

Die in dieser Arbeit unter stationären Reaktionsbedingungen aufgenommenen CO-Spektren ([Abbildung 5.24](#)) sind den oben beschriebenen Beobachtungen zur Adsorption von reinem CO (also ohne die Koadsorption von  $\text{O}_2$ ) rein qualitativ sehr ähnlich. Grob betrachtet findet man für beide experimentellen Situationen (Pd-Typ I und II) in Senken-Plätzen ([Abbildung 5.24](#), Nr. 3), in Brücken-Plätzen (Nr. 2) und terminal (einfach, 'on-top') gebundenes CO (Nr. 1). Geht man etwas genauer auf den Bindungstyp und damit die Entstehung der Absorptionsmerkmale ein, sind die drei gut zu unterscheidenden Banden von CO (Nr. 1, 2 und 3 nach [Abbildung 5.24](#)) wie folgt zu charakterisieren:

1. Die schwache Bande bei etwa  $2060\text{ cm}^{-1}$  (Nr. 1) kann der Bindung von CO an Pd-'on-top'-Plätzen zugeordnet werden, wobei es sich möglicherweise auch um Defektplätze handeln kann [9].
2. Eine weitere Bande befindet sich zwischen  $1900$  und  $1930\text{ cm}^{-1}$  (Nr. 2) und enthält wahrscheinlich Beiträge sowohl von CO, das an dreifach bindenden Senken-Plätzen ('hollow') auf Pd(111)-Flächen adsorbiert ist [68], als auch von brückengebundenem CO, vorrangig auf Defektplätzen und Pd(100)-Flächen [43, 44].
3. Zwischen  $1815$  und  $1870\text{ cm}^{-1}$  liegt eine Bande (Nr. 3), die durch CO entsteht, das auf höher koordinierten (geordneten) Senken-Plätzen adsorbiert.

Abhängig von der Pd-Partikelgröße kann man charakteristische Veränderungen in den IR-Spektren als Funktion des CO-Flußanteils  $\chi_{\text{CO}}$  beobachten. In den beiden in [Abbildung 5.23](#) eingebetteten IR-Aufnahmen wird die Absorption von CO auf Pd-Typ I und II unter sauerstoffreichen ( $\chi_{\text{CO}} = 0,21$ ) und CO-reichen ( $\chi_{\text{CO}} = 0,91$ ) Bedingungen verglichen. Während für die kleinen Pd-Deponate (Typ II) die relativen Intensitäten der beobachteten Absorptionsbanden, bei denen die höherenergetische Bande um  $1920\text{ cm}^{-1}$  das Spektrum dominiert, unter beiden Reaktionsbedingungen vergleichbar sind, erkennt man für die größeren Teilchen vom Typ I deutliche Veränderungen. Anfangs, also bei niedrigen CO-Fluß, beherrscht die niederenergetische Bande um  $1840\text{ cm}^{-1}$  das Spektrum, aber

mit zunehmendem  $\chi_{CO}$  verschiebt sich das Intensitätsverhältnis und ähnelt letztlich dem Spektrum von CO auf Pd-Typ II.

Abbildung 5.25 gibt auf mehr quantitative Weise die Entwicklung der Absorption unter verschiedenen Gesichtspunkten als Funktion von  $\chi_{CO}$  wieder. Das integrale CO-Absorptionssignal nach Abbildung 5.25(b) wächst anfänglich, also im sauerstoffreichem Bereich (Pd-Typ I:  $\chi_{CO} \leq 0,26$ ; Pd-Typ II:  $\chi_{CO} \leq 0,16$ ), langsam und beinahe linear (insbesondere für Pd-Typ I) mit zunehmendem CO-Flußanteil. Diese Beobachtung stimmt damit überein, daß die 'Langmuir-Hinshelwood'-Reaktionskonstante im Grenzbereich geringen CO-Flusses weitgehend unabhängig von der CO-Bedeckung ist (nach [60, 121, 122, 123] verläuft die IR-Absorption im Grenzbereich niedriger Bedeckung fast linear mit der Bedeckung, während bei hohen Bedeckungen starke Abweichungen auftreten können). Im Übergangsbereich, wo das System in den CO-reichen Reaktionsbereich wechselt (Pd-Typ I:  $0,26 < \chi_{CO} < 0,36$ ; Pd-Typ II:  $0,16 < \chi_{CO} \leq 0,76$ ), nimmt die Intensität des CO-Absorptionssignals wesentlich schneller zu und weist damit auf einen plötzlichen Anstieg der CO-Oberflächenbedeckung hin. Danach sind im CO-reichen Bereich keine weiteren Änderungen der integralen Absorption festzustellen. Die Bedeckungsänderung wird ebenso von der zunehmenden CO-Dehnungsfrequenz in Abbildung 5.25(d) widergespiegelt, die Daten zum Einfluß des CO-Flußanteils  $\chi_{CO}$  auf die CO-Schwingungsenergie darstellt und aus Fits der Spektren in Abbildung 5.24 gewonnen wurden. Mit der CO-Dehnungsfrequenz hat man einen Indikator zur Hand, um die lokale CO-Dichte auf der Probenoberfläche abschätzen zu können [27]. Das geringere Absorptionsniveau des Pd-Modellkatalysators vom Typ II stimmt qualitativ mit der in diesen Fall kleineren Oberflächenatomdichte überein.

Die Verschiebungen der CO-Dehnungsfrequenz resultiert aus zwei Effekten, die sich aus der Änderung der CO-Pd-Bindung, hervorgerufen entweder durch die benachbarten CO-Moleküle (chemischer Effekt) oder durch die Kopplung der dynamischen Dipole, ergeben [27]. Tüshaus hat in seiner Arbeit die Beiträge beider Effekte für Pd(111) abgeschätzt [64]. Im vorliegenden Fall wird aber die Bestimmung einer quantitativen Beziehung zwischen der CO-Schwingungsfrequenz und der lokalen CO-Bedeckung durch Einfluß koadsorbierten Sauerstoffs, der zusätzlich die elektronische Struktur des Palladiums und somit die CO-Pd-Bindung stört, erschwert. Hammoudeh zeigte in seinen Untersuchungen, daß auf Pd(111) zuvor adsorbierter Sauerstoff eine Verschiebung der CO-Grundfrequenz

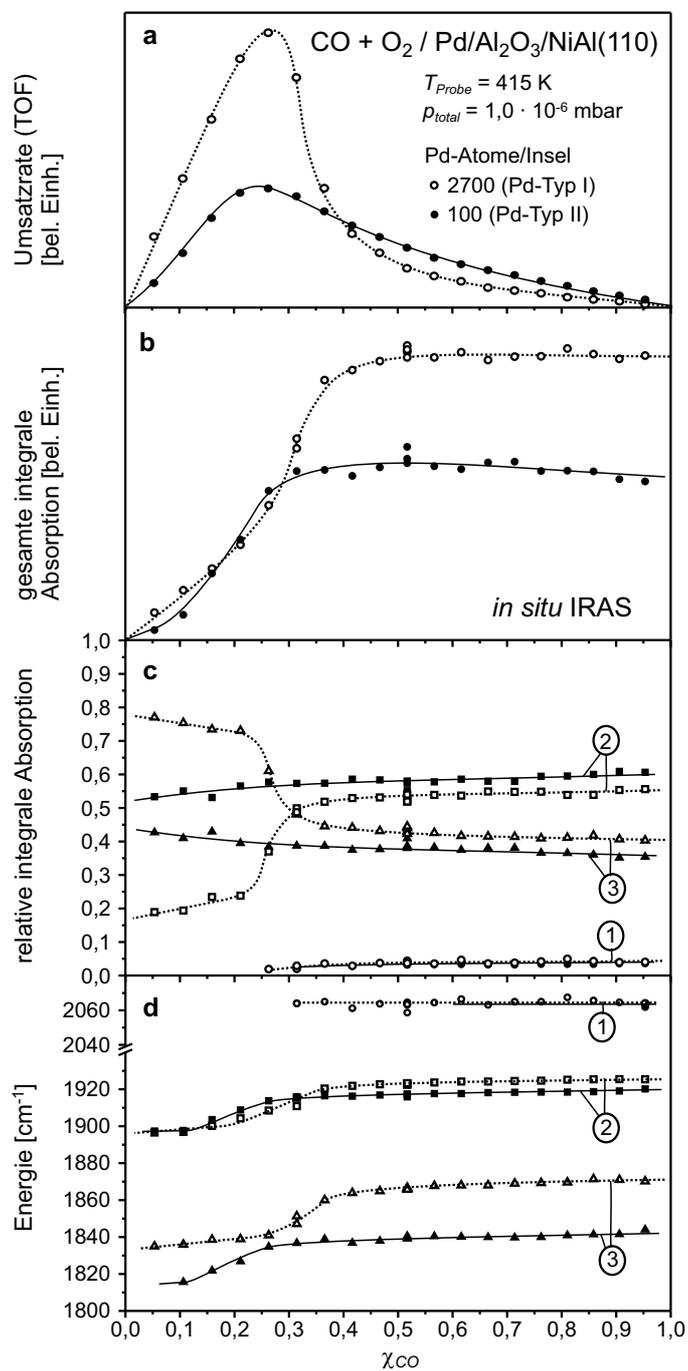


Abbildung 5.25: (a) Umsatzrate (TOF) der  $CO_2$ -Reaktion im 'steady state'; (b) integrale Gesamtabsorption der Spektren aus [Abbildung 5.24](#); (c) relative Absorption der Absorptionsbanden nach Kennzeichnung in [Abbildung 5.24](#) (Nr. 1, 2 und 3); (d) Schwingungsfrequenzen der  $CO$ -Absorptionsbanden. Offene Symbole: Pd-Typ I; ausgefüllte Symbole: Pd-Typ II

von  $1803\text{ cm}^{-1}$  zu  $1822\text{ cm}^{-1}$  hervorruft. Ein weiterer Punkt, der gegen eine einfache quantitative Bestimmung der Bedeckung aus der IR-Absorption spricht, ist, daß die Absorption bei hohen CO-Dichten äußerst bedeckungsunempfindlich wird [27]. Ein Verständnis dieser Probleme erhält man durch Betrachtung der IR-Spektren und der Reaktionsrate im CO-reichen Bereich der [Abbildung 5.25](#), wo eine nichtlineare Abnahme der Reaktionsrate mit  $\chi_{CO}$  ([Abbildung 5.25\(a\)](#)) auf einen erhöhten CO-Vergiftungseffekt, also eine zunehmende CO-Bedeckung, hinweist. Dennoch sieht man in [Abbildung 5.25\(b\)](#) für  $\chi_{CO} > 0,45$  bei beiden Pd-Typen keinen weiteren Anstieg der integralen Gesamtabsorption. Diese Erscheinung ergibt sich aus der Tatsache, daß nur ein kleiner Teil der CO-Adsorptionsplätze zusätzlich besetzt wird und außerdem ihr differentieller Absorptionswirkungsquerschnitt unter hohen CO-Bedeckungen eher klein ist. Aufgrund all dieser Schwierigkeiten wird sich die folgende Diskussion mehr auf die grundlegenden und qualitativen Eigenschaften, die sich aus den IR-spektroskopischen Messungen ergeben, beschränken. Trotzdem kann man noch einige einfache Hinweise auf die CO-Verteilung aus der Entwicklung der Schwingungsfrequenz mit  $\chi_{CO}$  in [Abbildung 5.25\(d\)](#) ableiten. Bis zu  $\chi_{CO} = 0,2$  für Pd-Typ I und  $\chi_{CO} = 0,1$  für Pd-Typ II ist die Verschiebung der Schwingungsfrequenz vom CO auf dreifach bindenden Senken- und zweifach bindenden Brücken-Plätzen klein ( $\approx 1\text{ cm}^{-1}$ ) und deutet damit auf nur geringe Änderungen in der lokalen Umgebung von adsorbierten CO-Molekülen hin. Daraus ergibt sich der Schluß, daß die Bildung von zunehmend großen CO-Inseln unter den Bedingungen dieser Arbeit eher unwahrscheinlich ist und das CO in einer sauerstoffreichen Umgebung weit verteilt vorliegt. Eine Änderung der lokalen CO-Dichte erfolgt sehr plötzlich und fast ausschließlich innerhalb des Übergangsbereiches zwischen dem sauerstoff- und CO-reichem Bereich, was für beide Pd-Typen durch eine Verschiebung von etwa  $28\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien, sowohl für CO auf Brücken- (Nr. 2) als auch Senken-Plätzen (Nr. 3), erkennbar ist.

Wie schon zuvor erwähnt, erkennt man in Bezug auf die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden hervorstechende Unterschiede für die beiden Teilchentypen. [Abbildung 5.25\(c\)](#) zeigt die relative integrale Intensität der Absorptionsbanden, ebenfalls gewonnen aus den Fits der in [Abbildung 5.24](#) dargestellten Spektren, als Funktion von  $\chi_{CO}$ , also im Prinzip den relativen Anteil der drei unterschiedlich gebundenen CO-Arten. Über den gesamten untersuchten Bereich von Flußbedingungen beobachtet man für die kleinen Pd-Deponate vom Typ II eine Dominanz der Bande zwischen  $1900$  und  $1930\text{ cm}^{-1}$  (Nr. 2). Beim Übergang vom sauerstoffreichen in den CO-reichen Bereich sind ausschließlich leichte

Änderungen in der Besetzung der Adsorptionsplätze zu entdecken und so bleibt die Intensität der Absorptionsbande Nr. 3 immer unterhalb der von Nr. 2, was auf eine geringere Besetzung der höher koordinierten dreifach bindenden Senken-Plätze im Vergleich zu den zweifach bindenden Brücken-Plätzen hindeutet. Ein gänzlich anderes Verhalten findet man bei den größeren Teilchen (Typ I) vor: Während für kleine  $\chi_{CO}$  (sauerstoffreiche Bedingungen) die Absorption im niederfrequenten Bereich um 1835 bis 1870  $\text{cm}^{-1}$  überwiegt, also die Adsorption von CO auf Senken-Plätzen den Hauptanteil stellt, und das Signal der höherfrequenten Bande (Nr. 2) deutlich schwächer ist, kehrt sich diese Situation mit Erreichen der Übergangsregion um. Der Anteil an brückengebundenem CO wächst langsam mit zunehmendem CO-Fluß, bis die Population von Brücken-Plätzen im Übergangsbereich spontan zunimmt, wohingegen das Signal von CO auf Senken-Plätzen abnimmt, so daß letztlich die integrale Absorption von Bande Nr. 2 (überwiegend brückengebundenes CO) überwiegt. Zu erwähnen bleibt, daß mit zunehmendem CO-Flußanteil nach Durchschreiten des Übergangsbereiches ein nur kleiner Teil an CO-Molekülen Terminal-Plätze (Nr. 1) besetzt und keine Unterschiede zwischen den Pd-Typen für das 'on-top' gebundene CO auszumachen sind. Im Vergleich zu Einkristallen erscheint dieses 'on-top'-Absorptionssignal im stationären Zustand aber bei kleineren Energien (2062  $\text{cm}^{-1}$ ) und auch schon bei niedrigeren Temperaturen der Probe [119, 63, 65]. Verstanden werden kann dieser Effekt auf oxidgetragenen Partikeln durch die Adsorption von CO an Defektplätzen wie Stufen oder Kanten.

Die als Funktion des CO-Flusses beobachteten Unterschiede kann man leichter begreifen, wenn man zur Analyse die Eigenschaften der CO-Adsorption auf einer Pd(111)-Einkristalloberfläche hinzuzieht, auf der charakteristischer Weise verschiedene Adsorptionsplätze ähnliche CO-Adsorptionsenergien aufweisen. Entsprechend bilden sich in Abhängigkeit der Bedeckung viele Adsorptionsstrukturen und verursachen so eine Reihe von IR-Absorptionsbanden. Beginnend bei geringen Bedeckungen adsorbiert CO auf dreifach bindenden fcc Senken-Plätzen, was bei etwas höheren Bedeckungen zu einer gemischten Adsorption auf dreifach bindenden fcc und hcp Senken-Plätzen übergeht [68] und bei noch höheren Bedeckungen zu einer CO-Adsorption auf zweifach bindenden Brücken-Plätzen wechselt, die schließlich wieder zur Besetzung von Senken- und zusätzlich einigen Terminal('on-top')-Plätzen führt [46, 63, 64]. Trotz der zu beobachtenden Unterschiede zwischen dem Pd-Trägermodellkatalysator und dem Pd(111)-Einkristall offenbart die Adsorbatschicht auf den großen Pd-Partikeln vom Typ I, insbesondere bei niedrigen Temperatu-

ren und hohen Adsorbatbedeckungen [44], eine ähnliche Flexibilität bezüglich der Neuordnungen des CO auf den unterschiedlichen Adsorbatplätzen als Funktion der Bedeckung. Dagegen wird auf den kleineren defektreichen Pd-Deponaten (Typ II) diese Art der Umstrukturierung der Adsorbate scheinbar unterdrückt und stattdessen bleibt die relative Besetzung der Adsorbatplätze beinahe konstant, obwohl nach den [Abbildungen 5.25\(b\) und \(d\)](#) (integrale Adsorption und Schwingungsfrequenzverschiebung) sowohl die globale als auch lokale Adsorbatdichte mit steigendem CO-Fluß zunehmen. Man kann nun versuchen, diese Unterschiede zwischen Pd-Typ I und II der höheren Dichte an Defektplätzen bei den kleineren Inseln (Typ II) zuzuordnen: Größere Unterschiede der Adsorptionsenergie in Verbindung mit einem CO-Anteil, der an bevorzugten Defektplätzen adsorbiert, könnten die Adsorbatschicht in der Weise blockieren, daß eine globale Umordnung verhindert wird (in ähnlicher Form wie auf einem Einkristall beobachtet). Da solche Adsorbatschichten auf Trägerkatalysatoren natürlich nicht so homogen wie auf Einkristallen sind, erleichtern die verbleibenden freien Plätze entsprechend die Sauerstoffadsorption unter solchen Bedingungen, bei denen auf Einkristallen die Reaktion längst durch die 'Vergiftung' der Oberfläche mit einer CO-Schicht unterdrückt wird. Folglich kann zusätzlich zum zuvor diskutierten Verhalten der Sauerstoffadsorption (vorheriger [Abschnitt 5.2.3.3](#)) die veränderte CO-Adsorption zu einer reduzierten 'Vergiftung' der Oberfläche durch CO, die zu einer Hemmung der Sauerstoffadsorption und -dissoziation (Voraussetzung für die Reaktion nach dem Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus) führt, auf kleinen Pd-Deponaten unter CO-reichen Bedingungen beitragen und die etwas höhere Umsatzrate der CO<sub>2</sub>-Reaktion in diesem Bereich ([Abbildung 5.23](#) bzw. [Abbildung 5.25\(a\)](#)) ergänzend erklären.

### 5.2.3.5 Verhalten nach Abschalten von CO

Die in [Abbildung 5.22](#) beobachtbaren Übergänge zwischen beiden Reaktionsbereichen zeigen kein stufenartiges Verhalten, sondern ein kontinuierliches, das sich über einen begrenzten Abschnitt von  $\chi_{CO}$ -Werten erstreckt. Dieser Effekt, neben weiteren Merkmalen, die die Transienten nach Abschalten des CO-Strahls aufweisen, wird in diesem Abschnitt näher behandelt.

Unter den verschiedenen kinetischen Effekten auf Trägerkatalysatoren wurde der durch die Oberflächendiffusion vermittelten Kopplung bzw. Wechselwirkung zwischen unterschiedlich gearteten Adsorptionsplätzen in jüngster Zeit eine beträchtliche Aufmerksam-

keit zuteil [106,107,21], da die Gegenwart verschiedenartiger Adsorptionsplätze in nächster Nähe eine typische Eigenschaft von komplexen Katalysatorsystemen ist. Solche Adsorptionsplätze sind:

- verschieden orientierte Flächen auf Nanokristallen,
- Stufen, Kanten oder andere Defektplätze,
- Grenzflächenplätze an den Teilchengrenzen oder
- Adsorptionsplätze auf dem Trägermaterial selbst.

Wie Zhdanov und Kasemo [106] durch umfassende Simulationen entsprechender Koppelungsprozesse zeigten, können schon relativ moderate Änderungen in den Haftkoeffizienten oder Reaktions- / Adsorptionsenergien unter bestimmten Umständen drastische Veränderungen der Reaktionsrate hervorrufen. Da der experimentelle Nachweis dieser Effekte jedoch nicht trivial ist, existieren erst sehr wenige Arbeiten zu dieser Fragestellung, unter anderem von Becker und Henry [18,95,17]. In ihren kinetischen Experimenten stellte sich ein zu dieser Arbeit ähnliches transientes Reaktionsverhalten heraus, das dem genannten Effekt, hervorgerufen durch die Heterogenität des Modellkatalysators, zugeordnet wurde. Nach Abschalten des CO-Strahls beobachteten sie einen spontanen Abfall der CO<sub>2</sub>-Produktionsrate, dem noch ein kleinerer CO<sub>2</sub>-Peak folgte (vergleiche auch mit [Abbildung 5.18 \(mittleres Spektrum\)](#) und [Abbildung 5.21](#)). Ihr Erklärungsversuch, zusätzlich bekräftigt durch Simulationen [124], beinhaltet auf der einen Seite die schnelle Desorption des CO von regulären Adsorptionsplätzen, was die schnelle Abnahme der CO<sub>2</sub>-Produktion bewirkt. Auf der anderen Seite adsorbiert ein gewisser CO-Anteil an gering koordinierten Kanten-Plätzen, deren Verhältnis zu regulären Plätzen mit abnehmender Inselgröße zunimmt und das CO wahrscheinlich wesentlich stärker bindet [105,125]. Diese Plätze bleiben bis zur Entleerung des CO-Depots auf den regulären Adsorptionsflächen vollständig besetzt und erst wenn freie Plätze zwischen diesen Defekten entstehen, steigt die Reaktionsrate ein weiteres Mal an und als Resultat ergibt sich das kleinere Maximum in der CO<sub>2</sub>-Produktionsrate.

Die weiteren Experimente und Betrachtungen beziehen sich auf den Pd-Modellkatalysator mit den größeren Pd-Deponaten vom Typ I, sind qualitativ aber sicherlich auf die kleineren Partikel (Typ II) übertragbar, zumal sich der Grad der Hete-

rogenität erhöht. Inwieweit die Heterogenität der Modellsysteme das transiente Verhalten weiter beeinflußt bzw. beeinflussen könnte, wird im anschließenden [Abschnitt 5.2.3.6](#) noch diskutiert. Auf jeden Fall weisen die Pd-Kristalle (Typ I) dieser Arbeit ebenfalls (111)- und (100)-Flächen auf und es müßte sich ein ähnlicher Effekt zum oben genannten einstellen (eventuell mit einem schwachen zweiten Peak aufgrund der recht großen Teilchengröße). Das in [Abbildung 5.20](#), [Abbildung 5.21](#) und [Abbildung 5.26](#) untersuchte transiente Verhalten für verschiedene Fluß- und Temperaturbedingungen zeigt, daß man für bestimmte CO/O<sub>2</sub>-Flußverhältnisse einen CO<sub>2</sub>-Peak beobachtet, der dem oben genannten Effekt sehr ähnlich ist. Nach dem anfänglichen plötzlichen Abfall der CO<sub>2</sub>-Reaktionsrate folgt ein stark von den experimentellen Bedingungen abhängiger Peak in der CO<sub>2</sub>-Produktion, wobei dieser Effekt ausschließlich in der Umgebung des Übergangs zwischen dem sauerstoff- und CO-reichen Reaktionsbereich auftritt.

Um ein Verständnis für die Entstehung dieses Peaks zu bekommen, wurde nach [Abbildung 5.26](#) für zwei Probertemperaturen der CO-Flußanteil  $\chi_{CO}$  zwischen beiden Reaktionsbereichen systematisch variiert. Die eingebettete Abbildung zeigt die integrale CO<sub>2</sub>-Produktion im CO<sub>2</sub>-Peak nach Abschalten des CO-Strahls, die als Funktion von  $\chi_{CO}$  kontinuierlich verläuft. Zu hohen CO/O<sub>2</sub>-Verhältnissen hin wird die Intensität konstant und man erhält den typischen bei hohen CO-Bedeckungen beobachteten transienten Produktionspeak, der eine Folge des CO-Hemmungseffektes auf die O<sub>2</sub>-Adsorption ist, während bei geringen CO-Anteil die Intensität, also der Peak zunächst kleiner wird und letztlich gänzlich verschwindet. Der kontinuierliche Intensitätsverlauf deutet an, daß der Effekt, also das transiente Verhalten der CO<sub>2</sub>-Produktion nach Abschalten des CO-Strahls im Übergangsbereich, zumindest für den hier verwandten Trägermodellkatalysator nicht mit speziellen (stärker bindenden) von der Teilchengröße abhängigen Defektplätzen in Beziehung steht, was im Gegensatz zur Annahme von Becker und Henry steht. Stattdessen scheint ein Ansatz vernünftig, der zur Erklärung des Effektes sämtliche auf den Deponaten vorhandenen Adsorptionsplätze berücksichtigt. Denn der kritische Punkt ihrer Erklärung scheint die Annahme, daß der spontane Abfall in der Reaktionsrate der spontanen CO-Desorption nach Abschalten des CO-Strahls zugeschrieben wird. Zur Feststellung, ob solch ein Effekt (spontane CO-Desorption) tatsächlich existiert, wurde ein Experiment durchgeführt, das die zeitaufgelöste *in situ* IR-Absorptionsspektroskopie mit massenspektroskopischen Reaktivitätsmessungen zeitgleich kombinierte. Die [Abbildungen 5.27\(b\) und \(a\)](#) stellen graphisch die Verbindung zwischen beiden gleichzeitig angewandten Methoden dar.

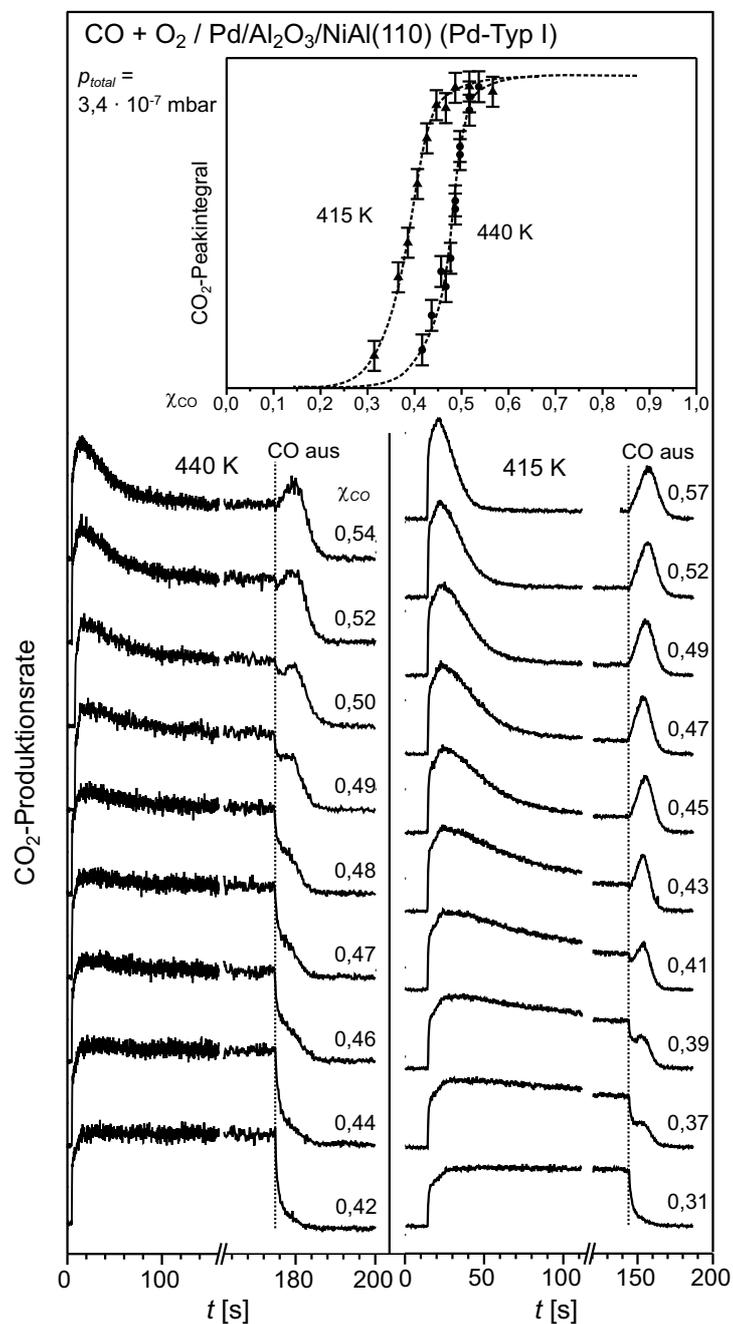


Abbildung 5.26: Transientes Verhalten der CO<sub>2</sub>-Produktionsrate als Funktion des CO-Anteils im auftreffenden Gesamtgasfluß  $\chi_{CO}$  in der Umgebung des Übergangs zwischen den beiden Reaktionsbereichen (sauerstoff- und CO-reiche Bedingungen) für  $p_{total} = 3,4 \cdot 10^{-7}$  mbar und zwei Proben temperaturen (415 K und 440 K); die eingebettete Abbildung zeigt das Integral des Peaks, der nach Abschalten des CO-Strahls erscheint, in Abhängigkeit von  $\chi_{CO}$

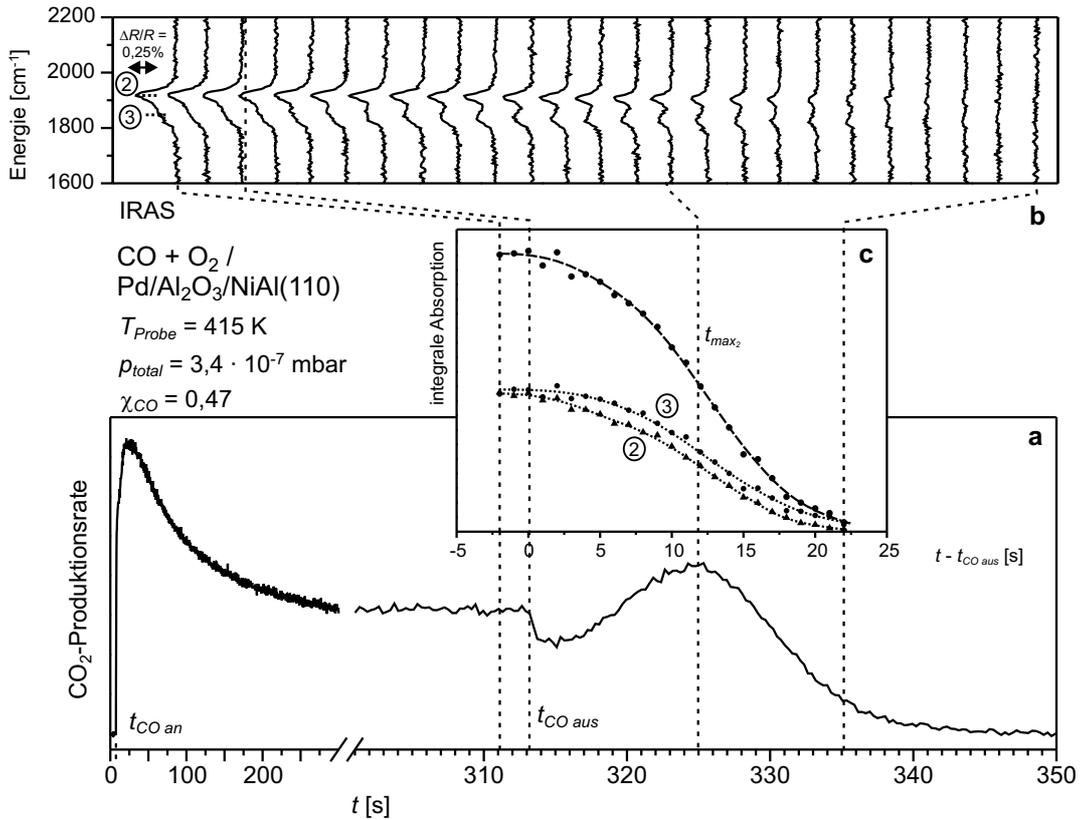


Abbildung 5.27: Kombiniertes Experiment mit Messungen zur Reaktivität (a) und zeitaufgelöster IR-Absorptionsspektroskopie in Reflexionsgeometrie (b) zur Untersuchung des transienten Bereiches nach Abschalten des CO-Strahls ( $T_{Probe} = 415\text{ K}$ ,  $p_{total} = 3,4 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$ ); (c) integrale Absorption der in (b) abgebildeten IR-Spektren und anteilige Absorption von CO auf Brücken- (Nr. 2) und Senken-Plätzen (Nr. 3)

Für Flußbedingungen im Übergangsbereich, bei denen der plötzliche Abfall und anschließende transiente Peak in der CO<sub>2</sub>-Produktion nach Abschalten des CO-Strahls auftreten, wurden IR-Absorptionsspektren mit einer zeitlichen Auflösung von 1 s aufgenommen, wobei zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses der komplette Reaktionsablauf automatisch wiederholt wurde. [Abbildung 5.27\(b\)](#) zeigt die Spektren nach der Akkumulation von fünf Transienten. Die Werte der Integrale unter den IR-Absorptionsspektren, die Banden von der CO-Adsorption auf Brücken- (Nr. 2) und Senken-Plätzen (Nr. 3) aufweisen, sind in der eingebetteten [Abbildung 5.27\(c\)](#) aufgetragen. Man kann in diesem Verlauf keine plötzliche Abnahme des CO-Absorptionssignals erkennen, die auf eine spontane CO-Desorption hindeutete. Dafür beobachtet man eine kontinuierliche Abnahme der Absorp-

tionspeaks (integrale Intensität), die im Verlauf grob dem der Reaktionsrate gleicht, wobei aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit zwischen der Bedeckung und der Absorption rein quantitativ keine einfache Beziehung zwischen beiden besteht.

Dieses Ergebnis, das in guter Übereinstimmung mit den Argumenten zur Intensität aus [Abbildung 5.26](#) steht, beweist also, daß das beobachtete Verhalten definitiv keine Folge der spontanen CO-Desorption von regulären Adsorptionsplätzen und der starken Bindung von CO an Defektplätze sein kann. Es scheint eher plausibel, den Effekt mit den Eigenschaften, die zu dem einfachen CO<sub>2</sub>-Produktionspeak (nach Abschalten des CO-Strahls) unter Bedingungen hohen CO-Flusses führen, in Zusammenhang zu bringen, da diese Annahme auch mit einer Abschätzung der CO-Oberflächenverweilzeiten, basierend auf den in [Abschnitt 5.2.1](#) ([Tabelle 5.1](#)) bestimmten Desorptionsdaten (Pd-Typ I:  $E_{des} = (136 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $A_{des} = 10^{(14,9 \pm 0,9)} \text{ s}^{-1}$ ), vereinbar ist. Aus diesen Daten berechnen sich die Verweilzeiten auf Pd-Typ I bei niedriger CO-Bedeckung zu den in [Tabelle 5.4](#) angegebenen Werten. Mit dieser Abschätzung kann man in der Tat eine spontane Desorption innerhalb des diskutierten Zeitraumes ausschließen, womit man sich mit anderen Gründen und Effekten, die das beobachtete transiente Verhalten hervorrufen und damit erklären könnten, auseinandersetzen muß.

$T_{Probe}[K]$	415	440
CO-Verweilzeit $t_r$ [s]	200	20

Tabelle 5.4: CO-Verweilzeiten in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur auf Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) für Pd-Deponate vom Typ I bei niedrigen CO-Bedeckungen

Die vorangegangenen Experimente haben zwei Dinge gezeigt:

1. Der CO<sub>2</sub>-Peak tritt nur im Übergang zwischen den beiden Reaktionsbereichen auf.
2. Er kann nicht der CO-Adsorption an bestimmten Defektplätzen zugeordnet werden (zumindest für das hier untersuchte Modellsystem).

Unter Beachtung dieser Punkte kann man die folgenden alternativen Erklärungsversuche, die als Ursache des beobachteten Effektes oder zumindest als förderlicher Beitrag in Frage kommen, eingehender betrachten:

- *Lokale Abweichungen der Strahlintensität:*

Es ist möglich, daß die Probenoberfläche aufgrund von Schwankungen der Strahlintensität im CO- und O<sub>2</sub>-Strahl lokal abweichenden effektiven Drücken und Gasflußverhältnissen ausgesetzt ist. Nach den Messungen zum Strahlprofil in Kapitel 4 [Abschnitt 4.2](#) läßt sich für den lokalen Effektivdruck  $p_{eff}$  eine Standardabweichung von  $\pm 6\%$  und für das Flußverhältnis  $\chi_{CO}$  von  $\pm 2\%$  abschätzen. In einer ersten Näherung kann dieser Beitrag aber vernachlässigt werden, da die Ausdehnung des Übergangsbereiches nach [Abbildung 5.26](#) mit Werten um  $\pm 10\%$  des  $\chi_{CO}$ -Wertes, bei dem der Übergang vorkommt, deutlich breiter ist.

- *Durch CO-’Vergiftung’ der Oberfläche hervorgerufene CO<sub>2</sub>-Peaks:*

Das in den Experimenten beobachtete transiente Verhalten der CO<sub>2</sub>-Produktion kann unter Verwendung einfacher homogener ’mean-field’-Modelle, die auf kinetischen Parametern aus unabhängigen Adsorptions- und Reaktivitätsuntersuchungen auf Pd(111) und oxidgetragenen Pd-Teilchen stammen, semiquantitativ simuliert werden [3]. Die Simulationen zeigen innerhalb des Übergangsbereiches eine transiente CO<sub>2</sub>-Produktionsrate, die in ihrem Verlauf dem Verhalten der experimentell beobachteten Rate sehr ähnelt. Zugeschrieben wird das Reaktionsverhalten ausschließlich der Konkurrenz zwischen der abnehmenden CO-Bedeckung und zunehmenden O<sub>2</sub>-Haftwahrscheinlichkeit, da in die Simulationen, die das Verhalten der Experimente qualitativ gut wiedergeben, keine weiteren Informationen (z. B. Defektplätze betreffend) eingearbeitet wurden.

- *Effekte, induziert durch die Heterogenität des Probensystems:*

Eine Verstärkung des zuvor beschriebenen Effektes ist durch die dem Trägermodellkatalysator anhaftenden heterogenen Eigenschaften möglich, da im Prinzip jedes Pd-Teilchen auf der Oberfläche ein weitgehend isoliertes und damit zum Teil unabhängiges Reaktionssystem repräsentiert. Weiterhin können die einzelnen Adsorptions- und Reaktionsraten beträchtlich voneinander abweichen, so daß sich unter gegebenen Bedingungen verschiedene stationäre Zustände nebeneinander einstellen und die Gesamtreaktionsrate als Superposition dieser Einzelzustände zustande käme. Eine ausführlichere Diskussion zum Einfluß dieses Effektes auf die CO<sub>2</sub>-Transienten erfolgt im anschließenden [Abschnitt 5.2.3.6](#).

### 5.2.3.6 Analyse - Einfluß der Heterogenität

Ein erstes modellhaftes Verständnis der transienten und stationären Kinetik der CO-Oxidationsreaktion erhält man zumindest aus semiquantitativen Simulationen, die auf der Annahme einfacher homogener Oberflächen beruhen [3]. Aber gewisse Abweichungen und Unklarheiten, insbesondere bezüglich der transienten CO<sub>2</sub>-Peaks, bleiben bestehen und man kann sich nun damit auseinandersetzen, inwieweit sich die Heterogenität des Modellkatalysators weiter auf das transiente Verhalten auswirkt, um ein nahezu vollständiges Verständnis für die beobachteten CO<sub>2</sub>-Transienten zu erlangen.

Zwei Typen der Heterogenität gilt es zu unterscheiden:

1. Zum einen existiert die Intra-Teilchen-Heterogenität, die aufgrund der unterschiedlichen Adsorptionsplätze oder -flächen auf einem einzelnen Aggregat zustande kommt.
2. Zum anderen hat man die Inter-Teilchen-Heterogenität, die sich durch die strukturellen Unterschiede zwischen einzelnen Deponaten ergibt.

Im ersten Fall hat man die durch die Oberflächendiffusion zustande kommende starke Kopplung zwischen diesen Plätzen zu berücksichtigen [106]. Beim zweiten Punkt stellt jedes Metallteilchen ein weitgehend isoliertes Reaktionssystem dar, da die Diffusion zwischen den einzelnen Partikeln (Inter-Teilchen-Diffusion) wegen der schwachen Adsorption der Reaktionspartner auf dem Aluminiumoxidträger weitgehend unterdrückt wird. Da sogar die Adsorptionseigenschaften und die Reaktionsraten auf den einzelnen Inseln aufgrund der Unterschiede in der Teilchengröße, -form und -struktur beträchtlich voneinander abweichen können und wegen der fehlenden Diffusion kein Ausgleich stattfinden kann, ist unter gegebenen Reaktionsbedingungen die Koexistenz verschiedener stationärer Bedeckungen auf den individuellen Teilchen möglich. Die Bedeutung und der Einfluß dieses Effektes zeigen sich besonders in der Umgebung des Übergangs zwischen beiden Reaktionsbereichen, weil dort eine empfindliche Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung von den Reaktionsparametern besteht. Am Ende setzt sich dann die makroskopische Gesamt-Reaktionsrate als Superposition aus den einzelnen Teilchenraten zusammen, das heißt, es überlagern und addieren sich Transienten, die sich vom Typ 1 bis zum Typ 2 (jeweils sauerstoffreiche und CO-reiche Bedingungen in [Abbildung 5.18](#)) erstrecken. Somit kann man erwarten, daß sich die charakteristische transiente CO<sub>2</sub>-Produktion in der Übergangsregion über einen deut-

lich breiteren Bereich von CO-Flüssen  $\chi_{CO}$  erstreckt, wie dies auch in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für kleiner werdende Deponate (Pd-Typ II) steht.

Die Betrachtung der mikroskopischen Ebene offenbart mehrere Möglichkeiten, durch die die Heterogenität des Katalysatorsystems Einfluß auf die Adsorption und die Reaktionsraten haben kann:

- *Variationen des lokalen effektiven Druckes*

Bei niedrigen Proben Temperaturen wird ein Großteil der adsorbierenden Reaktionspartner zuerst auf dem Träger eingefangen und gelangt dann durch Diffusion zum Metallteilchen. Dieser Effekt einer Einfangzone wurde schon frühzeitig diskutiert [126, 127] und in einigen Studien näher erforscht [19, 17, 128, 129], jüngst sogar auf dem in dieser Arbeit benutzten Modellkatalysatorsystem [99]. Als zusätzlicher Adsorptionskanal bewirkt der Effekt, daß der Gasfluß pro Metallinsel sowohl von der Teilchengröße als auch seiner Umgebung abhängt. Durch Überlappung solcher Einfangzonen müssen sich Deponate in enger Nachbarschaft diesen Adsorptionskanal teilen und der effektive lokale Gasdruck auf solche Teilchen wird deutlich kleiner sein als auf ein isoliertes Teilchen, wie dies schematisch [Abbildung 5.28](#) illustriert. In [Abbildung 5.29](#) kann man den Einfluß des effektiven Gesamtdruckes  $p_{eff}$  bei kon-

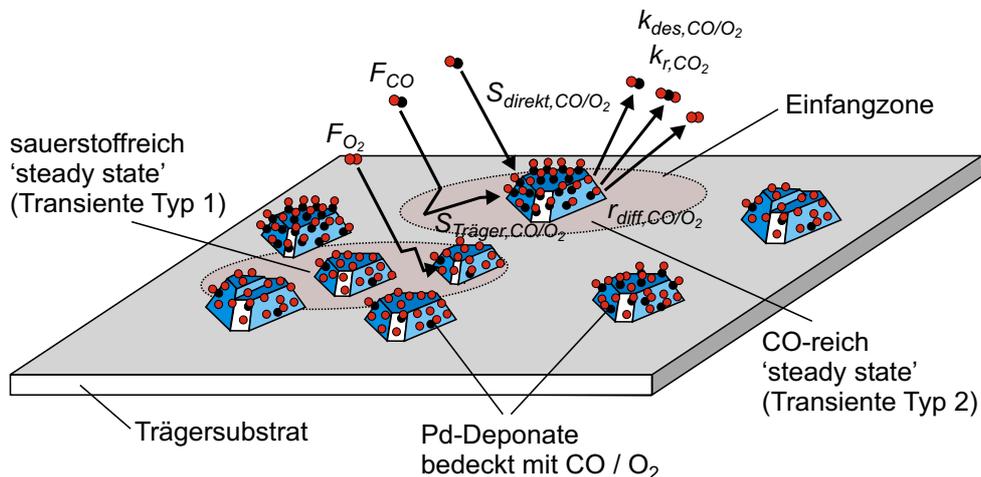


Abbildung 5.28: Schematische Darstellung der Oberflächenbedeckungen in der Umgebung des Übergangsbereiches zwischen der sauerstoff- und CO-reichen Region; Abhängig von ihrer Struktur und Umgebung verbleiben einige Pd-Teilchen im sauerstoffreichen Zustand, wobei andere in den Zustand hoher CO-Bedeckung wechseln

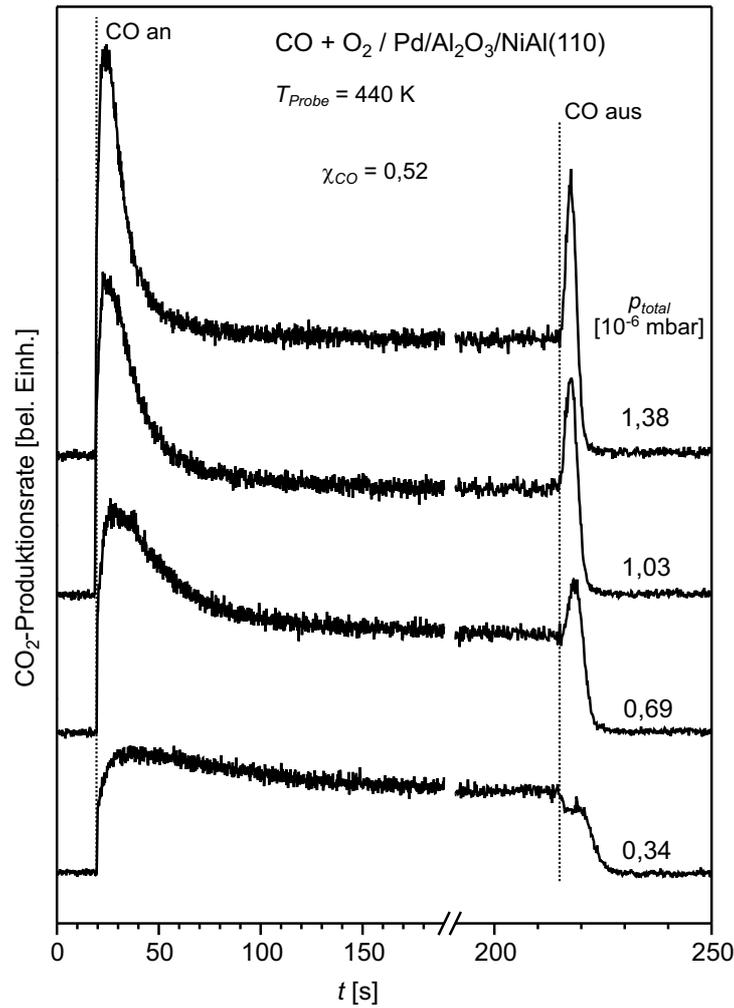


Abbildung 5.29: Transientes Verhalten der CO<sub>2</sub>-Produktionsrate als Funktion des effektiven Gesamtdruckes  $p_{total}$  im Bereich des Übergangs zwischen den beiden (sauerstoff- und CO-reichen) Reaktionsbereichen ( $T_{Probe} = 440 \text{ K}$ ,  $\chi_{CO} = 0,52$ )

stantem  $\chi_{CO}$  nachvollziehen: das transiente Verhalten verändert sich mit steigendem Gesamtdruck in ähnlicher Weise wie das, was man für einen zunehmenden CO-Flußanteil bei konstantem Gesamtdruck  $p_{total}$  beobachtet. Das heißt, mit steigendem Druck verschiebt sich im Reaktivitätsdiagramm der Übergangsbereich zu niedrigeren CO-Flußanteilen  $\chi_{CO}$ .

- *Variationen im Haftkoeffizienten*

Diese können aufgrund von Schwankungen in der Oberflächen- und Defektstruktur auftreten.

- *Variationen in der Desorptionsrate*

Die Stärke der Adsorption kann auf unterschiedlichen Plätzen (Flächen, Kanten, Defekten) Schwankungen ausgesetzt sein.

- *Variationen in der Reaktionsrate*

Jedes einzelne Teilchen repräsentiert im Prinzip eine Gruppe zum Teil unterschiedlicher aktiver Plätze mit entsprechend lokal variierenden Aktivierungsenergien. Somit hängt die Gesamt-Reaktionsrate auf dem Teilchen von der Anzahl und dem Zusammenspiel dieser individuellen Reaktionsplätze ab.

Um in Zukunft nun ein nahezu vollständiges Verständnis für die Reaktionskinetiken auf Modellkatalysatorsystemen zu erhalten, hat man das Problem zu lösen, inwieweit diese Beiträge in mikrokinetische Simulationen eingebunden werden müssen und überhaupt eingebunden werden können. Solche Simulationen werden unumgänglich sein, möchte man die genannten kinetischen Effekte auf komplexen katalytisch aktiven Oberflächen, die naturgemäß einen gewissen Grad an Heterogenität aufweisen, identifizieren, zuordnen und quantifizieren können. Da Daten bezüglich detaillierter Kenntnisse der energetischen und strukturellen Eigenschaften von komplexen Modellsystemen rar sind, diese Daten aber die Basis für die Simulationen bilden und damit erforderlich sind, sind die Möglichkeiten vorerst eher gering. Bisher sind einige Strukturinformationen von STM- und TEM-Messungen verfügbar, aber Daten die Gas-Oberflächen-Wechselwirkung und Oberflächenadsorption / -reaktion betreffend sind weitgehend auf Einkristallsysteme beschränkt. Ein erstes Ziel kann und muß es sein, durch Untersuchungen auf Trägermodellkatalysatoren von reduzierter und kontrollierbarer Komplexität diese Lücken in erster Näherung zu füllen.



# Anhang A

## Zunahme der $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht des Systems $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ unter $\text{O}_2$ -Einfluß

XPS-Messungen – durchgeführt bei BESSY II in Berlin-Adlershof

Während der ersten Experimente zur CO-Oxidation bzw. zu den Sauerstoffhaftkoeffizientmessungen am System  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  hat man festgestellt, daß das genannte System unter Sauerstoffbegasung bei bestimmten Temperaturen nicht von Anfang an stabil ist (Kapitel 5 Abschnitt 5.1). Erst nach einer Dosierung der Oberfläche von ca. 2000 Langmuir  $\text{O}_2$  bei 400 K war das System soweit gesättigt, daß man es als stabil annehmen konnte. Dies offenbarte sich bei den Messungen zur Reaktionskinetik der CO-Oxidation ( $T_{Probe} = 366$  K) in einem Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Rate während der Oxidationszyklen, bei denen der Oberfläche abwechselnd CO und  $\text{O}_2$  über die Molekularstrahlquellen angeboten wurde (Abbildung 5.1). Erst nach dem dritten bis vierten Zyklus war die  $\text{CO}_2$ -Produktionsrate annähernd konstant. Bei den Haftkoeffizientmessungen zum Sauerstoff wurde das Phänomen dadurch offensichtlich, daß ab einer Proben temperatur von etwa 250 K deutlich mehr Sauerstoff vom System aufgenommen wurde, als Adsorptionsplätze aufgrund von Pd-Oberflächenatomen zur Verfügung stehen (Abbildung 5.1) [2, 3, 4, 99].

Es stellt sich nun die Frage, wo sich dieser zusätzlich verbrauchte Sauerstoff einlagert und in welcher Form, gebunden an das System, er vorliegt. Aufgrund der recht großen

Menge dieses zusätzlich verbrauchten Sauerstoffs kommt wahrscheinlich nur eine Diffusion in den Festkörper in Frage, wobei zwei Diffusionswege in Betracht gezogen werden müssen (siehe Kapitel 5 Abschnitt 5.1). Eine Annahme geht davon aus, daß sich Sauerstoffdepots in den Palladium-Clustern aufgrund der Diffusion des Sauerstoffs in die defektreichen Palladiumpartikel bilden. In diesem Falle befände sich der Sauerstoff in Lagen unterhalb der Oberfläche der Pd-Partikel und läge dort als Pd-Oxid bzw. in einer Art schwächer gebundenen oxidischen Übergangsphase vor [2,85]. Diese Erklärung alleine reicht aber nicht aus, da unter anderem stöchiometrische Betrachtungen ergaben, daß aufgrund der verbrauchten Sauerstoffmenge und der Gesamtanzahl an Pd-Atomen sich eine Stöchiometrie von  $\text{PdO}_{>0,65\pm 0,15}$ , also ein Zustand zwischen Pd und PdO, ergeben müßte und damit der größte Teil des Palladiums oxidiert wäre, was eher unwahrscheinlich anmutet. Neben weiteren Argumenten (siehe Diskussion in Abschnitt 5.1.2 spricht dies recht sicher für einen anderen bzw. zusätzlichen Verbrauchskanal des Sauerstoffs. Solch eine zusätzliche Möglichkeit ist die Sauerstoffdiffusion in bzw. durch den Aluminiumoxidfilm und eine weitere Oxidation des NiAl-Kristalls, ermöglicht durch die Anwesenheit der Palladiumdeponate. Denn Adsorptionsexperimente auf dem reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film zeigten eine Inaktivität dieses Films gegenüber dem Sauerstoff und erst die dissoziative Adsorption des molekularen Sauerstoffs auf dem Palladium bei Temperaturen über 200 K [25, 46] ebnet diesem Verbrauchskanal den Weg, da nun der atomare Sauerstoff in den Aluminiumoxidfilm eindringen bzw. mit ihm wechselwirken und es zu einer Zunahme der Oxidschicht kommen könnte.

Um also festzustellen, ob die enorme Sauerstoffaufnahme mit einem zusätzlichen den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film bzw. NiAl-Kristall betreffenden Oxidationsprozeß in Verbindung zu bringen ist, wurden hochauflösende photoelektronenspektroskopische Messungen vor und nach der Wechselwirkung von Sauerstoff mit dem System oxidgetragener Pd-Teilchen vom Typ I (siehe Tabelle 4.1) bei verschiedenen Oberflächentemperaturen durchgeführt. Abbildung A.1 zeigt Spektren der Al 2p-, Pd 3p- und O 1s-Energierregionen für senkrechte ( $\theta = 0^\circ$ ) und streifende ( $\theta = 70^\circ$ ) Elektronen-Emissionswinkel. Dabei wurden Spektren jeweils nach folgenden Behandlungsschritten der Probe aufgenommen:

1. Pd-Präparation: Aufdampfen von Pd auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  bei  $T_{Probe} = 300$  K (Pd-Typ I) (Abbildung A.1(a)).
2. Abkühlen der Probe auf  $T_{Probe} = 100$  K und Begasen der Oberfläche mit etwa 1500 L  $\text{O}_2$  (Abbildung A.1(b)).

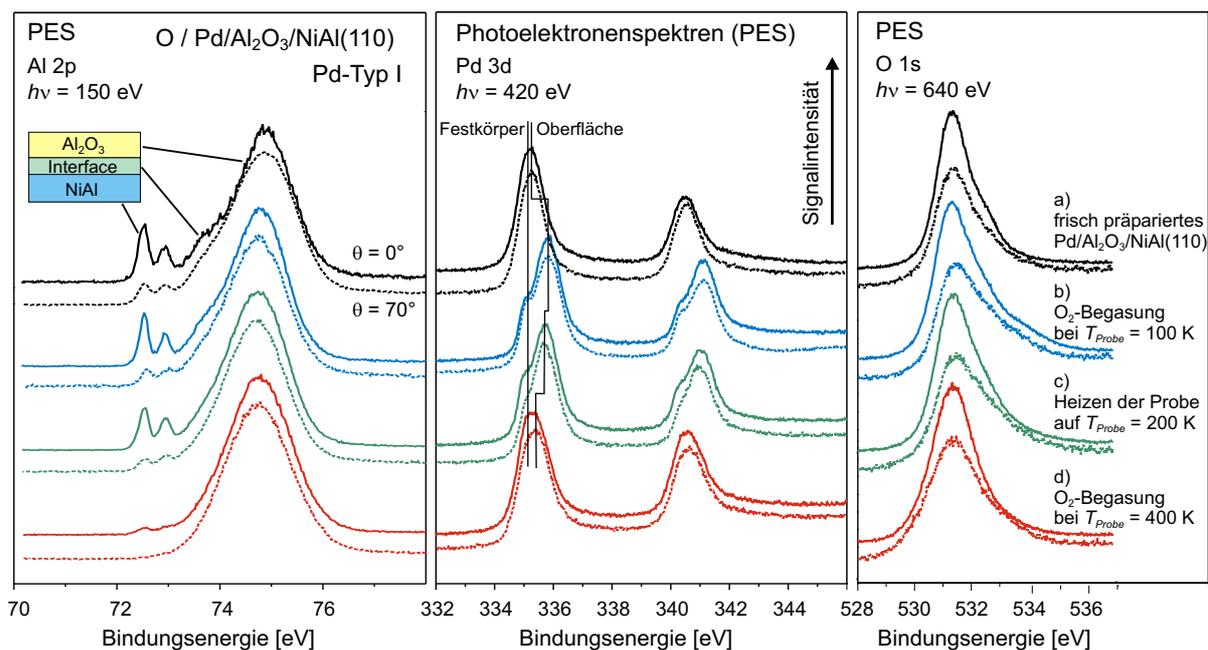


Abbildung A.1: Photoelektronenspektren (Al 2p-, Pd 3d- und O 1s-Regionen) von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) (Pd-Typ I) zur Feststellung des Einflusses von Sauerstoff auf das Katalysatorsystem unter verschiedenen Emissionswinkeln  $\theta$  der Elektronen und Proben Temperaturen: a) direkt nach der Pd-Präparation, b) nach O<sub>2</sub>-Begasung bei 100 K, c) nach O<sub>2</sub>-Begasung bei 100 K und anschließendem Heizen auf 200 K, d) nach ausgiebiger O<sub>2</sub>-Begasung bei 400 K

3. Erwärmen des behandelten Probensystems auf  $T_{Probe} = 200$  K ([Abbildung A.1\(c\)](#)).
4. Erhöhen der Proben temperatur auf  $T_{Probe} = 400$  K und wiederholtes Begasen des Systems mit einer O<sub>2</sub>-Menge von 3000 L ([Abbildung A.1\(d\)](#)).

Diese XPS-Messungen (X-ray photoelectron spectroscopy), die häufig zur Anwendung bei der Bestimmung von Zusammensetzung und Stärke einer Oberfläche kommen [130], offenbaren, neben der genannten möglichen Formation von Sauerstoffzuständen in den Pd-Partikeln bzw. der Bildung von PdO, dessen stöchiometrische Form nicht genau geklärt ist, ebenso eine Veränderung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films. Erkennbar ist dies an der Zunahme des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bedingten Al 2p-Peaks im Verhältnis zum Al 2p-Peak des reinen Aluminiums vor und nach der Dosierung mit O<sub>2</sub> bei 400 K. Doch vor der weiteren Diskussion bezüglich einer Zunahme der Oxidschicht wird im folgenden zunächst genauer auf die charakteristischen Merkmale und Veränderungen der Spektren nach den verschiedenen Stufen der Sauerstoffbehandlung eingegangen.

Direkt nach der Pd-Deposition ([Abbildung A.1\(a\)](#)) sind drei spektrale Komponenten in der Al 2p-Region zu erkennen, deren Signale bei einer Bindungsenergie (BE) von 72,5, 73,6 und 74,8 eV liegen und jeweils dem Aluminium innerhalb des NiAl-Kristalls, der Oxid-NiAl-Übergangs- / Grenzschiicht und des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films zugeschrieben werden können [37, 5, 9]. In der Pd 3d-Region können die spektralen Signale der Festkörper- und Oberflächenbeiträge von den dreidimensionalen Pd-Teilchen (Typ I) aufgrund der kleinen Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung (SCLS: Surface Core Level Shift) auf Pd(111) [131] nicht aufgelöst werden. Letztlich wird das unbehandelte Pd-Modellsystem noch durch einen oxidischen O 1s-Peak bei 531,3 eV mit einer Schulter zu höherer Bindungsenergie hin charakterisiert.

Im zweiten Präparationsschritt ([Abbildung A.1\(b\)](#)) wird das Probensystem bei einer Oberflächentemperatur von 100 K einer Sauerstoffmenge von etwa 1500 L (1 L = 10<sup>-6</sup> Torr s) ausgesetzt. Bei dieser Temperatur adsorbiert O<sub>2</sub> zum großen Teil molekular mit einer hohen Sättigungsbedeckung auf Pd(111) [46] (siehe auch [Abschnitt 5.1](#) bzw. [Abschnitt 5.1.2](#) und [Abbildung 5.7](#)). Diese Eigenschaft manifestiert sich in einer großen Verschiebung der Pd 3d-Oberflächenkomponente zu einer höheren Bindungsenergie. Gleichzeitig findet man einen zusätzlichen Emissionsbeitrag auf der Seite hoher Bindungsenergie des O 1s-Peaks bei ungefähr 534 eV. Keine nennenswerten Veränderungen sind erwartungsgemäß im Al 2p-Bereich auszumachen.

Nach Heizen der Probe auf 200 K ohne vorerst weitere Sauerstoffbegasung ([Abbildung A.1\(c\)](#)) dissoziiert der zuvor molekular adsorbierte Sauerstoff auf Pd(111) und zugleich sinkt mit steigender Oberflächentemperatur die Sauerstoff-Sättigungsbedeckung [46] (siehe neben oben genannten auch [Abbildung 5.6](#)). Diese Veränderungen werden in den entsprechenden Pd 3d-Spektren durch einen leichten Rückgang der zu höheren Werten hin erfolgten Bindungsenergieverschiebung der Pd-Oberflächenkomponente im Vergleich zur vorherigen Situation widergespiegelt. Parallel dazu verschwindet höherenergetische Merkmal in der O 1s-Region.

Letztlich wird das Pd-Modellkatalysatorsystem bei 400 K einer sehr hohen Dosis O<sub>2</sub> (~3000 L) ausgesetzt ([Abbildung A.1\(d\)](#)), da die in [Abschnitt 5.1.2](#) diskutierten Haftkoeffizientmessungen zeigten, daß das System unter diesen Bedingungen sehr hohe Mengen an Sauerstoff vereinnahmt und erst ab etwa der genannten Dosis gesättigt und somit stabil für die Reaktionsversuche erschien. Die damit verbundenen Veränderungen in den

Pd 3d-Beiträgen sind vergleichsweise mäßig und zeigen eine weitere, aber nicht vollständige, Verschiebung der Pd-Oberflächenkomponente zurück zu kleineren Bindungsenergien. Qualitativ ist dies mit einer niedrigeren Sauerstoff-Sättigungsbedeckung bei höheren Adsorptionstemperaturen vereinbar [46].

Obwohl weiterhin unklar bleibt, in welcher Form und welchem Ausmaß Sauerstoffzustände unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen in den Pd-Aggregaten gebildet werden, weisen die Al 2p-Spektren ziemlich deutlich darauf hin, daß der größte Teil des adsorbierten Sauerstoffs tatsächlich in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  umgewandelt wird und daraus eine wesentliche Zunahme der Oxidschichtdicke resultiert. Dieses Erkenntnis kann man direkt aus einem Vergleich der relativen Intensitäten der beiden spektralen Al 2p-Signale ziehen, die jeweils in dem NiAl-Substrat (72,5 eV) und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht entstehen (Abbildung A.1(a) vs. (d)).

Von Interesse ist die Stärke der während des Stabilisationsprozesses zusätzlich gebildeten Aluminiumoxidschicht, deren Abschätzung im folgenden gezeigt wird. Eine recht genaue Technik zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen und entsprechenden Tiefenprofilen mit Auflösungen im Bereich von Nanometern wird von Tougaard et al. [132] beschrieben. Sie basiert auf der Tatsache, daß die Energieverluststruktur, die die XPS- und AES-Peaks im Energiebereich von 100 eV unterhalb der Peakenergie begleitet, Informationen über die Ausdringtiefe der detektierten Elektronen beinhaltet und verwendet Werte zur Photoionisationswahrscheinlichkeit (inelastic cross section) und freien Weglänge inelastisch gestreuter Elektronen im zu analysierenden Element. In diesem Fall fand die Technik keine Anwendung, da sie entweder gut isolierte Peaks zur Analyse der Verluststruktur oder, bei Vorhandensein mehrerer Peaks in einem kleinen Energieintervall, Referenzspektren für die Elemente sämtlicher auftretender Peaks voraussetzt. Eine weitere Methode zur Schichtdickenbestimmung eines Films auf einem Substrat wird von Cumpson [133] aufgezeigt. Er entwickelte eine graphische Methode, die ebenfalls auf XPS-Messungen beruht und die Film- und Substrat-Peaks analysiert.

Zur Abschätzung der zusätzlichen Oxidschicht kommt hier ein einfaches Schichtlagenmodell, wie es schematisch in [Abbildung A.2](#) dargestellt ist, zur Anwendung. Voraussetzung war die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse zwischen den Al 2p-Signalen der NiAl- und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beiträge für eine Serie von Spektren, die bei unterschiedlichen Photonenenergien  $E_{ph}$  zwischen 150 und 950 eV und Detektionswinkeln  $\theta$  zwischen  $0^\circ$  und  $60^\circ$  aufgenommen

wurden (Abbildung A.3). Dabei wird die Dämpfung der Signalintensität (Fläche unter den entsprechenden XPS-Peaks) der im Photoionisationsprozeß freigesetzten Elektronen aufgrund ihrer freien Weglängen zwischen zwei inelastischen Streuprozessen (IMFP: inelastic mean free path) im Oxid ( $\lambda_{Ox}$ ) und Substrat ( $\lambda_{Sub}$ ) betrachtet [130]. Angenommen wird eine geordnete und homogen gewachsene Aluminiumoxidschicht bekannter Dicke  $d_{Ox}$ , die nach bekannter Präparation auf einem NiAl-Substrat gewachsen ist und eine Stärke von etwa 5 Å hat [37, 39, 38]. Auf diesen  $Al_2O_3$ -Film befinden sich Pd-Partikel (Typ I), die bei 300 K Proben temperatur aufgedampft wurden und einer Schichtdicke von etwa 4 Å entsprechen [5, 41, 40]. Nach der Begasung des Systems Pd/ $Al_2O_3$ /NiAl(110) mit einer Dosis von ca. 2000 bis 3000 L  $O_2$  bei 400 K geht man von einer Zunahme der Oxidschicht um  $\Delta d_{Ox}$  aus. Das Substrat wird als unendlich dick angenommen. Mit  $dI$  wird die ungedämpfte Signalintensität der Elektronen eines Volumenelementes der obersten Filmschicht aus dem XPS-Experiment bezeichnet, wobei davon ausgegangen wird, daß in jedem Volumenelement der Oxidschicht die gleiche Anzahl an Sauerstoffatomen, die das Signal bestimmen, vorliegt. Diese Annahme muß nicht korrekt sein, da man nicht weiß, in welcher Form das Aluminiumoxid vorliegt und ob es an jedem Ort die gleiche Struktur besitzt.  $z$  gibt den Abstand des betrachteten Volumenelementes, das zum Signal beiträgt, bis zur Kristalloberfläche bzw. bis zum Beginn des Oxidfilmes an, wobei das Signal meist senkrecht zur Oberfläche, also in Richtung der Oberflächennormalen, oder unter einem definierten anderen Winkel gemessen wird. Streifende Detektionswinkel erhöhen die Oberflächensensitivität,

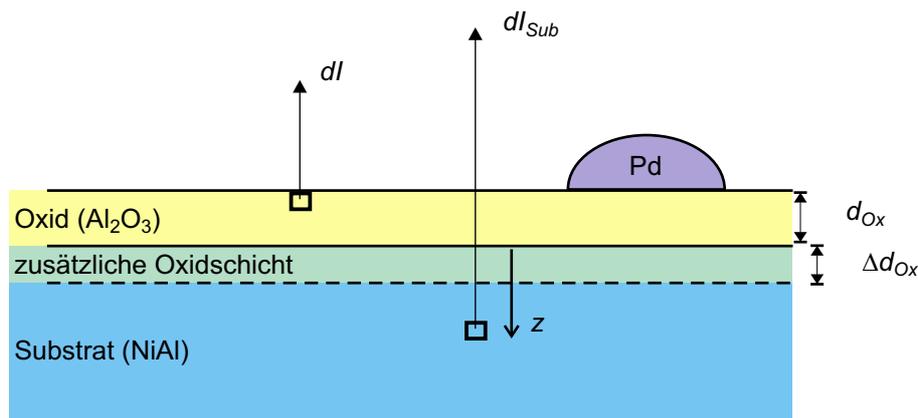


Abbildung A.2: Schichtlagenmodell zur Abschätzung der zusätzlichen Oxidschicht nach ausgeglichener  $O_2$ -Begasung des Katalysatorsystems Pd/ $Al_2O_3$ /NiAl(110) bei 400 K mit einer Dosis von ca. 3000 L

da nur oberflächennahe Schichten Beiträge liefern. Nimmt man bei XPS-Messungen eine Serie von Spektren mit verschiedenen Detektionswinkel  $\theta$  auf, wie dies für verschiedene Bedingungen erfolgte ( $E_{ph}$ : 150 bis 950 eV,  $\theta$ :  $0^\circ$  bis  $60^\circ$ ; siehe [Tabelle A.1](#)), kann man daraus im Prinzip neben dem Nachweis einzelner Elemente die Verteilung dieser Elemente in verschiedenen Oberflächenschichten bestimmen, erhält also ebenfalls eine Art Tiefenprofil. Damit ergibt sich für die Intensitäten aus einem Volumenelement  $dI_{Ox}$  und  $dI_{Sub}$  bzw. für die Gesamtintensitäten  $I_{Ox}$  und  $I_{Sub}$  aus Oxidschicht und Substrat unter Verwendung der entsprechenden freien Weglängen der Elektronen  $\lambda_{Ox}$  und  $\lambda_{Sub}$  folgendes für das Oxid

$$dI_{Ox} = dI \cdot e^{-\frac{z}{\lambda_{Ox}}} \quad (\text{A.1})$$

$$\curvearrowright I_{Ox} = I^0 \int_0^{d_{Ox}} e^{-\frac{z}{\lambda_{Ox}}} dz = I^0 \lambda_{Ox} \left( 1 - e^{-\frac{d_{Ox}}{\lambda_{Ox}}} \right) \quad (\text{A.2})$$

und für das Substrat

$$dI_{Sub} = dI \cdot e^{-\frac{d_{Ox}}{\lambda_{Ox}}} e^{-\frac{z}{\lambda_{Sub}}} \quad (\text{A.3})$$

$$\curvearrowright I_{Sub} = I^0 \int_0^\infty e^{-\frac{d_{Ox}}{\lambda_{Ox}}} e^{-\frac{z}{\lambda_{Sub}}} dz = I^0 \lambda_{Sub} e^{-\frac{d_{Ox}}{\lambda_{Ox}}} \quad (\text{A.4})$$

mit

$d_{Ox}$ : Dicke des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films,

$\Delta d_{Ox}$ : Dicke der zusätzlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nach Dosierung mit  $\text{O}_2$  bei 400 K,

$I_{Ox}$ : Signalintensität der Elektronen aus dem Oxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),

$I_{Sub}$ : Signalintensität der Elektronen aus dem Substrat (NiAl),

$\lambda_{Ox}$ : mittlere freie Weglänge der Elektronen im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zwischen zwei inelastischen Stößen,

$\lambda_{Sub}$ : mittlere freie Weglänge der Elektronen im NiAl-Substrat zwischen zwei inelastischen Stößen,

$z$ : zurückgelegter Weg der Elektronen.

Für die Oxidschichtdicke  $d_{Ox}$  vor der Begasung mit Sauerstoff errechnet sich daraus für das Intensitätsverhältnis des Signals aus Substrat und Oxid

$$\left( \frac{I_{Sub}}{I_{Ox}} \right)^{vor} = \frac{\lambda_{Sub}}{\lambda_{Ox}} \frac{e^{-\frac{d_{Ox}}{\lambda_{Ox}}}}{1 - e^{-\frac{d_{Ox}}{\lambda_{Ox}}}}, \quad (\text{A.5})$$

wobei sich für die gesamte Oxidschichtdicke  $d_{Ox} + \Delta d_{Ox}$  nach der Begasung mit  $O_2$  das Verhältnis zu

$$\left(\frac{I_{Sub}}{I_{Ox}}\right)^{nach} = \frac{\lambda_{Sub}}{\lambda_{Ox}} \frac{e^{-\frac{d_{Ox} + \Delta d_{Ox}}{\lambda_{Ox}}}}{1 - e^{-\frac{d_{Ox} + \Delta d_{Ox}}{\lambda_{Ox}}}} \quad (A.6)$$

bestimmt. Das resultierende Verhältnis der beiden Ausdrücke vor und nach der  $O_2$ -Begasung lautet dann

$$Q = \frac{\left(\frac{I_{Sub}}{I_{Ox}}\right)^{vor}}{\left(\frac{I_{Sub}}{I_{Ox}}\right)^{nach}} = \frac{e^{\frac{d_{Ox} + \Delta d_{Ox}}{\lambda_{Ox}}} - 1}{e^{\frac{d_{Ox}}{\lambda_{Ox}}} - 1}. \quad (A.7)$$

Endgültig läßt sich damit die Stärke der zusätzlichen Oxidschicht zu

$$\Delta d_{Ox} = \lambda_{Ox} \ln \left[ Q \left( e^{\frac{d_{Ox}}{\lambda_{Ox}}} - 1 \right) + 1 \right] - d_{Ox} \quad (A.8)$$

angeben.

$I_{Ox}$  und  $I_{Sub}$  können aus den XPS-Messungen (vergleichbar mit [Abbildung A.1](#)) nach Fitten der Al 2p-Peaks für das Oxid und das Substrat aus der integralen Intensität, also der Fläche unter den Peaks, bestimmt werden. [Abbildung A.3](#) zeigt Fitbeispiele der entsprechenden Photoelektronenspektren. Die Werte für die freie Weglänge der inelastisch gestreuten Elektronen im  $Al_2O_3$   $\lambda_{Ox}$  kann über die von Powell [130] bzw. darin zitierten Formeln berechnet oder, wie hier geschehen, den Berechnungen von Tanuma et al. [134] entnommen werden. Die Berechnungen erfolgten sowohl aus gemessenen optischen Daten der Substanzen als auch aus einer allgemeingültigen modellierten Formel, die von Tanuma et al. speziell für anorganische chemische Verbindungen (die Formel lautet anders für Elemente und organische Verbindungen) und einen bestimmten Energiebereich der Elektronen (50 bis 2000 eV) entwickelt wurde.

Die experimentellen Bedingungen und Ergebnisse zur Dicke der zusätzlichen Oxidschicht sind in [Tabelle A.1](#) zusammengefaßt. Sie ergeben sich aus [Gleichung A.8](#) nach Einsetzen der integralen Intensitäten der Oxid- und Substratpeaks vor und nach der Sauerstoffbegasung und der Literaturwerte zu den freien Weglängen der Elektronen im Aluminiumoxid. Dargestellt sind die berechneten Werte für die verschiedenen Detektions- bzw. Emissionswinkel der Elektronen  $\theta$  und die verschiedenen Anregungsenergien der Strahlung  $E_{ph} = h\nu$  bzw. entsprechenden kinetischen Energien der Elektronen  $E_{kin}$ , die in den Messungen Anwendung fanden. [Abbildung A.4](#) zeigt die Dicke der zusätzlichen Oxidschicht des

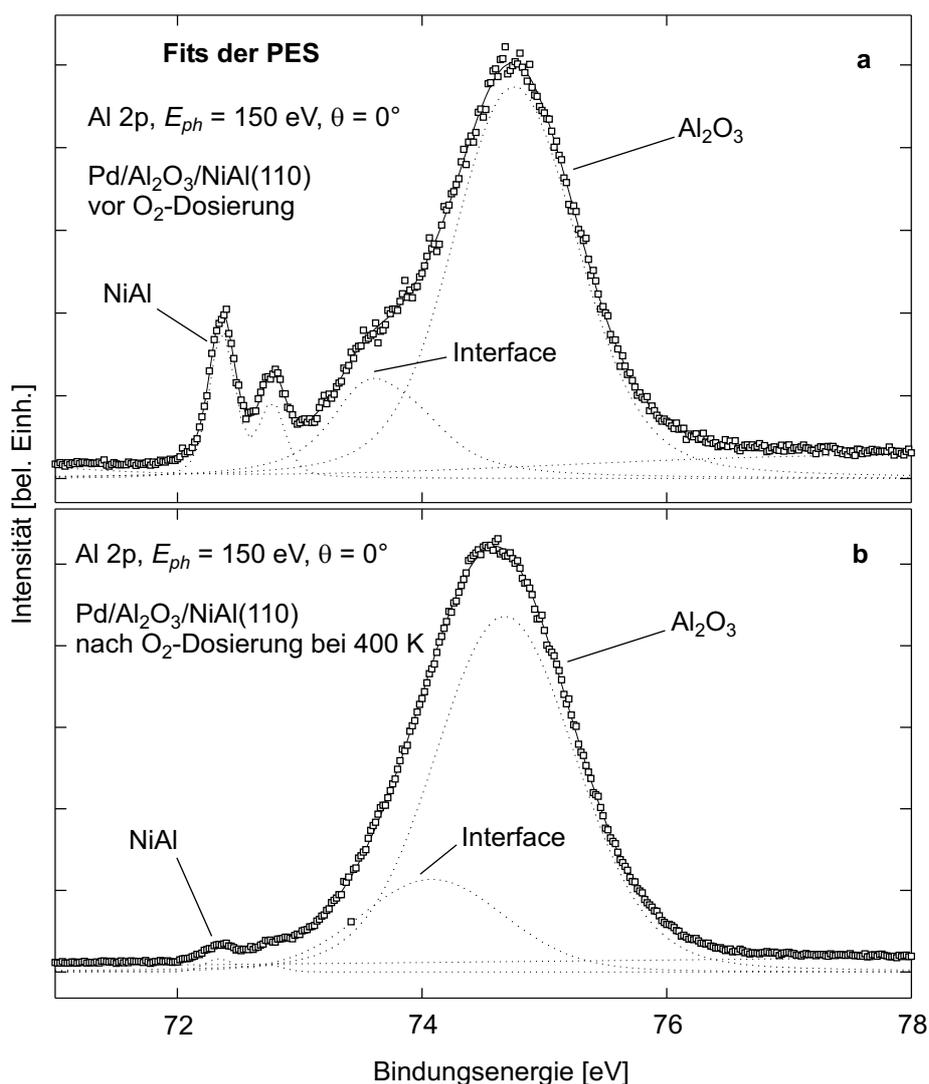


Abbildung A.3: Beispiele zu Fits von Photoelektronenspektren der Al 2p-Peaks ( $E_{ph} = 150$  eV,  $\theta = 0^\circ$ ) aus den XPS-Messungen zur Bestimmung des Einflusses von Sauerstoff auf das System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110): (a) vor der Begasung mit O<sub>2</sub>; (b) nach der Begasung des Systems mit O<sub>2</sub> bei 400 K

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen für verschiedene Elektronen-Emissionswinkel  $\theta$  unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nach O<sub>2</sub>-Begasung der Pd-Teilchen (Typ I) auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110). Mit  $10 \pm 2$  Å ist diese neue Oxidschicht recht dick, zumal man in der Vergangenheit davon ausging, daß der eigentliche Film sehr stabil ist und selbst bei äußeren Einflüssen kaum Veränderungen unterliegt. Hinzu kommt, daß dieser Wert eher als untere Grenze für die Stärke der zusätzlich gebildeten Oxidschicht

$E_{kin}$ [eV]	$\theta$	$\lambda_{Ox}$ [Å]	$Q$	$\Delta d_{Ox}$ [Å]
70	0°	6,86	5,35	8,09
340	0°	10,32	5,10	9,76
380	0°	11,04	4,25	8,62
380	30°	11,04	6,73	10,27
380	60°	11,04	10,10	11,51
560	0°	14,22	4,00	9,05
870	0°	19,49	3,80	9,57

Tabelle A.1: Nach Gleichung A.8 bestimmte Werte für die zusätzliche Oxidschichtdicke  $\Delta d_{Ox}$  des mit O<sub>2</sub> bei 400 K behandelten Systems Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) für verschiedene Elektronen-Emissionswinkel  $\theta$  und kinetische Energien der Elektronen  $E_{kin}$  im XPS-Experiment - freie Weglängen inelastisch gestreuter Elektronen im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\lambda_{Ox}$  für die jeweiligen kinetischen Energien sind Referenz [134] entnommen; die Werte für  $Q$  sind nach Gleichung A.7 berechnet, wobei für die Intensitäten die aus den Fits bestimmten Peakflächen eingesetzt wurden

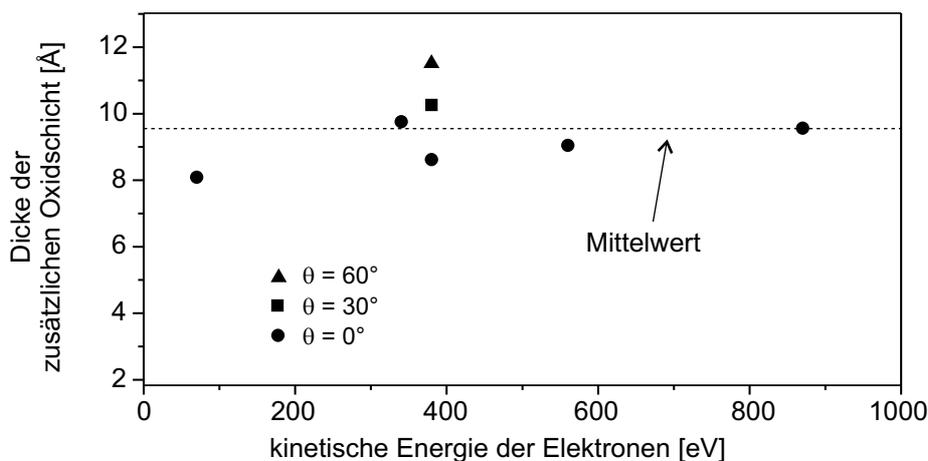


Abbildung A.4: Nach Gleichung A.8 bestimmte Werte für die zusätzliche Oxidschichtdicke  $\Delta d_{Ox}$  des mit O<sub>2</sub> bei 400 K behandelten Systems Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) für verschiedene XPS-Elektronen-Emissionswinkel  $\theta$  aufgetragen über der kinetischen Energie der Elektronen  $E_{kin}$

nach der Sauerstoffbehandlung betrachtet werden kann, da die Dämpfung einer nicht homogenen Oxidschicht, im Gegensatz zur oben gemachten Annahme, schwächer ausfiele. Man muß also bedenken, daß sich dieser Wert für die oben gemachten Annahmen ergibt und so für andere mögliche Bedingungen abweichen kann. Es ergäben sich dann andere

Werte für die freien Weglängen der Elektronen im Oxid und resultierend daraus andere Oxidschichtdicken. Weiterhin sind neben Fehlern in der Abschätzung der freien Weglängen auch Fehler bei der Bestimmung der Peakflächen aus den Fits und die Zuverlässigkeit des Modells im allgemeinen zu bedenken.

Auf der Basis der für den unbehandelten Oxidfilm angenommenen Modellstruktur [37] beträgt die Gesamtdichte der Sauerstoffionen in dem Film vor der Oxidation näherungsweise  $2,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Demzufolge erfordert die beobachtete Zunahme der Oxidschichtdicke eine Aufnahme von  $(5 \pm 1) \cdot 10^{15}$  O-Atome  $\text{cm}^{-2}$ . Dieser Wert übertrifft sogar die in den Haftkoeffizientmessungen in [Abschnitt 5.1.2](#) bestimmten Sauerstoffaufnahmen, was demonstriert, daß der Oxidationsprozeß mit einer ziemlich langsamen Rate beträchtlich voranschreitet, sogar nachdem die  $\text{O}_2$ -Haftwahrscheinlichkeit unter die experimentelle Nachweisgrenze fiel. Somit liegt eine weitere Bestätigung dafür vor, daß der Sättigungs- und Stabilisierungsprozeß recht hohe Sauerstoffmengen benötigt, um Modellkatalysatorsysteme zu erhalten, die sich völlig stabil während ausgedehnten Reaktivitätsexperimenten zur Kinetik verhalten.



# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neu entworfene Ultrahochvakuum-Kammer aufgebaut, um Experimente realisieren zu können, die Molekularstrahltechniken und *in situ* Oberflächenspektroskopie kombinieren. Die Anlage wurde im speziellen für die Untersuchung der Reaktionskinetik und -dynamik auf komplexen Modellkatalysatorsystemen entwickelt, wofür bis zu drei Molekularstrahlen (zwei Effusivquellen und eine Überschallquelle) auf der Probenoberfläche zusammentreffen können. Winkel- und zeitaufgelöste Messungen von der Oberfläche desorbierender oder gestreuter Moleküle erfolgen über eine rotierbares zweifach differentiell gepumptes Quadrupolmassenspektrometer, während zeitaufgelöste aber winkelintegrierte Messungen durch ein zweites nicht differentiell gepumptes Quadrupolmassenspektrometer in einer fixen Position gelingen. *In situ* Messungen adsorbierter Spezies unter Reaktionsbedingungen werden mittels eines an die Kammer angebundenen Vakuum-Fourier-Transform-Spektrometers in streifender Geometrie zur Probenoberfläche durchgeführt. Als Modellkatalysatoren kamen zwei verschiedene Typen von Palladium-Partikeln (Typ I: 2700 Atome/Insel, Typ II: 100 Atome/Insel), die auf einem dünnen auf einem NiAl(110)-Kristall gewachsenem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film unter verschiedenen Bedingungen deponiert wurden, zum Einsatz.

Die Untersuchung der Wechselwirkung von Sauerstoff mit den Pd-Teilchen, also die Messung der Sauerstoffhaftkoeffizienten und -aufnahme des Probensystems im Temperaturbereich zwischen 100 und 500 K, ergab, daß ab Temperaturen von etwa 250 K das System (Typ I und II) schnell hohe Mengen an Sauerstoff vereinnahmt und O<sub>2</sub>-Begasungen bei 400 bis 500 K den Oxidträger stark beeinflussen. Verantwortlich wird dafür die dissoziative Sauerstoffadsorption auf dem Pd gemacht, wodurch die O-Atome in der Lage sind, durch den Oxidfilm zu diffundieren und mit dem NiAl-Substrat unterhalb der Pd-Deponate zu reagieren. Es kommt zu einer Zunahme des ursprünglich etwa 5 Å dicken

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films um ungefähr  $(10 \pm 2)$  Å. Neben diesem hauptsächlichen Verbrauchskanal des dem System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) angebotenen Sauerstoffs wird ein Teil auch in die Pd-Teilchen selbst eindringen und dort neue Zustände bilden. Wichtigste Konsequenz dieser Ergebnisse war, daß das Probensystem vor den Experimenten zur Kinetik und Dynamik der CO-Oxidationsreaktion mit hohen Mengen an Sauerstoff bei etwa 400 K gesättigt und stabilisiert werden mußte.

Bei den Experimenten zur Wechselwirkung von CO mit dem genannten Probensystem lieferten die Untersuchungen zur CO-Adsorption / -Desorption Werte für die Desorptionsenergien (Tabelle A.2), die für Pd-Typ I gut mit Daten zu Pd(111)-Einkristallen übereinstimmen.

Probensystem	$E_{des}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$A_{des}$ [s <sup>-1</sup> ]	$t_r$ ( $T_{Probe} = 527$ K) [ms]
Pd-Typ I	$136 \pm 9$	$10^{14,9 \pm 0,9}$	45
Pd-Typ II	142	$10^{14,9}$	150
Pd(111)	$134 \pm 8$	$10^{14,4 \pm 0,8}$	-

Tabelle A.2: Aktivierungsenergien  $E_{des}$ , Zeitkonstante bzw. preexponentieller Faktor  $A_{des}$  und CO-Verweildauer  $t_r$  für die CO-Desorption auf dem System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) für Pd-Deponate vom Typ I und II (Typ II: kein experimenteller sondern angenommener Wert) und auf Pd(111)-Einkristallen (T. Engel [70])

Die Aktivierungsenergien des Langmuir-Hinshelwood Schrittes der CO-Oxidationsreaktion wurden sowohl im Bereich hoher CO-Bedeckungen als auch hoher Sauerstoffbedeckungen der Probenoberfläche für Pd-Typ I bestimmt und stimmen ebenfalls gut mit Daten zum Pd(111) überein (Tabelle A.3).

Die Kinetik der CO-Oxidation wurde abhängig von der Teilchengröße und -struktur (Pd-Typ I und II) sowohl unter stationären als auch transienten Bedingungen in einem weiten Bereich von CO- und Sauerstoffstrahlflüssen und verschiedenen Probertemperaturen untersucht. Dabei wurden im untersuchten Temperatur- (415 bis 465 K) und Druckbereich ( $\leq 10^{-6}$  mbar) keine Anzeichen für eine signifikante Deaktivierung des Modellkatalysators innerhalb der Experimentierzeiträume ( $\sim 10^3$  s) gefunden.

Es erfolgte die temperaturabhängige Bestimmung der stationären CO<sub>2</sub>-Produktionsrate als Funktion des CO-Anteils im auftreffenden Gasfluß und gleichzeitig dazu die Bestim-

$E_{a,LH}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$T_{Probe}$ [K]	Sauerstoffbedeckung	CO-Bedeckung
$57 \pm 8$	350 bis 450	niedrig	hoch
(Pd(111): $59 \pm 8$ )	< 420	hoch)	-
$62 \pm 9$	350 bis 450	hoch	niedrig

Tabelle A.3: Aktivierungsenergien  $E_{a,LH}$  des Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsschrittes der CO-Oxidation auf Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) (Pd Typ I: 2700 Pd-Atome pro Insel, Teilchengröße 5 bis 6 nm) nach Sauerstoffsättigung des Probensystems

mung der Besetzung der verschiedenen CO-Adsorptionsplätze unter stationären Reaktionsbedingungen. Ausgehend von O-reichen Reaktionsbedingungen wird der lineare Anstieg der CO-Bedeckung in Abhängigkeit des zunehmenden CO-Flusses von einer steigenden Besetzung der CO-Brücken-Adsorptionsplätze gegenüber Senkenplätzen, die vorrangig bei niedrigen CO-Bedeckungen besetzt werden, begleitet. Zusätzlich beobachtet man eine durch koadsorbierten Sauerstoff verursachte Frequenzverschiebung der CO-Schwingung. In der Übergangsregion zum CO-reichen Bereich findet man einen spontanen Anstieg der CO-Bedeckung aufgrund einer stark wachsenden Besetzung von Brückenplätzen. Gleichzeitig besetzt unter hohen CO-Flußbedingungen ein kleiner CO-Teil 'on-top'-Plätze, bei denen es sich nach dem momentanen Kenntnisstand um Defektplätze handelt.

Weiterhin erfolgte eine systematische Untersuchung des Systems bezüglich des transienten Reaktionsverhaltens unter kontinuierlichen O<sub>2</sub>- und modulierten CO-Strahlflußbedingungen. Abhängig vom CO-Flußanteil und der Temperatur ergaben sich verschiedene Typen von CO<sub>2</sub>-Transienten, wobei insbesondere die transiente CO<sub>2</sub>-Produktion im Übergangsbereich zwischen CO- und sauerstoffreicher Bedeckung nach Abschalten des CO-Strahls (Abfall der CO<sub>2</sub>-Rate gefolgt von einem transienten CO<sub>2</sub>-Peak) hervorzuheben ist. Der Ursprung dieses speziellen transienten Verhaltens von Trägermodellsystemen rührt, wie gezeigt, nicht von der Gegenwart spezifischer Adsorptionsplätze auf kleinen Partikeln, sondern wird der Unterdrückung der dissoziativen O<sub>2</sub>-Adsorption bei hohen CO-Oberflächenbedeckungen und zusätzlich der den Teilchenträgersystem innewohnenden Heterogenität, welche die Koexistenz verschiedener stationärer Zustände zuläßt, zugeschrieben.

Bezüglich der Teilchengröße und -struktur (Pd-Typ I und II) zeigten die Experimente

sowohl unter sauerstoffreichen als auch CO-reichen Bedingungen eine veränderte Reaktivität der kleinen Aggregate (Pd-Typ II). Unterschiede in der stationären Reaktionsrate und des transienten Verhaltens bezogen auf die Teilcheneigenschaften werden durch die veränderten CO- und Sauerstoff-Adsorptionseigenschaften kleiner Partikel (Pd-Typ II) erklärt. Während auf großen und wohlgeordneten (definierte Facetten) Teilchen (Pd-Typ I) deutliche Umlagerungen der CO-Adsorbatschicht als Funktion der angewandten CO- und O<sub>2</sub>-Flüsse auftraten, sind ähnliche Effekte auf kleinen Pd-Aggregaten (Pd-Typ II) mittels FTIR-Spektroskopie nicht zu beobachten gewesen. Basierend auf Adsorptionsuntersuchungen wird angenommen, daß die reduzierte Aktivität unter sauerstoffreichen Bedingungen in Zusammenhang mit der stärkeren Wechselwirkung von Sauerstoff mit kleinen Partikeln steht. Unter CO-reichen Bedingungen wird der beobachtete schwächere CO-Vergiftungseffekt bei kleinen Teilchen der erhöhten Bedeckungsabhängigkeit der CO-Pd-Bindungsstärke und damit der daraus resultierenden geringeren Flexibilität der CO-Adsorbatschicht zugeschrieben.

# Literaturverzeichnis

- [1] J. Libuda, I. Meusel, J. Hartmann und H.-J. Freund:  
*A molecular beam / surface spectroscopy apparatus for the study of reactions on complex model catalysts.*  
Review of Scientific Instruments (2000), Vol. 71, Seiten 4395-4408. [1](#), [2](#)
- [2] I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, M. Heemeier, M. Bäumer, J. Libuda und H.-J. Freund:  
*The interaction of oxygen with alumina-supported palladium particles.*  
Catalysis Letters (2001), Vol. 71, Seiten 5-13. [1](#), [76](#), [84](#), [87](#), [91](#), [167](#), [168](#)
- [3] J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, L. Piccolo, C. R. Henry und H.-J. Freund:  
*The CO oxidation kinetics on supported Pd model catalysts: A molecular beam / in-situ time-resolved infrared reflection absorption spectroscopy study.*  
Journal of Chemical Physics (2001), Vol. 114, Seiten 4669-4684. [1](#), [84](#), [87](#), [91](#), [135](#), [143](#), [161](#), [162](#), [167](#)
- [4] I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, J. Libuda und H.-J. Freund:  
*Size Dependent Reaction Kinetics on Supported Model Catalysts: A Molecular Beam / IRAS Study of the CO Oxidation on Alumina-Supported Pd Particles.*  
Journal of Physical Chemistry B (2001), Vol. 105, Seiten 3567-3576. [1](#), [87](#), [91](#), [167](#)
- [5] M. Bäumer, J. Libuda und H.-J. Freund:  
*Metal Deposits on Thin Well Ordered Oxide Films: Morphology, Adsorption and Reactivity.*  
Kapitel -, Seiten 61-104,  
Eds. M. Lambert and G Pacchioni, NATO-Advanced Study Institute on Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films (1996, Erice), NATO ASI Series E (331), Kluwer Academic Press, New York (1997). [2](#), [74](#), [98](#), [112](#), [120](#), [129](#), [143](#), [170](#), [172](#)

- [6] D. R. Rainer und D. W. Goodman:  
*Thin Films as Model Catalysts.*  
Kapitel -, Seiten 27-59,  
Eds. M. Lambert and G Pacchioni, NATO-Advanced Study Institute on Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films (1996, Erice), NATO ASI Series E (331), Kluwer Academic Press, New York (1997). [2](#)
- [7] C. R. Henry, C. Chapon, S. Giorgio und C. Goyhenex:  
*Size Effects in Heterogenous Catalysis.*  
Kapitel -, Seiten 117-152,  
Eds. M. Lambert and G Pacchioni, NATO-Advanced Study Institute on Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films (1996, Erice), NATO ASI Series E (331), Kluwer Academic Press, New York (1997). [2](#)
- [8] H.-J. Freund:  
*Adsorption of Gases on Complex Solid Surfaces.*  
Angewandte Chemie, International Edition England (1997), Vol. 36, Seiten 452-475.  
[2](#), [129](#)
- [9] M. Bäumer und H.-J. Freund:  
*Metal deposits on well-ordered oxide films.*  
Progress in Surface Science (1999), Vol. 61, Seiten 127-198. [2](#), [74](#), [77](#), [98](#), [112](#), [115](#),  
[120](#), [129](#), [143](#), [146](#), [150](#), [170](#)
- [10] M. P. D'Evelyn und R. J. Madix:  
*Reactive scattering from solid surfaces.*  
Surface Science Report (1983), Vol. 3, Seiten 413-495. [2](#), [73](#), [91](#), [93](#)
- [11] M. Asscher und G. A. Somorjai:  
*Reactive Scattering.*  
Kapitel 17, Seiten 488-517,  
Ed. G. Scoles, Oxford University Press (1988). [2](#), [93](#)
- [12] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully und A. W. Kleyn:  
*Chemical Dynamics at the Gas-Surface Interface.*  
Journal of Physical Chemistry A (1996), Vol. 100, Seiten 13021-13033. [2](#), [81](#)
- [13] T. Engel und G. Ertl:  
*A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd(111).*  
Journal of Chemical Physics (1978), Vol. 69, Seiten 1267-1281. [2](#), [23](#), [73](#), [91](#), [99](#),  
[112](#), [119](#), [121](#), [124](#), [125](#), [127](#), [129](#)

- [14] D. F. Padowitz, K. A. Peterlinz und S. J. Sibener:  
*New Modulated Molecular Beam Scattering Methods for Probing Nonlinear and Coverage-Dependent Reaction Kinetics at Surfaces.*  
Langmuir (1991), Vol. 7, Seiten 2566-2573. [2](#)
- [15] L. S. Brown und S. J. Sibener:  
*A molecular beam scattering investigation of the oxidation of CO on Rh(111) - I. Kinetics and mechanism.*  
Journal of Chemical Physics (1988), Vol. 89, Seiten 1163-1169. [2](#), [73](#), [91](#), [129](#)
- [16] L. S. Brown und S. J. Sibener:  
*A molecular beam scattering investigation of the oxidation of CO on Rh(111) - II. Angular and velocity distributions of the CO<sub>2</sub> product.*  
Journal of Chemical Physics (1989), Vol. 90, Seiten 2807-2815. [2](#), [73](#), [91](#), [129](#)
- [17] C. Becker und C. R. Henry:  
*Cluster size dependent kinetics for the oxidation of CO on a Pd/MgO(100) model catalyst.*  
Surface Science (1996), Vol. 352-354, Seiten 457-462. [2](#), [3](#), [73](#), [91](#), [112](#), [128](#), [129](#), [135](#), [156](#), [163](#)
- [18] C. R. Henry:  
*Surface studies of supported model catalysts.*  
Surface Science Reports (1998), Vol. 31, Seiten 235-325. [2](#), [3](#), [73](#), [91](#), [96](#), [99](#), [112](#), [128](#), [156](#)
- [19] I. Stará, V. Nehasil und V. Matolín:  
*Influence of substrate structure on activity of alumina supported Pd particles: CO adsorption and oxidation.*  
Surface Science (1996), Vol. 365, Seiten 69-77. [2](#), [3](#), [73](#), [91](#), [96](#), [97](#), [112](#), [129](#), [163](#)
- [20] I. Stará, V. Nehasil und V. Matolín:  
*The influence of particle size on CO oxidation on Pd/alumina model catalyst.*  
Surface Science (1995), Vol. 331-333, Seiten 173-177. [2](#), [73](#), [91](#), [112](#), [121](#), [124](#), [127](#), [129](#)
- [21] V. P. Zhdanov und B. Kasemo:  
*Kinetics of Rapid Heterogeneous Reactions on the Nanometer Scale.*  
Journal of Catalysis (1997), Vol. 170, Seiten 377-389. [2](#), [3](#), [128](#), [147](#), [156](#)
- [22] V. P. Zhdanov und B. Kasemo:  
*Kinetics of rapid reactions on nanometer catalyst particles.*  
Physical Review B (1997), Vol. 55, Seiten 4105-4108. [2](#), [3](#)

- [23] C. T. Foxon, M. R. Boudry und B. A. Joyce:  
*Evaluation of surface kinetic data by the transform analysis of modulated molecular beam measurements.*  
Surface Science (1974), Vol. 44, Seiten 69-92. [13](#)
- [24] H.-C. Chang und W. H. Weinberg:  
*Modulated molecular beam mass spectrometry: A generalised expression for the 'reaction product vector' for linear systems.*  
Journal of Chemical Physics (1977), Vol. 66, Seiten 4176-4182. [14](#)
- [25] R. Imbihl und J. E. Demuth:  
*Adsorption of oxygen on a Pd(111) surface studied by high resolution electron energy loss spectroscopy (EELS).*  
Surface Science (1986), Vol. 173, Seiten 395-410. [19](#), [96](#), [107](#), [168](#)
- [26] G. Blyholder:  
*Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide.*  
Journal of Physical Chemistry (1964), Vol. 68, Seiten 2772-2778. [20](#)
- [27] F. M. Hoffmann:  
*Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules.*  
Surface Science Reports (1983), Vol. 3, Seiten 107-192. [21](#), [29](#), [151](#), [153](#)
- [28] G. Pacchioni, G. Cogliandro und P. S. Bagus:  
*Characterization of oxide surfaces by infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide: a theoretical investigation of the frequency shift of CO on MgO and NiO.*  
Surface Science (1991), Vol. 255, Seiten 344-354. [21](#)
- [29] D. Curulla, A. Clotet, J. M. Ricart und F. Illas:  
*Ab initio cluster model study of the chemisorption of CO on low-index platinum surfaces.*  
Journal of Physical Chemistry B (1999), Vol. 103, Seiten 5246-5255. [21](#)
- [30] G. Ertl und J. Küppers:  
*Low Energy Electrons and Surface Chemistry.*  
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985). [25](#)
- [31] J. J. Sakurai:  
*Modern Quantum Mechanics.*  
Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1994). [27](#)
- [32] B. E. Hayden:  
*Reflection absorption infrared spectroscopy.*

- Kapitel 7, Seiten 267-344,  
Eds. J. T. Yates, Jr. and T. E. Madey, Plenum Press, New York ,London (1987). 29
- [33] K. Siegbahn et al.:  
*ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy.*  
Almqvist & Wiksells, Stockholm (1967). 31
- [34] K. Siegbahn et al.:  
*ESCA Applied to Free Molecules.*  
North-Holland, Amsterdam (1969). 31
- [35] J. B. Lumsden:  
*Metals Handbook, 9th edn., Vol. 10.*  
American Society for Metals International, Metals Park, Ohio (1986). 35
- [36] R. Wichtendahl:  
*Vorschlag zum Gasdosiersystem.*  
(1996). 46
- [37] R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy und H. Ibach:  
*Formation of a Well ordered Aluminium Oxide Overlayer by Oxidation of NiAl(110).*  
Surface Science (1991), Vol. 259, Seiten 235-252. 70, 73, 74, 129, 170, 172, 177
- [38] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, Th. Bertrams, H. Neddermeyer und K. Müller:  
*Structure and defects of an ordered alumina film on NiAl(110).*  
Surface Science (1994), Vol. 318, Seiten 61-73. 73, 74, 76, 129, 172
- [39] B. Adam:  
*Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Aluminiumoxid-Filmen auf NiAl(110).*  
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1991). 74, 172
- [40] J. Libuda:  
*Die Struktur von Trägerkatalysator-Modellsystemen auf geordneten Oxidfilmen.*  
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (Chemie) (1996). 74, 146, 172
- [41] M. Bäumer, J. Libuda, A. Sandell, H.-J. Freund, G. Graw, Th. Bertrams und H. Neddermeyer:  
*The Growth and Properties of Pd and Pt on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110).*  
Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie (1995), Vol. 99, Seiten 1381-1386. 74, 98, 112, 129, 172

- [42] K. H. Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Lægsgaard, M. Bäumer, H.-J. Freund, F. Besenbacher und I. Stensgaard:  
*Palladium Nanocrystals on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Structure and Adhesion Energy.*  
Physical Review Letters (1999), Vol. 83, Seiten 4120-4123. [74](#), [76](#), [98](#), [112](#), [129](#)
- [43] K. Wolter, O. Seiferth, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund:  
*Infrared spectroscopic investigation of CO adsorbed on Pd aggregates deposited on an alumina model support.*  
Surface Science (1998), Vol. 399, Seiten 190-198. [74](#), [77](#), [90](#), [91](#), [98](#), [112](#), [129](#), [148](#), [150](#)
- [44] M. Frank und M. Bäumer:  
*From atoms to crystallites: adsorption on oxide-supported metal particles.*  
Physical Chemistry Chemical Physics (2000), Vol. 2, Seiten 3723-3737. [76](#), [90](#), [150](#), [155](#)
- [45] M. Bäumer, M. Frank, J. Libuda, S. Stempel und H.-J. Freund:  
*Growth and morphology of Rh deposits on an alumina film under UHV conditions and under the influence of CO.*  
Surface Science (1997), Vol. 391, Seiten 204-215. [77](#), [97](#)
- [46] X. Guo, A. Hoffman und Jr. J. T. Yates:  
*Adsorption kinetics and isotopic equilibration of oxygen adsorbed on the Pd(111) surface.*  
Journal of Chemical Physics (1989), Vol. 90, Seiten 5787-5792. [77](#), [96](#), [103](#), [107](#), [154](#), [168](#), [170](#), [171](#)
- [47] J. Szanyi, W. K. Kuhn und D. W. Goodman:  
*CO adsorption on Pd(111) and Pd(100): Low and high pressure correlations.*  
Journal of Vacuum Science and Technology A (1993), Vol. 11, Seiten 1969-1974. [77](#)
- [48] A. Sandell, J. Libuda, P. A. Brühwiler, S. Andersson, M. Bäumer, A. J. Maxwell, N. Mårtensson und H.-J. Freund:  
*Transition from a molecular to a metallic adsorbate system: Core-hole creation and decay dynamics for CO coordinated to Pd.*  
Physical Review B (1997), Vol. 55, Seiten 7233-7243. [77](#), [146](#)
- [49] M. Izawa, S. Kita und H. Inouye:  
*Some characteristics of pulsed nozzle beams.*  
Journal of Applied Physics (1982), Vol. 53, Seiten 4688-4694. [80](#)

- [50] L. Abad, D. Bermejo, V. J. Herrero, J. Santos und I. Tanarro:  
*Performance of a solenoid-driven pulsed molecular-beam source.*  
Review of Scientific Instruments (1995), Vol. 66, Seiten 3826-3832. 80
- [51] P. U. Andersson, M. B. Någård, K. Bolton, M. Svanberg und J. B. C. Pettersson:  
*Dynamics of Argon Collisions with Water Ice: Molecular Beam Experiments and Molecular Dynamics Simulations.*  
Journal of Physical Chemistry A (2000), Vol. 104, Seiten 2681-2688. 81, 83
- [52] J. A. Barker und D. J. Auerbach:  
*Gas-surface interactions and dynamics; thermal energy atomic and molecular beam studies.*  
Surface Science Reports (1984), Vol. 4, Seiten 1-99. 86, 87
- [53] G. Scoles:  
*Atomic and Molecular Beam Methods.*  
Oxford University Press, Oxford (1988). 86
- [54] G. E. Caledonia, B. D. Green und R. E. Murphy:  
*A study of the vibrational level dependent quenching of  $CO(\nu=116)$  by  $CO_2$ .*  
Journal of Chemical Physics (1979), Vol. 71, Seiten 4369-4379. 88
- [55] P. M. Aker und J. J. Sloan:  
*The initial product vibrational energy distribution in the reaction between  $O(^1D_2)$  and  $H_2$ .*  
Journal of Chemical Physics (1986), Vol. 85, Seiten 1412-1417. 88
- [56] T. R. Fletcher und S. R. Leone:  
*Rotationally resolved product states of polyatomic photofragmentation by time-resolved FTIR emission: HF elimination from 1,1- $CH_2CClF$  at 193 nm.*  
Journal of Chemical Physics (1988), Vol. 88, Seiten 4720-4731. 88
- [57] G. V. Hartland, W. Xie, H.-L. Dai, A. Simon und M. J. Anderson:  
*Time-resolved Fourier transform spectroscopy with  $0.25\text{ cm}^{-1}$  spectral and  $10^7\text{ s}$  time resolution in the visible region.*  
Review of Scientific Instruments (1992), Vol. 63, Seiten 3261-3267. 88
- [58] L. T. Letendre, H.-L. Dai, I. A. McLaren und T. J. Johnson:  
*Interfacing a transient digitizer to a step-scan Fourier transform spectrometer for nanosecond time resolved spectroscopy.*  
Review of Scientific Instruments (1999), Vol. 70, Seiten 18-22. 88

- [59] X. Guo und Jr. J. T. Yates:  
*Dependence of effective desorption kinetic parameters on surface coverage and adsorption temperature: CO on Pd(111).*  
Journal of Chemical Physics (1989), Vol. 90, Seiten 6761-6766. [90](#)
- [60] A. Ortega, F. M. Hoffmann und A. M. Bradshaw:  
*The adsorption of CO on Pd(100) studied by IR reflection absorption spectroscopy.*  
Surface Science (1982), Vol. 119, Seiten 79-94. [90](#), [148](#), [151](#)
- [61] A. M. Bradshaw und F. M. Hoffman:  
*The chemisorption of carbon monoxide on palladium single crystal surfaces: IR spectroscopic evidence for localised site adsorption.*  
Surface Science (1978), Vol. 72, Seiten 513-535. [90](#), [148](#)
- [62] J. C. Cook, S. K. Clowes und E. M. McCash:  
*Reflection absorption IR studies of vibrational energy transfer processes and adsorption energetics.*  
Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions (1997), Vol. 93, Seiten 2315-2323. [90](#), [148](#)
- [63] M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A. M. Bradshaw und B. Persson:  
*Understanding the structure of high coverage CO adlayers.*  
Applied Physics A - Solids and Surfaces (1990), Vol. 51, Seiten 91-98. [90](#), [148](#), [154](#)
- [64] M. Tüshaus:  
*Hochauflösende Schwingungsspektroskopie an adsorbierten Molekülen.*  
Dissertation, Freie Universität Berlin (1990). [90](#), [148](#), [151](#), [154](#)
- [65] B. Bourguignon, S. Carrez, B. Dragnea und H. Dubost:  
*Vibrational spectroscopy of imperfect CO/Pd(111) surfaces obtained by adsorption between 150 and 230 K.*  
Surface Science (1998), Vol. 418, Seiten 171-180. [90](#), [148](#), [154](#)
- [66] R. Raval, S. Haq, M. A. Harrison, G. Blyholder und D. A. King:  
*Molecular adsorbate-induced surface reconstruction: Co/Pd(110).*  
Chemical Physics Letters (1990), Vol. 167, Seiten 391-398. [90](#), [148](#)
- [67] R. Raval, S. Haq, G. Blyholder und D. A. King:  
*CO induced reconstruction of Pd(110) characterised by RAIRS.*  
Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena (1990), Vol. 54/55, Seiten 629-638. [90](#), [148](#)

- [68] T. Giebel, O. Schaff, C. J. Hirschmugl, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Thoebald, S. Bao, R. Lindsay, W. Berndt, A. M. Bradshaw, C. Baddeley, A. F. Lee, R. M. Lambert und D. P. Woodruff:  
*A photoelectron diffraction study of ordered structures in the chemisorption system Pd(111)-CO.*  
Surface Science (1998), Vol. 406, Seiten 90-102. [90](#), [148](#), [150](#), [154](#)
- [69] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers und E. E. Latta:  
*Interaction of NO and O<sub>2</sub> with PD(111) surfaces.*  
Surface Science (1977), Vol. 65, Seiten 235-260. [96](#)
- [70] T. Engel:  
*A molecular beam investigation of He, CO, and O<sub>2</sub> scattering from Pd(111).*  
Journal of Chemical Physics (1978), Vol. 69, Seiten 373-385. [96](#), [103](#), [120](#), [129](#), [180](#)
- [71] D. L. Weissman, M. L. Shek und W. E. Spicer:  
*Photoemission spectra and thermal desorption characteristics of two states of oxygen on Pd.*  
Surface Science (1980), Vol. 92, Seiten L59-L66. [96](#), [111](#), [146](#)
- [72] P. Legare, L. Hilaire, G. Maire, G. Krill und A. Amamou:  
*Interaction of oxygen and hydrogen with palladium.*  
Surface Science (1981), Vol. 107, Seiten 533-546. [96](#)
- [73] D. L. Weissman-Wenocur, M. L. Shek, P. M. Stefan, I. Lindau und W. E. Spicer:  
*The temperature dependence of the interaction of oxygen with Pd(111); a study by photoemission and Auger spectroscopy.*  
Surface Science (1983), Vol. 127, Seiten 513-525. [96](#), [111](#), [146](#)
- [74] L. Surnev, G. Bliznakov und M. Kiskinova:  
*Oxygen adsorption on a Pd(111) surface.*  
Surface Science (1984), Vol. 140, Seiten 249-260. [96](#), [111](#), [146](#)
- [75] T. Matsushima:  
*Dissociation of oxygen admolecules on Rh(111), Pt(111) and Pd(111) surfaces at low temperatures.*  
Surface Science (1985), Vol. 157, Seiten 297-318. [96](#)
- [76] B. Oral und R. W. Vook:  
*Kinetics of CO and oxygen adsorption on smooth and sputtered epitaxial Pd(111) films on mica.*  
Applied Surface Science (1987), Vol. 29, Seiten 20-28. [96](#)

- [77] M. Milun, P. Pervan, M. Vajic und K. Wandelt:  
*Thermal desorption spectroscopy of the O<sub>2</sub>/Pd(110) system.*  
Surface Science (1989), Vol. 211-212, Seiten 887-895. [96](#), [101](#)
- [78] B. A. Banse und B. E. Koel:  
*Interaction of oxygen with Pd(111): high effective O<sub>2</sub> pressure conditions by using nitrogen dioxide.*  
Surface Science (1990), Vol. 232, Seiten 275-285. [96](#), [101](#)
- [79] G. W. Simmons, Yarw-Nan Wang, J. Marcos und K. Klier:  
*Oxygen adsorption on Pd(100) surface: phase transformations and surface reconstruction.*  
Journal of Physical Chemistry (1991), Vol. 95, Seiten 4522-4228. [96](#)
- [80] V. A. Bondzie, P. Kleban und D. J. Dwyer:  
*XPS identification of the chemical state of subsurface oxygen in the O/Pd(110) system.*  
Surface Science (1996), Vol. 347, Seiten 319-328. [96](#), [97](#), [101](#)
- [81] P. Sjövall und P. Uvdal:  
*Oxygen sticking on Pd(111): double precursors, corrugation and substrate temperature effects.*  
Chemical Physics Letters (1998), Vol. 282, Seiten 355-360. [96](#)
- [82] P. Sjövall und P. Uvdal:  
*Adsorption of oxygen on Pd(111): Precursor kinetics and coverage-dependent sticking.*  
Journal of Vacuum Science and Technology A (1998), Vol. 16, Seiten 943-947. [96](#)
- [83] E. H. Voogt, A. J. M. Mens, O. L. J. Gijzeman und J. W. Geus:  
*Adsorption of oxygen and surface oxide formation on Pd(111) and Pd foil studied with ellipsometry, LEED, AES and XPS.*  
Surface Science (1997), Vol. 373, Seiten 210-220. [96](#)
- [84] W. Huang, R. Zhai und X. Bao:  
*Direct observation of subsurface oxygen on the defects of Pd(100).*  
Surface Science (1999), Vol. 439, Seiten L803-L807. [96](#)
- [85] F. P. Leisenberger, G. Koller, M. Sock, S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, B. Klötzer und K. Hayek:  
*Surface and subsurface oxygen on Pd(111).*  
Surface Science (2000), Vol. 445, Seiten 380-393. [96](#), [97](#), [101](#), [103](#), [105](#), [111](#), [168](#)

- [86] M Eriksson und L.-G. Petersson:  
*Spillover of hydrogen, oxygen and carbon monoxide in oxidation reactions on SiO<sub>2</sub> supported Pd.*  
Surface Science (1994), Vol. 311, Seiten 139-152. [96](#), [97](#)
- [87] H. Graoui, S. Giorgio und C. R. Henry:  
*Shape variations of Pd particles under oxygen adsorption.*  
Surface Science (1998), Vol. 417, Seiten 350-360. [96](#), [97](#), [109](#), [135](#)
- [88] M Eriksson, L. Olsson, U. Helmersson, R. Erlandsson und L. G. Ekedahl:  
*Morphology changes of thin Pd films grown on SiO<sub>2</sub>: influence of adsorbates and temperature.*  
Surface Science (1999), Vol. 342, Seiten 297-306. [96](#), [97](#)
- [89] R. Ladas, R. Imbihl und G. Ertl:  
*Kinetic oscillations during the catalytic CO oxidation on Pd(110): The role of surface oxygen.*  
Surface Science (1989), Vol. 219, Seiten 88-106. [96](#), [97](#), [146](#)
- [90] M. R. Bassett und R. Imbihl:  
*Mathematical modeling of kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pd(110): The subsurface oxygen model.*  
Journal of Chemical Physics (1990), Vol. 93, Seiten 811-821. [96](#), [97](#), [146](#)
- [91] T. Engel und G. Ertl:  
*Oxidation of Carbon Monoxide.*  
Kapitel 3, Seiten 73-93,  
Eds. D. A. King and D. P. Woodruff, Elsevier (1982). [99](#), [112](#), [121](#), [125](#), [127](#), [134](#),  
[140](#)
- [92] D. A. King und M. G. Wells:  
*Molecular beam investigation of adsorption kinetics on bulk metal targets: nitrogen on tungsten.*  
Surface Science (1972), Vol. 29, Seiten 454-482. [101](#), [105](#), [115](#)
- [93] D. A. King und M. G. Wells:  
*Reaction mechanism in chemisorption kinetics: nitrogen on the (100) plane of tungsten.*  
Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical & Physical Sciences (1974), Vol. 339, Seiten 245-269. [101](#), [105](#), [115](#)

- [94] I. Z. Jones, R. A. Bennett und M. Bowker:  
*CO oxidation on Pd(110): a high-resolution XPS and molecular beam study.*  
Surface Science (1999), Vol. 439, Seiten 235-248. [112](#)
- [95] C. Becker und C. R. Henry:  
*A second CO adsorption state on palladium clusters supported on MgO(100).*  
Catalysis Letters (1997), Vol. 43, Seiten 55-57. [112](#), [128](#), [129](#), [135](#), [156](#)
- [96] Sh. Shaikhutdinov, M. Heemeier, J. Hoffmann, I. Meusel, B. Richter, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck, J. Libuda, H.-J. Freund, R. Oldman, S. D. Jackson, C. Konvicka, M. Schmid und P. Varga:  
*Interaction of oxygen with palladium deposited on a thin alumina film.*  
Surface Science, in press (2002), Seiten —. [120](#)
- [97] I. Stará und V. Matolín:  
*Influence of surface structure on the mechanism of CO adsorption and catalytic oxidation on palladium.*  
Surface Review and Letters (1997), Vol. 4, Seiten 1353-1358. [120](#), [128](#)
- [98] C. Duriez, C. R. Henry und C. Chapon:  
*Molecular beam study of the chemisorption of CO on well shaped palladium particles epitaxially oriented on MgO(100).*  
Surface Science (1991), Vol. 253, Seiten 190-204. [120](#), [128](#)
- [99] T. Dellwig, J. Hartmann, J. Libuda, I. Meusel, G. Rupprechter, H. Unterhalt und H. J. Freund:  
*Complex model catalysts under UHV and high pressure conditions: CO adsorption and oxidation on alumina-supported Pd particles.*  
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2000), Vol. 162, Seiten 51-66. [124](#), [163](#), [167](#)
- [100] H. Fornander, L.-G. Ekedahl und H. Dannetun:  
*Oxidation of carbon monoxide and deuterium on a Pd(100) film.*  
Catalysis Letters (1999), Vol. 59, Seiten 107-113. [124](#)
- [101] H. Fornander, H. Dannetun und L.-G. Ekedahl:  
*Comparison of the CO and D<sub>2</sub> oxidation reactions on Pd supported on MgO(100), MgO(110) and MgO(111).*  
Surface Science (1999), Vol. 440, Seiten 375-386. [124](#)
- [102] I. Stará und V. Matolín:  
*The influence of particle size on CO oxidation on Pd/alumina model catalyst.*  
Surface Science (1994), Vol. 313, Seiten 99-106. [128](#)

- [103] M. G. Mason:  
*Electronic structure of supported small metal clusters.*  
Physical Review B (1983), Vol. 27, Seiten 748-762. [128](#)
- [104] G. K. Wertheim:  
*Electronic structure of metal clusters.*  
Zeitschrift für Physik D - Atoms, Molecules and Clusters (1989), Vol. 12, Seiten 319-326. [128](#)
- [105] C. R. Henry, C. Chapon, C. Goyhenex und R. Monot:  
*Size effect in the CO chemisorption on palladium clusters supported on magnesium oxide.*  
Surface Science (1992), Vol. 272, Seiten 283-288. [128](#), [129](#), [156](#)
- [106] V. P. Zhdanov und B. Kasemo:  
*Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles.*  
Surface Science Reports (2000), Vol. 39, Seiten 25-104. [128](#), [147](#), [156](#), [162](#)
- [107] V. P. Zhdanov und B. Kasemo:  
*Monte Carlo simulation of the kinetics of rapid reactions on nanometer catalyst particles.*  
Surface Science (1998), Vol. 405, Seiten 27-37. [128](#), [147](#), [156](#)
- [108] K. Hayek, R. Kramer und Z. Paál:  
*Metal-support boundary sites in catalysis.*  
Applied Catalysis A (1997), Vol. 162, Seiten 1-15. [128](#)
- [109] S. Ogawa und S. Ichikawa:  
*Observation of induced dipoles between small palladium clusters and alpha -(0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*  
Physical Review B (1995), Vol. 51, Seiten 17231-17234. [128](#)
- [110] G. Rupprechter, G. Seeber, H. Goller und K. Hayek:  
*Structure-Activity Correlations on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/TiO<sub>2</sub> Thin Film Model Catalysts after Oxidation and Reduction.*  
Journal of Catalysis (1999), Vol. 186, Seiten 201-213. [128](#)
- [111] G. Pacchioni und N. Rösch:  
*Modeling of supported metal clusters: a density functional study of CO chemisorption on Ni clusters deposited on alumina.*  
Surface Science (1994), Vol. 306, Seiten 169-178. [128](#)

- [112] G. M. Pajonk:  
*Spillover Effects*.  
Kapitel 5.3.2, Seiten 1064-1077,  
Eds. G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, WILEY-VCH Verlagsgesellschaft, Wein-  
heim (1997). [128](#)
- [113] W. C. Conner und J. L. Falconer:  
*Spillover in Heterogeneous Catalysis*.  
Chemical Reviews (1995), Vol. 95, Seiten 759-788. [128](#)
- [114] R. M. Jaeger, J. Libuda, M. Bäumer, K. Homann, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund:  
*Vibrational structure of excited states of molecules on oxide surfaces*.  
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena (1993), Vol. 64/65, Seiten  
217-225. [129](#)
- [115] H.-J. Freund, M. Bäumer und H. Kuhlenbeck:  
*Catalysis and Surface Science: What do we Learn from Studies of Oxide Supported  
Cluster Model Systems*.  
Advances in Catalysis (2000), Vol. 45, Seiten 333-384. [129](#)
- [116] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers und J. Segner:  
*A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on a Pt(111) surface*.  
Journal of Chemical Physics (1980), Vol. 73, Seiten 5862-5873. [129](#)
- [117] L. Piccolo, C. Becker und C. R. Henry:  
*Reaction between CO and a pre-adsorbed oxygen layer on supported palladium clu-  
sters*.  
Applied Surface Science (2000), Vol. 164, Seiten 156-162. [134](#)
- [118] V. Matolín, E. Gillet und N. Kruse:  
*Steady carbon formation during CO oxidation over small Pd particles: a static SIMS  
study*.  
Surface Science (1987), Vol. 186, Seiten L541-L547. [135](#)
- [119] A. Hammoudeh:  
*Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopische Untersuchungen der CO-Oxidation  
auf Platinmetallen*.  
Dissertation, Freie Universität Berlin (FHI) (1994). [142](#), [148](#), [154](#)
- [120] M. Ehsasi, C. Seidel, H. Ruppender, W. Drachsel, J. H. Block und K. Christmann:  
*Kinetic oscillations in the rate of CO oxidation on Pd(110)*.  
Surface Science (1989), Vol. 210, Seiten L198-208. [146](#)

- [121] H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega und A. M. Bradshaw:  
*High resolution vibrational spectroscopy of CO on Ru(001): the importance of lateral interactions.*  
Surface Science (1980), Vol. 93, Seiten 431-452. [151](#)
- [122] L.-W. H. Leung, J.-W. He und D. W. Goodman:  
*Adsorption of CO on Rh(100) studied by infrared reflection-absorption spectroscopy.*  
Journal of Chemical Physics (1990), Vol. 93, Seiten 8328-8336. [151](#)
- [123] A. M. de Jong und J. W. Niemantsverdriet:  
*The adsorption of CO on Rh(100): reflection absorption infrared spectroscopy, low energy electron diffraction, and thermal desorption spectroscopy.*  
Journal of Chemical Physics (1994), Vol. 101, Seiten 10126-10133. [151](#)
- [124] L. Piccolo, C. Becker und C. R. Henry:  
*Kinetic modeling of the CO oxidation reaction on supported metal clusters.*  
European Physical Journal D (1999), Vol. 9, Seiten 415-419. [156](#)
- [125] C. R. Henry, C. Chapon und C. Duriez:  
*Adsorption-desorption kinetics on epitaxially oriented palladium clusters.*  
Zeitschrift für Physik D - Atoms, Molecules & Clusters (1991), Vol. 19, Seiten 347-351. [156](#)
- [126] E. Gillet, S. Channakhone, V. Matolin und M. Gillet:  
*Chemisorption behaviour of Pd small supported particles depending on size and structure: TDS, SSIMS and TEM investigation.*  
Surface Science (1985), Vol. 152/153, Seiten 603-604. [163](#)
- [127] C. R. Henry und C. Chapon:  
*Adsorption-desorption of a modulated atomic beam of cadmium on small gold particles deposited on a (100) NaCl surface.*  
Surface Science (1985), Vol. 156, Seiten 952-962. [163](#)
- [128] F. Rumpf, H. Poppa und M. Boudart:  
*Oxidation of Carbon Monoxide on Palladium: Role of the Alumina Support.*  
Langmuir (1988), Vol. 4, Seiten 722-728. [163](#)
- [129] C. R. Henry, C. Chapon und C. Duriez:  
*Precursor state in the chemisorption of CO on supported palladium clusters.*  
Journal of Chemical Physics (1991), Vol. 95, Seiten 700-705. [163](#)

- [130] C. J. Powell:  
*Inelastic interaction of electrons with surfaces: application to Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.*  
Surface Science (1994), Vol. 299, Seiten 34-48. [169](#), [172](#), [174](#)
- [131] J. N. Andersen, D. Hennig, E. Lundgren, M. Methfessel, R. Nyholm und M. Scheffler:  
*Surface core-level shifts of some 4d-metal single-crystal surfaces: experiments and ab initio calculations.*  
Physical Review B - Condensed Matter (1994), Vol. 50, Seiten 17525-17533. [170](#)
- [132] S. Tougaard:  
*Accuracy of the Non-destructive Surface Nano-structure Quantification Technique based on Analysis of the XPS or AES Peakshape.*  
Surface and Interface Analysis (1998), Vol. 26, Seiten 249-269. [171](#)
- [133] P. J. Cumpson:  
*The Thickogram: a method for easy film thickness measurement in XPS.*  
Surface and Interface Analysis (2000), Vol. 29, Seiten 403-406. [171](#)
- [134] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn:  
*Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths - III. Data for 15 Inorganic Compounds over the 50-2000 eV Range.*  
Surface and Interface Analysis (1991), Vol. 17, Seiten 927-939. [174](#), [176](#)

## Publikationsliste

T. Dellwig, J. Hartmann, J. Libuda, I. Meusel, G. Rupprechter, H. Unterhalt und H. -J. Freund:

*Complex model catalysts under UHV and high pressure conditions: CO adsorption and oxidation on alumina-supported Pd particles.*

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2000), Vol. 162, Seiten 51-66.

J. Libuda, I. Meusel, J. Hartmann und H.-J. Freund:

*A molecular beam / surface spectroscopy apparatus for the study of reactions on complex model catalysts.*

Review of Scientific Instruments (2000), Vol. 71, Seiten 4395-4408.

J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann und H.-J. Freund:

*Reaction kinetics on supported model catalysts: Molecular beam / in situ time-resolved infrared reflection absorption spectroscopy study of the CO oxidation on alumina supported Pd particles.*

Journal of Vacuum Science & Technology A (2001), Vol. 19, Seiten 1516-1523.

J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, L. Piccolo, C. R. Henry und H.-J. Freund:

*The CO oxidation kinetics on supported Pd model catalysts: A molecular beam / in-situ time-resolved infrared reflection absorption spectroscopy study.*

Journal of Chemical Physics (2001), Vol. 114, Seiten 4669-4684.

I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, J. Libuda und H.-J. Freund:

*Size Dependent Reaction Kinetics on Supported Model Catalysts: A Molecular Beam / IRAS Study of the CO Oxidation on Alumina-Supported Pd Particles.*

Journal of Physical Chemistry B (2001), Vol. 105, Seiten 3567-3576.

I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, M. Heemeier, M. Bäumer, J. Libuda und H.-J. Freund:

*The interaction of oxygen with alumina-supported palladium particles.*

Catalysis Letters (2001), Vol. 71, Seiten 5-13.

Sh. Shaikhutdinov, M. Heemeier, J. Hoffmann, I. Meusel, B. Richter, M. Bäumer, H. Kuhlbeck, J. Libuda, H.-J. Freund, R. Oldman, S. D. Jackson, C. Konvicka, M. Schmid und P. Varga:

*Interaction of oxygen with palladium deposited on a thin alumina film.*

Surface Science (in press, 2002).



# Lebenslauf

Name	Ingo Meusel
Geburtsdatum	04. Januar 1970
Geburtsort	Berlin
1976 - 1982	Dreilinden-Grundschule in Berlin-Zehlendorf
1982 - 1989	Dreilinden-Gymnasium in Berlin-Zehlendorf
Mai 1989	Abitur
Oktober 1989	Beginn des Studiums der Physik Technische Universität Berlin
Oktober 1991	Vordiplom
Februar 1996	Physik-Diplom Diplomarbeit an der TU Berlin am Optischen Institut (AG Laserspektroskopie) bei Priv.-Doz. Dr. H.-D. Kronfeldt Titel der Arbeit: <i>Untersuchung der Druckverbreiterung von Absorptionslinien des H<sub>2</sub>S im Wellenzahlbereich von 2500 bis 3000 cm<sup>-1</sup></i>
August 1996 - März 1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Optischen Institut (AG Laserspektroskopie) bei Priv.-Doz. Dr. H.-D. Kronfeldt
September 1997 - Juni 2002	Dissertation am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in der Abteilung Chemische Physik Betreuer: Prof. Dr. H.-J. Freund Titel der Arbeit: <i>Aufbau einer Molekularstrahlapparatur für oberflächenkinetische Untersuchungen</i>

