

**Spektroskopische *in situ*-Untersuchungen der
katalytischen CO-Oxidation an
oxidmodifizierten Platinmetalloberflächen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

von Stefan Becker

geb. am 04.09.1982

in Magdeburg

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr. Helmut Weiß

Prof. Dr. Ronald Imbihl

eingereicht am 18.06.2010

Promotionskolloquium am 19.11.2010

Für meine Familie



„Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will.“

Galileo Galilei (1564 – 1642)

Kurzzusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit sind die strukturellen und katalytischen Eigenschaften von inversgeträgerten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ - und $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-Modellkatalysatorsystemen, die mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), der Augerelektronenspektroskopie (AES), der Rastertunnelmikroskopie (STM) und der Quadrupolmassenspektrometrie (QMS) untersucht wurden. Zu diesem Zweck wurden wohldefinierte CeO_x -Submonoschichten auf die fcc(111)-Metalloberflächen aufgebracht. Die morphologischen Untersuchungen an den invertierten Systemen zeigten, dass sich das Wachstum der CeO_x -Nanostrukturen auf den verwendeten Substratoberflächen unterscheidet. Auf der Pt(111)-Oberfläche wurde in den untersuchten Parameterräumen ausschließlich zweidimensionales Inselwachstum beobachtet. Da sich unter den verwendeten Bedingungen auf Pd(111) bei längeren Sauerstoffexpositionen *subsurface oxygen* bildet, wurde dieses berücksichtigt und analoge Wachstumsstudien auf einer mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-O-Oberfläche durchgeführt. Beim $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-System wurde dabei ein dreidimensionales Inselwachstum festgestellt.

Die kinetischen Vergleichsstudien zeigten einen vom CeO_x -Bedeckungsgrad abhängigen Promotionseffekt der katalytischen CO-Oxidation auf beiden katalytisch aktiven Modellsystemen. Dieser Promotionseffekt wurde auf die erhöhten Reaktionshaftkoeffizienten der Reaktanden zurückgeführt und mittels eines kombinierten *spillover-activ-border*-Konzepts auf atomarer Ebene erklärt.

Die kinetischen Untersuchungen im Bereich der Reaktionsbistabilität der CO-Oxidation auf reinem Pt(111) zeigten erstmalig zwei voneinander unabhängige Bistabilitätsgebiete, die durch das Auftreten eines zusätzlichen kinetischen Übergangs zu einer intermediären CO-Phase erklärt wurde. Die Anwesenheit von CeO_x -Nanoinseln ($\Theta < 1$) bedingten eine Verschiebung des Phasendiagramms in Richtung höherer CO-Partialdrücke und niedrigerer Temperaturen.

Die Bildung des *subsurface oxygens* auf Pd(111) führt zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität des Pd(111), was mit dem beobachteten CeO_x -bedingten Promotionseffekt im $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-System superpositioniert.

In situ-XPS-Untersuchungen ergaben, dass der Oxidationszustand des Cers innerhalb der CeO_x -Nanocluster von den Reaktionsbedingungen abhängig ist. Unter Verwendung analoger katalytisch inaktiver $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ -Systeme konnte gezeigt werden, dass die Redox-eigenschaften der CeO_x -Nanoinseln vom Metallsubstrat abhängig sind. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Reduktion der CeO_x -Inseln, im Gegensatz zur Oxidation dieser, nur über einen CO-*spillover* von der fcc(111)-Metalloberfläche zu den CeO_x -Nanoinseln erfolgt.

Schlagworte

CO-Oxidation, heterogene Katalyse, Oberflächenreaktionen, Platin, Palladium, Ceroxid, Oxid-Metall-Interface, Redoxverhalten, subsurface oxygen, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Augerelektronenspektroskopie (AES), Rastertunnelmikroskopie (STM)

Abstract

This work deals with the structural and catalytic properties of well-defined $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ and $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ inverse model catalysts. The studies were performed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger-electron spectroscopy (AES), scanning tunneling microscopy (STM) and quadrupole massspectrometry (QMS). For these purposes CeO_x -submonolayers were deposited on the fcc(111) metal surfaces under various conditions. The analysis of the surface morphology revealed a difference in the growth of the resulting CeO_x nanoformations on these substrates. On Pt(111) the CeO_x was growing exclusively two-dimensional in the used parameter regime. In contrast a three-dimensional growth of the CeO_x nanoislands were observed on the with subsurface oxygen saturated Pd(111)-O system. The Pd(111) surface was saturated with subsurface oxygen before evaporation because longer oxygen exposures leads to a creation of this special type of surface oxide, which can be created during the evaporation process as well.

The kinetic studies exhibited a pronounced catalytic promotion of the CO oxidation reaction on both catalytic active substrates caused by the CeO_x nanoformations. This observed effect depends on the CeO_x coverage. The catalytic promotion was ascribed to enhanced sticking coefficients of the reactants and explained by a combined *spillover-active-border* concept on the atomic scale.

Kinetic studies in the bistability region of the reaction on Pt(111) have shown first ever two independent bistabilities which was explained by an existence of an intermediate CO phase. The presence of CeO_x nanoislands ($\Theta < 1$) shifts the corresponding kinetic phasediagram towards higher CO pressures und lower temperatures.

The presence of subsurface oxygen caused a significant decrease of the catalytic activity of Pd(111) which is overlapping with the observed catalytic promotion in the $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ system.

During *in situ* XPS studies of the oxidation state of cerium inside the nanometric CeO_x islands could be shown that the oxidation degree depends on the reaction conditions. Using a $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ -Modellsystem, which is inactive for the catalytic CO oxidation reaction, it could be shown that the substrate got a major role for the redox abilities of the CeO_x nanoformations. Furthermore it was shown that the reduction for the nanometric CeO_x cluster occurs via CO-spillover from the fcc(111) metal surface to the oxidic islands. In contrast to this, the oxidation of the CeO_x islands goes via direct interaction of the oxygen at the gas- CeO_x interface.

Keywords

CO oxidation, heterogeneous catalysis, chemical surface reaction, Platinum, Palladium, cerium oxide, metal-oxide interface, redox abilities, subsurface oxygen, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger-electron spectroscopy (AES), scanning tunnelling microscopy (STM)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Gas-Substrat-Wechselwirkungen: Sauerstoff, CO und CO₂ auf Pt(111) u. Pd(111)	6
2.1 Die verwendeten Substratoberflächen: Pt(111) und Pd(111)	6
2.2 Allgemeine Oberflächenkinetik: Wechselwirkungsmöglichkeiten der Reaktanden mit der Oberfläche	7
2.2.1 Sauerstoff auf Pt(111) und Pd(111)	7
2.2.2 <i>Subsurface oxygen</i> – ein spezielles Oberflächenoxid	11
2.2.3 Kohlenmonoxid auf Pt(111) und Pd(111)	12
2.2.4 Kohlendioxid auf Pt(111) und Pd(111)	13
2.3 Die heterogene Katalyse: Die katalytische CO-Oxidation auf Pt(111) u. Pd(111)	14
2.3.1 Der Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation: Der Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus	14
2.3.2 Die Bistabilität zwischen zwei stabilen stationären Zuständen	16
3. Der invertierte Modellkatalysator: CeO_x auf Pt(111) und auf Pd(111)	20
3.1 Wachstumsprozesse auf Festkörperoberflächen	20
3.1.1 Die Nukleationsmodi des Insel- bzw. Filmwachstums	20
3.1.2 Der Temperatureinfluss auf die Inselgrößen im Submonolagenbereich	22
3.1.3 Die Legierungsbildung	24
3.2 Das Verhalten von CeO _x auf Pt(111)	24
3.3 Das Verhalten von CeO _x auf Pd(111)	24
4. Grundlagen der experimentellen Methoden	26
4.1 Die elektronenspektroskopischen Methoden	26
4.1.1 Einige Grundprinzipien der Elektronenspektroskopie an Festkörperoberflächen	26
4.1.2 Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	27
4.1.3 Die quantitative Analyse von XPS-Daten	34
4.1.4 Die Schichtdickenbestimmung von aufgedampften Filmen mit Hilfe der XPS	37
4.1.5 Die Augerelektronenspektroskopie (AES)	38
4.1.6 Die quantitative Analyse von AES-Daten	41

4.1.7 Die Schichtdickenbestimmung von aufgedampften Filmen mit Hilfe der AES	42
4.2 Die Massenspektrometrie (MS)	42
4.3 Die Rastertunnelmikroskopie (STM)	45
5. Experimentelles	51
5.1 Verwendete Apparatur	51
5.1.1 Allgemeiner Aufbau der verwendeten UHV-Apparatur	51
5.1.2 Gaseinlasssystem und verwendete Gase	53
5.2 Reinigung der Einkristalle und Probenpräparation	54
5.2.1 Reinigung und Präparation des Pt(111)-Einkristalls	54
5.2.2 Reinigung und Präparation des Pd(111)-Einkristalls	55
5.2.3 Reinigung und Präparation des Cu(111)-Einkristalls	55
5.3 Präparation der verwendeten inversgeträgerten Modellsysteme	56
5.3.1 Bestimmung der Aufdampftrate	56
5.3.2 Positionskalibrierung der Einkristalle	57
5.3.2.1 Positionskalibrierung des Pd(111)-Einkristalls	58
5.3.2.2 Positionskalibrierung des Pt(111)-Einkristalls	59
5.4 Präparation der invertierten $\text{CeO}_x/\text{Me}_{\text{fcc}}(111)$ -Modellkatalysatoren	59
5.4.1 Präparation der invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatoren	60
5.4.2 Präparation der invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-Modellkatalysatoren	60
5.4.3 Präparation der invertierten $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ -Modellsysteme	61
5.5 Bestimmung der Reaktionsraten	61
5.6 Bestimmung der Reaktionshaftkoeffizienten	62
6. Ergebnisse und Diskussion	63
6.1 <i>In situ</i> -Untersuchungen zum grundlegenden Verhalten von Verunreinigungen auf Pt(111) und Pd(111) unter reaktionsähnlichen Bedingungen	63
6.1.1 Kohlenstoff als gewöhnliche Verunreinigung auf Pt(111) und Pd(111)	63
6.1.1.1 Die Segregationscharakteristik des Kohlenstoffs	65
6.1.1.2 Der Mechanismus der Kohlenstoffoxidation	67
6.1.1.3 Probleme bei Oxidationsreaktionen an den gewählten Substratoberflächen	69
6.1.2 Schwefel als gewöhnliche Verunreinigung auf Pt(111) und Pd(111)	70

6.1.2.1 Die <i>CO-Titration</i> als Nachweismöglichkeit von Fremdatomen auf Pt(111) und Pd(111)	71
6.1.2.2 Der Mechanismus der Schwefeloxidation	75
6.1.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen auf die zu wählenden Reaktionsbedingungen für die kinetischen Studien	76
6.2 CeO _x -Nanostrukturen auf Pt(111) und Pd(111): Inselwachstum und Stabilität	78
6.2.1 Das Wachstum von CeO _x -Nanoinseln auf Pt(111)	78
6.2.2 Die thermische Stabilität der CeO _x -Nanoinseln auf Pt(111)	83
6.2.3 Das Wachstum von CeO _x -Nanoinseln auf Pd(111)	86
6.2.4 Die thermische Stabilität der CeO _x -Nanoinseln auf Pd(111)	92
6.2.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	93
6.3 Das Redoxverhalten der CeO _x -Nanostrukturen in den inversgeträgerten fcc-(111)-Modellkatalysatoren	94
6.3.1 Die Bestimmung des Oxidationszustandes des Cers innerhalb der CeO _x -Submonoschichten	94
6.3.2 Der Reduktionsmechanismus des Cers innerhalb der CeO _x -Nanostrukturen	97
6.3.3 Der Oxidationsmechanismus des Cers innerhalb der CeO _x -Nanostrukturen	101
6.3.4 Der Einfluss von Schwefel auf die Redoxeigenschaften der CeO _x -Nanoschichten im CeO _x /Pd(111)-O-Modellsystem	102
6.3.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	104
6.4 Die katalytische CO-Oxidation auf Pt(111) und auf inversgeträgerten CeO _x /Pt(111)-Modellkatalysatoren	106
6.4.1 Kinetische Untersuchungen oberhalb des bistabilen Bereiches	106
6.4.1.1 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate bei unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen auf reinem Pt(111)	106
6.4.1.2 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate bei unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen auf verschiedenen CeO _x ^($\Theta < 1$) /Pt(111)-Modellkatalysatoren	110
6.4.1.3 Die Druckabhängigkeit der Reaktionsrate unter isothermen Bedingungen auf verschiedenen CeO _x ^($\Theta < 1$) /Pt(111)-Modellkatalysatoren	115

6.4.1.4	Allgemeine Interpretation der Ergebnisse – Ein Erklärungsmodell	119
6.4.1.5	Experimenteller Nachweis des <i>spillover</i> -Effekts des Sauerstoffs im katalytisch aktiven CeO _x /Pt(111)- Modellsystem	121
6.4.1.6	<i>In situ</i> -XPS-Studien zum Redoxverhalten der CeO _x - Nanocluster während der katalytischen CO-Oxidation auf den CeO _x /Pt(111)-Modellsystemen	124
6.4.2	Kinetische Untersuchungen im Bereich der Reaktionsbistabilität	126
6.4.2.1	Zweite bzw. zusätzliche Bistabilität in der CO-Oxidation auf Pt(111)	126
6.4.2.2	Einfluss der CeO _x -Nanoinseln auf Bistabilität in der CO-Oxidation auf Pt(111)	136
6.4.2.3	<i>In situ</i> -XPS-Studien zum Redoxverhalten der CeO _x - Nanocluster im bistabilen Bereich der CO-Oxidation an inversgeträgerten CeO _x /Pt(111)-Systemen	142
6.4.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	144
6.5	Die katalytische CO-Oxidation auf Pd(111) und auf invertierten CeO _x /Pd(111)-O-Modellkatalysatoren	146
6.5.1	Der Einfluss des <i>subsurface oxygens</i> auf die katalytische CO-Oxidation auf Pd(111)	146
6.5.1.1	Die katalytische Aktivität der Pd(111)- und der Pd(111)-O- Systeme als Funktion der Temperatur	146
6.5.1.2	Die Druckabhängigkeit der Reaktionsrate der katalytischen CO-Oxidation auf Pd(111) und den Pd(111)-O-System unter isothermen Bedingungen	150
6.5.1.3	Die Bildung des <i>subsurface oxygens</i> während der ablaufenden CO-Oxidation und dessen quantitativer Einfluss auf die katalytische Aktivität von Pd(111)	152
6.5.1.4	Der Einfluss des <i>subsurface oxygens</i> auf die Eigenschaften von Pd(111) – Ein Erklärungsmodell	154
6.5.2	Der Einfluss der Ceroxid-Nanoinseln auf die katalytische CO-Oxidation an invertierten CeO _x ^(θ < 1) /Pd(111)-O- Modellkatalysatoren	156

6.5.2.1 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate bei unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen auf verschiedenen $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellsystemen	156
6.5.2.2 Die Druckabhängigkeit der Reaktionsrate unter isothermen Bedingungen auf verschiedenen $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellkatalysatoren	162
6.5.2.3 Allgemeine Interpretation der Ergebnisse – Ein Erklärungsmodell	166
6.5.2.4 <i>In situ</i> -XPS-Studien zum Redoxverhalten der CeO_x -Nanocluster während der katalytischen CO-Oxidation auf den $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellsystemen	167
6.5.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	169
<u>7. Abschließende Zusammenfassung und Ausblick</u>	171
<u>8. Literatur</u>	175
Eigene Veröffentlichungen	185
Danksagungen	187

1. Einleitung

Zu den wohl bedeutendsten Beobachtungen des 18. und 19. Jahrhunderts gehören Entdeckungen, dass es bestimmte Stoffe gibt, durch deren Zugabe chemische Reaktionen beschleunigt werden können. Der schwedische Chemiker Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) versuchte 1835 als Erster eine Erklärung für diese katalytischen Effekte zu geben und prägte erstmalig den Begriff des Katalysators. Die noch heute gültige Definition des Begriffs Katalysator stammt von Wilhelm Ostwald (1853-1932), welcher vor etwa einhundert Jahren schrieb: „*Ein Katalysator ist ein Stoff, der ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, die Geschwindigkeit dieser Reaktion erhöht*“ [OST02]. Für seine Arbeiten zur Katalyse erhielt Wilhelm Ostwald 1909 den Nobelpreis für Chemie.

Heutzutage stellen, auf Grund der weitreichenden wirtschaftlich wichtigen, praxisrelevanten, zukunftsorientierten, zukunftsbestimmenden und klimapolitisch bedeutenden Anwendungsbereichen, Untersuchungen im Bereich der Katalyse, insbesondere im Bereich der *heterogenen Katalyse*, einen bedeutenden Forschungsbereich dar. Bei der *heterogenen Katalyse* werden Reaktionen dadurch beschleunigt, dass Moleküle (Reaktanden) nicht direkt in der Gasphase miteinander reagieren, sondern erst nach der Adsorption an einer katalytisch aktiven Festkörperoberfläche.

Man schätzt, dass heutzutage ca. 90 % der chemischen Erzeugnisprozesse katalysiert ablaufen. Auch im Metabolismus der Lebewesen spielen katalytische Prozesse eine wesentliche Rolle, da viele Stoffwechselreaktionen durch Enzyme („Biokatalysatoren“) katalysiert werden. Durch den ständigen Anstieg der Automobilzahlen (innerhalb der letzten rund 60 Jahre weltweit von ca. 40 Millionen auf über 700 Millionen [KAS03]), nimmt auch die Bedeutung von Katalysatoren zur Abgasreinigung stetig zu. Die Entwicklung der Katalysator-technologie für den Automobilbereich begann in den 1960er Jahren. Anfänglich wurden metallische Wabenkörper, auf die z.B. Platinteilchen aufgebracht waren, verwendet. In den heutzutage kommerziell eingesetzten *3-Wege-Katalysatoren* finden die (i) CO-Oxidation, (ii) die Oxidation von Kohlenwasserstoffen C_nH_m und (iii) die Reduktion von Stickoxiden NO_x gleichzeitig statt. Moderne 3-Wege-Katalysatoren bestehen aus einem keramischen Wabenkörper, auf den u.a. Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Ceroxid (CeO_2) als Trägermaterial aufgebracht ist. Dieses Trägermaterial ist mit einer katalytisch aktiven Schicht einer Edelmetallmischung aus Platin-, Palladium- und Rhodium- Partikeln beschichtet. Diese modernen 3-Wege-Katalysatoren stellen also ein komplexes Geflecht von vielen Materialien und damit verbundenen Parametersätzen, die einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität haben, dar.

Verbindliche Abgasnormen (z.B. Euro-Normen) reglementieren europaweit den Maximalausstoß von Schadstoffen bei Kraftfahrzeugen durch Festlegung von Grenzwerten für z.B. Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x) und Kohlenwasserstoffe (C_nH_m). Die seit dem 1. September 2009 gültige sog. Euro 5 Norm, wird in einigen Teilforderungen mit der Einführung, der ab dem 1. September 2014 gültigen, Euro 6 Norm noch verschärft. Die Erfüllung der neuen EU-Abgasnorm ist mit den herkömmlichen Abgaskatalysatoren kaum möglich. Deshalb ist es von großer Bedeutung, die katalytischen Eigenschaften der künftigen Katalysatoren zu verbessern und ihre Effizienz zu erhöhen. Zur Verbesserung des heutzutage genutzten 3-Wege-Katalysators ist es notwendig, eine Effizienzerhöhung der Einzelreaktionen zu erreichen. Dieser großen Bedeutung der Optimierung der Katalysatoreigenschaften steht die Tatsache gegenüber, dass es nach gegenwärtigem Erkenntnisstand in der Regel immer noch sehr schwierig und vielfach unmöglich ist, die Effektivität bzw. die Selektivität einer katalytischen Reaktion theoretisch vorauszusagen und damit Katalysatoren zielgerichtet zu entwerfen: das Experiment stellt nach wie vor den aussichtsreichsten Weg zur Gewinnung von Erkenntnissen über Katalysatoreffektivität und -selektivität dar.

Da es in technisch genutzten realen Katalysatoren ein komplexes Wechselspiel zwischen den katalytisch aktiven Edelmetallpartikeln (Pt, Pd, Rh) und dem oxidischen Träger (z.B. Al₂O₃ oder CeO₂) gibt, erschwert dies experimentelle Studien zum Verständnis der fundamentalen Prozesse im Rahmen der heterogenen Katalyse. Um komplexe Phänomene zu verstehen, schlug Langmuir 1922 vor, zunächst grundlegende Prozesse auf wohldefinierten planaren Oberflächen, z.B. auf Einkristalloberflächen, durchzuführen, um sich von diesen Ergebnissen der Komplexität der Phänomene zu nähern [LAN22].

Wesentliche Beiträge zum Verständnis sind dabei von wohldefinierten Modellkatalysatoren zu erwarten; im Falle der CO-Oxidation wurden (und werden) oft Platinmetall-Einkristalle oder Modellsysteme, z.B. Platin-Nanopartikel auf einem Oxiduntergrund [SOM97], unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV-Bedingungen) untersucht, um ein Verständnis der elementaren Reaktionsschritte (Adsorption von O₂ und CO, Dissoziation von O₂, Diffusion und Reaktion) zu gewinnen. Auch von so genannten *invertierten Modellkatalysatoren* (engl. *inverse model catalysts*) [HAY03], bestehend z.B. aus einem Platinmetall-Einkristall, auf dessen Oberfläche eine wohldefinierte Submonolage eines Metalloxids aufgebracht ist, sind wichtige Informationen zu erwarten. Dieser Ansatz wird in der Literatur häufig als *Surface Science Approach* bezeichnet [ERT97].

Obwohl die Untersuchungen von katalytischen Reaktionen in der *Surface Science Approach* hauptsächlich an idealisierten Proben, wie z. B. atomar sauberen Einkristallen, und

unter idealisierten Bedingungen im Ultrahochvakuum (UHV) stattfinden, kann man die daraus erhaltenen Erkenntnisse über katalytische Prozesse, trotz einiger Schwierigkeiten, zur Verbesserung von „Realkatalysatoren“ nutzen.

Man verwendet u.a. Einkristalloberflächen, um katalytische Eigenschaften auf genau definierten Oberflächen (Facetten) zu untersuchen. Damit wird eine bewusste Reduzierung der Parameter vorgenommen, die einen Einfluss auf die katalytische Reaktion haben können. Dadurch konnten in Kombination mit der Entwicklung und Anwendung der instrumentellen Analytik, insbesondere von instrumentellen *in situ*-Methoden, grundlegende Einblicke in elementare Schritte heterogen katalysierter Reaktionen erhalten werden.

Die so erzielten Ergebnisse lassen sich aber oftmals nur bedingt auf die „Realkatalyse“ übertragen. Die Ursache für diese Übertragungsschwierigkeiten lässt sich auf die Kluft zwischen den Bedingungen der industriell genutzten Katalyse („Realkatalyse“) und denen der idealisierten Modellversuche zurückführen. Man spricht von der Materiallücke (engl. *materials gap*) und von der Drucklücke (engl. *pressure gap*).

Der Begriff Materiallücke beinhaltet generell mehrere Problemstellungen, wie z.B. den Reaktivitätsunterschied zwischen kleineren Metallteilchen auf Trägeroberflächen in „Realkatalysatoren“ und den Einkristalloberflächen aus dem gleichen katalytisch aktiven Metall. Mit Hilfe der oben erwähnten Modellsysteme, z.B. Platin-Nanopartikel auf einem Oxiduntergrund [SOM97], oder der invertierten Modellkatalysatoren [HAY03] versucht man einen Beitrag zur Überbrückung dieser Materiallücke zu leisten.

Damit sind neben der geometrischen Struktur der katalytisch aktiven Phase (meist die Oberfläche des Platinmetalls) auch dynamische Prozesse, wie z.B. Oberflächendiffusion, Wechselwirkung zwischen den Facetten einzelner Katalysatorpartikel [PER99], adsorbatbedingte Umgestaltung von Katalysatorpartikeln [ZHD00] und der Einfluss der Wechselwirkung zwischen Trägermaterial und der katalytisch aktiven Metalloberfläche [SIS97] der Untersuchung zugänglich.

Mit dem Begriff Drucklücke wird die Kluft zwischen den Ergebnissen bei der „Realkatalyse“ (meist bei Drücken zwischen ca. 1000 mbar und 10^5 mbar durchgeführt) und den Ergebnissen bei den teilweise notwendigen UHV-Experimenten ($<10^{-10}$ mbar) auf wohldefinierten Modelloberflächen beschrieben. Die Untersuchungen im UHV sind notwendig, da nur dort die atomare Sauberkeit der Oberfläche für einen hinreichend langen Zeitraum gewährleistet ist. Denn nur mit einer atomar sauberen Oberfläche lassen sich problemlos grundsätzliche, wissenschaftlich fundierte Aussagen über die katalytischen Eigenschaften dieser Modellkatalysatorsysteme machen.

Trotz aller Schwierigkeiten ist für bestimmte katalytische Systeme, wie z.B. die CO-Oxidation an Metallen der Platingruppe, die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus der Einkristallforschung auf die „Realkatalyse“ hinreichend gesichert [DWY92].

Für die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid sind Edelmetalle der Platingruppe (u.a. Platin und Palladium) gut geeignete Katalysatoren. Stöchiometrisch betrachtet, reagieren Sauerstoff und Kohlenmonoxid in einer durch z.B. Platin katalysierten Reaktion nach folgender Gleichung:



Obwohl die CO-Oxidation an Platinmetallen eine der meist untersuchten katalytischen Reaktionen ist, hat ihre Untersuchung nicht an Bedeutung verloren. Sie ist eine der Hauptreaktionen im 3-Wege-Katalysator und „zündet“ schon bei relativ niedrigen Temperaturen, was ihre Untersuchung stark erleichtert.

Auf Grund der fundamentalen Bedeutung der CO-Oxidation auch für die Oberflächenforschung kann man diese Reaktion auch als „Drosophila“ der Oberflächenforschung bezeichnen. Bisherige Untersuchungen der katalytischen CO-Oxidation an Platinmetalloberflächen erfolgten unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen mit den verschiedensten analytischen Methoden, wie z.B. der Rastertunnelmikroskopie (STM) [VÖL99, HEN02, HEN04], der Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie (IRAS) [SZA94, XU93], der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [JON99, KIN04], der Photoemissions-elektronenmikroskopie (PEEM) [KIM01, BER99], der Infrarotthermografie (IRT) [LI03] und der Feldionenmikroskopie (FIM) [GOR93].

Auf Grund der relativen Einfachheit des Systems wurden auch zahlreiche kinetische Untersuchungen zur katalytischen CO-Oxidation an Platinmetalloberflächen (wie z.B. Platin und Palladium) in verschiedenen Parameterräumen durchgeführt [BER99, ERT69, NAK05, NAK05a, WAT98, BER88]. Des Weiteren wurden zusätzliche hoch interessante Phänomene (z.B. Hysteresen und Oszillationen in der Reaktionsrate beobachtet) auf verschiedenen Platinmetalloberflächen (z.B. auf Pt(111) und Pd(110)) für bestimmte Parameterräume gefunden und untersucht [BER99, LAD89, LAD93]. Von Oszillationen während der katalytischen CO-Oxidation an einer Platinoberfläche in einem Durchflussreaktor wurde erstmals 1970 berichtet [JAK70, HUG70]. Die oszillatorische Kinetik und Selbstorganisationsphänomene entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht wurden in den folgenden Jahren auf wohldefinierten Einkristalloberflächen der Platingruppe weiter untersucht. Es wurde versucht einen mathematischen Zugang zur grundlegenden Beschreibung der Reaktionsmechanismen zu bekommen [ERT91, EIS90, BÄR92].

Makroskopisch existieren für die katalytische CO-Oxidation an Platinmetallen zwei stabile Zustände der Einkristalloberfläche: eine CO-dominierte katalytisch gering aktive Oberfläche und eine vorwiegend mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche, die eine hohe Aktivität aufweist. Der Übergang zwischen den beiden monostabilen Phasen zeigt sich in beobachtbaren Hysteresen in der Reaktionsrate. Zwischen diesen zwei stabilen Zuständen befindet sich ein bistabiles Gebiet, was mathematisch mit nichtlinearen Differentialgleichungen unter Berücksichtigung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH-Mechanismus) beschrieben werden kann [IMB86, ZIF86].

Im Rahmen dieser Arbeit soll auf der Grundlage der anwendungsorientierten Grundlagenforschung ein Beitrag zur Überbrückung der Materiallücke geleistet werden, indem Pt(111)- und Pd(111)-Einkristalloberflächen zum einen mit Ceroxid-Submonolagen (Bedeckungen < 1 ML) dekoriert werden, um auf diese Weise wohldefinierte invertierte Modellkatalysatoren zu kreieren, und zum anderen den Einfluss von weiteren, auch praxisrelevanten, oxidischen Veränderungen der Oberflächen auf die katalytische Aktivität der Modelloberflächen zu untersuchen. Durch diese Studien an den invertierten Modellsystemen sollen grundlegende Wechselwirkungsprinzipien und deren Beitrag zur Wirkungsweise innerhalb der CO-Oxidation im 3-Wege-Katalysator zwischen kommerziell genutzten Trägern (hier Ceroxid) und den genutzten katalytisch aktiven Edelmetallen Platin und Palladium (hier simuliert durch Pt(111) und Pd(111)) experimentell untersucht werden. Diese intensiven Studien erfolgen zum einen im bistabilen Bereich der Reaktion (invertiertes Modellsystem basierend auf Pt(111)) und zum anderen oberhalb des bistabilen Bereiches (invertierte Modellsysteme basierend auf Pt(111) und Pd(111)).

2. Gas-Substrat-Wechselwirkungen: Sauerstoff, CO und CO₂ auf Pt(111) und Pd(111)

Um umfassende Untersuchungen und ein umfassendes Verständnis für die katalytische CO-Oxidation auf invertierten Modellsystemen und deren Kinetik zu erlangen, müssen zunächst die grundlegenden katalytischen Prozesse auf reinen planaren Einkristalloberflächen untersucht werden. Im folgenden Abschnitt werden zum einen die verwendeten Substratoberflächen und zum anderen die Teilschritte der katalysierten CO-Oxidation allgemein betrachtet.

2.1 Die verwendeten Substratoberflächen: Pt(111) und Pd(111)

Die Metalle der Platingruppe (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru und Os) kristallisieren hauptsächlich im kubisch-flächenzentrierten (engl. fcc; face centered cubic) Raumgitter (Abb. 1, *links*). Die Ausnahmen bilden dabei Ruthenium und Osmium, deren Atome in der hexagonal dichtesten Packung (engl. hcp; hexagonal closed packed) im Raumgitter angeordnet sind. Wird der Kristall parallel zu einer bestimmten Gitternetzebene geschnitten, so erhält man eine gestufte Oberfläche mit ganz bestimmter Orientierung der Oberflächenatome. Es entstehen verschiedene Facetten, die mit Hilfe der Millerschen Indizes (hkl) indiziert werden. Die Millerschen Indizes sind die Kehrwerte der auf die Gitterkonstanten bezogenen Achsenabschnitte der Netzebene der Kristalachsen [STR97]. Schneidet man entlang der grau unterlegten Fläche in Abb. 1 (*links*), dann erhält man eine niederindizierte (111)-Oberfläche (Abb. 1, *rechts*).

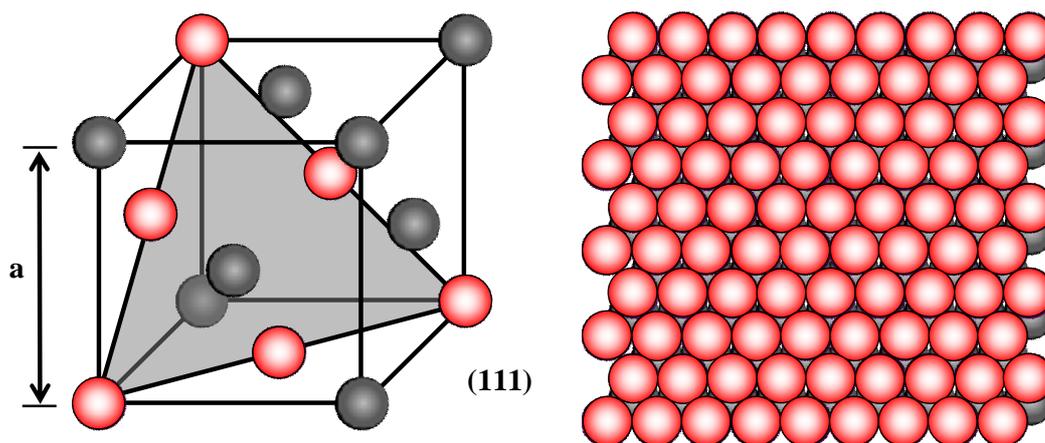


Abb. 1: Schematische Darstellung eines fcc-Gitters und einer niederindizierten (111)-Oberfläche im Kugelmodell. *links*: Einheitszelle eines fcc-Gitters mit der Gitterkonstanten a . Die grau unterlegte Fläche stellt die Schnittfläche für die (111)-orientierte Oberfläche dar. *rechts*: Draufsicht einer (111)-orientierten Einkristalloberfläche [KIB00].

Diese in Abb. 1 (*links*) dargestellte (111)-Oberfläche stellt eine ideale Anordnung der Oberflächenatome dar. Reale Oberflächen unterliegen aber Strukturveränderungen und weisen so genannte Defekte auf. Diese Defekte werden allgemein in vier verschiedene Klassen unterteilt. Das Ordnungskriterium wird durch die Dimensionalität des Defektes dargestellt. Man unterscheidet nulldimensionale Defekte (z.B. atomare Fehlstelle oder Adsorbatatom), eindimensionale Defekte (z.B. atomare Stufe auf der Oberfläche), zweidimensionale Defekte (z.B. Korngrenzen) und dreidimensionale Defekte (z.B. Stapelfehler). Durch diese Defekte können auf den realen Oberflächen lokal unterschiedliche Eigenschaften (z.B. Haftwahrscheinlichkeiten von Gasteilchen) hervorgerufen werden. Defekte können auch reaktive Zentren sein, an denen heterogen katalysierte Reaktionen verstärkt ablaufen.

Der Vorteil der dichtgepackten (111)-Oberflächen ist, dass es an diesen, im Gegensatz zu einigen „offenen“ Facetten (z.B. Pt(110)-Oberflächen), zu keinen thermischen oder adsorbat-induzierten Rekonstruktionen kommt, was die Pt(111)- und die Pd(111)-Oberflächen zu dankbaren Substraten zur Herstellung von wohldefinierten inversgeträgerten Modellkatalysatoren macht.

2.2 Allgemeine Oberflächenkinetik: Wechselwirkungsmöglichkeiten der Reaktanden mit der Oberfläche

Um ein umfassendes Verständnis der Oberflächenkinetik der Reaktanden zu erlangen, müssen u.a. die Bereiche der *Adsorption*, der *Diffusion* der Teilchen auf der Oberfläche, die *Desorption* und die *Reaktion* der Reaktanden betrachtet werden. Das Bindungsverhalten von Sauerstoff, CO und CO₂ ist für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten katalytischen Studien relevant und wird im Folgenden näher erläutert.

2.2.1 Sauerstoff auf Pt(111) und Pd(111)

Das Bindungsverhalten, vor allem die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften, von Sauerstoff mit wohldefinierten Platin- und Palladiumoberflächen sind fundamental für die katalytische CO-Oxidation auf diesen Metallen [CAM81, ERT94].

Sauerstoff adsorbiert auf Pt(111) und Pd(111) sowohl molekular als auch dissoziativ. Bei niedrigeren Temperaturen (bei Pt(111) ca. < 130 K und bei Pd(111) ca. < 100 K) adsorbiert Sauerstoff molekular. Bei höheren Oberflächentemperaturen ist Sauerstoff vollständig dissoziiert [ART96, IMB86a]. Der molekulare Adsorptionszustand kann also als ein so genannter Vorläuferzustand („Precursor“) angesehen werden. Die molekulare Adsorption

kann nochmals unterschieden werden in *Physisorption* und *Chemisorption*. Bei dem physisorbierten molekularen Sauerstoff ist das Molekül nur über schwache Van-der-Waals-Kräfte an die Oberfläche gebunden. Im Gegensatz dazu liegt bei dem chemisorbierten Sauerstoff, auch nach der Dissoziation des Moleküls, eine wirkliche chemische Bindung zwischen Molekül und Substratoberfläche vor (Abb. 2).

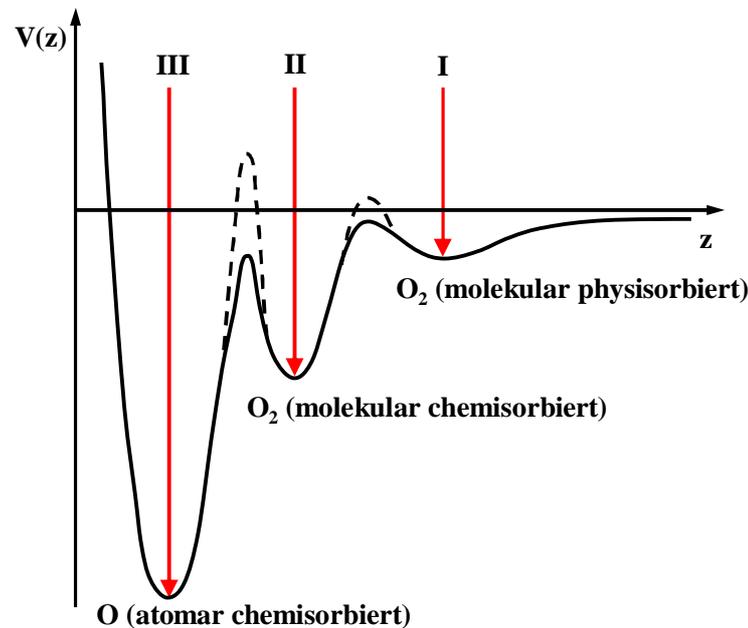


Abb. 2: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs $V(z)$ für die Sauerstoffadsorption an Pt(111): I Potentialtopf für physisorbierten molekularen Sauerstoff, II für chemisorbierten molekularen Sauerstoff und III für chemisorbierten atomaren Sauerstoff. Die gestrichelte Linie gibt die effektive Energiebarriere der Adsorption bzw. der Desorption bei höheren Desorptionstemperaturen an [ART96]. Ein analoger Verlauf der Potentialkurve ist für die Sauerstoffadsorption auf Pd(111) zu erwarten.

Die atomare Adsorption erfolgt, auch bei höheren Temperaturen, immer über die beiden molekular adsorbierten Vorläuferzustände (I und II in Abb. 2) [RET91]. Dieser atomar gebundene Sauerstoff ist sehr reaktiv.

Die Adsorption eines Teilchens auf einer Oberfläche wird von der Adsorptionskinetik, der Adsorptionsenergetik, der Oberflächentemperatur und der vorliegenden Oberflächenbedeckung Θ bestimmt. Eine häufig genutzte Größe um das Adsorptionsverhalten von Gasen zu beschreiben ist der Haftkoeffizient $S(\Theta)$, der das Verhältnis zwischen der Anzahl der haftenden Moleküle und der Anzahl der auftreffenden Moleküle beschreibt. Es gilt:

$$S(\Theta) = \frac{dN_{ads}}{dN_{auf}} \quad (2.1)$$

Dabei sind: dN_{ads} : Anzahl der adsorbierten Moleküle
 dN_{auf} : Anzahl der auftreffenden Moleküle.

Für die Sauerstoffadsorption an einer reinen Pt(111)-Oberfläche wurden Anfangshaftkoeffizienten S^0 bei einer Oberflächentemperatur von 300 K von etwa 0,04 bis 0,08 bestimmt [GLA80, PAR89, LUN88, WIN88, CAM81, DER85, GLA78]. Die Haftwahrscheinlichkeit von Sauerstoff auf Pd(111) unter gleichen Bedingungen beträgt etwa 0,4 [ENG78, MAT85]. Um die Adsorbatbedeckung quantitativ beschreiben zu können, nutzt man den so genannten Bedeckungsgrad, der wie folgt definiert ist [CAM81]:

$$\Theta = \frac{N_{ads}}{N_{max}} \quad (2.2)$$

Dabei sind: N_{ads} : Anzahl der adsorbierten Moleküle
 N_{max} : Anzahl der maximalen Adsorptionsplätze.

Die maximale Sauerstoffbedeckung liegt für Pt(111) und Pd(111) bei Raumtemperatur bei 0,25 ML [CAM81, CON77]. Sauerstoff kann bei der Adsorption auf Pt(111) und Pd(111) grundsätzlich vier verschiedene Adsorptionsplätze besetzen: *on top* (direkt auf einem Substratatom), *bridged* (zweifachkoordinierter Brückenadsorptionsplatz) und *on hollow site* (Adsorption in dreifachkoordinierter Muldenlage). Bei der Adsorption des Sauerstoffs in Muldenlage kann es zum einen zur Adsorption auf einer *fcc*-Ausparung (engl. face-centered-cubic) bzw. zur Adsorption auf einer *hcp*-Ausparung (engl. hexagonal-closed-packed) kommen. In Abb. 3 sind die möglichen Adsorptionsplätze exemplarisch für die Sauerstoffadsorption an Pd(111) schematisch dargestellt.

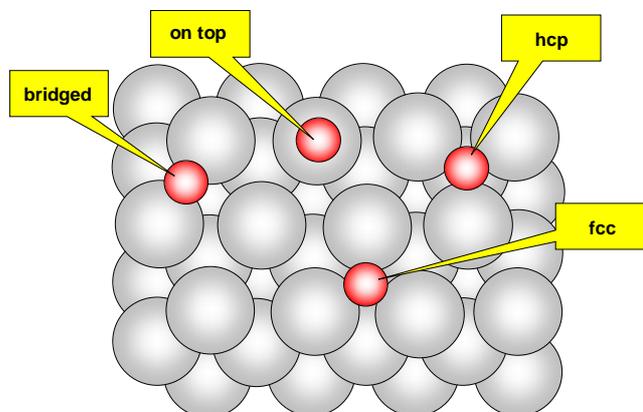


Abb. 3: Schematische Darstellung (Draufsicht) einer Pd(111)-Einkristalloberfläche mit möglichen Adsorptionsplätzen des atomar adsorbierten Sauerstoffs (rote Kugeln).

Die maximale Sauerstoffbedeckung von 0,25 ML (Monolagen) bei Raumtemperatur liegt als (2x2)-O Struktur vor [CON78, YAK05]. In dieser Struktur adsorbieren die Sauerstoffatome bei beiden Substratoberflächen (Pt(111) und Pd(111)) bevorzugt in dreifachkoordinierter Muldenlage [YAK05, SEI00, LEG81, STA96]. Die Bindungsenergie des atomaren Sauerstoffs ist für beide Adsorptionsplätze verschieden. Für die Adsorption auf einer fcc-Aussparung auf einer Pd(111)-Oberfläche beträgt die Bindungsenergie 1,57 eV und für Sauerstoffadsorption auf einer hcp-Aussparung auf derselben Oberfläche nur 1,24 eV [TOD04, TOD05]. Bei der Adsorption auf Pt(111) sind die energetischen Unterschiede zwischen den Adsorptionsplätzen noch gravierender (Abb. 4).

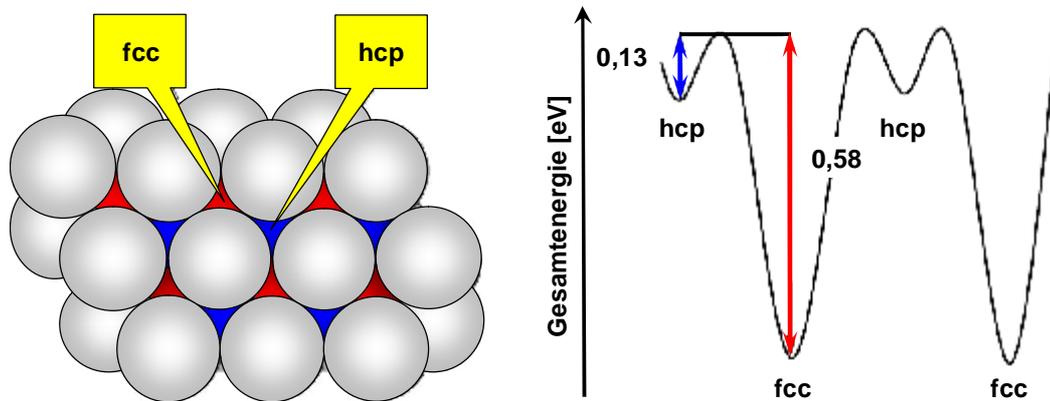


Abb. 4: Schematische Darstellung (Draufsicht) der Adsorptionsplätze des Sauerstoffs in Muldenlage auf Pt(111). *links:* Adsorptionsplatz in fcc-Aussparung (rote Fläche) und Adsorptionsstelle in hcp-Aussparung (blaue Fläche). *rechts:* Schematischer Potentialverlauf mit gekennzeichneten Gesamtenergien des Sauerstoffs adsorbiert in fcc- bzw. hcp-Position (basiert auf [YAK05]).

Aus dem Vergleich der einzelnen Adsorptionsenergien für die Sauerstoffadsorption in dreifachkoordinierter Muldenlage auf Pt(111) und Pd(111) ergibt sich, dass die Sauerstoff-Substrat-Wechselwirkung beim Palladium stärker ausgeprägt ist als beim Platin. Dies spiegelt sich auch im Desorptionsverhalten des Sauerstoffs wieder. Bei Temperaturen zwischen etwa 600 und 900 K rekombinieren die Sauerstoffatome auf der Oberfläche und desorbieren wieder. Die Desorptionsenergien liegen dabei für eine Pt(111)-Oberfläche bei sehr geringer Sauerstoffbedeckung bei etwa 201 - 218 kJ/mol bzw. bei einer Sauerstoffbedeckung von 0,25 ML bei etwa 171 - 180 kJ/mol [PAR89, WIN88, CAM81, MAT85a] und für Pd(111) bei etwa 230 kJ/mol [ENG78, MAT85].

Zusätzlich zur temperaturinduzierten Sauerstoffdesorption kommt es bei höheren Temperaturen v.a. bei Palladium zur Diffusion des Sauerstoffs in den Festkörper und es können sich

Oberflächenoxide bilden [VOO97]. Ein spezielles Oberflächenoxid stellt das so genannte *subsurface oxygen* dar, das durch die Diffusion des Sauerstoffs unter die erste Atomlage des Substrates entsteht.

2.2.2 *Subsurface oxygen* – ein spezielles Oberflächenoxid

Auf Pd(111) bildet sich das *subsurface oxygen* schon unter relativ milden Bedingungen. Ab einer Temperatur von 523 K bei schon geringen Sauerstoffexpositionen (etwa 40 L bei $p(O_2) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$) wurde es auf Pd(111) nachgewiesen [LEI00]. Durch die verstärkte thermische Bewegung der Palladiumatome bei höheren Temperaturen, diffundiert der Sauerstoff zwischen die erste und zweite Atomlage des Pd(111)-Kristalls. Dabei entstehen prinzipiell drei verschiedene Koordinationsmöglichkeiten des eingebetteten Sauerstoffatoms zu den Palladiumatomen. Man unterscheidet zwischen zwei vierfach koordinierten tetraedrischen und einer sechsfach koordinierten oktaedrischen Position des Sauerstoffs (Abb. 5).

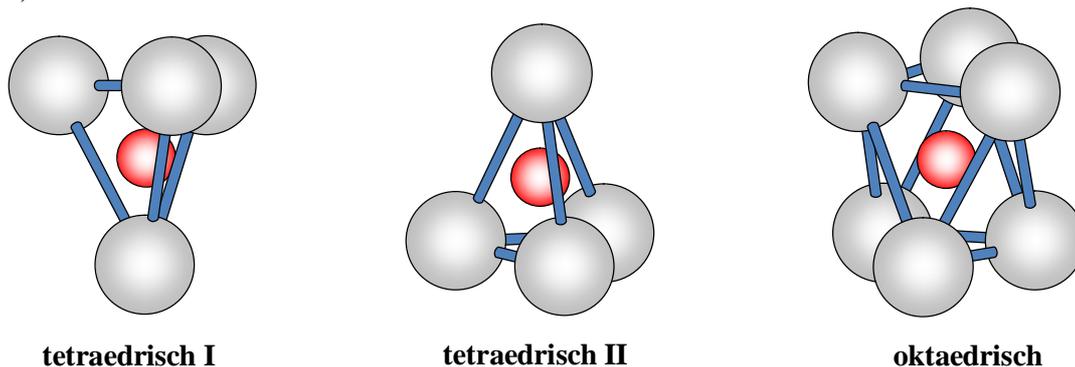


Abb. 5: Schematische Darstellung der Koordinationsmöglichkeiten des *subsurface oxygens* zwischen den ersten zwei Atomlagen eines fcc-Metalls (z.B. Palladium). Die größeren grauen Kugeln zeigen die Metallatome und die kleineren roten die Sauerstoffatome [TOD04].

Die fcc/tetraedrisch I Koordinationsstelle ist dabei die energetisch günstigste Position des Sauerstoffs zwischen den ersten zwei Atomlagen und damit liegt in dieser Position die stabilste Geometrie vor [TOD04, TOD05]. Die maximale Bedeckung dieses speziellen Oberflächenoxids beträgt 0,5 ML und ist bis zu einer Temperatur von 1123 K stabil [VOO97, WEI83]. Bei Temperaturen oberhalb 1123 K ist die Beweglichkeit der Palladiumatome der Oberfläche groß genug, um die Bindung zwischen ihnen und den Sauerstoffatomen des *subsurface oxygen* so stark zu schwächen, dass es letztendlich zu einer Sauerstoffdesorption kommt.

Im Gegensatz zum Pd(111) bildet sich auf Pt(111) dieses Oberflächenoxid erst bei Temperaturen oberhalb von 900 K und ist bis zu einer Temperatur von 1250 K stabil [GLA80a].

2.2.3 Kohlenmonoxid auf Pt(111) und Pd(111)

Im Gegensatz zum Sauerstoff adsorbiert Kohlenmonoxid nur molekular auf der Pt(111)- und der Pd(111)-Oberfläche [COL97]. Die Adsorption verläuft, ebenfalls wie bei der Sauerstoffadsorption (siehe Kapitel 2.2.1), zuerst über einen physisorbierten Vorläuferzustand („Precursor“). Aus diesem Zustand diffundieren die CO-Moleküle zu freien Adsorptionsplätzen und werden dann dort chemisorbiert [POL02].

Kohlenmonoxid bildet auf beiden Oberflächen verschiedene geordnete Strukturen aus. Bei einem Bedeckungsgrad von 0.33 ML bildet sich z.B. bei tieferen Temperaturen eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - und bei einer Bedeckung von 0.5 ML eine $c(4 \times 2)$ - Überstruktur [CON78, ERT77, GUO89]. Prinzipiell können die adsorbierten CO-Moleküle drei verschiedene Adsorptionsplätze besetzen: *on top* (direkt auf einem Substratatom), *bridged* (zweifachkoordinierter Brückenadsorptionsplatz) und *on hollow site* (Adsorption in dreifachkoordinierter Muldenlage).

Die Bindung des CO-Moleküls erfolgt dabei grundsätzlich über das Kohlenstoffatom des Moleküls und kann für beide Oberflächen mit Hilfe des Blyholder-Modells beschrieben werden [BLY64] (Abb. 6).

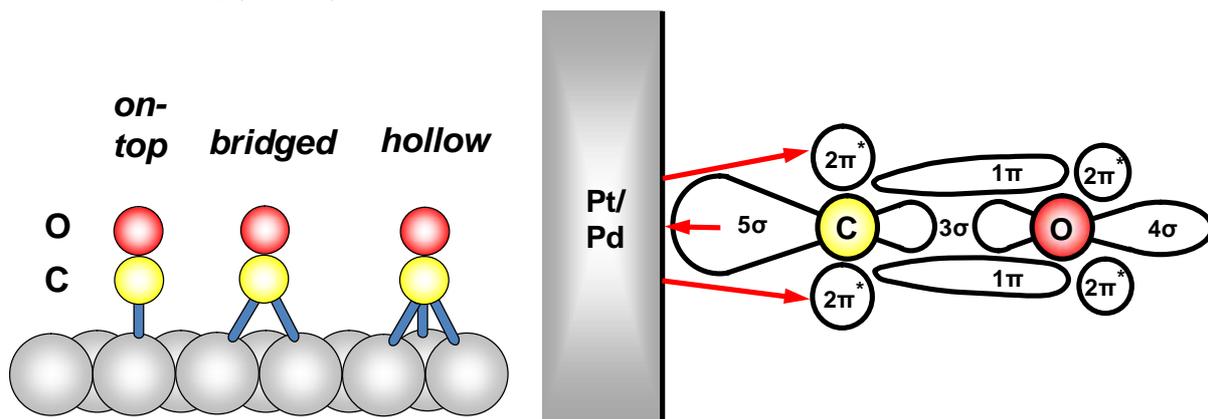


Abb. 6: Schematische Darstellung der Bindungen bei der CO-Adsorption auf Pt(111) und Pd(111). *links:* Darstellung der möglichen Adsorptionsplätze. *rechts:* Blyholder-Modell der CO-Adsorption (basiert auf [BLY64]).

Durch die elektronische Wechselwirkung des gefüllten 5σ -Molekülorbitals des Kohlenmonoxids mit dem sp -Orbital des Platinmetalls und der Rückkopplung der d -Elektronen zu den leeren $2\pi^*$ - Molekülorbitalen des Moleküls kommt es zur Bindungsbildung zwischen dem CO und dem Übergangsmetall.

Im Vergleich zum Sauerstoff besitzt CO auf beiden Substraten eine höhere Haftwahrscheinlichkeit. Für die CO-Adsorption auf Pt(111) liegen die Anfangshaftwahrscheinlichkeiten S^0 bei Raumtemperatur zwischen 0,67 und 0,84 [MCC77, SHI76, CAM81] und für die Adsorption auf Pd(111) bei etwa 0,96 [ENG78, ENG78a]. Mit steigender Adsorbatbedeckung sinkt die Haftwahrscheinlichkeit auf Grund der repulsiven Wechselwirkung der Moleküle auf der Oberfläche. Auch bei der Koadsorption von CO und Sauerstoff ist auf Grund der repulsiven O-CO-Wechselwirkung eine Haftwahrscheinlichkeitsreduktion zu beobachten [ERT77, MCC77, ENG78a].

Die adsorbierten CO-Moleküle sind auf der Pt(111)- und Pd(111)-Oberfläche wesentlich beweglicher als die adsorbierten Sauerstoffmoleküle, da die Aktivierungsenergien für die CO-Diffusion auf beiden Oberflächen signifikant geringer ist als die Aktivierungsenergie für Sauerstoff [KWA92, LEW68]. Die Diffusionsenergie von CO auf Pt(111) liegt zwischen 540 und 550 meV und auf Pd(111) bei etwa 520 meV [KWA92, BAR00]. Deshalb wird bei allen theoretischen Berechnungen die Sauerstoffdiffusion als Null angenommen.

Durch die geringere CO-Substrat-Wechselwirkung setzt auch die CO-Desorption auf beiden Oberflächen bei geringeren Temperaturen ein. Beim CO/Pt(111)-System setzt die CO-Desorption bei geringen Bedeckungen (Θ_{CO} geht gegen Null) bei etwa 350 K und beim CO/Pd(111)-System unter vergleichbaren Bedingungen bei etwa 400 K ein [ERT77, GUO89]. Die Desorptionsenergien für die CO-Desorption liegen bei der Desorption von Pt(111) bei etwa 123 kJ/mol und von Pd(111) bei 149 kJ/mol [HAM94, GUO89].

2.2.4 Kohlendioxid auf Pt(111) und Pd(111)

Im Gegensatz zu Sauerstoff und Kohlenmonoxid ist Kohlendioxid nur sehr schwach an die Pt(111)- und Pd(111)-Oberfläche gebunden. Es desorbiert von Pt(111) oberhalb 150 K [COL97]. Auf Pd(111) ist oberhalb von etwa 190 K kein adsorbiertes Kohlendioxid detektierbar [KIN82]. Unterhalb dieser Temperaturen liegt nur eine Physisorption des Moleküls an der Oberfläche vor. Dies ist für die Nutzbarkeit der Pt(111)- und Pd(111)-Oberflächen als für die katalytische CO-Oxidation katalytisch aktive Modellsysteme von grundlegender Bedeutung, da kinetische Studien in der Regel oberhalb dieser Temperaturen durchgeführt werden.

2.3 Die heterogene Katalyse: Die katalytische CO-Oxidation auf Pt(111) und Pd(111)

Sauerstoff und Kohlenmonoxid reagieren in einer exothermen Reaktion, welche z.B. durch Platin und Palladium katalysiert wird, nach folgender Gleichung:



Bei dieser heterogen katalysierten Reaktion wird der größte Teil der Reaktionsenthalpie ($\approx 259,6$ kJ/mol) schon bei der Chemisorption der Reaktanden freigesetzt. Die benötigten Aktivierungsenergien E_A betragen bei der Reaktion katalysiert durch Pt(111) ≈ 100 kJ/mol bzw. bei der Reaktion auf Pd(111) ≈ 104 kJ/mol, variieren aber mit der Oberflächenkonzentration der einzelnen Reaktanden [ERT80, ERT94].

Abbildung 7 zeigt die prinzipiellen Energieverhältnisse der katalytischen CO-Oxidation an beiden Oberflächen.

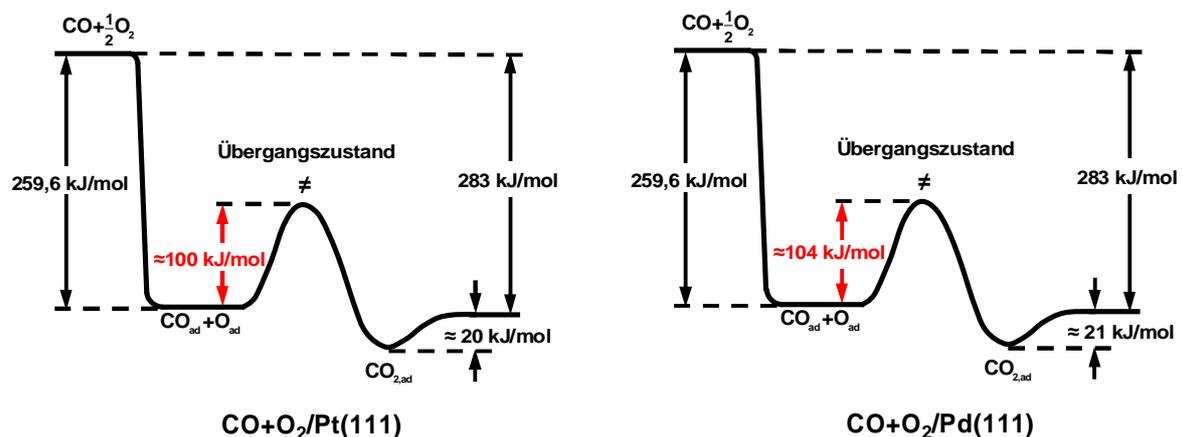


Abb. 7: Schematisches Potentialdiagramm der katalytischen CO-Oxidation an einem Platinmetall. *links:* für die CO-Oxidation an Pt(111). *rechts:* für die Reaktion an Pd(111) [ERT80, ERT94].

2.3.1 Der Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation: Der Langmuir- Hinshelwood-Mechanismus

Neben der energetischen Betrachtungsweise ist auch der Reaktionsmechanismus der katalytischen CO-Oxidation von Bedeutung. Die CO-Oxidation auf Platinmetallen, also auch auf Pt(111)- und Pd(111)-Oberflächen, verläuft nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH-Mechanismus) [ENG78b, ENG79]. Charakteristisch für diesen Reaktionsmechanismus ist, dass beide Reaktanden auf der Oberfläche adsorbiert sein müssen und auf ihr miteinander reagieren. Im Anschluss desorbiert das Reaktionsprodukt.

Die einzelnen Schritte des LH-Mechanismus können wie folgt beschrieben werden:



In dieser Beschreibungsweise des LH-Mechanismus steht * für einen freien Adsorptionsplatz und die chemisorbierten Moleküle werden durch den Index ad gekennzeichnet.

Der Reaktionsmechanismus ist in Abb. 8 schematisch dargestellt.

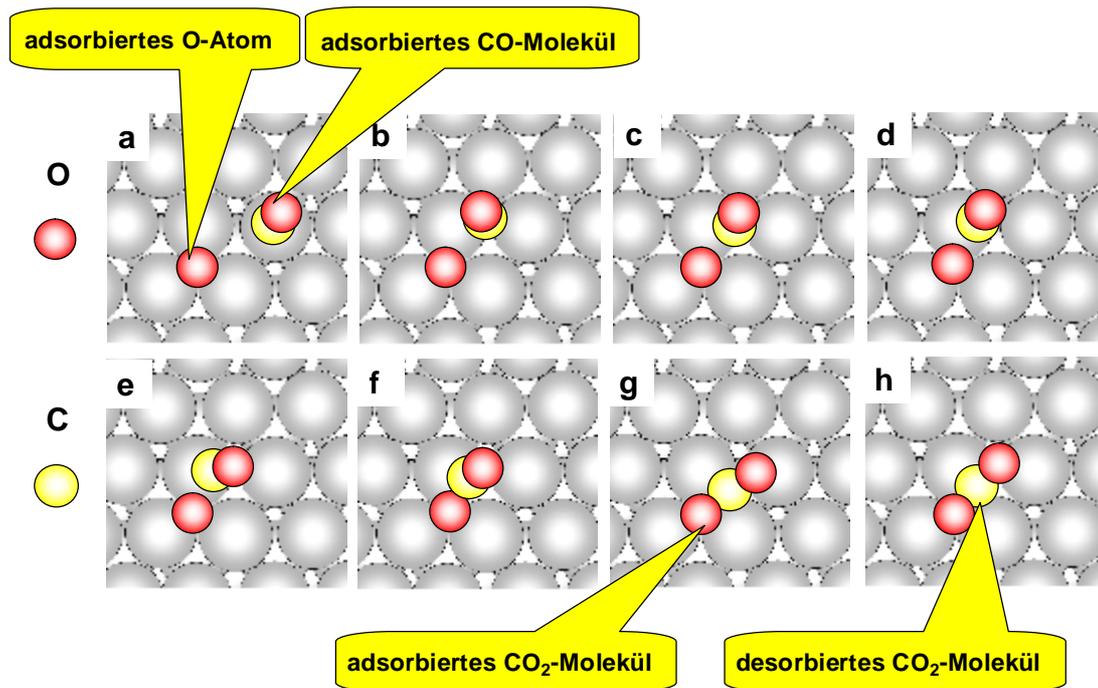


Abb. 8: Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs der CO-Oxidation auf einer (111)-Platinmetalloberfläche vom Anfangs- (a) bis zum Endzustand (h) der Reaktion (basiert auf [DEU98]). (a) Adsorbiertes Sauerstoffatom (rote Kugel) und CO-Molekül (C-Atom ist die gelbe Kugel) auf der Metalloberfläche. (b) bis (f) Oberflächendiffusion des CO-Moleküls zum dissoziativ adsorbierten Sauerstoffatom. (g) und (h) chemische Reaktion zwischen Sauerstoff und CO unter Bildung von CO_2 mit anschließender CO_2 -Desorption.

Zuerst adsorbieren Sauerstoff und Kohlenmonoxid auf der Platinmetalloberfläche, wobei Sauerstoff dissoziativ adsorbiert (Abb. 8 a). Auf Grund der dissoziativen Adsorption des Sauerstoffmoleküls benötigt Sauerstoff, im Gegensatz zum Kohlenmonoxid, zur Adsorption zwei freie benachbarte Adsorptionsplätze (siehe Kapitel 2.2.1).

Das adsorbierte Kohlenmonoxid diffundiert auf der Metalloberfläche zum adsorbierten Sauerstoffatom (Abb. 8 b-f) und reagiert dann mit dem atomar gebundenen Sauerstoff auf der Oberfläche zum Kohlendioxid (Abb. 8 f-g). Das gebildete Reaktionsprodukt desorbiert unverzüglich von der Oberfläche des Platinmetalls (Abb. 8 h).

Die katalytische CO-Oxidation auf Pt(111) und Pd(111) weist zwei makroskopisch stabile stationäre Zustände auf [BER99, KAR09].

Eine mit Sauerstoff prä-adsorbierte Platinmetalloberfläche weist eine hohe katalytische Aktivität auf. Im Gegensatz dazu besitzt eine mit Kohlenmonoxid bedeckte Oberfläche eine viel geringere Aktivität bezüglich der katalytischen CO-Oxidation [ERT69]. Dies lässt sich damit erklären, dass CO-Moleküle nur einen Adsorptionsplatz zur Chemisorption benötigen und in der maximalen Bedeckung von 0,5 ML bei Raumtemperatur und Temperaturen darüber hinaus die benachbarten Adsorptionsplätze für die dissoziative Adsorption der Sauerstoffmoleküle blockieren. Es kann also nicht zu einer zusätzlichen Sauerstoffadsorption kommen. Diesen Zustand bezeichnet man auch als *CO-Vergiftung* der Oberfläche. Er führt zur Inhibierung der katalytischen CO-Oxidation.

Der Zustand der Oberfläche hängt von den *externen Kontrollparametern* (Temperatur, O₂- und CO-Partialdruck) ab. Der Temperatureinfluss ist auf die unterschiedlichen Desorptionstemperaturen von Sauerstoff und Kohlenmonoxid (siehe Kapitel 2.2.1 und 2.2.3) zurückzuführen. Kohlenmonoxid desorbiert bei niedrigeren Temperaturen als der atomar adsorbierte Sauerstoff. Damit wirkt eine Temperaturerhöhung der CO-Vergiftung der Platinmetalloberfläche entgegen.

2.3.2 Die Bistabilität zwischen zwei stabilen stationären Zuständen

Verändert man während der laufenden katalytischen CO-Oxidation einen externen Kontrollparameter (z.B. den CO-Partialdruck) zyklisch, so tritt der Übergang von einer CO-bedeckten zu einer O-bedeckten Oberfläche und umgekehrt nicht bei dem gleichen Parametersatz auf. Man beobachtet eine *Hysterese* (Abb. 9). Hysterese (griech.: *hysteros* = hinterher) bedeutet, dass sich das System im Gebiet zwischen B und C (Abb. 9) in einem der beiden Zustände (Abb. 9, 1 bzw. 2) befinden kann, abhängig davon, von welcher Seite (Abb. 9, A und D) es in den Bereich zwischen B und C eindringt. Es liegt in diesem Gebiet eine so genannte *Bistabilität* vor, d.h. das System kann, bei ein und demselben Parametersatz, in zwei stationären Zuständen vorliegen. In den Gebieten zwischen A und B bzw. zwischen C und D (Abb. 9) ist das System in einem monostabilen Zustand.

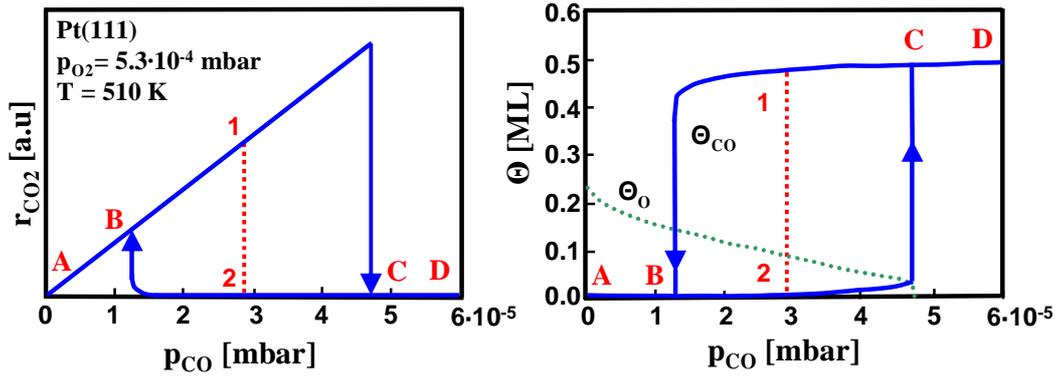


Abb. 9: Hysteresis bei der CO-Oxidation auf Pt(111) bei Veränderung des CO-Drucks (andere Kontrollparameter konstant). *links:* Reaktionsrate in Abhängigkeit vom CO-Druck. *rechts:* CO- und O-Bedeckungsgrade in Abhängigkeit vom CO-Druck, wobei die Gebiete zwischen A und B bzw. zwischen C und D monostabile und das Gebiet zwischen B und C bistabile Gebiete sind (Modellrechnung, [COL97]).

Mathematisch lässt sich dies durch einen Satz gekoppelter nichtlinearer gewöhnlicher Differentialgleichungen beschreiben:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_i, p_i) + D_i \nabla^2 x_i \quad (2.7)$$

Dabei sind: x_i : Zustandsvariablen des Systems (Bedeckungsgrade, Konzentrationen)

p_i : Systemparameter (Partialdrücke, Temperatur)

$D_i \nabla^2 x_i$: Diffusionsterm.

Betrachtet man die zeitliche Änderung der CO-Bedeckung (Gleichung 2.8) und die Änderung des O-Bedeckungsgrades im zeitlichen Verlauf (Gleichung (2.9)), so ergibt sich aus (2.7):

$$\frac{\partial}{\partial t} \Theta_{CO} = f_{CO}^{ad}(\Theta_{CO}, p_{CO}, T) - f_{CO}^{des}(\Theta_{CO}, T) - r + D \nabla^2 \Theta_{CO} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Theta_O = f_O^{ad}(\Theta_O, \Theta_{CO}, p_{CO}, T) - f_O^{des}(\Theta_O, T) - r \quad (2.9)$$

Dabei sind: f_{CO}^{ad} : Adsorptionsrate von CO

Θ_{CO} : Bedeckungsgrad von CO

T : Temperatur

f_{CO}^{des} : Desorptionsrate von CO

r : Reaktionsrate

$D \nabla^2 \Theta_{CO}$: Diffusionsterm für CO

f_o^{ad} : Adsorptionsrate von Sauerstoff

Θ_o : Bedeckungsgrad von Sauerstoff

f_o^{des} : Desorptionsrate von Sauerstoff.

Die Gleichungen (2.8) und (2.9) können auch anders formuliert werden, indem man die Adsorptionsraten (f^{ad}) mit Hilfe des Adsorptionskoeffizienten (k^{ad}), der Partialdrücke (p) und des Haftkoeffizienten (S) ausdrückt. Es gilt dann:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Theta_{CO} = k_{CO}^{ad}(T) p_{CO} S_{CO} - k_{CO}^{des}(T) \Theta_{CO} - k_r(T) \Theta_{CO} \Theta_o + D \nabla^2 \Theta_{CO} \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Theta_o = k_o^{ad}(T) p_o S_o - k_o^{des}(T) \Theta_o - k_r(T) \Theta_{CO} \Theta_o \quad (2.11)$$

Dabei ist: k_r : Reaktionskonstante.

Der Haftkoeffizient (S) lässt sich wiederum durch den Anfangshaftkoeffizienten (S^0), den Bedeckungsgrad (Θ) und die Sättigungsbedeckung (Θ^s) ausdrücken:

$$S_{CO} = S_{CO}^0 \left(1 - \left(\frac{\Theta_{CO}}{\Theta_{CO}^s} \right)^q \right) \quad (2.12)$$

$$S_o = S_o^0 \left(1 - \frac{\Theta_{CO}}{\Theta_{CO}^s} - \frac{\Theta_o}{\Theta_o^s} \right)^2 \quad (2.13)$$

Für die Koeffizienten k_n in den Gleichungen (2.10), (2.11) gilt nach dem Arrheniusansatz:

$$k_n = k_n^0 \exp\left(-\frac{E_n^*}{RT}\right) \quad (2.14)$$

Aus den Lösungen von (2.10) und (2.11) ergibt sich, unter Berücksichtigung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus und unter Vernachlässigung der Diffusionsterme, folgende grafische Darstellung:

In Abb. 10 gehen bei den CO-Drücken $p_{CO,1}$ und $p_{CO,2}$ (mit den dazugehörigen CO-Bedeckungen $\Theta_{CO,1}$ und $\Theta_{CO,2}$) in die instabilen Lösungen (blaue gestrichelte Linie) über. Diese Sattelpunkte innerhalb dieser Kurve werden als *Sattel-Knoten-Bifurkationen* bezeichnet [BYK91]. Allgemein versteht man unter einer *Bifurkation* einen Punkt, in dem sich die Anzahl der Systemzustände ändert. Bei der Hysterese erfolgt ein experimentell messbarer Übergang zwischen den stationären Zuständen immer an einem Sattel-Knoten-Bifurkationspunkt (rote Punkte τ_A und τ_B Abb. 10).

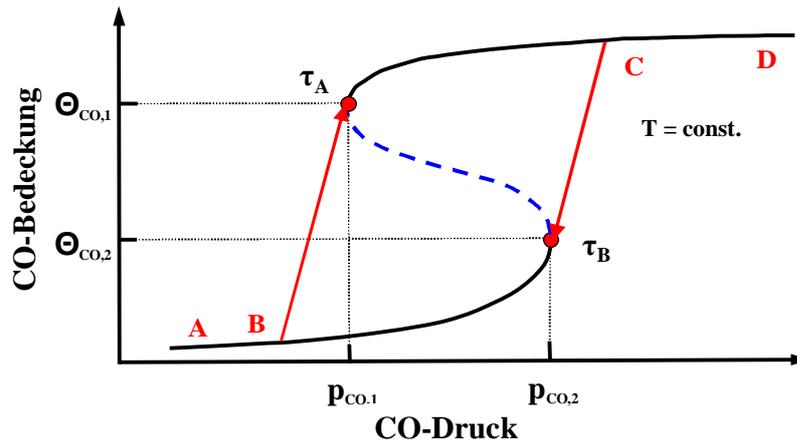


Abb. 10: Schematische Darstellung der nach dem LH-Mechanismus erhaltenen Hysterese bei konstanter Temperatur (basiert auf [BER93]). Die durchgezogenen Linien der Kurve $\Theta_{CO} = f(p_{CO})$ stellen die stabilen Lösungen der Gleichungen (2.10) und (2.11) dar und die gestrichelte Linie gibt die instabilen Lösungen der Gleichungen wieder. Die eingezeichneten Pfeile stellen die im Experiment prinzipiell beobachtbaren Übergänge vom monostabilen Bereich (Gebiet zwischen A und B bzw. C und D) und dem bistabilen Gebiet (zwischen B und C) dar [BYK91].

Im bistabilen Bereich beobachtet man im Experiment bei verschiedenen Werten der externen Kontrollparameter unterschiedlich breite Hystereseschleifen [BER99]. Dieses Verhalten lässt sich in einem speziellen *Existenzdiagramm* darstellen. Für solche Diagramme wird häufig der Begriff des *kinetischen Phasendiagramms* verwendet [SCH71, SCH80]. Eine Möglichkeit für die Darstellung eines solchen kinetischen Phasendiagramms stellt die Darstellung des CO-Drucks (p_{CO}) über der reziproken Temperatur dar.

Der Vorteil des kinetischen Phasendiagramms liegt darin, dass man auf einen Blick die unterschiedlichen reaktiven Zustände in Abhängigkeit von den externen Kontrollparametern erkennen kann.

3. Der invertierte Modellkatalysator: CeO_x auf Pt(111) und auf Pd(111)

Die Präparation von wohldefinierten inversgeträgerten Modellkatalysatoren, z.B. invertierte CeO_x/Pt(111)- bzw. CeO_x/Pd(111)-Modellsysteme, ist ein komplexes experimentelles Vorhaben. Dabei spielen zum einen Wachstumsvorgänge der Oxidschicht auf der Platinmetalloberfläche und die thermische Stabilität der erzeugten oxidischen Nanostrukturen im Submonolagenbereich, zum anderen auch die Vermeidung einer Legierungsbildung zwischen metallischem Cer und der Platinmetalloberfläche eine entscheidene Rolle. Im folgenden Abschnitt werden kurz die allgemeinen Grundlagen, die zur Präparation dieser Modellsysteme nötig sind, dargelegt.

3.1 Wachstumsprozesse auf Festkörperoberflächen

Treffen Atome oder Moleküle aus der Gasphase auf die Oberfläche eines Festkörpers, so tritt unter gewissen Bedingungen ein Wachstum dünner Schichten auf. Die auftreffenden Teilchen, die die Eigenschaften des Wachstums mitbestimmen, unterliegen den Gesetzen der Oberflächendiffusion und sind mit Hilfe der Thermodynamik beschreibbar.

Bei der Anlagerung von adsorbierten Materialien auf Metalloberflächen wird meist die Bildung von zwei- oder dreidimensionalen Inseln der Bildung eines geschlossenen Films vorgezogen [FRA04].

Der Wachstumsmodus eines Materials auf der Substratoberfläche hängt von der Oberflächentemperatur des Substrates ab. Die Form, in der das Material aufwächst, hängt des Weiteren von den physikalischen Eigenschaften der Materialien (z.B. Verhältnis der Gitterkonstanten der Materialien) und deren Wechselwirkung untereinander ab.

3.1.1 Die Nukleationsmodi des Insel- bzw. Filmwachstums

Sind die Gitterabstände der Oberfläche des Substrates und der des kristallinen Festkörpers des Adsorbatschichtmaterials unterschiedlich, so wird durch diese eine Gitterfehlpassung in der wachsenden Schicht erzeugt. Es werden zwei Fälle der Wechselwirkungsstärke zwischen Substrat und Adsorbatschicht unterschieden. Zur Unterscheidung definiert man für die Wechselwirkungsstärke W folgende Beziehung [FRA04]:

$$W = \frac{E_{Sub}}{E_{Ads}} \quad (3.1)$$

Dabei sind: E_{Sub} : Bindungsenergie zwischen Substrat und Adatom

E_{Ads} : Bindungsenergie zwischen zwei Adatomen.

Für den Fall das $W > 1$, überwiegt die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der Adsorbatschicht und für $W < 1$ überwiegt die Wechselwirkung zwischen den Atomen der Adsorbatschicht.

Die Bildung von dreidimensionalen Inseln erfolgt dann, wenn das chemische Potential des Adsorbatmaterials kleiner ist als das des Substrates (Volmer-Weber-Wachstum). Man unterscheidet generell drei makroskopische Wachstumsmodi, die in Abb. 11 schematisch dargestellt sind.

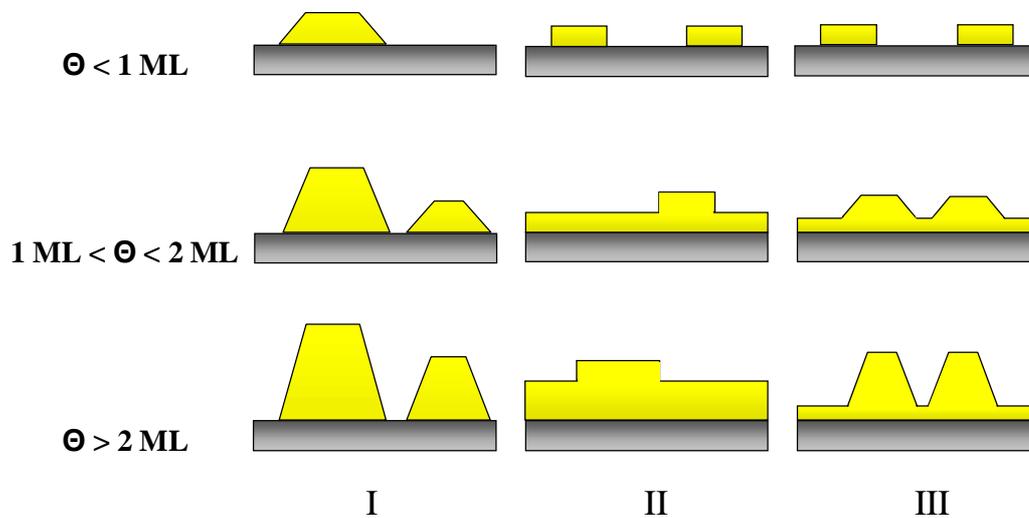


Abb. 11: Schematische Darstellung der Wachstumsmodi. (I) Volmer-Weber-Wachstum, (II) Frank-Van-der-Merve-Wachstum und (III) Stranski-Krastanov-Wachstum. Die obersten Bildsequenzen in I, II und III zeigen schematisch den Zustand der Oberfläche im Submonolagenbereich (basiert auf [FRA04]).

Das *Volmer-Weber-Wachstum* (Abb. 11 I) wird auch Inselwachstum genannt und führt zu unterschiedlich großen dreidimensionalen Inseln auf der Substratoberfläche, welche sich durch wiederholtes Aufdampfen vergrößern. Diese Wachstumsform tritt dann auf, wenn die anziehende Wechselwirkung zwischen den Adsorbateilchen stärker ist als die anziehende Wechselwirkung zwischen den Adsorbatpartikeln und der Substratoberfläche, d. h. wenn $W < 1$.

Im Gegensatz zum Inselwachstum beschreibt das *Frank-Van-der-Merve-Wachstum* ein schichtweises Wachstum (Abb. 11 II). Dies erfolgt, wenn die Wechselwirkungsstärke $W > 1$ ist. Das bedeutet, dass die auftreffenden Adsorbateilchen stärker an das Substrat als an benachbarte Adsorbatpartikel an der Oberfläche gebunden werden. Zuerst bilden sich, wenn

man sich im Submonolagenbereich befindet, zweidimensionale Inseln, die bei weiterem Aufdampfen zu einer Schicht (1 ML) wachsen. Bei weiterem Aufdampfen entsteht nach dem gleichen Prinzip eine zweite dichte Monolage des Adsorbats.

Das *Stranski-Krastanov-Wachstum* (Abb. 11 III) stellt eine Kombination aus den beiden anderen Wachstumsmodi dar. Zuerst wachsen, wie beim Frank-Van-der-Merve-Wachstum, eine oder mehrere geschlossene Monolagen auf der Substratoberfläche auf und dann kommt es auf Grund vom z.B. Abfall der Bindungsenergie in den aufgewachsenen Monoschichten auf der Oberfläche abrupt zu einem Inselwachstum.

Alle beschriebenen Wachstumsmodi erfolgen immer über eine Keimbildung (Nukleation), also über eine anfängliche Zusammenlagerung von Adsorbatteilchen durch Oberflächendiffusion dieser an der Substratoberfläche. Bestehende Keime können sich zum einen durch Abdiffusion der Adsorbatteilchen wieder auflösen, oder es kann zum anderen zu einem Inselwachstum kommen, indem sich weitere Adsorbatteilchen an den Keim anlagern. Erst wenn eine kritische Inselgröße erreicht wurde, ist die Wahrscheinlichkeit des Wachstums größer als die des Zerfalls. Man spricht in diesem Zusammenhang von der kritischen Clustergröße, die abhängig von der Substrattemperatur, den Wechselwirkungsenergien der Adsorbatteilchen untereinander und von der Aufdampftrate ist [WEI03].

3.1.2 Der Temperatureinfluss auf die Inselgrößen im Submonolagenbereich

Teilchen (Atome, Moleküle, aber auch Cluster), die sich auf einer Substratoberfläche befinden, können sich auf dieser bewegen, d.h. eine Oberflächendiffusion findet statt. Das Substrat bildet auf Grund seiner atomaren Oberflächenstruktur ein Potentialgebirge für die Adsorbatteilchen (z.B. für die Cer-Atome) aus, was prinzipiell zu diskreten Sprüngen von Potentialmulde zu Potentialmulde (*hopping*-Mechanismus) führt. Die Sprungrate H ist dabei von der Barrierenhöhe und der Temperatur abhängig; es gilt [HOR03]:

$$H = n \cdot \exp\left(\frac{-E_M}{kT}\right) \quad (3.2)$$

Dabei sind: n : Frequenzfaktor oder Sprunghäufigkeit

E_M : Barrierenhöhe der Migration des Teilchens

k : Boltzmann-Konstante.

Ist die Migrationsenergie E_M kleiner als die thermische Energie der Teilchen, dann kann eine thermische Bewegung der Adsorbatteilchen auf der Oberfläche erfolgen. Die Bewegung der Adsorbatatome kann als Zufallsweg über die Substratoberfläche beschrieben werden. Unter

Berücksichtigung der Einstein-Relation für den Diffusionskoeffizienten D und der Sprungfrequenzabhängigkeit des Anfangsdiffusionskoeffizienten D_0 lässt sich (3.2) auch wie folgt ausdrücken:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_M}{kT}\right) \quad (3.3)$$

Die Gleichungen (3.2) und (3.3) zeigen, dass die Diffusion ein thermisch gesteuerter Prozess ist.

Der eigentliche konkurrierende Prozess zur Oberflächendiffusion und zur späteren Keim- und Inselbildung ist die thermische Desorption des Adsorbatatoms. Die Desorptionsrate bei Raumtemperatur ist auf Grund der relativ hohen Desorptionsenergie (ja nach Element etwa 2 bis 4 eV) sehr gering und es ergeben sich Verweilzeiten von etwa 10^{20} bis 10^{30} s für ein Metallatom auf einer Metalloberfläche [KUR99].

Treffen während dieser regellosen Bewegung der einzelnen Adsorbatatome zwei Atome aufeinander, können sich diese zusammenlagern und es kann eine Keimbildung erfolgen. Hält man alle weiteren Einflussparameter (Aufdampfrate, Aufdampfmaterial, Grenzflächenspannungen an den Berührungsflächen) auf die Keimbildungsrate konstant, kann man Aussagen über den Temperatureinfluss auf die Keimbildung und auf die damit verbundene Inselentstehung treffen. Betrachtet man diese Prozesse mit Hilfe von rein kinetischen Betrachtungsweisen, kann man eine Beschreibung der Oberflächenvorgänge mit Hilfe von gekoppelten Differentialgleichungen vornehmen [VEN84, NAL02].

Im Regelfall beobachtet man bei steigender Substrattemperatur eine Zunahme der Inselgröße. Dies lässt sich damit erklären, dass sich ab einer gewissen Keim- bzw. Inselgröße eine Zone um diese Insel bildet, in der es zu keiner weiteren Keimbildung kommen kann. Die Mobilität der auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen ist so groß, dass sie zu einer bereits bestehenden Insel diffundieren und sich dort anlagern. Auf Grund der höheren Mobilität der Adsorbatatome bzw. der Adsorbatcluster bei höheren Temperaturen ist unter ansteigender Adsorbatbedeckung eine Zunahme der Inselgröße zu erwarten.

Genau genommen gilt diese Argumentation nur für ein zweidimensionales Wachstum, da dort die Kurve des Oberflächenpotentials ein lokales Minimum besitzt [WEI03].

Die bisherigen Ausführungen setzten eine homogene Keimbildung, homogene Adsorbatcluster (Inseln) und keine Durchmischung der Adsorbatatome mit den Oberflächenatomen des Substrates (Legierungsbildung) voraus.

3.1.3 Die Legierungsbildung

Die Interdiffusion, auch Legierungsbildung genannt, ist der Austausch von metallischen Adsorbatatomen (hier Cer-Atomen) mit den Atomen des Substrats (hier Pt- oder Pd-Atomen). Dies ist ein weiterer Prozess, der beim Aufdampfen vorkommen könnte. Dieser Prozess tritt in Abhängigkeit vom Adsorbatmetall und vom Substratmetall unter verschiedenen Parametern auf. Für die Präparation von wohldefinierten invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ - bzw. $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -Modellkatalysatorsystemen sollte eine Legierungsbildung vermieden werden.

3.2 Das Verhalten von CeO_x auf Pt(111)

Die Wechselwirkung zwischen adsorbierten (aufgedampften) Cer-Atomen bzw. Cer-Clustern und einer Platinsubstratoberfläche ist relativ stark ausgeprägt. Selbst bei sehr kleinen Aufdampfzeiten und Cer-Bedeckungen kann es selbst bei niedrigen Temperaturen (z.B. Raumtemperatur) zur Interdiffusion der Cer-Atome in die Substratoberfläche kommen [TAN93, TAN93a, FAR94, BAD97].

Diese Wechselwirkung erschwert die gezielte Präparation von invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatoren. Eine Möglichkeit stellt die Cer-Deposition bei 300 K in einer Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) < 10^{-7}$ mbar), gefolgt von einer zusätzlichen Oxidation in Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen ($T < 800$ K) dar [HAR95, SCH98]. Dabei wird das metallische Cer oxidiert und somit gegen eine Legierungsbildung stabilisiert.

Für das Ce/Pt(111)-System ist bekannt, dass das Cer-Wachstum auf Pt(111) mit Hilfe des Stranski-Krastanov-Wachstumsmodells beschrieben werden kann [BAD97]. Dies bedeutet, wenn man gleiches Wachstum für CeO_x -Schichten auf Pt(111) annimmt, dass man im Submonolagenbereich ($\Theta_{\text{CeO}_x} < 1$) zweidimensionale CeO_x -Inseln erwarten könnte (Kapitel 3.1.1 Abb. 11).

Thermisch stabil sind die invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsysteme bis ≈ 1000 K. Zuerst kommt es beim Heizen zur thermischen Reduktion des Cers im Ceroxid (Ce^{+4} -Umwandlung in Ce^{+3}). Oberhalb von ≈ 1000 K zerfällt das reduzierte Oxid und es bilden sich Ce-Pt-Oberflächenlegierungen [HAR95, SCH98].

3.3 Das Verhalten von CeO_x auf Pd(111)

Auch die Wechselwirkung zwischen Cer und Palladium ist relativ stark ausgeprägt. Durch diese intermetallische Wechselwirkung kommt es auch bei Ce-Pd-Systemen bei Raum-

temperatur zur Legierungsbildung an der Ce-Pd-Berührungsfläche (Ce-Pd-Interface) während des Aufdampfprozesses. Eine Temperaturerhöhung verstärkt den Legierungsbildungsprozess [ALE94, SKO07, LIB06]. Anfänglich bilden sich Cerreiche Oberflächenlegierungen aus und bei weiterer Temperaturerhöhung steigt die Interdiffusionsrate des Cers, das Cer diffundiert tiefer in den Palladiumkristall und es entstehen palladiumreiche Oberflächenlegierungen [SKO07].

Die Präparation eines wohldefinierten $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -Modellsystems kann zur Vermeidung der Interdiffusion des Cers in den Palladiumkristall vergleichbar zur Präparation des $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systems in einer Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) \approx 10^{-7}$ mbar, $T_{\text{Pd}} = 523$ K) erfolgen. Dabei kann allerdings eine geringfügige Legierungsbildung an der CeO_x -Pd-Berührungsfläche nicht komplett ausgeschlossen werden [SKO07].

Für das Wachstumsverhalten von CeO_x auf Pd(111) wird ein nahezu uniformes Lagenwachstum angenommen [ALE94], was ebenfalls zu zweidimensionalen Inseln im Submonolagenbereich ($\Theta_{\text{CeO}_x} < 1$) führen müsste (Kapitel 3.1.1 Abb. 11).

Die CeO_x -Formationen im $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -System zeigen, genau wie im $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsystem, eine rapide Aufnahme von Sauerstoff unter sauerstoffreichen Bedingungen [ALE94].

Das Heizen der oxidierten CeO_x -Strukturen auf Pd(111) im UHV führt zuerst zur thermischen Reduktion des Cers im Ceroxid (Ce^{+4} -Umwandlung in Ce^{+3}). Bei Temperaturen oberhalb von ≈ 873 K zerfällt das Ceroxid und es kommt zur Interdiffusion des Cers und des Sauerstoffs in den Pd-Kristallkörper [ALE94].

4. Grundlagen der experimentellen Methoden

4.1 Die elektronenspektroskopischen Methoden

4.1.1 Einige Grundprinzipien der Elektronenspektroskopie an Festkörperoberflächen

Bestrahlt man einen Festkörper mit Lichtquanten (Photonen) oder Elektronen mit bestimmter Energie, so finden in Abhängigkeit von der Energie verschiedene Primäranregungen in der Probe statt. Verwendet man Photonen im Bereich von wenigen meV, dann wird z.B. bei kristallinen Festkörpern das Kristallgitter zu Gitterschwingungen, den so genannten *Phononen* angeregt. Diese können, genau wie durch niederenergetische Lichtquanten hervorgerufene Molekülschwingungen, z.B. mit der Infrarotspektroskopie oder der Raman-Spektroskopie untersucht werden. Erhöht man die Energie der einfallenden Lichtquanten auf einige eV, so kann man Elektronenübergänge zwischen einzelnen Energiebändern beobachten. Steigert man die Anregungsenergie schließlich auf einige keV, dann erfolgt das Auslösen von Elektronen aus den Atomen des Festkörpers. Dafür nutzt man oftmals Röntgenstrahlung (z.B. bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)) oder Elektronen (z.B. bei der Augerelektronenspektroskopie (AES)) zur Primäranregung. Nutzt man Elektronen zur Anregung, dann erhält man Informationen, also emittierte Photoelektronen aus einem Bereich zwischen 0,4 und 2 nm (je nach Energie der Elektronen), also aus den obersten Atomlagen. Damit ist diese spektroskopische Methode äußerst oberflächensensitiv. Obwohl Röntgenstrahlung mehrere Millimeter in den bestrahlten Festkörper eindringt, ist auch die XPS eine oberflächensensitive Methode. Dies hängt im Wesentlichen mit der Austrittstiefe der Photoelektronen zusammen. Auf dem Weg vom Anregungsort an die Oberfläche verliert eine große Zahl von Elektronen durch Elektron-Elektron-, Elektron-Plasmon- oder Elektron-Phonon-Wechselwirkung einen Teil ihrer Energie. Es gilt:

$$I_d = I_0 \cdot e^{\frac{-d}{l \cos \Theta}} \quad (4.1)$$

Dabei sind:

- I_d : Teilchenflussdichte beim Abstand d
- I_0 : Teilchenflussdichte ohne Streuung des Elektrons
- l : mittlere freie Weglänge
- $\frac{d}{\cos \Theta}$: Weg des Elektrons im Festkörper.

Die Bestimmung der Austrittstiefe für verschiedene Materialien und Elemente hat gezeigt, dass die mittleren freien Weglängen λ der Elektronen im Festkörper, d.h. die Strecken, die die Elektronen im Mittel zurücklegen, bevor sie inelastisch gestreut werden, von ihrer kinetischen

Energie abhängig sind. Seah und Dench stellten für diese Abhängigkeit empirisch gefundene Gleichungen auf [SEA79]. Dieser Sachverhalt lässt sich für verschiedene Elemente in einer so genannten *Universalkurve* darstellen (Abb. 12).

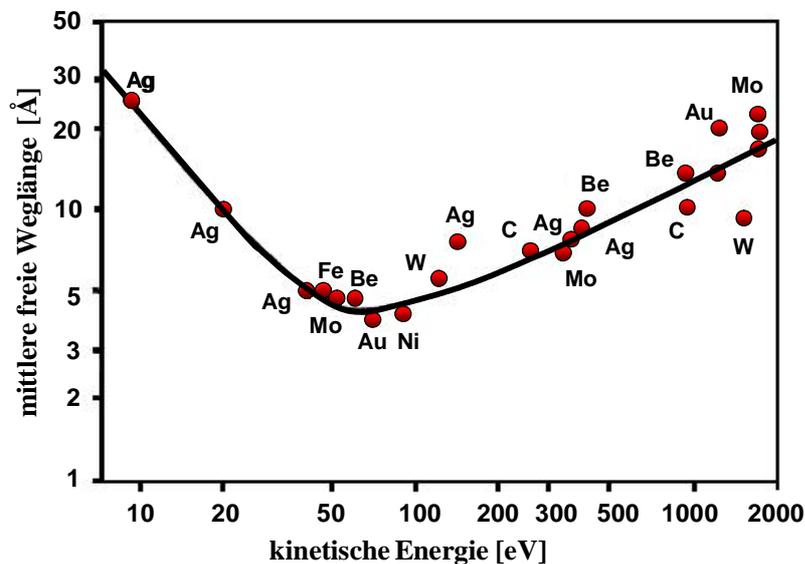


Abb. 12: Mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie für ausgewählte verschiedene Elemente (Punkte) mit eingezeichneter Universalkurve (basiert auf [HEN94]).

Aus dieser Universalkurve lässt sich ablesen, dass bei den genutzten Energien (ca. 100 bis 1500 eV) die aus dem Festkörper austretenden Elektronen aus einer Tiefe von etwa 5 bis 10 Å austreten. Damit ist man auch unter Nutzung von Röntgenstrahlen zur Primäranregung in der Lage oberflächensensitiv zu arbeiten.

4.1.2 Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird auch XPS (engl. X-Ray Photoemission Spectroscopy) oder ESCA (engl. Elektron Spectroscopy for Chemical Analysis) genannt. Sie beruht auf der Ausnutzung des *äußeren Photoeffekts* (auch äußerer lichtelektrischer Effekt genannt), für dessen Erklärung Albert Einstein 1921 den Nobelpreis für Physik verliehen bekam. Nach Einstein gilt folgende Energiebilanz nach Aufnahme eines UV-Photons für den äußeren Photoeffekt [EIN05]:

$$h\nu = E_{kin} + \Phi \quad (4.2)$$

Dabei sind: h : Plancksches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34} Js$)

ν : Frequenz des eingestrahlt Lichts

E_{kin} : kinetische Energie der Photoelektronen

Φ : Austrittsarbeit ($\Phi = E_V - E_F$ mit E_V : Energie der Vakuumniveaus, E_F : Fermi-Energie).

Da bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) die Primäranregung durch höherenergetische Röntgenphotonen einer Energie von ca. ≥ 100 eV erfolgt, werden Elektronen aus einem *Rumpfniveau* des bestrahlten Atoms herausgelöst. Daraus ergibt sich, in Analogie zur Gleichung (4.2), folgende Energiebilanz:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (4.3)$$

Dabei ist: E_B : Bindungsenergie des Elektrons.

Die Bindungsenergie E_B wird dabei auf das Fermi-Niveau E_F bezogen, wobei man dabei vereinfacht annimmt, dass sich während des Emissionsprozesses die elektronische Struktur des neutralen Atoms bzw. Moleküls und damit auch die Lage der Energieniveaus nicht ändert (Koopmansches Theorem).

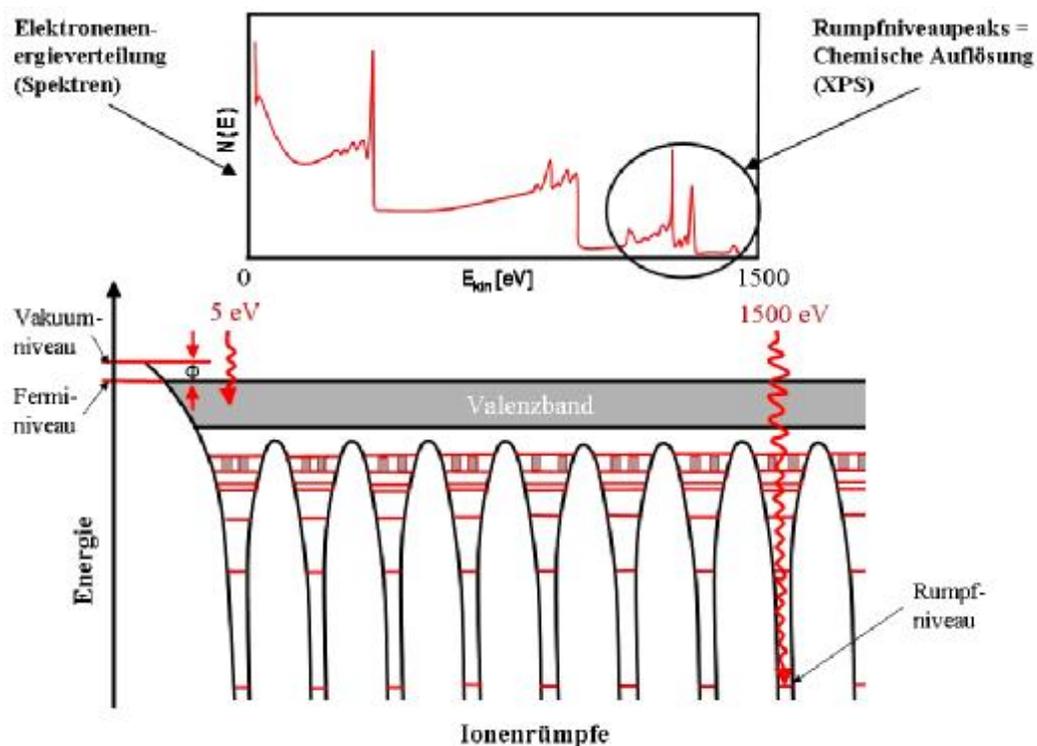


Abb. 13: Schematische Darstellung eines Photoelektronenanregungsexperiments (XPS). In Abhängigkeit von der Photonenenergie werden Elektronen unterschiedlicher Bindungsenergie angeregt bzw. mit unterschiedlicher kinetischer Energie herausgelöst (basiert auf [HEN94]).

Dies bedeutet, dass das (N-1)-Elektronensystem im Endzustand, also nach der Emission, die gleichen Orbitalenergien besitzt wie das N-Elektronensystem des Anfangszustandes. Diese Näherung vernachlässigt allerdings, dass die Gleichgewichtsabstände der Atome und

Elektronen im (N-1)-Elektronensystem von denen im N-Elektronensystem abweichen. Damit werden u.a. auch gewisse Energiebeiträge vernachlässigt, die durch den Übergang des angeregten Ions in den Grundzustand frei wird (Relaxationsenergie ΔE_r), welche zumindest teilweise auf die emittierten Elektronen übertragen werden können (siehe dazu Gleichung (4.5)). Diese Relaxationsenergie kann durch die im (N-1)-Elektronensystem vorherrschende geringere Abschirmung der Kernladung und die damit erfolgende Reorganisation des Elektronensystems erklärt werden. Bei dieser Reorganisation des Elektronensystems kommt es zu einer Absenkung der Energieniveaus der gebundenen Elektronen.

Da Rumpfelektronen elementspezifische Bindungsenergien haben, kann damit die chemische Zusammensetzung von Stoffen bestimmt werden. Bei bekannter Austrittsarbeit Φ und bekannter Energie der einfallenden Röntgenphotonen (z.B. monochromatische K_α -Strahlung von Al mit einer Energie von $h\nu = 1486,6$ eV) kann man mit Hilfe von Gleichung (4.3) diese Bindungsenergien bestimmen, indem man die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen misst. Die Messung ergibt die Intensität, d.h. die pro Zeiteinheit detektierte Elektronenzahl, als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen, das so genannte Photoelektronenspektrum (Abb. 14 a). Da sich die Bindungsenergien nach Gleichung (4.2) berechnen lassen, kann man das Photoelektronenspektrum auch als Funktion der Bindungsenergien darstellen (Abb. 14 b).

Hat man aus der Position der Maximas der einzelnen XP-Peaks die Bindungsenergie bestimmt (siehe Abb. 14), kann man eine elementare Zusammensetzungscharakterisierung der Oberfläche vornehmen. Den Anteil eines Elements an der bzw. in der Oberfläche der untersuchten Probe erhält man, unter Berücksichtigung bestimmter Faktoren, aus der Fläche unter dem XP-Peak. Auf die quantitative Analyse von XP-Peaks wird in Kapitel 4.1.3 detaillierter eingegangen.

Ein XP-Peak wird gemäß des Termschemas nach dem Energiezustand bezeichnet (Elementsymbol, Hauptquantenzahl, und im Falle einer Spin-Bahn-Kopplung zusätzlich der Gesamtdrehimpuls, z.B. Pt $4d_{3/2}$), aus dem das emittierte Photoelektron herausgelöst worden ist.

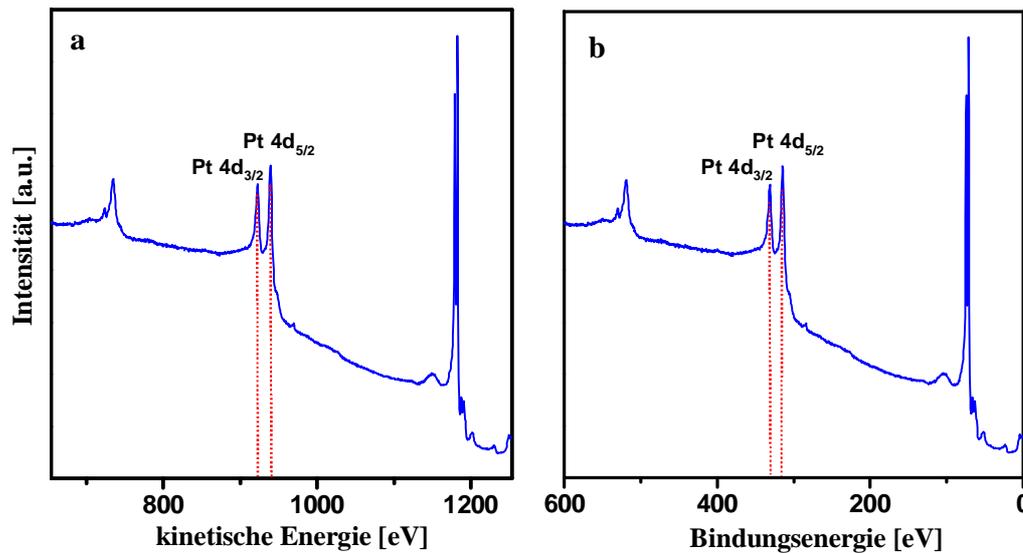


Abb. 14: Darstellung von Photoelektronenspektren. (a) Beispiel eines XP-Spektrums für eine Pt-Oberfläche; Intensität als Funktion der kinetischen Energie. (b) zeigt dasselbe Spektrum umgerechnet nach Gleichung (4.3), also Intensität als Funktion der Bindungsenergie. Die einzelnen Peak-Positionen können aus dem letzten XP-Spektrum abgelesen werden (Pt $4d_{3/2}$ bei 331,2 eV und Pt $4d_{5/2}$ bei 314,3 eV).

Stammt das emittierte Elektron aus einem Energieniveau mit einem Bahndrehimpuls, d.h. $l > 0$ (aus einem p-, d- oder f- Orbital), also aus einem Niveau, das ein magnetisches Moment besitzt, so beobachtet man eine magnetische Dipolwechselwirkung mit dem Spin-Moment (vgl. Spinquantenzahl $s = \pm 1/2$) des emittierten Elektrons. Man spricht von der so genannten *Spin-Bahn-Kopplung*. Die Spin-Bahn-Kopplung ist in Atomen der schwereren Elemente stärker ausgeprägt als in den leichten Atomen. Diese Kopplung von Drehimpulsen kann quantenmechanisch mit Hilfe der *Clebsch-Gordan-Reihe* beschrieben werden [SCH90]. Für ein einzelnes Elektron (mit $l > 0$) gilt für den resultierenden Gesamtdrehimpuls:

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s| \quad (4.4)$$

Dabei sind: j : Gesamtdrehimpuls

l : Bahndrehimpuls

s : Spin.

Daraus ergeben sich für ein einzelnes Elektron ($s = \pm 1/2$) zwei mögliche Zustände für den Gesamtdrehimpuls: $j = l + 1/2$ und $j = l - 1/2$. Man erhält also im Photoelektronenspektrum ein *Peak-Dublett*. Nach Gleichung (4.4) sind Gesamtdrehimpulswerte (j -Werte), Spin und Bahndrehimpuls parallel. Dieser Zustand besitzt eine höhere Energie, was zu einer kleineren Bindungsenergie führt (siehe Abb. 14 b). Der Abstand zwischen den beiden Zuständen bzw. Peaks im XP-Spektrum sind proportional zur jeweiligen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten

(auch Clebsch-Gordan-Koeffizient oder Vektorkopplungskoeffizient genannt), welche sich ebenfalls aus der Clebsch-Gordan-Reihe ergibt. Die relativen Intensitäten der Dubletts ergeben sich aus dem Verhältnis ihrer Entartung ($2 \cdot j + 1$). Es ergeben sich daraus folgende Intensitätsverhältnisse: $I(p_{3/2}):I(p_{1/2}) = 2:1$; $I(d_{5/2}):I(d_{3/2}) = 3:2$ und $I(f_{7/2}):I(f_{5/2}) = 4:3$.

Zusätzlich zur Spin-Bahn-Kopplung kommt es bei Atomen bzw. Molekülen, die im Grundzustand paramagnetisch sind, zu einer *Spin-Spin-Kopplung*. Dabei kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen einem ungepaarten Elektron aus einem Valenzorbital und einem ungepaarten Rumpfelektron, das durch Photoemission entstanden ist. Diese Wechselwirkung führt wiederum zu mehr als einem energetischen Zustand und damit zu einer Signalaufspaltung.

Die Bindungsenergie eines Elektrons ist nicht nur elementspezifisch (also abhängig von der Kernladungszahl), sondern auch von seiner chemischen Umgebung. Elektronegativere Elemente vermindern die Elektronendichte des Zentralatoms einer chemischen Verbindung. Dies hat zur Folge, dass sich die *effektive Kernladungszahl* am Zentralatom erhöht, was zu einem Anstieg der Bindungsenergie führt. Im Gegensatz dazu erhöht sich die Elektronendichte des Zentralatoms in Anwesenheit von elektropositiven Liganden oder Resten. Dies führt zu einer Verringerung der effektiven Kernladungszahl des Zentralatoms und es kommt zu einer Herabsetzung der Bindungsenergie. In diesem Zusammenhang spricht man von der so genannten *chemischen Verschiebung* ΔE_{chem} . Diese chemischen Verschiebungen liegen im Bereich von 0 – 3 eV. Da die kernnahen Schalen weniger von der chemischen Verschiebung betroffen sind, als die Energieniveaus nahe des Valenzbandes, werden Valenzelektronen bevorzugt zur Identifizierung einzelner Komponenten einer chemischen Verbindung herangezogen (Ausnutzung bei der Ultraviolettspektroskopie (UPS)).

Signale aus energetisch höher liegenden Zuständen erlauben ebenfalls Rückschlüsse auf die effektive Ladungsverteilung am Zentralatom. Die mit Hilfe der XPS ermittelte Bindungsenergie hängt von mehreren Termen ab. Es gilt:

$$E_B^{eff} = E_B + \Delta E_{chem} + \Delta E_{Mad} + \Delta E_r^{int} + \Delta E_r^{ext} \quad (4.5)$$

Dabei sind: E_B^{eff} : effektiv ermittelte Bindungsenergie mit Hilfe von XPS

E_B : Bindungsenergie des Elektrons

ΔE_{chem} : chemische Verschiebung

ΔE_{Mad} : Madelung-Term

ΔE_r^{int} : Energie für interne Relaxationseffekte

ΔE_r^{ext} : Energie für externe Relaxationseffekte.

Die chemische Verschiebung ΔE_{chem} und der Madelung-Term ΔE_{Mad} erfassen die statischen Effekte, die einen Einfluss auf die Energie des Grundzustandes haben. Die effektive Ladung des Atoms und der Einfluss der chemischen Umgebung sind in der chemischen Verschiebung enthalten. Die chemische Verschiebung erlaubt es, den Oxidationszustand der untersuchten Oberflächenteilchen bzw. den einer gegebenenfalls auf die Probe aufgetragenen Adsorbatschicht zu ermitteln. Eine Zuordnung der resultierenden chemischen Verschiebung ist im Regelfall schwierig, sodass man meist versucht, durch Referenzmessungen an reinen chemischen Verbindungen (d.h. Elemente liegen nur in einer Oxidationsstufe vor) eine Kalibrierung vorzunehmen.

Der Madelung-Term ΔE_{Mad} erfasst zusätzlich noch das elektrische Potential aller Gitterbausteine des untersuchten Festkörpers.

Durch die bedeutenden Arbeiten von Kai Siegbahn, vor allem zur Entwicklung eines hochauflösenden Elektronenanalysators (Nobelpreis für Physik 1981), können die emittierten Elektronen mit einer hinreichend großen Energieauflösung gemessen werden. Die Energieauflösung von Analysatoren liegt zwischen ≈ 1 und 2 meV.

Das Grundprinzip zur Messung der kinetischen Energien der emittierten Photoelektronen beruht darauf, dass geladene Teilchen (also auch Elektronen) in geeigneten elektrischen Feldern auf Kreisbahnen gezwungen werden. Bei gleicher Ladung ist der Kreisbahnradius nur von der kinetischen Energie der Teilchen abhängig.

In dem zur Messung der kinetischen Energien der Elektronen verwendete Analysator (meist Halbkugelanalysator) wird mit Hilfe von elektronischen Linsen der Elektronenstrahl so fokussiert, dass die Elektronen in den Halbkugelraum eintreten können (Abb. 15).

An die beiden Halbkugeln des Analysators wird eine Potenzialdifferenz ΔU angelegt. Da die innere Halbkugel im Vergleich zum Retardierungspotenzial U_R positiv geladen ist, werden die Elektronen in Richtung der Halbkugelkrümmung abgelenkt. Bei zu großer kinetischer Energie der Elektronen werden sie im elektrischen Feld des Analysators nicht genug abgelenkt und sie stoßen gegen die äußere Halbkugelelektrode.

Bei zu geringer kinetischer Energie ist die Ablenkung der Elektronen zu groß und sie stoßen an die innere Halbkugelelektrode. Theoretisch wirkt ein solcher hemisphärischer Analysator somit als idealer Schmalpass-Filter, da nur Elektronen mit einer ganz bestimmten kinetischen Energie E_{kin} vom Eintrittspalt zum Detektor gelangen können.

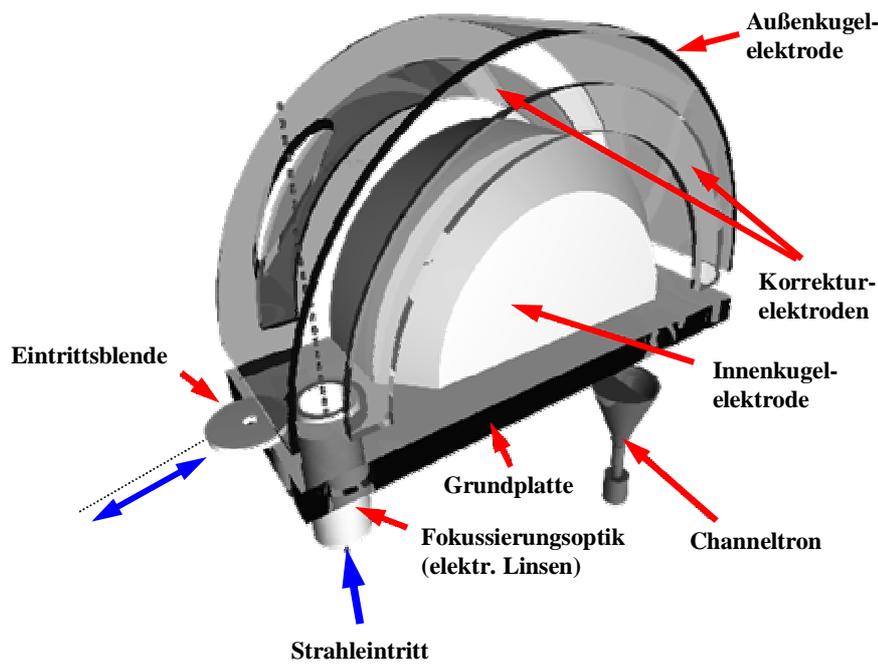


Abb. 15: Prinzipieller Aufbau eines hemisphärischen Analysators zur Bestimmung der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen [SCH01].

In der Realität gelangen aber Elektronen eines bestimmten Energieintervalls E_{Pass} (engl. Pass Energy) durch den Analysator. Es gilt folgende Proportionalität:

$$E_{Pass} \sim \Delta U \quad (4.6)$$

Dabei sind: E_{Pass} : Energieintervall der Elektronen, die in der Lage sind, den Analysator zu durchqueren

ΔU : Potentialdifferenz zwischen Halbkugelelektroden.

Also ist bei konstanter Analysatorgeometrie das Auflösungsvermögen des Analysators indirekt proportional zur Passenergie. Um Spektren aufzunehmen, muss die Anzahl der Elektronen, deren kinetischen Energien in einem bestimmten Energiebereich liegen, bestimmt werden. Dazu bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten, in denen der Analysator betrieben werden kann:

1. Im Constant Analyser Energy-Modus (CAE-Modus): In diesem Fall wird die Pass-Energie konstant gehalten. Die Analyse erfolgt durch die Variation des retardierenden Potentials U_R .
2. Im Constant Retard Ratio-Modus (CRR-Modus): In diesem Fall wird das Verhältnis $R = E_{kin} / E_{Pass}$ konstant gehalten. Die Analyse erfolgt hierbei durch Variation der Pass-Energie, damit R konstant bleibt.

Bei der XPS wird der CAE-Modus bevorzugt genutzt, da in diesem Modus das Auflösungsvermögen über den gesamten Energiebereich konstant ist. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten XPS-Messungen wird ebenfalls ein hemisphärischer Analysator im CAE-Modus verwendet.

4.1.3 Die quantitative Analyse von XPS-Daten

Bei der Photoelektronenspektroskopie (XPS) treten neben den XP-Peaks auch so genannte Auger-Peaks auf, die durch den Auger-Effekt (siehe dazu Kapitel 4.1.5) hervorgerufen werden. Für die qualitative Analyse von XP-Spektren sind Photoelektronen- und Auger-elektronen-Peaks gleichermaßen von Bedeutung. Im Gegensatz dazu werden bei der quantitativen Analyse von XPS-Daten in der Regel nur die Photoelektronen-Peaks berücksichtigt.

Die Intensität I_A des XP-Peaks eines chemischen Elementes A hängt von vielen Parametern ab. Zum einen von der Beschaffenheit der Probenoberfläche (z.B. von der Oberflächenkonzentration des Elementes A) und zum anderen von apparativen Faktoren. Es ergibt sich für die Peakintensität I_A [SEA80]:

$$I_A = S_A^* \cdot D(E_{kinA}) \cdot \int_{g=0}^{\pi} \int_{f=0}^{2\pi} L_A(g) \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{z=-\infty}^{\infty} J(x, y) T(x, y, g, f, E_{kinA}) \times \int_{z=0}^{\infty} N_A(x, y, z) \exp\left[\frac{-z}{I_M(E_{kinA}) \cdot \cos \Theta}\right] dz dy dx df dg \quad (4.7)$$

- Dabei sind:
- S_A^* : Wirkungsquerschnitt für die Emission eines Photoelektrons vom jeweiligen Energieniveau des Atoms A
 - $D(E_{kinA})$: Detektionsempfindlichkeit des Spektrometers als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen
 - g : Winkel zwischen Röntgenquelle und Analysator
 - $L_A(g)$: Winkelasymmetrie der Photoelektronen (abhängig vom Orbital)
 - f : Drehwinkel zwischen der Einfallrichtung des Strahls und der Abnahmerichtung des Analysators in der Ebene der Probenfläche
 - $J(x, y)$: Primärphotonenfluss der Röntgenstrahlung auf die Probenoberfläche
 - $T(x, y, g, f, E_{kinA})$: Transmissionsfunktion des Analysators (abhängig vom Analysatortyp)
 - $N_A(x, y, z)$: Teilchenzahldichte von A an der Position x,y,z
 - Θ : Winkel zwischen der Probennormalen und der Emissionsrichtung
 - $I_M(E_{kinA}) \cdot \cos \Theta$: mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen.

Die Größen f , Θ und $L_A(g)$ sind durch die Spektrometergeometrie festgelegt.

Weiterhin ist zu beachten, dass die auf die Probenoberfläche auftreffende Röntgenstrahlung nur zu einem bestimmten Teil in Photoelektronen umgesetzt wird, die emittierten Photoelektronen den Analysator nur zum Teil durchfliegen und auch nur mit einer energieabhängigen Effizienz detektiert werden können. Der Anteil dieser an der Gesamtzahl der Elektronen ist nicht gleich für alle Linien.

Gleichung (4.7) kann unter gewissen Voraussetzungen und Annahmen vereinfacht werden. Wird das Spektrometer mit konstanter Pass-Energie E_{pass} (siehe Kapitel 4.1.2) betrieben, dann kann die Detektierungsempfindlichkeit des Spektrometers $D(E_{kinA})$ als konstant angesehen werden. Des Weiteren kann der Photonenfluss $J(x, y)$ als konstant über den gesamten Analysebereich angenommen werden. Diese Vereinfachungen lassen sich in folgender Abhängigkeit ausdrücken:

$$I_A \sim S_A^* \int_z N_A(x, y, z) \cdot \exp\left[\frac{-z}{I_M(E_{kinA}) \cdot \cos \Theta}\right] dz \quad (4.8)$$

Damit ist eine umfassende Analyse der Gleichung (4.7) nur selten nötig.

Ein Spezialfall für eine quantitative Analyse ist die eines *homogenen binären Festkörpers* aus den Elementen A und B. Dafür lässt sich das Integral in der Abhängigkeit (4.8) geschlossen lösen und man erhält für das Element A unter Berücksichtigung gewisser Vorfaktoren:

$$I_A = S_A^* D(E_{kinA}) L_A(g_1) J \cdot G(E_{kinA}) N_A I_{AB}(E_{kinA}) \cdot \cos \Theta \quad (4.9)$$

Für das Element B und die Standardzustände I_A^∞ und I_B^∞ der Elemente in diesem homogenen binären Festkörper gilt Analoges.

Dividiert man diese Gleichungen durcheinander und berücksichtigt folgende Relation (entnommen aus [SCH99]):

$$\frac{N_A \cdot N_B^\infty}{N_B \cdot N_A^\infty} = \frac{x_A}{x_B} \cdot \left(\frac{r_A}{r_B}\right)^3 \quad (4.10)$$

mit: N_A^∞ und N_B^∞ : Teilchenzahldichte von A bzw. B im Standardzustand
 x_A und x_B : Molenbruch von A bzw. B
 r_A und r_B : Atomradius von A bzw. B.

erhält man

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^\infty}{I_A^\infty} \left(\frac{r_A}{r_B} \right)^3 \cdot \frac{I_A(E_{kinA}) \cdot I_{AB}(E_{kinB})}{I_{AB}(E_{kinA}) \cdot I_B(E_{kinB})} \quad (4.11)$$

Damit ist, unter Berücksichtigung bestimmter Faktoren (elementspezifische und orbital-spezifische Sensitivitätsfaktoren), aus dem Verhältnis der Peakintensitäten I_A und I_B eine Aussage über die prozentuale Zusammensetzung der Oberfläche möglich [WAG78]. Man definiert

$$I_{A,gewichtet} = \frac{I_{A,gemessen}}{RSF} \quad (4.12)$$

Dabei sind: $I_{A,gewichtet}$: gewichtete Intensität des Elements A zur Berücksichtigung der elementspezifischen Sensitivität

$I_{A,gemessen}$: gemessene Intensität im XP-Spektrum

RSF : element- und orbitalspezifischer Sensitivitätsfaktor (engl. Relative Sensitivity Factor for a Transition).

Die Reproduzierbarkeit qualitativer XPS-Analysen liegt bei etwa 5 %. In günstigen Fällen (hauptsächlich vom Spektrometer und vom zu detektierenden Element abhängig) ist eine Empfindlichkeit bzw. eine Detektierungsgrenze zwischen 0,1 und 1 at% erreichbar [WAG78].

Den XP-Peaks im XP-Spektrum ist ein Untergrundsignal überlagert, das durch mehrfach inelastisch gestreute Photoelektronen mit ursprünglich höherer kinetischer Energie oder durch Photoelektronen, die durch die Bremsstrahlung der Röntgenquelle angeregt wurden, entsteht. Dieses Untergrundsignal muss bei der Spektrenauswertung berücksichtigt und vor der numerischen Bestimmung der Peakfläche korrigiert werden. Einen in der Praxis oftmals verwendeten Ansatz zur Untergrundsubtraktion liefert Shirley [SHI72]. Dieser berücksichtigt vor allem die Erhöhung des Untergrundsignals durch die inelastischen Streuelektronen, die aus dem Photoelektronen-Peak selbst erzeugt werden. Meist wird dies mit dem Verfahren von Proctor und Sherwood [PRO82] kombiniert um die Konstanten in der analytischen Formel zur Untergrundbeschreibung nach Shirley zu bestimmen. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Untergrundintensität in jedem Punkt des XP-Spektrums proportional zur Fläche unter dem Signal bei höherer kinetischer Energie ist. Der Untergrund wird letztendlich so skaliert, dass nach der Untergrundkorrektur das XP-Spektrum eine verschwindende Intensität an beiden Enden des Spektrums aufweist. Dieser Ansatz zur Untergrundkorrektur wird im Rahmen

dieser Arbeit hauptsächlich verwendet. Zur Datenauswertung wird das Programm *CasaXPS Version 2.3.14* genutzt.

4.1.4 Die Schichtdickenbestimmung von aufgedampften Filmen mit Hilfe der XPS

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) besteht die Möglichkeit der Bestimmung der Schichtdicke für dünne aufgedampfte Schichten oder von erzeugten Oxidfilmen. Dabei werden die, schon im Kapitel 4.1.3 beschriebenen, Abhängigkeiten der Peak-Intensitäten von der mittleren freien Weglänge bzw. der Austrittstiefe der Photoelektronen vom Winkel zwischen dem Analysator und der Probenoberfläche (bzw. Probennormalen) verwendet (vgl. Gleichung (4.7)).

Da die detektierten Photoelektronen nicht ausschließlich aus der ersten Atomlage, sondern zum Teil aus Atomlagen unterhalb der ersten Lage (siehe Universalkurve in Kapitel 4.1.1) stammen, wird ein Teil der Substratelektronen inelastisch gestreut (Abb. 16). Damit erreichen diese inelastisch gestreuten Photoelektronen nicht mehr den Detektor und es kommt zu einer Verringerung der Peak-Intensität des betrachteten Substrat-Peaks.

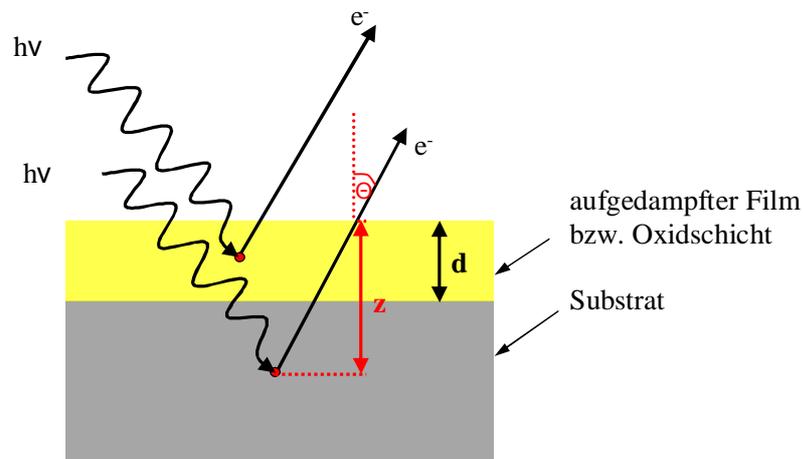


Abb. 16: Vereinfachte schematische Darstellung der Geometrie bei der Schichtdickenbestimmung. z stellt die Tiefe dar, aus der das emittierte Photoelektron stammt und d kennzeichnet die Schichtdicke des Oberflächenfilms.

Der Intensitätsbeitrag dI von Photoelektronen aus einer Schicht in der Tiefe z (Abb. 16) berechnet sich nach [EIC02]

$$dI = T(x, y, g, f, E_{kin,z}) \cdot I_0(z) \cdot \exp\left[\frac{-z}{l \cdot \cos \Theta}\right] \cdot dz \quad (4.13)$$

Dabei sind: $T(x, y, g, f, E_{kinA})$: Transmissionsfunktion des Analysators (abhängig vom Analysatortyp)
 $I_0(z)$: Ausgangsintensität an der Stelle z
 $I \cdot \cos \Theta$: Austrittstiefe der detektierten Photoelektronen (ist von der Geschwindigkeit der Elektronen und vom Material abhängig).

Dieses Auftreten der Signalabschwächung kann für $z = d$ zur Schichtdickenbestimmung des Oberflächenfilms der Dicke d genutzt werden. Es gilt:

$$I(d, \Theta) = I_0^{Sub} \cdot \exp\left[\frac{-d}{I \cdot \cos \Theta}\right] \quad (4.14)$$

Dabei ist: I_0^{Sub} : Intensität des betrachteten XP-Peaks ohne aufgetragenen Oberflächenfilm.

Aus Gleichung (4.14) ist ersichtlich, dass die Schichtdicke des Oberflächenfilms in direktem Zusammenhang zum Quotienten der Intensitäten steht. Es ergibt sich für die Berechnung der Schichtdicke:

$$d = -I \cdot \cos \Theta \cdot \ln \frac{I(d, \Theta)}{I_0^{Sub}} \quad (4.15)$$

Sind I und Θ für das untersuchte System bekannt, so erlaubt der Quotient aus der Intensität des XP-Peaks des Substrates mit Oberflächenbedeckung und der Intensität desselben Peaks ohne Oberflächenfilm eine Aussage über den Bedeckungsgrad.

Streng genommen gilt diese Gleichung allerdings nur für dichte und homogene Oberflächenfilme für Bedeckungsgrade von $\Theta \geq 1$ (siehe Abb. 16).

4.1.5 Die Augerelektronenspektroskopie (AES)

Erste intensive Beobachtungen und korrekte Interpretationen von Auger-Elektronen gehen auf Pierre Auger im Jahr 1925 zurück. Die Augerelektronenspektroskopie (AES), die im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich zur Kalibrierung der Ceroxid-Schichtdicke genutzt wird, beruht im Gegensatz zur XPS auf dem *inneren Photoeffekt*, der auch *Auger-Effekt* genannt wird (Abb. 17). Beim Auger-Prozess werden Atome durch einfallende Röntgen- oder Elektronenstrahlen unter Emission von Photoelektronen ionisiert. Erhält ein relativ fest gebundenes Rumpfelektron durch die Absorption eines Photons (z.B. Röntgenquant) bzw. durch die Wechselwirkung mit einem anderen Elektron (Elektronenenergie meist zwischen 3 und 5 keV) ausreichend Energie, so wird es aus der Atomshale herausgelöst (vgl. Kapitel 4.1.1).

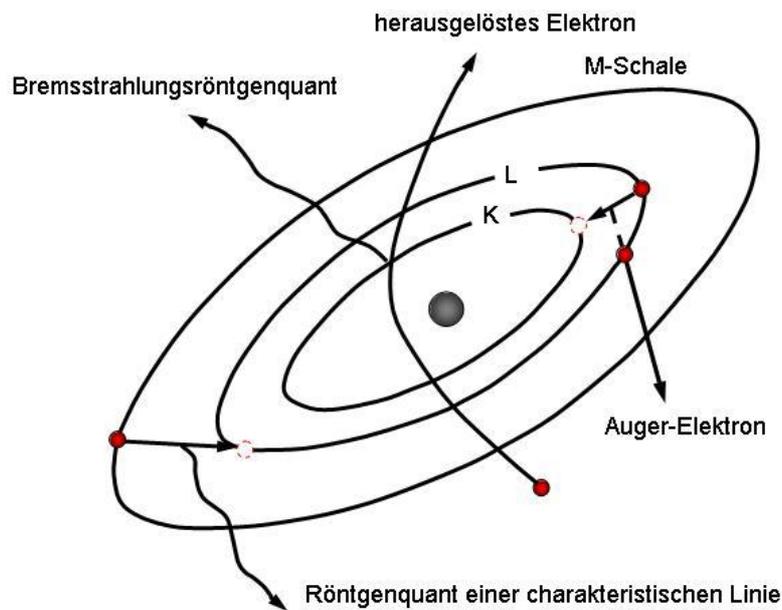


Abb. 17: Schematische Darstellung zur Entstehung von Auger-Elektronen mit der kinetischen Energie $E_{kin} = E_B^K - E_B^L$ als Differenz der Bindungsenergien zwischen K- und L-Schale [REN88].

Es entsteht dadurch eine Fehlstelle (ein „Loch“), die durch ein energetisch höher liegendes Elektron besetzt werden kann. Dabei wird Energie durch Emission eines Lichtquants oder durch Emission eines weiteren Elektrons (des Auger-Elektrons) freigesetzt. Die Freisetzung des Auger-Elektrons erfolgt dadurch, dass die beim Quantensprung freiwerdende Energie auf ein weiteres Rumpfelektron übertragen wird und dieses dann ebenfalls das Atom verlässt. Die Energieverteilung der Auger-Elektronen ist atom- bzw. festkörperspezifisch. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist von drei Energien abhängig. Zum Beispiel gilt für die kinetische Energie eines $KL_1L_{II/III}$ -Auger-Elektrons [HEN94]:

$$E_{kin}(KL_1L_{II/III}) = E(K) - E(L_1) - E(L_{I/III})^* \quad (4.16)$$

Dabei sind: $E_{kin}(KL_1L_{II/III})$: kinetische Energie des herausgelösten $KL_1L_{II/III}$ -Auger-Elektrons

$E(K)$: Bindungsenergie des unteren „Lochzustandes“

$E(L_1)$: Bindungsenergie des Elektrons, das diesen „Lochzustand“ ausfüllt

$E(L_{I/III})^*$: effektive Bindungsenergie des emittierten Auger-Elektrons
(hängt stark vom Ionisationszustand des Ions ab).

Die in Gleichung (4.16) eingeführte effektive Bindungsenergie $E(L_{I/III})^*$ des emittierten Auger-Photoelektrons hängt sehr stark vom Ladungszustand des Atoms bzw. Ions ab, aus dem es herausgelöst worden ist. Dies ist auf die sehr starke Wechselwirkung zwischen den

einzelnen Fehlstellen („Löchern“) zurückzuführen. Bei Ionen sind die „Loch-Loch-Wechselwirkungen“ der Endzustandsfehlstellen in der Regel wesentlich stärker ausgeprägt, als bei einem neutralen Atom des gleichen chemischen Elements. Die Stärke der Wechselwirkung der Fehlstellen untereinander hängt davon ab, ob beide „Löcher“ in den Rumpfniveaus oder ob sich eine Fehlstelle in einem Rumpfniveau und das andere in einem Niveau mit nicht so großer Bindungsenergie befinden. Bei großer räumlicher Nähe der „Löcher“ ist die Coulomb-Abstoßung der Fehlstellen wesentlich stärker und muss mit berücksichtigt werden.

Beim Auger-Übergang können auch Valenzelektronen beteiligt sein. Bei Auger-Elektronen-Übergängen unter ausschließlicher Beteiligung von Rumpfelektronen ist die Peakform im AE-Spektrum in erster Näherung nicht von der chemischen Umgebung abhängig. Sie kann aber eine charakteristische chemische Verschiebung aufweisen (vgl. Kapitel 4.1.2). Sind bei der Emission von Auger-Elektronen Valenzelektronen beteiligt, zeigt die Peakform im AE-Spektrum eine extreme Abhängigkeit von der chemischen Umgebung. Um eine bessere Trennung der Auger-Linien von den gestreuten Elektronen zu erzielen, d.h. die Intensität der im Spektrum dargestellten AE-Peaks signifikant zu erhöhen, wird das AE-Spektrum $N(E)$ elektronisch differenziert (Abb. 18). Im differenzierten AE-Spektrum ist die Bestimmung der energetischen Lage eines Auger-Übergangs, auf Grund der stärker ausgeprägten Peak-Intensität der AE-Photoelektronen, viel besser möglich. Das Auger- Peak- zu- Peak-Höhenverhältnis im Spektrum ist proportional zu der Anzahl der am Übergangsprozess beteiligten Auger-Elektronen.

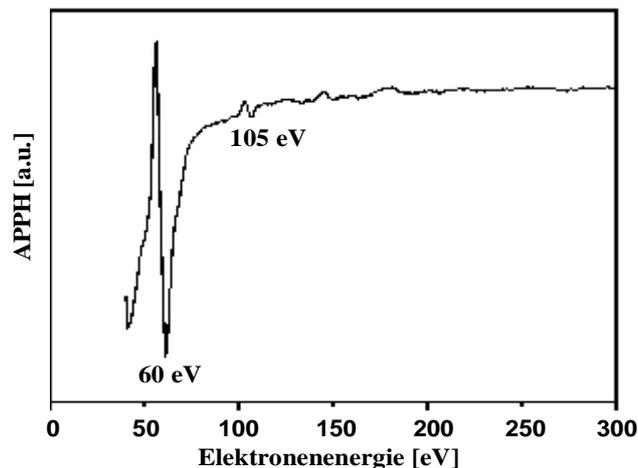


Abb. 18: Darstellung des Auger-Peak-zu-Peak-Höhenverhältnisses, d.h. des differenziellen Verhältnisses zwischen den auftretenden Auger-Peak-Höhen (APPH), als Funktion der Energie der aufgenommenen AE-Spektren mit angegebenen Energien für einen Cu(111)-Einkristall (Cu-Peaks: 60 eV und 105 eV).

4.1.6 Die quantitative Analyse von AES-Daten

Bei einer qualitativen Analyse von AE-Spektren werden die im Spektrum auftretenden Peaks nach ihrer energetischen Lage und ihrer Peak-Form mit Referenz- bzw. Standardspektren von meist reinen Elementen verglichen. Auf diese Weise kann man die qualitative chemische Zusammensetzung der Oberfläche ermitteln. Betrachtet man zusätzlich noch niederenergetische Peaks im Spektrum, also Peaks, die durch Übergänge von Valenzbandelektronen entstehen, lässt sich auch der chemische Bindungszustand ermitteln. Dabei wird unter anderem die im AE-Spektrum stark ausgeprägte chemische Verschiebung (siehe Kapitel 4.1.2) verwendet.

Eine quantitative Auswertung der AE-Spektren ist in der Regel kompliziert, da wegen der Beteiligung von mehreren Orbitalen eine detaillierte Entfaltung des Spektrums vorgenommen werden muss. Man kann dabei, unter starker Vereinfachung, davon ausgehen, dass die integrale chemische Verschiebung sich aus den Einzelverschiebungen der Energieniveaus zusammensetzt. Unter Nutzung von maximumabhängigen relativen Empfindlichkeitsfaktoren (relative Sensitivitätsfaktoren) kann die Elementkonzentration C_X des Elements X bei der Anwesenheit anderer Elemente bestimmt werden. Nach [DAV76] ergibt sich vereinfacht für die Elementkonzentration C_X des Elements X:

$$C_X = \frac{\frac{I_X}{S_X}}{\sum_a \frac{I_a}{S_a}} \quad (4.17)$$

Dabei sind: C_X : Elementkonzentration des Elements X
 I_X und I_a : Auger-Peak-zu-Peak-Höhenverhältnis der Auger-Peaks von X bzw. der anderen Elemente α
 S_X und S_a : Sensitivitätsfaktoren der Elemente X bzw. α (in Tabellen aufgelistet, z.B. in [DAV76]), übergangsabhängig.

Die in Gleichung (4.17) verwendeten Sensitivitätsfaktoren werden auf den Sensitivitätsfaktor von Silber S_{Ag} bezogen. Dieser wird für eine homogene Ag-Oberfläche als 1 angenommen. Diese relativ einfache und halbquantitative Methode besitzt eine Fehlertoleranz von ca. $\pm 20\%$ [DAV76].

Auf weitere und genauere Formalismen, wie z.B. die 1975 von C.C. Chang publizierte allgemeine Methode zur Auswertung von AE-Spektren [CHA75], wird an dieser Stelle nicht detailliert eingegangen.

4.1.7 Die Schichtdickenbestimmung von aufgedampften Filmen mit Hilfe der AES

Im Auger-Spektrum einer mit einem aufgedampften Film bzw. einer Adsorbatschicht bedeckten Substratoberfläche besteht ein Zusammenhang zwischen der Dicke des Oberflächenfilms und den Intensitätsverhältnissen zwischen dem vom Oberflächenfilm und vom Substrat erzeugten AE-Peaks. Unter der Voraussetzung, dass ein kontinuierliches Wachstum vorliegt, gelten die gleichen Gesetze, die in Kapitel 4.1.4 detailliert beschrieben wurden.

4.2 Die Massenspektrometrie (MS)

Zur Massenspektrometrie (MS), wird im Rahmen dieser Arbeit ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) zur Verfolgung der CO₂-Produktion während der laufenden CO-Oxidation genutzt.

Mit Hilfe von Massenspektrometern lassen sich u.a. Partialdrücke von Gasen bestimmen. Sie zerlegen einen Ionenstrahl, der durch vorherige Ionisation der Gase erzeugt wurde, in einzelne Massenkomponten und ermöglichen damit eine Bestimmung der relativen Häufigkeiten von Elementen und Isotopen. Das allgemeine Trennungsprinzip beruht darauf, dass Ionen in einem elektrischen bzw. in einem magnetischen Feld nach dem Quotienten aus Masse m und Ladung q getrennt werden. Diese Ionen werden in diesen Feldern auf Kreisbahnen mit dem Radius r gezwungen. Der Radius der stabilen Kreisbahnen ist direkt proportional zum Quotienten aus Masse und Ladung des ionisierten Gasteilchens.

Das Auflösungsvermögen R eines Massenspektrometers gibt Information darüber, welcher Massenunterschied der zu trennenden Ionen noch feststellbar ist und lässt sich definieren als

$$R = \frac{m}{dm} \quad (4.18)$$

In der UHV-Technik werden zur Trennung und Detektierung einzelner Ionen oftmals *Quadrupolmassenspektrometer* (*Vierpolmassenspektrometer*, *QMS*) verwendet. In diesen werden Elektronen auf etwa 80 bis 100 eV (je nach Typ des QMS) beschleunigt. Sie stoßen dann mit den Gasatomen bzw. den Gasmolekülen zusammen und ionisieren diese durch

Stoßionisation (Abb. 19). Dabei entstehen meist einfach positiv geladene Ionen nach folgendem Muster:



Negativ geladene Ionen entstehen bei dieser Stoßionisation mit signifikant geringerer Wahrscheinlichkeit. Da die zur Stoßionisation benötigten Elektronen Energien zwischen 80 und 100 eV besitzen und zur Ionisation der Gasmoleküle, je nach Art des Gasteilchens, nur Energien zwischen ca. 5 und 20 eV benötigt werden, können die ionisierten Gasmoleküle auch an labilen Bindungsstellen noch zusätzlich brechen. Des Weiteren ist auch mit geringer Wahrscheinlichkeit eine doppelte Ionisation möglich. Je größer die untersuchten Moleküle sind, umso mehr Bruchstücke (so genannte Fragmente) und auch isotopebedingte Besonderheiten können auftreten. Solche teilchenspezifischen Fragmentmuster vieler Gase sind in Tabellenwerken zu finden (z.B. [STE74]) und können zur Spektrenauswertung verwendet werden. Weiterhin hängen die detektierten Signalhöhen der einzelnen Fragmente noch von den Betriebsbedingungen des Massenspektrometers und von der es umgebenden UHV-Apparatur (z.B. von der Pumpgeschwindigkeit der Vakuumpumpen) ab.

Die so erzeugten Ionen durchfliegen ein elektromagnetisches Feld, das von vier stabförmigen Elektroden, die parallel zueinander verlaufen und deren Schnittpunkte mit einer zum Zylinder senkrechten Ebene ein Quadrat bilden, erzeugt wird (Abb. 19).

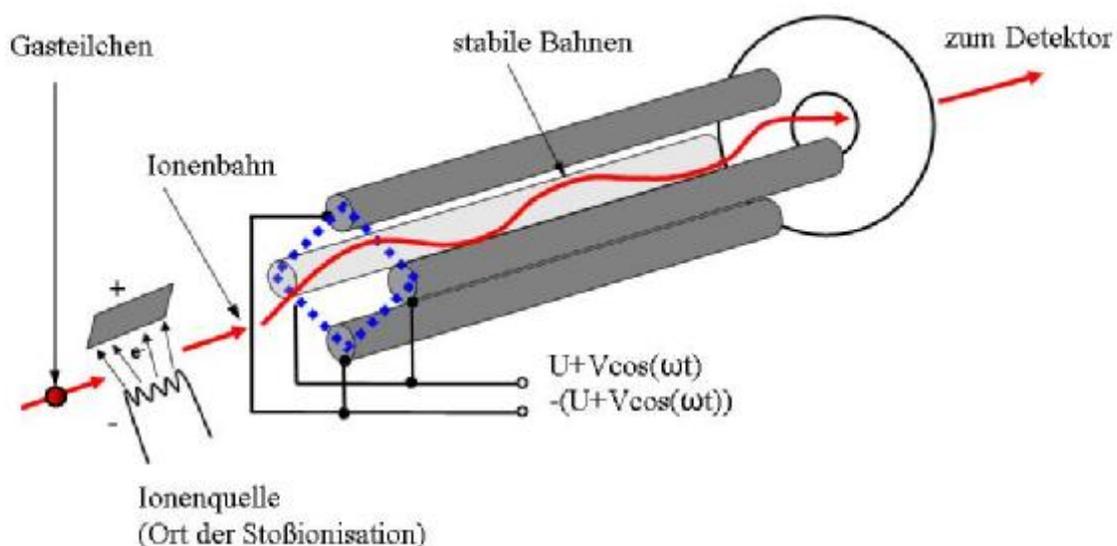


Abb. 19: Schematische Darstellung eines Quadrupolmassenspektrometers (QMS) mit aufgeführter stabiler Ionenbahn im Massenfilter (basiert auf [HEN94]).

Die jeweils gegenüberliegenden Stabelektroden sind elektrisch miteinander verbunden und liegen auf gleichem Potential (Abb. 19). Um die durch Stoßionisation erzeugten Kationen detektieren zu können, liegt die Ionisierungskammer gegenüber dem Quadrupolanalysator auf einem positiven Potential. Diese Potentialdifferenz zwischen Ionisierungskammer und Analysator bestimmt die kinetische Energie der Ionen. Das elektrische Quadrupolfeld kann mit Hilfe der Mathieuschen Differentialgleichungen beschrieben werden. Aus den Lösungen dieser Differentialgleichungen folgt, dass man die an den Quadrupolelektroden anliegende Spannung so einstellen kann, dass nur Ionen mit einem bestimmten Ladungs-Masseverhältnis (q/m) den Quadrupolanalysator auf stabilen Bahnen (Abb. 19) durchqueren und damit den Detektor erreichen können (Massenfilter). Alle anderen Ionen bewegen sich auf instabilen Bahnen und können damit nicht den Detektor erreichen. Da der Nachweisstrom sehr gering ist, werden zur Verstärkung dieses Nachweisstroms vielfach Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verwendet. Prinzipiell erfolgt die Signalverstärkung im SEV nach folgendem Prinzip: Das zu detektierende Ion wird zuerst auf eine spezielle Elektrode, die so genannte Konversionsdynode gelenkt und schlägt aus dieser ein oder mehrere Elektronen heraus. Diese Elektronen werden dann durch eine Reihe von weiteren Dynoden beschleunigt und schlagen beim jeweiligen Aufprall mit den einzelnen Dynoden zwischen ein und drei weitere Elektronen heraus. Dadurch kommt es zu einer lawinenartigen Vermehrung der Elektronen. Der Verstärkungsfaktor des SEVs lässt sich durch die anliegende Potentialdifferenz zwischen den einzelnen Dynoden regeln.

4.3 Die Rastertunnelmikroskopie (STM)

Beim Rastertunnelmikroskop (engl. Scanning-Tunnelling-Microskop; STM), für dessen Entwicklung (1982) Binning und Rohrer 1986 den Nobelpreis für Physik bekamen, wird eine sehr feine, atomar scharfe Metallspitze sehr nah ($d \leq 1 \text{ nm}$) an die Probeoberfläche herangeführt (Abb. 20) [BIN82].

Zwischen Probe und Metallspitze wird eine Spannung angelegt, die so genannte *bias*-Spannung (Vorspannung). Obwohl sich die Probenoberfläche und die STM-Spitze nicht berühren, sondern durch eine Vakuumbarrriere voneinander getrennt sind, fließt ein Strom, der so genannte Tunnelstrom I_T . Die Größe des Tunnelstromes hängt zum einen vom Abstand zwischen Probe und Spitze und zum anderen von der Elektronendichte der untersuchten Stelle ab.

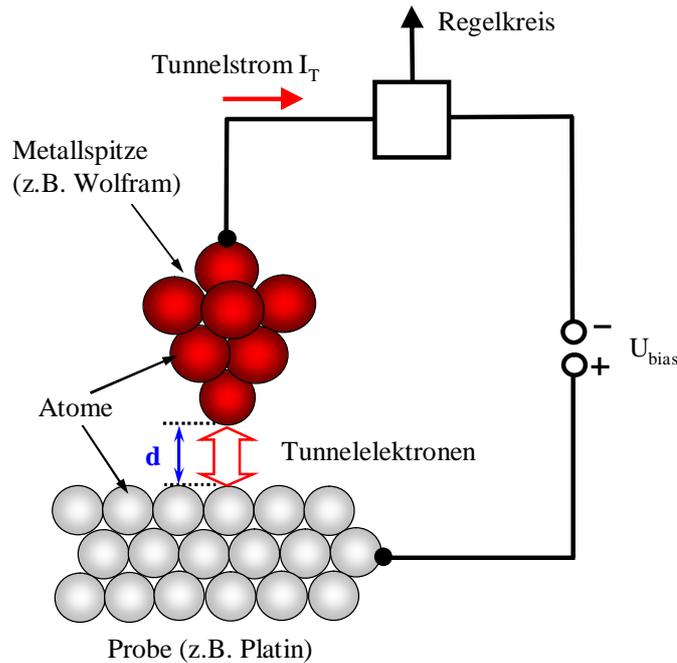


Abb. 20: Funktionsprinzip des Rastertunnelmikroskops mit schematisch dargestelltem Regelkreis. d stellt den Abstand zwischen Probe und Spitze dar.

Bei kleinen Vorspannungen und kleinen Abständen zwischen Probe und Spitze gilt [HEN94]:

$$I_T \sim U_{bias} \cdot \exp(-A \cdot \bar{\Phi}^{\frac{1}{2}} \cdot d) \quad (4.20)$$

Dabei sind: I_T : Tunnelstrom

U_{bias} : Vorspannung

A : Konstante

$\bar{\Phi}$: mittlere Potentialbarrierenhöhe

d : Abstand zwischen Probe und Spitze.

Man bestimmt durch Messen des Tunnelstromes grundsätzlich die lokale elektronische Zustandsdichte der Oberfläche (engl. Local Density of States; LDOS). Daraus ergibt sich, dass ein STM-Bild nicht die Oberflächenstruktur im gewöhnlichen Sinne darstellt, sondern Flächen konstanter lokaler Zustandsdichte. Diese hängt zum einen von der Topografie und zum anderen von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an der Oberfläche, sowie von deren Verteilung auf verschiedene Zustände ab.

Das Auftreten des in Gleichung (4.20) eingeführten Tunnelstroms I_T kann mit Hilfe des *quantenmechanischen Tunneleffekts* erklärt werden. Im Gegensatz zum klassischen Teilchenbild wird quantenmechanisch ein Elektron durch eine Wellenfunktion $\Psi(r)$, die der Schrödinger-Gleichung unterliegt beschrieben. Es gilt die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} \cdot \Psi(r) + V(r) \cdot \Psi(r) = E \cdot \Psi(r) \quad (4.21)$$

Dabei sind: $\Psi(r)$: dreidimensionale Wellenfunktion des Elektrons

$V(r)$: Potential

E : Energieeigenwert des Energieoperators.

Im Falle einer Potentialbarriere endlicher Höhe und Breite, gilt für eine von links einlaufende Welle (siehe Abb. 21) als allgemeine Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung:

$$\Psi(r) = \begin{cases} A_1 \cdot e^{-ikr} + A_2 \cdot e^{ikr} & , \text{ falls } x \leq 0 & , \text{ (I)} \\ B_1 \cdot e^{-kr} + B_2 \cdot e^{kr} & , \text{ falls } 0 < r \leq a & , \text{ (II)} \\ C_1 \cdot e^{-ikr} & , \text{ falls } x > a & , \text{ (III)} \end{cases} \quad (4.22)$$

mit den Wellenzahlen $k = \frac{\sqrt{2m \cdot E}}{\hbar}$ für die Bereiche (I) und (III) $k = \frac{\sqrt{2m \cdot (V_0 - E)}}{\hbar}$ für (II).

Unter Berücksichtigung der Stetigkeitsbedingungen der Wellenfunktion $\Psi(r)$ ergibt sich aus (4.22) im klassisch verbotenen Bereich (siehe Abb.21) jedoch eine von Null verschiedene Lösung. Es ergibt sich:

$$\Psi(r) = \Psi(r=0) \cdot e^{-kr} \quad (4.23)$$

Damit hat das Elektron innerhalb der Potentialbarriere (Bereich II) eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit und kann somit den klassisch verbotenen Bereich durchtunneln (Tunneleffekt).

Das Tunneln eines Elektrons durch eine Barriere (Abstand) im Angström-Bereich zwischen einer Spitze und der Probe im Vakuum wurde schon 1961 von John Bardeen mit Hilfe eines zeitabhängigen, störungstheoretischen Ansatzes erster Ordnung beschrieben [BAR61]. Zuerst wird das Metall-Isolator-Metall-Kontaktsystem (Spitze-Vakuum-Probe) in zwei Untersysteme mit den Wellenfunktionen Ψ_v (Spitze) und Ψ_μ (Probe) aufgeteilt.

Für jedes der beiden Teilsysteme wird die stationäre Schrödingergleichung zur Bestimmung der stationären Zustände der beiden Wellenfunktionen Ψ_v und Ψ_μ gelöst. Der Tunnelvorgang wird dann als zeitliche Störung angesehen, wenn es zu einem Übergang eines Elektrons im Anfangszustand Ψ_μ (in der Probe) in den Endzustand Ψ_v (in der Spitze) kommt.

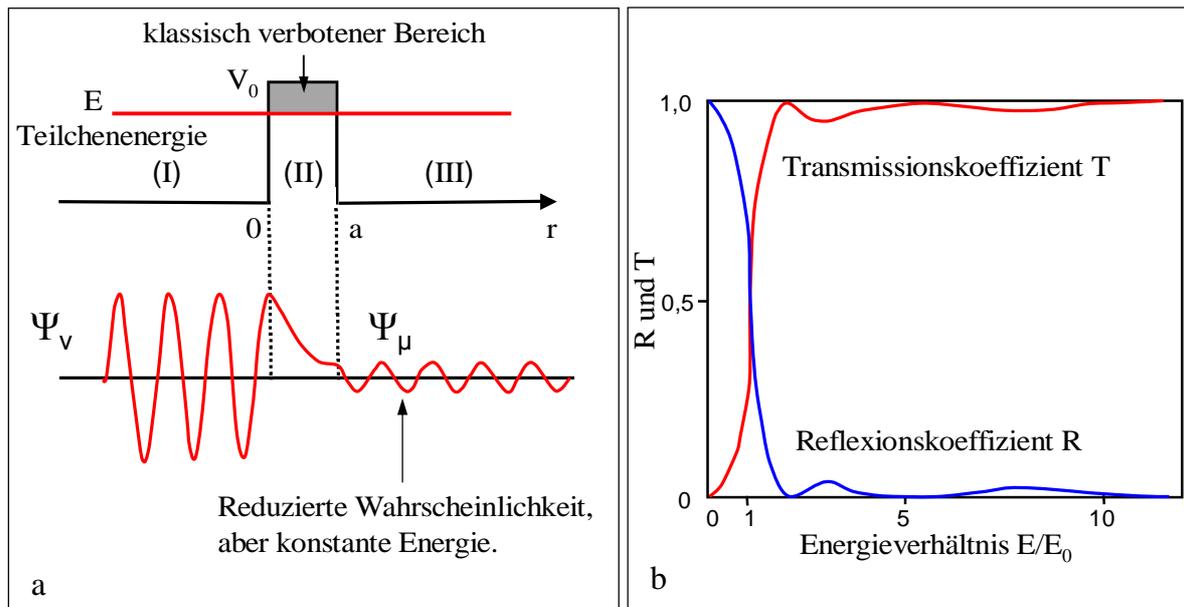


Abb. 21: Beschreibung des quantenmechanischen Tunnelleffekts. Dargestellt sind in (a) die Realteile der Wellenfunktion der einfallenden Welle (Ψ_v) und der aus der Potentialbarriere (klassisch verbotener Bereich) austretenden Welle (Ψ_μ). Die Potentialbarriere stellt für die Anwendung beim STM das Vakuum dar. In (b) sind die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten an einer rechteckigen Potentialbarriere als Funktion der Einfallenergie für den Tunnelleffekt dargestellt (basiert auf [DEM05]).

Der Hamilton-Operator für das Gesamtsystem ergibt sich als Summe aus den Hamilton-Operatoren der Teilsysteme und dem so genannten Störoperator. Es gilt:

$$H_G = (H_n + H_m) + H_S \quad (4.24)$$

Dabei sind: H_G : Hamilton-Operator für das Gesamtsystem

H_n : Hamilton-Operator für das Teilsystem aus Spitze und Isolator (Vakuum)

H_m : Hamilton-Operator für das Teilsystem aus Probe und Spitze

H_S : Störoperator.

Bei Bardeens Ansatz gilt mit Fermis Goldener Regel für den Tunnelstrom I_T :

$$I_T = \frac{2p \cdot e}{\mathbf{h}} \sum_{m,n} |M_{mn}|^2 \cdot r(E_m) \quad (4.25)$$

Dabei sind: I_T : Tunnelstrom

e : Elementarladung; ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

\mathbf{h} : Plancksches Drehimpulsquantum; ($\mathbf{h} = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Js)

$|M_{mn}|$: Betrag des Tunnelmatrixelements

$r(E_m)$: Endzustandsdichte.

Auf Grund der in Gleichung (4.25) enthaltenen Zustandsdichte des Endzustandes (Spitze) ist es bei diesem Ansatz unabdingbar, die atomare Beschaffenheit der STM-Spitze zu kennen.

Eine wesentliche Vereinfachung stellt die 1985 aufgestellte Theorie nach Tersoff und Hamann dar [TER83, TER84], bei der die Spitze als ein Atom mit linearer elektronischer Zustandsdichte und kugelsymmetrischer Wellenfunktion eines s-Orbitals angenommen wird. Unter Annahme gleicher Austrittsarbeiten Φ von Spitze und Probe gilt nach Tersoff und Hamann bei kleinen *bias*-Spannungen und tiefen Temperaturen für den Tunnelstrom I_T :

$$I_T = \frac{32p^3}{\hbar} \cdot e^2 \Phi^2 U_B D_S \cdot \frac{R^2}{k^4} \cdot e^{2kR} \cdot \sum_n |\Psi_n|^2 \cdot d(E_n - E_F) \quad (4.26)$$

Dabei sind: I_T : Tunnelstrom

e : Elementarladung; ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

\hbar : Plancksches Drehimpulsquantum; ($\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Js)

Φ : Austrittsarbeit

U_B : *bias*-Spannung

D_S : Zustandsdichte pro Einheitsvolumen der Spitze

k : Abklingkonstante

R : Radius der Spitze (des Spitzenatoms)

Ψ_n : Wellenfunktion des Endzustands (Spitze)

E_F : Fermi-Energie.

In Gleichung (4.26) entspricht der letzte Term der Zustandsdichte des Fermi-Niveaus der Probenoberfläche D_v . Es gilt:

$$D_v = \sum_n |\Psi_n|^2 \cdot d(E_n - E_F) \quad (4.27)$$

Der Nachteil dieser Theorie ist, dass sie streng genommen nur für kleine *bias*-Spannungen gilt, was für die Untersuchung von Halbleitern und die Interpretation der STM-Bilder problematisch ist, da dort höhere *bias*-Spannungen angelegt werden müssen.

Bei Verwendung von höheren Vorspannungen, die zur Überbrückung von großen Bandlücken innerhalb des Probenmaterials benötigt wird, nutzt man die Wentzel- Kramers- Brillouin-Näherung (WKB-Näherung) [HAM94a].

Die gesamte Abbildung der Oberfläche, genauer die Abbildung der lokalen Zustandsdichten (engl. Local Density of States (LDOS)), im Realraum entsteht beim Rastertunnelmikroskop nicht wie z.B. beim Lichtmikroskop „auf einmal“, sondern durch das schrittweise „Abtasten“ (auch „Abrastern“) der Probe. Dazu ist eine sensible Steuerung der

Spitze notwendig, da diese hinreichend langsam und genau über die Probenoberfläche gezogen werden muss. Dies erfolgt mit Hilfe von Piezo-Kristallen, die in eine sensible elektrische Spitzensteuerung integriert sind (Abb. 22).

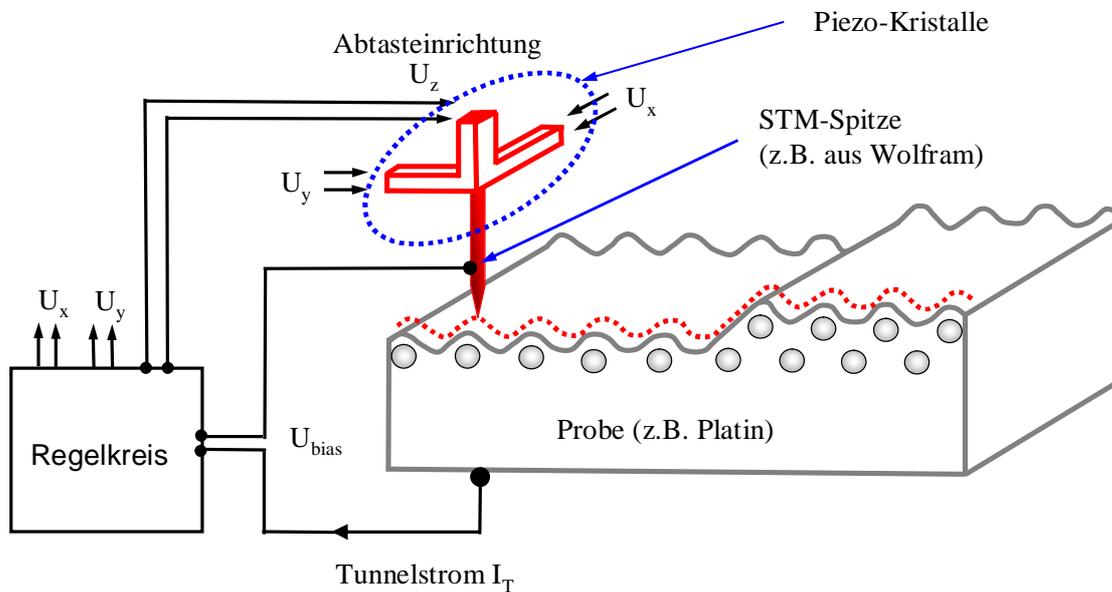


Abb. 22: Abtastung der Oberfläche mit Hilfe eines STMs mit eingezeichneter Piezo-Steuerung [HEN94].

Legt man an diese Piezo-Kristalle eine elektrische Spannung an, so erfolgt eine Verformung der Kristalle. Diese Verformung ist in erster Näherung proportional zur angelegten Spannung. Ein typischer Wert ist eine Längenänderung von etwa $1 \mu\text{m}$ pro 100 V Spannungsänderung. Das STM kann in zwei verschiedenen Messmodi betrieben werden. In einem Messmodus wird der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant gehalten (engl. Constant Height Mode (CHM)), im anderen der Tunnelstrom (engl. Constant Current Mode (CCM)). Wird die Höhe der STM-Spitze konstant gehalten, erfolgt dieses, indem man die Regelschleife (siehe Abb. 22) ausschaltet. Da der gemessene Tunnelstrom exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt (vgl. (4.20)), werden schon sehr kleine Höhenunterschiede stark sichtbar. Dadurch wird ein sehr kontrastreiches Bild aufgenommen. Dieser Messmodus sollte allerdings nur bei sehr glatten Proben (wie z.B. nahezu perfekten Einkristallen) verwendet werden, da es dabei leicht zu einer Kollision zwischen Spitze und Probe kommen kann. Deshalb wird in der Praxis meist der CCM verwendet. Im CCM-Modus wird durch den Regelkreis die Regelspannung in z-Richtung am Piezo-Geber (vgl. Abb. 22) so eingestellt, dass der Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe konstant gehalten wird. Dies erfordert aber ein ständiges Nachregeln der z-Koordinate der Messsonde. Das Nachregeln erfolgt durch einen Soll-Ist-Wert-Vergleich der z-Spannung am Piezo-Kristall. Trägt man diese Regelbewegung der STM-Spitze über die lateralen Bewegungen, also über die x- und y-

Koordinaten auf, so erhält man Flächen konstanter Tunnelwahrscheinlichkeiten. Bei konstanter Höhe der Tunnelbarriere gibt das so entstandene STM- Bild in guter Näherung die Oberflächentopographie der untersuchten Probe wieder.

5. Experimentelles

5.1 Verwendete Apparatur

5.1.1 Allgemeiner Aufbau der verwendeten UHV-Apparatur

Die experimentellen Untersuchungen wurden in einer aus Edelstahl bestehenden komplexen UHV-Apparatur mit integrierten oberflächensensitiven Analysemethoden (XPS, UPS, STM, AFM, LEED, AES) durchgeführt. Diese UHV-Apparatur besteht aus drei miteinander verbundenen Vakuumkammern und ist in Abb. 23 abgebildet.

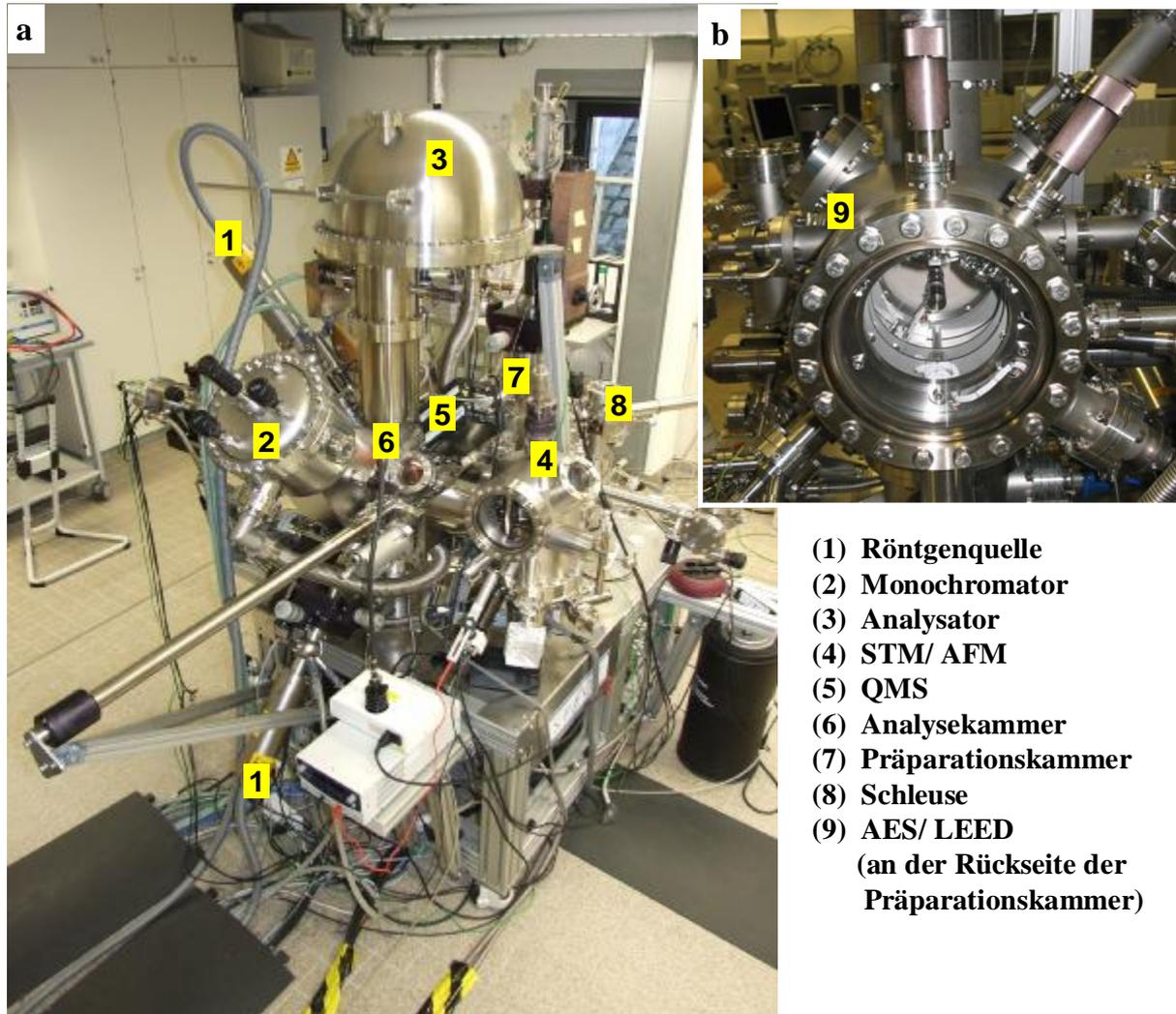


Abb. 23: Verwendete UHV-Apparatur: (a) Komplettansicht mit Röntgenquelle, hemisphärischem Analysator, Rastertunnelmikroskop, Quadrupolmassenspektrometer. (b) Rückansicht der Präparationschamber: AES/ LEED – Kombinationsgerät.

Die Präparationschamber (hintere Kammer in Abb. 23 a (7)) ist mit einer Schleuse (Abb. 23 a (8)) zum Probentransfer ins Vakuum verbunden. Diese Schleuse wird mit Hilfe einer Turbo-

molekularpumpe (*TMU 071 P; Pfeiffer Vacuum*) mit vorgeschalteter Rotationspumpe (*RV5; BOC EDWARDS*) evakuiert. Der Schleusenbasisdruck liegt bei ca. $3,0 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Die Präparations- und die Analysechamber (vordere Chamber in Abb. 23 a (6)) werden jeweils durch eine, bei Bedarf zugeschaltete, Turbomolekularpumpe (*TMU 261; Pfeiffer Vacuum*) mit vorgeschalteter Membranvakuumpumpe (*MVP 035-2; Pfeiffer Vacuum*), eine Ionengetterpumpe (*Vaclon Plus 300 Star Cell; VARIAN*) und eine Titansublimationspumpe (*VARIAN*) gepumpt. Der Druck in beiden Kammern wird mit Hilfe eines Bayard-Alpert-Vakuummeters (*Ionization Gauge 274; GRANVILLE-PHILLIPS*) gemessen. Der Basisdruck in der gesamten UHV-Apparatur liegt bei 10^{-10} mbar. Um externe Vibrationen (z.B. Gebäudeschwingungen) abzufangen, ist der Boden, auf dem das Gerät steht, seismisch entkoppelt.

Die Überführung der Probe von der Schleuse bzw. von der Präparations- zur Analysechamber erfolgt mit Hilfe eines speziellen magnetisch manipulierbaren Transferwerkzeugs. In beiden Kammern besteht die Möglichkeit die Probe kontrolliert zu heizen (bis 1400 K) bzw. abzukühlen (mit flüssigem Stickstoff bis ≈ 100 K), wobei gleichzeitig der Einsatz der in die UHV-Apparatur integrierten Analysemethoden gewährleistet ist. In der Messposition in der Analysechamber kann die Temperatur von 100 K durch Kühlung mit flüssigem Helium sogar unterschritten werden. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Chromel-Alumel-Thermoelement, welches an einen Temperaturregler (*SH 100; SPECS*) angeschlossen ist. Damit kann die Probentemperatur mit einer Genauigkeit von ± 1 K eingestellt, gemessen bzw. konstant gehalten werden.

Zur Probenpräparation befindet sich eine Ar^+ -Sputterquelle (*IQE 11/35, SPECS*) in der Präparationschamber. Um Cer auf die Einkristalloberflächen aufdampfen zu können, befindet sich in der Präparationschamber ein Cer-Verdampfer (*Focus UHV-Evaporator EFM 3/4; OMICRON*), der so angebracht ist, dass es möglich ist, während des Aufdampfens von Cer die Probe zu heizen bzw. zu kühlen. Zusätzlich befindet sich in dieser Chamber ebenfalls ein AES/LEED- Kombinationsgerät (*ErLEED; SPECS*), welches z.B. zur anschließenden Probencharakterisierung genutzt werden kann (Abb. 23 b (9)). Des Weiteren ist an die Präparationschamber eine Quarzkristall-Mikrowaage (engl. quartz crystal microbalance (*QCM*); *SQM-160; Sigma instruments*) angeschlossen, mit der prinzipiell eine Schichtdickenbestimmung von aufgedampften Oberflächenschichten und eine Kontrolle der Aufdampftrate erfolgen kann.

Für die Anregung der Photoemission für die XPS- Untersuchungen sind an der Messchamber (Abb. 23 a (1)) zwei Röntgenquellen angeschlossen: Eine nichtmonochromatische Röntgen-

quelle mit einer Al/Mg-Doppelanode (*Focus 500 XR 50; SPECS*) und eine monochromatische Röntgenquelle mit einer Al/Ag-Doppelanode (*Focus 500 XR 50 M; Monochromator; SPECS*). Als Analysator für die emittierten Photoelektronen wird ein hemisphärischer Analysator (*PHOIBOS 150; SPECS*) verwendet. Des Weiteren befindet sich in der Analysechamber ein Quadrupolmassenspektrometer (*LM 78; mks*), mit dem zum einen eine Restgasanalyse durchgeführt und zum anderen die CO_2 -Produktion während der in der Arbeit untersuchten katalytischen CO-Oxidation verfolgt werden kann.

Zur mikroskopischen Oberflächenuntersuchung befindet sich ein kombiniertes STM/AFM-Gerät (*Variable Temperature UHV STM/AFM; OMICRON*) an der Analysechamber (Abb. 23 a (4)), welches durch eine zusätzliche Ionisationspumpe (*Vaclon Plus 20 Diode; VARIAN*) evakuiert werden kann. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten *in situ*-Messungen zur CO-Oxidation wird die UHV-Apparatur als ein Reaktor mit konstantem Gasfluss (constant flow reactor) betrieben.

5.1.1 Gaseinlasssystem und verwendete Gase

An die Präparationschamber sind jeweils eine CO - und eine O_2 -Gasflasche über ein Leck-Ventil (*Variable Leak Valve; VARIAN*) angeschlossen. Für *in situ*-Oxidationen ist an der Analysechamber ein Leck-Regelventil (*Ganzmetall-Regelventil UDV 140; Pfeifer Vacuum*) mit direkt zur Probe gerichtetem Ventilausgang angebaut. Bei diesem Ventil kann der Winkel zwischen Probenoberfläche und Ventilausgang, sowie der Abstand zwischen Probe und Ventilausgang verändert werden. Diese spezielle Anordnung ist in Abb. 24 dargestellt.

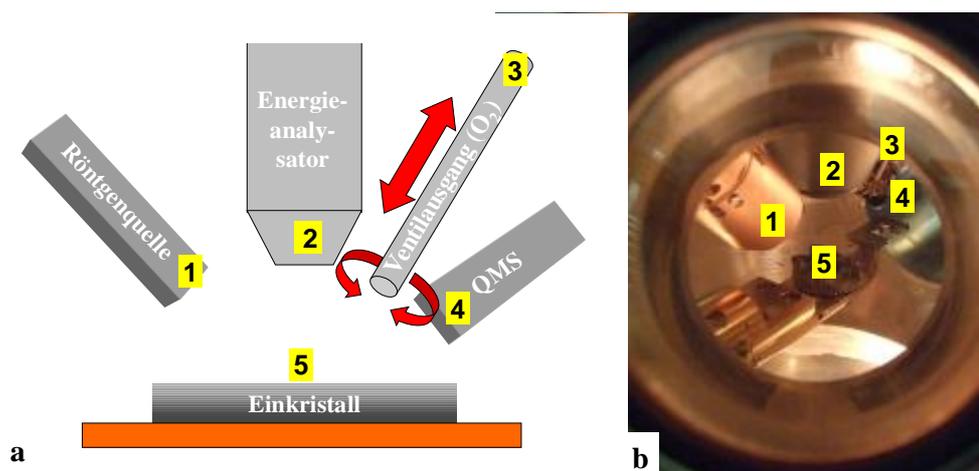


Abb. 24: (a) Schematische Darstellung der Position des Gaseinlasssystems in der Messposition der Analysechamber. (b) Verwendete Anordnung für *in situ*-Oxidationen in der Analysechamber. Der in allen drei Raumrichtungen bewegliche Ventilausgang ist an eine Sauerstoffgasflasche angeschlossen und kann direkt auf die Probe gerichtet werden.

Die Reinheit der in den Experimenten verwendeten Gase beträgt 99,997 % von CO und 99,9995 % (Präparationskammer) und 99,9998 % (Analysekammer) von O₂. Alle Al-Gasflaschen mit je einem Volumen von 1 Liter wurden von der Firma Linde bezogen.

Das direkt neben dem Ventilausgang montierte QMS ermöglicht eine genaue Partialdruckmessung während der *in situ*-Messungen via XPS.

Bei den Messungen der Reaktionsraten wird der Ventilausgang so weit von der Probe entfernt und von der Probe weggedreht, dass ein ideales Mischungsverhalten der Reaktanden (O₂ und CO) vorausgesetzt werden kann. Es kommt dabei also nicht zum Kapillareffekt, d.h. der Partialdruck des Sauerstoffs auf der Probenoberfläche ist nicht höher als in der übrigen Kammer, was durch detaillierte Druckmessungen im Rahmen der Druckmessungskalibrierung belegt werden konnte.

5.2 Reinigung der Einkristalle und Probenpräparation

Bei den experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit werden ein Pd(111)-Einkristall mit einem Durchmesser von 7.25 mm und einer Dicke von 1 mm, ein Pt(111)-Einkristall mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1 mm, sowie ein Cu(111)-Einkristall einer Stärke von 1 mm und einem Durchmesser von 10 mm genutzt. Alle Kristalle wurden von der Firma *Matek* bezogen.

5.2.1 Reinigung und Präparation des Pt(111)-Einkristalls

Die Hauptverunreinigungen von Platinoberflächen, wie z.B. Pt(111), sind Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Calcium, Silizium, Chlor und Sauerstoff [MUS82].

Zur Reinigung und Präparation einer atomar sauberen Pt(111)-Einkristalloberfläche wird folgende Prozedur verwendet:

Zuerst erfolgt ein Ar⁺-Sputtern mit einer Energie von 1500 eV und einem Emissionsstrom von 6,0 mA bei einem Argonpartialdruck von $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar für 15 min. Nach dem Sputterzyklus wird die Probe im UHV für 5 min bei 1273 K geheizt, um eine wohlgeordnete (111)-Oberfläche zu erzeugen. Um Spuren von evtl. segregierendem Kohlenstoff zu oxidieren wird die Probe während des Abkühlens im Temperaturbereich zwischen 773 und 473 K einer Sauerstoffatmosphäre von $5,0 \cdot 10^{-8}$ mbar ausgesetzt. Nach mehreren Wiederholungen des kompletten Präparationszyklus wird die Qualität der kristallographischen Struktur mit scharfen hexagonalen LEED-Strukturreflexen der (111)-Oberfläche bestätigt. Mit Hilfe von

XPS, AES und STM sind nach dieser Prozedur keine Verunreinigungen mehr detektierbar (siehe Kapitel 6.4.1.1).

5.2.2 Reinigung und Präparation des Pd(111)-Einkristalls

Für Pd(111)- Oberflächen sind vor allem Kohlenstoff und Schwefel als gewöhnliche Verunreinigungen bekannt [MUS82]. Diese Verunreinigungen können aus dem Kristall an die Oberfläche segregieren.

Die Präparation der atomar sauberen Pd(111)-Oberfläche erfolgt nach folgender Prozedur: Zuerst erfolgt ein Ar^+ -Sputtern (15 min), wobei die Ar^+ -Ionen auf eine Energie von 500 eV beschleunigt werden. Dabei beträgt der Emmisionsstrom 6,0 mA und der Partialdruck des Argons $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar. Nach jedem Sputtervorgang wird die Probe im UHV für 5 min bei 1173 K geheizt, um eine wohlgeordnete (111)- Oberfläche zu erhalten. Zusätzlich wird die Probe, nach mehrmaliger Wiederholung dieser Prozedur, noch für 72 h bei 873 K in einer Sauerstoffatmosphäre ($p_{\text{O}_2} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar) geheizt, welches wieder von einem Sputtervorgang (Energie 500 eV, Emmisionsstrom 6,0 mA, $p_{\text{Ar}^+} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar) mit anschließendem Heizen im UHV (5 min bei 1173 K) gefolgt wird. Direkt nach mehrmaliger Wiederholung dieser gesamten Reinigungsprozedur sind keine Verunreinigungen mit Hilfe von XPS, AES und STM mehr detektierbar. Des Weiteren wird die Qualität der kristallographischen Struktur mit scharfen hexagonalen LEED- Strukturreflexen bestätigt.

5.2.3 Reinigung und Präparation des Cu(111)-Einkristalls

Die Hauptverunreinigungen von Kupfereinkristallen sind Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff [MUS82]. Für Cu(111) sind zusätzlich noch Verunreinigungen von Chlor und Stickstoff bekannt [MUS82, JEN71].

Der verwendete Cu(111)- Einkristall wird nach folgender Prozedur präpariert: zuerst erfolgt ein Ar^+ -Sputtern mit einer Energie von 1500 eV mit einem Emisionsstrom von 5,0 mA bei einem Argonpartialdruck von $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar für 15 min. Im Anschluss daran wird, um eine wohlgeordnete (111)-Oberfläche zu erhalten, der gesputterte Einkristall im UHV bei 970 K für 5 min geheizt. Die Qualität der kristallographischen Struktur der Cu(111)-Oberfläche wird mit scharfen hexagonalen LEED-Strukturreflexen überprüft. Nach mehreren Zyklen der kompletten Reinigungsprozedur sind mit Hilfe von XPS, AES und STM keine Verunreinigungen mehr auf der Kristalloberfläche detektierbar.

5.3 Präparation der verwendeten inversgeträgerten Modellsysteme

5.3.1 Bestimmung der Aufdampfrate

Um eine wohldefinierte Ceroxid-Submonoschicht auf die verwendeten Substrate (Pt(111), Pd(111) und Cu(111)) gezielt aufbringen zu können, ist eine Bedeckungsgradkalibrierung des Ceroxids und eine Kalibrierung der Aufdampfrate notwendig. Diese Kalibrierung erfolgt mit Hilfe der AES. Da sich die AE-Peaks des Cers und des Platins im AE-Spektrum überlagern, erfolgt die Schichtdickenkalibrierung auf einem Cu(111)-Einkristall. Dazu wird schrittweise Cer in äquidistanten Zeitintervallen auf die atomar saubere Cu(111)-Oberfläche aufgedampft und die dazugehörigen AE-Spektren aufgenommen (Abb. 25).

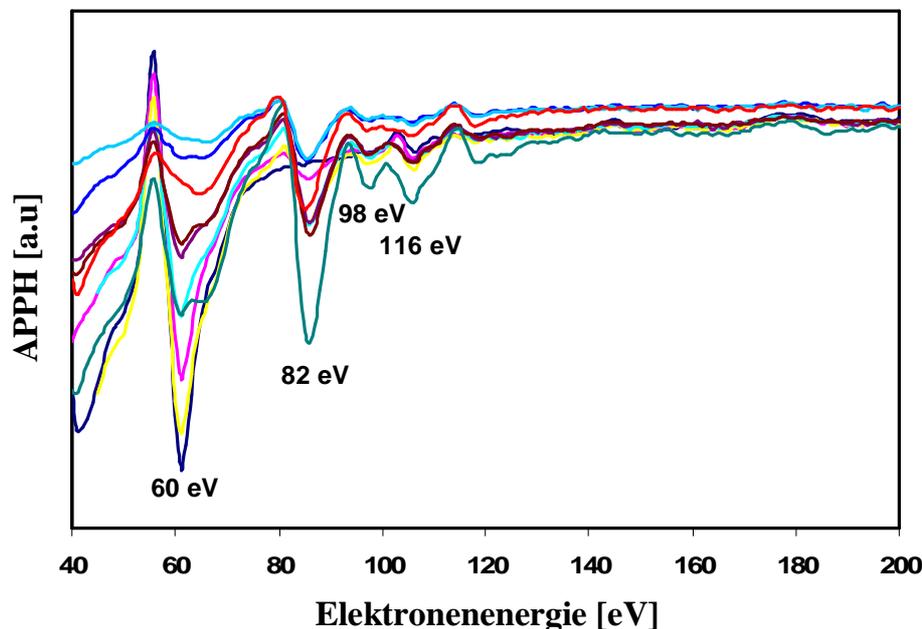


Abb. 25: Darstellung verschiedener Auger-Peak-zu-Peak-Höhenverhältnisse, d.h. verschiedener differentieller Verhältnisse zwischen den Höhen der auftretenden AE-Peaks (APPH), als Funktion der Elektronenenergie während des Aufdampfens des Cers auf Cu(111) zur Kalibrierung der Schichtdicke. Es sind die Energien für Cu (60 eV) und für Ce (82, 98 und 116 eV) aufgeführt.

Das Cer wird während des Kalibrierungsvorgangs bei konstantem Cer-Flux ($\approx 2,7 \mu\text{A}$) bei einer Leistung von 50 W in Zeitintervallen von jeweils 30 s aufgedampft. Aus den AES-Messungen nach den verschiedenen Aufdampfzeitintervallen ergibt sich die APPH-Abhängigkeit von der Aufdampfzeit (Abb. 26), was (unter Annahme eines annähernd schichtweisen Cer-Wachstums auf Cu(111)) zur Schichtdickenkalibrierung genutzt werden kann.

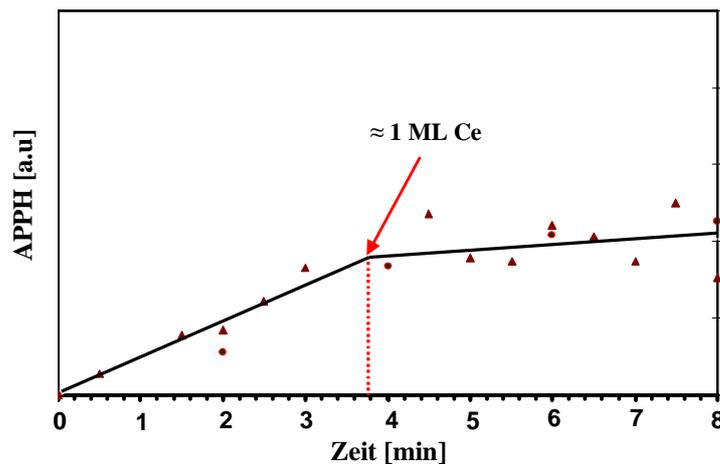


Abb. 26: Aus den aufgenommen AE-Spektren bestimmte Kalibrierungskurve (APPH als Funktion der totalen Aufdampfzeit) zur Schichtdickenbestimmung des aufgedampften Cers. Da bei der AES nahezu nur die erste Atomlage spektroskopiert wird und sich damit ab der ersten Cer- Monolage sich das Ce-Cu-AE-Peakverhältnis nicht mehr ändert, korrespondiert der Knick in der Kurve mit einer Bedeckung von ≈ 1 ML.

Aus dieser Kalibrierkurve (Abb. 26) ergibt sich, dass die Bedeckung linear mit der Aufdampfzeit verknüpft ist und dass nach ≈ 3 min und 50 s eine Monolage (1 ML) erreicht wird. Daraus ergibt sich eine Aufdampfrate von $\approx 0,25$ ML/min. Da eine direkte Proportionalität zwischen Bedeckung und Aufdampfzeit vorliegt, kann man bei konstantem Cer-Flux verschiedene Cer-Bedeckungen durch alleinige und gezielte Variation der Aufdampfzeit erzeugen.

5.3.2 Positionskalibrierung der Einkristalle

Der verwendete Verdampfer (Focus UHV Evaporator EFM 3; *Omicron*) liefert einen annähernd homogenen Cer-Strahl mit einem Durchmesser von etwas mehr als 10 mm. Da die Durchmesser der verwendeten Einkristalle in der gleichen Größenordnung liegen ($d_{\text{Cu}} = 10$ mm, $d_{\text{Pt}} = 10$ mm und $d_{\text{Pd}} = 7,25$ mm) muss eine genaue Positionierung der Aufdampfposition der jeweiligen Einkristalle erfolgen, um für die späteren experimentellen Studien ein homogenes $\text{CeO}_x/\text{Me}_{\text{fcc}}(111)$ -Modellsystem gewährleisten zu können.

Prinzipiell wird Cer auf den jeweiligen Einkristall in einer im Voraus qualitativ bestimmten Ausgangsposition des Kristalls aufgedampft. Zur Homogenitätsfeststellung des erzeugten invertierten Modellsystems wird mit Hilfe der AES ein Oberflächenmapping, d.h. eine

systematische Vermessung des Substrat-Peaks und des Cer-Peaks für verschiedene Stellen (ca. alle 1 mm in zwei Raumrichtungen) auf der jeweiligen Oberfläche, vorgenommen.

Die Positionskalibrierung für das $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ -Modellsystem wurde vor der Aufdampfratenkalibrierung vorgenommen.

Für die katalytisch aktiven Modellsysteme bestehend aus CeO_x -Submonolagen auf $\text{Pt}(111)$ bzw. $\text{Pd}(111)$ soll, auf Grund gewisser systemspezifischer Besonderheiten, im Folgenden kurz die Positionskalibrierung näher beschrieben werden.

5.3.2.1 Positionskalibrierung des $\text{Pd}(111)$ -Einkristalls

Die Positionskalibrierung des $\text{Pd}(111)$ -Einkristalls erweist sich als genauso unkompliziert wie die Positionierung des $\text{Cu}(111)$ -Einkristalls, da bei beiden Systemen keine Überlappung der AE-Signale des Cu bzw. des Pd und des Cers zu verzeichnen sind (Abb. 27).

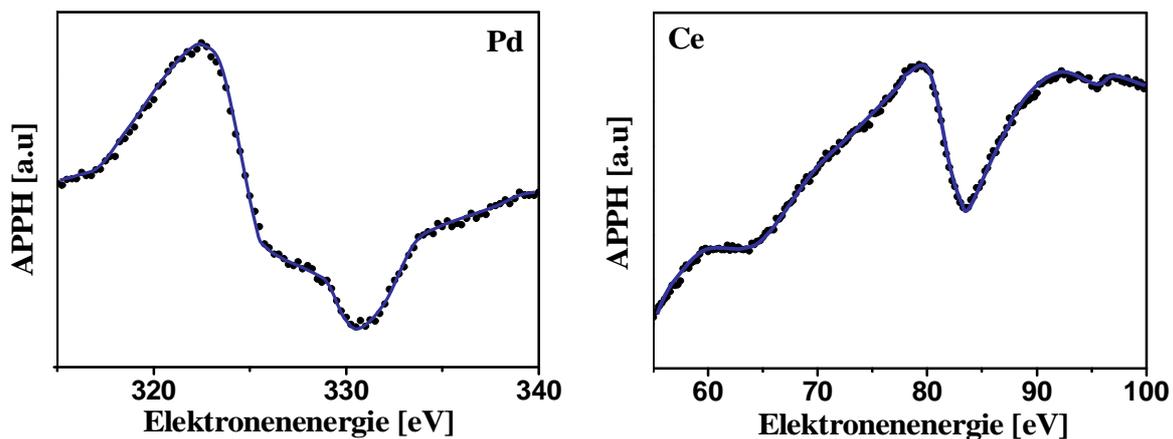


Abb. 27: AE-Spektren für die Positionskalibrierung des $\text{Pd}(111)$ -Einkristalls. *links:* AE-Peak für Pd. *rechts:* AE-Signal für $\approx 0,3$ ML Ce auf $\text{Pd}(111)$.

Mit Hilfe der AES-Messungen wird ein zweidimensionales Oberflächenprofil mit einer Auflösung von ca. 1 mm (Durchmesser des Elektronenstrahls zur Primäranregung) erstellt. Die gegebenenfalls bestimmten Abweichungen der Intensität des Cer-Signals (im Vergleich zur dazugehörigen Pd-Intensität) ermöglichen dann eine Feinjustierung der Aufdampfposition für den $\text{Pd}(111)$ -Kristall, bei der die bedampfte Oberfläche homogen mit Cer bedeckt sein müsste. Nach jedem Zyklus wird das Cer weggesputtert und, in der zuvor korrigierten Position, neu bedampft. Nach mehrmaliger Wiederholung des gesamten Zyklus (Aufdampfen, Mapping und Reinigung des Kristalls) konnte ein homogenes Modellsystem erzeugt werden.

5.3.2.2 Positionskalibrierung des Pt(111)-Einkristalls

Im Gegensatz zum Ce/Cu(111)- und Ce/Pd(111)-System überlagern sich beim Ce/Pt(111)-Modellsystem die am stärksten ausgeprägten AE-Peaks im AE-Spektrum bei ca. 64 eV, was eine Positionskalibrierung erschwert.

Durch diese Superposition der Signale würde man erwarten, dass kein Unterschied zwischen dem reinen Pt und dem mit Cer bedeckten Pt erkennbar ist. Das Cer bzw. Ceroxid allerdings bewirkt, auf Grund von unterschiedlichen elementspezifischen Sensitivitätsfaktoren (siehe z.B. [DAV76]), eine messbare Reduktion des AE-Signals des Platins (Abb. 28).

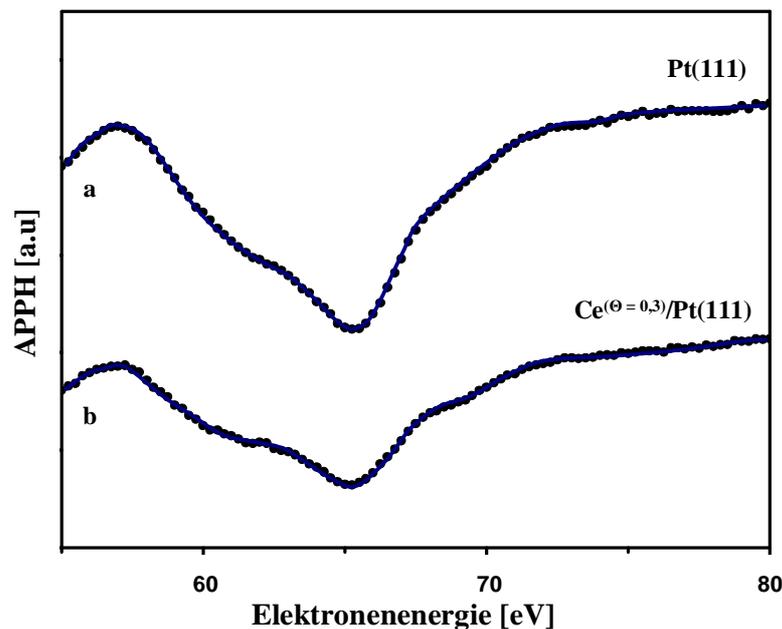


Abb. 28: Vergleich der AE-Peaks (exemplarisch) für (a) Pt(111) und für (b) mit 0,3 ML Cer bedecktes Pt(111). Das Cer bewirkt eine Reduktion des Pt-Signals, die größer ist als die konstruktive Superposition der Einzelintensitäten der Ce- bzw. Pt-Peaks im AE-Spektrum.

Dadurch ist auch für dieses System ein zweidimensionales Oberflächenmapping und damit eine Feinjustierung der Aufdampfposition möglich. Details zur allgemeinen Prozedur sind in Kapitel 5.3.2 zu finden. Nach mehrmaliger Wiederholung des unter 5.3.2.1 beschriebenen Positionierungszyklus konnte ebenfalls eine homogen bedeckte Oberfläche erzeugt werden.

5.4 Präparation der invertierten CeO_x/Me_{fcc}(111)-Modellkatalysatoren

Bei der Präparation der invertierten Modellkatalysatorsysteme ergeben sich einige Probleme. Zum einen muss eine Legierungsbildung zwischen dem aufgedampften Cer und dem Substratmetall (Pt, Pd und Cu) vermieden und zum anderen sollte ein homogenes Inselwachstum der CeO_x-Nanoinselfn auf allen Substraten realisiert werden. Für diese gezielte

Präparation der $\text{CeO}_x/\text{Me}_{\text{fcc}}(111)$ -Modellkatalysatorsysteme werden verschiedene Präparationsmöglichkeiten genutzt, welche im Folgenden näher beschrieben werden.

5.4.1 Präparation der invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatoren

Die Interdiffusion zwischen metallischem Cer und $\text{Pt}(111)$ ist schon bei Raumtemperatur relativ stark ausgeprägt (siehe Kapitel 3.2). Zur Legierungsvermeidung werden zur Probenpräparation zwei verschiedene Präparationswege genutzt. Um besonders kleine wohldefinierte Nanoinseln zu erzeugen, wird das Cer unter UHV-Bedingungen bei einer Oberflächentemperatur von 115 K auf die atomar saubere $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche bei konstantem Cer-Flux ($\approx 2,6 \mu\text{A}$) aufgedampft. Sofort nach dem Aufdampfen wird Sauerstoff mit einem Partialdruck von $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ in die Vakuumkammer eingelassen und der Kristall in dieser Sauerstoffatmosphäre bis auf 300 K geheizt. Dabei kommt es zu einer Oxidation des Cers auf der Oberfläche und eine Legierungsbildung kann vermieden werden.

Eine zweite Möglichkeit ist die Cer-Bedampfung (Cer-Flux $\approx 2,6 \mu\text{A}$) bei Raumtemperatur in einer Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$). Durch die sofortige Oxidation des Cers an der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche während des Aufdampfprozesses kann auch hier eine Interdiffusion zwischen Cer und Platin vermieden werden. Bei diesem Präparationsweg sind die erzeugten CeO_x -Nanoinseln etwas größer als bei der ersten Vorgehensweise (siehe Kapitel 6.2.1).

5.4.2 Präparation der invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-Modellkatalysatoren

Bei der Präparation eines wohldefinierten $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -Modellkatalysators muss die relativ leichte Bildung des sog. *subsurface oxygens* berücksichtigt werden (siehe Kapitel 2.2.2). Im Gegensatz zu den anderen kreierte inversgeträgerten Modellkatalysatoren wird sich dieses spezielle Oberflächenoxid unter den verwendeten Reaktionsbedingungen (während der ablaufenden CO-Oxidation ist die Temperatur teilweise $> 523 \text{ K}$, in Sauerstoffatmosphäre) im $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -Modellsystem bilden. Es wird sich somit ein ternäres System bestehend aus CeO_x -Nanocluster auf mit *subsurface oxygen* modifiziertem $\text{Pd}(111)$ herausbilden. Dieses katalytisch aktive ternäre Modellkatalysatorsystem wird im Folgenden als $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O bezeichnet. Zuerst wird die atomar saubere $\text{Pd}(111)$ -Oberfläche mit dem *subsurface oxygen* saturiert, um eine weitere Ausbildung dieses Oberflächenoxids während der Reaktion zu vermeiden. Dazu wird der Kristall mit Hilfe des Kapillarventils (siehe Abb. 24) in einer Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) 5 min bei 873 K geheizt. Im Anschluss wird

auf dieses saturierte System Cer bei Raumtemperatur in einer Sauerstoffatmosphäre ($p(O_2) = 5.0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$) aufgedampft und in Sauerstoff auf 593 K geheizt. Um einen konstanten Beitrag des *subsurface oxygens* zu gewährleisten, wird eine Erhöhung der CeO_x -Bedeckung durch weitere Cer-Deposition in äquidistanten Zeitabschnitten ohne vorheriges Reinigen der Oberfläche (wegspatzen des CeO_x -Films) erreicht.

5.4.3 Präparation der invertierten $CeO_x/Cu(111)$ -Modellsysteme

Um eine Ce-Cu-Legierungsbildung zu vermeiden, erfolgt die Präparation des wohldefinierten invertierten $CeO_x/Cu(111)$ -Modellsystems in völliger Analogie zur ersten Präparationsvariante, beschrieben unter 5.4.1.

5.5 Bestimmung der Reaktionsraten

Zur Untersuchung der CO-Oxidation auf den Platinmetalleinkristallen und den präparierten $CeO_x/Me_{fcc}(111)$ -Modellkatalysatoren wird das verwendete UHV-System als konstanter Gasflussreaktor betrieben. Auf Grund der relativ geringen Drücke ($< 10^{-5} \text{ mbar}$) kann man nahezu von keinen Zusammenstößen der Gasteilchen in der Gasphase ausgehen. Des Weiteren erfolgen Diffusionsphänomene in der Gasphase sehr schnell und man kann somit von einem idealen Mischungsverhalten der Reaktanden ausgehen. Für konstante Partialdrücke der Reaktanden bei konstanter Pumpgeschwindigkeit ist die Reaktionsrate proportional zum Molenbruch des Kohlendioxids. Bei bekannter Pumpgeschwindigkeit für das Gasvolumen im Reaktor kann man aus den gemessenen CO_2 -Partialdrücken die Reaktionsgeschwindigkeit quantitativ bestimmen. Es gilt:

$$r(CO_2) = \frac{\dot{V} \cdot p_{Aus} \cdot N_A \cdot X(CO_2)}{24,8 \cdot A_{Me(111)}} \quad (5.1)$$

Dabei sind: $r(CO_2)$: Reaktionsrate

\dot{V} : Pumpgeschwindigkeit für das Gasvolumen der Turbomolekularpumpe [$\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]

p_{Aus} : reduzierter Druck am Reaktorausgang (normiert auf Normdruck)

N_A : Avogadro-Konstante ($N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

$X(CO_2)$: Molenbruch des Kohlendioxids in der Gasphase

24.8 : Molvolumen des idealen Gases bei 298 K [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

$A_{Me(111)}$: für die Reaktion zur Verfügung stehende Metalloberfläche [m^2].

Für die im Experiment verwendete Pumpe ist die Pumpgeschwindigkeit druckunabhängig für Gasdrücke kleiner 10^{-3} mbar (alle Experimente wurden bei Drücken unterhalb 10^{-3} mbar durchgeführt). Die Pumpgeschwindigkeit ist abhängig von der Molekülmasse. In der Pumpcharakteristik befinden sich keine Daten für die verwendeten Gase (CO , O_2 und CO_2), deshalb wurden zur Berechnung Pumpgeschwindigkeiten für Moleküle mit vergleichbarer Molekülmasse (N_2 und Ar) mit 59 und $60 \text{ dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ verwendet. Für CO und O_2 (28 und 32 amu) wird die Pumpgeschwindigkeit von N_2 (28 amu) und für CO_2 (44 amu) wird die Pumpgeschwindigkeit von Ar (40 amu) angenommen. Der CO_2 -Molenbruch wird aus den Partialdrücken bestimmt, die mit Hilfe des QMS gemessen werden. Auch die Ionisationsquerschnitte der einzelnen Gase werden bei der Berechnung berücksichtigt.

5.6 Bestimmung der Reaktionshaftkoeffizienten

Die quantitative Bestimmung der Reaktionsrate (siehe Kapitel 5.5) ermöglicht es die Haftwahrscheinlichkeiten der Reaktanden (CO und O_2) zu bestimmen. Diese repräsentieren die Wahrscheinlichkeiten, mit der die auftreffenden Moleküle auf der Oberfläche adsorbieren und dann auf der Oberfläche reagieren. Setzt man voraus, dass jedes Molekül, das auf der Oberfläche adsorbiert mit einem anderen Reaktanden reagiert, dann gilt für die Haftwahrscheinlichkeit der jeweiligen Reaktanden:

$$S^r(\text{CO}) = \frac{r(\text{CO}_2)}{Z(\text{CO})} \qquad S^r(\text{O}_2) = \frac{r(\text{CO}_2)}{2 \cdot Z(\text{O}_2)} \qquad (5.2)$$

Dabei sind: $S^r(\text{CO})$ und $S^r(\text{O}_2)$: Reaktionshaftwahrscheinlichkeit des COs und des O_2

$r(\text{CO}_2)$: Reaktionsrate

$Z(\text{CO})$ und $Z(\text{O}_2)$: Anzahl der Stöße des jeweiligen Moleküls mit der Oberfläche

(Der Faktor 2 resultiert aus der Stöchiometrie des Sauerstoffs).

Die Anzahl der Zusammenstöße der Reaktanden mit der Oberfläche lässt sich aus der kinetischen Gastheorie bestimmen [HEN94]. Es gilt für beide Gase:

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \qquad (5.3)$$

Dabei sind: Z : Anzahl der Stöße des jeweiligen Moleküls mit der Oberfläche [$\text{Moleküle} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2$]

m : Masse des jeweiligen Moleküls (CO bzw. O_2) [kg]

k : Boltzmann-Konstante ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : absolute Temperatur [K].

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 *In situ*-Untersuchungen zum grundlegenden Verhalten von Verunreinigungen auf Pt(111) und Pd(111) unter reaktionsähnlichen Bedingungen

Die Präparation von wohldefinierten invertierten Modellkatalysatoren, wie z.B. von CeO_x/Pd(111)- und CeO_x/Pt(111)-Modellsystemen, erfordert eine atomar saubere Oberfläche des jeweiligen Substrates. Diese reinen Oberflächen können durch die im vorigen Abschnitt beschriebenen Reinigungs- und Präparationsvorgänge erzeugt werden. Trotzdem befinden sich im Einkristall immer noch signifikante Mengen an Fremdelementen. Diese Verunreinigungen (hauptsächlich Kohlenstoff und Schwefel) können, in Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen an die Einkristalloberfläche segregieren. Die sich an der Oberfläche des Modellkatalysatorsystems befindlichen Verunreinigungen können die Systemeigenschaften beeinflussen [SOM94, KÖH84, SCH89, DIE96]. Deshalb können die nachfolgenden experimentellen Studien hilfreich sein, Reaktionsbedingungen zu vermeiden, bei denen verstärkt Segregationsphänomene auf den genutzten Substraten auftreten.

6.1.1 Kohlenstoff als gewöhnliche Verunreinigung auf Pt(111) und Pd(111)

Die atomar sauberen Pt(111)- und Pd(111)-Oberflächen sind thermodynamisch instabil ($dG \neq 0$), solange Kohlenstoffverunreinigungen im Kristall vorhanden sind. Nach einiger Zeit kommt es zur Rekontamination der zuvor gereinigten Einkristalloberflächen. Abbildung 29 zeigt C1s-XP-Spektren direkt nach der Reinigungsprozedur (Spektren a, c) und nach einigen Tagen bei ≈ 300 K im UHV (Spektren b, d). Es zeigt sich nach dieser Zeit eine signifikante Kohlenstoffpräsenz an der jeweiligen Oberfläche.

Nach dem Langmuir-McLean-Theorem gilt für die Kohlenstoffkonzentration an der Kristalloberfläche c_o im thermodynamischen Gleichgewicht ($dG = 0$) [MCL57]:

$$\frac{c_o}{1 - c_o} = \frac{c_K}{1 - c_K} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{RT}\right) \quad (6.1)$$

Dabei sind: c_o : Konzentration an der Oberfläche des Kristalls

c_K : Konzentration im Kristall

ΔG_s : Freie Gibbs-Energie der Segregation (vom Betrag her negativ; siehe unten).

Gleichung (6.1) beinhaltet, dass eine stabile, also eine permanente verunreinigungsfreie Oberfläche nur erzielt werden kann, wenn die Verunreinigungskonzentration (z.B. die des Kohlenstoffs) im Kristall Null ist.

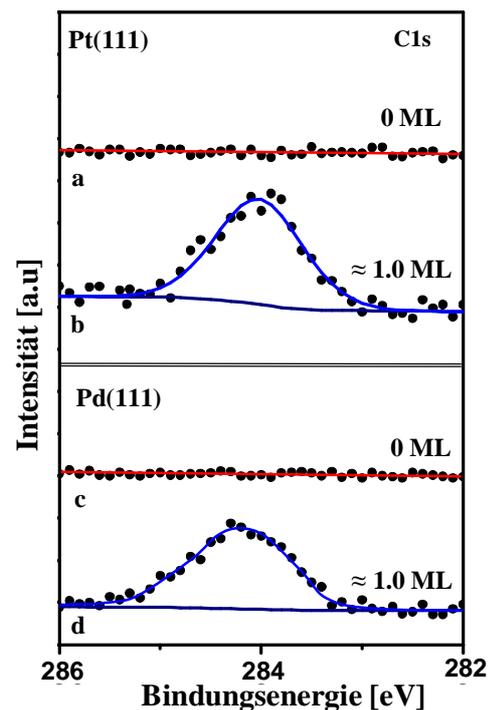


Abb. 29: C1s-XP-Spektren des Kohlenstoffs im C/Pt(111)- bzw. im C/Pd(111)-System. (a) die atomar saubere Pt(111)-Oberfläche. (b) dieselbe Oberfläche nach einigen Tagen bei ≈ 300 K im UHV. (c) die saubere Pd(111)-Oberfläche, direkt nach der Reinigungsprozedur. (d) die gleiche Pd(111)-Oberfläche nach einigen Tagen im Vakuum.

Dieses, durch die Langmuir-McLean-Gleichung (6.1) beschriebene, Segregationsphänomen kann zur Erklärung des detektierten Kohlenstoffs genutzt werden (siehe Abb. 29). Nach Gleichung (6.1) sollte die Kohlenstoffkonzentration an der Substratoberfläche bei niedrigeren Temperaturen größer sein. Im Gegensatz dazu folgt aber die Segregationsrate einem entgegengesetzten Trend, d.h. sie steigt mit zunehmender Temperatur. Dies bedeutet, dass ausgehend von einer atomar sauberen Substratoberfläche bei Raumtemperatur mit steigender Temperatur ein anfänglicher Anstieg der Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche zu verzeichnen sein müsste, was auf kinetische Gründe zurückzuführen wäre. Diese Segregationskurve müsste dann ein Maximum erreichen und nach dem Durchlaufen dieses Maximums, auf Grund von thermisch stimulierten Intersegregationsvorgängen, sollte die Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche wieder abnehmen.

6.1.1.1 Die Segregationscharakteristik des Kohlenstoffs

Abbildung 30 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffsegregation für die verwendeten Pd(111)- und Pt(111)-Einkristallsubstrate.

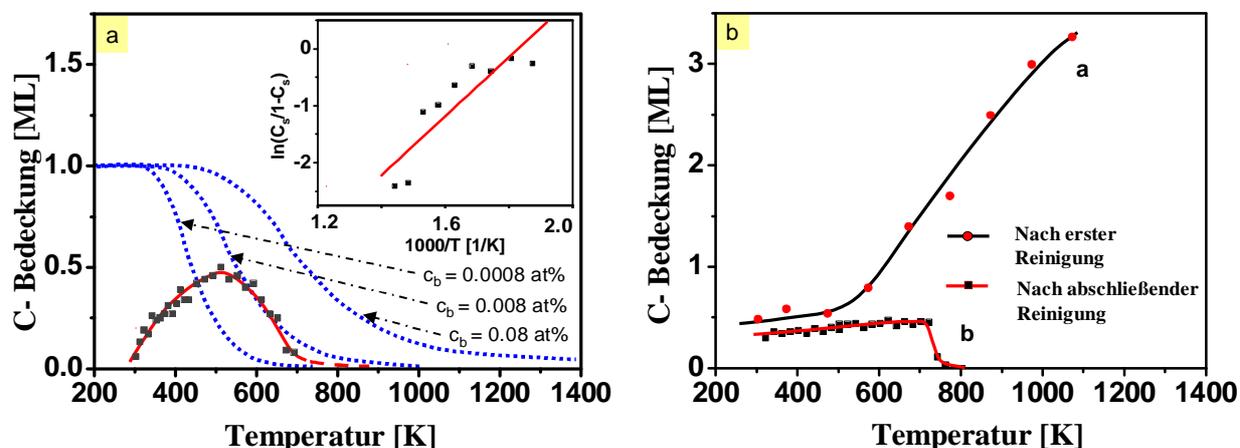


Abb. 30: Segregationscharakteristik des Kohlenstoffs als Funktion der Temperatur. (a) zeigt die Charakteristik auf Pd(111). Die rote Kurve zeigt den experimentellen Verlauf der Segregationskurve und die gestrichelten blauen Linien ergeben sich aus dem Langmuir-McLean-Modell für Kohlenstoffkonzentrationen im Kristall von 0,08, 0,008 und 0,0008 at%. Der Einschub zeigt einen linearen Fit entstehend aus dem Langmuir-McLean-Modell in Form einer logarithmischen Darstellung der Kohlenstoffkonzentration als Funktion der inversen Temperatur. (b) zeigt die Segregationscharakteristik des Kohlenstoffs auf Pt(111) – Details dazu im Text.

Die in Abb. 30 präsentierten Datenpunkte wurden mittels *in situ*-XPS bei jeweils konstanter Temperatur innerhalb von ≈ 4 min pro Datenpunkt aufgenommen. Nach jeder Messung wurde die Temperatur innerhalb von ≈ 6 min zum nächsten Temperaturwert erhöht.

Bei beiden Kristallen weisen die bei 300 K gemessenen Datenpunkte eine von Null verschiedene Kohlenstoffkonzentration auf. Der Grund dafür ist, dass die Segregationsmessungen nicht direkt an die Reinigungsprozedur angeschlossen wurden und der Kohlenstoff bei Raumtemperatur an die jeweilige Oberfläche segregierte. Wie erwartet, stieg bei beiden Substraten die Oberflächenkonzentration des Kohlenstoffs mit steigender Temperatur. Dies bedeutet, dass die Kristalle im Inneren mit Kohlenstoff übersättigt sind und dass, direkt nach der Reinigungsprozedur, kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Oberflächenkohlenstoff und dem Kohlenstoff im Kristallkörper vorliegt.

Die Segregationscharakteristik beim Pd(111)-Kristall (Abb. 30 a) zeigt ein Maximum bei ≈ 513 K. Nach dem Durchlaufen dieses Maximums sinkt die Oberflächenkonzentration des

Kohlenstoffs wieder. Dies weist darauf hin, dass unter diesen Temperaturbedingungen der verwendete Pd(111)-Einkristall nicht mit Kohlenstoff übersaturiert ist und es zur Interdiffusion des Kohlenstoffs in den Kristallkörper kommt. Oberhalb von ≈ 693 K ist die Oberflächenkonzentration unterhalb der XPS-Detektierungsgrenze.

Unter der Annahme, dass die aufgenommenen Datenpunkte oberhalb von 513 K (Maximum der roten Kurve in Abb. 30 a) zum thermodynamischen Gleichgewicht gehören, kann man aus dem linearen Fit, unter Berücksichtigung der Minimierung der Fehlerquadrate, $\ln(C_o/1-C_o)$ als Funktion der inversen Temperatur (Einschub Abb. 30 a), die freie Gibbs-Energie für die Kohlenstoffsegregation bestimmen. Diese lineare Regression liefert eine freie Gibbs-Energie von $(-43,9 \pm 9)$ kJ/mol, was gut mit dem Wert von Hamilton und Blakely übereinstimmt [HAM80]. Diese einfache und experimentell nicht destruktive Methode ermöglicht (siehe Gleichung (5.1)) des Weiteren eine quantitative Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration im Kristallkörper, welche hier zu etwa 0,008 at% bestimmt wurde. An dieser Stelle sollte herausgestellt werden, dass es signifikante Abweichungen der gemessenen Datenpunkte vom Verlauf der Regressionsgeraden (Einschub Abb. 30 a) gibt. Dies deutet darauf hin, dass die im Langmuir-McLean-Modell integrierten Annahmen (v.a. keine Wechselwirkung zwischen den an der Oberfläche befindlichen Atome) für den vorliegenden Fall zu stark vereinfacht und nicht zutreffend sind, was zu einer Erweiterung des Modells, v.a. für höherer Bedeckungen, führen müsste. Eine Möglichkeit stellt die Einführung einer bedeckungsabhängigen freien Segregationsenthalpie dar [BEN83]. Der eher gekrümmte Verlauf der Datenpunkte im linearisierten Fit (Einschub Abb. 30 a) lassen darauf schließen, dass die freie Gibbs-Energie der Segregation in diesem Fall mit zunehmender Kohlenstoffbedeckung vom Betrag her abnimmt, was in ein detaillierteres Modell eingearbeitet werden müsste [SCH95]. Dies ist aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Das Langmuir-McLean-Modell gilt auch nicht für Bedeckungen > 1 ML (siehe theoretische Kurven in Abb. 30 a), da es kein Multilagen-Wachstum erlaubt, wie es anfänglich für das C/Pt(111)-System (Abb. 30 b, schwarze Kurve) beobachtet wurde. Für die theoretisch erstellten Kurven wurde eine konstante freie Gibbs-Energie der Kohlenstoffsegregation von -43 kJ/mol und konstante Kohlenstoffkonzentrationen im Kristall von 0,08, 0,008 und 0,0008 at% angenommen.

Im Gegensatz zum Pd(111)-Substrat ist für den verwendeten Pt(111)-Einkristall in der gemessenen Segregationscharakteristik kein Maximum innerhalb des vermessenen Temperaturintervalls zu erkennen (Abb. 30 b; Kurve a). Auf Grundlage der Daten von Hamilton und Blakely ist die Interdiffusionswahrscheinlichkeit (die „Löslichkeit“) des Kohlenstoffs für

Platin etwa fünfmal kleiner als die für Palladium. Bei einer Kohlenstoffkonzentration von etwa 0,6 at% beginnt die Interdiffusion des Kohlenstoffs in den Pt(111)-Kristall bei 993 K [HAM80]. Auf Grund des Fehlens des Maximums unterhalb von 1073 K kann nur eine Abschätzung der Kohlenstoffkonzentration im Kristallkörper von $c_K \geq 0,6$ at% nach der Primärreinigung vorgenommen werden. Mit dem Ziel, die Kohlenstoffkonzentration im Pt(111)-Einkristall signifikant zu verringern, wurde der Kristall ≈ 15 Tage in einer Sauerstoffatmosphäre ($p(O_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) bei 773 K geheizt. Nach dieser Sauerstoffbehandlung ergab sich für die Segregationscharakteristik der Kurvenverlauf b in Abb. 30 b. Es zeigt sich, dass es nun ab etwa 723 K zur Interdiffusion des Kohlenstoffs in den Pt(111)-Kristall kommt. Dies lässt darauf schließen, dass es durch diese Sauerstoffbehandlung zur Verringerung der Kohlenstoffkonzentration im Kristallkörper gekommen ist, was mittels Oxidation des segregierenden Oberflächenkohlenstoffs erklärt werden kann. Dennoch gestaltet sich die Anwendung des Langmuir-McClean-Modells als problematisch. Berechnet man mit Hilfe dieses Modells aus den gemessenen Datenpunkten die freie Segregationsenthalpie des Kohlenstoffs im C/Pt(111)-System, dann erhält man, analog zu den Ergebnissen von Hamilton et al. [HAM78], einen utopisch hohen Wert (etwa 300 kJ/mol). Der in Abb. 30 b (Kurve b) gezeigte Kurvenverlauf, v.a. der relativ abrupte Abfall der Kohlenstoffkonzentration an der Pt(111)-Oberfläche, deutet auf eine Beschreibungsmöglichkeit der Kohlenstoffsegregation im C/Pt(111)-System mit Hilfe des Bragg-Williams-Modells [HAM80] hin, was wiederum nicht Zielstellung dieser Arbeit ist. Nutzt man die in [HAM80] gezeigten Interdiffusionsdaten für Platin, kann man eine Kristallkohlenstoffkonzentration von etwa 0,09 at% für den verwendeten Kristall nach der verstärkten Sauerstoffbehandlung abschätzen.

Schlussfolgernd kann man feststellen, dass Kohlenstoff unter Temperaturbedingungen segregiert (siehe v.a. Abb. 30), die für die katalytische CO-Oxidation von relevanter Bedeutung sind. Unter Nutzung des relativ einfachen Langmuir-McClean-Modells kann der Reinheitsgrad der verwendeten Einkristalle quantitativ (Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration im Kristallkörper) überprüft werden. In einer Sauerstoffatmosphäre oxidiert der segregierende Kohlenstoff bei höheren Temperaturen (hier: $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ bei 773 K).

6.1.1.2 Der Mechanismus der Kohlenstoffoxidation

Der Mechanismus der Kohlenstoffoxidation unter reaktionsähnlichen Bedingungen ist ein relativ komplexer Prozess, der mehrere Schritte beinhaltet. Während des Heizprozesses

(erfolgt auch während der kinetischen Untersuchungen zur katalytischen CO-Oxidation), segregiert der Kohlenstoff zur Oberfläche des Modellkatalysatorsystems, diffundiert auf der Oberfläche und reagiert nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus mit atomarem Sauerstoff zu CO oder CO₂ [SCH89]. Der auf der Oberfläche befindliche Kohlenstoff blockiert die Adsorptionsplätze des Sauerstoffs, was dazu führen muss, dass es bei höheren Kohlenstoffbedeckungen (≥ 1 ML) zur Inhibierung der Oxidationsreaktion kommt. Abbildung 31 zeigt C1s-XP-Spektren vom C/Pt(111)-System bedeckt mit ≈ 1 ML bzw. $\approx 0,4$ ML Kohlenstoff jeweils vor bzw. nach der Oxidation.

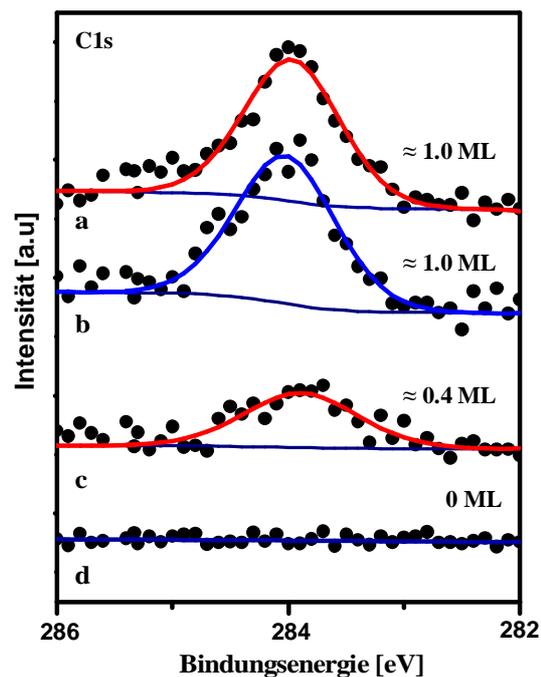


Abb. 31: C1s-XP-Spektren für die *in situ*-Oxidation des Kohlenstoffs im C/Pt(111)-Modellsystem. (a) zeigt die Anfangskohlenstoffbedeckung von etwa 1 ML. (b) Dasselbe Spektrum wie (a), aber nach 180 L O₂ bei 473 K. (c) zeigt die anfängliche Kohlenstoffbedeckung von etwa 0,4 ML. (d) Das in c) präsentierte System nach 180 L O₂ bei 473 K. In diesem Fall wurde der Kohlenstoff vollständig von der Oberfläche durch Oxidation entfernt.

Beide Kohlenstoffschichten wurden während der *in situ*-XPS-Messungen einer Sauerstoffatmosphäre von 180 L bei 473 K ausgesetzt. Abbildung 31 zeigt, dass die Kohlenstoffformation im Bereich von 1 ML (Abb. 31 a, b), im Gegensatz zur Kohlenstoffsubmonolage (Abb. 31 c, d), unter diesen Bedingungen stabil ist und nicht oxidiert werden kann.

Ein weiteres Experiment, in dem ein Kohlenstofffilm von ≈ 3 ML auf Pt(111) durch gezielte Segregation erzeugt und anschließend während *in situ*-XPS-Studien versucht wurde zu oxidieren (schrittweise Temperaturerhöhung bis auf 993 K; $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar) zeigt, dass

„dichte“ Kohlenstofffilme unter den gewählten Bedingungen nicht oxidiert werden können. Dies weist darauf hin, dass die Kohlenstoffoxidation in diesem Parameterbereich via eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus erfolgt und dass Kohlenstoffschichten ≥ 1 ML die dissoziative Sauerstoffadsorption auf den aktiven Pt(111) Adsorptionsplätzen inhibieren, was auch einen Einfluss auf die katalytische CO-Oxidation auf Platinmetallen haben müsste. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von Schäfer et al., die gezeigt haben, dass Kohlenstoff die Haftwahrscheinlichkeit des Sauerstoffs auf Pt(111) durch Besetzung der Adsorptionsplätze reduziert [SCH89].

Diese relativ einfachen Experimente bilden die Grundlage für den Nachweis des Sauerstoff-*spillovers*, der eine fundamentale Erklärungsmöglichkeit für den Promotionseffekt des CeO_x in geträgerten Modellsystemen darstellt [BUN96]. Dieser Effekt sollte beim invers-geträgerten Modellkatalysatorsystem (z.B. $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$) auch auftreten. Sollte dieser Sauerstoff-*spillover* von den gezielt aufgebrachtten CeO_x -Nanoclustern zur Metalloberfläche erfolgen, dann sollte eine Kohlenstoffoxidation auch bei höheren Kohlenstoffbedeckungen möglich sein (siehe dazu Kapitel 6.4.1.5).

6.1.1.3 Probleme bei Oxidationsreaktionen an den gewählten Substratoberflächen

Eine verstärkte Sauerstoffexposition von Pd(111)- und Pt(111)-Oberflächen könnte zur Bildung eines speziellen Oberflächenoxids, dem sog. *subsurface oxygen*, führen, was die katalytischen Eigenschaften (hauptsächlich die katalytische Aktivität) bezüglich der CO-Oxidation ändert [BER88, ERT94]. Leisenberger et al. zeigten, dass sich dieses spezielle Oberflächenoxid schon unter relativ milden Bedingungen (40 L O_2 bei $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar bei einer Temperatur von 523 K) auf Pd(111) bildet [LEI00]. Das Problem bei dem System bestehend aus *subsurface oxygen* und Palladium ist, dass dieses Oxid sehr schwer via XPS bzw. AES nachzuweisen ist [LEI00, VOO97]. Der O1s-XP-Peak überlappt im XP-Spektrum mit dem Pd $3p_{3/2}$ -Signal [LEI00], was Detektierungsprobleme via XPS nach sich zieht.

Im Gegensatz zum Pd(111) bildet sich beim Pt(111) das *subsurface oxygen* erst oberhalb von 900 K bei Sauerstoffdrücken von $> 1 \cdot 10^{-8}$ mbar [GLA80a]. Das *subsurface oxygen* ist auf Pt(111) leicht via XPS zu detektieren, da es bei diesem System zu keiner Überlappung des O1s-XP-Signals und dem korrespondierenden Pt $3p_{3/2}$ -Peak kommt.

Dies bedeutet, dass sich das *subsurface oxygen* auf Pd(111) unter für die katalytische CO-Oxidation typischen Reaktionsbedingungen bilden und die katalytische Aktivität des

Palladiums beeinflussen kann. Dieses bedarf näherer Untersuchungen, welche in Kapitel 6.5.1 ausführlich dargestellt sind.

6.1.2 Schwefel als gewöhnliche Verunreinigung auf Pt(111) und Pd(111)

Neben dem Kohlenstoff segregiert auch Schwefel während verlängerten Heizens (> 700 K) an die Oberfläche der Einkristalle [BÖM96], welcher die Systemeigenschaften von Pt(111) und Pd(111) drastisch verändert und sogar für beide Modellsysteme als „Katalysatorgift“ fungieren kann [WIL96, BAR82, ROD96, KIS88, PRA88, ROD91]. Schwefel reduziert, genau wie Kohlenstoff, die Sauerstoffhaftwahrscheinlichkeit zum einen durch die Blockade von Adsorptionsplätzen und zum anderen durch die elektronische Strukturveränderung der benachbarten „freien“ Adsorptionsplätze [SCH89].

Abbildung 32 zeigt (mittels STM) exemplarisch die durch Schwefel bedingte Änderung der Oberflächentopografie von Pd(111).

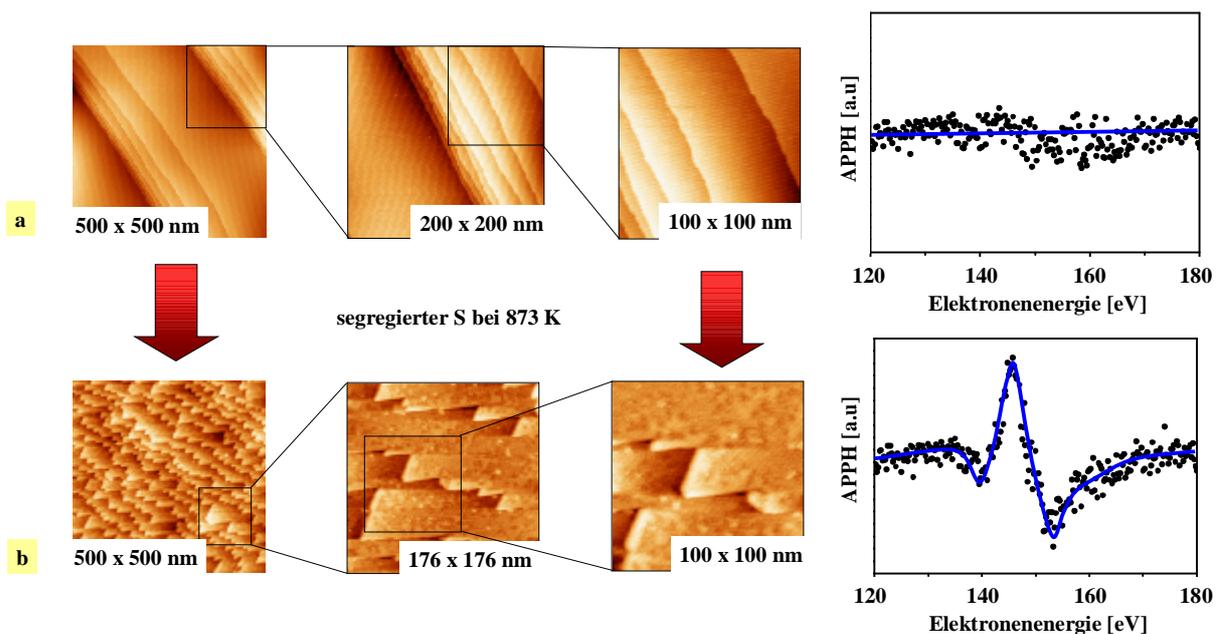


Abb. 32: STM-Bilder einer Pd(111)-Oberfläche. (a) zeigt eine atomar saubere Oberfläche (Parameter für alle Bilder: $U_{\text{Bias}} = -0,5$ V, $I_{\text{T}} = 0,258$ nA). (b) visualisiert dieselbe Pd(111)-Oberfläche nach 12 h bei 873 K (Parameter für alle Bilder: $U_{\text{Bias}} = -0,533$ V, $I_{\text{T}} = 0,224$ nA). Die gezeigten AE-Spektren belegen für a) die Abwesenheit und für b) die Anwesenheit von $\approx 0,3$ ML Schwefel.

Es ist klar zu erkennen, dass Schwefel die Form der Pd-Stufen in *zick-zack*-Formationen ändert (Abb. 32 b). Dies deutet auf eine starke Wechselwirkung zwischen dem Schwefel auf der Oberfläche und der Pd(111)-Oberfläche hin. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen

von Bömermann et al. [BÖM96]. Die „dichteste“ Schwefelstruktur auf Pd(111) ergibt eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur, welche zu einer Bedeckung von 0,33 ML gehört, in der Schwefel auf dreifach-koordinierten fcc-hollow-Adsorptionsplätzen gebunden ist [SPE99, MIL08, ALF05]. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur des Schwefels wurde auch für das S/Pt(111)-System berichtet [MIL08, ALF05, HAY85], in dem der Schwefel ebenfalls auf den koordinierten fcc-hollow-Adsorptionsplätzen gebunden ist [HAY85]. Schwefel wechselwirkt mit der Pt(111)-Oberfläche ebenfalls relativ stark, was eine Verdopplung der mono-atomaren Stufen zur Folge hat [ZAE98]. Auf Pt(111) ist ebenfalls eine durch Segregation erzeugte Schwefelbedeckung von $\approx 0,3$ ML in der Literatur zu finden [BÖM96]. Prinzipiell sind auch höhere Schwefelbedeckungen möglich, welche aber energetisch nicht begünstigt sind [ROD00].

Auf Grund der relativ geringen Sensitivität der XPS ist es teilweise schwierig, vor allem Schwefelspuren auf der Oberfläche mit Hilfe der XPS nachzuweisen [SCH89]. Im Vergleich dazu ist die AES sensitiver für Schwefel, was die Detektierung von Schwefelspuren erleichtert. Zum Schwefelnachweis via AES wird hauptsächlich der LMM-Übergang des Schwefels (Elektronenenergie 152 eV) genutzt. Dennoch gibt es beim S/Pt(111)-System, auf Grund des Überlappens des AE-Peaks des LMM-Übergangs des Schwefels mit dem nonvalenten NNN-Übergang des AE-Platinsignals (bei Elektronenenergien von 158, 152 und 150 eV), Schwierigkeiten vor allem bei der Detektierung von Schwefelspuren.

Im folgenden Abschnitt soll kurz auf eine indirekte Nachweismöglichkeit von Verunreinigungen (v.a. von Schwefel), die sog. *CO-Titration*, eingegangen werden.

6.1.2.1 Die *CO-Titration* als Nachweismöglichkeit von Fremdatomen auf Pt(111) und Pd(111)

Verunreinigungen wie z.B. Schwefel blockieren die Adsorptionsplätze auf der jeweiligen Substratoberfläche [THO97], was dazu führt, dass deren Menge mit Hilfe der sog. *CO-Titration* bestimmt werden könnte. Mit Hilfe der Titration mit CO kann, unter der Voraussetzung, dass CO auf dieser Oberfläche adsorbiert, die unbedeckte Substratoberfläche (hier Pd(111) und Pt(111)) bestimmt werden.

Bei dieser Methode wird zuerst die atomar saubere Oberfläche bei Raumtemperatur mit CO saturiert und der korrespondierende C1s-XP-Peak gemessen. Die maximale Bedeckung bei 300 K beträgt für Pd(111) und Pt(111) 0,5 ML [GUO89, ERT77, CON78]. Die erhaltene Intensität des C1s-XP-Signals dient dann als Referenzsignal. Derselbe Vorgang wird für die mit Schwefelsubmonolagen bedeckte Oberfläche wiederholt. Dadurch, dass CO nicht auf

Schwefel adsorbiert, müsste es zu einer Intensitätsabschwächung des korrespondierenden C1s-Signals des adsorbierten Kohlenmonoxids kommen.

Bei den folgenden Experimenten wurden die atomar sauberen und die mit Schwefel-submonolagen bedeckten Pt(111)- und die Pd(111)-Oberflächen bei 300 K 6 L CO ausgesetzt und mit CO saturiert. Abbildung 33 zeigt die dazugehörigen C1s- bzw. O1s-XP-Signale für die nichtkontaminierten CO/Pt(111)- und CO/Pd(111)-Systeme.

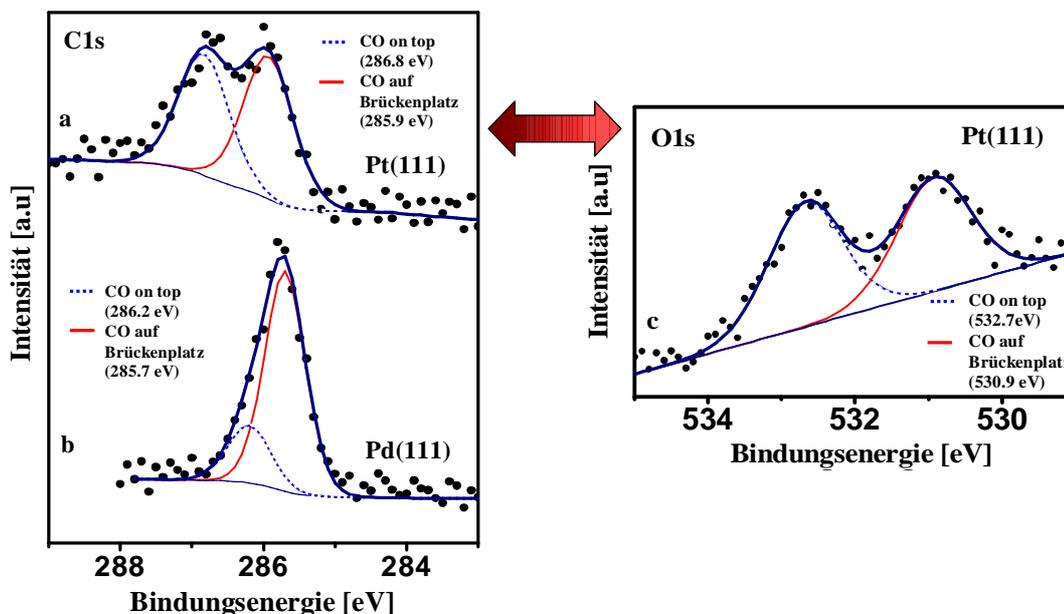


Abb. 33: Entfaltete C1s- und O1s-XP-Spektren der maximalen CO-Bedeckung bei 300 K für Pt(111) und Pd(111) ($\Theta_{\max} = 0,5$ ML). *links:* C1s-XP-Peaks für das CO/Pt(111)- (a) und für das CO/Pd(111)-System (b). *rechts:* dazugehörige O1s-Spektrum für das CO/Pt(111)-System (c). Die durchgezogenen roten Linien werden der zweifachkoordinierten Brückenposition und die blauen gestrichelten Linien der einfachkoordinierten *top*-Position zugeordnet. Die dazugehörigen Bindungsenergien sind sowohl in der Abbildung als auch im folgenden Text aufgeführt.

Die maximale CO-Bedeckung bei Raumtemperatur für beide Oberflächen ist 0,5 ML [ERT77, STE82, GUO89, CON74]. Die atomare Sauberkeit der Pt(111)- bzw. der Pd(111)- Oberfläche wurde zuvor sorgfältig via XPS und AES bestätigt. Die in Abb. 33 a, b präsentierten Intensitäten der C1s-Signale sind gleich. Ein weiterer Reinigungsprozess der Oberflächen mit anschließender CO-Titration führte zu keiner weiteren Erhöhung der C1s- bzw. O1s-XP-Signalintensitäten.

Beide C1s-Spektren wurden, gemäß der Literatur, in je zwei Komponenten entfaltete (Abb. 33 *links*). Für die C1s-Elektronen des CO/Pt(111)-Systems (Abb. 33 a) ergaben sich für die *top*-Position des Kohlenmonoxids eine Bindungsenergie von 286,8 eV und für den Brückenplatz

285,9 eV, was gut mit den Ergebnissen von Norton et al. übereinstimmt [NOR79]. Im Falle des adsorbierten Kohlenmonoxids auf Pd(111) ergibt sich aus dem C1s-Peak für die *top*-Position eine Bindungsenergie von 286,2 und 285,7 eV für CO auf einem Brückenplatz. Dies ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Literatur [KAI04]. Das O1s-XP-Signal des Kohlenmonoxids des CO/Pt(111)-Systems besteht, auf Grunde der zwei verschiedenen Adsorptionsplätze, ebenfalls aus zwei gut aufgelösten Unterregionen (532,7 eV für die *top*-Position und 530,9 eV für den zweifachkoordinierten Brückenplatz). Dies ist im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen von Montano et al. [MON06]. Im Falle des CO/Pd(111)-Systems überlagern sich das O1s- und das Pd3p-XP-Spektrum, was hier nicht gezeigt wird. Eine nähere Begutachtung der in Abb. 33 präsentierten C1s-XP-Spektren des adsorbierten Kohlenmonoxids offenbart unterschiedliche Verhältnisse zwischen einfach koordiniertem (*top*-Position) und zweifach koordiniertem CO (Brückenplatzadsorption) für die beiden Substratoberflächen. Während für CO adsorbiert auf Pt(111) das Verhältnis 1:1 ist, beträgt es für das CO/Pd(111)-System 1:3. LEED-Untersuchungen zeigten, dass 0,5 ML CO auf beiden Substratoberflächen eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur ausbilden [STE82, GUO89, YAK05], welche aber evtl. durch unterschiedliche reale Strukturen des Kohlenmonoxids realisiert werden. Die aktuelle Diskussion in der Literatur darüber zeigt, dass das Problem bis dato noch nicht restlos geklärt ist (z.B. [GUO89, YAK05, PET02, FEI01]). Theoretische Studien haben aber gezeigt, dass die Adsorptionsenergien des Kohlenmonoxids für beide Adsorptionsplätze (*top*-Position und Brückenplatz) beim Pt(111) vergleichbar sind; beim Pd(111) ist im Gegensatz dazu der Brückenplatz energetisch begünstigt [GAJ04]. Diese Berechnungen von Gajdoš et al. werden durch die in Abb. 33 a, b gezeigten C1s-XP-Spektren experimentell gestützt.

Für die CO-Titration zur Bestimmung der freien Pt(111)- bzw. der freien Pd(111)-Oberfläche ist aber nur die Gesamtintensität des C1s-XP-Peaks von Bedeutung. Im Folgenden werden Titrationsexperimente mit Hilfe von CO exemplarisch zur Bestimmung der Schwefelbedeckung auf Pd(111) genutzt. Der Vorteil bei der Nutzung des Pd-Substrates ist der, dass es zu keiner Superposition der Schwefel- und Palladium-AE-Übergängen kommt, was eine zusätzliche Möglichkeit zur Überprüfung der Ergebnisse mit Hilfe der AES ergibt. Zusätzlich soll die CO-Titration auch für einen inversgetragerten $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Pd}(111)$ -Modellkatalysator zur Bestimmung der freien Pd-Oberfläche angewandt werden, was eine wichtige Grundlage zur relativ exakten Bestimmung der CeO_x -Bedeckung für die kinetischen Studien im Rahmen dieser Arbeit bilden soll. Die Anwendung dieser Methode sollte möglich sein, da CO unter Vakuumbedingungen nicht auf CeO_x adsorbiert [TRO02, STU96]. Abbildung 34 zeigt die

Ergebnisse der CO-Titrationsexperimente für den Nachweis von Fremdatomen auf der Pd(111)-Oberfläche.

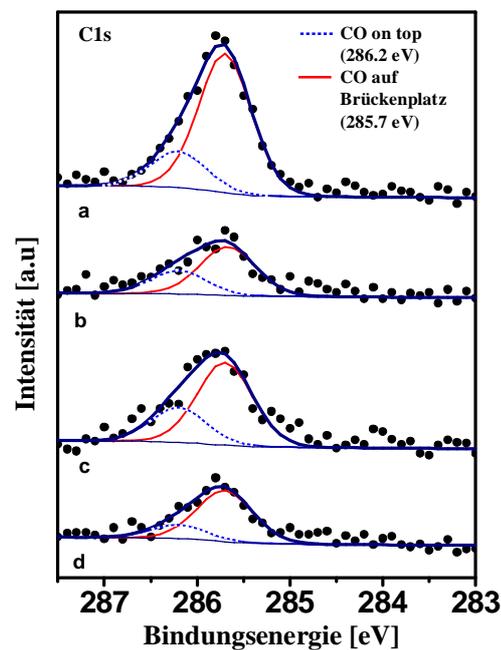


Abb. 34: C1s-XP-Spektren von adsorbiertem CO bei Raumtemperatur auf (a) atomar sauberer Pd(111)-Oberfläche, (b) auf derselben Oberfläche mit $\approx 0,33$ ML Schwefel, (c) auf einem $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ inversgeträgerten Modellkatalysator ($\Theta_{\text{CeO}_x} \approx 0,26$ ML, frei von Verunreinigungen) und (d) dasselbe inversgeträgerte System wie c), aber mit zusätzlich $\approx 0,3$ ML Schwefelverunreinigungen. Alle Spektren zeigen die jeweilige mit CO saturierte Oberfläche mit 6 L CO bei ≈ 300 K.

Die C1s-Intensität des prä-adsorbierten Kohlenmonoxids in Abb. 34 a korrespondiert zur maximalen CO-Bedeckung bei Raumtemperatur von 0,5 ML. Das zweite XP-Spektrum (Abb. 34 b) zeigt die maximal erreichte CO-Bedeckung der Pd(111)-Oberfläche bei der Anwesenheit von Schwefelverunreinigungen auf der Oberfläche. Die maximale CO-Bedeckung ist von 0,5 ML auf $\approx 0,17$ ML gesunken, was somit auf eine Schwefelbedeckung von $\approx 0,33$ ML schließen lässt. Die Schwefelbedeckung, bestimmt aus der Intensität des S2p-XP-Signals beträgt $\approx 0,3$ ML, was ebenfalls nahe der durch Segregation erreichbaren Maximalbedeckung von 0,33 ML liegt [ROD91]. Dieser Wert ergab sich aus der Korrelation der C1s-Intensität aus Abb. 34 a und des gemessenen S2p-Signals unter der Berücksichtigung der spezifischen Sensitivitätsfaktoren (R.S.F. = 1,00 und 1,68).

Die mit Hilfe der CO-Titration und die aus S2p-XP-Signalintensität bestimmten Schwefelbedeckungen sind vergleichbar, was darauf hindeutet, dass die CO-Titration eine

einfache aber wirkungsvolle Methode ist, um die Anwesenheit von Fremdatomen auf der Platinmetalloberfläche (z.B. Pd(111)) nachzuweisen.

Abbildung 34 c zeigt das Ergebnis der CO-Titration für einen neuartigen inversgeträgerten $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -Modellkatalysator. Während der Aufdampfphase (1 min bei einer Aufdampfrate von $\approx 0,25$ ML/min) bildeten sich zweidimensionale CeO_x -Nanoinseln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ≈ 5 nm aus. Weitere Details zu den hergestellten neuartigen invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -Modellkatalysatorsystemen werden in Kapitel 6.2. ausführlich beschrieben. Die CO-Titration (Abb. 34 c) liefert eine CeO_x -Bedeckung von $\approx 0,26$ ML. Diese ist im relativen Einklang mit den Bedeckungen, welche via XPS und STM (beide $\approx 0,3$ ML) bestimmt wurden. Durch Heizen des $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -Systems (24 h bei 773 K) wurde die Systemoberfläche mit segregierendem Schwefel kontaminiert, was (nach erneuter Titration) zu einer weiteren Abnahme des C1s-XP-Signals (Abb. 34 d) führte. Mittels XPS und AES wurde eine Schwefelmenge, die mit einer reinen Schwefelbedeckung von $\approx 0,3$ ML korrespondiert detektiert. Die Abnahme des dazugehörigen maximalen C1s-XP-Signals (Abb. 34 d) ist aber kleiner, als es auf Grund der gemessenen S2p- und Ce3d-XP-Peaks zu erwarten wäre. Dies deutet daraufhin, dass sich der segregierte Schwefel möglicherweise, zumindest teilweise, innerhalb der CeO_x -Nanoinseln befindet. Dieser Punkt wird im Zusammenhang mit dem Redoxverhalten der CeO_x -Nanostrukturen innerhalb der hergestellten inversgeträgerten Modellkatalysatorsysteme ausführlicher diskutiert (Kapitel 6.3.4).

6.1.2.2 Der Mechanismus der Schwefeloxidation

Der segregierte Schwefel kann ebenfalls per Oxidation - nach analogem Mechanismus zur Kohlenstoffoxidation (siehe Kapitel 5.1.1.2) - von der Einkristalloberfläche entfernt werden. Im Unterschied zum Oberflächenkohlenstoff kann Schwefel, auch in kleineren Bedeckungen von $\approx 0,1$ ML, die Sauerstoffadsorption auf der Substratoberfläche stärker einschränken, was den Oxidationsprozess nachteilig beeinflusst [KÖH84].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten *in situ*-Oxidationsexperimente haben gezeigt, dass Schwefelspuren z.B. auf der verwendeten Pd(111)-Oberfläche bei ≈ 620 K in einer Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar) via Oxidationsreaktion entfernt werden können. Analoges wurde auch für Schwefelspuren auf Pt(111) beobachtet.

6.1.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen auf die zu wählenden Reaktionsbedingungen für die kinetischen Studien

Das Verhalten von typischen Verunreinigungen (Kohlenstoff und Schwefel) auf Pt(111)- und Pd(111)-Einkristallen wurde via XPS, AES, STM und CO-Titration ausführlich untersucht. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Verunreinigungen prinzipiell bei höheren Temperaturen aus dem Kristallkörper an die Oberfläche segregieren, dort aber in der Gegenwart von Sauerstoff zu leicht desorbierbaren Produkten oxidiert und entfernt werden können. Dabei kommt es zur Verringerung der Kohlenstoff- bzw. Schwefelkonzentration im Pd(111)- bzw. Pt(111)-Einkristallkörper. Bei der Sauerstoffbehandlung in Temperaturbereichen von 523 K bei Pd(111) bzw. von 900 K bei Pt(111), kann es selbst bei geringen Sauerstoffpartialdrücken ($p(O_2) \approx \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$) zur Bildung eines speziellen Oberflächenoxids, des so genannten *subsurface oxygens* kommen. Dieses ist, auf Grund der wesentlich geringeren Bildungstemperatur, vor allem für kinetische Untersuchungen zur CO-Oxidation auf Pd(111)- bzw. auf $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -Modellkatalysatoren von Relevanz, da es sich dementsprechend auch während der fortlaufenden Oxidationsreaktion bilden kann. Dies bedarf einer genaueren experimentellen Untersuchung (siehe Kapitel 6.5.1.3).

Die im Kapitel 5.1.1.2 präsentierten *in situ*-XPS-Studien deuten darauf hin, dass die Oxidation von Kohlenstofffilmen im Submonolagenbereich via Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus verläuft und dass „dichte“ Kohlenstofffilme diese Reaktion inhibieren.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die CO-Adsorption mit anschließender XPS-Messung, CO-Titration genannt, zum einen zur Detektierung von Verunreinigungen und zum anderen zur quantitativen Bestimmung der CeO_x -Bedeckung in inversgeträgerten Modellkatalysatoren, wie z.B. $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ - und $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsystemen, als einfache aber genaue reliable Methode anwendbar ist.

Für die nachfolgenden kinetischen Untersuchungen bedeuten die präsentierten Ergebnisse, dass die zu untersuchenden Pd(111)-, Pt(111)-, $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ - und $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsysteme nach vorheriger Präparation (siehe Kapitel 5.4) bei etwa 723 K in einer Sauerstoffatmosphäre geheizt werden sollten, da es dann entweder zur Interdiffusion des Kohlenstoffs (Abb. 30) bzw. zur Oxidation evtl. segregierten Verunreinigungen (Kohlenstoff und Schwefel) kommt. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass sich zuvor kein „dichter“ Verunreinigungsfilm gebildet hat, der eine evtl. Oxidation dieser präsenten Oberflächenverunreinigungen inhibiert. Nach dieser Prozedur kann man davon ausgehen, dass sich keine Verunreinigungen auf der katalytisch aktiven Modellsystemoberfläche befinden.

Im Anschluss daran sollte der Sauerstoffpartialdruck gegebenenfalls reduziert und der zweite Reaktand CO im gewünschten Partialdruck in den Reaktor eingelassen werden.

6.2 CeO_x-Nanostrukturen auf Pt(111) und Pd(111): Inselwachstum und Stabilität

Vor den kinetischen Studien zur katalytischen CO-Oxidation auf den oxidmodifizierten Pt(111)- und Pd(111)-Einkristalloberflächen müssen zunächst einige Vorexperimente durchgeführt werden. Die legierungsfreie Präparation von katalytisch aktiven CeO_x/Pt(111)- und CeO_x/Pd(111)-Modellsystemen kann mit Hilfe von verschiedenen Präparationswegen erreicht werden (siehe Kapitel 5.4). Dabei sind zum einen die Wachstumsformen der CeO_x-Nanostrukturen auf den einzelnen Substratoberflächen in Abhängigkeit von der Präparationsmethode und zum anderen deren thermische Stabilität von Bedeutung.

In diesem Kapitel werden kurz die Ergebnisse dieser STM- und XPS-Vorstudien zum Inselwachstum und deren Stabilität dargestellt.

6.2.1 Das Wachstum von CeO_x-Nanoinseln auf Pt(111)

Das temperaturabhängige Wachstum der CeO_x-Nanoinseln auf Pt(111) wurde bei konstanter CeO_x-Bedeckung von $\approx 0,4$ ML experimentell untersucht. Diese Bedeckung im Submonolagenbereich wurde gewählt, da für die Erzeugung wohldefinierter CeO_x/Pt(111)-Modellkatalysatoren generell nur das Wachstum in Bereichen von $\Theta_{\text{CeO}_x} < 1$ von relevanter Bedeutung ist, da CeO_x unter Vakuumbedingungen selbst nicht katalytisch aktiv für die CO-Oxidation ist [TRO02] und man deshalb immer freie Adsorptionsplätze auf der Pt(111)-Oberfläche für diese katalytische Reaktion benötigt.

Im ersten Schritt wurde die Pt(111)-Oberfläche auf 113 K im UHV gekühlt, danach auf diese Oberfläche Cer mit konstanter Aufdampfrate ($\approx 0,25$ ML/min) aufgedampft. Unter diesen thermischen Bedingungen ist die Interdiffusionsrate des metallischen Cers vernachlässigbar klein und eine Legierungsbildung kann annähernd ausgeschlossen werden. Im Anschluss daran erfolgte die gezielte Oxidation ($p(\text{O}_2) = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei kontinuierlicher langsamer Erwärmung des Ce/Pt(111)-Systems bis auf 300 K. Einige im Anschluss aufgenommene STM-Bilder sind in Abb. 35 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Pt(111)-Oberfläche seine typische monoatomar gestufte Oberflächenmorphologie (Terrassenhöhe $\approx 2,3$ Å) beibehält und relativ homogen (isotrope räumliche Verteilung) mit wohldefinierten zweidimensionalen CeO_x-Nanoinseln mit einem durchschnittlichen Inseldurchmesser von etwa 5 – 6 nm bedeckt ist (Abb. 35 a).

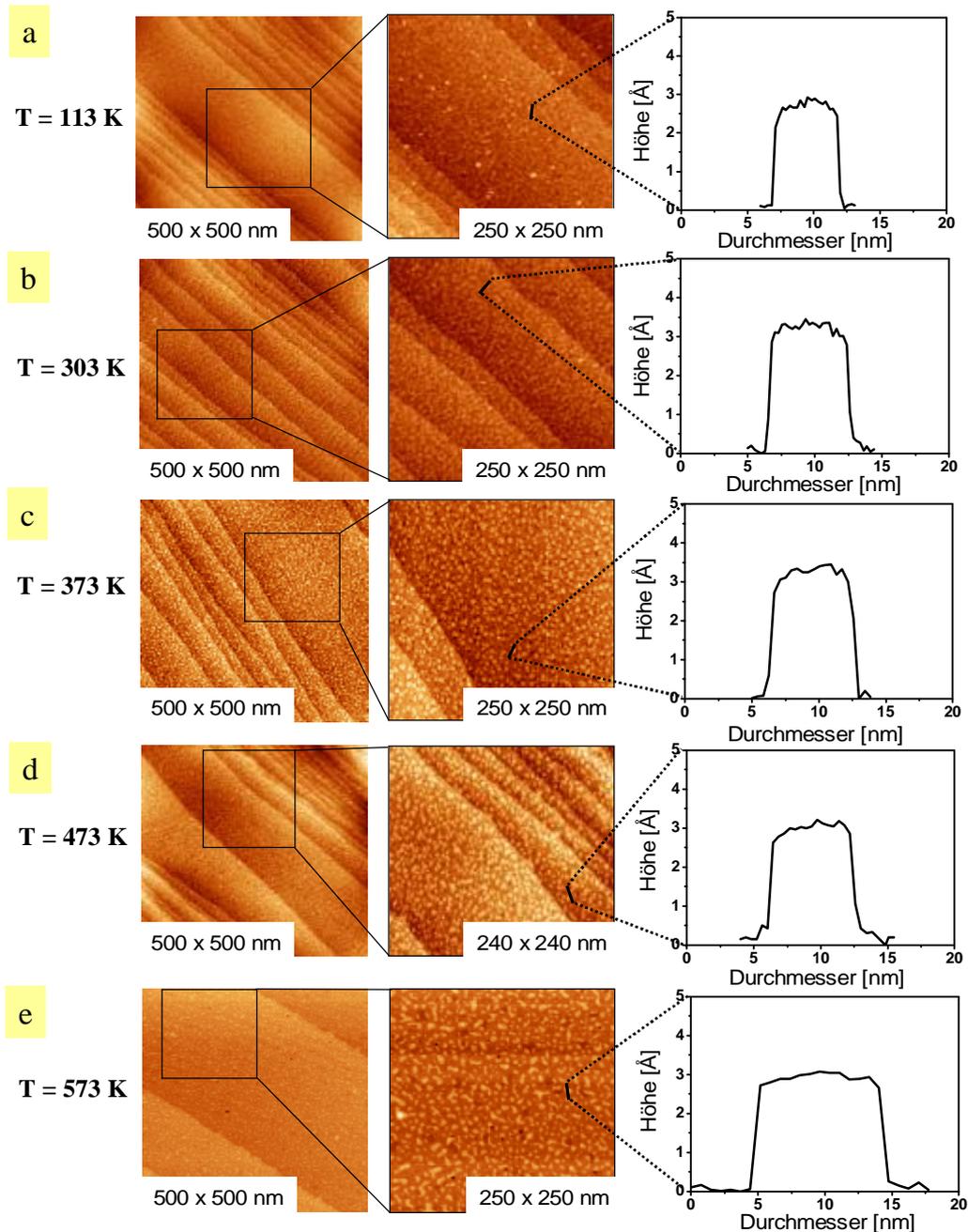


Abb. 35: STM-Bilder bei $U_{\text{Bias}} = -0,54 \text{ V}$ und $I_{\text{T}} = 0,260 \text{ nA}$ der verschieden präparierten inversgeträgerten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsysteme. *links:* 500 x 500 nm, *mitte:* Bildausschnitt 250 x 250 bzw. 240 x 240 nm, *rechts:* zugeordnetes Inselprofil. (a) nach dem Aufdampfen bei 113 K mit anschließender Oxidation ($p(\text{O}_2) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) während der Aufwärmphase, (b) – (e) zeigen die Oberfläche nach dem Aufdampfen in Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) bei verschiedenen Oberflächentemperaturen (303, 373, 473 und 573 K).

Die Erhöhung der Aufdampftemperatur unter anderen Aufdampfbedingungen (nun Aufdampfen in konstanter Sauerstoffatmosphäre ($p(O_2) = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$)), führt im Präparationsprozess ebenfalls zu zweidimensionalen CeO_x -Inseln, die homogen auf der gestuften Pt(111)-Oberfläche verteilt sind (Abb. 35 b-e). Diese Präparationsmethode des $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systems ist angelehnt an die von Schierbaum [SCH98] und wurde auf höhere Temperaturen ($T > 300 \text{ K}$) ausgedehnt. Eine Temperaturerhöhung im Rahmen der Systempräparation ist möglich, da es zur Zersetzung des während des Aufdampfprozesses gebildeten Ceroxids erst oberhalb von $\approx 1000 \text{ K}$ kommt, was eine Legierungsbildung (Typ: PtCe_{2+x} Legierung) bedingen könnte [HAR95, SCH98].

Die relativ konstante isotrope Raumverteilung der CeO_x -Inseln (Abb. 35) weist keinerlei lokale Präferenzen für spezielle Anordnungen (z.B. vermehrte Anordnung an Pt(111)-Stufenkanten) auf. Des Weiteren zeigt der Vergleich der in Abb. 35 gezeigten CeO_x -Inselprofile, dass anscheinend in dem gewählten Temperaturbereich der Durchmesser der Nanoinseln bis etwa 573 K annähernd konstant ist. Vergleichbare Ergebnisse lieferten die STM-Studien von Eck et al. für das Wachstum von CeO_x -Submonoschichten auf Rh(111) unter vergleichbaren Bedingungen [ECK02].

Abbildung 35 zeigt weiterhin, dass es zu keiner Ausbildung von dreidimensionalen CeO_x -Nanostrukturen im gewählten Parameterbereich ($\Theta \approx 0,4$; $113 - 573 \text{ K}$) kommt. Auch weitere Untersuchungen für andere CeO_x -Bedeckungen im Submonolagenbereich wiesen nur zweidimensionale CeO_x -Nanoinseln mit vergleichbaren Inseldurchmessern ($5 - 7 \text{ nm}$) auf. Scheinbar liegt für CeO_x -Submonolagen ein rein zweidimensionales epitaktisches Flächenwachstum im gewählten Temperaturintervall vor. Für höhere CeO_x -Bedeckungen bzw. für CeO_x -Schichten erzeugt durch gezielte Oxidation ($p(O_2) = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, 1000 K) von wohlgeordneten Pt_5Ce -Legierungen, kommt es, im Gegensatz zu den hier präsentierten Ergebnissen, zur Ausbildung von dreidimensionalen CeO_x -Oberflächenstrukturen [BER02].

Eine nähere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Inseldurchmessers für die Präparation eines $\text{CeO}_x^{(\Theta = 0,4)}/\text{Pt}(111)$ -Systems zeigt, dass bis $\approx 550 \text{ K}$ der durchschnittliche Inseldurchmesser der zweidimensionalen CeO_x -Nanoinseln mit $\approx 6 \text{ nm}$ relativ konstant bleibt (Abb. 36).

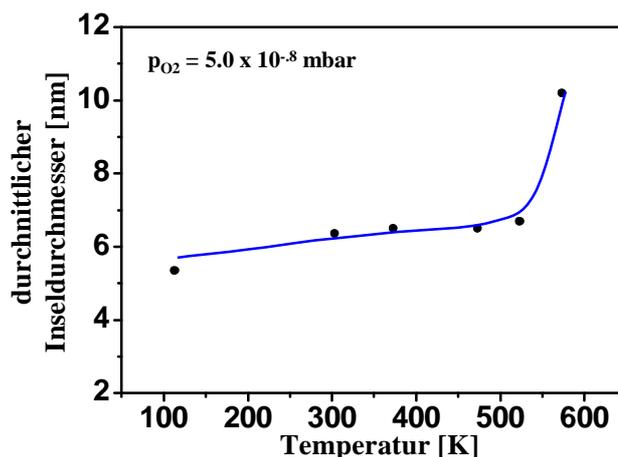


Abb. 36: Durchschnittlicher Inselndurchmesser der erzeugten CeO_x -Nanoinseln im katalytisch aktiven $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsystem in Abhängigkeit der Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses in Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$).

Abbildung 36 legt nahe, dass es oberhalb von $\approx 550 \text{ K}$ ein messbares Flächenwachstum der zweidimensionalen Inseln kommt, welche aber weiterhin eine isotrope Raumverteilung auf der $\text{Pt}(111)$ -Substratoberfläche aufweisen. Dies bedeutet, dass in diesem Temperaturbereich die temperaturabhängigen Diffusionsparameter der adsorbierten Partikel (Ce und Sauerstoff) während des Aufdampfprozesses groß genug sind, um zu einer verstärkten Mobilität der adsorbierten Partikel auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche zu führen. Dies zieht wiederum einen Sinterungsprozess der Inseln nach sich.

Die Präparation der nanometrischen zweidimensionalen CeO_x -Inseln im Submonolagenbereich ($\Theta_{\text{CeO}_x} \approx 0,4$) im gewählten Temperaturintervall (113 – 573 K) führt zur Ausbildung von trivalentem und tetravalentem Cer (Ce^{+3} und Ce^{+4}) innerhalb der CeO_x -Nanoformationen. Abbildung 37 präsentiert die jeweiligen entfalteten Ce3d-XP-Spektren (Abb. 37 *links*), sowie die Ergebnisse der angewandten CO-Titration (Abb. 37 *rechts*) zur Bestimmung der jeweiligen CeO_x -Bedeckung für die einzelnen $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsysteme.

Aus den gezeigten Ce3d-XP-Spektren ergibt sich, dass unter allen Präparationsbedingungen der Ce^{+3} -Anteil innerhalb der zweidimensionalen CeO_x -Inseln mit (je nach System) zwischen 50 und 55 % relativ hoch ist. Auf die prinzipielle Struktur der im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Ce3d-XP-Spektren wird in Kapitel 6.3.1 eingegangen.

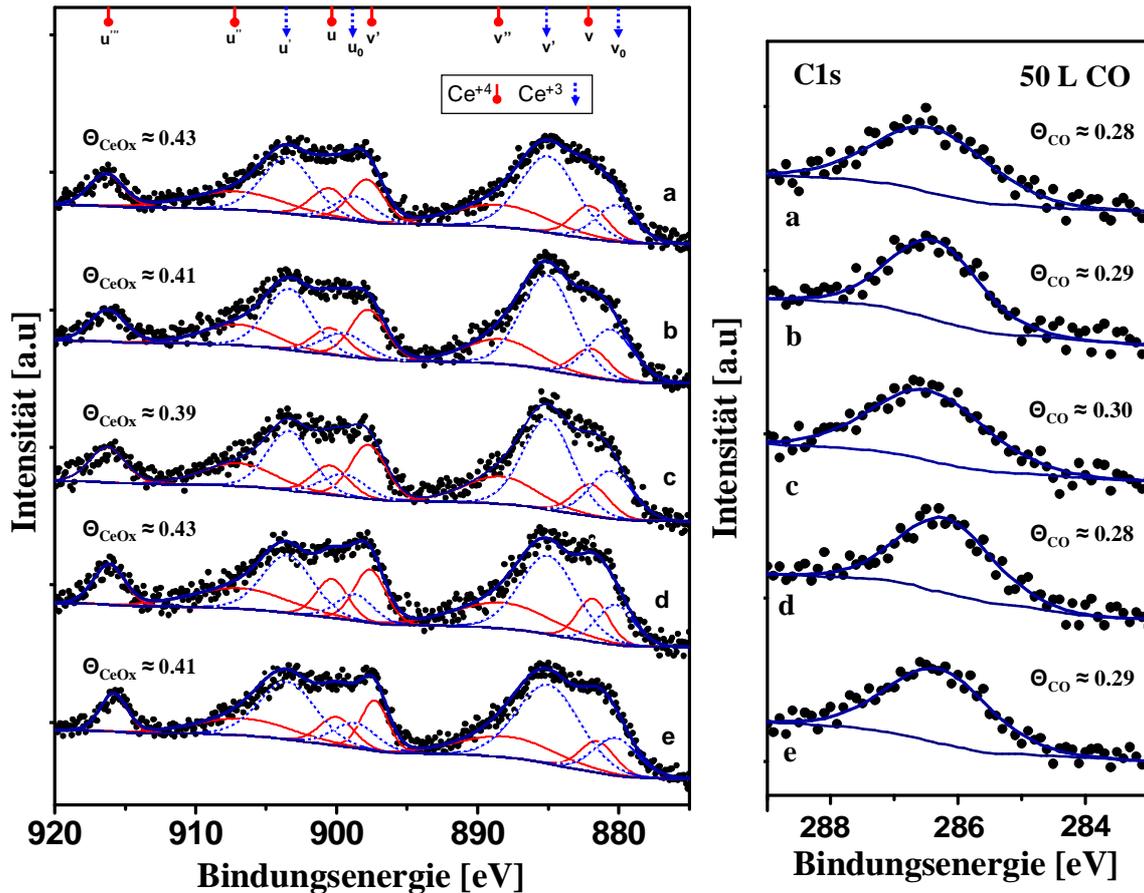


Abb. 37: links: entfaltete Ce3d-XPS-Spektren der erzeugten CeO_x-Nanoinseln. (a) nach Aufdampfen im UHV bei 113 K und anschließender Oxidation beim Aufheizen bis auf 300 K, (b) – (e) nach dem Aufdampfen in Sauerstoffatmosphäre bei b) 303 K, c) 373 K, d) 473 K, e) 573 K. Die angegebenen CeO_x-Bedeckungen entstammen der CO-Titration. rechts: C1s-XPS-Signale aus den dazugehörigen Titrationsexperimenten. Alle Spektren wurden nach einer CO-Exposition von 50 L bei ≈ 300 K aufgenommen. Die Beschriftung der einzelnen Spektren (a)-(e) entspricht der links gewählten.

Vergleichbare Beobachtungen wurden von Belton und Schmiege bei auf Rh(111) bzw. durch Alexandrou und Nix auf Pd(111) erzeugten CeO_x-Filmen gemacht, die diese partiell reduzierten Schichten entlang des Oxid-Vakuum-Interfaces vermuteten [BEL93, ALE94]. Eine alternative, aber evtl. nicht so intuitive, Erklärungsmöglichkeit stellt eine zwischenzeitliche Wechselwirkung zwischen dem CeO_x und dem Substrat am Oxid-Metall-Interface dar, welche eine Veränderung der energetischen Verhältnisse bezüglich der Sauerstofffehlstellen im Oxid zu Ungunsten des stöchiometrischen Oxids durch elektronische Wechselwirkung hervorrufen könnte [FRO88]. Dies könnte evtl. ebenfalls dazu führen, dass die Sauerstoffkoordination im Bereich des Oxid-Metall-Interfaces zu Gunsten der Ce⁺³-Spezies

verschoben sein könnte. Bei höheren CeO_x -Bedeckungen kann ein wesentlich höherer Ce^{+4} -Anteil innerhalb der oxidischen Strukturen erzielt werden [SCH98].

Eine detaillierte Diskussion des Redoxverhaltens des Ceroxids, sowie der Bestimmung der Ce-Oxidationsstufe mit Hilfe des Ce3d-XP-Signals erfolgt in Kapitel 6.3.

6.2.2 Die thermische Stabilität der CeO_x -Nanoinseln auf Pt(111)

Des Weiteren ist es im Rahmen dieser Arbeit von Relevanz, ob die erzeugten CeO_x -Nanoinseln im katalytisch aktiven $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsystem im Temperaturbereich der späteren kinetischen Untersuchungen (siehe Kapitel 6.4) thermisch stabil sind. Zum einen stellt sich die Frage, ob die anfängliche Inselform (vor allem Durchmesser und Höhe) und zum anderen, ob die chemische Struktur (Oxidationsstufe des Cers in den CeO_x -Nanoinseln) erhalten bleibt.

Aus vorhergegangenen experimentellen Studien ist bekannt, dass CeO_x -Strukturen innerhalb von $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsystemen bis zu 1000 K thermisch stabil sind und es zu keiner vollständigen Zersetzung des Oxids kommt. Diese thermische Zersetzung hätte eine Legierungsbildung im Bereich der obersten Atomlagen zur Folge [HAR95, SCH98]. Bei Temperaturen unterhalb 1000 K sind allerdings thermische Reduktionen des Cers innerhalb der geordneten CeO_x -Nanoinseln möglich [SCH98, HAR95].

Zum Vergleich wurde das bei der geringsten Temperatur präparierte (113 K mit anschließender Oxidation) inversgeträgerte $\text{CeO}_x^{(\Theta=0,4)}/\text{Pt}(111)$ -Modellsystem (Abb. 35 a und 37 a) unter Vakuumbedingungen 15 min bei 573 K geheizt und danach via XPS, CO-Titration und STM untersucht. Abbildung 38 zeigt die korrespondierenden XP-Spektren.

Die dargestellten Ergebnisse der XPS-Experimente zeigen, dass alle $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systeme innerhalb des CeO_x einen Ce^{+4} -Anteil von etwa 45 % besitzen (Abb. 38 a, c *links*). Die im Vakuum reduzierte CeO_x -Nanostruktur weist einen geringfügig niedrigeren Ce^{+4} -Anteil ($\approx 35\%$) auf (Abb. 38 b *links*), was durch die Reduktion der Oxidschicht durch das im Restgas befindlich CO erklärt werden kann. Diese reduzierte Ce^{+3} -Spezies ist wahrscheinlich größtenteils am CeO_x -Metall-Interface lokalisiert [ECK02].

Eine weitere Reduktion des Cers innerhalb der Nanoformation war auch durch längeres Heizen im Vakuum nicht möglich.

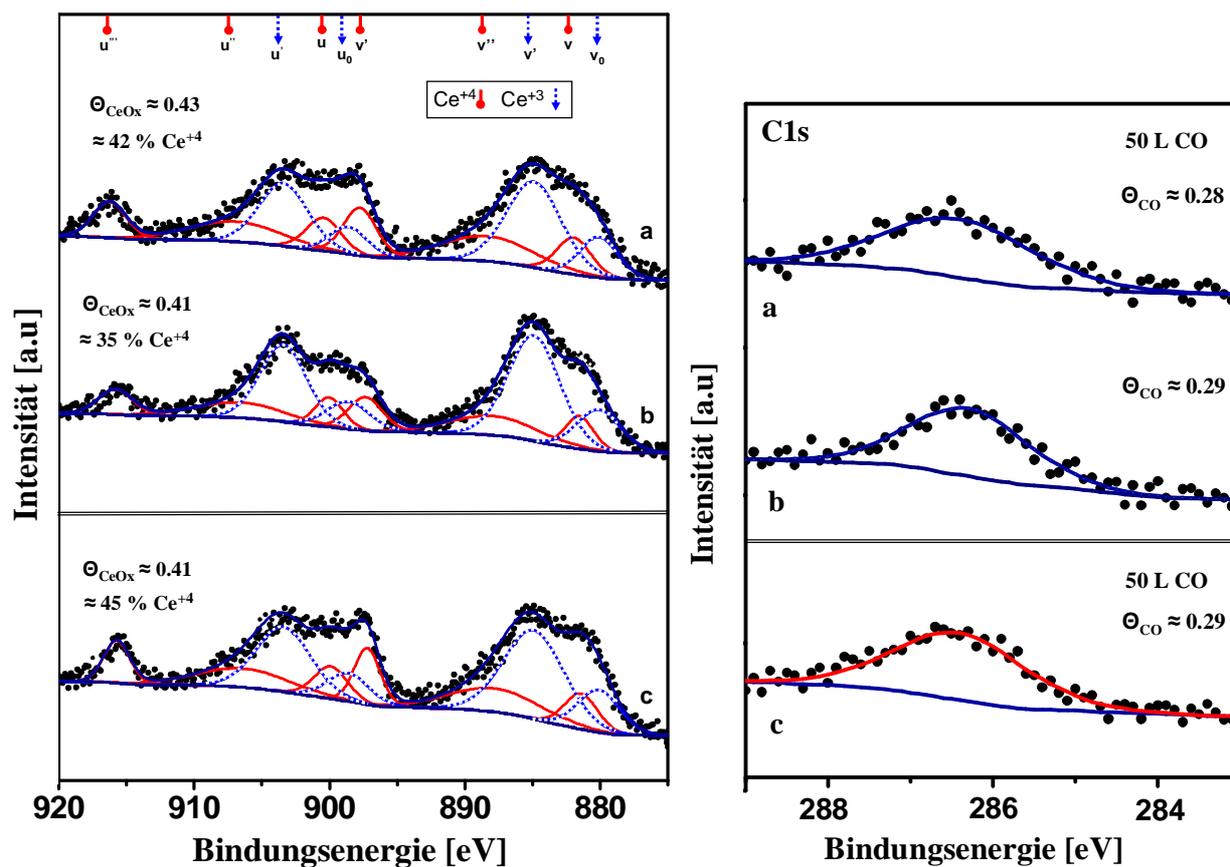


Abb. 38: *links:* Entfaltete Ce3d-XP-Spektren der erzeugten CeO_x-Nanoinseln. (a) nach Aufdampfen im UHV bei 113 K und anschließender Oxidation beim Aufheizen bis auf 300 K, (b) dasselbe CeO_x/Pt(111)-System nach 15 min bei 573 K im UHV, (c) Vergleichsspektrum eines bei 573 K in Sauerstoffatmosphäre aufgedampften Cers. Die angegebenen CeO_x-Bedeckungen entstammen der CO-Titration. *rechts:* C1s-XP-Signale aus den dazugehörigen Titrationsexperimenten. Alle Spektren wurden nach einer CO-Exposition von 50 L bei ≈ 300 K aufgenommen. Die Beschriftung der einzelnen Spektren (a)-(c) entspricht der links gewählten.

Die des Weiteren durchgeführte CO-Titration (Abb. 38 *rechts*) ergab, dass nach der Heizphase im Vakuum die gleiche Menge der freien Pt(111)-Oberfläche für eine CO-Adsorption zur Verfügung steht. Dies deutet darauf hin, dass sich die CeO_x-Bedeckung nicht verändert hat. Trotzdem ist es prinzipiell möglich, dass sich die Morphologie der einzelnen CeO_x-Inseln durch die thermische Behandlung verändert hat. Um dieses zu untersuchen, wurden jeweils im Anschluss an die CO-Titrationsexperimente STM-Messungen durchgeführt (Abb. 39). Die STM-Untersuchungen zeigen, dass die CeO_x-Bedeckung ($\Theta_{\text{CeO}_x} \approx 0,4$ bei allen Messungen) als konstant anzusehen ist.

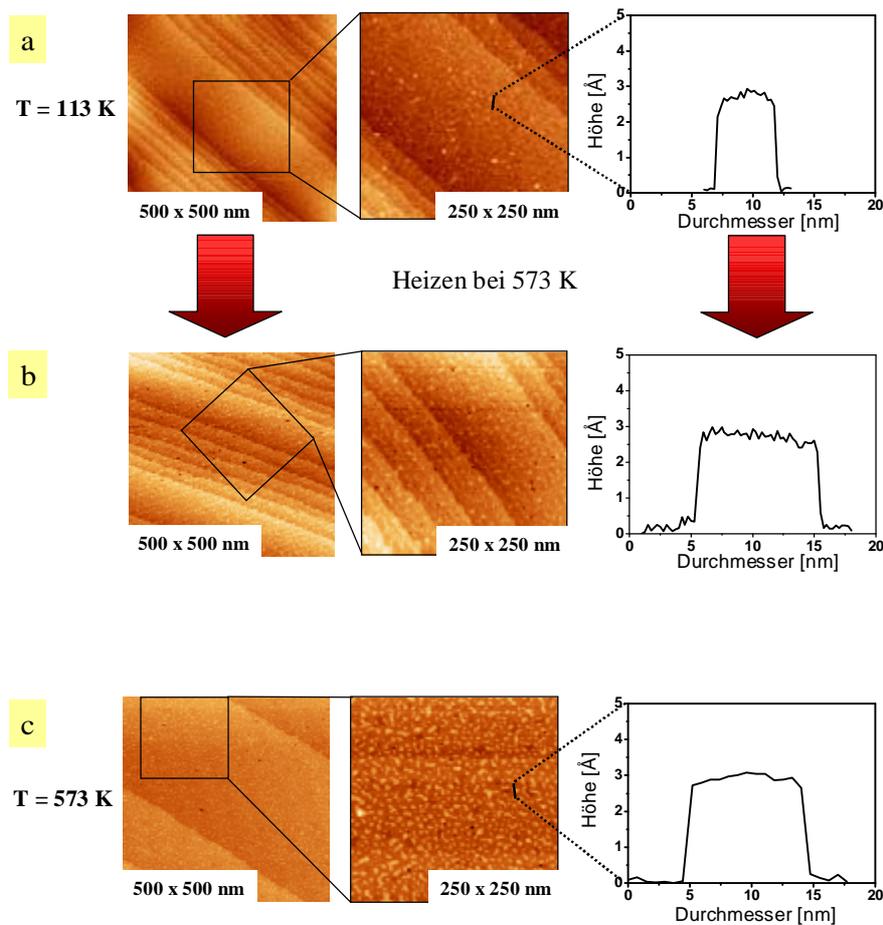


Abb. 39: STM-Bilder bei $U_{\text{Bias}} = -0,54 \text{ V}$ und $I_{\text{T}} = 0,260 \text{ nA}$ (Bilder unter a und c) bzw. $U_{\text{Bias}} = -0,58 \text{ V}$ und $I_{\text{T}} = 0,260 \text{ nA}$ (Bilder unter b) der verschiedenen inversgeträgerten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsysteme. *links*: $500 \times 500 \text{ nm}$, *mitte*: Bildausschnitt 250×250 bzw. $240 \times 240 \text{ nm}$, *rechts*: zugeordnetes Inselprofil. (a) nach dem Aufdampfen bei 113 K mit anschließender Oxidation ($p(\text{O}_2) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) während der Aufwärmphase, (b) zeigt dieselbe Oberfläche nach 15 min im UHV bei 573 K , (c) Vergleichsoberfläche (Aufdampfen in Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) bei 573 K).

Durch die thermische Behandlung im UHV ist aber ein Inselwachstum zu verzeichnen (Abb. 39 a, b), nach dem die erzeugten nanometrischen Inseln weiterhin definierte Inselgrenzen aufweisen. Der durchschnittliche Inseldurchmesser steigt dabei von $5\text{-}6 \text{ nm}$ (Abb. 39 a) auf etwa $10\text{-}11 \text{ nm}$ (Abb. 39 b) an, was dem durchschnittlichen Inseldurchmesser des $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsystems entspricht, welches bei einer Substrattemperatur von 573 K per direktem Aufdampfen in einer Sauerstoffatmosphäre erzeugt wurde. Dies bedeutet, dass es auch hier zu einem thermisch stimulierten Sintervorgang der CeO_x -Nanoinseln kommt.

Ein vergleichbares thermisch stimuliertes Inselwachstum, ohne spezielle Agglomerationspräferenzen (z.B. an Stufenkanten der Substratoberfläche oder Defekten), wurde auch für das $\text{CeO}_x^{(\Theta=0,9)}/\text{Rh}(111)$ -System beobachtet [ECK02].

6.2.3 Das Wachstum von CeO_x -Nanoinseln auf Pd(111)

Wachstumsstudien von CeO_x -Strukturen auf atomar sauberem Pd(111) unter der Prämisse, katalytisch aktive inversgetragerte Modellkatalysatoren zu kreieren, gestaltet sich als schwierig, da sich (wie in Kapitel 6.1.1.3 diskutiert) schon unter relativ milden Bedingungen das so genannte *subsurface oxygen* bilden kann. Deshalb muss für solche Untersuchungen das Wachstumsverhalten auf einer mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-Oberfläche erfolgen. Die mit *subsurface oxygen* modifizierten Pd(111)-Oberflächen werden im Weiteren als Pd(111)-O-Systeme bezeichnet.

Auf Grund der Überlagerung des O1s- und des Pd3p_{3/2}-Peaks im XP-Spektrum, ist diese Art des Oberflächenoxids schwer via XPS zu detektieren [LEI00]. Eine scheinbare Alternative zur Detektierung bietet die AES. Allerdings konnte in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten AES-Experimenten, trotz Anwesenheit des *subsurface oxygens*, kein AE-Signal des Sauerstoffs gemessen werden. Vergleichbare Probleme sind in der Arbeit von Voogt et al. beschrieben. Sie erklären dieses Phänomen dadurch, dass durch die Wechselwirkung des *subsurface oxygens* mit den energiereichen Elektronen (3-5 keV) des Elektronenstrahls während der AES-Messungen. Diese energiereichen Elektronen bedingen ein sehr schnelles Herauslösen des Sauerstoffs aus der Schicht direkt unter der Probenoberfläche, was eine Detektierung des *subsurface oxygens* via AES nicht ermöglicht [VOO97].

Eine mögliche Lösung des Problems könnte die Nutzung des KLL-Auger-Übergangssignals im XP-Spektrum sein, da die Primäranregung durch Röntgenstrahlung und nicht durch energiereiche Elektronen erfolgt. Trotz allem kann auch hier die Wechselwirkung zwischen dem *subsurface oxygen* und der im XPS-Experiment ebenfalls emittierten Sekundärelektronen (innerer Photoeffekt) nicht ausgeschlossen werden. Deshalb könnte die Verwendung von monochromatischer Röntgenstrahlung, die eine geringere Röntgenquantenexposition hervorruft, zur Reduzierung dieses Effektes von Vorteil sein. Da der KLL-Übergang des Sauerstoffs auch bei Anwesenheit von z.B. sauerstoffhaltigen Restgasmolekülen (z.B. CO und H₂O) im XP-Spektrum auftritt, kann es prinzipiell zu einer Superposition der einzelnen KLL-Sauerstoffsignale kommen. Dieses Problem kann auf der Grundlage der relativen thermischen Stabilität des *subsurface oxygens* [WEI83] umgangen werden, wenn man die XPS-Experimente teilweise bei höheren Temperaturen durchführt. Abbildung 40 zeigt, im

Rahmen der quantitativen Detektierung des *subsurface oxygens*, typische KLL-Auger-Übergänge des Sauerstoffs im XP-Spektrum.

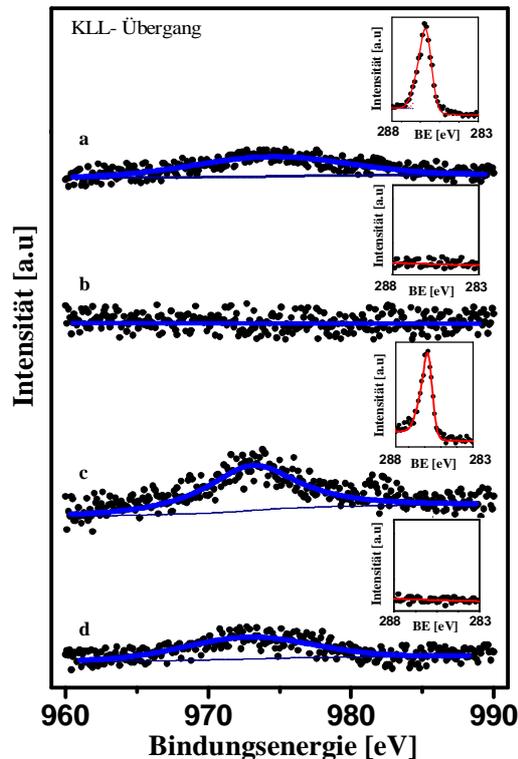


Abb. 40: KLL-Auger-Übergang des Sauerstoffs im XP-Spektrum (gemessen mit monochromatischer Al K_{α} -Strahlung) für Pd(111) (c,d) mit *subsurface oxygen* und (a,b) ohne *subsurface oxygen*. (a) KLL-Peak für maximale CO-Bedeckung ($\Theta_{\text{CO}} = 0,5$ ML; nach 24 L CO bei 300 K) auf atomar sauberem Pd(111). Der Einschub zeigt das zugehörige C1s-Signal. (b) KLL-Sauerstoffsignal bei 523 K. Der Einschub zeigt das zugeordnete C1s-XP-Signal. (c) KLL-Auger-Peak der Probe nach 240 L O_2 bei 873 K und anschließender CO-Adsorption bei 300 K. Der Einschub zeigt den C1s-Peak bei 300 K. (d) KLL-Signal bei 523 K. Der Einschub zeigt den korrespondierenden C1s-XP-Peak.

Abbildung 40 a zeigt die vom *subsurface oxygen* unbeeinflusste Pd(111)-Oberfläche nach der Sättigung mit CO (Exposition 24 L, $p(\text{O}_2) = 8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei ≈ 300 K. Die erreichte maximale CO-Bedeckung von 0,5 ML führt zu einem messbaren KLL-Signal, dessen Intensität im Rahmen der quantitativen Detektierung des *subsurface oxygens* als Referenzsignal genutzt wird. Abbildung 40 b zeigt dieselbe Oberfläche bei 523 K. Es ist zu erkennen, dass das prä-adsorbierte CO vollständig desorbiert ist (siehe Einschub), was sich ebenfalls im zugehörigen KLL-Peak zeigt. Der in Abb. 40 c dargestellte KLL-Peak korrespondiert zur mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-Oberfläche (240 L O_2 bei

873 K), nach anschließender CO-Adsorption bei Raumtemperatur. Der Vergleich der KLL-Signale zeigt, dass die in Abb. 40 c gezeigte Auger-Intensität größer ist als im rein CO-bedingten Signal (Abb. 40 a), was auf eine Sauerstoff- und CO-Anwesenheit auf der Pd(111)-Oberfläche hindeutet. Da koadsorbiertes CO und Sauerstoff auf Pd(111) unter diesen Bedingungen ($T \approx 300$ K) leicht miteinander reagieren [LEI00, WEI83], muss der detektierte Sauerstoff unter der ersten Pd-Atomlage lokalisiert sein. Im Gegensatz dazu befindet sich das adsorbierte CO direkt auf der Pd(111)-Oberfläche, da keine Inkorporation der CO-Moleküle in die Oberfläche bekannt ist. Das in Abb. 40 d präsentierte KLL-Signal zeigt diese Oberfläche bei 523 K. Bei dieser Temperatur desorbiert das prä-adsorbierte CO vollständig von der Oberfläche (siehe Einschub). Der gezeigte KLL-AE-Peak weist aber trotzdem eine von Null verschiedene Intensität auf. Dies belegt, dass dieses Sauerstoffsignal vom *subsurface oxygen* stammen muss.

Zur quantitativen Mengenbestimmung des *subsurface oxygens* werden die KLL-Intensitäten der rein CO-bedeckten und der rein mit *subsurface oxygen* beeinflussten Pd(111)-Oberfläche (Abb. 40 a, d) miteinander verglichen. Basierend auf der Annahme, dass der in Abb. 40 a gezeigte Peak ausschließlich mit der CO-saturierten Oberfläche ($\Theta_{\text{CO}/\text{max}} = 0,5$) verbunden ist, kann die KLL-Intensität in Abb. 40 d einer *subsurface oxygen*-Bedeckung von $\approx 0,46$ ML zugeordnet werden. Voogt et al. haben eine vergleichbare *subsurface oxygen*-Bedeckung von 0,5 ML als maximale Bedeckung auf Pd(111) bestimmt [VOO97].

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle feststellen, dass die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig angewandte Kombination der Vermessung des KLL-Übergangs des Sauerstoffs im monochromatischen XP-Spektrum mit der CO-Titration eine einfache Möglichkeit darstellt, um *subsurface oxygen* auf Pd(111) via XPS quantitativ nachzuweisen.

Auf der mit $\approx 0,46$ ML *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-Oberfläche (Pd(111)-O-Oberfläche) wurden im Anschluss verschiedene katalytisch aktive ternäre Modellsysteme (im Folgenden als $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ bezeichnet) kreiert und zunächst das Wachstumsverhalten der CeO_x -Nanoschichten mittels STM untersucht. Die CeO_x -Bedeckungen wurden des Weiteren mittels XPS und CO-Titration bestimmt. Um eine konstante *subsurface oxygen*-Bedeckung zu gewährleisten, wurde das Cer in äquidistanten Schritten bei 573 K in einer Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$) aufgedampft, um verschiedene CeO_x -Bedeckungen zu kreieren. Abbildung 41 zeigt exemplarisch STM-Bilder dreier ternärer $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Systeme mit variierender CeO_x -Bedeckung.

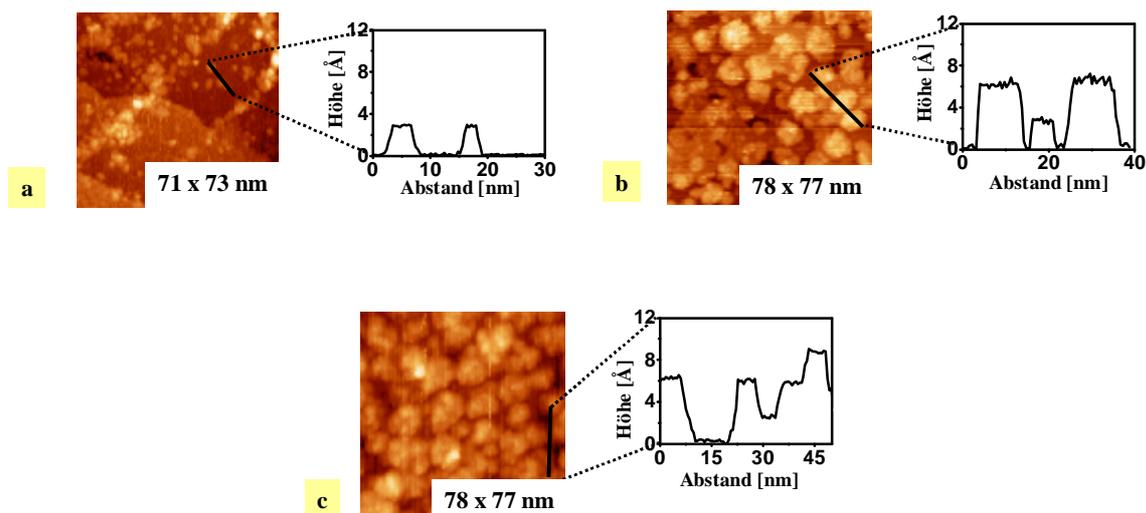


Abb. 41: STM-Bilder der inversgetragerten ternären $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ Modellkatalysatorsysteme für verschiedene CeO_x -Bedeckungen mit zugeordneten Inselprofilen. (a) 71 nm x 73 nm ($\Theta \approx 0,25$; $U_{\text{Bias}} = 0,49$ V und $I_{\text{T}} = 0,890$ nA). (b) 78 nm x 77 nm ($\Theta \approx 0,45$; $U_{\text{Bias}} = 0,53$ V und $I_{\text{T}} = 0,224$ nA). (c) 78 nm x 77 nm ($\Theta \approx 0,60$; $U_{\text{Bias}} = 0,52$ V und $I_{\text{T}} = 0,890$ nA).

Nach dem ersten Aufdampfzyklus auf die Substratoberfläche bilden sich unter den gewählten Bedingungen zweidimensionale CeO_x -Nanoinselformen (Abb. 41 a) mit einer Höhe von ≈ 3 Å. Das Inselprofil zeigt, dass der durchschnittliche Inseldurchmesser mit 5-8 nm mit dem für die CeO_x -Nanoinselformen auf Pt(111) vergleichbar (Abb. 35) ist. Im in Abb. 41 a visualisierten System sind des Weiteren teilweise zweidimensionale Inseln mit größeren Inseldurchmessern zu finden. Die CeO_x -Bedeckung von $\approx 0,25$ ML entspricht der, die auf Grund der zuvor kalibrierten Aufdampfrate (siehe Kapitel 5.3.1) zu erwarten war. Der zweite äquidistante Aufdampfzyklus führte zur teilweisen Ausbildung von dreidimensionalen Inseln mit etwa doppelter Höhe (≈ 6 Å), was in Abb. 41 b zu erkennen ist. Dies bedeutet, dass die zuvor erzeugten CeO_x -Nanoinselformen als eine Art Nukleus für das dreidimensionale Inselwachstum fungieren könnten. Nach dem dritten Aufdampfzyklus bilden sich teilweise sogar Nanocluster mit dreifacher Inselhöhe (≈ 9 Å) aus (Abb. 41 c), was auf ein CeO_x -Inselwachstum nach Volmer und Weber auf einer mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-Oberfläche schließen lässt. Auf der Grundlage der zuvor durchgeführten Kalibrierung der Aufdampfrate, die bei konstantem Cer-Flux als Funktion der Zeit linear steigt, sollte eigentlich eine CeO_x -Bedeckung von > 1 ML erzeugt worden sein. Die STM-Studien zeigen aber, dass die CeO_x -Bedeckung bei $\approx 0,6$ ML liegt, was bedeutet, dass etwa 40 % der Pd(111)-Oberfläche unbedeckt sein müsste. Die ebenfalls für jedes System durchgeführte CO-Titration

(Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt) bestätigte für das in Abb. 41 c visualisierte ternäre System mit $\Theta_{\text{CeO}_x} \approx 0,56$ diese CeO_x -Bedeckung.

Die zugehörigen entfalteten $\text{Ce}3d$ -XP-Spektren sind in Abb. 42 zur weiteren Charakterisierung der einzelnen Modellsysteme dargestellt.

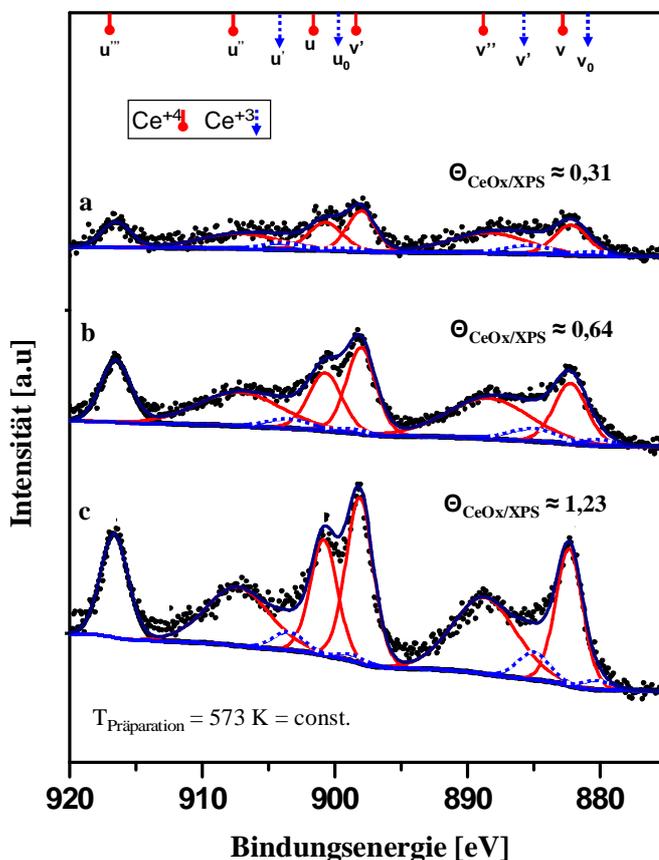


Abb. 42: Hochaufgelöste entfaltete $\text{Ce}3d$ -XP-Spektren der erzeugten $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-Modellsysteme. (a) nach dem ersten Aufdampfzyklus. Der Ce^{+4} -Anteil beträgt $\approx 89\%$. (b) nach dem zweiten Zyklus. Der Ce^{+4} -Anteil beträgt $\approx 91\%$. (c) $\text{Ce}3d$ -XP-Spektrum nach dem dritten Aufdampfzyklus. Der Ce^{+4} -Anteil beträgt $\approx 92\%$. Der angegebene Bedeckungsgrad wurde aus dem Intensitätenvergleich des $\text{Ce}3d$ -Peaks mit dem $\text{C}1s$ -Peak der mit CO saturierten $\text{Pd}(111)$ -Oberfläche unter Berücksichtigung der speziellen Sensitivitätsfaktoren bestimmt.

Abbildung 42 a zeigt das entfaltete $\text{Ce}3d$ -XP-Spektrum des ersten ternären Systems. Die aus der Intensität des Peaks bestimmte CeO_x -Bedeckung ist mit $\approx 0,3$ ML im Bereich der mit Hilfe der CO -Titration bzw. der mit Hilfe des STMs bestimmten Bedeckung. Der Bedeckungsgrad des Ceroxids wurde unter Berücksichtigung der speziellen Sensitivitätsfaktoren (R.S.F.) nach vorheriger Intensitätskalibrierung mit Hilfe des $\text{C}1s$ -XP-Signals der bei 300 K mit CO saturierten atomar sauberen $\text{Pd}(111)$ -Oberfläche ($\Theta_{\text{CO}/\text{max}} = 0,5$) [GUO89, CON74] bestimmt.

Die weiteren Aufdampfzyklen führten zu einem Anstieg des Ce3d-XP-Signals (Abb. 42 b, c), welcher der in Kapitel 5.3.1 (Abb. 26) dargestellten Kalibrierungskurve der Aufdampftrate entspricht. Der Vergleich der mit Hilfe der einzelnen Methoden bestimmten CeO_x-Bedeckungen weist teilweise starke Diskrepanzen auf. In Tab. 1 sind die einzelnen Ergebnisse der Bedeckungsgradbestimmung zusammengefasst. Zusätzlich ist der Ce⁺⁴-Anteil innerhalb der CeO_x-Nanocluster aufgeführt. Nähere Ausführungen und sich ergebende Schlussfolgerungen folgen später.

Tab. 1: Vergleich der CeO_x-Bedeckungen der kreierte CeO_x/Pd(111)-O-Systeme bestimmt via XPS, via CO-Titration und via STM. Zusätzlich ist der Ce⁺⁴-Anteil innerhalb der CeO_x-Nanocluster direkt nach der Präparation der ternären Systeme aufgeführt.

$\Theta_{\text{CeO}_x / \text{XPS}} [\text{ML}]$	$\Theta_{\text{CeO}_x / \text{Tit}} [\text{ML}]$	$\Theta_{\text{CeO}_x / \text{STM}} [\text{ML}]$	Ce ⁺⁴ -Anteil bei 483 K
0.31	0.25	0.25	89 %
0.64	0.42	0.45	91 %
1.23	0.56	0.60	92 %

Der Vergleich der Werte des Bedeckungsgrades für das System mit ausschließlich zweidimensionalen CeO_x-Inseln (Tab. 1 erste Zeile) zeigt, innerhalb der Messgenauigkeit, eine relativ gute quantitative Übereinstimmung der bestimmten CeO_x-Bedeckungen für alle drei Methoden. Nur die via XPS bestimmte CeO_x-Bedeckung differiert etwas. Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der CO-Titration und der STM-Messung deutet darauf hin, dass diese Ergebnisse reliabel sind. Ein Vergleich der zweiten Zeile in Tab. 1 zeigt, dass die Ergebnisse, die via STM und CO-Titration erzielt wurden, auch in guter Übereinstimmung sind. Die aus der korrespondierenden Ce3d-XP-Intensität bestimmte Bedeckung weicht bei diesem CeO_x/Pd(111)-O-System relativ stark ab. Die in Abb. 41 b gezeigten Inselprofile der CeO_x-Nanocluster visualisieren, dass sich bei dieser Probe auch doppelagige Inseln herausgebildet haben. Auf Grund der vernachlässigbar kleinen Abschwächung der emittierten Ce3d-Photoelektronen der unteren CeO_x-Lage durch die darüber liegende atomare Schicht, ist dieses Phänomen nicht via XPS detektierbar. Nur bei ausschließlicher zweidimensionaler Inselbildung kann die Ce3d-Intensität direkt mit der CeO_x-Bedeckung korreliert werden. Im Gegensatz dazu kann die CO-Titration als einfache, schnelle und wirkungsvolle Möglichkeit zur direkten Bestimmung der freien Pd(111)-Oberfläche und damit auch zur Bestimmung des CeO_x-Bedeckungsgrades genutzt werden. Dieser Sachverhalt ist noch stärker beim dritten ternären CeO_x/Pd(111)-O-Modellsystem (Abb. 41 c und Abb. 42 c) ausgeprägt. Die

Abweichung der via XPS bestimmten Bedeckung weicht sehr stark ab von denen, die mit Hilfe der CO-Titration und der STM bestimmt wurden (siehe Tab. 1 dritte Zeile). Das Ergebnis der Ce3d-XPS-Messungen deutet auf eine CeO_x -Bedeckung innerhalb des inversgeträgerten Modellkatalysatorsystems von > 1 ML hin, was im massiven Widerspruch zum Ergebnis der CO-Titration ($\Theta_{\text{CeO}_x/\text{Tit}} \approx 0,56$) steht. Das Ergebnis der Titration kann aber mittels STM bestätigt werden ($\Theta_{\text{CeO}_x/\text{STM}} \approx 0,6$). Wie das repräsentative Profil dieses Systems zeigt (Abb. 41 c), konnten neben den Inseln mit doppelter Höhe ($\approx 6 \text{ \AA}$) auch CeO_x -Nanocluster dreifacher Höhe ($\approx 9 \text{ \AA}$) gefunden werden. Auf Grund der geringen Abschwächung des Ce3d-Photoelektronensignals durch die zweite und dritte CeO_x -Lage, liefern die XPS-Messungen nicht reliable Ergebnisse, da die Oberflächen-morphologie dabei keine Berücksichtigung findet.

Schlussfolgernd lässt sich feststellen, dass die CeO_x -Bedeckungsbestimmung via XPS nur reliable Ergebnisse liefert, wenn ein rein zweidimensionales Lagenwachstum vorliegt, was für das $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-System unter den gewählten Bedingungen nicht beobachtet werden konnte.

Die in Abb. 42 gezeigten Ce3d-XP-Spektren weisen einen relativ hohen Ce^{+4} -Anteil innerhalb der CeO_x -Nanoformationen auf. Bei 483 K wurde dieser direkt nach der Präparation (siehe Tab. 1) zu $\approx 90 \%$ bei allen $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-Systemen bestimmt. Dies deutet auf eine leichte Oxidierbarkeit der gebildeten CeO_x -Nanocluster unter sauerstoffreichen Bedingungen (Präparation erfolgte bei 573 K bei $p(\text{O}_2) = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$) hin. Eine erneute Messung des Ce3d-XP-Signal bei ≈ 300 K nach etwa 48 h im UHV) zeigte einen maßgeblich kleineren Ce^{+4} -Anteil ($\approx 50 \%$). Dies könnte durch die Reduktion der CeO_x -Nanoinseln mit reduzierenden Restgasmolekülen (vor allem CO) erklärt werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Reduktion der CeO_x -Nanoformationen unter reduzierenden Bedingungen ebenfalls leicht erfolgt. Eine nähere Betrachtung der Redoxeigenschaften der CeO_x -Nanoformation innerhalb der präparierten invertierten Modellkatalysatorsysteme erfolgt in Kapitel 6.3.

6.2.4 Die thermische Stabilität der CeO_x -Nanoinseln auf Pd(111)

Die thermische Stabilität dieser wohldefinierten ternären $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-Modellkatalysatorsysteme ist prinzipiell von Relevanz für die späteren kinetischen Untersuchungen. Längere thermische Behandlung der kreierte $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-Systeme bei 573 K im UHV zeigte keine morphologische Veränderung der gebildeten CeO_x -Nanostrukturen. Da die kinetischen

Untersuchungen in einem Temperaturbereich zwischen ≈ 350 und 550 K erfolgen (siehe Kapitel 6.4.1.2), kann von der morphologischen Stabilität der Modellkatalysatoroberflächen während dieser Studien ausgegangen werden.

6.2.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Es wurden binäre $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ - und ternäre $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-Modellkatalysatorsysteme kreiert und das CeO_x -Inselwachstum im Submonolagenbereich via STM, XPS und CO-Titration studiert. Das Wachstumsverhalten von CeO_x -Submonoschichten auf den gewählten fcc-(111)-Substratoberflächen unterscheidet sich maßgeblich. Während das CeO_x auf Pt(111) im untersuchten Temperaturbereich zweidimensionale Nanoinseln ausbildet, bildet CeO_x auf einer mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-Oberfläche teilweise dreidimensionale Nanocluster.

Die Wahl der Präparationstemperatur hat bis ≈ 550 K keinen signifikanten Einfluss auf die Inselgröße der zweidimensionalen CeO_x -Nanoinseln auf Pt(111). Oberhalb dieser Temperatur erfolgt ein rein zweidimensionales Flächenwachstum. Dies ist für kinetische Untersuchungen an wohldefinierten $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatoren, vor allem für experimentelle Studien im bistabilen Bereich ($T < 523$ K), von Relevanz.

Die durchgeführten Experimente zur Bestimmung der CeO_x -Bedeckung auf der mit *subsurface oxygen* modifizierten Pd(111)-Oberfläche haben gezeigt, dass die ausschließliche Bestimmung des CeO_x -Bedeckungsgrades via XPS nur reliabel für rein zweidimensionale CeO_x -Submonolagenstrukturen sind. Dabei hat sich die CO-Titrationsmethode als einfache aber zuverlässige Methode zur Bestimmung der freien Pd(111)- bzw. Pt(111)-Oberfläche erwiesen.

Der KLL-Auger-Übergang des Sauerstoffs im monochromatischen XP-Spektrum bietet in Kombination mit der CO-Titration eine einfache und wirkungsvolle Möglichkeit zum quantitativen Nachweis des *subsurface oxygens* auf Pd(111).

6.3 Das Redoxverhalten der CeO_x-Nanostrukturen in den inversgeträgerten fcc-(111)-Modellkatalysatoren

Die stark ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Edelmetallen (wie z.B. Pt) und Übergangsmetalloxiden (wie z.B. CeO_x) am Oxid-Metall-Interface ist seit längerer Zeit bekannt (z.B. [SCH98]). Neben diesen Wechselwirkungseigenschaften zwischen der Metalloberfläche und dem Oxid, könnten auch die Redoxeigenschaften der CeO_x-Nanostrukturen innerhalb von inversgeträgerten Modellkatalysatorsystemen für evtl. kinetische Effekte bei katalytischen Oxidationsreaktionen von Bedeutung sein. Trotz größerer Anstrengungen ist vor allem das atomare Verständnis der Redoxeigenschaften der CeO_x-Nanostrukturen auf vielen fcc-(111)-Edelmetalloberflächen, wie z.B. Pt(111) und Pd(111), nicht vollständig.

Im folgenden Abschnitt soll das substratabhängige Redoxverhalten (vor allem die CO-bedingte Reduktion) der CeO_x-Nanostrukturen hauptsächlich auf der Pt(111)- und teilweise auf der Pd(111)-Oberfläche untersucht werden. Auf das CeO_x^($\Theta < 1\text{ML}$)/Pt(111)-System wird, auf Grund des wachstumsbedingten größeren Oxid-Metall-Interfaces im gesamten CeO_x-Anteils der CeO_x-Nanostrukturen (rein zweidimensionales Wachstum; siehe Kapitel 6.2), der Fokus gelegt. Zu diesem Zweck wird ein katalytisch inaktives CeO_x/Cu(111)-Modellsystem in kompletter Analogie zu den katalytisch aktiven CeO_x/Pt(111)- und CeO_x/Pd(111)-Systemen geschaffen. Die Idee ist, dass bei vergleichbarer Oberflächengeometrie der fcc-(111)-Substratoberfläche und resultierender Oberflächenmorphologie der CeO_x-Submonoschichten die elektronische Struktur des Metallsubstrates variiert wird, was einen Einfluss auf die Reduktion und die Reoxidation der CeO_x-Filme haben könnte.

6.3.1 Die Bestimmung des Oxidationszustandes des Cers innerhalb der CeO_x-Submonoschichten

Die Entfaltung des sehr komplexen Ce3d-XP-Signals der CeO_x-Submonoschichten ist ein relativ anspruchsvoller Prozess. Abgesehen von der relativ geringen Intensität des XP-Signals, die durch den teilweise relativ geringen Bedeckungsgrad bedingt ist, liegen die hauptsächlich Schwierigkeiten in der Struktur des Ce3d-XP-Spektrums von bivalenten CeO_x-Mischoxiden begründet. Dieser Rumpfniveau-XP-Peak beinhaltet insgesamt 10 Unterregionen, wobei vier Unterregionen dem Ce⁺³ und sechs Unterregionen dem Ce⁺⁴ zugeordnet werden können (siehe auch Ce3d-Peaks in den Kapiteln 6.1 und 6.2). Für die quantitative Interpretation des Ce3d-Peaks sind somit fünf Dublette-Paare, die aus der Photoemission der Elektronen aus dem d-Orbital mit den jeweiligen Intensitätsverhältnissen $I(d_{5/2}):I(d_{3/2}) = 3:2$

(siehe Kapitel 4.1.2) stammen, zu berücksichtigen. Die Existenz dieser 10 Unterregionen im Ce3d-XP-Spektrum, die alle von der jeweiligen Energieposition, der Halbwertsbreite (engl. FWHM) der Unterregionen und der relativen Peakhöhe abhängig sind, führt dazu, dass insgesamt 30 Parameter bei der quantitativen Peakentfaltung des Ce3d-XP-Signals berücksichtigt werden müssen. Ohne das sinnvolle Fixieren von Randbedingungen würde der resultierende Peakfit keine physikalisch sinnvolle Entfaltung des XP-Signals hervorbringen. Zur sinnvollen Festlegung der Randbedingungen ist die Untermauerung der gewählten Bedingungen mit Hilfe anderer Quellen nötig. Schierbaum nutzt unter Berücksichtigung der oben angeführten Intensitätsverhältnisse folgende Fitparameter zur quantitativen Auswertung des Ce3d-XP-Signals [SCH98].

Tab. 2: Notation, Bindungsenergien und Halbwertsbreite der entfalteten Ce3d-XP-Peaks nach Schierbaum [SCH98].

Unterregion	Bindungsenergie [eV]	Halbwertsbreite [eV]
v_0	880,1	2,0
v	882,3	2,1
v'	884,8	3,5
v''	888,8	5,0
v'''	898,2	2,4
u_0	898,8	2,9
u	901,0	2,7
u'	903,5	3,4
u''	907,4	4,4
u'''	916,7	2,7

Zum Peakfit werden als einhüllende Kurven für die jeweiligen Unterregionen gaußförmige Mantelkurven verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Notation entspricht der von Schierbaum [SCH98]: Die Dublettes v' , u' und v_0 , u_0 werden den Ce^{+3} -Anteilen und die weiteren Dublettenpaare (Tab. 2) den Ce^{+4} -Anteilen zugeordnet.

Der gestufte Untergrund im Bereich des Ce3d-XP-Spektrums verkompliziert zusätzlich die Entfaltung des Signals zwischen ca. 920 und 870 eV. Zur Untergrundsimulation wird in diesem Bereich des XP-Spektrums oftmals ein Shirley-Untergrund verwendet, obwohl der Shirley-Untergrund streng genommen nur für einen einzelnen XP-Peak wirklich definiert ist

[SHI72]. Trotz allem wird auch im Rahmen dieser Arbeit ein Shirley-Untergrund zur Simulation verwendet.

Zur Bestimmung des Oxidationszustandes der CeO_x -Nanoschichten muss zuvor eine Kalibrierung erfolgen. Dazu wurden 12 ML Cer auf eine Cu(111)-Einkristalloberfläche aufgedampft und schrittweise oxidiert mit dem Ziel genau definierte Oxidationsstufen des Cers innerhalb der eptaktisch aufgebracht Oxidschicht zu erhalten (Abb. 43). Diese relativ hohe Bedeckung wurde gewählt, um ein gut entwickeltes Ce3d-XP-Signal mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

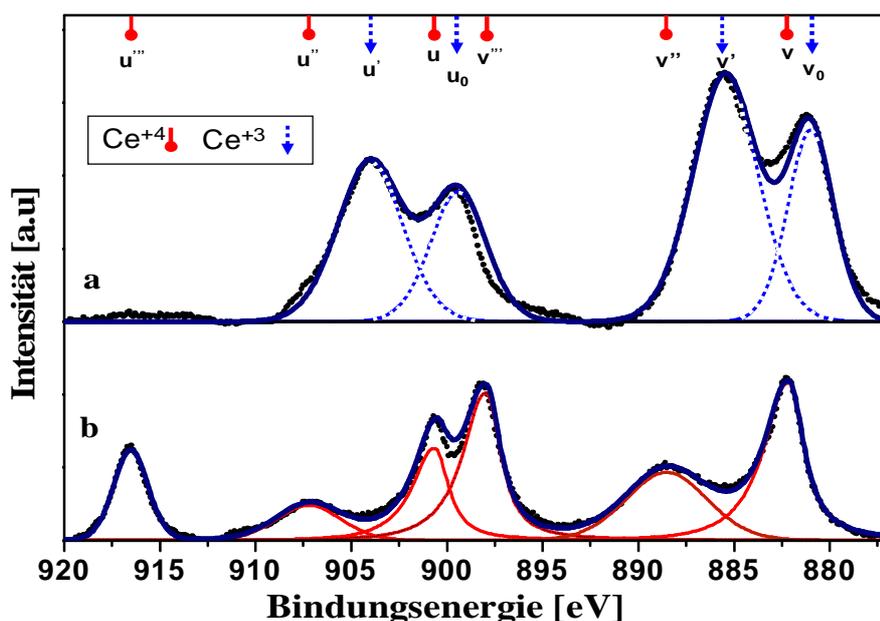


Abb. 43: Hochaufgelöstes partiell entfaltetes Ce3d-XP-Spektrum (12 ML auf Cu(111)) zur Kalibrierung des Oxidationszustandes der präparierten CeO_x -Nanoschichten auf verwendeten fcc-(111)-Metallsubstratoberflächen. (a) partiell oxidiertes typisches Ce^{+3} -Spektrum (Ce^{+3} -Anteil > 95 %). (b) vollständig oxidiertes typisches Ce^{+4} -Spektrum (Ce^{+4} -Anteil > 95 %). Die Positionen der Unterregionen sind gemäß [SCH98] zugeordnet.

Zur Positionierung der im entfaltetem Ce3d-XP-Spektrum enthaltenen Unterregionen (Abb. 43) wurden die von Schierbaum (siehe Tab. 2) angegebenen Energiepositionen und ähnliche Halbwertsbreiten verwendet [SCH98]. Bei der Entfaltung des Ce3d-XP-Peaks sollte in CeO_x -Mischoxiden die Halbwertsbreite der zusammengehörigen Dublettes annähernd konstant sein. Dies wird in der weiteren Spektrenauswertung mit berücksichtigt.

Nach der Kalibrierung der Ce3d-Spektren wurde das CeO_x weggesputtert und der Kristall nach der unter Kapitel 5.2.3 beschriebenen Prozedur erneut präpariert.

6.3.2 Der Reduktionsmechanismus des Cers innerhalb der CeO_x-Nanostrukturen

Im Anschluss an die Kalibrierung des Ce3d-XP-Spektrums wurden zwei inversgeträgerte Modellsysteme kreiert: zum einen ein für die CO-Oxidation katalytisch nicht aktives CeO_x^($\Theta = 0,7$)/Cu(111)- und zum anderen ein für die Oxidation von CO katalytisch aktives CeO_x^($\Theta = 0,7$)/Pt(111)-Modellsystem. Die jeweiligen Präparationsmethoden sind im Kapitel 5.4 detailliert beschrieben.

Das Reduktionsverhalten des CeO_x^($\Theta = 0,7$)/Cu(111)-Systems

Die nach der Systempräparation aufgenommenen STM-Bilder des CeO_x^($\Theta = 0,7$)/Cu(111)-Systems zeigen eine relativ isotrope, dem CeO_x/Pt(111)-System relativ ähnliche, räumliche Verteilung der zweidimensionalen (Höhe $\approx 3 \text{ \AA}$) CeO_x-Inseln (Durchmesser $\approx 10 - 15 \text{ nm}$) auf dem Cu(111)-Substrat (Einschub in Abb. 44). Bei den STM-Untersuchungen wurden auch eine marginale Anzahl von dreidimensionalen (Höhe $\approx 6 \text{ \AA}$) CeO_x-Nanoinseln gefunden. Dies deutet darauf hin, dass auch beim epitaktischen Wachstum des Ceroxids auf Cu(111), in gewissen Parameterbereichen, kleinere zweidimensionale Inseln teilweise als Wachstumsnukleus fungieren könnten, was zu einem partiellen dreidimensionalen Wachstum zu führen scheint.

Die unter Kapitel 5.4 beschriebene Präparationsmethode für ein CeO_x/Cu(111)-Modellsystem führt zu CeO_x-Nanoinseln mit signifikantem Ce⁺⁴-Anteil (Abb. 44 a). Im Anschluss wurde das System einer reduzierenden CO-Umgebung (423 K, $p(\text{CO}) = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) schrittweise ausgesetzt und die mittlere Oxidationsstufe des Cers innerhalb der CeO_x-Formation via XPS untersucht. Eine CO-Exposition von $\approx 500 \text{ L}$ führt zu keiner signifikanten Reduktion des Cers. Auch höhere Expositionen (bis zu $\approx 10^6 \text{ L}$, auch bei 523 K), führten zu keinem höheren Ce⁺³-Anteil (Abb. 44 b).

Im Rahmen der Findung einer Erklärungsmöglichkeit dieses beobachteten Phänomens sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass CO unter den gewählten Bedingungen ($T \geq 423 \text{ K}$) nicht auf der freien Cu(111)-Oberfläche adsorbiert. Kohlenmonoxid desorbiert oberhalb von $\approx 190 \text{ K}$ vollständig von einer Cu(111)-Oberfläche [KIR86]. Deshalb liegt es nahe, dass die Reduktion des Cers nur über das CeO_x-Gas-Interface möglich ist. Diese Reduktion kann, wie im Experiment beobachtet (Abb. 44 b), wenn überhaupt nur sehr gering ausfallen, da CO unter Vakuumbedingungen auch nicht auf den CeO_x-Formationen adsorbiert [TRO02, STU96].

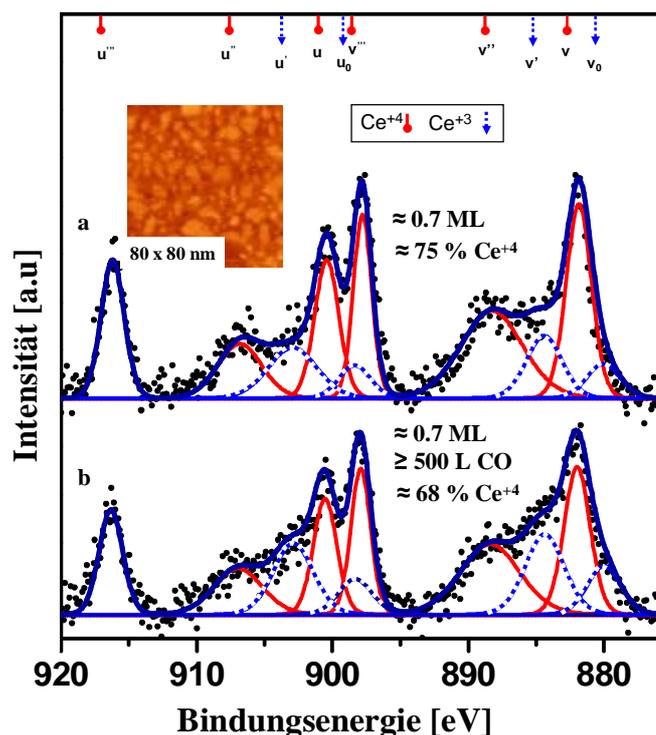


Abb. 44: Hochaufgelöstes monochromatisches Ce3d-XP-Signal für das $\text{CeO}_x^{(\Theta = 0.7)}/\text{Cu}(111)$ -Modellsystem. Der Einschub zeigt ein typisches STM-Bild ($80 \times 80 \text{ nm}$; $U_{\text{Bias}} = -0,55 \text{ V}$ und $I_{\text{T}} = 0,260 \text{ nA}$) des Systems. (a) entfaltetes Ce3d-Signal für die frisch oxidierte Probe (Ce^{+4} -Anteil $\approx 75 \%$). (b) dasselbe Ce3d-XP-Spektrum nach einer CO-Exposition von $\geq 500 \text{ L}$ (423 K , $p(\text{CO}) = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$).

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der minimal beobachteten Cer-Reduktion (Ce^{+3} -Anteil steigt von $\approx 25 \%$ auf $\approx 32 \%$) könnte in einer nur geringfügig erhöhten CO-Adsorption im Bereich des CeO_x -Cu-Interfaces begründet liegen. Durch die Wechselwirkung zwischen dem CeO_x und der Cu(111)-Oberfläche in diesem Bereich mit geringer Flächenausdehnung, könnten die lokalen Adsorptionseigenschaften modifiziert sein. Kohlenmonoxid könnte dann via *spillover*-Mechanismus vom Bereich des modifizierten Substrates im Bereich des CeO_x -Cu-Interfaces („*active border*“) zum CeO_x diffundieren und eine lokale Reduktion des Cers bewirken. Diese Möglichkeit wird dadurch bekräftigt, dass bei höheren CeO_x -Bedeckungen ($\Theta_{\text{CeO}_x} \approx 1,5$) keine maßgebliche Reduktion des Cers beobachtet werden konnte. Eine detaillierte Diskussion dieses „*active border*“-Ansatzes wird im Rahmen der kinetischen Studien (siehe Kapitel 6.4.1.4) vorgenommen.

Auch eine prinzipielle Superposition dieser beiden Erklärungsansätze kann nicht ausgeschlossen werden.

Das Reduktionsverhalten des $\text{CeO}_x^{(\Theta=0,7)}/\text{Pt}(111)$ -Systems

Der Substrateinfluss kann durch den geeigneten Austausch des fcc-(111)-Substratmetalls mit unterschiedlicher CO-Adsorptionscharakteristik verifiziert werden. Die Wahl eines anderen fcc-(111)-Metallsubstrates ist günstig, da dadurch evtl. auftretende geometrische Effekte auf atomarer Ebene minimiert werden können. Die Pt(111)-Einkristalloberfläche ist dafür geeignet, da die Gitterkonstanten ($a_{\text{Pt}} = 3,92 \text{ \AA}$ und $a_{\text{Cu}} = 3,61 \text{ \AA}$) und das Inselwachstum (hauptsächlich zweidimensionale CeO_x -Nanoinselfen mit ähnlichem Durchmesser) vergleichbar sind; sie jedoch eine signifikant andere CO-Adsorptionscharakteristik als Cu(111) aufweist [GOR81, KIR86].

Auf die atomar saubere Pt(111)-Oberfläche wurden, wie unter Kapitel 5.4.1 beschrieben, $\approx 0,7 \text{ ML}$ CeO_x aufgedampft und somit ein vergleichbares $\text{CeO}_x^{(\Theta=0,7)}/\text{Pt}(111)$ -Modellsystem geschaffen. Diese Modelloberfläche wurde im Anschluss zuerst bei 423 K in einer reduzierenden CO-Atmosphäre ($\approx 300 \text{ L}$, $p(\text{CO}) = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) und danach bei gleicher Exposition und gleichem CO-Partialdruck bei 523 K reduziert. Abbildung 45 zeigt die Ergebnisse der Reduktionsstudien via XPS.

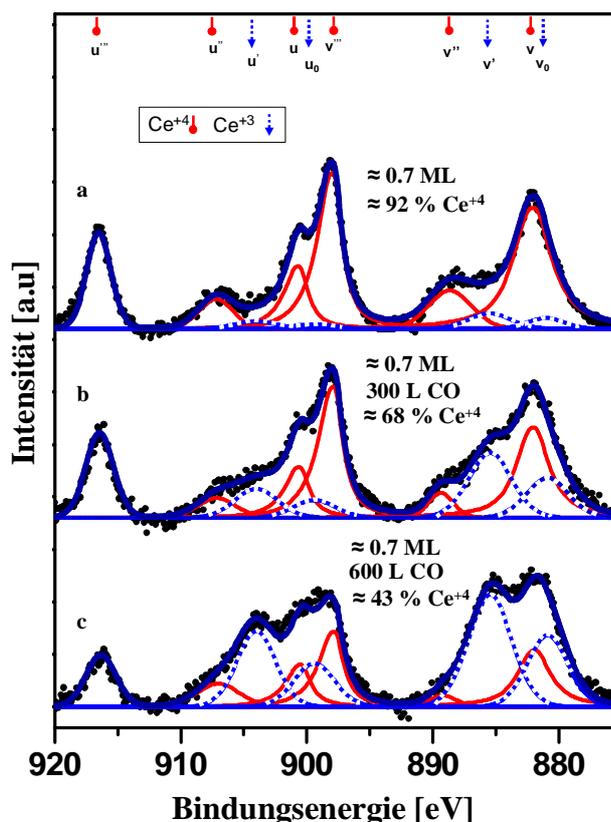


Abb. 45: Reduktionseigenschaften der $0,7 \text{ ML}$ CeO_x auf Pt(111). (a) Ce3d-XP-Peak der oxidierten CeO_x -Inselfen. (b) dasselbe Spektrum nach 300 L CO bei 423 K, (c) nach weiterer CO-Exposition ($\approx 300 \text{ L}$, $p(\text{CO}) = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, 523 K).

Trotz der, im Vergleich zum $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ -System, geringeren CO-Exposition bei gleicher Temperatur (423 K) ist die durchschnittliche Oxidationsstufe des Cers in den zwei-dimensionalen CeO_x -Nanoinseln von 3,92 auf 3,65 (Ce^{+4} -Anteil von 92 % auf 68 %) gesunken (Abb. 45 a,b). Eine zusätzliche CO-Eposition ($\approx 300 \text{ L}$, $p(\text{CO}) = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) bei 523 K führte zu einer weiteren Cer-Reduktion (durchschnittliche Oxidationsstufe sinkt von 3,65 auf 3,42 bzw. Ce^{+4} -Anteil fällt von 68 % auf 43 %). Im Gegensatz dazu wurde keine signifikante Änderung des Oxidationszustandes des Cers durch vergleichbare rein thermische Behandlung im UHV beobachtet, was den evtl. zusätzlichen Einfluss der temperaturbedingten Zersetzung des Ce^{+4} -reichen Ceroxids ausschließt.

Der Vergleich der in Abb. 44 und Abb. 45 gezeigten $\text{Ce}3d$ -XP-Spektren zeigt einen maßgeblichen Unterschied in der Reduzierbarkeit der CeO_x -Submonoschichten mit gleicher Bedeckung (0,7 ML) auf den unterschiedlichen fcc-(111)-Oberflächen des Platins und des Kupfers. Dieser Vergleich lässt darauf schließen, dass der signifikante Unterschied in der Reduzierbarkeit auf die unterschiedlichen CO-Adsorptionseigenschaften der elektronisch unterschiedlichen fcc-Substratoberflächen zurückzuführen ist. Dies wird durch den Sachverhalt bekräftigt, dass eine reine CO- CeO_x -Wechselwirkung in „dichten“ CeO_x -Nanoschichten ($\Theta_{\text{CeO}_x} \approx 1,5$) am CeO_x -Gas-Interface zu keiner messbaren Reduktion des Ceroxids geführt hatte. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von Pfau und Schierbaum, die für „dichte“ CeO_x -Schichten (10 - 40 nm) erst bei hohen H_2 -Expositionen bei 10 bar und 573 K eine sehr kleine, aber messbare Cer-Reduktion, des nanometrischen CeO_x -Films verzeichnen konnten [PFA94].

Die relativ geringen Bindungsenergien des Kohlenmonoxids, 35 – 38 kJ/mol bei hohen und 44 – 50 kJ/mol bei niedrigen CO-Bedeckungen [HOL79, KES77], hindern das CO unter den verwendeten Temperaturen ($T > 300 \text{ K}$) daran auf $\text{Cu}(111)$ zu adsorbieren. Dies führt zu einer CO-Desorption bei relativ tiefen Temperaturen [KIR86], was u.a. zu einer Inhibierung der katalytischen CO-Oxidation auf $\text{Cu}(111)$ unter Vakuumbedingungen führt, was auch an Cu-modifizierten $\text{Pt}(111)$ -Oberflächen via PEEM gezeigt werden konnte [COL98].

Die signifikant höheren Bindungsenergien des Kohlenmonoxids auf $\text{Pt}(111)$ (je nach CO-Bedeckung 92 – 145 kJ/mol [ERT77, STE82]), in Verbindung mit einem hohen Anfangskoeffizienten (0,84 bei 300 K [CAM81]), bedingen eine CO-Adsorption selbst bei höheren Temperaturen [NOR79]. Zusätzlich begünstigt die (temperaturbedingte) relativ hohe Mobilität des Oberflächenkohlenmonoxids auf $\text{Pt}(111)$ [SUC98] die CO-stimulierte CeO_x -Reduktion. Die präsentierten XPS-Ergebnisse erlauben es, eine Art substratabhängigen *spillover*-Mechanismus des adsorbierten Kohlenmonoxids von der freien Metalloberfläche zu

den CeO_x -Nanoclustern und eine dadurch bedingte Reduktion im $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Me}_{\text{fcc}}(111)$ -System zu postulieren. Solch ein *spillover*-Mechanismus, also die durch eine Metalloberfläche aktivierte Gasadsorption mit anschließender Diffusion zum oxidischen Träger, wurde auch für die Wasserstoffadsorption an geträgerten Pt/ CeO_x -ZrO_x- bzw. Pd/ CeO_x -ZrO_x-Modellkatalysatorsystemen auch von Norman et al. vorgeschlagen [NOR01].

6.3.3 Der Oxidationsmechanismus des Cers innerhalb der CeO_x -Nanostrukturen

Der Vergleich einiger direkt nach der Oxidation via XPS-Untersuchungen aufgenommener vollständig oxidiertes $\text{CeO}_x/\text{Me}_{\text{fcc}}(111)$ -Systeme zeigt, dass unabhängig vom Substrat und der CeO_x -Bedeckung ein sehr hoher Ce^{+4} -Anteil (meist > 90 %) innerhalb der CeO_x -Nanocluster vorliegt. Tabelle 3 zeigt eine exemplarische Zusammenstellung einzelner CeO_x -Bedeckungen und die anfänglichen Ce^{+4} -Anteile der CeO_x -Nanofilme für die drei untersuchten invertierten $\text{CeO}_x/\text{Me}_{\text{fcc}}(111)$ -Modellsysteme.

Tab. 3: Exemplarische Zusammenstellung einiger Ce^{+4} -Anteile bei verschiedenen CeO_x -Bedeckungen direkt nach der Präparation in O_2 -Atmosphäre für das $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ -, das $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ - und das $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-System.

$\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$		$\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$		$\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O	
Θ_{CeO_x} [ML]	Ce^{+4} -Anteil	Θ_{CeO_x} [ML]	Ce^{+4} -Anteil	Θ_{CeO_x} [ML] *	Ce^{+4} -Anteil
12	> 95 %	0,7	92 %	0,25	89 %
1,5	≈ 96 %			0,42	91 %
				0,56	92 %

* CeO_x -Bedeckungen stammen aus der CO-Titration, da ein dreidimensionales Inselwachstum zu verzeichnen ist (siehe Kapitel 6.2.3).

Diese relativ vollständige Oxidation des Cers (hoher Ce^{+4} -Anteil) innerhalb von (vor allem mehrlagigen) CeO_x -Nanoschichten auf den verwendeten Substratoberflächen wurde schon im Rahmen mehrfacher unterschiedlicher experimenteller Untersuchungen gezeigt (u.a. [PFA94, ALE94, SCH98, HAR95, SUT08]), was im Einklang mit den vorliegenden XPS-Ergebnissen ist. Vor allem die nahezu vollständige Oxidation der „dichten“ CeO_x -Nanoschichten (erste zwei Spalten Tab. 3) im $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ -Modellsystem legt nahe, dass die Oxidation, im Gegensatz zur CO-bedingten Reduktion der CeO_x -Nanoinseln, direkt über das Gas- CeO_x -Interface zu verlaufen scheint, da bei „dichten“ Filmen ($\Theta \gg 1$) keine freien Adsorptionsplätze des Substrates für die Sauerstoffadsorption zur Verfügung stehen.

6.3.4 Der Einfluss von Schwefel auf die Redoxeigenschaften der CeO_x-Nanoschichten im CeO_x/Pd(111)-O-Modellsystem

Im Folgenden soll kurz auf den Einfluss von segregiertem Schwefel auf das Redoxverhalten der CeO_x-Nanoinseln eingegangen werden. Diese experimentelle Studie wurde an einem CeO_x/Pd(111)-System durchgeführt, da auch Schwefelspuren auf Pd(111), im Gegensatz zum S/Pt(111)-System, via AES problemlos nachweisbar sind. Beim S/Pt(111)-System kommt es zur Superposition des LMM-Augersignals des Schwefels und des nonvalenten NNN-AE-Peaks des Platins, was eine Detektierung via AES massiv erschwert. Die AES ist bei der Detektierung des Schwefels die bevorzugte oberflächensensitive Methode, da sie im Vergleich zur XPS sensitiver bezüglich Schwefelspuren ist (siehe Kapitel 6.1.2).

An dieser Stelle muss festgestellt werden, dass die Studie dieses Effektes nur eine untergeordnete Rolle im Rahmen der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit darstellt und deshalb im Folgenden nicht so ausführlich dargestellt wird.

Für diese Studien wurde ein reines CeO_x^($\Theta \approx 0,3$)/Pd(111)- und ein mit Schwefel kontaminiertes vergleichbares System bezüglich seiner Redoxeigenschaften miteinander verglichen. Diese kleine CeO_x-Bedeckung ($\Theta \approx 0,3$) wurde gewählt, da dort ein rein zweidimensionales Inselwachstum (siehe Kapitel 6.2.3) erfolgt und die Reduzierbarkeit, wobei die Reduktion via CO über einen *spillover*-Mechanismus zu verlaufen scheint, der CeO_x-Nanoinseln (siehe Kapitel 6.3.2) signifikanter ist. Damit müsste ein evtl. auftretender Einfluss des Schwefels auf die Redoxeigenschaften der CeO_x-Nanoinseln größer sein.

Während der Aufdampfprozedur (siehe Kapitel 5.4.2) bilden sich bei geringen CeO_x-Bedeckungen zweidimensionale CeO_x-Nanoinseln mit einem Durchmesser von ca. 5 - 10 nm (Abb. 41 a). Die vorliegende Bedeckung von $\approx 0,3$ ML wurde via AES-Kalibrierung (Kapitel 5.3.1), XPS (Abb. 46 a) und via CO-Titration (Abb. 34) übereinstimmend ermittelt. Das invertierte Modellsystem wurde 24 h bei 773 K geheizt, was zu einer Kontaminierung mit Schwefel führte. Von durchgeführten XPS- und AES-Messungen (Einschub Abb. 46 c) wurde eine Schwefelmenge detektiert, die zu einer Schwefelbedeckung von $\approx 0,3$ ML auf dem baren Pd(111)-Substrat gehören müsste. Gewöhnlich lassen sich CeO_x-Submonolagenstrukturen auf Pd(111) leicht oxidieren bzw. reduzieren [ALE94]. Auch auf einer möglicherweise mit *subsurface oxygen* beeinflussten Pd(111)-Oberfläche sind die CeO_x-Nanoschichten im Submonolagenbereich leicht reduzierbar (Abb. 46 a, b). Abbildung 46 zeigt die entfalteten Ce3d-XP-Spektren der korrespondierenden CeO_x/Pd(111)-Modellsysteme.

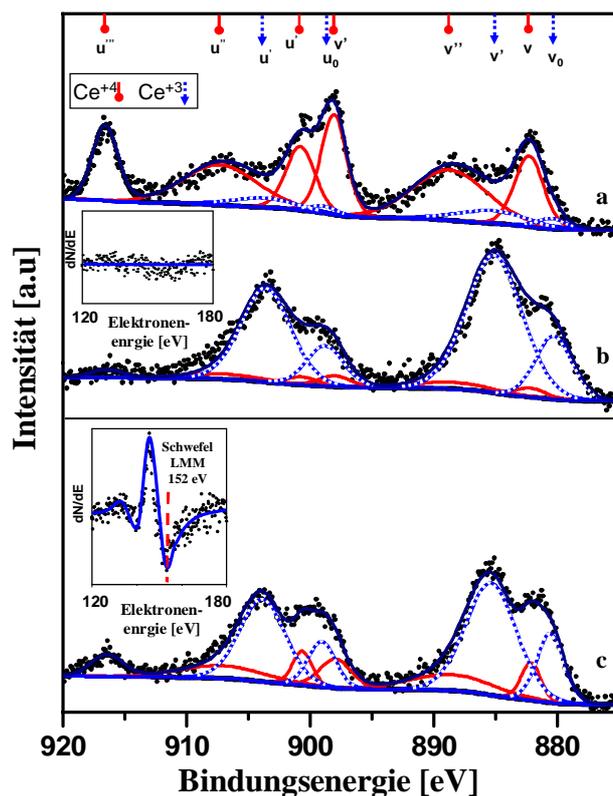


Abb. 46: Entfaltete Ce3d-XP-Spektren des $\text{CeO}_x^{(\delta \approx 0.3)}/\text{Pd}(111)$ -Modellsystems für verschiedene Oxidationsstufen des Cers in den CeO_x -Nanoinseln. (a) oxidierte Probe ohne Schwefelverunreinigungen (120 L O_2 bei 623 K). Der Ce^{+4} -Anteil beträgt $\approx 90\%$. (b) nach *in situ*-Reduktion mittels CO (180 L bei 723 K). Der Ce^{+4} -Anteil beträgt $\approx 11\%$. (c) nach der Reduktion des prä-oxidierten Systems mit $\approx 0,3$ ML Schwefel. Der Ce^{+4} -Anteil beträgt $\approx 30\%$. Die jeweiligen Einschübe zeigen die dazugehörigen AE-Signale des Schwefels (LMM-Übergang bei einer Elektronenenergie von 152 eV).

Das erste Spektrum (Abb. 46 a) korrespondiert zur meist oxidierten $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -Probe ($p(\text{O}_2) = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$, 20 min bei 623 K). Unter diesen Bedingungen kann eine zusätzliche Kontamination der Pd(111)-Oberfläche mit *subsurface oxygen* nicht ausgeschlossen werden [LEI00]. Der Ce^{+4} -Anteil lag mit $\approx 90\%$ erwartungsgemäß hoch. Das zweite Ce3d-XP-Spektrum (Abb. 46 b) zeigt das reduzierte XP-Spektrum derselben Oberfläche nach der *in situ*-Reduktion mit CO ($p(\text{CO}) = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, 60 min bei 723 K) während fortlaufender XPS-Messungen. Nach diesem Reduktionszyklus wurde ein Ce^{+4} -Anteil von $\approx 11\%$ bestimmt. Das zugehörige LMM-AE-Signal des Schwefels (Einschub Abb. 46 b) zeigt keinerlei Schwefelspuren. In Abb. 46 c ist das Ergebnis der *in situ*-Reduktionsstudie (dieselben Reduktionsparameter wie unter b) für dieselbe prä-oxidierte mit $\approx 0,3$ ML Schwefel kontaminierte Probe gezeigt. Der Ce^{+4} -Anteil ist mit $\approx 30\%$ fast dreimal so groß ist

wie in der nichtkontaminierten Probe nach gleichartiger Reduktion. Der Einschub (Abb. 46 c) zeigt klar die Anwesenheit des Schwefels. Dies deutet darauf hin, dass die Anwesenheit von Schwefel die Reduktion des Cers innerhalb der CeO_x -Submonoschichten (hier $\Theta_{\text{CeO}_x} \approx 0,3$) behindert, was einen signifikanten Einfluss auf die Redoxeeigenschaften der CeO_x -Nanocluster bedeutet.

Erste Ansätze zur lokalen Anordnung der Schwefelverunreinigungen im $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ liefern die unter Abb. 34 in Kapitel 6.1.2.1 dargestellten Ergebnisse der CO-Titration in Kombination mit den zuvor kalibrierten AES-Messungen des LMM-Augersignals des Schwefels (Einschub Abb. 46 c). Betrachtet man das AE-Signal des Schwefels und das $\text{Ce}3d$ -XP-Signal separat könnte man möglicherweise schlussfolgern, dass der Schwefel und die CeO_x -Inseln in von einander unabhängigen Agglomerationen auf der $\text{Pd}(111)$ -Oberfläche vorliegen. Dies würde bedeuten, dass die verminderte Reduktion des Ceroxids durch rein physische Blockierung der CO-Adsorptionsplätze des Schwefels auf der $\text{Pd}(111)$ -Substratoberfläche, bei sonst gleichen Bedingungen, zu erklären ist. Dies wäre auf Grundlage des unter Kapitel 6.2.2 beschriebenen *spillover*-Mechanismus des Kohlenmonoxids von der freien Metalloberfläche auch plausibel. Eine genauere Betrachtung der Ergebnisse der CO-Titrationsexperimente (Abb. 34; Kapitel 6.1.2.1) zeigt aber, dass das korrespondierende $\text{C}1s$ -Signal des Kohlenmonoxids größer ist, als es für eine voneinander unabhängige Agglomeration zu erwarten wäre. Dies könnte möglicherweise darauf hindeuten, dass zumindest ein Teil des Schwefels in die CeO_x -Nanoinself eingebettet ist. Demzufolge ist eine Sauerstoffsubstitution innerhalb der CeO_x -Inseln durch S^{2-} -Ionen nicht ausgeschlossen. Eine genaue Aufklärung der lokalen Anordnung des Schwefels bedarf weiterer detaillierter Experimente.

6.3.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Zwei wohldefinierte katalytisch aktive inversgeträgerte $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ - und $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -Modellsysteme und ein für die CO-Oxidation inaktives $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ -Modellsystem wurden unter der Ausbildung von zweidimensionalen CeO_x -Nanoinselfn ($\Theta \approx 0,7$ bzw. $0,3$) kreiert und deren Redoxeeigenschaften via XPS untersucht. Die erzielten Ergebnisse belegen einen maßgeblichen Einfluss der Substratoberfläche im CO-bedingten Reduktionsprozess der CeO_x -Nanostrukturen. Ein direkter Vergleich der Reduzierbarkeit der wohldefinierten Oxidinseln im $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,7)}/\text{Cu}(111)$ -System und derer im $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,7)}/\text{Pt}(111)$ -Modellsystem lässt es zu, einen *spillover*-Mechanismus des Kohlenmonoxids von der unbedeckten Substratoberfläche, als molekularen Reduktionsweg zu postulieren. Im Gegensatz dazu verläuft die Oxidation der

CeO_x-Formationen direkt über das Gas-CeO_x-Interface. Diese Vermutung wird durch die leichte Oxidierbarkeit von „dichten“ CeO_x-Multilagen ($\Theta \approx 12$ bzw. 1,5) unterstützt. Für die Oxidation der CeO_x-Submonolagen kann aber ein zusätzlicher Oxidationsweg über das Metallsubstrat via Sauerstoff-*spillover* zu den CeO_x-Inseln nicht ausgeschlossen werden.

Die relativ gut ausgeprägte Reduzier- und Oxidierbarkeit der CeO_x-Nanoinseln in den katalytisch aktiven CeO_x/Pt(111)- und CeO_x/Pd(111)-Modellsystemen legt nahe, dass der Oxidationszustand des Cers der Nanoformationen bei unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen der Reaktanden (CO und O₂) variieren könnte. Dies wird u.a. in den folgenden Kapiteln via *in situ*-XPS-Studien untersucht.

In vergleichenden *in situ*-XPS-Experimenten an CeO_x^($\Theta \approx 0,3$)/Pd(111)- und an mit Schwefel kontaminierten CeO_x^($\Theta \approx 0,3$)/Pd(111)-Modellsystemen konnte gezeigt werden, dass Schwefelverunreinigungen ($\Theta_S \approx 0,3$) die Reduzierbarkeit der CeO_x-Nanoinseln signifikant verringern. Das bedeutet, dass bei der mit Schwefel kontaminierten Probe Cer bei gleichen Reduktionsparametern in einer höheren durchschnittlichen Oxidationsstufe (Ce⁺⁴-Anteil ist dreimal so groß) verbleibt. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist die durch Schwefel bedingte Reduktion der CO-Adsorption auf der Pd(111)-Oberfläche, was der Reduktion via CO-*spillover* entgegenwirkt. Des Weiteren deuten die CO-Titrationsexperimente (siehe Kapitel 6.1.2.1) im Vergleich mit den XPS- und AES-Ergebnissen darauf hin, dass eine teilweise Substitution des Sauerstoffs in den CeO_x-Inseln durch S²⁻-Ionen erfolgt sein könnte. Dies kann auch einen maßgeblichen Einfluss auf die Reduzierbarkeit der CeO_x-Nanoformationen in inversgeträgerten Modellkatalysatorsystemen haben.

6.4 Die katalytische CO-Oxidation auf Pt(111) und auf inversgeträgerten CeO_x/Pt(111)-Modellkatalysatoren

Für gezielte experimentelle Vergleichsstudien zur katalytischen CO-Oxidation auf Pt(111)- und auf inversgeträgerten CeO_x/Pt(111)-Modellkatalysatorsystemen sind prinzipiell zwei generelle makroskopische Parameterräume von Bedeutung. Zum einen ist der Bereich in dem kein Bistabilitätsverhalten der Reaktion beobachtet werden kann und zum anderen ist der Bereich der Reaktionsbistabilität zu betrachten. Zuerst soll auf die Ergebnisse der kinetischen Vergleichsstudien an der reinen Pt(111)- und an den verschiedenen CeO_x/Pt(111)-Systemen oberhalb des bistabilen Bereiches eingegangen werden. Im Anschluss daran erfolgt die Darlegung der Ergebnisse zu den Untersuchungen der Systeme im Bistabilitätsbereich der katalytischen CO-Oxidation auf Pt(111).

6.4.1 Kinetische Untersuchungen oberhalb des bistabilen Bereiches

Bevor die katalytische CO-Oxidation in Vergleichsstudien zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate zwischen verschiedenen bedeckten CeO_x^(θ < 1)/Pt(111)-Modellkatalysatoren bei unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen bzw. die Partialdruckabhängigkeit der Reaktionsraten unter isothermen Bedingungen untersucht werden kann, müssen Referenzmessungen an der atomar sauberen Pt(111)-Oberfläche vorgenommen werden. Die Reinigungsprozedur der Pt(111)-Oberfläche ist unter Kapitel 5.2.1 detailliert beschrieben.

6.4.1.1 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate bei unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen auf reinem Pt(111)

Charakterisierung der atomar sauberen Pt(111)-Oberfläche

Abbildung 47 zeigt die eine reine Pt(111)-Oberfläche charakterisierenden Daten, welche direkt nach der Reinigungsprozedur aufgenommen wurden. Das einzige via XPS detektierte Element ist Platin (Abb. 47a). Die im Einschub in Abb. 47 a präsentierte STM-Aufnahme, zeigt wohlentwickelte monoatomare Stufen (Höhe $\approx 2,3 \text{ \AA}$; durchschnittliche Stufenbreite 30 - 100 nm) und das LEED-Bild bestätigt die kristallographische Qualität der im Rahmen der kinetischen Studien verwendeten Pt(111)-Oberfläche. Die ermittelte Stufenhöhe entspricht dem in der Literatur angegeben Wert (z.B. [BER01, BER02]). Die im Rahmen der CO-Titration bei $\approx 300 \text{ K}$ aufgenommenen entfalteten C1s- und O1s-XP-Spektren (Abb. 47 b, c) deuten, auf der Grundlage eines zuvor erstellten Standards (Referenzintensität des C1s-XP-

Peaks für eine atomar saubere Oberfläche), ebenfalls auf die Abwesenheit von Verunreinigungen an der Oberfläche hin.

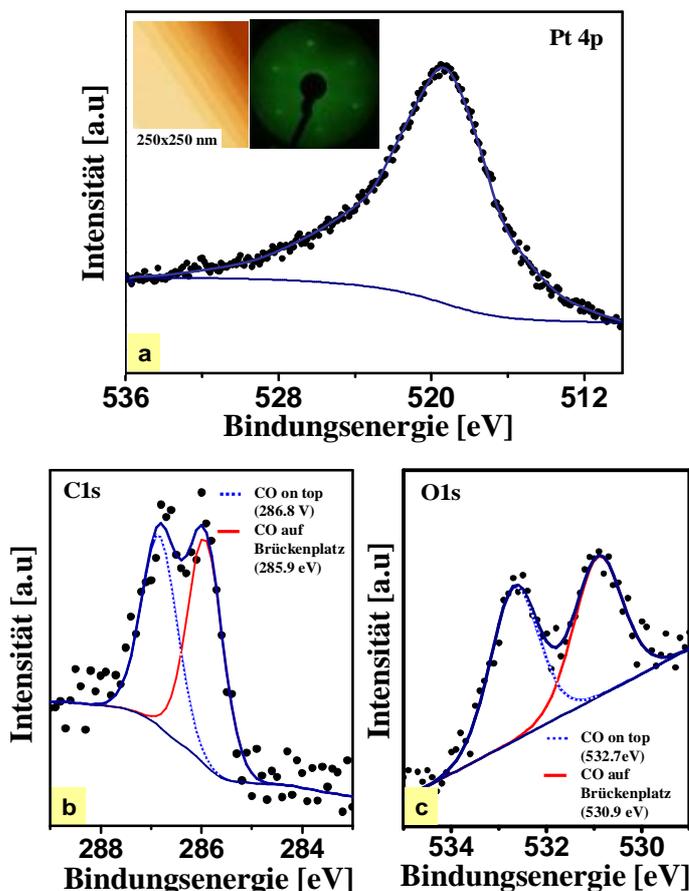


Abb. 47: Daten zur Charakterisierung der verwendeten atomar sauberen Pt(111)-Oberfläche. (a) Pt4p-XP-Signal direkt nach dem Reinigungsvorgang. Das STM-Bild (250 x 250 nm; $U_{\text{Bias}} = -0,83 \text{ V}$ und $I_{\text{T}} = 0,220 \text{ nA}$) zeigt wohldefinierte monoatomare Stufen. Des Weiteren sind keine Verunreinigungen zu erkennen. Die LEED-Aufnahme ($E = 118 \text{ eV}$) zeigt scharfe hexagonale Reflexe, die für eine langreichweitig geordnete (111)-Struktur typisch sind. (b) und (c) C1s- und O1s-XP-Peaks des Kohlenmonoxids (nach 12 L CO bei 300 K).

Kinetische Referenzmessungen an der reinen Pt(111)-Oberfläche

Die Temperaturabhängigkeitsuntersuchungen der Reaktionsrate bei der katalytischen CO-Oxidation auf Pt(111) wurde bei drei verschiedenen Partialdruckverhältnissen durchgeführt: bei $p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$; bei $p(\text{CO}) = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) = 1$ und bei $p(\text{CO}) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$ mit jeweils konstantem O_2 -Partialdruck ($p(\text{O}_2) = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$). Abbildung 48 zeigt die gemessenen Reaktionsraten in einem

Temperaturintervall zwischen ≈ 360 und 630 K bei den unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen der Reaktanden.

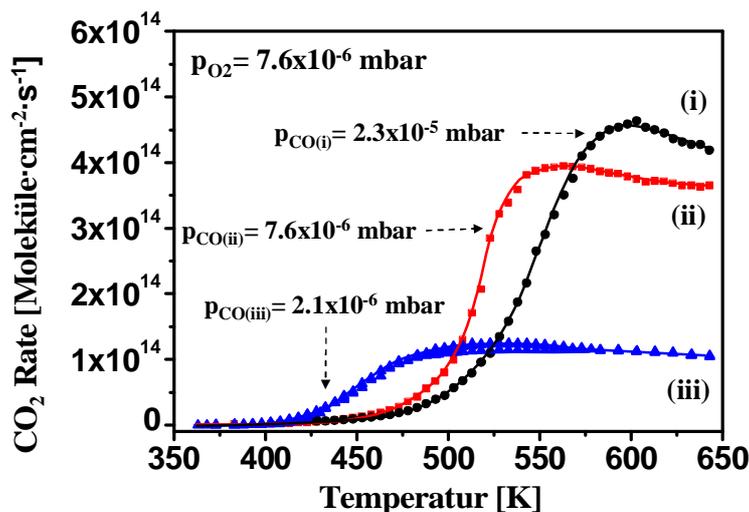


Abb. 48: Reaktionsrate der CO-Oxidation zu CO₂ bei verschiedenen Partialdruckverhältnissen der Reaktanden. (i) $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$, (ii) $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) = 1$, (iii) $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$. In der blauen Kurve (iii) treten Bistabilitätsbereiche auf. Die Datenpunkte der Kurve (iii) wurden von hoher zu niedriger und anschließend von niedriger zu hoher Temperatur aufgenommen. Die dargestellten Kurven (i) und (iii) wurden ausgehend von der höchsten Temperatur zur niedrigsten gemessen. Eine Messung in entgegengesetzter Temperaturrichtung zeigte kein bistabiles Verhalten.

Der qualitative Temperaturverlauf der in Abb. 48 dargestellten Kurven ist für alle Partialdruckverhältnisse gleich und lässt sich in drei Bereiche einteilen:

Bereich I: Bei niedrigeren Temperaturen (je nach Kurve bis ≈ 425 K) ist keine signifikante Oberflächenreaktion messbar. Das via QMS detektierte CO₂ stammt aus dem Restgas bzw. aus Oxidationsreaktionen an den beheizten Filamenten. In diesem Temperaturbereich ist die via Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH-Mechanismus) verlaufende Reaktion auf Grund der Oberflächensaturierung mit CO inhibiert („CO-Vergiftung“; siehe Kapitel 2.3.1). Zusätzlich ist die Reaktionsrate auch aus kinetischen Gesichtspunkten sehr gering.

Bereich II: In diesem Bereich (je nach Kurve ab ≈ 425 K) steigt die Reaktionsrate mit steigender Substrattemperatur an. In diesem Temperaturbereich findet eine signifikante CO-Desorption von der Pt(111)-Oberfläche (siehe TDS-Messungen in [STE82]) statt. Dies bedeutet, dass unter den gewählten Bedingungen eine gewisse Anzahl von, für die dissoziative Sauerstoffadsorption notwendigen, benachbarten Adsorptionsplätzen entsteht, was zu einem deutlichen Anstieg der Reaktionsrate führt. Auch aus rein kinetischem Ansatz steigt die Reaktionsrate mit zunehmender Temperatur. Der beobachtete Kurvenverlauf in

diesem Bereich stellt somit eine Superposition dieser zwei Effekte dar. Bei höheren CO-Partialdrücken ist eine messbare Verschiebung der Reaktion zu höheren Substrattemperaturen zu verzeichnen, was auf die verstärkte CO-Adsorption bei höheren CO-Drücken zurückzuführen ist.

Bereich III: Das jeweilige Kurvenmaximum bestimmt den Beginn dieses Bereichs. Die Reaktionsrate steigt exponentiell mit Erhöhung der Temperatur (siehe Bereich II), bis die Reaktion durch die temperaturbedingte Verminderung der Adsorptionsrate von wenigstens einem der Reaktanden limitiert wird. Dieser Effekt ist, wie in Abb. 48 auch zu erkennen ist, partialdruckabhängig. Auf Grund der Verringerung der Adsorptionswahrscheinlichkeiten bei steigender Temperatur ist ein Absinken der Reaktionsrate in diesem Bereich zu verzeichnen.

Die katalytische CO-Oxidation auf Pt(111) ist in gewissen Parameterräumen der externen Kontrollparameter (Temperatur und Partialdrücke der Reaktanden) bistabil. Das bedeutet, dass der makroskopische Zustand des O+CO/Pt(111)-Systems von der „Reaktionsgeschichte“ abhängig ist (siehe Kapitel 2.4.2) [BER99, LOS01]. In Kurve (iii) (Abb. 48) ist dieses Phänomen zu erkennen. Abbildung 49 zeigt detailliert den Kurvenverlauf der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate bei dem gewählten Partialdruckverhältnis ($p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$) der Reaktanden.

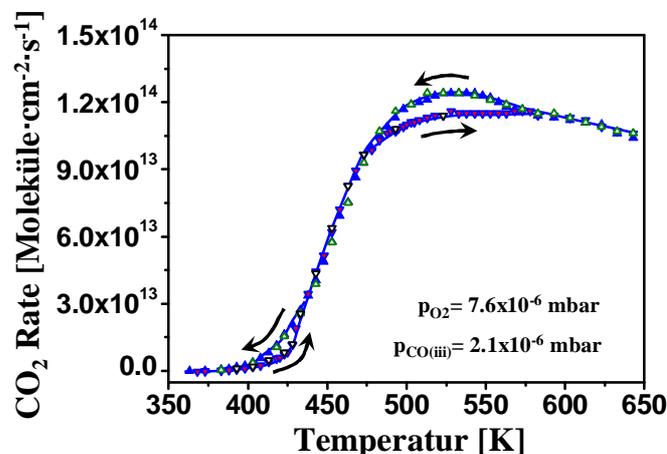


Abb. 49: Vergrößerung der Kurve (iii) aus Abb. 48. Die unterschiedlichen Füllfarben der Datenpunkte verdeutlichen die verschiedenen Wiederholungszyklen der kontinuierlichen QMS-Messungen des CO₂-Partialdrucks als Funktion der Temperatur.

Die in Abb. 49 dargestellte Kurve zeigt unerwartet zwei von einander unabhängige Bistabilitätsbereiche. Die dort gezeigten unterschiedlich farbigen Datenpunkte resultieren aus der mehrfachen Wiederholung der Reaktionsratenmessungen innerhalb eines 16 stündigen Messzyklusses, um Rauscheffekte des QMS ausschließen zu können. Das im Rahmen dieser

Arbeit das erste Mal gefundene Phänomen der zweiten Bistabilität in der CO-Oxidation auf Pt(111) wird in Kapitel 6.4.2.1 ausführlich diskutiert und mit weiteren Experimenten verifiziert.

6.4.1.2 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate bei unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen auf verschiedenen $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatoren

Charakterisierung der inversgeträgerten $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsysteme

Nach den kinetischen Untersuchungen auf reinem Pt(111) wurde auf die atomar saubere Pt(111)-Oberfläche Cer bei ≈ 300 K in einer Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) in verschiedenen Bedeckungen im Submonolagenbereich aufgebracht. Die detaillierte Beschreibung der Aufdampfprozedur ist unter Kapitel 5.4.1 zu finden. An diesen wohldefinierten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatoren wurden die kinetischen Messungen in völliger Analogie zum reinen $\text{O}+\text{CO}/\text{Pt}(111)$ -System durchgeführt. Vor den kinetischen Studien wurden die einzelnen $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsysteme via XPS, STM und CO-Titration charakterisiert. Abbildung 50 zeigt die Oberfläche charakterisierenden Daten der einzelnen inversgeträgerten Modellkatalysatorsysteme.

Als katalytisch aktive Referenzprobe dient die reine Pt(111)-Oberfläche (Abb. 50 a). Das Ce3d-XP-Signal in Abb. 50 a belegt die Abwesenheit von CeO_x . Die Einschübe zeigen das C1s-Referenzsignal für die CO-Titration (*links*) und eine STM-Aufnahme der unbedeckten Pt(111)-Oberfläche (*rechts*). Abbildung 50 b präsentiert das entfaltete Ce3d-Spektrum des ersten invertierten $\text{CeO}_x^{(\Theta = 0,12)}/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsystems. Die dazugehörigen Einschübe zeigen das C1s-XP-Signal der durchgeführten CO-Titration (*links*) und die Visualisierung der Probenmorphologie via STM (*rechts*). Der Vergleich der C1s-Intensitäten (Abb. 50 a, b) zeigt eine Abschwächung des maximalen CO-Signals. Die daraus bestimmte CeO_x -Bedeckung beträgt $\approx 0,12$ ML. Dies stimmt mit den Ergebnissen der STM-Charakterisierung überein, da via XPS keine weiteren Verunreinigungen auf der Oberfläche detektiert werden konnten. Die STM-Charakterisierung zeigt, wie erwartet (Kapitel 6.2.1), relativ homogen verteilte zweidimensionale CeO_x -Nanoinseln ($d < 10$ nm). Abbildung 50 c zeigt das zum zweiten katalytisch aktiven Modellsystem gehörende Ce3d-XP-Spektrum. Das Spektrum weist eine höhere Signalintensität auf als beim vorherigen $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsystem. Die Einschübe zeigen auch hier die korrespondierende maximale C1s-Intensität des adsorbierten Kohlenmonoxids (*links*) und die Visualisierung der Oberflächenmorphologie via STM (*rechts*). Der weitere Intensitätsabfall des C1s-Signals, sowie das

dazugehörige STM-Bild, zeigen eine höhere CeO_x -Bedeckung. Die CO-Titration ergab eine Bedeckung von $\approx 0,32$ ML, was im Einklang mit den STM-Untersuchungen des Systems ist.

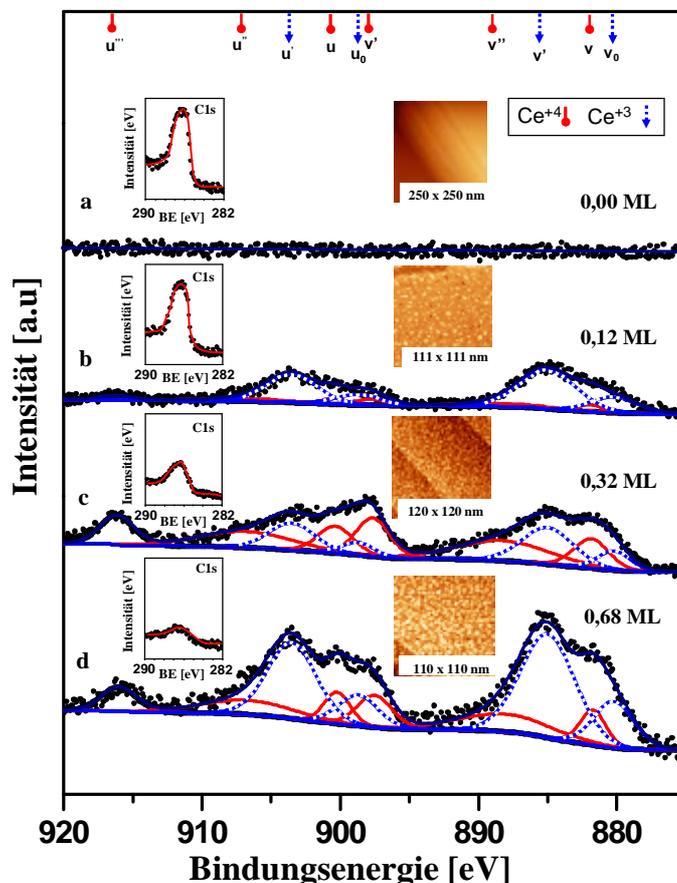


Abb. 50: Hochaufgelöste monochromatische $\text{Ce}3d$ -XP-Signale für die $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsysteme. Die Einschübe zeigen jeweils: *links* den zur CO-Titration verwendeten maximalen C1s-XP-Peak (24 L bei 300 K) und *rechts* ein korrespondierendes typisches STM-Bild der Oberfläche. (a) reine $\text{Pt}(111)$ -Referenzoberfläche (STM-Bild: 250 x 250 nm; $U_{\text{Bias}} = 0,83$ V und $I_{\text{T}} = 0,220$ nA). (b) $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,12)}/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsystem (STM-Bild: 111 x 111 nm; $U_{\text{Bias}} = 0,57$ V und $I_{\text{T}} = 0,392$ nA). (c) $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,32)}/\text{Pt}(111)$ -System (STM-Bild: 120 x 120 nm; $U_{\text{Bias}} = 0,54$ V und $I_{\text{T}} = 0,260$ nA). (d) $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,68)}/\text{Pt}(111)$ -Modellsystem (STM-Bild: 110 x 110 nm; $U_{\text{Bias}} = 0,51$ V und $I_{\text{T}} = 0,224$ nA). Die angegebenen CeO_x -Bedeckungen entstammen der CO-Titration.

Das $\text{Ce}3d$ -XP-Spektrum in Abb. 50 d zeigt eine ungefähre Verdopplung des Ceroxids auf der Oberfläche (vgl. Abb. 50 c, d). Die dazugehörigen CO-Titrations- und STM-Messungen (Einschübe Abb. 50 c) bekräftigen dieses. Die CO-Titration ergab eine CeO_x -Bedeckung von $\approx 0,68$ ML und die STM-Messungen zeigten die Zweidimensionalität der CeO_x -Nanoinseln bei vergleichbarer Bedeckung.

Einfluss der CeO_x -Nanoinseln auf die katalytische Aktivität des Pt(111)

Mit dem Ziel der Quantifizierung des Einflusses der verschiedenen CeO_x -Submonolagen auf die katalytische Aktivität der reinen Pt(111)-Oberfläche, wurde der CO_2 -Partialdruck während der laufenden CO -Oxidation bei unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen der Reaktanden via QMS gemessen, daraus die Reaktionsraten bestimmt (siehe Kapitel 5.5) und miteinander verglichen. In Abb. 51 sind die Ergebnisse dieser Vergleichsstudien dargestellt.

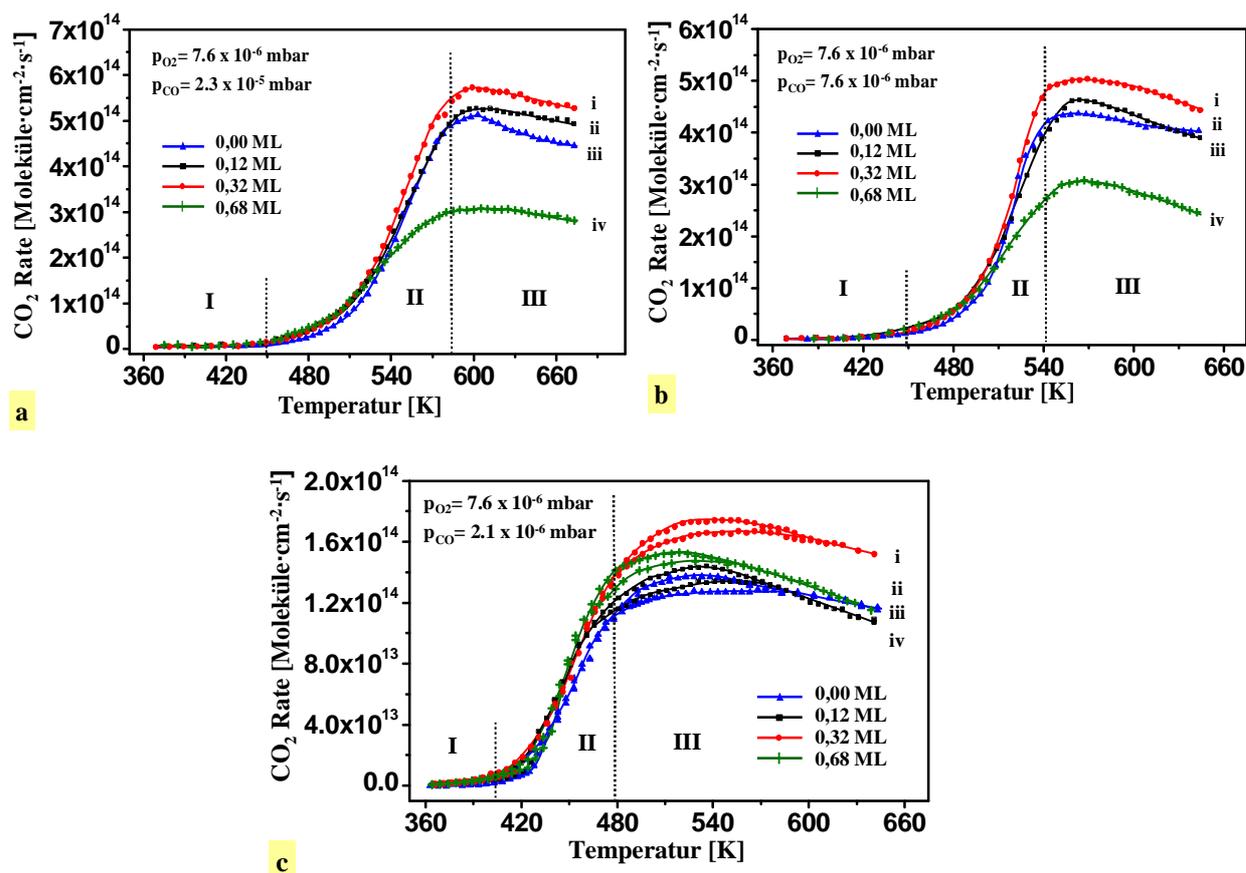


Abb. 51: Reaktionsrate für die CO -Oxidation zu CO_2 bei konstanten Partialdrücken der Reaktanden als Funktion der Temperatur. (a) $p(CO):p(O_2) \approx 3$; (b) $p(CO):p(O_2) \approx 1$ und (c) $p(CO):p(O_2) \approx 0,3$. In den einzelnen Diagrammen ist die blaue Kurve die Referenzmessung an reinem Pt(111) (iii), die schwarze korrespondiert zu einer CeO_x -Bedeckung von 0,12 ML (ii), die rote zeigt den Verlauf für 0,32 ML CeO_x (i) und die grüne Kurve beschreibt die Reaktionsrate für eine CeO_x -Bedeckung von 0,68 ML (iv). Die mit römischen Ziffern bezeichneten Bereiche (I-III) entsprechen den Regionen, die unter Kapitel 6.4.1.1 detailliert beschrieben wurden. Die Bistabilitätsveränderung in c) wird unter Kapitel 6.4.2 genauer untersucht und ausführlich diskutiert.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt (Kapitel 6.4.1.1) detailliert eingeführt wurde, kann man die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate (Abb. 51) in drei Bereiche unterteilen. Bei

geringen Oberflächentemperaturen (Bereich I) ist, auf Grund der Adsorptionscharakteristik der Reaktanden, die Oberfläche mit CO bedeckt, was zu einer „Vergiftung“ der katalytisch aktiven Oberfläche führt (siehe Kapitel 2.3.1). Der reaktionslimitierende Schritt ist in diesem Bereich folglich die dissoziative Sauerstoffadsorption. Zusätzlich führt auch eine temperaturbedingte sehr kleine Geschwindigkeitskonstante zur weiteren Hemmung der Reaktion. Mit steigender Temperatur (Bereich II) wird die Katalysatoroberfläche, auf Grund der verstärkten CO-Desorption, für die dissoziative Sauerstoffadsorption zugänglich, was zum Anstieg der Reaktionsrate führt. Zusätzlich zur vermehrten CO-Desorption steigt die Reaktionsrate auch auf Grund der grundlegenden Kinetik (Details Kapitel 6.4.1.1). Bei höheren Temperaturen ($> 500 - 520$ K) kommt es im Bereich II (Abb. 51) zu einer CeO_x -bedeckungsgradabhängigen Änderung der Reaktionsrate der einzelnen $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsysteme. Diese Variation wird im Bereich III noch viel deutlicher (Abb. 51 a, b). In Abbildung 51 a, b ist deutlich zu erkennen, dass im Vergleich zum reinen $\text{Pt}(111)$ bei höheren Temperaturen und bei relativ geringen CeO_x -Bedeckungen (0,12 und 0,32 ML) die Reaktionsrate messbar erhöht ist. Es kommt also zu einer CeO_x -bedingten Promotion der Reaktion. Dieser Promotions-effekt, ist genau wie der für höhere Bedeckungen (0,68 ML) scheinbar auftretende Inhibierungseffekt der CeO_x -Nanoformationen (Reduzierung der Reaktionsrate in Kurve (iv) Abb. 51 a, b), anscheinend unabhängig vom Partialdruckverhältnis der Reaktanden. Befindet sich der externe Kontrollparametersatz (hier v.a. das Partialdruckverhältnis der Reaktanden) im Bereich, in dem Bistabilitäten in der Reaktionsrate auftreten, kommt es zu einer Promotion der Reaktionsrate bei allen untersuchten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systemen (Abb. 51 c). Eine detaillierte Betrachtung zum Einfluss von CeO_x -Nanoschichten auf die CO-Oxidation im bistabilen Bereich erfolgt in Kapitel 6.4.2.

Da im Bereich III (Abb. 51 a, b) die Reaktion durch die Adsorption wenigstens eines der Reaktanden, also durch die Sauerstoff- und/oder die CO-Adsorption, limitiert ist, deutet dies darauf hin, dass die Promotion (bei kleineren CeO_x -Bedeckungen (z.B. 0,32 ML) bzw. die Inhibierung bei höheren CeO_x -Bedeckungen (0,68 ML) auf eine CeO_x -bedingte Modifizierung der Adsorptionscharakteristika der Reaktanden hervorgerufen werden könnte. Eine Untersuchung der Druckabhängigkeit der Reaktionsrate im Bereich III unter isothermen Reaktionsbedingungen könnte diese Vermutung verifizieren (siehe Kapitel 6.4.1.3).

Die in Abb. 51 präsentierten Daten zeigen einen temperatur- und CeO_x - bedeckungsgradabhängigen Promotionseffekt der katalytischen CO-Oxidation an den $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsystemen. Abbildung 52 visualisiert diese Abhängigkeiten für verschiedene

Datenpunkte aus Abb. 51 unter O₂-dominierenden (*links*) und CO-dominierenden Reaktionsbedingungen (*rechts*).

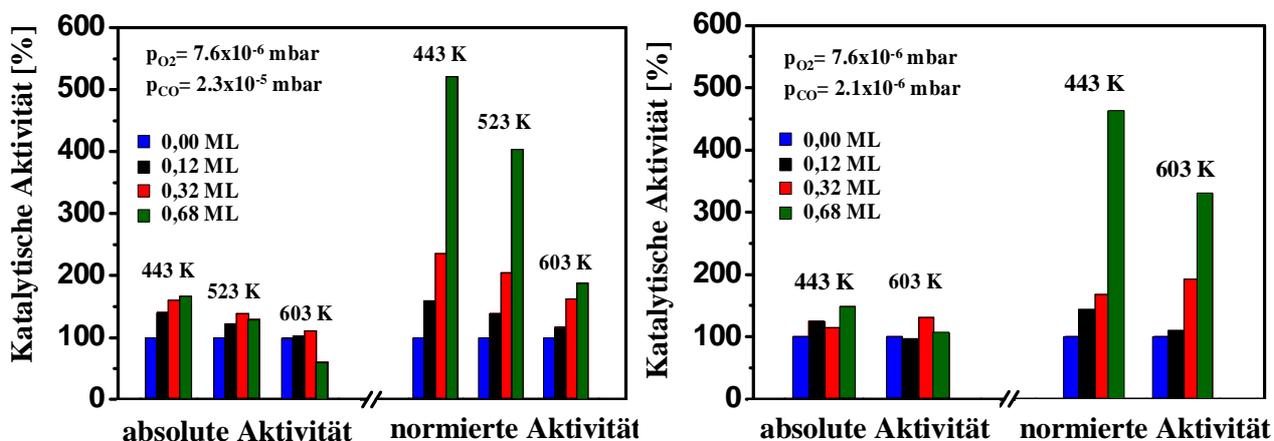


Abb. 52: Exemplarischer Vergleich der katalytischen Aktivität der einzelnen CeO_x/Pt(111)-Modellkatalysatorsysteme. *links*: unter CO-dominierenden Bedingungen (p(CO):p(O₂) ≈ 3). *rechts*: unter O₂-dominierenden Reaktionsbedingungen (p(CO):p(O₂) ≈ 0,3). Die linken Säulen des jeweiligen Säulendiagramms zeigen die absolute und die rechten die auf die unbedeckte Pt(111)-Oberfläche normierte Aktivität.

Das dargestellte Säulendiagramm zeigt die absolute und die auf die unbedeckte Pt(111)-Substratoberfläche normierte katalytische Aktivität der untersuchten Systeme. Die normierte Aktivität wurde berechnet, da die eigentliche katalytische Reaktion nur auf der unbedeckten Pt-Oberfläche stattfinden kann, weil CO unter Vakuumbedingungen im gewählten Temperaturbereich nicht auf CeO_x adsorbiert [TRO02, STU96]. Bei 443 K steigt die katalytische Aktivität mit wachsender CeO_x-Bedeckung (Abb. 52) unabhängig vom Partialdruck der Reaktanden (bei 0,68 ML CeO_x unter CO-Überschuss auf ≈ 170 % und unter CO-Mangel auf ≈ 150 %). Bei höheren Temperaturen (603 K) ist nur noch bei kleineren CeO_x-Bedeckungen, (0,12 und 0,32 ML) eine maßgebliche Erhöhung der absoluten katalytischen Aktivität zu verzeichnen. Im CO-Überschuss fällt bei dem CeO_x^(θ≈0,68)/Pt(111)-System die Aktivität sogar auf ≈ 60 % des Wertes für reines Pt(111) (Abb. 52 *links*). Dieser drastische Abfall ist unter CO-Mangelbedingungen nicht zu verzeichnen (Abb. 52 *rechts*).

Die auf die freie Pt-Oberfläche normierten katalytischen Aktivitäten weisen bei allen katalytisch aktiven Modellsystemen einen Promotionseffekt (bei 443 K > 500 % höhere Aktivität bei 0,68 ML CeO_x) auf (Abb. 52). Der Vergleich deutet darauf hin, dass es zu einer Superposition der Promotion der katalytischen Aktivität der freien Pt(111)-Oberfläche (wahrscheinlich via Veränderung der Adsorptionscharakteristika der Reaktanden), mit einem

simplen Blockadeffekt der katalytisch aktiven Pt-Oberfläche durch die CeO_x-Nanostrukturen in den inversgeträgerten Modellsystemen kommt.

6.4.1.3 Die Druckabhängigkeit der Reaktionsrate unter isothermen Bedingungen auf verschiedenen CeO_x^(Θ < 1)/Pt(111)-Modellkatalysatoren

Die Temperaturabhängigkeitsmessungen der Reaktionsrate für die verschiedenen invertierten CeO_x/Pt(111)-Modellkatalysatoren wiesen ausgeprägte Variationen der Reaktionsgeschwindigkeit bei allen genutzten Partialdruckverhältnissen der Reaktanden auf. Diese hauptsächliche Promotion der katalytischen Aktivität kann vermutlich auf die CeO_x-bedingte veränderte Adsorptionscharakteristik der einzelnen Reaktanden (CO und O₂) zurückgeführt werden. Bei zweckmäßiger Wahl des Parametersatzes unter isothermen Reaktionsbedingungen können aus Druckabhängigkeitsmessungen der Reaktionsrate Rückschlüsse auf den CeO_x-Einfluss auf die Adsorption der einzelnen Reaktanden gezogen werden. Diese Druckabhängigkeitsmessungen werden exemplarisch bei 573 und 623 K durchgeführt, da bei diesen Temperaturen die Reaktandenadsorption der reaktionslimitierende Schritt ist (siehe Kapitel 6.4.1.1).

Reaktionsrate bei Variation des CO-Drucks

Zuerst wird bei konstantem Sauerstoffpartialdruck ($p(O_2) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) der Einfluss der CO-Partialdruckvariation unter isothermen Bedingungen (573 und 623 K) exemplarisch untersucht. Zusätzlich wurde die CO-Druck- und Bedeckungsgradabhängigkeit der Reaktionsrate noch bei 473 K zum Vergleich gemessen. Diese Temperatur wurde gewählt, da diese sich knapp unterhalb des Temperaturbereiches der „oberen“ Bistabilität (Abb. 49 bzw. 51 c) befindet. Auch in diesem Bereich ist die Adsorption der Reaktanden ein maßgeblicher Schritt bei der Reaktionslimitierung (Kapitel 6.4.1.1). Der Einfluss des Ceroxids auf den bistabilen Bereich wird unter Kapitel 6.4.2 detailliert beschrieben. In Abb. 53 sind die via QMS-Messungen bestimmten CO-Druckabhängigkeiten der Reaktionsrate bei konstantem O₂-Druck für die kreierte CeO_x/Pt(111)-Systeme dargestellt. Als Referenzprobe dient ebenfalls die reine Pt(111)-Oberfläche. Die jeweils rechte Ordinate der graphischen Auftrugungen zeigt die per Gleichung (5.2) abgeschätzten Sauerstoffhaftkoeffizienten S'_{O_2} während der katalytischen Reaktion.

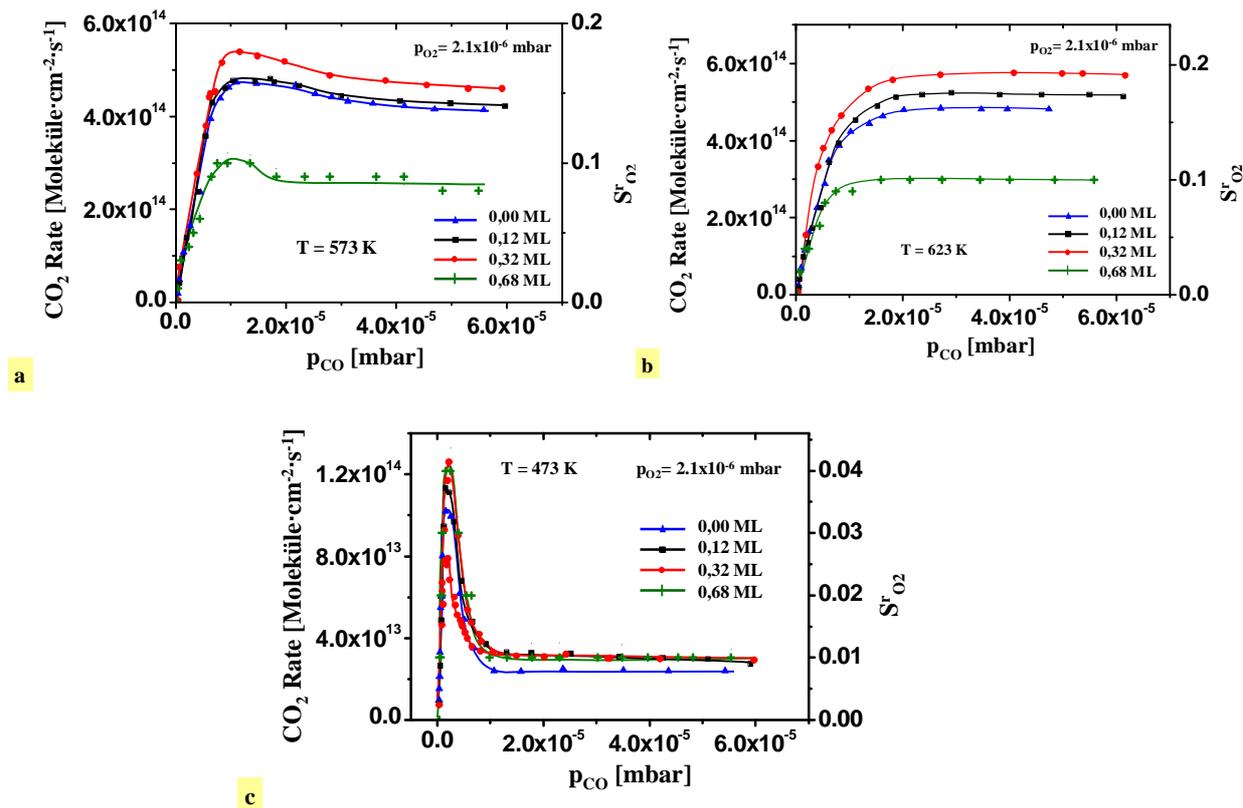


Abb. 53: Reaktionsrate für die CO-Oxidation zu CO₂ bei konstantem O₂-Partialdruck ($p(O_2) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) unter isothermen Bedingungen für die verschiedenen CeO_x/Pt(111)-Modellkatalysatoren als Funktion des CO-Partialdrucks (blaue Datenpunkte: 0 ML CeO_x, schwarze Punkte: 0,12 ML CeO_x, roter Graph: 0,32 ML CeO_x und grüne Kurve: 0,68 ML CeO_x). (a) CO-Abhängigkeit bei 573 K, (b) bei 623 K und (c) bei 473 K.

Der Vergleich der Abb. 53 a und b zeigt, dass die Reaktionsrate bei diesen Temperaturen (573 und 623 K), wie zu erwarten war, mit steigendem CO-Partialdruck zunächst für alle katalytisch aktiven Systeme ansteigt. Dies erfolgt, da bedingt durch den steigenden CO-Druck mehr CO für die katalytische Oxidationsreaktion zur Verfügung steht und auf der Oberfläche adsorbiert. Nach der vermehrten CO-Adsorption kommt es zur katalytischen Umsetzung des Kohlenmonoxids mit Hilfe des prä-adsorbierten Sauerstoffs zum CO₂. Bei höheren CO-Partialdrücken wächst die CO-Bedeckung auf der jeweiligen Oberfläche, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Sauerstoff- und CO-Adsorption einstellt. Bei einer Oberflächentemperatur von 573 K liegt dieses etwa beim stöchiometrischen Partialdruckverhältnis (Abb. 53 a). Bei höheren Temperaturen (623 K) verschiebt sich dieses zu Gunsten des Kohlenmonoxids (Abb. 53 b), was in den unterschiedlichen Adsorptions- und Desorptionscharakteristika der Gase während der katalytischen CO-Oxidation begründet liegen müsste.

Oberhalb dieses Gleichgewichtszustands ist die Sauerstoffadsorption der reaktionslimitierende Schritt. Der leichte Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei 573 K oberhalb eines CO-Partialdrucks von $\approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ist vermutlich auf die einsetzende „CO-Vergiftung“ der Oberfläche zurückzuführen.

Der Vergleich der Abb. 53 a und b zeigt, dass bei den geringer bedeckten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsystemen (0, 12 und 0,32 ML) eine signifikante Erhöhung der Reaktionsrate und des Reaktionshaftkoeffizienten des Sauerstoffs, bei sonst gleichen externen Kontrollparametern (T, $p(\text{CO})$, $p(\text{O}_2)$), im Vergleich zum reinen Pt(111) zu verzeichnen ist. Der globale Reaktionshaftkoeffizient steigt bei 623 K und stöchiometrischem Partialdruckverhältnis Reaktanden von $\approx 0,16$ für reines Pt(111) bei einer CeO_x -Bedeckung von $\approx 0,32$ ML auf $\approx 0,19$ an (Abb. 53 b). Ein vergleichbarer prozentualer Anstieg der Sauerstoffhaftwahrscheinlichkeit während der Reaktion ist auch bei 573 K zu verzeichnen. Bei größeren CeO_x -Bedeckungen kommt es, wie schon in der Temperaturabhängigkeitsmessung beobachtet wurde (Abb. 51), zur Verringerung der Reaktionsrate. Die Abschätzung des Sauerstoffhaftkoeffizienten der Reaktion, zeigt einen durchschnittlichen Abfall von $\approx 40\%$ im Partialdruckverhältnisbereich oberhalb der stöchiometrischen Mischung der Reaktanden (Abb. 53 a, b). Der in Abb. 53 c dargestellte signifikante Abfall der Reaktionsrate bzw. des Sauerstoffhaftkoeffizienten bei 473 K und höheren CO-Drücken für alle Katalysatorsysteme, liegt in der CO-Vergiftung der Oberfläche begründet. In Bereichen tieferer Temperaturen (473 K) ist zusätzlich der Einfluss der CeO_x -Nanoinseln auf die Reaktionshaftwahrscheinlichkeit des Sauerstoffs nicht so stark ausgeprägt. Des Weiteren ist die Bedeckungsgradabhängigkeit im Rahmen der Messgenauigkeit auch nahezu nicht gegeben (Abb. 53 c). Dies könnte zur Folge haben, dass der Einfluss des CeO_x -Bedeckungsgrades im bistabilen Bereich ($T < 523$ K, bei vergleichbaren CO- O_2 -Partialdruckverhältnissen) vom korrespondierenden Verhalten oberhalb des Bistabilitätsbereiches abweicht. Der Einfluss des Ceroxids auf den Bistabilitätsbereich der Reaktion wird in Kapitel 6.4.2 näher untersucht und diskutiert.

Eine Erklärungsmöglichkeit der beobachteten Erhöhung der globalen Reaktionshaftwahrscheinlichkeit des Sauerstoffs könnte eine zusätzliche „Sauerstoffversorgung“ via *spillover*-Mechanismus des Sauerstoffs von den CeO_x -Nanoinseln zum reaktiven Pt(111)-Substrat sein. Ein analoger Erklärungsversuch wurde von Bunluesin et al. zur Erklärung für die beobachtete Promotion der CO-Oxidation an Pt/ CeO_x -Modellkatalysatoren vorgeschlagen [BUN96].

Der experimentelle Nachweis dieses, zuvor noch nicht nachgewiesenen, Sauerstoff-*spillovers* innerhalb der inversgetragerten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsystemen, wird in Kapitel 6.4.1.5 beschrieben.

Ein weiterer Erklärungsansatz der erhöhten Sauerstoffadsorption wäre eine lokale Veränderung der Adsorptionscharakteristik des Sauerstoffs, durch ausgeprägte Oxid-Substrat-Wechselwirkungen (in Analogie zu [FEI85]) im Bereich des $\text{CeO}_x\text{-Pt}$ -Interfaces. Eine weiterführende Diskussion erfolgt in Kapitel 6.4.1.4.

Reaktionsrate bei Variation des O_2 -Drucks

Um Rückschlüsse auf den Einfluss der CeO_x -Nanoinselfen auf die CO-Adsorption während der laufenden CO-Oxidation zu erhalten, wurde der CO-Partialdruck unter analogen isothermen Bedingungen konstant gehalten ($p(\text{CO}) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$), die Reaktionsraten bestimmt und die sich daraus ergebenden Reaktionshaftkoeffizienten des Kohlenmonoxids (siehe Kapitel 5.6) bei Variation des O_2 -Partialdrucks untersucht (Abb. 54).

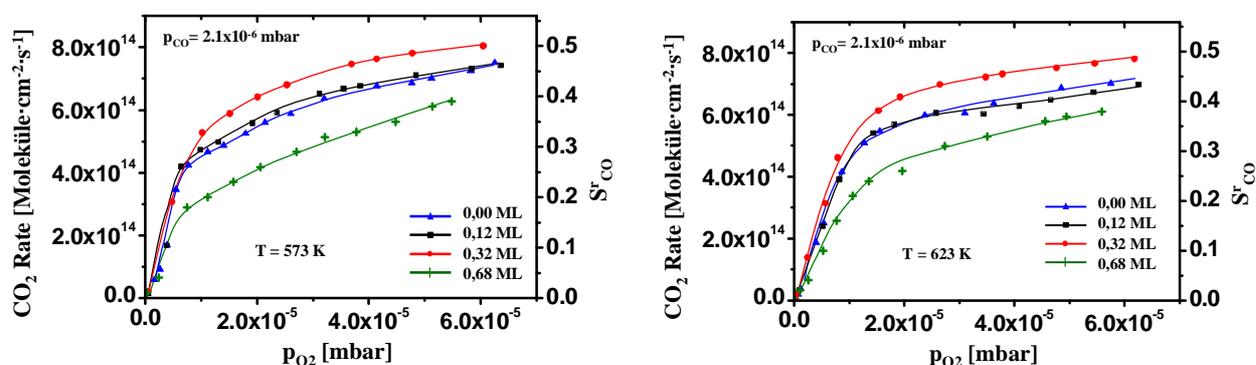


Abb. 54: Reaktionsrate für die CO-Oxidation zu CO_2 bei konstantem CO-Partialdruck ($p(\text{CO}) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) unter isothermen Bedingungen für die verschiedenen $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatoren als Funktion des O_2 -Partialdrucks (blaue Datenpunkte: 0 ML CeO_x , schwarze Punkte: 0,12 ML CeO_x , roter Graph: 0,32 ML CeO_x und grüne Kurve: 0,68 ML CeO_x). *links:* bei 573 K. *rechts:* bei 623 K.

Der Vergleich der in Abb. 54 dargestellten Graphen zeigt, dass der prinzipielle Kurvenverlauf bei beiden Temperaturen (573 und 623 K) vergleichbar ist. Bei niedrigen O_2 -Partialdrücken steigt die Reaktionsrate nahezu linear an. Dies geschieht, da mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zunächst mehr Sauerstoff für die katalytische CO-Umsetzung zur Verfügung steht. Bei höheren O_2 -Drücken, welche mit einer größeren temporären Sauerstoffbedeckung einhergehen, ist eine Verringerung des Reaktionsratenanstiegs zu verzeichnen (Abb. 54). In diesem Bereich ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die CO-Adsorption auf der jeweiligen katalytisch aktiven Oberfläche. Die obige Abbildung zeigt, dass es durch die Anwesenheit der CeO_x -Nanocluster bei relativ geringen CeO_x -Bedeckungen (0,12 und 0,32 ML) zu einer Erhöhung der CO-Reaktionshaftwahrscheinlichkeit und bei höheren

Bedeckungen (0,68 ML) zu einer Reduktion des Haftkoeffizienten kommt (Abb. 54). Generell kommt es durch die Anwesenheit der CeO_x -Inseln zu einer Verringerung der Anzahl der freien CO-Adsorptionsplätze, da CO unter Vakuumbedingungen nicht auf CeO_x adsorbiert [STU96, TRO02]. Dennoch ist die CO-Adsorption bei den gering bedeckten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsystemen (z.B. Abb. 54 rote Kurven) erhöht. Dies lässt darauf schließen, dass es auf Grund der CeO_x -Pt-Wechselwirkung in der Nähe des Oxid-Metall-Interfaces zu einer (lokalen) Erhöhung des CO-Haftkoeffizienten zu kommen scheint. Es kommt also zur Superposition zweier „konkurrierender“, bei der Adsorption während der katalytischen CO-Oxidation an inversgeträgerten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systemen maßgeblichen, Prozesse; der physischen Blockade der CO-Adsorptionsplätze durch die CeO_x -Nanoinseln und die scheinbar erhöhte CO-Adsorption im Bereich des CeO_x -Pt(111)-Interfaces. Beim $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,68)}/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsystem überwiegt scheinbar der Blockadeeffekt der CeO_x -Nanocluster, was die gemessene Reduktion des globalen CO-Haftkoeffizienten erklären würde (Abb. 54 grüne Kurve).

6.4.1.4 Allgemeine Interpretation der Ergebnisse – Ein Erklärungsmodell

Die kinetischen Vergleichsstudien zwischen dem reinen Pt(111) und den $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Pt}(111)$ -Modellsystemen zur Temperaturabhängigkeit bei konstanten Partialdruckverhältnissen der Reaktanden (Kapitel 6.4.1.2) und der Partialdruckabhängigkeit der Reaktionsrate unter isothermen Bedingungen (Kapitel 6.4.1.3) ergaben, dass es zur bedeckungsgradabhängigen Promotion der absoluten katalytischen Aktivität der Oberfläche durch die Anwesenheit der CeO_x -Nanostrukturen kommt. Diese Änderung der katalytischen Aktivität kann auf die, durch die CeO_x -Nanoinseln bedingte, Veränderung der Haftkoeffizienten der Reaktanden (CO und O_2) zurückgeführt werden. Die Druckabhängigkeitsmessungen unter isothermen Reaktionsbedingungen weisen bei relativ geringen CeO_x -Bedeckungen (0,12 und 0,32 ML) eine maßgebliche Erhöhung der Reaktionshaftkoeffizienten beider Gase auf. Die Erhöhung des Sauerstoffhaftkoeffizienten war zu erwarten, da nach Bunluesin et al., bedingt durch die hohe Sauerstoffaffinität des Cers, ein *spillover* des Sauerstoffs vom CeO_x zum Platin möglich ist [BUN96]. Im Gegensatz dazu war eine Erhöhung der CO-Adsorption aus theoretischer Sicht nicht unbedingt zu erwarten, da CO unter Vakuumbedingungen nicht auf CeO_x adsorbiert [TRO02, STU96] und somit die Anwesenheit des Ceroxids durch eine physische Blockade der CO-Adsorptionsplätze auf der Pt(111)-Oberfläche eine Haftkoeffizientenverringerung bewirken müsste. Vor allem die Experimente im Sauerstoffüberschuss (ergo Reaktionslimitierung erfolgt durch die CO-Adsorption) legen eine Erweiterung des von Bunluesin et al.

formulierte Erklärungsmodells der beobachteten Promotion der katalytischen CO-Oxidation durch die Anwesenheit eines CeO_x -Trägers in Pt/CeO_x -Modellsystemen nahe. Eine Erweiterungsmöglichkeit des Modells stellt die CeO_x -bedingte Modifizierung der Haftwahrscheinlichkeit der Reaktanden (vor allem des Kohlenmonoxids) im Bereich des CeO_x -Pt-Interfaces dar. Diese Veränderung der Haftwahrscheinlichkeit, kann möglicherweise durch die Modifizierung der lokalen Elektronendichteverteilung der Platinoberfläche im Bereich der CeO_x -Nanoinseln entstehen. Dieser zusätzliche Erklärungsansatz wird im Weiteren als *activ-border*-Konzept bezeichnet. Abbildung 55 visualisiert schematisch die möglichen Adsorptionspfade der einzelnen Reaktanden.

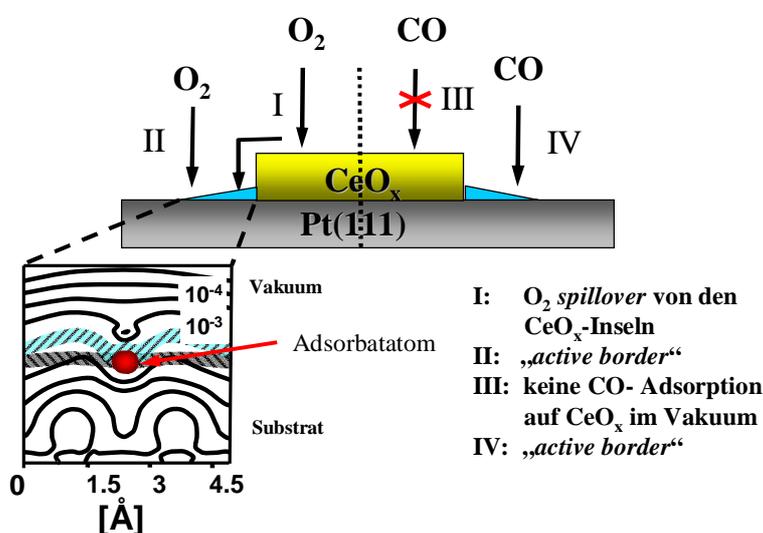


Abb. 55: Schematische Darstellung des *spillover*- und des *active-border*-Effekts auf die Sauerstoffadsorption (*links*) und auf die CO -Adsorption (*rechts*) auf einer mit CeO_x -Nanoinseln bedeckten $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche. Der Einschub unten links im Bild ist aus [FEI85] entnommen und zeigt den Einfluss eines elektropositiven Adsorbatatoms auf die lokale Elektronendichteverteilung.

Im linken Bereich der Abb. 55 sind die möglichen Adsorptionspfade des Sauerstoffs dargestellt. Zum einen ist ein *spillover* des Sauerstoffs von den CeO_x -Inseln zum Platin möglich (Abb. 55 I). Dies bedeutet, dass der molekulare Sauerstoff auf der CeO_x -Oberfläche adsorbiert, thermisch stimuliert zur freien Pt -Oberfläche diffundiert, auf der Metalloberfläche dissoziiert und dort für die CO -Oxidation zur Verfügung steht [BUN96]. Zum anderen ist auch die im Bereich des CeO_x -Pt-Interfaces lokal erhöhte Haftwahrscheinlichkeit (*activ-border*-Konzept) des Sauerstoffs eine sich ebenfalls aus den Messungen ergebene Erklärungsmöglichkeit (Abb. 55 II). Rechts in Abb. 55 sind die potentiellen Adsorptionspfade des

Kohlenmonoxids schematisch dargestellt. Ein zum Sauerstoff analoger *spillover*-Effekt des Kohlenmonoxids von den CeO_x -Nanoclustern zur freien Metalloberfläche kann nahezu ausgeschlossen werden, da CO unter den gewählten Reaktionsbedingungen ($p \leq 10^{-5} \text{ mbar}$) nicht auf CeO_x adsorbiert [TRO02, STU96] (Abb. 55 III). Damit bleibt das *activ-border*-Konzept für die CO-Adsorption (Abb. 55 IV) anscheinend als einzige Erklärungsmöglichkeit für die in den kinetischen Experimenten beobachtete katalytische Promotion der CO-Oxidation unter CO-armen Bedingungen. Eine analoge Rolle des CeO_x -Rh-Interfaces für die CO-Adsorption am $\text{CeO}_x/\text{Rh}(111)$ -System wurde von Eck et al. beschrieben [ECK03].

Unter Berücksichtigung des Blyholder-Modells der CO-Adsorption an Platinmetallen (siehe Abb. 6; [BLY64]) müsste das CeO_x eine Verschiebung der Elektronendichte in Richtung des Vakuumlevels hervorrufen, um eine bessere CO-Bindung über die 2 Π^* -Orbitale des Kohlenstoffs zur ermöglichen. Dies würde dann vermutlich zu einer vermehrten CO-Adsorption im Bereich des CeO_x -Pt-Interfaces führen können.

Abschließend lässt sich konstatieren, dass es zur Erklärung des Promotionseffektes des Ceroxids innerhalb der invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsysteme zwei Effekte auf atomarer Ebene eine maßgebliche Rolle spielen könnten. Zum einen der *spillover*-Effekt des Sauerstoffs unter CO-domierenden Reaktionsbedingungen und zum anderen das *active-border*-Konzept, was unter sauerstoffarmen Reaktionsbedingungen als zusätzlicher Effekt bei der Sauerstoffadsorption auftreten kann. Damit könnte der unter CO-dominierenden Reaktionsbedingungen beobachtete Promotionseffekt, der auf die geänderte Reaktandenadsorption zurückgeführt wurde, prinzipiell eine Superposition dieser zwei Effekte sein.

Im Gegensatz dazu ist unter sauerstoffreichen Bedingungen nur das *activ-border*-Konzept für die verstärkte CO-Adsorption zur Erklärung des Haftkoeffizientenanstiegs des Kohlenmonoxids scheinbar sinnvoll.

6.4.1.5 Experimenteller Nachweis des *spillover*-Effekts des Sauerstoffs im katalytisch aktiven $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsystem

Der *spillover*-Mechanismus des Sauerstoffs vom Ceroxid zum Platinmetall innerhalb inversgeträgerter $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsysteme ist nach vorliegendem Kenntnisstand bis dato noch nicht experimentell nachgewiesen wurden. Er stellt eine zum „normal geträgerten“ Pt/CeO_x -Modellkatalysatorsystem analoge Erklärungsmöglichkeit des CeO_x -bedingten Promotionseffekts dar [BUN96]. Im folgenden Teilabschnitt dieser Arbeit soll der *spillover*-Effekt des Sauerstoffs von den CeO_x -Nanoinseleln zur Substratoberfläche experi-

mentell belegt werden. Die grundlegenden Studien zum Verhalten von Verunreinigungen auf den verwendeten Pt(111)- und Pd(111)-Substratoberflächen (Kapitel 6.1) haben gezeigt, dass „dichte“ Kohlenstofffilme ($\Theta_C \geq 1$) deren Oxidation inhibieren. Dieses experimentelle Ergebnis kann dazu genutzt werden den *spillover*-Mechanismus des Sauerstoffs von den CeO_x -Inseln zum Substrat nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurden durch gezielte Kohlenstoffsegregation „dichte“ Kohlenstofffilme ($\Theta_C \approx 1$) erzeugt und versucht sie in *in situ*- und *ex situ*-Oxidationen in einer Sauerstoffatmosphäre zu oxidieren. Abbildung 56 a-c (*links*) zeigt das zu ≈ 1 ML korrespondierende C1s-XP-Spektrum.

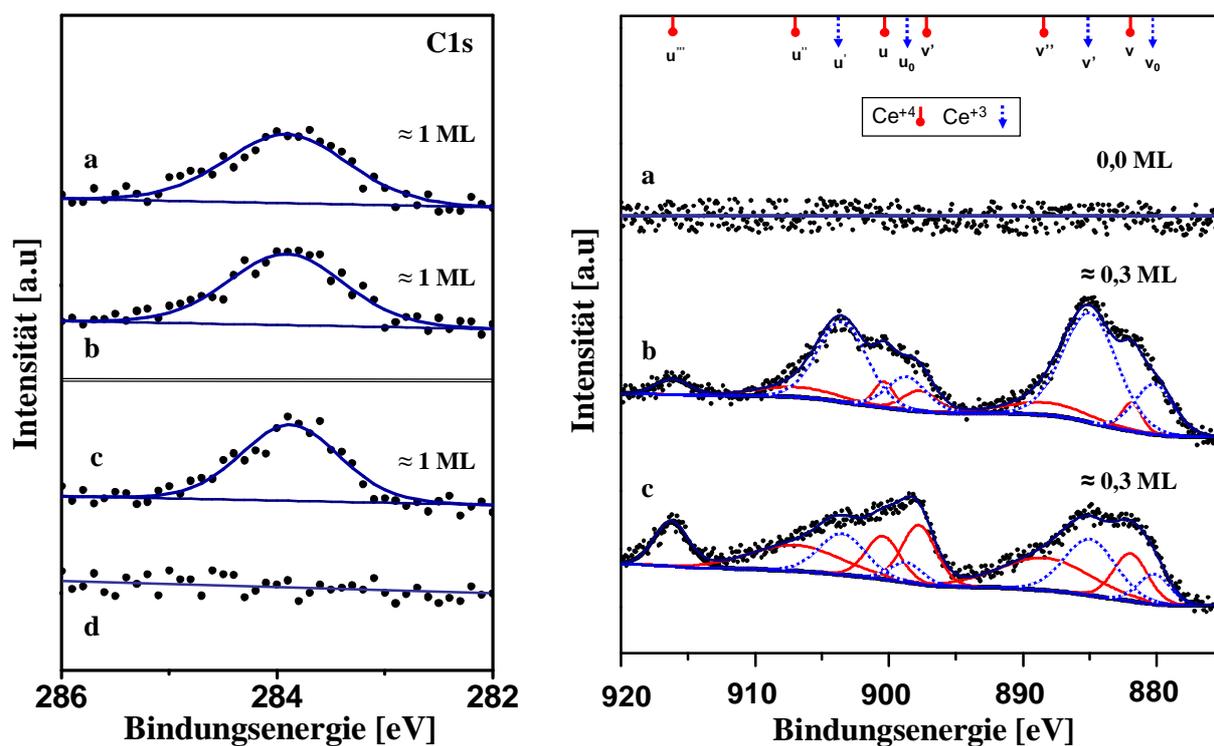


Abb. 56: *In situ*-Kohlenstoffoxidation. *links*: C1s-XP-Spektren von ≈ 1 ML Kohlenstoff. (a) direkt nach der Segregation des Kohlenstoffs ohne O_2 -Behandlung. (b) Nach *in situ*-Oxidation (20 min; 573 K; $p(O_2) = 8,0 \cdot 10^{-8}$ mbar); kein CeO_x auf der Oberfläche. (c) Dasselbe XP-Spektrum wie (b) in UHV nach dem aufbringen von $\approx 0,3$ ML CeO_x auf den C-Film. (d) Nach *in situ*-Oxidation (20 min; 573 K; $p(O_2) = 8,0 \cdot 10^{-8}$ mbar); mit $\approx 0,3$ ML CeO_x auf der Oberfläche. *rechts*: Hocharaufgelöste und entfaltete Ce3d-XP-Spektren des auf den C-Film aufgetragenen Ceroxids. (a) zeigt die Abwesenheit des Ceroxids im ersten Oxidationsschritt. (b) $\approx 0,3$ ML CeO_x nach dem aufdampfen auf den C-Film. (c) Dasselbe wie in (b) nach der Oxidation des Kohlenstoffs.

Wie zu erwarten war (siehe Kapitel 6.1), konnte der erzeugte Kohlenstofffilm nicht oxidiert werden (Abb. 56 a, b *links*). Dies zeigt wiederum, dass die Kohlenstoffoxidation via

Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus verläuft und der Kohlenstoff die Adsorption des Sauerstoffs auf Pt(111) durch die physische Blockade der Adsorptionsplätze verringert [SCH89]. Das unter Abb. 56 a rechts gezeigte Ce3d-XP-Signal zeigt deutlich die Abwesenheit von CeO_x während der vorgenommenen Oxidationsexperimente. Im Anschluss an diese Oxidationsexperimente wurde auf das $\text{C}^{(\Theta \approx 1)}/\text{Pt}(111)$ -System $\approx 0,3$ ML CeO_x aufgedampft (Abb. 56 b rechts). Damit befinden sich CeO_x -Nanoinseln auf der „dichten“ Kohlenstoffschicht. Nun wurde in analogen Oxidationsexperimenten erneut versucht, den erzeugten Kohlenstofffilm (≈ 1 ML) mittels Sauerstoff zu oxidieren (20 min; 573 K; $p(\text{O}_2) = 8,0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) und wurde dabei *in situ* via XPS überwacht. Abbildung 56 d (links) visualisiert den Systemzustand nach den erneuten Oxidationsexperimenten unter der Anwesenheit der CeO_x -Nanocluster. Es ist deutlich zu erkennen, dass der zuvor nicht-oxidierbare C-Film (Abb. 56 b links) unter exakt gleichen Oxidationsparametern oxidiert werden konnte. Abbildung 57 visualisiert schematisch das Ergebnis dieser Oxidationsstudien.

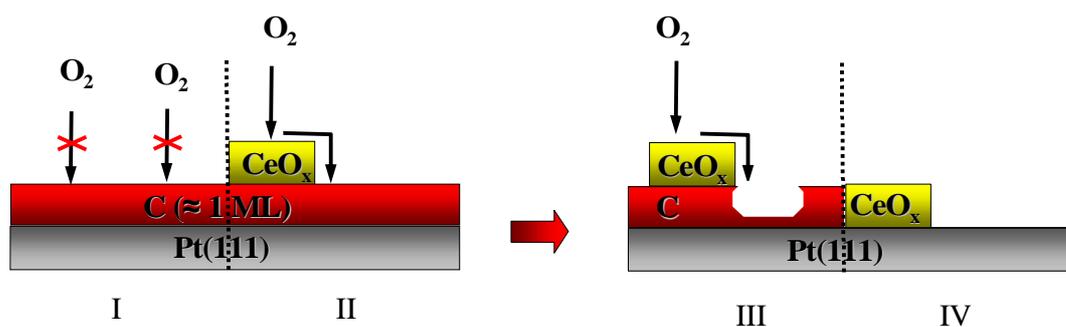


Abb. 57: Schematische Darstellung des *spillover*-Effekts des Sauerstoffs während der Oxidation von „dichten“ Kohlenstofffilmen. (I) zeigt, die durch Kohlenstoff inhibierte Sauerstoffadsorption. (II) „Pumpeffekt“ des Ceroxids bei der Sauerstoffadsorption. (III) beginnende Oxidation des C-Films via Sauerstoff-*spillover*. (IV) das entstandene kohlenstofffreie $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -System.

Diese experimentellen Oxidationsstudien zeigen, dass die Anwesenheit von wohldefinierten CeO_x -Nanoinseln die Kohlenstoffoxidation begünstigt. Zuvor nichtoxidierbare C-Filme können durch das gezielte Aufbringen der CeO_x -Cluster ($\Theta < 1$) unter relativ milden Reaktionsbedingungen gezielt oxidiert werden. In den *in situ*-XPS-Studien zeigte sich weiterhin, dass es bei einer geringeren Oxidationstemperatur von ≈ 473 K schon zur ausgeprägten Oxidation des Kohlenstoffs im $\text{CeO}_x/\text{C}/\text{Pt}(111)$ -System kam. Diese Kohlenstoffoxidation verlief bei dieser geringeren Temperatur allerdings nicht vollständig. Es konnte auch nach höherer Sauerstoffexposition (≈ 1500 L) Kohlenstoff via XPS nachgewiesen werden. Dies deutet daraufhin, dass sich der Kohlenstoff evtl. unter den CeO_x -Nanoinseln

eingekapselt hat, was ein Indiz dafür ist, dass sich das CeO_x auf dem Kohlenstofffilm befindet. Bei der Erhöhung auf 573 K konnte, auf Grund der höheren thermisch stimulierten Diffusion der Adsorbateilchen, die verbliebenen C-Submonoschichten ebenfalls oxidiert werden.

6.4.1.6 *In situ*-XPS-Studien zum Redoxverhalten der CeO_x -Nanocluster während der katalytischen CO-Oxidation auf den $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsystemen

Nach der Aufnahme der kinetischen Daten (Kapitel 6.4.1.2 und 6.4.1.3), wurde der totale Druck der Reaktanden unter Erhaltung des jeweiligen Partialdruckverhältnisses (CO -Überschuss: $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$; $p(\text{CO}) = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ bzw. O_2 -Überschuss: $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$; $p(\text{CO}) = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, $p(\text{O}_2) = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) reduziert und die dazugehörigen $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systeme wurden via XPS *in situ* bei verschiedenen Reaktionstemperaturen unter diesen reaktionsähnlichen Bedingungen untersucht. Abbildung 58 zeigt die experimentellen Ergebnisse der *in situ*-XPS-Untersuchungen für die $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,32)}/\text{Pt}(111)$ - und $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,68)}/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsysteme. Die Systeme mit höherer CeO_x -Bedeckung wurden gewählt, da in diesen Systemen das zur Oxidationszustandsbestimmung des Cers im CeO_x gemessene Ce3d-XP-Signal besser ausgeprägt ist als in dem gering bedeckten Modellsystem (siehe Abb. 50).

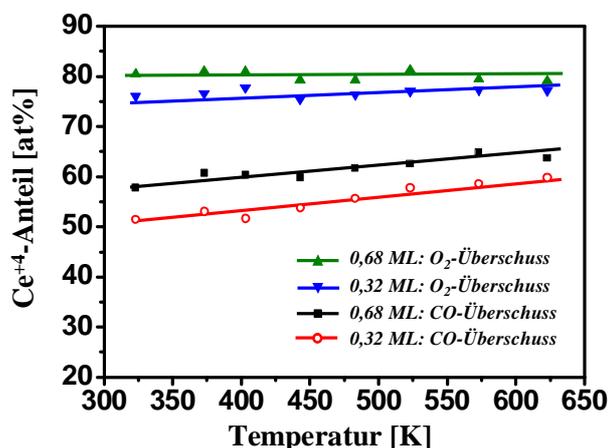


Abb. 58: Der aus den *in situ*-XPS-Messungen bestimmte Ce^{+4} -Anteil der CeO_x -Nanocluster als Funktion der Temperatur unter reaktionsähnlichen Bedingungen. Alle Datenpunkte wurden unter Erhaltung der Partialdruckverhältnisse der Reaktanden (CO -Überschuss (rote und schwarze Punkte): $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$; $p(\text{CO}) = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ bzw. O_2 -Überschuss (grüne und blaue Datenpunkte): $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$; $p(\text{CO}) = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, $p(\text{O}_2) = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) aufgenommen.

Alle Datenpunkte wurden während ≈ 20 minütiger XPS-Messung bei jeweilig konstanter Temperatur und konstanter Exposition der Reaktanden (≈ 200 L) aufgenommen. Zuerst erfolgte die Datenaufnahme bei höheren Temperaturen und dann wurde die Katalysatortemperatur schrittweise verringert, um eine völlige Analogie zur Aufnahme der kinetischen Daten (Kapitel 6.4.1.2) herzustellen. Die zur Abszisse annähernd parallelen grünen und blauen linearen Graphen weisen, im Rahmen der Messgenauigkeit, im untersuchten Temperaturbereich unter O_2 -dominierenden Reaktionsbedingungen einen hohen Ce^{+4} -Anteil (≈ 76 bzw. ≈ 80 %) auf. Dieser prozentuale Ce^{+4} -Anteil scheint nahezu unabhängig von der Temperatur des jeweiligen $CeO_x/Pt(111)$ -Systems zu sein. Im Gegensatz dazu ist die Temperaturabhängigkeit der durchschnittlichen Oxidationsstufe des Cers unter CO -dominierenden Reaktionsbedingungen (rote und schwarze Datenpunkte in Abb. 58) stärker ausgeprägt. Bei geringeren Temperaturen ist der Ce^{+4} -Anteil (323 K; ≈ 52 bzw. ≈ 58 %) kleiner als bei höheren Substrattemperaturen (573 K; ≈ 58 bzw. ≈ 65 %). Da die CeO_x -Reduktion via eines CO -spillovers von der freien $Pt(111)$ -Oberfläche erfolgt (siehe Kapitel 6.3.2), ist dies auf eine verstärkte CO -Desorption von der freien $Pt(111)$ -Oberfläche des $CeO_x/Pt(111)$ -Systems bei höheren Temperaturen [MCC77, SHI76, CAM81] zurückzuführen. Bei höheren Temperaturen adsorbiert weniger zusätzliches CO auf der freien Pt -Oberfläche [CAM81] und die Verweilzeit des Kohlenmonoxids auf der Oberfläche ist geringer, was dazu führt, dass insgesamt weniger CO für die Cereduktion innerhalb der CeO_x -Nanoinseln zur Verfügung steht. Des Weiteren zeigt Abb. 58, dass bei dem geringer bedeckten $CeO_x/Pt(111)$ -Modellsystem ($\Theta \approx 0,32$) ist der Ce^{+3} -Anteil tendenziell etwas höher ist als beim analogen $CeO_x^{(\Theta \approx 0,68)}/Pt(111)$ -System. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass bei dem höher bedeckten Modellsystem die für die CO -Adsorption zur Verfügung stehende freie $Pt(111)$ -Oberfläche kleiner ist, was eine geringere Absolutanzahl von CO -Molekülen bei sonst gleichen externen Bedingungen (Temperatur und CO -Partialdruck) zur Reduktion des Cers innerhalb der CeO_x -Nanostrukturen nach sich zieht. Der in Konkurrenz zur Reduktion stehende Oxidationsprozess kann, im Gegensatz zur Reduktion, auch über das CeO_x -Vakuum-Interface erfolgen (siehe Kapitel 6.3.3), was eine Verschiebung des Ce^{+4} -Anteils zu höheren Werten beim $CeO_x^{(\Theta \approx 0,68)}/Pt(111)$ -Modellsystem zusätzlich begünstigt.

Ausgehend vom minimal beobachteten Ce^{+4} -Anteil (≈ 52 %) kann geschlussfolgert werden, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen die äußere „Hülle“ der CeO_x -Nanocluster reversibel reduziert bzw. oxidiert werden kann. Der innere Teil der Nanoinseln scheint unter den gewählten Bedingungen nicht an der reversiblen Reduktion bzw. Oxidation teilzunehmen.

Ein Vergleich zwischen der Temperatur der beginnenden Reduktion bzw. beginnender Oxidation der CeO_x -Nanoinseln mit der jeweiligen „Zündungstemperatur“ der Reaktion (Abb. 51) ergab keine direkte Korrelation.

6.4.2 Kinetische Untersuchungen im Bereich der Reaktionsbistabilität

Makroskopisch sind bisher zwei stabile Stadien des $\text{CO}+\text{O}/\text{Pt}(111)$ -Systems beobachtet wurden. Ein CO -dominiertes Stadium geringer Aktivität und ein sauerstoffdominiertes Stadium, das im Gegensatz dazu eine hohe katalytische Aktivität aufweist. Nicht nur die Unterschiede in der jeweiligen Adsorbatstruktur (z.B. eine $c(4 \times 2)$ - bei 300 K für CO -saturierte und eine lose $p(2 \times 2)$ -Überstruktur bei 300 K für O -saturierte $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche [WIN97, GLA80a, CAM81, STE82]), sondern auch der Einfluss des Koadsorbats (Sauerstoff bzw. CO) auf die Haftwahrscheinlichkeit des anderen Reaktands [GOS87] begründen ein nichtlineares Verhalten der Reaktion in gewissen Parameterräumen. Als Ergebnis dieses nichtlinearen Verhaltens führt der Übergang zwischen den zwei monostabilen Existenzbereichen über ein bistabiles Gebiet, welches bisweilen in verschiedenen Parameterräumen beobachtet wurde [BER99, LOS01]. Um den Einfluss der CeO_x -Nanocluster innerhalb der $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modelkatalysatorsysteme auf den Bistabilitätsbereich der CO -Oxidation zu untersuchen, müssen zunächst Referenzmessungen am reinen $\text{Pt}(111)$ vorgenommen werden. Unerwarteter Weise wurden während der detaillierten kinetischen Referenzmessungen am $\text{CO}+\text{O}/\text{Pt}(111)$ -System zusätzliche Phänomene beobachtet, die scheinbar nicht mit Hilfe der klassischen Interpretation der einfachen Bistabilität der CO -Oxidation erklärt werden können.

Im folgenden Kapitel werden erstmalig experimentelle Ergebnisse präsentiert, die zwei voneinander unabhängige Bistabilitätsbereiche zeigen. Im Anschluss daran soll der Einfluss des Ceroxids auf diese Bereiche untersucht werden.

6.4.2.1 Zweite bzw. zusätzliche Bistabilität in der CO -Oxidation auf $\text{Pt}(111)$

Charakterisierung der atomar sauberen $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche

Die nachfolgenden kinetischen Studien wurden auf einer atomar sauberen $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche durchgeführt. Die diese Oberfläche charakterisierenden XPS-, STM- und LEED-Daten, sowie die Ergebnisse der CO -Titration sind unter Kapitel 6.4.1.1 dargestellt.

Die katalytische Aktivität des Pt(111) als Funktion der Temperatur

Wie schon in Abb. 49 gezeigt wurde (Kapitel 6.4.1.1), traten bei den detaillierten Referenzmessungen zwei voneinander unabhängige Bistabilitätsbereiche, anstatt einer zu erwartenden bistabilen Region, auf. Die in Abb. 49 dargestellte Kurve wurde in einem 16 stündigen Messzyklus mit mehreren Wiederholungen aufgenommen um Rauscheffekte zu minimieren. Die Kurve wurde mehrfach unter Verringerung der Temperatur von 643 zu 364 K gefolgt von einer erneuten Temperaturerhöhung auf 643 K gemessen. Abbildung 59 zeigt die Vergrößerung der zwei voneinander unabhängigen Bistabilitätsbereiche.

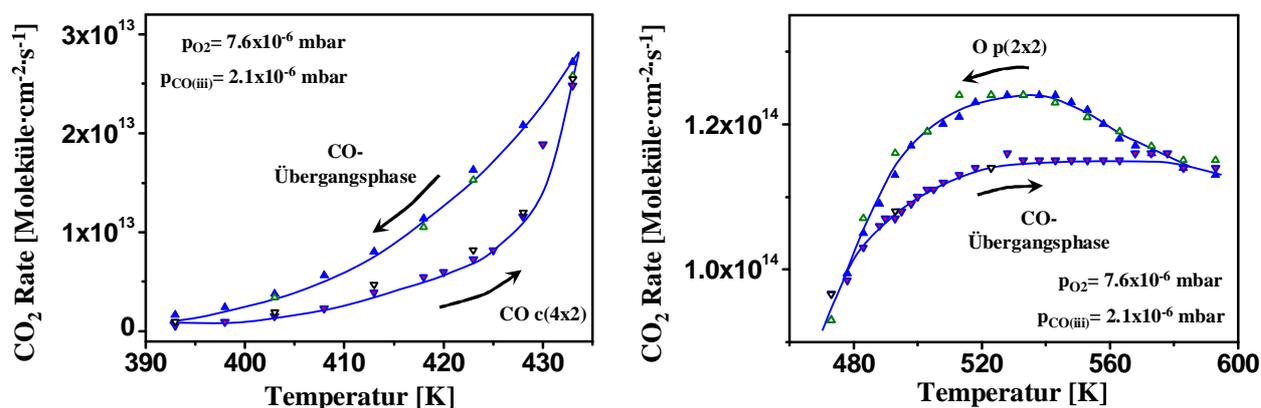


Abb. 59: Vergrößerung der zwei Bistabilitätsgebiete in der CO-Oxidation auf Pt(111) mit zugeordneten Oberflächenphasen der Reaktanden. *links:* Hysterese bei relativ niedrigen Temperaturen für den Übergang zwischen der CO- c(4x2)-Überstruktur und einer CO-Übergangsphase. *rechts:* Übergangscharakteristik bei höheren Temperaturen für den Übergang zwischen der Sauerstoff p(2x2)-Überstruktur und der postulierten CO-Übergangsphase. Die Datenpunkte sind aus Abb. 49 entnommen. Die unterschiedliche Färbung der Datenpunkte repräsentiert die unterschiedlichen Messzyklen.

Auf Grund der kontinuierlichen Messung von 16 h und der mehrfachen Wiederholung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate im Bereich der Bistabilitäten (Abb. 59) weisen die Daten eine hohe Reproduzierbarkeit auf. Die in Abb. 59 zugeordneten CO- bzw. O-Strukturen sind in der Literatur für die jeweiligen Adsorbate auf der Pt(111)-Oberfläche allgemein akzeptiert [WIN97, FIC91, GLA80a].

Des Weiteren können durch Messungen mit einer „Nullprobe“ (reiner Mo-Probenhalter) Apparateffekte ausgeschlossen werden. Die Konstruktion des Probenhalters schließt das Vorhandensein eines Temperaturgradienten auf der Probenoberfläche ebenfalls aus. Zusätzlich kann auf Grund der verwendeten Konstruktion eine zusätzliche Reaktion an der Kristallrückseite ausgeschlossen werden, da diese vollständig mit dem Mo-Probenhalter

bedeckt und somit für die Reaktanden unzugänglich ist. Deshalb muss das beobachtete Phänomen der zweiten Bistabilität mit der Pt(111)-Oberfläche im Zusammenhang stehen.

Die katalytische Aktivität des Pt(111) als Funktion des CO-Partialdrucks

Das beobachtete zusätzliche Bistabilitätsverhalten manifestiert sich nicht nur in den vorgenommenen Temperaturabhängigkeitsmessungen, sondern ist ebenfalls in den CO-Partialdruckabhängigkeiten der Reaktionsrate unter isothermen Bedingungen und konstantem Sauerstoffpartialdruck zu finden. Abbildung 60 zeigt typische Hystereseschleifen in der Reaktionsrate bei Variation des CO-Partialdrucks.

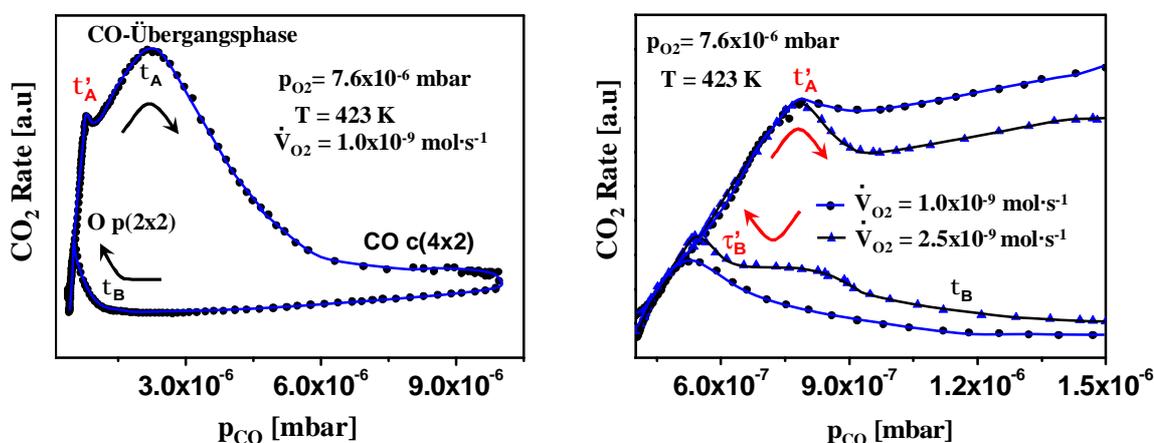


Abb. 60: Typische Hysterese in der Reaktionsrate unter isothermen Bedingungen ($T = 423 \text{ K}$, $p(O_2) = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) bei Variation des CO-Partialdrucks. *links:* Komplette Hystereseschleife bei einem Reaktandenstrom von $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Übergangspunkte zwischen den Oberflächenphasen sind mit τ_A und τ_B bezeichnet. *rechts:* Vergrößerung der zusätzlichen Übergänge (τ'_A und τ'_B) zum intermediären Übergangszustand bei verschiedenen Reaktandenströmen ($1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ und $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$). Die Hysterese mit der besseren Auflösung der Übergangspunkte wurde beim 2,5-fach höheren Reaktandenstrom erzielt.

In der Hysterese (Abb. 60 *links*) ist ein Paar Übergangspunkte (τ_A und τ_B) deutlich sichtbar. Des Weiteren sind noch weitere Übergangspunkte (τ'_A und τ'_B) zu erkennen, was auf einen zusätzlichen Phasenübergang des makroskopischen Systemzustandes hindeutet. Bei der Erhöhung des Reaktandenstroms ($1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ und $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$), kommt es zu einer maßgeblichen Verbesserung der Auflösung dieser zusätzlichen Übergangspunkte (Abb. 60 *rechts*). Diese Beobachtungen sind im vollständigen Einklang mit den zwei voneinander unabhängigen Bistabilitätsgebieten in der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate (Abb. 59).

Die klassische Interpretation der Übergangspunkte im bistabilen Bereich der Reaktion nimmt einen Übergang nur zwischen der katalytisch aktiven mit Sauerstoff bedeckten und der mit CO vergifteten nicht aktiven Pt-Oberfläche an [BER99]. Die maximal mit 0,25 ML Sauerstoff bedeckte Oberfläche erlaubt die reaktive Koadsorption des Kohlenmonoxids. Im Gegensatz dazu ist die vollständig mit CO bedeckte Oberfläche ($\Theta_{\text{CO}/\text{max}} = 0,5$) bezüglich einer dissoziativen Sauerstoffkoadsorption inhibiert, welche für den Ablauf der CO-Oxidation an Platinmetallen unabdingbar ist. Deshalb ist auf Grund des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus eine drastische Abnahme der Reaktionsrate zu erwarten [ENG79]. Auf Grundlage dieser einfachen Interpretation sind nur zwei verschiedene Oberflächenphasen (eine vollständig mit dissoziativ gebundenem Sauerstoff und eine vollständig mit CO bedeckte Oberfläche) zu erwarten [BER99]. Im Falle der mit Sauerstoff saturierten Pt(111)-Oberfläche ist es allgemein akzeptiert, dass der Sauerstoff Bereiche formt, die eine einfache $p(2 \times 2)$ -Überstruktur hervorruft. Im Gegensatz dazu bildet die Reaktion total inhibierende CO-Struktur eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur aus [WIN97, GLA80a]. Diese klassische Interpretation der zuvor beobachteten Übergangspunkte in der Hystereseschleife erklärt nicht die zwei zusätzlichen Übergangspunkte τ'_A und τ'_B , was ebenfalls das Vorhandensein wenigstens einer weiteren stabilen intermediären Phase nahelegt.

Es sind verschiedene CO-Überstrukturen auf Pt(111) bekannt. Eine Überstruktur ist die $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30^\circ$ für CO-Bedeckungen zwischen 0 und 0,33 ML. Die $c(4 \times 2)$ -Struktur zwischen 0,33 und 0,5 ML koexistiert mit einer „losen“ $p(2 \times 2)$ -Überstruktur des Kohlenmonoxids [FIC91]. Bei erhöhten Temperaturen treten zusätzliche experimentelle Probleme (z.B. vermehrte CO-Desorption) bei der Bestimmung dieser Oberflächenphasen des Kohlenmonoxids auf. Weitere Annahmen unterstützen aber auch die These, dass diese „lose“ CO-Phase eine ungeordnete Phase sein könnte [FIC91]. Die hier gezeigten Ergebnisse legen nahe, dass es zwischen der $p(2 \times 2)$ -Struktur des Sauerstoffs (hohe Aktivität der Oberfläche) und der $c(4 \times 2)$ -Phase des Kohlenmonoxids (niedrige Aktivität) noch eine geordnete $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30^\circ$ bzw. ungeordnete intermediäre Phase mit mittlerer katalytischer Aktivität vorliegen könnte.

Die kinetischen Phasendiagramme - Eine Erweiterung

Unter Bestimmung der Übergangspunkte τ_A und τ_B bzw. τ'_A und τ'_B in den dazugehörigen Hystereseschleifen als Funktion der Temperatur, bei der die Hysterese gemessen wurde, lässt sich ein so genanntes kinetisches Phasendiagramm erstellen [SCH71, SCH80]. Mit dem Ziel

kinetische Phasendiagramme der zwei von einander unabhängigen Bistabilitätsgebiete zu erstellen, wurde der CO-Druck unter isothermen Bedingungen (413 – 533 K) bei konstantem Sauerstoffpartialdruck ($p(O_2) = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) zyklisch variiert. Abbildung 61 zeigt die aus einer Vielzahl von Experimenten erstellten kinetischen Phasendiagramme für die zwei Bistabilitäten im CO+O/Pt(111)-System.

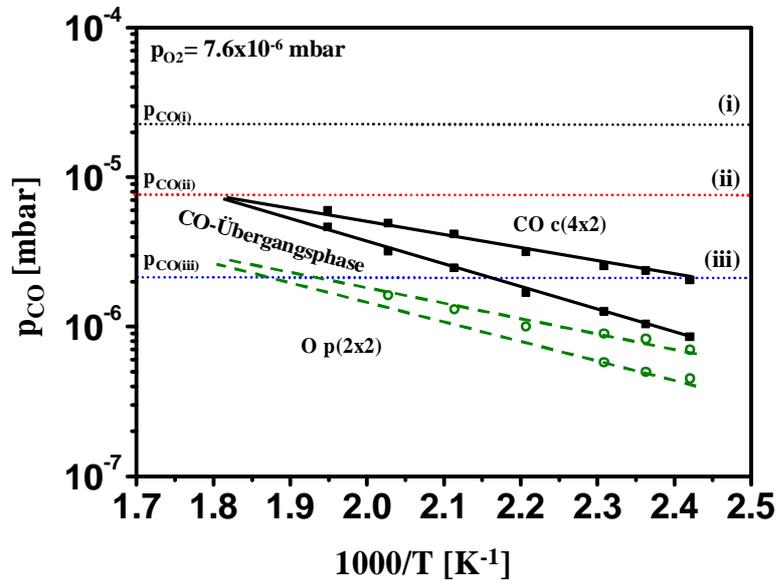


Abb. 61: Das kinetische Phasendiagramm für CO-Oxidation auf Pt(111). Die zugehörigen Oberflächenstrukturen der einzelnen Phasen sind aufgeführt. Die $p(2 \times 2)$ -Phase des Sauerstoffs und die $c(4 \times 2)$ -Phase des Kohlenmonoxids sind charakteristisch für die makroskopisch stabile Phase hoher bzw. niedriger katalytischer Aktivität. Zwischen den zwei Bistabilitätsgebieten ist die CO-Übergangsphase mit mittlerer Aktivität aufgeführt. Die horizontalen Linien (i-iii) entsprechen dem externen Parametersatz der Temperaturabhängigkeitsmessungen aus Abb. 48.

Die unteren grünen Datenpunkte (Abb. 61) ergeben mit den eingefügten Trendlinien das Phasendiagramm von der hochaktiven sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche zur postulierten CO-Übergangsphase. Die Hauptübergangspunkte τ_A und τ_B , die zum zweiten kinetischen Phasendiagramm (schwarze Datenpunkte in Abb. 61) führen, überlagern die sehr viel subtileren Übergangspunkte τ'_A und τ'_B (siehe Hystereseschleifen in Abb. 60). Diese zweite Bistabilität korrespondiert zum Übergang von der CO-Übergangsphase zur Reaktion inhibierenden $c(4 \times 2)$ -Struktur des Kohlenmonoxids. Auf Grund der Superposition dieser zwei Phänomene in der Hysterese, kommt es zu Problemen in der Auflösung der subtilen Übergangspunkte τ'_A und τ'_B über den gesamten Temperaturbereich des Phasendiagramms (Abb. 61).

Die jeweilige Region zwischen den Phasenlinien gehört zu den voneinander unabhängigen bistabilen Gebieten (Vergleich Abb. 49). Die horizontalen Linien (i-iii) in Abb. 61 zeigen den jeweiligen thermodynamischen Parametersatz der Temperaturabhängigkeitsmessungen der Reaktionsrate bei konstantem CO-Partialdruck (siehe Abb. 48). Die Partialdruckverhältnisse der Kurven (i) und (ii) liegen auf Grund der Wahl der Reaktionsbedingungen im Gebiet der geringen katalytischen Aktivität. Dies bedeutet, dass es unter diesen gezielt gewählten Partialdrücken der Reaktanden ($p(O_2) = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ und $p(CO)_{(i)} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ bzw. $p(CO)_{(ii)} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) im untersuchten Temperaturbereich die CO-Oxidation monostabil ist und somit kein Bistabilitätsverhalten (Hysteresen in der Reaktionsrate) beobachtet werden kann (Abb. 48).

Die CO-Übergangsphase zwischen den zwei kinetischen Phasendiagrammen (Abb. 61) könnte prinzipiell zu verschiedenen intermediären CO-Strukturen zugeordnet werden. Eine mögliche CO-Struktur auf Pt(111), die aus experimentellen Studien bei tieferen Temperaturen bekannt ist, ist die $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30^\circ$ -Struktur des Kohlenmonoxids [FIC91]. Durch Extrapolation von Tieftemperaturbedingungen auf die gewählten Reaktionstemperaturen könnte eine solche Phase als intermediäre Phase beim τ'_A - und τ'_B -Übergang angenommen werden. An dieser Stelle muss festgestellt werden, dass eine solche Phase im Rahmen der Experimente nicht experimentell nachgewiesen wurde. Die verwendeten Reaktionsbedingungen schließen LEED-Untersuchungen in der verwendeten UHV-Apparatur (siehe Kapitel 5.1) aus. Deshalb kann die $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30^\circ$ -Struktur des Kohlenmonoxids als intermediäre Phase nur spekulativ angenommen werden. Eine Realisierung dieser intermediären Phase als relativ ungeordnete Phase kann nicht ausgeschlossen werden. Unabhängig davon, was die wirkliche Struktur dieser CO-Zwischenphase ist, unterstützen die präsentierten experimentellen Daten die Idee der Existenz einer intermediären Phase, welche scheinbar ebenfalls Bistabilitätscharakter hat. Dies führt wiederum zu einem zusätzlichen (zweiten) kinetischen Phasendiagramm für das O+CO/Pt(111)-System (Abb. 61).

Für die gemessene τ'_A - und τ'_B -Übergangsbistabilität kann die klassische Interpretation des Oberflächenphasenübergangs von der aktiven sauerstoffbedeckten zur inaktiven CO-bedeckten nicht zutreffen, da, wie in Abb. 60 eindeutig sichtbar, die Reaktionsrate nach Erreichen des Punktes τ'_A nach kurzzeitigem Absinken bei steigendem CO-Partialdruck wieder signifikant ansteigt. Dieses Verhalten schließt eine absolute Vergiftung der Oberfläche mittels CO aus.

Des Weiteren ist bekannt, dass prä-adsorbierte Moleküle die Haftwahrscheinlichkeit der Reaktanden beeinflusst [GOS87]. Deshalb kann die Reaktionsbistabilität auch zusätzlich, bedingt durch die zuvor adsorbierten Gase („dichte“ Sauerstoffbedeckung oder mit CO prä-adsorbierte Pt(111)-Oberfläche), durch unterschiedliche Haftkoeffizienten der Reaktanden erklärt werden. Zusätzlich ist die Breite des Bistabilitätsgebietes abhängig von der Aufnahmegeschwindigkeit der Hysteresen [BER99], was einen quantitativen Vergleich der in unterschiedlichen Experimenten (v.a. bei verschiedenen Autoren) erhaltenen kinetischen Phasendiagrammbreiten erschwert.

Alternative Erklärungsmöglichkeit

Die zuvor gesäuberte Pt(111)-Oberfläche könnte prinzipiell auch mit segregiertem Kohlenstoff während der Experimente rekontaminiert sein. Wie in Kapitel 6.1.1 detailliert diskutiert wurde, ist auf der Grundlage des Langmuir-McLean-Theorems eine thermodynamisch stabile atomar saubere Oberfläche nur möglich, wenn die Kohlenstoffkonzentration im Kristall Null ist [MCL57]. Deshalb muss die Möglichkeit der vorher beschriebenen zweiten Bistabilität als Folge des segregierenden Kohlenstoffs, als mögliche Herkunft des zusätzlichen τ'_A - und τ'_B -Phänomens diskutiert werden.

In der Tat ist es prinzipiell möglich, dass sich die Oxidation des segregierten Kohlenstoffs (bei höheren Temperaturen) in einem hystereseeähnlichen Verhalten niederschlagen (Abb. 49) könnte. Diese Rekontamination wurde während eines Vortest am verwendeten Pt(111)-Einkristall unter vergleichbaren Bedingungen (Oberflächentemperaturen, Heizrate und Heizzeit) in *in situ*-XPS-Messungen nicht beobachtet.

Des Weiteren wäre in diesem Szenario die Lage des gering aktiven monostabilen Bereichs von der Anzahl der durch den Kohlenstoff blockierten CO-Adsorptionsplätze abhängig. Bei höheren Temperaturen könnte der segregierte Kohlenstoff oxidiert werden bzw. es könnte zu einer Interdiffusion des Oberflächenkohlenstoffs in den Kristallkörper kommen (siehe Kapitel 6.1). Folglich würde es bei erneuter Temperaturverringerung zu einer höheren Reaktionsrate kommen, was sich wiederum auch in einem hystereseeähnlichen Verhalten zeigen würde. Dieser Effekt sollte somit aber von der Oberflächentemperatur, der Heizrate und der Heizzeit abhängig sein, da sowohl die Segregation, die Kohlenstoffoxidation und die Kohlenstoffinterdiffusion thermisch stimulierte und zeitabhängige Prozesse sind. Dies bedeutet, dass bei längerer Zeit bei niedrigeren Temperaturen die Menge des segregierten Kohlenstoffs größer sein müsste, was zu einer stärkeren Verringerung der Reaktionsrate durch physische Blockade der Adsorptionsplätze der Reaktanden (unter sonst vergleichbaren externen Kontroll-

parametern) führen würde. Da diese Experimente bei verschiedenen Heizparametern (Heizrate und Heizzeit) durchgeführt wurden und die Hystereseschleifen grundsätzlich in der gleichen Weise reproduziert werden konnten, kann dieses Szenario ausgeschlossen werden. Ein weiteres Indiz für die Unwahrscheinlichkeit der Alternativerklärung liefern die CO-Druckabhängigkeiten bei geringen Temperaturen. In diesem Temperaturbereich sind die Kohlenstoffoxidation und die Segregationsrate sehr gering (Kapitel 6.1). Deshalb ist es sehr unwahrscheinlich, dass diese „langsamen“ Prozesse, eine solch rapide Veränderung der Reaktionsrate (τ'_{A-} und τ'_{B} , Abb. 60) hervorrufen. Auch abschließende XPS-Messungen nach den Aufnahmen der Hystereseschleifen zeigten keine Kohlenstoffspuren.

Im Gegensatz zur problematischen Alternativerklärung liefert die Erklärung der beobachteten Phänomene mittels einer CO-Übergangsphase ein selbstkonsistentes Bild.

Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur

Zur Einordnung der im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse in die Daten anderer Forschungsgruppen, werden die verwendeten externen Kontrollparameter, die zu den beobachteten Bistabilitäten führten, gegenübergestellt. Tabelle 4 zeigt exemplarisch eine Zusammenstellung der thermodynamischen Parameter für den Übergangspunkt τ_A verschiedener Arbeiten und der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Parameter der Übergangspunkte τ_A und τ'_A bei 413 K.

Tab. 4: Zusammenstellung der externen Kontrollparameter für die Übergangspunkte bei 413 K für die Bistabilität des O+CO/Pt-Systems.

	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	CO/O ₂ - Partialdruckverhältnis
τ_A Berdau et al. [BER99]	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	0,04
τ_A Losovyj et al. [LOS01]	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,06
τ_A diese Arbeit	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,26
τ'_A diese Arbeit	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	0,09
τ_A Berdau et al. für Pt(210) [BER97]	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,28

Der Vergleich der CO/O₂-Partialdruckverhältnisse (Tab. 4) zeigt eine Diskrepanz zwischen den Übergangspunkten τ_A . Vergleicht man z.B. das CO/O₂-Verhältnis für den τ_A -Übergang

dieser Arbeit mit dem von Berdau et al. [BER99], unterscheiden sich diese um den Faktor 6,5. Dies deutet stark darauf hin, dass diese Übergangspunkte unterschiedlich definiert sein müssen. Im Gegensatz dazu zeigt der Vergleich des CO/O₂-Partialdruckverhältnisses für den Übergangspunkt τ'_A dieser Arbeit und das korrespondierende Verhältnis des τ_A -Übergangs präsentiert von Berdau et al. [BER99] und Losovyj et al. [LOS01] eine gute Übereinstimmung (Tab. 4). Dies unterstützt die Idee, dass diese Arbeiten zur Bistabilität des O+CO/Pt(111)-Systems den (im Rahmen dieser Arbeit mit τ'_A bezeichneten) Übergang bei sehr geringen CO-Partialdrücken zeigt und, auf Grund der gewählten Bedingungen, die Bistabilität bei höheren CO-Drücken nicht gesehen werden konnte [BER99, LOS01]. Auf der Grundlage der hier gezeigten Ergebnisse lässt sich schlussfolgern, dass Berdau et al. und Losovyj et al. in ihren klassischen Arbeiten den Übergang zwischen der katalytisch aktiven sauerstoffbedeckten und der weniger aktiven mit CO-bedeckten (hier CO-Übergangsphase genannt) Pt(111)-Oberfläche zeigen. Diese „lose“ (geringe) CO-Bedeckung verhindert nicht die dissoziative Sauerstoffadsorption, was den weiteren Anstieg der Reaktionsrate in der Hysterese nach Erreichen des Übergangspunktes τ_A in der Arbeit von Berdau et al. erklären könnte (siehe Hysterese in [BER99]). Unter Berücksichtigung der mit CO saturierten „vergifteten“ Pt(111)-Oberfläche ($\Theta_{CO} = 0,5$), sollte dies nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus nach Erreichen des Übergangspunktes τ_A allerdings nicht auftreten (Abb. 60).

Für das O+CO/Pt(210)-System, welches ebenfalls bistabil ist, wurden Hystersen gezeigt, die nach Erreichen des Übergangspunktes τ_A keinen weiteren Anstieg der Reaktionsrate aufweisen [BER97]. Dies deutet somit auf einen wahren „Vergiftungseffekt“ der Oberfläche durch das CO hin. Der Vergleich der CO/O₂-Partialdruckverhältnisse zwischen diesem τ_A -Übergang für das O+CO/Pt(210)-System und dem im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Übergangspunkt τ_A des O+CO/Pt(111)-Systems (Tab. 4), zeigt eine nahezu perfekte Übereinstimmung. Dies bedeutet, dass der kinetische Phasenübergang bei einem vergleichbaren Reaktandenverhältnis erfolgt.

Damit zeigt das „obere“ kinetische Phasendiagramm (schwarze Datenpunkte in Abb. 61) erstmalig, den Bistabilitätsbereich bezüglich der wirklichen CO-Vergiftung des O+CO/Pt(111)-Systems von einer „losen“ CO-Bedeckung zur mit CO saturierten Pt(111)-Oberfläche. Die hier gezeigten Ergebnisse führen zu einer Erweiterung des bistabilen Verhaltens der CO-Oxidation auf Pt(111) auf zwei separate Bistabilitätsgebiete (Abb. 61).

Abschließende Interpretation

Die in Abb. 60 dargestellte Hystereseschleife lässt sich bezüglich der Phasenübergänge der Oberflächenstrukturen der Reaktanden wie folgt interpretieren: Bei geringen CO-Drücken ist eine $p(2 \times 2)$ -Überstruktur des Sauerstoffs auf der Oberfläche vorherrschend. Unter Erhöhung des CO-Partialdrucks steigt die Reaktionsrate linear bis der Übergangspunkt τ'_A erreicht wird. In diesem Punkt ist der Sauerstoff von der Oberfläche wegreakiert und CO ist auf der Oberfläche dominant vertreten, wie es von Berdau et al. beobachtet wurde [BER99]. Das Kohlenmonoxid bildet eine ungeordnete Phase und/oder Domänen mit einer $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30^\circ$ -Struktur [FIC91], was in der verwendeten Apparatur unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht direkt experimentell überprüft werden kann. Diese intermediäre CO-Bedeckung erlaubt weiterhin eine dissoziative Sauerstoffadsorption. Der Übergang von der sauerstoffdominierten zur CO-dominierten intermediären Phase verändert die einzelnen Haftkoeffizienten der Reaktanden (CO und O_2), was wiederum einen Einfluss auf die Reaktionsrate nach sich zieht. Bei einer weiteren Erhöhung des CO-Partialdrucks bei konstantem O_2 -Druck steigt die Reaktionsrate weiter an, da eine aktivierte dissoziative O_2 -Adsorption nicht vollständig unterbunden wird. Erst beim Erreichen des Übergangspunktes τ_A fällt die Reaktionsrate signifikant ab. In diesem Punkt kommt es zur Nukleation für die $c(4 \times 2)$ -Phase des Kohlenmonoxids ($\Theta_{CO} = 0,33 - 0,5$). Eine weitere Erhöhung des CO-Partialdruckes führt zur Ausbildung einer „dichten“ $c(4 \times 2)$ -Struktur auf der Oberfläche ($\Theta_{CO} = 0,5$), was eine Inhibierung der katalytischen CO-Oxidation bedingt. Die vermutete intermediäre $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30^\circ$ -Struktur und die $c(4 \times 2)$ -Phase des Kohlenmonoxids koexistieren möglicherweise im Bereich von τ_A , wobei dann mit steigendem CO-Druck der $c(4 \times 2)$ -Anteil zunimmt, was zu einem asymptotischen Abfall der CO_2 -Rate führt.

Analog lassen sich auch die zwei separaten Bistabilitätsgebiete in den Temperaturabhängigkeitsmessungen (Abb. 49 und Abb. 59) interpretieren.

6.4.2.2 Einfluss der CeO_x-Nanoinseln auf Bistabilität in der CO-Oxidation auf Pt(111)

Charakterisierung der inversgeträgerten CeO_x^($\Theta < 1$)/Pt(111)-Modellkatalysatorsysteme

Nach den kinetischen Untersuchungen zum Bistabilitätsverhalten des O+CO/Pt(111)-Systems wurde auf die atomar saubere Pt(111)-Oberfläche Cer bei ≈ 115 K in verschiedenen Bedeckungen im Submonolagenbereich ($\Theta_{\text{CeO}_x} \approx 0,3$ bzw. $0,7$) aufgebracht. Zur Vermeidung einer Legierungsbildung zwischen dem metallischen Cer und dem Platin wird das Ce/Pt(111)-System in Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) bis auf ≈ 300 K geheizt. Die detaillierte Beschreibung der Aufdampfprozedur ist unter Kapitel 5.4.1 zu finden. Diese Prozedur wurde verwendet, um besonders kleine CeO_x-Nanoinseln auf Pt(111) zu erzeugen (siehe Kapitel 6.2.1).

An diesen wohldefinierten CeO_x/Pt(111)-Modellkatalysatoren wurden die kinetischen Messungen im Parameterbereich der Reaktionsbistabilität durchgeführt. Vor den kinetischen Studien wurden die einzelnen CeO_x^($\Theta < 1$)/Pt(111)-Modellkatalysatorsysteme via XPS und STM charakterisiert. Abbildung 62 zeigt die Ergebnisse dieser Systemcharakterisierungen. Als Referenzprobe diente die atomar saubere Pt(111)-Oberfläche. Das in Abb. 62 a gezeigte Ce3d-XP-Signal belegt die Abwesenheit von CeO_x. Die dazugehörigen Einschübe zeigen typische STM-Bilder der gestuften Pt(111)-Oberfläche und weisen keine Agglomerationen von Verunreinigungen auf. Abbildung 62 b präsentiert das hochaufgelöste entfaltete Ce3d-XP-Signal des frisch präparierten CeO_x^($\Theta \approx 0,3$)/Pt(111)-Modellsystems. Die STM-Bilder bestätigen die CeO_x-Bedeckung von $\approx 0,3$ ML und visualisieren die zu erwartenden homogen verteilten zweidimensionalen CeO_x-Nanoinseln mit einem mittleren Durchmesser von 5-7 nm (siehe Kapitel 6.2). Nach Aufnahme der kinetischen Daten (siehe nächsten Unterpunkt), erneuter Reinigung und Präparation der Pt(111)-Oberfläche wurden $\approx 0,7$ ML CeO_x auf die Oberfläche aufgebracht. Abbildung 62 c zeigt das korrespondierende Ce3d-XP-Spektrum, sowie typische STM-Bilder des CeO_x^($\Theta \approx 0,7$)/Pt(111)-Modellsystems, welche die CeO_x-Bedeckung von $\approx 0,7$ ML bestätigen. Wie in den entfaltenden XP-Spektren zu erkennen ist, ist der durchschnittliche Ce⁺⁴-Anteil der frisch präparierten Proben mit $\approx 85 - 90$ % relativ hoch (Abb. 62).

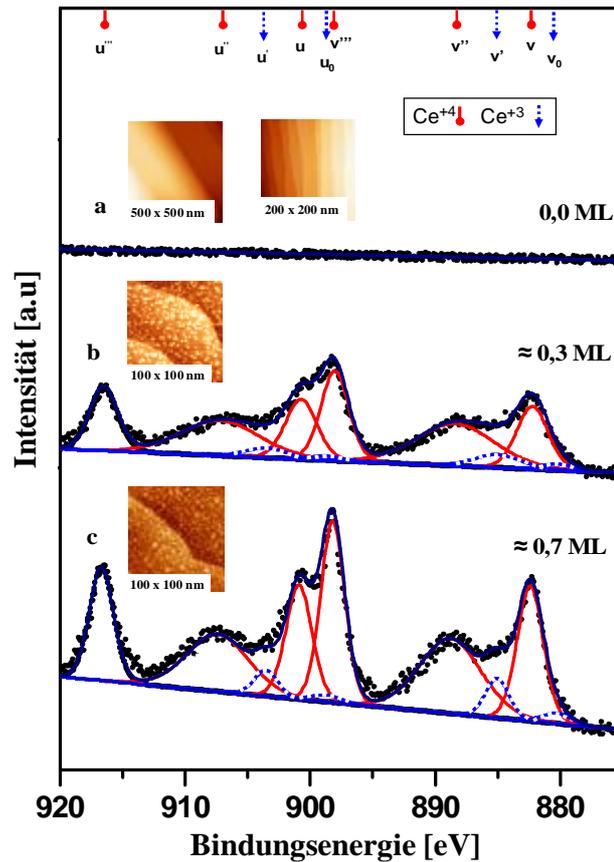


Abb. 62: Hochaufgelöste monochromatische Ce3d-XP-Signale für die $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsysteme. Die Einschübe zeigen jeweils typische STM-Bilder der Oberflächen. (a) reine Pt(111)-Referenzoberfläche (STM-Bilder: 500 x 500 nm; $U_{\text{Bias}} = -0,83$ V und $I_{\text{T}} = 0,220$ nA; 200 x 200 nm; $U_{\text{Bias}} = -0,50$ V und $I_{\text{T}} = 0,220$ nA). (b) frisch präparierter $\text{CeO}_x^{(\theta \approx 0,3)}/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysator (STM-Bild: 100 x 100 nm; $U_{\text{Bias}} = -0,53$ V und $I_{\text{T}} = 0,260$ nA). (c) frisch präpariertes $\text{CeO}_x^{(\theta \approx 0,7)}/\text{Pt}(111)$ -System (STM-Bild: 100 x 100 nm; $U_{\text{Bias}} = -0,53$ V und $I_{\text{T}} = 0,224$ nA).

Einfluss der CeO_x -Nanoinseln auf die Reaktionsbistabilität

Um den Einfluss der CeO_x -Nanoinseln auf das kinetische Phasendiagramm für die katalytische CO-Oxidation auf Pt(111) experimentell zu studieren, wurde der Parametersatz der externen Kontrollparameter so gewählt, dass die im vorigen Kapitel eingeführte τ_A - τ_B -Bistabilität detailliert untersucht werden konnte. Die kinetischen Untersuchungen bezüglich des CeO_x -Einflusses auf die Reaktionsbistabilität beschränkten sich nur auf diesen gut ausgeprägten Phasenübergang, da die zweite Bistabilität (Übergangspunkte τ'_A und τ'_B) zwischen der sauerstoffreichen katalytisch hochaktiven und der eingeführten intermediären CO-Phase nicht im gesamten Temperaturbereich hinreichend gut ausgeprägt ist und es zu

einer Superposition mit den τ_A - und τ_B -Übergangspunkten (siehe Kapitel 6.4.2.1) kommt. Diese Superposition ist vor allem bei den Übergangspunkten τ_B und τ'_B sehr stark ausgeprägt.

Nach der jeweiligen Oberflächencharakterisierung wurden die vergleichenden Studien an allen katalytisch aktiven Modelloberflächen (atomar sauberes Pt(111), $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,3)}/\text{Pt}(111)$ und $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,7)}/\text{Pt}(111)$) durchgeführt. Die Reaktion erfolgte unter konstantem Gasfluss der Reaktanden, bei konstantem Sauerstoffpartialdruck ($p(\text{O}_2) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) und isothermen Reaktionsbedingungen (Temperaturbereich zwischen 413 und 553 K). Dabei wurde die Temperatur für jede Hystereseschleife konstant gehalten und der CO-Partialdruck zyklisch variiert. Abbildung 63 zeigt exemplarisch Hysterese in der Reaktionsrate für die verwendeten inversgeträgerten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatoren bei Variation des CO-Drucks.

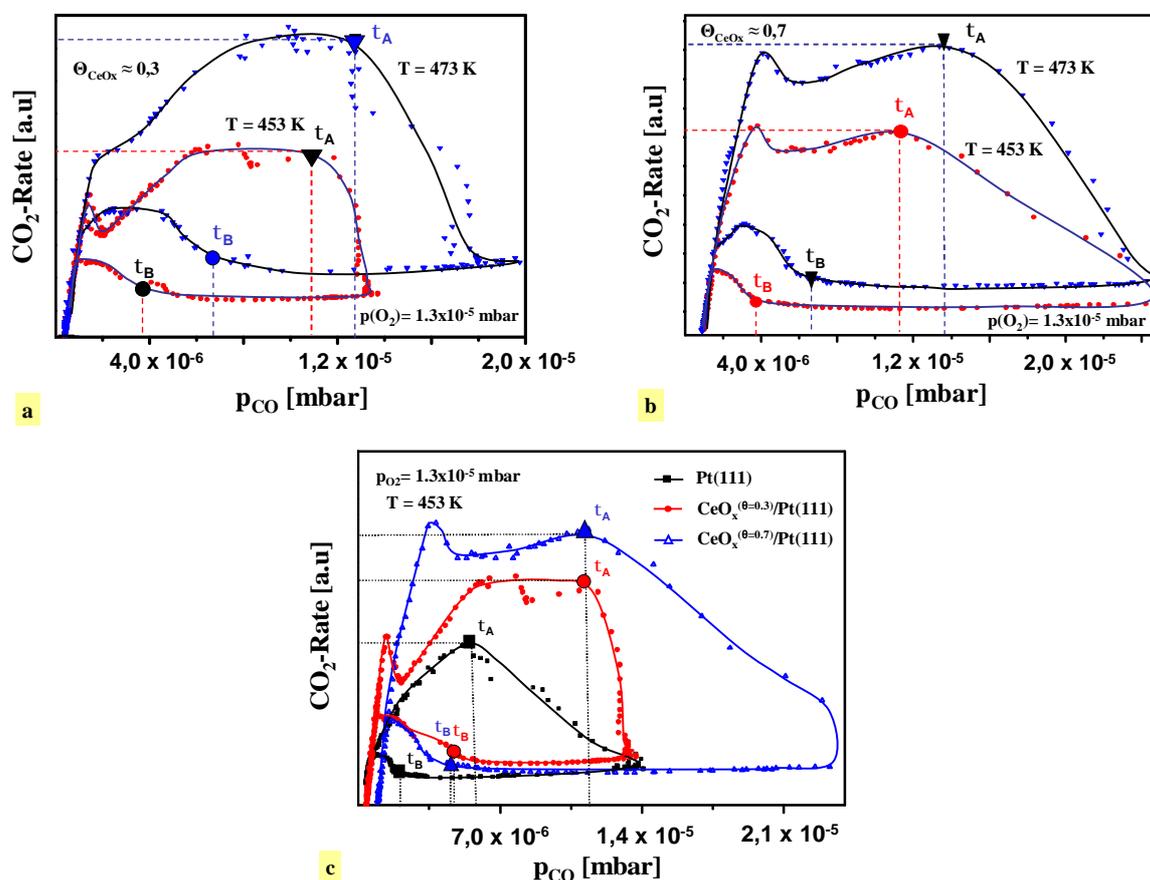


Abb. 63: Typische Hysterese in der Reaktionsrate bei Variation des CO-Partialdruck unter isothermen Bedingungen. Der O₂-Partialdruck ($p(\text{O}_2) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) ist bei allen Hystereseschleifen konstant. (a) bei 453 und 473 K auf dem $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,3)}/\text{Pt}(111)$ -Modellsystem. (b) dasselbe für den $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,7)}/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysator. (c) Vergleich der Hysterese bei 453 K der reinen Pt(111)-Oberfläche mit den invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systemen.

Bei der Aufnahme der Hysteresen (Abb. 63) wurde der CO-Partialdruck kontinuierlich erhöht. Am Anfang befindet sich das System im monostabilen Bereich der hohen Aktivität, da eine überwiegend mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche ($\Theta_{\max} = 0,25$) vorliegt. Wie in allen Hystereseschleifen zu erkennen ist (Abb. 63), durchläuft das System bei der Erhöhung des CO-Partialdrucks den Übergangspunkt τ'_A , der zum Übergang zur intermediären CO-Phase zugeordnet werden kann (siehe Kapitel 6.4.2.1). Damit verliert das System seine Monostabilität und tritt in den ersten bistabilen Bereich über. Nach Durchlaufen dieser Übergangsphase, die als Nukleus für die Ausbildung der „dichten“ CO-Phase ($\Theta_{\max} = 0,5$) gesehen werden könnte, erreicht das System den Übergangspunkt τ_A (Abb. 63). Es tritt ab diesem Punkt die „CO-Vergiftung“ der Oberfläche ein. Auch bei der reversen Änderung des CO-Drucks ist zu erkennen, dass das zuvor monostabile Gebiet der niedrigen katalytischen Aktivität beim Durchlaufen des Übergangspunktes τ_B ($p(\text{CO}) > p(\text{CO})^{\tau_A}$) bistabil wird. Eine Variation der Oberflächentemperatur bei konstantem Sauerstoffdruck führt zu einer Änderung der Lage der Übergangspunkte τ_A und τ_B in der Hystereseschleife (Abb. 63 a, b). Eine solche Charakteristik ist typisch für eine bistabile Oberflächenreaktion und ist bedingt durch die asymmetrische CO-Inhibierung der dissoziativen Sauerstoffadsorption (siehe Kapitel 6.4.2.1).

Der Vergleich der Lage der Übergangspunkte τ_A und τ_B in der Hysterese auf reinem Pt(111) und der auf den $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systemen (Abb. 63 c) zeigt eine CeO_x -bedingte Verschiebung zu höheren CO-Partialdrücken, bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen (T und $p(\text{O}_2)$ sind konstant). Vergleicht man die Lage der Übergangspunkte für die verwendeten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsysteme ($\Theta \approx 0,3$ und $0,7$) wird deutlich, dass der bedeckungsgradabhängige Einfluss der CeO_x -Nanoinseln auf deren Lage, im Bereich der Fehlertoleranz, identisch ist (Abb. 63 c).

Eine serielle Messung der isothermen Hystereseschleifen in der Reaktionsrate und die Lagebestimmung der dazugehörigen Übergangspunkte τ_A und τ_B bei unterschiedlichen Temperaturen (413 – 533 K) für alle drei katalytisch aktiven Systeme, führt jeweils zum kinetischen Phasendiagramm für die verwendeten Modellsysteme. Die sich ergebenden Phasendiagramme sind in Abb. 64 dargestellt. Der Vergleich der kinetischen Phasendiagramme für die CO-Oxidation auf den $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatoren und auf reinem Pt(111) zeigt, dass die Phasendiagramme für die inversgeträgerten Modellsysteme signifikant in Richtung höherer CO-Partialdrücke und niedrigeren Oberflächentemperaturen (höheren inversen Temperaturen) verschoben sind. Dies bedeutet wiederum, dass die $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systeme erst bei höheren CO-Drücken in das monostabile Existenzgebiet niedriger Reaktivität (siehe Kapitel 6.4.2.1) übergeht und damit die totale „CO-Vergiftung“ der katalytisch aktiven Oberfläche im

Vergleich zum Pt(111) später erfolgt. Da die Ausbildung der reaktionsinhibierenden mit CO saturierten Oberfläche erst bei höheren CO-Partialdrücken erfolgt, befindet sich das System länger im Existenzgebiet mittlerer Aktivität (siehe Kapitel 6.2.4.1). Extrapoliert man den Sachverhalt auf das monostabile Existenzgebiet höchster katalytischer Aktivität (sauerstoffdominierte Oberfläche), könnte eine solche Verschiebung des zweiten Bistabilitätsbereiches (resultierend aus den Übergangspunkten τ'_A und τ'_B) in Richtung höherer CO-Drücke angenommen werden.

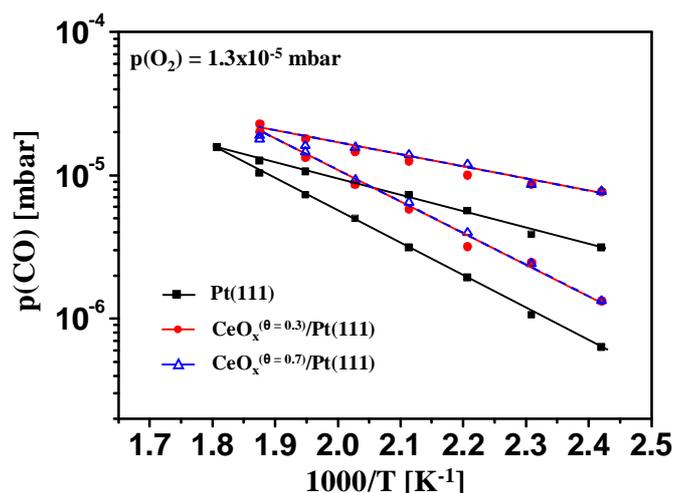


Abb. 64: Kinetisches Phasendiagramm für die CO-Oxidation an den $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systemen ($\Theta \approx 0,3$ und $0,7$) im Vergleich zum kinetischen Phasendiagramm für dieselbe Reaktion auf Pt(111) bei konstantem O_2 -Partialdruck ($p(\text{O}_2) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$). Dargestellt sind jeweils die Übergangspunkte τ_A und τ_B der CO_2 -Reaktionsratenmessungen als Funktion der inversen Temperatur.

In Abb. 64 ist weiter ersichtlich, dass eine CeO_x -Bedeckungserhöhung von $\approx 0,3$ auf $\approx 0,7$ ML keine weitere messbare Verschiebung des Bistabilitätsbereichs nach sich zieht. Dies führt zu einer Überlappung der kinetischen Phasendiagramme für die CO-Oxidation auf den verwendeten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systemen innerhalb der Fehlergrenzen. Trotzdem wurde ein moderater Anstieg der CO_2 -Reaktionsrate durch die CeO_x -Bedeckungsgraderhöhung erzielt (Abb. 63 c). Berücksichtigt man, dass diese Bedeckungserhöhung auch eine Reduzierung der katalytisch aktiven Pt(111)-Oberfläche nach sich zieht (physische Blockade der Adsorptionsplätze durch das CeO_x unter Vakuumbedingungen [TRO02]), ist dieser Promotionseffekt sogar noch stärker ausgeprägt. Die sich aus Abb. 63 c ergebenden Werte für die totale und auf die freie Pt(111)-Oberfläche normierte katalytische Aktivität der einzelnen Modellsysteme sind in Abb. 65 vergleichend dargestellt.

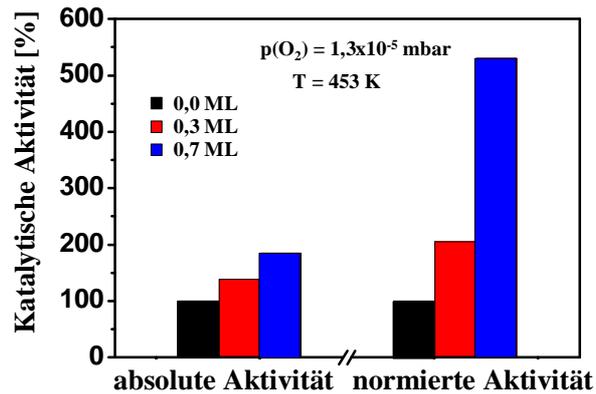


Abb. 65: Vergleich der maximalen katalytischen Aktivität der Pt(111)-Oberfläche und der $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatoren ($\Theta \approx 0,3$ und $0,7$) bei 453 K und konstantem O_2 -Druck ($p(\text{O}_2) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$). Links im Bild ist die absolute und rechts im Bild die auf die freie Pt(111)-Oberfläche normierte katalytische Aktivität dargestellt.

Der Vergleich zeigt, dass die CO_2 -Produktion pro für die Reaktion zur Verfügung stehende Pt(111)-Oberfläche für das $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,3)}/\text{Pt}(111)$ - um etwa den Faktor 2,3 und für das analoge $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,7)}/\text{Pt}(111)$ -System sogar um einen Faktor > 5 im Vergleich zur nichtpromotierten Oberfläche ansteigt. Dieser Promotionseffekt steht in völliger Analogie zur beobachteten Promotion der Reaktion außerhalb des bistabilen Bereiches (siehe Kapitel 6.4.1.2).

Allgemeine Interpretation und Erklärungsmodell

Die sich aus den präsentierten Daten ergebene Erklärungsmöglichkeit für den beobachteten Effekt des Ceroxids auf das Bistabilitätsverhalten der katalytischen CO-Oxidation auf Pt(111), kann in Analogie zum in Kapitel 6.4.1.4 beschriebenen Erklärungsansatzes, auf atomarer Ebene gegeben werden. Die CeO_x -bedingte Verschiebung des kinetischen Phasendiagramms zu höheren CO-Partialdrücken, was die längere Existenz der monostabilen Phasen höherer katalytischer Aktivität (rein mit Sauerstoff bedeckte und intermediäre CO-Phase) beinhaltet, deutet auf eine veränderte Adsorptionscharakteristik der Reaktanden hin. Diese beobachtete Phasendiagrammverschiebung zu höheren CO-Drücken ist im Einklang mit den Ergebnissen der kinetischen Studien an mit Li- bzw. Dy-Submonolagen dekorierten Pt-Oberflächen [SUC98a, LOS01].

Die längere Existenz der sauerstoffreichen Oberflächenphasen legt für diesen Parameterraum vor allem eine Erhöhung der Sauerstoffadsorption in den $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systemen nahe. Dies bedeutet, dass zwei Effekte berücksichtigt werden müssen; den von Bunluesin et al. vorgeschlagenen [BUN96] und unter Kapitel 6.4.1.5 nachgewiesenen *spillover* des Sauerstoffs

von den CeO_x -Nanoinseleln zur freien Pt(111)-Oberfläche und die postulierte CeO_x -bedingt potentielle Veränderung der lokalen Elektronendichte im Bereich des CeO_x -Pt-Interfaces (in Analogie zu [FEI85]). Durch die veränderte lokale Elektronendichte kann es prinzipiell zu einer Modifikation der energetischen Barriere des Vorläuferzustands (des „Precursors“), sowie der Dissoziationsbarriere der molekular adsorbierten Spezies kommen [LUN89, OSO97]. Dies beeinflusst das Adsorptions- und Desorptionsgleichgewicht des Kohlenmonoxids und des molekularen Sauerstoffs zu Gunsten des Sauerstoffs. Da eine CeO_x -bedingte Modifikation der lokalen Elektronendichte nur einige Adsorptionsplätze nahe des CeO_x -Pt-Interfaces (*activ border*) betreffen müsste (in Analogie zu [FEI85]), könnte die beobachtete Verschiebung des kinetischen Phasendiagramms eine Superposition des *activ border*-Konzepts mit dem nachgewiesenen *spillover* des Sauerstoffs sein.

Ein alternativer zusätzlicher Mechanismus bezüglich einer vermehrten CO-Oxidation an den CeO_x -Nanoinseleloberflächen, wie unter höheren Drücken der Reaktanden ($p(\text{CO}) \geq 6,6$ mbar und $p(\text{O}_2) = 2,9$ mbar) beobachtet wurde [BUN96], kann ausgeschlossen werden, da CO unter Vakuumbedingungen nicht auf CeO_x adsorbiert [TRO02, STU96]. Des Weiteren zeigen die Reduktionsexperimente an „dichten“ CeO_x -Bedeckungen ($\Theta_{\text{CeO}_x} \approx 1,5$; siehe Kapitel 6.3.2), dass selbst bei höheren CO-Expositionen, keine maßgebliche Reduktion des Ceroxids erfolgt. Dies impliziert ebenfalls, dass die CO-Adsorption unter Vakuumbedingungen auf CeO_x vernachlässigbar ist.

6.4.2.3 *In situ*-XPS-Studien zum Redoxverhalten der CeO_x -Nanocluster im bistabilen Bereich der CO-Oxidation an inversgeträgerten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systemen

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, wurden an den frisch präparierten wohldefinierten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsystemen direkt nach der Charakterisierung via XPS und STM kinetische Studien im Bistabilitätsbereich der CO-Oxidation durchgeführt. Um in Analogie zu den *in situ*-XPS-Redoxstudien zum Verhalten der CeO_x -Nanocluster unter Reaktionsbedingungen oberhalb der Reaktionsbistabilität Redoxstudien im Bistabilitätsgebiet durchführen zu können, wurden nach erneuter Systempräparation, Hysteresen für die Reaktion am $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,3)}/\text{Pt}(111)$ -Modellsystem unter geringerem Partialdruck der Reaktanden aufgenommen. *In situ*-Untersuchungen via XPS bei höheren Drücken ist mit Hilfe der verwendeten Apparatur nicht möglich. Abbildung 66 zeigt exemplarisch Hystereseschleifen in der Reaktionsrate für die CO-Oxidation an reinem Pt(111) und am $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,3)}/\text{Pt}(111)$ -

Modellsystem unter isothermen Bedingungen ($T = 443 \text{ K}$) bei reduziertem O_2 -Partialdruck ($p(\text{O}_2) = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$).

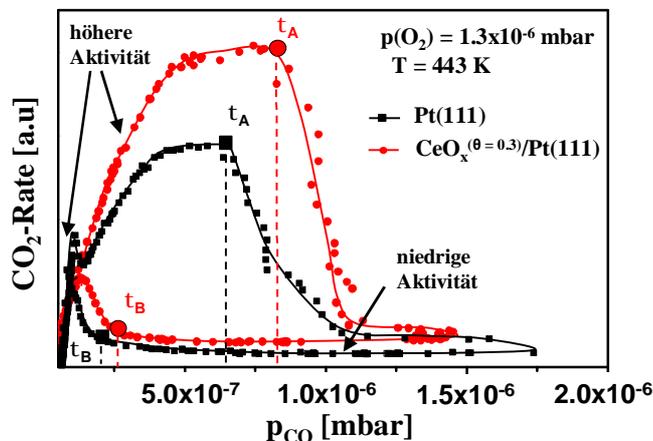


Abb. 66: Hystereseschleife in der CO_2 -Reaktionsrate bei Variation des CO -Partialdrucks bei 443 K und konstantem O_2 -Druck ($p(\text{O}_2) = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$). τ_A und τ_B markieren die Übergangspunkte zwischen der sauerstoffreichen bzw. der CO -saturierten Oberfläche (siehe z.B. Kapitel 6.4.2.2).

Auch unter den druckgeminderten Reaktionsbedingungen ist eine Verschiebung der Übergangspunkte τ_A und τ_B in Richtung höherer CO -Partialdrücke, sowie das Auftreten des intermediären Phasenübergangs τ'_A zu erkennen (Abb. 66). Der Vergleich der Reaktionsraten ergibt auch unter diesen Reaktionsbedingungen einen Anstieg der maximalen Reaktionsrate mit einem Faktor von ≈ 2 für das $\text{CeO}_x^{(\theta \approx 0,3)}/\text{Pt}(111)$ -System im Vergleich zur reinen $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche. Dieser beobachtete Promotionseffekt stimmt quantitativ gut mit den unter Kapitel 6.4.2.2 präsentierten Ergebnissen (Abb. 65) überein.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die Oxidationsstufe des Cers innerhalb der CeO_x -Nanoinseln via XPS bei der ablaufenden CO -Oxidation unter den verringerten Druckbedingungen *in situ* untersucht. Dabei wurde ein ausgeprägtes Redoxverhalten der CeO_x -Nanoinseln beobachtet. Abbildung 67 zeigt die zu den verschiedenen monostabilen Bereichen (hohe und niedrige katalytische Aktivität) korrespondierenden XP-Spektren des Ceroxids. Das in Abb. 67 a gezeigte Spektrum korrespondiert zum monostabilen Zustand höherer katalytischer Aktivität (Vergleich Abb. 66). In diesem Systemzustand ist das CeO_x mit einem durchschnittlichen Ce^{+4} -Anteil von $\approx 90 \%$ relativ stark oxidiert. Im Gegensatz dazu weist das CeO_x mit $\approx 60 \%$ Ce^{+4} im Bereich geringer katalytischer Aktivität (Bereich der „ CO -Vergiftung“) einen relativ niedrigen durchschnittlichen Oxidationsgrad auf (Abb. 67 b).

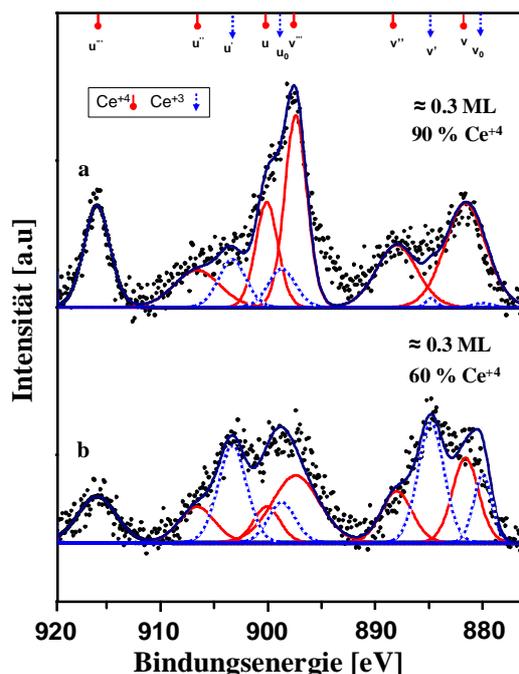


Abb. 67: Hochaufgelöste entfaltete Ce3d-XP-Spektren für das Redoxverhalten des Ceroxids des $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,3)}/\text{Pt}(111)$ -Modellsystems während der Aufnahme der Hystereseschleifen. (a) Spektrum für den Zustand höherer katalytischer Aktivität. (b) dasselbe für den monostabilen Zustand niedriger Aktivität.

Die *in situ*-Untersuchungen zeigen somit, dass der Oxidationsgrad der CeO_x -Nanoinseln stark vom makroskopischen Systemzustand abhängig ist. Der durchschnittliche Oxidationszustand des Cers im $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsystem folgt also dem Verlauf der Hysterese. Bei der Ausbildung einer CO-dominierten Oberflächenphase ist das CeO_x stärker reduziert, als bei der korrespondierenden sauerstoffreichen Phase des $\text{O}+\text{CO}/\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systems.

6.4.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Wohldefinierte inversgetragerte $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsysteme wurden kreiert und der Einfluss der zweidimensionalen CeO_x -Nanoinseln auf die katalytische Aktivität der Pt(111)-Oberfläche bezüglich der katalytischen CO-Oxidation in systematischen Vergleichsstudien untersucht. Die Untersuchungen erfolgten oberhalb und innerhalb des bistabilen Bereichs der Reaktion. Nach umfassender Charakterisierung (via STM, XPS und CO-Titration) der katalytisch aktiven Systeme konnte gezeigt werden, dass CeO_x -Schichten im Submonolagenbereich ($\Theta < 1$) die Reaktion promotieren. Die Temperatur- und Partialdruckabhängigkeitsmessungen zeigten, dass die CeO_x -Nanoinseln das Adsorptionsverhalten beider Reaktanden (CO und O_2) beeinflussen. Im Rahmen der Erklärungsfindung

der beobachteten Effekte, wurde für die Sauerstoffadsorption ein kombiniertes *spillover* und *activ-border*-Konzept entwickelt. Der zuvor postulierte *spillover*-Effekt des Sauerstoffs vom CeO_x zum Pt [BUN96] konnte unter Nutzung der unter Kapitel 6.1 beschriebenen Oxidationsstudien des C/Pt(111)-Systems erstmalig für das $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsystem experimentell nachgewiesen werden. Für die beobachtete verstärkte CO-Adsorption, die ebenfalls zu einem Anstieg der Reaktionsrate führte, wurde ebenfalls ein *activ-border*-Konzept postuliert.

Die detaillierten kinetischen Studien im Bereich der Reaktionsbistabilität, zeigen erstmalig die Existenz einer intermediären CO-Phase, die keine vollständige Inhibierung der Pt(111)-Oberfläche nach sich zieht. Diese postulierte intermediäre Phase scheint ebenfalls bistabil zu sein und führt zur Existenz eines zweiten kinetischen Phasendiagramms für das O+CO/Pt(111)-System. Als mögliche Struktur dieser intermediären CO-Phase wurde per Extrapolation eine bekannte $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30^\circ$ -Überstruktur des Kohlenmonoxids und/oder eine „lose“ CO-Phase vorgeschlagen.

Die Anwesenheit von CeO_x -Submonoschichten ($\Theta \approx 0,3$ und $0,7$) führt zu einer Verschiebung des kinetischen Phasendiagramms zu höheren CO-Partialdrücken und niedrigeren Oberflächentemperaturen. Somit befindet sich das $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsystem länger im Bereich höherer katalytischer Aktivität und die totale „CO-Vergiftung“ der Oberfläche erfolgt erst, bei sonst gleichen externen Kontrollparametern (T und $p(\text{O}_2)$), bei höheren CO-Partialdrücken. Dieser Effekt scheint im Rahmen der Messgenauigkeit, entgegen der Erwartungen, vom CeO_x -Bedeckungsgrad unabhängig zu sein. Die beobachtete Verschiebung des Phasendiagramms wurde ebenfalls mit Hilfe einer Superposition des *spillover*-Effekts des Sauerstoffs und des *activ-border*-Konzepts erklärt.

6.5 Die katalytische CO-Oxidation auf Pd(111) und auf invertierten CeO_x/Pd(111)-O-Modellkatalysatoren

In diesem Kapitel soll, in Analogie zu den Studien an CeO_x/Pt(111)-Modellsystemen, der Einfluss von CeO_x-Nanostrukturen auf die katalytische CO-Oxidation an Pd(111) beschrieben werden. Im Gegensatz zum Pt(111)-Substrat, ergeben sich für kinetische Studien zur CO-Oxidation auf Pd(111) und auf invertierten CeO_x/Pd(111)-Systemen in gewissen Parameterräumen zusätzliche Probleme. Ein maßgebliches Problem ist die unter Kapitel 6.1.1.3 beschriebene relativ einfache Bildung des *subsurface oxygens* auf Pd(111) (Ausbildung eines Pd(111)-O-Systems). Die schwere Detektierbarkeit dieses speziellen Oberflächenoxids erschwert quantitative Studien zum Einfluss des *subsurface oxygens* auf die CO-Oxidation auf Pd(111) [LEI00, VOO97]. Die durchgeführten Vorexperimente zeigen aber, dass mit der Bildung des *subsurface oxygens* unter den bisher gewählten Reaktionsbedingungen zu rechnen sein könnte (Kapitel 6.1.1.3 und Kapitel 6.2.3). Dies erschwert signifikant detaillierte Studien zum CeO_x-Einfluss auf die Reaktion, da es zu einer Superposition der CeO_x-bedingten Effekte mit denen vom *subsurface oxygen* kommen könnte. Damit ist es zuerst notwendig den Einfluss des *subsurface oxygens* in quantitativen kinetischen Studien auf die katalytische CO-Oxidation an Pd(111) zu untersuchen. Die in Kapitel 6.2.3 erstmalig beschriebene Kombination der gezielten Vermessung des KLL-Übergangs des Sauerestoffs im monochromatischen XP-Spektrum und der zur quantitativen Mengenbestimmung notwendigen CO-Titration, ermöglicht detaillierte kinetische Studien zum Einfluss des *subsurface oxygens* auf die katalytische CO-Oxidation auf Pd(111).

Im Anschluss daran wurde der Einfluss der CeO_x-Submonoschichten auf die CO-Oxidation in analogen kinetischen Vergleichsstudien untersucht.

6.5.1 Der Einfluss des *subsurface oxygens* auf die katalytische CO-Oxidation auf Pd(111)

6.5.1.1 Die katalytische Aktivität der Pd(111) und der Pd(111)-O-Systeme als Funktion der Temperatur

Abbildung 68 zeigt exemplarisch die Variation der Reaktionsrate für die CO-Oxidation auf Pd(111) und den Pd(111)-O-Systemen als Funktion der Temperatur. Die Reaktionsraten wurden durch kontinuierliche Messung des CO₂-Partialdrucks bei konstanten Partialdruck-

verhältnissen der Reaktanden (Abb. 68) in der Gasphase via QMS (vergleich Kapitel 5.5) bestimmt.

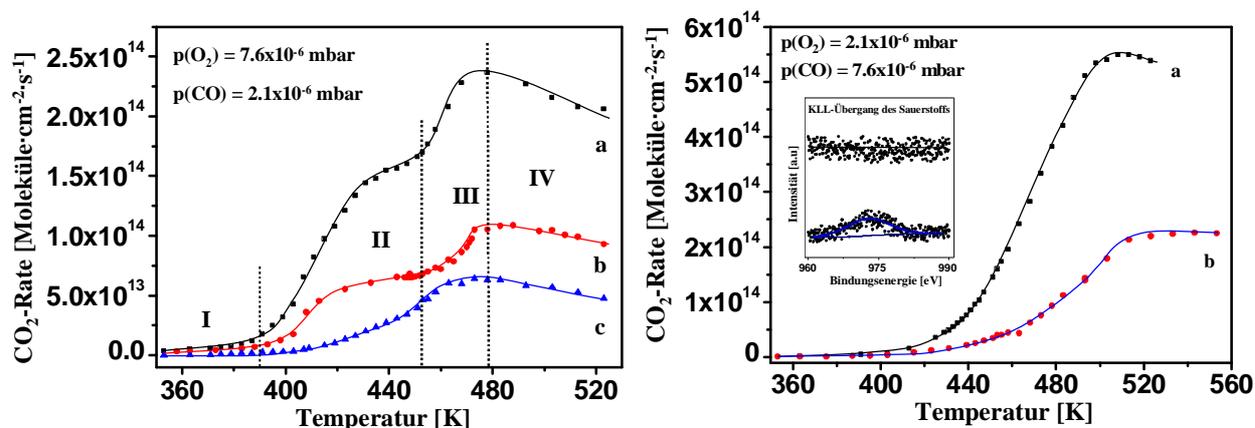


Abb. 68: Einfluss des *subsurface oxygen* auf die Reaktionsrate als Funktion der Temperatur. *links:* Einfluss unter sauerstoffdominierenden Reaktionsbedingungen. (a) reines Pd(111). (b) intermediäres Pd(111)-O-System. (c) Pd(111)-O-System saturiert mit *subsurface oxygen*. Die Bedeutung der römischen Ziffern I-IV ist im folgenden Text erklärt. *rechts:* Einfluss unter CO-dominierenden Bedingungen (a) reines Pd(111). (b) dieselbe Pd(111)-Oberfläche saturiert mit *subsurface oxygen* ($\Theta \approx 0,46$). Der Einschub zeigt das KLL-Signal des Sauerstoffs im monochromatischen XP-Spektrum (oben: reines Pd(111); unten: 0,46 ML *subsurface oxygen*).

Die unterschiedlichen Anteile des *subsurface oxygen* wurden durch verstärkte O₂-Exposition (≈ 240 L, $p(O_2) \approx 7,6 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei Temperaturen > 600 K erzeugt. Der erzielte *subsurface oxygen*-Anteil war unter den gewählten Bedingungen stets stabil. Es zeigte sich, dass für Pd(111) die höchste Variation der Reaktionsrate gemessen wurde (Kurven a in Abb. 68). Eine gezielte Erhöhung des *subsurface oxygen*-Anteils bedingt eine ausgeprägte stetige Abnahme der Reaktionsratenvariation (Abb. 68 *links* b, c und Abb. 68 *rechts* b).

Generell lassen sich, in Analogie zu den Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsrate auf Pt(111), alle gezeigten Kurven (Abb. 68 *links* a-c) in vier Unterbereiche zerlegen (beschriftet mit römischen Ziffern I-IV). Im Vergleich zu den korrespondierenden Abhängigkeiten auf Pt(111), zeigen Kurvenverläufe für Pd(111) bzw. für die nichtsaturierten Pd(111)-O-Systeme unter O₂-dominierenden Bedingungen ($p(O_2) = 7,6 \cdot 10^{-6}$ mbar und $p(CO) = 2,1 \cdot 10^{-6}$ mbar) in den Bereichen II und III signifikante Verlaufsunterschiede (siehe unten).

Bereich I: Bei tiefen Temperaturen findet, in Analogie zum Pt(111), keine signifikante Reaktion auf den Oberflächen statt. In diesem Temperaturbereich sind die Oberflächen mit CO saturiert ($\Theta \approx 0,5$). Solche Oberflächen sind auf Grund der inhibierten dissoziativen

Sauerstoffadsorption, welche für die Reaktion notwendig ist, katalytisch nicht aktiv [ENG79]. Zusätzlich ist die Reaktionsrate aus kinetischen Gründen in diesem Temperaturbereich sehr gering. Der detektierte CO₂-Druck ist auf das Restgas bzw. auf Oxidationsreaktionen an heißen Filamenten in der Reaktionskammer zurückzuführen.

Bereich II: Bei ansteigender Temperatur kommt es zu einem signifikanten Anstieg der Reaktionsrate bei allen untersuchten Modelloberflächen. In diesem Temperaturbereich findet, analog zu den Beobachtungen auf Pt(111), eine ausgeprägte CO-Desorption von der Pd(111)-Oberfläche (siehe z.B. TDS-Studien von Klötzer et al. [KLÖ03]) statt. Das hat zur Folge, dass die Anzahl der freien, für die dissoziative Sauerstoffadsorption notwendigen, benachbarten Adsorptionsplätze maßgeblich ansteigt. Dies führt zu einem Anstieg der Reaktionsrate. Des Weiteren steigt die Reaktionsrate bei steigender Temperatur auch aus kinetischen Gründen. Somit ist die resultierende Kurve in diesem Bereich eine Superposition dieser zwei Effekte. In der linken graphischen Darstellung der Abb. 68 (Kurven a,b) ist eine ausgeprägte zusätzliche Besonderheit (zusätzlicher „Kurvenbauch“) zu erkennen, welche nähere Erläuterungen bedarf, da sie von anderen Forschungsgruppen [ERT69, NAK05a] zuvor nicht beobachtet wurde. Die von Ertl et al. und Nakao et al. verwendeten Temperaturaufösungen in den vorangegangenen analogen temperaturabhängigen kinetischen Studien zur katalytischen CO-Oxidation auf Pd-Einkristalloberflächen von ≈ 50 K [ERT69, NAK05a], ist wesentlich gröber als die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Auflösung (4 K). Betrachtet man die in Abb. 68 präsentierten Kurvenverläufe genauer zeigt sich, dass eine höhere Temperaturauflösung (> 10 K) die Detektierung dieser Kurvenbesonderheit nicht ermöglicht. Auch die Wahl der Reaktionsbedingungen (v.a. die Wahl der Partialdrücke der Reaktanden), sowie die anderen kristallographischen Orientierungen der verwendeten Pd-Einkristalloberflächen könnten ebenfalls der Ursprung der beobachteten Diskrepanz im gezeigten Kurvenverlauf (Abb. 68 links) sein. Im vollständig mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-O-System (Abb. 68 links c) wurde diese zusätzliche Kurvenbesonderheit (trotz gleicher Temperaturauflösung) nicht beobachtet. Auch die korrespondierenden Reaktionsstudien unter CO-dominierenden Reaktionsbedingungen (Abb. 68 rechts) zeigen diese Besonderheit im Kurvenverlauf nicht. Unter höheren CO-Partialdrücken verschiebt sich das CO-Desorptionsmaximum in Bereiche höherer Temperatur, was die Abwesenheit dieser Kurvenbesonderheit in diesem Bereich erklären könnte. Im Falle des mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-O-Systems (Abb. 68 links c), kann nur spekuliert werden. Die im nächsten Kapitel präsentierten Druckabhängigkeitsstudien zeigen, dass die Anwesenheit des *subsurface oxygens* die CO-Haftwahrscheinlichkeit signifikant reduziert (Kapitel 6.5.1.2), was im Einklang mit den

Ergebnissen von Ladas et al. ist [LAD89, LAD93]. Sollte eine maßgebliche CO-Desorption bei Temperaturen < 410 K stattfinden, würde der daraus resultierende Reaktionsratenanstieg auf Grund der geringen temperaturbedingten Reaktionskinetik nicht beobachtbar sein. Damit wären die Bereiche II und III (Abb. 68 *links*) nur durch den temperaturbedingten exponentiellen Anstieg der Reaktionsrate gekennzeichnet (Abb. 68 *links c*).

Bereich III: Oberhalb von ≈ 450 K ist ein exponentieller Anstieg der Reaktionsrate zu verzeichnen. In diesem Temperaturbereich ist das meiste CO von der Oberfläche desorbiert [KLÖ03] bzw. reagiert. Deshalb findet keine signifikante Inhibierung der jeweiligen Modelloberfläche durch „dichtere“ CO-Strukturen statt. Die Reaktionsrate ist in diesem Temperaturbereich nur auf Grund der klassischen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Arrhenius-Abhängigkeit) limitiert. Abbildung 69 *links* (Kapitel 6.5.1.2) zeigt, dass bei geringeren Oberflächentemperaturen die CO-Desorption eine Funktion des CO-Partialdrucks ist. Deshalb findet der Eintritt des Kurvenverlaufs in den Bereich III bei höheren CO-Partialdrücken und höheren Temperaturen statt (Vergleich zwischen Abb. 68 *links* und Abb. 68 *rechts*).

Bereich IV: Analog zu den korrespondierenden Kurvenverläufen (Abb. 48) für die kinetischen Untersuchungen auf Pt(111), definiert das jeweilige Kurvenmaximum den Anfang des Bereichs IV. In diesem Bereich ist die Reaktion durch die Adsorption mindestens eines der Reaktanden limitiert [ERT69]. Auf Grund der temperaturbedingten Abnahme der jeweiligen Haftkoeffizienten (siehe dazu u.a. Kapitel 6.5.1.2) der Reaktanden sinkt die Reaktionsrate trotz konstantem Partialdruckverhältnisses der Edukte. Nakao et al. beobachteten ähnliche Kurvenverläufe und Lage der Kurvenmaxima für vergleichbare kinetische Untersuchungen auf Pd(110) und Pd(111). Sie zeigten, dass die Lage des Kurvenmaximums abhängig vom Reaktandenstrom ist [NAK05a], was die Annahme bestätigt, dass die Reaktandenadsorption in diesem Bereich der reaktionslimitierende Schritt ist. Ertl und Rau zeigten, dass unter ähnlichen Reaktionsbedingungen bei ≈ 480 K ein Kurvenmaximum bei der katalytischen CO-Oxidation auf Pd(110) auftritt. Die von ihnen vorgenommenen LEED-Studien zum Verhalten von Sauerstoff auf Pd(110) wiesen darauf hin, dass die Sauerstoffbedeckung mit steigender Temperatur abnimmt und oberhalb 773 K konnte von ihnen keine durch den adsorbierten Sauerstoff bedingte Überstruktur mehr detektiert werden [ERT69].

6.5.1.2 Die Druckabhängigkeit der Reaktionsrate der katalytischen CO-Oxidation auf Pd(111) und den Pd(111)-O-System unter isothermen Bedingungen

Reaktionsrate bei Variation des CO-Drucks

Abbildung 69 zeigt die Variation der Reaktionsrate als Funktion des CO-Partialdrucks bei konstantem O₂-Druck ($p(O_2) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) unter isothermen Bedingungen. In derselben Abbildung sind auch die nach Gleichung (5.2) abgeschätzten Reaktionshaftwahrscheinlichkeiten des Sauerstoffs auf der zweiten Ordinate abgetragen. Die Messungen bei 463 K korrespondieren zu den Temperaturabhängigkeitsmessungen der Reaktionsrate kurz vor dem Eintritt der Kurve in den Bereich IV (siehe Abb. 68 links). Vergleichend dazu wurden analoge Messungen bei 523 K, im Bereich IV (Abb. 68 links) durchgeführt, um evtl. Unterschiede zwischen dem Adsorptionsverhalten in den Bereichen höherer Reaktionsraten (Bereich III und IV) feststellen zu können.

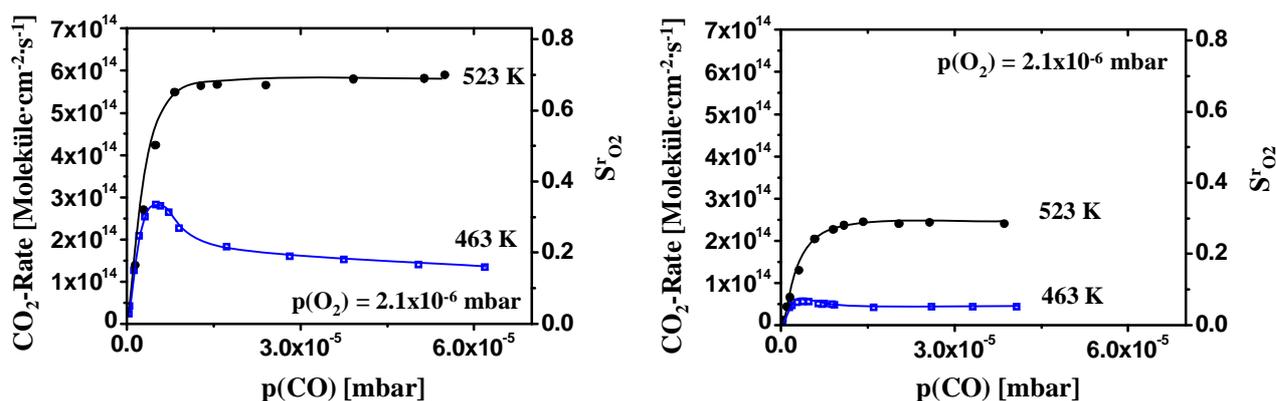


Abb. 69: Reaktionsrate der CO-Oxidation auf Pd(111) als Funktion des CO-Partialdrucks unter isothermen Bedingungen. Die rechte Ordinate zeigt jeweils die abgeschätzten O₂-Haftwahrscheinlichkeiten während der Reaktion. *links:* für atomar sauberes Pd(111). *rechts:* für das mit *subsurface oxygen* saturierte Pd(111)-O-System.

Die Messungen bei 463 K (Abb. 69 blaue Datenpunkte) weisen ein Maximum in der Reaktionsrate, was von einem asymptotischen Abfall dieser bei weiterer CO-Partialdruck-erhöhung gefolgt ist, auf. Dies kann damit erklärt werden, dass bei Erhöhung des CO-Drucks die CO-Bedeckung der Oberfläche steigt, was wiederum zu einer verstärkten Blockade der dissoziativen Sauerstoffadsorption führt. Bei einer Oberflächentemperatur von 523 K ist dieser Effekt nicht beobachtbar (Abb. 69 schwarze Datenpunkte). In diesem Temperaturbereich steigt die Reaktionsrate stetig bis zum Erreichen eines Plateaus an. Dies bedeutet, dass unter diesen Bedingungen die Sauerstoffadsorption der Reaktionslimitierende Schritt ist.

Der Vergleich der beiden graphischen Darstellungen (Abb. 69 *links* und *rechts*) zeigt, dass das *subsurface oxygen* eine drastische Verringerung der Reaktionsrate durch eine signifikante Reduktion der Sauerstoffreaktionshaftwahrscheinlichkeit hervorruft.

Reaktionsrate bei Variation des O_2 -Drucks

Im Anschluss an die Druckabhängigkeitsmessungen der Reaktionsrate bei Variation des CO -Partialdrucks wurden analoge Messungen unter Veränderung des O_2 -Drucks bei konstantem CO -Partialdruck ($p(CO) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) für die CO -Oxidation an $Pd(111)$ und das mit *subsurface oxygen* saturierte $Pd(111)$ - O -System durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 70 vergleichend dargestellt.

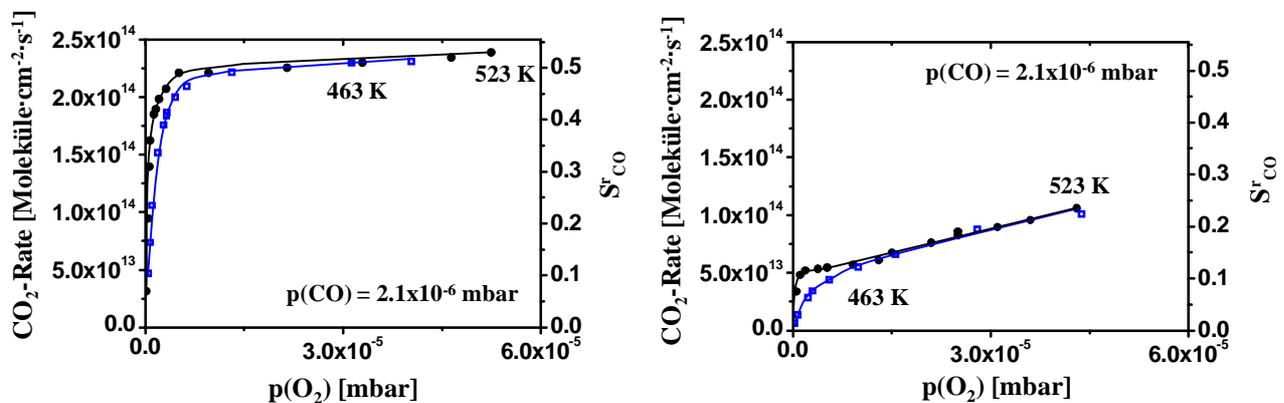


Abb. 70: Reaktionsrate der CO -Oxidation auf $Pd(111)$ als Funktion des O_2 -Partialdrucks unter isothermen Bedingungen. Die rechte Ordinate zeigt jeweils die abgeschätzten CO -Haftwahrscheinlichkeiten während der Reaktion. *links*: für atomar sauberes $Pd(111)$. *rechts*: für das mit *subsurface oxygen* saturierte $Pd(111)$ - O -System.

Im Gegensatz zu den CO -Druckabhängigkeitsmessungen (Abb. 69) kann kein sauerstoffbedingter Inhibierungseffekt der CO -Adsorption beobachtet werden. Es zeigt sich sogar, dass unter Erhöhung des O_2 -Partialdrucks die Reaktionsrate und die CO -Haftwahrscheinlichkeit ansteigen (Abb. 70). Dies kann damit erklärt werden, bei höheren O_2 -Partialdrücken die Sauerstoffdichte auf der Oberfläche und damit auch die Reaktionswahrscheinlichkeit für das koadsorbierte CO ansteigt, was wiederum zu einer höheren CO_2 -Produktion führt. Dieser Effekt ist bei der mit *subsurface oxygen* saturierten $Pd(111)$ - O -Probe wesentlich stärker ausgeprägt als auf der reinen $Pd(111)$ -Oberfläche (Vergleich Abb. 70 *links* und *rechts*).

Der Vergleich der Reaktionshaftwahrscheinlichkeiten des Kohlenmonoxids zeigt (Abb. 70), dass das *subsurface oxygen* diese drastisch herabsetzt. Die Anwesenheit dieses speziellen

Oberflächeoxids führt zu einer durchschnittlichen Drittelung des CO-Haftkoeffizienten während der ablaufenden CO-Oxidation an Pd(111).

6.5.1.3 Die Bildung des *subsurface oxygens* während der ablaufenden CO-Oxidation und dessen quantitativer Einfluss auf die katalytische Aktivität von Pd(111)

Nach Leisenberger et al. bildet sich das *subsurface oxygen* sogar unter relativ milden Bedingungen (523 K, 40 L, $p(O_2) = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$) [LEI00]. Wie in den vorigen Kapiteln gezeigt wurde, hat das *subsurface oxygen* einen maßgeblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Pd(111)-Oberfläche. Es stellt sich somit die Frage, ob sich dieses spezielle Oberflächenoxid unter gewissen Bedingungen (v.a. im gewählten Temperaturbereich) auch während der ablaufenden CO-Oxidation auf Pd(111) bildet. Deshalb wurde der zuvor atomar saubere Pd(111)-Einkristall bei verschiedenen Temperaturen (493 – 873 K) unter Reaktionsbedingungen ($p(O_2) = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ und $p(CO) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) geheizt, um gegebenenfalls verschiedene Mengen des *subsurface oxygens* zu kreieren. Jede Exposition dauerte bei konstanter Temperatur ≈ 4 min, was zu einer jeweiligen Sauerstoffexposition von ≈ 240 L führte. Nach Weissman-Wenocur et al. kann die Pd(111)-Oberfläche bei höheren Temperaturen und höherer Gesamtexpositionen von Sauerstoff (z.B. 100 L) mit diesem speziellen Oberflächenoxid saturiert werden [WEI83]. Die Detektierung des *subsurface oxygens* erfolgte indirekt über die korrespondierende Reaktionsratenbestimmung via QMS bei 493 K und der quantitative Einfluss des Oxids auf die katalytische Aktivität der Oberfläche wurde somit studiert. Abbildung 71 zeigt die katalytische Aktivität der Oberfläche bei 493 K als Funktion der Expositionstemperatur.

Die Untersuchungen zeigen, dass sich der Systemzustand bis ≈ 600 K nicht signifikant ändert. Oberhalb dieser Temperatur kommt es zu einem drastischen stetigen Abfall der katalytischen Aktivität. Bei Expositionstemperaturen oberhalb ≈ 800 K ist die Oberfläche scheinbar mit *subsurface oxygen* saturiert und kein weiterer Abfall der katalytischen Aktivität der erzeugten Pd(111)-O-Oberfläche wird mehr beobachtet (Abb. 71). Nach der Exposition der Oberfläche oberhalb dieser Temperatur ist die katalytische Aktivität auf ≈ 30 % der Aktivität der reinen Pd(111)-Oberfläche gesunken.

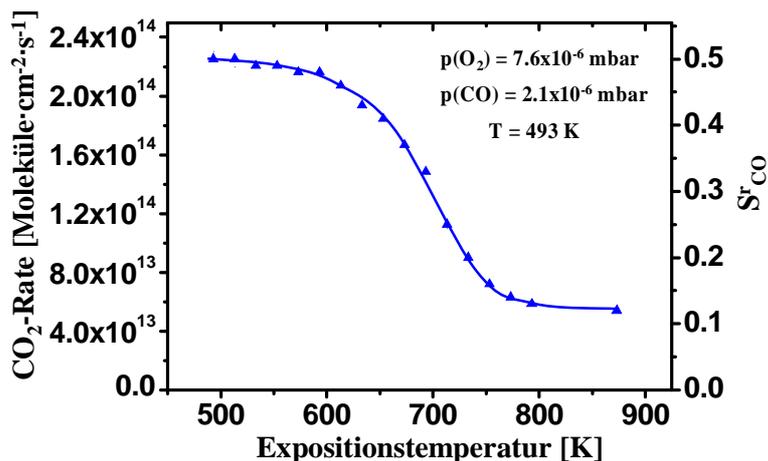


Abb. 71: Reaktionsrate für die katalytische CO-Oxidation an Pd(111) bei 493 K als Funktion der Expositionstemperatur unter konstantem Partialdruckverhältnis der Reaktanden ($p(O_2) = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ und $p(CO) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$). Die O_2 -Exposition pro Datenpunkt beträgt $\approx 240 \text{ L}$. Die rechte Ordinate zeigt die nach Gleichung (5.2) bestimmten Reaktionshaftkoeffizienten des Kohlenmonoxids.

Es zeigt sich also, dass sich *subsurface oxygen* bei höheren Temperaturen ($> 600 \text{ K}$) auch während der ablaufenden CO-Oxidation auf Pd(111) in gewissen Partialdruckbereichen der Reaktanden bildet. Diese Herausbildung dieses Oberflächenoxids führt zu einer maßgeblichen Verringerung der katalytischen Aktivität der Pd(111)-Oberfläche. Abbildung 72 zeigt den Vergleich der gemessenen katalytischen Aktivitäten des Pd(111) und des saturierten Pd(111)-O-Systems für verschiedene Gaszusammensetzungen in der Gasphase.

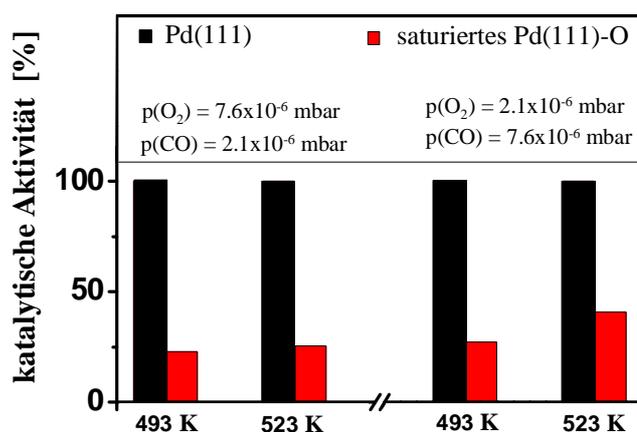


Abb. 72: Vergleich der katalytischen Aktivitäten von Pd(111) mit dem mit *subsurface oxygen* saturierten ($\Theta \approx 0,46$) Pd(111)-O-Systems bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Der Vergleich zeigt, dass die katalytische Aktivität des Pd(111)-O-Systems in sauerstoffdominierten und sauerstoffarmen Reaktionsbedingungen um etwa 70 % geringer ist als die Aktivität des reinen Pd(111).

Die in Abb. 69 und Abb. 70 präsentierten Druckabhängigkeitsmessungen mit dazugehörigen Abhängigkeiten der CO- und O₂-Reaktionshaftkoeffizienten zeigt eindeutig, dass die Haftwahrscheinlichkeit beider Reaktanden durch das *subsurface oxygen* reduziert wird. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von Leisenberger et al. die zeigen, dass die Anwesenheit von *subsurface oxygen* die Haftwahrscheinlichkeit des Sauerstoffs auf Pd(111) verringert [LEI00]. Ladas et al. schlussfolgerten aus ihren experimentellen Ergebnissen, dass *subsurface oxygen* die CO-Haftwahrscheinlichkeit auf Pd(110) reduziert [LAD89, LAD93], was vergleichbar mit den im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen für die CO-Adsorption auf Pd(111) ist. Auf Grund der detaillierten Studien der Reaktionshaftkoeffizienten der einzelnen Reaktanden, kann der beobachtete Rückgang der katalytischen Aktivität im saturierten Pd(111)-O-System auf die durch *subsurface oxygen* bedingte Verringerung der Reaktionshaftwahrscheinlichkeiten von CO und Sauerstoff zurückgeführt werden. Auch die hier präsentierte Saturierungstemperatur (< 800 K) ist mit der von Weissman-Wenocur et al. bestimmten Temperatur vergleichbar [WEI83].

Nach Beendigung der kinetischen Studien wurde die Oberfläche via XPS und CO-Titration untersucht und der maximale *subsurface oxygen*-Anteil mit $\approx 0,46$ ML bestimmt. Die detaillierte Beschreibung der prinzipiellen Detektierungsprozedur des *subsurface oxygens* ist in Kapitel 6.2.3 näher aufgeführt. Weitere Verunreinigungen, wie z.B. Kohlenstoff und Schwefel, konnten dabei nicht nachgewiesen werden, was impliziert, dass die beschriebenen Effekte auf die Bildung des *subsurface oxygens* zurückzuführen sind.

6.5.1.4 Der Einfluss des *subsurface oxygens* auf die Eigenschaften von Pd(111) – Ein Erklärungsmodell

Die präsentierten Ergebnisse zeigen, dass das *subsurface oxygen* in den Pd(111)-O-Systemen die katalytische Aktivität der Pd(111)-Oberfläche bis auf ≈ 30 % reduziert (Abb. 68 – 72). Es ist bekannt, dass dieses spezielle Oberflächenoxid in den Gitterzwischenräumen unterhalb der obersten Atomlage lokalisiert ist [WEI83, LUN02, TOD05, VOO97]. Das *subsurface oxygen* modifiziert die elektronische Struktur der Metalloberfläche, was z.B. in experimentellen Untersuchungen (z.B. Messungen der Austrittsarbeiten) gezeigt werden konnte und zu Erklärungsansätzen zur Art der Wechselwirkung zwischen den *subsurface oxygen*-Atomen und den Pd-Oberflächenatomen führt [LEI00, BON96]. Abbildung 73 zeigt ein sich aus den

präsentierten Messungen ergebenes Modell zum Einfluss des *subsurface oxygens* auf die Reaktandenadsorption auf Pd(111).

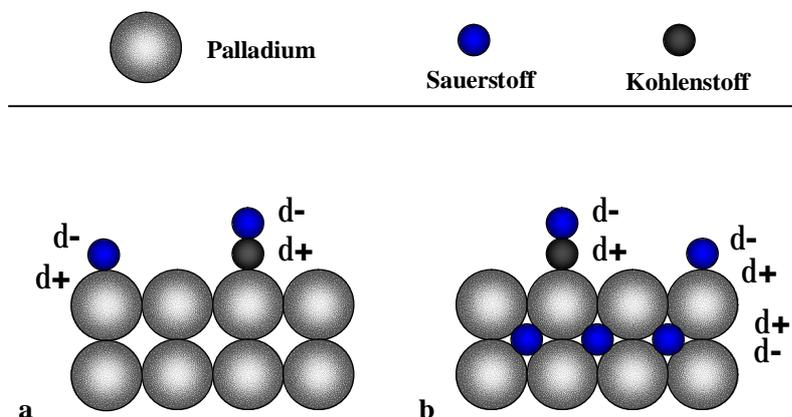


Abb. 73: Modell zum Einfluss des *subsurface oxygens* auf die CO- und die Sauerstoffadsorption auf der Pd-Oberfläche. Die resultierenden Partialladungen sind mit δ bezeichnet. (a) reines Pd(111). (b) mit *subsurface oxygen* beeinflusstes Pd(111)-O-System.

Aus diesem einfachen Modell ergeben sich einige interessante Erwartungen für die Wechselwirkung zwischen den Adsorbateilchen und der modifizierten Substratoberfläche. Sauerstoff als stark elektronegatives Element, das sich unterhalb der obersten Pd-Atomlage befindet, bedingt eine Verringerung der Elektronendichte an der Pd-Oberfläche. Die Bindung des atomaren Sauerstoffs an die Oberfläche erfolgt prinzipiell über die Oberflächenelektronen, wobei der Sauerstoff als Elektronenakzeptor für diese Elektronen fungiert. Im Falle der CO-Bindung an die Pd-Oberfläche erfolgt die Bindung ebenfalls über Oberflächenelektronen, wobei eine Bindung zwischen dem Kohlenstoff und den Oberflächenelektronen der Pd-Oberfläche erfolgt. Deshalb könnte eine, durch *subsurface oxygen* bedingte, Reduktion der Elektronendichte an der Metalloberfläche (Abb. 73 b) zu folgenden Effekten führen: Reduzierung der Haftwahrscheinlichkeit der Reaktanden, Verringerung der Adsorptionsenergien und eine Verschiebung der via XPS gemessenen Bindungsenergien im C1s- und O1s-XP-Spektrum. Der Unterschied zwischen unterschiedlicher Elektronendonation kann auch bei der CO-Adsorption auf reinem Pd(111) beobachtet werden. Aus geometrischen Gründen ist die Elektronendonation der Pd-Oberflächenatome auf den einfach koordinierten (*top*-Position) und den zweifach koordinierten Brückenplätzen unterschiedlich, was sich in den korrespondierenden Peakpositionen (286,2 und 285,7 eV [KAI04]) des C1s-XP-Signals für adsorbiertes CO widerspiegelt (siehe z.B. Abb. 33). Leisenberger et al. beobachteten geringfügige, durch *subsurface oxygen* bedingte, Variationen im C1s-XP-Signal für adsorbiertes CO. Im Rahmen ihrer Studien beobachten sie allerdings keinen signifikanten

Einfluss des *subsurface oxygens* auf die CO-Adsorption auf Pd(111) [LEI00]. An dieser Stelle sollte herausgestellt werden, dass in der Arbeit von Leisenberger et al. der C1s-XP-Peak nur als Einzelkomponente aufgefasst wurde und der *subsurface oxygen*-Anteil, auf Grund der geringen Sauerstoffexposition (40 L) und der geringen Expositionstemperatur (523 K), als gering einzustufen ist (Vergleich Abb. 71). Deshalb kann auf Grundlage der von Leisenberger et al. [LEI00] präsentierten Ergebnisse ein stärkerer Einfluss des *subsurface oxygens* bei höheren Oxidkonzentrationen nicht ausgeschlossen werden, was die scheinbare Diskrepanz der Ergebnisse zu den hier gezeigten Abhängigkeiten (Kapitel 6.5.1.1 bis Kapitel 6.5.1.3) erklärt. In der Tat ist der starke Einfluss des *subsurface oxygens* auf die CO-Adsorption auf Pd(111) für die Erklärung des Verschwindens der Kurvenbesonderheit im Bereich II der Abb. 68 *links* und auf die Druckabhängigkeitsmessungen der Reaktionsrate bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks (Abb. 70) von fundamentaler Bedeutung.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Leisenberger et al. zeigten Goschnick et al., dass eine mit Sauerstoff vorbehandelte Pd(110)-Oberfläche eine, im Vergleich zur reinen Pd(110)-Oberfläche, reduzierte CO-Adsorption aufweist [GOS87], was im Einklang mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist. Auch Ladas et al. interpretieren ihre Ergebnisse mit der *subsurface oxygen*-bedingten Reduktion der CO- und Sauerstoffadsorption, sowie mit der Verringerung der CO-Adsorptionsenergie [LAD89, LAD93]. Die Verringerung der O₂-Adsorption im Pd(111)-O-System (kriert durch 8000 L O₂ bei 993 K) wird auch von Leisenberger et al. berichtet [LEI00].

Abschließend lässt sich sagen, dass die beobachtete *subsurface oxygen*-bedingte Inhibierung der katalytischen CO-Oxidation unter den gewählten Reaktionsbedingungen zufriedenstellend mit der Reduktion der Reaktionshaftwahrscheinlichkeiten beider Reaktanden (O₂ und CO) erklärt werden kann.

6.5.2 Der Einfluss der Ceroxid-Nanoinseln auf die katalytische CO-Oxidation an invertierten CeO_x^($\Theta < 1$)/Pd(111)-O-Modellkatalysatoren

6.5.2.1 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate bei unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen auf verschiedenen CeO_x^($\Theta < 1$)/Pd(111)-O-Modellsystemen

Im Abschnitt 6.5.1 wurde gezeigt, dass das *subsurface oxygen* die katalytische Aktivität von Pd(111) maßgeblich herabsetzt und dass es sich sogar während der ablaufenden CO-Oxidation in gewissen Parameterräumen bildet. Um den Einfluss der CeO_x-Nanoschichten

($\Theta < 1$) studieren zu können, muss folglich der verwendete Pd(111)-Einkristall erst mit *subsurface oxygen* saturiert werden, bevor man die CeO_x -Nanostrukturen auf die Pd(111)-O-Oberfläche gezielt aufdampft. Es werden also im Rahmen dieser Arbeit wohldefinierte ternäre $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellkatalysatoren kreiert und bezüglich ihrer katalytischen Aktivität untersucht. Das mit *subsurface oxygen* saturierte Pd(111)-O-Modellsystem dient in den Vergleichstudien als Referenzprobe.

Charakterisierung der inversgeträgerten $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsysteme

Abbildung 74 zeigt die via XPS, CO-Titration und STM aufgenommenen systemcharakterisierenden Daten der invertierten $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellkatalysatorsysteme.

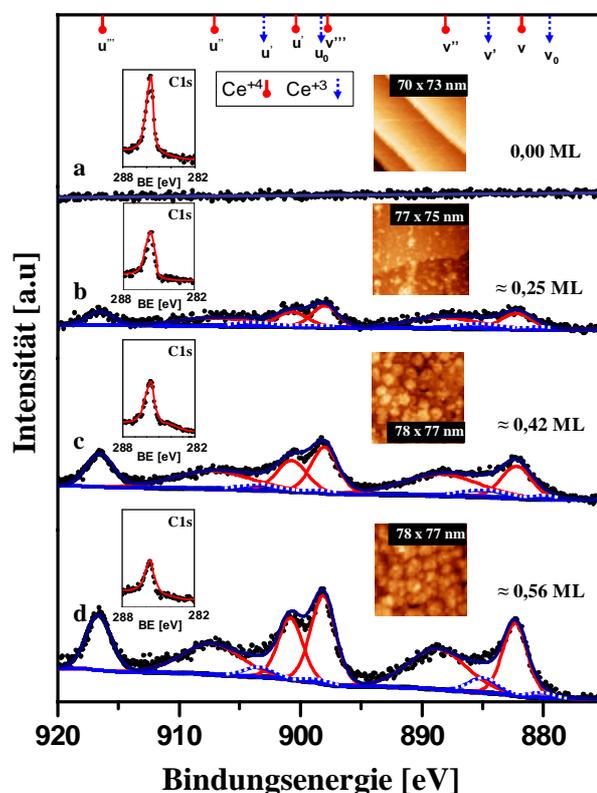


Abb. 74: Hochaufgelöste entfaltete $\text{Ce}3d$ -XP-Spektren für die $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellsysteme. Die Einschübe zeigen jeweils: *links* den zur CO-Titration verwendeten maximalen C1s-XP-Peak (24 L bei 300 K) und *rechts* ein korrespondierendes typisches STM-Bild der Oberfläche. (a) Pd(111)-O-Referenzoberfläche saturiert mit *subsurface oxygen* (STM-Bild: 70 x 73 nm; $U_{\text{Bias}} = 0,53$ V und $I_{\text{T}} = 0,322$ nA). (b) $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,25)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -System (STM-Bild: 77 x 75 nm; $U_{\text{Bias}} = 0,94$ V und $I_{\text{T}} = 0,224$ nA). (c) $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,42)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -System (STM-Bild: 78 x 77 nm; $U_{\text{Bias}} = 0,53$ V und $I_{\text{T}} = 0,224$ nA). (d) $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,56)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellsystem (STM-Bild: 78 x 77 nm; $U_{\text{Bias}} = 0,52$ V und $I_{\text{T}} = 0,890$ nA). Die angegebenen CeO_x -Bedeckungen entstammen der CO-Titration.

Abbildung 74 a zeigt die korrespondierenden XPS- und STM-Daten der mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-O-Oberfläche ($\Theta_{\text{sub.oxy.}} \approx 0,46$). Das dazugehörige STM-Bild (rechter Einschub) zeigt glatte Terrassen, die durch monoatomare Stufen (Höhe $\approx 2,2 \text{ \AA}$) voneinander getrennt. Der linke Einschub zeigt das gemessene maximale C1s-XP-Signal des adsorbierten Kohlenmonoxids, das als Referenzsignal für die CO-Titration zur Bestimmung der CeO_x -Bedeckungen der im Anschluss kreierten ternären $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Systeme dient. In Abb. 74 b ist das entfaltete Ce3d-XP-Spektrum für das erste ternäre System gezeigt. Die CO-Titration (linker Einschub Abb. 74 b) ergab eine CeO_x -Bedeckung von $\approx 0,25 \text{ ML}$. Im rechten Einschub ist das ternäre $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,25)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellkatalysatorsystem via STM-Bild visualisiert. Die STM-Untersuchungen ergaben, dass sich zweidimensionale relativ homogenverteilte CeO_x -Nanoinseln (Höhe $\approx 3 \text{ \AA}$) herausgebildet haben. Nach erneutem Cer-Aufdampfen (Prozedur ist detailliert in Kapitel 5.4.2 beschrieben) erhöhte sich die CeO_x -Bedeckung auf $\approx 0,45 \text{ ML}$ (Wert ergibt sich aus der CO-Titration; linker Einschub Abb. 74 c). Wie auch beim geringer bedeckten $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,25)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -System weist das CeO_x einen hohen Oxidationsgrad (Ce^{+4} -Anteil $> 85 \%$) auf. Die STM-Charakterisierung des Systems ergab eine isotrope CeO_x -Inselverteilung der nun teilweise dreidimensionalen Nanoinseln (Höhe $\approx 6 \text{ \AA}$). Im Anschluss an die kinetischen Studien an diesem ternären System (siehe folgende Kapitel), wurde die CeO_x -Bedeckung weiter erhöht. Abbildung 74 d zeigt die systemcharakterisierenden XPS-, CO-Titrations- und STM-Daten dieses invertierten Modellsystems. Die per CO-Titration bestimmte CeO_x -Bedeckung betrug $\approx 0,56 \text{ ML}$. Auch in diesem System ist der Oxidationszustand des Cers in den CeO_x -Nanoclustern mit $\approx 90 \%$ hoch (Ce3d-XP-Spektrum Abb. 74 d). Die korrespondierende STM-Charakterisierung zeigt, dass sich partiell CeO_x -Nanoinseln mit dreifacher Ausgangshöhe ($\approx 9 \text{ \AA}$) bildeten (rechter Einschub Abb. 74 d). Nähere Beschreibungen zum CeO_x -Inselwachstum auf der saturierten Pd(111)-O-Oberfläche sind in Kapitel 6.2.3 finden.

Nach der jeweiligen Systemcharakterisierung erfolgten die kinetischen Studien auf den wohldefinierten ternären $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellkatalysatorsystemen.

Einfluss der CeO_x -Nanoinseln auf die katalytische Aktivität des Pd(111)-O

Mit der Zielstellung den Einfluss der CeO_x -Nanoinseln ($\Theta < 1$) auf die katalytische CO-Oxidation auf dem mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-O zu quantifizieren, wurde der CO_2 -Partialdruck während der Reaktion auf den verschiedenen $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Systemen bei unterschiedlichen Partialdruckverhältnissen der Reaktanden via QMS gemessen. Da der CO_2 -Partialdruck mit der Reaktionsrate verknüpft ist (siehe Gleichung 5.1), konnten daraus

die Reaktionsraten für die Reaktion an den verschiedenen Modellsystemen bestimmt und miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse dieser Vergleichsstudien sind in Abb. 75 dargestellt.

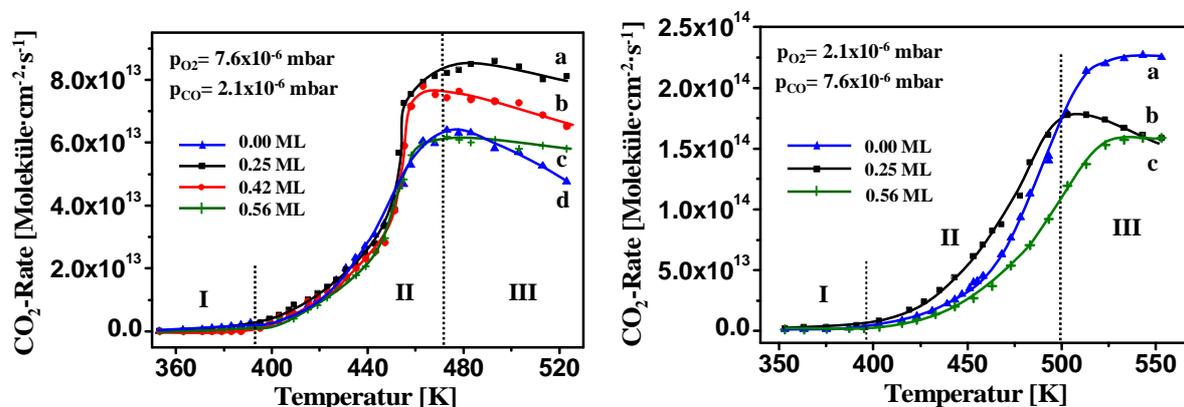


Abb. 75: Reaktionsrate für die CO-Oxidation auf den kreierte CeO_x/Pd(111)-O-Systemen zu CO₂ bei konstanten Partialdrücken der Reaktanden als Funktion der Temperatur. *links:* für $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$. *rechts:* für $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$. In den einzelnen Diagrammen ist die blaue Kurve die Referenzmessung an reinem Pt(111) (a), die schwarze korrespondiert zu einer CeO_x-Bedeckung von $\approx 0,25$ ML (b), die rote zeigt den Verlauf für $\approx 0,42$ ML CeO_x (c *links*) und die grüne Kurve beschreibt die Reaktionsrate für eine CeO_x-Bedeckung von $\approx 0,56$ ML (d *links* bzw. c *rechts*). Die mit römischen Ziffern bezeichneten Bereiche (I-III) entsprechen denen unter Kapitel 6.4.1.1 beschriebenen und werden im folgen Text kurz diskutiert.

Die Kurvenverläufe können, analog zu den Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsrate der CO-Oxidation auf den homologen CeO_x/Pt(111)-Modellsystemen, in drei Bereiche unterteilt werden (siehe Kapitel 6.4.1.1). Bei geringen Temperaturen (Bereich I) ist, auf Grund der verschiedenen Adsorptionscharakteristika von CO und Sauerstoff, die Oberfläche mit CO saturiert, was zu einer vollständigen Reaktionsinhibierung führt. Damit ist in diesem Bereich der reaktionslimitierende Schritt die dissoziative O₂-Adsorption [ERT69]. Mit steigender Temperatur (Bereich II) wird die Systemoberfläche auf Grund der thermisch stimulierten CO-Desorption wieder für die dissoziative Sauerstoffadsorption zugänglich, was zu einem Anstieg der Reaktionsrate führt. Auch die kinetische Hemmung der Reaktion wird bei steigender Temperatur geringer, was ebenfalls zum Anstieg der Reaktionsrate in diesem Bereich beiträgt. Des Weiteren erfolgt die „Reaktionszündung“ auf allen katalytisch aktiven Oberflächen bei vergleichbaren Temperaturen. Dies deutet darauf hin, dass die CeO_x-Nanoinseln keinen signifikanten Einfluss auf den „Zündpunkt“ der Reaktion haben. Unter sauerstoffdominierenden Reaktionsbedingungen (Abb. 75 *links*) ist im unteren Temperaturbereich des Bereiches II kein maßgeblicher Einfluss des Ceroxids auf die Reaktionsrate zu

verzeichnen. Bei höheren Temperaturen (> 450 K) kommt es bei diesem Partialdruckverhältnis der Reaktanden zu einer CeO_x -bedeckungsgradabhängigen Variation der Reaktionsrate. Für Systeme mit geringerer CeO_x -Bedeckung ($\approx 0,25$ und $0,42$ ML) wird eine Erhöhung der Reaktionsrate im Vergleich zum saturierten Pd(111)-O-System beobachtet. Im Gegensatz dazu wird keine maßgebliche Reaktionsratenänderung für das invertierte $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,56)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellsystem detektiert. Bei weiterer Temperaturerhöhung (Bereich III) ist der zuvor gemessene Promotionseffekt der CeO_x -Nanoinseln bei den invertierten $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,25)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ - und $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,42)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellkatalysatoren (Abb. 75 links) noch deutlicher erkennbar. Da in diesem Bereich die Reaktion durch die Reaktandenadsorption limitiert ist, kann der beobachtete Promotionseffekt (in Analogie zum $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -System) nur durch eine CeO_x -bedingte Modifikation der Haftwahrscheinlichkeiten der Reaktanden erklärt werden. Gleiches gilt auch für den bei höheren Oberflächentemperaturen (> 500 K) beobachteten Promotionseffekt der Reaktionsrate des inversgeträgerten $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,56)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellsystems (Abb. 75 d links). Der bei geringeren Oberflächentemperaturen im Vergleich zum reinen Pd(111)-O-System beobachtete scheinbare Inhibierungseffekt der $\approx 0,56$ ML CeO_x des $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,56)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellsystems, ist auf eine Superposition zweier konkurrierender Effekte zurückzuführen (v.a. Abb. 75 c rechts). Es superpositionieren der physische Blockadeffekt der CeO_x -Nanoinseln auf der katalytisch aktiven Pd(111)-Oberfläche, welche zu einer Reduktion der Reaktionsrate führt (Kapitel 6.4.1.2) und die durch das CeO_x vermeintlich erhöhten Haftwahrscheinlichkeiten der Reaktanden, die im Gegensatz dazu eine Promotion der CO-Oxidation nach sich ziehen müsste. Diese Superposition beider Effekte findet auch bei den geringer bedeckten $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Systemen statt. Der Blockadeffekt des Ceroxids ist aber bei diesen Systemen auf Grund der geringeren CeO_x -Bedeckung nicht so stark ausgeprägt (Vergleich Abb. 75 rechts).

Die in Abb. 75 präsentierten Daten zeigen, dass der Promotionseffekt der CeO_x -Nanocluster zum einen von der Temperatur und zum anderen vom CeO_x -Bedeckungsgrad abhängig ist. Abbildung 76 visualisiert diese Abhängigkeiten exemplarisch für verschiedene Datenpunkte aus Abb. 75 unter O_2 -dominierenden (links) und unter CO-dominierenden Reaktionsbedingungen (rechts).

Das dargestellte Säulendiagramm zeigt die absolute und die auf die unbedeckte Pd(111)-O-Oberfläche normierte katalytischen Aktivitäten der untersuchten $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Systeme im Vergleich. Die normierte Aktivität wurde berechnet zur Berücksichtigung der physischen Blockade der CeO_x -Nanocluster, da auf Grund der vernachlässigbaren CO-Adsorption auf

CeO_x unter Vakuumbedingungen [TRO02, STU96], die katalytische CO-Oxidation nur auf der unbedeckten Pd(111)-O-Oberfläche abläuft.

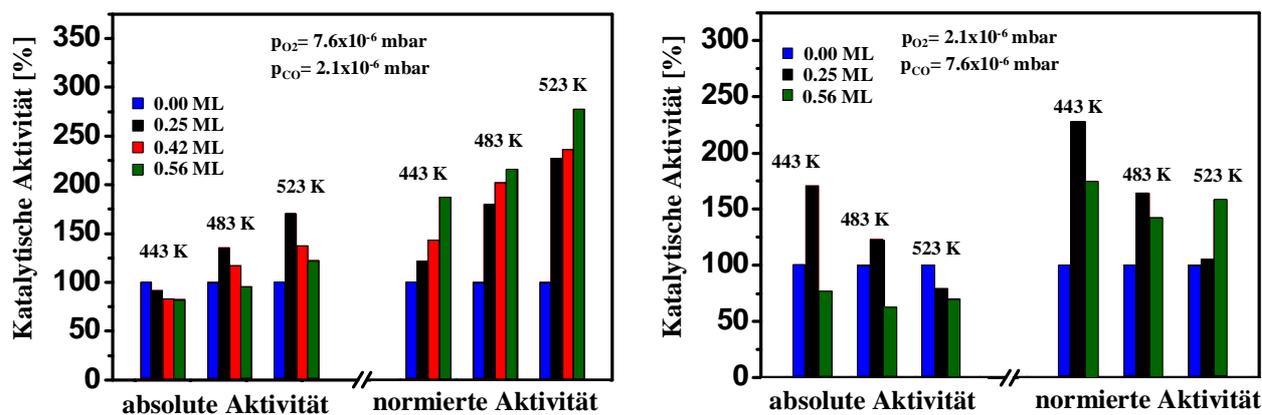


Abb. 76: Exemplarischer Vergleich der katalytischen Aktivität der einzelnen CeO_x/Pd(111)-O-Modellsysteme. *links:* unter O₂-dominierenden Bedingungen ($p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$). *rechts:* unter CO-dominierenden Reaktionsbedingungen ($p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$). Die linken Säulen des jeweiligen Säulendiagramms zeigen die absolute und die rechten die auf die unbedeckte Pd(111)-O-Oberfläche normierte Aktivität.

Unter O₂-dominierenden Reaktionsbedingungen (Abb. 76 *links*) fällt die gemessene katalytische Aktivität bei 443 K mit steigender CeO_x-Bedeckung ab. Nach der Normierung der absoluten Aktivität auf die unbedeckte Pd(111)-O-Substratoberfläche wird deutlich, dass durch die Anwesenheit des Ceroxids die Aktivität der für die Reaktion verfügbare Substratoberfläche in allen CeO_x/Pd(111)-O-Systemen promotiert wird, wobei der Promotionseffekt mit zunehmender CeO_x-Bedeckung steigt. Die normierte Aktivität steigt im Vergleich zum mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-O-System auf ≈ 190 % für den invertierten CeO_x^($\Theta \approx 0,56$)/Pd(111)-O-Modellkatalysator. Diese generelle Tendenz ist für den gesamten untersuchten Temperaturbereich gegeben. Bei höheren Oberflächentemperaturen (z.B. 523 K) ist sogar ein CeO_x-bedeckungsgradabhängiger Anstieg der absoluten (gemessenen) katalytischen Aktivität zu verzeichnen. Dabei zeigt sich, dass die größte Reaktionsrate für das gering bedeckte invertierte CeO_x^($\Theta \approx 0,25$)/Pd(111)-O-System gemessen wurde (≈ 150 % der Aktivität des saturierten Pd(111)-O-Systems).

Im Vergleich dazu, ist im CO-dominierenden Parameterraum der Reaktion (Abb. 76 *rechts*) die CeO_x-Bedeckungsgradabhängigkeit der katalytischen Aktivität der CeO_x/Pd(111)-O-Systeme stetig. Der größte Einfluss der CeO_x-Nanoinseln auf die katalytische Aktivität wurde bei niedrigen Temperaturen (443 K) und geringen CeO_x-Bedeckungen ($\approx 0,25$ ML) beobachtet (Anstieg der absoluten Aktivität auf ≈ 175 %). Eine höhere CeO_x-Bedeckung

($\approx 0,25$ ML) führt, unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen, zu einer Reduktion der gemessenen Aktivität auf ≈ 75 % der Aktivität des saturierten Pd(111)-O-Systems. Bei Temperaturen < 523 K weist auch die normierte katalytische Aktivität ein Maximum bei einer geringen CeO_x -Bedeckung (≈ 230 % bei 443 K) auf. Erst bei Temperaturen ≥ 523 K ist prinzipiell ein zum O_2 -dominierenden Parameterraum der Reaktion vergleichbarer CeO_x -Bedeckungsgradabhängigkeit der Reaktionspromotion zu beobachten.

Damit zeigt sich, dass der Promotionseffekt der CeO_x -Nanostrukturen auf der mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-O-Oberfläche ebenfalls von dem Partialdruckverhältnis der Reaktanden abhängig ist. Dieser Effekt ist wesentlich stärker ausgeprägt bei den ternären invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellkatalysatorsystemen als bei vergleichbaren katalytisch aktiven $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systemen (Vergleich Kapitel 6.4.1.2).

6.5.2.2 Die Druckabhängigkeit der Reaktionsrate unter isothermen Bedingungen auf verschiedenen $\text{CeO}_x^{(\Theta < 1)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellkatalysatoren

Die Temperaturabhängigkeitsmessungen der Reaktionsrate für die verschiedenen inversen $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellkatalysatoren wiesen ausgeprägte CeO_x -bedingte Variationen der Reaktionsgeschwindigkeiten in den gewählten Reaktionsparameterräumen auf. Der beobachtete Promotionseffekt der CeO_x -Nanoinseln kann (analog zu den Beobachtungen auf den homologen $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Systemen) vermutlich auf die CeO_x -bedingte Veränderung der Adsorptionscharakteristika der Reaktanden zurückgeführt werden. Bei zweckmäßiger Wahl der Reaktionsparameter unter isothermen Reaktionsbedingungen, können aus Druckabhängigkeitsmessungen der Reaktionsrate auf den verschiedenen $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellsystemen Rückschlüsse auf den CeO_x -Einfluss auf die O_2 - bzw. auf die CO-Adsorptionscharakteristik gezogen werden. Die experimentellen Studien zur Druckabhängigkeit der Reaktionsrate werden exemplarisch bei 463 und 523 K durchgeführt, da in diesem Temperaturbereich der reaktionsbestimmende Schritt die Reaktandenadsorption ist (siehe Kapitel 6.5.2.1).

Reaktionsrate bei Variation des CO-Drucks

Zuerst wird bei konstantem O_2 -Partialdruck ($p(\text{O}_2) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) der CO-Partialdruck unter isothermen Reaktionsbedingungen (463 und 523 K) variiert. Abbildung 77 zeigt die aus den QMS-Messungen resultierenden Abhängigkeiten. Als Referenzprobe wurde das mit *subsurface oxygen* saturierte Pd(111)-O-System verwendet. Die jeweils rechte Ordinate der graphischen Darstellungen zeigt die nach Gleichung (5.2) abgeschätzten Sauerstoffhaftwahr-

scheinlichkeiten $S_{O_2}^r$ während der katalytischen CO-Oxidation an den untersuchten Modellsystemen.

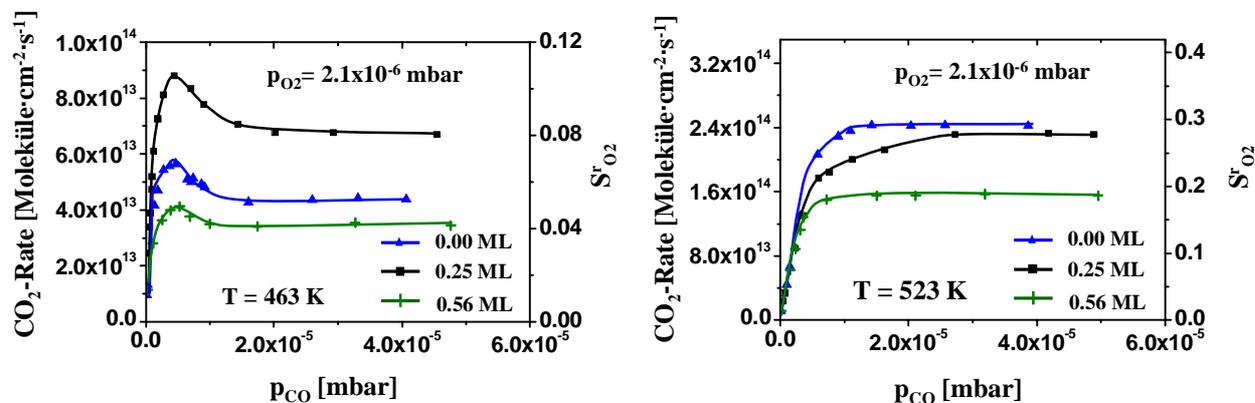


Abb. 77: Reaktionsrate für die CO-Oxidation zu CO₂ bei konstantem O₂-Partialdruck ($p(O_2) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) unter isothermen Bedingungen für verschiedene CeO_x/Pd(111)-O-Modellsystemen als Funktion des CO-Partialdrucks (blaue Datenpunkte: 0 ML CeO_x, schwarze Punkte: 0,25 ML CeO_x, und grüne Kurve: 0,56 ML CeO_x). *links*: CO-Abhängigkeit bei 463 K. *rechts*: bei 523 K.

Generell zeigt sich, dass die Reaktionsrate mit steigendem CO-Partialdruck ansteigt. Mit steigendem CO-Druck steht mehr CO für die katalytische Umsetzung zum CO₂ auf der mit Sauerstoff prä-adsorbierten Oberfläche zur Verfügung, was den beobachteten Reaktionsratenanstieg erklärt. Der Vergleich der Abhängigkeiten (Abb. 77 *links*) zeigt, dass eine kleine CeO_x-Bedeckung ($\approx 0,25 \text{ ML}$) bei 463 K zu einer Erhöhung der Reaktionsrate führt (bei stöchiometrischem Druckverhältnis der Reaktanden $\approx 160 \%$), die unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit einer CeO_x-bedingten Erhöhung des Reaktionshaftkoeffizienten des Sauerstoffs im CeO_x^($\Theta \approx 0,25$)/Pd(111)-O-System erklärt werden kann. Im Gegensatz dazu kommt es, unter sonst gleichen externen Bedingungen, bei einer CeO_x-Bedeckungsgrad-erhöhung auf $\approx 0,56 \text{ ML}$ zu einer maßgeblichen Reduktion der Reaktionsrate und des Reaktionshaftkoeffizienten des Sauerstoffs ($\approx 70 \%$ bei stoichiometrischem Reaktandenverhältnis). Diese bedeckungsgradabhängige Reduktion der Reaktionsrate ergibt sich aus der physischen Blockade der CO-Adsorptionsplätze durch die CeO_x-Nanoinseln (basiert auf [TRO02, STU96]). Diese Blockade der Adsorptionsplätze, ist ein der beobachteten CeO_x-bedingten Promotion (Vergleich schwarze und blaue Abhängigkeiten in Abb. 77 *links*) entgegenwirkender Prozess, der in allen CeO_x/Pd(111)-O-Systemen auftritt. Die Ausprägung dieses Effektes steigt allerdings mit zunehmender CeO_x-Bedeckung, was schließlich zu einer Reduktion der absoluten Reaktionsrate führt. Bei geringeren Oberflächentemperaturen (z.B.

463 K) führte eine weitere CO-Partialdruckerhöhung ($p(\text{CO}):p(\text{O}_2) >$ stöchiometrisches Verhältnis) bei allen untersuchten Systemen zu einem Abfall der Reaktionsrate (Abb. 77 links). Dies deutet auf die Ausbildung einer inhibierend wirkenden CO-Oberflächenphase hin, die bei weiterer Erhöhung der CO-Partialdrücke zu einer annähernden CO-Vergiftung der Oberfläche führen müsste. Diesem Vergiftungsprozess wirkt allerdings die thermisch bedingte CO-Desorption prinzipiell entgegen, was die Ausbildung der beobachteten Plateaus in den Kurvenverläufen erklären könnte (Abb. 77 links).

Eine Erklärungsmöglichkeit der Erhöhung der durchschnittlichen Reaktionshaftkoeffizienten des Sauerstoffs im gering bedeckten $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,25)}/\text{Pd}(111)$ -O-System könnte ein zum $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellsystem analoger *spillover*-Effekt des Sauerstoffs von den CeO_x -Nanoinseln zur katalytisch wirksamen $\text{Pd}(111)$ -O-Oberfläche sein (siehe Kapitel 6.4.1.5). Ein analoger Effekt wurde zuvor von Bunluesin et al. an geträgerten Pt/CeO_x -Modellkatalysatoren postuliert [BUN96]. Auch der auf den Arbeiten von Feibelman et al. [FEI85] basierende *active-border*-Ansatz (siehe Kapitel 6.4.1.4) kann zur Erklärung der erhöhten Sauerstoffadsorption genutzt werden.

Bei höheren Temperaturen (523 K) ist kein Maximum in den Druckabhängigkeitsmessungen zu erkennen (Abb. 77 rechts). Der Vergleich der einzelnen Kurven zeigt, dass bei dieser Temperatur der Blockadeeffekt der CeO_x -Submonoschichten bei allen $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ -O-Modellsystemen überwiegt, was bei allen Systemen zu einer messbaren Reduktion der Reaktionsrate führt. Erwartungsgemäß steigt dieser Effekt mit zunehmender CeO_x -Bedeckung.

Reaktionsrate bei Variation des O_2 -Drucks

Um Rückschlüsse auf den Einfluss der CeO_x -Nanoinseln auf die CO-Adsorption während der laufenden CO-Oxidation zu erhalten, wurde der O_2 -Partialdruck bei konstantem CO-Druck ($p(\text{CO}) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) unter isothermen Bedingungen variiert und der resultierende CO_2 -Partialdruck des Kohlendioxids via QMS gemessen. Im Anschluss wurden die zugehörigen Reaktionsraten und Reaktionshaftkoeffizienten des Kohlenmonoxids nach Gleichungen (5.1) und (5.2) bestimmt. Abbildung 78 zeigt die Reaktionsraten als Funktion des O_2 -Partialdrucks bei 463 und 523 K. Die jeweils rechte Ordinate der graphischen Auftragungen zeigt die CO-Haftkoeffizienten während der Oxidationsreaktion.

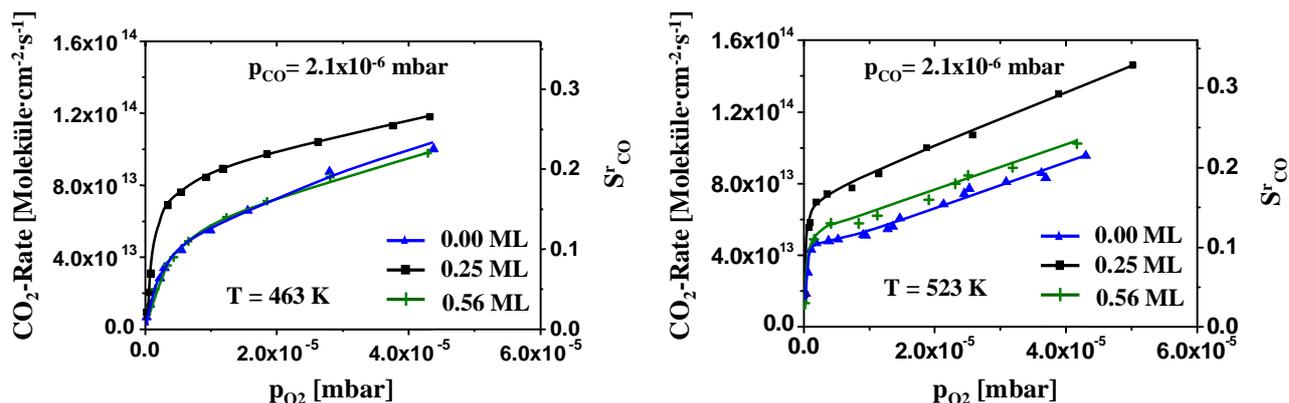


Abb. 78: Reaktionsrate für die CO-Oxidation zu CO₂ bei konstantem CO-Partialdruck ($p(\text{CO}) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) unter isothermen Bedingungen für verschiedene CeO_x/Pd(111)-O-Modellkatalysatoren als Funktion des CO-Partialdrucks (blaue Datenpunkte: 0 ML CeO_x, schwarze Punkte: 0,25 ML CeO_x, und grüne Kurve: 0,56 ML CeO_x). *links*: CO-Abhängigkeit bei 463 K. *rechts*: bei 523 K.

Der prinzipielle Kurvenverlauf ist bei den untersuchten Temperaturen (463 und 523 K) für alle katalytisch aktiven Modellsysteme vergleichbar (Abb. 78). Zuerst steigt die Reaktionsrate linear bei Erhöhung des O₂-Partialdrucks an, da mit steigender O₂-Konzentration in der Gasphase mehr Sauerstoff für die CO-Oxidation zur Verfügung steht. Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken, welche mit einer größeren temporären Sauerstoffbedeckung der Modellkatalysatoroberfläche verbunden ist, ist eine Verringerung des Reaktionsratenanstiegs zu verzeichnen. In diesem Bereich ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die CO-Adsorption auf der katalytisch aktiven Oberfläche. Abbildung 78 zeigt, dass es zu einer CeO_x-bedeckungsgradabhängigen Promotion der Reaktion kommt. Bei geringen CeO_x-Bedeckungen ($\approx 0,25 \text{ ML}$) ist dieser Effekt am Stärksten ausgeprägt. Dieser Promotionseffekt ist in diesem Parameterraum durch eine CeO_x-bedingte Erhöhung des CO-Reaktionshaftkoeffizienten (bei 463 K durchschnittlich auf $\approx 150 \%$ für $\Theta_{\text{CeO}_x} \approx 0,25 \text{ ML}$) begründbar. Generell führt die Anwesenheit der CeO_x-Nanocluster zu einer Verringerung der freien CO-Adsorptionsplätze, da CO unter Vakuumbedingungen nicht auf CeO_x adsorbiert [STU96, TRO02]. Die in Abb. 78 gezeigten Abhängigkeiten zeigen allerdings, dass die CO-Adsorption durch die aufgetragenen CeO_x-Nanostrukturen erhöht ist. Dies lässt darauf schließen, dass es, in Analogie zum homologen CeO_x/Pt(111)-System, in der Nähe des CeO_x-Pd-Interfaces zu einer verstärkten lokalen CO-Adsorption kommt. Somit liegt auch unter diesen Bedingungen eine Superposition zweier konkurrierender Effekte vor. Es superpositionieren der inhibierende Blockadeeffekt der CeO_x-Nanocluster und die durch die CeO_x-Pd-Wechselwirkung bedingte Erhöhung der lokalen Haftwahrscheinlichkeit des Kohlenmonoxids, welche zu einem Reak-

tionsratenanstieg führt. Bei höheren CeO_x -Bedeckungen ($\approx 0,56 \text{ ML}$) wird der Anteil des CeO_x -Blockadeffekts größer, was dazu führt, dass die gemessene Reaktionsrate sich mehr der Ausgangsrate des Pd(111)-O-Systems annähert (Abb. 78).

6.5.2.3 Allgemeine Interpretation der Ergebnisse – Ein Erklärungsmodell

Der beobachtete CeO_x -bedeckungsgradabhängige Promotionseffekt ist auf die CeO_x -bedingte Veränderung der Adsorptionscharakteristika der Reaktanden (O_2 und CO) zurückzuführen. In Analogie zum in Kapitel 6.4.1.4 eingeführten Erklärungsmodell für den, durch die CeO_x -Nanoinseln hervorgerufenen, beobachteten Promotionseffekt der CO-Oxidation an den homologen $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -Modellkatalysatorsystemen, müssen zwei Effekte berücksichtigt werden. Die erhöhte Sauerstoffadsorption (Kapitel 6.5.2.2) kann auf Grund der Systemanalogie zum einen durch *spillover* des Sauerstoffs von den aufgebrachtten CeO_x -Nanoinseln zur Pd(111)-Substratoberfläche und zum anderen durch das *active-border*-Konzept erklärt werden. Dies bedeutet, dass Sauerstoff vermehrt auf den CeO_x -Inseln (molekular) adsorbiert und via Oberflächendiffusion von den Nanoclustern zur katalytisch aktiven Pd(111)-O-Oberfläche transportiert wird, dort dissoziiert und im Anschluss zur katalytischen CO-Umsetzung genutzt werden kann (*spillover*-Effekt des Sauerstoffs). Dieser Effekt wurde erstmals von Bunluesin et al. 1996 für die katalytische CO-Oxidation an Pt/ CeO_x -Modellkatalysatoren vorgeschlagen [BUN96] und im Rahmen dieser Arbeit experimentell am invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -System nachgewiesen (Kapitel 6.4.1.5). Als zusätzliche Erklärungsmöglichkeit kann das, auf den Ergebnissen von Feibelman et al. [FEI01] basierendes, *activ-border*-Konzept genutzt werden. Durch die starke Interaktion zwischen dem Ceroxid und der Pd(111)-Oberfläche im Bereich des CeO_x -Pd-Interfaces kommt es zu einer Modifizierung der lokalen Elektronendichte, was wiederum zu einer lokalen Erhöhung der Sauerstoffadsorption führen könnte (siehe Kapitel 6.4.1.4). Auch eine Superposition dieser zwei Effekte kann nicht ausgeschlossen werden. Zur Erklärung der CeO_x -bedingten Erhöhung der CO-Haftwahrscheinlichkeit, kann ein zum Sauerstoff analoger *spillover*-Effekt nahezu ausgeschlossen werden, da CO unter den Vakuumbedingungen nicht auf CeO_x adsorbiert [STU96, TRO02]. Dies führt dazu, dass die Erhöhungen des CO-Haftkoeffizienten (Kapitel 6.5.2.2) anscheinend nur mit Hilfe des *activ-border*-Konzepts erklärt werden kann.

Die Reduktion der absoluten Reaktionsrate bei höheren CeO_x -Bedeckungen ist durch den zuvor beschriebenen Blockadeffekt der CeO_x -Nanocluster der reaktiven Pd(111)-O-Oberfläche zu erklären. Dieser „konkurrierende“ Prozess führt zu einer Reduktion der CO-Adsorptionsplätze auf der Pd(111)-Oberfläche. Mit zunehmender CeO_x -Bedeckung steigt der

Einfluss dieses Effekts, was zu der beobachteten Reaktionsratenreduktion in den untersuchten Parameterräumen führt.

Detaillierte Betrachtungen des Erklärungsmodells sind in Kapitel 6.4.1.4 zu finden.

6.5.2.4 *In situ* XPS-Studien zum Redoxverhalten der CeO_x-Nanocluster während der katalytischen CO-Oxidation auf den CeO_x/Pd(111)-O-Modellsystemen

In Analogie zu den *in situ*-Redoxstudien auf den CeO_x/Pt(111)-Modellkatalysatoren wurde nach der Aufnahme der kinetischen Daten der totale Druck der Reaktanden unter Erhaltung des jeweiligen Partialdruckverhältnisses reduziert. Die Drücke wurden für die XPS-Studien auf folgende Sauerstoff- bzw. CO-Partialdrücke reduziert: CO-Überschuss: $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$; $p(\text{CO}) = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ bzw. O₂-Überschuss: $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$; $p(\text{CO}) = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, $p(\text{O}_2) = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. Abbildung 79 zeigt die Resultate der *in situ*-XPS-Untersuchungen zum Redoxverhalten der CeO_x-Nanoinseln der kreierte CeO_x/Pd(111)-O-Modellsysteme.

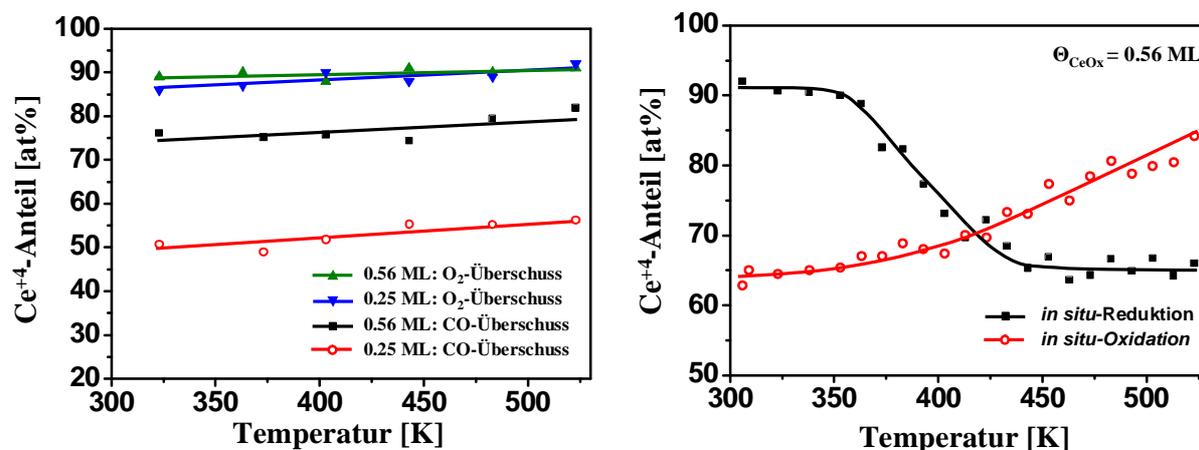


Abb. 79: Der aus den *in situ*-XPS-Messungen bestimmte Ce⁴⁺-Anteil der CeO_x-Nanocluster als Funktion der Temperatur *links*: unter reaktionsähnlichen Bedingungen. Alle Datenpunkte wurden unter Erhaltung der Partialdruckverhältnisse der Reaktanden (CO-Überschuss (rote und schwarze Punkte): $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$; $p(\text{CO}) = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, $p(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ bzw. O₂-Überschuss (grüne und blaue Datenpunkte): $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$; $p(\text{CO}) = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, $p(\text{O}_2) = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) aufgenommen. *rechts*: zeigt dieselbe Abhängigkeit unter rein reduzierenden ($p(\text{CO}) = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) und unter rein oxidierenden ($p(\text{O}_2) = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) Bedingungen.

Für die detaillierten Untersuchungen wurde, auf Grund des im Vergleich zu den homologen Systemen niedrigerer Bedeckung guten Signal-zu-Rauschverhältnisses des Ce3d-XP-Signals (siehe z.B. Abb. 74 d), das CeO_x/Pd(111)-O-System höchster CeO_x-Bedeckung ($\Theta \approx 0,56$) ausgewählt. Die Aufnahme jedes Datenpunktes erfolgte unter isothermen Bedingungen innerhalb von ≈ 20 min, was zu einer Reaktandenexposition von ≈ 200 L pro aufgenommenen Datenpunkt führte. Innerhalb der Messgenauigkeit zeigt sich, dass unter O₂-dominierenden Reaktionsbedingungen (blaue Kurve in Abb. 79 links) die CeO_x-Nanoinseln unabhängig von der Oberflächentemperatur nahezu vollständig oxidiert sind (≈ 90 % Ce⁺⁴-Anteil). Vergleichend dazu liegt das Cer innerhalb der CeO_x-Nanocluster unter CO-dominierenden Bedingungen in einer etwas geringeren Oxidationsstufe vor. Unter diesen Reaktionsbedingungen ist eine geringe Temperaturabhängigkeit gegeben. Bei höheren Substrattemperaturen (z.B. 523 K) liegt der durchschnittliche Ce⁺⁴-Anteil mit ≈ 80 % etwas höher als bei niedrigeren Temperaturen (bei 323 K ≈ 75 %). Dies kann durch die vermehrte CO-Desorption bei höheren Temperaturen erklärt werden. Durch die verstärkte CO-Desorption verschiebt sich in diesem Temperaturbereich das Verhältnis der Oberflächenkonzentration zu Gunsten des Sauerstoffs (höhere Desorptionstemperatur [ERT94, MAT85, KLÖ03]), was zu einer verringerten CO-reduzierenden CO-CeO_x-Wechselwirkung führt. Die Vergleichsstudien unter rein reduzierenden externen Bedingungen ($p(\text{CO}) = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar; O₂-Partialdruck vernachlässigbar) zeigen, dass eine verstärkte Reduktion der prä-oxidierten CeO_x-Nanocluster bei Temperaturen > 350 K einsetzt (Abb. 79 rechts). Diese Reduktion führt unter rein reduzierenden Bedingungen zu einer Cer-Reduktion von anfänglich ≈ 90 % auf ≈ 65 % bei ≈ 450 K. Eine weitere Reduktion der CeO_x-Nanoinseln erfolgt unter diesen Bedingungen nicht, da oberhalb dieser Temperatur die CO-Verweilzeit auf der Oberfläche sehr gering und die CO-Bedeckung ebenfalls vernachlässigbar klein ist [KLÖ03]. Im Gegensatz dazu zeigt sich, dass die Oxidation unter rein oxidierenden Bedingungen ($p(\text{O}_2) = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar, CO-Partialdruck sehr gering) bei höheren Temperaturen begünstigt wird (rote Kurve Abb. 79 rechts).

Aus den durchgeführten *in situ*-Redoxstudien via XPS kann geschlussfolgert werden, dass eine Reduktion bzw. Oxidation nur der äußeren Bereiche der CeO_x-Nanocluster erfolgt, da der Ce⁺⁴-Anteil unter allen verwendeten Bedingungen verhältnismäßig hoch ist (Ce⁺⁴-Minimalanteil im CeO_x^($\Theta \approx 0,56$)/Pd(111)-O-System ≈ 65 %). Zur Verifizierung dieser Schlussfolgerung wurden vergleichbare *in situ*-Untersuchungen am CeO_x^($\Theta \approx 0,25$)/Pd(111)-O-System unter exakt gleichen externen Bedingungen durchgeführt. Der unter CO-dominierenden Reaktandenverhältnis erhaltenen kleinere Ce⁺⁴-Anteil (durchschnittlich ≈ 53 %) unterstützt

die zuvor gemachte Schlussfolgerung. Bei einer geringeren Bedeckung ($\Theta \approx 0,25$) sind die Inseln auf dem Pd(111)-O-Substrat im Gegensatz zur höheren Bedeckung ($\Theta \approx 0,56$) nur zweidimensional gewachsen (siehe Kapitel 6.2.3), was zu einer prozentualen Vergrößerung des CeO_x -Oberflächenanteils innerhalb der Nanoinseln führt. Damit steigt auch der prozentuale Anteil des Gas- CeO_x - und des CeO_x -Pd(111)-Interfaces, was eine Reduktion der CeO_x -Oberfläche der einzelnen Cluster begünstigt.

6.5.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Es wurde gezeigt, dass sich *subsurface oxygen* während der katalytischen CO-Oxidation auf Pd(111) in gewissen Parameterräumen ($p(\text{O}_2) = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, $p(\text{CO}) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, $T > 600 \text{ K}$) bilden kann. Die maximale *subsurface oxygen*-Bedeckung von $\approx 0,5 \text{ ML}$ (kriert bei $T > 800 \text{ K}$, $p(\text{O}_2) = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) reduziert die katalytische Aktivität des Pd(111) um $\approx 70 \%$. Diese Verringerung der katalytischen Aktivität wird durch eine Reduktion der Reaktionshaftkoeffizienten beider Reaktanden (O_2 und CO) hervorgerufen. Damit führt die Anwesenheit des *subsurface oxygens* im saturierten Pd(111)-O-System zu einer Inhibierung der CO-Oxidation. In den Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsrate für die CO-Oxidation auf Pd(111) und auf nicht saturierten Pd(111)-O-Oberflächen wurde, auf Grund der klein gewählten Temperaturintervalle ($\approx 4 \text{ K}$), eine deutliche Besonderheit im Kurvenverlauf beobachtet, die bei vergleichbaren kinetischen Studien anderer Forschungsgruppen zuvor noch nicht beobachtet worden war. Bei analogen Messungen auf dem mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-O-System, konnte diese Kurvenbesonderheit nicht beobachtet werden. Da diese Verlaufsbesonderheit auf die CO-Desorption zurückgeführt wurde, deutet das Verschwinden dieses Kurvencharakteristikums auf eine, durch das *subsurface oxygen* bedingte, Veränderung der CO-Desorptionscharakteristik hin. Dadurch, dass sich das *subsurface oxygen* auch während der laufenden CO-Oxidation auf Pd(111) bilden kann, musste die Pd(111)-Oberfläche vor der Aufnahme der kinetischen Studien zum Einfluss von CeO_x -Submonoschichten auf die katalytische Aktivität der Pd(111)-Oberfläche mit diesem speziellen Oberflächenoxid saturiert werden. Damit wurden neuartige wohldefinierte invertierte ternäre $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellkatalysatoren ($\Theta \approx 0,25 - 0,56 \text{ ML}$) kriert.

Im Gegensatz zur inhibierenden Wirkung des *subsurface oxygens*, führt das gezielte Aufbringen von CeO_x -Nanoclustern zu einer Promotion der CO-Oxidationsreaktion auf Pd(111)-O. Dieser Promotionseffekt ist vom CeO_x -Bedeckungsgrad abhängig. Bei einer geringen CeO_x -Bedeckung ($\approx 0,25 \text{ ML}$) ist der Promotionseffekt der CeO_x -Nanocluster

stärker ausgeprägt als bei höheren Bedeckungen. Die kinetischen Studien zeigten, dass es bei der CO-Oxidation auf dem $\text{CeO}_x^{(\Theta \approx 0,56)}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -Modellsystem in gewissen Temperatur- und Druckbereichen sogar zu einer CeO_x -bedingten Reduktion der gemessenen Reaktionsrate kam. Dieser Reaktionsratenabfall wurde durch die Reduktion der CO-Adsorptionsplätze durch die CeO_x -Nanoinseln erklärt.

Die durchgeführten *in situ*-XPS-Studien zum Redoxverhalten der CeO_x -Nanocluster unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zeigten, dass das Cer innerhalb der erzeugten Inseln im gesamten Temperaturbereich (353 – 523 K) eine hohe durchschnittliche Oxidationsstufe aufweist (zwischen 65 und 90 % Ce^{+4} bei $\Theta_{\text{CeO}_x} \approx 0,56$). Dies deutet darauf hin, dass nur der „Schalenbereich“ der prä-oxidierten CeO_x -Nanocluster unter den verwendeten Reaktionsbedingungen reversibel reduziert bzw. oxidiert wird. Des Weiteren konnte keine Korrelation zwischen der katalytischen Aktivität der invertierten $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ -System und der Oxidationsstufe des Cers innerhalb der CeO_x -Nanoinseln hergestellt werden.

7. Abschließende Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von wohldefinierten Oxidnanoschichten auf die katalytische CO-Oxidation an Pt(111) und Pd(111) untersucht. Mit der Zielstellung einen Beitrag zur Überbrückung der Materiallücke (engl. *materials gap*) zu leisten, wurden Ceroxid-Submonoschichten auf die fcc-(111)-Substratoberflächen aufgebracht, um u.a. den Einfluss des CeO_x-Metall-Interfaces auf diese katalytische Reaktion zu untersuchen. Zum Reaktionsverhalten dieser inversgeträgerten Modellkatalysatoren während der katalytischen CO-Oxidation existieren derzeit keine weiteren systematischen Studien.

Die Vergleichsstudien wurden in verschiedenen Parameterräumen der externen Reaktionskontrollparameter (T , $p(\text{CO})$, $p(\text{O}_2)$) durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeitsmessungen der Reaktionsrate an den wohldefinierten invertierten Modellkatalysatorsystemen zeigten einen ausgeprägten CeO_x-bedingten Promotionseffekt der katalytischen Aktivität der Pt(111)- und Pd(111)-Oberflächen. Diese Messungen erfolgten in einem relativ breiten Temperaturbereich (ca. $350 \text{ K} < T < 670 \text{ K}$). Der bedeckungsgradabhängige Promotionseffekt wurde sowohl unter O₂-dominierenden als auch unter CO-dominierenden Reaktionsbedingungen beobachtet. Die durchgeführten Messungen der Partialdruckabhängigkeiten (von O₂ und CO) der Reaktionsrate unter gezielt gewählten isothermen Bedingungen zeigten, dass die CeO_x-bedingte Erhöhung der Reaktionsrate durch eine verstärkte Reaktandenadsorption hervorgerufen wird. Die damit verbundene Änderung der Reaktionshaftwahrscheinlichkeiten der Reaktanden wurde versucht mit Hilfe eines intergrativen Modells auf atomarer Ebene zu erklären. Das Erklärungsmodell kombiniert erstmalig einen Sauerstoff-*spillover* von den CeO_x-Nanoinseln zur unbedeckten Pt(111)- bzw. Pd(111)-Substratoberfläche mit einer CeO_x-bedingten Modifikation der lokalen Elektronendichte im Bereich des CeO_x-Metall-Interfaces. Die lokal begrenzte Veränderung der Elektronendichteverteilung führt anscheinend zur Haftwahrscheinlichkeitserhöhung beider Reaktanden („*activ-border*“-Konzept).

Auf der Grundlage von detaillierten Studien zum Verhalten von Verunreinigungen (v.a. C und S) auf den verwendeten Pt(111)- und Pd(111)-Einkristallen, konnte erstmalig der im Modell integrierte Sauerstoff-*spillover* experimentell in *in situ*-Oxidationsstudien von „dichten“ Kohlenstofffilmen auf Pt(111) für das invertierte CeO_x/Pt(111)-Modellsystem nachgewiesen werden.

Die kinetischen Untersuchungen an den CeO_x/Pt(111)-Modellkatalysatorsystemen erfolgten in zwei makroskopischen Parameterräumen: im Parameterbereich, in dem keine Reaktionsbistabilität auftritt und im Bereich der Reaktionsbistabilität. Während der experimentellen

Studien im Bereich des Bistabilitätsverhaltens der Reaktion, wurden erstmalig zwei voneinander unabhängige Bistabilitätsregionen für die CO-Oxidation auf Pt(111) gefunden. Dieses Phänomen wurde mit Hilfe der Existenz einer intermediären CO-Phase erklärt, die nicht zu einer vollständigen Reaktionsinhibierung („CO-Vergiftung“ der Oberfläche) führt. Daraus folgend, wurde das klassische kinetische Phasendiagramm für die CO-Oxidation auf Pt(111) erweitert. Das Aufbringen von CeO_x -Submonolagen auf Pt(111) führte zu einer Verschiebung des Phasendiagramms in Richtung höherer CO-Partialdrücke und niedrigeren Oberflächentemperaturen. Damit tritt das System später in das Existenzgebiet niedriger Reaktivität ein, was die totale Systemvergiftung durch eine mit CO saturierte Oberfläche verzögert.

Analoge kinetische Studien zum Einfluss wohldefinierter CeO_x -Nanoinseln auf die katalytische CO-Oxidation auf Pd(111) erwiesen sich als schwierig, da eine vermehrte Sauerstoffexposition zur Bildung eines speziellen Oberflächenoxids, dem *subsurface oxygen*, führte. Zur quantitativen Detektierung des *subsurface oxygens* wurde der KLL-Auger-Übergang des Sauerstoffs in Kombination mit der *CO-Titration* verwendet, da es zur Überlagerung des O1s- und des Pd3p_{3/2}-Signals im XP-Spektrum kommt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine mit *subsurface oxygen* saturierte Pd(111)-Oberfläche ($\Theta \approx 0,5$) im Vergleich zum reinen Pd(111) eine um ≈ 70 % reduzierte katalytische Aktivität aufweist. Die katalytische Aktivität sinkt sogar während der ablaufenden CO-Oxidation bei Temperaturen > 600 K, durch eine beginnende Interdiffusion der adsorbierten Sauerstoffatome und die damit verbundene Bildung des *subsurface oxygens*. Die inhibierende Wirkung des *subsurface oxygens* konnte auf eine Modifikation der Haftwahrscheinlichkeiten beider Reaktanden während der Reaktion zurückgeführt werden.

Die relativ einfache Bildung des *subsurface oxygens* unter Reaktionsbedingungen, sowie dessen signifikanter Einfluss auf die CO-Oxidation an Pd(111), wurden während der kinetischen Untersuchungen zum CeO_x -Einfluss auf die Aktivität der Pd(111)-Oberfläche berücksichtigt. Deshalb wurden erstmalig ternäre inversgeträgerte CeO_x -Pd(111)-O-Modellkatalysatorsysteme kreiert, um Vergleichsstudien in einem weiten Parameterraum der externen Kontrollbedingungen zu ermöglichen. Weiterhin zeigte sich, dass die CeO_x -Submonoschichten auf der mit *subsurface oxygen* saturierten Pd(111)-O-Oberfläche unter den verwendeten Bedingungen dreidimensional aufwachsen. Im Gegensatz dazu konnte für das analoge CeO_x /Pt(111)-System unter vergleichbaren Bedingungen nur ein zweidimensionales Flächenwachstum beobachtet werden.

In situ-XPS-Redoxstudien zeigten, dass die CeO_x -Nanoinseln unter den gewählten Reaktionsbedingungen in beiden katalytisch aktiven invertierten Modellsystemen ($\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ und $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$) grundsätzlich einen relativ hohen Ce^{+4} -Anteil ($\geq 50\%$) aufweisen. In O_2 -dominierenden Bedingungen war dieser Ce^{+4} -Anteil wesentlich größer ($\geq 90\%$) als unter vergleichbaren CO -dominierenden Reaktionsbedingungen ($\geq 90\%$). Aus den Ergebnissen wurde gefolgert, dass nur der äußere Bereich (äußere „Schale“) der nanometrischen CeO_x -Cluster während der ablaufenden Reaktion reversibel oxidiert bzw. reduziert wurde.

Zur näheren Untersuchung des atomaren Oxidations- bzw. Reduktionsmechanismus der CeO_x -Nanoinseln und des Einflusses des CeO_x -Metall-Interfaces bei der Oxidation bzw. der Reduktion dieser, wurden verschiedene analoge katalytisch inaktive $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ -Modellsysteme mit verschiedenen CeO_x -Bedeckungen kreiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Substratoberfläche einen maßgeblichen Einfluss auf den CO -bedingten Reduktionsprozess der CeO_x -Nanoinseln der $\text{CeO}_x/\text{Me}_{\text{fcc}}(111)$ -Modellsysteme hat. Aus den Ergebnissen konnte gefolgert werden, dass die Reduktion der oxidischen Nanoinseln via eines *spillover*-Effekts des Kohlenmonoxids von der Substratoberfläche zum CeO_x erfolgt. Im Gegensatz dazu, findet eine Oxidation der CeO_x -Nanoinseln anscheinend direkt über das CeO_x -Gas-Interface statt.

Mit dem Ziel weitere Beiträge zur Überbrückung der Materiallücke zu leisten, ergeben sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit weitere interessante Problemstellungen für zukünftige Untersuchungen. Im Weiteren könnten zusätzliche inversgeträgerte CeO_x/Pt - und CeO_x/Pd -Modellkatalysatorsysteme kreiert und analogen kinetischen Studien zur CO -Oxidation unterzogen werden. Da die hauptsächlichen Oberflächenfacetten der in Realkatalysatoren eingesetzten Platinmetallnanopartikel die (111)- und die (100)-Orientierung sind [ZHD01] bietet es sich an, die experimentellen Untersuchungen auf analoge invertierte $\text{CeO}_x/\text{Pt}(100)$ - und $\text{CeO}_x/\text{Pd}(100)$ -Modellsysteme auszudehnen. Aus diesen Untersuchungen lassen sich viele, die Ergebnisse dieser Arbeit komplettierende, Ergebnisse erwarten, was zusätzliche Erkenntnisse zum Einfluss des CeO_x -Metall-Interfaces während der ablaufenden CO -Oxidation hervorbringen könnte.

8. Literatur

- [ALE94] M. Alexandrou, R.M. Nix, *Surf. Sci.* 321 (1994) 47.
- [ALF05] D. R. Alfonso, A. V. Cugini, D. C. Sorescu, *Catal. Today* 99 (2005) 315.
- [ART96] A.N. Artsyukhovich, V.A. Ukraintsev, I. Harrison, *Surf. Sci.* 347 (1996) 303.
- [BAD97] C.J. Baddeley, A. W. Stephenson, C. Hardacre, M. Tikhov, R.M. Lambert, *Phys. Rev. B* 56 (19) (1997) 12589.
- [BAR00] J.V. Barth, *Surf. Sci. Rep.* 40 (2000) 75.
- [BAR61] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961) 57.
- [BAR82] C.H. Bartholomew, P.K. Agrawal, J.R. Katzer, *Adv. Catal.* 31 (1982) 135.
- [BÄR92] M. Bär, M. Eiswirth, H.-H. Rotermund, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 69 (6) (1992) 945.
- [BEL93] D.N. Belton, S.J. Schmiegel, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 2330.
- [BEN83] J. Benard (Ed.), *Adsorption on Metal Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [BER01] U. Berner, K.D. Schierbaum, *Thin Solid Films* 400 (2001) 46.
- [BER02] U. Berner, K.D. Schierbaum, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 235404.
- [BER88] P.J. Berlowitz, C.H.F. Peden, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5213.
- [BER93] M. Berdau, *Dissertation, Freie Universität Berlin* (1993).
- [BER97] M. Berdau, A. Karpowicz, G.G. Yelenin, K. Christmann, J.H. Block, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 4291.
- [BER99] M. Berdau, G.G. Yelenin, A. Karpowicz, M. Ehsasi, K. Christmann, J.H. Block, *J. Chem. Phys.* 110 (No. 23) (1999), 11551-11573.
- [BIN82] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57.
- [BÖM96] J. Bömermann, M. Huck, J. Kuntze, T. Rauch, S. Speller, W. Heiland, *Surf. Sci.* 357/358 (1996) 849.

- [BUN96] T. Bunluesin, E.S. Putna, J.R. Gorte, *Catal. Lett.* 41 (1996) 1.
- [BLY64] G. Blyholder, *J. Chem. Phys.* 68 (1964) 2771.
- [BON96] V.A. Bondzie, P. Kleban, D.J. Dwyer, *Surf. Sci.* 347 (1996) 319.
- [BYK91] V.I. Bykov, V.I. Elokhin, A.N. Gorban, G.S. Yablonskii, *Kinetic models of catalytic reactions*, Elsevier 32, 1991.
- [CAM81] C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, *Surf. Sci.* 107 (1981) 207.
- [CHA75] C.C. Chang, *Surf. Sci.* 48 (1975) 9.
- [COL97] R.E.R. Colen, *Dissertation, Universität Leiden* (1997).
- [COL98] R.E.R. Colen, M. Kolodziejczyk, B. Delmon, J.H. Block, *Surf. Sci.* 412/413 (1998) 447.
- [CON74] H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, E.E. Latta, *Surf. Sci.* 43 (1974) 462.
- [CON77] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta, *Surf. Sci.* 65 (1977) 245.
- [CON78] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, *Surf. Sci.* 76 (1978) 323.
- [DAV76] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1976.
- [DEM05] W. Demtröder: *Experimentalphysik 3*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage, 2005.
- [DER85] G. N. Derry, P.N. Ross, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 2772.
- [DEU98] T. Deutsch, A. Alavi, P. Hu, P.L. Silverstrelli, J. Huttner, *Phys. Rev. Lett.* 80 (16) (1998) 3650.
- [DIE96] U. Diebold, L. Zhang, J.F. Anderson, P. Mrozek, *J. Vac. Technol. A* 14 (1996) 1679.
- [DWY92] D.J. Dwyer, F.M. Fuchs (Ed.), *Surface Science of Catalysis, ACS Symposium Series Vol. 248*, American Chemical Society, Washington, 1992.

- [ECK02] S. Eck, C. Castellarin-Cudia, S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, *Surf. Sci.* 520 (2002) 173.
- [ECK03] S. Eck, C. Castellarin-Cudia, S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, *Surf. Sci.* 536 (2003) 166.
- [EIC02] T. Eickhoff, *Dissertation, Universität Hamburg* (2002).
- [EIN05] A. Einstein, *Ann. Phys.* 17 (1905) 132.
- [EIS90] M. Eiswirth, K. K. Kirscher, G. Ertl, *Appl. Phys. A* 51 (1990) 79.
- [ENG78] T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 373.
- [ENG78a] T. Engel, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 373.
- [ENG78b] T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 1267.
- [ENG79] T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catal.* 28 (1979) 1.
- [ERT69] G. Ertl, P. Rau, *Surf. Sci.* 15 (1969) 443.
- [ERT77] G. Ertl, M. Neumann, K.M. Streit, *Surf. Sci.* 64 (1977) 393.
- [ERT80] G. Ertl, *Pure & Appl. Chem.* 52 (1980) 2051.
- [ERT91] G. Ertl, *Science* 254 (1991), 1750.
- [ERT94] G. Ertl, *Surf. Sci.* 299/300 (1994) 742.
- [ERT97] G. Ertl, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 20.
- [FAR94] D. Fargues, A. Gally, J.J. Ehrhardt, *Thin Solid Films* 252 (1994).
- [FEI01] P.J. Feibelman, B. Hammer, J.K. Norskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe, J. Dumesic, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4018.
- [FEI85] P.J. Feibelman, D.R. Hamann, *Surf. Sci.* 149 (1985) 48.
- [FIC91] K.A. Fichthorn, E. Gulari, R.M. Ziff, *Surf. Sci.* 243 (1991) 273.
- [FRA04] A. Frank, *Dissertation, Universität Stuttgart* (2004).
- [FRO88] J.C. Frost, *Nature* 334 (1988) 577.

- [GAJ04] M. Gajdoš, A. Eichler, J. Hafner, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 1141.
- [GLA78] J.L. Gland, V.N. Korchak, *Surf. Sci.* 75 (1978) 733.
- [GLA80] J.L. Gland, *Surf. Sci.* 93 (1980) 487.
- [GLA80a] J.L. Gland, B.A. Sexton, G.B. Fisher, *Surf. Sci.* 95 (1980) 587.
- [GOR81] R.J. Gorte, L.D. Schmidt, *Surf. Sci.* 111 (1981) 260.
- [GOR93] V. Gorodetskii, W. Drachsel, J.H. Block, *Catal. Lett.* 19 (1993) 223.
- [GOS87] J. Goschnick, M. Grunze, J. Loboda-Cackovic, J.H. Block, *Surf. Sci.* 189/190 (1987) 137.
- [GUO89] X. Guo, J.T. Yates Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 6761.
- [HAM80] J.C. Hamilton, J.M. Blakely, *Surf. Sci.* 91 (1980) 199.
- [HAM94] A. Hammoudeh, *Dissertation, Freie Universität Berlin* (1994).
- [HAM94a] R. Hamers, *Scanning tunneling microscopy I*, Bd. Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [HAR95] C. Hardacre, G.M. Roe, R.M. Lambert, *Surf. Sci.* 326 (1995) 1.
- [HAY03] K. Hayek, M. Fuchs, B. Klötzer, W. Reichel, und G. Rupprechter, *Top. Catal.* 13 (2003) 55.
- [HAY85] K. Hayek, H. Glassl, A. Gutmann, H. Leonhard, M. Prutton, S.P. Tear, M.R. Welton-Cook, *Surf. Sci.* 152/153 (1985) 419.
- [HEN02] B.L.M. Hendriksen, J.W.M. Frenken, *Phys. Rev. Lett.* 89 (4) (2002) 046101-1.
- [HEN04] B.L.M. Hendriksen, S.C. Bobaru, J.W.M. Frenken, *Surf. Sci.* 552 (2004) 229.
- [HEN94] M. Henzler, W. Göpel; *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher, B.G. Teubner Stuttgart, 1994.
- [HOL79] P. Hollins, J. Pritchard, *Surf. Sci.* 89 (1979) 486.
- [HOR03] H. Hortenbach, *Dissertation, Technische Universität Chemnitz* (2003).
- [HUG70] P. Hugo, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74 (1970) 121.

- [IMB86] R. Imbihl, M.P. Cox, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 3519.
- [IMB86a] R. Imbihl, J.E. Demuth, *Surf. Sci.* 173 (1986) 395.
- [JAK70] M. Jakubith, *Chem. Ing. Techn.* 14 (1970) 943.
- [JEN71] J. H. Jenkins, M.F. Chung, *Surf. Sci.* 24 (1971) 125.
- [JON99] I. Z. Jones, R. A. Bennett, M. Bowker, *Surf. Sci.* 439 (1999) 235.
- [KAI04] V.V. Kaichev, M. Morkel, H. Unterhalt, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, G. Rupprechter, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* 566-568 (2004) 1024.
- [KAR09] S. Karpitschka, S. Wehner, J. Küppers, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 054706.
- [KAS03] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419.
- [KES77] J. Kessler, F. Thieme, *Surf. Sci.* 67 (1977) 405.
- [KIB00] L.A. Kibler, *Dissertation, Universität Ulm* (2000).
- [KIM01] M. Kim, M. Bertram, M. Pollmann, A. v. Oertzen, A.S. Mikhailov, H.H. Rotermund, G. Ertl, *Science* 292 (2001) 1357.
- [KIN04] M. Kinne, T. Fuhrmann, J.F. Zhu, C.M. Whelan, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *J. Chem. Phys.*, 120 (15) (2004) 7113.
- [KIN82] D.A. King, D.P. Woodruff (Ed.), *The chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis*, Vol. 4, Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [KIR86] W. Kirstein, B. Krüger, F. Thieme, *Surf. Sci.* 176 (1986) 505.
- [KIS88] M.P. Kiskinova, *Surf. Sci. Rep.* 8 (1988) 359.
- [KLÖ03] B. Klötzer, W. Unterberger, K. Hayek, *Surf. Sci.* 532-535 (2003) 142.
- [KÖH84] U. Köhler, M. Alavi, H.-W. Wassmuth, *Surf. Sci.* 136 (1984) 243.
- [KUR99] O. Kurtz, *Dissertation, Freie Universität Berlin* (1999).
- [KWA92] V.J. Kwasniewski, L.D. Schmidt, *Surf. Sci.* 274 (1992) 329.
- [LAD89] S. Ladas, R. Imbihl, G. Ertl, *Surf. Sci.* 219 (1989) 88.

- [LAD93] S. Ladas, R. Imbihl, G. Ertl, *Surf. Sci.* 280 (1993) 14.
- [LAN22] I. Langmuir, *Transactions of the Faraday Society* 17, (1922) 607.
- [LEG81] P. Légaré, L. Hilaire, G. Maire, G. Krill, *Surf. Sci.* 107 (1981) 533.
- [LEI00] F.P. Leisenberger, G. Koller, M. Sock, S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, B. Klötzer, K. Hayek, *Surf. Sci.* 445 (2000) 380.
- [LEW68] R. Lewis, R. Gomer, *Surf. Sci.* 12 (1968) 157.
- [LI03] W. Li, F.J. Gracia, E.E. Wolf, *Catal. Today* 81 (2003) 437.
- [LIB06] J. Libra, V. Matolin, *Surf. Sci.* 600 (2006) 2317.
- [LOS01] Ya.B. Losovyj, I.V. Ketsman, P.P. Kostrobij, Yu. Suchorski, *Vacuum* 63 (2001) 277.
- [LUN02] E. Lundgren, G. Kresse, C. Klein, M. Borg, J.N. Andersen, M. De. Santis, Y. Gauthier, C. Konvicka, M. Schmid, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* 88 (24) (2002) 246103-1.
- [LUN88] A.C. Luntz, M.D. Williams, D.S. Bethune, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 4381.
- [LUN89] A.C. Luntz, J. Grimbolt, D.E. Fowler, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 12903.
- [MAT85] V. Matolin, S. Channakhone, E. Gillet, *Surf. Sci.* 164 (1985) 209.
- [MAT85a] T. Matsushima, *Surf. Sci.* 157 (1985) 297.
- [MCC77] R.W. McCabe, L.D. Schmidt, *Surf. Sci.* 65 (1977) 189.
- [MCL57] D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Oxford University Press, London, 1957.
- [MIL08] J. B. Miller, B. D. Morreale, A. J. Gellman, *Surf. Sci.* 602 (2008) 1819.
- [MON06] M. Montano, K. Bratlie, M. Salmeron, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13229.
- [MUS82] R.G. Musket, W. McLean, C.A. Colmenares, D.M. Makowiecki, W.J. Siekhaus, *Applications of Surface Science* 10 (1982) 143.

- [NAK05] K. Nakao, S. Ito, K. Tomishige, K. Kunimori, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24002.
- [NAK05a] K. Nakao, S. Ito, K. Tomishige, K. Kunimori, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17553.
- [NAL02] H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Thin Film Materials*, Vol. 1, Academic Press, (2002) 319.
- [NOR01] A. Norman, V. Perrichon, A. Bensaddik, S. Lemaux, H. Bitter, D. Koningsberger, *Top. Catal.* 16/17 (2001) 363.
- [NOR79] P.R. Norton, J. W. Goodale, E. B. Selkirk, *Surf. Sci.* 83 (1979) 189.
- [OSO97] V. D. Osovskii, Y.G. Ptushinskii, V.G. Sukretnyi, B.A. Chuikov, V.K. Medvedev, Y. Suchorski, *Surf. Sci.* 377/379 (1997) 664.
- [OST02] W. Ostwald, *Phys. Z.* 3, (1902) 313.
- [PAR89] D.H. Parker, M.E. Bartram, B. E. Koel, *Surf. Sci.* 217 (1989) 489.
- [PER99] H. Persson, P. Thormählen, V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Catal. Today* 53 (1999) 273.
- [PET02] N.V. Petrova, I.N. Yakovkin, *Surf. Sci.* 519 (2002) 90.
- [PFA94] A. Pfau, K.D. Schierbaum, *Surf. Sci.* 321 (1994) 71.
- [POL02] M. Pollmann, *Dissertation, Freie Universität Berlin (2002)*.
- [PRA88] C.M. Pradier, E. Margot, Y. Berthier, J. Oudar, *Appl. Catal.* 43 (1988) 177.
- [PRO82] A. Proctor, P. M. A. Sherwood, *Anal. Chem.* 54 (1982) 13.
- [REN88] P. Rennert, H. Schmiedel, C. Weißmantel, *Kleine Enzyklopädie Physik*, VEB Bibliographisches Institut, Leipzig, 2. Auflage, 1988.
- [RET91] C.T. Rettner und C.B. Mullins, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 1626.
- [ROD00] J. A. Rodriguez, J. Hrbek, M. Kuhn, T. Jirsak, S. Chaturvedi, A. Maiti, *J. Chem. Phys.* 113 (24) (2000) 11284.

- [ROD91] J.A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Rep.* 14 (1991) 1.
- [ROD96] J.A. Rodriguez, M. Kuhn, J. Hrbek, *Chem. Phys. Lett.* 251 (1996) 13.
- [SCH01] O. Schmidt, <http://www.staff.uni-mainz.de/oschmidt/thesis/node5.html>, (2001)
- [SCH71] F. Schlögl, *Z. Phys.* 248 (1971) 446.
- [SCH80] F. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 351.
- [SCH89] L. Schäfer, H.-W. Wassmuth, *Surf. Sci.* 208 (1989) 55.
- [SCH90] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1990.
- [SCH95] T. Schöberl, *Surf. Sci.* 326 (1995) 267.
- [SCH98] K.-D. Schierbaum, *Surf. Sci.* 399 (1998) 29.
- [SCH99] E. Schütz, *Dissertation, Universität Hannover* (1999).
- [SEA79] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* 1 (1979) 2.
- [SEA80] M.P. Seah, *Surf. Interface Anal.* 2 (1980) 222.
- [SEI00] A.P. Seitsonen, Y.D. Kim, S. Schwemann, H. Over, *Surf. Sci.* 468 (2000) 176.
- [SHI72] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709.
- [SHI76] R.A. Shigeishi, D.A. King, *Surf. Sci.* 58 (1976) 379.
- [SIS97] N.P. Siswana, D.L. Trimm, *Catal. Lett.* 46 (1997) 27.
- [SKO07] M. Skoda, J. Libra, F. Sutara, N. Tsud, T. Skala, L. D. Sedlacek, V. Chab, K.C. Prince, V. Matolin, *Surf. Sci.* 601 (2007) 4958.
- [SOM94] G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 299/300 (1994) 849.
- [SOM97] G.A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 1.
- [SPE99] S. Speller, T. Rauch, J. Bömermann, P. Borrmann, W. Heiland, *Surf. Sci.* 441 (1999) 107.
- [STA96] C. Stampfl, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 2868.

- [STE74] E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F. McLafferty, *Registry of Mass Spectral Data*, Wiley, New York, 1974.
- [STE82] H. Steinberger, S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.* 123 (1982) 264.
- [STR97] J. Strähle, Kristallstrukturanalyse. In: H. Naumer, W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie – Einführung in die moderne Analytik*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1997.
- [STU96] J. Stubenrauch, J.M. Vohs, *J. Catal.* 159 (1996) 50.
- [SUC98] Y. Suchorski, *Ultramicroscopy* 73 (1998) 139.
- [SUC98a] Y. Suchorski, R. Imbihl, V.K. Medvedev, *Surf. Sci.* 401 (1998) 392.
- [SUT08] F. Sutara, M. Cabala, S. Sedlacek, T. Skala, M. Skoda, V. Matolin, K.C. Prince, V. Chab, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6120.
- [SZA94] J. Szanyi, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.* 98 (1994), 2972.
- [TAN93] J. Tang, J.M. Lawrence, J.C. Hemminger, *Phys. Rev. B* 47 (24) (1993) 16477.
- [TAN93a] J. Tang, J.M. Lawrence, J.C. Hemminger, *Phys. Rev. B* 48 (20) (1993) 15342.
- [TER83] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1998.
- [TER84] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 31 (1984) 805.
- [THO97] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
- [TOD04] M. Todorova, *Dissertation, Technische Universität Berlin* (2004).
- [TOD05] M. Todorova, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 195403.
- [TRO02] A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Material*, Imperial College Press, London, 2002.
- [VEN84] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, T. Hanbrücken, *Rep. Prog. Phys.* 47 (1984) 399.
- [VOO97] E.H. Voogt, A.J.M. Mens, O.L.J. Gijzeman, J.W. Geus, *Surf. Sci.* 373 (1997) 210.

- [VÖL99] S. Völkening, *Dissertation, Freie Universität Berlin* (1999).
- [WAG78] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Ed.), *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1978.
- [WAT98] K. Watanabe, H. Ohnuma, H. Kimpara, H. Uetsuka, K. Kunimori, *Surf. Sci.* 402-404 (1998) 100.
- [WEI83] D.L. Weissman-Wenocur, M.L. Shek, P.M. Stefan, I. Lindau, W.E. Spicer, *Surf. Sci.* 127 (1983) 513.
- [WEI03] A. Weingart, *Dissertation, Freie Universität Berlin* (2003).
- [WIL96] S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 3380.
- [WIN88] A. Winkler, H.R. Siddiqui, X. Guo, P.L. Hagans, J.T. Yates, *Surf. Sci.* (1988) 419.
- [WIN97] J. Wintterlin, S. Völkening, T. V. W. Janssens, T. Zambelli, G. Ertl, *Science* 278, (1997) 1931.
- [XU93] J. Xu, J.T. Yates Jr., *J. Chem. Phys.* 99 (1) (1993) 725.
- [YAK05] I.N. Yakovin, N.V. Petrova, *Surf. Sci.* 578 (2005), 162.
- [ZAE98] F. Zaera, M. Salmeron, *Langmuir* 14 (6) (1998) 1312.
- [ZHD00] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* 39 (2000) 25.
- [ZHD01] V.P. Zhdanov, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 193406.
- [ZIF86] R.M. Ziff, E. Gulari, Y. Barshad, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 2553.

Eigene Veröffentlichungen

I) Publikationen zum Thema der Arbeit:

- 1) Y. Suchorski, R. Wrobel, S. Becker, B. Strzelczyk, W. Drachsel, H. Weiss:
"Cerium nanoformations in CO oxidation on Pt(111): promotional effects and reversible redox behaviour";
Surface Science, **601** (2007), S. 4843 - 4848.
- 2) R. Wrobel, Y. Suchorski, S. Becker, H. Weiss:
"Cerium oxide layers on the Cu(111) surface: substrate-mediated redox properties";
Surface Science, **602** (2008), S. 436 - 442.
- 3) Y. Suchorski, R. Wrobel, S. Becker, H. Weiss:
"CO Oxidation on a CeO_x/Pt(111) inverse model catalyst surface: catalytic promotion and tuning of kinetic phase diagrams";
Journal of Physical Chemistry C, **112** (2008), S. 20012-20017.
- 4) R. J. Wrobel, S. Becker:
"Carbon and sulphur on Pd(111) and Pt(111): Experimental problems during cleaning of the substrates and impact of sulphur on the redox abilities of CeO_x in the CeO_x/Pd(111) system";
Vacuum, **84** (2010), 1258-1265.

II) sonstige Publikationen:

- 1) Y. Suchorski, B. Munder, S. Becker, L. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher, H. Weiss:
"Variation of the vanadium oxidation state within a VPO catalyst layer in a membrane reactor: XPS mapping and modelling";
Applied Surface Science, **253** (2007), S. 5904 - 5909.
- 2) Y. Suchorski, R. Wrobel, S. Becker, A. Opalinska, U. Narkiewicz, M. Podsiadly, H. Weiss:
"Surface chemistry of zirconia nanopowders doped with Pr₂O₃: an XPS study";
Acta Physica Polonica A, **114** (2008), S. 125-134.
- 3) H. Dörscher, G. Lilienkamp, P. Iskra, W. Daum, G. Hensch, S. Becker, R.J. Wrobel, H. Weiss, Y. Suchorski:
"High-Quality ZrO₂/Si(001) Thin Films by a Sol-Gel Process: Preparation and Characterization";
Journal of Applied Physics, **107** (2010), 094103-1-7.

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Weiß, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in diesem hochinteressanten Gebiet selbstständig forschen zu können. Die wissenschaftlichen Diskussionen und Ratschläge waren sehr motivierend und haben mich stets vorangebracht.

Bei Prof. Dr. R. Imbuhl bedanke ich mich für die Übernahme und Anfertigung des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. R. Wrobel danke ich für die jahrelange gute Zusammenarbeit und seine große Unterstützung, aus der eine intensive Freundschaft erwachsen ist.

Für seine freundlichen Ratschläge und Hinweise bin ich Herrn PD. Dr. J. Vogt sehr dankbar.

Des Weiteren danke ich Frau Dipl.-Chem. M. Piorkowska, Frau Dr. L. Naji, Frau Dipl.-Ing. K. Müller, Frau M. Brockmann, Frau I. Sauer, Herrn Thomas Mund und bei Herrn Dipl.-Phys. Stephan Härtel für ihre Unterstützung und für die stets erfolgreichen Motivierungsanstrengungen.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises der Physikalischen Chemie, sowie den jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Chemischen Instituts gebührt ebenfalls mein Dank.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner geliebten Ehefrau Anja für ihr Verständnis, ihre Liebe, ihre permanente Unterstützung und Zuversicht auch in schwierigen Zeiten. Danke für alles!!!

Bei meinen Jungs Joshua und Philipp möchte ich mich für die vielen aufbauenden Stunden bedanken, die mir immer Kraft geben haben. Danke Jungs!!!

Auch meinen Eltern und Schwiegereltern gebührt ebenfalls mein großer Dank für die Unterstützung, den Zuspruch und das Vertrauen.

Beim Fonds der Chemischen Industrie bedanke ich mich recht herzlich für die finanzielle Unterstützung.

Allen sei nochmals herzlich gedankt.

