Modellkatalytische Untersuchungen an nanostrukturierten Goldoberflächen und Kobalt-Palladium-Nanopartikeln unter Ultrahochvakuumbedingungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-

Vorgelegt dem Promotionsausschuss
des Fachbereichs 2 (Biologie/Chemie)
der Universität Bremen

von
Tobias Nowitzki

Bremen, im März 2008

Datum der Verteidigung: 30.05.2008

Erster Gutachter: Prof. Dr. Marcus Bäumer (Universität Bremen)
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Klaus Wandelt (Universität Bonn)

Diese Dissertation basiert auf den folgenden Veröffentlichungen. Im Text wird mit römischen Ziffern auf sie verwiesen:

Aus Gründen des Urheberrechtes wird, in Absprache mit Prof. Dr. Marcus Bäumer als Vorsitzendem der Prüfungskommission, auf ein Abdrucken der Originalarbeiten verzichtet. Stattdessen wird der entsprechende Link zur Online verfügbaren Version angegeben.

I) On the Role of Oxygen in Stabilizing Low-Coordinated Au Atoms

J. Biener, M. M. Biener, T. Nowitzki, A. V. Hamza, C. M. Friend, V. Zielasek, M. Bäumer,
ChemPhysChem 7 (2006) 1906-1908.
http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/112736835/PDFSTART

II) Au deposits on graphite: On the nature of high temperature desorption peaks in CO thermal desorption spectra

T. Nowitzki, P. Nickut, C. Deiter, J. Wollschläger, K. Al-Shamery, M. Bäumer,
Surface Science 600 (2006) 3595–3599.
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVX-4JMKP4P-G&_user=963894&_coverDate=09%2F15%2F2006&_alid=778170775&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5546&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000049504&_version=1&_urlVersion=0&_userid=963894&md5=d8d6064aa29820188875f3f058d8f3be

III) Universal Phenomena of CO Adsorption on Gold Surfaces with Low-Coordinated Sites

W.-L. Yim, T. Nowitzki, M. Necke, H. Schnars, P. Nickut, J. Biener, M. M. Biener, V. Zielasek, K. Al-Shamery, T. Klüner, M. Bäumer,
Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 445-451.
http://pubs.acs.org/cgi-bin/article.cgi/jpccck/2007/111/i01/pdf/jp0665729.pdf

IV) Oxidation of Alumina-Supported Co and Co-Pd Model Catalysts for the Fischer-Tropsch Reaction

T. Nowitzki, A. F. Carlsson, O. Martyanov, M. Naschitzki, V. Zielasek, T. Risse, H.-J. Freund, M. Bäumer,
Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 8566-8572.
http://pubs.acs.org/cgi-bin/article.cgi/jpccck/2007/111/i24/pdf/jp066796r.pdf

V) UHV studies on CO and methanol adsorption and decomposition on pristine and oxidized alumina-supported Co nanoparticles

T. Nowitzki, V. Zielasek, M. Bäumer,

Springer Proceedings in Physics Vol. 127: Physics and Engineering of New Materials, Kapitel 13, voraussichtlicher Veröffentlichungstermin: 6. November 2008.

VI) UHV studies on methanol decomposition on mono- and bimetallic Co-Pd nanoparticles supported on thin alumina films

T. Nowitzki, H. Borchert, B. Jürgens, T. Risse, V. Zielasek, M. Bäumer,

ChemPhysChem 9 (2008) 729-739.

http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/117936337/PDFSTART

VII) Decomposition of methanol by Pd, Co and bimetallic Co-Pd catalysts: a combined study of well-difened systems under ambient and UHV conditions

H. Borchert, B. Jürgens, T. Nowitzki, P. Behrend, Yu. Borchert, V. Zielasek, S. Giorgio, C. R. Henry, M. Bäumer,

Journal of Catalysis 256 (2008) 24-36.

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHJ-4S7S2T0-1&_user=963894&_coverDate=05%2F15%2F2008&_alid=778175805&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6852&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000049504&_version=1&_urlVersion=0&_userid=963894&md5=42529d037d6c2d09451afba069e96019

Anmerkung zum eigenen Anteil:

Alle hier aufgeführten Veröffentlichungen sind das Ergebnis der Zusammenarbeit mehrerer Wissenschaftler. Bei den Veröffentlichungen **II**, **IV**, **V** und **VI** hatte ich die Hauptverantwortung für die Durchführung der Experimente, Auswertung der Daten und Erstellung der Manuskripte. Bei der kombinierten Theorie/Experiment-Veröffentlichung **III** war ich hauptverantwortlich für den experimentellen Teil (Datenmessung/–auswertung und Manuskript). An den experimentellen Arbeiten, der Bewertung der Daten und der Erstellung der Manuskripte für **I** und **VII** hatte ich meiner Position in der Autorenliste entsprechend Anteil.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln erstellt zu haben.

Ahrbergen, den 31. März 2008



(Tobias Nowitzki)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 8

2. Experimentelles 13

3. Adsorption von Kohlenmonoxid an Goldoberflächen 17

3.1 Hintergrund 17

3.2 Kohlenmonoxid auf Gold/Graphit 18

3.3 Untersuchungen an der (111)-Oberfläche eines Goldeinkristalls nach Beschuss mit Argonionen 23

3.4 Untersuchungen an der (111)-Oberfläche eines Goldeinkristalls nach Beschuss mit Sauerstoffionen 26

3.5 Gemeinsame Eigenschaften in der Adsorption von Kohlenmonoxid an Goldoberflächen 31

4. Mono- und bimetallische Kobalt-Palladium-Nanopartikel 34

4.1 Hintergrund 34

4.2 Oxidation und Reduktion der Nanopartikel 40

4.3 Kohlenmonoxiddissoziation an Kobalt 44

4.4 Methanoladsorption und –zersetzung 46

5. Zusammenfassung und Ausblick 57

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis 63

Literaturverzeichnis 64

1. Einleitung

Eine Vielzahl der heute in der chemischen Industrie erzeugten Produkte wird mit Hilfe von Katalysatoren hergestellt. Dabei spielt insbesondere die heterogene Katalyse, bei der das katalytisch aktive Material und die Reaktanden in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen (z. B. bei einer Gasphasenreaktion über festen Katalysatoren), eine wichtige Rolle. Sie trägt zu über 90 % der weltweit produzierten chemischen Erzeugnisse bei. Ein in den letzten Jahren immer mehr in die öffentliche Wahrnehmung gerückte Anwendung heterogener Katalysatoren betrifft den Bereich des Umweltschutzes. Hier ist vor allem die Verringerung von Schadstoffen in den Abgasen von Fabriken und im Straßenverkehr zu nennen.

Zur Optimierung der bereits in der Industrie geläufigen Verfahren und Katalysatoren werden häufig empirische Methoden verwendet, die vielfach zeitaufwendig sind und deren Erfolg gelegentlich auch vom Zufall abhängt. Kenntnisse über die elementaren Schritte bei einer heterogen katalysierten Reaktion können bei der Entwicklung von Katalysatoren hilfreich sein. Die verwendeten aktiven Materialien weisen allerdings häufig komplizierte Strukturen und Zusammensetzungen auf, die eine genaue systematische Untersuchung erschweren.

Um Kenntnisse über die elementaren Vorgänge an Katalysatoroberflächen zu gewinnen, kann die Untersuchung geeigneter Modellsysteme unter den Bedingungen des Ultrahochvakuums sinnvoll sein. Hierbei werden besonders gut definierte Oberflächen präpariert, deren Morphologie, Struktur und chemische Zusammensetzung anschließend ebenso charakterisiert wird, wie ihre Wechselwirkung mit Molekülen aus der Gasphase. Dabei können genau dosierte Mengen der Reaktionsgase mit der Oberfläche in Kontakt gebracht werden. Wegen des sehr guten Vakuums können in solchen Experimenten sehr saubere Oberflächen präpariert werden, sodass ein Einfluss von Verunreinigungen auf die Ergebnisse ausgeschlossen werden kann. Ziel dieser Versuche ist, das in der Wechselwirkung mit gasförmigen Reaktanden beobachtete Verhalten mit den Eigenschaften der Oberfläche auf *atomarer* Skala in Verbindung zu bringen. So lassen sich beispielsweise die exakten Adsorptionsplätze der Reaktionspartner auf den Modellkatalysatoren ermitteln. Auch lassen

sich unter solch gut definierten Bedingungen eventuell auf der Oberfläche entstandene Intermediate oder Deponate identifizieren, die bei der Formulierung von Reaktionsmechanismen helfen können. Weiterhin kann dann die Komplexität des Modells durch das Einbringen weiterer Komponenten oder durch die Untersuchung von Koadsorbaten der Reaktionsgase erhöht werden, um dem Realkatalysator ähnlicher zu werden.

Letztlich bleibt das Modell (oft Oberflächen von Einkristallen oder im Ultrahochvakuum hergestellte Partikel) allerdings immer eine Vereinfachung der Realsystems. Weiterhin erfolgt die Untersuchung des Modellsystems unter Umgebungsbedingungen, die fern von denen in einem technischen Reaktor sind. Der Unterschied in der Komplexität zwischen Modell- und Realsystem wird im Allgemeinen als *Materiallücke* bezeichnet, der Unterschied zwischen Ultrahochvakuum- und Reaktionsbedingungen als *Drucklücke*. Insgesamt besteht also die Herausforderung, die Ergebnisse aus den Modellversuchen im Ultrahochvakuum auf das Verhalten unter Reaktionsbedingungen zu übertragen und somit die beiden Lücken zu schließen. Der Bedeutung, die solche Modellstudien für das Verständnis realkatalytischer Reaktionen an Festkörperoberflächen durch die Bestimmung der elementaren Schritte bereits erlangt haben, wurde durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie an Gerhard Ertl im Jahr 2007 Ausdruck verliehen (siehe zum Beispiel die Würdigung in [1]).

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wird der Ansatz der UHV-Modellstudien auf zwei unterschiedliche Systeme angewendet, die aus katalytischer Sicht von besonderem Interesse sind.

Erstens wurden Modellsysteme für goldhaltige Katalysatoren untersucht. Gold ist in den letzten Jahren stark in das Blickfeld der Forschung sowohl für homogene als auch für heterogene Katalyse gerückt [2] So ist zum Beipiel eine hohe Aktivität für die Oxidation von Kohlenmonoxid selbst bei Raumtemperatur für verschiedene goldbasierte Systeme gefunden worden [3-6]. Diese Reaktion ist sowohl als einfache Modellreaktion zur Bewertung der Aktivität eines Materials geeignet, als auch von gewissem wirtschaftlichen Interesse, da sie auch in Abgaskatalysatoren abläuft. Der genaue Mechanismus der Katalyse an solchen Proben ist noch Gegenstand der Diskussion. Ziel der hier präsentierten Experimente war die Untersuchung der *Adsorption des Kohlenmonoxides* an Goldoberflächen und somit das Erlangen von Informationen über einen wichtigen Teilschritt der Reaktion. Genaue Kenntnisse über die diversen Adsorptionsplätze sind für die Formulierung eines Reaktionsmechanismus eine wichtige Voraussetzung.

Zweitens wurden mono- und bimetallische Partikelsysteme aus Kobalt und Palladium auf dünnen Aluminiumoxidfilmen betrachtet. Die Adsorption auf bimetallischen Systemen und

deren katalytische Wirkung sind häufig nicht durch bloß lineare Überlagerung der Eigenschaften der korrespondierenden einzelnen Metalle erklärbar (siehe z. B. [7]). Als Ursachen dafür kommen besondere elektronische und strukturelle Konfigurationen durch die Anwesenheit zweier Metalle in Frage, die in der Diskussion häufig in Liganden- und Ensembleeffekte unterschieden werden [8,9].

Die Ligandeneffekte spiegeln die Änderung der elektronischen Struktur an der Oberfläche durch die Zugabe von Atomen eines weiteren Elementes wider. Dabei kann sowohl die elektronische Struktur durch die Legierungsbildung nachhaltig verändert werden [10] als auch die lokalen chemischen Bindungsverhältnisse an einem Adsorptionsplatz durch die unmittelbare Nachbarschaft des anderen Metalls beeinflusst werden. Dies kann z.B. deutliche Auswirkungen auf die Bindungssenergie der Adsorbate haben, wobei sowohl Erhöhungen wie auch Erniedrigungen beobachtet wurden [11,12].

Die Ensembleeffekte tragen den Veränderungen in der geometrischen Anordnung der einen Adsorptionsplatz bildenden Atome durch Hinzufügen eines weiteren Elementes Rechnung. Hierbei stehen also Veränderungen der Adsorptionplätze selbst und ihre Verfügbarkeit für die Adsorbate im Mittelpunkt. So wird zum Beispiel die Verfügbarkeit eines Dreifachmuldenplatzes, statistisch betrachtet, durch das Auftreten eines zweiten Metalls verhältnismäßig schnell beeinträchtigt bzw. es entstehen neue Dreifachmuldenplätze, an denen beide Metalle beteiligt sind. Auf der anderen Seite sind terminale Adsorptionsplätze naturgemäß nicht von Ensembleeffekten betroffen. Diese Effekte wurden mittels Temperatur-Programmierter Desorption beispielsweise für AuPd gezeigt [13].

Theoretische Untersuchungen ergaben für die Adsorption an Legierungsoberflächen eine stärkere Bedeutung des Ensembleeffektes, wobei ein in erster Näherung linearer Zusammenhang zwischen der Adsorptionsenergie und den Anteilen der Komponenten gefunden wurde [10]. Nach einer weiteren Theoriestudie für bimetallische Oberflächen führt der Einfluss des Ligandeneffektes und von Gitterverspannung zu einer Veränderung der Eigenschaften des elektronischen d-Bandes an der Oberfläche, womit Vorhersagen zur Oberflächenchemie bimetallischer Oberflähen möglich werden [14].

Auch in experimentellen Studien lässt sich ein klarer Einfluss der bimetallischen Zusammensetzung der Oberfläche erkennen. Besonders für die Adsorption kleiner Moleküle an einkristallinen Oberflächen sind in der Literatur eine Reihe von Ergebnissen verfügbar. So wurde für die Adsorption von Kohlenmonoxid an einer PtCo(111)-Oberfläche unter Verwendung der Rastertunnelmikroskopie mit chemischem Kontrast lediglich Adsorption an Platin festgestellt. Die Wahrscheinlichkeit für die Adsorption steigt dabei mit der Anzahl der

benachbarten Kobaltatome [15]. Für die (0001)-Oberfläche eines Kobaltkristalls führt die Deposition von Platin im Bereich unter einer Monolage zu einer Abnahme der Adsorptionskapazität für Kohlenmonoxid mit der Platinbedeckung [16]. Für die PdAg(111)-Oberfläche wurde eine Dissoziation von molekularem Sauerstoff nur an Plätzen mit zwei benachbarten Palladiumatomen beobachtet und der atomare Sauerstoff nur auf Palladiumatomen gefunden [17]. Für Cu3Pt(111) wurde herausgefunden, dass Kohlenmonoxid sowohl auf Kupfer- als auch auf Platin-Plätzen adsorbiert, wohingegen Wasserstoff nur an Platin adsorbiert und dabei dissoziiert wird [18]. Einige Ergebnisse sind auch für bimetallische Nanopartikel bekannt. So wurden auf CoPd-Partikel für Kohlenmonoxid stets niedrigere Desorptionstemperaturen gefunden als für Kohlenmonoxid auf Partikeln aus dem Metall mit dem höheren Anteil am bimetallischen System [19]. Ein vergleichbares Verhalten wurde auch für FePd-Nanopartikel beobachtet [11]. Diese Auswahl an experimentellen Befunden zeigt den großen Einfluss der bimetallischen Zusammenstellung einer Oberfläche und damit die Bedeutung von Liganden- und Ensembleeffekt, wobei jedoch eine genaue Zuordnung einer Beobachtung zu einem der Effekte im Experiment schwierig ist.
Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten bimetallischen CoPd-Systeme finden als Katalysatoren zum Beispiel in der Fischer-Tropsch-Synthese Anwendung. Dabei werden aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Synthesegas) Kohlenwasserstoffe (vor allem Olefine und gegebenenfalls Alkohole) hergestellt. Hierbei wird die Oxidation als ein wesentlicher Grund für die Deaktivierung von Kobalt genannt [20-23], wobei die Zugabe von Palladium die Leistungsfähigkeit stark verbessert. Dies wird einer erhöhten Oxidationsbeständigkeit des bimetallischen Systems zugeschrieben [24-25]. Daher wird in dieser Arbeit die Wechselwirkung eines Modellsystems für solche Katalysatoren mit Sauerstoff untersucht, um Details über den Einfluss von Palladium auf die Oxidation des Kobalts zu erhalten. Weiterhin wird die Zersetzung von Methanol an solchen Partikeln untersucht. Gerade an Kobalt ist Methanol ein mögliches Nebenprodukt in der Fischer-Tropsch-Synthese [26]. Aus Kenntnissen über die Zersetzung können aus Gründen der mikroskopischen Reversibilität auch Informationen über die Synthese erhalten werden. Weiterhin ist diese Reaktion eine Möglichkeit zur dezentralen Erzeugung von molekularem Wasserstoff und eine wichtige Nebenreaktion in der gesamten Methanolchemie, z. B. bei der Dampfreformierung mit Wasserdampf oder in der Methanolbrennstoffzelle. Der Nobelpreisträger G. A. Olah und seine Koautoren sehen in der Methanolchemie sogar eine gute Möglichkeit für die Lösung zukünftiger Energieprobleme [27].

Parallel zu den von mir durchgeführten Modellexperimenten im Ultrahochvakuum wurden in der Arbeitsgruppe Bäumer auf MgO geträgerte Co- und CoPd-Partikeln unter Reaktionbedingungen studiert, wobei adsorbierte Spezies und die katalytische Aktivität verschiedener Zusammensetzungen bestimmt wurden. Die Zusammenführung der Ergebnisse der unterschiedlichen experimentellen Zugänge ermöglicht, ein konsistentes Bild über die Vorgänge bei der Zersetzung von Methanol zu erhalten und damit die Drucklücke zu überbrücken.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach einer kurzen Beschreibung zu den experimentellen Rahmenbedingungen und der verwendeten UHV-Apparatur in Abschnitt 2, werden zunächst in Abschnitt 3 die Ergebnisse zur Adsorption von Kohlenmonoxid an Gold beschrieben. In Abschnitt 4 werden die Experimente an den mono- und bimetallischen Systemen diskutiert. Schließlich werden in Abschnitt 5 die Kernaussagen zusammengefasst und ein kurzer Ausblick auf noch offene Aspekte gegeben.

2. Experimentelles

Die Ultrahochvakuumanlage (UHV-Anlage) am Institut für Angewandte und Physikalische Chemie (siehe Abb. 1), an der die meisten der beschriebenen Experimente durchgeführt worden sind, ist im Wesentlichen ein kommerzielles Gerät der Firma Omicron NanoTechnology GmbH. Die Anlage besteht aus zwei separaten Kammern, wobei eine hauptsächlich der Präparation und die andere der Oberflächenanalytik dient. Für den Transfer zwischen den Kammern sind die Proben auf Trägerplättchen der Firma Omicron Nanotechnology montiert.

Die erste Kammer (Analyse) ist mit einem kommerziellen Rastertunnel/Rasterkraft-Mikroskop (STM/AFM, Omicron) für die Untersuchung der Morphologie der Oberflächen ausgestattet. Weiterhin kann die chemische Zusammensetzung der Probe mittels Röngtenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) aufgeklärt werden. Dazu sind eine Röntgenquelle mit Mg- und Al-Anode der Firma VG und ein hemisphärischer Energieanalysator (EA10 *plus*) des Herstellers Leybold an der Kammer untergebracht. Für die Strukturaufklärung steht darüber hinaus ein Gerät für die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) zur Verfügung (spectaLEED, Omicron Nanotechnology). Während des Messbetriebes war der Druck in dieser Kammer üblicherweise kleiner als $5x10^{-11}$ mbar.

Für Kristallpräparationen ist die zweite Kammer mit Ionenquellen zum Reinigen der Oberflächen und Verdampfern (focus EFM3) zum Aufbringen von Metall (über Abscheiden aus der Gasphase, PVD) ausgestattet. Weiterhin ist ein Quadrupolmassenspektrometer (Hiden Analytical) für die Temperatur-Programmierte Desorptionsspektroskopie (TPD) an dieser Kammer angebracht. Zur Verminderung von Hintergrundsignalen durch Desorption von anderen Teilen des Probenhalters ist dieses von einem Glastubus umgeben, der differentiell über die andere Kammer gepumpt wird und eine etwa 5 mm große Öffnung besitzt. Letztere wird während der Messung vor der Probe in nahem Abstand (< 1 mm) positioniert. Die Heizung der Probe erfolgt durch Strahlung von einem hinter dem Kristall angebrachten Wolfram-Filament. Zur Kontrolle der Heizrampen wird ein digitales Steuergerät mit Netzteil der Firma Schlichting Physikalische Instrumente verwendet. Dabei wird die Temperatur mit einem Ni/CrNi-Thermoelement gemessen, das durch Punktschweißen an der Probe befestigt

ist und mit Steckkontakten durch Buchsen mit den Thermokontakten am Manipulator verbunden ist. Nach Präparation der Proben wurde für Messungen gewartet bis der Druck kleiner als $5x10^{-10}$ mbar war (der Basisdruck betrug normalerweise $1x10^{-10}$ mbar).

Beide Kammern sind mit Manipulatoren ausgestattet, an welchen die Probenposition mit vier Freiheitsgraden eingestellt werden kann. Weiterhin lassen sich die Manipulatoren mit flüssigem Stickstoff kühlen, so dass Probentemperaturen um 100 K erreicht werden können. Für ein reproduzierbares Gasangebot sind beide Kammern weiterhin mit Dosiervorrichtungen versehen.

Eine genaue Beschreibung der Anlage, inklusive einer Beschreibung der Manipulatoren und Dosiervorrichtungen, findet sich in [28].

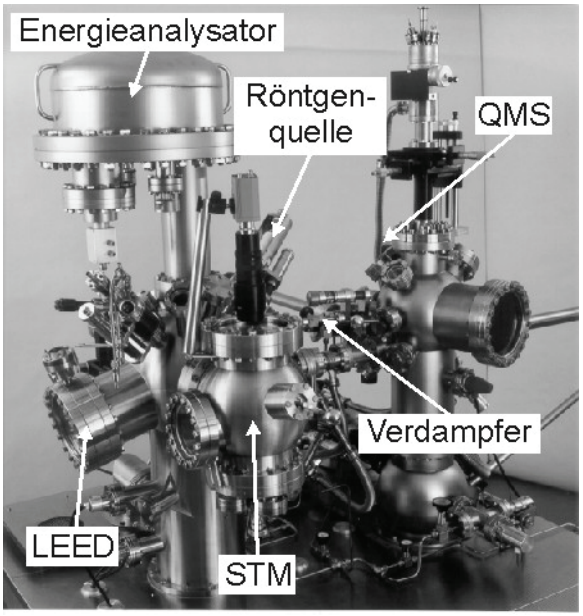


Abb. 1. *Fotografie der Vakuumkammer am Institut für Angewandte und Physikalische Chemie der Universität Bremen*

Für Experimente mit deponierten Goldpartikeln wurde ein HOPG-Kristall (hoch-orientierter pyrolytischer Graphit, Union Carbide) verwendet. Der Graphitkristall wurde mit Hilfe eines keramischen Klebers auf Aluminiumoxidbasis (Ceramabond, TE-Klebetechnik) auf einem Probenträger befestigt. Der Kleber wurde zunächst an Luft mehrere Stunden bei Raumtemperatur und anschließend bei etwa 400 K und 520 K für jeweils 2 Stunden im Ofen ausgehärtet. Die Präparation einer frischen Graphitoberfläche erfolgte dann an Raumluft mit Hilfe eines Klebestreifens durch die vorsichtige Entfernung der obersten Kohlenstoffschichten [29]. Anschließend wurde die Probe sofort in das Vakuum gebracht und bei etwa 1300 K getempert, um eventuelle Adsorbate aus der Luft zu entfernen und den Klebstoff vollständig auszugasen. Nach Abkühlung stand die Probe dann für Metalldeposition zur Vefügung.

Der Gold(111)-Einkristall (Mateck, Maße: 8 mm x 8 mm x 1,5 mm, versehen auf allen vier Seiten mit einer Nut zur Klemmung auf den Probenträger) wurde im Vakuum durch Ar^+-Beschuss (Sputtern) (60 min, Ionenenergie 1000 eV, 3-5 μA Ionenstrom) gereinigt (Methode entnommen aus [30]. Zum Ausheilen der Defekte wurde die Probe 10 min bei 900 K und 60 min bei 700 K getempert. Zur Erzeugung einer rauen Oberfläche (siehe Abschnitt 3.3 und 3.4) wurde die Probe mit Sauerstoff- oder Argonionen (Ionenenergie 500 eV, Ionenstrom 200 nA) beschossen, aber anschließend wurde nicht geheizt und somit auf das Ausheilen verzichtet.

Der NiAl(110)-Kristall (Maße: 8 mm x 6 mm x 1,5 mm, versehen mit Nuten auf allen Seiten) wurde ebenfalls durch Beschuss mit Argonionen gereinigt (60 min, Ionenenergie 800 eV, Ionenstrom 2,6 μA) und danach für 10 min bei ungefähr 1300 K getempert. Zur Präparation des dünnen Aluminiumoxidfilmes wurde der Kristall bei 550 K für 20 min molekularem Sauerstoff ausgesetzt und anschließend bis etwa 1130 K geheizt. Diese Prozedur wurde mit 10-minütigen Sauerstoffangebot wiederholt, um eine geschlossene Oxidschicht sicherzustellen [31].

Die Verdampfung von den auf den Probenoberflächen zu deponierenden Metallen erfolgte in den Verdampfern über Elektronenstoßheizung, im Falle von Co und Pd von einem Stab und für Au aus einem Graphittiegel. Dazu wurde Goldblech im Tiegel zunächst zu einer Kugel verschmolzen, bis reproduzierbare Verdampfungsbedingungen erreicht werden konnten. Vor dem Einbau der Verdampfer in die Vakuumkammer wurden die Verdampfer in einem separaten Pumpstand mit Hilfe einer Quarzwaage kalibriert. Hierbei wurde die von der Waage angegebene Aufdampfrate in Abhängigkeit von dem während des Verdampfens messbaren Ionenstromes bestimmt. Anschließend wurde eine für die Experimente sinnvolle Rate (typischerweise wenige 0,1 nm pro Minute) ausgewählt und nach Einbau des Verdampfers in die Experimentierkammer über den Ionenstrom eingestellt. Die Menge an aufgebrachtem Material wird im Folgenden stets als Dicke einer Schicht in nm angegeben, die daraus im Falle eines epitaktischen Schichtwachstums entstehen würde. Während des Aufbringens wurde die Probe üblicherweise auf das gleiche Potential wie der Tiegel/Stab gelegt, um zu verhindern dass im Verdampfer erzeugte Ionen den Kristall erreichen und Defekte erzeugen konnten. (Dies führt insbesondere bei HOPG zu Punktdefekten, die das Wachstumsverhalten der Metallpartikel beeinflussen: s. auch Abschnitt 3.2.) Der Abstand von Probe zum Verdampfer war etwa 25 mm (dies bezieht sich auf den vordersten Punkt des Verdampfers, die Metallquelle befand sich stets weitere 50-60 mm dahinter).

Weitere Angaben zu den experimentellen Parametern finden sich in den entsprechenden Abschnitten der Veröffentlichungen, sowie in der dort zitierten Literatur.

3. Adsorption von Kohlenmonoxid an Goldoberflächen

(relevante Veröffentlichungen: I, II, III)

3.1 Hintergrund

Die Adsorption von Kohlenmonoxid an Goldoberflächen ist in den letzten Jahren stark in den Brennpunkt des wissenschaftlichen Interesses gerückt, nachdem Haruta und Mitarbeiter eine hohe Aktivität von geträgerten Gold-Nanopartikeln für die Oxidation von Kohlenmonoxid bei vergleichsweise tiefen Temperaturen gefunden haben [3,4,32]. Dabei wurde bereits bei Raumtemperatur und z. T. weit darunter (bis zu -70° C) eine nennenswerte katalytische Aktivität festgestellt [3]. Die Herkunft der hohen Aktivität wird ebenso noch diskutiert wie mögliche Reaktionsmechanismen. In diesem Zusammenhang wurden insbesondere die Einflüsse von Trägermaterial und Partikelgröße sowohl unter ambienten Druckbedingungen als auch im Ultrahochvakuum untersucht. Tatsächlich wurde erkannt, dass besonders kleine Nanopartikel (Durchmesser zwischen 2 nm und 4 nm) sehr aktive Katalysatoren sind. [33]

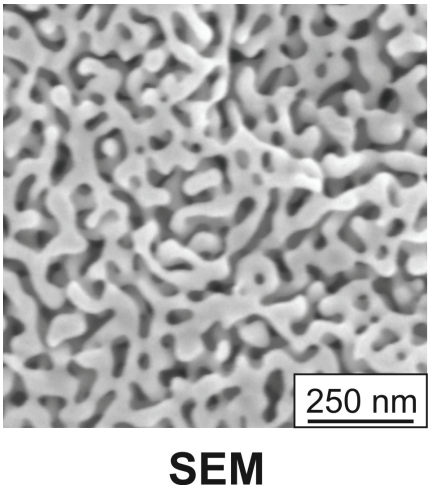


Abb. 2. *SEM-Aufnahme eines nanoporösen Goldschwammes*

Seit Beginn des Jahres 2007 sind auch trägerfreie Goldkatalysatoren für die Oxidation von Kohlenmonoxid bekannt [5,6]. Diese liegen in der Form eines Feststoffes mit schwammartiger Morphologie und einer Porengröße von einigen zehn Nanometern vor (siehe

Abb. 2). Dieses neue Katalysatormaterial zeigt ebenfalls bereits unterhalb von Raumtemperatur Aktivität, wobei auch hier der Reaktionsmechanismus noch diskutiert wird. Es wird vermutet, das Details der Präparation des Materials eine entscheidende Rolle spielen. Die Goldschwämme werden aus einer Gold-Silber-Legierung durch elektrochemisches Herauslösen des Silbers oder durch selektives Ätzen mit Salpetersäure hergestellt. Da bei diesen Prozessen ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand erreicht wird, verbleibt wenig Silber im Material, wie mit XPS gezeigt werden konnte [5]. Diese Daten belegen einen höheren Silbergehalt an der Oberfläche im Vergleich zu der mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie bestimmten Volumenkonzentration, was eine Anreicherung des Silbers an der Oberfläche durch Segregation nahe legt. Daher sind diese Katalysatoren vermutlich als bimetallische Systeme anzusehen. Haruta bezeichnet daher solche Systeme als invers-geträgerte Goldkatalysatoren und äußert die Vermutung, dass für die Aktivität des Materials möglicherweise die Ausbildung von Silberoxid an der Oberfläche entscheidend sein könnte [34]. Hierbei würde die Grenzfläche Gold-Silberoxid dann eine wichtige Rolle spielen.

Ein wichtiger Schritt während der Reaktion von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff zu Kohlendioxid (zum Beispiel unter der Annahme eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus) ist die Adsorption der Gase auf dem Katalysator. Aus theoretischen Untersuchungen ist bereits bekannt, dass niedrigkoordinierte Plätze eine entscheidende Rolle für die Adsorption von Kohlenmonoxid an Gold spielen [35]. Weiterhin finden sich in der Literatur zur Kohlenmonoxidadsorption an verschiednen Goldoberflächen (sowohl Einkristalle als auch Partikel) Ergebnisse mit starken Gemeinsamkeiten [36-39], die allgemein gültige Bindungsverhältnisse nahe legen. Daher wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit die Adsorption von Kohlenmonoxid unter Bedingungen des Ultrahochvakuums untersucht, um Kenntnisse über die atomaren Details zu erhalten. Die Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

3.2 Kohlenmonoxid auf Gold/Graphit

(relevante Veröffentlichungen: II, III)

Als ein Modellsystem für geträgerte Goldkatalysatoren wurde Gold mittels PVD auf Graphit (genauer: eine (0001) Oberfläche eines hoch-orientierten pyrolytischen Graphitkristalls (HOPG)) aufgebracht. Graphit ist zwar kein gängiges Trägermaterial für Realkatalysatoren (bei denen im Falle von Kohlenstoff z.B. hochporöse Aktivkohlen und

ansonsten oxidische Materialien zur Anwendung kommen), zeigt aber eine nur sehr schwache Wechselwirkung mit dem aufgebrachten Metall. Daher ermöglicht dieses System die Adsorption des Kohlenmonoxids an dem Gold zu untersuchen ohne starke Metall-Substrat-Wechselwirkungen einbeziehen zu müssen, wie sie bei oxidischen Trägern oft auftreten können. Bei Gold auf reduzierbaren Trägern (wie Titandioxid) wird beispielsweise davon ausgegangen, dass der Träger bei der Katalyse im Zusammenhang mit der Bereitstellung des in der Reaktion benötigten Sauerstoffes von entscheidender Bedeutung im Falle von Oxidationsreaktionen ist [40]. Weiterhin adsorbiert Kohlenmonoxid auf Graphit nur unterhalb von 100 K, sodass in den Experimenten keine störenden Signale vom Substrat berücksichtigt werden mussten (im Gegensatz zu beispielsweise Titandioxid, das auch oberhalb von 100 K Adsorption zeigt [41]). Allerdings führt diese schwache Metall-Substrat-Wechselwirkung auch dazu, dass eine morphologische Charakterisierung der Proben mit dem STM schwierig war. Stabile Tunnelbedingungen konnten nicht dauerhaft erreicht und reproduziert werden. Weiterhin konnte auch eine Veränderung der Probe durch die Spitze, die deponiertes Gold auf der Oberfläche verschiebt, beobachtet werden. Ein typisches STM-Bild für 0,1 nm Gold auf HOPG (deponiert bei 300 K) zeigt Abb. 3. Im Wesentlichen lassen sich zwei Bereiche unterscheiden: (a) recht große Aggregate in geringer Dichte und (b) eine hohe Dichte von kleineren Aggregaten. Das Wachstum der großen Partikel (a) deutet auf eine geringe Dichte an Oberflächendefekten in den jeweiligen Bereichen des Graphits hin, während die feine Verteilung (b) eine hohe Anzahl an Defekten als Nukleationszentren nahe legt. Derartige Defekte können auf Graphit leicht erzeugt werden: bereits Ionen aus Ionisationsdruckmessgeräten sind bekannt dafür, Punktdefekte zu induzieren. Insgesamt deuten die STM-Daten die Existenz von zwei unterschiedlichen Partikelensembles auf den HOPG an. Auch in einer Studie mit in-situ Transmissions-Elektronen-Mikroskopie wurden zwei unterschiedliche Bereiche auf der Oberfläche gefunden. Auch hierbei wurde die Bildung kleiner Inseln in Bereichen mit hoher Defektdichte beobachtet. In den mehrheitlich defektfreien Bereichen wurde allerdings dendritisches Wachstum festgestellt. [42].

In Abb. 4 sind die TPD Spektren nach Sättigung mit Kohlenmonoxid bei 115 K für unterschiedliche Goldmengen und Aufdampfbedingungen gezeigt. In allen Spektren lassen sich zwei Desorptionszustände erkennen: ein Tieftemperatursignal (TT) bei etwa 130-140 K und ein Hochtemperatursignal (HT) bei etwa 170-180 K. Die Positionen und relativen Intensitäten hängen von den Präparationsbedingungen und der aufgedampften Goldmenge ab. Insgesamt steigt die Intensität in der Regel mit steigender Goldmenge.

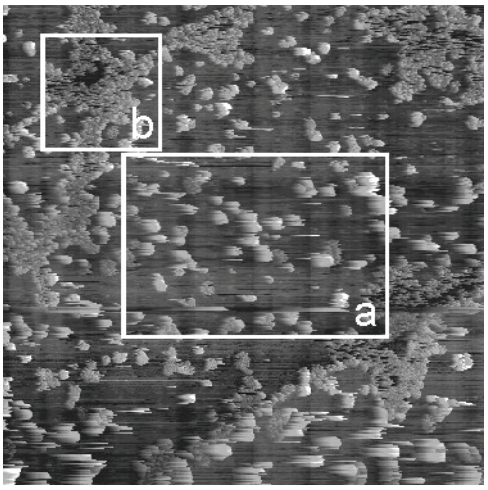


Abb. 3. *STM-Bild von Gold (0,1 nm) auf HOPG. Der Bildausschnitt ist 1000 nm x 1000 nm*

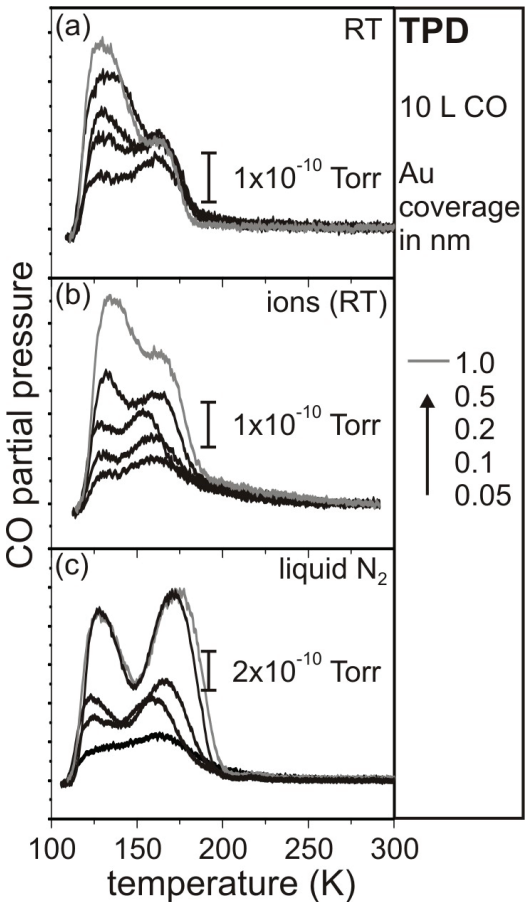


Abb. 4. *Kohlenmonoxid TPD-Spektren nach Sättigung der Proben bei 115 K. Präparation der Deponate bei: a) Raumtemperatur, b) Raumtemperatur ohne Hochspannung (Ionen aus dem Verdampfer können die Probe erreichen), c) Kühlung mit flüssigem Stickstoff (etwa 115 K)*

In Abb. 4 sind die TPD Spektren nach Sättigung mit Kohlenmonoxid bei 115 K für unterschiedliche Goldmengen und Aufdampfbedingungen gezeigt. In allen Spektren lassen ich zwei Desorptionszustände erkennen: ein Tieftemperatursignal (TT) bei etwa 130-140 K und ein Hochtemperatursignal (HT) bei etwa 170-180 K. Die Positionen und relativen Intensitäten hängen von den Präparationsbedingungen und der aufgedampften Goldmenge ab. Insgesamt steigt die Intensität in der Regel mit steigender Goldmenge.

Wird Gold bei Raumtemperatur auf der Graphitoberfläche deponiert (a), so dominiert bei niedriger Goldmenge das HT-Signal, welches jedoch recht schnell sättigt, sodass für hohe Mengen das TT-Signal dominant wird. Für das TT-Signal wird keine Sättigung für die untersuchten Goldbedeckungen beobachtet.

Werden nun die Präparationsbedingungen dahingehend geändert, dass Verdampfertiegel und Probe nicht auf gleichem Potential liegen, so können Goldionen die Graphitoberfläche erreichen und dort Defekte erzeugen. Abb. 4 (b) zeigt die TPD-Spektren für so hergestellte Proben. Wie bei der Deposition von Gold bei Raumtemperatur mit angelegter Gegenspannung dominiert für kleine Goldmengen das HT-Signal, für größere Mengen das TT-Signal. Allerdings ist für die auf diesem Weg präparierten Proben keine Sättigung eines der beiden Desorptionszustände zu beobachten.

Wird nun Gold auf die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Probe aufgedampft (was bei dem verwendeten Probenhalter einer Temperatur von etwa 110 K entspricht), so wird ebenfalls ein Wachstum erwartet, das zu vielen kleinen Goldpartikeln führt (da bei tieferer Temperatur die Mobilität der Atome auf der Oberfläche geringer ist als bei Raumtemperatur). In den korrespondierenden TPD Spektren in Abb. 4 (c) dominiert für alle Goldmengen das HT-Signal. Beide Signale sättigen für hohe Mengen, obwohl mit XPS weiterhin ein Anwachsen der Goldmenge auf der Oberfläche detektiert werden konnte.

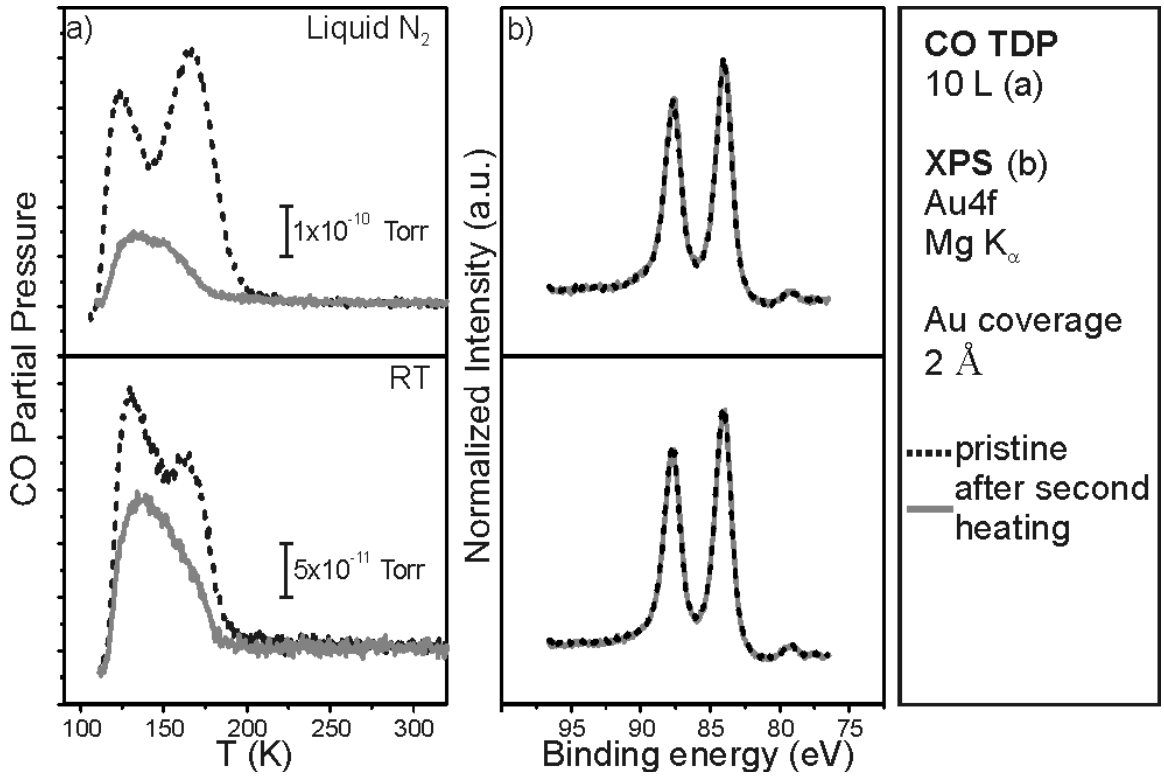


Abb. 5. *a) CO-TPD- und b) Au 4f XP-Spektren für bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff (oben) und Raumtemperatur deponiertem Gold vor und nach einem Temperschritt*

Um mehr über das Adsorptionsverhalten zu erfahren, wurden die Proben der Raumtemperatur- und der Tieftemperaturpräparation zweimal bis 600 K getempert und anschließend erneut mittels TPD untersucht. Wie in Abb. 5 (a) zu erkennen ist, ist nach dem Tempern die Intensität der Desorptionsspektren deutlich kleiner. Für das Tieftemperaturdeponat fällt die Intensität etwa um einen Faktor 4-5 ab, während sich für die bei 300 K präparierte Probe geringere Änderungen ergeben (etwa ein Faktor 1,5). Das Tempern verringert offensichtlich die Anzahl der Adsorptionsplätze für das Kohlenmonoxid stark. Für beide Präparationsarten wird ein ähnlicher Zustand der Oberfläche erreicht. XP-Spektren vor und nach dem Tempern (Abb. 5 (b)) zeigen keine Änderung in der Intensität, sodass ausgeschlossen werden kann, dass das Gold die Oberfläche, beispielsweise durch Desorption, verlässt. Auch Wachstum von größeren und höheren Goldinseln oder ein Spreiten des Goldes auf der Oberfläche beim Tempern kann daher ausgeschlossen werden, da dies zu einer Veränderung in der mittleren Inselhöhe und der Bedeckung des Trägers führen würde, was eine Änderung in der XPS-Intensität nach sich ziehen sollte. Ein Sintern der Partikel zu größeren Goldinseln ohne Veränderung der Inselhöhe ist jedoch mit den Daten kompatibel, da sich hierbei die Bedeckung der Oberfläche nicht ändert und somit auch die Intensität der XPS-Signale unverändert bliebe. Dabei würden sich dann aus vielen kleinen Inseln wenige große Inseln mit der gleichen Höhe ausbilden, welche dann auch große Terrassen aufweisen können, auf denen oberhalb von 100 K keine Adsorption von Kohlenmonoxid möglich ist (was zum Beispiel an der (111)-Oberfläche auch experimentell beobachtet worden ist: siehe unten). Daher bieten sich nun zwei Interpretationen für die Herkunft der zwei Desorptionszustände an: Die beiden Zustände gehören zu unterschiedlichen Partikelarten, deren Anzahl beim Tempern verringert wird, oder zu unterschiedlichen Plätzen auf den Goldpartikeln, die beim Heizen/Sintern verloren gehen (wie zum Beispiel verschiedene Arten niedrigkoordinierter Atome). Auf den Einfluss niedrigkoordinierter Atome wird weiter unten noch genauer eingegangen.

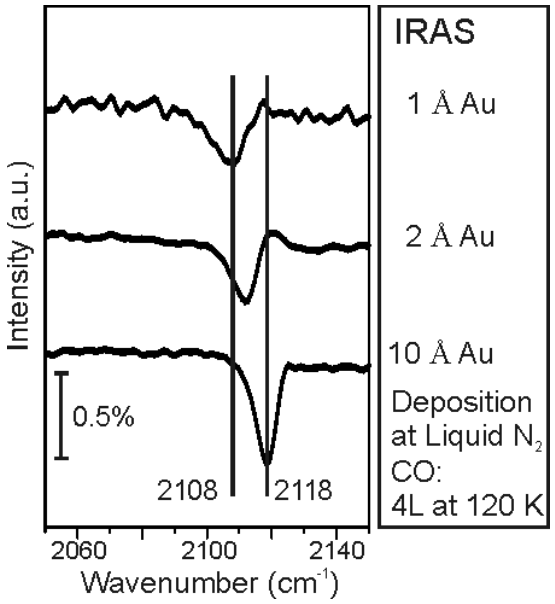


Abb. 6. *IRAS-Daten für unterschiedliche Mengen deponierten Goldes nach Sättigung mit CO*

Wenn die Adsorption von Kohlenmonoxid an diesen Golddeponaten mit Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) untersucht wird, wird allerdings interessanterweise trotz zweier Desorptionszustände nur *ein* Infrarotsignal (IR) bei Wellenzahlen zwischen 2108 und 2118 cm^{-1} gefunden (Abb. 6). Entweder haben beide Zustände ähnliche Absorptionswellenzahlen oder ein Zustand ist IR-inaktiv.

3.3 Untersuchungen an der (111)-Oberfläche eines Goldeinkristalls nach Beschuss mit Argonionen

(relevante Veröffentlichung: III)

Durch Beschuss mit Argonionen kann im UHV Material von einer Kristalloberfläche abgetragen und diese dadurch aufgeraut werden. Wird nun die (111)-Oberfläche eines Goldkristalls beschossen, so bildet sich eine raue Morphologie aus wie sie in dem STM-Bild in Abb. 7 (a) zu erkennen ist. Die Rauigkeit erstreckt sich dabei etwa über vier atomare Goldlagen. Die dabei entstandene Morphologie der Oberfläche scheint der Struktur der katalytisch aktiven Goldschwämme recht ähnlich, wie aus einem Vergleich mit dem SEM-Bild in Abb. 2 klar wird. Ein Vergleich der Größenskalen zeigt, dass die im UHV präparierte Oberfläche kleinere Strukturen mit einer charakteristischen Größe von etwa 20 nm aufweist. Beim mit Salpetersäure präparierten Goldschwamm (Abb. 2) ist diese etwa 50 nm, mittels elektrochemischer Präparation können auch Goldschwämme mit einer dem UHV-System vergleichbaren Strukturgröße erreicht [6]. Unabhängig von der Strukturgröße sollten

allerdings aufgrund der ähnlichen Morphologie sowohl auf der gesputterten Einkristalloberfläche als auch in den Goldschwämmen vergleichbare Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Daher kann die aufgeraute (111)-Oberfläche als Modellsystem für den Schwamm fungieren, um die Adsorption von Kohlenmonoxid unter UHV-Bedingungen zu studieren.

Die in Abb. 7 (a) abgebildete Struktur entspricht einem Zustand der nach Beschuss mit Argonionen (kinetische Energie 500 eV) bei 300 K nach 10-20 Minuten erreicht und durch weiteren Beschuss nicht mehr wesentlich verändert wird (zu den unterschiedlichen auf diese Weise präparierbaren Oberflächen siehe z. B. [43-46]).

Wird nun bei 120 K die Oberfläche mit Kohlenmonoxid gesättigt, so kann anschließend ein TPD-Spektrum wie in Abb. 7 (a) gemessen werden, das zwei Desorptionszustände zeigt: eins bei etwa 145 K (TT-Signal) und ein zweites bei etwa 185 K (HT-Signal). Insgesamt ist das Adsorptionsverhalten an der aufgerauten Oberfläche dem an Gold auf HOPG (besonders für die Proben die bei Raumtemperatur präpariert wurden) sehr ähnlich.

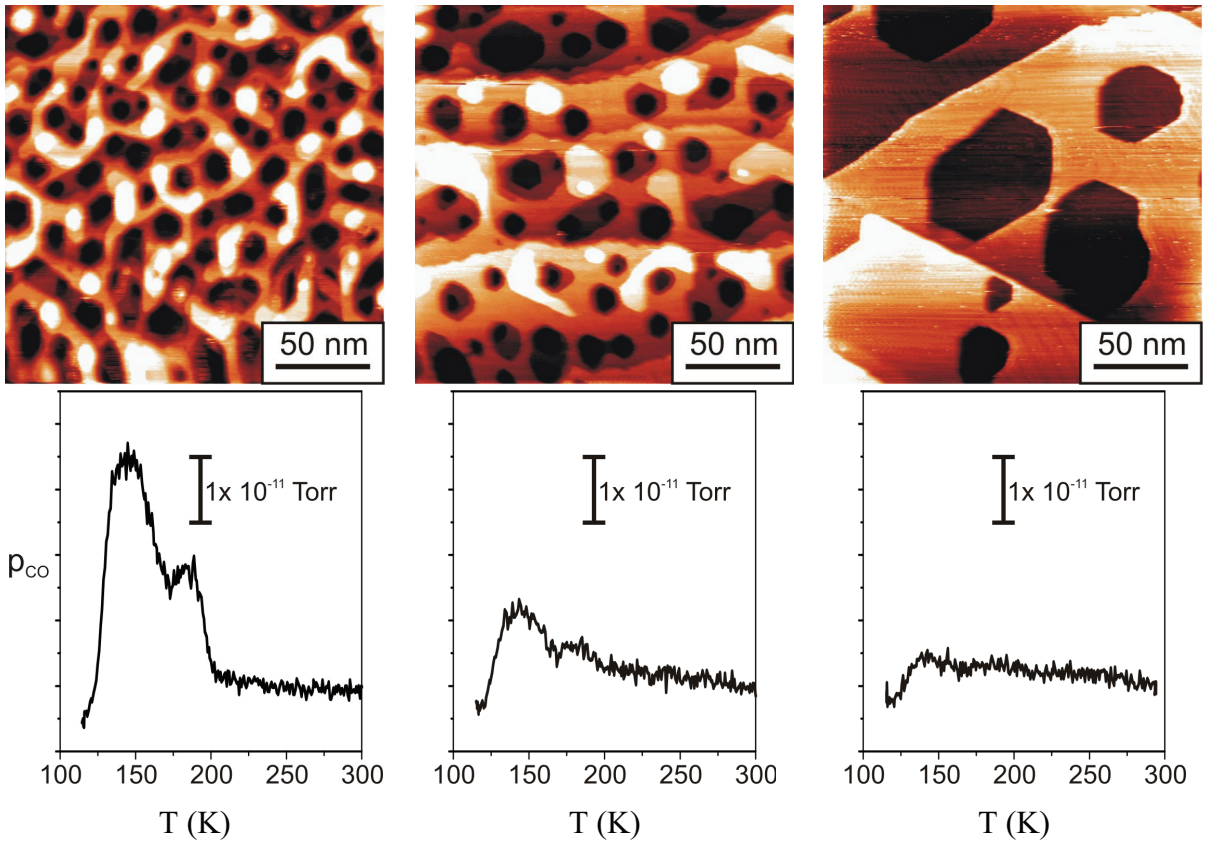


Abb. 7. *STM-Bilder und TPD-Spektren*

(a) nach Präparation (b) nach Tempern bis 400 K (c) nach Tempern bis 500 K

Nach Tempern der Probe bis 400 K (Abb. 7 (b)) zeigt sich im STM-Bild eine geringere Rauhigkeit, die mit einer beginnenden Ausbildung von Terrassen einhergeht. Im

dazugehörigen TPD-Spektrum ist ein deutlicher Intensitätsverlust für beide Kohlenmonoxidspezies erkennbar.

Weiteres Tempern bis 500 K (Abb. 7 (c)) führt bereits zur Ausbildung von flachen Terrassen, auf denen sich nur noch wenige große Vertiefungen (etwa 50 nm Durchmesser) befinden. Die Intensität der Desorptionssignale ist nochmals geringer geworden und besteht nahezu nur noch aus einer breiten Struktur im Signaluntergrund.

Insgesamt nimmt also die Oberflächenrauigkeit mit steigender Temperatur beim Tempern ab, die Probe wird also ausgeheilt und die Anzahl der niedrigkoordinierten Atome an der Oberfläche wird geringer. Dabei sinkt auch die Desorptionsintensität nach Sättigung der Probe mit Kohlenmonoxid ab. Dies deutet an, dass beim Tempern die Adsorptionplätze verloren gehen und somit die Signale oberhalb von 100 K zu Kohlenmonoxidmolekülen gehören, die an niedrigkoordinierte Oberflächenatome gebunden sind.

Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der aufgerauten Oberfläche wurde auch unter Variation der Gasbedeckung mit TPD und IRAS untersucht. Die TPD-Spektren in Abb. 8 (a) zeigen bei sehr kleinen Bedeckungen nur das HT-Signal, das bereits für etwa 0.15 L sättigt. Für höhere Gasdosen wird das TT-Signal zunächst als Schulter sichtbar und wächst dann bis zur Sättigung in der Intensität. Die Position der Desorptionssignale unterhalb der Sättigung schiebt mit steigender Bedeckung zu tieferen Temperaturen, was auf repulsive Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung schließen lässt. In den IRAS-Daten (Abb. 8 (b)) ist, wie im Falle von Gold auf HOPG, nur ein Absorptionssignal zu erkennen, das mit der Gasbedeckung in der Intensität wächst und dabei von etwa 2126 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen von etwa 2115 cm^{-1} schiebt, wie es auch für die (332)-Oberfläche von Gold beobachtet wurde [36]. Das sehr beständige Anwachsen der Intensität zeigt, dass offenbar beide adsorbierte Spezies zum IRAS-Signal beitragen.

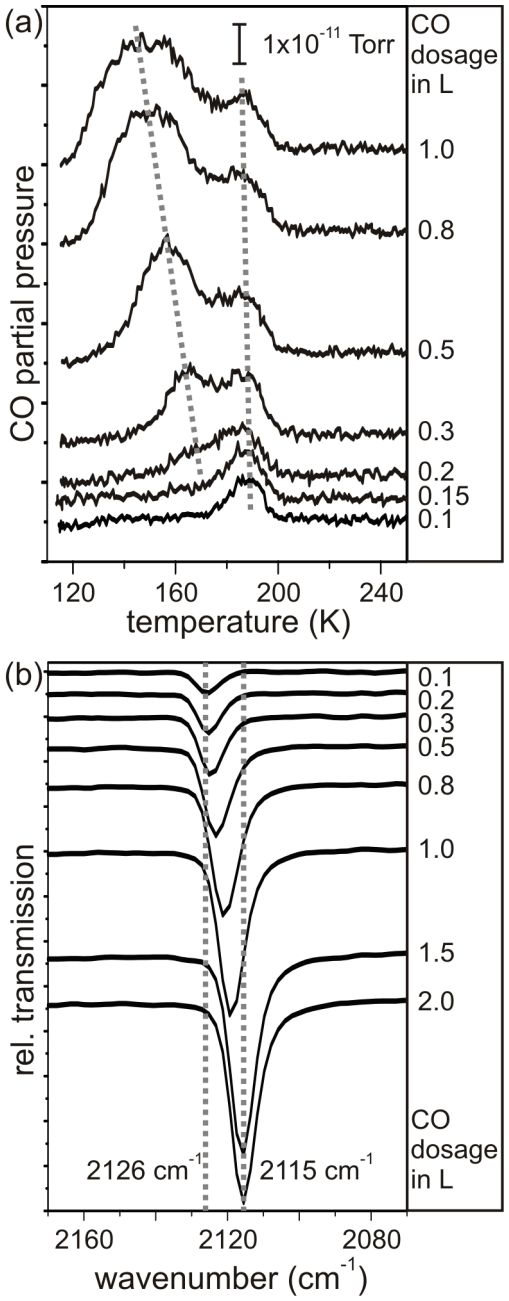


Abb. 8. *(a) TPD-Spektren und (b) IRAS-Daten für die durch Beschuss mit Argonionen aufgeraute (111)-Oberfläche eines Goldeinkristalls nach unterschiedlicher CO-Dosierung*

3.4 Untersuchungen an der (111)-Oberfläche eines Goldeinkristalls nach Beschuss mit Sauerstoffionen

(relevante Veröffentlichung: I)

Alternativ zum Beschuss mit Argonionen kann die Goldoberfläche auch mit Sauerstoffionen beschossen und aufgeraut werden. Dies ist insbesondere interessant, da Sauerstoff einer der Reaktionspartner bei der Oxidation von Kohlenmonoxid ist. Für die

(110)-Oberfläche eines Goldeinkristalls wurden nach Sauerstoffadsorption und Beschuss mit Elektronen verschiedene Sauerstoffspezies auf der Probe gefunden [47]. Weiterhin deuten Daten aus der Literatur an, dass adsorbierter Sauerstoff in der Lage ist, niedrigkoordinierte Plätze zu stabilisieren [48-49]. Für die Präparation wurde wieder eine kinetische Energie der Ionen von 500 eV bei einer Probentemperatur von 300 K gewählt.

Abb. 9 zeigt einen Vergleich der Oberflächen nach Beschuss mit Argon- bzw. Sauerstoffionen mittels STM. Direkt nach der Präparation (die beiden oberen Bilder) fällt auf, dass die Strukturen auf der Oberfläche nach Behandlung mit Sauerstoffionen *kleiner* sind als nach Argonionenbehandlung, und zwar in etwa um einen Faktor zwei. Diese kleinere Strukturgröße deutet an, dass die durch Aufrauung mit Sauerstoffionen erzeugten niedrigkoordinierten Plätze stabiler sind als die nach Argonionenbeschuss vorhandenen. Weiterhin lässt sich mit XPS (Abb. 11) Sauerstoff auf der Oberfläche nachweisen. Insgesamt deutet der Vergleich der beiden Oberflächen an, dass der Sauerstoff in der Lage ist, die raue Oberfläche zu stabilisieren.

Um dies eingehender zu prüfen, wurden Temperexperimente durchgeführt und die Ergebnisse für die beiden unterschiedlichen Präparationen verglichen. Nach Heizen bis 400 K (mittlere Bilder in Abb. 9) lässt sich auf der mit Argonionen hergestellten Oberfläche eine deutliche Abnahme der Rauhigkeit sowie eine leichte Vergrößerung der Strukturen beobachten, während die durch Sauerstoffionenbeschuss erzeugte Oberfläche dahingehend keine signifikante Tendenz zeigt. Erst nach weiterem Tempern bis 450 K zeigt sich auch auf dieser Probe eine geringere Rauhigkeit.

Wird die Oberfläche nach Beschuss mit Sauerstoffionen mit TPD-Spektroskopie untersucht (Abb. 10 zeigt ein entsprechendes Spektrum), so kann festgestellt werden, dass gerade bei dieser Temperatur die Desorption von Sauerstoff beginnt. Insgesamt können in dem Spektrum mehrere Desorptionszustände gefunden werden, die vermutlich zu weiteren Spezies wie oberflächennahem und implantiertem Sauerstoff gehören. Der Verlust an Rauigkeit fällt also mit dem Beginn der Sauerstoffdesorption zusammen, womit die wichtige Rolle des Sauerstoffes für die Stabilität der Oberfläche unterstrichen wird.

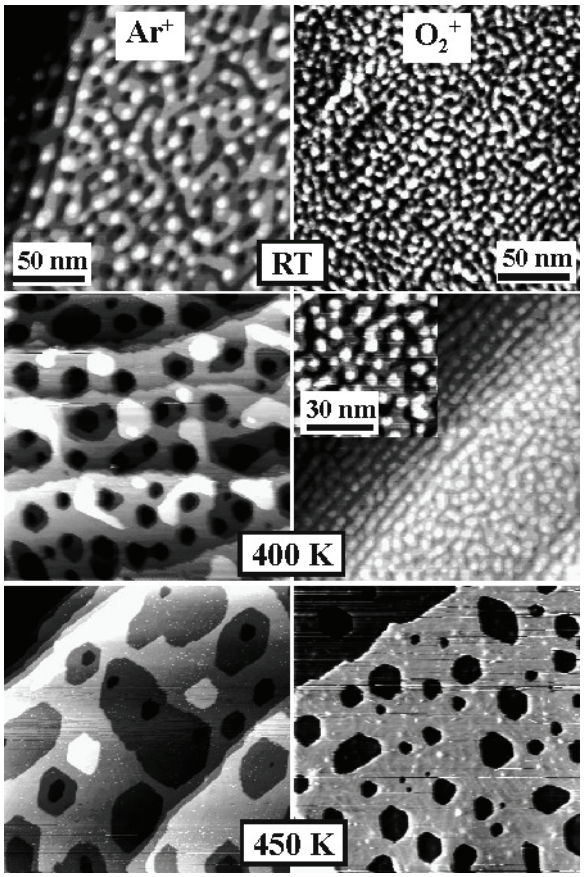


Abb. 9. *STM-Bilder zum Vergleich der durch Argon- (links) und Sauerstoffionen (rechts) aufgerauten (111)-Oberfläche eines Goldkristalls.*
Oben: nach Präparation
Mitte: nach Tempern bis 400 K
Unten: nach Tempern bis 450 K

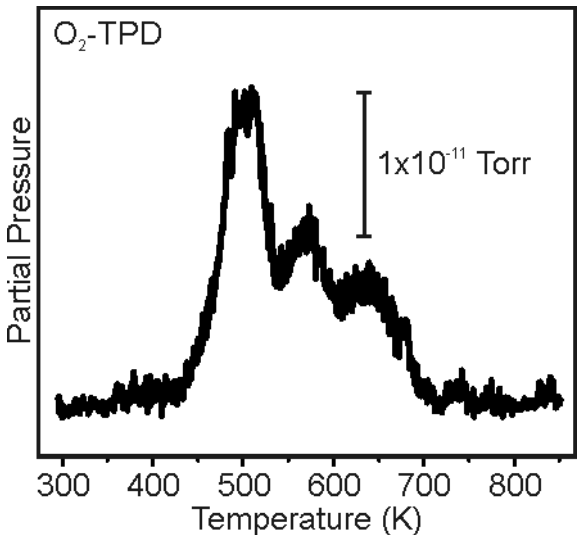


Abb. 10. Sauerstoff-TPD-Spektrum von einer Gold(111)-Oberfläche nach Beschuss mit Sauerstoffionen.

Einen weiteren Beleg stellen Experimente dar, in denen eine mit Sauerstoffionen aufgeraute Oberfläche Kohlenmonoxid ausgesetzt wurde. Wie die XPS-Daten in Abb. 11 zeigen ist nach dem Kohlenmonoxidangebot kein Sauerstoff mehr auf der Probe zu finden, d.h. eine Reaktion zu Kohlendioxid hat stattgefunden. Ein STM-Bild (Abb. 11 a) nach dem Gasangebot zeigt noch keine deutliche Änderung der Morphologie (verglichen mit Abb. 8 rechts oben), jedoch führt bereits Tempern bei 400 K zu signifikanter Verringerung der

Rauhigkeit (Abb. 9 b), was in Gegenwart von Sauerstoff nicht der Fall war. Beide Befunde belegen also eine Stabilisierung niedrigkoordinierter Goldatome an der Oberfläche durch Sauerstoff.

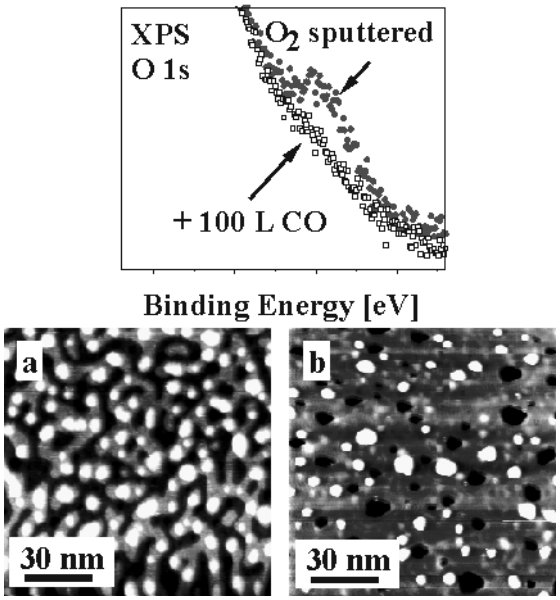


Abb. 11. *Oben: XPS-Daten für die O 1s Bindungsenergieregion vor und nach Angebot von CO; Unten: STM-Bilder (a) nach CO-Dosierung, (b) nach Tempern bis 400 K*

Die Frage des Sauerstoffeinflusses auf die Kohlenmonoxidadsorption wurde mittels TPD untersucht und mit dem Adsorptionsverhalten der mit Argonionen präparierten Oberfläche verglichen. Letztere zeigt nach Sättigung mit Kohlenmonoxid bei 120 K die bekannten zwei Desorptionszustände (s. 3.2.2), wobei die Spektren durch Heizen bis 300 K nicht signifikant verändert werden (Abb. 12 a) und b)). Auch nach Sauerstoffionenbeschuss sind Signale bei etwa 145 K und 185 K zu sehen, zusätzlich ist zwischen 120 K und 200 K noch Kohlendioxid zu finden (Abb. 12 c)). Hier zeigt eine zweite Messung wieder nur geringere Änderungen beim Kohlenmonoxidsignal, Kohlendioxid fehlt nun allerdings (Abb. 12 d)). Die Daten belegen eindeutig, dass der auf der Oberfläche vorhandene Sauerstoff zur Oxidation von Kohlenmonoxid genutzt werden kann, wobei er aber vollständig aufgebraucht wird. Unabhängig vom Präparationsgas ist das Adsorptionsverhalten aber in beiden Fällen nahezu identisch, so dass kein entscheidender Einfluss des Sauerstoffes als weiterer Spezies an der Oberfläche auf die Adsorption des Kohlenmonoxides festgestellt werden kann. Hierfür scheint allein die Rauhigkeit der Oberfläche maßgeblich zu sein. Der adsorbierte Sauerstoff ist aber in der Lage, die raue Oberfläche in Abwesenheit von oxidierbaren Gasmolekülen auch oberhalb von 300 K stabil zu halten.

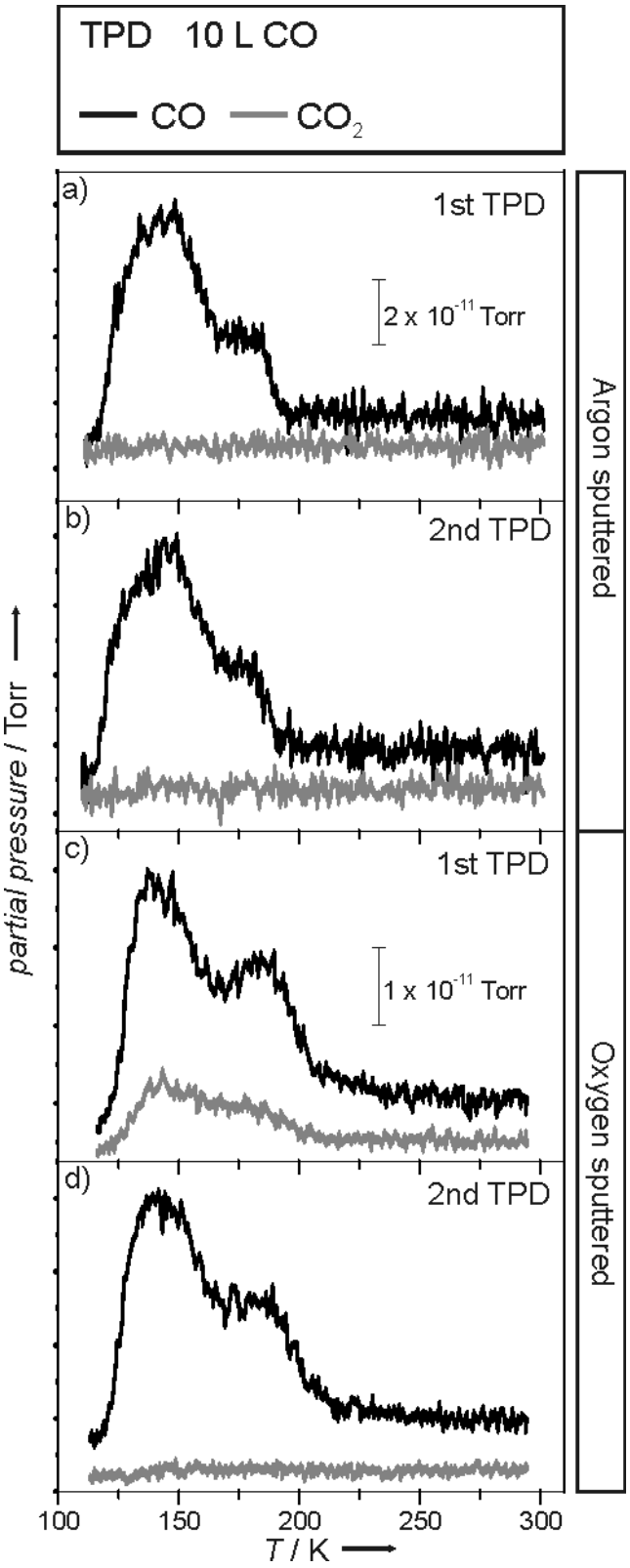


Abb. 12. *TPD-Spektren nach Sättigung mit Kohlenmonoxid nach Beschuss mit Argonionen (a, b) und Sauerstoffionen (c, d); a) und c) zeigen jeweils das erste Spektrum nach der Probenpräparation, b) und d) zeigen jeweils ein zweites Spektrum, gemessen direkt nach den Messungen aus a) bzw. c);*

3.5 Gemeinsame Eigenschaften in der Adsorption von Kohlenmonoxid an Goldoberflächen

Die hier dargestellten Ergebnisse zur Kohlenmonoxidadsorption oberhalb von 100 K zeigen für Goldpartikelsysteme und raue Einkristalloberflächen (sowohl mit als auch ohne Sauerstoff als Koadsorbat) starke Ähnlichkeiten. In der temperatur-programmierten Desorption lassen sich stets *zwei* Zustände finden, und zwar der erste bei etwa 130-145 K und der zweite bei etwa 170-185 K. Weiterhin ist aber in den IRAS-Daten (soweit vorhanden) nur *ein* Signal bei etwa 2108-2126 cm^{-1} zu finden. Hier stellt sich die Frage, ob dies auch für andere Goldoberflächen beobachtet wurde und wie dieses Verhalten erklärt werden kann.

Informationen über weitere Goldoberflächen können in der Literatur gefunden werden. So untersuchten Ruggiero und Hollins die Adsorption von Kohlenmonoxid an einer (332)-Oberfläche eines Goldeinkristalls [36,37]. Dieses ist eine gestufte Oberfläche mit Terrassen einer (111)-Orientierung, die im Mittel sechs Atomreihen breit sind und von einer einatomaren Stufe getrennt werden. TPD-Untersuchungen zeigen auch hier zwei Zustände bei etwa 140 K und 185 K. Die IR-Spektroskopie liefert auch in diesem Fall nur ein Signal um 2113 cm^{-1} nach Sättigung der Oberfläche mit Kohlenmonoxid. Schmidt et al. haben die Adsorption an der (1x2)-rekonstruierten (110)-Oberfläche betrachtet [38]. Zunächst zeigt sich hier nur ein Signal oberhalb von 100 K, nämlich bei etwa 145 K (die Autoren weisen zusätzlich noch viele Adsorptionsstrukturen unterhalb von 100 K nach). Nach Aufrauen der Probe durch Argonionenbeschuss ist ein weiteres Signal bei etwa 184 K messbar, was wieder einen starken Einfluss niedrigkoordinierter Atome vermuten lässt. Ähnlich stellt sich die Situation im Falle von Partikelsystemen dar. Für Gold-Nanopartikel auf Eisenoxid konnten Lemire et al. [39] z. B. ebenfalls zwei Desorptionszustände bei 130 K und 170 K messen, wobei auch hier nur ein IR-Signal bei etwa 2118 cm^{-1} sichtbar war. Die Autoren dieser Studie schlagen als Erklärung vor, dass bei einer der beiden Kohlenmonoxidspezies die Moleküle flach auf der Oberfläche liegen und somit für die IR-Spektroskopie inaktiv sind.

In Tabelle 1 sind nochmals die Ergebnisse zusammengestellt. Hierbei sind die gemeinsamen Eigenschaften für die Kohlenmonoxidadsorption klar zu erkennen. Insbesondere ist der Abstand der beiden gemessenen Desorptionssignale stets etwa 40 K. Aus den Daten kann, wie bereits erwähnt, eine wichtige Rolle niedrigkoordinierter Atome abgeleitet werden. Um diesen Einfluss weiter zu beleuchten konnten Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie für die Adsorption an der (332)-Goldoberfläche von der Arbeitsgruppe von Thorsten Klüner in Oldenburg durchgeführt werden (siehe auch

Veröffentlichung III). Die (332)-Oberfläche wurde als Modell für die Theorie gewählt, da sie sich einerseits, wie erläutert, im Hinblick auf die Kohlenmonoxidadsorption analog zu den hier untersuchten Systemen verhält und andererseits als reguläre Kristalloberfläche theoretisch gut modelliert werden kann.

Tab. 1. *Zusammenstellung experimenteller Ergebnisse zur Kohlenmonoxidadsorption*

Oberfläche	**TPD-Signale**	**IR-Signale**	**Quelle**
Gold(111) aufgeraut (Ar)	145 K und 185 K	2115 cm^{-1}	III
Gold(111) aufgeraut (O_2)	145 K und 185 K		I
Gold(332)	140 K und 185 K	2113 cm^{-1}	[36,37]
Gold(110)-(1x2) aufgeraut (Ar)	145 K und 184 K		[38]
Gold auf FeO(111)	130 K und 200 K	2108 cm^{-1}	[39]
Gold auf Graphit(HOPG)	130 K und 170 K	2118 cm^{-1}	II, III

Tab. 2. *Ergebnisse der DFT-Rechnungen für Kohlenmonoxid auf Gold(332)*

Adsorptionsplatz	**Adsorptionsenergie (eV)**	**Frequenz (cm^{-1})**
Stufeplatz	-0,63	2072
Terrassenplätze	-0,18 bis -0,13	2071 bis 2068
liegend	repulsiv	2115
brückengebunden	-0,51	1950

Tab. 3. *Ergebnisse der DFT-Rechnungen zum Einfluss der Koordination des Adsorptionsplatzes auf Gold(332)*

Koordinationszahl	**Adsorptionsenergie (eV)**	**Frequenz (cm^{-1})**
5	-0,88	2072
6	-0,75	2072
7	-0,65	2071

Tabelle 2 fasst die wesentlichen Ergebnisse der Rechnungen zusammen. In der Theorie werden die Adsorptionsenergien in eV ermittelt. Über die Formel von Redhead (siehe z. B. Veröffentlichung III und [50]) kann abgeschätzt werden, dass nur Bindungsenergien mit einem Betrag größer als etwa 0,4 eV zu einer Adsorption oberhalb von 100 K führen können. Die Rechnungen zeigen, dass die Existenz einer liegenden Kohlenmonoxidspezies sehr unwahrscheinlich ist, da hier eine vollständig repulsive Wechselwirkung mit der Oberfläche berechnet wurde. Auch auf Terrassenplätzen ist die Adsorption oberhalb von 100 K wegen der sehr kleinen Beträge der Bindungsenergien (zwischen 0,13 eV und 0,18 eV) nicht zu erwarten. Brückengebundenes Kohlenmonoxid hätte zwar gemäß den Rechnungen eine hinreichend starke Bindung an die Oberfläche, sollte jedoch zu einem zweiten IR-Signal führen, dass in keiner der Studien gefunden werden konnte. Folglich bleibt aus theoretischer Sicht nur die Adsorption des Kohlenmonoxids an Stufenatomen übrig, was allerdings nur

eines der Desorptionssignale erklären kann. Um die Herkunft des zweiten Signals und den Einfluss der Koordination zu ermitteln, wurde in den Rechnungen die Koordinationszahl eines Stufenatoms durch Entfernen der Nachbaratome innerhalb der Stufe sukzessive von 7 auf 6 bzw. 5 erniedrigt. Tabelle 3 zeigt die Resultate. Klar erkennbar ist, dass die Bindung des Moleküls an das Goldatom mit abnehmender Koordination zunimmt, wobei die Frequenz der IR-aktiven Schwingung allerdings nahezu unverändert bleibt. Mit niedrigkoordinierten Goldatomen unterschiedlicher Koordinationszahl lassen sich also *mehrere* TPD-Signale mit nur *einem* IR-Signal erklären. Wird noch beachtet, dass die experimentell ermittelte Temperaturdifferenz von etwa 40 K einem Unterschied in den Adsorptionsenergien von etwa 0,1 eV entspricht, so legt ein Vergleich von Theorie und Experiment nahe, dass eine Adsorption an Atomen mit den Koordinationszahlen von 7 und 6 stattfindet, was etwa Stufen- und Eckplätzen entspräche.

Die Ergebnisse aus Theorie und Experiment zeigen klar die Wichtigkeit von niedrigkoordinierten Plätzen für die Adsorption von Kohlenmonoxid und somit vermutlich auch für die Oxidationsreaktion. Während es darauf bereits Hinweise in der Literatur gab [38,51,52], erlauben die hier präsentierte Kombination von theoretischen und experimentellen Arbeiten die Koordinationszahlen der beteiligten Adsorptionsplätze zu bestimmen und somit eine konkrete Vorstellung über die Adsorbatstrukturen zu machen, die den universellen Eigenschaften der Bindungsverhältnisse für Kohlenmonoxid auf Gold zu Grunde liegen.

4. Mono- und bimetallische Kobalt-Palladium-Nanopartikel

(relevante Veröffentlichungen: VI, V, VI, VII)

4.1 Hintergrund

In der Fischer-Tropsch-Synthese werden heutzutage oft Kobalt-basierte Katalysatoren verwendet [53-55]. Diese Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff (dieses Gemisch wird auch als Synthese- oder Syngas bezeichnet) zu flüssigen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen stellt eine Möglichkeit dar, chemische Produkte oder Treibstoffe aus Verbrennungsprodukten zu erzeugen.

Katalytische Experimente haben gezeigt, dass die Oxidation des Kobalts zur Deaktivierung des Katalysators führt [20-23]. Die Zugabe von Palladium hat sich hier als vorteilhaft erwiesen und führte zu verbesserten Eigenschaften des Systems [24,25]. Hierfür wurde eine Bereitstellung atomaren Wasserstoffes als Reduktionsmittel für das Kobaltoxid durch das Palladium vorgeschlagen [24,25,56-60], wobei jedoch noch keine Details des Mechanismus geklärt werden konnten. In Teilen dieser Arbeit sollte die Wechselwirkung von Kobalt- und Kobalt-Palladium-Nanopartikeln auf Aluminiumoxid mit Sauerstoff untersucht werden.

Die Oxidation von Kobalt wurde unter UHV-Bedingungen in der Literatur vor allem an poly- und einkristallinen Proben untersucht, wobei im Allgemeinen die Bildung von CoO berichtet wurde (Co(0001) [61,62], Co(11-20) [63,64], Co(10-10) [65], polykristallines Kobalt [66]). Für Partikel, die als Modellsysteme für Katalysatoren geeigneter sind, existieren Daten für die Ferromagnetische Resonanz (FMR), die eine Ausbildung einer Oxidhülle mit metallischem Kern andeuten [67].

Ein weiterer für die Fischer-Tropsch-Reaktion wichtiger Aspekt betrifft die Dissoziation von Kohlenmonoxid am Katalysator. Dies ist von Bedeutung, da in der Literatur (siehe beispielsweise [26]) zwei mögliche Reaktionswege für die Synthese diskutiert werden. Bei dem ersten wird adsorbiertes Kohlenmonoxid direkt mit Wasserstoff hydriert. Im zweiten Fall wird davon ausgegangen, dass Kohlenmonoxid zunächst in adsorbierten Sauerstoff und Kohlenstoff dissoziiert wird, wobei letzterer dann anschließend hydriert wird. Daher wurde

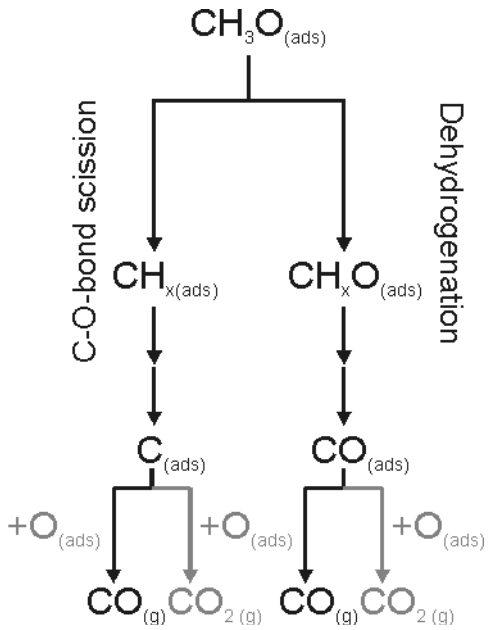
auch die Adsorption von Kohlenmonoxid an Kobaltpartikeln im Rahmen dieser Arbeit im Hinblick auf Dissoziation untersucht.

In der Literatur wird für niedrigindizierte Einkristalloberflächen nur molekulare Adsorption berichtet (Co(0001) [68], Co(10-10) [69]), während für höherindizierte Oberflächen (Co(11-20) [68], Co(10-12) [70,71]), nach Beschuss mit Argonionen [72] und durch Promotion mit MgO [73] auch Dissoziation beobachtet worden ist.

Auch die Wechselwirkung der Partikel mit Methanol ist von Interesse, da Methanol als Nebenprodukt der Fischer-Tropsch-Reaktion entstehen kann (für Kobalt siehe hierzu [26]). In Modellstudien unter UHV-Bedingungen sind allerdings Synthesereaktionen wegen thermodynamischer Gründe schwierig zu untersuchen, da die Rückreaktion stark bevorzugt ist [74]. Auf Grund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität lassen sich aber auch aus der Zersetzung Informationen gewinnen. Daher wurde hier die Methanolzersetzung auf den Partikeln untersucht. Weiterhin eröffnet sich dadurch ein Zugang zur reichhaltigen Chemie des Methanols, beispielsweise zur Dampfreformierung und der Methanolbrennstoffzelle, wobei die Zersetzung stets eine mögliche Nebenreaktion ist.

Für die Methanolzersetzung an Palladium ist bekannt, dass als Hauptprodukte Kohlenmonoxid und Wasserstoff gefunden werden, also eine vollständige Dehydrierung stattfindet (Pd(100) [75], Pd (111) [76] und Pd/Al_2O_3 [77,78]). Für Pd(111) wurden auch Wasser und Methan als Produkte beobachtet [76]. Auf einem Pd/Al_2O_3-Partikelsystem wurde auch die Spaltung der C-O-Bindung im Methanol und somit die Bildung von kohlenstoffhaltigen Deponaten beobachtet [77,78]. Die Autoren schlagen vor, dass die Dehydrierung schnell auf den Facetten der Partikel abläuft, wohingegen die C-O-Spaltung langsam an Kanten stattfinden soll. Folglich ergibt sich für die Palladiumpartikel das Zersetzungsschema in Schema 1. Für Kobalt sind nur Ergebnisse für die (0001)-Oberfläche bekannt, die auch auf die vollständige Dehydrogenierung hindeuten [79].

Für diese Untersuchungen wurden auf einem dünnen Aluminiumoxidfilm (ca. 0,5 nm [31]) durch PVD Metallpartikel erzeugt. Dieser Oxidfilm kann epitaktisch auf einem NiAl(110)-Kristall präpariert werden (auch an anderen NiAl-Legierungseinkristallen können Oxidfilme erzeugt werden, im Falle von Ni3Al gewirkt die Struktur des Filmes eine Möglichkeit zur Templatierung für die deponierten Partikel [80]). Abb. 13 zeigt ein STM-Bild des von mir verwendeten Oxidfilmes. Gut erkennbar sind die hell erscheinenden, linienartigen Domänengrenzen, die entstehen, um Verspannungen wegen Gitterfehlanpassungen auszugleichen. Die Domänengrenzen stellen quasi-eindimensionale Defekte auf der Oberfläche dar; zusätzlich existieren noch Punktdefekte innerhalb der Domänen selbst.



Schema 1. *Darstellung der beiden aus der Literatur bekannten Reaktionswege für die Zersetzung von Methanol an Palladium.*

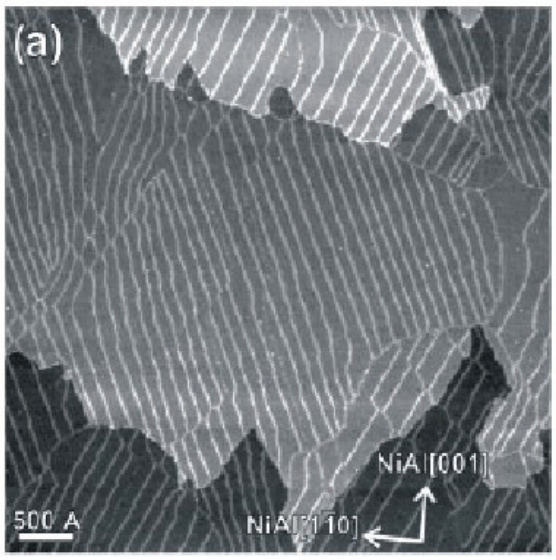


Abb. 13. *STM-Bild des Aluminiumoxidfilmes (entnommen aus [82]).*

Informationen zum Wachstum von Metallen auf dieser Oberfläche finden sich in [19,81-83]. Je nach Substrattemperatur und Depositionsreihenfolge ließen sich unterschiedliche Partikelensembles herstellen. Grundsätzlich ist festzustellen, dass bei gleicher Temperatur Palladiumatome auf der Oberfläche mobiler als Kobaltatome sind. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Partikelsysteme kurz erläutert, Daten zu Partikelgrößen und -dichten können Tabelle 4 und [84] entnommen werden:

(1) Deposition von Kobalt bei 300 K: wegen der recht geringen Mobilität der Kobaltatome auf dem Oxidfilm findet Nukleation sowohl an den Punkt- also auch an den Liniendefekten statt; die erhaltenen Partikel können näherungsweise als hemisphärisch angesehen werden; Abb. 14 zeigt hierfür ein STM-Bild (entnommen aus [85])

(2) Deposition von Kobalt mit anschließender Deposition von Palladium (jeweils 300 K): wegen der höheren Mobilität wächst das Palladium auf den Kobaltpartikeln; für geringe Mengen Palladium (d.h. bis zu 0,14 nm Palladium auf 0,2 nm Kobalt) werden die Kobaltpartikel nicht vollständig bedeckt, so dass Atome beider Metalle an der Oberfläche zu finden sind; Palladium zeigt keine Tendenz in die Partikel hinein zu wandern [12];

(3) Deposition von Kobalt gefolgt von der Deposition von Palladium (wieder bei 300 K): wie bereits unter **(2)** erläutert wächst Palladium nur auf den Kobaltpartikeln; durch eine hinreichende Menge (mehr als 0,14 nm Palladium auf 0,2 nm Kobalt) werden die Kobaltpartikel nun aber vollständig bedeckt, so dass nur Palladiumatome an der Oberfläche gefunden werden können; Abb. 15 zeigt ein STM-Bild für ein solches Partikelsystem (aus [86]);

(4) Deposition von Palladium bei etwa 100 K: durch die tiefe Temperatur des Substrates wird die Mobilität des Palladiums herabgesetzt, wodurch analog zum Kobaltwachstum bei 300 K Nukleation an Linien- und Punktdefekten der Oberfläche stattfindet; die Partikel können als näherungsweise hemisphärisch betrachtet werden;

(5) Deposition von Palladium bei 300 K: die im Vergleich zu Fall **(4)** höhere Mobilität der Atome auf der Oberfläche führt unter diesen Bedingungen zu einer vornehmlichen Nukleation an den Liniendefekten (Domänengrenzen); weiterhin bilden sich unter diesen Bedingungen Kristallite mit definierter Kristallstruktur ((111)- und (100)-Facetten) auf; Abb. 16 zeigt STM-Daten für solche Partikel mit atomarer Auflösung auf der oberen (111)-Facette (entnommen aus [82]);

Tab. 4. *Daten zu den verschiedenen Partikelsystemen (entnommen aus [84])*

Deponat	**Laterale Ausdehnung**	**Höhe**	**Partikeldichte**
0,2 nm Co	2.4 nm ± 0.4 nm (Ø)	0.9 nm ± 0.2 nm	8.8×10^{12} cm^{-2}
0,2 nm Co + 0,2 nm Pd	2.8 nm (Ø)		8.8×10^{12} cm^{-2}
0,2 nm Pd (bei 105 K)	1.9 nm ± 0.6 nm (Ø)	0.8 nm ± 0.3 nm	1.5×10^{13} cm^{-2}
0,2 nm Pd (bei 300 K)	5.1 nm ± 1.1 nm (Basis)	1.3 nm ± 0.2 nm	9.0×10^{11} cm^{-2}

Die Adsorption von Kohlenmonoxid an den bimetallischen Co-Pd-Partikeln ist bereits untersucht worden und zeigt starke Ensemble- und Ligandeneffekte in der Art, dass die

Desorption stets zu tieferer Temperatur im Vergleich zur dominanten monometallischen Komponente verschoben ist [19].

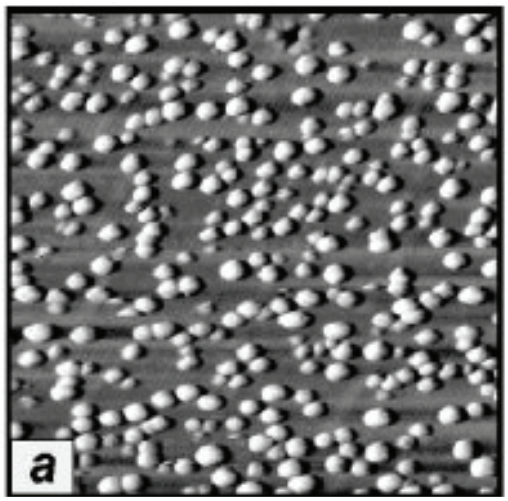


Abb. 14. *STM-Bild für 0,01 nm Co (100 nm x 100 nm); entnommen aus [85];*

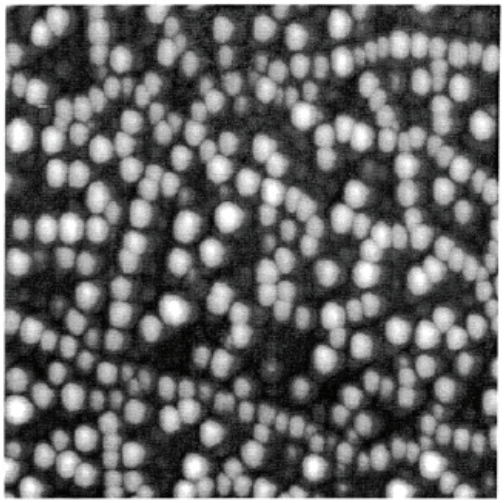


Abb. 15. *STM-Bild für 0,1 nm Pd auf 0,2 nm Co (100 nm x 100 nm); entnommen aus [86];*

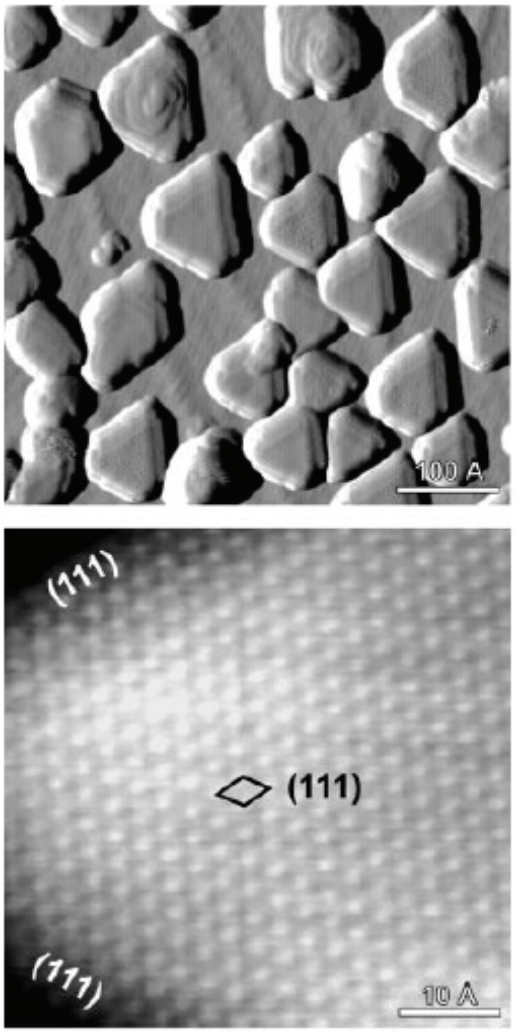


Abb. 16. *STM-Bilder für Palladium-deponate (etwa 0,4 nm) präpariert bei 300 K.*
Oben: Übersichtsbild lässt die sehr regelmäßige Form der Kristallite erkennen (100 nm x 100 nm);
Unten: atomar-aufgelöstes Bild der oberen (111)-Facette und von seitlichen (111)-Facetten;
Entnommen aus [82];

4.2 Oxidation und Reduktion der Nanopartikel

(relevante Veröffentlichungen: IV, V)

Monometallische Kobalt-Nanopartikel wurden bei 300 K großen Dosen (1000 L) molekularen Sauerstoffs ausgesetzt. Wie die XPS-Daten in Abb. 17 (a) zeigen, führt dies zu einer Verschiebung der Kobalt 2p-Zustände zu höheren Bindungsenergien, die typisch für Kobaltoxid (CoO) sind. Nach Heizen der Probe bis 600 K finden sich wieder Zustände mit Bindungsenergien, wie sie charakteristisch für metallisches Kobalt sind. Offenbar werden die Partikel in einem solchen Zyklus zunächst oxidiert und dann wieder reduziert. Zur Klärung der Frage, was mit dem Sauerstoff hierbei geschieht, können die Al 2p-Spektren herangezogen werden (Abb. 17 (b)). Darin zeigt sich nach der Oxidation der Partikel ein leichter Anstieg für die Intensität von *oxidischem* Aluminium (die Schulter bei höherer Bindungsenergie), der nach dem Heizen noch anwächst. Dies deutet eine Verdickung des Oxidfilmes an. Beim Heizen wird also der Sauerstoff wahrscheinlich vom CoO-Partikel in den Film transferiert. Ein solches Verhalten ist bereits für Palladium [87] und Nickel [88] auf solchen Oxidfilmen bekannt.

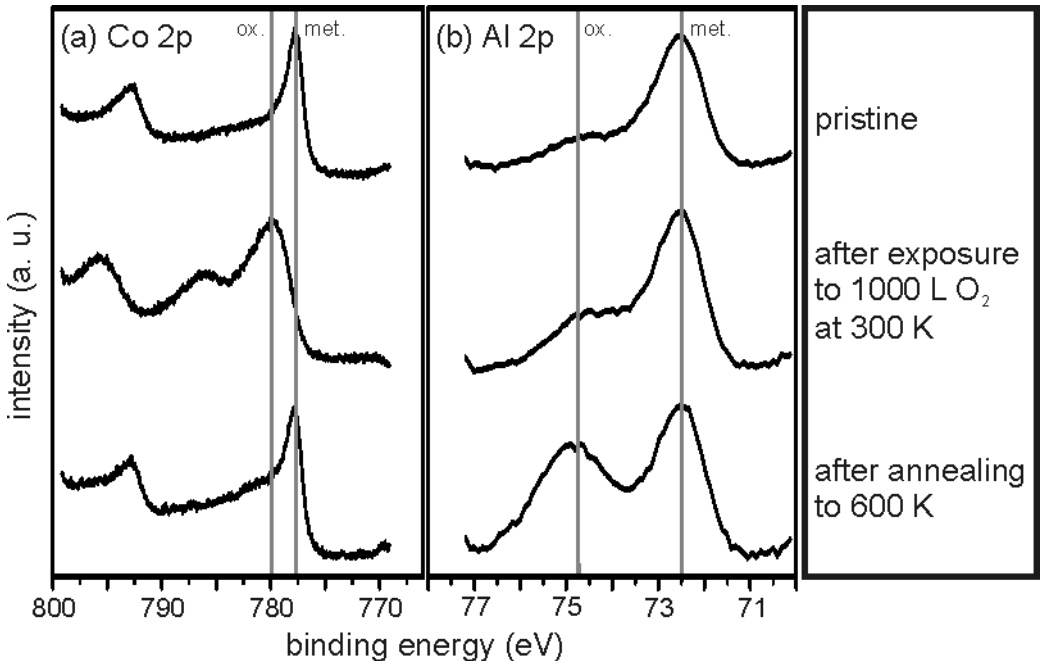


Abb. 17. *XP-Spektren für die 2p-Zustände von (a) Kobalt und (b) Aluminium für ein Kobaltdeponat. Oben: frisch präparierte Partikel; Mitte: nach Sauerstoffangebot; Unten: nach Tempern*

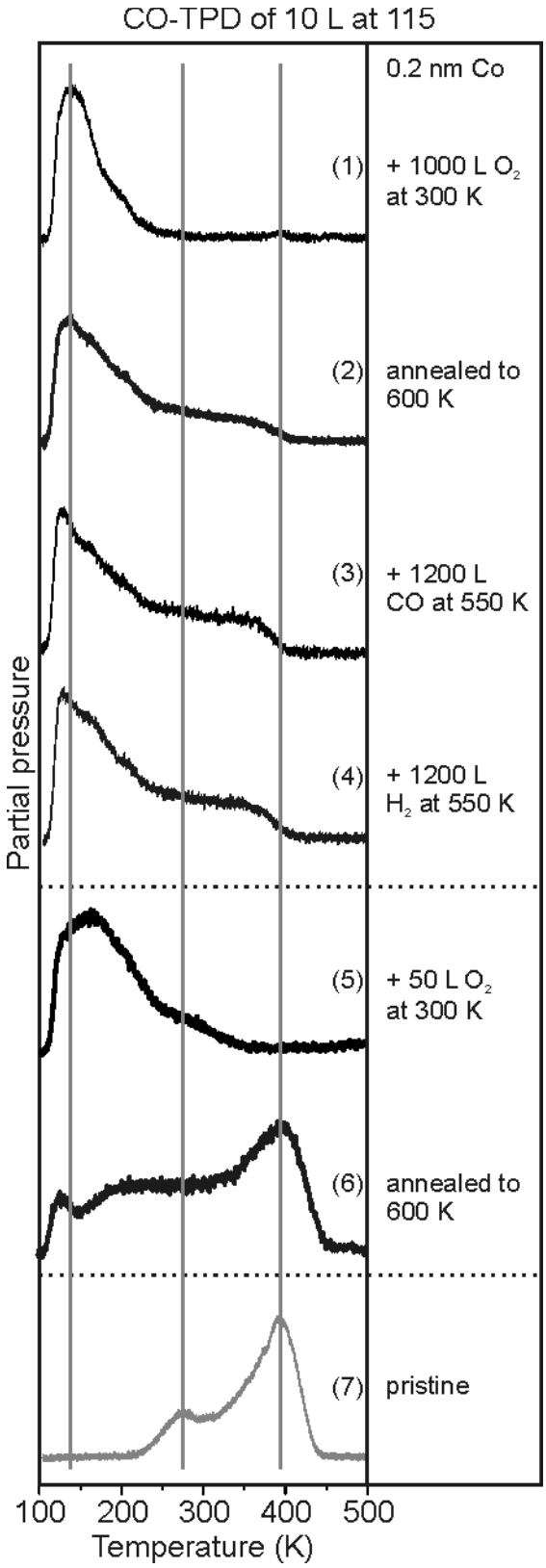


Abb. 18. TPD-Spektren nach Sättigung eines Kobaltdeponates bei 115 K:

Nach Angebot von 1000 L Sauerstoff

(1) nach Sauerstoff

(2) nach Tempern

(3) nach Kohlenmonoxidangebot bei 550 K

(4) nach Wasserstoffangebot bei 550 K

Nach Angebot von 50 L Sauerstoff

(5) nach Sauerstoff

(6) nach Tempern

Ohne Sauerstoffangebot

(7) frisches Deponat

Mit Kohlenmonoxid-TPD wurde nun das Adsorptionsverhalten an so behandelten Partikeln untersucht. Abb. 18 (7) zeigt ein Spektrum für frisch präparierte Partikel mit Desorptionsmaxima bei etwa 390 K und etwa 270 K, die linear gebundenem Kohlenmonoxid und einer für die Partikel typischen Carbonylspezies ($Co(CO)_n$ mit n=3,4) an

niedrigkoordinierten Plätzen zugeordnet worden sind [89]. Nach dem Angebot von Sauerstoff zeigt sich eine deutliche Verschiebung der Kohlenmonoxid-Desorption zu tiefen Temperaturen unter 200 K (1). Dies spricht für die Bildung von Kobaltoxid an der Oberfläche, denn an Oxiden zeigt Kohlenmonoxid üblicherweise nur eine geringe Adsorptionsenergie mit Desorptiontemperaturen unter 200 K [90,91]. Nach dem Heizen bis 600 K bleibt das TPD-Spektrum (2) deutlich verschieden von (7) und zeigt große Anteile für Kobaltoxid, während die XPS-Daten, wie oben diskutiert, nach einer solchen Behandlung einen metallischen Zustand anzeigen. Auch eine Behandlung mit den reduktiv wirkenden Gasen Kohlenmonoxid (3) und Wasserstoff (4) bei 550 K ändert an diesem Verhalten wenig. Hier zeigt sich also eine *Diskrepanz* zwischen den TPD- und XPS-Befunden.

Um die Dynamik der Partikeloxidation zu studieren, wurde auch das Verhalten bei geringerer Sauerstoffdosierung (50 L) untersucht. Im TPD-Spektrum (5) ist wieder Desorption bei tiefer Temperatur zu erkennen, was für eine oxidische Oberfläche spricht. Nach Heizen lässt sich in (6) deutlich ein Mischzustand mit Charakteristika von Kobalt und Kobaltoxid erkennen. Ein XP-Spektrum nach geringer Sauerstoffdosis (graue Linie in Abb. 19 (a)) zeigt jedoch keine Verschiebung zum Oxid. Insgesamt zeigen die Daten, dass die Kobaltpartikel bereits bei 300 K vollständig oxidiert werden können. Eine Reduktion zu metallischen Partikeln erscheint jedoch ohne Weiteres *nicht* möglich zu sein, wie sich an der dauerhaften Verschiebung der Kohlenmonoxiddesorption zu tiefen Temperaturen zeigt. Erklärbar ist dies durch die Ausbildung eines sehr stabilen, nicht-stöchiometrischen Oberflächenoxides bzw. einer stabilen oberflächennahen Sauerstoffspezies, die bereits mit kleinen Sauerstoffdosen erzeugt werden können und die im XP-Spektrum zu keinen signifikanten Verschiebungen führen, aber die Oberflächenchemie deutlich beeinflussen.

Um Informationen über den Einfluss von Palladium auf das Oxidationsverhalten zu erhalten, wurden sowohl monometallische Kobaltpartikel als auch bimetallische Partikel, bei denen das Kobalt nicht vollständig mit Palladium bedeckt war, mit Zyklen aus Oxidation bei 300 K und Tempern bis 530 K behandelt. In XP-Spektren (Abb. 19 (a) und (b)), zeigt sich für reines Kobalt nach sechs Durchläufen eine Verschiebung zu Kobaltoxid (CoO), die im Falle der bimetallischen Partikel bereits nach drei Zyklen gut sichtbar ist. Interessanterweise scheint die Oxidation des Kobaltkernes in Gegenwart von Palladium mit weniger Sauerstoff erfolgen zu können.

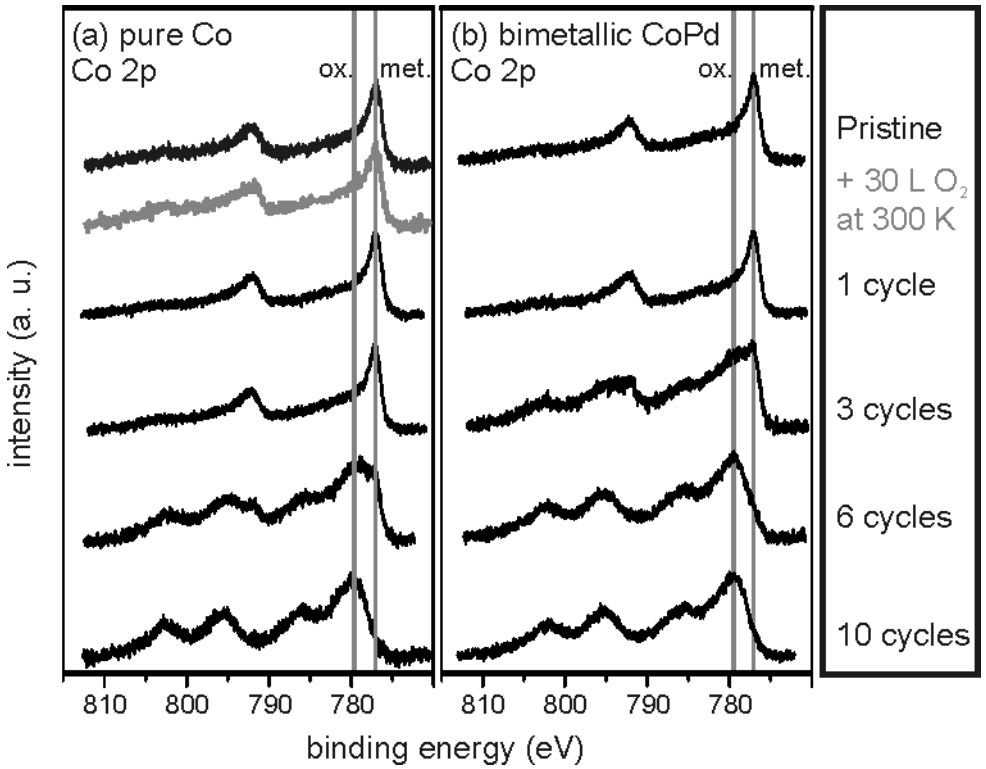


Abb. 19. *XP-Spektren des 2p-Zustandes für (a) monometallische und (b) bimetallische Nanopartikel bei Behandlung mit Zyklen aus Sauerstoffangebot bei 300 K und Tempern bis 530 K.*

Weitere Informationen können hierzu aus Ergebnissen von Experimenten zur Messung der ferromagnetischen Resonanz (FMR) der Proben gewonnen werden (Abb. 20). Hierbei trägt nur der metallische Anteil der Partikel zum Signal bei. Wie in der Darstellung der relativen Intensität gegen die Sauerstoffdosis erkennbar ist, fällt für eine unvollständige Bedeckung mit Palladium (0,4 nm Co + 0,2 Pd) das Signal schneller ab für monometallisches Kobalt, was ebenfalls eine schnellere Oxidation andeutet. Durch eine vollständige Bedeckung mit Palladium (0,4 nm Co + 0,9 nm Pd) wird das Kobalt jedoch vor Oxidation geschützt, was aus der nur geringen Abschwächung der Intensität abgeleitet werden kann. Dies kann so interpretiert werden, dass molekularer Sauerstoff an Palladium besser dissoziiert werden kann als an Kobalt und anschließend der atomare Sauerstoff von der unvollständigen Hülle auf den Kern aus Kobalt übertragen wird und diesen oxidiert. Eine vollständige Bedeckung des Kobalts mit Palladium hingegen scheint als Barriere für die Sauerstoffatome zu fungieren, die so den Partikelkern nicht mehr erreichen und oxidieren können.

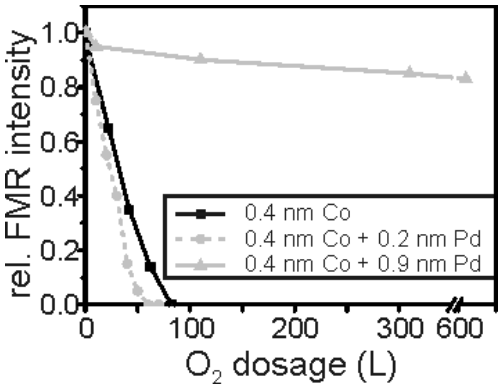


Abb. 20. Intensität der FMR-Signale für monometallische und bimetallische Partikel sowohl mit unvollständiger (0,2 nm Pd) als auch mit vollständiger (0,4 nm Pd) Palladium-Bedeckung

4.3 Kohlenmonoxiddissoziation an Kobalt

(relevante Veröffentlichungen: V, VI)

Werden Kobalt-Nanopartikel oxidiert, nachdem bereits ein TPD-Experiment an ihnen durchgeführt worden ist und anschließend wieder im Rahmen eines TPD-Experimentes geheizt *ohne* dass weiteres Kohlenmonoxid angeboten wurde, so ist im entsprechenden Spektrum (Kurve (b) in Abb. 21) ein Signal oberhalb von 500 K mit einem Maximum bei etwa 550 K sichtbar. Sowohl auf metallischen (Kurve (a)) als auch auf oxidischen (Kurve (c)) Partikeln ist ein solches Kohlenmonoxidsignal nicht detektierbar. Dies deutet an, dass der erste TPD-Durchlauf mit Kohlenmonoxid Rückstände bzw. Veränderungen auf der Oberfläche hinterlässt.

Um Informationen über die Art dieser Rückstände bzw. Veränderungen zu erhalten wurde die Oberfläche nach mehreren Adsorptions-Desorptions-Experimenten mit Kohlenmonoxid XP-spektroskopisch untersucht. Dabei ist die Ausbildung eines Signals in der Bindungsenergieregion des C 1s Niveaus erkennbar (Abb. 22). Die Position des Maximums liegt zwischen 282 und 283 eV. Dies spricht gegen ein Zurückbleiben des Kohlenmonoxids nach dem TPD-Experiment (eine unvollständige Desorption), da dieses ein Signal bei höheren Bindungsenergien zur Folge haben sollte (oberhalb von 285 eV). Ein vergleichbares Signal wurde in Messungen an einer rauen Kobaltoberfläche (durch Beschuss mit Argonionen) beobachtet und *carbidischem* Kohlenstoff aus der Dissoziation des Kohlenmonoxids zugeordnet [72]. Die Kohlenmonoxiddissoziation erscheint auch in den hier beschriebenen Experimenten unter UHV-Bedingungen als einzig wahrscheinliche Kohlenstoffquelle. Wird die Probe nach Detektion des Kohlenstoffes oxidiert und erneut bis 600 K geheizt, so ist eine Verringerung der Intensität zu beobachten, die mit der Desorption bei hoher Temperatur (Abb. 21 (b)) einher geht. Dieses Signal kann daher einer Rekombination des Kohlenstoffs

aus der Dissoziation mit Überschusssauerstoff aus der Oxidation bzw. aus dem Kobaltoxid zugeschrieben werden.

Die Kombination aus XP- und TPD-Spektroskopie zeigt mithin, dass Kohlenmonoxid auf den Kobaltpartikeln dissoziiert werden kann. Die dabei entstehenden Kohlenstoffdeponate können mittels Sauerstoffzugabe durch Rekombination wieder von der Oberfläche entfernt werden.

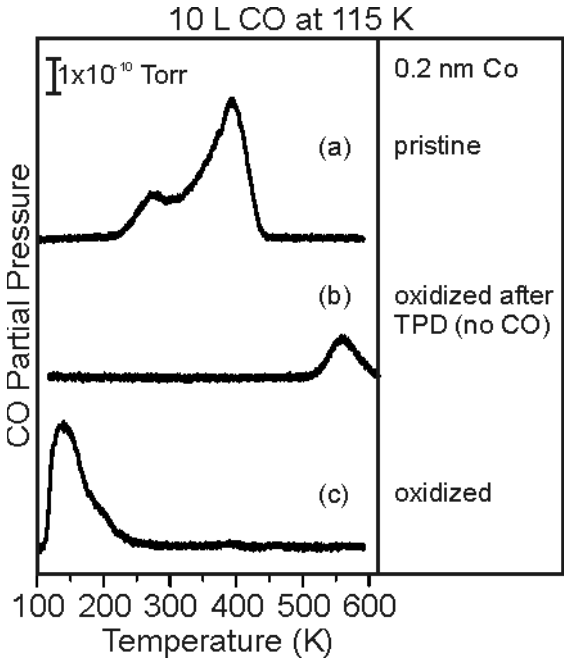


Abb. 21. *TPD-Spektren für ein Kobaltdeponat: (a) frisches Deponat; (b) nach Messung von TPD (a) und Oxidation der Partikel; (c) oxidierte Partikel (zum Vergleich)*

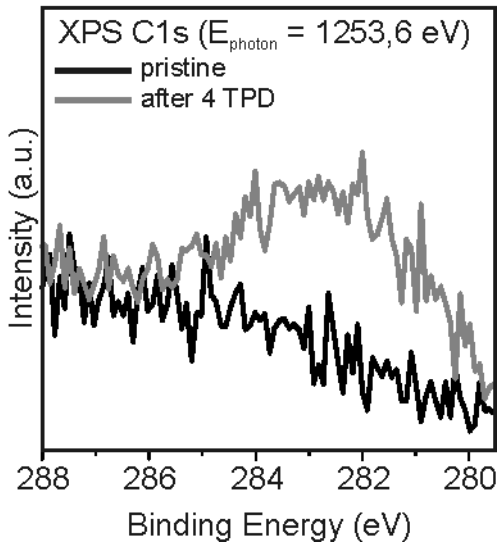


Abb. 22. *XP-Spekten der C 1s Bindungsenergieregion für Kobaltdeponat vor und nach einer Serie von 4 CO-TPD-Messungen*

4.4 Methanoladsorption und –zersetzung

(relevante Veröffentlichungen: V, VI, VII)

Die Adsorption und Zersetzung von Methanol wurde an mono- und bimetallischen Kobalt-Palladium-Nanopartikeln untersucht. Dabei wurden sowohl vollständig als auch unvollständig mit Palladium bedeckte Partikel betrachtet. Für alle Partikelsysteme wurden nur die Desorptionsprodukte Methanol, Kohlenmonoxid und Wasserstoff beobachtet, d.h. die Zersetzung verläuft im Hinblick auf die gasförmigen Reaktionsprodukte hauptsächlich als vollständige Dehydrierung. Der Aluminiumoxidfilm ist für diese Reaktion inaktiv.

C-H-Bindungsbruch

Abb. 23 zeigt die TPD-Daten für das gebildete Kohlenmonoxid (die Schemabilder sollen die unterschiedlichen Partikelsysteme kenntlich machen; zu den Nummern siehe 4.1), wobei zu beachten ist, dass die Strukturen unterhalb von 200 K parallel für Kohlenmonoxid und Methanol auftreten und daher einer Fragmentierung bei der Ionisation der Moleküle im Massenspektrometer zugeschrieben werden können. Separate Kohlenmonoxidsignale finden sich zwischen 370 K und 450 K und zwar bei Temperaturen, die vergleichbar mit den Desorptionstemperaturen nach Adsorption molekularen Kohlenmonoxids sind (siehe z. B. [19]). Dies deutet an, dass die Zersetzung des Methanols durch die Desorption der Produkte von den Partikeln begrenzt ist.

Um die unterschiedlichen Partikelsysteme quantitativ vergleichen zu können, wurden die integralen Intensitäten der TPD-Spektren für Kohlenmonoxid auf die relativen Oberflächen normiert. Zur Abschätzung des Oberflächenanteils wurden die Größendaten aus Tabelle 4 verwendet. Dabei wurde für das monometallische Kobaltdeponat, das Palladiumdeponat bei 105 K und die bimetallischen Partikel eine hemisphärische Form angenommen. Für diese wurde nun unter Verwendung der Gitterkonstanten für Kobalt (0001) und Palladium (111) der Anteil der obersten Lage am Gesamtmaterial ausgerechnet. Für die Palladiumkristallite wurde im Einklang mit den STM-Daten in [84] die Form oktaedrischer Pyramidenstümpfe verwendet, die 6 Atomlagen hoch sind. Für die unteren fünf Lagen wurde der Beitrag des Umfanges zur Oberfläche beachtet, für die oberste Lage zusätzlich noch die Fläche selbst. Der geringste Anteil der Oberflächenatomen an der Gesamtzahl der Metallatome ergab sich mit etwa 28 % für die Palladiumkristallite, mit 56 % wurde der höchste Anteil für das

Tieftemperaturdeponat von Palladium gefunden. Für Kobalt ergab sich 43 % und für die bimetallischen Systeme 35-42 %.

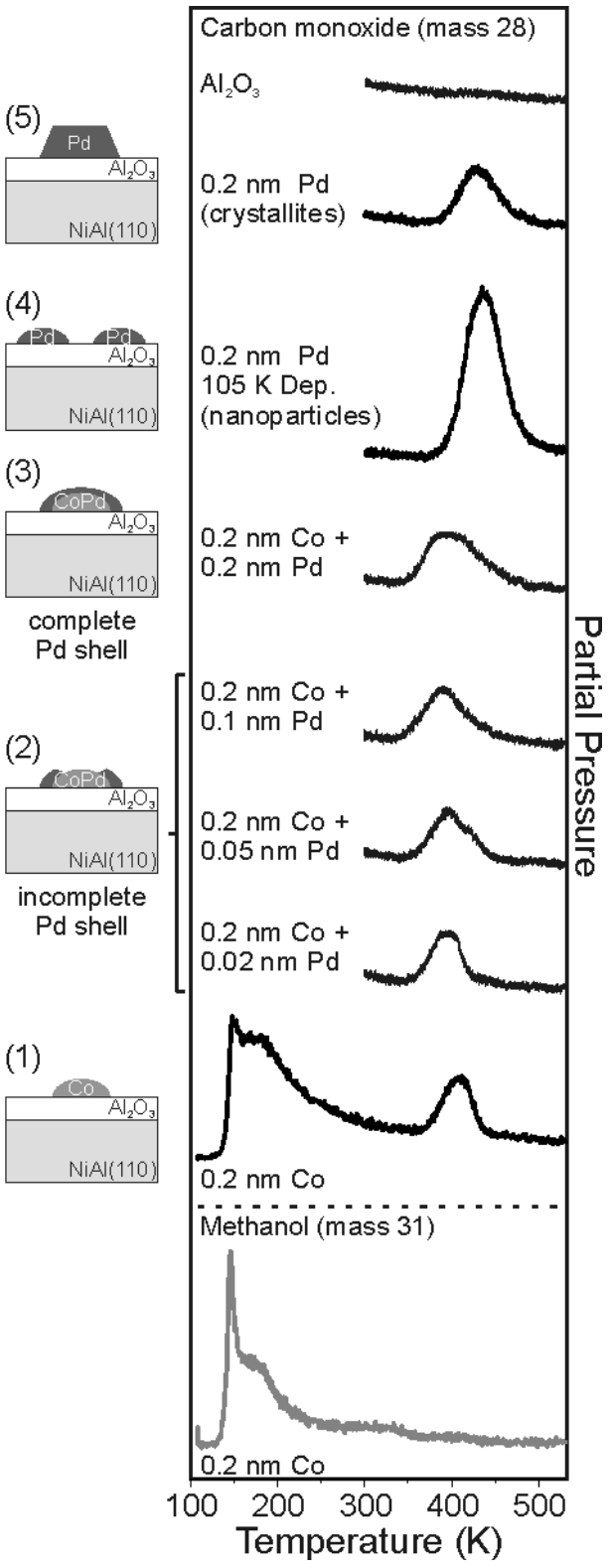


Abb. 23. *TPD-Spektren für die unterschiedlichen Partikel-systeme für Kohlenmonoxid (Masse 28) und Methanol (Masse 31) nach Sättigung der Probe mit Methanol bei 120 K. Die Signale für Kohlenmonoxid unterhalb von 200 K gehören zu einer Fragmentierung im Messgerät, die Maxima oberhalb von 300 K zur Dehydrogenierung des Alkohols.*

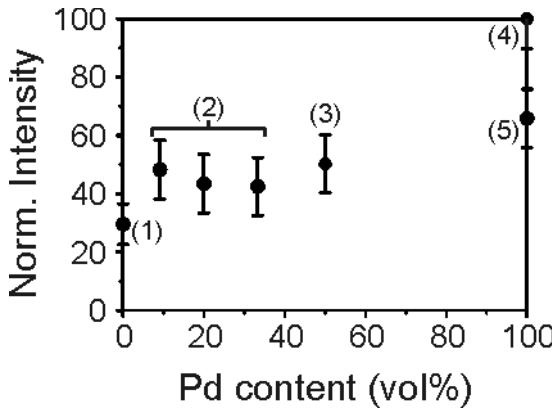


Abb. 24. *Auf die relativen Oberflächenanteile normierten TPD-Intensitäten für die untersuchten Partikelsysteme.*

Abb. 24 zeigt nun die auf die Oberflächen der Partikel normierten Intensitäten aufgetragen gegen den Palladiumanteil (0% entspricht reinem Kobalt, 100% reinem Palladium). Die Daten zeigen, dass Palladium die höchste Kohlenmonoxidbildung pro Oberflächenatom zeigt, wobei auf den kleinen Partikeln mehr Moleküle gebildet werden als auf den Kristalliten. Dies deutet einen Effekt der Partikelgröße und –morphologie an. Kobalt auf der anderen Seite zeigt die geringste Menge an Kohlenmonoxidbildung. Die bimetallischen Systeme zeigen alle eine ähnliche Intensität, die zwischen der der beiden monometallischen Grenzfälle liegt. Das Hinzufügen von Palladium steigert also die Fähigkeit der Partikel Methanol zu zersetzen im Vergleich zu monometallischem Kobalt. Allerdings hängt diese Steigerung im Wesentlichen nicht von Palladiumgehalt in den Partikeln ab, was gegen additive Effekte spricht, für die beispielsweise eine lineare Abhängigkeit vom Palladiumanteil zu erwarten wäre. Auch die genaue Zusammensetzung der Partikeloberfläche ist allein nicht entscheidend, da eine vollständige Hülle aus Palladium um einen Kobaltkern eine geringere Aktivität zeigt als monometallisches Palladium. Diese Tendenzen sprechen für einen starken elektronischen Einfluss der veränderten Bandstruktur in den bimetallischen Clustern auf das Adsorptionsverhalten (Ligandeneffekt).

Für das zweite Produkt der Zersetzung, den Wasserstoff, stellten sich die Spektren für die beiden monometallischen Partikelsysteme als obere und untere Grenzen sowohl für die Intensitäten als auch für die Positionen der Desorptionsmaxima bei den bimetallischen Systemen heraus. Diese Spektren sind in Abb. 25 abgebildet. Unterhalb von 200 K ist wieder ein Signal erkennbar, das durch Fragmentierung von Methanol im Massenspektrometer erzeugt wird. Die Positionen der Maxima von etwa 280 K für Palladium und etwa 330 K für Kobalt sind in guter Übereinstimmung mit Temperaturwerten in der Literatur für Deuterium auf Pd/Al2O3 [92] und Co(0001) [93], was wieder auf eine Desorptionslimitierung auch im Falle der Wasserstoffbildung hindeutet. Die Tatsache, dass die Intensität für Wasserstoff von Palladium geringer ist als für Kobalt, kann durch eine Speicherung des Wasserstoffes im

Palladium erklärt werden, da einmal gebildete Palladiumhydride bis 530 K stabil sein können [94].

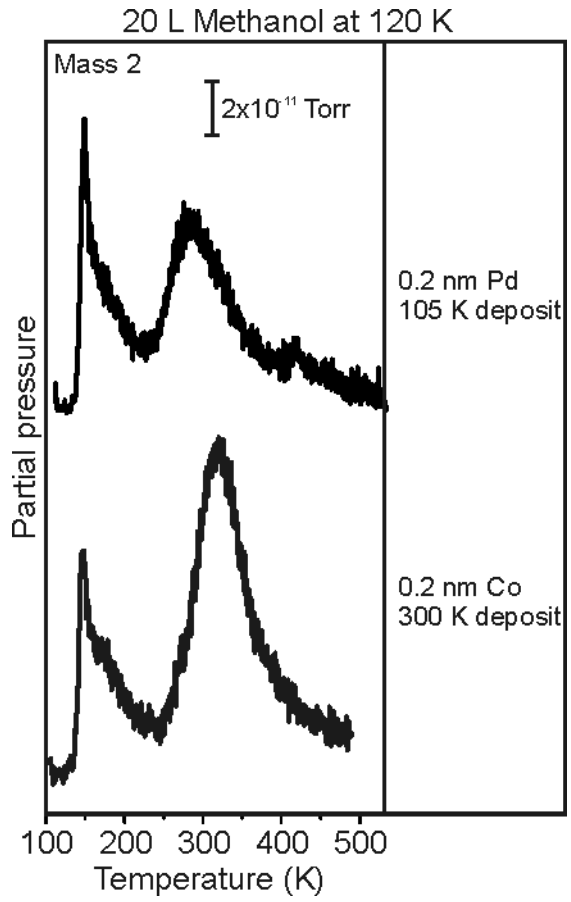


Abb. 25. *TPD-Spektren für Wasserstoff aus der Zersetzung von Methanol. Die Strukturen unterhalb von 200 K stammen wieder von einer Fragmentierung im Messgerät.*

C-O-Bindungsbruch

Ob auf den Partikeln auch eine Spaltung der C-O-Bindung in Methanol auftritt, wurde in einem anderen Experiment untersucht. Allerdings waren im vorliegenden Fall die Intensitäten in den XP-Spektren für Kohlenstoff recht gering und somit nur schwer auswertbar. Als Nachweis für Kohlenstoff wurde daher die Existenz eines rekombinativen Signals in den TPD-Daten verwendet. Dazu wurde zunächst ein TPD-Experiment nach Methanolsättigung durchgeführt und anschließend Sauerstoff bei 300 K angeboten (1000 L). Danach wurde die Probe wieder geheizt und nach Signalen aus der Rekombination von Kohlenstoffdeponaten mit Sauerstoff gesucht (vergleiche auch Abschnitt 4.2).

Wie die Daten in Abb. 26 zeigen, lassen sich auf allen Partikelsystemen rekombinative TPD-Signale finden, wobei für monometallische Kobalt- und bimetallische Partikel nur Kohlenmonoxid gebildet wird, während auf Palladium vor allem Kohlendioxid enstand. Im letzteren Fall liegt die Desorption im gleichen Temperaturbereich wie bei molekularem

Kohlenmonoxid auf Palladium. Dies deutet an, dass auf den Pd-Partikeln Kohlenmonoxid direkt zu Kohlendioxid weiteroxidiert wird, bevor es die Oberfläche verlassen kann. Reine Kobalt- und bimetallische Partikel zeigen ein Signal bei vergleichbaren Temperaturen oberhalb von 500 K, d. h. über der Desorptionstemperatur von Kohlenmonoxid.

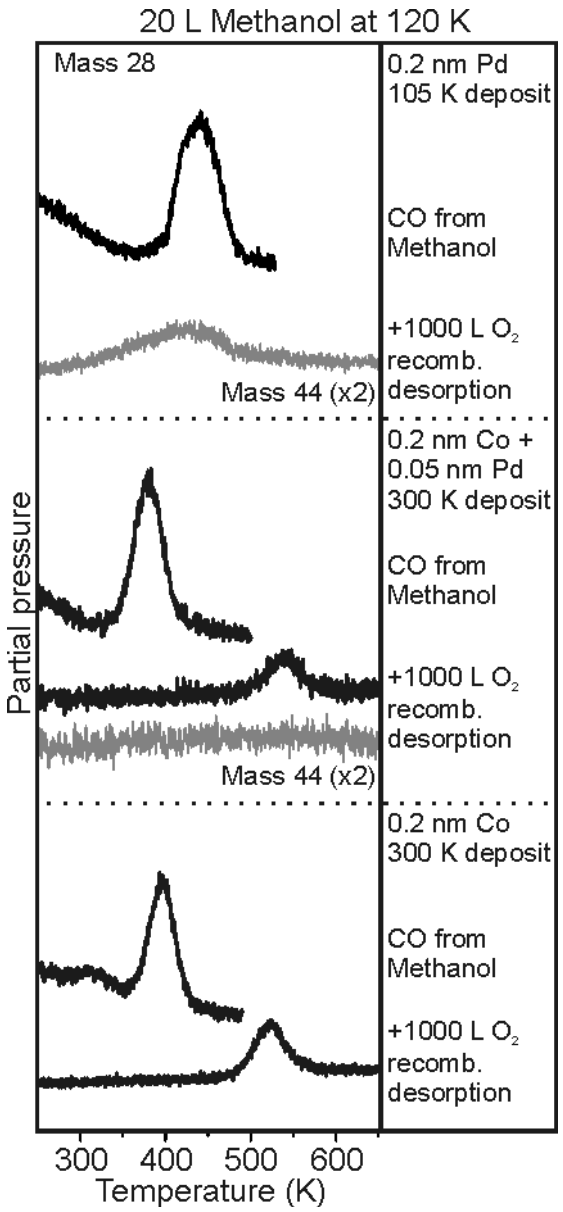


Abb. 26. *TPD-Spektren für die unterschiedlichen Partikelsysteme zur Untersuchung der rekombinativen Desorption von kohlenstoffhaltigen Spezies aus der Methanolzersetzung mit Sauerstoff. Jeweils obere Kurve repräsentiert das Kohlenmonoxid aus der Dehydrogenierung, die unteren werden der Rekombinantion zugeordnet.*
(schwarz: Masse 28; grau: Masse 44)

Die integralen Intensitäten der rekombinativen Signale lassen sich als Maß für den Anteil des C-O-Bindungsbruch an der Zersetzung verwenden und geben, ins Verhältnis zur Gesamtintensität aus der Kohlenmonoxidbildung aus Dehydrogenierung und dem rekombinativen Signal gesetzt, den prozentualen Anteil an Methanol an, der zur Bildung von Kohlenstoffspezies auf den Partikeln führt. Tabelle 5 zeigt die Zusammenstellung der Daten. Auffällig ist, dass der Anteil von Methanol, der einem C-O-Bindungsbruch unterliegt, auf monometallischem Kobalt deutlich höher ist, als auf reinen Palladium- und bimetallischen

Partikeln. Auf diesen ist stets die Dehydrogenierung bevorzugt, und zwar am stärksten auf monometallischem Palladium. Ein Grund für das höhere Gewicht des C-O-Bindungsbruches auf Kobalt ist sicherlich zum Teil die in Abschnitt 4.3 beschriebene Dissoziation des molekularen Kohlenmonoxids. Ein Teil der bei der Dehydrogenierung erzeugten Moleküle kann also auf Kobalt zu Kohlenstoff weiter umgesetzt werden, was auf den anderen Partikelsystemen offenbar nicht möglich ist. Die Gesamtintensitäten deuten weiterhin an, das Palladium die höchsten absoluten Mengen an Methanol umsetzt.

Tab. 5. *Anteile der beiden Reaktionswege an der Zersetzung der Methanols für die verschiedenen Partikelsysteme*

Partikelsystem	Dehydrogenierung (%)	C-O-Bindungsbruch (%)
Co	60	40
Co-Pd	70	30
Pd	75	25

Zersetzung an Kobalt: Beeinflussung durch Sauerstoffspezies an der Oberfläche

Der Einfluss von Sauerstoff, der beim Bruch der C-O-Bindung oder durch entsprechende Beimengungen zu den Reaktionsgasen bei der Katalyse in das System eingebracht werden kann, auf die Zersetzung von Methanol wurde anhand von Kobalt untersucht, dass eine hohe Tendenz zur Oxidbildung zeigt (siehe Abschnitt 4.2). Dazu wurden zunächst monometallische Kobaltpartikel einer geringen Menge Sauerstoff (50 L) bei 300 K ausgesetzt und anschließend wurde Methanol angeboten. Dabei wurde darauf geachtet, die Probe nicht zu sättigen, um ein eventuelles Kohlenmonoxidsignal unterhalb von 200 K (der Bereich der Desorption von Kohlenmonoxid auf Kobaltoxid, siehe Abschnitt 4.2 und Abb. 27 (2)) nicht durch ein Signal aus der Fragmentierung von Methanol im Massenspektrometer zu überlagern. Auch nach dieser Vorbehandlung waren Kohlenmonoxid und Wasserstoff die einzigen detektierbaren Zersetzungsprodukte. Interessanterweise zeigt Spektrum (1) in Abb. 27 nach einer solchen Vorbehandlung kein Signal für Kohlenmonoxid bei tiefer Temperatur (bei der die Moleküle von sauerstoffbehandelten Proben desorbieren), sondern bei etwa 350 K, was eher der Kohlenmonoxiddesorption von metallischem Kobalt entspricht. Dies deutet eine Veränderung der Partikel bei der Methanolzersetzung an, wie sie durch Kohlenmonoxid und Wasserstoff nicht beobachtet werden konnte (siehe Abschnitt 4.2). Möglicherweise ist das Methanol oder ein Zwischenprodukt bei der Zersetzung in der Lage, Kobaltoxid zu reduzieren.

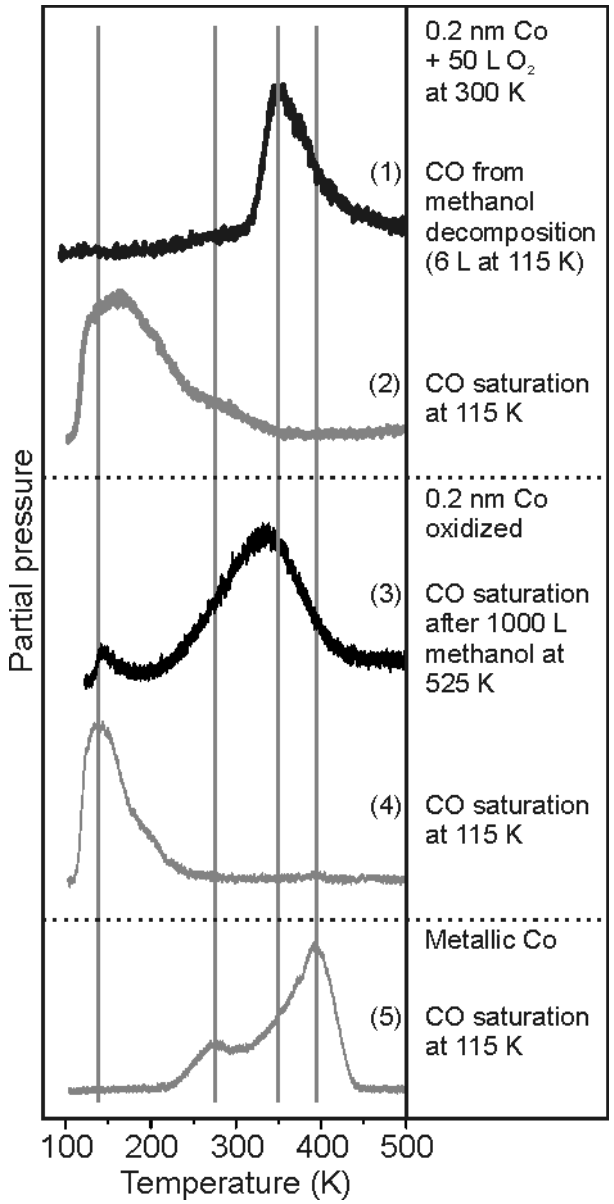


Abb. 27.

(1) TPD-Spektrum für Kohlenmonoxid auf Kobalt nach Vorbehandlung mit Sauerstoff; (2) Vergleichsspektrum für Kohlenmonoxidadsorption; (3) CO-TPD-Spektrum von oxidierten Kobaltpartikeln nach Angebot von viel Methanol bei 525 K; (4) Vergleichsspektrum für Kohlenmonoxidadsorption an Kobaltoxid; (5) Vergleichsspektrum für Kohlenmonoxidadsorption an metallischem Kobalt

Um dies zu prüfen, wurden oxidierte Kobaltpartikel bei 525 K einer großen Menge Methanol (1000 L) ausgesetzt und anschließend bei 115 K mit Kohlenmonoxid gesättigt. Das entsprechende Spektrum in Abb. 27 (3) zeigt tatsächlich keine Ähnlichkeiten mit Kobaltoxid (Spektrum (4)) und weist ein Signal zwischen 200 K und 450 K mit einem Maximum bei etwa 350 K auf. Dies passt sehr gut zu dem Ergebnis aus der Zersetzung von Methanol (Spektrum (1)) und deutet auf eine zumindest teilweise Reduktion von Kobaltoxid während der Methanolzersetzung hin. Dies ist in Übereinstimmung mit Resultaten unter ambienten Bedingungen, die ebenfalls eine Reduktion von Kobaltoxid durch Zugabe eines Alkohols (in dem Fall Ethanol) zeigen [95], die mit Kohlenmonoxid oder Wasserstoff nicht erreicht werden konnte. Diese Reduktion kann offenbar auch parallel zur Zersetzung des Alkohols ablaufen.

Zersetzung an Palladium: Einfluss von kohlenstoffhaltigen Deponaten

Eine Beeinflussung der Dehydrierung durch auf den Partikeln vorhandene Kohlenstoffspezies wurde am Beispiel von Palladiumpartikeln untersucht, da sie für diesen Reaktionsweg die höchste Aktivität zeigen. Die kohlenstoffhaltigen Deponate wurden über C-O-Bindungsbruch während eines Angebotes von großen Mengen Methanol (1000-5000 L) bei 450 K erzeugt. Anschließend wurde die Oberfläche mit Methanol- und Kohlenmonoxid-TPD untersucht. XPS-Messungen nach Kohlenstoffdeposition (siehe Veröffentlichung VI) deuten an, dass die sich bildende Spezies noch C-H-Bindungen enthält (also zum Beispiel CH_3). Eine direkte Bildung von atomaren Kohlenstoff erscheint in dem Temperaturbereich bis 450 K unwahrscheinlich.

Die Ergebnisse sind in Abb. 28 dargestellt. Teil (a) zeigt die Menge an Kohlenmonoxid aus der Dehydrogenierung nach steigendem Methanolangebot und damit steigender Oberflächenkonzentration an Kohlenstoffdeponaten. Die Daten zeigen, dass die Intensität des Desorptionssignales für das Kohlenmonoxid aus der Methanolzersetzung deutlich kleiner wird und das Signal dabei zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Wie das kleine Bild zeigt, sinkt die Intensität bis auf 20 % des Wertes der kohlenstofffreien Oberfläche ab, was eine Behinderung der Dehydrogenierung durch die Deponate belegt. In den Kohlenmonoxid-TPD-Messungen auf der anderen Seite (Teil (b)) zeigen vor allem ein Verschwinden des Desorptionsmaximums bei etwa 550 K, das Kohlenmonoxid in Dreifachmuldenpositionen zugeordnet werden kann [12,86,96], sowie eine Verschiebung zu tieferen Temperaturen. Dies deutet an, dass die entstandenen Kohlenstoffdeponate besonders Dreifachmuldenplätze blockieren. Offenbar sind diese Muldenplätze auch entscheidend für die Dehydrogenierung des Methanols, da bei ihrer Blockierung deutlich weniger Kohlenmonoxid gebildet wird (siehe Teil (a)). Nach DFT-Rechnungen beginnt die C-H-Bindungsspaltung mit der Adsorption einer Methoxy-Spezies auf einem solchen Muldenplatz [97]. Folglich verhindern die kohlenstoffhaltigen Deponate auf der Oberfläche bereits den ersten Teilschritt der Dehydrierung und „vergiften“ dahingehend die Partikel. Weiterhin ist dadurch auch der energetisch günstigste Adsorptionsplatz für das Endprodukt Kohlenmonoxid blockiert, was wegen der Desorptionslimitierung der Zersetzung zu weniger Produkt führt.

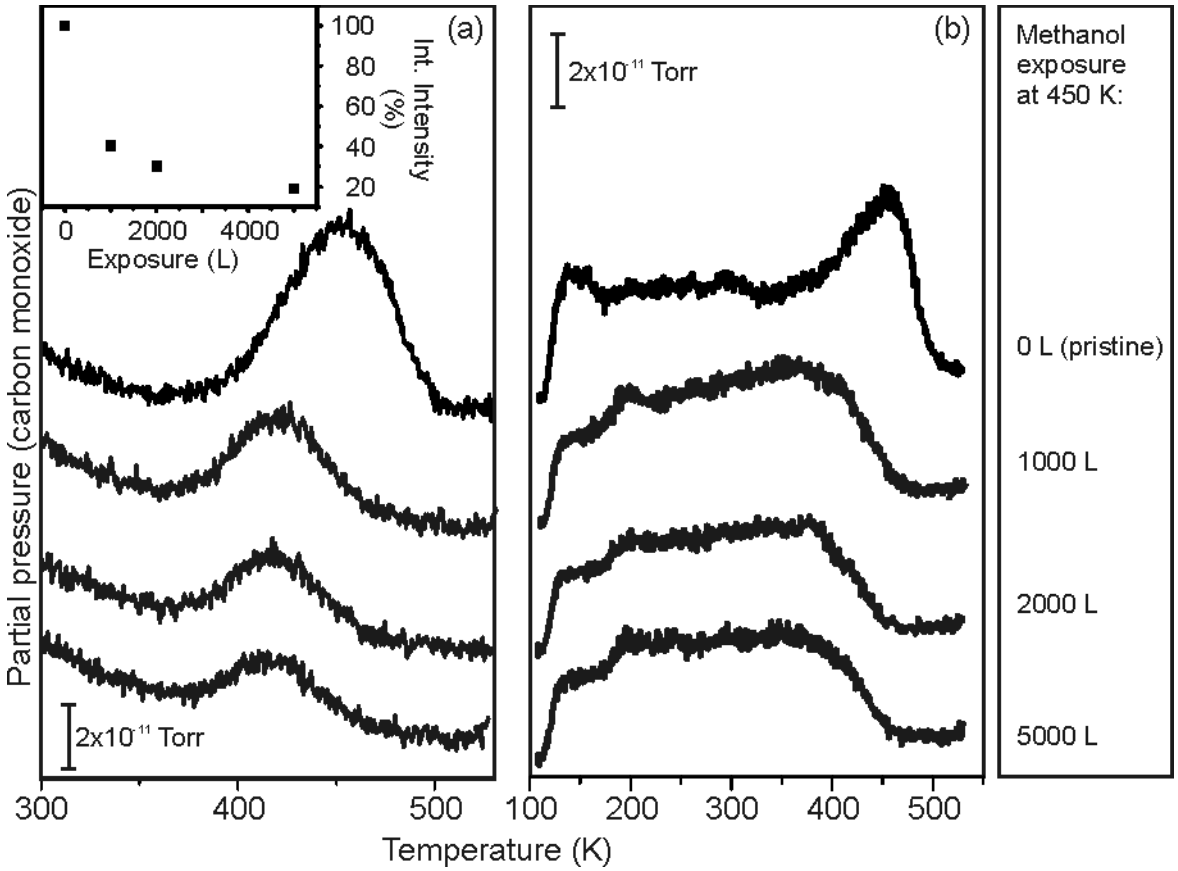


Abb. 28. *TPD-Spektren zur Untersuchung des Einflusses von kohlenstoffhaltigen Deponaten auf (a) die Methanolzersetzung und (b) die Kohlenmonoxidadsorption. Das kleine Bild in (a) zeigt die integralen Intensitäten der Signale der Spektren in (a).*

Zusammenfassung und Vergleich mit Experimenten unter ambienten Bedingungen

Zeitgleich mit den UHV-Experimenten wurden in der Gruppe Arbeiten an vergleichbaren Partikelsystemen unter ambienten Druckbedingungen durchgeführt. Hierbei wurden durch nasschemische Methoden mono- und bimetallische Co/Pd-Nanopartikel auf Magnesiumoxid präpariert, deren Oberflächenchemie mit DRIFTS (Diffuse Reflection Infrared Fourrier Transform Spectroscopy) und deren katalytisches Verhalten in Durchflussreaktoren charakterisiert wurde. Details zu den Experimenten und zur Struktur der Partikel können in Veröffentlichung VII und [98] gefunden werden.

Dehydrierung: Bildung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid

Unter UHV-Bedingungen sind Wasserstoff und Kohlenmonoxid die einzigen Reaktionsprodukte, die als gasförmige Produkte nachweisbar sind. Folglich läuft der C-H-Bindungsbruch im Methanol sowohl auf mono-, als auch auf bimetallischen Co/Pd-Partikeln

als *vollständige* Dehydrierung ab. Dabei zeigt sich, dass reines Palladium die höchste Menge an Produkt pro Partikeloberfläche liefert und daher als aktivstes Material einzustufen ist. Kobalt bildet aus Methanol die geringste Produktmenge. Alle bimetallischen Nanopartikel zeigen unabhängig vom Palladiumgehalt *vergleichbare* Intensitäten, die zwischen den beiden monometallischen Systemen liegen, was für einen deutlichen Einfluss elektronischer Effekte spricht.

Auch in den Experimenten unter ambienten Bedingungen zeigt ein Vergleich der Turnover-Frequenzen (TOF = Reaktionsumsatz pro Oberflächenmetallplatz und Sekunde) die höchste Aktivität für Palladium, gefolgt von den bimetallischen Systemen. Auch das Verhalten von Kobaltpartikeln bei der Katalyse kann mit Hilfe der UHV-Ergebnisse erklärt werden. In beiden Fällen zeigt Kobalt eine vergleichbar geringe Aktivität verglichen mit den anderen Systemen, wobei jedoch die Vorbehandlung der Katalysatoren im Reaktor eher oxidische Partikel vermuten lässt. Wie die UHV-Ergebnisse zeigen, kann Kobaltoxid durch Methanolangebot bzw. bei der Methanolzersetzung teilweise reduziert werden, was zu einem metallähnlichen Zustand führt. Auf solchen Partikeln wurde im UHV Aktivität für die vollständige Dehydrogenierung des Methanols gefunden. Dies legt nahe, dass auch in den katalytischen Experimenten durch das Methanolangebot ein solcher Zustand für die Partikel erreicht wird und die Zersetzung wie im Falle der UHV-Experimente ablaufen kann.

Kohlenstoffdeponate aus dem Bruch der C-O-Bindung

Alle Partikelsysteme zeigen unter UHV-Bedingungen die Fähigkeit, die C-O-Bindung im Methanol zu spalten und somit Kohlenstoff auf der Oberfläche zu erzeugen. Auf Kobalt tritt dieser Reaktionsweg am stärksten auf, während Palladium dafür eine deutlich geringere Tendenz zeigt. Wie in Abschnitt 4.3 gezeigt, kann auf Kobalt auch Kohlenmonoxid dissoziieren, so dass hier beide Zersetzungswege miteinander verbunden sind, was bei Palladium nicht der Fall ist.

Auf Palladium führen die Kohlenstoffdeponate zu einer Deaktivierung der Partikel für die Dehydrogenierung durch Blockieren der Dreifachmuldenplätze. Diese sind die günstigsten Adsorptionsplätze für Methoxy-Spezies als Startreaktant bei der Zersetzung (wie die Theorie vorhersagt [97]) sowie für Kohlenmonoxid als Endprodukt.

Unter ambienten Bedingungen konnte mittels DRIFTS die Bildung kohlenstoffhaltiger Deponate bereits bei 300 K beobachtet werden, wobei jedoch bei Reaktionstemperaturen (> 450 K) keine Deaktivierung festgestellt wurde (siehe Veröffentlichung VII). Dies kann auf

eine Rekombination des Kohlenstoffs mit Restsauerstoff (z.B. aus dem Bindungsbruch oder als geringe Verunreinigung der Reaktionsgase) zurückgeführt werden, wie sie im UHV-Experiment gefunden wurde. Dies ist auch im Einklang mit einer Beobachtung, die im Falle der katalytischen Experimente zeigte, dass die Zugabe von Sauerstoff die Aktivität in den Katalyseexperimenten steigert.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Kohlenmonoxidadsorption an Goldoberflächen

Die Ergebnisse der in Kapitel 3 dargestellten Ergebnisse für die Kohlenmonoxidabsorption an Goldpartikeln auf Graphit und aufgerauten (111)-Oberflächen eines Goldeinkristalls zeigen ein sehr ähnliches Verhalten: Oberhalb von 100 K wurden stets zwei Desorptionszustände in einem Abstand von etwa 40 K gefunden, wobei lediglich ein IR-Absorptionssignal bei etwa 2115 cm^{-1} beobachtbar war. Auch für andere raue Goldoberflächen konnten vergleichbare Daten in der Literatur gefunden werden, was auf ein universelles Verhalten hindeutet. Aus Temperexperimenten für die verschiedenen Proben konnte ein starker Einfluss von niedrigkoordinierten Atomen an der Oberfläche für die Adsorption abgeleitet werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass eine Koadsorption von Sauerstoff keine deutlichen Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid hat. Offenbar ist dafür vor allem die Rauhigkeit, also die Art und Anzahl an niedrigkoordinierten Plätzen an der Oberfläche entscheidend. Um die Rolle der Koordination der adsorbierenden Goldatome genauer zu untersuchen, wurden Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie für eine geeignete Modelloberfläche durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten klar eine stärkere Adsorptionsbindung des Kohlenmonoxides an Atome niedrigerer Koordination, wobei jedoch die Frequenz der Streckschwingung des Kohlenmonoxides im Wesentlichen unverändert blieb. Dies kann die experimentell beobachteten zwei Desorptionssignale mit einem einzelnen IR-Signal erklären. Ein Vergleich der theoretisch und experimentell ermittelten Adsorptionsenergien sowie der Energiedifferenz der beiden Desorptionsspezies legt eine Adsorption an Atomen der Koordinationszahlen 7 und 6 nahe, was auf geordneten Einkristalloberflächen Stufen- und Eckatomen entspricht. Durch eine Kombination von verschiedenen experimentellen Techniken und theoretischen Rechnungen

konnten hier also klare Hinweise auf die Natur der Adsorptionsplätze für Kohlenmonoxid auf verschiedenen Goldoberflächen erhalten werden.

Nachdem durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente die atomaren Details der Kohlenmonoxidadsorption an rauen Goldoberflächen gut verstanden worden sind, stellt sich natürlich die Frage, wie die Wechselwirkung des zweiten Reaktionsgases, also des Sauerstoffes, mit solchen Oberflächen beschaffen ist. Zu klären ist hierbei zum Beispiel, ob für die Dissoziation der Sauerstoffmoleküle ebenfalls niedigkoordinierte Atome verantwortlich sind, wie von theoretischen Studien vorhergesagt wird [99]. Im Falle nanoporöser Au-Schwämme ist außerdem vermutet worden, dass an der Oberfläche angereichertes Silber eine Rolle für die Sauerstoffdissoziation spielt. Dies konnte indirekt in katalytischen Experimenten an zeolithgeträgerten Gold-Silber-Katalysatoren bestätigt werden, in denen für die bimetallischen Systeme eine höhere Aktivität gefunden wurde als für monometallisches Gold oder Silber [100]. Insofern wäre es lohnend, den Einfluss des Silbers auf die Oxidation von Kohlenmonoxid durch Präparation geeigneter bimetallischer Modellsysteme zu untersuchen. In einem ersten Versuch wurde auf die durch Beschuss mit Argonionen aufgeraute Oberfläche durch Verdampfen Silber aufgebracht und anschließend die Adsorption von Kohlenmonoxid untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 29 dargestellt. Mit steigender Silberbedeckung ist klar eine Verschiebung der Desorption zu tieferen Temperaturen zu erkennen, was klar eine verminderte Adsorption oberhalb von 100 K belegt. Für diesen Effekt sind prinzipiell zwei mögliche Erklärungen denkbar: Zum einen könnte das Silber die niedrigkoordinierten Goldatome dekorieren und dadurch eine Adsorption verhindern, da Silber selbst Kohlenmonoxid nur unterhalb von 100 K adsorbiert (siehe zum Beispiel [101] für Silber (221)). Zum anderen könnte das Silber auch eine Oberflächenlegierung bilden und dann über elektronische Effekte die Adsorption beeinflussen. Die Spektren in Abb. 29 legen allerdings einen sukzessiven Verlust für das HT-Signal nahe. Dies deutet an, dass das Silber vermutlich die niedrigkoordinierten Goldatome blockiert bzw. die Rauhigkeit der Oberfläche vermindert, und elektronische Effekte für das veränderte Adsorptionsverhalten eher unwahrscheinlich sind. Um hier genauere Aussagen treffen zu können, ist eine zukünftige Untersuchung der Oberfläche mit STM und XPS erforderlich. Eine weitere denkbare Möglichkeit, ein Modellsystem für den Schwamm zu erzeugen, besteht im Aufdampfen des Silbers auf den flachen Gold-(111)-Einkristall. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich bei Tempern auf 450 K eine Oberflächenlegierung aus Gold und Silber bildet [102]. Anschließend könnte durch Argonionenbeschuss dieser Oberflächenlegierung eine raue, bimetallische Oberfläche erzeugt werden, selbst wenn die

Abtragsraten für Gold und Silber verschieden sind. Diese Oberfläche müsste dann mit STM morphologisch und mit XPS auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Abschließend ließe sich mit TPD-Spektroskopie die Oberflächenchemie betrachten.

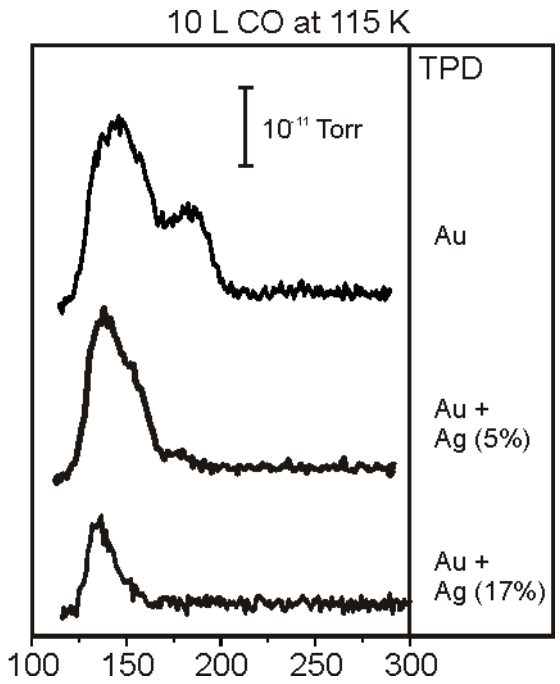


Abb. 29. *CO-TPD-Spektren für die aufgeraute (111)-Oberfläche des Goldkristalls.*
Oben: reiner Goldkristall;
Mitte: mit einer Silberbedeckung von etwa 5 %;
Unten: mit einer Silberbedeckung von etwa 17 %;

Mono- und bimetallische Kobalt-Palladium-Nanopartikel

In der Einleitung wurde erwähnt, dass in der Oxidation der Kobaltkatalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese eine Ursache für Deaktivierung gesehen wird. Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse belegen klar, dass Kobaltnanopartikel auch unter den Bedingungen des Ultrahochvakuums durch Angebot von molekularem Sauerstoff leicht oxidiert werden können. Dadurch wird die Desorption des Kohlenmonoxides deutlich zu tiefen Temperaturen unterhalb von 200 K verschoben, wodurch eine Adsorption bei höheren Temperaturen vermieden wird. Dies könnte in der Tat unter Reaktionsbedingungen in der Katalyse eine nur sehr geringe Bedeckung des Katalysators mit dem Reaktionsgas nach sich ziehen. Interessanterweise bildet sich bei dieser Oxidation eine sehr stabile Suboxidspezies oder eine oberflächennahe Sauerstoffspezies aus, die zu keinen deutlichen Verschiebungen im XPS führt aber die Oberflächenchemie nachhaltig beeinflusst. Diese Spezies ließ sich weder durch Tempern bis 600 K noch durch Angebot reduktiv wirkender Gase (Kohlenmonoxid und Wasserstoff) vollständig entfernen. Überraschenderweise führt aber ein Angebot von Methanol bei höherer Temperatur zu einer höheren Desorptionstemperatur für

Kohlenmonoxid, so dass die Partikel sich einem metallischen Verhalten wieder annähern. Offenbar ist Methanol (oder ein Zwischenprodukt bei der Zersetzung) in der Lage Kobaltoxid (CoO) recht effektiv zu reduzieren. Hierfür gilt es, in der Zukunft mit Hilfe weiterer Experimente einen Mechanismus vorzuschlagen.

Im Hinblick auf die in der Literatur (siehe Einleitung) berichtete positive Wirkung von Palladium scheinen die hier gefundenen Ergebnisse der UHV-Modellexperimente überraschend, da diese zeigen, dass Palladium die Oberfläche nicht vor Oxidation schützt. Vielmehr wurde für unvollständig mit Palladium bedeckte Kobaltpartikel (mit beiden Elementen an der Oberfläche) eine schnellere Oxidation unter UHV-Bedingungen gefunden. Dies kann auf eine erhöhte Dissoziation von Sauerstoff an Palladium zurückgeführt werden. Erst eine vollständige Bedeckung mit Palladium schützt das Kobalt weitestgehend vor der Oxidation. Es muß allerdings berücksichtigt werden, dass unter den Bedingungen der FT-Synthese mit hohen Wasserstoffpartialdrücken gearbeitet wird. Da H_2 an Pd ebenfalls leicht dissoziiert wird, könnte dieser im Folgenden zur Reduktion von im Reaktionsverlauf entstandenen Kobaltoxid verwendet werden. Ob sich das bimetallische System im Hinlick auf die Reduktion mit H_2 anders verhält als monometallisches Kobalt, welches nach den Ergebnissen dieser Studie nicht leicht durch Wasserstoff reduziert wird, wäre in weiteren Experimenten zu prüfen.

Für die Aufklärung des Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese auf kobalthaltigen Katalysatoren ist das Ergebnis interessant, dass Kohlenmonoxid auf monometallischen Kobaltpartikeln dissozieren kann, wie mit XPS und TPD nachgewiesen wurde. Hier ist die weiterführende Frage von Interesse, ob dieser Kohlenstoff nicht nur, wie in dieser Arbeit mit Sauerstoff durch Oxidation wieder entfernt, sondern auch mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen hydriert werden kann.

Bei den Ergebnissen aus der Methanolzersetzung wurde schließlich ein Brückenschlag zwischen den Experimenten unter UHV- und ambienten Bedingungen durchgeführt. Erstere zeigen für alle Partikelsysteme zwei konkurrierende Wege der Zersetzung: erstens eine vollständige Dehydrierung zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff, und zweitens einen Bruch der C-O-Bindung, der kohlenstoffhaltige Deponate (vermutlich CH_x-Spezies bzw. atomarer Kohlenstoff bei höheren Temperaturen) auf der Oberfläche zurücklässt. Im Hinblick auf die Kohlenmonoxid- und Wasserstoffbildung (Synthesegas) wurde Palladium als aktivstes Material gefunden, gefolgt von den bimetallischen Systemen und monometallischem Kobalt, das die geringste Aktivität aufwies. Diese Reihenfolge der Aktivitäten der Partikelsysteme

wurde auch in den katalytischen Experimenten unter ambienten Bedingungen beobachtet (Veröffentlichung VII).

Unter UHV-Bedingungen war es möglich, den Palladiumgehalt in den Partikeln zu variieren und den Einfluss der Variation auf die Produktbildung in der Dehydrogenierung zu untersuchen. Interessanterweise zeigen alle bimetallischen Partikelsysteme ähnliche Aktivitäten unabhängig von Palladiumanteil, was einen starken Einfluss elektronischer Effekte nahe legt.

Weiterhin zeigen die Ergebnisse der Modellexperimente unterschiedliche Anteile der beiden Zersetzungswege: während auf Palladium und bimetallischen Partikeln die Dehydrierung deutlich dominiert, hat auf Kobalt der C-O-Bindungsbruch einen vergleichbar hohen Anteil. Dies kann teilweise dadurch erklärt werden, dass Kohlenmonoxid aus der Dehydrierung dissoziieren kann.

Ferner führt die Vorbehandlung von Kobalt mit Sauerstoff nicht zu einer Deaktivierung oder einem anderen Produktspektrum bei der Dehydrierung. Dies erklärt, warum unter ambienten Bedingungen auch für Partikel, die teilweise oxidisch waren, eine Aktivität festgestellt worden ist, die der unter UHV-Bedingungen beobachteten relativen Aktivität metallischer Co-Partikel im Vergleich zu Pd und den bimetallischen Systemen weitestgehend entspricht (siehe Veröffentlichung VII).

Unter UHV-Bedingungen führt die Bildung von kohlenstoffhaltigen Deponaten bei Temperaturen von 450 K zu einer Deaktivierung der Palladiumpartikel für die Dehydrierung. Dies kann auf eine Blockierung von Dreifachmuldenplätzen durch Kohlenstoffspezies zurückgeführt werden, welche die günstigsten Adsorptionsplätze sowohl für Methoxy-Spezies (als Startreaktand) als auch als für Kohlenmonoxid als Produkt darstellen. Allerdings wurde in den katalytischen Experimenten in VII keine Deaktivierung der Katalysatoren beobachtet. Zu beachten ist aber, dass die Deponate unter UHV-Bedingungen durch Angebot von Sauerstoff und Heizen bis 450 K (Pd) bzw. 300 K (Co, CoPd) von den Partikeln entfernt werden können. Bei Reaktionstemperaturen > 450 K, bei denen unter ambienten Bedingungen erst Aktivität beobachtet wurde, können kohlenstoffhaltige Spezies also durch Oxidation mit Sauerstoff, z. B. aus dem C-O-Bindungsbruch, entfernt werden, wodurch nur eine kleine Gleichgewichtskonzentration der Deponate erreicht wird, die die Reaktion nicht wesentlich hemmen. Insgesamt zeigen die Ergebnisse eine gute Übertragbarkeit zwischen den beiden experimentellen Ansätzen und damit eine erfolgreiche Überbrückung der Drucklücke.

Auch wenn Palladium sowohl unter UHV- als auch unter ambienten Bedingungen die höchsten Produktmengen zeigt, so können die bimetallische Co-Pd Partikel aus ökonomischer

Sicht interessant sein, wenn die Menge an Produkt auf die im Katalysator vorhandene Menge an Palladium bezogen wird (dies ist das kostenintensive Material). In Abb. 24 fällt beispielsweise auf, dass mit 10 % Palladium bereits etwa 50 % der Produktmenge für monometallisches Palladium erreicht werden können.

Im Hinblick auf die Methanolbildung und vor allem auf die Fischer-Tropsch-Synthese bietet sich die Untersuchung von Koadsorbaten aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf verschiedenen Partikelsystemen nach unterschiedlicher Vorbehandlung an, um Information über deren Reaktion an der Oberfläche zu erhalten.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DRIFTS	Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy
FMR	Ferromagnetische Resonanz (Spektroskopie)
HOPG	Hoch-orientierter pyrolytischer Graphit
HT	Hochtemperatur(-signal)
IRAS	Infrarot-Absorptions-Spektroskopie
IR	infrarot
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (low-energy electron diffraction)
PVD	Materialaufbringen durch Verdampfen (physical vapor deposition)
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy)
STM	Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy)
TPD	Temperatur-programmierte Desorptionsspektroskopie
TT	Tieftemperatur(-signal)
UHV	Ultrahochvakuum
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)

Literaturverzeichnis

[1] H. Knözinger, M. Scheffler, Physik Journal 6 (2007) 27-30.
[2] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, Angew. Chem. 118 (2006) 8064-8105.
[3] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, J. Catal. 115 (1989) 301-309.
[4] M. Haruta, M. Date, Appl. Catal., A 222 (2001) 427-437.
[5] V. Zielasek, B. Jürgens, C. Schulz, J. Biener, M. M. Biener, A. V. Hamza, M. Bäumer, Angew. Chem., Int. Ed. 45 (2006) 8241-8244.
[6] C. Xu, J. Su, X. Xu, P. Liu, H. Zhao, F. Tian, Y. Ding, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 42-43.
[7] C. T. Campbell, Annu. Rev. Phys. Chem. 41 (1990) 775-837.
[8] J. H. Sinfelt, J. Catal. 10 (1977) 15.
[9] J. H. Sinfelt, Bimetallic Catalysts, Wiley, New York, 1983.
[10] P. Liu, J. K. Norskov, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 3414-3418.
[11] M. P. Felicissimo, O. N. Martyanov, T. Risse, H. - J. Freund, Surf. Sci. 601 (2007) 2105-2116.
[12] A. F. Carlsson, M. Bäumer, T. Risse, H. - J. Freund, J. Chem. Phys. 119 (2003) 10885.
[13] M. Ruff, S. Frey, B. Gleich, R. J. Behm, Appl. Phys. A 66 (1998) S513-S517.
[14] J. R. Kitchin, J. K. Norskov, M. A. Barteau, J. G. Chen, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 156801.
[15] Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lundgren, V. Bus, G. Kresse, J. Redinger, P. Varga, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 036103.
[16] G. F. Cabeza, P. Legare, N. J. Castellani, Surf. Sci. 465 (2000) 286-300.
[17] P. T. Wouda, M. Schmid, B. E. Nieuwenhuys, P. Varga, Surf. Sci. Lett. 423 (1999) L229-L235.
[18] U. Schneider, G. R. Castro, K. Wandelt, Surf. Sci. 287/288 (1993) 146-150.
[19] M. Heemeier, A. F. Carlsson, M. Naschitzki, M. Schmal, M. Bäumer, H. - J. Freund, Angew. Chem., Int. Ed. 41 (2002) 4073.
[20] G. Jacobs, P. M. Patterson, Yongqing Zhang, Tapan Das, Jinlin Li, B. H. Davis, Appl. Catal., A 233 (2002) 215-226.
[21] A. M. Hilmen, D. Schanke, K. F. Hanssen, A. Holmen, Appl. Catal., A 186 (1999) 169-188.
[22] M. W. J. Crajé, A. M. van der Kraan, J. van de Loosdrecht, P. J. van Berge, Catal. Today 71 (2002) 369-379.
[23] P. J. van Berge, J. van de Loosdrecht, S. Barradas, A. M. van der Kraan, Catal. Today 58 (2000) 321-334.
[24] L. Guczi, L. Borkó, Z. Schay, D. Bazin, F. Mizukami, Catal. Today 65 (2001) 51-57.
[25] L. Guczi, Z. Schay, G. Stefler, F. Mizukami, J. Mol. Catal. A 141 (1999) 177.
[26] V. Ponec, in Handbook of heterogeneous Catalysis; edited by G. Ertl; H. Knörzinger; J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, pp.1876-1894.
[27] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
[28] S. Stempel, PhD Thesis, Freie Universität Berlin, 1998.
[29] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki, W. J. Siekhaus, Appl. Surf. Sci. 10 (1982) 143.
[30] M. M. Biener, C. M. Friend, Surf. Sci. Lett. 559 (2004) L173-L179.
[31] R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H. - J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach, Surf. Sci. 259 (1991) 235-252.
[32] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Chem. Lett. 16 (1987) 405-408.
[33] T. V. Choudary, D. W. Goodman, Appl. Catal., A 291 (2005) 32-36.
[34] M. Haruta, ChemPhysChem 8 (2007) 1911-1913.

[35] I. N. Remediakis, N. Lopez, J. K. Norskov, Appl. Catal., A 291 (2005) 13-20.
[36] C. Ruggiero, P. Hollins, Surf. Sci: 377-379 (1997) 583-586.
[37] C. Ruggiero, P. Hollins, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92 (1996) 4829-4834.
[38] J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder, K. Christmann, Surf. Sci. 536 (2003) 206-224.
[39] C. Lemire, R. Meyer, S. K. Shaikhutdinov, H. - J. Freund, Surf. Sci. 552 (2004) 27-34.
[40] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, J. Catal. 197 (2001) 113-122.
[41] Z. Zhao, T. Diemant, D. Rosenthal, K. Christmann, J. Bansmann, H. Rauscher, R. J. Behm, Surf. Sci. 600 (2006) 4992-5003.
[42] R. Anton, I. Schneidereit, Phys. Rev. B 58 (1998) 13874.
[43] M. V. Ramana Murty, A. J. Couture, B. H. Cooper, A. R. Woll, J. D. Brock, R. L. Headrick, J. Appl. Phys. 88 (2000) 597.
[44] M. J. Rost, S. B. van Albada, J. W. M. Frenken, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 5938.
[45] C. Bombis, H. Ibach, Surf. Sci. 564 (2004) 201.
[46] M. V. Ramana Murty, T. Curcic, T. Judy, B. H. Cooper, A. R. Woll, J. D. Brock, S. Kycia, R. L. Headrick, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 4713.
[47] J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder, K. Christmann, Surf. Sci. 525 (2003) 197-206.
[48] B. K. Min, X. Deng, D. Pinnaduwage, R. Schalek, C. M. Friend, Phys. Rev. B 72 (2005) 121410.
[49] B. K. Min, A. R. Alemozafar, M. M. Biener, J. Biener, C. M. Friend, Top. Catal. 36 (2005) 77-90.
[50] J. W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis, zweite Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
[51] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Norskov, J. Catal. 223 (2004) 232-235.
[52] I. N. Remediakis, N. Lopez, J. K. Norskov, Angew. Chem., Int. Ed. 44 (2005) 1824.
[53] F. Fischer, H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 7 (1926) 97.
[54] H. Schulz, Appl. Catal., A 186 (1999) 3-17.
[55] B. H. Davis, Fuel Process. Technol. 71 (2001) 157-166.
[56] L. Guczi, L. Borkó, Catal. Today 64 (2001) 91-96.
[57] N. Tsubaki, S. Sun, K. Fujimoto, J. Catal. 199 (2001) 236-246.
[58] W. Juszczyk, Z. Karpinski, D. Lomot, J. Pielaszek, Z. Paal, A. Y. Stakheev, J. Catal. 142 (1993) 617-629.
[59] F. B. Noronha, M. Schmal, C. Nicot, B. Moraweck, R. Frety, J. Catal. 168 (1997) 42-50.
[60] S. Bischoff, A. Weigt, K. Fujimototo, B. Lücke, J. Mol. Catal. B 95 (1995) 259.
[61] M. E. Bridge, R. M. Lambert, Surf. Sci. 82 (1979) 413-424.
[62] G. R. Castro, J. Küppers, Surf. Sci. 123 (1982) 456-470.
[63] B. Klingenberg, F. Grellner, D. Borgmann, G. Wedler, Surf. Sci. 296 (1993) 374-382.
[64] B. Klingenberg, F. Grellner, D. Borgmann, G. Wedler, Surf. Sci. 383 (1997) 13-24.
[65] M. Gierer, H. Over, P. Rech, E. Schwarz, K. Christmann, Surf. Sci. Lett. 370 (1997) L201-L206.
[66] C. R. Brundle, T. J. Chuang, D. W. Rice, Surf. Sci. 60 (1976) 286-300.
[67] T. Hill, M. Mozaffari-Afshar, J. Schmidt, T. Risse, H. - J. Freund, Surf. Sci. 429 (1999) 246-254.
[68] H. Papp, Surf. Sci. 129 (1983) 205-218.
[69] R. L. Toomes, D. A. King, Surf. Sci. 349 (1996) 1-18.
[70] K. A. Prior, K. Schwaha, R. M. Lambert, Surf. Sci. 77 (1978) 193-208.
[71] J. J. C. Geerlings, M. C. Zonnevylle, C. P. M. de Groot, Surf. Sci. 241 (1991) 315-324.
[72] G. A. Beitel, A. Laskov, H. Oosterbeek, E. W. Kuipers, J. Phys. Chem. 100 (1996)

12494-12502.
[73] J. Vaari, J. Lahtinen, A. Talo, P. Hautojärvi, Surf. Sci. 251/252 (1991) 1096-1099.
[74] D. R. Stull, E. F. Westrum Jr., G. F. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York, 1969.
[75] K. Christmann, J. E. Demuth, J. Chem. Phys. 76 (1982) 6318.
[76] J. Chen, Z. Jiang, Y. Zhou, B. R. Chakraborty, N. Winograd, Surf. Sci. 328 (1995) 248-262.
[77] S. Schauermann, J. Hoffmann, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 3909.
[78] S. Schauermann, J. Hoffmann, V. Jahánek, J. Hartmann, J. Libuda, H. - J. Freund, Angew. Chem., Int. Ed. 41 (2002) 2532.
[79] K. Habermehl-Cwirzen, J. Lahtinen, P. Hautojärvi, Surf. Sci. 598 (2005) 128-135.
[80] C. Becker, A. Rosenhahn, A. Wiltner, K. von Bergmann, J. Schneider, P. Pervan, M. Milun, M. Kralj, K. Wandelt, New Journal of Physics 4 (2002) 75.1-75.15.
[81] M. Bäumer, M. Frank, M. Heemeier, R. Kühnemuth, S. Stempel, H. - J. Freund, Surf. Sci. 454-456 (2000) 957-962.
[82] M. Frank, M. Bäumer, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 3723-3737.
[83] M. Bäumer, H. - J. Freund, Prog. Surf. Sci. 61 (1999) 127-198.
[84] M. Heemeier, PhD Thesis, Freie Universität Berlin, 2005.
[85] M. Heemeier, S. Stempel, S. K. Shaikhutdinov, J. Libuda, M. Bäumer, R. J. Oldman, S. D. Jackson, H. - J. Freund, Surf. Sci. 523 (2003) 103-110.
[86] A. F. Carlsson, M. Naschitzki, M. Bäumer, H. - J. Freund, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 778-785.
[87] S. Shaikhutdinov, M. Heemeier, J. Hoffmann, I. Meusel, B. Richter, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck, J. Libuda, H. - J. Freund, R. Oldman, S. D. Jackson, C. Konvicka, M. Schmid, P. Varga, Surf. Sci. 501 (2002) 270-281.
[88] A. Winkler, H. Borchert, K. Al-Shamery, Surf. Sci. 600 (2006) 3036-3044.
[89] T. Risse, A. F. Carlsson, M. Bäumer, T. Klüner, H. - J. Freund, Surf. Sci. Lett. 546 (2003) L829-L835.
[90] A. F. Carlsson, M. Naschitzki, M. Bäumer, H. - J. Freund, Surf. Sci. 545 (2003) 143-153.
[91] H. - J. Freund, Faraday Discuss. 114 (1999) 1-31.
[92] S. K. Shaikutdinov, M. Frank, M. Bäumer, S. D. Jackson, R. J. Oldman, J. C. Hemminger, H. - J. Freund, Catal. Lett. 80 (2001) 115.
[93] K. Habermehl-Cwirzen, K. Kauraala, J. Lahtinen, Phys. Scr. T 108 (2004) 28-32.
[94] B. Jenewein, S. Penner, H. Gabasch, B. Klötzer, D. Wang, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, K. Hayek, J. Catal. 241 (2006) 155-161.
[95] N. Bahlawane, E. Fischer Rivera, K. Kohse-Höinghaus, A. Brechling, U. Kleineberg, Appl. Catal., B 53 (2004) 245-255.
[96] K. Wolter, O. Seifert, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, H. - J. Freund, Surf. Sci. 399 (1998) 190-198.
[97] Z. - X. Chen, K. M. Neyman, K. H. Lim, N. Rösch, Langmuir 20 (2004) 8068-8077.
[98] H. Borchert, B. Jürgens, V. Zielasek, G. Rupprechter, S. Giorgio, C. R. Henry, M. Bäumer, J. Catal. 247 (2007) 145-154.
[99] N. Lopez, J. K. Norskov, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 11262.
[100] B. Jürgens, C. Kübel, C. Schulz, T. Nowitzki, V. Zielasek, J. Biener, M. M. Biener, A. V. Hamza, M. Bäumer, Gold Bulletin 40 (2007) 142-149.
[101] J. Lee, J. - G. Lee, J. T. Yates jr., Surf. Sci. 594 (2005) 20-26.[102] H. Cercellier, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, D. Malterre, F. Reinert, Surf. Sci. 566-568 (2004) 520-525.

Danksagung

Prof. Dr. Marcus Bäumer danke ich für seine Betreuung während der Zeit der Doktorarbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft und sein großes Interesse am Fortschritt der Experimente. Weiterhin danke ich ihm für seine Anleitung zum selbstständigen, wissenschaftlichen Arbeiten und seine Bereitschaft zur Korrektur der Manuskripte der Veröffentlichungen und dieser Rahmenschrift.

Prof. Dr. Klaus Wandelt danke ich für seine Bereitschaft als Zweitgutachter für meine Doktorarbeit zu fungieren.

Dr. Volkmar Zielasek danke ich für seine nahezu zu jeder Tageszeit zu erhaltende Hilfestellung bei Fragen zu Experimenten und Ergebnissen, sowie die Korrekturen an den verschiedenen Manuskripten.

Prof. Dr. Joachim Wollschläger und Dr. Carsten Deiter danke ich für ihre Hilfe beim Start in die Arbeit mit der UHV-Technik.

Ute Melville und Karsten Koblitz danke ich für ihre Hilfe bei Wartungsarbeiten und dem Umgang mit den „Eigenheiten“ der Universität Bremen.

Brigitte Neimeier danke ich für Ihre Hilfe bei Fragestellungen im Zusammenhang mit der Verwaltung.

Für seine perfekte Ergänzung meines Humors und seine Hilfe bei Computerproblemen aller Art danke ich Bernhard Gehl.

Für ihre Hilfe bei chemischen Fragestellung und beim Kontakt mit der Welt der ambienten Modell- und Realkatalyse danke ich Birte Jürgens.

Meinem langjährigen Büromitbewohner Andreas Schaefer danke ich für seine Hilfe im Labor und sein häufiges Erdulden meines Humors.

Den Doktoren Yulia und Holger Borchert, sowie Babette Hinkeldey, Christian Schulz, Patrick Sonström, Martin Erbacher, Timo Feierabend, Björn Neumann und allen oben genannten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Bäumer danke ich für die unvergleichliche, stets humorvolle Atmosphäre im Institut.

Den Doktoren Monika und Jürgen Biener danke ich für ihre Hilfe beim Beginn der Arbeiten an Goldoberflächen.

Prof. Dr. Katharina Al-Shamery und ihrer Arbeitsgruppe an der Universität Oldenburg danke ich für die Unterstützung bei den IR-Messungen an Gold.

Dr. Thomas Risse und seinen Mitarbeitern am Fritz-Haber-Institut in Berlin danke ich für die Hilfe beim Projekt der bimetallischen Co-Pd-Nanopartikel, insbesondere für den Messaufenthalt und die IR- und FMR-Messungen.

Schließlich danke ich meinen Eltern Adelheid und Gerhard, meiner Schwester Annette und meinem Bruder Olaf dafür, dass sie mich stets dabei unterstützt haben, meinen Weg zu gehen. Meinem Neffen Florian und meiner Schwägerin Corinna danke ich dafür, dass ich trotz der großen Wohnortentfernung einen Anteil an ihrem Leben habe.

Lebenslauf

Tobias Nowitzki

Geburtstag: 19.07.1978
Geburtsort: Hildesheim

Schulbildung

08.85-07.89	Grundschule Ahrbergen
08.89-07.91	Orientierungsstufe St. Augustinusschule, Hildesheim
08.91-06.98	Bischöfliches Gymnasium Josephinum, Hildesheim
06.98	Abitur

Wehrdienst

07.98-04.99	Grundwehrdienst
05.99-06.99	freiwillige Wehrübung

Studium

10.99-08.04	Studium der Physik an der Universität Hannover
08.03-08.04	Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. Oestreich am Institut für Festkörperphysik, Abteilung Nanostrukturen; Thema: „Optische Spinpolarisation in GaAs-Quantentrögen“ Schwerpunkte des Studiums: Festkörper- und Halbleiterphysik, Laserphysik und Optik, Atomphysik, Biophysik, Lasermedizin
09.04	Abschluss als Diplom-Physiker
10.04-heute	Promotion bei Prof. Dr. M. Bäumer am Institut für Angewandte und Physikalische Chemie, Fachbereich 2 der Universität Bremen Inhalte: Nanophysik und -technologie, Oberflächenphysik und -chemie, Vakuumtechnik, Modellkatalyse

Studienbegleitende Tätigkeiten

10.01-06.04	Studentische Hilfskraft an der Universität Hannover und der Medizinischen Hochschule Hannover: Betreuung von Studierenden (Chemie, Biologie, Physik, Medizin) in Praktika der Physik
01.05-09.06	Studentische Hilfskraft an der Universität Bremen: Betreuung von Studierenden im Praktikum Elektrochemie

Stipendien

10.04-09.06	Promotionsstipendium der Universität Bremen

Berufstätigkeiten

10.06-01.08	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Bremen
02.08-heute	Entwicklungsingenieur bei der Linos Photonics GmbH & Co KG in Göttingen