Clusterkatalyse unter technischen Bedingungen

Design einer Hochdruckzelle zum Studium von Münzmetallclustern als heterogene Katalysatoren

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
Genehmigte Dissertation von Julian Baranyai aus Bad Nauheim
Tag der Einreichung: 20. Oktober 2022, Tag der Prüfung: 12. Dezember 2022

1. Gutachten: Prof. Dr. Rolf Schäfer
2. Gutachten: Prof. Dr. Marcus Rose
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
Arbeitsgruppe Schäfer

Clusterkatalyse unter technischen Bedingungen
Design einer Hochdruckzelle zum Studium von Münzmetallclustern als heterogene Katalysatoren

Genehmigte Dissertation von Julian Baranyai

Tag der Einreichung: 20. Oktober 2022
Tag der Prüfung: 12. Dezember 2022

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-230064
URL: http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/
Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2022

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International
https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/

In vacuo veritas

Zusammenfassung

Cluster sind Verbände einer definierten Anzahl an Atomen oder Molekülen, die andersartige Eigenschaften als makroskopische Materie besitzen. Die Katalyse chemischer Reaktionen durch Cluster unter technischen Bedingungen ist weitgehend unerforscht, obwohl sie ein Bindeglied zwischen der Grundlagenforschung und der chemischen Technologie darstellt. Diese Arbeit befasst sich daher mit der Entwicklung und dem Aufbau eines Experiments zur katalytischen Charakterisierung von abgeschiedenen monodipersiven Nanoclustern unter atmosphärischen Drücken. In dieser sogenannten Hochdruckzelle nimmt eine Kapillare als Druckstufe die Schlüsselrolle ein, um eine quantitative und oberflächensensitive Gasanalyse im Bereich von 50-2000 mbar und 323-673 K zu ermöglichen. Das Konzept wird durch die Gegenüberstellung der CO Oxidationskatalyse an einem Pt(111)-Einkristall und einem abgeschieden auf thermisch oxidiertem TiO_2 Pt_{10}-Cluster bei 1000 mbar und zwischen 573-673 K demonstriert. Mithilfe kinetischer Studien gestützt durch Spektroskopie findet die Erörterung des jeweils dominierenden Katalysemechanismus statt.
Die Validierung des entwickelten Experiments bestätigt dessen Leistungsfähigkeit im angestrebten Druck sowie Temperaturbereich. Dabei ist es möglich, dass Reaktionen mit einer Zeitauflösung von unter einer Sekunde beobachtet werden können. Das Funktionsprinzip erlaubt vielfältige Variationen bezüglich der Reaktion, des Trägermaterials sowie des Clustersystems. Durch die Übereinstimmung der Ergebnisse der CO Oxidation am Pt-Einkristall mit der Literatur lässt sich das Potential der Hochdruckzelle einordnen. Die effektiven Aktivierungsenergien bei Pt(111) betragen 132 kJ mol^{-1} bzw. 36 kJ mol^{-1}, wohingegen Reaktionsteilordnungen bezogen auf die Reaktanden CO (m) und O_2 (n) zu m=-0,78 bzw. n=1,16 beobachtet werden. Verglichen dazu verhält sich $Pt_{10}@TiO_2$ bei 603 K um den Faktor 2 sowie bei 673 K um den Faktor 6 reaktiver und weist eine Aktivierungsbarriere von 106 kJ mol^{-1} auf. Aufgrund der deutlich stärkeren negativen Abhängigkeit vom CO-Partialdruck von m=-1,93 wird ein anderer dominierender Reaktionsmechanismus für die Reaktion am Nanocluster vermutet. Es wird postuliert, dass die Disproportionierung von CO zu Kohlenstoff und CO_2 bevorzugt wird. Eine damit einhergehende Verkokung des Nanopartikels und eine Koagulation der Cluster bei gleichbleibender katalytischer Aktivität können dabei nachgewiesen werden.
Die Ergebnisse der Studie unterstreichen die Notwendigkeit, die Clusterkatalyse unter technischen Bedingungen zu untersuchen, da klare Unterschiede im Reaktionsverhalten zu Experimenten unter Ultrahochvakuumbedingungen auftreten. Die Interaktion des Clusters sowie dessen Trägermaterials mit der reaktiven Atmosphäre ist neben des bereits bekannten Temperatureinflusses auch stark druckabhängig. Durch ihre bestechenden katalytischen Eigenschaften besitzt die Clusterkatalyse daher ein hohes Potential, technologisch wertvoll zu werden.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung **v**

1 Einleitung **1**

2 Design des Hochdruckexperiments **5**
2.1 Das integrierte Vakuumsystem 5
2.2 Aufbau der Reaktionszelle und des Probenhalterungssystems 7
2.3 Das Gasversorgungssystem 10
2.4 Analyse der Gaszusammensetzung 12
2.5 Datenakquise und Ablauf des Experiments 17

3 Cluster als heterogene Katalysatoren **21**
3.1 Präparation des Trägermaterials 21
3.2 Herstellung geträgerter Clusterkatalysatoren 24
3.2.1 Clustersynthese in einer Magnetronsputterquelle 24
3.2.2 Formung eines Molekularstrahls und dessen Massenselektion 26
3.2.3 Deposition der Nanocluster 28
3.3 Präparation der Referenzsysteme Pt_{Poly} und Pt(111) 32

4 Instrumentelle Methoden **35**
4.1 Photoelektronenspektroskopie 35
4.2 Augerelektronenspektroskopie 39
4.3 Beugung niederenergetischer Elektronen 40
4.4 Temperaturprogrammierte Desorption 42
4.5 UV/Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion 45

5 Untersuchungsergebnisse **47**
5.1 Validierung der HD-Zelle durch die Referenzsysteme Pt_{Poly} und Pt(111) 47
5.1.1 Gaszusammensetzung über einer polykristallinen Platinprobe 47
5.1.2 Einfluss der Partialdrücke von O_2 und CO 49
5.1.3 Einfluss der Temperatur 50
5.2 Katalyse der CO Oxidation durch Pt_{10} 54
5.2.1 Einfluss der Partialdrücke von O_2 und CO 55
5.2.2 Einfluss der Temperatur 56
5.2.3 Vergleich des Systems vor und nach der Reaktion 60

5.2.4 Reaktionsmechanismen der CO Oxidationen 69

6 Fazit und Ausblick **77**

Danksagung **ix**

Literatur **xviii**

Anhang **xix**

1 Einleitung

Katalyse ist essentiell in chemischen und biologischen Prozessen. Besonders Nanocluster, die aus einigen wenigen Atomen oder Molekülen aufgebaut sind, legen ein katalytisches Verhalten an den Tag, welches sich nicht mit ihrer Teilchengröße skalieren lässt.[1] Es lassen sich daher viele Beispiele finden, die belegen, dass mikroskopisch aktive Zentren den maßgeblichen Beitrag zur katalytischen Aktivität liefern.[2–5] Zwei bemerkenswerte Beispiele für bisher energieintensive Reaktionen seien an dieser Stelle erwähnt. Cluster aus vier Kupferatomen vermögen die Reduktion von CO_2 signifikant zu katalysieren,[6] während auf Siliziumdioxid abgeschiedene Eisenatome eine vielversprechende Aktivierung des reaktionsträgen Methans herbeiführen können.[7] Dieses einzigartige Verhalten von Clustern kann daher eine ressourcenschonende Rolle für zukünftige industrielle katalytische Prozesse spielen. Als mögliche weitere Anwendungsgebiete sind die Photokatalyse[8–10] oder die Wasserstoffgewinnung bei der Wasserspaltung zu nennen.[11, 12]
Die wahrscheinlich am intensivsten untersuchte heterogen katalysierte Reaktion ist die CO-Oxidation durch Sauerstoff auf Metallen der Platingruppe. Üblicherweise verläuft die Reaktion nach dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus (LH), der von einer Adsorption der beiden Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche ausgeht. Folglich kann die höchste Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden, wenn die Bedeckung der Oberfläche von Sauerstoff θ_{O} und Kohlenstoffmonoxid θ_{CO} gleich groß sind. Die mechanistischen Grundlagen dieser Reaktion wurden bereits extensiv untersucht und für saubere kristalline Katalysatoroberflächen verstanden.[13–15] Unter besonders sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen kann die Oberfläche als Sauerstoffreservoir fungieren und ein nach Mars-van Krevelen benannter Mechanismus (MvK) läuft ab.[16] Ist CO als adsorbierte Spezies CO^* am Reaktionsmechanismus beteiligt, wird von einem MvK-LH ausgegangen, während die direkte Oxidation aus der Gasphase als MvK-Eley-Rideal Mechanismus bezeichnet wird. Entstandene Sauerstofffehlstellen können dabei fortlaufend durch eine dissoziative Sauerstoffadsorption aufgefüllt werden. Der MvK Mechanismus tritt üblicherweise auf, wenn die Katalysatoroberfläche aus Oxiden besteht, auf denen Atome oder Nanopartikel abgeschieden worden sind.[17–19]
Ebenso wurde das Potential von Platinnanoclustern als CO-Oxidationskatalysatoren unter hochdefinierten Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) bereits untersucht. Temperaturprogrammierte Reaktionsexperimente (TPR) von auf Magnesiumoxid abgeschiedenen Pt_n-Clustern (mit n=4, 8, 11, 13, 15, 18, 20) zeigten unter UHV-Bedingungen, dass die gebildete Menge an CO_2 pro deponiertem Platinatom sehr stark mit der Clustergröße variiert.[20] Ein ähnliches Verhalten ist für Platincluster auf Titandioxid bekannt. Hierbei wurde mithilfe der gleichen Untersuchungsmethode festgestellt, dass kleine Cluster mit n=9, 12 und 13 Atomen die größte Desorptionsrate an CO_2 bei 225 und 275 K zeigen. Werden größere Cluster in der TPR untersucht (n=19, 29) eröffnet sich ein

weiterer Reaktionskanal der zu einer Desorption bei 320 bis 340 K führt.[21] Neben der Größe des katalytisch aktiven Clusters spielt die Wahl des Trägermaterials, speziell dessen Oxidationszustand, eine wesentliche Rolle bei der Katalyse. Die Ergebnisse der CO Oxdiation von Pt_7-Clustern auf TiO_2(110) unterstreichen die Notwendigkeit von Oberflächensauerstoff während der Reaktion. Während stark reduziertes Titandioxid die Oxidation nahezu ausschaltet, erhöht ein nur schwach reduziertes Substrat die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 um zwei Größenordnungen. Bonanni et al. führten diesen Befund auf die Konkurrenz zwischen der CO Oxidation und dem Ausheilen von Sauerstoff-Leerstellendefekten zurück.[22]
Vornehmlich werden Studien von massenselektierten Subnanometer-Clustern auf definierten Substraten unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt. Dadurch werden Effekte, die durch die Reaktionsatmosphäre oder einen höheren Umgebungsdruck resultieren, selbst vernachlässigt. Dazu gehören beispielsweise Rekonstruktionen durch Wechselwirkung mit den Reaktanden, Koagulation von katalytischen Zentren[23–25] sowie Katalysatorverluste über die Gasphase.[26] Dabei ist es jedoch von größter Wichtigkeit, diese Effekte zu untersuchen und besser verstehen zu können, sobald Clusterkatalysatoren in der Technologie ihre Anwendung finden. Nur so ist es möglich herauszufinden, ob mikroskopische Cluster entsprechende Reaktionen effizienter als ihr jeweiliges Festkörper-Pendant katalysieren. Als wesentliche Herausforderung bei der Untersuchung definierter Clusterkatalysatoren unter „Realbedingungen“ stellt sich deren geringe Oberflächenkonzentration heraus, die häufig deutlich unter einer Monolage an Katalysatormaterial liegt. Die Sensitivität der Messmethode ist daher von entscheidender Bedeutung für den vorliegenden experimentellen Aufbau. Gleichmaßen muss dieser auch Verunreinigungen der Umgebung vom eigentlichen Reaktionsgeschehen abgrenzen, um die geringen Produktbildungsraten nicht zu verfälschen.
Als besonders oberflächensensitive Methode werden Röntgenphotoelektronenspektroskopie bei erhöhtem Druck (NAP-XPS),[27] polarisationsmodulierte Infrarotreflektionsabsorptionsspektroskopie (PM-IRRAS),[28] Summenfrequenzmischungs-Spektroskopie (SFG),[19, 29] oder Hochdruck-Rastertunnelmikroskopie (HP-STM)[30] eingesetzt, um Studien unter realistischen Reaktionsbedingungen durchzuführen. Diese geben wertvolle Informationen zum Mechanismus, zu Oberflächenintermediaten und zum Zustand des Katalysators vor und nach der Reaktion. Dennoch bleibt bei der alleinigen Verwendung obiger kostenintensiver Methoden die Zusammensetzung der Gasphase unbekannt. Daher ist die Verwendung der zeitaufgelösten, quantitativen Massenspektrometrie geeignet.[31] Diese analytische Methode hat den Vorteil, dass ein breites Spektrum an Reaktanden identifiziert werden kann und es eines geringeren experimentellen Aufwands bedarf. Mit einem geeigneten Probenentnahmesystem, z.B. einer Kapillare in direkter Nähe zur Katalysatoroberfläche, ist eine Untersuchung der Gasphase bei höheren Drücken (über 1 atm) möglich.[32–34] Ein solches Funktionsprinzip erlaubt eine lateral-aufgelöste massenspektrometrische Untersuchung, wodurch reaktivitätsbezogene Landkarten von katalytisch-heterogene Oberflächen erstellt werden können.
Um vollständige katalytische Studien von Nanoclustern durchzuführen, wird ein Vielzahl an Methoden benötigt, die unter UHV- oder definierten Atmosphären arbeiten. Ein solcher Gesamtaufbau beinhaltet die Substratpräparation, die Katalysatorsynthese, die Reaktionzelle unter atmophärischen Drücken sowie ergänzende Analysemethoden. Bedingt durch diese Komplexität sind nur wenige Arbeiten zu Studien an Nanoclustern als Modellkatalysatoren unter realistischen

Tabelle 1.1: Überblick von Hochdruckzellensysteme zur katalytischen Untersuchung von abgeschiedenen Nanoclustern auf Oberflächen. Röntgenabsorptionsspektroskopie im streifenden Einfall wird mit GIXAS, wobei Röntgenstreuung im streifenden Einfall mit GISAXS abgekürzt wird. Einschränkungen der Sensitivität beziehen sich ausschließlich auf die spezifische Analyse der Oberfläche.

Referenz	Druckbereich in mbar	Merkmale	Einschränkungen
Cremer[35]	0,1 - 1300	SFG	Zeitauflösung, Sensitivität
Johansson[36]	250 - 5000	Ortsauflösend	Statische Probe
Zhao[37]	10^{-4} - 1000	PM-IRAS	Statische Probe, Sensitivität
Roos[38]	0,01 - 10	Ortsauflösend	p <1 atm, nicht UHV integriert
Watanabe[39]	100 - 200	Austauschbare Probe	Sensitivität, kleiner Druckbereich
Balmes[40]	10^{-9} - 2000	Röntgentechniken	Nicht UHV integriert, Sensitivität
Lee[41]	bis zu 1860	GIXAS, GISAXS	Nicht UHV integriert, Sensitivität
Diese Arbeit	50 - 2000	Austauschbare Probe	Keine weitere *in situ* Methode

Reaktionsbedingungen veröffentlicht worden. In Tabelle 1.1 ist dazu eine Übersicht aufgelistet. Die entwickelte und in dieser Arbeit präsentierte Hochdruckzelle (HDZ) wird in Folge bezüglich ihres Aufbaus detailliert erläutert und mithilfe der platinkatalysierten CO Oxidation als Reaktionssystem eingeordnet. Der realisierte Druck- bzw. Temperaturbereich der Zelle erstreckt sich über 50 bis 2000 mbar respektive 323 bis 673 K. Die effiziente Arbeitsweise des Aufbaus wird durch die Untersuchung einer Pt(111)-Oberfläche bewiesen, wobei als stellvertretender Clusterkatalysator Pt_{10} auf thermisch oxidiertem Titandioxid abgeschieden und dem Verhalten des Festkörpers katalytisch gegenübergestellt wird. Mithilfe von ergänzenden instrumentellen Methoden können fundamentale Unterschiede in der Reaktivität als auch bezüglich des vorliegenden Reaktionsmechanismus identifiziert werden. Die Verwendung der oberflächensensitiven und multifunktionellen Hochdruckzelle im UHV-System der Arbeitsgruppe Schäfer demonstriert die Notwendigkeit von integrierten Experimenten an Modell-Clusterkatalysatoren. Um zukünftig ein möglichst breites Spektrum an Cluster-Substrat-Systemen im Sinne der Katalyse chemischer Reaktionen zu prüfen, erscheint dieser universelle Ansatz als besonders vielversprechend.

2 Design des Hochdruckexperiments

Damit abgeschiedene Clusterkatalysatoren auf ihre größenabhängige katalytische Aktivität untersucht werden können, ist eine Vielzahl an Randbedingungen zu erfüllen. Einleitend sind vier wesentliche Aspekte zu nennen: Die Konnektivität zu einem integriertem Ultrahochvakuumsystem muss gegeben sein, um Umgebungseinflüsse auszuschalten. Ebenso ist eine geringe Nachweisgrenze der Reaktanden und Produkte notwendig, da üblicherweise die Oberflächenkonzentration an aktiven Zentren der untersuchten Proben um Größenordnungen geringer ist als in der technischen Katalyse. Dennoch sollte die Reaktionsführung in einem möglichst breiten Temperatur- und Druckbereich möglich sowie eine ausreichende Variabilität in Bezug auf Katalysatorsysteme und Reaktionsteilnehmer vorhanden sein, um ganz unterschiedliche Umsetzungen beobachten zu können. Aus diesen vier Randbedingungen wurde im Verlauf dieser Arbeit eine Reaktionszelle entwickelt, welche sich erfolgreich als ergänzende Methode zur katalytischen Charakterisierung von Nanoclustern erwiesen hat. Während dieses Entwicklungsprozesses kristallisierte sich als besonderer Aspekt und Leitgedanke die Systemflexibilität und -multifunktionalität der gesamten Clusterkatalyseapparatur der Arbeitsgruppe Schäfer heraus, wodurch sie im Vergleich zur Literatur (s. Tab. 1.1) besonders besticht.
Die in dieser Arbeit entwickelte Hochdruckzelle (HDZ) besteht aus vier Teilen: der Reaktionszelle (s. Kap. 2.2), dem Gasversorgungssystem (s. Kap. 2.3), der Restgasanalysekammer (RGA, s. Kap. 2.4) sowie einer Druckstufe, die die Verbindung zum integrierten Ultrahochvakuum-System (Kap. 2.1) herstellt. Mit der Vorstellung letzterer wird im folgenden Abschnitt begonnen.

2.1 Das integrierte Vakuumsystem

Das bestehende Ultrahochvakuumsystem, im Folgenden UHV-System genannt, der Arbeitsgruppe Schäfer dient zur Herstellung und Charakterisierung von abgeschiedenen Nanopartikeln unter definierten Bedingungen. Innerhalb dieser Arbeit wurde das in Abbildung 2.1 gezeigte Modell des Systems fortlaufend weiter entwickelt und ergänzt. Die Apparatur lässt in insgesamt fünf Abschnitte gliedern, welche durch Ventile voneinander abgetrennt sind, trotzdem miteinander verbunden bleiben. Die Basisdrücke der jeweiligen Kammern liegen zwischen 10^{-8} mbar und $<10^{-10}$ mbar. Die Vakuumerzeugung erfolgt in nahezu allen Kammern (ausgenommen (2c)) durch eine zweistufige Schaltung bestehend aus einer Drehschieberpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums und einer Turbomolekularpumpe zum Erreichen der jeweiligen Basisdrücke. Die verwendeten Pumpentypen und weitere Details zur Vakuuminfrastruktur des Systems sind im

Anhang A.1 tabellarisch zusammengefasst. Für das Erreichen von Basisdrücken $<1{\cdot}10^{-8}$ mbar wurden entsprechende Kammern über mehrere Stunden bei 423 K ausgeheizt.
In Abschnitt 1a-d befindet sich der Aufbau zur Erzeugung und Abscheidung von massenselektierten Clustern. Das Prinzip der Clustererzeugung in der Quellenkammer (1a) basiert auf einem Magnetronsputter-Prozess. Durch Ionenoptiken und massenselektierende Bauteile in der Quadrupolkammer (1b) und der Deflektorkammer (1c) können Nanopartikel einer definierten Größe auf eine Probenoberfläche in der Depositionskammer (1d) abgeschieden werden. Das Flugzeitmassenspektrometer in (1e) dient zur Überprüfung der Auflösung und Trennung der Clustermassen im Strahlengang. Der Prozess der Clustererzeugung und -deposition sowie die daran beteiligten Bauteile werden in Kapitel 3.2 erläutert.
Zum Einbringen, Lagern und Transportieren von Proben unter UHV-Bedingungen sind die Schleu-

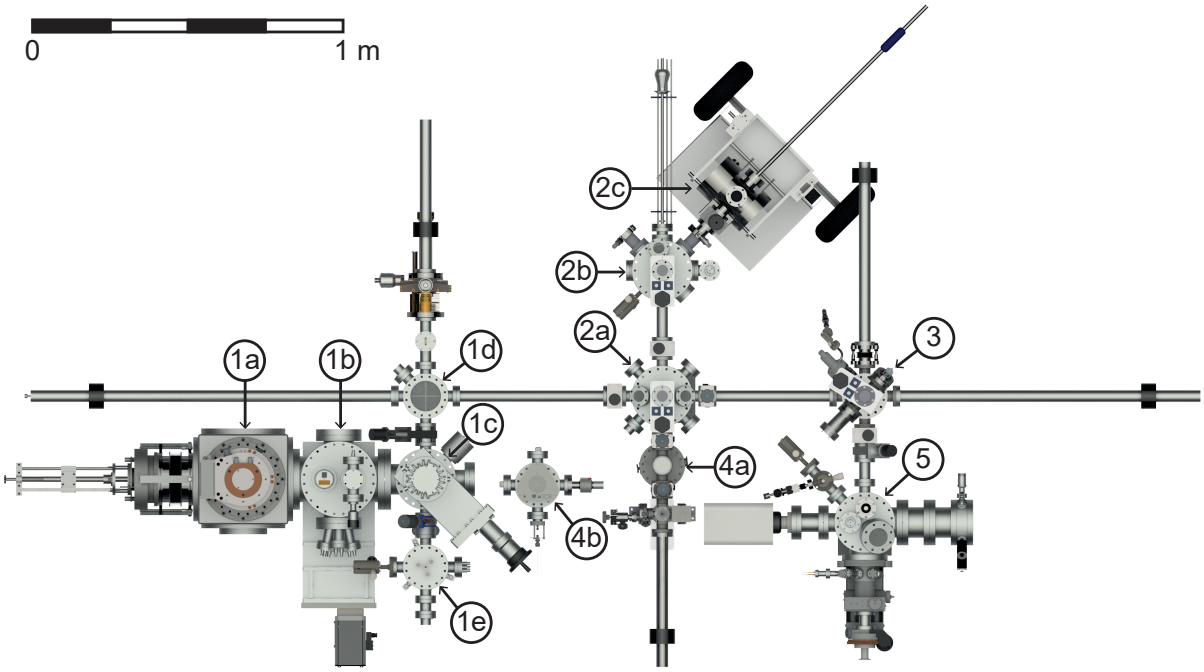

Abbildung 2.1: Das integrierte Vakuumsystem der Arbeitsgruppe Schäfer. Die fünf Abschnitte ermöglichen die Herstellung von größenselektierten Clusterkatalysatoren (1), die Lagerung sowie den Probeneintrag und -transport (2), die Präparation unter UHV-Bedingungen (3), die katalytische Charakterisierung unter atmosphärischen Bedingungen (4) sowie die Analyse mittels oberflächensensitiven Methoden (5).

senkammer (2b), das Probenlager (2a) und die mobile UHV-Kammer (2c) zentral im System verbaut. Durch das Belüften mit N_2 von (2b) ist das schnelle Einschleusen von bis zu acht Proben gleichzeitig möglich (in 2 h auf $5{\cdot}10^{-8}$ mbar). Die mobile Kammer (2c) kann über mehrere Stunden ohne Stromversorgung einen Druck von kleiner 10^{-9} mbar halten und ermöglicht damit den Zugang zu externen Analysemethoden wie zum Beispiel der Photoelektronenspektroskopie im Fachbereich Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt.

In der Präparationskammer (3) können Probenoberflächen durch Edelgas- oder wahlweise Reaktivgassputtern und durch thermische Behandlung gereinigt werden. Ebenso kann diese Kammer genutzt werden, um definierte Oxidschichten zu erzeugen oder deren Reduktion durchzuführen. Eine detaillierte Beschreibung der dabei verwendeten Probenheizung ist in der Literatur[42] zu finden.
Im vierten Abschnitt befindet sich die Hochdruckzelle (4a) und dessen Restgasanalysekammer (4b, RGA). Deren Aufbau und Funktionsweise werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt. Da die Kammer (4b) lediglich zur Gasanalyse verwendet wird, ist diese über eine Kapillare und somit nicht mit Probenzugang am Vakuumsystem angeschlossen.
Die Analysenkammer (5) beherbergt die Oberflächencharakterisierungsmethoden, welche UHV-Bedingungen benötigen. Dazu zählen die temperaturprogrammierte Desorption (TPD), die Augerelektronenspektroskopie (AES) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED). Alle drei Methoden wurden in dieser Arbeit genutzt und werden in Kapitel 4 vertieft beschrieben.
Mithilfe von insgesamt fünf magnetisch-gekoppelten Transferarmen und einem mechanischen Greifarm können die Proben nach deren Eintrag in das System in die gewünschte Kammer verfahren werden. Die gesamte Apparatur erstreckt sich über eine Fläche von etwa 4,5x2 m^2.

2.2 Aufbau der Reaktionszelle und des Probenhalterungssystems

In der sogenannten Hochdruckzelle können deponierte oder präparierte Proben des UHV-Systems in definierter Gasatmosphäre auf ihre chemische Reaktivität untersucht werden. Deren Aufbau sowie der Übergang zur Druckstufe der Zentralkammer ist schematisch in Abbildung 2.2 gezeigt. Die Probe kann zunächst durch den magnetisch gekoppelten Transferarm (7) aus der Zentralkammer (12) in die Zelle eingebracht werden. Mithilfe eines beheizbaren Probentischs (5) wird diese während des Experiments fixiert. Durch eine 6 mm Rohrverschraubung (3) können Gase aus dem Versorgungssystem in die Zelle geleitet werden. Durch die Gasdüse (4) werden die Reaktanden in direkten Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht. Der Abstand von Oberfläche zur Düse sowie der zur Kapillare (1) kann durch zwei individuelle Manipulatoren (2) und (6) eingestellt werden. Die 150 cm lange Kapillare ist mit 1/16” Graphit-Vespel® Ferrule gedichtet und führt Gase in die RGA-Kammer. Der Großteil der Gase verlässt die Zelle jedoch durch den Auslass (8), welcher mit einem Druckregler ausgestattet ist. Dieser gewährleistet einen konstanten und einstellbaren Zelldruck von 50 bis 2000 mbar. Durch das Schieberventil (9) kann die Druckstufe während des Experiments abgetrennt werde, um den mithilfe der Kaltkathode (10) gemessenen Basisdruck beizubehalten. Die Zeit, welche benötigt wird, um die Zelle nach beendeter Reaktion auf den Basisdruck von $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ mbar zu evakuieren, beträgt sechs Stunden. Die Druckstufe ist zur Zentralkammer durch ein weiteres Schieberventil an Position (12) abgetrennt.
Der gewählte konzentrische Aufbau der Gasentnahme durch die Kapillare und der Gaszufuhr durch die Gasdüse hat drei Vorteile. Zum einen wird durch die kleine Kapillaröffnung das Probenvolumen klein gehalten. Zum anderen führt der geringe Innendurchmesser der Kapillare zu einem großen Druckabfall von Hochdruckzelle zur RGA-Kammer, der für den Betrieb letzterer notwendig ist. Die Charakterisierung des Druckabfalls ist in Kapitel 2.4 vertieft. Als dritten Vorteil

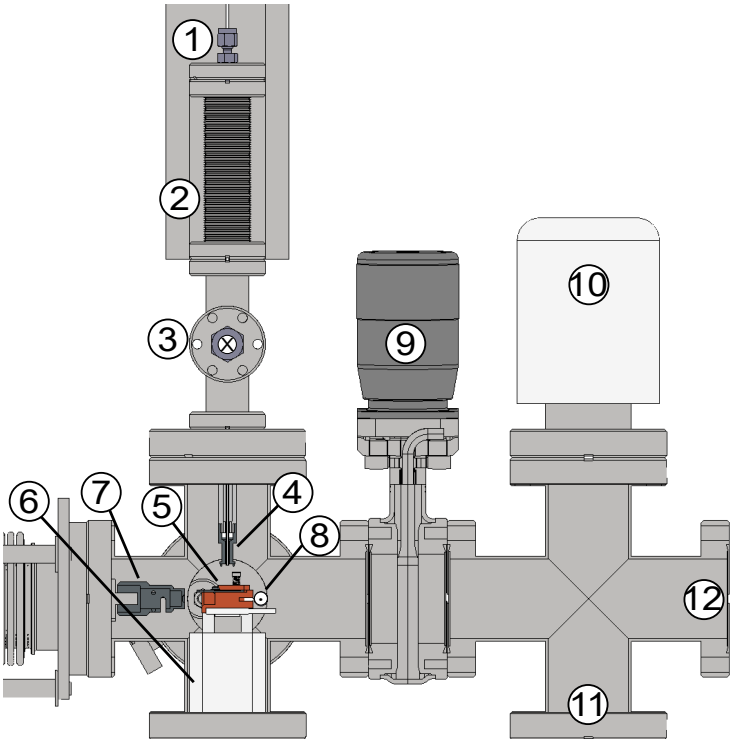

Abbildung 2.2: Der schematische Aufbau der Hochdruckzelle. Mithilfe der Kapillare (1) können Produkte und Edukte während der Reaktion an einer beheizten Probe (5) quantitativ analysiert werden. Der Abstand zwischen der Kapillare und der Gasdüse (4) zur Probenoberfläche können durch zwei individuelle Manipulatoren (2) und (6) eingestellt werden. Der kontinuierliche Betrieb der Reaktionszelle wird durch einen Druckregler (8) ermöglicht. Durch den Manipulator (7) kann die Probe durch die Druckstufe (11) zur Zentralkammer (12) des UHV-Systems transferiert werden. Die Druckstufe kann während der Reaktion von der eigentliche Zelle durch ein Schieberventil (9) abgetrennt werden, um den Basisdruck in der Kammer beizubehalten. Dieser kann mit einem Druckmesskopf (10) überwacht werden.

ergibt sich der homogene Zufluss von Reaktandengas im Bereich der Kapillare durch die Düse. Für deren Auslegung wurde sich maßgeblich an der Arbeit von Johansson et al.[36] orientiert. Das detaillierte Modell des Gasentnahmesytems und des Probentischs ist in Abbildung 2.3 im Querschnitt dargestellt. Die Gasdüse (2) ist mit einem M6 Gewinde an einem Rohrstutzen (1) befestigt und kann demnach einfach in Gestalt und Material geändert werden. Für die hier untersuchte Reaktion wurde eine Düse aus Edelstahl (1.4301) verwendet. Im Inneren des Rohrstutzens befindet sich die Zentrierung der kommerziellen Kapillare ((3), *J&W Fused Silica deactivated*, ID=0,05 mm, AD=0,36 mm). Dieses Modell eignet sich speziell für Hochtemperaturanwendungen bis 723 K und bietet ein temperaturstabiles Retentionsverhalten über eine große Zeitspanne.[43] Mithilfe des Mikrometermanipulators ((2), Abb. 2.2) kann der Abstand d_{Kap} zwischen Kapillare und Probenoberfläche mit einer Auflösung von 0,1 mm im Bereich von 0,1 bis 4,0 mm eingestellt

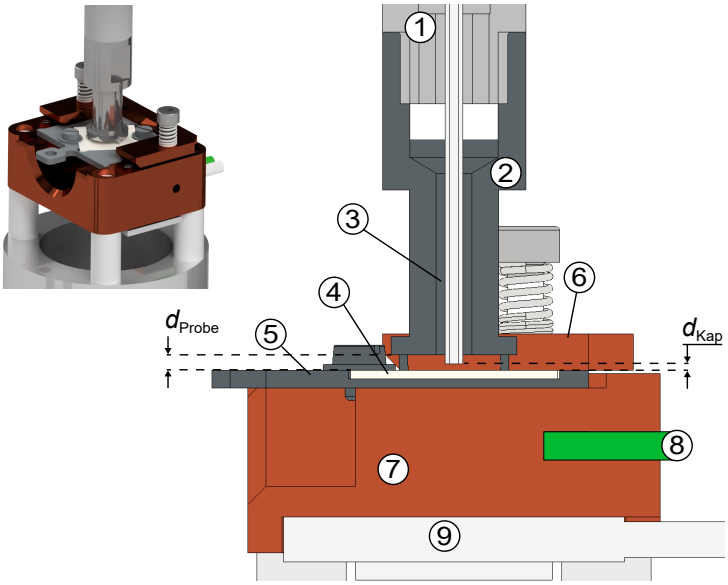

Abbildung 2.3: Die Querschnittdarstellung des Messaufbaus. Im einstellbaren Abstand d_{Kap} entnimmt die Kapillare (3) kontinuierlich die Gaszusammensetzung über der Probenoberfläche. Die Reaktanden werden durch die konzentrische Gasdüse (2) zugeführt, welche im Zentrum die Kapillare beheimatet. Die Düse ist an einem 6 mm Edelstahlrohr (1) befestigt. Der Probenhalter (5) wird durch die Klammer (6) auf den beheizten Probentisch (7) angedrückt und befindet sich im Abstand d_{Probe} zur Gasdüse. Die Temperatur des Tischs wird mithilfe eines Typ-K-Thermoelements (8) und einem AlN-Heizelement (9) gemessen und eingeregelt. Ein Überblick der schematischen Messanordnung ist im linken Bildausschnitt gezeigt.

werden. Damit die Fluiddynamik bei Messung unterschiedlich dicker Proben keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, muss der Abstand d_{Probe} zwischen Gasdüse und Probenoberfläche möglichst reproduzierbar angefahren werden können. Dazu befinden sich an der Düsenunterseite drei Abstandshalter mit einem Durchmesser von 0,5 mm und einer Länge von d_{Probe}=0,5 mm. Letztere wurde basierend auf Ergebnissen von Simulationen numerischer Strömungsmechanik (engl. *computational fluid dynamics*, CFD) und der Literatur[44] für einen Gesamtgasfluss von 50 sccm durch die Düse gewählt. Durch die Kombination dieser beiden Designparameter kann die Rückdiffusion des Produktgases von außerhalb des untersuchten Bereichs in das Probenvolumen aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden. Der Träger (5) und die darauf befestigte Probe (4) (vgl. Abb. 3.1) wird mithilfe der Klammer (6) auf dem Probentisch (7) während der Reaktion und Transferoperationen fixiert. Dieses Halterungssystem hat den Vorteil, dass Proben verschiedenster Formen, Dicken und Materialien mit dem vorgestellten Messaufbau vergleichbar untersucht werden können. Der Probentisch wurde aus einer Kupferberylliumlegierung (2.1247) gefertigt, um zum einen einen möglichst guten thermischen Kontakt zur Probe herzustellen und zum anderen eine höherer mechanische Stabilität sowie geringere Oxidationsempfindlichkeit verglichen mit reinem Kupfer zu erhalten. Durch den Aluminumnitridheizer ((9), *Watlow Ultramic CER-1-01-00097*) kann der Probentisch auf bis zu 673 K temperiert werden. Der

Heizer hat eine Gesamtleistung von 155 W und eine Heizfläche von 1 cm^2. Damit ergibt sich verglichen mit anderen keramischen Widerstandsheizern eine hohe flächenbezogene Leistungsdichte von 155 W cm^{-2} (vgl. BN-Heizer 35 W cm^{-2}). Die Temperatur des Probentischs kann mit einem Thermoelement ((8), Typ-K) gemessen und mit einem Temperaturregler der Firma *Schneider Electric Automation GmbH* (Modell: *Eurotherm 3216*) eingestellt werden. In Vorversuchen wurde eine Temperaturkalibrierung unter Argonatmosphäre (1000 mbar) durchgeführt. Dazu wurde ein Träger mit einer Edelstahlprobe, welche ein punktgeschweißtes Thermoelement (Typ-K) auf der Oberfläche besitzt, in der Probenposition platziert. Diese Messstelle wurde gegen die Temperatur T_{Tisch} von 323 bis 673 K kalibriert. Die Ergebnisse sind im Anhang (Abb. A.1) dieser Arbeit hinterlegt. Alle nachfolgenden Angaben der Probentemperatur beziehen sich demnach auf den so kalibrierten Wert.

2.3 Das Gasversorgungssystem

Das Gasversorgungssystem erlaubt die Zufuhr von bis zu drei verschiedenen Gasen in die Hochdruckzelle. Zusätzlich ermöglicht es die Regulierung der Gaszusammensetzung, des Gasflusses und des Zellendrucks. Das Fließschema in Abbildung 2.4 zeigt die dazu verwendeten Komponenten in einer schematischen Darstellung. Reine Gasleitungen werden darin durch einfache

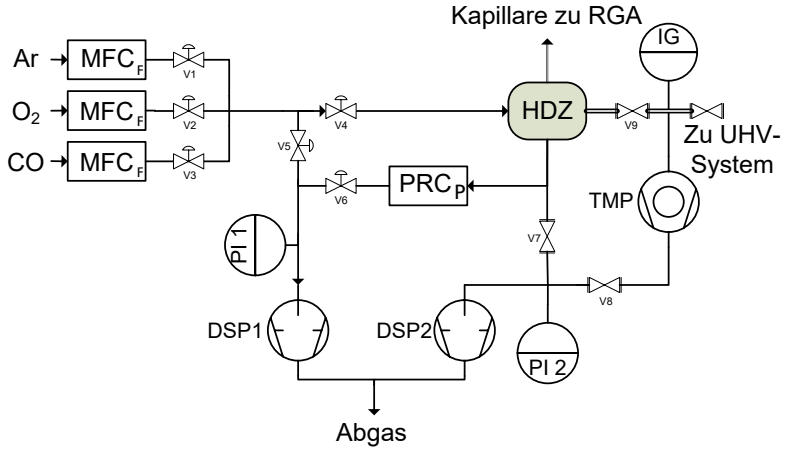

Abbildung 2.4: Das Fließschema der Hochdruckzelle. Drei Massendurchflussregler (MFC) regulieren den Reaktandenfluss in die Hochdruckzelle (HDZ). Der Vorderdruckregler (PRC) sorgt für einen kostanten Druck während der kontinuierlich betriebenen Reaktion. Die Drehschieberpumpe 1 (DSP1) dient zum Spülen der Gaszuleitungen und als Absaugung des PRCs. Mit einer zweiten Drehschieberpumpe (DSP2) und einer Turbomolekularpumpe (TMP) kann die HDZ über die Druckstufe evakuiert werden, um eine Verbindung zum integrierten Vakuumsystem zu ermöglichen.

Linien dargestellt, wohingegen Verbindungen von Rezipienten doppelt gezeichnet sind. Durch Pfeile ist der Gasfluss während eines Hochdruckexperiments verdeutlicht. Mithilfe der drei Massendurchflussregler (MFC, engl. *mass flow controller*, *Bronkhorst F-201CV-100-RAD-33-V*) kann

der individuelle Fluss der Gase zwischen 0 und 50 sccm variiert werden. Als Reaktandengase wurden in dieser Arbeit Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff verwendet. Als dritte Komponente wurde Argon beigemischt, um konstante Flussbedingungen zu erhalten. Für die Kalibrierung des Restgasanalysators wurde anstelle von CO Kohlenstoffdioxid angeschlossen und entsprechend eingeleitet. Vor jedem Experiment werden alle Versorgungsleitungen durch eine Drehschieberpumpe (DSP1, 1,5 $m^3\,h^{-1}$) evakuiert und dreimal mit der später zu dosierten Gasmischung gespült. Die gasführenden Leitungen sind aus Edelstahl (1.4435) gefertigt und können mithilfe von Membranbalgventilen (V1-6) der Firma *Swagelok* (Modell: *SS-6BG-MM*) geschlossen werden. Wird für den Reaktionsbetrieb das Gasgemisch eingeleitet und der Solldruck p_{HDZ} schließlich erreicht, sorgt der Vorderdruckregler (PRC, engl. *pressure regulated controller*, *Bronkhorst P-702CV-6K0ARAD-33-V*) für einen konstanten Gesamtdruck. Der Arbeitsbereich des Reglers liegt zwischen 50 und 2000 mbar. Für die Füllung des Zellvolumens von 1,14 L bei 1000 mbar werden 23 Minuten benötigt. Der Abgasstrom des Druckreglers wird mithilfe der Pumpe DSP1 abgepumpt. Durch die Kapillare gelangt ein kleiner Teil des Gasgemischs in die RGA-Kammer. Um nach der Reaktion wieder UHV-Bedingungen herzustellen, wird zunächst mithilfe einer Drehschieberpumpe (DPS2, 10 $m^3\,h^{-1}$) die Hochdruckzelle bis in den Bereich des Feinvakuums evakuiert. Darauf wird das Schieberventil (V9) zur Druckstufe geöffnet und durch die Turbomolekularpumpe ein Ultrahochvakuum erzeugt. Die Drücke können während der beschriebenen Vorgänge mit Pirani- (PI, engl. *Pirani indicator*) und in der Druckstufe mit einem Kaltkathoden-Druckmessumformer (IG, engl. *ion gauge*) verfolgt werden.

2.4 Analyse der Gaszusammensetzung

Der in Kapitel 2.2 beschriebe Aufbau leitet mithilfe einer Kapillare das Gasgemisch aus Reaktanden, Produkt sowie Inertgas in die Restgasanalysenkammer (RGA-Kammer). Ein Modell dieser Kammer ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Gase werden gemäß einer Abbildung 2.2 entsprechenden Durchführung (2) in den Rezipienten (1) eingeleitet. Dort befindet sich der kontinuierlich arbeitende Restgasanalysator (3) der Firma *Pfeiffer Vacuum GmbH* (Model: *Prisma 80 QMS 200*). Dieser basiert auf einem Quadrupolmassenspektrometer, welches Gase mit einem Atom- bzw. Molekulargewicht von 1 bis 80 amu bis zu einer Nachweisgrenze von $1{\cdot}10^{-14}$ mbar analysieren kann. Um im Rezipienten einen Gesamtdruck, welcher einen sicheren Betrieb gewährleistet, von unter $1{\cdot}10^{-4}$ mbar sicherzustellen, befindet sich direkt unterhalb des Analysators eine Turbomolekularpumpe (4). Diese erzeugt einen Basisdruck, der mithilfe eines Kaltkathoden-Druckmessumformer (5) gemessen werden kann, von $1{,}1{\cdot}10^{-8}$ mbar.

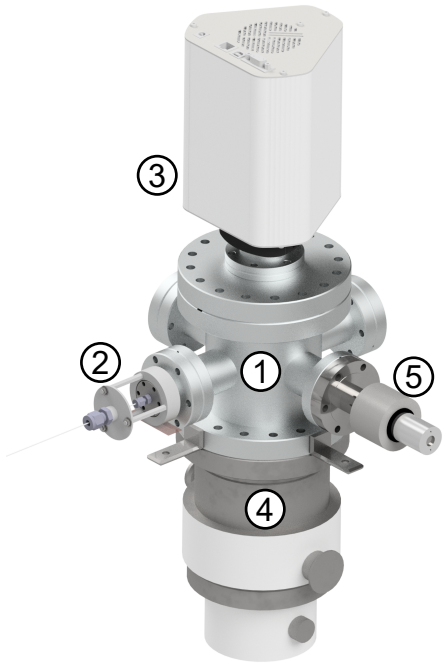

Abbildung 2.5: Das Modell der Restgasanalysenkammer (1) wird mit den Prozessgasen durch die Durchführung (2) versorgt. Zur quantitativen Analyse des Gasgemischs befindet sich ein Restgasanalysator (3) am Rezipienten, welcher mithilfe einer Turbomolekularpumpe auf bis zu $1{,}1{\cdot}10^{-8}$ mbar evakuiert werden kann. Die Drucküberwachung erfolgt durch einen Kaltkathoden-Druckmessumformer (5).

Auslegung der Kapillare Damit die Gasentnahme und -analyse möglichst optimal während der Reaktion erfolgen kann, muss die Kapillare, welche die Hochdruckzelle und mit der RGA-Kammer verbindet, auf die Druckbereiche der Rezipienten abgestimmt und ausgelegt sein. Es ergeben sich folgende zwei Anforderungen: Zunächst darf bei maximalem Reaktionsdruck der Hochdruckzelle p_{HDZ} der maximal zulässige Betriebsdruck p_{RGA} nicht überschritten werden. Ebenso sollte die Strecke, die die Gase in der Kapillare zurücklegen, möglichst gering sein, damit gasspezifische Wechselwirkungen mit der Kapillarinnenwand keine messbare zeitliche Auftrennung des Gasgemischs hervorrufen. Um diese Anforderungen zu erfüllen, können der innere Durchmesser d, die Länge l sowie das Material der Kapillare als Designparameter identifiziert werden. Aufgrund der Reaktionsbedingungen in der Hochdruckzelle wurde letzteres bereits in Kapitel 2.2 festgelegt.
Zur Berechnung der Druckstufe zwischen Hochdruckzelle und RGA-Kammer muss zunächst der Fluss q_{pV} durch die Kapillare bekannt sein. Dieser kann durch das Modell eines langen dünnen Rohres beschrieben werden und gilt für den viskosen und molekularen Flussbereich.[45] Ist

die Saugleistung S bekannt, kann der Druck im Rezipienten durch die Relation $q_{pV} = p_{\mathrm{RGA}} \cdot S$ berechnet werden. Für den Fluss q_{pV} ergibt sich

$$q_{pV} = \frac{\pi}{128\,\eta}\frac{d^4}{l} \cdot \frac{p_{\mathrm{HPZ}}^2 - p_{\mathrm{RGA}}^2}{2} + Z \cdot \frac{\pi\,\bar{c}}{12}\frac{d^3}{l} \cdot (p_{\mathrm{HPZ}} - p_{\mathrm{RGA}})$$

$$\text{mit} \qquad Z = \frac{1 + \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \frac{d}{\bar{c}\,\eta}\bar{p}}{1 + \frac{21}{17}\sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \frac{d}{\bar{c}\,\eta}\bar{p}} \tag{2.1}$$

Dabei bildet der erste Summand von Gl. 2.1 das viskose Flussregime ab, wohingegen der zweite den molekularen Flussbereich erfasst. Zur besseren Beschreibung des Übergangs zwischen den Flussregimen kann der Knudsenfaktor Z eingeführt werden. Dabei entsprechen μ der dynamischen Viskosität des Fluids, $\bar{c}$ der mittlere Teilchengeschwindigkeit und $\bar{p}$ dem arithmetischem Mittel der Drücke p_{HDZ} und p_{RGA}. Bedingt durch die Geometrie des Rezipienten wird eine lokale Saugleistung S in der Nähe des Massenanalysators von $128\,\mathrm{L\,s^{-1}}$ angenommen. Durch eine nummerische Analyse können Werte für l und d variiert und auf ihre Tauglichkeit geprüft werden. In Abbildung 2.6 ist der resultierende Druck p_{RGA} gegen den Eingangsdruck an der Kapillare in der Hochdruckzelle p_{HDZ} für einen Kapillarinnendurchmesser von 50 µm und eine Länge von 150 cm in schwarz aufgetragen. Als Fluid wird Argon bei 298 K angenommen. Unter diesen Randbedin-

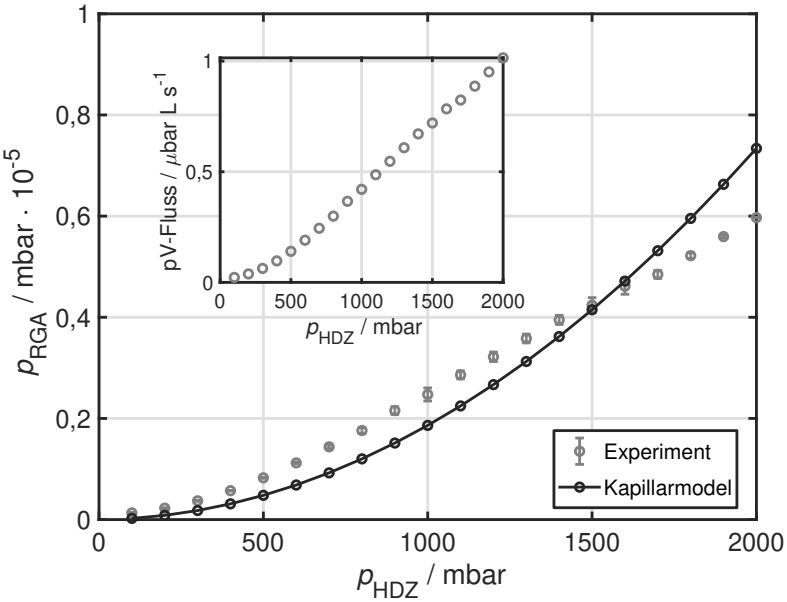

Abbildung 2.6: Der modellierte (schwarz) und der experimentelle Verlauf (grau) des Drucks p_{RGA} in Abhängigkeit des Einlassdrucks der Kapillare p_{HDZ}. Der Vergleich beider zeigt, dass das verwendete Modell geeignet ist, um den Druckverlust in der Kapillare abzuschätzen. Im Ausschnitt ist der experimentelle q_pV-Fluss in Abhängigkeit von p_{HDZ} aufgetragen.

gungen sagt das Modell einen maximalen Druck in der RGA-Kammer von etwa $7{\cdot}10^{-6}$ mbar bei

einem Eingangsdruck von 2000 mbar voraus. Entsprechend ist die Wahl der Paramter d und l geeignet, da die Anforderungen der Druckstufe erfüllt ist. Es besteht zusätzlich ein ausreichender Sicherheitsfaktor zum zulässigen Maximaldruck des RGAs. Dieser relativ große Faktor ist angemessen, um auf für zünftige Reaktionen mit leichteren Reaktanden (z.B. H_2) oder bei höheren Drücken einen sicheren Betrieb zu gewährleisten.
Dem modellierten Druckverlauf der RGA-Kammer sind experimentelle Daten in Abbildung 2.6 gegenübergestellt. Diese wurden mit reinen Argonatmosphäre auf Seiten der Hochdruckzelle bei 293 K von 100 bis 2000 mbar aufgezeichnet. Der Vergleich beider Verläufe zeigt, dass das Modell in diesem Bereich geeignet ist, um den Druck in der RGA-Kammer, als Folge des Druckverlusts in der Kapillare, abzuschätzen. Während das Modell einen Verlauf mit stetig wachsender Steigung vorhersagt, zeigt das Experiment, dass ab etwa 500 mbar Einlassdruck ein linearer Drucksanstieg erfolgt. Diese Diskrepanz kann dadurch begründet werden, dass die Einführung des semiempirischen Knudsenfaktors Z nur für kleine Druckdifferenzen von wenigen Zehn bis Hundert Millibar gültig ist. Werden die Differenzen größer, kann der Übergangsbereich zwischen viskoser und molekularer Strömung nicht mehr entsprechend abgebildet werden. Für eine detailliertere Modellierung müssen rechenaufwändige fluiddynamische Simulationen wie z.B. *Direct Simulation Monte Carlo* (DSMC) herangezogen werden.[46–48] Dennoch bietet das hier gezeigte Modell ausreichend Informationen, um Designparameter zu wählen. Innerhalb des betrachteten Druckbereichs von p_{HDZ} liegt die Abweichung des Kapillarmodells unter 22 %.

Zeitabhängiges Verhalten Zur Prüfung des zweiten Anforderungspunktes der Analyse der Gaszusammensetzung spielt die Verweilzeit bzw. Retentionszeit des Fluids in der Kapillare eine wesentliche Rolle. Um diese zu bestimmen, wurde ein Stoßmarkierungsexperiment durchgeführt. Als Markierung wurde ein spontaner Druckanstieg von 200 mbar in der Hochdruckzelle herbeigeführt und das resultierende Antwortsignal des RGAs gemessen. Die Experimente wurden in reiner Argonatmosphäre für Ausgangsdrücke von 200 bis 1800 mbar bei 293 K durchgeführt. In Abbildung 2.7.a ist der Druckanstieg (schwarz) und das Antwortsignal (rot) exemplarisch gezeigt. In der Vergrößerung ist der Bereich der abfallende Flanke der Stoßmarkierung dargestellt. Der Zusammenhang von Eingangssignal $f(t)$, Antwortsignal $y(t)$ und Verweilzeitfunktion $g(t)$ kann durch die Faltung

$$y(t) = f(t) * g(t) \tag{2.2}$$

beschrieben werden. Somit kann $g(t)$ durch Entfaltung von Eingangssignal und Antwortsignal erhalten werden. Mithilfe der entsprechenden Fouriertransformierten (FT) F und Y im Frequenzraum lässt sich die FT-Verweilzeitfunktion nach

$$G(\nu) = \frac{Y(\nu)}{F(\nu)} \tag{2.3}$$

berechnen. Durch die Rücktransformation in die Zeitdomäne, unter Berücksichtigung des Normierungsfaktor $1/\mathrm{d}t$, welcher der mittleren Abtastrate des Antwortsignals entspricht, kann die Verweilzeitverteilung erhalten werden. Um abschließend die mittlere Verweilzeit zu bestimmen, kann die Verteilung durch eine Gauss-Regression angenähert werden. Die resultierenden mittleren

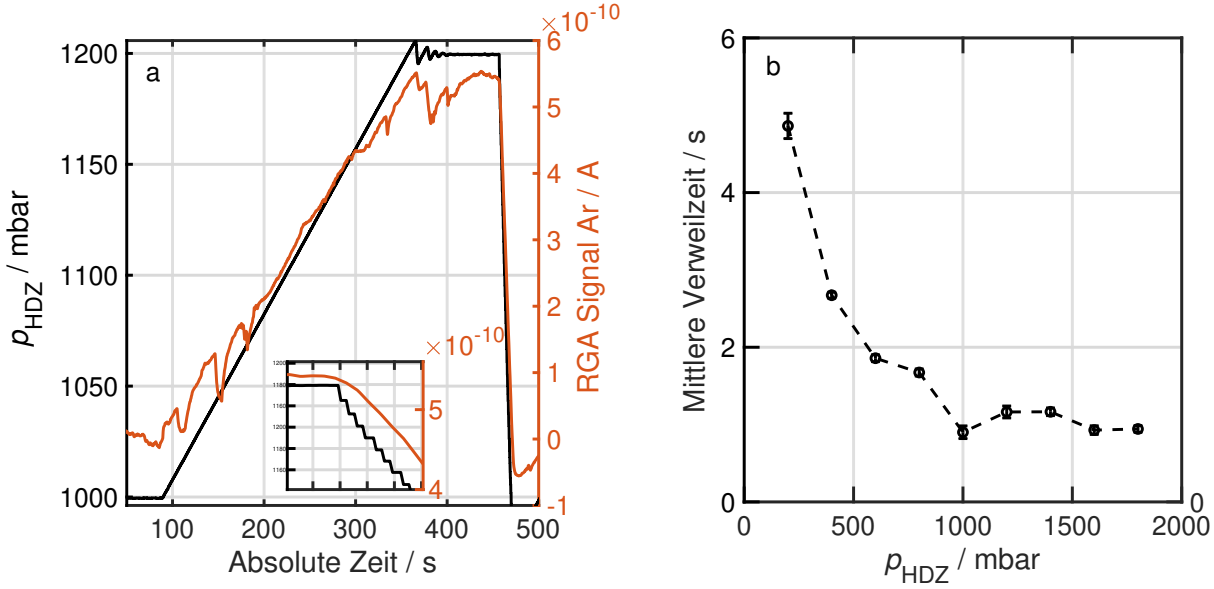

Abbildung 2.7: Zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung wurde eine Druckstoßmarkierung (a) durchgeführt. Das Eingangssignal des Druckanstiegs (schwarz) ist hier zusammen mit dem RGA-Antwortsignal (rot) gezeigt. In der vergrößerten Darstellung ist die abfallenden Flanke der Markierung dargestellt. Darin entspricht ein Teilstrick der x-Achse 1 s. Auf der rechten Seite sind die berechneten mittleren Verweilzeiten für Eingangsdrücke zwischen 200 und 1800 mbar aufgetragen (b).

Verweilzeiten sind in Abbildung 2.7.b gegen den Ausgangsdruck der Hochdruckzelle aufgetragen. Aus der Auftragung wird deutlich, dass im Bereich von unter 1000 mbar die Verweilzeit stetig mit Erhöhung des Drucks von 4,7 auf 0,9 s abnimmt. Über 1000 mbar wird eine in etwa gleichbleibende Dauer von 0,9 bis 1,2 s beobachtet. Für den gesamten untersuchten Druckbereich wird deutlich, dass die Zeit bis der Druckstoß in der RGA-Kammer registriert wird, im wesentlichen durch Retention in der Kapillare entsteht. Die Abtastrate des RGAs von 0,1 s trägt hingegen wenig zur zeitlichen Verzögerung bei. Daher sind der gewählte Aufbau und die Kapillare potentiell geeignet, um Partialdruckänderungen in der Hochdruckzelle während der Reaktion bei Drücken größer 1000 mbar mit einer Retention von etwa einer Sekunde zu detektieren. Speziell für die Untersuchung von oszillierenden Oberflächenreaktionen wie z.B. der CO Oxidation auf Platinoberflächen[49–51] ist die erreichte Zeitauflösung von besonderem Interesse.

Quantitative Analyse Um die Analyse der Gaszusammensetzung quantitativ interpretieren zu können, wurde der Aufbau hinsichtlich der Reaktanden- und des Produktgases für die CO Oxidation kalibriert. Zur Kalibrierung wurde eine Gasmischung aus CO, O_2 und CO_2 in ihren jeweiligen Partialdrücken variiert und die resultierenden RGA-Signale gemessen. Die verwendeten Gase und deren Lieferanten sind in Tabelle A.3 aufgelistet. Alle Messungen wurden mit einer

inerten Probe (d_{Probe}=0,5 mm, d_{Kap}=0,5 mm) bei einer Probentemperatur von 298 K durchgeführt. Temperaturabhängige Messungen der RGA-Signale haben gezeigt, dass keine Korrelation zur Probentemperatur besteht. In Abbildung 2.8 ist die Kalibrierkurve exemplarisch für das Reaktionsprodukt Kohlenstoffdioxid im Partialdruckbereich von 6 bis 90 mbar dargestellt. Die experimentellen Datenpunkte wurden für die spätere Quantifizierung durch ein Polynom vierten Grades genähert. Für die Reaktanden Gase Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff sind die Kalibrierkurven sowie -polynome im Anhang in den Abbildungen A.2 und A.3 hinterlegt. Abschließend zur

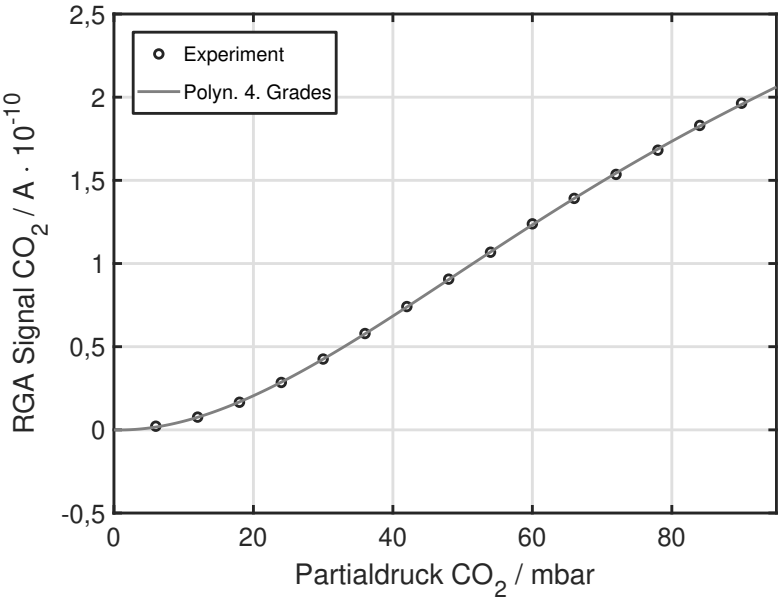

Abbildung 2.8: Kalibrierung des RGA-Signals für Kohlenstoffdioxid. Die Datenpunkte können durch ein Polynom vierten Grades nach $I_{\text{CO}_2} = 2,306 \cdot 10^{-18}$ A mbar$^{-4} \cdot p^4_{\text{CO}_2} - 7,023 \cdot 10^{-16}$ A mbar$^{-3} \cdot p^3_{\text{CO}_2} + 6,989 \cdot 10^{-14}$ A mbar$^{-2} \cdot p^2_{\text{CO}_2} - 1,085 \cdot 10^{-13}$ A mbar$^{-1} \cdot p_{\text{CO}_2} - 1,884 \cdot 10^{-14}$ A beschrieben werden.

quantitativen Analyse der Reaktivität einer Probe muss ein Größe definiert werden, welche deren Vergleich bei unterschiedlichen Anzahlen an katalytisch aktiven Zentren erlaubt. Dazu wird im folgenden die sogenannte Teilchenumsatzfrequenz (engl. *turn-over frequency*, TOF) eingeführt. Zunächst müssen die Stromsignale des Reaktionsprodukts CO_2 in die Partialdruckdifferenz von Einlass und Auslass mithilfe der Kalibrierkurve in Abbildung 2.8 umgerechnet werden.

$$\text{TOF} = r_{\text{CO}_2} = \frac{N_\text{A}\,\dot{V}_\text{Kap}}{\theta_\text{at}\,A_\text{Kap}\,RT} \cdot (p_{\text{CO}_2,\text{aus}} - p_{\text{CO}_2,\text{ein}}) \tag{2.4}$$

Dabei beschreibt $p_{\text{CO}_2,\text{ein}}$ den Eingangspartialdruck bei d_{Kap}=2,5 mm und $p_{\text{CO}_2,\text{aus}}$ den Partialdruck direkt über der Probenoberfläche bei d_{Kap}=0,2 mm. Hierzu werden drei Annahmen getroffen: Erstens, der Volumenstrom $\dot{V}_\text{Kap}$ durch die Kapillare kann mithilfe von q_{pV}/p_HDZ berechnet werden und ist unabhängig von der Gaszusammensetzung. Zweitens, jedes Oberflächenatom ist ein potentiell katalytisch aktives Zentrum. Somit ergeben sich für die hier betrachteten Systeme

Pt(111) ein flächenbezogener Bedeckungsgrad $\theta_{at}=1{,}5\cdot10^{15}\,cm^{-2}$ und für die Clusterprobe Pt_{10} $\theta_{at}=1{,}0\cdot10^{14}\,cm^{-2}$. Und zuletzt drittens, erfasst die Kapillare lediglich Gasteilchen, die einer Fläche ihrer Öffnung entsprechend von der Oberfläche entstammen. Der letzten Annahme sollte aufgrund des endlichen Abstandes von Kapillare zu Probenoberfläche von $d_{Kap}=0{,}2\,mm$ beim Vergleich mit Ergebnissen der Literatur besondere Beachtung geschenkt werden. Für Messungen innerhalb dieser Arbeit spielt diese Annahme jedoch keine Rolle. Um mögliche tagesabhängige Schwankungen des CO_2 Hintergrundsignals als Fehlerquelle auszuschließen, wird die Differenz des Eingangspartialdrucks und des Partialdrucks des Reaktionsprodukts über der Oberfläche gebildet. Durch diesen automatischen Hintergrundabzug lassen sich auch geringe Produktmengen detektieren und somit die TOF quantifizieren. Dieses Vorgehen ist speziell bei Proben mit einer geringen Bedeckung mit katalytisch aktiven Zentren oder langsamen ablaufenden Reaktionen von Nutzen.

2.5 Datenakquise und Ablauf des Experiments

Der in den vorherigen Kapiteln beschriebene Aufbau ist in Teilen durch eine computergestützte Messdatenerfassung und Ansteuerung automatisiert worden, um dessen Bedienung vor und während des Experiments zu erleichtern. Die Ansteuerung teilt sich in drei eigenständige und unabhängige Programme auf und ist in Abbildung 2.9 skizziert. Für die Steuerung der Gasver-

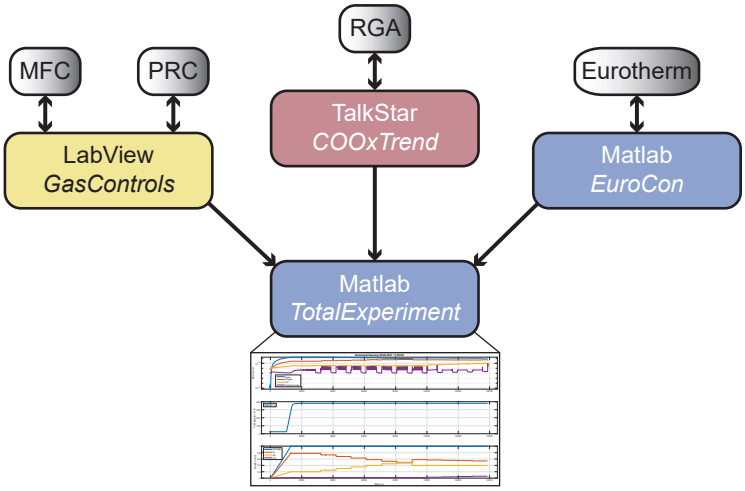

Abbildung 2.9: Graphische Darstellung der Bedienung und Aufzeichnung des Hochdruckzellenexperiments. Die drei unabhängigen Programme regeln die Gasversorgung (*LabView*, gelb), den Restgasanalysator (*TalkStar*, rot) und die Heizungssteuerung (*Matlab*, blau). Alle Daten können nach Beendigung des Experiments mithilfe eines *Matlab*-Codes einheitlich formatiert und zusammengefasst werden.

sorgung wurde für den Massendurchflussregler und den Druckreglers eine Oberfläche basierend

auf der Programmiersprache *LabView* mit dem Namen *GasControls* erstellt. Diese umfasst die Einstellung von Sollwerten, Überwachung von Istwerten, Notabschaltfunktionen, automatische Spülvorgänge sowie eine Aufzeichnungsfunktion. Letztere ermöglicht außerdem die Darstellung des Druck- und des Flussverlaufs. Zur Steuerung des Restgasanalysators wird das vom Hersteller empfohlene Programm *TalkStar* genutzt. Es ermöglicht zusätzlich die Erstellung von individuellen Messvorschriften zur zeitlichen Aufzeichnung von Massensignalen. Die Vorschrift für die Untersuchung der CO Oxidation trägt den Namen *COOxTrend* und zeichnet die Intensitätsverläufe für Ar, O_2, CO und CO_2 auf. Als drittes steuerbares Element lässt sich die *Eurotherm*-Heizungsregelung des Probentisch mithilfe des eigens erstellten *Matlab* Programms *EuroCon* bedienen. Darin können Temperaturprogramme mit bis zu vier Solltemperaturen und jeweils individuellen Heizraten und Haltezeiten erstellt werden. Zusätzlich können die gemessenen Temperaturen und Raten aufgezeichnet und dargestellt werden. Alle restlichen Bauteile wie Ventile, die Manipulatoren für Probentisch und Kapillare sowie der Transferarm werden manuell bedient.
Aufgrund des unterschiedlichen Ursprungs der Messdaten, werden alle Daten, Zeitstempel mit Hilfe des *Matlab*-Codes *TotalExperiment* einheitlich formatiert und in eine Datei für nachfolgende Auswertung zusammengefasst.

Ablauf eines HD-Experiments Bevor das Experiment beginnen kann, müssen Vorbereitungen getroffen werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Zu Beginn werden das Filament des RGAs eingeschaltet und die Probe über den magnetisch gekoppelten Transferarm in die Zelle eingetragen. Anschließend wird die Probe auf dem Probentisch platziert. Zum Spülen der Gasversorgung (s. Abb. 2.4) werden zunächst alle Leitungen mithilfe der DSP1 evakuiert, indem die Absperrventile V1-3 hinter den drei MFCs sowie V5 zur Pumpe geöffnet werden. Das Ventil V6 bleibt während des Spülvorgangs geschlossen. Ist der Druck an PI 1 auf $1 \cdot 10^{-2}$ mbar gefallen, kann V5 geschlossen werden und über die Steuerung der MFCs das Spülprogramm für das jeweilige Gas gestartet werden. Zwischen den Spülvorgängen ist das System über den zuvor erwähnten Ablauf zu entleeren. Bis die Gase in die Zelle eingeleitet werden, bleibt V5 geöffnet, sodass eine Akkumulation von Verunreinigungen verhindert wird. Ebenso kann V6 geöffnet werden. Während des Spülvorgangs kann parallel die Einstellung des gewünschten Temperaturprogramms im Matlab Interface EuroCon vorgenommen werden. Im nächsten Schritt wird die Probe auf den Abstand d_{Probe} gebracht. Die Kapillare verbleibt zunächst in ihrer Ruheposition auf $d_{\text{Kap}} = 2{,}5$ mm. Alle Aufzeichnungen (Temperatur, Druck und Gasflüsse, RGA-Signale) werden über ihr jeweiliges Programm gestartet und das Ventil zur Druckstufe wird geschlossen. Nachdem V5 geschlossen und V4 geöffnet wurde, können die MFCs und der Druckregler auf ihre Sollwerte eingestellt werden. Erreicht der Druck in der HDZ etwa 80 % des Solldrucks, kann die Temperaturrampe ebenfalls gestartet werden. Der Abstand d_{Kap} wird im Anschluss auf 0,2 mm eingestellt. Zur Messung der Zusammensetzung des Gasgemischs vor der Reaktion auf der Oberfläche wird die Kapillare nach halber Haltezeit des jeweiligen Temperaturschritts für fünf Minuten in ihre Ruheposition ($d_{\text{Kap}} = 2{,}5$ mm) gebracht. Ist das Temperaturprogramm beendet, werden alle Aufzeichnungen gestoppt und gespeichert. Die Ventile der Gasversorgung (V1-4) werden geschlossen und die Probe sowie die Kapillare in ihre Ruheposition gebracht. Über den Notausschalter der Steuerungssoftware der Gase können alle Gasflüsse gestoppt werden. Das Filament des RGAs kann ebenso ausgeschaltet

werden. Um das Vakuum für den Transfer der Probe in Richtung des UHV-Systems zu ermöglichen, muss die HDZ wieder auf UHV-Niveau evakuiert werden. Dazu wird zunächst die TMP von der DPS2 durch das Vorvakuumventil V8 getrennt. Damit kann V7 zur HDZ geöffnet werden bis ein Druck von $3{\cdot}10^{-3}$ mbar erreicht ist. Ebenso ist V8 wieder zu öffnen. Die nächsten und letzten beiden Schritte erfordern eine rasche Durchführung. Sobald das Ventil V7 wieder geschlossen wurde, wird der Vakuumschieber V9 zur Druckstufe vorsichtig geöffnet und der Druck an IG beobachtet. Nach wenigen Minuten sollte dieser $1{\cdot}10^{-6}$ mbar unterschritten haben. Ist ein ausreichender Enddruck erreicht, kann die Probe wieder die Hochdruckzelle verlassen.

3 Cluster als heterogene Katalysatoren

Aufgrund ihrer besonderen reaktiven Eigenschaften unterliegen Cluster einem außerordentlichem wissenschaftlichen Interesse. Damit sie als heterogene Katalysatoren an Gasphasenreaktionen teilnehmen können, werden diese meist auf definierten Oberflächen, sogenannten Substraten, fixiert. Diese können den Cluster in seiner Reaktivität beeinflussen,[22, 52] stabilisieren oder destabilisieren,[24, 53] deaktivieren und teilweise auch zu Veränderungen seiner geometrischen Struktur beitragen.[54] Intensive Aufmerksamkeit wurde dem System von Pt_N auf Titandioxidoberflächen geschenkt, da es sich zum einen durch eine starke Wechselwirkung von Cluster und Substrat auszeichnet[55–57] und zum anderen eine große Anzahl an chemischen Reaktionen zu katalysieren vermag. Während jedoch die meisten dieser Studien mit einkristallinen Substraten durchgeführt wurden, orientiert sich das katalytischen System dieser Arbeit am technischen Ausgangsmaterial eines polykristallinen oxidierten Titanblechs. Dieses ist im Vergleich deutlich kostengünstiger und schlägt eine weitere Brücke zu eingesetzten Trägermaterialien der Prozesstechnik. Dieses Kapitel erläutert die Präparation des Substrates sowie die Synthesemethode der monodispersiven Abscheidung der Pt_{10} Cluster. Ebenso werden die Synthesebedingungen und Reinigungsprozeduren von Referenzsystemen protokolliert und überprüft. Die in diesem Kapitel hergestellten Probenoberflächen wurden durch die in dieser Arbeit aufgebauten Hochdruckzelle untersucht. Die Ergebnissen werden in Kapitel 5 vorgestellt.

3.1 Präparation des Trägermaterials

Sämtliche Substrate für die Deposition und Reaktion stammen aus einer Herstellungscharge und wurden einem gleichen Reinigungsprozedere unterzogen. Als Ausgangsmaterial diente ein Titanblech der Dicke von 0,5 mm mit einer Reinheit von 99,995 % (HMW Hauner GmbH). Kurz vor Ihrer Verwendung wurden die einzelne Substrate mit einem Maß von 10x10x0,5 mm^3 in der mechanischen Werkstatt des Fachbereichs gefertigt. Es wurde keine zusätzliche Politur der Oberfläche vorgenommen, wobei mittels Rasterkraftmikroskopie deren mittlere Rauheit auf 1 bis 2 nm bei einem Rauigkeitsfaktor zu 1,04±0,02 bestimmt wurden.[58] Bevor die Substrate ins UHV-System gelangen können, müssen die Proben von löslichen organischen und anorganischen Verunreinigung befreit werden. Dazu wurde eine nasschemische Reinigung erst in Hexan, dann in Acton, gefolgt von Ethanol/Isopropanol (1:1 Gemisch) und schließlich in Wasser für jeweils 10 min im Ultraschallbad durchgeführt. Damit der Eintrag und der Transfer der Proben im integrierten UHV-System möglich ist, müssen diese auf einem *Scienta Omicron flag-style* Probenträger befestigt werden.

Dieser besteht aus einer Legierung von Tantal und 2,5 % Wolfram, um auch bei Präparationen und Reaktionen unter harschen Bedingungen seine Integrität zu wahren und um selbst keine Quelle für Verunreinigung darzustellen. Der Träger wurde auf die gleiche Weise vor der Montage gereinigt wie die Titan-Substrate selbst. Eine Explosionsdarstellung des Systems aus Substrat und TaW-Träger inklusive Schrauben und Unterlegscheiben ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Zur sicheren Befestigung und ausreichendem thermischen Kontakt von Träger zu Substrat wurden beide M1,6 TaW-Schrauben mit einem Drehmomentschlüssel *1431 ESD* der Firma *Wera* mit 10 Ncm festgezogen.

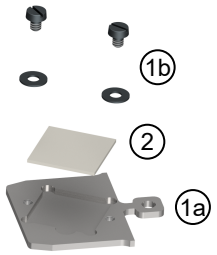

Abbildung 3.1: Befestigung des Substrats (2) auf dem *Scienta Omicron flag-style* Probenträgersystem (1a & b).

Die Präparation der Substrate erfolgte in der Präparationskammer des integrierten Vakuumsystems (vgl. Abb 2.1 in Kap. 2.1). Um einerseits eine saubere und andererseits eine dünne Titanoxidschicht reproduzierbar zu erhalten, wurde eine in der Arbeitsgruppe entwickelte Prozedur verwendet. Diese beinhalte zunächst ein Abbrennen der nativen Oxidschicht des Titans bei 1073 K und einem Basisdruck in der Präparationskammer von $8{\cdot}10^{-9}$ mbar für 10 min. Dabei werden gleichzeitig Kohlenstoffverunreinigungen entfernt. Nach dem Abkühlen auf 773 K wurde die Oberfläche durch einen Sauerstoffpartialdruck von $1{,}5{\cdot}10^{-5}$ mbar für 20 min wieder oxidiert. Nach dem Ablauf der Zeit, wurde die Temperatur für eine Minute weiter gehalten, die Sauerstoffzufuhr jedoch beendet. Abschließend wurde die Probe langsam mit 2 K s^{-1} auf zunächst 653 K und dann Raumtemperatur abgekühlt. Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnte die Sauberkeit der TiO_2-Oberflächen bestätigt werden. Die Analyse der Ti2$p_{3/2}$-Linie in Abbildung 3.2 zeigt, dass neben TiO_2 auch Ti_2O_3 und TiO in geringem Maße entstanden sind. Durch das Anlegen einer Voigt-Funktion für jede Komponente lässt sich das Verhältnis von Ti^{4+}:Ti^{3+}:Ti^{2+} zu 12:3,8:1 bestimmen (TiO_{2-x} mit x=0,175). Der Hintergrund wurde nach Shirley[59, 60] abgezogen. Da die 2$p_{3/2}$-Linie von metallischem Titan im Spektrum nicht vorhanden ist, lässt sich schließen, dass die Oxidschicht auf eine Dicke von mehr als 65,19 Å angewachsen ist (vgl. Beispiel in Kap. 4.1). Ebenso ist aus der Literatur bekannt, dass sich durch die Oxidation von Titan die Sauerstoffzusammensetzung mit der Schichtdicke variiert, wobei TiO_2 die Oberfläche terminiert.[61] Die substoechiometrischen Oxidschichten

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Präparationsvorschrift des Trägermaterials TiO_2.

Reinigungsschritt	Bedingungen	Haltezeit / min
Heizen 1	1073 K bei Basisdruck	10
Abkühlen 1	2 K s^{-1} auf 773 K bei Basisdruck	0
Heizen 2	773 K in $1{,}5{\cdot}10^{-5}$ mbar O_2	20
Heizen 3	773 K bei Basisdruck	1
Abkühlen 2	2 K s^{-1} auf 653 K bei Basisdruck	1

bilden sich in Reihenfolge absteigender Oxidationszahl zum metallischen Festkörper hin aus. Aus dem Energiebereich der Sauerstoff 1s-Linie geht hervor, dass Hydroxyl-Gruppen oder adsorbiertes Wasser nicht auf der Oberfläche vorhanden sind, da nur das für Metalloxide typische Signal bei 530,7 eV vorliegt.[62] Im UPS-Valenzbandspektrum zeigen sich Defektzustände in der Bandlücke bei 0,6 eV. Diese lassen sich auf Sauerstofffehlstellen in der TiO_2-Oberfläche zurückführen.[63] Das Valenzbandspektrum wird in Kapitel 5.2.3 gezeigt und detaillierter diskutiert.

Die Untersuchung mit LEED zeigte keine Reflexe an einer frisch präparierten Probe. Die Oxid-

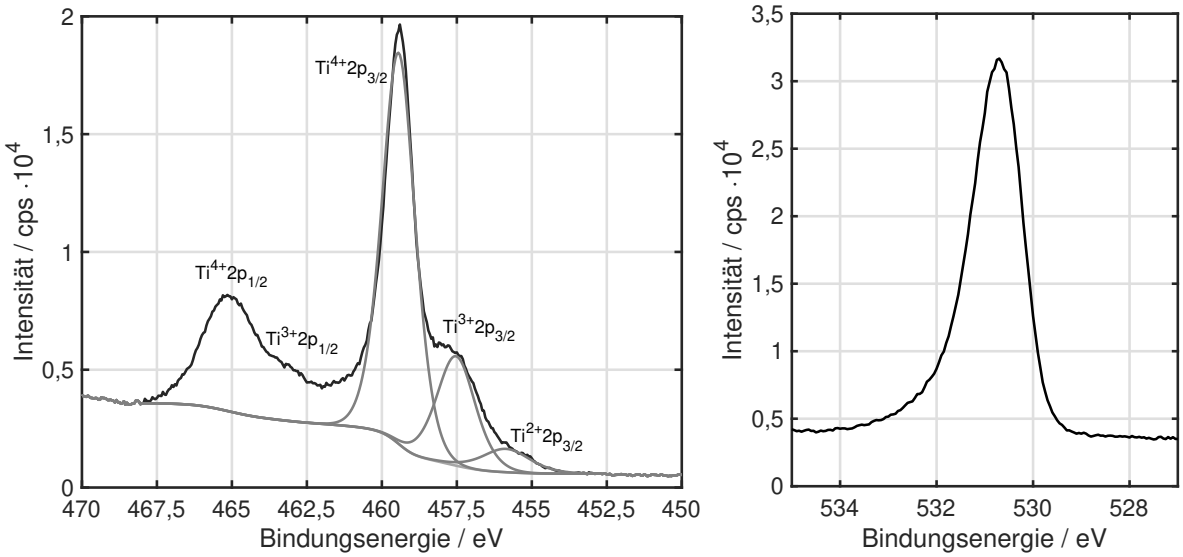

Abbildung 3.2: Die XPS-Spektren der Ti2p- und O1s-Linie nach der Präparation. Zur Quantifizierung der Titanoxidzusammensetzung wurden die $Ti2p_{3/2}$-Linie mit Voigt-Profilen für Ti^{4+},Ti^{3+} und Ti^{2+} approximiert (grau). Die O1s-Linie zeigt ein für Metalloxide typisches Signal bei 530,7 eV.

schicht liegt demnach auf der Oberfläche nicht einkristallin vor. Es konnten mithilfe von Kleinwinkelröntgendiffraktometrie keine Reflexe beobachtet werden, die sich üblichen TiO_2-Modifikationen zuordnen lassen.

3.2 Herstellung geträgerter Clusterkatalysatoren

Die Herstellung des Katalysatorprototyps $Pt_{10}@TiO_2$ fand vollständig im Erzeugungs- und Abscheidungsteil ((1a-e) in Abb. 2.1 in Kap. 2.1) des integrierten Vakuumsystems statt. Aufgrund der Tatsache, dass die Apparatur in der Arbeitsgruppe fortlaufend modifiziert und optimiert wird, beschäftigt sich dieses Kapitel mit deren umfassender Beschreibung. Die folgenden Abschnitte lassen sich in drei Teile gliedern, die die Apparatursegmente zur Clustersynthese, Strahlformung und Massenselektion sowie zur Deposition erläutern. Für die Leserschaft, die stärker ihren Fokus auf die experimentelle Durchführung als auf die apparative Beschreibung legt, können die folgenden zwei Abschnitte übersprungen werden. Die praktischen Arbeitsschritte sowie Parameter, die zur Herstellung des Systems $Pt_{10}@TiO_2$ notwendig sind, sind im Abschnitt *Experimentelle Durchführung* des Kapitel 3.2.3 zusammengefasst.

3.2.1 Clustersynthese in einer Magnetronsputterquelle

Die Erzeugung von Clustern in der Gasphase ist ein erster möglicher Schritt zur Herstellung von wohldefinierten Modellkatalysatoren. Verglichen mit nasschemischen Methoden ist es dort möglich, Cluster aus einer Vielzahl an Materialien herzustellen. Als Beispiele für bisherig synthetisierte Clustermaterialien der Arbeitsgruppe sind Silizium, Eisen, Kupfer, Silber, Zinn (mit diversen Dotierungen), Platin und Gold zu nennen.
Zur Erzeugung kontinuierlicher Molekularstrahlen aus Clustern hat sich die Magnetronsputterquelle (MSQ) bewährt. Sie besitzt gegenüber einer Laserverdampfungsquelle den Vorteil, dass sie über lange Zeiten stabiler und deutlich kostengünstiger betrieben werden kann. Ebenso lässt sie sich aufgrund ihrer Funktionsweise mit einem größeren Spektrum an Materialien betreiben als Ofenquellen, welche durch den Dampfdruck des Ausgangsmaterials limitiert sind.[64] Die Magnetronsputterquelle der Arbeitsgruppe wurde grundlegend im Rahmen der Dissertation von Dr. Stephan Krähling[65] beschrieben und befindet sich in Segment (1a) des Erzeugungs- und Abscheidungsteil der UHV Apparatur (vgl. Abb 2.1 in Kap. 2.1).
Zur Veranschaulichung des Funktionsprinzips der Magnetronsputterquelle ist in Abbildung 3.3 deren schematischer Viertelschnitt gezeigt. Die Quelle wird baulich durch das doppelwandige Aggregationsrohr (1) sowie eine Lochblende (9) zum Vakuumrezipienten abgegrenzt. Der Rohrmantel kann durch kontinuierliche Zufuhr von flüssigem Stickstoff auf etwa 93 K gekühlt werden und dient im Zusammenspiel mit Helium (99,999 %, Westfalen), das von hinten in das Rohr eingeleitet werden kann, zum Abführen der Reaktionswärme während des Clusterwachstums. Der Sputterprozess findet am Quellenkopf (6) statt. Dieser wird durch einen vakuumdichtenden Kunststoffdistanzring (5) zum einen von innen mit Kühlwasser und Strom (3) versorgt und zum anderen galvanisch vom Rest der Apparatur getrennt. Auf dem Kopf festgeschraubt befindet sich das sogenannte *Target* ((7), Pt, 99,95 %, Canadian Maple Leaf Münze). Durch das Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen *Target* (Kathode) und einer ringförmigen Anode (8) kann schließlich eine Gasentladung des über (2) und (8) zugeführten Sputtergases Argon (99,999 %, Westfalen) gezündet werden. Der konzentrische Gaseinlass (8) ermöglicht eine homogene Verteilung des

Sputtergases vor dem *Target*. Um die Ionisationsrate der Argonionen im Plasma zu erhöhen, befinden sich zwei ringförmige Permanentmagnete ((5), epoxid-beschichtetes $Nd_2Fe_{14}B$) innerhalb des Quellenkopfs und erzeugen ein ringförmiges Magnetfeld vor dem *Target*. Dieses lässt im Plasma enthaltene Elektronen sich auf Kreisbahnen bewegen, wobei zusätzliche Argonatome ionisiert werden. Diese Art des Aufbaus hat den Vorteil, dass die Anzahl an Argonionen und damit die

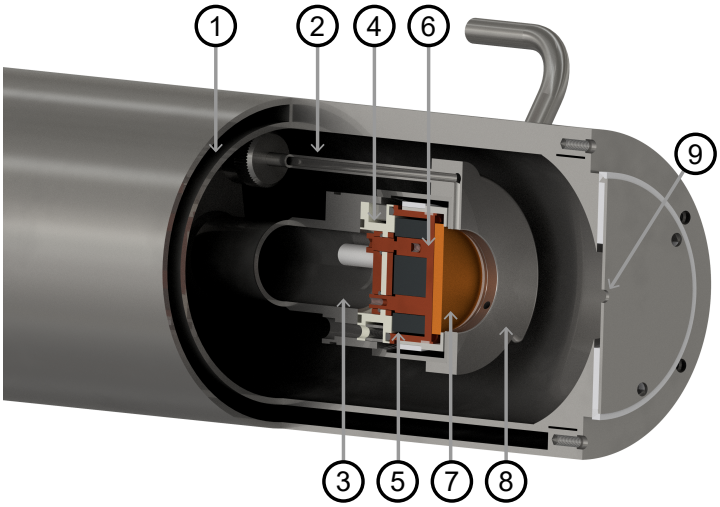

Abbildung 3.3: Viertelschnitt der Magnetronsputterquelle. Die Quelle besteht aus einem doppelwandigem mit flüssigem Stickstoff gekühltem Aggregationsrohr (1), der Sputtergaszufuhr (2) sowie -einlass (8), dem Zuleitungsraum für Kühlwasser und Spannungsversorgung (3), dem Kunststoffdistanzring (4), dem Quellenkopf (6) und Magneten (5) sowie dem *Target* (7). Die kreisförmige Lochblende mit einem Durchmesser von 3 mm ermöglicht die Expansion des Aggregates in das Vakuum der Quellenkammer (10^{-3} mbar).

Sputterate des Materials höher ist, als im Betrieb ohne Magnete. Infolge dessen benötigt die MSQ weniger Sputtergas bei gleichzeitig höheren Sputterraten. Dadurch können Vakuumkomponenten kleiner dimensioniert werden, was wiederum Platzbedarf und Kosten reduziert. Eine umfassende Beschreibung von Quellen basierend auf dem Magnetronsputter-Prinzip ist in der Literatur[66] zu finden.
Durch die auf der *Target*-Oberfläche einschlagenden Argonionen werden Atome aus dieser herausgeschlagen und bilden im Falle von Platin einen Metalldampf. In diesem Aggregat können mehrere Prozesse statt finden, die zum Wachstum von Clustern führen. Im Ausgangsstadium des Wachstumsprozesses liegen hauptsächlich einzelne Metallatome und Edelgase sowie deren Ionen vor. Durch einen Dreikörperstoß von zwei Metallatomen und einem Edelgas findet der erste Aggregationsschritt zu Metalldimeren statt. Aufgrund der mangelnden Freiheitsgrade, die zur Dissipation der dabei frei werdenden Bindungsenergie nötig wären, ist die Gegenwart des Edelgases notwendig. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit und seines inerten Charakters, eignet sich Helium ideal als Thermalisierungsgas während des Clusterwachstums. Für Platincluster zeigt sich besonders, dass die Zufuhr von Helium notwendig ist, um ein entsprechendes

Clusterwachstum zu beobachten. Verarmt der Aggregationsraum zwischen *Target* und Blende an Metallatomen, findet der Prozess der Koagulation von Dimeren untereinander aber auch mit größeren Clustern statt. Durch die Variation der Aggregationslänge kann dieses Wachstum für einen bestimmten Clustergrößenbereich optimiert werden.[67] In diesem Stadium ist das Beiwohnen eines Thermalisierungsgases nicht mehr zwingend notwendig, da ein Cluster mit N Atomen $3N$-6 Schwingungsfreiheitsgrade besitzt, in welche die frei werdende Bindungsenergie dissipiert werden kann. Durch den Überschuss an Sputtergas und dessen Ionen im Aggregat kommt es häufig zur Anlagerung von Ar^+ und des sehr stabilen Ar_2^+ Ions an den Cluster. Für einen noch kleinen Cluster (N<10) trägt das Argonion zur Stabilisierung bei und ermöglicht so eine sukzessive Anlagerung weiterer Atome.[68, 69] Experimente an der verwendeten Clusterquelle mit Krypton und Neon als Sputtergas zeigten, dass die stabilisierende Wirkung und das Haftvermögen des Edelgases an Silberclustern deutliche Auswirkungen auf die resultierende Größenverteilung haben. Als dritter und letzter Mechanismus ist die Koaleszenz zu nennen. Diese beschreibt die Abspaltung von Fragmenten sofern Cluster eine kritische Größe noch nicht erreicht haben. Im entgegengesetzten Fall findet bei Clustern, die einen kritischen Radius überschritten haben, eine weitere Anlagerung statt.[70] Durch die oben beschriebenen Prozesse entstehen während des Wachstumsprozesses geladene aber auch neutrale Cluster. Da aufgrund der ionenoptischen Bauteile zur Massenselektion nur positiv geladene Cluster für den Depositionsprozess genutzt werden können, ist es von Vorteil, in hohem Maße ionisierte Cluster in der Quelle zu generieren. Experimente mit einer Quartzkristall-Mikrowaage zeigten, dass in der verwendete Quelle unter üblichen experimentellen Bedingungen 50 bis 65 % der Cluster geladen sind.[71] Durch die abschließende Expansion in das Vakuum der Quellenkammer (etwa 10^{-3} mbar) durch die Blende werden die Wachstumsprozesse im Reaktionsgemisch gequencht und ein Molekularstrahl bildet sich aus. Mithilfe der folgenden ionenoptischen Bauteile wird dieser bis zur Abscheidung weiter geformt und gefiltert.

3.2.2 Formung eines Molekularstrahls und dessen Massenselektion

Bevor die gewünschte Clusterspezies auf einer Oberfläche abgeschieden werden kann, muss diese aus der Clustergrößenverteilung des erzeugten Molekularstrahls separiert werden. Ebenso ist es notwendig den Strahl auf dem Weg zur Deposition zu fokussieren, da dieser aufgrund der Coulomb-Abstoßung der geladenen Teilchen untereinander divergiert. Die Massenselektion sowie die Fokussierung auf die Probenoberfläche finden im Wesentlichen in der Quadrupolkammer (1b) sowie in der Deflektorkammer (1c) des Erzeugungs- und Abscheidungsteils des UHV-Systems statt (vgl. Abb 2.1 in Kap. 2.1). In diesem Kapitel erfolgt eine grundlegende Beschreibung der verwendeten Segmente. Eine detailierte Beschreibung sowie Diskussion ist der Veröffentlichung *Electrostatic simulation of a complete cluster deposition apparatus* zu entnehmen.[72]
Abbildung 3.4 zeigt den verwendeten Aufbau schematisch zerlegt in seine Einzelkomponenten. An jedes Bauteil kann eine individuelle Gleichspannung, mit Ausnahme des Quadrupols (6), angelegt werden. Direkt nach der Expansion aus dem Aggregationsrohr (1) trifft der Molekularstrahl auf einen Strahlabschäler (2), der leichte Teilchen wie He und Ar vom inneren Kernstrahl aus den schwereren Clustern abtrennt. Ebenso bildet der Abschäler eine Druckstufe zur nächsten Kammer (Quadrupolkammer) aus. Mithilfe der Einzellinse (3) und der Eingangslinse (4)

wird der Molekularstrahl in den Quadrupolmassenfilter ((6), QMF) fokussiert. Als Massenfilter kann das kommerzielle 9,5 mm Tri-Filter-Stabsystem der Firma *Extrel* wahlweise mit 440 oder 880 kHz betrieben werden. Die maximale durchlässige Masse des Filters beträgt im 440 kHz-Betrieb 16000 amu. Im Massenfilter bewegen sich Teilchen nur dann auf stabilen spiralförmigen Bahnen, sofern sie dem eingestellten Masse-zu-Ladungsverhältnis entsprechen.[73] Mithilfe von Pre- (5) und Post-Filtern (7) können die eintreffenden Ionen zusätzlich auf die Mittelachse des Systems fokussiert werden. Die Ausgangslinse (8) am Ende des Filters bündelt den Molekularstrahl

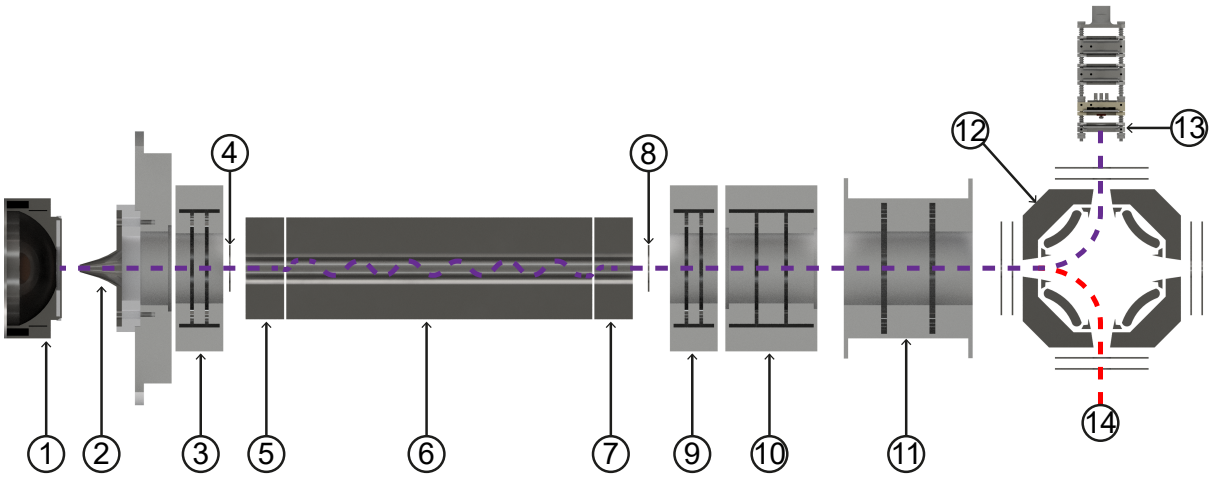

Abbildung 3.4: Schematischer Strahlengang durch die Ionenoptiken. Die Fokussierung und Massenselektion positiv geladener Metallcluster nach Expansion aus dem Aggregationsrohr (1) erfolgt durch einen Strahlabschäler (2), die Einzellinse (3), die Quadrupoleingangslinse (4), den Prefilter (5), den Quadrupolmassenfilter (6), den Postfilter (7), die Einzellinse (9)-(11) und den Quadrupolionendeflektor (12). Der gefilterte Molekularstrahl kann wahlweise auf den Depositionswagen und der Probe ((13), blaue Trajektorie) oder zur weiteren Analyse in das TOF-MS (14) abgelenkt werden (rote Trajektorie)

auf eine Trajektorie in den Quadrupolionendeflektor ((12), QID), wobei die Einzellinsen (9) bis (11) zu Feinjustage des Fokuspunktes verwendet werden können. Damit neutrale Cluster, welche nicht durch den QMF entfernt werden können, nicht auf der Probenoberfläche abgeschieden werden, wird der Molekularstrahl um 90 ° auf den Depositionswagen ((13), blaue Trajektorie) umgelenkt.[74] Dazu wird ein Quadrupolionendeflektor der Firma *Beam Imaging Solutions* (Modell: *QID-900-H*) verwendet. Dieser besteht aus vier Hauptablenkelektroden, die von jeweils zwei Eckelektroden umgeben sind. Durch die Optimierung der elektrischen Potentiale der Bauteile können im verwendeten experimentellen Aufbau Transmissionen von 50 bis 70 % erreicht werden. Durch gezieltes Vertauschen der Polaritäten der Ablenkelektroden kann der gefilterte Molekularstrahl auch in ein Flugzeitmassenspektrometer ((14), TOF-MS, engl. *time-of-flight mass spectrometer*) geleitet werden (rote Trajektorie). Mithilfe dessen wurde die Trennleistung des QMFs in Abhängigkeit der Steigung der Arbeitsgeraden (SKT) überprüft. Diese ist ein Maß für das Transmissionsfenster des Quadrupolmassenfilters. Ein kleiner Wert bewirkt, dass ein größerer

Massenbereich an Clustern den Filter passieren kann, ein großer Wert hingegen, dass sich die Arbeitsgerade dem maximalen Auflösungsvermögen des Stabsystems annähert.[75] Als Zielcluster wurde der Ag_N-Cluster mit $N=13$ gewählt (1404 amu). Durch die Auftragung der normierten Clusterintensitäten gegen die Steigung in Abbildung 3.5 wird ersichtlich, dass mindesten 5,0 SKT eingestellt werden müssen, um den benachbarten Ag_{14} Cluster aus dem Molekularstrahl zu filtern. Der nächst kleinere Cluster Ag_{12} trat im TOF-Spektrum nicht auf.

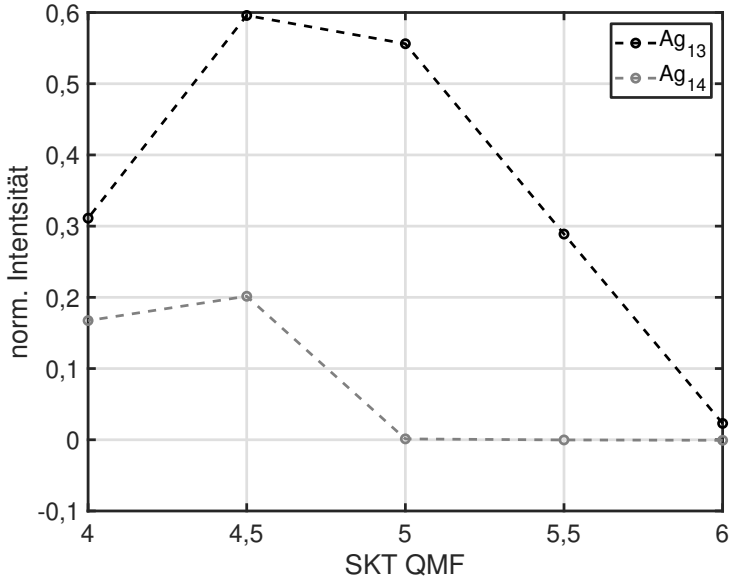

Abbildung 3.5: Überprüfung der Trennleistung des Quadrupolmassenfilters am Beispiel des Clusters Ag_{13}. Die Auftragung der normierten Clusterintensitäten von Ag_{13} und Ag_{14} im TOF-MS zeigen, dass eine Geradensteigung des QMFs von mindesten 5,0 SKT eingestellt werden muss, damit die Deposition von monodispersiven Ag-Clustern erfolgen kann.

3.2.3 Deposition der Nanocluster

Haben die Cluster den Ionendeflektor in Richtung der Depositionskammer verlassen, können diese mithilfe des Depositionswagens auf der Probenoberfläche abgeschieden werden. Der Wagen befindet sich aufgehängt an einem dreiachsigen Manipulationsarm in der Depositionskammer des integrierten UHV-Systems ((1d), vgl. Abb 2.1 in Kap. 2.1). Eine schematische Darstellung dessen in in Abbildung 3.6 gezeigt. Der Depositionswagen besteht aus 6 modular aufgebauten Probenaufnahmen sowie einer 3x3 Strommessfeldanordnung zur Bestimmung des eintreffenden Clusterstrahlprofils.
Damit während der Depositions die Probenoberfläche in einem definiert Bereich bedeckt werden kann, wird eine Maske in Position (1) vor den Probenträger in Position (2) in den Strahlengang gebracht. Die im System verfügbaren Masken besitzen einen kreisrunden Ausschnitt mit 6 bzw. 10 mm Durchmesser. Die vom Rest des Wagens elektrisch isolierte Aufnahme (2) besitzt

einen unterseitigen Stromabgriff aus Kupfer, wodurch der Clusterstrom abgegriffen und gemessen werden kann. Ebenso kann dieser Kontakt verwendet werden, um ein Bremspotential an die Probe anzulegen. Dadurch kann die kinetische Energie der eintreffenden Cluster bestimmt und gegebenenfalls reduziert werden. Zur Strommessung und als Spannungsquelle diente ein Pikometer der Firma *Keithley* (Modell: *617*). Hinter der Probe kann das Strahlprofil durch 9

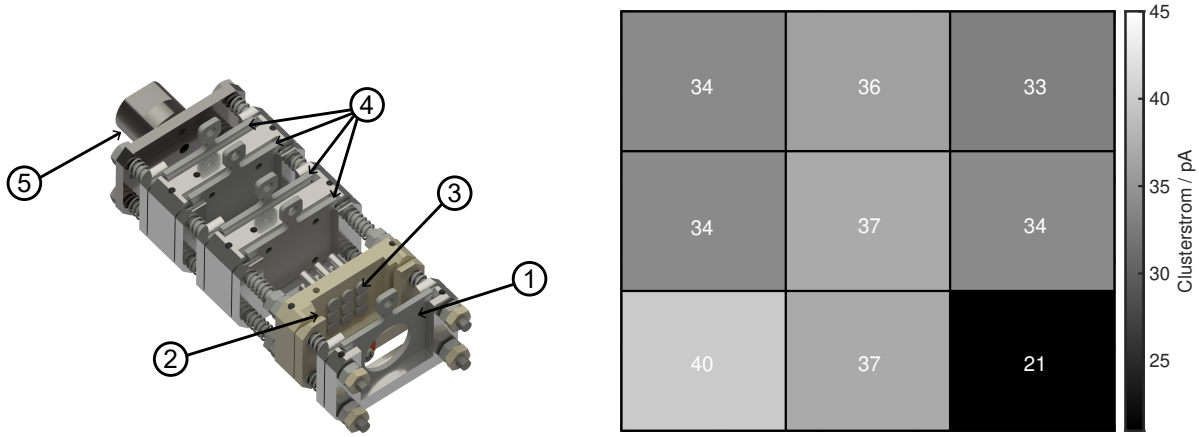

Abbildung 3.6: Die Deposition der Nanopartikel findet mit einer Maske (1) und dem Probenträger in Position (2) statt. Zur Messung der Homogenität des eintreffenden Molekularstrahls befindet sich in direkter Nähe der Probe eine 3x3 Strommessplatten-Anordnung, die den Clusterstrom ortsaufgelöst aufzeichnet (s. rechts). Der Probenwagen kann vier weitere Masken oder Probenträger fassen (4) und ist über die Aufnahme (5) mit einem magnetischen Transferarm verbunden.

individuelle Messfelder (3) ortsaufgelöst vermessen werden (s. Abb. 3.6 rechts). Die Ionenströme I werden durch parallel betriebene Operationsverstärker aufgezeichnet und können in einen Homogenitätsfaktor H umgerechnet werden. Dieser ist ein ortsunabhängiger Indikator für die Homogenität des eintreffenden Clusterstrahls. Der Faktor berechnet sich nach

$$H = 1 - \frac{\langle \Delta I \rangle}{|I_{\text{max}}|} \qquad \text{mit} \qquad \langle \Delta I \rangle = \frac{1}{n^2 - n} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=i+1}^{n} |I_i - I_j| \,, \tag{3.1}$$

wobei n die Anzahl an Messfeldern widerspiegelt und I_{max} den maximalen gemessenen Ionenstrom. Nimmt der Homogenitätsfaktor den Wert Eins an, trifft eine ideal homogene Clusterverteilung auf die Oberfläche. Der Wert von Null markiert den theoretischen Minimalwert des Indikators. Im Grenzfall für $n \to \infty$ und bei einer Gleichverteilung der Ströme auf allen Messplatten strebt H gegen 0,8333. Zur Zwischenlagerung von Probenträgern oder Depositionsmasken besitzt der Depositionswagen vier weitere Halterungen (4). Über die Aufnahme (5) ist der Wagen mit einem xyz-Manipulator der Firma *MDC Vacuum Products LCC* (Modell: *EPSM-4*) verbunden, welcher ebenfalls zur Optimierung der Homogenität des Clusterstroms und des Homogenitätsfaktors entsprechend verfahren werden kann.
Aus dem gemessen Strom I_{dep} während der Deposition kann durch Integration über die Depositionsdauer t_{dep} auf die Menge der auf der Oberfläche abgeschiedenen Cluster bzw. Atome

geschlossen werden. Dabei wird die Annahme getroffen, dass die deponierte Ladung Q_{dep} ausschließlich durch einfach positiv geladene Clusterionen zu Stande kommt. Die flächenbezogene atomare Bedeckung θ_{at} ergibt sich damit zu

$$\theta_{\text{at}} = \frac{N \cdot Q_{\text{dep}}}{eA_{\text{dep}}} \qquad \text{mit} \qquad Q_{\text{dep}} = \int_0^{t_{\text{dep}}} I_{\text{dep}} \mathrm{d}t. \tag{3.2}$$

Dabei repräsentiert A die Depositionsfläche, e die Elementarladung und N die Anzahl an Atomen im deponierten Cluster.

Experimentelle Durchführung Bevor das eigentliche Depositionsexperiment gestartet werden kann, müssen mehrere Vorbereitungen getroffen werden. Zunächst wurden alle Ventile der Vakuumpumpen zu ihren Rezipienten geöffnet, um einen Basisdruck von $<10^{-8}$ mbar herzustellen. Parallel wurde das Kühlwasser des Quellenkopfs und die Flüssigstickstoffkühlung des Aggregationsrohres eingeschaltet. Sobald letzteres eine Temperatur von 93 K erreicht, wurden Helium und Argon mit jeweils 20 sccm für 30 min eingeleitet, um mögliche Verunreinigungen aus der Quelle zu entfernen. Im Anschluss erfolgte das Einschalten der Magnetronsputterquelle sowie aller ionenoptischer Bauteile. In einem ersten Optimierungsschritt wurden insbesondere die Quellenparameter auf maximale Intensität der Clustermasse von Pt_{10} (1950 amu) an einer Messplatte direkt hinter dem Quadrupolmassenfilter getrimmt. Im zweiten Schritt wurden die zur Deposition nötigen Linsen und Bauteile ebenso bezüglich maximaler Clusterintensität auf eine Strommessplatte im Depositionswagen optimiert. Darauf folgte die Messung der Homogenität der Clusterverteilung und eventuell nötige Justage der Umlenkspannungen und der Depositionswagenposition. Als Zielrichtwert wurde ein Homogenitätsfaktor von >0,7 gesetzt. Durch abschließendes Anlegen eines Abbremspotentials konnte die kinetische Energie der eintreffenden Cluster bestimmt werden. Sollte diese mehr als 1 eV pro Atom betragen, muss eine entsprechende positive Spannung an die Probe während der Deposition gelegt werden. Für die hier durchgeführten Depositionen war dies aufgrund der Wahl der experimentellen Parameter nicht notwendig. Sind alle Optimierungen abgeschlossen, kann die zuvor gemäß Abschnitt 3.1 präparierte Probe in die Depositionsposition transferiert werden. Vor die Probe wurde eine Blende mit einer kreisförmigen Öffnung mit 10 mm Durchmesser positioniert. Die Depositionsfläche betrug daher 0,79 cm^2. Als Zielbedeckung wurde eine Atombedeckung von $1 \cdot 10^{14}$ Atome cm^{-2} gewählt. Die dazu üblichen Depositionsdauern betrugen 40 bis 70 min. In Tabelle 3.2 sind repräsentativ für die Deposition einer Pt_{10}@TiO_2-Probe die experimentellen Parameter aufgelistet.

Tabelle 3.2: Parameter zur Deposition von Pt_{10}-Clustern auf dem Trägermaterial TiO_2.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Aggregationslänge	4,2 cm	$U_{\text{Linse}-4}$	-309 V
Ar-Fluss	53 sccm	$U_{\text{QID}-\text{Eingangsplatte}}$	-287 V
He-Fluss	141 sccm	$U_{\text{QID}-\text{Eingangslinse}}$	-255 V
$T_{\text{Aggregationsrohr}}$	93 K	$U_{\text{QID}-\text{C1}}$	-1749 V
Quellenleistung	4 W	$U_{\text{QID}-\text{S1}}$	-884 V
U_{Blende}	10,8 V	$U_{\text{QID}-\text{C2}}$	4 V
U_{Skimmer}	0,8 V	$U_{\text{QID}-\text{S2}}$	-110 V
$U_{\text{Linse}-1}$	12 V	$U_{\text{QID}-\text{Ausgangslinse}}$	-1960 V
$U_{\text{QP}-\text{Eingangslinse}}$	-120 V	$U_{\text{QID}-\text{Ausgangsplatte}}$	-2000 V
$U_{\text{QP}-\text{PreundPostfilter}}$	-97 V	$U_{\text{QID}-\text{Gehäuse}}$	-600 V
$U_{\text{QP}-\text{Float}}$	-144 V	Clustermasse	1963 amu
$U_{\text{QP}-\text{Ausgangslinse}}$	-270 V	Quadrupol-Auflösung	5,5 SKT
$U_{\text{Linse}-2}$	-42 V	Depositionsdauer	55 min
$U_{\text{Linse}-3}$	-90 V	Homogenitätsfaktor	0,86

3.3 Präparation der Referenzsysteme Pt_{Poly} und Pt(111)

Die Präparationen der Platin-Referenzsysteme fanden analog zu der des Trägermaterials in der Präparationkammer des integrierten UHV-Systems statt (s. (3) in Abb. 2.1 in Kap. 2.1). Als Ausgangsmaterialien standen ein Einkristall der (111)-Orientierung (Pt(111), 99,999 %, ⌀10 mm, *MaTeck Technologie & Kristalle GmbH*) und ein polykristallines Pt-Blech (Pt_{Poly}, 0,5x10x10 mm^3, 99,9 %, HMW Hauner GmbH) zur Verfügung. Bevor die beide Proben in das UHV-System eingetragen wurden, erfolgte entsprechend der Prozedur der Ti-Substrate eine nasschemische Reinigung bevor sie auf einem Tantal-Probenträger befestigt wurden (siehe Kapitel 3.1).
Neben den typische Verunreinigungen wie Kohlenstoff und Sauerstoff müssen die Platinoberflächen von möglichen Fremdatomen befreit werden. Dazu wurden zunächst durch Argon-Ionen-Bombardement mit einer Einschlagsenergie von 750 eV und einem Ionenstrom von 8 $\mu A\,cm^{-2}$ für 15 min hauptsächlich Sauerstoffatome und Verunreinigungen durch Kalzium von der Oberfläche entfernt. Zum Entfernen der verbliebenen Kohlenstoffverunreinigungen wurde im Anschluss unter

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Präparationsvorschrift für Pt(111) und Pt_{Poly}.

Reinigungsschritt	Bedingungen	Haltezeit / min
Ar-Bombardement	$1{,}5{\cdot}10^{-5}$ mbar Ar, 750 eV, 8 $\mu A\,cm^{-2}$	15
Heizen 1	940 K in $1{,}5{\cdot}10^{-5}$ mbar O_2	60
Heizen 2	1200 K in $1{,}5{\cdot}10^{-5}$ mbar Ar	15
Abkühlen 1	2 $K\,s^{-1}$ auf 1030 K in $1{,}5{\cdot}10^{-5}$ mbar Ar	1
Abkühlen 2	2 $K\,s^{-1}$ auf 930 K in $1{,}5{\cdot}10^{-5}$ mbar Ar	1
Abkühlen 3	2 $K\,s^{-1}$ auf 630 K in $1{,}5{\cdot}10^{-5}$ mbar Ar	1

$1{,}5{\cdot}10^{-5}$ mbar Sauerstoffatmospähre bei 940 K die Oberfläche für 60 min ausgeheizt. Zur abschließenden Rekonstruktion der (111)-Oberfläche und zur vollständigen Desorption des Sauerstoffs, wurden bei $1{,}5{\cdot}10^{-5}$ mbar Argonpartialdruck die Proben auf 1200 K für 15 min erhitzt. Nach der Rekristallisierungsphase ist es wichtig, dass der Kristall langsam mit etwa 2 $K\,s^{-1}$ abgekühlt wird, da sonst vermehrt Stufenkanten gebildet werden. Diese machen sich im LEED-Muster durch eine Aufspaltung der Reflexe bemerkbar. Dem letzten Heizschritt muss allgemein eine hohe Aufmerksamkeit geschenkt werden. Zum einen darf die Temperatur nicht zu niedrig gewählt werden, da sonst O_2-Adsorbate oder Kohlenstoff verbleiben kann. Zum anderen darf diese nicht zu hoch gewählt sein, da sich dann durch Diffusionsprozesse intrinsische Verunreinigungen wie z.B. Zinn oder Kalzium an der Oberfläche akkumulieren können. Diese Eigenschaft des verwendeten Referenzsystems erforderte eine Entwicklung der Reinigungsprozedur, dessen finale Form in Tabelle 3.3 zusammengefasst ist. Die Aufnahmen der AE-Spektren in Abbildung 3.7 zeigen, dass die Oberflächen beider Referenzsysteme Pt_{Poly} und Pt(111) direkt nach der Präparation frei von Kohlenstoff-Verunreinigungen (271 eV) sind. Jedoch ist für das polykristalline Blech deutlich die KVV-Linie von Sauerstoff bei 510 eV zu erkennen, während der Einkristall frei von Sauerstoffadsorbaten ist. Die Ergebnisse des AES konnten für beiden Proben durch XPS bestätigt werden.

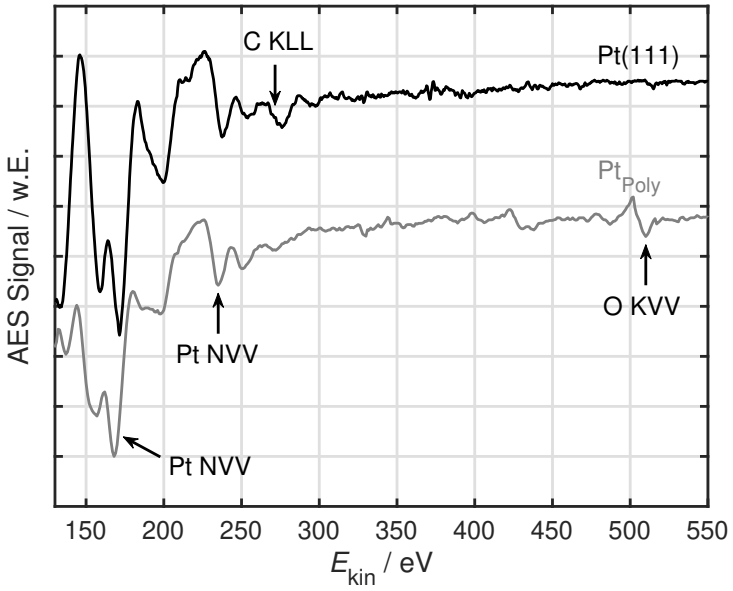

Abbildung 3.7: Die Augerelektronenspektren für Pt(111) (schwarz) und Pt_{Poly} (grau) nach der UHV-Präparation. Die Anregungsenergie betrug 3 keV.

Das LEED-Muster in Abbindung 3.8 links weißt auf eine korrekte (111)-Terminierung der Pt(111)-Oberfläche sowie eine Gitterkonstante von 3,91±0,05 Å hin, welche mit dem Literaturwert[76] von 3,92 Å im Einklang steht. Für die polykristalline Probe kann ebenso ein Diffraktionsmuster (Abb. 3.8 rechts) aufgezeichnet werden, welches eine vornehmliche (100)-Terminierung anzeigt. Jedoch stimmt die berechnete Gitterkonstante von 3,35 Å nicht mit der von Platin überein. Die zu kleine Elementarzelle ist ebenso ein Hinweis auf die Gegenwart von Platinoxiden, welche in 100-Oberflächen durch Platin- oder Sauerstoffatome terminiert sind.[77, 78] Die Aufspaltung der Reflexe, die in Abbildung 3.8 rechts durch Kreise hervorgehoben sind, deutet zusätzlich auf eine Ausbildung von Stufenkanten hin.

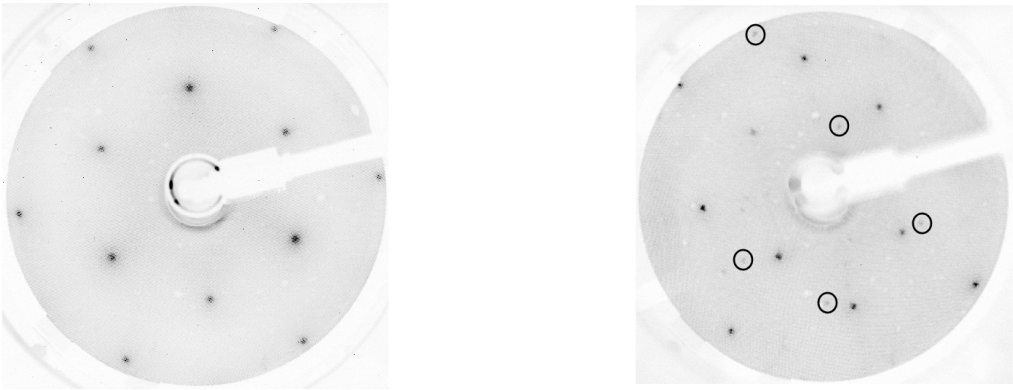

Abbildung 3.8: Die Interferenzmuster von Pt(111) links wurde bei einer kinetischen Energie der Elektronen von 185,2 eV aufgezeichnet. Das erhaltene Muster deutet auf eine (111)-terminierte Oberfläche hin. Auf der rechten Seite ist das Interferenzmuster von Pt_{Poly} bei einer Energie von 171,0 eV gezeigt. Die Reflexe zeigen, dass sich (100)-Facetten auf der Oberfläche ausgebildet haben. Ebenso besitzen manche Reflexe Aufspaltungen (Kreise), welche ein Indiz für eine stufenreiche Oberfläche sind.

4 Instrumentelle Methoden

Damit die Ergebnisse katalytischer Reaktionen gedeutet werden können, müssen die verwendeten Katalysatorsysteme vor und nach der Reaktion in der Hochdruckzelle charakterisiert werden. Entsprechend wurde sich im Verlauf dieser Arbeit verschiedenster oberflächensensitiver Spektroskopie- und Beugungsmethoden bedient. Die nachfolgenden Kapitel sollen eine Einführung in die Theorie und den experimentellen Aufbaus der jeweiligen Methode geben. Ebenso werden Auswertungsmethoden zur Verarbeitung von Messdaten erläutert, um später in Kapitel 5 deren Präsentation und Diskussion zu unterstützen. Hinweise zu vertiefender Literatur sind an geeigneten Stellen gegeben.

4.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) bedient sich dem Photoelektrischen Effekt der 1905 von Einstein zuerst gedeutet wurde.[79] Demnach kann bei ausreichend großer Frequenz der Strahlung aus dem zu untersuchenden Festkörper ein Elektron ausgelöst werden. Dieser Prozess ist in Abbildung 4.2.a in Kapitel 4.2 veranschaulicht. Abhängig davon, welche Energie die verwendete Strahlung besitzt, ist auch deren Eindringtiefe in das Material und damit auch die erhaltene Informationstiefe limitiert.[80]
Bei der Ionisation eines Festkörpers durch Photonen der Energie $h\nu$ erhält jenes Photoelektron die kinetische Energie E_{kin}. Während eines PES-Experimentes wird diese kinetische Energie gemessen, wodurch sich mit dem Zusammenhang

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_{\text{sp}} \tag{4.1}$$

die Bindungsenergie E_{B} des ionisierten Elektrons berechnen lässt.[81] Damit konventionsgemäß eine Bindungsenergie von 0 eV der Fermi-Energie E_{F} entspricht, muss die spektrometerabhängige Austrittsarbeit Φ_{sp} berücksichtigt werden. Die Bindungsenergie des Photoelektrons ist eine elementspezifische Größe, die in erster Näherung nach dem Koopmanns Theorem der jeweiligen negativen Orbitalenergie entspricht.[82] Die Bindungsenergie ist folglich auch ein Maß für dessen chemische Umgebung und den Oxidationszustand.[83] Diese Einflussfaktoren auf E_{B} werden auch als Effekt des Ausgangszustands bezeichnet. Zusätzlich zur Wechselwirkung mit seiner Umgebung sowie dem Ladungszustand des Atoms müssen interne und externe Relaxationsprozesse während und nach der Photoionisation zur Annahme der Energie ϵ_{K} nach dem Koopemanns Theorems um

$$E_{\text{B}} = -\epsilon_{\text{K}} - E_{\text{R}} - \delta\epsilon_{\text{Korr}} - \delta\epsilon_{\text{rel}} \tag{4.2}$$

berücksichtigt werden. Dabei entspricht E_R der Energiekorrektur hervorgerufen durch Relaxation und $\delta\epsilon_{Korr}$ sowie $\delta\epsilon_{rel}$ der Korrekturen für differentielle Korrelation und relativistische Effekte. Da speziell die Relaxation des ionisierten Atoms für nanoskalige aber auch makroskopische Systeme einen wesentlichen Beitrag besitzen, erhält sie an dieser Stelle besondere Betrachtung. Gemäß der Vorzeichenkonvention nach Gl. 4.2 hat E_R stets einen positiven Wert und kommt bei Ionisation in Kernnähe durch entweder atomare Relaxation der überwiegend Kern-fernen Elektronen oder durch extra-atomare Relaxation von umliegenden Atomen zu Stande. Findet beispielsweise eine Photoionisation eines Oberflächenatom eines Festkörpers statt, kann dieses durch vorhandene Adsorbate in seiner Bindungsenergie sich von einem Homologen aus den Bulk unterscheiden.[80] Wird der Festkörper von seiner makroskopischen Atomanzahl zu wenigen hunderten bspw. einem Cluster oder gar zum einzelnen Atom reduziert, verringert sich die extra-atomare Relaxation teilweise deutlich. Für kleine Metallcluster oder -atome liegt dies häufig im Bereich von mehreren Elektronenvolt, da die Ausbildung eines Leitungsbandes, welches die extra-atomare Relaxation begünstigt, nicht möglich ist. Befindet sich besagter Cluster oder das Atom auf einer Oberfläche, kann auch diese, abhängig von der Wechselwirkungsstärke des Substrat-Cluster-Systems, die Relaxation und letztendlich die Bindungsenergie des Photoelektrons beeinflussen.[84, 85]

Experimenteller Aufbau Für die Aufzeichnung von konventionellen PE-Spektren in der Oberflächenforschung wird eine UHV-Kammer benötigt, welche das gesamte Spektrometer sowie die zu untersuchenden Probe beheimatet. Das in dieser Arbeit verwendete Photoelektronenspektrometer ist Teil des integrierten Vakuumsystems Namens DAISY-FUN des Fachbereichs für Materialwissenschaften unter Leitung von Prof. Dr. Jan Philipp Hofmann und Prof. Dr. Wolfram Jaegermann. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Als Strahlungsquellen wurde für Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) monochromatische Aluminium K_α ($h\nu$=1486,74 eV) bzw. für Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) eine Heliumgasentladungslampe ($h\nu$=40,81 eV) mit Monochromator verwendet. Der Winkel Θ zwischen Probenoberfläche und Hemisphärenanalysator kann von 0 bis 90° variiert werden, wobei, sofern nicht anders angegeben, sämtliche Messungen bei 90° durchgeführt wurden. Der Analysator entspricht dem Modell *Phoibos 150* der Firma *SPECS GmbH* und fungiert als Energieanalysator der Photoelektronen. Die Energieskala der Bindungsenergie wurde mithilfe der intensivsten Kernlinien der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold kalibriert. Als Messungenauigkeit bedingt durch den Energieanalysator und die experimentellen Parameter ergeben sich 0,05 eV. Während der gesamten Messung betrug der Kammerdruck $1{\cdot}10^{-9}$ bis $3{\cdot}10^{-10}$ mbar.

Damit die Proben nach deren Präparation oder Reaktion ohne Kontamination untersucht werden können, muss der Transport zwischen den beiden integrierten Vakuumsystemen unter UHV–Bedingungen erfolgen. Dazu kam eine mobile Vakuumkammer zum Einsatz, welche bis zu acht Proben gleichzeitig bei einem Basisdruck von $<1{\cdot}10^{-10}$ mbar und einem Transportdruck von $3{,}5{\cdot}10^{-10}$ mbar (nach 60 min) austauschen kann. Die Kammer besteht aus einem Transferarm, einer Probenaufnahme, einer Glühkathode zur Druckmessung und einer aktiven und passiven Ionengetterpumpe (Modell: *NextTorr Z 300*, Firma: *SAES Getters*).

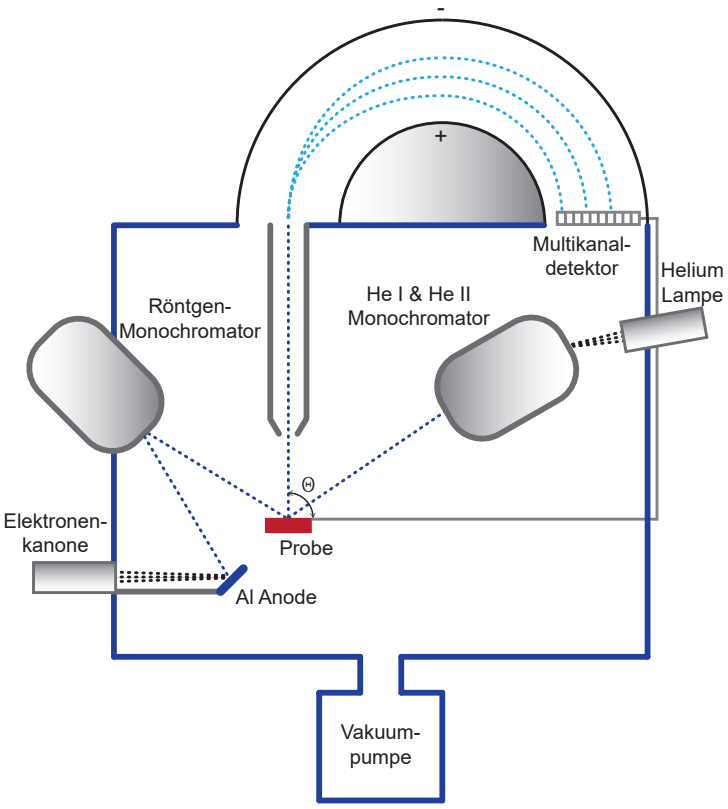

Abbildung 4.1: Die Skizze zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Photoelektronenspektrometers. Die Probe kann um den Winkel Θ für winkelabhängige Messungen verkippt werden.

Quantitative Analyse Moderne XP-Spektrometer ermöglichen es durch ihre niedrige Detektionsgrenze von <0,1 at.% geringe Bedeckungsgrade von Clustern oder Atomen auf Oberflächen zu vermessen. Dabei gestaltet sich die quantitative Analyse deutlich komplexer als der qualitative Nachweis. Zur Quantifizierung einer Oberflächenspezies oder -schicht a kann die Dämpfung der Photelektronenlinie des Substrat s durch einen Lambert-Beer-Ansatz beschrieben werden.[62, 86] Für die Berechnung der Intensität eines Photoelektrons aus dem Orbital α des Festkörpers a werden dessen Atomdichte n_a, der Transmissionsfaktor des Detektors $T(E_{a,\alpha})$, der Sensitivitätsfaktor $S_{a,\alpha}$ und die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda_a(E_{a,\alpha})$ des Photoelektrons in a benötigt. Mit der Dicke d der Oberflächenschicht von a ergibt sich

$$I_{a,\alpha} = J \cdot n_a \cdot S_{a,\alpha} \cdot T(E_{a,\alpha}) \cdot \lambda_a(E_{a,\alpha}) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\sin(\Theta)\lambda_a(E_{a,\alpha})}\right)\right]. \tag{4.3}$$

Diese Modellgleichung kann für homogene Schichten verwendet werden, ist für isolierte Cluster jedoch nur eine Näherung. Dennoch kann analog für das darunterliegende Substratmaterial verfahren werden, wobei die Intensität $I_{s,\beta}$ des Photoelektrons aus dem Orbital β des Substrates

s durch

$$I_{s,\beta} = J \cdot n_s \cdot S_{s,\beta} \cdot T(E_{s,\beta}) \cdot \lambda_s(E_{s,\beta}) \cdot \exp\left(\frac{-d}{\sin(\Theta)\lambda_a(E_{s,\beta})}\right) \tag{4.4}$$

beschrieben wird. Somit können aus den integrierten XP-Signalen die Intensitäten abgeschätzt und ins Verhältnis gesetzt werden, wodurch die instrumentelle Konstante J aus obigen Gleichungen eliminiert wird. Durch nummerisches Lösen der Verhältnisgleichung wird die gesuchte Schichtdicke d erhalten. Die Berechnung der Oberflächenbedeckung θ_C bzw. der Atombedeckung θ_at bei Clustern mit N Atomen erfolgt nach $\theta_\mathrm{at} = d \cdot n_a \cdot N_\mathrm{A}$ bzw. $\theta_\mathrm{C} = \theta_\mathrm{at}/N$.
Wie aus Gleichung 4.3 und 4.4 hervorgeht, ist die Kenntnis der inelastischen mittleren freien Weglänge (engl. *inelastic mean free path*, IMFP) des Photoelektrons in den zu durchdringenden Materialien notwendig. Dazu wurden in dieser Arbeit Daten aus der NIST Datenbank von Powell und Jablonski[87] verwendet. Die berechneten IMFPs für die untersuchten Schichtsysteme Pt_{10}@TiO_2 und TiO_2/Ti sind in Tabelle 4.1 am Ende dieses Kapitels zu finden. Für den Fall das eine Deckschicht die Dicke von $3\lambda_a(E_{s,\beta})$ überschreitet, stammen nach Powell[88] 95 % der detektierten Photoelektronen aus der Deckschicht. Diese Dicke entspricht nach ISO 18115:2001 der Abtasttiefe. Für das Beispiel eines oxidierten Titanblechs, unter der Annahme eines Zweischichtmodells TiO_2/Ti, beträgt die Abtasttiefe für die verwendeten Röntgenquelle der metallischen $Ti2p_{3/2}$ Linie 65,2 Å. Daraus folgt, dass, sobald die Titandioxidschicht auf mehr als 65,2 Å angewachsen ist, die Intensität der Kernlinien der ursprünglichen Substratschicht verschwunden ist. Folglich ist die Dicke der Oxidschicht nicht mehr durch die Gleichungen 4.3 und 4.4 zugänglich. Zur Untersuchung von Vielschicht- oder Deckschichtsystemen >50 Å wird in diesem Zuge auf harte Röntgenstrahlen aus Synchrotronquellen (engl. *hard x-ray photoelectron spectroscopy*, HAXPES) zurückgegriffen.[89]

Tabelle 4.1: Die verwendeten Parameter zur quantitative Analyse der Systeme Pt_{10}@TiO_2 und TiO_2/Ti nach Gleichung 4.3 und 4.4. Zur Berechnung der IMFPs für die jeweilige Materialien wurden die Modelle NIST-Gries[90] und TPP-2M[91] genutzt.

	Probensysteme	
	Pt_{10}@TiO_2	TiO_2/Ti
n_a / mol cm^{-3}	0,1099	0,0530
n_s / mol cm^{-3}	0,0530	0,0942
$E_{a,\alpha}$ / eV	1415 (Pt4f)	1027 (Ti^{4+}2p)
$E_{s,\beta}$ / eV	1027 (Ti^{4+}2p)	1033 (Ti^{0}2p)
$\lambda_a(E_{a,\alpha})$ / Å	16,23	21,63
$\lambda_s(E_{s,\beta})$ / Å	21,63	27,30
$\lambda_a(E_{s,\beta})$ / Å	12,84	21,73
IMFP Model a	NIST-Gries	TPP-2M
IMFP Model s	TPP-2M	NIST-Gries

4.2 Augerelektronenspektroskopie

Neben Photoelektronen können auch nach Pierre Auger benannte Augerelektronen (AE) beobachtet werden.[92] Deren Ursprung ist in Abbildung 4.2 schematisch erklärt. Wird ein Elektron

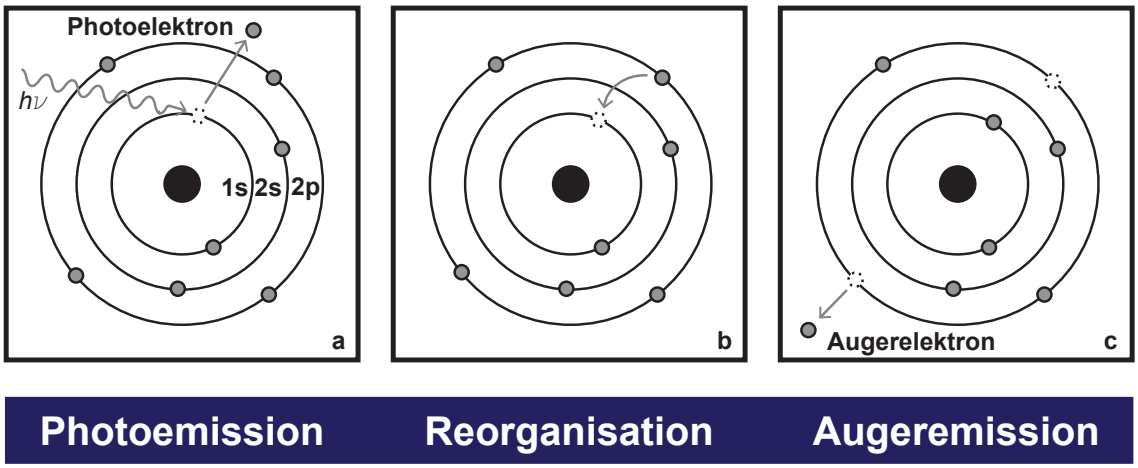

Abbildung 4.2: Auf den Photoemissionsprozess eines Elektronensystems (a) kann nach Reorganisation (b) die Emission eines Augerelektrons (c) folgen. Nach der Röntgen-Notation lautet die Bezeichnung des hier emittierten Elektrons KL_2L_2. Die Abbildung wurde angelehnt an Vickerman.[80]

aus einer kernnahen Schale K ionisiert, kann das System durch Reorganisation (Abb.4.2.b) das entstandene Loch durch ein kernfernes Elektron (hier aus Schale L_2) wieder auffüllen. Die dabei freiwerdende Bindungsenergie kann entweder durch Emission eines Augerelektrons (Abb.4.2.c) mit der kinetischen Energie E_{Auger} oder durch Emission von Strahlung (hier nicht gezeigt) abgeführt werden. Die Energie des aus der Schale L_2 stammenden Augerelektrons ist unabhängig von der ursprünglichen ionisierenden Strahlung oder Teilchens und lässt sich durch

$$E_{\text{Auger}} = E_{\text{K}} - E_{\text{L}_1} - E_{\text{L}_2} - \Phi_{\text{sp}} \tag{4.5}$$

berechnen.[81] Entgegen der Bezeichnung der Photoelektronen-Linien nach spektroskopischer Notation wird für die Benennung des Augerprozesses die Röntgen-Notation verwendet.
Anstelle von Röntgenstrahlung wie bei der XPS kann auch ein Elektronenstrahl zur Anregung eines Augerprozesses verwendet werden. Dessen Energiebereich liegt typischerweise zwischen 1 bis 5 keV. Durch die relativ geringe Eindringtiefe der Elektronen werden Augerelektronen aus Probentiefen von 4 bis 50 Å emittiert.[81] Bei ausreichend empfindlicher Detektion und Auflösung der Emissionslinien kann die Augerelektronenspektroskopie (AES) zum qualitativem und quantitativem Nachweis sowie der Zusammensetzung der Oberfläche und darunterliegenden Atomlagen verwendet werden. Für eine detaillierte Beschreibung der Methoden soll an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen werden.[93, 94]

Experimenteller Aufbau In dieser Arbeit wurden sämtliche Oberflächen nach den verschiedenen Präparationsschritten mittels AES in der Analysenkammer des integrierten Vakuumsystems (s. (5) in Abb. 2.1 in Kap. 2.1) untersucht. Das verwendete AE-Spektrometer ist in einer Optik zur niederenergetischen Elektronenbeugung (engl. *low-energy electron diffraction*, LEED) der Firma *OCI Vacuum Microengineering* (Modell BDL600IR-LMX-ISH) integriert. Der Aufbau der Optik ist im nachfolgenden Unterkapitel 4.3 in Abbildung 4.4 veranschaulicht. Die Spektren können bei einer Anregungsenergie von bis zu 3 keV aufgezeichnet werden, wobei die Augerelektronen mittels eines Bremsfeldanalysators (engl. *retarding field analyzer*, RFA) detektiert werden. Das relativ schwache Stromsignal der eintreffenden Augerelektronen wird durch einen Trägerfrequenzverstärker auf einem Messrechner aufgezeichnet. Dabei muss bemerkt werden, dass aufgrund der Arbeitsweise des Verstärkers die Änderung des Signals der eintreffenden Augerelektronen mit der kinetischen Energie $\mathrm{d}N/\mathrm{d}E$ gemessen wird. Die in der Arbeit gezeigten AE-Spektren sind entsprechend dieser Konvention dargestellt.

4.3 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Methode der niederenergetischen Elektronenbeugung (engl. *low-energy electron diffraction*, LEED) basiert auf elastischer Streuung von Elektronen an einkristallinen Oberflächen. Sie ist derzeit die präziseste und universellste Methode der Oberflächenkristallographie. Ausgenutzt wird dabei die winkelabhängige Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen, welche sich durch Interferenz an einem periodischen Gitter ergibt. Die Energie dieser liegt dabei im Bereich von 30 bis 1000 eV, was einer Wellenlänge von 1 bis 41 nm entspricht. Durch deren geringe Eindringtiefe von wenigen Atomlagen eignet sich die Methode ideal zur Untersuchung von Oberflächen. Das Beugungsmuster, welches das reziproke Gitter widerspiegelt, ergibt sich aus den Laue-Bedingungen[95] und somit dem realen Gitter der untersuchten Oberfläche.[96] Für eine kubisch flächenzentrierte (111)-Oberfläche ist in Abbildung 4.3 das reale (links) und das reziproke Gitter (rechts) als Beispiel gezeigt. Die Technik eignet sich zum einen für qualitative Bestimmungen von Oberflächenterminierungen und zur Identifikation von Überstrukturen, wie z.B. Adsorbaten.[97] Zum anderen werden moderne LEED-Techniken auch zur quantitativen Analyse von Oberflächenstrukturen genutzt. Durch die energieabhängige Aufnahme von Diffraktionsmustern, sogn. $I(V)$-Kurven, lassen sich mit Hilfe eines Strukturmodells auf Basis der dynamischen Streutheorie die genauen Gitterpositionen der beteiligten Atome bestimmen. Umfangreichere Informationen zu diesem Vorgehen und der LEED-Methode können der Litera-

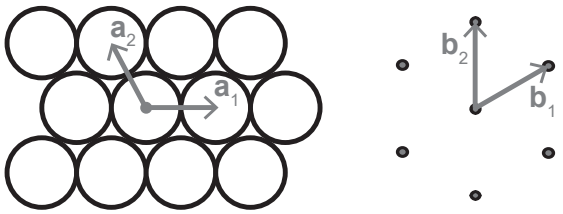

Abbildung 4.3: Die Anordnung einer kubisch flächenzentrierten (111)-Oberfläche mit den Gittervektoren $\mathbf{a}_1$ und $\mathbf{a}_2$ ist auf der linken Seiten gezeigt. Rechts ist das resultierende reziproke Gitter aus $\mathbf{b}_1$ und $\mathbf{b}_2$ abgebildet.

tur[98] entnommen werden.
In dieser Arbeit wurde die Beugung niederenergetischer Elektronen genutzt, um die Kristallinität der Platinreferenz nach gegebenen Präparationsprozeduren qualitativ zu überprüfen.

Experimenteller Aufbau Der grundlegende Aufbau der verwendeten LEED-Optik ist Abbildung 4.4 schematisch dargestellt und befindet sich in der Analysenkammer des intergrierten Vakuumsystems (s. (5) in Abb. 2.1 in Kap. 2.1). Das kommerzielle System der Firma *Vacuum Microenineering* (Modell: *BDL600IR-LMX-ISH*) ermöglich neben der Aufnahme von Beugungsbildern auch die Messung von AE-Spektren. Aus einer Eletronenkanone eines mit Thorium-dotierten Wolframfilaments werden Elektronen zunächst auf die einstellbare Spannung V_0 beschleunigt und durch diverse elektrostatische Optiken geformt und fokussiert. Der Strahl trifft in einem Winkel von 90° auf die Probenoberfläche und vollzieht Beugungsprozesse. Neben elastisch entsteht auch ein gewisser Anteil an inelastisch gestreuten Elektronen, die durch die an den Abschirmnetzen angelegte Spannung $-(V_0 - \Delta V)$ herausgefiltert werden. Die verbleibenden Elektronen werden mit 2 bis 3 keV abschließend auf einen Phosphorschirm beschleunigt und erzeugen dort durch Fluoreszenz das Beugungsmuster. Dieses wird durch eine Kamera (*Manta-G-145B* der Firma *Allied Vision Technologies*) mit einem 1.9/35 *Xenoplan* Objektiv von *Schneider Kreuznach* aufgezeichnet.

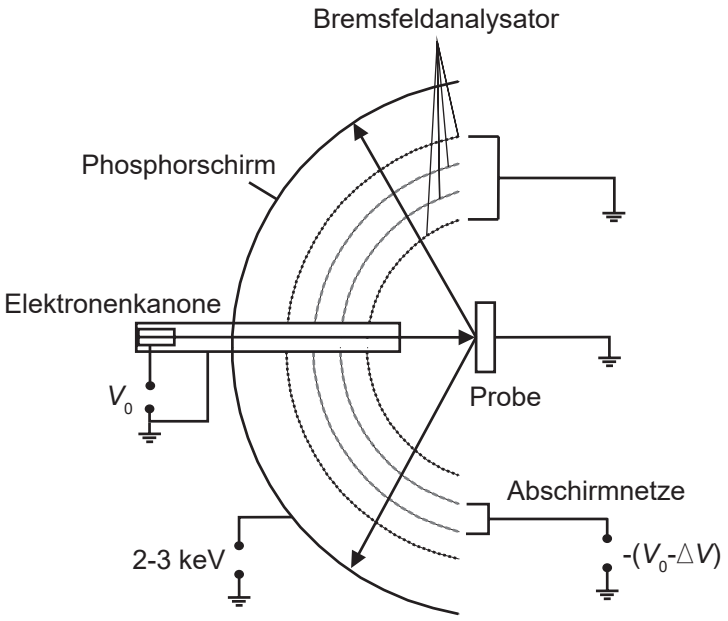

Abbildung 4.4: Der schematische Aufbau der LEED- und AES-Optik. Durch die Einstellung der Beschleunigungsspannung V_0 werden die Elektronen mit definierter Energie auf die Probe gerichtet. Im AES-Modus fungiert der RFA als Detektor und der Phosphorschirm als Kollektor, während im LEED-Modus dieser inelastisch gestreute Elektronen herausfiltert. Der Phophorschirm dient in diesem Fall zur Visualisierung der Beugungsreflexe.

4.4 Temperaturprogrammierte Desorption

Mit Hilfe der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) kann die Wechselwirkung eines Adsorbats mit einer Oberfläche untersucht werden. Insbesondere kann sie Aufschluss zu Desorptionsprozessen,[13, 99] der spezifischen Oberfläche und zu Haftkoeffizienten[100] für Adsorbat-Oberflächensysteme geben. Zur Untersuchung von einkristallinen oder definierten Oberflächen werden grundsätzlich UHV-Bedingungen für das Desorptionsexperiment benötigt.[81]
Das wesentliche Prinzip des Experiments besteht darin, eine Probe bei einer bekannten und konstanten Temperatur T_0 für eine bestimmte Zeit t_{ads} einem Druck p_{ads} eines Adsorptives auszusetzen. Dabei kann die Dosage des Gases als Hintergrunddruck oder als gerichteter Gaspuls auf das Adsorbens erfolgen. Die zur Verfügung gestellte Menge an Adsorptiv wird üblicherweise in der Einheit Langmuir (L) angegeben, wobei 1 L einem Partialdruck von $1{,}33 \cdot 10^{-6}$ mbar für eine Zeit von 1 s entspricht. Nach dieser Exposition wird wieder der Basisdruck hergestellt. Bevor die Temperaturrampe mit der Steigung $\beta = \mathrm{d}T_{\mathrm{P}}/\mathrm{d}t$ gestartet wird, muss die Probenoberfläche in den Detektionsbereich eines Massenspektrometers überführt werden. Somit können von der Oberfläche desorbierende Teilchen in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur T_{P} quantitativ aufgezeichnet werden. In der Regel kommen quadrupolbasierte Restgasanalysatoren als Spektrometer zum Einsatz. Damit wird ein Desorptionsspektrum für das jeweilige Adsorbat-Oberflächensystem erhalten. Dessen Kenntnis liefert wichtige Informationen zu elementaren chemische Prozessen auf der Oberfläche, zu der Stärke von Bindungsenergien sowie zum Charakter des Adsorbates insbesondere dessen intermolekulare Wechselwirkung mit Homologen.[101]

Experimenteller Aufbau Die Apparatur zur temperaturprogrammierten Desorption ist in der Analysenkammer des integrierten UHV-System (s. (5) in Abb. 2.1 in Kap. 2.1) beheimatet. Der Basisdruck der Vakuumkammer beträgt im Ruhezustand $3 \cdot 10^{-10}$ mbar und wird durch eine Kombination aus Turbomolekularpumpe mit einer Drehschieberpumpe sowie einer zweiten Turbomolekularpumpe zu Vorvakuumerzeugung erreicht. Detailliertere Informationen zu Kammer-, Pumpentypen und Methoden der Druckmessung können der Tabelle A.1 des Anhangs entnommen werden.
Der Aufbau des in der Arbeitsgruppe entwickelten Experiments ist schematisch in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Probe (3) wird dazu in einem kühl- und heizbaren Kupferarm (1) (OFHC) mit einer Klammeraufnahme (4) während des gesamten Experiments fixiert. Die an drei Seiten umlaufende Halteklammer ermöglicht eine gleichmäßige Anpresskraft von 14,85 N der Probe auf den Probenarm mit Hilfe von 5 Druckfedern (Normlänge 5 mm, 2,97 N bei 3,6 mm Länge, Material Inconel X750, Firma *Febrotec*). Diese Methode stellte sich als robust und einfach transferierbar heraus, um einen reproduzierbaren thermischen Kontakt zwischen Probenträger und Probenarm zu gewährleisten. Durch die Zufuhr von flüssigem Stickstoff im Inneren des Probenarms (siehe (2) und (7)) ist dieser auf 83 K kühlbar, wobei die Probe, beginnend bei Raumtemperatur, nach weniger als 300 s 86 K erreicht. Diese tiefen Temperaturen sind notwendig für die Adsorption von Gasen mit schwachen Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche. Zum Erzeugen einer Temperaturrampe und zum Ausheizen des Kupferarms ist rückseitig zur Probe ein Bornitrid-Widerstandsheizer ((8), Modell *Boraelectric* der Firma *Tectra*) verbaut. Die Maximaltemperatur

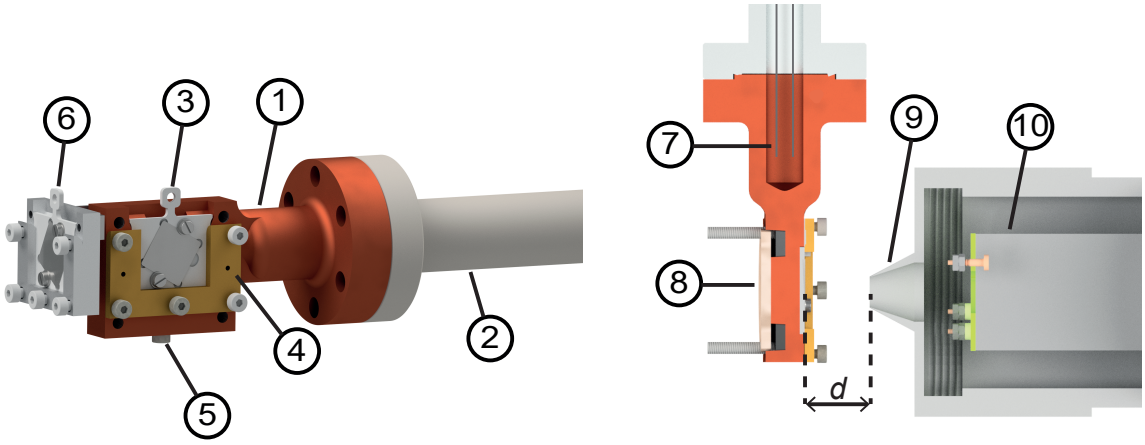

Abbildung 4.5: Modell des TPD Aufbaus. Der Probenarm (1) lässt sich durch die Zufuhr von flüssigem Stickstoff ((2) & (7)) kühlen sowie durch einen Bornitridheizer (8) erwärmen. Die Probe (3) wird dabei mit einer Klammeraufnahme (4) in der Messposition gehalten. Die Temperatur des Arms wird an Position (5) gemessen. Zur Kalibrierung der Oberflächentemperatur kann eine Probe (6) in der Messposition eingesetzt werden (beide Typ-K). Desorbierende Gase werden durch einen RGA (10) bei einem Abstand von d=2 mm der Apertur (9) zur Probenoberfläche detektiert.

der Arms beträgt unter UHV-Bedingungen 823 K. Die Temperaturmessung erfolgt unterseitig am Kupferarm durch ein angeschraubtes Typ-K-Thermoelement (5). Zusätzlich zur Armtemperatur kann eine Probentemperatur mithilfe einer Kalibrierprobe (6) in der Messposition gemessen werden. Die Kalibrierung wurde vor jeder Messreihe im relevanten Temperaturbereich durchgeführt. Die Gasdosage wird durch zwei Feindosierventile, welche direkt mit der Analysenkammer verbunden sind, zwischen $1{\cdot}10^{-9}$ und $5{\cdot}10^{-6}$ mbar ermöglicht. Als Adsorptive stehen diverse Gase an einer spülbaren Gasarmatur bereit und sind in Tabelle A.3 im Anhang aufgelistet. Für die hier durchgeführten Experimente wurde ausschließlich Kohlenstoffmonoxid (99,997 %, Air Liquide) verwendet. Der Hintergrunddruck wird mit einer in der Vakuumkammer verbauten Bayard-Alpert-Glühkathode gemessen und parallel mit einem Restgasanalysator (10) der Firma *Pfeiffer* (*Prisma 80 QMS 200*) aufgezeichnet. Dieser dient während des Aufheizvorgangs ebenfalls als Massenanalysator. Die Probe wird dazu vor dem Start der Rampe mittig vor die konische Apertur (9) des RGAs gefahren und auf einen definierten Abstand von d=2 mm eingestellt. Um ein möglichst großes Verhältnis von Desorptionssignal zum Hintergrund zu erreichen, sollte dieser Abstand möglichst klein gewählt werden. Wichtig ist dabei, dass er reproduzierbar mit Hilfe eines $xyz\phi$-Manipulators eingestellt wird. Die Einführung des in dieser Arbeit verwendeten TPD Aufbaus sowie dessen Validierung ist der Dissertation von Florian Neuberger zu entnehmen.[102]

Auswertung der TPD Spektren Werden deponierte Cluster mittels TPD untersucht, können strukturelle Veränderung durch z.B. Einkapselung oder Koagulation der Nanopartikel auftreten.[55, 57, 103] Dadurch kann meist nur ein einziger aussagekräftiger TPD-Zyklus durchgeführt

werden. Es muss dementsprechend eine Datenanalyse herangezogen werden, welche zum einen die Komplexität möglicher Desorptionsmechanismen berücksichtigt und zum anderen einer Einzelmessung genügt. Übliche Methoden nach Redhead[104] oder die *complete analysis method* können aufgrund ihrer zu restriktiven Annahmen bzw. der Notwendigkeit einer großen Anzahl an Messungen daher hier nicht verwendet werden.[81] Zur Analyse eines einzelnen TPD-Spektrums hat sich die Regressionsmethode der reduzierten Bedeckung nach Barrie als erfolgreich heraus gestellt.[102, 105] Allgemein kann die Rate $r_{\text{des}}(t)$ eines Desorptionsprozesses der Ordnung n durch die Polanyi-Wigner-Gleichung (4.6) ausgedrückt werden.

$$r_{\text{des}}(t) = -\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = \nu \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{k_{\text{B}}T}\right) \cdot \theta^n \tag{4.6}$$

Dabei entspricht E_{des} der Desorptionsenergie sowie ν dem Frequenzfaktor der Desorption. Die Gesamtbedeckung der Oberfläche lässt sich aus dem Integral der energieabhängigen Bedeckung über den gesamten Energiebereich E berechnen

$$\theta_{\text{total}}(T) = \int_0^\infty \theta(E,T)\mathrm{d}E. \tag{4.7}$$

Um die Desorptionsrate für den im TPD Experiment untersuchten Temperaturbereich T_0 bis T zu bestimmen, kann dieser Ausdruck in 4.6 eingesetzt werden und es folgt

$$r_{\text{des}}(t) = -\frac{\mathrm{d}\theta_{\text{total}}(T)}{\mathrm{d}t} = \int_0^\infty \nu(E) \cdot \exp\left(\frac{-E}{k_{\text{B}}T}\right) \cdot \theta(E,T)^n \mathrm{d}E. \tag{4.8}$$

Sind der Frequenzfaktor ν und die Desorptionsenergie E selber unabhängig von der Bedeckung, kann durch Einführen der Heizrate $\beta = \mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ die reduzierte Bedeckung $\theta'(E,T) = \theta(E,T)/\theta_0(E)$ für eine Desorptionsreaktion 1. Ordnung durch

$$\theta'(E,T) = \exp\left[-\int_{T_0}^{T} \frac{\nu}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{k_{\text{B}}T}\right) \mathrm{d}T\right] \tag{4.9}$$

berechnet werden. Damit lässt sich die Desorptionsrate vereinfachen und umschreiben in

$$r_{\text{des}}(t) = \int_0^\infty f(E,T)\theta_0(E)^n \mathrm{d}E \qquad \text{mit} \qquad f(E,T) = \nu(E) \exp\left(\frac{-E}{k_{\text{B}}T}\right) \theta'(E,T). \tag{4.10}$$

Dieser Ausdruck lässt sich mithilfe eines Optimierungsalgorithmus an das experimentelle TPD-Spektrum anpassen. Da das Optimierungsproblem sich aus Fredholm-Integralen erster Art zusammensetzt, sind angemessene Startwerte für θ_0 und die Einführung eines Regularisierungsparameters λ notwendig.[106] Ausgangswerte für θ_0 wurden mithilfe der Kondensationstheorie berechnet.[107] Zur Bestimmung eines idealen Wertes für λ wurde eine Fehlerfunktion gebildet und gegen die Fehlerquadratsumme der Regression aufgetragen. Eine detaillierte mathematische Beschreibung der Vorgehens ist in der Literatur[105] zu finden. Das Energiespektrum, welches die experimentell bestimmte Desorptionsrate nach der Regression am besten beschreibt, ermöglicht zusätzlich eine vertiefende Interpretation möglicher Adsorptionsplätze und die Bestimmung der vorliegenden Desorptionsenergien.

4.5 UV/Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion

Die diffuse Reflexionsspektroskopie (DRS) ist eine weitverbreitete Technik zur Bestimmung des Reflexions- und Absorptionsverhaltens im ultravioletten (UV), sichtbaren (Vis) und infraroten Spektralbereich (IR). Speziell zur Charakterisierung von pulverförmigen bis hin zu nanostrukturierten Proben eignet sich diese Methode.[108, 109] Wird die Probe mit einer Lichtquelle im sichtbaren Bereich bestrahlt, treten Absorptions- und Reflektionsprozesse auf. Die gestreute Strahlung kann dabei mithilfe eines sphärischen Kollektors gesammelt und detektiert werden. Dabei wird das Verhältnis $R_\infty = {}^{R_{\text{Probe}}}/_{R_{\text{Standard}}}$ der diffus reflektierten Strahlung einer Probe zu einem nicht absorbierenden Referenzmaterial in Abhängigkeit der Wellenlänge λ gemessen. Neben dem Reflexionsspektrum der Probe $R_\infty(\lambda)$ kann auch das Absorptionsspektrum $A(\lambda) = \log(R_\infty^{-1})$aufgetragen werden. Das erhaltene Spektrum kann mithilfe der Schuster-Kubelka-Munk Theorie[110, 111] detaillierter analysiert und interpretiert werden. Anhand dieser Theorie lässt sich das Reflexionsspektrum mit dem spezifischen Absorptionskoeffizienten K und einem Streukoeffizienten S nach

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \tag{4.11}$$

verknüpfen.[112] Durch diese Beziehung und die Annahme, dass die Kubelka-Munk Funktion $F(R_\infty)$ proportional zum Absorptionskoeffizienten α ist, lassen sich beispielsweise Defektzustände in halbleitenden Oxiden wie z.B. Titandioxid oder Zinkoxid quantifizieren.[113] Zur Bestimmung der Bandlücke von Halbleitern kann die Kubelka-Munk Funktion berechnet werden. Dazu wird zunächst angenommen, dass der Streukoeffizient S über den betrachteten spektroskopischen Energiebereich $h\nu$ konstant ist und der spezifische Absorptionskoeffizient $K = 2\alpha$ entspricht. Für verschiedene elektronische Übergänge in Halbleitern konnte gezeigt werden, dass die scharfe Absorptionskante im Spektrum und die Bandlücke E_{gap} über die Beziehung

$$(\alpha h\nu)^n = C_n(h\nu - E_{\text{gap}}) \tag{4.12}$$

verknüpft sind.[109] Mit Gleichung 4.11 ergibt sich für einen direkten erlaubten Übergang im Halbleiter (n=2):

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_{\text{gap}}) \tag{4.13}$$

Somit kann durch die Auftragung von $[F(R_\infty)h\nu]^2$ gegen die Photonenenergie $h\nu$ die optische Bandlücke aus dem extrapolierten Schnittpunkt mit der x-Achse erhalten werden. Dabei wird aufgrund der Extrapolation ein Fehler von 0,1 eV angenommen.

Experimenteller Aufbau Die DR-Spektren wurden an einem kommerziellen Spektrometer der Firma *Jasco* (Modell: *V-770 UV-Visible/NIR Spektrophotometer*) in der Arbeitsgruppe von Professor Hess (Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) durchgeführt. Zur Erzeugung des Lichtes im UV-Bereich wurde eine Deuteriumlampe (Messbereich: 185 bis 400 nm) und für den sichtbaren Bereich eine Halogenlampe (Messbereich: 360 bis 1700 nm) verwendet. Die diffusen Reflexe der Probe werden mithilfe einer *Praying Mantis* Spiegelzelle aufgefangen und durch ein Beugungsgitter spektral

zerlegt (Auflösung: 1 nm). Die anschließenden Detektion der Strahlung erfolgt mit einem Peltier-gekühltem Bleisulfid-Detektor. Die Spektren wurden von 190 bis 800 nm aufgezeichnet und mit dem von Magnesiumoxid (MgO, *Sigma-Aldrich*) als Weißstandard verglichen.

5 Untersuchungsergebnisse

Nachdem die Hochdruckzelle in Kapitel 2.2 eingeführt und bezüglich ihrer Druckstufe zur RGA-Kammer, ihres zeitabhängigen Verhaltens und Methoden zur Quantifizierung von Reaktanden und Produkten erläutert wurde, wird in den folgenden Abschnitten zunächst die Oxidationsreaktion von Kohlenstoffmonoxid an den Referenzsystemen Pt_{Poly} und Pt(111) charakterisiert und im Anschluss am Prototyp Clusterkatalysator $Pt_{10}@TiO_2$ durchgeführt und diskutiert. Die wesentlichen Schwerpunkte liegen dabei auf dem Vergleich der Reaktivität des Clusterkatalysators zum Referenzsystem Pt(111) und deren qualitative Unterschiede im reaktionskinetischen Verhalten. Eine explizite Analyse des Clusterkatalysators vor und nach der Reaktion soll ebenso Aufschluss darüber ergeben, ob dieser sich unter den Reaktionsbedingungen verändert hat.
Die Präparationsmethoden der jeweiligen Proben wurden bereits im Kapitel 3 erläutert. Die generelle experimentelle Durchführung eines Hochdruckexperiments sowie die Berechnung der *turn-over frequency* ist in Kapitel 2.5 bzw. 2.4 zu finden.

5.1 Validierung der HD-Zelle durch die Referenzsysteme Pt_{Poly} und Pt(111)

5.1.1 Gaszusammensetzung über einer polykristallinen Platinprobe

Zunächst wurde das vertikale Reaktionsprofil über einem polykristallinen Platinblech Pt_{Poly} analysiert. Die Probe wurde vor Durchführung des Experiments entsprechend Kapitel 3.3 gereinigt. Für die Reaktion wird der Probenoberfläche ein Gasgemisch aus 58 % Ar, 40 % O_2 und 2 % CO mit einer konstanten Flussgeschwindigkeit von 50 sccm zugeführt. Der Reaktionsdruck p_{HDZ} und die Probentemperatur T_{Probe} wurde auf 1000 mbar bzw. 573 K eingeregelt. Sobald sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte, wurde die Kapillare zwischen d_{Kap}=2,5 mm und 0,1, mm verfahren. Dabei wurde die Gasatmosphäre für drei Minuten an jeder Position analysiert und zeitlich gemittelt. Die Ergebnisse des Experiments sind in Abbildung 5.1 zusammengefasst. Das Reaktionsprofil von CO (schwarz) und CO_2 (rot) wurde nach der Umrechnung der Ionenströme in die jeweiligen Partialdrücke erhalten. Die vertikalen Partialdruckprofile zeigen einen antagonistischen Verlauf. In nächster Nähe von 0,1 mm zur Oberfläche des Pt-Blechs erreicht das Produktsignal von CO_2 sein Maximum und fällt mit steigendem Kapillarabstand auf einen konstanten Hintergrund von etwa 4 mbar ab. Das Hintergrundsignal lässt sich zum einen durch CO Oxidation im Gasversorgungssystem erklären und zum anderen auf die Entstehung von CO_2 innerhalb der Ionenquelle

des RGA zurückführen. Darin können CO und O_2 thermisch oder durch Elektronenstoßionisation zur Reaktion gebracht werden. Letzterer Mechanismus zeigte sich während der Optimierung der Ionenquellparameter als maßgeblich. Wie aus der Auftragung der Partialdrücke gegen d_{Kap} hervorgeht, wird ab einem Abstand von größer 1,5 mm eine konstante Gaszusammensetzung beobachtet. Diese wird im weiteren Verlauf als Zusammensetzung des Hintergrundgases verstanden. Für die Experimente der nachfolgenden Kapitel wurde daher die Kapillare in die Position d_{Kap}=2,5 mm gebracht, um diese Hintergrundzusammensetzung zu bestimmen (vgl. Kap. 2.4). Als Folge des

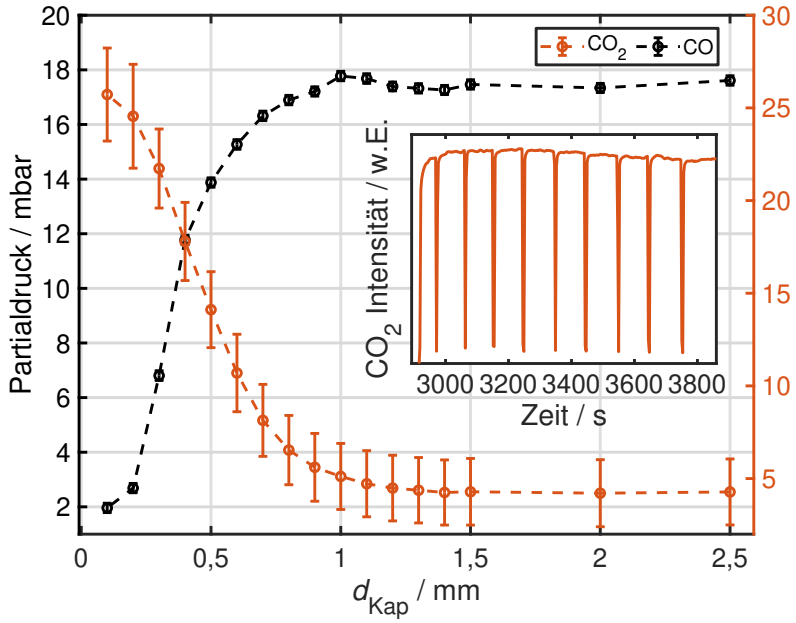

Abbildung 5.1: Das vertikale Partialdruckprofil von CO (schwarz) und CO_2 (rot) über Pt_{Poly}. Der Abstand der Kapillare zur Oberfläche wurde dazu von 0,1 bis 2,5 mm variiert. Folgende Reaktionparameter wurden eingestellt: 58 % Ar, 40 % O_2, 2 % CO, $\dot{V}_{\mathrm{Total}} = 50$ sccm, $T_{\mathrm{Probe}} = 573$ K und $p_{\mathrm{HDZ}} = 1000$ mbar. In der Einfügung ist ein Ausschnitt des CO_2-Signals für d_{Kap}=0,2 mm gezeigt, anhand dessen eine Oszillation der Reaktion beobachtet werden kann.

CO-Verbrauchs durch die Oxidationsreaktion an der Pt-Oberfläche nimmt der CO-Partialdruck mit abnehmen Abstand der Kapillare ab. Diese Beobachtung entspricht den bereits von Johansson et al.[36] veröffentlichen Ergebnissen für polykristalline Platinfilme. Bei genauer Betrachtung beider Partialdruckprofile für die Abstände 0,1 und 0,2 mm deuten die Kurven einen Sättigungsverlauf an. Dieser lässt sich durch die zunehmende Limitierung des Reaktandenflusses unterhalb der Kapillare erklären, der durch deren endliche Wandstärke zustande kommt. Fluiddynamische Monte-Carlo Simulationen bei geringeren Reaktionsdrücken von Roos et al.[114] bestätigen diesen beobachteten Effekt. Sie unterstreichen, dass der Durchmesser der Kapillare und damit deren Wandstärke so klein wie möglich gewählt werden sollte.
In der Einfügung von Abbildung 5.1 ist der zeitliche Verlauf des CO_2-Signals für einen Kapillarabstand von 0,2 mm aufgetragen. Unter den gegeben Bedingungen können deutliche Oszillationen in

der Produktintensität mit einer Periodendauer von 98 s ($\pm$5 s) beobachtet werden. Zur Erklärung dieser periodischen Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit muss die Terminierung der Oberfläche betrachtet werden. Wie durch LEED bereits nach der Präparation festgestellt wurde, besteht die polykristalline Oberfläche vor allem aus ausgedehnten Pt(100) und Pt(110) Facetten. Liegen keine Adsorbate vor, gehen beide Oberflächenphasen in die jeweilig thermodynamisch stabilere (1x2) Rekonstruktion über. Werden CO Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert bis ein kritischer Oberflächenbedeckungsgrad von etwa 0,2 erreicht ist, relaxiert die Oberfläche zurück zur (1x1) Phase. Diese besitzt einen höheren Haftkoeffizienten für Sauerstoff, wodurch die CO Oxidation schneller ablaufen kann. Verarmt die Oberfläche an CO bildet sich erneut die (1x2) Rekonstruktion aus und die Reaktion läuft langsamer ab, bis der CO Bedeckungsgrad wieder den kritischen Wert erreicht hat. Eine ausführliche Beschreibung dieser raum-zeitlichen Reaktionswellen ist in der Literatur[49–51] zu finden. Obwohl sich der Vergleich der beobachteten Oszillationsfrequenz mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen aufgrund der starken Abhängigkeiten von den Reaktionsbedingungen schwierig gestaltet, fügt sich diese in ihren Rahmen ein.[115, 116] Generell werden Reaktionswellen im Fall der CO Oxidation nur auf Pt(100) und Pt(110)-Oberflächen und nicht auf Pt(111) beobachtet. Diese Gegebenheit konnte in den Experimenten der folgenden Kapiteln bestätigt werden.
Um abschließend zu prüfen, ob die Reaktion bei den gegebenen Bedingungen unter kinetischer oder thermodynamischer Kontrolle liegt, kann der Reaktionsquotient Q_p aus den Partialdrücken von CO und O_2 an der Position d_{Kap}=0,1 mm berechnet werden. Da der Sauerstoffpartialdruck nicht messbar abnimmt, wird für die Berechnung dessen Einlasspartialdruck von 400 mbar verwendet. Das Ergebnis für $\ln(Q_p)$ von 6,1 unterscheidet sich vom Wert der logarithmischen Gleichgewichtskonstante $\ln(K_p)$=98,0 bei 573 K und einem Standarddruck von 1 bar um mehr als eine Größenordnung. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die Oxidation von CO über einem Pt Katalysator im hier verwendeten experimentellen Aufbau kinetisch kontrolliert abläuft.

5.1.2 Einfluss der Partialdrücke von O_2 und CO

Wie in der Literatur bereits berichtet wurde, hängt die CO Oxidation empfindlich von den Partialdrücken der Edukte CO und O_2 ab.[29] Diese Abhängigkeit drückt sich in den charakteristischen Werten der kinetischen Reaktionsteilordnungen aus. Daher kann die Analyse der Teilordnungen dazu genutzt werden, um die Funktion der HD-Zelle zu validieren. Da die Reaktionsteilordnungen für die Pt(111)-Oberfläche hinreichend gut untersucht wurden, wurde die CO Oxidation an dem entsprechenden gereinigten Einkristall durchgeführt. Bei einer Probentemperatur von 593 K und einem Gesamtdruck von 1000 mbar wurde zunächst der CO Partialdruck p_{CO} von 20 bis 60 mbar variiert. Der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} wurde konstant bei 400 mbar gehalten. In einem direkt darauffolgenden Experiment wurden O_2 Partialdrücke von 200 bis 500 mbar eingestellt, während p_{CO} auf 20 mbar gehalten wurde. Die Experimente wurde demnach mit einem großen Überschuss an Sauerstoff durchgeführt. Argon fungierte in beiden Experimenten als Kompensationsgas zur Aufrechterhaltung des Gesamtgasflusses von 50 sccm. Wird für die Reaktionsgeschwindigkeit r_{CO_2} ein einfacher Potenzansatz $r_{\text{CO}_2} \propto p_{\text{CO}}^m p_{\text{O}_2}^n$ gewählt, können die Reaktionsteilordnungen m und n durch eine doppelt-logarithmische Auftragung von TOF und p_i bestimmt werden (mit i=CO

bzw. O_2). Die jeweilige Auftragung ist für die beiden Experimente ist in Abbildung 5.2.a bzw. b gezeigt. Aus der negativen Geradensteigung in a ergibt sich eine Teilordnung bezüglich CO von m=-0,78±0,06 und in b eine positive Steigung für O_2 von n=1,16±0,05. Die Ergebnisse liegen damit im Bereich der Literaturwerte von -1,0 bis -0,6 bezüglich CO und von 0,7 bis 1,0 für O_2.[14, 117] Eine Interpretation der Reaktionsteilordnungen findet im nächsten Kapitel gemeinsam mit der zu diskutierenden Temperaturabhängigkeit statt. In diesem Zuge wird auch der vorliegende Reaktionsmechanismus erläutert.

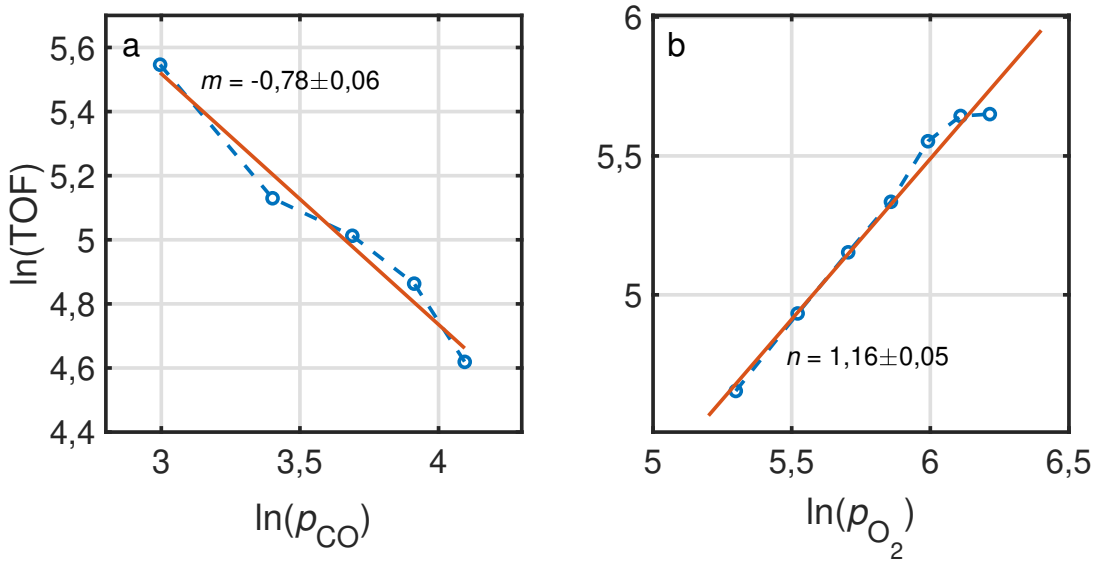

Abbildung 5.2: Die Variation der Partialdrücke von CO (a) und O_2 (b) zeigen in doppellogarithmischer Auftragung konstante Steigungen von m=-0,78±0,06 und n=1,16±0,05. Beide Experimente wurden bei einem Zellendruck von 1000 mbar und einer Probentemperatur von 593 K durchgeführt. Während der CO Variation betrug der O_2 Partialdruck 400 mbar, wohin die Sauerstoffvariation bei p_{CO}=20 mbar durchgeführt wurde.

5.1.3 Einfluss der Temperatur

Zum Abschluss der Validierungsphase des entwickelten Aufbaus soll die effektive Aktivierungsenergie E_A der CO Oxidation über einer Pt(111) Oberfläche bestimmt und mit den Ergebnissen der Literatur verglichen werden. Dazu wird eine Variation der Probentemperatur durchgeführt und die jeweilige *turn-over frequency* bestimmt.
Das Experiment wurde mit der frisch präparierten Einkristallprobe Pt(111) bei einem Gesamtdruck von 1000 mbar und einer Reaktionsgasmischung von 58 % Argon, 40 % Sauerstoff und 2 % Kohlenstoffmonoxid bei einem Volumenstrom von 50 sccm durchgeführt. Das Temperaturprogramm besteht aus 11 Schritten von 573 bis 673 K bei einer Haltezeit von jeweils 30 min. Für die Berechnung der TOF wurden die Partialdrücke bei einem Abstand von d_{Kap}=0,2 mm und

d_{Kap}=2,5 mm zur Hintergrundmessung bestimmt. Der resultierende Verlauf der logarithmischen TOF ist in Abhängigkeit der reziproken Temperatur in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Auftragung zeigt, dass die Datenpunkte (schwarz) nicht über den gesamten Temperaturbereich eine lineare Abhängigkeit zeigen. Vielmehr können zwei Regime, für tiefe Temperaturen zwischen 573 K und 613 K und für hohe zwischen 633 und 673 K, mit unterschiedlicher Steigung ausgewiesen werden. Die Regressionsgeraden sind rot dargestellt. Nach dem Arrhenius-Ansatz $\ln(r) = \ln(C) - {}^{E_A}/_{R}\,T^{-1}$ kann durch eine logarithmische Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit r gegen die reziproke Probentemperatur ${}^{1}/_{T}$ die jeweilige effektive Aktivierungsenergie bestimmt werden. Zu beachten ist, dass die erhaltene Ergebnisse daher stark von den Bedingungen abhängen, unter denen sie bestimmt wurden.[118] Entsprechend ergibt sich für den Tieftemperaturbereich eine Aktivie-

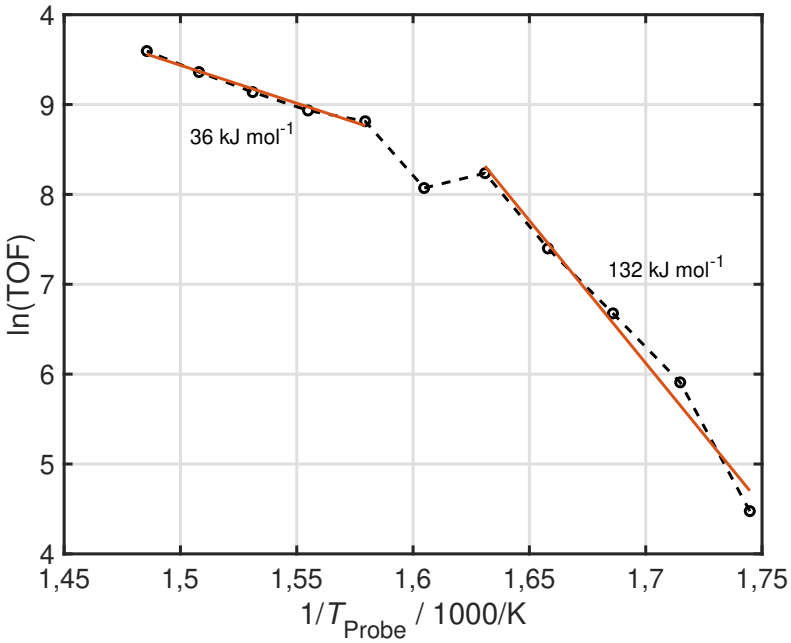

Abbildung 5.3: Arrhenius-Auftragung für die CO Oxidation über Pt(111). Durch das Anpassen zweier Regressionsgeraden kann von 573 - 613 K eine effektive Aktivierungsenergie von (132±10) kJ mol^{-1} und für den Bereich von 633 - 673 K ein Wert von (36±3) kJ mol^{-1} bestimmt werden.

rungsbarriere der Reaktion von (132±10) kJ mol^{-1} und für den Hochtemperaturbereich ein Wert von (36±3) kJ mol^{-1}. Da die Aktivierungsenergie einer Reaktion wesentlich ihren Mechanismus charakterisiert, lässt sich daraus schließen, dass sich dieser im beobachteten Temperaturbereich ändert. In den folgenden beiden Abschnitten wird die Ursache dafür diskutiert.

Reaktion im Tieftemperaturbereich Für den Tieftemperaturbereich wird der Reaktionsmechanismus maßgeblich durch die Konkurrenz von O_2- und CO-Adsorption bestimmt. Es wird

entsprechend ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus angenommen.[15] Da Sauerstoff unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen dauerhaft nur dissoziativ adsorbieren kann, werden für dessen Adsorption zwei freie Plätze benötigt. CO hingegen bindet molekular auf der Pt(111)-Oberfläche und benötigt entsprechend nur eine freie Bindungsstelle.[118] Aus dem Vergleich der Bindungsenergien beider Adsorbate auf Pt(111) geht hervor, dass CO mit 93 bis 134 kJ mol^{-1}[13, 119–121] schwächer als Sauerstoff mit 151 bis 226 kJ mol^{-1}[122, 123] gebunden ist. Folglich muss die schwächer gebundene Komponente zunächst desorbieren, damit freie Adsorptionsplätze für Sauerstoff entstehen. Yao[117] und Berlowitz et al.[14] schließen daher, dass die CO-Desorptionsrate die Oxidation im vorliegenden Tieftemperaturregime limitiert, da die hier beobachtete Aktivierungsenergie annähernd der Desorptionsenergie von Kohlenstoffmonoxid entspricht. Die in Kapitel 5.1.2 bestimmten Reaktionsteilordnungen von -0,78 bezüglich CO und 1,16 für O_2 stützen den vorhergesagten Mechanismus. Wird die Konzentration an CO erhöht, steigt der Bedeckungsgrad θ_{CO} der Oberfläche an und θ_{O_2} fällt entsprechend ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird folglich kleiner. Durch die Erhöhung von p_{O_2} steigt die Geschwindigkeit der Reaktion, bis sich die Bedeckungsgrade $\theta_{CO}=\theta_{O_2}$ angeglichen haben. Bei genauer Betrachtung der beiden letzten Datenpunkte für p_{O_2}=450 bzw. 500 mbar in Abbildung 5.2.b lässt sich eine Abflachung des Kurvenverlaufs vermuten, was auf eine Gleichverteilung der Reaktanden auf der Oberfläche hindeutet.

Zur Bestätigung der bestimmten effektiven Aktivierungsenergie und damit des vermuteten Mechanismus wurde ein temperaturprogrammiertes Desorptionsspektrum des Pt(111)-Kristalls aufgezeichnet. Dazu wurde dieser erneut präpariert und mit 50 L CO (133 s bei $5\cdot10^{-7}$ mbar) im Kupferarm der Analysenkammer bei 273 K bedeckt (vgl. Kap. 4.4). Mit einer Aufheizrate von 1 K s^{-1} wurde der Kristall bis auf 723 K erhitzt und dabei die Desorptionsrate von CO bestimmt. Das experimentelle Spektrum ist in Abbildung 5.4.a dargestellt. Zur Verdeutlichung ist das Spektrum nur im relevanten Temperaturbereich gezeigt. Die experimentellen Daten zeigen ein breites Desorptionssignal mit einem Maximum bei 344 K. Das Hauptsignal weißt zudem zwei Schultern bei 308 K und 430 K auf. Über den gesamten Bereich ergibt sich eine mittlere Desorptionstemperatur von (349,7±42,4) K. Zur Analyse der Desorptionsenergieverteilung wurde die Methode nach Barrie[105] angewandt (vgl. Kap. 4.4). Mit Hilfe der Auswertung wurde das Energiespektrum berechnet (b) und das resultierende Desorptionsspektrum in (a) simuliert (grau). Für die Simulation der vorliegenden Desorptionsreaktion 1. Ordnung wurde ein präexponentieller Faktor von $\nu=5\cdot10^{13}$ s^{-1} angenommen. Dieser stellt einen Kompromiss der berichteten Werte in der Literatur dar.[13, 124, 125] Zur Regularisierung der Regression ergab der Koeffizient $\lambda=5\cdot10^{-17}$ die besten Ergebnisse. Das Energiespektrum zeigt, dass die Verteilung ihr Maximum bei 97,2 kJ mol^{-1} besitzt. Die Verteilung der Adsorptionsplätze $N(E)$ zeigt ebenso eine asymmetrischen Verlauf mit einer ersten Schulter bei 91,1 kJ mol^{-1}. Die mittlere Desorptionsenergie ergibt sich zu (101,7±13,0) kJ mol^{-1}. Werden die Desorptions- und Energiespektren mit der Literatur verglichen, zeigt sich, dass die häufigsten Temperaturen bzw. Energien am unteren Rand des erwarteten Bereichs liegen (siehe oben). Dies liegt daran, dass die große Dosage von 50 L CO eine hohe Bedeckung der Oberfläche bewirkt. Durch abstoßende Wechselwirkungen untereinander destabilisieren sich die Adsorbatmoleküle und reduzieren ihren Bindungsenergie zur Oberfläche. [119, 125] Ebenso lässt sich die Schulter im Desorptionsspektrum bei 430 K auf an Stufen und Kanten gebundenes CO zurückführen.[120] Mit Hilfe des von Poelsema et al. gefundenen

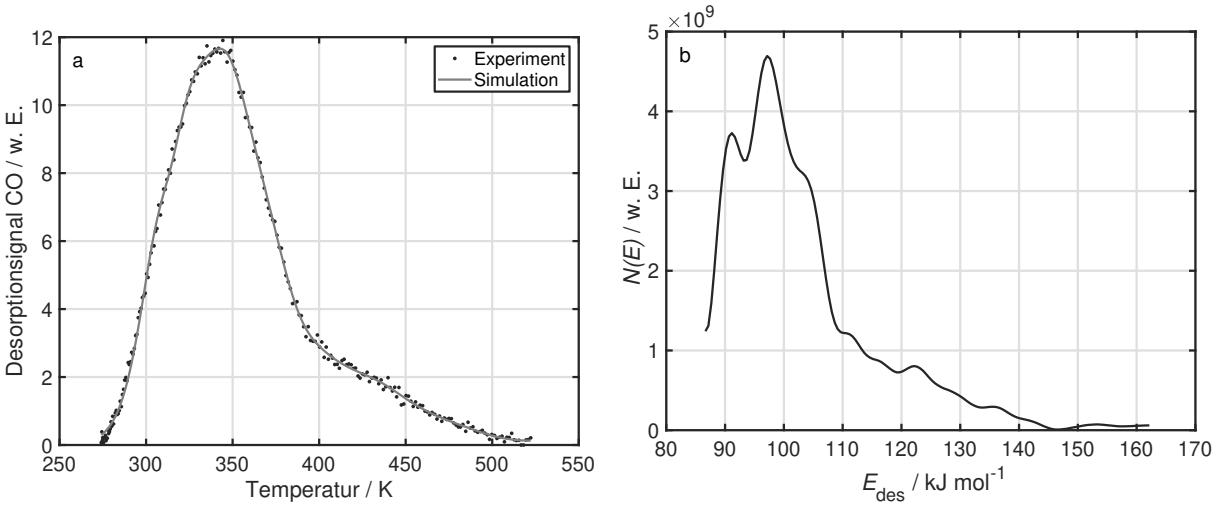

Abbildung 5.4: Ergebnisse der CO-TPD auf Pt(111). Die Desorption von 273 K bis 723 K wurde nach einer Dosage von 50 L CO gemessen (a). Das simulierte Spektrum (grau) wurde anhand der berechneten Energieverteilung (b) abgeleitet. Parameter zur Auswertung nach Barrie: ν=5·10^{13} s^{-1}, n=1, θ_0= 1·10^{14} cm^{-2}, λ=5·10^{-17}.

Zusammenhangs $E_{\text{des}} = E_{\text{des},0} - \theta_{\text{CO}}\,\epsilon$ ($E_{\text{des},0}$=133 kJ mol^{-1}, ϵ=68,5 kJ mol^{-1})[125] lässt sich der Bedeckungsgrad θ_{CO} der hier untersuchten Pt(111)-Oberfläche bei 50 L CO-Dosage auf 0,46 abschätzen. Es erscheint somit plausibel, dass die intermolekulare Adsorbatwechselwirkung, der fast zu Hälfte vollständig besetzten Oberfläche, die CO Desorptionsenergie herabsetzt. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass der obige Zusammenhang von Poelsema et al. nur bis zu einem Bedeckungsgrad von θ_{CO}=0,13 bestimmt wurde.
Abschließend lässt sich festhalten, dass die mittlere Desorptionsenergie bestimmt durch TPD unterhalb der effektiven Aktivierungsenergie aus dem HD-Experiment liegt. Das Energiespektrum des TPD-Experiments zeigt jedoch, dass Adsorptionsplätze, vermutlich an Stufen der (111)-Oberfläche, vorhanden sind, die sich im Bereich der beobachteten Aktivierungsenergie von E_{A} =132 kJ mol^{-1} des Tieftemperaturbereichs befinden.

Reaktion im Hochtemperaturbereich Im beobachteten Hochtemperaturbereich der CO-Oxidation auf Pt(111) von 633 - 673 K deutet die geringe effektive Aktivierungsenergie von 36 kJ mol^{-1} auf einen anderen Mechanismus hin. Su et al. beobachteten die Reaktion im Übergangsbereich beider Mechanismen mit Hilfe von Summenfrequenzmischungs-Spektroskopie (engl. *sum-frequency generation*, SFG) und stellten fest, dass die direkt oberhalb der Platinatome liegenden Adsorptionsplätze (s.g. *atop sites*) nicht mehr durch Kohlenstoffmonoxid besetzt sind. Ebenso wurde für beide Reaktionsteilnehmer eine Reaktionsteilordnung von 0,5 bestimmt. Durch die höhere thermische Energie findet die CO-Desorption rasch statt, sodass im Mittel mehr *atop sites* für die dissoziative Sauerstoffadsorption zur Verfügung stehen. Daher wird ein Mechanismus angenommen, welcher

durch die Oberflächenreaktion von adsorbierten O- und CO-Inseln an ihren Berührungsflächen limitiert ist.[29] Gestützt werden kann diese Vermutung durch einen Vergleich der effektiven Aktivierungsenergie mit der Diffusionsbarriere von CO bzw. O auf der Pt(111)-Oberfläche. Diese liegt für CO auf einer (111)-Fläche bei 12,6 bis 25,1 kJ mol^{-1} und für die Diffusion entlang (111)-Stufen bei 30,6 bis 33,1 kJ mol^{-1}.[126, 127] Die Barriere der Sauerstoffdiffusion wurde von Wintterlin mithilfe von Rastertunnelmikroskopie zu 41,5 kJ mol^{-1}[128] und von Bogicevic durch Dichtefunktional-Rechnungen zu 56,0 kJ mol^{-1}[129] bestimmt. Es lässt sich daher vermuten, dass die erhaltene effektive Aktivierungsenergie von 36 kJ mol^{-1} durch eine Diffusionslimitierung der Adsorbate auf der Oberfläche zu Stande kommt. Die CO-Oxidation auf Pt(111) wurden ebenfalls in einem diskontinuierlichen Reaktor bei einem Druck von 17 mbar und einem Verhältnis von CO/O_2 zu 1,7 untersucht.[130] Dabei wurde eine effektive Aktivierungsenergie von (45±3) kJ mol^{-1} beobachtet. Bei einer Temperatur von 661 K wurde eine TOF von 950 s^{-1} gemessen, was dem in der Hochdruckzelle bei 663 K bestimmten Wert von 810 s^{-1} nahe kommt, obwohl in dieser Arbeit CO zu O_2 im Verhältnis von 0,05 eingesetzt wurde. Diese geringere Abhängigkeit der TOF von den jeweiligen Partialdrücken lässt sich ebenso durch den veränderten Reaktionsmechanismus im Hochtemperaturbereich begründen. Rückblickend kann damit die in Kapitel 2.4 gewählte Eintrittfläche der Kapillare A_{Kap} zur Bestimmung der TOF in ihrer Richtigkeit bestätigt werden. Zusammenfassend wir in diesem Kapitel deutlich, dass mithilfe der Hochdruckzelle die CO Oxidation auf polykristallinen und einkristallinen Platinoberflächen quantitativ und zeitaufgelöst verfolgt werden kann. Damit sind wichtige mechanistische Kenndaten wie Oszillationsfrequenzen, Reaktionsteilordnungen sowie effektive Aktivierungsenergien zugänglich. Für den Katalysator Pt(111) konnten die in der Literatur bekannten Mechnismen des CO-*Blockings*[14, 117] zwischen 573 - 613 K und der Inselgrenzflächen-Kontrolle[29] im Temperaturbereich 633 - 673 K identifiziert werden.

5.2 Katalyse der CO Oxidation durch Pt_{10}

In diesem abschließenden Kapitel wird die Clusterkatalyse der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid in der entwickelten Hochdruckzelle bei 1000 mbar durchgeführt und untersucht. Das stellvertretend gewählte katalytisch aktive System Pt_{10}@TiO_2 wurde für die folgenden Versuche mehrfach unter identischen Präparations- und Depositionsbedingungen hergestellt (vgl. Kap. 3.1 und 3.2.3). Im Anschluss wurde die CO Oxidation durchgeführt. Sollten zuvor oder nachfolgende instrumentelle Methoden zur Charakterisierung herangezogen worden sein, wird dies an entsprechender Stelle erläutert. Ebenso verhält es sich mit Änderungen im Präparations- bzw. Depositionsprozess zu Untersuchungszwecken. Insbesondere wird analog zum vorherigen Kapitel der Einfluss der Partialdrücke von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid sowie der Probentemperatur auf die Oxidationsreaktion verfolgt. In Verbindung mit zusätzlichen Charakterisierungsmethoden wird abschließend ein Vergleich zum Reaktionsmechanismus an der Pt(111)-Oberfläche gezogen.

5.2.1 Einfluss der Partialdrücke von O_2 und CO

Zur Charakterisierung der CO Oxidation an abgeschiedenen Pt_{10}-Clustern mithilfe der Hochdruckzelle wird zunächst entsprechend Kapitel 5.1.2 der Einfluss der Partialdrücke von Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff untersucht. Dazu wurde eine frisch präparierte Pt_{10}@TiO_2 Probe in die Zelle transferiert und bei einem Gesamtdruck von 1000 mbar und einer konstanten Temperatur von 653 K einem Gasfluss von 50 sccm ausgesetzt. Zunächst wurde der Partialdruck von CO zwischen 20 und 60 mbar bei gleichbleibendem O_2 Partialdruck von 400 mbar variiert. In einer direkt darauffolgenden Versuchsreihe wurde der CO Partialdruck bei 20 mbar gehalten und der Sauerstoffanteil von 200 auf 500 mbar erhöht. In beiden Fällen fungierte Argon als Kompensationsgas zur Einstellung eines konstanten Gesamtflusses. Zur Bestimmung der TOF wurde die Gaszusammensetzung bei d_{Kap}=0,2 mm für 10 min und bei d_{Kap}=2,5 mm für 5 min bestimmt, sodass sich jeweils stationäre Bedingungen einstellen konnten. Die doppelt-logarithmische Auftragung der TOF gegen die jeweiligen Partialdrücke p_i (mit i= CO bzw. O_2) ist in Abbildung 5.5.a und b gezeigt. Beide Verläufe ergeben über den jeweils betrachteten Druckbereich eine Gerade. Mithilfe einer

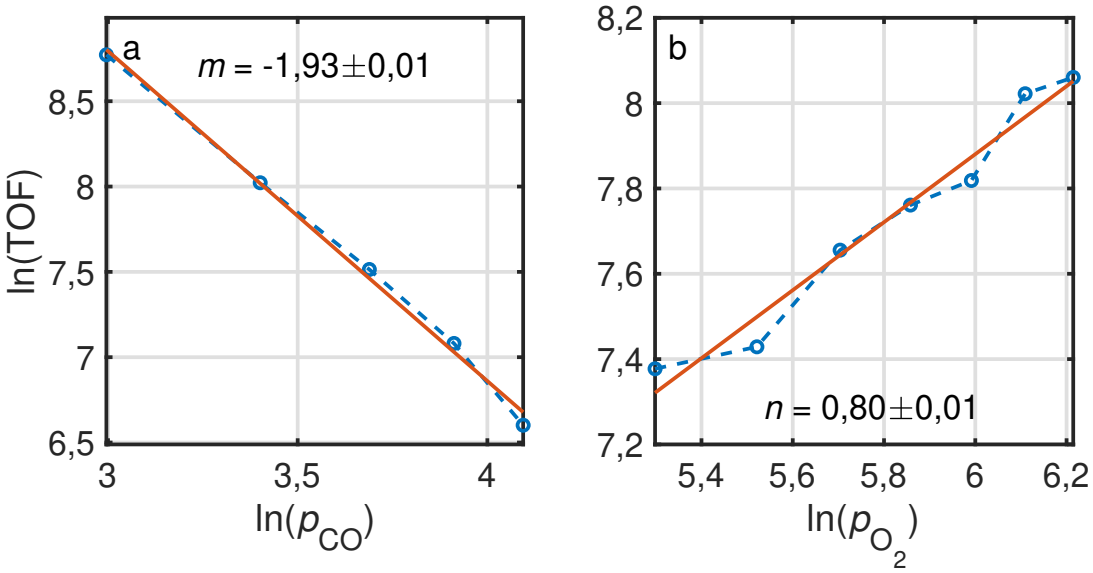

Abbildung 5.5: Die Variation der Partialdrücke von CO und O_2 ergibt bei T_{Probe}=653 K und p_{HDZ}=1000 mbar die Reaktionsteilordnungen von m=-1,93±0,01 und n=0,8±0,01. Während der CO-Partialdruckvariation wurde p_{O_2} auf 400 mbar eingestellt und während der O_2-Variation p_{CO} auf 20 mbar.

linearen Regression lassen sich die Steigungen und damit die Reaktionsteilordnungen bestimmen. Bezüglich CO ergibt sich diese zu m=-1,93±0,01 (a) und entsprechend für O_2 wird n=0,8±0,01 (b) erhalten. Verglichen mit der Pt(111)-Oberfläche wird demnach die Oxidationsreaktion am Clusterkatalysator stärker durch CO inhibiert und durch die Zugabe von O_2 etwas geringfügiger beschleunigt. Die deutlich stärkere Inhibierung durch CO könnte auf einen Verbrauch von zwei Adsorptionsplätzen hinweisen, die folglich für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung stünden.

Als eine Ursache wäre eine Coadsorption durch Ti-Koordination beispielsweise denkbar. Solche Randplätze eines Clusters stehen nur begrenzt zur Verfügung und binden das Adsorbat stärker.[131] Obwohl die Temperatur während dieses Experiments über dem Tieftemperaturbereich aus Abbildung 5.3 lag, tritt eine starke Limitierung durch CO auf. Daher könnte der beim Einkristall beobachtete Hochtemperaturmechnanismus am Pt_{10}-Cluster erst bei deutlich höheren Temperaturen auftreten. Die geringere Abhängigkeit bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks kann auf das Substrat zurückgeführt werden. Da Titanoxid durch seine Oxidationszahlen +II, +III und +IV, bezüglich des Metalls, Sauerstofffehlstellen im Festkörpergitter duldet, kann das Oxid als zusätzliche Sauerstoffquelle dienen. Damit wäre ein Ablauf der Reaktion nach dem Mars-van Krevelen-Mechanismus möglich. Für verschiedene Nanopartikel deponiert auf multivalenten Oxiden konnte dieser Mechanismus beobachtet werden.[17–19] Die gebildeten O-Vakanzen auf der Oberfläche können schließlich durch das Sauerstoffreservoir des Bulks oder durch schnelle dissoziative Adsorption von O_2 wieder aufgefüllt werden, wodurch die Nettoreaktionsgeschwindigkeit weniger von p_{O_2} abhängt. Als ein weiterer möglicher Grund für die kleinere Reaktionsteilordnung n kann eine nicht-dissoziative Adsorption der oxidierenden Spezies angeführt werden. An der Grenzfläche Cluster-Substrat kann sich eine Pt-O-O-Ti Bindung ausbilden, die direkt mit an Platin adsorbierten CO zu CO_2 reagieren kann. Somit wäre der Schritt der Dissoziation umgangen. Um die hier aufgeführten Vermutungen bezüglich des Oxidationsmechanismus an Pt_{10}-Clustern besser diskutieren zu können, werden in den folgenden Kapitel der Einfluss der Temperatur untersucht und durch Zuhilfenahme von spektroskopischen Methoden weitere Informationen gesammelt. Eine finale Interpretation der beobachteten Reaktionsteilordnungen im Gesamtzusammenhang findet in Kapitel 5.2.4 statt.

5.2.2 Einfluss der Temperatur

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Probentemperatur wurde entsprechend des an Pt(111) durchgeführten Experiments auch für den Clusterkatalysator Pt_{10}@TiO_2 untersucht. Die Parameter für die CO Oxidation in der Hochdruckzelle sind Kapitel 5.1.3 zu entnehmen. Abbildung 5.6 zeigt die Arrhenius-Auftragung der TOF des Clusterkatalysators (Pt_{10}, schwarz) gegen die reziproke Probentemperatur T_{Probe} von 573 bis 673 K. Aus der Steigung der zugehörigen Regressionsgrade (rot) wurde eine effektive Aktivierungsenergie E_{A} von (106±3) kJ mol^{-1} bestimmt. Aufgrund der starken Abweichung der Messpunkte bei 573 und 583 K, wurde deren TOF nicht für die lineare Regression berücksichtigt. Die hier gemessenen Intensitäten lagen nur wenig über der des CO_2-Hintergrunddrucks. Dennoch ist eine Änderung des Reaktionsmechanismus im Anfangsbereich nicht auszuschließen, da er mit dem experimentellen Aufbau nicht ausreichend aufgelöst werden kann. Vergleichend ist die Arrhenius-Analyse für Pt(111) in Grau dargestellt. Das System Pt_{10}@TiO_2 zeigt sich im gewählten Temperaturbereich um einen Faktor von 2 bis 6 reaktiver als der Einkristall. Ebenso geht aus der temperaturabhängigen Messung hervor, dass die Reaktion an der Clusterprobe unter den eingestellten Bedingungen zwischen 593 und 673 K eine konstante effektive Aktivierungsenergie besitzt.
Die *turn-over frequency* wurde an der selbe Clusterprobe in zwei weiteren identischen Temperaturprogrammen untersucht. Zwischen diesen Zyklen wurde die Probe mithilfe von XPS und UPS

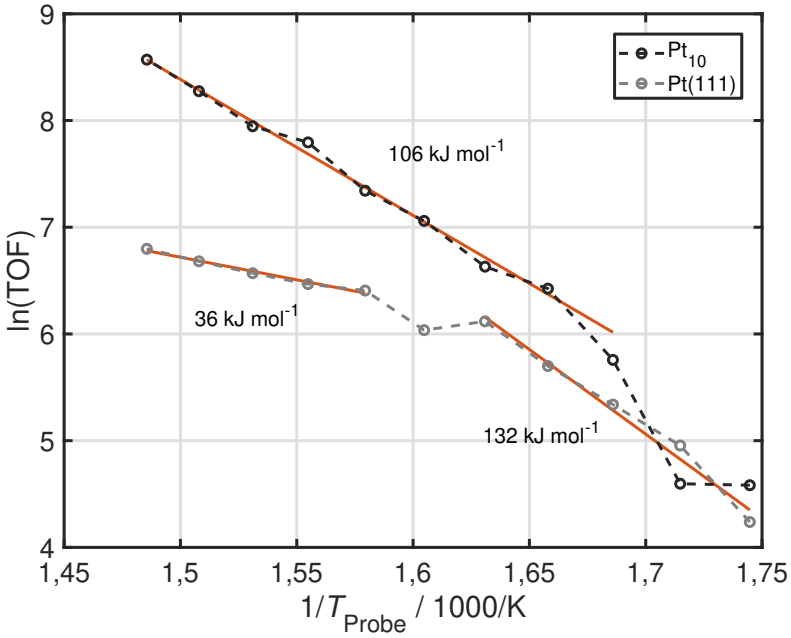

Abbildung 5.6: Die Arrhenius-Auftragung der CO Oxidation über Pt_{10}@TiO_2 (schwarz). Durch das Anlegen einer Regressionsgeraden kann von 593 - 673 K eine effektive Aktivierungsenergie von (106±3) kJ mol^{-1} bestimmt werden. Zum Vergleich ist die Auftragung für Pt(111) (grau) erneut dargestellt. Gaszusammensetzung: 58 % Ar, 40 % O_2, 2 % CO; Gesamtdruck: 1000 mbar.

charakterisiert, um mögliche Alterungsprozesse der Oberfläche und des Clusters zu identifizieren. Die Zeit zwischen den HDZ-Messungen betrug daher etwa drei Tage. Die TOF-Verläufe der drei Reaktionszyklen von 573 bis 673 K sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Aus der Auftragung geht hervor, dass die Proben im betrachteten Zeitraum merklich weder an Aktivität verlieren noch gewinnen. Die Verläufe unterstreichen zudem die Reproduzierbarkeit des Hochdruckzellen-Experiments. Dennoch können Veränderungen der katalytischen Oberfläche durch XPS und UPS bezüglich der charakteristischen Photoemissionslinien festgestellt werden. Eine detaillierte Darstellung und Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse erfolgt im nachfolgenden Kapitel 5.2.3. Werden aus den Werten der TOF in Abbildung 5.7 die effektiven Aktivierungsenergien analog zu Abbildung 5.6 berechnet, wird für den zweiten Zyklus eine E_A von (115±3) kJ mol^{-1} und für den dritten ein Wert von (120±4) kJ mol^{-1} erhalten. Verglichen mit (106±3) kJ mol^{-1} steigt die Aktivierungsenergie somit über die drei Zyklen geringfügig an. Die wiederholten Zyklen zeigten in ihren jeweiligen Arrhenius-Auftragungen Ausreißer der TOF während der ersten beiden Temperaturschritte, weshalb diese auch hier in der Regression vernachlässigt wurden. Die Gasanalyse birgt daher für die Detektion geringer CO_2-Partialdrücke Optimierungspotential. In diesen Sinne kann der Betrieb der Ionenquelle verbessert werden, um das Hintergrundsignal von CO_2 weiter zu reduzieren. Ebenso böte sich eine zu niedrigeren Partialdrücken erweiterte Kalibrierung des RGA-Signals an. Aus der Abbildung 5.7 geht hervor, dass bei 573 K Reaktionsgeschwindigkeiten von 97 bis 123 s^{-1} mit dem hergestellten System erreicht werden können. Yin et al. berichtete für Pt_{10}@Al_2O_3 eine

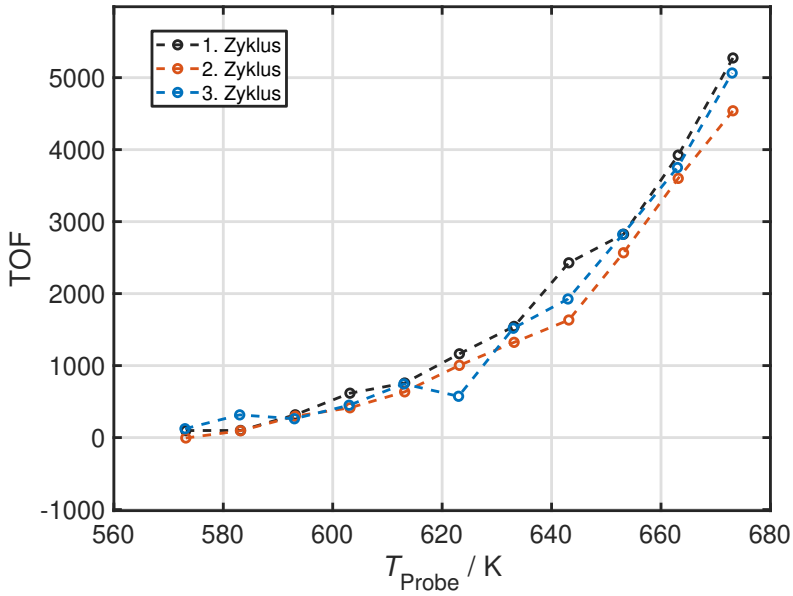

Abbildung 5.7: Die mehrfache Durchführung des temperaturabhängigen HDZ-Experiments zeigt, dass das Katalysatorsytem $Pt_{10}@TiO_2$ innerhalb von drei Messzyklen konstante Aktivität bezüglich der CO Oxidation zeigt. Effektive Aktivierungsenergien 2. Zyklus: (115±3) kJ mol^{-1}, 3. Zyklus: (120±4) kJ mol^{-1}.

Umsatzfrequenz von 355 s^{-1} bei gleicher Temperatur, jedoch unter einem höheren Gesamtdruck von 1064 mbar und einem equimolaren Verhältnis von CO zu O_2 von 1 %.[132] Rechnet man die hier erhaltene TOF auf das entsprechende Reaktanden- und Druckverhältnis um, ergäbe sich eine TOF von 20 s^{-1}. Die deutliche Abweichung zu den Frequenzen dieser Arbeit muss jedoch unter Berücksichtigung des Einfluss des unterschiedlichen Trägermaterials diskutiert werden. Für $Pt_N@Al_2O_3$ findet im Größenbereich von N=8 bis 9 ein Übergang von einer 2D- zu 3D-Clustergeometrie statt.[133, 134] Für $Pt_N@TiO_2$ wird dieser Übergang je nach Oberflächenterminierung bereits ab 5 bis 8 Platinatomen pro Cluster beobachtet.[9, 135, 136] Somit sollten auf beiden Supportmaterialien die Cluster in einer 3D-Geometrie vorliegen. Beniya et al. zeigten, dass kleine 3D-Strukturen auf Al_2O_3 und TiO_2 einen besonders hohen Umsatz an CO Molekülen pro Platinatom aufzeigen. Dieses Verhalten korreliert stark mit dem Verhältnis an neutral zu partiell positiv geladenen Pt-Atomen des Clusters.[137] Jedoch unterscheiden sich die beiden Substrate in der Bindungsenergie zu einem Clustermonomer. Dieses bindet auf Al_2O_3 mit 3,5 eV[138] stärker als auf TiO_2 mit 2,4 eV.[136] Aus DFT-Rechnungen von Dessal et al. geht ebenso hervor, dass auch unter atmosphärischen Bedingungen Pt_{13}-Cluster starke Pt-O-Al Bindungen eingehen. Diese stärkere Substrat-Cluster-Wechselwirkung kann somit ein Grund für die höhere TOF auf Aluminiumoxidsubstraten sein.[23] Jedoch sollte beim Vergleich obiger Literatur mit den TOF Ergebnissen für 573 K in dieser Arbeit die relativ hohe Unsicherheit der Messung bei dieser Temperatur berücksichtigt werden.
An dieser Stelle eignet sich daher ein Vergleich der effektiven Aktivierungsenergien mit den

Literaturdaten besser. Yin et al. bestimmten diese im Temperaturbereich von 473 K bis 573 K zu (60±3,6) kJ mol^{-1}. Watanabe et al. berichteten für Pt_{10}@TiO_2(110) eine E_A von (65±3) kJ mol^{-1}, wobei auch hier, verglichen mit den Reaktionsbedingungen in dieser Arbeit, die Oxidation unter CO-reicheren Bedingungen ablief (58 mbar CO, 22 mbar O_2, 120 mbar Ar). Im Vergleich mit beiden Literaturstellen ergibt sich ein Unterschied der effektiven Aktivierungsenergie um einen Faktor von etwa 2. Dieser Unterschied würde in einem Arrhenius-Ansatz mit identischen präexponentiellen Koeffizienten ein Unterschied in den TOF-Werten von mehr als 5 Größenordnungen ergeben. Daher lässt sich vermuten, dass die CO Oxidation an den hier hergestellten Pt_{10}@TiO_2 Katalysatoren unter O_2-reicheren Bedingungen mit einem gänzlich anderen Mechanismus als bei Watanabe et al. und Yin et al. stattfindet. Um diesen besser deuten zu können, wird im folgenden Kapitel 5.2.3 die Clusterprobe durch spektroskopische Methoden detailliert analysiert, sodass abschließend der vorliegende Mechanismus vergleichend zu obiger Literatur und dem des Pt(111) diskutiert werden kann.

5.2.3 Vergleich des Systems vor und nach der Reaktion

Im Folgenden wird der Clusterkatalysator $Pt_{10}@TiO_2$ durch spektroskopische Methoden vor und nach der CO Oxiadation in der Hochdruckzelle analysiert. Dazu wurde eine TiO_x-Oberfläche zunächst präpariert und mit Pt_{10}-Clustern deponiert sowie direkt mithilfe von XPS untersucht, bevor die Reaktion in der HDZ durchgeführt wurde. Anschließend wurde jene Probe erneut mit Photoelektronenspektroskopie (PES) untersucht. Um einen Einfluss des sich während der Reaktion veränderten Substrates auf die PES auszuschließen, wurde ebenso eine Probe hergestellt, welche direkt nach der Präperation einer CO Oxdiation ohne Cluster in der HDZ unterzogen wurden. Erst im Anschluss erfolgte die Deposition von Pt_{10} und die erste Charakterisierung per XPS und UPS. Nach erneuter Reaktion in der Hochdruckzelle wurde die Probe abschließend spektroskopisch untersucht. Photoelektronensprektroskopie wurden an dieser Stelle gewählt, da diese Methode unter UHV-Bedingungen die elektronische Struktur von Cluster und Substratoberfläche charakterisieren und gleichzeitig die Bedeckung quantifizieren kann. Die nachfolgenden PE-Spektren wurden an der in Kapitel 4.1 beschriebenen Apparatur durchgeführt.
Im zweiten Teil dieses Kapitels wird auf die optische Bandlücke und das Absorptionsspektrum des oxidierten Titansblechs detailliert eingegangen. Auch hier wurde eine Studie im nativen, präparierten und dem Zustand nach der CO Oxidation durchgeführt. Die UV/Vis-Spektren wurden bei Laboratmosphäre an dem in Kapitel 4.5 beschriebenen Gerät aufgezeichnet und ausgewertet.

Photoelektronenspektroskopie Mit Hilfe der XP-Spektren der Pt4f-Linie wurde die chemische Verschiebung des $4f_{7/2}$-Signals relativ zum Einkristall bestimmt. Aus dieser Verschiebung lässt sich nach dem *Jellium*-Modell der Clusterradius und damit die Clustergröße abschätzen. Zusätzlich wurde die Clusterbedeckung durch Zuhilfenahme der Dämpfung des Ti2p-Singals (s. Abb. 5.9) entsprechend Kapitel 4.1 berechnet. In Abbildung 5.8 sind links die XP-Spektren im Bereich der Pt4f-Photoelektronenlinie gezeigt. Auf der rechten Seite der Abbildung ist das C1s-Signal abgebildet. Zur Verdeutlichung findet folgende Farbkodierung in allen folgenden PES-Abbildungen ihre Anwendung: In Schwarz wird die $Pt_{10}@TiO_2$-Probe vor der CO Oxidation in der Hochdruckzelle und in Rot nach der Reaktion dargestellt. Die Referenzprobe Pt(111) ist in grau gezeigt.
Aus den Spektren kann das $4f_{7/2}$-Signal für Pt_{10} zu 72,02 eV vor und zu 71,39 eV nach der Reaktion ermittelt werden. Verglichen zum Festkörperwert mit 71,14 eV (Pt(111)) ergibt sich eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien von 0,88 bzw. 0,25 eV. Im Spektrum auf der rechten Seite der Abbildung bestätigt die Lage der C1s-Linie bei 285,2 eV, dass in beiden Fällen keine Aufladung der Oberfläche während der XPS auftrat. Die Verschiebung der $Pt4f_{7/2}$-Bindungsenergie kann auf die bereits in Kapitel 4.1 erwähnten Effekte der inneren und äußeren Relaxation zurückgeführt werden. Wang et al.[139] und Muhich et al.[140] zeigten mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen, dass eine positive Partialladung auf dem Pt-Cluster durch Wechselwirkung mit der TiO_2-Oberfläche induziert wird. Wird die Position des $4f_{7/2}$-Signals vor der Reaktion mit experimentellen Ergebnissen der Literatur verglichen, zeigt sich eine gute Übereinstimmung (71,6-72,3 eV).[58, 133, 141, 142] Geringfügige Unterschiede zur Literatur ergeben sich im Wesentlichen durch die verschiedene Wechselwirkung des Clusters mit dem Substrat. Diese hängt empfindlich mit der Kristallstruktur, der Verfügbarkeit von Ladungsträgern und der Defektkonzentration zusammen.[63, 143, 144]

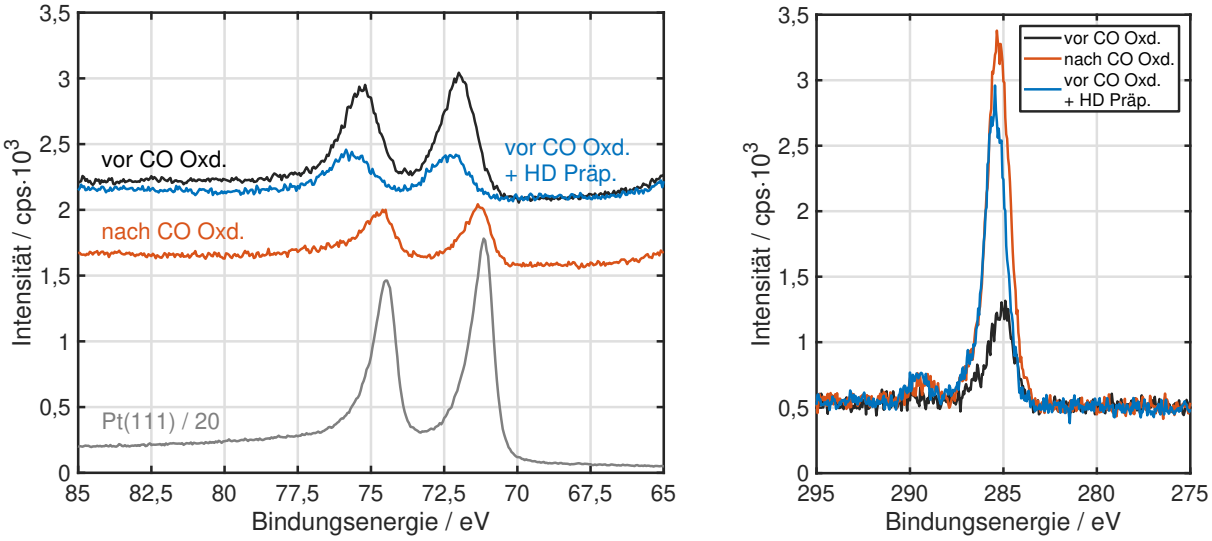

Abbildung 5.8: Die XP-Spektren im Bereich der Pt4f-Linie zeigen vor (schwarz) und nach der Reaktion (rot) verschiedene Verschiebungen im Vergleich zur Position der Einkristallprobe Pt(111) (grau). In Blau ist das Spektrum für eine Probe gezeigt, die vor der Deposition mit Pt-Clustern eine Reaktionszyklus in der HD-Zelle durchlaufen hat. Die Erhöhung der Intensität der C1s-Linie (rechtes Spektrum) nach der Reaktion deutet auf eine vermehrte Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenstoff hin, die jedoch auch ohne die Gegenwart der Cluster auftritt.

Der Einfluss der anwachsenden Kohlenstoffdeckschicht auf Relaxationseffekte ist nur schwer zu bewerten. Derzeit liegen keine Studien vor, die das beobachtete Schichtsystem C@Pt_n@TiO_2 theoretisch beleuchten. Für Platincluster mit mehr als zehn Atomen wird jedoch eine geringere Wechselwirkung mit einem Kohlenstoff-Substrat (Graphen[145] bzw. amorpher Kohlenstoff[146]) beobachtet als für kleine Cluster oder Atome.
Die deutlich geringere Verschiebung von 0,25 eV nach der Reaktion kann zunächst zwei Gründe haben: Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die Cluster koaguliert sind. Zum anderen kann das Substrat während der CO Oxidation seine elektronische Struktur verändert haben, wodurch bspw. die Polarisation des Pt-Clusters beeinflusst wird. Letztere Vermutung konnte jedoch widerlegt werden, indem das blanke Substrat durch einen Reaktionszyklus vorpräpariert wurde und erst im Anschluss durch Pt_{10} bedeckt wurde. Es ergab sich für die $Pt4f_{7/2}$-Linie eine Bindungsenergie von 72,18 eV (blaues Spektrum). Die gute Übereinstimmung mit dem vor der CO Oxidation bestimmten Wert (schwarz) schließt damit die Vermutung aus. Werden die C1s-Spektren in Abbildung 5.8 verglichen, fällt auf, dass die zusätzliche Bedeckung der Probenoberfläche mit Kohlenstoff in Gegenwart und in Abwesenheit von Platinclustern auftritt. Ebenso bewirkt eine bereits mit Kohlenstoff beladene Oberfläche keine Verschiebung der Pt4f-Linie, was durch bereits erwähnte geringe Wechselwirkung von Kohlenstoff mit Platin in Bezug auf Relaxationseffekte zu erklären ist. Auch aus den XPS-Untersuchungsergebnissen von Pramhaas et al. an Pt/ZrO_2-Katalysatoren und von Johanek et al. an Pt(111)-Oberflächen geht hervor, dass eine wachsende Kohlenstoffschicht keinen merklichen elektronischen Einfluss auf die Position der $Pt4f_{7/2}$-Linie hat.[147, 148] Deren

Wachstum kann mechanischen Stress auf die Geometrie eines Nanoclusters ausüben, was zur Koagulation führen kann.[149] Vermutlich hat also eine Koagulation der Pt_{10}-Cluster während der HDZ-Reaktion stattgefunden hat, was die Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergie erklärt (rotes Spektrum). Dieses Verhalten angetrieben durch erhöhte Temperatur sowie eine gegenwärtige Gasatmosphäre wurde in der Literatur bereits berichtet.[22, 136, 150] Im Gegensatz dazu stellte Watanabe et al. bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 625 K und unter CO-reichen Bedingung fest, dass Pt_{10}@TiO_2(110) im XP-Spektrum keine Tendenzen zur Koagulation zeigt. Eigene XPS-Untersuchungen nach einem HD-Reaktionszyklus bis nur 623 K anstatt 673 K zeigten jedoch auch eine Verschiebung zu niedriger Bindungsenergie (71,44 eV), wodurch sich vermuten lässt, dass die Koagulation durch sauerstoffreiche Reaktionsbedingungen oder durch ein amorphes TiO_2-Substrat begünstigt wird. Die Photoelektronenspektren nach der Variation des Partialdrucks von CO (vgl. Kapitel 5.2.1) belegen keinen Zusammenhang zwischen der CO-Konzentration und der Koagulation der Cluster. Aus den Ergebnissen nach den wiederholten Reaktionszyklen in Abbildung 5.7 zeigt sich, dass die Bindungsenergie der $Pt4f_{7/2}$-Linie annähernd konstant zwischen 71,34 und 71,43 eV verbleibt. Somit ist zum einen ein fortlaufendes Clusterwachstum auf der Oberfläche auszuschließen und zum anderen zu vermuten, dass die Bildung der Kohlenstoffschicht auf dem Cluster nach einem Experiment in der HD-Zelle abgeschlossen ist. Denn auch die C1s-Linie verbleibt nach dem ersten Reaktionszyklus und dem letzten bei 284,95 eV und gleichbleibender Intensität. Um die Größe der Cluster nach der Koagulation abzuschätzen, kann das *Jellium*-Modells nach Seidl und Perdew[151] heran gezogen werden.

$$\Delta E_{\mathrm{B}} = E_{\mathrm{B}}(R') - E_{\mathrm{B,Pt(111)}} \propto \frac{1}{R'} \qquad \text{mit} \qquad R' = r_{\mathrm{Pt}} N^{1/3} + a \tag{5.1}$$

Dabei ist die Bindungsenergie $E_{\mathrm{B}}(R)$ eines Photoelektrons mit dem effektiven Radius R' des Clusters verknüpft. Dieser ergibt sich aus dem Hartschalenradius des Clusters $R = r_{\mathrm{Pt}} N^{1/3}$ und dem sogenannten *spill-out* Radius a. Wird ein Wigner-Seitz-Radius von r_{Pt}=136 pm für Platin angenommen, beträgt a nach Perdew das 1,42 fache des Bohrschen Radius a_0.[152]. Mithilfe von 5.1 vor und nach der Reaktion kann ein Verhältnis gebildet werden, wodurch sich der effektive Radius und somit die Anzahl $N_{\mathrm{Koag.}}$ der Platinatome im koagulierten Cluster berechnen lässt.

$$N_{\mathrm{Koag.}}^{1/3} = \frac{\left(\frac{\Delta E_{\mathrm{B,Pt_{10}}}}{\Delta E_{\mathrm{B,Koag.}}} \left(r_{\mathrm{Pt}} \cdot N_{\mathrm{Pt_{10}}}^{1/3} + a \right) \right) - a}{r_{\mathrm{Pt}}} \tag{5.2}$$

Aus der Verschiebung von $\Delta E_{\mathrm{B,Pt_{10}}}$=0,88 eV für Pt_{10} vor und $\Delta E_{\mathrm{B,Koag.}}$=0,25 eV nach der Reaktion geht hervor, dass der koagulierten Cluster ($Pt4f_{7/2}$: 71,39 eV) aus 721 Platinatomen besteht. Dabei wird stehts angenommen, dass die Kohlenstoffdeckschicht keinen Einfluss auf die Position der $Pt4f_{7/2}$-Linie hat. Es böte sich an dieser Stelle zusätzlich an, den effektiven Radius experimentell mittels Rastertunnelmikroskopie zu bestimmen und mit dem errechneten Wert von 1,29 nm zu vergleichen.
Abschließend wurde entsprechend der in Kapitel 4.1 erläuterten Quantifizierungsmethode die Platinatombedeckung der TiO_2-Oberfläche bestimmt. Es wird eine Atombedeckung vor und nach der Reaktion von $12{,}2 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} bzw. $7{,}3 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} erhalten. Da, wie in Abbildung 5.8 rechts gezeigt, das C1s-Signal durch die Reaktion an Intensität gewinnt, muss jedoch eine dämpfende

Kohlenstoffschicht im Quantifizierungsmodell berücksichtigt werden. Unter deren Berücksichtigung beträgt die Bedeckung $13{,}8 \cdot 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-2}$ vor und $12{,}4 \cdot 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-2}$ nach der CO Oxidation. Mit Hilfe des Schichtmodells kann eine Kohlenstoffschicht von 2,3 Å Dicke bestimmt werden. Zusätzlich tritt im C1s-Spektrum (rot) ein schwaches Signal bei 289,3 eV auf, das auf adsorbiertes CO_2 hinweist.[62, 143] Folglich ist ein Verlust des Katalysators in die Gasphase nicht durch XPS zu begründen. Ebenso bestätigen die Ergebnisse die aus der Ladungsmenge bestimmte Bedeckung während der Clustersynthese (vgl. $10 \cdot 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-2}$ in Kap. 3.2.3) im Rahmen ihrer Fehlerspanne von etwa ±50 %. Auch in der Literatur wurde bisher wenig über einen substantiellen Verlust an Pt-Katalysator während der CO Oxidation berichtet.
Zusätzlich zu Veränderungen des Katalysatormaterials Pt kann auch das Trägermaterial während der Reaktion modifiziert werden. Zu deren Identifikation wurden XP-Spektren in den charakteristischen Bereichen der Ti2p- und O1s-Linie aufgezeichnet. Diese sind in Abbildung 5.9 links (Ti2p) und rechts (O1s) dargestellt. Wird zunächst das schwarze Ti2p-Spektrum betrachtet, zeigen sich

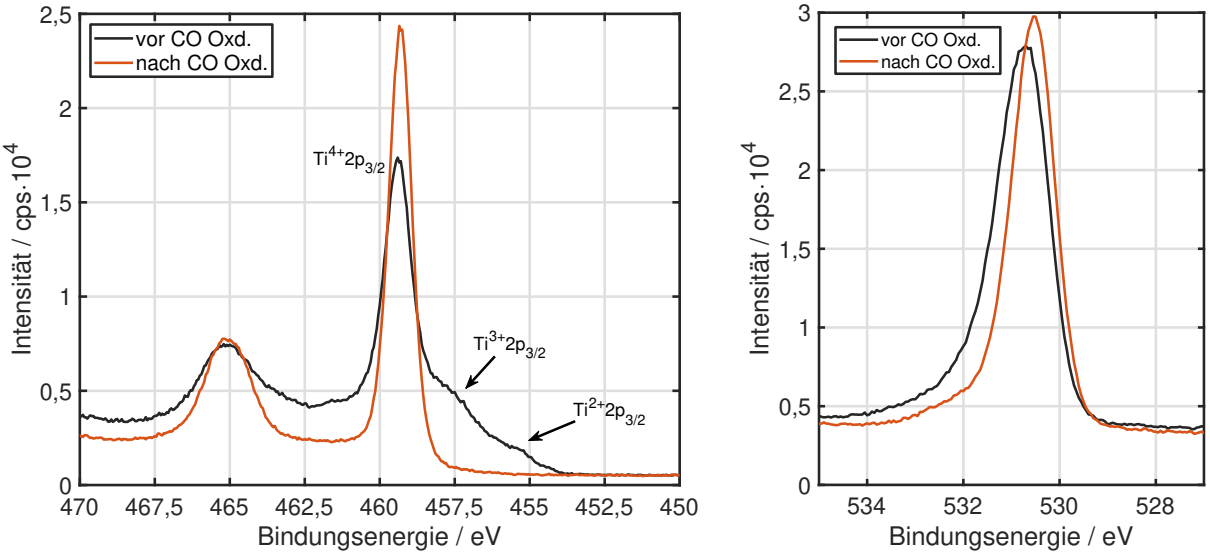

Abbildung 5.9: Die XP-Spektren im Bereich der Ti2p-Linie zeigen vor (schwarz, Ti^{4+}:Ti^{3+}:Ti^{2+} 9:7:1) und nach der Reaktion (rot), dass die oberflächennahe Trägerschicht vollständig zu TiO_2 oxidiert wurde. Die Verschiebung der O1s-Linie zu niedrigeren Bindungsenergien nach der Reaktion bestätigt diesen Sachverhalt im rechten Spektrum.

keine Unterschiede im Ti2p-Signal vor der Reaktion verglichen zum in Abbildung 3.2 gezeigten nach der Präparation. Daher kann konstatiert werden, dass die Deposition von Pt-Clustern keine Auswirkungen auf die Position der Kernlinien des Titans hat. Analog sind in dem hier dargestellten Spektrum die Signale des $Ti^{3+}2p_{3/2}$ sowie $Ti^{2+}2p_{3/2}$ in den entsprechenden Verhältnissen vertreten. Die Linie des $Ti^{4+}2p_{3/2}$-Elektrons liegt vor der CO Oxidation (schwarz) bei einer Bindungsenergie von 459,40 eV. Nach der Reaktion(rot) können keine Suboxidsignale identifiziert werden und die Intensität von $Ti^{4+}2p_{3/2}$ erhöht sich. Die Linienposition bleibt nahezu unverändert bei 459,35 eV. Insgesamt nimmt jedoch die Signalintensität des Ti2p-Signals durch die Dämpfung der Kohl-

stoffdeckschicht von 2,3 Å um etwa 20 % ab. In einer Blindreaktion des Substrates ohne Platin Katalysator konnte gezeigt werden, dass sich eine ähnlich dicke Kohlenstoffschicht abscheidet. Daher ist auszugehen, dass die Deckschicht nach der CO Oxidation nicht ausschließlich Platincluster umschließt, sondern über die gesamte Probe verteilt ist. Wird anschließend das O1s-Signal rechts betrachtet, liegt dieses vor der Reaktion bei 530,70 eV, was dem Wert in der Abbildung 3.2 direkt nach der Präparation entspricht. Auch hier beeinflusst die Deposition mit Platinclustern weder Form noch Position des Oxidsignals. Für das in Rot dargestellte Photoelektronensprektrum kann eine Verschiebung der O1s-Linie zu 530,53 eV beobachtet werden. Signale, die auf Hydroxylgruppen oder Carboxylate hinweisen, können nicht explizit beobachtet werden. Durch die Reaktion verliert die O1s-Linie um 9 % an Intensität.
Die Ergebnisse der XP-Studie deuten darauf hin, dass sich die Schichtstruktur und die Defektkonzentration des oxidierten Titansblechs während der sauerstoffreichen CO-Oxidation verändert hat. Vor der CO Oxidation kann dem Ti2p$_{3/2}$-Spektrum ein Verhältnis von Ti^{4+} zu Ti^{3+} zu Ti^{2+} von 9:7:1 entnommen werden. Damit unterscheidet es sich insbesondere im Verhältnis der Oxidationsstufen IV+ zu III+ zum frisch Präparierten TiO-Substrat. Aus dem obigen Ti2p-Spektrenvergleich geht dennoch hervor, dass die terminierende TiO_2-Schicht deutlich an Dicke gewonnen haben muss, da die Photoelektronen der darunterliegenden Suboxide im Spektrum nicht mehr auftauchen. In Kapitel 4.1 wurde für das verwendete Spektrometersystem die maximale Informationstiefe der Ti2p-Elektronen zu circa 65 Å bestimmt. Daher ist davon auszugehen, dass die TiO_2-Deckschicht aufgrund des Temperaturprogramms und der Sauerstoffatmosphäre während der Reaktion auf mehr als 65 Å angewachsen ist. Dieses Wachstum konnte in der Literatur bereits beobachtet werden.[153–155] Mithilfe von Markierungsexperimenten konnten Smith et al. die Oxidationsprozesse innerhalb des Titanoxids zwischen 25 und 400 °C untersuchen. Sie stellten fest, dass die Wachstumsrate der Oxidschicht proportional von der logarithmischen Reaktionszeit und der Quadratwurzel des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} abhängt. Sind Partialdruck und Temperatur konstant, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Volumendiffusion des Oxids und Schichtwachstum ein. Für kleine p_{O_2} und niedrige Temperaturen ist die Oxidation durch kationische Ladungsträger getrieben, wohingegen bei hohen Drücken und Temperaturen der O^{2-}-Transport die wesentlichere Rolle spielt.[153] Dabei bildet sich ein Oxidgefüge mit absteigender Oxidationzahl des Titans zum Metallbulk aus.[154]
Abschließend zur Photoelektronenstudie des Katalysatorsystems vor und nach der Reaktion in der Hochdruckzelle wurde dessen Valenzband (VB) untersucht. Die VB-XP sind links, die UV-Photoelektronenspektren sind rechts in Abbildung 5.10 gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses werden maßgeblich die Ergebnisse der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (PES) diskutiert. Die Spektren sind nicht normiert und weisen daher Intensitätsunterschiede untereinander auf, die durch tagesabhängige Intensitätsschwankungen der He-Lampe zustande kommen. Vergleichend sind die Spektren der Pt(111)-(grau) sowie der blanken TiO_2-Probe (blau) gegenübergestellt. Letztere zeigt in beiden Spektren, dass nach der Präparation Oberflächendefekte bei 0,6 eV entstehen, die in direktem Zusammenhang mit den beobachteten Intensitäten der $Ti^{3+}2p_{3/2}$ und $Ti^{2+}2p_{3/2}$ Intensitäten im XPS stehen. Die Valenzbandkante der reinen Titanoxidoberfläche lässt sich aus den UP-Spektren zu 3,5 eV bestimmen und entspricht den Erwartungen der Literatur.[156–158] Hingegen zeigt sich, dass die Überlappung der Pt5d-Zustände bei 2,3 eV O2p- und Ti3p-Zuständen des Trägermaterial im Falle

der Clusterprobe zu einer Erhöhung der Zustandsdichte in der Bandlücke führt. Dennoch erreicht die Probe mit Pt_{10}@TiO_2 weder vor noch nach der Reaktion eine metallische Zustandsdichte an der Fermi-Kante im Gegensatz zur Pt(111)-Probe. Wang et al. konnten die Wechselwirkung von Pt_n-Clustern (n=3,8,13,19) mit TiO_2(110) durch DFT-Rechnungen beschreiben.[139] Die beobachtete Verkleinerung der Bandlücke für die Clusterprobe vor der Reaktion auf 0,75 eV und danach auf 0,85-0,9 eV entspricht ebenso den theoretischen Ergebnissen für Pt_8 von Wang und den experimentellen von Neuberger et al. für Pt_{10} von 0,7-0,8 eV.[58] Die Banden im Energiebereich

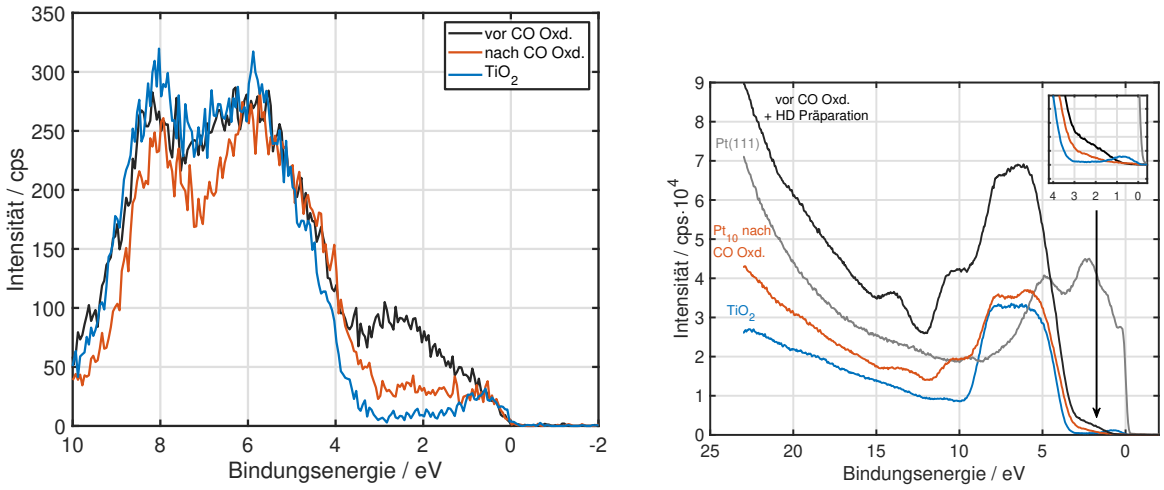

Abbildung 5.10: Das XP-Spektrum links zeigt das Valenzband der Pt_{10}@TiO_2 vor und nach der HDZ-Reaktion. Zum Vergleich ist ebenso das Spektrum einer präparierten TiO_2-Probe aufgetragen. Im rechten Teil sind die UP-Spektren für TiO_2, Pt(111) sowie der Clusterprobe nach der Reaktion dargestellt. In Schwarz ist das Valenzbandspektrum einer unreagierten Clusterprobe gezeigt, dessen Trägermaterial zuvor einen HD-Reaktionszyklus durchlaufen hat.

zwischen 4 und 9 eV sind auf die Überlappung von Sauerstoff- sowie Titanvalenzuständen des Trägermaterials zurückzuführen. Zur deren tieferen Verständnis wären polarisationsabhängige Messungen bei verschiedenen Anregungsenergien notwendig. Eine guten Einblick in die Bandstruktur von Titandioxid in (100) und (110)-Orientierung gaben Hardman,[159] Schierbaum[157] und Fischer.[160] Der erste Teil der Bande zwischen 5,0 und 6,0 eV sowie die Schulter bei etwa 8,5 eV können stark lokalisierten O2p-Zuständen der O^{2-}-Ionen zugeordnet werden. Das Signal bei 7-8 eV führten die Autoren auf eine Hybridisierung des Ti3d-Niveaus mit zurück, was auf die kovalenten Anteile der Ti-O Bindung hinweist. Letzteres Detail ist im hier aufgezeichneten Spektrum vor der Reaktion (schwarz) im Vergleich zum O2p-Singal bei 8,5 eV abgeschwächt. Möglicherweise korreliert diese Abschwächung mit der Wechselwirkung des Oxides mit den Valenzzuständen der Pt_{10}-Cluster.
Im Bereich höherer Bindungsenergien von etwa 12 bis 15 eV tauchen in den Spektren, welche nach einer CO-Oxidation aufgezeichnet wurden, Hinweise auf Valenzzustände des Kohlenstoffs auf. Dessen Verbleib nach der Reaktion wurde bereits im C1s-Spektrum (Abb. 5.8 rechts) erkannt. Wie im schwarzen Spektrum zu sehen ist, verbleibt dieser auch auf dem blanken Substrat, wenn

dieses einen CO-Oxidationszyklus in der HD-Zelle durchläuft. Eine gereinigte TiO_2-Probe bietet keine Anhaltspunkte für die Gegenwart von Kohlenstoff. Die Bande bei 9,5-11,5 eV kann auf π-Zustände der 2p-Orbitale zurückgeführt werden, während das Signal zwischen 12,5 und 14,8 eV dem C2s-σ-Orbitale von Kohlenstoff zugeordnet werden kann. Dennoch zeigt sich bei dieser Bande ein Unterschied zu einer Kohlestoffreferenzprobe aus hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG, Spektrum s. Anhang Abb. A.4). Für HOPG liegt das Maximum der σ-Bande bei 13,1 eV wohin auf den Katalysatoroberflächen das C2s-Signal seines bei 13,9 eV besitzt. Diese Verschiebung zu höheren Bindungsenergien kann durch die Wechselwirkung mit Sauerstoff zu Stande kommen.[161] Dieses Verhalten wurde bereits im XP-Spektrum in Abbildung 5.8 beobachtet und als Hinweise auf adsorbiertes CO oder CO_2 gedeutet.

UV/Vis-Spektroskopie Als abschließende spektroskopische Methode wurde DRS im UV/Vis-Bereich des Spektrums genutzt. Da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen sowie die Austrittstiefe von Photoelektronen die Informationstiefe von PES limitiert, wurde diese Methode zusätzlich heranzogen, um den Bulk des Trägermaterials grundlegend zu charakterisieren. Während der Oxidationskatalyse fungiert das Bulkmaterial häufig als Sauerstoffquelle,[17–19] weshalb Informationen über die Fehlstelleneigenschaften bzw. die optische Bandlücke des Materials für die katalytische Aktivität relevant sind. Außerdem ist es ebenso wichtig Informationen über den Bulk des Titanoxids zu erhalten, da die hergestellten Proben im Verlauf ihrer Präparation sowie Hochdruckreaktionen ihre Farbe ändern. Eine Fotographie der Proben in den unterschiedlichen Stadien ist in Abbildung 5.11 gezeigt.

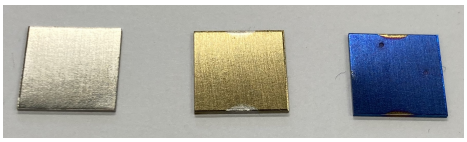

Abbildung 5.11: Die Farberscheinung des Trägermaterials verändert sich im experimentellen Fortschritt von metallisch-silbern (nativ) über golden (präpariert) zu bläulich (nach CO-Oxidation).

Das native Ti-Blech (links) erscheint metallisch-silbern, während nach der thermischen Oxidation in der Präparationskammer (Mitte) die Proben golden glänzt. Die rechts abgebildete Probe mit deponierten Pt_{10}-Clustern wurde der CO-Oxidation in der Hochdruckzelle unterzogen und erscheint dunkelblau. Die Blaufärbung durch die CO-Oxidation in der Hochdruckzelle konnte ebenso auf platinfreien Titanoxidproben beobachtet werden. Die Ausbildung der Farbigkeit von TiO_2 ist bekannt und bedingt durch Ti^{3+}-Defekte in der Bulkphase.[63] Die genauere Untersuchung des Farbzentrums erfolgt durch die Aufnahme des Reflexionsspektrums in Abbildung 5.12. Im Spektrum des nativen Ti-Blechs (blau) ist lediglich eine Bande im UV-Bereich von 230 nm zu entdecken, weshalb das metallische Aussehen durch die Plasmafrequenz von $1{,}352 \cdot 10^{15}\ s^{-1}$ (222 nm)[162] von Titan nach dem Drude-Lorentz-Modell bestimmt wird. Die dünne Oxidschicht ist transparent. Nach der Oxidation taucht eine weitere Absorption mit einem Maximum bei 380 nm auf. Diese lässt die Probe in seiner Komplementärfarbe gelb/orange erscheinen und stimmt mit Defektbanden (1,75-2,3 eV (388-300) nm) hervorgerufen durch Sauerstofffehlstellen in TiO_2 der Literatur überein.[113] Wichtig ist, das die hier beobachteten Fehlstellen in deutlich tieferen Schichten

auftreten. Das Abreagieren der Defekte, was in der XPS-Studie beobachtet wurde, findet hingegen direkt an der Oberfläche statt. Im roten Spektrum verschiebt sich diese zu größeren Wellenlängen auf 565 nm. Die Probe erscheint daher blau. Zusätzlich ist eine schwache Bande bei 316 nm zu beobachten. Die in allen Spektren auftretenden Unstetigkeiten bei etwa 370 und 700 nm sind auf den Wechsel der Lichtquelle bzw. des Gitters des Spektrometers während der Messung zurückzuführen. Die Entstehung dieser Farbzentren im Festkörpergitter durch die Temperaturbehandlung wurde in der Literatur für TiO_2(110)-Einkristalle aber auch für polykristalline Titandioxide beobachtet.[163–165]
Aufgrund der variablen Oxidationstufe von Titan und vieler stabilen Phasen von Titansuboxiden[166] ist die Bildung von Defekten durch thermische Behandlung mit geringem Aufwand verbunden. In den hier vorliegenden Proben muss jedoch beachtet werden, dass keine Volumenphase eines Oxides vorliegt, sondern ein Schichtsystem aus Titan und dessen Suboxiden bis zum stöchiometrischen TiO_2. Vergleicht man die Probe nach der Präparation (golden) mit der nach der Reaktion (blau), wird ersichtlich, dass die Anzahl der Defekte zugenommen hat. Werden die Temperaturen beider Prozesse verglichen, unterscheiden sich diese wenig von einander. Vielmehr ist die Temperatur von 773 K bei der UHV-Präparation um 100 K höher als während der CO Oxidationen in der Hochdruckzelle (max. 673 K). In Folge dessen wäre bei einem rein thermischen Phänomen eine Ausbildung von anderen Defekten und somit Verfärbung zu Blau während der Präparation zu erwarten. Folglich muss der erhöhte Sauerstoffpartialdruck eine we-

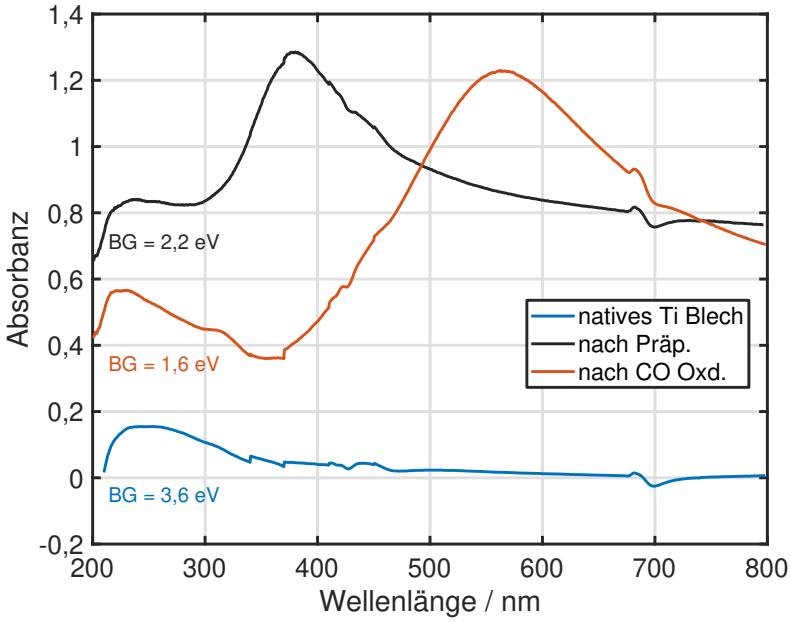

Abbildung 5.12: Die Absorptionsspektren der in Abbilung 5.11 gezeigten Proben wurden mithilfe eines Reflexionsspektrometers aufgenommen. Für die thermisch behandelte ohne Cluster und die reagierte Probe mit Platinclustern kann neben der Bande im UV-Bereich bei 230 nm jeweils eine rotverschobene Absorption bei 380 bzw. 565 nm beobachtet werden.

sentliche Rolle spielen, welche Defekte gebildet werden und somit welche Farbzentren entstehen. Wie bereits durch XPS bestätigt, oxidiert die Titandioxidschicht vollständig. Dabei wächst die Schichtdicke des Dioxids sowie auch der Suboxide weiter an, wodurch sich in den oberflächenfernen Ti^{3+}-Defektstellen ausbilden. Der Bulk wird dadurch n-dotiert. Durch paramagnetische Elektronenresonanz-Experimente konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung derer Konzentration durch Lichtsabsorption die tiefblaue Erscheinung erzeugt.[163] An der Oberfläche hingegen sind, wie bereits durch UPS belegt, keine Defekte lokalisiert und stöchiometrisches TiO_2 liegt vor. Durch weitere DRS-Messungen in Abwesenheit von Platinclustern konnte keine Korrelation der Defektentstehung sowie der Farberscheinung mit deren Bedeckung festgestellt werden. Vielmehr zeigte sich die selbst dotierende Eigenschaft der Titanoxidation im Bulk unter den gegeben Präparations- bzw. Reaktionsbedingungen.
Zum Vergleich zu den durch UPS bestimmten Valenzbandkanten der Oberfläche wurde mithilfe der Kubelka-Munk-Theorie (vgl. 4.5) die optische Bandlücke der Probe bestimmt. Die Resultate der Auswertung sind in den jeweiligen Spektren in Abbildung 5.12 notiert. Das native Ti-Blech zeigt eine Bandlücke von 3,6 eV, was dem erwarteten Literaturwert für TiO_2 entspricht (s. o. und Ref.[156–158]). Die Bandlücke des Oxids lässt sich auf die Schulter bei etwa 320 nm im Absorptionsspektrum (Abb. 5.12, blau) zurück führen. Die durch PES identifizierten Oberflächendefekte von Ti^{3+}-Zuständen beeinflussen offensichtlich die hier bestimmte Bandlücke nicht maßgeblich. Aufgrund der Selbstdotierung durch Defekte verringert sich diese für die präparierte Probe auf 2,2 eV und nach der Reaktion auf 1,6 eV. Die Beobachtungen sind vergleichbar mit den beobachteten Defektzuständen in TiO_2(110) von Yim[167] und Mao.[168] Dennoch müssen aufgrund der Gültigkeit der Kubelka-Munk-Theorie für unendlich ausgedehnte Pulverproben die Ergebnisse der Bandlücke für das räumlich begrenzte Schichtsystem des Trägermaterials kritisch hinterfragt werden.
Aus den Ergebnissen der katalytischen Umsetzung von CO und Sauerstoff zu CO_2 sowie der spektroskopischen Studie von Cluster und Substrat im Verlauf des Experiments können Rückschlüsse auf den Ablauf der Reaktion gezogen werden. Der Mechanismus der CO-Oxidation soll daher nun vergleichend mit den Beobachtungen für Pt(111) im nächsten Kapitel erörtert werden.

Auflistung beobachteter Unterschiede Pt_{10}@TiO_2 vs. Pt(111) Die beobachteten Besonderheiten während der CO Oxidation am Pt_{10}@TiO_2-Katalysators im Vergleich zum Pt(111)-Einkristall sind in folgender Liste zusammengetragen.

- Reaktionsteilordnungen bez. CO m=-1,93, bez. O_2 n=0,80
- zwischen 573-673 K keine Änderungen E_A, E_A=106 kJ mol^{-1}
- TOF Faktor 2-6 höher
- Verschiebung der $Pt4f_{7/2}$-Linie von 72,02 zu 71,39 eV während der Reaktion
- Verkokung der Oberfläche
- Ausheilen der Oberflächendefekte des TiO_2, Entstehung von Bulkdefekten

5.2.4 Reaktionsmechanismen der CO Oxidationen

Die Experimente in der Hochdruckzelle an Pt_{10} Clustern haben gezeigt, dass es signifikante Unterschiede zum katalytischen Verhalten einer Pt(111)-Einkristallprobe im beobachteten Temperatur- und Druckbereich gibt. Ähnliche Verhaltensunterschiede zum Einkristall konnten bereits Crampton und Yasumatsu bei Pt-Clustern auf einem Silizium/Siliziumoxid-Substrat beobachten.[169, 170] Herauszustellen sind hierbei die kleinere effektive Aktivierungsenergie der CO Oxidation in Gegenwart des Clusterkatalysators (bis 623 K) sowie die deutlich stärkere Inhibierung der Reaktion durch CO. Ebenso konnte durch Photoelektronenspektroskopie festgestellt werden, dass eine elektronische Wechselwirkung der Platincluster mit dem Substrat TiO_2 besteht. Daher ist ebenfalls zu erörtern, inwiefern eine direkte Beteiligung des Trägermaterials bei der katalytischen CO Oxidation vorliegt. Zur Strukturierung und Diskussion der Beobachtungen gestaltet sich dieses Kapitel wie folgend. Um zunächst zu prüfen, in welchem Maß die Desorptionsrate des Kohlenmonoxids für die Inhibierung verantwortlich ist, wird mithilfe von temperaturprogrammierter Desorption (TPD) ein entsprechendes Spektrum der CO Adsorption auf dem Clusterkatalysator aufgezeichnet. Im Anschluss erfolgt der Diskurs der mechanistischen Schritte im Gesamtzusammenhang für Pt_{10}@TiO_2.

Ergebnisse der TPD Zur Prüfung der These, dass die effektive Aktiverungsenergie mit der Desorptionsenergie von CO auf Pt_{10} ähnlich wie beim Tieftemperaturverhalten auf Pt(111) korreliert, wurde das TPD-Spektrum in einem analogen Experiment zu Pt(111) aufgezeichnet (50 L CO, 273-650 K, 1 K s^{-1}). Generell gestaltet sich die Analyse einer strukturell relativ unbekannten Oberfläche wie eines deponierten kleinen Clusters als deutlich schwieriger, als die Untersuchung von Einkristalloberflächen. Das hängt auch damit zusammen, dass die absoluten Signalintensitäten aufgrund der reduzierten Zahl an theoretischen Adsorptionsplätzen um mindesten zwei Größenordnungen erniedrigt ist. In Abbildung 5.13 ist links das TPD-Spektrum für Pt_{10}@TiO_2 (schwarz) sowie des blanken Trägermaterials TiO_2 (blau) gezeigt. Die Clusterprobe ist für das TPD-Experiment entsprechend den Vorschriften in den Kapiteln 3.1 und 3.2 hergestellt worden. Die Datenpunkte beschreiben das CO-Signal (m=28 amu) des Massenanalysators in Abhängigkeit der gegenwärtigen Probentemperatur. Für beide Spektren fällt auf, dass die Desorptionsrate ab etwa 550 K stark ansteigt. Dieser starke Anstieg resultiert daher, dass das Gehäuses, das sich während des Heizprogramms durch Strahlungswärme aufheizt und somit zur CO-Desorption beiträgt. Selbiges Verhalten wurde für das TPD-Experiment an Pt(111) beobachtet. Durch diesen dominanten Beitrag können daher schwache Desorptionssignale im entsprechenden Bereich überlagert werden und somit unentdeckt bleiben. Dennoch lassen sich Desorptionssignale des Pt_{10}-Clusters ab 350 K beobachten.
Werden beide Spektren nach Barrie ausgewertet (n=1, ν=5·10^{13} s^{-1}, λ=5·10^{-17}), resultieren die in Abbildung 5.13 rechts aufgetragenen Energieverteilungen. Für beide Proben dominieren die Desorptionspeaks des Hintergrunds zwischen 150 und 181 kJ mol^{-1}. Da diese nicht im energetisch sinnvollen Bereich der CO-Desorption auf Pt-Nanopartikeln liegen, wurde der durch die Hilfslinie (Abb. 5.13, rechts, grau) abgetrennte Energiebereich von über 147 kJ mol^{-1} in Folge vernachlässigt. Der Auszug des Spektrums im relevanten Bereich ist daher vergrößert für die Pt_{10}-Probe

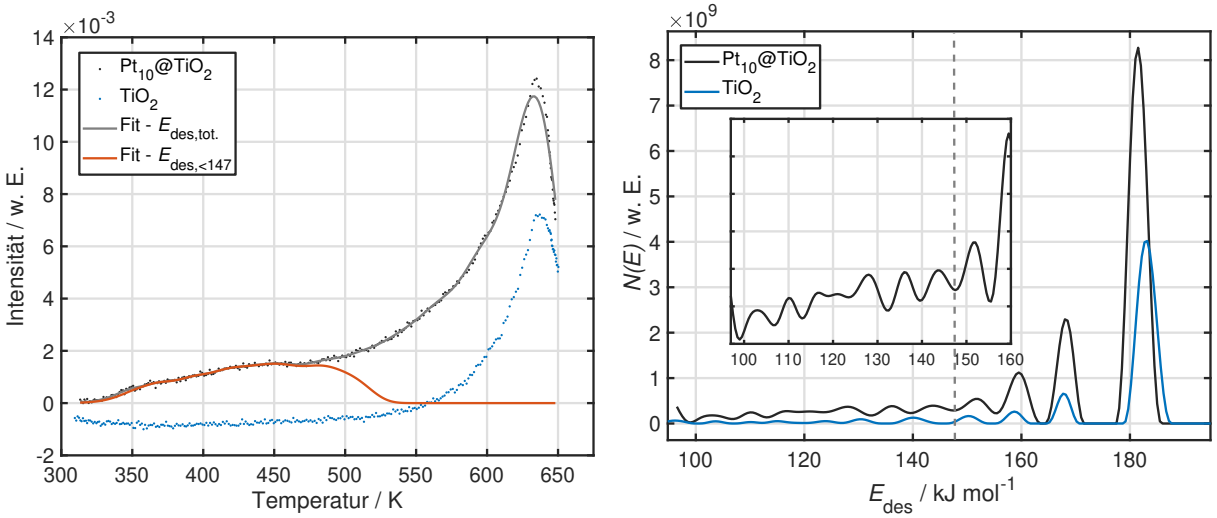

Abbildung 5.13: Links sind die experimentellen Desoprtionssignale für Pt_{10}@TiO_2 (schwarz) und TiO_2 (blau) sowie die theoretischen Spektren für den gesamten Energiebereich (grau) und mit einem *cut-off* von 147 kJ mol^{-1} gezeigt. Die berechneten Energieverteilungen sind in entsprechender Farbkodierung rechts aufgetragen. Parameter zur Auswertung nach Barrie: ν=5·10^{13} s^{-1}, n=1, θ_0= 1·10^{14} cm^{-2}, λ=5·10^{-17}.

dargestellt. Basierend auf dieser reduzierten Energieverteilung wurde das theoretische Desorptionsspektrum (links, rot) erhalten, das ausschließlich von der Pt_{10}@TiO_2-Oberfläche resultiert. Das graue Spektrum erhält man bei Berücksichtigung des gesamten Energiebereichs. Zwischen 350 und 520 K ist ein Anstieg der CO-Desorptionsrate an den Platinclustern zu beobachten. Bei einer Temperatur von 452 K kann ein schwaches Maximum beobachtet werden. Ebenso ist eine kleine Schulter im ersten Anstieg des Desorptionssignals bei 365 K auszumachen. Bonanni et al. beobachteten für die CO-Desorption von Pt_7@TiO_2(110) einen ähnlich breiten Signalverlauf mit einem Maximum zwischen 450-470 K abhängig vom Reduktionszustand des Rutilsubstrats.[22] Ebenso konnte eine Clusterstudie an Platingruppenmetallen zeigen, dass auch Pt_{20}@MgO(100) ein Desorptionsmaximum bei etwa 450 K besitzt.[171] In einer größenabhängigen Studie von Pt_n@Al_2O_3/Re(0001) mit n= 1,2,4,7,10,14,18 stellt Roberts et al. heraus, dass mit steigender Clustergröße das Desorptionssignal bei T_{des} ≈500 K dominanter wird, jedoch in seiner Position wenig von n abhängt.[172] Für etwa 14 bis 45 Å große Cluster beobachtet Gan et al., dass die CO Desorptionstemperatur hingegen wieder abnimmt und zwei Desorptionskanäle bei 415 und 470 K auftreten.[173] Sollten die Cluster innerhalb des TPD Experiments ebenfalls wie in der HD-Zellenreaktion zur Agglomeration neigen, in Kapitel konnte die Anzahl und somit der Durchmesser auf N≈721 Atom bzw. R'=13 Å abgeschätzt werden, läge die Desorptionsenergie somit auch im Bereich von jenen Platinnanopartikeln.
Fällt der Blick erneut auf die vergrößerte Energieverteilung der Adsorptionsplätze (Abb. 5.13 rechts) können insgesamt sieben lokale Maxima unter 147 kJ mol^{-1} ausgemacht werden. Prinzipiell erscheint es nachvollziehbar, dass ein dreidimensionaler kleiner Cluster sehr viele energetisch

unterschiedliche Adsorptionsplätze aufweist. Eine ähnlich breite jedoch deutliche unschärfere Energieverteilung wurde für Pt_{14} mithilfe einer Redhead-Analyse[104] bestimmt.[172] Als Resultat der TPD-Untersuchung geht hervor, dass die Verteilung der CO-Desorptionsenergie den Bereich der effektiven Aktivierungsenergie von 106-120 kJ mol^{-1} mit einschließt. Es kann daher die Vermutung aufgestellt werden, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen CO-*Blocking* die Reaktion limitiert ähnlich der Tieftemperaturkatalyse an Pt(111). Jedoch wäre in diesem Falle aufgrund der niedrigeren Aktivierungsenergie im Vergleich zum Einkristall auch ein Wechsel des Mechanismus im beobachteten Temperaturbereich auf einen CO unblockierten zu erwarten. Fraglich bleibt, wieso dieser ausbleibt und warum Kohlenstoffmonoxid bei Pt_{10}@TiO_2 als stärker Inhibitor wirkt. Da TPD-Daten zu den Arbeiten von Watanabe[133] und Yin[132] fehlen, können diese vergleichbaren Reaktionsexperimente an Pt_{10}-Clustern im Zusammenhang mit der TPD nicht diskutiert werden.

CO Oxidation an $Pt_{10}TiO_2$ Durch die vorangegangenen Untersuchungen und deren Ergebnisse kann abschließend die CO-Oxidation an Pt_{10}-Clustern diskutiert werden. Auf Basis der bisherigen Beobachtungen bietet sich zunächst eine getrennte Betrachtung des katalytischen Systems in zwei Kompartimenten an: in das Volumenphasensystem Titan/Titanoxid und das Oberflächeteilsystem Pt_{10}-TiO_2. Beide Teilsysteme sind über den Sauerstoffaustausch miteinander verwoben, sollen hier aber zur Übersichtlichkeit von einander getrennt diskutiert werden. Während die Volumenphase nur indirekt auf die CO-Oxidation einwirkt, wird er parallel dazu selbst weiter oxidiert. Durch das rasche, von Pt-unabhängige, Oxidwachstum in den Titan-Festkörper bildet sich eine stöchiometrische Titandioxidschicht von über 65 Å aus. Aufgrund der Reaktionsbedingungen wird diese TiO_2-Schicht bereits nach einem temperaturabhängigen HDZ-Experiment erhalten. Während nach der Oxidation im Bulk Ti^{3+}-Defekte zu gegen sind, ist die Oberfläche defektarm und kann somit als Sauerstofflieferant gemäß eines Mars-VanKrevelen-Mechanismus dienen.[16] Das Substrat ist quasi gesättigt an Sauerstoff. Dies führt zur geringeren Abhängigkeit der CO Oxidation vom Sauerstoffpartialdruck im Vergleich zum Pt(111)-Einkristall. Umgekehrt ist die Konzentration beweglicher Ladungsträger wie Sauerstoff-Leerstellen bzw. Ti^{3+}-Defekte aufgrund der stöchiometrischen TiO_2-Schicht an der Oberfläche niedrig, was unter oxidierenden Bedingungen zuträglich für die CO-Oxidation ist.[22, 174] Außerdem kann eine Konkurrenz um Sauerstoff zwischen Kohlenmonoxid- und Titanoxidation unter den vorliegenden Bedingungen vernachlässigt werden, da die Reaktionsbedingungen in hohem Maße das Oxidationsmittel zur Verfügung stellen.
Es liegt daher nahe, dass die kinetische Limitierung der katalytischen Oxidation auf einen Oberflächenmechanismus zurückzuführen ist. Diese soll im Folgenden erläutert werden. Zunächst soll angenommen werden, dass die Pt_{10}-Cluster, wie in Kapitel 5.2.3 gezeigt, durch die reaktive Gasatmosphäre koagulieren. Diese harsche Veränderung der katalytischen Zentren kann zum einen die Ursache aber zum anderen auch das Resultat des ablaufenden Mechanismus sein. Mithilfe von Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM) kleiner Co-Nanopartikel unter CO-reicher Atmosphäre beobachteten Bremmer et al., dass während der Reaktion eine Kohlstoffdeckschicht auf den Partikeln aufwächst. Diese übt einen ausreichenden mechanischen Stress auf diese aus, wodurch die Partikel letztendlich deformiert werden.[149] Eine mögliche Quelle für die Kohlenstoffschicht ist das sich einstellende Boudouard-Gleichgewicht, welches die Disproportionierung

von CO beschreibt und auf Nanopartikeln beobachtet wurde.[175, 176] Diese Nebenreaktion während der CO-Oxidation kann als erster Hinweis für die stärkere Inhibierung durch CO bei der Clusterkatalyse verglichen zur Pt(111)-Probe gedeutet werden. Ist die „Abbrennreaktion“ der adsorbierten Spezies $C^* + O_2^* \rightarrow CO_2^*$ gehemmt, beispielsweise durch eine langsame Adsorption von O_2 infolge eines Mangels an Adsorptionsplätzen, kann sich Kohlenstoff auf der Oberfläche akkumulieren. Die Dicke der Kohlenstoffschicht scheint sich dabei nach dem ersten Reaktionszyklus nicht mehr zu verändern, da die TOF der Clusterprobe während mehrerer Reaktionszyklen annähernd konstant bleibt. Es wäre prüfenswert, ob an dieser Stelle die Abbrennreaktion durch Sauerstoffmangel oder durch eine hohe Aktivierungsbarriere gehemmt wird. In letzterem Falle sollte die beobachtete effektive Aktivierungsenergie von 106-120 kJ mol^{-1} der Abbrennbarriere entsprechen. In der Literatur werden jedoch deutlich höhere Werte für die platinkatalysierte Graphitoxidation von 355-376 kJ mol^{-1} berichtet.[177, 178] Eine katalytische Aktivierung der Abbrennreaktion durch Pt-Cluster ist nicht völlig auszuschließen, erscheint aber in diesem Ausmaß unwahrscheinlich. Die Übereinstimmung der durch CO-TPD auf $Pt_{10}@TiO_2$ bestimmten CO Desorptionsenergien mit den beobachteten Aktivierungsenergien der CO Oxidation ist somit der klarste Hinweis auf einen CO-*Blocking* Mechanismus.
Eine elementarkinetische Betrachtung soll abschließend Prüfen, ob die Vermutung, das Boudouard-Gleichgewicht sei für eine zusätzliche Inhibierung durch CO verantwortlich, gerechtfertigt ist. Selten wird dieses Gleichgewicht in der CO-Clusterkatalyse berücksichtigt,[179] da es unter UHV-Bedingungen nicht beobachtet wird. Es zeigt sich daher erneut, dass sich Untersuchungen unter technischen Reaktionsbedingungen deutlich von jenen unterscheiden. Die mechanistischen Schritte, die in dem entwickelten kinetischen Modell der CO-Oxidation berücksichtigt werden, sind in den Reaktionsgleichungen 1-7 aufgeführt und orientieren sich am vorgeschlagenen Mechanismus von Neumann et al.[176]

$$CO + (*) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CO^* \qquad \{1\}$$

$$O_2 + 2\,(*) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} 2\,O^* \qquad \{2\}$$

$$O_2 + (*) \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} O_2^* \qquad \{3\}$$

$$2\,CO^* \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} C^* + CO_2^* \qquad \{4\}$$

$$CO^* + O^* \underset{k_{-b}}{\overset{k_b}{\rightleftharpoons}} CO_2^* + (*) \qquad \{5\}$$

$$C^* + O_2^* \underset{k_{-c}}{\overset{k_c}{\rightleftharpoons}} CO_2^* + (*) \qquad \{6\}$$

$$CO_2^* \underset{k_{-d}}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} CO_2 + (*) \qquad \{7\}$$

Im Schema bezeichnet $(*)$ einen freien Adsorptionsplatz bzw. als Superskript eine auf der Oberfläche adsorbierte Spezies. Dabei wird nicht unterschieden, ob die Adsorption auf dem Trägermaterial

oder auf dem Pt-Cluster stattfindet. Da jedoch eine Bildung von CO_2 nur in Anwesenheit von Platin beobachtet wird, liegt es nahe, dass dessen bildende Reaktionsschritte (4-7) an der Platinoberfläche stattfinden. Unter der Annahme von quasi-stationären Bedingungen sowie dass es sich bei den Elementarschritten 1-3 um schnelle vorgelagerte Gleichgewichte handelt, können die resultierenden Ratengleichungen entscheidend vereinfacht werden. Um eine numerische Lösung zum Umgehen, wird häufig die Näherung der dominierenden Oberflächenspezies MARI (engl. *most abundant reaction intermediate*) gemacht und gleichzeitig eine Readsorption von CO_2 vernachlässigt. Während unter Vakuumbedingungen für die CO-Oxidation das adsorbierte CO^* als MARI-Komponente vermutet wird,[118, 176, 179] erscheint, basierend auf den Beobachtungen dieser Arbeit, adsorbierter Kohlenstoff C^* als das überwiegende Intermediat. Entsprechend kann die TOF (s. Anhang Gl. A.1-A.20) mit der Näherung $\theta^* + \theta_{C^*} \approx 1$ bestimmt werden. Für den Fall, dass die CO-Adsorption sehr schnell stattfindet und das Gleichgewicht auf Seiten des adsorbierten CO^* liegt, folgt $K_1\, p_{CO} \gg 1$. Die TOF (Gl. A.18) ergibt sich dann zu

$$\text{TOF} \approx \frac{2k_c^2 K_3^2}{k_a K_1} \frac{p_{O_2}^2}{p_{CO}^2} + \frac{k_b k_c^2 K_3^2 \sqrt{K_2}}{k_a^2 K_1^3} \frac{p_{O_2}^{5/2}}{p_{CO}^3} \tag{5.3}$$

und enthält zwei CO_2-Quellterme. Der erste Summand resultiert aus dem Beitrag der Hinreaktion des Boudouard-Gleichgewichts (Reaktion 4 & 6), der zweite beschreibt die eigentliche CO-Oxidation aus den Adsorbaten CO und O (Reaktion 5). Ist die Boudouard-Reaktion maßgebend, beträgt die Reaktionsteilordnung von CO m=-2 und von O_2 n=2. Zum Vergleich mit dem Experiment legt das kinetische Modell somit nahe, dass das Boudouard-Gleichgewicht maßgeblichen Einfluss auf den Mechanismus der CO-Oxidation an Platinclustern hat. Die Reaktionslimitierung bezüglich CO wird dann nach Gleichung 5.3 richtig beschrieben. Wenn die CO Adsorption schnell stattfindet und daher $K_1\, p_{CO} \gg 1$, ist ebenso zu erwarten, dass der zweite Summand wesentlich weniger zur Produktbildung beiträgt. Die vorhergesagte Abhängigkeit der TOF vom Sauerstoffpartialdruck unterscheidet sich dennoch deutlich vom experimentellen Wert von 0,80. Diese Abweichung kann durch die sauerstoffreiche TiO_2-Oberfläche bedingt sein, welche als O-Puffer fungieren kann und somit die vorhergesagte Sauerstoffabhängigkeit zu dämpfen vermag. Eine zusätzliche Sauerstoffquelle an der Oberfläche ist nicht im obigen Modell berücksichtigt. Andere Untersuchungen durch TPR geben Hinweise auf einen *Spill-Over*-Mechanismus des Platinclusters mit dem TiO_2-Substrat. Bei höheren Temperaturen vermag CO unterstützt durch den Cluster mit Sauerstoff aus Oberflächen Titandioxid reagieren. Die verbliebene Fehlstelle diffundiert in den Bulk und wird dort kompensiert. Dieses Verhalten wird prominenter mit kleiner werdender Clustergröße.[180]. Die hier vorliegenden Ergebnisse schließen einen solchen Mechanismus nicht aus, jedoch ist dieser im vorangegangenen Reaktionsmodell nicht berücksichtigt. Für größere Nanopartikel wird eine partielle Oxidation des Katalysatormaterials Platin durch XPS vermutet, wobei jedoch während der sauerstoffreichen CO Oxidation geringere Aktivierungsenergien von $22\,\text{kJ}\,\text{mol}^{-1}$ als in dieser Arbeit beobachtet werden.[181]
Wird wie von Neumann et al.[176] angenommen, dass CO die dominierende Oberflächenspezies ist, werden Reaktionsteilordnungen bezüglich Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff von m=-1 und n=0,5 erhalten (siehe Gl. A.22 im Anhang). Diese Ordnungen entsprechen den Beobachtungen am Pt(111)-Einkristall und spiegeln den bereits diskutierten CO-*Blocking* Mechanismus wider.[14, 114, 117]

Aus den gewonnenen Erkenntnissen und den daraus gezogenen Rückschlüssen für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid an einer Pt(111)-Oberfläche und dem Clusterkatalysator $Pt_{10}@TiO_2$ lassen sich abschließend mit Hilfe von Abbildung 5.14 die beobachteten Unterschiede im katalytische Verhalten verdeutlichen. Für den Einkristall führt bei niedrigen Temperaturen die dominierende

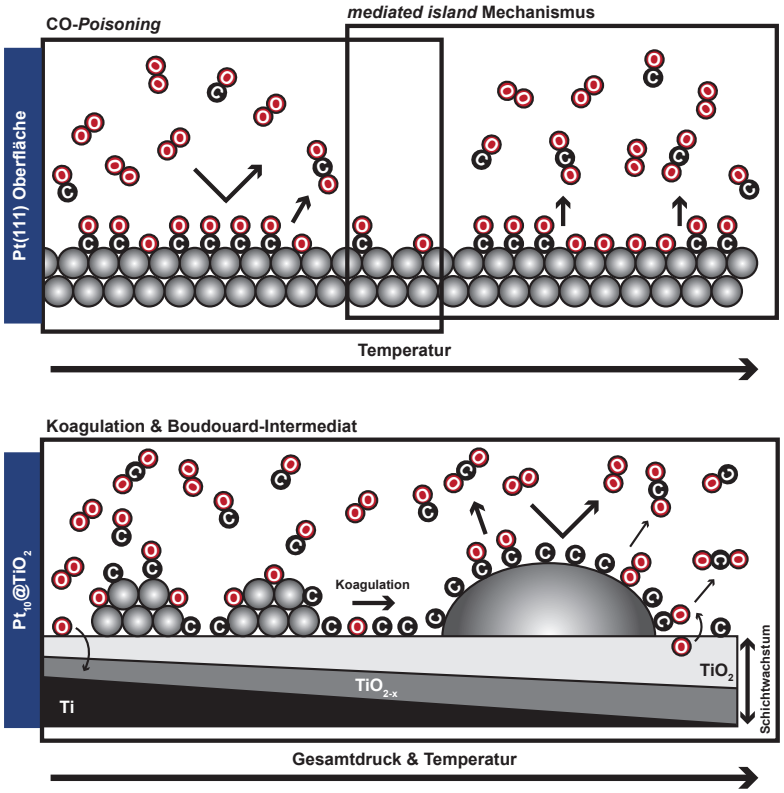

Abbildung 5.14: Die schematische Darstellung der Oxidation von CO auf dem Einkristall Pt(111) lässt sich durch zwei Mechanismen erklären, die temperaturabhängig auftreten. Bei der CO Oxidation am $Pt_{10}@TiO_2$ Katalysator (unterer Teil der Abb.) bewirkt die Erhöhung des Gesamtdrucks und der Temperatur die Koagulation und Verkokung der Platinpartikel. Ebenso findet eine Veränderung des Oxidgefüges statt.

Adsorption von CO zur Blockierung der aktiven Zentren und somit zur Limitierung der globale Produktbildungsgeschwindigkeit. Ebenso spielt die Aktivierung der dissoziativen Adsorption von $O_2 + (*) \rightarrow O^*$ eine wichtige Rolle.[179] Hohe Temperaturen überwinden die Desorptionsenergie von CO als limitierenden Faktor und führen somit zu einem Wechsel im Oxidationsmechanismus. In diesem Temperaturregime begrenzt die Beweglichkeit der Inseladsorbate CO und O auf der Platinoberfläche die TOF.[29, 126–129] Am Platincluster findet bevorzugt die Disproportionierung von CO statt. Diese liefert zwar einen Beitrag zur CO_2 Bildung, wirkt jedoch bei gehemmter Oxidation des entstehenden Kohlenstoffs selbstinhibierend. Ein Grund für die bevorzugte Disproportionierung kann die Orbital-Wechselwirkung der Valenzbänder des Cluster-Substrates und Systems mit den CO-Molekülorbitalen sein. Um diesen Sachverhalt tiefer zu beleuchten, böte sich

eine *in situ* XPS/UPS Studie des besagten Systems an. Ergänzend können Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen zur Interpretation der Bandstruktur hilfreich sein. Als Beispiel sind die theoretischen Arbeiten von Dessal et al. zu nennen.[23] Parallel kann im Trägermaterial das Ausheilen von Oberflächendefekten und ein Schichtwachstum der TiO_2-Deckschicht sowie der fehlstellenreichen Suboxidschicht beobachtet werden. Ist für die Reaktion an Pt(111) die Temperatur der maßgebliche Parameter für das mechanistische Geschehen, scheint für das Clustersystem auch der Gesamtdruck eine wesentliche Rolle für den Mechanismus der CO Oxidation und die Veränderung des Trägermaterials zu spielen.

6 Fazit und Ausblick

Die Eigenschaft von größenselektierten Clustern eine Vielzahl an chemischen Reaktionen zu katalysieren, ist neben wissenschaftlichen auch unter technologischen Gesichtspunkten von großem Interesse. Die darunter fallende CO Oxidation unter atmosphärischen Reaktionsbedingungen zu untersuchen, zeigte sich insbesondere in dieser Arbeit als wertvolle Methode, um ein tieferes Verständnis von Größeneffekten am Beispiel der CO Oxidation an Pt_{10}@TiO_2 zu entwickeln. Damit konnten rückblickend die Eingangsfragen, ob die Clusterkatalyse in der entwickelten Hochdruckzelle reproduzierbar möglich sei und ob Cluster potentiell auch unter atmosphärischen Reaktionsbedingungen eine effizientere Katalyse als das Festkörper-Pendant ermöglichen, beantwortet werden. Ebenso lässt sich die Notwendigkeit von Hochdruckuntersuchungen feststellen, da der Clusterkatalysator substantielle Unterschiede zum Reaktionsverhalten unter Vakuumbedingungen zeigt.
Innerhalb dieser Arbeit wurde daher zunächst der experimentelle Aufbau einer Hochdruckzelle entwickelt und erprobt. Die oberflächensensitive Gasanalyse ist dabei in der Lage, mit einer lateralen Auflösung von 0,1 mm die Gaszusammensetzung bei 50 bis 2000 mbar über einer Probe zu bestimmen. Neben quantitativen Ergebnissen können auch Reaktionsverläufe zeitlich mit einer Retentionszeit von 0,9 s durch die Kapillare verfolgt werden.
Die grundlegende Funktionsweise des Aufbaus wurde anhand der CO Oxidation über einer Platin(111)-Oberfläche demonstriert und validiert. Unter sauerstoffreichen Bedingungen konnten die charakteristischen kinetischen Kenngrößen wie die Reaktionsteilordnung in Bezug auf CO (m) und O_2 (n) zu m=-0,78 und n=1,16 bestimmt werden. Die temperaturabhängige Untersuchung zwischen 573 K und 673 K ergab zwei Reaktionsregime. Unterhalb der Temperatur von 623 K wird eine effektive Aktivierungsenergie von 132 kJ mol^{-1} erhalten, oberhalb dessen wird ein Wert von 36 kJ mol^{-1} beobachtet. Dieser Befund lässt sich durch den bekannten Wechsel des Reaktionsmechanismus auf der Katalysatoroberfläche erklären.
Anschließend wurde dem Festkörper Pt(111) der Cluster Pt_{10}@TiO_2 gegenübergestellt. Dieser wurde dazu zunächst auf thermisch oxidiertem Titandioxid monodispersiv abgeschieden und gleichermaßen in der Hochdruckzelle analysiert. Primär geht aus den Untersuchungen hervor, dass CO Oxidation über Pt_{10}@TiO_2 eine höhere Abhängigkeit bezüglich des CO-Partialdrucks von m=-1,93 besitzt, wohingegen die Sauerstoffabhängigkeit etwas auf n=0,8 abnimmt. Dennoch agiert der Cluster im beobachteten Temperaturbereich um den Faktor 2 bis 6 reaktiver als der Pt(111)-Festkörper. Die effektive Aktivierungsenergie von 106 kJ mol^{-1} ist zusätzlich über den gesamten Temperaturbereich konstant.
Durch die spektroskopische Beobachtung der beiden katalytischen Systeme ließen sich zusätzlich

Rückschlüsse auf die mechanistischen Schritte der Oxidationsreaktion ziehen. Während die Reaktion am Einkristall durch die dominierende CO-Desorption im Tieftemperaturbereich (<623 K) limitiert ist, wurden für den Pt_{10}@TiO_2 Katalysator Hinweise auf eine verstärkt ablaufende CO Disproportionierung gefunden. Die daraus resultierende Verkokung erscheint hier als vorherrschende Oberflächenreaktion. Mit Hilfe von Photoelektronen- und UV/Vis-Spektroskopie konnten zudem Änderungen am Substrats sowie der deponierten Cluster während der Reaktion in der Hochdruckzelle beobachtet werden. Die Veränderung der Oxidschichtdicke steht nur beiläufig im Zusammenhang mit dem prognostizierten Reaktionsmechanismus. Es besteht jedoch die Möglichkeit, das TiO-Substrats als Sauerstoffquelle im Reaktionsmodell in Kapitel 5.2.4 zu implementieren, indem beispielsweise die Reaktion $TiO_2 \rightarrow TiO_{2-x} + O_x^*$ sowie eine schnelle Fehlstellenannihilation durch Sauerstoff aus der Gasatmosphäre berücksichtigt wird. Durch Druck, Temperatur und die Reaktion lässt sich hingegen das beobachtete Wachstum der Cluster begründen. Die Partikel wuchsen dabei auf etwa 721 Platinatom-große Spezies an, die jedoch über drei Reaktionszyklen stabil sind und eine unveränderte Reaktivität aufweisen. Als Folgeexperimente ist es sinnvoll, die Clusterproben in der Hochdruckzelle auch einer reinen Sauerstoff- bzw. reinen CO-Atmosphäre auszusetzen. Findet hier kein Wachstum bzw. keine Verkokung durch die ablaufende Reaktion statt, unterstütze dies hier gezogenen Schlüsse.
Abschließend bestätigen die vorliegenden Ergebnisse das Potential der Clusterkatalyse unter atmosphärischen Reaktionsbedingungen. Daher ist es besonders erstrebenswert, den Größeneinfluss der Pt_N-Cluster auf die CO Oxidation weiter zu untersuchen und einen Vergleich zum Verhalten während der temperaturprogrammierten Reaktion unter UHV-Bedingungen herzustellen. Erste Ergebnisse sind für das Platinatom und -dimer in Abbildung 6.1 gezeigt. Der Vergleich der

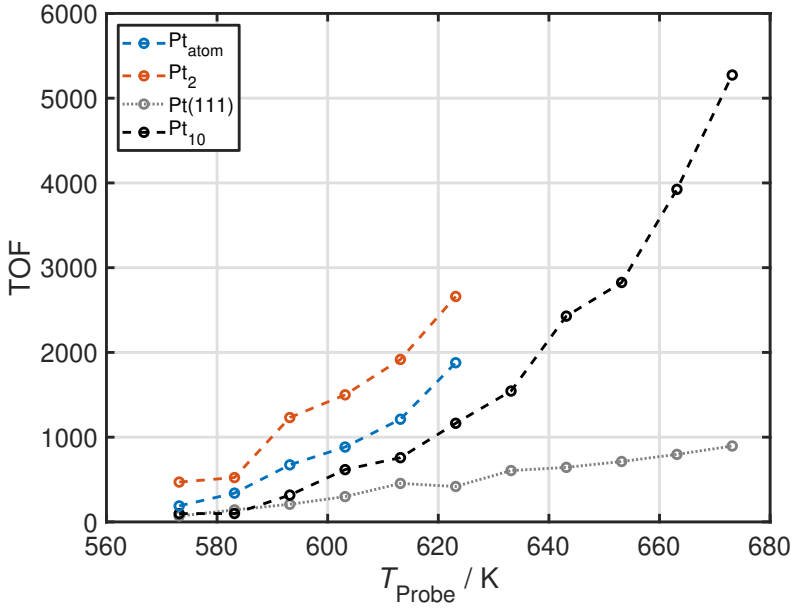

Abbildung 6.1: Mit der Variation der Clustergröße wird dessen Einfluss auf die TOF der CO Oxidation ersichtlich. Innerhalb dieser Studie zeigte sich das Platindimer als aktivster Katalysator.

Clusterkatalysatoren miteinander unterstreicht, dass deren Größe einen großen Einfluss auf die Reaktivität der Oxidationsreaktion hat. Zusätzlich erscheint es sinnvoll, auch Substrateinflüsse auf die Clusterkatalyse zu untersuchen. Dies kann beispielsweise durch die Variation der Lewis-Acidität des Oxidmaterials geschehen.[52] Für die Zukunft besteht ebenso die Möglichkeit, in der Hochdruckzelle die Wasserstoffoxidation zu charakterisieren. Der Zugang zu dieser Reaktion ist im Hinblick auf nachhaltige Technologiebestrebungen von besonderem Wert.

Danksagung

Die Möglichkeit mit derartiger Freiheit unabhängig zu forschen, ist selbst an Universitäten nicht selbstverständlich. Daher gilt Ihnen, Herr Prof. Schäfer, mein persönlicher Dank. Ihr Vertrauen sowie die fachliche Unterstützung waren ein wesentlicher Eckpfeiler meiner Doktorarbeit.
Ebenso möchte ich mich bei meinen beiden Kollegen der Clusterkatalyse Florian Neuberger und Torben Schmidt ganz besonders bedanken, die mit mir gemeinsam unermüdlich sowie kritisch an einer Apparatur zusammengearbeitet haben. Aus vielen Gesprächen mit meinen weiteren Gruppenkollegen Thomas Fuchs, Andreas Lehr, Filip Rivic sowie Alexander Macion gingen viele Ideen und Freude am Forschen hervor. Ich bedanke mich daher ganz herzlich für die offene und kollegiale Atmosphäre. Darüber hinaus durfte ich vielen Studierenden einen Einblick in die Grundlagenforschung geben und gemeinsam während Praktika und Abschlussarbeiten Forschungsfragen beantworten. Namentlich möchte ich hier David Büchner und Felix Döppel nennen.
Während meiner Zeit als Doktorand mussten Ideen in die Tat umgesetzt werden. Daher wäre es unmöglich gewesen, ohne die Hilfe und Arbeit der mechanischen und elektronischen Werkstatt des Fachbereichs diese Aufgabe zu erfüllen. Ich möchte mich daher ganz herzlich bei Martin Schwarz und Matthias Guse als Stellvertreter des gesamten Teams bedanken. Ebenso möchte ich mich bei Dr. Alexander Schießer für die Unterstützung bei technischen Fragen und die gute Zusammenarbeit bedanken.
Der Fonds der chemischen Industrie unterstützte mich für zwei Jahre finanziell und ideell während meiner Doktorarbeit und brachte mir durch das Kekulé-Stipendium sein Vertrauen in meine Forschungsidee entgegen. Ganz besonders danke ich daher Herr Dr. Romanowski und Frau Dr. Kiefer für die freundliche Unterstützung.
Ich danke meinen Jungens und meiner Familie, die mir allesamt mit Rat und Tat während meiner Zeit als Doktorand bei Seite standen. Zu allerletzt danke ich euch drei, Karina, Klara und Karl für euer unerschütterliches Verständnis und die Freude, die ihr in mein Leben gebracht habt.

Literatur

[1] E. C. Tyo und S. Vajda, Nature Nanotechnology **10**, 577–588 (2015).

[2] J. Liu, ACS Catalysis **7**, 34–59 (2017).

[3] L. Liu und A. Corma, Chemical Reviews **118**, 4981–5079 (2018).

[4] E. W. McFarland und H. Metiu, Chemical Reviews **113**, 4391–4427 (2013).

[5] L. Bai et al., Angewandte Chemie International Edition **55**, 15656–15661 (2016).

[6] C. Liu et al., Journal of the American Chemical Society **137**, 8676–8679 (2015).

[7] X. Guo et al., Science **344**, 616–619 (2014).

[8] P. V. Kamat, The Journal of Physical Chemistry B **106**, 7729–7744 (2002).

[9] C.-T. Yang et al., The Journal of Physical Chemistry C **118**, 4702–4714 (2014).

[10] S. Shuang et al., Scientific Reports **6**, 26670 (2016).

[11] G. Kwon et al., ACS nano **7**, 5808–5817 (2013).

[12] Y. Lan, Y. Lu und Z. Ren, Nano Energy **2**, 1031–1045 (2013).

[13] G. Ertl, M. Neumann und K. M. Streit, Surface Science **64**, 393–410 (1977).

[14] P. J. Berlowitz, C. H. Peden und D. W. Goodman, The Journal of Physical Chemistry A **92**, 5213–5221 (1988).

[15] M. A. van Spronsen, J. W. M. Frenken und I. M. N. Groot, Chemical Society reviews **46**, 4347–4374 (2017).

[16] P. Mars und D. W. van Krevelen, Chemical Engineering Science **3**, 41–59 (1954).

[17] M. Ziemba und C. Hess, Catalysis Science & Technology **10**, 3720–3730 (2020).

[18] B. Qiao et al., Nature Chemistry **3**, 634–641 (2011).

[19] K. An et al., Journal of the American Chemical Society **135**, 16689–16696 (2013).

[20] U. Heiz et al., Journal of the American Chemical Society **121**, 3214–3217 (1999).

[21] B. Elger, „Größenabhängige katalytische Aktivität geträgerter Metallcluster kombiniert mit elektrostatischen Molekularstrahlsimulationen“, Dissertation (Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2017).

[22] S. Bonanni et al., Journal of the American Chemical Society **134**, 3445–3450 (2012).

[23] C. Dessal et al., Nanoscale **11**, 6897–6904 (2019).

[24] F. Yin et al., Journal of Chemical Physics **134**, 141101 (2011).

[25] Y. Niu et al., Nanoscale **10**, 2363–2370 (2018).

[26] B. V. L'vov und A. K. Galwey, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **111**, 145–154 (2013).

[27] P. Amann et al., Review of Scientific Instruments **90**, 103102 (2019).

[28] T. Diemant et al., Topics in Catalysis **44**, 83–93 (2007).

[29] Xingcai Su et al., Journal of American Chemical Society **119**, 3994–4000 (1997).

[30] F. Tao et al., Review of Scientific Instruments **79**, 084101 (2008).

[31] M. Roos et al., Beilstein Journal of Nanotechnology **2**, 593–606 (2011).

[32] M. Orschel et al., Angewandte Chemie **111**, 2961–2965 (1999).

[33] C. Hoffmann, A. Wolf und F. Schüth, Angewandte Chemie International Edition **38**, 2800–2803 (1999).

[34] S. Bonanni et al., The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics **63**, 241–249 (2011).

[35] P. S. Cremer et al., Journal of the American Chemical Society **118**, 2942–2949 (1996).

[36] M. Johansson, J. H. Jorgensen und I. Chorkendorff, Review of Scientific Instruments **75**, 2082–2093 (2004).

[37] Z. Zhao et al., Review of Scientific Instruments **76**, 123903 (2005).

[38] M. Roos et al., Review of Scientific Instruments **78**, 1–8 (2007).

[39] Y. Watanabe und N. Isomura, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **27**, 1153–1158 (2009).

[40] O. Balmes et al., Catalysis Today **145**, 220–226 (2009).

[41] S. Lee et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **649**, 200–203 (2011).

[42] T. Schmidt et al., Review of Scientific Instruments **92**, 025111 (2021).

[43] Agilent Technologies, *Agilent Ultimate Plus Fused Silica Tubing: Technical Overview*, hrsg. von Agilent Technologies Inc., 2016.

[44] M. Johansson et al., Applied Surface Science **252**, 3673–3685 (2006).

[45] K. Jousten, *Handbook of Vacuum Technology*, 2. Aufl. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2016).

[46] O. Sazhin und T. Abe, AIP Conference Proceedings **1084**, 1147–1152 (2009).

[47] S. Garimella, X. Zhou und Z. Ouyang, Journal of the American Society for Mass Spectrometry **24**, 1890–1899 (2013).

[48] D. Valougeorgis, N. Vasileiadis und V. Titarev, European Journal of Mechanics - B/Fluids **64**, 2–7 (2017).

[49] L. F. Razon und R. A. Schmitz, Catalysis Reviews **28**, 89–164 (1986).

[50] G. Ertl, Catalysis Letters **9**, 219–230 (1991).

[51] F. Meißen, „Untersuchung der Musterbildung bei der katalytischen CO-Oxidation auf Pt110 mittels Niederenergie-Elektronenmikroskopie“, Dissertation (Technische Universität Berlin, Berlin, 2001).

[52] H. Metiu et al., The Journal of Physical Chemistry C **116**, 10439–10450 (2012).

[53] W. T. Wallace, B. K. Min und D. W. Goodman, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **228**, 3–10 (2005).

[54] S. Nigam und C. Majumder, Applied Surface Science **422**, 1075–1081 (2017).

[55] Dulub, Hebenstreit und Diebold, Physical Review Letters **84**, 3646–3649 (2000).

[56] H. Li et al., ACS Catalysis **8**, 10156–10163 (2018).

[57] D. Jennison et al., Surface Science **492**, L677–L687 (2001).

[58] F. Neuberger et al., Zeitschrift für Physikalische Chemie **234**, 847–865 (2019).

[59] D. A. Shirley, Physical Review B **5**, 4709–4714 (1972).

[60] J. Végh, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **151**, 159–164 (2006).

[61] E. McCafferty und J. P. Wightman, Applied Surface Science, 92–100 (1999).

[62] E. McCafferty und J. P. Wightman, Surface and Interface Analysis **26**, 549–564 (1998).

[63] U. Diebold, Surface Science Reports **48**, 53–229 (2003).

[64] U. Heiz und U. Landman, *Nanocatalysis*, Nanoscience and technology (Springer, Berlin und New York, 2007).

[65] S. Krähling, „Aufbau einer Apparatur zur Herstellung massenselektierter Nanopartikel: Inbetriebnahme und erste Anwendungen“, Dissertation (Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2016).

[66] Y. Huttel, Hrsg., *Gas-phase synthesis of nanoparticles* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2017).

[67] B. M. Smirnov, Contributions to Plasma Physics **44**, 558–563 (2004).

[68] H. Haberland, Hrsg., *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms*, Bd. 52, Springer Series in Chemical Physics (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994).

[69] H. Haberland, K. Kleinermanns und F. Träger, „Cluster“, in *Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*, Bd. 9, hrsg. von K. Kleinermanns, Lehrbuch der Experimentalphysik (De Gruyter, Berlin, 2006).

[70] B. M. Smirnov, *Cluster Processes in Gases and Plasmas*, 1st ed. (John Wiley & Sons Incorporated, Hoboken, 2009).

[71] D. J. Büchner, „Charakterisierung des Ionisierungsgrads einer Magnetron- Sputterquelle“, Bachelorarbeit (Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2018).

[72] B. Elger et al., Review of Scientific Instruments **88**, 063303 (2017).

[73] J. E. Campana, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics **33**, 101–117 (1980).

[74] H. D. Zeman, Review of Scientific Instruments **48**, 1079–1085 (1977).

[75] D. R. Denison, Journal of Vacuum Science and Technology **8**, 266–269 (1971).

[76] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96. Aufl. (CRC Press und Taylor & Francis, Boca Raton, 2016).

[77] K. Persson, *Materials Data on PtO (SG:225) by Materials Project*, 2015.

[78] N. Seriani, W. Pompe und L. C. Ciacchi, The journal of physical chemistry. B **110**, 14860–14869 (2006).

[79] A. Einstein, Annalen der Physik **322**, 132–148 (1905).

[80] J. C. Vickerman und I. S. Gilmore, *Surface analysis: The principal techniques* (John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009).

[81] K. W. Kolasinski, *Surface science: Foundations of catalysis and nanoscience*, 4. Aufl. (Wiley, Hoboken NJ USA, 2020).

[82] T. Koopmans, Physica **1**, 104–113 (1934).

[83] K. Siegbahn, *ESCA: atomic, molecular and solid state structure studies by means of electron spectroscopy; pres. to the Royal Society of Sciences of Uppsala, Dec. 3rd, 1965*, Bd. 4,20, Nova acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis (Almqvist & Wiksell, Uppsala, 1967).

[84] S. Peters et al., Surface Science **608**, 129–134 (2013).

[85] S. Peters et al., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **192**, 52–54 (2014).

[86] A. Jablonski und J. Zemek, Surface and Interface Analysis **41**, 193–204 (2009).

[87] C. J. Powell und A. Jablonski, *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database*, Gaithersburg, MD, 2010.

[88] C. J. Powell, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **47**, 197–214 (1988).

[89] J. E. Rault et al., Journal of Vacuum Science & Technology A **39**, 060802 (2021).

[90] W. H. Gries, Surface and Interface Analysis **24**, 38–50 (1996).

[91] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn, Surface and Interface Analysis **35**, 268–275 (2003).

[92] P. Auger, Journal de Physique et le Radium **6**, 205–208 (1925).

[93] G. Ertl und J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, 2. Aufl., Bd. 91 (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985).

[94] M. P. Seah et al., Surface and Interface Analysis **26**, 701–722 (1998).

[95] M. von Laue, *Die Interferenzen von Röntgenstrahlen* (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1923).

[96] R. Schäfer und P. C. Schmidt, Hrsg., *Methods in Physical Chemistry*, 2. Aufl. (John Wiley & Sons, Hoboken, 2012).

[97] G. Held et al., Surface Science **398**, 154–171 (1998).

[98] M. A. Hove, W. H. Weinberg und C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Surface Structure Determination*, Bd. 6, Springer Series in Surface Sciences (Springer, Berlin und Heidelberg, 1986).

[99] G. B. Fisher und J. L. Gland, Surface Science **94**, 446–455 (1980).

[100] K. Christmann, G. Ertl und T. Pignet, Surface Science **54**, 365–392 (1976).

[101] J. T. Yates, „The Thermal Desorption of Adsorbed Species“, in *Methods in Experimental Physics*, hrsg. von R. L. Park und M. Lagally, Methods of experimental physics (Academic Press, Orlando u. a., 1985), S. 425.

[102] F. Neuberger, „Oxidgeträgerte kleine Platincluster und deren Interaktion mit Wasser“, Unveröffentlichte Dissertation (Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2022).

[103] M. A. Brown et al., Journal of the American Chemical Society **132**, 4064–4065 (2010).

[104] P. A. Redhead, Vacuum **12**, 203–211 (1962).

[105] P. J. Barrie, Physical Chemistry Chemical Physics **10**, 1688–1696 (2008).

[106] C. W. Groetsch, *The theory of Tikhonov regularization for Fredholm equations of the first kind*, Bd. 105 (Pitman Advanced Pub. Program, Boston, Mass., 1984).

[107] P. Kowalczyk et al., Journal of Colloid and Interface Science **291**, 334–344 (2005).

[108] J. P. Blitz, „Diffuse Reflectance Spectroscopy“, in *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*, Bd. 5, hrsg. von F. M. Mirabella, A Wiley Interscience publication (Wiley, New York und Weinheim, 1998), S. 185.

[109] M. Nowak, B. Kauch und P. Szperlich, Review of Scientific Instruments **80**, 046107 (2009).

[110] A. Schuster, Astrophysical Journal **1**, 1–22 (1905).

[111] P. Kubelka und F. Munk, Zeitschrift fur Technische Physik **12**, 593–601 (1931).

[112] B. M. Weckhuysen und R. A. Schoonheydt, Catalysis Today **49**, 441–451 (1999).

[113] V. Mishra et al., Materials Science in Semiconductor Processing **86**, 151–156 (2018).

[114] M. Roos et al., Journal of Chemical Physics **133**, 1–11 (2010).

[115] G. Ertl, P. R. Norton und J. Rüstig, Physical Review Letters **49**, 177–180 (1982).

[116] P. C. Liao und E. E. Wolf, Chemical Engineering Communications **13**, 315–326 (1982).

[117] Y.-F. Y. Yao, Journal of Catalysis **87**, 152–162 (1984).

[118] I. Chorkendorff und J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics* (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).

[119] R. W. McCabe und L. D. Schmidt, Surface Science, 101–124 (1977).

[120] H. Hopster und H. Ibach, Surface Science **77**, 109–117 (1978).

[121] J.-H. Jhang et al., Surface Science **650**, 221–229 (2016).

[122] Y. K. Peng und P. T. Dawson, Canadian Journal of Chemistry **52**, 3507–3517 (1974).

[123] C. T. Campbell et al., Surface Science, 220–236 (1981).

[124] D. H. Winicur et al., Surface Science **109**, 263–275 (1981).

[125] B. Poelsema, R. L. Palmer und G. Comsa, Surface Science **136**, 1–14 (1984).

[126] L. Wang, Q. Ge und G. D. Billing, *Study of the surface diffusion of CO on Pt(111) by MD simulation*, Bd. 304 (1994).

[127] J. Ma et al., Physical Review. B, Condensed Matter **58**, 4977–4983 (1998).

[128] Wintterlin, Schuster und Ertl, Physical Review Letters **77**, 123–126 (1996).

[129] A. Bogicevic, J. Strömquist und B. I. Lundqvist, Physical Review. B, Condensed Matter **57**, R4289–R4292 (1998).

[130] A. Farkas et al., The Journal of Physical Chemistry C **117**, 9932–9942 (2013).

[131] N. Humphrey, S. Bac und S. Mallikarjun Sharada, Journal of Physical Chemistry C **124**, 24187–24195 (2020).

[132] C. Yin et al., Journal of Materials Chemistry A **5**, 4923–4931 (2017).

[133] Y. Watanabe et al., Catalysis Science & Technology **1**, 1490 (2011).

[134] V. Kumar und Y. Kawazoe, Physical Review B **77**, 205418 (2008).

[135] D.-e. Jiang, S. H. Overbury und S. Dai, The Journal of Physical Chemistry C **116**, 21880–21885 (2012).

[136] F. Rieboldt et al., Journal of Chemical Physics **141**, 214702 (2014).

[137] A. Beniya et al., Nature Communications **11**, 1888 (2020).

[138] D. Mei et al., The Journal of Physical Chemistry Letters **1**, 2688–2691 (2010).

[139] D. Wang, Z.-P. Liu und W.-M. Yang, ACS Catalysis **8**, 7270–7278 (2018).

[140] C. L. Muhich et al., The Journal of Physical Chemistry C **116**, 10138–10149 (2012).

[141] N. Isomura et al., Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **28**, 1141–1144 (2010).

[142] E. I. Vovk et al., The Journal of Physical Chemistry C **121**, 17297–17304 (2017).

[143] J. F. Moulder et al., Hrsg., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data* (Physical Electronics, Eden Prairie, Minn., 1995).

[144] M. A. Henderson, Surface Science **355**, 151–166 (1996).

[145] K. Okazaki-Maeda et al., Surface Science **604**, 144–154 (2010).

[146] W. Eberhardt et al., Physica Scripta, 892–895 (1990).

[147] V. Pramhaas et al., ACS Catalysis **11**, 208–214 (2021).

[148] V. Johánek et al., Journal of Physical Chemistry C **123**, 7911–7921 (2019).

[149] G. M. Bremmer et al., Faraday Discussions **197**, 337–351 (2017).

[150] S. B. Simonsen et al., Journal of the American Chemical Society **132**, 7968–7975 (2010).

[151] M. Seidl et al., The Journal of Chemical Physics **108**, 8182–8189 (1998).

[152] Perdew, Physical Review. B, Condensed Matter **37**, 6175–6180 (1988).

[153] T. Smith, *Oxidation of titanium between 25°C and 400°C*, Bd. 38 (1973).

[154] R. Padma, K. Ramkumar und M. Satyam, Journal of Materials Science **23**, 1591–1597 (1988).

[155] M. V. Diamanti et al., Journal of Experimental Nanoscience **4**, 365–372 (2009).

[156] Y. W. Chung, W. J. Lo und G. A. Somorjai, Surface Science **64**, 588–602 (1977).

[157] K. D. Schierbaum et al., Surface Science **345**, 261–273 (1996).

[158] J. Aarik et al., Thin Solid Films **305**, 270–273 (1997).

[159] Hardman et al., Physical Review. B, Condensed Matter **49**, 7170–7177 (1994).

[160] S. Fischer et al., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **83**, 217–225 (1997).

[161] H. Li, „Determination of Oxygen Functionality on Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)“, Dissertation (Freie Universität Berlin, Berlin, 2012).

[162] D. Barchiesi und T. Grosges, Journal of Nanophotonics **8**, 083097 (2014).

[163] U. Diebold et al., Surface Review and Letters **07**, 613–617 (2000).

[164] Z. Pei et al., Journal of Materials Chemistry A **1**, 10099 (2013).

[165] H. Zhang et al., Journal of Materials Chemistry A **1**, 6138 (2013).

[166] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook* (Springer US, Boston, MA, 1973).

[167] C. M. Yim, C. L. Pang und G. Thornton, Physical Review Letters **104**, 036806 (2010).

[168] X. Mao et al., The Journal of Physical Chemistry Letters **4**, 3839–3844 (2013).

[169] A. S. Crampton et al., Angewandte Chemie International Edition **55**, 8953–8957 (2016).

[170] H. Yasumatsu und N. Fukui, The Journal of Physical Chemistry C **119**, 11217–11223 (2015).

[171] U. Heiz et al., Chemical Physics **262**, 189–200 (2000).

[172] F. S. Roberts et al., Physical Chemistry Chemical Physics **16**, 26443–26457 (2014).

[173] S. Gan et al., The Journal of Physical Chemistry B **105**, 2412–2416 (2001).

[174] Y. G. Chua et al., *Controlling the CO oxidation rate over Pt/TiO2 catalysts by defect engineering of the TiO2 support*, Bd. 311 (2014).

[175] J. A. Olmos-Asar et al., ACS Catalysis **5**, 2719–2726 (2015).

[176] S. Neumann et al., Journal of Catalysis **377**, 662–672 (2019).

[177] E. Heintz und W. Parker, Carbon **4**, 473–482 (1966).
[178] R. Baker, Journal of Catalysis **41**, 22–29 (1976).
[179] S. Kunz et al., Journal of Physical Chemistry C **114**, 1651–1654 (2010).
[180] R. Green, P. Morrall und M. Bowker, Catalysis Letters **98**, 129–133 (2004).
[181] X. Yu et al., Chemical Physics Letters **685**, 282–287 (2017).

Anhang

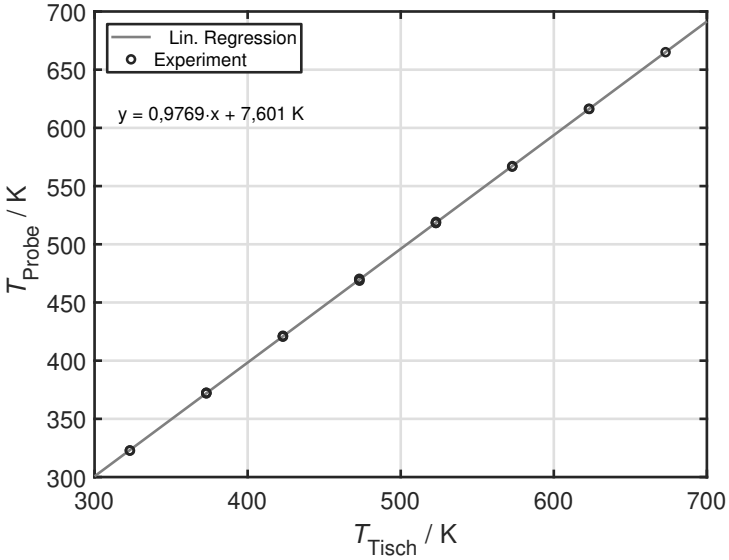

Abbildung A.1: Temperaturkalibrierung der Probenoberflächentemperatur. Die Datenpunkte (schwarz) wurde bei 50 sccm Argon und einem Druck von 1000 mbar aufgenommen. Es ergibt sich eine Kalibriergerade nach T_{Probe}=0,9769·T_{Tisch} + 7,601 K.

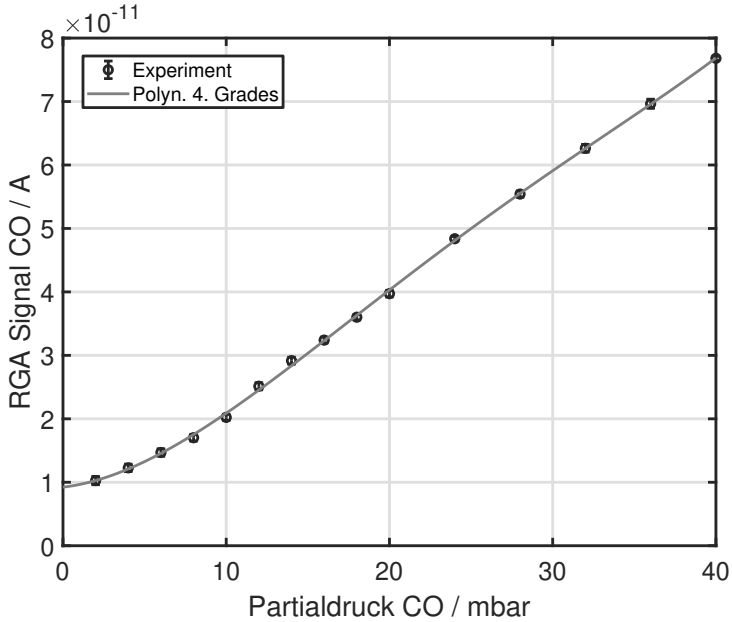

Abbildung A.2: Kalibrierung des RGA-Signals für Kohlenstoffmonoxid. Die Datenpunkte können durch ein Polynom vierten Grades nach $I_{\text{CO}} = 3,308 \cdot 10^{-17}$ A mbar$^{-4} \cdot p_{\text{CO}}^4 - 3,378 \cdot 10^{-15}$ A mbar$^{-3} \cdot p_{\text{CO}}^3 + 1,169 \cdot 10^{-13}$ A mbar$^{-2} \cdot p_{\text{CO}}^2 + 3,012 \cdot 10^{-13}$ A mbar$^{-1} \cdot p_{\text{CO}} + 9,232 \cdot 10^{-12}$ A beschrieben werden.

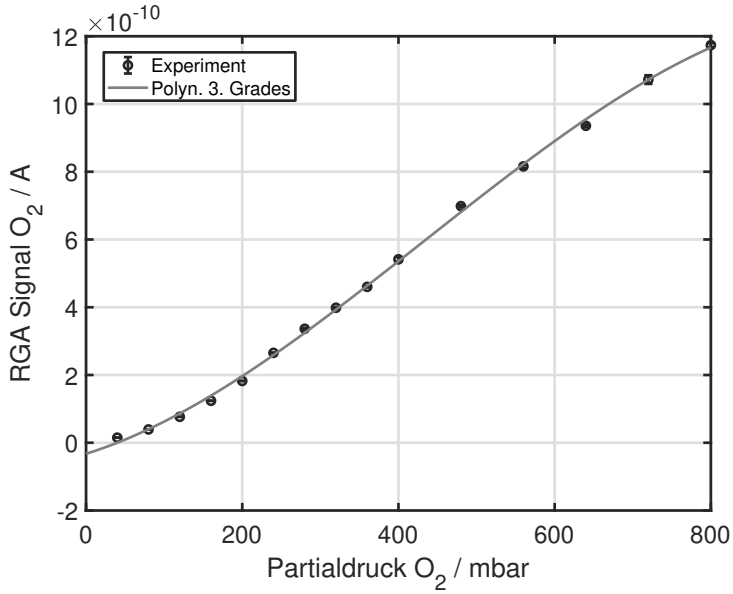

Abbildung A.3: Kalibrierung des RGA-Signals für Sauerstoff. Die Datenpunkte können durch ein Polynom dritten Grades nach $I_{\text{O}_2} = -1,959 \cdot 10^{-18}$ A mbar$^{-3} \cdot p_{\text{O}_2}^3 + 2,548 \cdot 10^{-15}$ A mbar$^{-2} \cdot p_{\text{O}_2}^2 + 7,149 \cdot 10^{-13}$ A mbar$^{-1} \cdot p_{\text{O}_2} - 3,246 \cdot 10^{-11}$ A beschrieben werden.

Tabelle A.1: Teil 1 von 2: Komponenten des integrierten Vakuumsystems. Zugehörig zu den jeweiligen Rezipienten des UHV-Systems aus Kapitel 2.1 sind deren Basisflansche (BF), Hochvakuumpumpen (HVP), Vorvakuumpumpen (VP), Druckmessumformer (DMU) und deren Basisdruck p_{Basis} aufgelistet.

Rezipient	Verbaute Komponenten
Quellenkammer 1a	BF: Aluminiumwürfel 300 mm x 300 mm HVP: HiPace® 800 (800 $\mathrm{l\,s^{-1}}$), Pfeiffer Vacuum GmbH VP: TwoStage 80 E2M80 (90 $\mathrm{m^3}$), Edwards Limited DMU: Kaltkathode PKR 251, Pfeiffer Vacuum GmbH p_{Basis}: $1{\cdot}10^{-8}$ mbar
Quadrupolkammer 1b	BF: CF200 HVP: Turbo V1000 HT (1000 $\mathrm{l\,s^{-1}}$), Varian Inc. VP: Duo 016B (16 $\mathrm{m^3}$), Pfeiffer Vacuum GmbH DMU: Kaltkathode PKR 251, Pfeiffer Vacuum GmbH p_{Basis}: $7{\cdot}10^{-9}$ mbar
Deflektorkammer 1c	BF: CF100 HVP: TV 301 (260 $\mathrm{l\,s^{-1}}$), Varian Inc. VP: TRIVAC S16B (16 $\mathrm{m^3}$), Leybold-Heraeus GmbH DMU: Kaltkathode 525, Varian Inc. p_{Basis}: $5{\cdot}10^{-9}$ mbar
Depositionskammer 1d	BF: CF100 HVP: TV TMP 360 (400 $\mathrm{l\,s^{-1}}$), Leybold-Heraeus GmbH VP: TRIVAC S16B (16 $\mathrm{m^3}$), Leybold-Heraeus GmbH DMU: Glühkathode AIGl6, Arun Microelectronics Limited p_{Basis}: $5{\cdot}10^{-9}$ mbar
Flugzeitmassenspektrometer 1e	BF: CF100 HVP: TPU 240 (230 $\mathrm{l\,s^{-1}}$), Pfeiffer Vacuum GmbH VP: Duo 016B (16 $\mathrm{m^3}$), Pfeiffer Vacuum GmbH DMU: Glühkathode AIGl6, Arun Microelectronics Limited p_{Basis}: $5{\cdot}10^{-9}$ mbar
Probenlager 2a	BF: CF160 HVP: TW 700 (700 $\mathrm{l\,s^{-1}}$) , Leybold GmbH VP: DS 102 (10 $\mathrm{m^3}$), Varian Inc. DMU: Glühkathode AIGl6, Arun Microelectronics Limited p_{Basis}: $3{\cdot}10^{-10}$ mbar

Tabelle A.2: Teil 2 von 2: Komponenten des integrierten Vakuumsystems. Zugehörig zu den jeweiligen Rezipienten des UHV-Systems aus Kapitel 2.1 sind deren Basisflansche (BF), Hochvakuumpumpen (HVP), Vorvakuumpumpen (VP), Druckmessumformer (DMU) und deren Basisdruck p_{Basis} aufgelistet.

Rezipient	Verbaute Komponenten
Schleusenkammer 2b	BF: CF100 HVP: TPU 170 (170 l s^{-1}), Pfeiffer Vacuum GmbH VP: Duo 016B (16 m^3), Pfeiffer Vacuum GmbH DMU: Glühkathode AIGl6, Arun Microelectronics Limited p_{Basis}: $5{\cdot}10^{-9}$ mbar
Mobile UHV-Kammer 2c	BF: CF100 HVP: NextTorr Z 300, SAES Getters VP: nicht notwendig DMU: integriert in HVP p_{Basis}: $<1{\cdot}10^{-10}$ mbar
Präparationskammer 3	BF: CF100 HVP: TPU 240 (230 l s^{-1}), Pfeiffer Vacuum GmbH VP: DS 102 (10 m^3), Varian Inc. DMU: Glühkathode AIGl6, Arun Microelectronics Limited p_{Basis}: $5{\cdot}10^{-9}$ mbar
Hochdruckzelle 4a	BF: CF100 HVP: TPU 170 (170 l s^{-1}), Pfeiffer Vacuum GmbH VP: DS 102 (10 m^3), Varian Inc. DMU: Kaltkathode PKR 260, Pfeiffer Vacuum GmbH p_{Basis}: $2{\cdot}10^{-8}$ mbar
RGA-Kammer 4b	BF: CF100 HVP: TPU 170 (170 l s^{-1}), Pfeiffer Vacuum GmbH VP: Duo 016B (16 m^3), Pfeiffer Vacuum GmbH DMU: 525 Cold Cathode Gauge, Varian Inc. p_{Basis}: $1{\cdot}10^{-8}$ mbar
Analysenkammer 5	BF: CF160 HVP: TW 700 (700 l s^{-1}) , Leybold GmbH VP: TPH 035 (30 l s^{-1}), Pfeiffer Vacuum GmbH und Duo 016B (16 m^3), Pfeiffer Vacuum GmbH DMU: Glühkathode AIGl6, Arun Microelectronics Limited p_{Basis}: $2{\cdot}10^{-10}$ mbar

Tabelle A.3: Gase für TPD Experimente. Die aufgeführten Gase können durch ein Gasarmaturensystem in die Analysenkammer mittels Feindosierventil eingeleitet werden. Das System kann mit Hilfe einer Membranpumpe (*MD 4C NT*, *Vacuubrand* GmbH) auf 1,5 mbar evakuiert und somit bei Gaswechseln gespült werden.

Gas	Reinheit / %	Lieferant
Wasserstoff	99,999	Westfalen
Ammoniak	99,999	Air Liquide
Wasser (D_2O)	99,9	Sigma-Aldrich
Kohlenstoffmonoxid	99,997	Air Liquide
Sauerstoff	99,999	Westfalen
Argon	99,999	Westfalen
Kohlenstoffdioxid	99,999	Westfalen

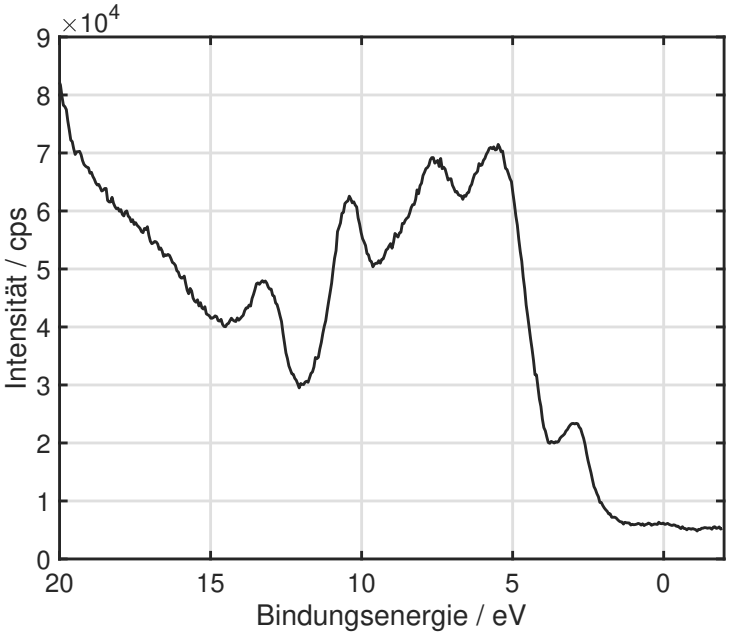

Abbildung A.4: Das Ultraviolettphotoelektronenspektrum einer blanken HOPG-Probe wurde bei einer Anregungsenergie von 40,81 eV (HeII) aufgezeichnet.

Kinetische Formulierung des CO-Oxidationsmechanismus Gemäß der Reaktionsgleichungen 1-7 in Kapitel 5.2.4 können die folgende Ratengleichungen r_i aufgestellt werden. Die numerisch-indexierten Raten beschreiben die Adsorptionsprozesse aus der Gasphase, die alphabetischen die Reaktionen auf der Oberfläche. Freie Adsoprtionsplätze werden durch den Bedeckungsgrad θ^* ausgedrückt. Wird die Summe über alle Bedeckungsgrade gebildet, muss die Normierungsbedingung in letzter Gleichung von A.1 erfüllt sein.

$$\begin{aligned}
r_1 &= k_1\,\theta^*\,p_{\mathrm{CO}} - k_{-1}\,\theta_{\mathrm{CO}} \\
r_2 &= k_2\,\theta^{*2}\,p_{\mathrm{O_2}} - k_{-2}\,\theta_{\mathrm{O}}^2 \\
r_3 &= k_3\,\theta^*\,p_{\mathrm{O_2}} - k_{-3}\,\theta_{\mathrm{O_2}} \\
r_4 &= k_4\,\theta_{\mathrm{CO_2}} - k_{-4}\,\theta^*\,p_{\mathrm{CO_2}} \\
r_a &= k_a\,\theta_{\mathrm{CO}}^2 - k_{-a}\,\theta_{\mathrm{CO_2}}\,\theta_{\mathrm{C}} \\
r_b &= k_b\,\theta_{\mathrm{CO}}\,\theta_{\mathrm{O}} - k_{-b}\,\theta_{\mathrm{CO_2}}\,\theta^* \\
r_c &= k_c\,\theta_{\mathrm{C}}\,\theta_{\mathrm{O_2}} - k_{-c}\,\theta_{\mathrm{CO_2}}\,\theta^* \\
r_d &= k_d\,\theta_{\mathrm{CO_2}} - k_{-d}\,\theta^*\,p_{\mathrm{CO_2}} \\
1 &= \theta_{\mathrm{C}} + \theta_{\mathrm{CO}} + \theta_{\mathrm{CO_2}} + \theta_{\mathrm{O}} + \theta_{\mathrm{O_2}} + \theta^*
\end{aligned} \tag{A.1}$$

Darauf basierend ergeben sich im quasi-stationären Zustand die Differentialgleichungen

$$0 = \frac{\mathrm{d}\theta_{\mathrm{CO}}}{\mathrm{d}t} = r_1 - 2r_a - r_b \tag{A.2}$$

$$0 = \frac{\mathrm{d}\theta_{\mathrm{O}}}{\mathrm{d}t} = 2r_2 - r_b \tag{A.3}$$

$$0 = \frac{\mathrm{d}\theta_{\mathrm{O_2}}}{\mathrm{d}t} = r_3 - r_c \tag{A.4}$$

$$0 = \frac{\mathrm{d}\theta_{\mathrm{C}}}{\mathrm{d}t} = r_a - r_c \tag{A.5}$$

$$0 = \frac{\mathrm{d}\theta_{\mathrm{CO_2}}}{\mathrm{d}t} = -r_d + r_a + r_b + r_c \tag{A.6}$$

$$0 = \frac{\mathrm{d}\theta^*}{\mathrm{d}t} = -r_1 - 2r_2 - r_3 + r_d + r_b + r_c. \tag{A.7}$$

Für die Temperaturen während der Hochdruckzellenreaktion erreichen die Adsorptionensraten r_i mit i=1,2,3 rasch ihr Gleichgewicht, wodurch für beispielsweise für CO

$$K_1\theta^*\,p_{\mathrm{CO}} = \theta_{\mathrm{CO}} \qquad \text{mit} \qquad K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \tag{A.8}$$

folgt. Analog ergeben sich die Bedeckungsgrade der verbleibenden Spezies zu

$$\theta_{\mathrm{O}} = \sqrt{K_2}\,\theta^*\,\sqrt{p_{\mathrm{O_2}}} \tag{A.9}$$

$$\theta_{\mathrm{O_2}} = K_3\,\theta^*\,p_{\mathrm{O_2}}. \tag{A.10}$$

Da der Partialdruck von CO_2 unter den Reaktionsbedingungen relativ klein ist, kann ebenso von einer Adsorption des Produkts ausgeschlossen werden und r_d wird nur durch die Desorption bestimmt. Aufgrund der thermodynamischen Bevorzugung der Produkte der Oberflächenreaktionen können die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen zu $k_{-i} \approx 0$ angenommen werden (mit i=a,b,c,d). Dadurch kann Gleichung A.5 vereinfacht und ein Ausdruck für den Bedeckungsgrad θ_{C} resultiert.

$$r_a = r_c \rightarrow k_a\,\theta_{\mathrm{CO}}^2 = k_c\,\theta_{\mathrm{C}}\,\theta_{\mathrm{O_2}} \tag{A.11}$$

$$\theta_{\mathrm{C}} = \frac{k_a\,\theta_{\mathrm{CO}}^2}{k_c\,\theta_{\mathrm{O_2}}} \tag{A.12}$$

Für die *turn-over number* von CO_2 kann die Differentialgleichung A.6 umgeformt werden und entsprechende Ratengleichungen in

$$\mathrm{TOF} = r_d = r_a + r_b + r_c \tag{A.13}$$

$$= k_a\,\theta_{\mathrm{CO}}^2 + k_b\,\theta_{\mathrm{CO}}\,\theta_{\mathrm{O}} + k_c\,\theta_{\mathrm{C}}\,\theta_{\mathrm{O_2}} \tag{A.14}$$

$$= 2k_a\,\theta_{\mathrm{CO}}^2 + k_b\,\theta_{\mathrm{CO}}\,\theta_{\mathrm{O}} \tag{A.15}$$

eingesetzt werden. Der Ausdruck der TOF kann auch in Abhängigkeit der freien Adsorptionsplätze geschrieben werden:

$$\mathrm{TOF} = 2k_aK_1^2\,p_{\mathrm{CO}}^2\,\theta^{*2} + k_bK_1\sqrt{K_2\,p_{\mathrm{O_2}}}\,p_{\mathrm{CO}}\,\theta^{*2} \tag{A.16}$$

Durch die MARI-Näherung, dass Kohlenstoff die Hauptkomponente auf der Oberfläche darstellt, folgt $1 \approx \theta^* + \theta_{\mathrm{C}}$. Der Bedeckungsgrad der freien Adsorptionsplätze wird darauf mithilfe von Gleichung A.12 und den Gleichgewichtsbeziehungen für die CO- und O_2-Adsorption zu

$$\theta^* = \frac{1}{1 + \dfrac{k_a(K_1\,p_{\mathrm{CO}})^2}{k_cK_3\,p_{\mathrm{O_2}}}}. \tag{A.17}$$

Aus der TOF kann nun ein Beziehung abgeleitet werden, die nur noch von den Partialdrücken des Kohlenmonoxids und Sauerstoffs abhängt. Dazu wird der Ausdruck für θ^* in Gleichung A.16 eingesetzt und folglich wird

$$\mathrm{TOF} = \frac{2k_aK_1^2\,p_{\mathrm{CO}}^2}{\left[1 + \dfrac{k_a(K_1\,p_{\mathrm{CO}})^2}{k_cK_3\,p_{\mathrm{O_2}}}\right]^2} + \frac{k_bK_1\sqrt{K_2\,p_{\mathrm{O_2}}}\,p_{\mathrm{CO}}}{\left[1 + \dfrac{k_a(K_1\,p_{\mathrm{CO}})^2}{k_cK_3\,p_{\mathrm{O_2}}}\right]^2}. \tag{A.18}$$

Da die Adsorption sowie die Reaktion zu Kohlenstoff mit der MARI-Annahme schnell ablaufen müssen, folgt $K_1\,p_{\mathrm{CO}} \gg 1$ und die TOF lässt sich zu

$$\mathrm{TOF} = \frac{2k_aK_1^2\,p_{\mathrm{CO}}^2}{\left[\dfrac{k_a(K_1\,p_{\mathrm{CO}})^2}{k_cK_3\,p_{\mathrm{O_2}}}\right]^2} + \frac{k_bK_1\sqrt{K_2\,p_{\mathrm{O_2}}}\,p_{\mathrm{CO}}}{\left[\dfrac{k_a(K_1\,p_{\mathrm{CO}})^2}{k_cK_3\,p_{\mathrm{O_2}}}\right]^2} \tag{A.19}$$

$$= \frac{2k_c^2K_3^2}{k_aK_1}\frac{p_{\mathrm{O_2}}^2}{p_{\mathrm{CO}}^2} + \frac{k_bk_c^2K_3^2\sqrt{K_2}}{k_a^2K_1^3}\frac{p_{\mathrm{O_2}}^{5/2}}{p_{\mathrm{CO}}^3} \tag{A.20}$$

vereinfachen bzw. kürzen. Zum Vergleich zu Neumann et al.[176] kann θ^* mit der CO-MARI-Annahme ausgedrückt werden. Es folgt

$$\theta^* = \frac{1}{1 + K_1\, p_{\mathrm{CO}}}. \tag{A.21}$$

Wird dieser Zusammenhang in die TOF in Gleichung A.16 eingesetzt, kann nach analoger Annahme einer schnellen CO-Adsorption der Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit zu

$$\mathrm{TOF} = 2k_a + \frac{k_b\sqrt{K_2}}{K_1}\frac{\sqrt{p_{\mathrm{O_2}}}}{p_{\mathrm{CO}}} \tag{A.22}$$

umgeformt werden.