

Jan Markus Essen

Charakterisierung und katalytische
Eigenschaften cerhaltiger Oxid- und
Legierungsoberflächen

Dissertation

Universität Bonn 2009

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

(Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Jan Markus Essen

aus

Bonn

Bonn 2009

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

- 1. Referent: Prof. Dr. Dr. h.c. K. Wandelt**
- 2. Referent: Prof. Dr. S. Waldvogel**

Angefertigt am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen
Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Tag der Promotion: 16.03.2010

Erscheinungsjahr: 2010

„We are at the very beginning of time for the human race. It is not unreasonable that we grapple with problems. But there are tens of thousands of years in the future. Our responsibility is to do what we can, learn what we can, improve the solutions, and pass them on.“

Richard P. Feynman

(1918 New York -1988 Los Angeles)

US-amerikanischer Physiker und Nobelpreisträger des Jahres 1965

Abstract

Today Cerium oxides are widely known as highly active catalysts. The exceptional catalytic performance is mainly caused by the easy oxygen vacancy formation and the easy change of the oxidation state between Ce^{4+} and Ce^{3+} . Commonly, in applied catalysis metal/oxide catalysts are used, where a noble metal is dispersed on an oxide support. The combination of the oxides and the noble metal leads to new properties, which are not observed for the single oxide and noble metal component by its own. These features concern the so-called SMSI-effect, for cerium oxide based noble metal catalysts especially the oxygen spillover between the oxide and the metal and the alloy formation between the reduced cerium oxide phase and the noble metal play an important role.

In this study the interaction of characteristic organic molecules as ethene, benzene, CO and acrolein with the Pt/Pd-CeO_x system, the related Pt_xCe alloy system and metallic cerium films has been investigated. These molecules served as representatives for unsaturated, aromatic molecules and for oxygen functionals containing molecules.

For understanding the microscopic details of the occurring reactions in the catalytic process in the surface science approach a detailed determination of the structure reactivity relationship is necessary. That makes an investigation and characterization of the prepared model surfaces necessary. This characterization and the detailed preparation is described for the metallic cerium films, the well ordered Pt_xCe alloy phases, CeO₂(111) surfaces and modified CeO₂(111) surfaces as well as for complex Pd/CeO₂(111) and CeO₂(111)/Pt(111) model catalysts because these systems can play an important role in the catalytic cycle.

On these surfaces investigations of the interaction with the characteristic molecules have been performed. While the stoichiometric CeO₂(111) surfaces are completely inert towards these molecules, the selective formation of oxygen vacancies by thermal annealing to 1000 K can strongly enhance the reactivity of these CeO₂(111) surfaces. On the CeO₂(111) surface the investigated molecules only physisorb and a completely intact desorption occurs below 250 K. For the CeO₂(111) surfaces with oxygen vacancies a decomposition of acrolein takes place at about 600 K. Acrolein adsorbs η_1 bonded via its oxygen functional group in the oxygen vacancy site. At about 600 K the occurring reductive coupling forming benzene is caused, as we can show by an enhanced oxygen mobility of the cerium oxides and the strong enthalpy of oxide formation by healing these oxygen vacancies at this temperature. At this temperature a C-O bond cleavage occurs caused by the oxygen rearrangement of the cerium oxides and an oxide vacancy healing. For the other non-oxygen functional groups containing molecules we investigated, no decomposition takes place because the interaction of cerium with unsaturated molecules is not favorable. The temperature of 600 K is a characteristic temperature, which is

only related to the oxide mobility and the enthalpy of formation of the cerium oxides. Also for inverse Pt(111)/CeO₂(111) and Pd/CeO₂(111) model catalytic systems after decomposition of organic molecules on the noble metal an CO desorption signal is observed in this temperature range. We investigated on that systems the decomposition of ethene and acrolein. Both molecules initially decompose on the noble metals Pt and Pd by a bond insertion of the noble metal into a C-H or C-C bond caused by the preferred d-band molecule interaction. After decomposition surface alkylidene species are generated on the surface, which further undergo a decomposition to a carbonaceous surface species. The CO desorption signal on these noble metal ceriumoxide catalysts, which is additionally observed to the for the pure noble metal surfaces only known desorption signals, is generated by a recombinant desorption of these carbonaceous species on the noble metal with oxygen atoms, which are supplied from the CeO(111) surface. The desorption temperature does not depend on the noble metal and the adsorbed molecule itself, it only depends on the oxygen mobility of the cerium oxides.

For a more detailed understanding of the complete catalytic cycle of the cerium oxide based noble metal catalysts in this work there have been made additional investigations of the interaction of the above mentioned molecules with metallic cerium, pure Pt(111) surfaces and well defined Pt_xCe alloy surfaces, because these species additionally can play a role in the catalytic cycle. This leads to detailed insights in the microscopic processes, which are involved on ceriumoxide based noble metal catalysts.

1	Einleitung	15
A	Theoretischer Teil	
2	Struktur und Reaktivität - Theoretische Grundlagen	21
2.0	Heterogene Katalyse.....	21
2.1	Wechselwirkung von Oberflächen mit organischen Molekülen.....	32
2.2	Benennung der Oberflächen.....	55
	<i>Metallische Phasen</i>	
2.3	Die Edelmetalle.....	59
2.3.1	Das Element Platin.....	64
2.3.2	Palladium und Palladiumcluster.....	67
2.4	Metallisches Cer.....	73
2.5	Die Pt _x Ce-Legierungsphasen.....	82
	<i>Oxide</i>	
2.6	Ceroxide.....	92
	<i>Modellkatalysatoren- Strong Metal Support Interaction (SMSI)</i>	120
2.7	Cerhaltige Edelmetallkatalysatoren.....	121
3	Methoden	125
3.0	Techniken der Oberflächenphysik.....	125
	<i>Thermische Methoden</i>	
3.1	Die TDS-Spektroskopie.....	131
	<i>Elektronenspektroskopische Methoden</i>	142

3.2	HREELS-Spektroskopie.....	146
3.2.1	Phononen.....	156
3.2.2	Schwingungsspektroskopie von Molekülen.....	168
3.2.3	Phononen und Molekülschwingungen.....	177
3.2.4	Informationen des Primärstrahls.....	180
3.3	Die Auger-Spektroskopie (AES).....	182
3.4	Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED).....	194

B Experimenteller Teil

4	Struktur- Charakterisierung	203
4.1	Charakterisierung von Cer-Filmen	204
4.2	Die Pt _x Ce-Oberflächenlegierungen.....	212
4.3	Präparation von Ceroxid-Filmen.....	232
4.3.1	Die reaktive Verdampfung.....	235
	<i>Charakteristische Strukturen der Ceroxide im LEED</i>	239
4.3.2	Oxidation metallischer Cer-Filme.....	244
4.3.3	Oxidation der Pt _x Ce-Legierungsphasen.....	264
4.3.4	Präparation geschlossener CeO ₂ (111)-Oberflächen.....	299
4.4	Modifizierung der CeO ₂ (111)-Oberflächen.....	312
4.4.1	Defektbildung und Hydroxylierung von CeO ₂ (111).....	313
4.4.2	Herstellung von Pd/CeO ₂ (111) Modellkatalysatoren.....	327
4.5	Zusammenfassung der Präparation und Charakterisierung.....	334

5	Reaktivität	339
5.1	Adsorption und Wechselwirkung mit der Pt(111)-Oberfläche.....	342
5.1.1	Adsorption von CO.....	347
5.1.2	Adsorption von Ethen.....	350
5.1.3	Adsorption von Benzol.....	354
5.1.4	Adsorption von Acrolein.....	361
5.2	Adsorption und Wechselwirkung mit den Pt _x Ce-Legierungsphasen.....	383
5.2.1	Adsorption von CO.....	389
5.2.2	Adsorption von Ethen.....	399
5.2.3	Adsorption von Benzol.....	409
5.2.4	Adsorption von Acrolein.....	416
5.2.5	Unterschiede der Adsorption an den (2x2) Pt _x Ce-Legierungsphasen.....	430
5.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Adsorption auf den Pt _x Ce-Legierungsflächen.....	433
5.3	Adsorption und Wechselwirkung mit den Cer-Filmen.....	436
5.3.1	Adsorption von CO.....	442
5.3.2	Adsorption von Ethen.....	448
5.3.3	Adsorption von Benzol.....	452
5.3.4	Adsorption von Acrolein.....	455
5.3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Adsorption auf den metallischen Cer-Oberflächen.....	475
5.4	Adsorption und Wechselwirkung mit CeO ₂ (111)-Oberflächen.....	477
5.4.1	Adsorption von CO.....	484
5.4.2	Adsorption von Ethen.....	485

5.4.3	Adsorption von Benzol.....	487
5.4.4	Adsorption von Acrolein.....	490
5.4.5	Reaktivität hydroxylierter CeO ₂ (111)-Oberflächen.....	495
5.4.6	Reduzierbarkeit bei erhöhten Temperaturen.....	496
5.4.7	Erhöhung der Reaktivität durch der CeO ₂ -Oberfläche durch Sauerstofffehlstellen.....	498
5.4.8	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Adsorption auf stöchiometrischen und modifizierten CeO ₂ (111)-Oberflächen	500
5.5	Adsorption und Wechselwirkung an Pd bzw. Pt/CeO ₂ (111) Modellkatalysatoren.....	503
C 6	Zusammenfassung.....	511
6.0	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	511
6.1	Übertragung der Ergebnisse auf reale Katalysatoren.....	518
6.2	Ausblick.....	520
	Literatur.....	523
	Liste der Abbildungen.....	538
	Liste der Tabellen.....	553
	Anhang I.....	555
	Anhang II.....	567
	Danksagung.....	571
	Tagungsbeiträge.....	574
	Veröffentlichungen.....	578

Teil 1

Einleitung

In den letzten Jahrzehnten ist die Bedeutung der „Seltene Erden“-Elemente für Anwendungen in der Hochtechnologie und bezüglich des Klimaschutzes stetig gestiegen.

Heutzutage werden „Seltene Erden“-Elemente für sehr vielfältige und sehr spezielle Anwendungen, bei denen diese oft auch nicht substituierbar sind, eingesetzt. Aufgrund der sehr unterschiedlichen und vielfältigen nuklearen, metallurgischen, katalytischen, elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften sind diese Elemente essentiell für die hochentwickelten Volkswirtschaften [02USG1]. Die Anwendung reicht von der einfachen Anwendung als Poliermittel über die Anwendung in Katalysatoren bis hin zur in Zukunft sehr bedeutenden Anwendung als Hochtemperatursupraleiter. Viele Anwendungen der seltenen Erden sind sehr speziell, führen aber dadurch zu einer sehr hohen Wertschöpfung. So wird zum Beispiel Europium in Flüssigkristallbildschirmen und Farb-Kathoden-Röhren verwendet, wobei hierfür kein Ersatzmaterial bekannt ist. Ebenso sind zum Beispiel die Glasfaserkabel zur optischen Übertragung von Daten (Nobelpreis Physik 2009, Charles, Kuen Kao), wie sie für die schnelle Datenübertragung via Internet heutzutage unersetzlich sind, mit Erbium dotiert, welches als Laserverstärker wirkt. Die meisten „Seltene Erden“ werden in der Industrie nur in sehr kleinen Mengen verbraucht. Das in der vorliegenden Arbeit behandelte Cer hingegen ist das am häufigsten verwendete „Seltene Erden“-Element. Es wird im großen Maßstab hergestellt und ist deshalb auch das preiswerteste „Seltene Erden“-Metall. Metallisches Cer kostet zurzeit auf den Rohstoffmärkten ca. 200 US\$/kg, wohingegen das sehr viel seltenere Europium oder Lutetium 5000 - 10000 US\$/kg kostet.

Die Bedeutung und der Nutzen der „Seltene Erden“ für die Weltökonomie kann anhand der in Abbildung 1.1.1a dargestellten Weltjahresproduktion an „Seltene Erden“ verdeutlicht werden.

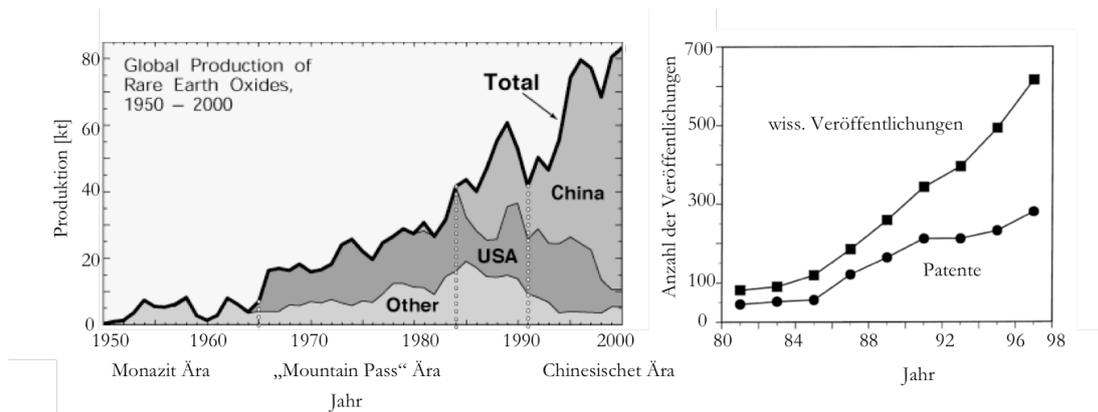


Abbildung 1.1.1 a) Weltjahresproduktion an „Seltene Erden“ [02USG1], b) Veröffentlichungen und Patente zum Thema Cer [99Tro1].

Seit der Entdeckung 1794 werden bis in die späten 50er Jahre „Seltene Erden“ nur in kleinen Mengen industriell abgebaut, weil sie nur für sehr wenige Anwendungen von Interesse waren. Im Zuge des einsetzenden Computer- und Hochtechnologie-Zeitalters steigt seit 1965 die Weltjahresproduktion stetig aufgrund der immer neuen und spezialisierteren Anwendungsmöglichkeiten an. Zwischen 1965 und 1985 wurden die meisten „Seltene Erden“ im sogenannten „Mountain-Pass“-Gebiet in Kalifornien abgebaut und die USA hatten eine monopolartige Stellung bei der Herstellung der „Seltene Erden“. Der Verbrauch an „Seltene Erden“ steigt auch heute noch kontinuierlich an, aber die Vorkommen in den USA neigen sich dem Ende zu. Seit Anfang der 90er Jahre hat sich China zum Hauptlieferant für „Seltene Erden“ entwickelt. Diese Monopolstellung von China birgt auch eine große Gefahr für die Weltwirtschaft, da diese „Seltene Erden“ in deren Anwendungen oft unsubstituierbar sind. Die Anwendungen von „Seltene Erden“ in der Industrie steigen zwar schon seit Mitte der 60er Jahre steil an. Mit der systematischen Erforschung, um ein tieferes Verständnis der bei „Seltene Erden“ auftretenden Prozesse zu erhalten, ist aber erst Anfang der 80er Jahre begonnen worden. So zeigt sich, dass die Anwendungen aufgrund von systematischen Verfeinerungsverfahren oft schon sehr weit fortgeschritten sind, ohne ein detailliertes, wissenschaftlich fundiertes Verständnis für die Eigenschaften und ablaufenden Prozess zu haben. In Abbildung 1.1.1.b ist die Anzahl der Veröffentlichungen und Patente, die sich mit cerhaltigen Materialien, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, beschäftigen, dargestellt. Bis Anfang der 90er Jahre gab es nur ca. 100 Veröffentlichungen und Patente bezüglich Cer enthaltender Materialien pro Jahr, obwohl cerhaltige Materialien schon lange in Anwendungen in der Industrie benutzt wurden [99Tro1]. Erst Anfang dieses Jahrtausends ist die Zahl der Veröffentlichungen, die sich mit Untersuchungen an cerhaltigen Materialien beschäftigen, auf über 1000 pro Jahr gestiegen. 2006 lag sie bei 1300 Veröffentlichungen pro Jahr [09Sci1]. Dies zeigt zum einen, dass das wissenschaftliche Verständnis dem Einsatz von cerhaltigen Materialien hinterher hinkt. Durch stochastische Verfeinerungsverfahren ist oft nur eine rein phänomenologische Verbesserung der Prozesse und der Anwendungen in der Industrie erreicht worden. Ein detailliertes Verständnis liegt aber bis jetzt noch nicht vor, mit dem zum Beispiel im Bezug auf die Katalyse ein Katalysatordesign von Grund auf erreicht

werden kann. Zum anderen zeigt dies aber auch, dass die cerhaltigen Materialien wegen deren vielfältigen Eigenschaften auch sehr interessante Forschungsgegenstände darstellen. Es ist ein Forschungsgebiet, das zurzeit sehr aktuell ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden cerbasierte Materialien untersucht. Das Element Cer hat einen sehr weiten Anwendungsbereich und wird auch für sehr spezielle Anwendungen dringend benötigt. Dieser reicht von Anwendungen des Ceroxids als Schleifmittel, Anwendungen in der Herstellung von magnetischen Schichten, von korrosionsbeständigen und pyrophoren Legierungen, Anwendungen im Bereich von elektronischen Komponenten, in der Halbleiterindustrie, in Kommunikationssystemen, DVDs und Speichermedien bis hin zur Anwendung in der Katalyse und in Abgaskatalysatoren in der Automobilindustrie. In dieser Arbeit sind die cerbasierenden Materialien in Bezug auf deren katalytische Eigenschaften untersucht worden.

Die umsatz- und mengenmäßig größte Anwendung hat das Cer als Zusatzstoff in Katalysatoren. Hier kann es als Ceroxid, als Zusatz von bis zu 15 % zu einer höheren Performance der Katalysatoren beitragen. Diese Ceroxide sind sowohl aufgrund der hohen Sauerstoffmobilität als auch aufgrund des leichten Wechsels der Oxidationsstufe des Cers von Ce^{4+} zu Ce^{3+} sehr interessant in der Anwendung. Diese Eigenschaften führen zum spezifischen Einsatz in diesen Katalysatoren.

Die Katalyse ist für die Produktion und Herstellung von Stoffen für die Weltökonomie von sehr wichtiger Bedeutung. Nach Schätzungen der „*North American Catalysis Society*“ hängen in den Industriestaaten 15 - 20 % des BIP direkt oder indirekt von der Katalyse ab [04Deg1]. Die gewaltige Hebelwirkung der Katalysatoren lässt sich anhand von Zahlen verdeutlichen. Der Wert der Produkte, die durch katalytische Prozesse hergestellt werden, liegt pro Jahr bei ca. 5000 Mrd. €. Der Katalysatormarkt hat dagegen nur ein Volumen von 12 Mrd. €. Dies zeigt, dass mit wenig Kapitaleinsatz aufgrund der Verwendung von Katalysatoren eine hohe Wertschöpfung entsteht. Unter dem im allgemeinen herrschenden Konkurrenz- und Kostendruck sowie den Anforderungen an den Klima- und Umweltschutz ist es heutzutage nötig, sehr effektive und hoch spezielle Katalysatoren zu entwickeln, die die Zielvorgaben erfüllen können. Schlüsselfaktoren sind bei diesen Katalysatoren eine hohe Effizienz, ein hoher Umsatz sowie eine hohe Raumzeitausbeute, sodass in kurzer Zeit möglichst viel Produkt hergestellt werden kann. Des Weiteren ist eine hohe Selektivität wichtig. Zum einen soll nur das gewünschte Zielprodukt alleine entstehen und keine anderen Nebenprodukte, um Kosten für einen Trennungsprozess und Kosten des Edukts zu sparen, weil bei hoher Selektivität weniger Edukt gebraucht wird. Zum anderen ist diese hohe Selektivität auch zur Vermeidung von Müll und anderen Emissionen wichtig, da die Entsorgungskosten heutzutage sehr hoch sind und es gilt die Umweltschutzaufgaben im Rahmen des Kyoto-Protokolls zu erreichen. Ebenso muss die Stabilität des Katalysators sehr hoch sein und die Reaktion am besten bei sehr niedrigen Temperaturen ablaufen, da dies ebenso immense Einsparungseffekte an Energiekosten ermöglicht. Diese Anforderungen sind im Allgemeinen nur mit hochkomplexen Katalysatoren zu erreichen. Mit diesen soll aus einem preiswert eingekauften Edukt am besten zu 100 % ein Produkt entstehen, bei dem hohe Verkaufserlöse erzielt werden können. Meist sind heutzutage die benutzten Katalysatoren durch rein phänomenologische Screening-Verfahren hergestellt, bei

denen ein bekannter Katalysator durch Zusatz von neuen unterschiedlichen Zusätzen und Mengen an Zusätzen verändert wurde und systematisch auf die Änderung der Zielvorgabe geprüft wurde. Hierzu gibt es heutzutage eine Reihe von stochastischen Verfeinerungsmethoden. Ein tiefgreifendes Verständnis der einzelnen Reaktionsschritte und der Reaktionswege, die in diesen Katalysatoren eine Rolle spielen, ist meist nicht erreicht. Dieses Verständnis will die Oberflächenforschung durch Untersuchung von sogenannten Modellkatalysatorsystemen erreichen. Um eine Beziehung von der Struktur der Katalysatoren zu deren Reaktivität aufstellen zu können, ist es notwendig, diese oft hochkomplexen, mehrkomponentigen Katalysatoren erst einmal radikal zu vereinfachen und dann wieder Stück für Stück komplizierter zu machen, um bei den Studien auch der erhöhten Komplexität der realen Katalysatoren Rechnung zu tragen. Deshalb wird im sogenannten „*Surface Science Approach*“ im Allgemeinen der Weg beschritten, die Untersuchungen zur Adsorption und Reaktivität von Molekülen zuerst an sehr einfachen Einkristalloberflächen durchzuführen [05Lib1] [X03Cho1]. Auf diesen Oberflächen kann dann eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung aufgestellt werden. Nachdem dann das Reaktionsverhalten auf diesen Einkristalloberflächen bekannt ist, können kompliziertere Oberflächen und sogenannte Modellkatalysatoren hergestellt werden, die noch so einfach sind, dass deren Geometrie und Struktur sehr gut bekannt ist, aber auch schon so komplex, dass diese starke Analogien zu realen Katalysatorsystemen aufweisen. So ist es an diesen noch möglich, eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung auf den Modellkatalysatorsystemen aufzustellen, die dann in der realen Katalyse zu einem systematischen gezielten Katalysatordesign aufgrund des mikroskopischen Verständnisses führen.

Im Allgemeinen handelt es sich bei heterogenen Katalysatoren oft um sogenannte Edelmetall-Oxid-Katalysatoren. Ein Edelmetall ist auf einem Oxidfilm geträgert. Somit wird für diese Edelmetallpartikel ein hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis erreicht, da nur an der Oberfläche die Reaktion mit den adsorbierten Molekülen stattfinden kann. Die Oxidunterlagen spielen bei der Reaktion oft keine Rolle, sondern dienen nur als Träger.

Die in dieser Arbeit untersuchten Ceroxide hingegen spielen im Bezug auf die Katalyse nicht nur eine Rolle als Träger, sondern nehmen auch aktiv an der Reaktion teil. So werden Ceroxide zum Beispiel als Additive im Katalysator in Automobilen benutzt, da diese eine gute Fähigkeit haben, Sauerstoff in sauerstoffarmen Zyklen abzugeben und in sauerstoffreichen Zyklen zu speichern. Somit tragen sie zu einer hohen Effektivität bei der sogenannten DeNO_x-Reaktion (1.1.2), der vollständigen Umsetzung von CO zu CO₂ unter Reduktion der umweltschädlichen Stickoxide NO_x zu N₂, bei.



Die Fähigkeiten der Ceroxide in Bezug auf die katalytischen Eigenschaften hängen prinzipiell mit der leichten Reduzierbarkeit und der erhöhten Sauerstoffmobilität, die selbst schon bei moderaten Temperaturen beobachtet wird, zusammen. Dies ist im leichten Wechsel der

Oxidationsstufe von Ce^{4+} zu Ce^{3+} bedingt sowie in der CaF_2 -Fluoritstruktur, in der sie kristallisieren.

In dieser Arbeit wurden die katalytischen Fähigkeiten von Ceroxid basierten Edelmetallkatalysatoren detailliert untersucht. Hierzu wurden, wie es im „*Surface Science Approach*“ üblich ist, alle im Bezug auf den katalytischen Prozess von Pt- oder Pd-Ceroxid basierten Katalysatorsystemen relevanten Oberflächen einzeln in Bezug auf die Reaktivität und Wechselwirkungen mit charakteristischen organischen Molekülen untersucht. Als charakteristische organische Moleküle wurden in dieser Arbeit CO, Ethen, Benzol und Acrolein, das einfachste ungesättigte Aldehyd untersucht. Es wurden Untersuchungen an Pt(111)-Oberflächen, Pt_xCe -Legierungsoberflächen, metallischen Cer-Filmen, $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, durch Hydroxylierung oder mit Sauerstoffdefekten modifizierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sowie Modellkatalysatoren, Pd-Clustern auf CeO_2 -Oberflächen und inversen Modellkatalysatoren, $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln auf Pt(111)-Oberflächen durchgeführt. Die Struktur dieser Oberfläche wurde in dieser Arbeit detailliert charakterisiert. Somit ist es möglich, eine Struktur-Reaktivitäts-Beziehung dieser im Bezug auf die Edelmetall-Ceroxid Katalysatoren relevanten Oberflächen aufzustellen. Somit kann man zu einem detaillierten Verständnis der im katalytischen Prozess ablaufenden mikroskopischen Prozesse sowie Reaktionswege gelangen.

Durch die Steigerung der Komplexität bis hin zu den sogenannten Modellkatalysatoren und inversen Modellkatalysatoren kann ein vertieftes fundamentales Verständnis der ablaufenden Prozesse bei Ceroxid basierten Katalysatoren erreicht werden.

Durch dieses fundamentale Verständnis, wie es durch den „*Surface Science Approach*“ erreicht werden soll, kann es in Zukunft möglich sein, ein Katalysatordesign zu erreichen und im einfachsten Falle die katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren mittels Computer vorauszuberechnen, ohne dass aufwendige und kostenintensive „Screening“-Verfahren angewendet werden müssen. Ziel dieses Verständnisses ist es, Katalysatoren gezielt mit den vorher festgelegten Anforderungen herzustellen, sodass die Kosten für die Katalysatorentwicklung sinken und gleichzeitig die Schlüsselfaktoren, die die industrielle Anwendung erfordert, weiter gesteigert werden können.

Die Bedeutung der katalytischen Prozesse und die starke Hebelwirkung des Werts der hergestellten Produkte im Vergleich zu den Kosten der Katalysatoren zeigt die Bedeutung der systematischen Erforschung der Katalysatoren in Bezug auf die Wirtschaftsleistung von modernen Volkswirtschaften. Nur durch dieses Wissen ist es auch in Zukunft möglich, zu den führenden hochentwickelten Staaten zu gehören und zu einem auch zukünftigen Wohlstand der Bevölkerung und zu einem Schutze des Klimas für ein lebenswertes Leben beizutragen.

A

Theoretischer Teil

2 Struktur und Reaktivität

2.0 Heterogene Katalyse

Heutzutage spielt bei mehr als 90 % aller weltweit hergestellten Produkte die Katalyse eine Rolle [X97Tho1], [X03Cho1]. Auf dem Weg der Herstellung oder Verfeinerung bis diese beim Verbraucher angekommen sind, haben sie verschiedene katalytische Prozesse durchlaufen. So werden Nahrungsmittel, Kraftstoff, Medikamente und Baumaterialien meist in Prozessen hergestellt, in denen die Katalyse eine entscheidende Rolle spielt. Gerade in Zeiten, in denen eine Diskussion um den Treibhauseffekt und eine Erderwärmung eine starke Präsenz in den Medien hat und deren Folgen in der Gesellschaft kontrovers diskutiert werden, ist ein ressourcenschonender und energieeffizienter Umgang bei der Herstellung verschiedener Produkte unausweichlich. Auch die weiter stark wachsende Erdbevölkerung zwingt zu einer effizienten Nutzung von Nahrungsmitteln, deren Herstellung ohne eine große Menge an unerwünschten Nebenprodukten erreicht werden muss. Durch die Katalyse ist neben einem verminderten Energieverbrauch eben auch eine Vermeidung von Müll zu erreichen, da heute durch hochkomplexe und vielseitige Katalysatoren eine exzellente Selektivität erreicht werden kann.

Schon im Jahre 1782 beobachtete der schwedische Chemiker *CARL WILHELM SCHEELE* (1742-1786) bei der Verseifung und Esterbildung durch Mineralsäuren eine Beschleunigung der Reaktion durch katalytische Effekte [09Wik1], [42Wal1]. Erstmals wurde die Katalyse als systematisches Phänomen von *HUMPHRY DAVID* bei der Entwicklung einer benzinbetriebenen Grubenlampe erkannt [X97Tho1, und Referenzen darin]. Erst in der Folgezeit wurde die Katalyse als Konzept systematisch untersucht, wobei der schwedische Chemiker

JÖNS JAKOB BERZELIUS (1779-1848) für die Oxidation von Schwefeldioxid an einem glühenden Platindraht im Jahre 1836 den Begriff "Katalysis" einführte. Er erkannte: "Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre bloße Gegenwart, nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei dieser Temperatur schlummernden Reaktionseigenschaften zu erwecken vermögen..." [09Wik1].

Dieser Satz kann als Entstehung des Konzeptes der Katalyse gesehen werden. Ein Katalysator beschleunigt eine chemische Reaktion und wird bei dieser selber nicht verbraucht, sondern bleibt selbst erhalten. Durch die Beschleunigung eines gewünschten Reaktionsweges kann ein ungewollter Reaktionsweg verhindert werden; die Selektivität kann zu Gunsten des gewünschten Produktes verschoben werden. Durch diese katalytischen Eigenschaften kann sowohl Energie, als auch Müll eingespart werden und die sogenannte Raumzeitausbeute erhöht werden. Meistens werden die einzelnen katalytischen Schritte in einem Katalysezyklus dargestellt. Am Anfang und am Ende des Kreislaufes steht der reine Katalysator, in verschiedenen Schritten finden verschiedenen Reaktionen statt, wobei Moleküle auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren oder desorbieren, wie es für zwei Moleküle A und B die zum Produkt P reagieren in Abbildung 2.0.1 schematisch dargestellt ist.

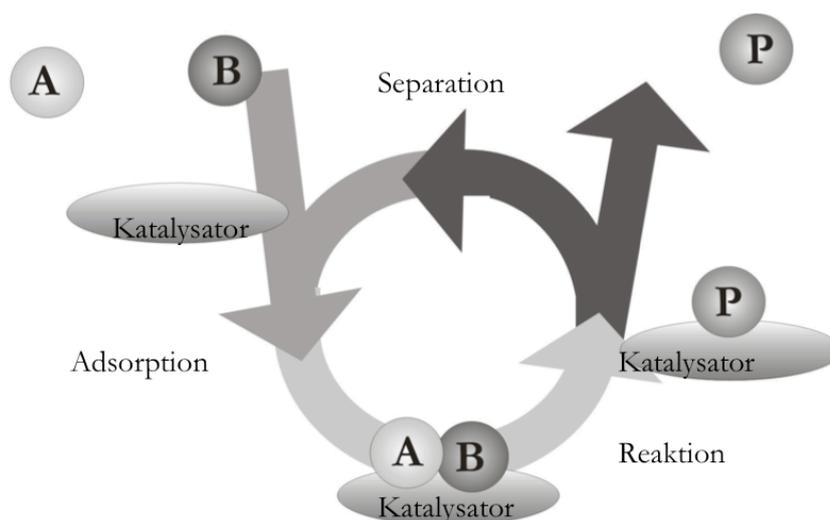


Abbildung 2.0.1: Konzept des Katalysators; Katalysezyklus (nach [X03Cho1]).

Nach Adsorption auf der Oberfläche kann eine Reaktion auftreten. Entweder geschieht dies durch Umwandlung des adsorbierten Moleküls selbst, weil der Katalysator die Energiebarriere für eine Reaktion senkt oder durch den Zusammenstoß zweier Moleküle, die zu einem neuen Molekül führen. Beispiel für ersteren Typ wäre eine Dehydrierungsreaktion, wobei die zwei C-H Bindungen eines adsorbierten Moleküls gespalten werden und ein ungesättigtes Molekül entsteht. Beispiel für letzteren Reaktionstyp wäre eine Oxidation von CO zu CO₂ mittels adsorbiertem Sauerstoff.

In der globalen Produktion spielen die in Tabelle 2.0.1 dargestellten Prozesse, die heterogen katalysiert werden, die wichtigste Rolle [X03Cho1].

Tabelle 2.0.1: Heterogen katalysierte Prozesse, die in der Industrie global eine wichtige Rolle spielen (nach [X03Cho1]).

Reaktion	Katalysator
Katalytische Crackung von Öl	Zeolite
Hydrotreating von Öl	Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W
Reformierung von Rohbenzin	Pt, Pt-Re, Pt-Ir
Alkylierung	H ₂ SO ₄ , HF, Feststoff Säuren
Polymerisation von Ethen, Propen	Cr, TiCl _x /MgCl ₂
Epoxidation von Ethen	Ag
Herstellung von Vinylchlorid	Cu
Dampfreformierung zu CO und H ₂	Ni
Wassergasreaktion	Fe(oxid), Cu-ZnO
Methanisierung	Ni
Ammoniaksynthese	Fe
Ammoniakoxidation zu NO/NO ₃	Pt-Rh
Acrylnitril aus Propen und NH ₃	Bi-Mo, Fe-Sb(oxide)
Hydrierung von Pflanzenölen	Ni
Schwefelsäure	V(oxide)
Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen (Autoabgas)	Pt, Pd, CeO _x
Reduktion von NO _x (Abgas)	Rh, VO _x , CeO _x

Die dominierende Reaktion ist das katalytische Cracken von Erdöl zur Herstellung von Benzin, aber auch die Herstellung von Ammoniak zur Weiterverarbeitung zu Düngemitteln mittels des bekannten Haber-Bosch Verfahrens spielt eine große Rolle. Ebenso spielen die katalytischen Prozesse, die im Automobilkatalysator auftreten, eine wichtige Rolle, die Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen zu CO₂ [03Ber1] und die Reduktion von Stickoxiden NO_x zu N₂ [03Mil1], [99Trov1]. Gerade hier zeigt sich die Fähigkeit, die von modernen Katalysatoren gefordert ist, dass sie zum einen eine Oxidationsreaktion und zum anderen auch eine Reduktionsreaktion katalysieren ohne dabei lange Lebensdauern haben. Gerade in diesem Bereich spielt das in dieser Arbeit beschriebene Ceroxid und ceroxidbasierte Edelmetallkatalysatoren eine bedeutende

Rolle, denn Ceroxid ist als reaktives Oxid in der Lage, CO und Kohlenwasserstoffe zu CO₂ zu oxidieren und NO_x zu N₂ zu reduzieren [99Trov1] [84Yao1] [04Djé1]. Es kann im Gegensatz zu anderen verwendeten Oxiden hervorragend Sauerstoff speichern und auch wieder abgeben und wird hier deshalb mit bis zu 15% als Promotor benutzt.

Neben den Reaktionen sind in Tabelle 1 auch die im Allgemeinen verwendeten aktiven Komponenten der jeweiligen Katalysatoren dargestellt. Meist sind dies Edelmetalle wie Pd, Pt, Rhodium oder Edelmetallegierungen. Die Art des Metalls hängt von den entsprechenden Anforderungen ab. Oft wird eine Verbesserung der Selektivität oder der Stabilität des Katalysators durch rein stochastische Verfeinerungsverfahren erzielt. Die Zusammensetzung des vorhandenen Katalysators wird verändert und danach im Modellreaktor untersucht, ob diese veränderte Zusammensetzung der zu verbessernden Zielvorgabe gerecht wird. Diese Verfeinerung und Optimierung wird so lange angewandt, bis die gewünschten Eigenschaften in den vorgegebenen Grenzen erreicht wurden. Durch systematische Verfeinerungsverfahren haben die heute benutzten Katalysatoren eine extrem hohe Selektivität. Diese Verfeinerungen führen aber auch zu hochkomplexen Systemen, die aus vielen Oxid- und Metallkomponenten bestehen. Ein umfassendes systematisches Verständnis der einzelnen, in diesen komplexen Katalysatoren ablaufenden Prozesse und Reaktionen, besteht oft nur rudimentär oder gar nicht.

Ziel der Oberflächenforschung ist es, ein tiefgreifendes Verständnis der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen und Schritte zu erreichen [91Bon1], [01Fre1], [05Lib1], [97Cam1], [98Hen1], [04Hei1], [97Bor1], um basierend auf diesen Erkenntnissen gezielt neue Katalysatormaterialien zu entwickeln, deren Effizienz größer und deren Kosten geringer sind. Durch die Entwicklung der Ultrahochvakuumtechnologie Ende der 50er Jahre war es möglich geworden, hochreine Oberflächen ohne Kontaminationen von irgendwelchen die Reaktivität beeinträchtigenden Verunreinigungen aus der Umgebung zu untersuchen. Gleichzeitig sind auch eine ganze Reihe oberflächensensitiver Methoden entwickelt worden, wie sie in Kapitel 3 näher beschrieben werden, mit denen es möglich ist, einzelne Reaktionsschritte auf der Oberfläche adsorbierter Spezies sowie eine Charakterisierung der untersuchten Oberfläche zu erreichen. Dies kann zu einer Aufklärung von einzelnen an der Oberfläche auftretenden Prozessen führen, die in der Katalyse eine wichtige Rolle spielen. Um eine Beziehung von der Struktur der Katalysatoren zu deren Reaktivität aufstellen zu können, ist es notwendig, diese oft hochkomplexen mehrkomponentigen Katalysatoren erst einmal radikal zu vereinfachen und dann wieder Stück für Stück komplizierter zu machen, um bei den Studien auch der erhöhten Komplexität der realen Katalysatoren Rechnung zu tragen. Deshalb wird im sogenannten „*Surface Science Approach*“ im Allgemeinen der Weg beschritten, die Untersuchungen zur Adsorption und Reaktivität von Molekülen zuerst an sehr einfachen Einkristalloberflächen durchzuführen [05Lib1] [X03Cho1]. Dies kann für die verschiedenen Oberflächen, zum Beispiel die Oberflächen mit (111)-, (110)- oder (100)-Terminierung kubisch dicht gepackter Metalle gemacht werden. Nachdem nun diese Eigenschaften untersucht worden sind, wird in einem nächsten Schritt bei der Erforschung der Reaktionsmechanismen die Komplexität erhöht und zu gestuften Flächen oder Metallclustern, die verschiedene Oberflächenfacetten aufweisen, übergegangen. Wenn dann auch die Adsorptions- und Reaktivitätseigenschaften hier hinreichend gut bekannt sind, kann eine weitere Komplexitätssteigerung des Systems zum

Beispiel durch Einführung von oxidischen Trägermaterialien zu einem Verständnis der in realen Katalysatoren ablaufenden Prozesse führen. Es ist aber immer zu berücksichtigen, dass die Adsorptionsexperimente und die Experimente zur Wechselwirkung der verschiedenen Moleküle meist im UHV stattfinden. Es ist deshalb nicht so ohne weiteres möglich, diese Prozesse direkt mit den Normaldruckbedingungen in Verbindung zu bringen, da bei Atmosphärendruck andere Reaktionswege und Mechanismen bevorzugt werden können [06Ma1] [01Zae1]. Deshalb ist es heute „*state of the art*“, ebenfalls Experimente an diesen wohl definierten Modellkatalysatoroberflächen unter Normaldruckbedingungen durchzuführen [05Rup1]. Dieses Forschungsgebiet erfreut sich stark wachsender Bedeutung. Die manchmal schlechte Vergleichbarkeit der Wechselwirkung von Molekülen mit Einkristalloberflächen unter UHV-Bedingungen mit der an Realkatalysatoren unter realistischen Bedingungen ist mit den Begriffen „*materials-*“, beziehungsweise „*pressure-gap*“ beschrieben worden [06Hau1]. Im Gegensatz zu den einfachen Metalleinkristalloberflächen bestehen die meisten Katalysatoren, die sogenannten Edelmetall-Trägerkatalysatoren aus Metallpartikeln, die auf einer Oxidoberfläche geträgert sind [05Lib1], [98Hen1], [01Fre1], [00Fra1]. Diese Edelmetallpartikel sind sehr klein, meist 1-10 nm im Durchmesser, und haben ein großes Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis. Da der katalytisch aktive Teil die Oberfläche des Edelmetalls ist, wird nur wenig Material des Edelmetalls im Inneren verschwendet, welches nicht katalytisch aktiv ist. Zusätzlich zeigen aber diese kleinen Agglomerate oft auch auf Quanteneffekte zurückzuführende, von großen Teilchen abweichende Eigenschaften, die die katalytische Aktivität beeinflussen und verändern. Diese Diskrepanz zwischen Untersuchungen an Einkristallobeflächen und diesen winzigen Clustern wird als „*materials-gap*“ beschrieben, und zeigt, dass es wichtig ist, ebenfalls Untersuchungen an solchen kleinen wohldefinierten Edelmetallclustern durchzuführen. Mit dem „*pressure-gap*“ ist der Effekt beschrieben, dass die meisten katalytischen Prozesse nicht unter Vakuumbedingungen ablaufen, sondern unter höheren Drucken, welches auch zu einer veränderten Reaktivität führen kann.

Im Allgemeinen werden zum Verständnis der im Katalysator ablaufenden Prozesse Untersuchungen an sogenannten Modellkatalysatorsystemen durchgeführt. Durch Bestimmung und Untersuchung der aktiven Zentren der Adsorption an verschiedenen auf der Oberfläche vorhandenen atomaren Ensembles sowie die Abhängigkeit der Reaktivität von der elektronischen Struktur der Modellsysteme kann man zu einem tiefen Verständnis der einzelnen Reaktionsschritte gelangen. Dies kann darauf aufbauend ein gezieltes Design von effektiveren und neuartigen Katalysatormaterialien ermöglichen. Zurzeit ist die Methode der Verfeinerung von Katalysatoren der systematischen Verbesserung bei Kenntnis der zugrundeliegenden Mechanismen noch weit überlegen, aber gerade in den letzten Jahren kann die systematische Verbesserung von Katalysatoren immer größere Bedeutung erlangen, da die Verbindung von theoretischen Berechnungen durch leistungsstarke Computer mit experimentellen Untersuchungen zu einem immer besseren systematischen Katalysatordesign geführt hat, welches wünschenswerterweise die alte Methode des Katalysatordesigns durch stochastische Verfeinerung bald ablösen kann [X03Cho1].

Bei der Herstellung und Untersuchung von Modelledelmetall-Trägerkatalysatoren, wie es in dieser Arbeit für das System Pt/Pd-Ceroxid gemacht worden ist, wird im Allgemeinen der in Abbildung 2.0.2 dargestellte Weg beschrieben [05Lib1].

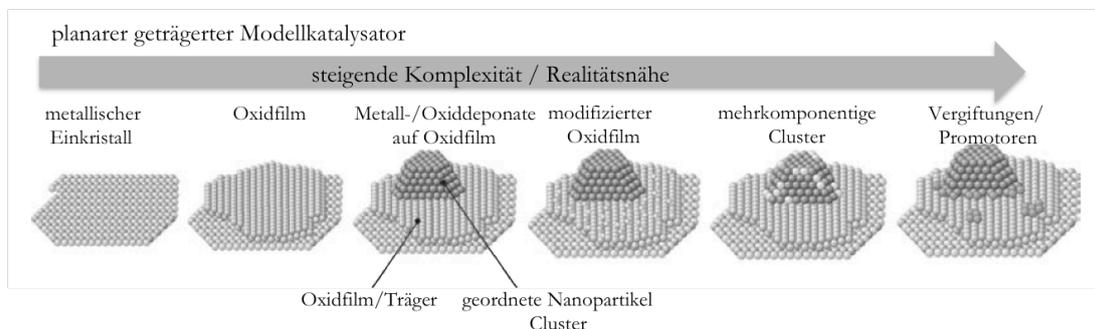


Abbildung 2.0.2: Herstellung von geträgerten Modellkatalysatoren nach dem sogenannten „Surface Science Approach“ [05Lib1].

Nach der Herstellung und der Charakterisierung von einkristallinen, wohlgeordneten und komplett geschlossenen Oxidoberflächen auf einem metallischen Einkristall, können auf diesem Oxidfilm Metallcluster deponiert werden. Diese können zum Beispiel durch Zulegen eines zweiten Metalls oder der gezielten Verunreinigung modifiziert werden, um ein reales Katalysatorsystem zu imitieren. Es kann aber auch das Oxid modifiziert werden (zum Beispiel durch Herstellung definierter Defekte) indem andere Promotoren oder Katalysatorgifte gezielt hinzugefügt werden, so dass die Steigerung der Komplexität hin zu realeren Systemen noch eine Struktur Reaktivitätsbeziehung zulässt. Der Vorteil dieses verbreiteten Verfahrens zur Herstellung von Modellkatalysatorsystemen ist, dass die Veränderungen der Oberfläche in einer kontrollierten Weise durchgeführt werden können und zugleich ein zu starker Anstieg der Komplexität verhindert wird, welches eine Zuweisung von Reaktivitäten, Adsorptionsplätzen, Wegen und Selektivitäten der verschiedenen Moleküle erschweren würde. Mit der steigenden Komplexität der Modellkatalysatorsysteme kann dann auf jeder Stufe zum einen eine Charakterisierung der Oberflächen nach geometrischer und elektronischer Struktur stattfinden, zum anderen können aber auch die Adsorption und Reaktivität von organischen Molekülen an all diesen Oberflächen untersucht werden und später Rückschlüsse auf Mechanismen an den verschiedenen Oberflächen gemacht werden. Angefangen von den reinen metallischen Einkristalloberflächen über die homogen gut geordneten Oxidoberflächen, über Defekte an diesen Oxidoberflächen hin bis zu den komplexeren Systemen, von auf diesen Oxiden deponierten Edelmetallclustern oder sogar Edelmetallegierungsclustern können Untersuchungen an diesen Oberflächen zur Wechselwirkung von Molekülen durchgeführt werden. Aufgrund der definierten elektronischen und geometrischen Struktur dieser Oberflächensysteme können dann die Reaktionswege und Mechanismen auf den verschiedenen Oberflächen und das Zusammenspiel der verschiedenen Oberflächen besser verstanden werden. Diese komplexen Modellkatalysatorsysteme zeigen ebenfalls oft zusätzliche auf den reinen Komponenten nicht beobachtete Phänomene. Für die in dieser Arbeit verwendeten Metalloxydkatalysatoren spielt hier der in der Literatur als SMSI-Effekt bekannte Effekt eine Rolle [96Uch1 und Referenzen darin]. Die Wechselwirkung von Oxidunterlage mit den

deponierten Metallclustern kann zu Effekten führen, die die Reaktionswege und die Reaktivität dieser Katalysatoren beeinflussen. Es kann eine Diffusion des Sauerstoffes der Oxidunterlage auf die Metallclusterdeponate stattfinden oder, durch sogenannte „spillover“-Prozesse des Sauerstoffes, auch eine Dekoration des Metalls mit dem Oxid. Diese Effekte sind bekannt und, wie im experimentellen Teil der Arbeit zu sehen, auch für die untersuchten Ceroxid-Filme von essentieller Bedeutung.

In dieser Arbeit sind ceroxidbasierte Modellkatalysatorsysteme untersucht worden. Es musste erst einmal eine Charakterisierung der einzelnen Oberflächen geschehen, um später den verschiedenen Oberflächengeometrien und Strukturen die verschiedenen Adsorptions- und Reaktionseigenschaften von verschiedenen charakteristischen Modellmolekülen zuordnen zu können. Diese Untersuchungen sollen zu einem tieferen Verständnis der einzelnen bei ceroxidbasierten Katalysatoren ablaufenden Prozessen führen. Bis jetzt sind in der Literatur keine modellkatalytischen Studien im eigentlichen Sinne bekannt. Die meisten in der Literatur bekannten experimentellen katalytischen Untersuchungen fanden an polykristallinen Ceroxid-Filmen statt oder an anderen nicht gut geordneten realen ceroxidbasierten Katalysatorsystemen [X01Trov1 und Referenzen darin], [92Yos1], [95Idr1], [96Har1], [96Stu1] [94Sug1], [95Idr1]. Neben einzelnen Untersuchungen der Wechselwirkung von Molekülen mit einkristallinen Ceroxid-Oberflächen, wie der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche [08Bes1], [06Zho1], [99Sio1] sind fast keine Untersuchungen an wohl definierten Modellkatalysatorsystemen bekannt, wo eine geordnete, komplett geschlossene Ceroxid-Oberfläche als Träger für Edelmetallcluster dient [06Wil1]. Im Gegensatz zu Aluminiumoxiden, die meistens als Trägermaterial eingesetzt werden und als inert in Bezug auf die katalytische Aktivität angesehen werden, ist von Ceroxiden in der angewandten Katalyse bekannt, dass diese als Promotor dienen und aktiv in das Reaktionsgeschehen eingreifen. Sie dienen meist als Sauerstoffspeicher, weil sie hervorragend Sauerstoff abgeben und aufnehmen können, da ein leichter Wechsel der Oxidationsstufen möglich ist. In der Oberflächenforschung sind bereits Modellkatalysatoren, die auf verschiedenen Oxidunterlagen basieren, hergestellt und untersucht worden. So kann man geschlossene und wohl definierte Oxidfilme von Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , NiO , Cr_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 herstellen [05Lib1], [00Cha1], [X94Hen1], [X08Ert1], [X06Lan1]. Ebenso sind die geometrischen und elektronischen Eigenschaften dieser Oxidfilme oft schon gut untersucht. Für modellkatalytische Studien an auf Al_2O_3 geträgerten Deponaten hat man schon eine extrem hohe Komplexität der untersuchten Modellsysteme erreicht, aber ist dennoch in der Lage, Aussagen über ihre Struktur und Reaktivität machen zu können. Für die meisten anderen Oxide ist die experimentelle Forschung oft noch nicht so weit vorangeschritten. Im Vergleich zu den ceroxidbasierten Modellkatalysatorsystemen sollen exemplarisch das unreaktive Al_2O_3 sowie das sehr reaktive TiO_x herausgehoben werden. Eine Abstufung aller einzelnen Oxide bezüglich deren Reaktivität kann ebenso gemacht werden. Es hat sich bei den modellkatalytischen Studien an wohl definierten, auf Al_2O_3 geträgerten Edelmetallkatalysatoren gezeigt, dass Al_2O_3 als inert angesehen werden kann. Es dient lediglich als Träger und trägt dazu bei, die Edelmetallcluster zu stabilisieren, damit ein hohes Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis erreicht werden kann. TiO_x hingegen gilt als sehr reaktives Oxid [02Rei1], [98Suz1], [03She1], [94Idr1], [06Zho1]. Neben Kupplungsreaktionen wurden auch aldolartige Reaktionen beobachtet, die auf die Basizität des Oxides zurückzuführen sind. So spielen generell bei der Reaktivität von

Oxidoberflächen in Bezug auf deren katalytische Eigenschaften die Basizität, die Reduzierbarkeit und die Sauerstoffmobilität eine entscheidende Rolle. Diese Aspekte sind für unterschiedliche Oxidoberflächen verschieden und führen zu unterschiedlichen Reaktionsmechanismen und Wegen. Ceroxid gilt als Oxid mit hoher Basizität und hoher Sauerstoffmobilität [96Mar1], deshalb ist es hierfür besonders wichtig, dass zusätzlich zu der Wechselwirkung von Molekülen mit den komplexen ceroxidbasierten Modellkatalysatoren ebenso Untersuchungen der Wechselwirkung von Molekülen mit der reinen Oxidoberfläche durchgeführt werden.

Für eine systematische Untersuchung der katalytischen Aktivität von ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren sind deshalb in dieser Arbeit eine ganze Reihe damit in Verbindung stehender Oberflächen untersucht worden, wie es in Abbildung 3 dargestellt ist.

Neben den reinen Edelmetalloberflächen, wie in dieser Arbeit Pd oder Pt, spielt sowohl die Bildung von Defekten, die Ordnung der Oxide, metallisches Cer, als auch die Legierungsbildung des Cers mit dem Edelmetall eine entscheidende Rolle, die die Reaktivität und die Selektivität der realen Katalysatoren entscheidend beeinflussen können. Darum sind in dieser Arbeit alle diese Systeme mittels der in Kapitel 3 beschriebenen Methoden, HREELS, AES, TPD und LEED untersucht worden. Zum einen sollte die Struktur der verschiedenen Oberflächen näher charakterisiert werden, damit eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung für verschiedene charakteristische Moleküle, die mit diesen Oberflächen in Wechselwirkung treten, gemacht werden kann. So war es möglich, die Adsorptionsgeometrien und an diesen Oberflächen auftretende Reaktionen einzelnen Strukturmerkmalen und elektronischen Effekten zuzuordnen.

Die Herstellung der verschiedenen Oberflächen fand, wie in Abbildung 2.0.3 zu sehen, immer auf einem Pt(111) Einkristall statt.

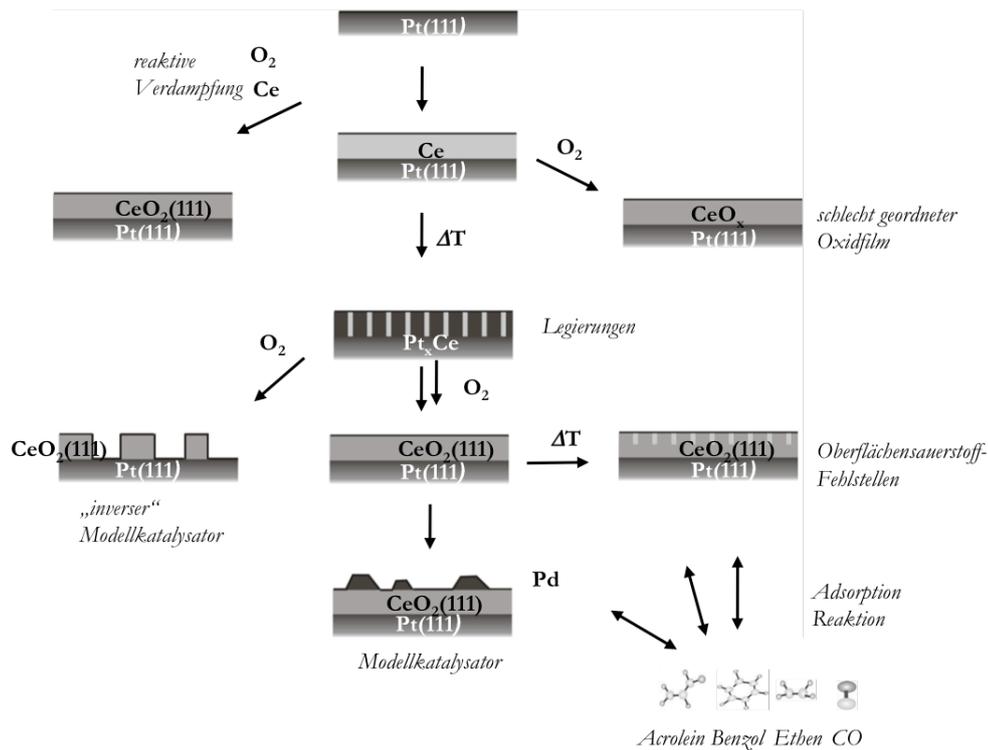


Abbildung 2.0.3: Die verschiedenen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Oberflächen.

Es wurden als ceroxidgetragene Modelledelmetallkatalysatoren Pt/Pd/Ce/CeO_x Systeme untersucht, wobei als Oxid verschiedene Ceroxid-Filme auf Pt(111) präpariert wurden. Für die Untersuchung der Reaktivität wurden als Metalle Pd/Pt oder metallische Cer verwendet. Auf der Pt(111)-Oberfläche wurde metallisches Cer deponiert und mit den zur Verfügung stehenden, oberflächensensitiven Methoden charakterisiert. Erhitzen dieser Cer-Filme führt zu einer Legierungsbildung. Es bilden sich wohlgeordnete Pt_xCe-Legierungsoberflächen aus. Auch die Legierungsbildung spielt im Katalysezyklus von ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren eine Rolle und kann die Reaktivität beeinträchtigen. Zur Herstellung von wohlstrukturierten und komplett geschlossenen Ceroxid-Filmen hat sich eine Präparationsmethode, die auf der Oxidation dieser Legierung beruht, als am besten geeignet herausgestellt. Nach der Oxidation der Legierungen ist der generierte Oxidfilm nicht komplett geschlossen, weshalb eine zweite Cer-Deposition mit nachfolgender Oxidation erst zu den wohlstrukturierten Oxidfilmen führt. So können, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, stöchiometrisch oxidierte, perfekte CeO₂(111)-Oberflächen hergestellt werden. Basierend auf diesen Oberflächen ist dann die Komplexität der Modellkatalysatoroberflächen weiter erhöht worden, wie ebenfalls in Abbildung 2.0.3 dargestellt. Zusätzlich zur Herstellung der wohlgeordneten Ceroxid-Oberflächen mittels der Route der Legierungsoxidation sind in dieser Arbeit ebenfalls andere Routen der Herstellung von Ceroxid-Filmen besprochen worden. Die, durch die Methoden der reaktiven Verdampfung von Cer in Sauerstoffatmosphäre, der Adsorption und Oxidation der metallischen Cer-Filme sowie der Legierungsoxidation hergestellten Ceroxid-Filme, wurden in dieser Arbeit hinsichtlich deren Struktur, Oxidationszustand, Ordnung und Oberflächenbedeckung verglichen. Die beste

Methode zur Herstellung von $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, die Legierungsoxidation wurde dann im Weiteren für die Herstellung und Modifizierung der Modellkatalysatoroberflächen verwendet. Eine höhere Komplexität und eine Modifizierung der Oberflächen wurde mit verschiedenen Methoden erreicht. Durch Oxidation von Pt_xCe -Legierungen mit einem niedrigen Cer-Anteil konnten sogenannte inverse Modellkatalysatoren hergestellt werden. Unter inversen Modellkatalysatoren versteht man ein Oxiddeponat auf einer geordneten Metalloberfläche, also genau den umgekehrten Fall wie beim normalen Modellkatalysator, ein Metalldéponat auf einem Oxidfilm. Diese inversen Modellkatalysatoren sind $\text{CeO}_2(111)$ -Oxidflächen, die als Inseln auf dem $\text{Pt}(111)$ -Kristall aufwachsen. So kann die Wechselwirkung von Molekülen mit diesem inversen Katalysator ebenfalls mit der Reaktivität eines normalen Modellkatalysatorsystems, in diesem Fall geordnete Pd-Cluster auf einer stöchiometrischen defektfreien CeO_2 -Oberfläche, verglichen werden. Ebenso wurde Pd auf die komplett geschlossenen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen aufgedampft, um Untersuchungen an diesen Modellsystemen durchführen zu können. Als weitere Möglichkeit zur Modifizierung der Ceroxide ist in dieser Arbeit die Methode des Erhitzens zur Erzeugung von Sauerstofffehlstellen benutzt worden. Nach Erhitzen auf 1000 K bilden sich Oberflächensauerstofffehlstellen auf dieser $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche, welche ebenfalls im realen katalytischen Geschehen eine Rolle spielen und die Reaktivität der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen verändern. Alle diese verschiedenen Oberflächen sind in dieser Arbeit mit den zur Verfügung stehenden Methoden charakterisiert worden und es ist nun möglich, diese reproduzierbar herzustellen. Da alle diese verschiedenen Oberflächen im katalytischen Prozess von ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren eine Rolle spielen, ist die Wechselwirkung mit verschiedenen organischen Modellmolekülen an diesen Oberflächen untersucht worden. Als Modellmoleküle wurden vier verschiedene charakteristische Moleküle verwendet, die exemplarisch für die verschiedenen Klassen an organischen Molekülen dienen sollen: Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, organische Verbindungen, die Sauerstofffunktionalitäten enthalten, in diesem Fall eine Aldehydfunktion sowie das in der Oberflächenforschung routinemäßig verwendete CO. So wurden als Moleküle Ethen als Beispiel für ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Benzol als Beispiel für aromatische Kohlenwasserstoffe, Acrolein (Propenal) als Beispiel für Kohlenwasserstoffe mit einer Sauerstofffunktionalität, in diesem Falle einer Aldehydfunktion sowie CO untersucht.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich im Allgemeinen in 4 Teile. So werden in diesem 2. Kapitel die theoretischen Grundlagen sowie der aktuelle Stand der Forschung und Konzepte bezüglich der verschiedenen untersuchten Oberflächen dargestellt. Es wird das Konzept der Wechselwirkung von organischen Molekülen mit Oberflächen erläutert und im Zuge dessen auch auf die theoretische Berechnung von Schwingungsspektren von an der Oberfläche adsorbierten organischen Spezies als Fingerprintmethode sowie die charakteristischen Eigenschaften der verschiedenen Edelmetalle Pt und Pd im Vergleich zu deren Gruppennachbarn sowie deren veränderte Reaktivität aufgrund der Legierungsbildung mit anderen Metallen eingegangen. Strukturmodelle der Pt_xCe sowie der Ceroxide werden anhand bekannter Festkörperstrukturen diskutiert. Des Weiteren wird das Konzept des sogenannten

SMSI-Effektes vorgestellt, der aufgrund von Wechselwirkungen des Oxides mit dem auf der Oberfläche deponiertem Edelmetall entsteht.

Im folgenden 3. Kapitel werden dann die verwendeten experimentellen Verfahren beschrieben. Es werden die theoretischen Grundlagen eingeführt sowie spezielle, für die vorliegende Arbeit wichtige Eigenschaften und Grenzen der jeweiligen Messmethode diskutiert.

Die sich anschließenden Teile 4 und 5 beschäftigen sich dann mit den experimentellen Ergebnissen, bevor im 6. Teil eine Interpretation und Zusammenfassung vorgenommen wird. Im 4. Teil werden die verschiedenen Herstellungsverfahren der unterschiedlichen in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen und eine Charakterisierung mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Methoden beschrieben, bevor im 5. Teil die katalytischen Experimente zur Adsorption und Wechselwirkung mit den verschiedenen charakteristischen Modellmolekülen beschrieben werden.

2.1 Wechselwirkung von Oberflächen mit organischen Molekülen

Für ein Verständnis der mechanistischen Details im katalytischen Prozess ist es essentiell, die Wechselwirkungen, das Ad- und Desorptionsverhalten sowie das Zersetzungsverhalten der Moleküle zu verstehen. Eine katalytische Reaktion ist nach dem Prinzip von SABATIER nur dann besonders effektiv, wenn die Bindung und Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat nicht zu stark, aber auch nicht zu schwach ist [27Sab1], [03Cho1]. Bei einer zu schwachen Wechselwirkung kann das Molekül durch diese nicht genug aktiviert werden, so dass keine Reaktion möglich ist. Bei einer zu starken Bindung kann das Reaktionsprodukt nicht mehr desorbieren, und die Reaktion kann nicht zu Ende geführt werden. So ist es eine sehr schwierige Angelegenheit, genau den richtigen Katalysator zu finden, der genau die richtige Wechselwirkung mit dem Adsorbat, den Edukten sowie den Produkten hat. Gerade in der Oberflächenforschung ist es deshalb wichtig, das Adsorptionsverhalten verschiedener Moleküle an verschiedenen Metall- oder Isolatoroberflächen theoretisch zu beschreiben. Dieses theoretische Verständnis kann dann zu einer Vorhersage oder Deutung der Adsorptionseigenschaften für das vorliegende System führen.

Ein Adsorbatatom oder -molekül kann auf verschiedene Weise mit der Oberfläche wechselwirken. Trifft das Atom oder Molekül aus unendlicher Entfernung auf die Oberfläche spürt dieses ein Potential, das zur Adsorption führt. Dieses ist schematisch in Abbildung 2.1.1 dargestellt [X03Cho1].

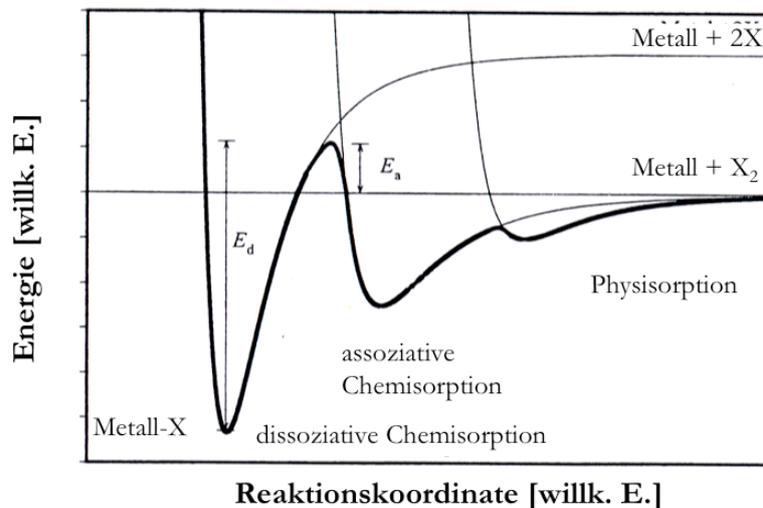


Abbildung 2.1.1: Adsorptionsenergien der verschiedenen Adsorptionszustände [X03Cho1].

In Abhängigkeit der freiwerdenden Adsorptionsenergie können im Allgemeinen drei Bereiche unterschieden werden: Den Bereich der Physisorption, den der assoziativen Chemisorption sowie den der dissoziativen Chemisorption. Für die Physisorption ist eine verhältnismäßig niedrige Adsorptionsenergie, meist im Bereich von nur bis zu 25 KJ/mol charakteristisch. Der Energiegewinn der physisorbierten Moleküle resultiert alleine aus van-der-Waals Wechselwirkungen. Hier spielen Wechselwirkungen zwischen Ladungsdichteverchiebungen und induzierten Bildipolen in der Oberfläche eine Rolle. Für die Physisorption ist also eine schwache Adsorbat-Substrat Wechselwirkung charakteristisch, wie sie zum Beispiel für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle CO, Ethen und Benzol auf den CeO₂(111)-Oberflächen auftritt. Im Gegensatz zur Physisorption ist die Adsorptionsenergie bei chemisorbierten Molekülen größer und liegt oft im Bereich von 100 KJ/mol. Bei der Chemisorption spielt die direkte Wechselwirkung der Bandstruktur der Oberfläche mit den Atom- oder Molekülorbitalen die entscheidende Rolle. Der Überlapp der Molekül- und Oberflächen-Orbitale/Bänder führt zu einem starken Energiegewinn und oft auch zu einer starken Deformation des adsorbierten Moleküls. In der Chemie wird diese Wechselwirkung oft durch die sogenannte HOMO-LUMO Wechselwirkung, die Wechselwirkung der Grenzorbitale des Adsorbats und des Substrates beschrieben [X88Fle1]. Bei der Chemisorption kann für ein mehratomiges Molekül zwischen assoziativer- und dissoziativer Chemisorption unterschieden werden. Bei der assoziativen Chemisorption bleibt das adsorbierte Molekül intakt auf der Oberfläche, ist aber oft stark deformiert, was die Aktivierungsenergie für eine gewünschte Weiterreaktion senkt. Bei der dissoziativen Adsorption ist die Molekül-Substratwechselwirkung so stark, dass es zu einem Bindungsbruch kommt und das Molekül auf der Oberfläche zerfällt. In dieser Arbeit hat sich zum Beispiel gezeigt, dass dies für die CO Adsorption an metallischen Cer-Filmen der Fall ist. Hier findet für kleine CO Dosen schon bei Adsorption bei 90 K eine Dissoziation zu Kohlenstoff und Sauerstoff statt, weil das entstehende Ceroxid sehr stabil ist. In Abbildung 2.1.1 sind die verschiedenen Mechanismen der Physisorption und der Chemisorption in einem Reaktionskoordinate/Energie-Diagramm dargestellt. Für die katalytische Aktivierung von

Molekülen auf Oberflächen ist die assoziative Chemisorption am günstigsten. Das Molekül ist nicht so stark adsorbiert, dass es direkt unerwünscht zerfällt, aber auch nicht so schwach adsorbiert, dass es, wie bei der Physisorption, kaum deformiert ist und deshalb auch nicht genug für eine Weiterreaktion, zum Beispiel einer Hydrierung des Acroleins oder Ethens, aktiviert ist.

Bei den unterschiedlichen Klassen an für diese Arbeit interessanten organischen Adsorbaten, aber auch im Allgemeinen sind bestimmte Wechselwirkungen mit den verschiedenen Oberflächen in Abhängigkeit der funktionellen Gruppen charakteristisch. Diese Wechselwirkungen hängen mit der Energie der verschiedenen Molekülorbitale und auch mit der Sterik zusammen. So ist die Reaktivität der Doppelbindung bei ungesättigten organischen Molekülen in dieser Arbeit für Ethen dominierend, da die Molekül-Oberflächenwechselwirkung im Allgemeinen auf eine Wechselwirkung des HOMOS und des LUMOS des Adsorbats und Substrats zurückzuführen ist [X94Som1] [95Del1]. Für ungesättigte Moleküle ist das höchste besetzte Molekülorbital die Doppelbindung [X74or1], [X69Dew1], [53Cha1]. Ebenso zeigen Aldehyde (oder man kann dies auch ausdehnen auf Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle) untereinander eine ähnliche Reaktivität auf den verschiedenen Oberflächen. In dieser Arbeit wurde deshalb als hierfür charakteristisches Molekül die Adsorption von Acrolein (Propenal) untersucht. Des Weiteren wurden noch die Wechselwirkung von Benzol als charakteristisches aromatisches Molekül und von CO als in der Oberflächenforschung benutztes Standardadsorptionsmolekül untersucht.

Wie schon eingangs dargestellt, kann die Chemisorption durch eine Wechselwirkung und einen Überlapp der Adsorbatorbitale mit den Substratbändern beschrieben werden. In der modernen Oberflächenforschung wird hier gerne die Beschreibung wie sie von *NORSKØV* im Übersichtsartikel „*Theoretical Surface Science and Catalysis- Calculations and Concepts*“ beschrieben wird, verwendet [00Ham1]. Ursprünglich wurde die Wechselwirkung von Adsorbat und Oberfläche durch *BLYHOLDER* am Beispiel des an Nickeloberflächen adsorbierten CO auf die bindungstheoretischen Modelle der Übergangsmetallkomplexe zurückgeführt [64Bly1]. Dieses Model ist als *BLYHOLDER*-Model bekannt. Schon *DEWAR*, *CHATT* und *DUNCANSON* beschrieben die Bindung von Olefinen an Übergangsmetallekomplexe durch eine σ -Hin- und eine π -Rückbindung. Hierbei wird Elektronendichte aus dem HOMO des Ethens, der Doppelbindung, in das LUMO des Metallzentrums transferiert [X69Dew1], [53Cha1], [00Pel1]. Zum Ladungsausgleich wird im Gegenzug die Elektronendichte des Metalls in das LUMO, das sogenannte π^* -Orbital des Ethens, doniert, was insgesamt zu einer starken Bindung führt. Für diese Metallkomplexe muß eine begrenzte Anzahl von lokalisierten Orbitalen berücksichtigt werden. Für die Adsorption an Oberflächen hingegen müssen die Bänder anstelle der Orbitale betrachtet werden, da die periodische Anordnung der Metallatome zu diesen Bandstrukturen führt. Dies erkannte *BLYHOLDER* und beschrieb die Wechselwirkung des CO mit der Ni Oberfläche analog der von Ni-CO Komplexverbindungen als Hinbindung und Rückbindung. Das HOMO des CO Moleküls wechselwirkt mit den unbesetzten Bändern der Nickeloberfläche und führt zu einer Bindung. Das besetzte d-Band der Nickeloberfläche führt zu einer Rückbindung durch Überlapp mit den Molekülorbitalen des CO. Weitere spätere Verfeinerungen zeigten, dass auch für das CO-Molekül Bänder anstelle von einzelnen

Molekülorbitalen betrachtet werden müssen, da diese durch die dichte periodische Anordnung der CO Moleküle, welche untereinander Wechselwirkungen zeigen, ebenfalls entstehen.

Neben diesen HOMO-LUMO Wechselwirkungen hat *HOFFMAN* 1988 in einem verfeinerten Modell noch weitere Wechselwirkungen berücksichtigt, die ebenfalls bei der Betrachtung der Adsorption von verschiedenen Molekülen eine Rolle spielen und nur auf Oberflächen und nicht bei Komplexverbindungen auftreten [X88Hof1] [88Hof2] [87Hof1]. Hier wird von 5 unterschiedlichen Beiträgen ausgegangen, wie es in Abbildung 2.2.1 dargestellt ist.

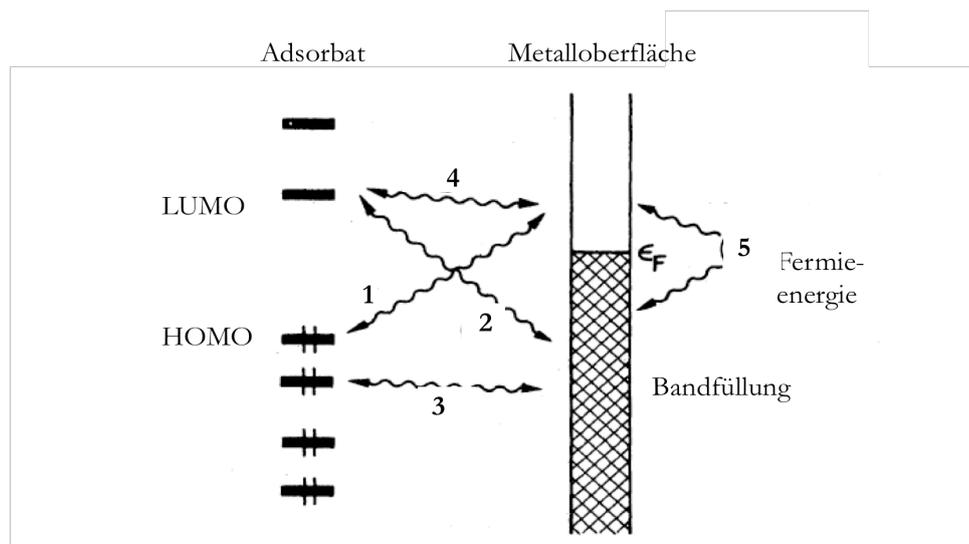


Abbildung 2.1.2: Wechselwirkungsmechanismen von organischen Molekülen mit Festkörperoberflächen [X88Hof1].

Fälle 1 und 2 sind die schon von den Komplexverbindungen und dem *BLYHOLDER*-Modell bekannte Hin- und Rückbindung, die Wechselwirkung zwischen dem HOMO und dem LUMO sowohl von Substrat als auch von Adsorbat. Der 3. Fall ist einer Wechselwirkung von zwei Orbitalen, die mit jeweils zwei Elektronen besetzt sind, zuzuschreiben. Im Allgemeinen sind diese Wechselwirkungen repulsiv und destabilisierend. Wird aber dabei das neu generierte antibindende Orbital über die Fermikante geschoben, können die sich darin befindenden zwei Elektronen zur Fermikante verschoben werden, welches ebenfalls zu einem Energiegewinn beiträgt und zu einem Anteil an der bindenden Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat führt. Im 4. Fall, dem prinzipiell umgekehrten Fall von 3, kann es ebenso zu einer stabilisierenden Wechselwirkung kommen. Hier treten zwei unbesetzte Orbitale oberhalb der Fermikante in Wechselwirkung. Dies führt zu einer Aufspaltung in zwei Orbitale mit höherer und niedrigerer Energie, die ebenfalls unbesetzt bleiben. Ist die Aufspaltung aber so stark, dass sich das niederenergetische der beiden neuen Orbitale unter die Energie der Fermikante verschiebt, findet ebenfalls ein Elektronenübertrag von der Fermikante in das neue Orbital statt. Die Fälle 3 und 4 sind also auf Störungen zweiter Ordnung zurückzuführen. Es gibt noch weitere Störungen 2. Ordnung, die zur bindenden Wechselwirkung von Adsorbat und Substrat führen. Diese sind in Fall 5 zusammengefasst.

So hängen die Adsorptions- und Wechselwirkungseigenschaften also generell von der elektronischen Struktur des Substrates ab. Wie im späteren Abschnitt gezeigt wird, können zusätzlich auch noch geometrische Effekte eine Rolle spielen, wie sie vornehmlich bei Legierungen vorkommen. Hier können verschiedene Adsorptionsplätze nicht stabil sein, weil es die hierfür benötigten Ensembles an Atomen auf der Oberfläche nicht gibt. Durch Überlapp der Adsorbatbänder mit den Oberflächensubstratbändern kommt die Bindung an der Oberfläche zustande. Auch die Reaktivität und katalytische Aktivität der adsorbierten Moleküle ist stark durch diese determiniert. Da die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sowohl an Metallen als auch an Oxiden, also Isolatoren, durchgeführt wurden, gibt es, bedingt durch deren unterschiedliche Bandstruktur, auch unterschiedliche Molekül-Substratwechselwirkungen. Ebenso kann man die Molekül-Substratwechselwirkungen auch bei den Metallen noch einmal unterteilen. So verhalten sich Übergangsmetalle, sogenannte d-Metalle, wie das in dieser Arbeit beschriebene Pt und Pd anders als s-Metalle [00Ham1] [81Nør1], [X03Cho1]. Das in dieser Arbeit untersuchte Cer verhält sich eher s-metallanalog und hat ähnliche Eigenschaften wie die s-Metalle Ca oder Mg. Dies liegt, wie später zu sehen, an den eher lokalisierten f-Orbitalen und der niedrigen Zustandsdichte des d-Bandes an der Fermikante. So sind die charakteristischen Bandstrukturen und Energieniveaudiagramme der verschiedenen elektronischen Zustände der verschiedenen Oberflächen Typen in Abbildung 2.1.3 dargestellt.

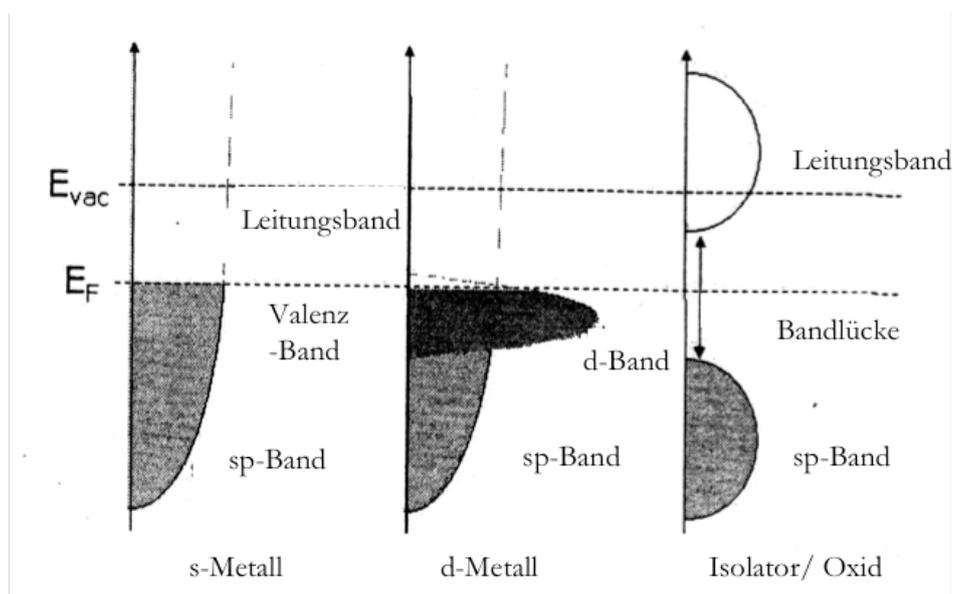


Abbildung 2.1.3: Schematische Bandstrukturen von Festkörperoberflächen [X03Cho1].

Für die d-Metalle, wie Pt oder Pd, ist das d-Band das reaktivitätsbestimmende „Feature“ in der Bandstruktur. Das d-Band ist schmal und sehr dicht an der Fermikante. Dies führt dazu, dass die Orbitale des d-Bandes an der Oberfläche eher lokalisiert sind und ebenfalls das HOMO des Metalls bilden. So spielt die d-Band-Molekül Wechselwirkung für Übergangsmetalle die dominierende Rolle. Leichte Änderungen in der Reaktivität der verschiedenen Übergangsmetalle liegen nach *NORSKØV* allein in der Zustandsdichte des d-Bandes an der Fermienergie, der sogenannten d-DOS, und der Breite, der Aufspaltung des d-Bandes [00Ham1] [03Mit1]. Dieses

Modell der Beschreibung der Wechselwirkung und der Reaktivität von Übergangsmetalloberflächen ist als sogenanntes d-Band Modell bekannt. Für Pt zum Beispiel führt die Wechselwirkung des d-Bandes mit einer C-H Bindung eines organischen Moleküls meist zu einem eine Zersetzung initierenden Schritt [89Rud1], [08Hau1], [86Koe1] [87Hen1], [87Mit1]. Durch den Bruch der C-H Bindung entstehen dann sogenannte Oberflächen-Alkyldene [06Ess1 und Referenzen darin]. Das sp-Band spielt bei der Reaktivität keine bedeutende Rolle, da es sehr breit ist und keine stark erhöhte Elektronendichte an der Fermikante hat. Die Elektronen sind also eher über die gesamte Oberfläche delokalisiert, und nicht lokalisiert, wie es für das d-Band der Fall ist. Dies macht eine Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat nur schwer möglich. So verhalten sich s-Metalle bezüglich der Adsorption von organischen Molekülen im Vergleich zu den Übergangsmetallen stark verschieden. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, zeigt Cer deshalb stark unterschiedliche Adsorptions- und Reaktionseigenschaften bezüglich der verschiedenen untersuchten Moleküle. So ist zum Beispiel eine Wechselwirkung der Molekül-Doppelbindung mit der Oberfläche beim Ethen, Acrolein oder Benzol im Gegensatz zum Pt ungünstig. Eine Ce-O Wechselwirkung hingegen ist hier bevorzugt. Hier spielt nicht die Orbitalwechselwirkung die dominierende Rolle, sondern bei Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen die stark exotherme Bildung des entsprechenden Oxids, in dieser Arbeit Ceroxid.

Oxide sind meist Isolatoren. Das sp-Band und das Leitungsband sind von einander getrennt und es entsteht eine für Oxide charakteristische Bandlücke. In Abhängigkeit des Oxides können innerhalb dieser Bandlücke ebenfalls weitere von den Metallatomen generierte Bänder entstehen, wenn diese noch, weil sie nicht komplett oxidiert sind, weitere Elektronen enthalten. Für Übergangsmetalloxide wie NiO sind dieses am Metall verbleibenden d-Bänder, für nicht stöchiometrisch oxidierte Ceroxide, die noch Ce^{3+} -Ionen enthalten, sind dieses die f-Orbitale/Bänder der Ce^{3+} -Ionen. Generell ist die Molekül-Oxid Wechselwirkung wegen dieser elektronischen Struktur nur schwach ausgeprägt und die meisten Moleküle zeigen nur Physisorption an diesen Oxidoberflächen. Die Wechselwirkung entsteht nicht durch eine Orbital-Molekül Wechselwirkung da der Energie-Abstand der HOMOS und des LUMOS des Adsorbats und Substrats zu groß ist, sondern vornehmlich durch eine durch induzierte Dipole generierte van-der-Waals Wechselwirkung. Deshalb werden Oxidoberflächen, wie im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, meist nur als Trägermaterialien eingesetzt und tragen nicht aktiv zum Reaktionsgeschehen bei. Erst die Defektbildung, wie sie auch für das Ceroxid bevorzugt ist, kann dann zu dieser katalytischen Aktivität beitragen.

Heute können die Bandstrukturen und die Energien der Oberflächen und der Moleküle mittels verschiedener Methoden berechnet werden, was zu einem guten Verständnis führt. Für die Wechselwirkung von Sauerstoff bei Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche ist das berechnete Energiediagramm exemplarisch in Abbildung 2.1.4 dargestellt [00Ham1].

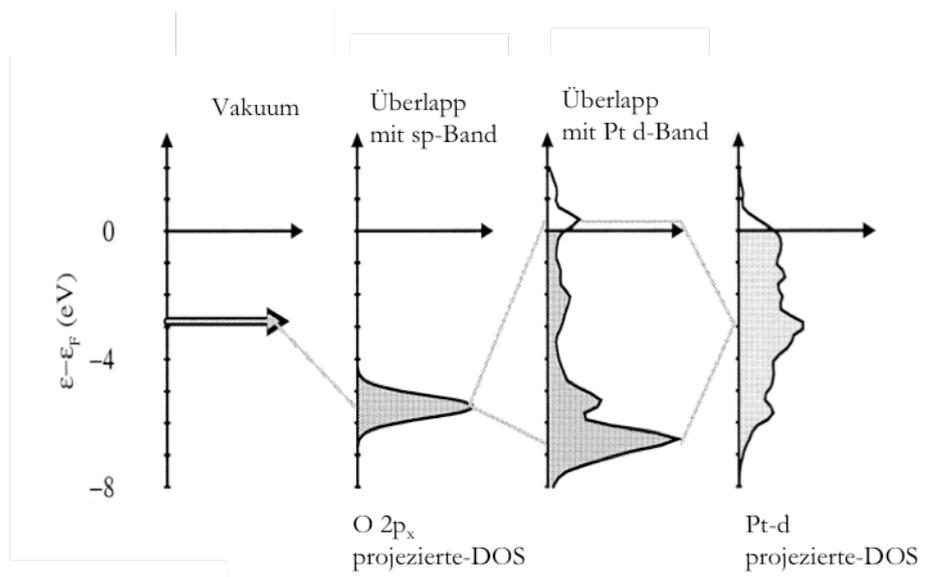


Abbildung 2.1.4: Berechnete Bandstruktur der Adsorption von Sauerstoff auf der Pt(111)-Oberfläche [00Ham1].

In diesem Schema ist leicht zu erkennen, wie ein modernes Bindungsverständnis heute aussehen kann. Für das freie O-Atom ist das $2p_x$ Orbital dargestellt. Durch die periodische Anordnung auf der Pt(111)-Oberfläche rücken die einzelnen Sauerstoffatome dicht zusammen, so dass eine Wechselwirkung zwischen diesen zu einer Entstehung eines Bandes der $2p_x$ -Orbitale führt und zu ihrer energetischen Stabilisierung, da diese alle untereinander wechselwirken. Dieses $2p_x$ -Band kann nun mit dem d-Band der reinen Pt(111)-Oberfläche wechselwirken, welches zu einer weiteren Stabilisierung dieser Anordnung führt. Durch $2p_x$ -d Wechselwirkung entsteht oberhalb der Fermikante ein unbesetztes Band. Unterhalb der Fermikante ist das stark dominierende ehemalige $2p_x$ -Band der Sauerstoffatome zu sehen.

So können die verschiedenen Moleküle oder Atome generell mit den verschiedenen Oberflächen wechselwirken. Durch diese Wechselwirkung werden diese Moleküle geometrisch stark verzerrt und dadurch für einer weitere Reaktion im katalytischen Sinne aktiviert. Es kann aber auch ein Zerfall der Moleküle durch einer sehr starke Wechselwirkung eintreten [01Zae1]. Alle verschiedenen Möglichkeiten und Zerfallswege, auf den verschiedenen Oberflächen, die im Katalysator eine Rolle spielen, müssen streng genommen berücksichtigt werden, um zu einem vollständigen Bild und Verständnis der Reaktionswege im katalytischen Kreislauf gelangen zu können.

Neben der Adsorption der Moleküle treten zum Beispiel bei Erwärmung eben auch Reaktionen der verschiedenen Moleküle auf. Im einfachsten Fall ist das der Zerfall des Adsorbats zu einer oder zu verschiedenen Spezies, die dann auf der Oberfläche adsorbiert sind oder direkt bei deren Entstehung desorbieren. All diese Reaktionswege sind im Allgemeinen von der Bedeckung abhängig und müssen für ein detailliertes Verständnis der katalytischen Prozesse erforscht und verstanden werden. Neben dem einfachen Fall der Zersetzung können aber auch Reaktionen zwischen zwei Molekülen auftreten, wie es zum Beispiel in dieser Arbeit bei der auf

defektreichen Ceroxiden beobachteten Kupplungsreaktion von zwei Acrolein Molekülen zu Benzol auftritt. Auch hier sind bestimmte Reaktionswege in Abhängigkeit der Bedeckung der Moleküle bevorzugt oder erschwert.

In Abbildung 2.1.5 ist eine solche Situation, wo die Reaktionswege und in diesem Fall die Übergangszustände für eine Reaktion von der Bedeckung abhängig sind, dargestellt [00Neu1].

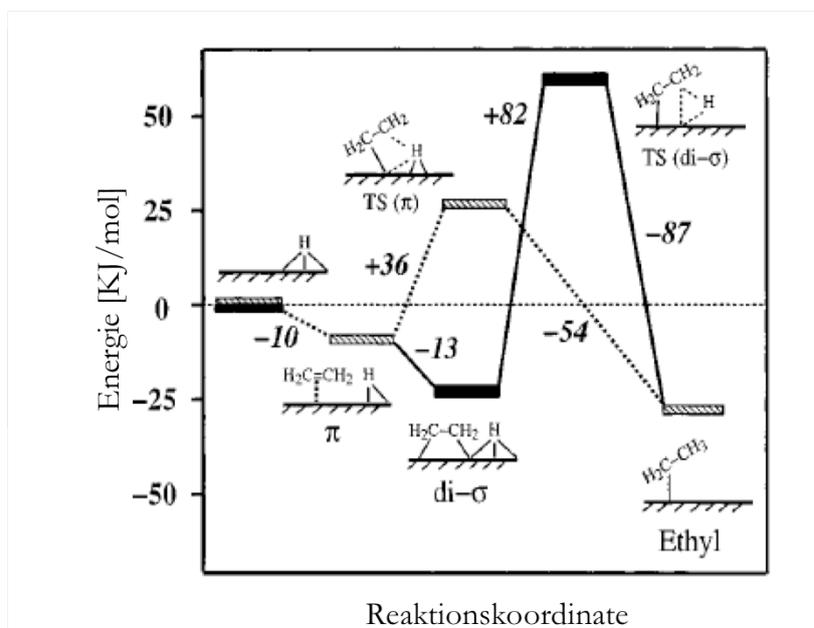


Abbildung 2.1.5: Berechnetes Energieniveauschema der Zersetzung von Ethen auf der Pd(111)-Oberfläche [00Neu1].

Für höhere Ethen Bedeckungen ist es auf der Pd(111)-Oberfläche leichter, Ethen zu Ethan zu hydrieren, weil diese Hydrierung hier über einen energetisch günstigeren Übergangszustand zum Ethylzwischenprodukt führt, als bei niedrigeren Bedeckungen. Solche Reaktionsschritte können oft nur noch mittels theoretischer Rechnungen verstanden werden. Im Falle von niedrigen Ethen Bedeckungen ist nur der untere Reaktionsweg über die di- σ gebundenen Ethenspezies möglich. Während des entscheidenden Hydrierungsschritts sind sowohl das Wasserstoffatom, als auch das di- σ gebundene Ethen mit einer Bindung an einem einzigen Pd-Atom gebunden. Aufgrund der anspruchsvollen Sterik führt das zu einer ungünstigen Energie des Übergangszustandes, wie in Abbildung 2.1.5 dargestellt. Für höhere Bedeckungen hingegen ist die di- σ Adsorption von Ethen auf der Pd(111)-Oberfläche nicht mehr bevorzugt und die Hydrierung findet direkt aus der π -Konformation statt. Hier ist das Ethen Molekül nicht wie im di- σ Fall auf einem sogenannten Brückenplatz (bridge) mit Bindungen zu zwei Pd-Atomen gebunden, sondern ist genau auf einem Pd-Atom (on top) adsorbiert. Der entscheidende Hydrierungsschritt findet hier über einen Mehrzentren Übergangszustand statt, wo der Wasserstoff an das benachbarte Pd-Atom gebunden ist. Dies ist energetisch günstiger und deshalb findet eine Reaktion hier leichter statt.

Bei der Frage, ob eine chemische Reaktion auf der betreffenden Oberfläche stattfinden kann, spielen zum Beispiel bei Legierungen der sogenannte Ensemble- und der Ligandeneffekt, auch

elektronischer Effekt genannt, eine Rolle [73Sac1], [75San1], [69Sac1]. Neben den Bandstrukturen der Oberfläche, die, wie bereits gezeigt, das Adsorptionsverhalten maßgeblich bestimmen, kann es ebenso der Fall sein, dass eine Reaktion oder Zersetzung nicht stattfinden kann, weil für die Zersetzungsprodukte, die Übergangszustände oder die Reaktionsprodukte auf der betreffenden Oberfläche nicht die geeigneten geometrischen Ensembles vorhanden sind. Eine detaillierte Abhandlung zu diesen Effekten ist bei *SACHTLER* zu finden [69Sac1]. So postulierte zum Beispiel *KOEL*, dass auf Pt_xSn-Oberflächenlegierungen eine Zersetzung von Ethen zu Ethyldin nicht stattfinden kann, weil dafür zwei nebeneinanderliegende Dreifachmuldenplätze notwendig sind [89Paf1]. Diese verschiedenen Effekte des veränderten Adsorptionsverhaltens treten im Allgemeinen bei der Legierungsbildung auf. So zeigt sich, dass die Legierungsbildung von Pt mit Cer in dieser Arbeit zu sehr unreaktiven Oberflächen führt. In diesem Fall kann gezeigt werden, dass dies mit einer veränderten elektronischen Struktur zu erklären ist. Durch die Legierungsbildung werden aber auch verschiedene Adsorptionsgeometrien im Vergleich zur reinen, in diesem Fall Pt(111)-Oberfläche, nicht beobachtet, weil diese mit der neuen Legierungsoberflächengeometrie nicht vereinbar sind. Es gibt einfach nicht die richtigen Atomensembles hierfür. Auf die Unterscheidung der elektronischen und geometrischen Effekte wird im späteren Teil noch einmal gesondert eingegangen. Es soll an dieser Stelle nur gezeigt werden, dass zusätzlich zu den elektronischen Eigenschaften der Oberfläche auch geometrische Effekte bei der Reaktivität zu berücksichtigen sein können.

Bei der Adsorption gerade von komplexen Molekülen gibt es meist nicht eine einzige Konformation mit der das Molekül auf der Oberfläche adsorbiert ist. Vielmehr sind verschiedene Konformationen ähnlich stabil, was dazu führt, dass diese verschiedenen Konformationen meist noch in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades zu verschiedenen Anteilen gleichzeitig auf der Oberfläche vorhanden sind. Wenn dann noch eine Reaktion oder auch nur Zersetzung der Spezies auf der Oberfläche eintritt, kann auch dies wieder zu verschiedenen Oberflächenpezies und jeweils wieder verschiedenen Konformationen führen. Somit wird das Oberflächen-Adsorbat System schnell beliebig komplex und es ist schwierig, die einzelnen Molekül- oder Zersetzungsproduktspezies auf der Oberfläche eindeutig zu charakterisieren. Im Allgemeinen wird das über die für sie charakteristischen Schwingungsspektren gemacht [77Iba1]. Bei zweiatomigen Molekülen und bei Molekülen mit wenig mehr Atomen ist die Zuordnung der charakteristischen Schwingungsmoden zu den einzelnen Adsorptionsplätzen und den einzelnen Spezies noch möglich. Bei komplexeren Molekülen ist dies hingegen extrem schwierig und meist nicht ohne unterstützende Rechnungen zu bewältigen [88She1]. Eine andere Möglichkeit der Auswertung und Zuordnung der verschiedenen komplexen Moleküle auf der Oberfläche sind die Zuordnungen zu charakteristischen Gruppenschwingungen, die sich in Abhängigkeit des Adsorptionsmodus oder der durch eine Reaktion veränderten funktionellen Gruppen ändern [06Hau1]. So kann man zum Beispiel für das in dieser Arbeit verwendete Acrolein unterscheiden, ob eine starke Wechselwirkung zum Sauerstoffatom der funktionellen Aldehydfunktion vorliegt, oder eine bevorzugte Wechselwirkung des π -Elektronensystems der Doppelbindung. Für ersteren Fall verschiebt sich die charakteristische C-O Schwingung durch Elektronentransfer vom Substrat in die Funktionalität zu niedrigeren Wellenzahlen, für letzteren

Fall erniedrigt sich die Energie der C=C Schwingung, während die C-O Schwingungsenergie hier nicht so stark beeinflusst wird [04Lof1]. Um eine genaue Zuordnung der einzelnen Spezies machen zu können, ist aber ein Vergleich der Schwingungsspektren mit den berechneten Schwingungsfrequenzen für die verschiedenen erwarteten Spezies unerlässlich. Wie schon für die Adsorption von Ethen auf Pt(111) in der Vergangenheit gezeigt werden konnte, kann man nur so zu einer Zuordnung der verschiedenen Spezies auf der Oberfläche kommen [06Ess1]. So konnte hier zum Beispiel gezeigt werden, dass neben der dominierenden d- σ Konformation ebenfalls auch ein Anteil Ethen als π -gebunden vorliegt.

In dieser Arbeit wurden die durch HAUBRICH berechneten Schwingungsspektren von verschiedenen organischen Fragmentmolekülspezies auf der Pt(111)-Oberfläche als Fingerprintmethode zurate gezogen, um eine eindeutige Zuordnung der verschiedenen, auf der Oberfläche adsorbierten Spezies machen zu können. In Abbildung 2.1.6 ist dies exemplarisch dargestellt [08Hau1].

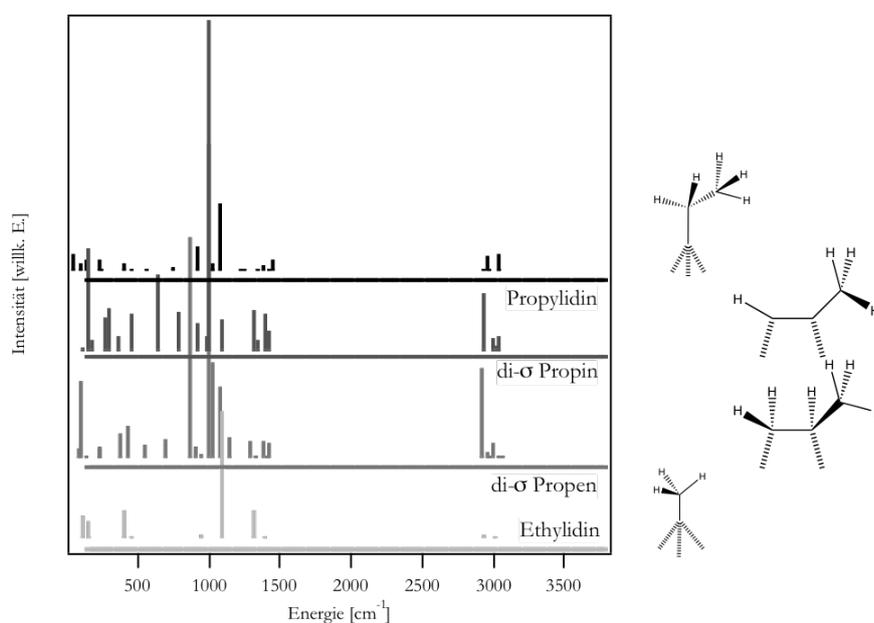


Abbildung 2.1.6: Zuordnung der theoretisch berechneten HREELS-Spektren zu den verschiedenen adsorbierten Spezies. Verwendung der berechneten HREELS-Spektren als Fingerprint [08Hau1].

Mittels auf der Dichtefunktional Theorie basierten Rechnungen (DFT) sind die theoretisch erwarteten Schwingungen verschiedener Molekülspezies, die auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert sind, berechnet worden. Hierzu wurde der VASP Code verwendet. Die Berechnungen wurden immer mit 5 Lagen Pt und 5 Lagen Vakuum darüber durchgeführt. Aus diesen Schwingungen wurden dann mittels harmonischer Näherung bei statischem Kristallgitter die erwarteten HREELS-Spektren berechnet. Hier wurde ebenfalls nur der Anregungsmechanismus der Dipolstreuung berücksichtigt. Daraus wurden die erwarteten HREELS-Spektren für die verschiedenen Molekülspezies erhalten, die dann immer mit den tatsächlich in dieser Arbeit gemessenen HREELS-Daten verglichen werden konnten. Für eine detailliertere Information zu den DFT-Rechnungen und den simulierten HREELS-Spektren sei

auf die Literatur verwiesen [06Hau1]. Diese Rechnungen wurden für eine ganze Reihe verschiedener C₁, C₂ und C₃ Spezies durchgeführt. Die so erhaltenen theoretischen Spektren wurden dann in dieser Arbeit mit den experimentell erhaltenen Spektren verglichen, so dass eine Zuordnung der einzelnen auf der Oberfläche vorhandenen Spezies oft möglich war. Wie in Abbildung 2.1.6 zu sehen, zeigen sich für unterschiedliche Oberflächenspezies unterschiedliche erwartete Verlustsignale. Dies ist für Propylidin, di- σ Propin und di- σ Propen sowie Ethylidin exemplarisch dargestellt. Anhand der verschiedenen Schwingungsspektren können selbst die sehr ähnlichen C₃ Spezies auf der Oberfläche voneinander unterschieden werden. So konnte diese Methode als *Fingerprint* Methode für den Nachweis der verschiedenen auf der Oberfläche vorhandenen Spezies dienen. Bei diesem Vergleich ist aber immer zu beachten, dass die Rechnungen genau nur für die Pt(111)-Oberfläche stimmen. Bei der Untersuchung der auf metallischem Cer, Pd oder Ceroxid adsorbierten Molekülspezies können diese Daten trotzdem zur Aufklärung der verschiedenen vorhandenen Spezies beitragen, da sich im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche nur die Schwingungen stark unterscheiden, die direkt an einer Pt-Adsorbatbindung beteiligt sind. Sogar für die Acroleinadsorption können diese Daten wichtige Informationen liefern. Die Daten für die Acroleinadsorption sind durch die Gruppe um SAUTET berechnet worden und in dieser Arbeit verwendet worden. Hier wurden zum Beispiel auch Schwingungen von auf Pt(111)-Oberflächen nicht stabilen Acrolein Konformationen berechnet. Durch Vergleich der Spektren des Acroleins, mit denen, die experimentell an zum Beispiel metallischen Cer gemessen worden sind, lassen sich doch zuverlässige Aussagen über die Konformation, in diesem Falle starke Sauerstoff-Ce Wechselwirkung, machen, die zu stark deformierten Acrolein-Geometrien führt.

Spezielle charakteristische organische Moleküle

Nachdem im vorangehenden Abschnitt die Wechselwirkung von Molekülen und Oberflächen sowie deren Zersetzungs- und Reaktionsmöglichkeiten theoretisch beleuchtet worden sind und die Bedeutung in Bezug auf die Katalyse herausgestellt worden ist, sollen im folgenden Abschnitt die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle und deren Eigenschaften näher betrachtet werden, bevor dann im Kapitel 2.2 ff. die Eigenschaften der verschiedenen Oberflächen und der aktuelle Stand der Forschung dargestellt wird.

Für die modellkatalytischen Studien sind charakteristische organische Moleküle verwendet und die Adsorptions-, Wechselwirkungs- sowie Zersetzungseigenschaften dieser an den verschiedenen ceroxidbasierten modellkatalytischen Oberflächensystemen untersucht worden. Ethen wurde als Repräsentant ungesättigter Moleküle verwendet, Benzol als Repräsentant aromatischer Verbindungen und Acrolein als Repräsentant für Sauerstofffunktionalitäten enthaltende organische Moleküle, speziell ungesättigte Aldehyde. Des Weiteren ist das in der Oberflächenforschung routinemäßig benutzte CO als Sondenmolekül für diese Messungen benutzt worden.

In Abbildung 2.1.7 sind die 4 verschiedenen untersuchten Moleküle dargestellt.

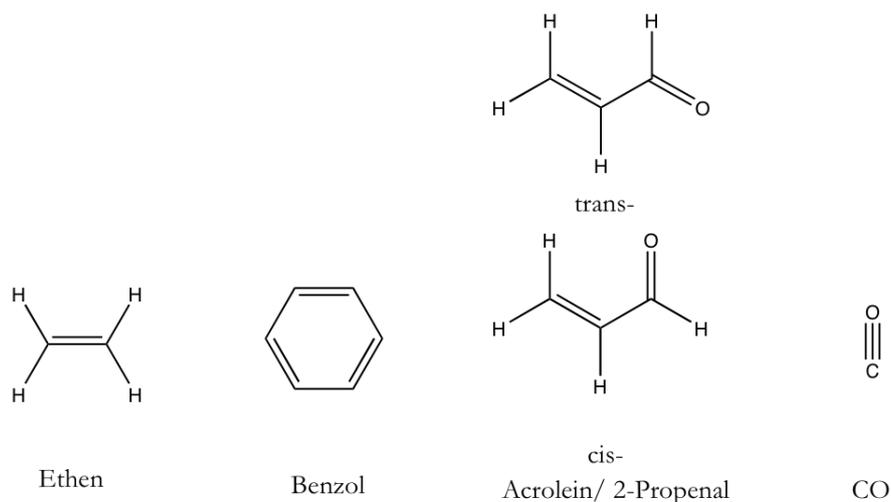


Abbildung 2.1.7: In der vorliegenden Arbeit verwendete organischen Moleküle.

Ethen

Ethen stellt in der Petrochemie die wichtigste Grundchemikalie dar [09Wik1]. Aus Ethen werden eine Vielzahl von unterschiedlichen Produkten hergestellt. Deutschland ist mit 2,9 Mio. t/a der größte Produzent in der EU, gefolgt von Frankreich und England mit 2,5 und 1,9 Mio. t/a (1989). Technisch wird Ethen heutzutage durch das *Steamcracking* von Naphta gewonnen, früher hingegen durch Dehydratisierung von Ethanol. Ethen ist ein farbloses süßlich riechendes Gas. Die wichtigsten Folgeprodukte des Ethens sind das Polyethylen (56 %), Ethylendichlorid zur Herstellung von PVC (14 %), Ethylenoxid (11 %) und Ethylbenzol (7 %) zur Herstellung von Polystyrol. Das bedeutet, dass mit Ausnahme des Ethylenoxids, das beispielsweise zur Herstellung von nichtionischen Tensiden verwendet wird, mehr als 75 % des Ethens zur Herstellung von Kunststoffen verwendet wird.

Ethen wurde in dieser Arbeit als Sondenmolekül verwendet, da es das einfachste ungesättigte Molekül ist und seine Wechselwirkungen mit verschiedenen Metall-, Metallegierungs- und Oxidoberflächen schon gut erforscht ist.

Die Reaktivität von Ethen ist hauptsächlich in der Doppelbindung bedingt [06Ess1]. Wie im Orbitaldiagramm des Ethens in Abbildung 2.1.8 zu sehen, ist das höchste besetzte Orbital, das HOMO, gerade diese Doppelbindung. Ebenso ist das LUMO des Ethens dargestellt [X74Jor1].

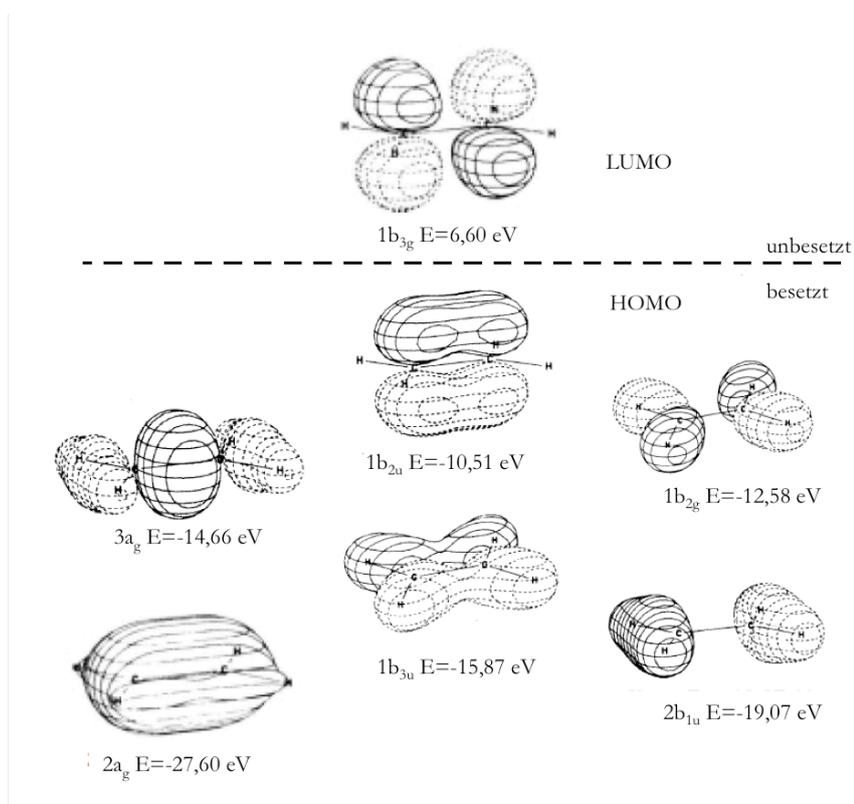


Abbildung 2.1.8: Die Molekülorbitale des Ethens [X74]or1].

Ethen-Übergangsmetall-Komplexe sind schon lange bekannt [89Ans1], [94Ans1], [00Oku1], [85Sut1], [88Ben1], [81Ski1]. Hier soll als Beispiel das sogenannte Zeise Salz erwähnt werden, wobei Ethen in dieser Verbindung π -gebunden an ein Pt^{2+} -Ion vorliegt [00Oku1]. Auch bei der Adsorption von Ethen an Übergangsmetalloberflächen spielt die Wechselwirkung der Doppelbindung mit dem Metall die entscheidende Rolle. In Abhängigkeit vom Elektronentransfer zwischen Metalloberfläche und Ethen kann es in π - oder der sogenannten di- σ Konformation adsorbieren. Bei der π -gebundenen Adsorption zeigt Ethen keine starke Deformation und die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche ist nur schwach, wohingegen bei der di- σ Konformation die Geometrie stärker verändert wird und die Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen fast auf die Länge einer Einfachbindung gedehnt wird, weil ein starker Elektronenübertrag von der Metalloberfläche zum Molekül stattfindet. So kann, wie bereits in der Literatur ausgiebig diskutiert, zum Beispiel speziell aus der Energie der C-C Schwingung und auch aus dem Habitus der gesamten HREELS-Spektren auf die Bindung zur Oberfläche geschlossen werden. Für die Ethen Adsorption auf Pt(111) und Pd(111)-Oberflächen werden sowohl die di- σ - als auch die π -gebundene Konformation gefunden. Auf der Pt(111)-Oberfläche ist die di- σ Konformation aber stabiler. Daher ist der größte Anteil in dieser Konformation adsorbiert. Dies ist wie im späteren Teil zu sehen mit der d-Band-Molekül Wechselwirkung zu interpretieren. Auf beiden Oberflächen (Pt/Pd), wie auch auf den meisten anderen Übergangsmetalloberflächen, findet bei erhöhten Temperaturen eine Zersetzung des Ethens statt [06Ess1 und Referenzen darin]. Generell geschieht diese Zersetzung über die

selben Zwischenprodukte. So entsteht nach einer Wasserstoffabstraktion gefolgt von einer Wasserstoffumlagerung eine Ethylidinspezies (eine $-C-CH_3$ -Spezies) auf der Oberfläche, wie sie in Abbildung 2.1.6 dargestellt ist. Diese Ethylidinspezies zerfällt dann nach weiteren Schritten der Wasserstoffabstraktion zu Oberflächen CH - und CH_2 -Spezies, bis schließlich bei hohen Temperaturen nur noch eine Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche vorhanden ist. Generell findet diese Zersetzung auf Übergangsmetallen immer nach einem ähnlichen Mechanismus statt. Nach anfänglicher Adsorption des Ethens an diesem Übergangsmetall, in dieser Arbeit Pt oder Pd, wird die Zersetzung durch eine Wechselwirkung des d-Bandes mit einer C-H Bindung eingeleitet. Diese Insertion in die C-H Bindung durch das Pt oder Pd d-Band führt dann zum Bindungsbruch. Die weiteren Zersetzungsschritte sind prinzipiell auf den gleichen Mechanismus zurückzuführen, eine C-C- oder C-H-Insertion führt zur Zersetzung des Ethens. Auf metallischen Cer oder auf den CeO_2 Oberflächen geschieht dies hingegen nicht wie im experimentellen Teil der Arbeit näher beschrieben wird.

Benzol

Bei der Wechselwirkung von Benzol mit den verschiedenen Oberflächen zeigt sich prinzipiell ein ähnliches Verhalten [02Bre1 und Referenzen darin]. Da Ethen aber auf CeO_2 -Oberflächen nur bei sehr tiefen Temperaturen adsorbiert, kann mit dem Benzol Molekül eine Charakterisierung der CeO_2 -Oberflächen besser erreicht werden, da einfach ausgedrückt drei C=C Doppelbindungen, wie sie im Benzol vorliegen, besser auf der Ceroxid-Oberfläche halten als nur eine, weshalb hier die Desorptionstemperatur auch höher liegt und sich deshalb Untersuchungen mit diesem Molekül hier besser eignen.

Benzol ist eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Es ist das einfachste und zugleich klassische Beispiel für aromatische Kohlenwasserstoffe. Benzol kann durch Steamcracken oder katalytisches Reforming von Naphta gewonnen werden. Hierbei wird meist Hexan zu Cyclohexan und dann zu Benzol dehydriert. Ein weiteres Verfahren zur Benzolherstellung ist die thermische Entalkylierung. Hierbei wird unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur die Methylgruppe des eingesetzten Toluols abgespalten. Auch aus Ethin lässt sich in Anwesenheit eines Katalysators Benzol herstellen.

Von 1940 bis ungefähr 1960 wurde das meiste Benzol auf der Basis der Steinkohle hergestellt. Seit 1950 wird es auch aus Erdöl gecrackt. 1992 wurden in Westeuropa rund 90 % des Benzols aus Erdöl gewonnen und 10 % aus Kohle und Kohlenteer. Jährlich werden weltweit etwa 35 Millionen Tonnen Benzol hergestellt. Früher wurde Benzol dazu verwendet, die Klopffestigkeit des Kraftstoffes zu erhöhen, welches aber heute aufgrund seiner Toxizität verboten ist (max. 1% erlaubt). Benzol wird heute in der chemischen Industrie für die Synthese vieler Verbindungen gebraucht, wie zum Beispiel Anilin, Styrol, Nylon, Synthekautschuk, Kunststoffe, waschaktive Substanzen, Insektizide, Farbstoffe und viele weitere Stoffe. Des Weiteren werden durch Substitution viele Aromaten, wie zum Beispiel Phenol, Nitrobenzol, Anilin, Chlorbenzol, Hydrochinon und Pikrinsäure gewonnen [09Wik1]. Ebenso, wie auch beim

Ethen, findet die Wechselwirkung zwischen dem Benzol Molekül und einer Übergangsmetalloberfläche über das π -Elektronen System statt [03Mor1], [05Loff], [04Mor1], [93Lan1], [96Dip1], [86Koe1], [94Koe1]. Trotz der Aromatizität und der dadurch energetischen Stabilität des Benzolmoleküls findet zum Beispiel auf der Pt(111)-Oberfläche eine Zersetzung statt. Auch hier geschieht das über einen dem Ethen ähnlichen Mechanismus. Das Übergangsmetalloberflächen d-Band wechselwirkt nach Adsorption mit einer C-H-Bindung des Benzols, welches einen C-H Bindungsbruch einleitet und zur Zersetzung des Moleküls führt. Die Zersetzung wurde schon in der Literatur diskutiert und geschieht nach neueren Erkenntnissen über eine C_2H -Spezies, die dann weiter auf der Oberfläche unter Wasserstoffdesorption zu einer Kohlenstoffspezies reagiert [86Koe1]. Auf den verschiedenen Übergangsmetalloberflächen gibt es verschiedene mögliche Adsorptionsmoden des Benzols, bei denen sich das Ringzentrum über Dreifachmuldenplätzen, über Brückenplätzen oder über Top Plätzen befinden kann [03Mor1], [05Loff]. Im Falle der Pt(111)-Oberfläche zeigt sich bei Adsorption, wie neuere Rechnungen durch SAUTETS-Gruppe zeigen, eine Deformation des planaren Rings, so dass die Aromatizität bei Adsorption zu einem gewissen Grad aufgehoben wird, welches dann auch die Zersetzung bedingt. Auf den Oxidoberflächen und auch auf den metallischen Cer-Oberflächen, die sich wie ein s-Metall verhalten, ist die Wechselwirkung nicht durch die Metall d-Bänder bedingt. Hier spielen nur induzierte Dipole und dadurch entstehende van-der-Waals Wechselwirkungen eine Rolle. Deshalb physisorbiert Benzol nur, wie im experimentellen Teil gezeigt, auf diesen Oberflächen.

Acrolein

Bei der Untersuchung der Wechselwirkung von Acrolein mit den verschiedenen Oberflächen spielen in verschiedenem Maße entweder die C=C-Doppelbindung oder die C=O Carbonylfunktion die entscheidende Rolle bei der Reaktivität. Das Acrolein wurde als charakteristisches Molekül mit einer Sauerstofffunktionalität untersucht. Diese Sauerstofffunktionalität, wie sich in den experimentellen Ergebnissen zeigt, kann eine starke Wechselwirkung mit dem metallischen Cer und Sauerstoffdefekten auf $CeO_2(111)$ -Oberflächen eingehen, wohingegen die C=C Funktionalität bevorzugt in Wechselwirkung mit den Übergangsmetallen Pt oder Pd tritt [02Dav1], [95Del1]. Hier kommt es ethenalog zu einer bevorzugten d-Band- π Interaktion mit Hin- und Rückbindung nach dem DEWAR, CHATT, DUNCANSON-Modell. Acrolein ist ein sehr wichtiges Intermediat in der chemischen Industrie. Heute wird Acrolein von der Firma *Evonik Degussa* an den Standorten Antwerpen, Mobile (Alabama) und Wesseling mit einer Gesamtkapazität von ca. 180.000 Tonnen pro Jahr hergestellt. Weitere größere Produktionsanlagen werden von der französischen Adisseo am Standort Les Roches de Condrieu betrieben. Hier kann man von einer Kapazität von etwa 75.000–80.000 Tonnen pro Jahr ausgehen. Die technische Herstellung in der chemischen Industrie erfolgt weitestgehend über die Gasphasenoxidation von Propan oder Propen in Gegenwart geeigneter heterogener Katalysatoren. Hauptsächlich findet Acrolein Verwendung

als Rohstoff für die Synthese von Methionin, Glutaraldehyd oder diversen Riechstoffen [09Wik1].

Ein wichtiger Zwischenschritt bei der Herstellung der Zielprodukte, in diesem Fall meistens Duftstoffe oder pharmazeutische Chemikalien, mit Acrolein als Ausgangsstoff, ist die selektive Hydrierung, wie sie in Abbildung 2.1.9 dargestellt ist [X85Bar1] [XAug1].

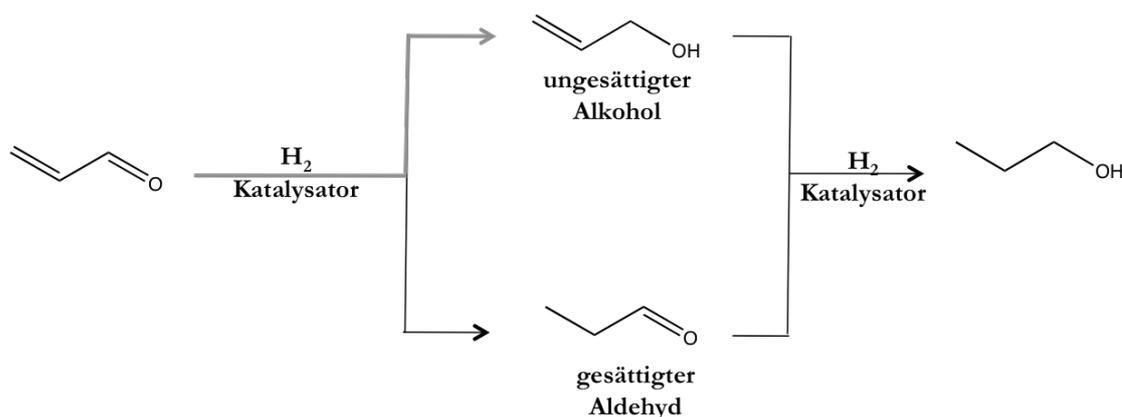


Abbildung 2.1.9: Reaktionswege der Acroleinhydrierung: Die Selektive Hydrierung.

Die Hydrierung von Acrolein kann zu verschiedenen Produkten führen. Zum einen ist es möglich, dass nur die C=C Doppelbindung hydriert wird und somit die Reaktion das gesättigte Aldehyd ergibt. Zum anderen ist ebenso eine komplette Hydrierung zum ungesättigten Alkohol möglich. Hierbei wird sowohl die C=C Funktionalität, als auch die Aldehyd-Funktionalität (C=O) hydriert. Diese beiden Reaktionswege sind bei der Herstellung der Zielprodukte unerwünschte Nebenprodukte. Beide Produkte, sowohl das gesättigte Aldehyd als auch der gesättigte Alkohol, haben durch die Hydrierung eine funktionelle Gruppe verloren. Beide Moleküle besitzen nach dieser Reaktion nur noch eine funktionelle Gruppe, die Alkohol- oder Aldehydfunktion, und können auch deshalb bei der Weiterverarbeitung nur noch an dieser einen Gruppe funktionalisiert werden. Das Edukt Acrolein hingegen hat zwei funktionelle Gruppen, die C=C und die Carbonylfunktion C=O, welche auch beide für eine weitere Funktionalisierung zu den komplexen Zielmolekülen benötigt werden. Bei der gewünschten Hydrierungsreaktion soll die Aldehydfunktion selektiv zur Alkoholfunktion reduziert werden. Diese sogenannte selektive Hydrierung erhält also zwei funktionelle Gruppen am Molekül und wandelt nur die Aldehyd- in eine Alkoholfunktion um, die dann zur Weiterverarbeitung verwendet werden kann. Diese selektive Hydrierung zum ungesättigten Alkohol ist schwierig zu erreichen, da die Hydrierung der C=C Doppelbindung thermodynamisch und bei hohen Temperaturen vor der Hydrierung der Aldehydfunktion bevorzugt ist [02Jer1], [80Jen1]. Kinetisch hingegen und bei tiefen Temperaturen ist die selektive Hydrierung zum ungesättigten Alkohol ebenfalls möglich. Im Labormaßstab wird diese meist durch die Verwendung von $NaBH_4$ erreicht, was aber für eine großtechnische Anwendung zu teuer ist [97Pon1]. Deswegen

ist es notwendig, einen Katalysator zu finden, der die selektive Hydrierung von Acrolein zum ungesättigten Alkohol ermöglicht. Es konnte in der Vergangenheit gezeigt werden, dass Pd-, Rh- oder Ni-basierte Katalysatoren wenig selektiv gegenüber der selektiven Hydrierung sind, wohingegen Pt, Ru und Ir schon als reine Metalle eine erhöhte Selektivität der bevorzugten C=O Hydrierung zeigten [95Mar1], [95Mar2], [87Gou1], [06Hau und Referenzen darin], [02Moh1]. Im Allgemeinen ist die Selektivität der Reaktion von vielen Faktoren des verwendeten Katalysators abhängig, von der Partikelgröße des Edelmetalls, von weiteren Promotoren und vom verwendeten Trägermaterial. In der Oberflächenforschung konnte in den vergangenen Jahren systematisch gezeigt werden, dass eine Zulegierung eines weiteren Metalls zum reinen Edelmetall die Selektivität zugunsten des gewünschten Produktes signifikant verschieben kann. So zeigten in der Vergangenheit Pt-Zn-Fe, Cu-Cd, Pt-Sn [02Jed1], Pt-Fe [90Bec1] und Pt-Ni Legierungen eine stark erhöhte Selektivität zu Gunsten des ungesättigten Alkohols [07Mur1], [08Mur1]. In diesem Zusammenhang wurden deshalb auch die Adsorptions- und Wechselwirkungseigenschaften von Pt_xCe-Legierungsoberflächen untersucht. Oft wird in der Oberflächenforschung die Wechselwirkung von Acrolein in Bezug auf die selektive Hydrierung untersucht [99Jes1], [95Mar1], [95Mar2], [87Gou1], [06Hau und Referenzen darin]. Deshalb werden meist Untersuchungen an Edelmetallen oder Metalllegierungen durchgeführt. Des Weiteren können an Oxidoberflächen aber noch eine ganze Reihe weitere Reaktionen beobachtet werden. So sind ebenfalls Untersuchungen von Acrolein an TiO_x, Cu₂O, ZnO, SnO durchgeführt worden [88Voh1], [92Yos1], [85Har1], [93Sch1]. Diese Reaktionen von Acrolein auf Oxidoberflächen sind zu einem Verständnis von realen Katalysatoren ebenfalls unabdingbar, da diese Oxide ebenfalls im katalytischen Prozess als Träger oder als Promotor eingesetzt werden und die Reaktivität und die Selektivität entscheidend beeinflussen können. So gibt es auch Untersuchungen der Acrolein-Wechselwirkung mit noch komplexeren Katalysatorsystemen, wie zum Beispiel polykristalinem Pt/TiO₂, Pt/Y₂O₃, Pt/ZrO₂ sowie auch schon Pt/CeO₂ Modellsystemen [92Yos1]. Generell, wie in Abbildung 2.1.10 dargestellt, können hier verschiedene Reaktionen stattfinden.

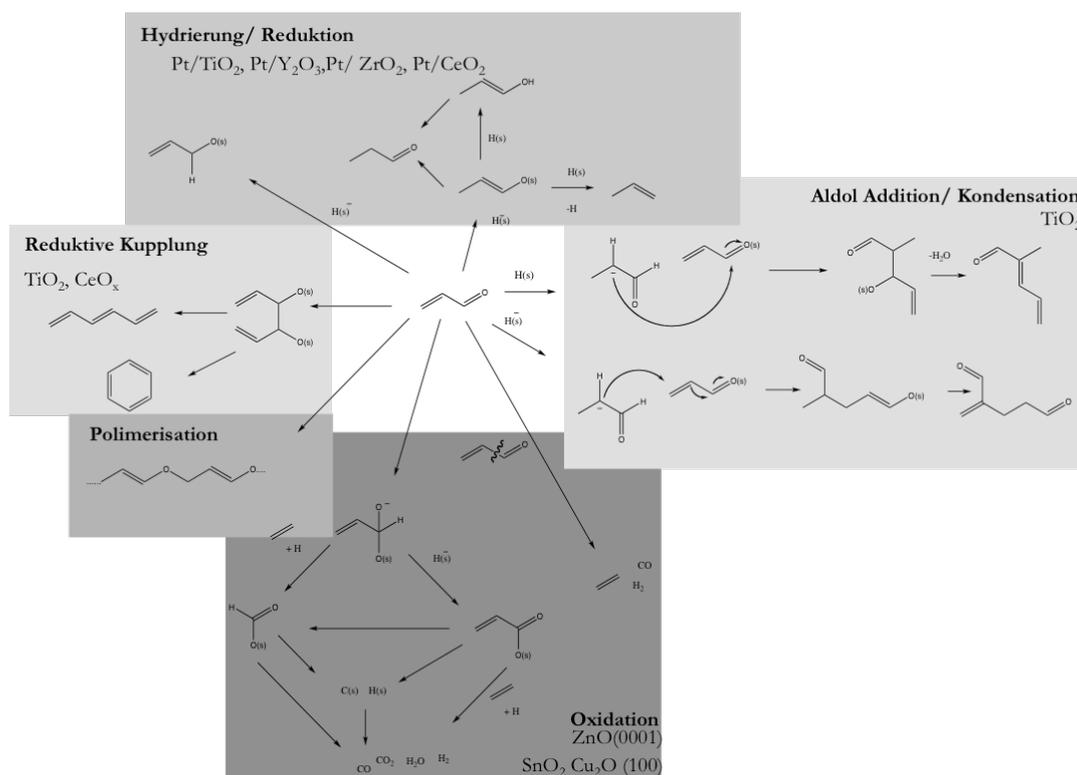


Abbildung 2.1.10: Beobachtete Reaktionswege bei der Zersetzung oder Umsetzung von Acrolein auf verschiedenen Oberflächen.

Neben der Hydrierung, wie sie im Vorhergehenden ausführlich beschrieben wurde, ist auch eine komplette Reduktion zum Propen möglich, welches aber aus katalytischer Sicht nicht gewollt ist. Des Weiteren ist eine Oxidation des Acroleins durch das Oxid möglich, die über den Zwischenschritt der Oxidation zur ungesättigten Carbonsäure bis hin zur Totaloxidation zu CO₂ erfolgen kann. Diese Reaktionswege werden auf Cu₂O(100), ZnO(0001) und SnO beobachtet [88Voh1], [93Sch1]. Ebenso sind aldolartige Reaktionen, Kupplungsreaktionen sowie eine Polymerisation auf verschiedenen Oxidoberfläche beobachtet worden. Aldolartige Reaktionen treten zum Beispiel vermehrt an TiO₂-Oberflächen auf [03She1]. Das Auftreten dieser Reaktionen hängt meist von der Basizität der untersuchten Oxidoberflächen ab. Ist die Oxidoberfläche so basisch, dass sie in der Lage ist, ein α -Wasserstoffatom des Acroleins zu entfernen, kann, wie in Abbildung 2.1.10 dargestellt, eine Aldoladdition oder Kondensation ermöglicht werden. Bei den, in dieser Arbeit untersuchten, ceroxidbasierten Oberflächen ist dies nicht beobachtet worden, da die Basizität der Ceroxide hierfür nicht ausreicht. Oxide, die einen hohen Anteil an reduzierten Oxidspezies und deshalb Metalle in niedrigen Oxidationsstufen haben, wird eine Kupplungsreaktion des Acroleins beobachtet. So ist dies zum Beispiel für reduzierte Titanoxidoberflächen der Fall. Hier findet ein Elektronenübertrag vom Metall in das LUMO des Acroleins und deshalb eine Kupplung, wie sie in Abbildung 2.1.10 dargestellt ist, statt. Als Produkte können auf diesem Weg Hexatrien und Benzol entstehen. Dieser Reaktionsweg wird auch, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, an Ceroxiden mit Sauerstofffehlstellen, also reduzierten Ceroxiden beobachtet. Ebenso kann in einigen Fällen

auch eine Polymerisation auftreten. Hierfür ist selbst das flüssige reine Acrolein schon unter Lichteinwirkung prädestiniert. Deshalb findet die Lagerung auch in braunen Flaschen statt, um eine Polymerisation im Labor zu verhindern. Die unterschiedlichen Reaktivitäten und Selektivitäten des Acroleins hängen stark von den auf den Oberflächen vorhandenen Adsorptionsgeometrien ab. Hierfür gibt es eine Reihe unterschiedlicher Möglichkeiten. In Abhängigkeit der Oberfläche findet bevorzugt eine Wechselwirkung mit der C=C Doppelbindung oder mit der C=O Carbonylfunktion statt. In Abhängigkeit der verschiedenen Adsorptionsgeometrien können zum Beispiel bei der selektiven Hydrierung die Wasserstoffatome in der einen oder anderen Geometrie besser angreifen, welches dann zu einer veränderten Selektivität führt. Die generell für eine hexagonale Oberfläche mit einer einzigen Atomsorte möglichen Adsorptionsmoden für Acrolein sind in Abbildung 2.1.11 schematisch dargestellt [04Lof1].

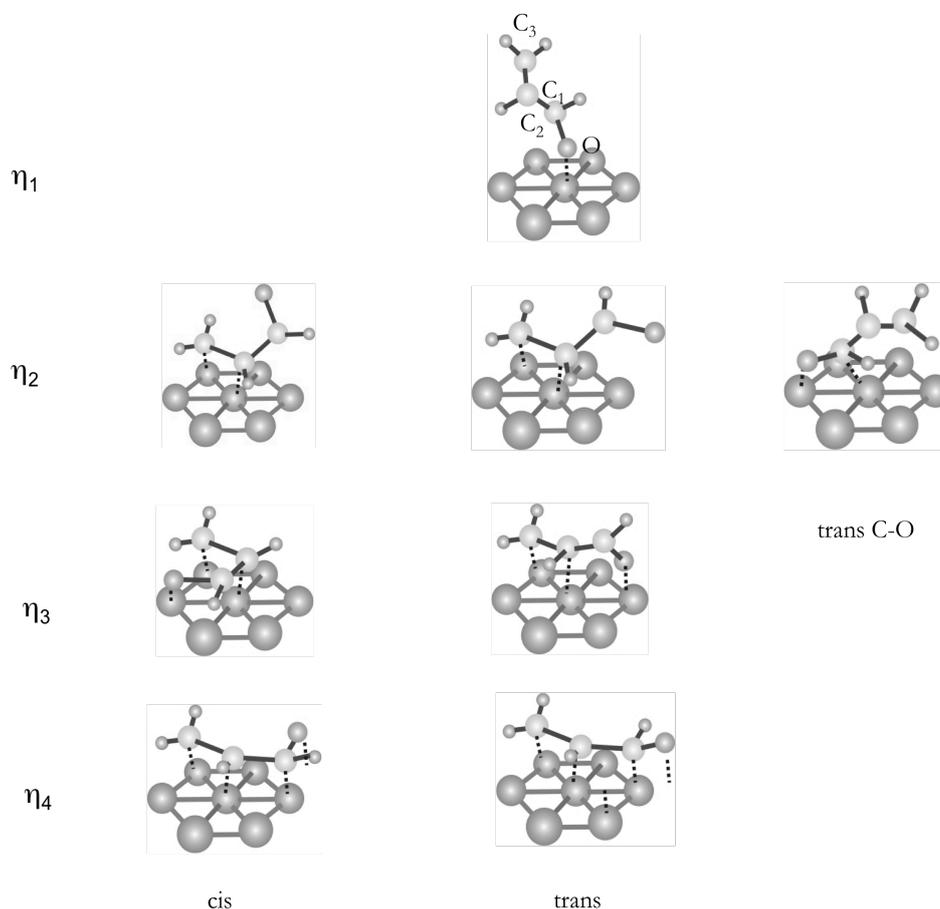


Abbildung 2.1.11: Verschiedene mögliche Adsorptionsmoden des Acroleins nach [04Lof1].

Mögliche Adsorptionsmoden auf anderen Oberflächengeometrien sind hier nicht explizit erwähnt, ergeben sich aber auf gleiche Weise aus denselben systematischen Überlegungen. Mit bekanntem C-C Bindungsabstand und den verschiedenen sinnvollen Bindungswinkeln ergeben sich die in Abbildung 2.1.11 dargestellten Adsorptionsmoden. Hier sind nur di- σ -gebundenen Adsorptionsmoden berücksichtigt, dieselben Moden sind auch π -gebundenen möglich. Generell

ist eine Adsorption immer in trans- oder cis-Orientierung möglich. Trans und cis bedeutet hier, dass die Doppelbindung der C=C und der C=O Gruppierung auf derselben oder auf entgegengesetzten Seiten der Einfachbindung zwischen dem C₁ und C₂ Kohlenstoffatom stehen. Die C-C Gruppierung im Acrolein ist nicht frei drehbar, da alle 4 Kohlenstoffatome sp² hybridisiert sind und vom O-Atom bis zum C₃ ein ausgedehntes π-Elektronensystem vorliegt. Schon in der Gasphase ist das trans-Acrolein um 2,3 Kcal stabiler als das cis Isomer. Dieses liegt an sterischen Effekten und daran, dass das ausgedehnte π-Elektronensystem in trans Stellung energetisch günstiger ist. Im trans-Acrolein stehen die C=C und die C=O Doppelbindung auf entgegengesetzten Seiten der C₁-C₂ Bindung, beim cis-Acrolein auf der selben Seite. Generell kann nun Acrolein mit einem, zwei, drei oder vier Atomen zur Oberfläche binden. Für den Fall der Wechselwirkung mit nur einem Atom ist diese zwischen dem Sauerstoffatom und der Oberfläche die einzig mögliche, die anderen Möglichkeiten werden aufgrund der Sterik des Moleküls deshalb nicht berücksichtigt. So ist auch hier nur die η₁-trans Konformation (bei der hapto Nomenklatur bezieht sich die so genannte Haptizität η_x auf die Anzahl an Bindungen des Moleküls zur Oberfläche) möglich, weil ebenso die η₁-cis Konformation zu sterischen Problemen führen würde. Bei der η₂ Konformation gibt es sowohl die Möglichkeit einer Bindung zwischen C-O und Oberfläche als auch zwischen C-C und Oberfläche. Für Erstere ist nur die trans-Konformation möglich, wobei für Letztere ebenso die trans- und cis-Konformation möglich ist. Ebenso sind für die η₃ und η₄ Konformationen jeweils die trans- und die cis-Konformation möglich. In Abhängigkeit der Oberfläche sind verschiedene Konformationen unterschiedlich stabil. So ist bekannt, dass für die Pt(111)-Oberfläche, wie sie in dieser Arbeit benutzt wurde, eine Pt-O Wechselwirkung energetisch ungünstig ist und somit eine Bindung über die C-C Bindung bevorzugt stattfindet. Für metallisches Cer hingegen ist eine Bindung zum Sauerstoff begünstigt [95Del1].

Die verschiedenen unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien lassen sich anhand der charakteristischen Schwingungsspektren dadurch unterscheiden, dass bei den verschiedenen Geometrien Bindungen durch unterschiedlichen Elektronentransfer von der Oberfläche zum Molekül und umgekehrt gestreckt oder gestaucht sind. Aufgrund der großen Anzahl von Schwingungen, die jedes adsorbierte Acrolein Molekül hat (24 inklusive der frustrierten Translationen und Rotationen), ist es hier nur möglich durch die, in diesem Fall durch *LOFFREDA* berechneten Schwingungsenergien eine Zuordnung zu den verschiedenen Spezies zu treffen und die verschiedenen Adsorptionsgeometrien auf der Oberfläche zu differenzieren, da verschiedene Adsorptionsgeometrien auch nebeneinander auf der Oberfläche vorliegen können. In dieser Arbeit wurde neben der Adsorption von Acrolein an den verschiedenen für Ceroxid-Edelmetallkatalysatoren wichtigen Oberflächen, wie sie im vorangehenden Abschnitt dargestellt worden sind, auch das Zersetzungsverhalten auf den verschiedenen Oberflächen untersucht, da dieses in der Katalyse ebenso eine entscheidende Rolle spielt. Im sehr einfachen Bild kann Acrolein auch als zusammengesetzt aus Ethen und CO verstanden werden. Deshalb können die Eigenschaften auch zum Teil dann mit der Reaktivität der beiden Moleküle verglichen werden. Wie CO auf metallischen Cer-Oberflächen einen C-O Bindungsbruch erfährt, ist das für Acrolein prinzipiell dasselbe. Auf Pt oder Pd und anderen Edelmetallen adsorbiert CO intakt. Generell kann bei den Zersetzungsmechanismen in zwei Bereiche

unterschieden werden. Die Zersetzung von Acrolein an s-Metallen und in dieser Arbeit auch Cer, ist bedingt durch die starke Wechselwirkung mit der Sauerstofffunktionalität, wohingegen die Wechselwirkung mit Edelmetallen und in dieser Arbeit Pt oder Pd, durch die d-Band- π Wechselwirkung bestimmt ist und prinzipiell eine Zersetzung zu Ethen und CO stattfindet. Diese Zersetzung geschieht mechanistisch ähnlich, wie die für das Ethen und Benzol beschriebene: Eine C-H Bindungsinsertion durch das Edelmetall führt zum C-H Bindungsbruch, in diesem Fall der C-H_α Bindung des Acroleins, welches dann im Weiteren in ethenartige Spezies und CO zerfällt. So wurde Acrolein in dieser Arbeit als charakteristisches Molekül, das eine Sauerstofffunktionalität enthält, benutzt, weil es auch in der Katalyse eine große Bedeutung hat. Zum anderen, da die Adsorptionsmoden für solch komplexe Moleküle schwer mittels der Schwingungsspektren zuzuordnen sind, war es nötig, dass berechnete Daten für das Molekül vorliegen. Diese Daten sind durch *LOFFREDA* für die Acrolein Adsorption auf Pt(111) berechnet und sogar die theoretisch erwarteten HREELS-Spektren vorausgesagt worden. Nur so war es möglich, die verschiedenen Acrolein Adsorptionsmoden auf den verschiedenen Oberflächen zuzuordnen, da diese simulierten HREELS-Spektren als Fingerprint für die verschiedenen Adsorptionsgeometrie dienen konnten.

Kohlenmonoxid - CO

Es wurde des Weiteren für die Untersuchungen zur Wechselwirkung charakteristischer Moleküle mit den ceroxidbasierten Modellkatalysatoren CO verwendet. Das CO-Molekül wird in der Oberflächenforschung routinemäßig als Adsorbat benutzt [00Gru1 und Referenzen darin] [97Lin1], da mit diesem Molekül zum einen eine Charakterisierung der Oberflächen nach deren elektronischen- und geometrischen Eigenschaften leicht gemacht werden kann. Zum anderen ist CO auch ein wichtiges Molekül in der Anwendung. Kohlenstoffmonoxid kann aus zahlreichen Edukten wie z. B. Erdgas, Biogas, Leichtbenzin, Schwerölen, Kohle und Biomasse hergestellt werden, wobei zunächst Synthesegas, eine Mischung von Kohlenstoffmonoxid mit Wasserstoff erzeugt wird, welches dann gereinigt und aufbereitet wird. CO wird für viele Anwendungen gebraucht, so zum Beispiel für die Reduktion von Eisenerz. Es wird auch zur Produktion von Ameisensäure, Essigsäure, Formaldehyd und Phosgen, wichtigen Intermediaten in der chemischen Industrie verwendet. Im zweiten Weltkrieg wurde CO als Synthesegas CO/H₂ hauptsächlich benutzt, um aus Kohle Kraftstoff herzustellen. Dieses Verfahren ist als *FISCHER-TROPSCH* Verfahren bekannt, verlor aber aufgrund des billigen Erdöls nach 1945 stetig an Bedeutung für die Kraftstoffherstellung [09Wik1].

CO ist dem N₂ isoelektronisch und aufgrund der Elektronenkonfiguration sehr stabil, so dass im Allgemeinen an vielen Edelmetalloberfläche keine Zersetzung stattfindet. Es hat ein geringes Dipolmoment mit dem negativen Pol am C-Atom. Die Bindung des CO an Übergangsmetalloberflächen kann mit dem im Vorangehenden beschriebenen *BLYHOLDER*-Modell verstanden werden. Die Adsorption findet meistens über das C-Atom an die Oberfläche statt. Das Orbitaldiagramm des CO-Moleküls ist in Abbildung 2.1.12 dargestellt [78Plu1].

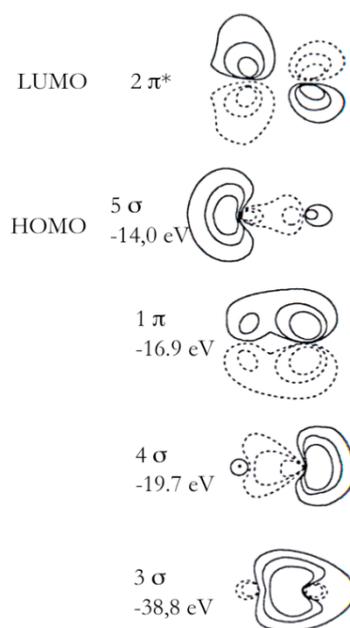


Abbildung 2.1.12: Molekülorbitale des CO [78Plu1].

Durch HOMO-LUMO Wechselwirkung der Oberfläche mit dem CO kommt es bei Übergangsmetallen zu dem bekannten Hin- und Rückbindungsmechanismus. Das HOMO des CO doniert Elektronen in einer σ -Hinbindung in ein leeres Metallband geeigneter Symmetrie. Um den Elektronenüberschuss auszugleichen, doniert das Übergangsmetall im Gegenzug Elektronen aus dem d-Band in das $2\pi^*$ -Orbital, welches zu einer π -Rückbindung führt. Durch diesen Hin- und Rückbindungsmechanismus ist die Schwingung der C-O Bindung sehr sensitiv auf das Ausmaß des Elektronentransfers vom Metall zum Molekül. Doniert das Metall eine große Elektronendichte in die π^* -Orbitale, verschiebt sich die Schwingungswellenzahl der C-O Bindung zu niedrigeren Wellenzahlen. Ist der Effekt nicht so stark, erniedrigt sich die Wellenzahl der C-O Schwingung im Vergleich zum freien Molekül nur sehr wenig. Es sind auch Fälle bekannt, wo sich die Schwingung der C-O Bindung im Vergleich zur Gasphase zu höheren Wellenzahlen verschiebt. Dies ist auf einen sogenannten Wand-Effekt zurückzuführen. Bei der Adsorption von CO an Oxidoberflächen ist dies meist nur schwach physisorbiert oder auch als carbonatartige Gruppierung durch Wechselwirkung des Oberflächen Sauerstoffatoms mit dem Kohlenstoffatom des CO gebunden. Im Allgemeinen, wie es in dieser Arbeit auch für $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen zu beobachten ist, dominiert bei den Oxidoberflächen die van-der-Waals Wechselwirkung. Hier spielen die Wechselwirkungen der Bänder mit dem CO-Molekül keine tragende Rolle. Ebenso, wie es in dieser Arbeit auch für das metallische Cer nachgewiesen werden konnte, spielt bei diesem sowie auch bei s-Metallen die starke Sauerstoff-Metall Wechselwirkung eine Rolle. Auf metallischen Cer-Filmen zum Beispiel, findet ein partieller Zerfall von CO statt. Hier wird die C-O Bindung aufgrund der Stabilität der entstandenen Ceroxide gebrochen.

Es kann mittels der Adsorption von CO eine effektive Charakterisierung der verschiedenen untersuchten Oberflächen geschehen. Durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen sowie durch Desorptionsexperimente ist es möglich, tiefgreifende Informationen über die Stärke der Molekül-Oberflächen Wechselwirkung zu erlangen sowie auch über die Oberflächenbeschaffenheit. Auf Pt(111)-Oberflächen zum Beispiel adsorbiert CO bevorzugt in Top- und in Zweifachbrückenplätzen. Dieses ist experimentell auch an der Schwingungsfrequenz der C-O Schwingung der adsorbierten Moleküle zu sehen. Für Brückenplätze ist der Elektronentransfer zum Molekül stärker und somit erniedrigt sich die Schwingungswellenzahl der C-O Schwingung. Die C-O Streckenschwingungswellenzahl ist also spezifisch für einen bestimmten Adsorptionsplatz sowie für die Atomsorte, auf der C-O adsorbiert ist. Auch eine veränderte elektronische Struktur der Oberfläche durch Legierungseffekte kann hiermit detektiert werden. So konnte in dieser Arbeit zum Beispiel gezeigt werden, dass die verschiedenen beobachteten Pt_xCe -Oberflächenlegierungen alle dieselbe Pt Terminierung aufweisen.

Nachdem nun die Wechselwirkung von Molekülen mit verschiedenen Oberflächen theoretisch beschrieben und die speziellen Adsorptionseigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Moleküle Ethen, Benzol, Acrolein und CO in Bezug auf die in dieser Arbeit untersuchten ceroxidbasierten Modellkatalysatoren näher diskutiert worden sind, sollen nun im folgenden Teil des 2. Kapitels die verschiedenen, metallischen und oxidischen Systeme systematisch theoretisch bezüglich Struktur und Eigenschaften näher beschrieben werden. Hierzu sollen der Effekt der Legierungsbildung diskutiert sowie neben den reinen Pt(111)- und Pd-Oberflächen auch die für Volumenkristalle bekannten Pt_xCe -Legierungen und Ceroxide näher beschrieben werden. Aufbauend auf diesen Daten kann dann eine Interpretation der experimentellen Daten im 4. Kapitel erfolgen.

2.2 Benennung der Oberflächen

Bevor im Weiteren die verschiedenen behandelten Oberflächen beschrieben werden und die Struktur und die Charakteristika der bekannten Festkörper Pt_xCe-Legierungsphasen sowie der verschiedenen bekannten Ceroxid-Phasen näher charakterisiert werden, um dann im experimentellen Teil die Deutung auf dieser Basis aufzubauen, soll in diesem vorangestellten Teil die geometrische Beschreibung der Oberflächen allgemein und dann vertiefend, im Bezug auf die, in dieser Arbeit fast ausschließlich behandelten (111)-Oberflächen näher diskutiert werden.

Die meisten katalytisch aktiven Metalle kristallisieren in den drei in Abbildung 2.2.1a dargestellten Kristallsystemen: im kubisch flächenzentrierten (fcc, face centered cubic), dem kubisch innenzentrierten (bcc, body centered cubic) sowie dem hexagonal dichtest gepackten (hcp, hexagonal closed packed) System.

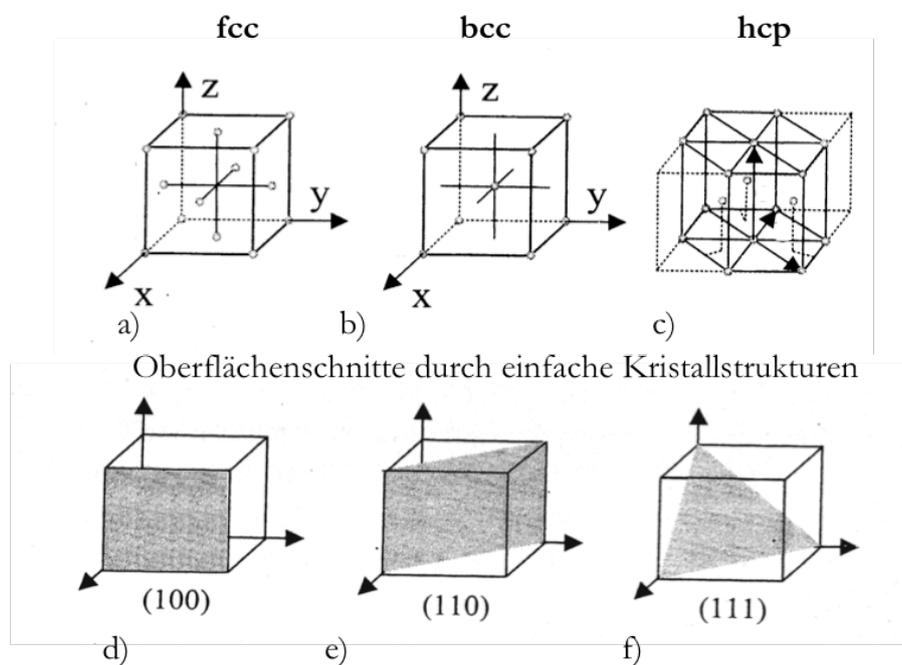


Abbildung 2.2.1: Geometrie dichtest gepackter Kristallstrukturen [X03Cho1].

Bei diesen Systemen haben die als Kugeln angenommenen Atome die dichtest mögliche Packung, wobei nur 26 % des Raumes für die fcc- und hcp-Struktur sowie 32 % des Raumes für die loser gepackte bcc-Struktur nicht gefüllt sind. Diese Packungen sind sehr stabil und jedes Atom hat 12 (fcc und hcp) oder 8 (bcc) nächste Nachbarn. Die Beschreibung der verschiedenen einkristallinen Oberflächen basiert alle auf den Volumenstrukturen. Durch systematisches Schneiden dieser verschiedenen Volumenstrukturen kann zu den verschiedenen symmetrischen Oberflächenstrukturen gelangt werden. Im so genannten „*surface science approach*“, wie eingangs dargestellt, ist die Untersuchung von einkristallinen hochsymmetrischen Oberflächen für eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung im Hinblick auf die Aufklärung und das Verständnis der katalytischen Eigenschaften, von in diesem Fall ceroxidbasierten Katalysatorsystemen, von großer Bedeutung, weil die verschiedenen Oberflächen verschiedene Reaktivitäten aufweisen. Wegen der unterschiedlichen elektronischen Struktur ist eine Unterscheidung der verschiedenen Oberflächen sehr wichtig. Die durch verschiedene Schnitte durch diese geordneten Volumenkristallstrukturen entstehenden geordneten Oberflächen werden durch die aus der Festkörperphysik bekannten Millerindizes beschrieben. Eine jede Oberfläche wird eindeutig durch den Normalenvektor zur Oberfläche beschrieben, der durch Gleichung 2.2.1 gegeben ist.

(2.2.1) $\mathbf{H}=\mathbf{hx}+\mathbf{ky}+\mathbf{lz}$

Hierbei sind h,k,l die bekannten Millerindizes und geben die verschiedenen Einheitsvektoren der Oberfläche im reziproken Raum an. Die spezifischen Oberflächen werden nun mit diesen Millerindizes $M(hkl)$ beschrieben. In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zum Beispiel an der Pt(111)- und CeO₂(111)-Oberfläche durchgeführt. Für das in dieser Arbeit einzig auftretende kubische System (fcc) sind die einfachsten Schnitte durch die Einheitszelle in Abbildung 2.2.1d,e,f dargestellt. So sind diese Schnitte für den fcc Kristall ein Schnitt senkrecht zum Gittervektor x , parallel zum Gittervektor y und symmetrisch durch alle Gittervektoren x,y,z . Diese Oberflächen werden demnach als (100)- (110)- und (111)-Oberfläche beschrieben. In dieser Arbeit wurden im Allgemeinen nur die (111)-Oberflächen der verschiedenen Systeme untersucht.

Durch die verschiedenen Schnitte durch die Einheitszellen sind die Oberflächen unterschiedlich dicht mit Atomen gepackt und haben eine unterschiedliche Korrugation. Diese unterschiedliche Anordnung hat starken Einfluss auf die Adsorption und Reaktivität von Adsorbaten. Eine generelle Regel sagt, dass je offener die Oberfläche ist, desto reaktiver ist diese. So ist im kubischen Kristallsystem die (110)-Oberfläche die offenste (siehe Abbildung 2.2.3) und somit im Allgemeinen auch die reaktivste. Die (111)-Oberfläche ist die am dichtesten gepackte Oberfläche und dementsprechend im Allgemeinen die unreaktivste Oberfläche. Für die bcc und hcp Oberfläche gilt analog dasselbe. Hier ist aufgrund einer anderen Stapelung der Atome zum Beispiel für die hcp-Struktur die (001)-Oberfläche die dichtest gepackte. Diese entspricht von der Oberflächengeometrie der kubischen (111)-Oberfläche. Die Einheitszellen der kubischen und der hexagonalen Kristallstrukturen sehen sehr unterschiedlich aus. Die Atome sind aber nur

leicht unterschiedlich gestapelt. Beide Kristallstrukturen bestehen aus Schichten von dichtest gepackten Atomen und weisen eine hexagonale Symmetrie auf. Die Geometrie dieser einzelnen Schichten ist in Abbildung 2.2.2 zu sehen.

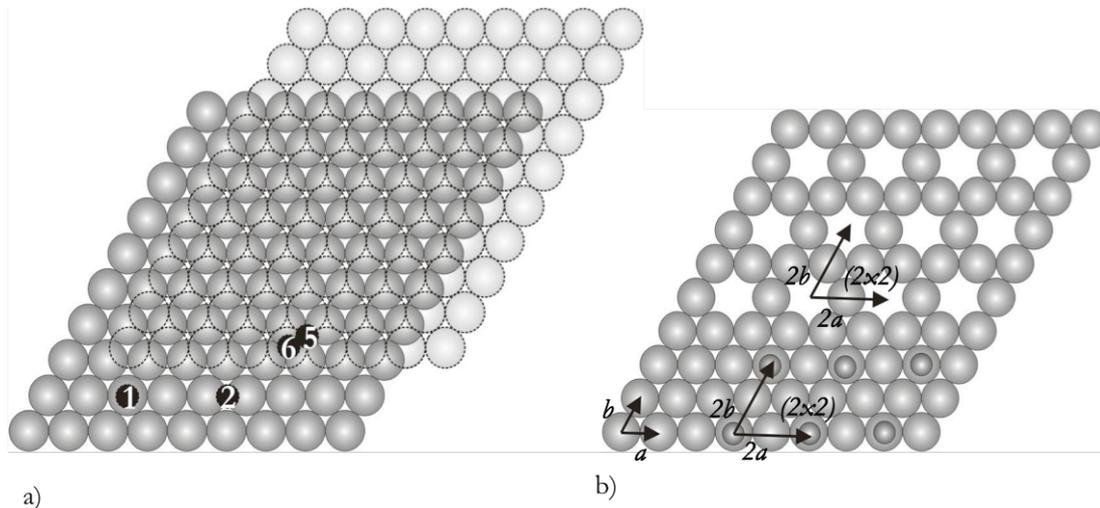


Abbildung 2.2.2: a) Geometrische Struktur dichtest gepackter Oberflächen. b) Geometrische Struktur einer (2x2) Geometrie verursacht durch Adsorbate und Löcher in der Oberfläche.

Bei der kubischen Kristallstruktur sind diese einzelnen Schichten ABC gestapelt, wohingegen diese Schichten bei der hexagonalen Struktur ABAB gestapelt sind. Die Struktur, die für diese Arbeit relevanten (111)-Oberfläche des kubischen Kristallsystems ist in Abbildung 2.2.2a dargestellt. Die Atome sind in Schichten hexagonaler Symmetrie angeordnet. Die nächste Lage unterhalb der obersten Lage ist genau so versetzt angeordnet, dass sich die Atome in einem Dreifachmuldenplatz unterhalb der ersten Lage befinden. Die darauf folgende darunter liegende Lage, also von der Oberfläche aus gesehen die 3. Lage, ist ebenfalls so gepackt, dass die Atome wieder dreifach Muldenplätze unterhalb der zweiten Lage besetzen. Hier gibt es nun zwei Möglichkeiten, die zur ABC oder AB Stapelung des kubischen oder hexagonalen Kristallsystems führen. Die Atome der dritten Lage können direkt unter den Atomen der 1. Lage sitzen oder unterhalb der anderen nicht von der zweiten Lage besetzen Dreifachmuldenplätzen. Für die Adsorption von Molekülen auf diesen (111)-Oberflächen, in dieser Arbeit Pt(111) oder CeO₂(111), gibt es verschiedene Adsorptionsplätze, auf denen die verschiedenen Adsorbate adsorbieren können. Für die (111)-Oberfläche sind das zunächst die so genannten Top-Plätze. Hier adsorbiert ein Atom oder Molekül direkt auf einem Oberflächenatom. Des Weiteren ist eine Adsorption in Brückenplätzen zwischen 2 Atomen, sogenannten Bridge Plätzen sowie in zwei Arten von Dreifachmuldenplätzen sogenannten hcp oder fcc Plätzen, möglich. Der Unterschied bei beiden letzteren ist in der darunter liegenden zweiten Lage bedingt. Auf hcp Plätzen befindet sich direkt unterhalb des Dreifachmuldenplatzes der ersten Lage ein Atom, bei fcc Muldenplätzen hingegen nicht. Dies ist in Abbildung 2.2.2 und Abbildung 2.2.3 dargestellt. Die Nummern in Abbildung 2.2.2 beziehen sich auf die Legende in Abbildung 2.2.3. In letzterer Abbildung ist zur Übersicht exemplarisch dargestellt, dass es auf den drei für die kubische Festkörpersymmetrie einfachsten (100)-, (111)- und (110)-Oberflächen verschiedene Adsorptionsmöglichkeiten gibt.

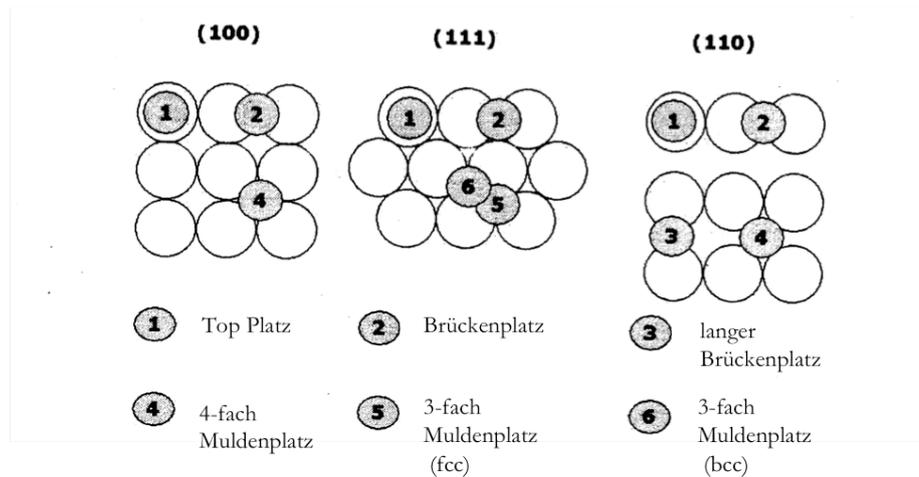


Abbildung 2.2.3: Mögliche Adsorptionsplätze auf verschiedenen Oberflächengeometrien [X03Cho1].

So gibt es auf den (100)-Oberfläche sogar 4-fach Muldenplätze oder auf der (110)-Oberfläche keine Dreifachmuldenplätze, was schon klar macht, dass diese verschiedenen Oberflächen allgemeinen unterschiedliche Reaktivitäten haben.

Es ist üblich, die auf der Oberfläche auftretenden Strukturen mit zweidimensionalen Gittervektoren zu bezeichnen. In Abbildung 2.2.2b ist dies für eine kubische (111)-Oberfläche schematisch dargestellt. Die Oberfläche des Substrates in dieser Arbeit, die Pt(111)-Oberfläche, wird mit den Gittervektoren a und b beschrieben. Die Gittervektoren bilden auf der (111)-Oberfläche eine $p(1 \times 1)$ - oder auch nur (1×1) -Struktur. Durch diese Gittervektoren können prinzipiell alle auf diesen Oberflächen auftretenden Strukturen, die durch Adsorbate oder die durch eine andere geometrische Ordnung der Oberfläche durch Legierungsbildung entstehen, beschrieben werden. Sogenannte (2×2) -Strukturen haben Gittervektoren, die genau doppelt so groß sind wie die der (111)-Oberfläche. In Abbildung 2.2.2 ist dies, sowohl für ein Adsorbat, als auch für ein Netz aus Fehlstellen in der obersten Oberflächenschicht, wie es bei den in dieser Arbeit untersuchten Pt_xCe Legierungsphasen vorkommt, dargestellt. Eine genaue Beschreibung dieser Oberflächenstrukturen wird in Kapitel 3 im Zuge der Beugung niederenergetischer Elektronen beschrieben. Bei der Benennung der Oberflächenstrukturen wird im Allgemeinen die Nomenklatur nach *WOOD* oder *PARK* und *MADDEN* verwendet. Die interatomaren Abstände auf den (111)-Oberflächen können leicht aus geometrischen Überlegungen gewonnen werden. So beträgt der interatomare Abstand in Bezug auf die Gitterkonstante des kubische Kristallsystems $\frac{1}{2}\sqrt{2}a$, wobei a die Gitterkonstante des Systems ist.

Diese Beschreibung der Oberfläche wird in den folgenden Abschnitten bei den verschiedenen, in dieser Arbeit behandelten Oberflächen verwendet. In diesen wird die reine Pt(111)-Oberfläche eingeführt, verschiedene bekannte Pt_xCe -Volumenlegierungsphasen sowie verschiedene Ceroxid-Phasen, um dann im experimentellen Teil ein Oberflächenstrukturmodell auf dieser Grundlage etablieren zu können.

Metallische Phasen

2.3 Die Edelmetalle

Edelmetalle sind in der Katalyse im Allgemeinen die reaktivitätsbestimmenden Bestandteile moderner Katalysatoren. Die Wechselwirkung von Molekülen mit diesen Edelmetallen wird durch das d-Band bestimmt [00Ham1]. So zeigen die unterschiedlichen Übergangsmetalle und besonders Edelmetalle der 8. Gruppe im Periodensystem in Abhängigkeit der d-Band Füllung, des Überlapps der d-Band Wellenfunktion mit den Molekülorbitalen und der Energiedifferenz zwischen Adsorbatorbitalen und d-Band Zentrum charakteristische Unterschiede in der Reaktivität. Eine niedrige Elektronendichte an der Fermikante, ein schlechter Molekülorbital-d-Band Überlapp zeigen oft eine erniedrigte Reaktivität der Oberfläche bei Wechselwirkung mit organischen Moleküle.

In dieser Arbeit wurden Platin (Pt) und Palladium (Pd) enthaltende Ceroxid Modellkatalysatorsysteme untersucht. Die Metalle Pt und Pd gehören beide zur Gruppe der Edelmetalle und spielen in der Katalyse bei Hydrierungsreaktionen eine große Rolle. Die Edelmetalle zeigen gegenüber Oxidation mit Sauerstoff nur eine geringe Reaktivität. Die Reaktivität dieser Metalle wird hauptsächlich durch die d-Schale bestimmt. In den einzelnen (Pt bzw. Pd) Atomen ist diese abgeschlossen (d^{10} -Konfiguration). Im metallischen Festkörper hingegen da das d-Band die Fermikante schneidet ist dieses nicht ganz vollständig besetzt. Die Elektronendichte ist in den d-Bändern, wie DFT-Rechnungen [99Kok1] zeigen, mit Werten leicht unterhalb von d^{10} anzugeben. Pd ist ein Periode 4d-Metall, wohingegen Pt ein Periode 5d-Metall ist. Beide Metalle haben sehr ähnliche Eigenschaften im Bezug auf die Reaktivität mit organischen Verbindungen und sind im Allgemeinen auch strukturell sehr ähnlich bezüglich des Atomdurchmessers und der Kristallstruktur. Diese Ähnlichkeit beruht auf der sogenannten Lanthaniden Kontraktion [X78Gsc1], [08Dae1], welche zu ähnlichen Atomradien und elektronischen Eigenschaften dieser Edelmetalle führt. Durch die unzureichende Abschirmung des Atomkerns durch die f-Elektronen der, in der 5. Periode zum Periodensystem hinzukommenden Lanthaniden findet eine Kontraktion der d-Orbitale der Periode 5 Metalle statt, so dass deren Elektronenwolken im Durchmesser denen der Periode 4 Metalle sehr ähnlich ist. So betragen die interatomaren Abstände der Pt(111)- und der Pd(111)-Oberfläche 2,77 Å (Pt-Pt) beziehungsweise 2,75 Å (Pd-Pd) [X86Lan1]. Das Pt- ist somit nur 0,7 % größer als das Pd-Atom. Trotzdem zeigen sich aufgrund des unterschiedlich guten Überlapps des Pd-

und Pt d-Bandes mit dem Adsorbatmolekül sowie einer unterschiedlichen Position des d-Band Zentrums leicht unterschiedliche Reaktivitäten. So findet zum Beispiel die Zersetzung des in dieser Arbeit untersuchten Acroleins bei beiden Metallen über einen ähnlichen Mechanismus statt. Für beide Metalle werden als Hauptzersetzungsprodukte Ethen und CO beobachtet. Jedoch sind bei der Acrolein Adsorption auf der Pd(111)- oder Pt(111)-Oberfläche unterschiedliche Adsorptionsmoden unterschiedlich stabil [95Del1], [04Lof1]. Während für Pt eine Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom energetisch ungünstig ist, ist diese bei den Pd Oberflächen günstiger. So treten von Pd im Gegensatz zum Pt auch oxidische Oberflächenstrukturen auf. In Abbildung 2.3.1 ist sowohl in a) der Überlapp des d-Bandes mit einem Adsorbatmolekül als auch in b) die Position des d-Band Zentrums für die verschiedenen Übergangsmetalle dargestellt [X03Cho1].

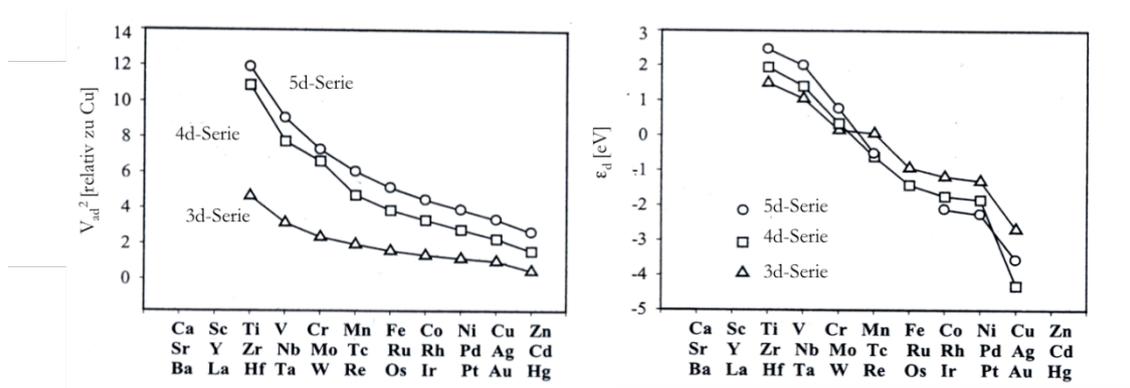


Abbildung 2.3.1: a) berechneter d-Band Überlapp mit einem Adsorbatmolekül in Abhängigkeit des Metalls. b) Lage des d-Bandzentrums verschiedener Metalle [X03Cho1].

So nimmt der Überlapp des d-Bandes mit fallender Gruppennummer von zum Beispiel Zn bis Ti zu. Dasselbe ist ebenso mit steigender Periode für Ni, Pd und Pt der Fall. Somit kann das d-Band des Pt im Allgemeinen besser mit den Adsorbatorbitalen überlappen. Das d-Band Zentrum hingegen liegt für das Pd näher an der Fermikante, wohingegen es sich mit steigender Periode für Ni, Pd, Pt energetisch weiter entfernt von der Fermikante befindet. Je näher das d-Band Zentrum an der Fermikante liegt, desto besser kann eine Wechselwirkung des Metalls mit dem Molekül stattfinden. So hat sowohl Pt als auch Pd generell sehr ähnliche Eigenschaften, die sich jedoch im Detail unterscheiden, was auf die unterschiedlichen Aspekte der Bandstrukturen der beiden Metalle zurückzuführen ist. In Abbildung 2.3.2 ist die Bandstruktur für die Pt(111)-Oberfläche detailliert dargestellt [99Kok1].

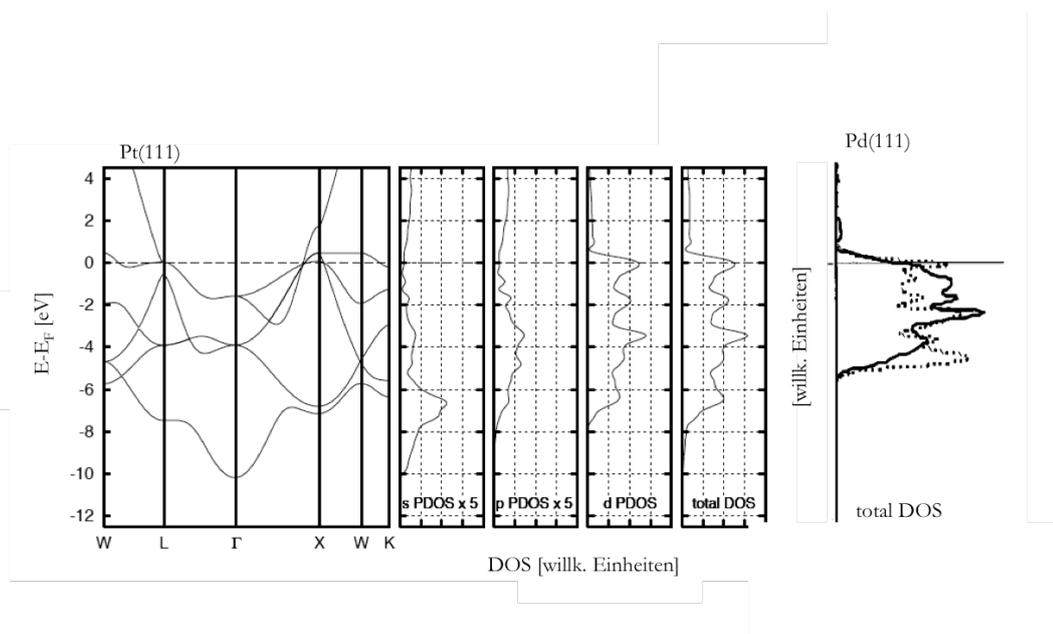


Abbildung 2.3.2: Berechnete Bandstruktur der Pt(111)- [99Kok1] sowie der Pd(111)-Oberfläche [99Pal1].

Neben der Bandstruktur im *BRILLOUIN*-Zonenschema ist diese auch explizit als sogenannte p-DOS, also auf die (111)-Oberfläche projizierte Elektronendichte, nach dem Anteil der verschiedenen Orbitale dargestellt [99Kok1]. Hier ist ebenso zu sehen, dass die Elektronendichte an der Fermikante fast ausschließlich aus den d-Bändern des Platins stammt. Ebenso ist in Abbildung 2.3.2 die gesamte d-Band Elektronendichte, die sogenannte „total d-DOS“, der Pd(111)-Oberfläche dargestellt [99Pal1]. Die schwarze Linie zeigt den Anteil der 1. Oberflächenlage, wohingegen die gestrichelte Linie den Anteil der zweiten Lage zeigt. Die Wechselwirkung dieser Elektronendichten mit den verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Sondenmolekülen führt zu den für die Pt- und Pd-Oberflächen beobachteten ähnlichen Zersetzungsprodukten, aber im Detail unterschiedlichen Adsorptionsmoden. So ist zum Beispiel für die Pt(111)-Oberfläche eine CO Adsorption in Abhängigkeit der Bedeckung in Top- oder Brückenplätzen bevorzugt [X83Iba1], wohingegen auf der Pd(111)-Oberfläche eine Adsorption in Top- und in Dreifachmuldenplätzen bevorzugt ist [92Kuh1]. Ebenso gibt es bei der Adsorptionsgeometrie von Ethen Unterschiede. So findet auf beiden Oberflächen in sehr ähnlichen Temperaturbereichen eine Zersetzung des Ethens in Ethylidin Spezies statt. Auf beiden Oberflächen entsteht eine Ethylidin-Oberflächenspezies, die dann weiter unter Wasserstoffabgabe zerfällt. DFT-Daten von *MITTENDORFER* zeigen, dass auf beiden Oberflächen Ethen sowohl in di- σ Konformation also auch in π -Geometrie adsorbiert. Für beide Oberflächen ist die di- σ Konformation die stabilere [03Mit1]. Für die Pd(111)-Oberfläche ist der Energieunterschied zur π -Spezies nur gering, so dass diese auf der Pd(111)-Oberfläche in größerer Menge als auf der Pt(111)-Oberfläche auftritt. Über diese Spezies aber findet eine Hydrierungsreaktion bevorzugt statt.

Ebenso ist die Adsorption von Benzol und dessen Zersetzung auf beiden Oberflächen ähnlich [03Mor1], [04Mor1], [03Mit1], [93Lan1], [96Dip1]. So findet man sowohl auf Pt(111) als auch auf der Pd(111)-Oberfläche als stabilste Adsorptionsgeometrie eine Adsorption auf

Brückenplätzen mit dem aromatischen Ring parallel zur Oberfläche. Auf der Pd(111)-Oberfläche hingegen ist ebenso eine Adsorption in Dreifachmuldenplätzen energetisch nicht viel weniger stabil. Diese Unterschiede sind ebenfalls auf die leicht unterschiedliche Struktur des d-Bandes zurückzuführen. Für Benzol wurde als einziges der von MITTENDORFER theoretisch untersuchten Moleküle auf der Pd(111)-Oberfläche eine höhere Adsorptionsenergie von -1,04eV, verglichen mit -0,85eV für die Pt(111)-Oberfläche, gefunden [03Mit1]. Auf beiden Oberflächen findet eine partielle Aufhebung der Aromatizität statt, welches sich in einer Vergrößerungen der Bindungslängen sowie in alternierenden Bindungslängen (lang, kurz) zeigt.

Die Unterschiede in der Wechselwirkung von Acrolein mit der Pt(111)- und der Pd(111)-Oberfläche sind dominiert von der bei der Pd-Oberfläche im Vergleich zur Pt-Oberfläche energetisch günstigeren O-M Wechselwirkung [95Del1]. So zeigt sich mittels DFT-Rechnungen, dass auf der Pt(111)-Oberfläche die η_2 -di- σ Konformation die begünstigte und energetisch stabilste Konformation des adsorbierten Acroleins ist [04Lof1], [05Lof1], wohingegen auf der Pd(111)-Oberfläche eine η_4 -Konformation mit einer O-Pd Wechselwirkung bevorzugt ist. Ebenso wird eine η_2 C-O Konformation gefunden. Auf dem Pt(111) hingegen ist nur die Wechselwirkung der C=C Doppelbindung mit der Oberfläche bevorzugt. Der wichtigste Punkt beim Vergleich der Acroleinadsorption auf der Pd(111)- und Pt(111)-Oberfläche ist, dass Pd einen leicht höheren Fermi Niveau als das Pt hat und dass, im Vergleich mit Pt, die Weite des Pd d-Bandes signifikant reduziert ist. Das heißt, dass die radiale Ausdehnung der d-Orbitale für das Pd kleiner als für das Pt ist. Deswegen ist der Überlapp der Molekülorbitale mit den Metallbändern kleiner, was zu einer schwächeren Molekül-Oberflächen Wechselwirkung führt. Dies ist auch der Grund, warum generell die η_2 Konformationen auf Pd energetisch stabiler sind als die η_2 Konformationen auf Pt-, speziell die π -Geometrien, da bei diesen die 4-Elektronen Wechselwirkung eine dominierende Rolle spielt.

Aufgrund dieser Unterschiede der elektronischen Struktur des Pt und des Pd können die leicht unterschiedlichen, aber im Allgemeinen sehr ähnlichen Adsorptionseigenschaften dieser Metalle im Bezug auf die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle gut verstanden werden.

So wurden die beiden unterschiedlichen Edelmetalle Pt und Pd bei der Herstellung der Modellkatalysatoren aus folgenden Gründen benutzt. Zum einen spielen diese Elemente bei technischen Hydrierungskatalysatoren eine bedeutende Rolle, zum anderen erwiesen sich diese beiden Metalle bei den Anforderungen an die Präparation als am besten geeignet. So wurden die Ceroxid-Filme alle auf einem Pt(111)-Kristall als Unterlage aufgewachsen. Pd wurde hingegen zur Untersuchung von Edelmetalldeponaten auf geschlossenen, gut definierten CeO₂(111)-Oberflächen, die auf der Pt(111)-Oberfläche präpariert wurden, verwendet. So ergaben sich aus den Methoden der Präparation die späteren Untersuchungen sowohl an den inversen Modellsystemen, geordnete CeO₂(111)-Agglomerate auf einer Pt(111)-Oberfläche, als auch die normalen Modellkatalysatoren, Pd-Cluster auf einer stöchiometrischen, wohldefinierten und geschlossenen CeO₂(111)-Oberfläche.

Die Methode der Herstellung eines Oxidfilms auf einer leitenden Unterlage ist für die Oberflächenforschung von essentieller Wichtigkeit [00Cha1], [98Hen1], [97Cam1], da Oxide im Allgemeinen Isolatoren sind und die meisten der in der Oberflächenforschung und auch die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden auf Anregung mittels Elektronen basieren. Bei Untersuchungen an Oxideinkristallen ergeben sich Probleme, die auf Aufladungseffekte zurückzuführen sind. So ist es meist nicht möglich, gut aufgelöste Spektren auf einkristallinen Oxidproben zu erhalten. Es wurde hier die Pt(111)-Oberfläche als Substrat gewählt, da es schon einige Voruntersuchungen zur Herstellung von Ceroxid-Filmen durch die Oxidation von Pt_xCe-Oberflächenlegierungen durch die Gruppe um SCHIERBAUM gegeben hat [02Ber1]. Basierend auf diesen Untersuchungen sollten dann verschiedene Methoden zur Herstellung dieser Ceroxid-Filme auf der Pt(111)-Oberfläche studiert und getestet werden. Ziel war es hier, auf dieser Pt(111)-Oberfläche komplett geschlossene und gut definierte Ceroxid-Filme für modellkatalytische Studien herzustellen.

Zum anderen aber wurde auch die Adsorption der verschiedenen bereits vorgestellten Moleküle an der reinen Pt(111)-Oberfläche untersucht, um einen Vergleich zu in dieser Arbeit ebenfalls untersuchten inversen Modellkatalysatoren (CeO₂(111)/Pt(111)) machen zu können. Ebenso konnten diese Adsorptionsuntersuchungen zu einem Vergleich mit den durch Cer-Verdampfung und Erhitzen der Pt(111)-Oberfläche generierten geordneten Pt_xCe-Oberflächenlegierungen herangezogen werden, die ebenfalls im katalytischen Prozess eine Rolle spielen können und die die Selektivität entscheidend beeinflussen.

Bei der Untersuchung von Metaldeponaten auf den auf der Pt(111)-Oberfläche hergestellten, geschlossenen und geordneten CeO₂(111)-Oberflächen hat sich die Verwendung des Pd als am besten geeignet herausgestellt, da es zum einen eine ganze Reihe von Untersuchungen von Pd-Deponaten auf anderen Oxidfilmen als Modellkatalysatorsystemen gibt und die Deposition dieser Pd-Agglomerate mittels Verdampfen im UHV in der Literatur eingehend beschrieben ist [98Hen1], [06Doh1], [05Mey1] [09Fre1]. Das Verdampfen des Pd hat auch den Vorteil, dass dieses sehr einfach aus einem mit einem Wolframfilament umwickelten Al₂O₃ Tiegel erfolgen kann. Zum Verdampfen von Pt hingegen wäre die sehr aufwendige Technik des Verdampfens mittels eines Elektronenstrahlverdampfers notwendig.

Durch diese Pd Deponate auf den geschlossenen Oxidfilmen, sowie durch die Untersuchung der inversen Modellkatalysatoren (CeO₂(111) Agglomerate auf einer Pt(111)-Oberfläche) kann in dieser Arbeit zu einem tiefen Verständnis der im katalytischen Kreislauf auftretenden Prozesse gelangt werden.

Im Folgenden Teil wird nun zuerst auf die Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Pt(111)-Oberfläche eingegangen, bevor dann daran anschließend auf die Herstellung der Pd-Cluster und eine Beschreibung von Pd-Oberfläche eingegangen wird.

2.3.1 Das Element Platin

Platin wurde schon von den Indianern vor der Entdeckung Amerikas durch Kolumbus zur Herstellung von Plastiken verwendet. Eine erste Erwähnung im europäischen Raum findet sich bei dem italienischen Humanisten *JULIUS CAESAR SCALIGER* (1484-1558). Erstmals konnte 1750 der englische Arzt *WILLIAM BROWNING* das gereinigte Metall darstellen. Der Name leitet sich vom spanischen Wort *Platina*, einer Verkleinerungsform von *Plata*, Silber ab. Platin kommt in der Lithosphäre vergesellschaftet mit den übrigen Platinmetallen sowie den Münzmetallen vor. Es ist meist als sulfidische, ferner auch selenidische oder telluridische Verbindung in den kanadischen Kupfer-Nickel-Eisen-Kiesen (Ontario) bzw. den Kupfer-Nickel-Chrom-Kiesen im Ural vorhanden. Es kommt auch gediegen in den Flussläufen Kolumbiens vor. Es ist ein edles, schweres, schiedbares, dehnbares, grauweißes Metall, welches sehr korrosionsbeständig ist. Die Dichte beträgt 21,45 g/cm³. Es hat einen Schmelzpunkt von 2045 K und es siedet bei 4103K. Weitere physikalische Daten wie Austrittsarbeit, Gitterkonstante und Oberflächenenergie des Platins sind in Tabelle 2.3.1 zusammengefasst [09Wik1], [06Ess1].

Tabelle 2.3.1: Charakteristische Daten des Platins.

Daten	Wert, Einheit
Schmelzpunkt	2045 K
Siedepunkt	4103 K
Austrittsarbeit (ϕ) [09Wik1]	5,7-6,35 eV
Oberflächenenergie (γ^0_{Pt}) [X88Boe1]	2475 mJ/m ²
Elektronenkonfiguration (Atom)	s ⁰ d ¹⁰
molares Volumen (V) [X88Boe1]	9,10 cm ³ /mol
Gitterkonstante (a) [X88Boe1]	3,924 Å
Pt-Pt Abstand auf der (111)-Oberfläche	2,77 Å

Pt hat die Elektronenkonfiguration [Xe]4f¹⁴5d¹⁰, steht in der 10. Gruppe und 6. Periode des Periodensystems und gehört zusammen mit den Metallen Ru, Os, Rh, Ir und Pd zu den Platinmetallen [XHol1]. Schon Mitte des 18.Jh. kam Platin zur Herstellung von Schmuck zu großer Beliebtheit. Heute findet es zum einen wegen seiner Eigenschaft als reaktionsträges

Metall für Laborgeräte, Elektroden sowie elektrische Kontakte Verwendung, zum anderen hat es auch hervorragende katalytische Eigenschaften und lässt sich als hochreaktiver und selektiver Katalysator einsetzen. Schon 1823 wurde die katalytische Wirkung des Pt beim so genannten Döbereiner-Feuerzeug zur Entzündung eines Knallgasgemisches an einem Platinschwamm ausgenutzt (Johann Wolfgang Döbereiner 1780-1849) [09Wik1]. Großtechnisch wurde es als Katalysator erstmals beim Ostwald-Verfahren zur Gewinnung von Salpetersäure eingesetzt. Zu katalytischen Zwecken wird heutzutage der größte Teil der Jahresproduktion von ca. 218 t verwendet.

Platin kristallisiert in der kubisch flächenzentrierten fcc-Struktur und hat eine Gitterkonstante von 3,92 Å. Die Volumeneinheitszelle ist in Abbildung 2.3.3 (Mitte) dargestellt [X86Lan1].

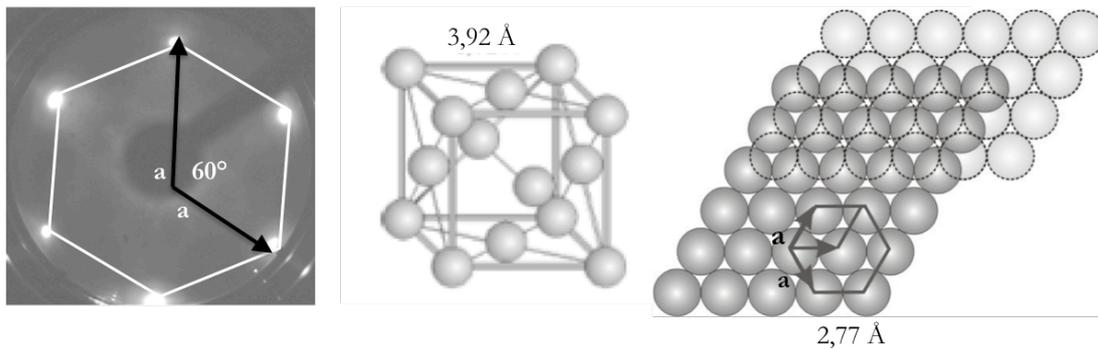


Abbildung 2.3.3: LEED-Bild der Pt(111)-Oberfläche (63eV); Kristallstruktur des Platins [06Ess1], Struktur der Pt(111)-Oberfläche.

In dieser Arbeit wurden die Experimente zur Herstellung von Ceroxiden und zur Adsorption der Moleküle ausschließlich an der Pt(111)-Oberfläche gemacht. Diese Oberfläche ist ebenfalls in 2.3.3 (rechts) dargestellt. Die Pt-Atome sind dichtest gepackt und in Schichten ABC gestapelt. Die Oberfläche zeigt, ohne Berücksichtigung der darunterliegenden Lagen, eine sechszählige Symmetrie; die Oberflächeneinheitszelle ist ebenfalls dargestellt. Aus geometrischen Betrachtungen ergibt sich ein interatomarer Abstand der Pt-Atome von $\sqrt{2}/2 \times a = \sqrt{2}/2 \times 3,92 \text{ Å} = 2,77 \text{ Å}$, im Vergleich zu den in dieser Arbeit aufgewachsenen Ceroxiden ergibt sich zum Beispiel zur stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberfläche ein „Lattice Mismatch“ von ca. 27 %, wobei das CeO₂ den größeren interatomaren Abstand der Oberflächen O-Atome von 3,8 Å hat. Ebenso ist das LEED-Bild der Pt(111)-Oberfläche dargestellt (Abbildung 2.3.3 (links)). Durch Beugung niederenergetischer Elektronen generiert, zeigt dieses die Symmetrie der Pt(111)-Oberfläche, wie in Kapitel 3 bei den experimentellen Methoden näher beschrieben wird. Genau betrachtet zeigt dieses LEED-Bild in Abbildung 2.3.3 nur eine dreifache und keine sechsfache Symmetrie. Jeweils drei Spots sind unterschiedlich hell. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die zweite darunterliegende Lage die Oberflächensymmetrie von 6 auf 3 reduziert. Mittels der in Kapitel 3 beschriebenen experimentellen Methoden der AES-Spektroskopie, LEED und HREELS-Spektroskopie wurde die Pt(111)-Oberfläche auf deren Reinheit und Geometrie untersucht. Neben dem charakteristischen LEED-Bild der Pt(111)-Oberfläche in Abbildung 2.3.3 (links) sind in Abbildung 2.3.4 ein charakteristisches AES-Spektrum (links) sowie ein für die saubere

und gut geordnete Pt(111)-Oberfläche charakteristisches HREELS-Phononenspektrum (rechts) zu sehen.

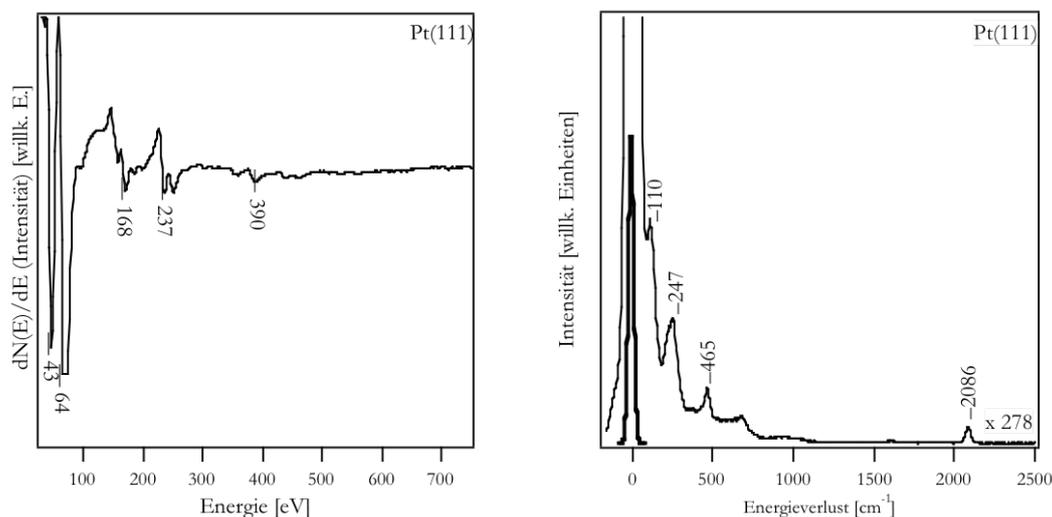


Abbildung 2.3.4: AES- (links) und HREELS-Spektrum (rechts) der reinen Pt(111)-Oberfläche.

Mit der AES-Methode wurde die Reinheit der Oberfläche hinsichtlich unerwünschter Adsorbate oder anderer Verunreinigungen überprüft. Diese Methode besitzt chemische Sensitivität, mit der die verschiedenen auf der Oberfläche anwesenden Atome jeweils einem der Signale zugeordnet werden können. Alle in Abbildung 3.2.4 (links) beobachteten Signale sind auf das Pt zurückzuführen. Einige Signale sind mit den charakteristischen Energien beschrieben. Ebenfalls sind bei dieser reinen Pt(111)-Oberfläche keine zusätzlichen Signale von Verunreinigungen oder Cer-Resten, die von einem vorhergehenden Experiment stammten, zu beobachten. Diese AES Spektren wurden als *Fingerprint* für die reine Oberfläche benutzt. Ebenso kann auch das Phononenspektrum der Pt(111)-Oberfläche (Abbildung 2.3.4 rechts) als *Fingerprint* für eine gut geordnete (111)-Oberfläche benutzt werden. In diesen Schwingungsspektren zeigen sich die für die Pt(111)-Oberfläche charakteristischen Oberflächenphononen bei 110 cm^{-1} und 247 cm^{-1} . Diese Energieverluste sind auf Schwingungen der ersten Pt-Lage der Oberfläche gegen den Kristall zurückzuführen. Die weiteren Signale, die in Abbildung 3.2.4 (rechts) zu sehen sind, sind auf adsorbiertes CO aus dem Kammerrestgas zurückzuführen, das in Top-Positionen auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert ist. Das Signal bei 465 cm^{-1} ist der Pt-C Schwingung zuzuordnen, das Signal bei 2086 cm^{-1} der intramolekularen C-O Schwingung.

Der für die Messungen verwendete Pt(111)-Kristall wurde von der Fa. MaTeCK in Jülich bezogen. Die Orientierungsgenauigkeit ist besser als $0,4^\circ$, die Rautiefe der polierten Oberfläche ist kleiner als $0,03 \mu\text{m}$. Der Durchmesser beträgt 9 mm, die Dicke 2 mm. Der Kristall ist mit einer Ringnut zur Befestigung am Manipulatorkopf versehen. Eine Skizze des Querschnittes ist in Abb. 2.3.5 dargestellt.

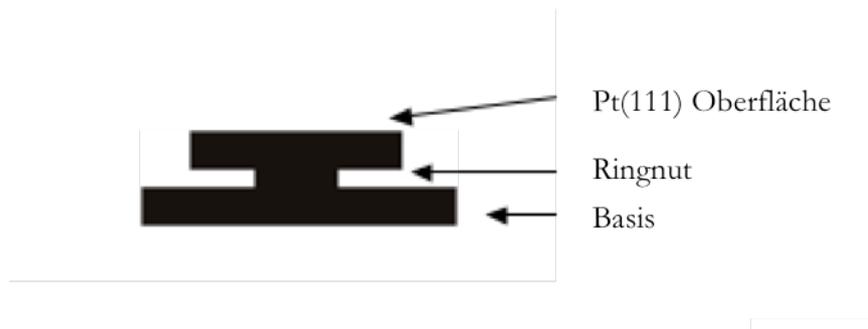


Abbildung 2.3.5: Schematischer Schnitt des in dieser Arbeit verwendeten Pt(111)-Kristalls [06Ess1].

Zur Reinigung der Pt(111)-Oberfläche wurde die, für diese Oberfläche in der Oberflächenforschung routinemäßige eingesetzte, Prozedur des Sputterns benutzt [63Rob1], [68Nav1]. Der Pt(111)-Kristall wurde bei 900 K mittels Argon-Ionen (2 kV) beschossen (Argondruck in der Kammer 7×10^{-5} mbar). Hierbei wurde mittels Pikoamperemeter jeweils der Probenstrom der Argon-Ionen bestimmt. Es wurde immer bei einem Probenstrom von ca. 5 μA gesputtert, meistens für ca. 10-20 Minuten. Für die HREELS-Messungen sollten, damit die Oberfläche nicht zu rau wird, nur Sputterzyklen von 5 Minuten benutzt werden. Nach diesem Beschuss mit Argon-Ionen wurde der Kristall auf 1150 K geheizt (meist 10 Minuten), damit die entstandenen Defekte und Löcher auf der Oberfläche ausheilen können. Nach Herstellung der Pt_xCe -Legierungen sowie der bis zu 20 ML dicken Ceroxid-Filme wurde diese Prozedur abgewandelt. Die Probe wurde immer so lange bei 300 K mittels Argon-Ionen beschossen, bis im AES keine Cer Verunreinigungen mehr zu sehen waren (bis zu 1 h). Danach wurde die Probe immer für 10 Minuten auf 1200 K erhitzt, damit die bei diesen tiefen Temperaturen entstandenen starken Defekte und Löcher schneller ausheilen. Nach diesen Sputter- und Heiz-Zyklen wurde im LEED die Ordnung der (111)-Oberfläche geprüft. Zeigen sich wieder scharfe Reflexe, wie sie in Abbildung 2.3.3 zu sehen sind, konnte mit der normalen Präparationsprozedur fortgefahren werden.

Nach der Charakterisierung des Platins und der Pt(111)-Oberfläche soll nun im Folgenden das Palladium näher beschrieben werden. Hierzu ist es ebenso notwendig, das Wachstum der Pd-Cluster auf den CeO_2 Oberflächen vorher theoretisch zu behandeln.

2.3.2 Palladium und Palladiumcluster

Cluster

Bei Edelmetallclustern oder ultradünnen Metallfilmoberflächen können im Vergleich zur Oberfläche eines Volumenmetalls aufgrund deren unterschiedlicher elektronischer Struktur andere Reaktivitäten auftreten [X03Cho1]. Bei Volumenkristallen spielt bei der Molekül-Substratwechselwirkung die elektronische Struktur des Volumenmetalls die entscheidende Rolle,

wohingegen bei sehr kleinen Metallclustern, also Agglomeraten aus wenigen Atomen und ultradünnen Metallschichten, Quanteneffekte eine Rolle spielen. So kann zum Beispiel theoretisch gezeigt werden, dass der Übergang von der Oberfläche des Volumenmetalls hin zu einem einatomaren Film zu einer Verschiebung des d-Band Zentrums zur Fermikante führt [97Rub1]. Diese Verschiebung führt zu einer im Vergleich zum Volumenkristall erhöhten Reaktivität. Diese aufgrund von Quanteneffekten veränderte Reaktivität spielt bei realen Katalysatoren eine bedeutende Rolle, weil diese im Allgemeinen aus polydispersen sehr kleinen Metallpartikel bestehen. Zusätzlich zu den Quanteneffekten, wie sie für ultradünne Metallfilme beobachtet werden, spielt bei der Untersuchung von Metallclustern auf Oberflächen auch die Geometrie eine dominierende Rolle. Im Gegensatz zu ultradünnen Metallfilmen, die nur eine einzige Oberflächengeometrie und Struktur zeigen, bestehen diese Cluster im Allgemeinen aus verschiedenen Oberflächen-Facetten. Diese Facetten haben unterschiedliche Strukturen. So konnten in Abhängigkeit der Wachstumsbedingungen auf verschiedenen Oxidoberflächen Pd-Cluster mit unterschiedlichen Verhältnissen von (111)-, (110)- sowie (100)-Oberflächenfacetten hergestellt werden [98Hen1] [97Cam1]. Zusätzlich zu den verschiedenen Facetten enthalten diese Cluster auch eine große Anzahl an Stufen und Kanten, die bei den einkristallinen Metalloberflächen und auch den ultradünnen Metallfilmen keine signifikante Rolle spielen. Um zu einem Verständnis der in der Katalyse wichtigen Reaktionsschritte zu kommen, ist es deshalb wichtig, ebenso Untersuchungen an diesen Metallclustern auf den Oxidoberflächen zu machen. So sind in dieser Arbeit ebenfalls zusätzlich zu den Untersuchungen an den inversen Modellkatalysatoren, den CeO_2 Agglomeraten auf der Pt(111)-Oberfläche, auch Untersuchungen an Pd Clustern auf einer geordneten und stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ Unterlage gemacht worden, um eine veränderte Reaktivität aufgrund der elektronischen Struktur und der Geometrie dieser Pd-Cluster untersuchen zu können. Für die Herstellung dieser Cluster wurde ein in der Arbeitsgruppe *FREUND* routinemäßig angewendetes Verfahren benutzt, bei dem sich gezeigt hat, dass es möglich ist, sehr geordnete und wohl definierte Cluster herzustellen (Siehe Anhang I).

Das Wachstum von Metallen auf Oxidoberflächen hängt stark von der Temperatur ab. Wie *HENRY* in seinem Übersichtsartikel zeigt, hat es sich in der Vergangenheit gezeigt, dass das Aufwachsen von Metallen auf Oxiden bei niedrigen Temperaturen bis zu Raumtemperatur zu einem Lagenwachstum führt, wohingegen eine Erwärmung dieser Metallfilme oder eine Deposition bei höheren Temperaturen zu einer Clusterbildung führt. Ersteres ist kinetisch bedingt, während letzteres oft der thermodynamisch stabile Zustand ist. Generell kann der bevorzugte Wachstumsmodus aus einer Betrachtung der Grenzflächenenergien hergeleitet werden. Ist Gleichung 2.3.1 erfüllt, ist die thermodynamisch stabile Wachstumsform ein 3D Wachstum, eine Clusterbildung [97Cam1].

$$(2.3.1) \quad \gamma_{m/ox} > \gamma_{v/ox} - \gamma_{v/m}$$

Hierbei sind $\gamma_{m/ox}$, $\gamma_{v/ox}$, $\gamma_{v/m}$, die Grenzflächenenergien der Metall-Oxid-Grenzfläche (m/ox) der reinen Oxidoberfläche (v/ox) beziehungsweise der reinen Metalloberfläche (v/m). Dieses ist bei den meisten Übergangsmetallen auf verschiedenen Oxidoberflächen der Fall. Trotzdem wird bei vielen Metalldeponaten kinetisch bedingt bei tiefen Temperaturen eher ein Lagenwachstum

beobachtet. Die Beschreibung dieses Wachstumsprozesses von metallischen Lagen kann mit der sogenannten Nukleationstheorie durchgeführt werden. Die Nukleationstheorie beschreibt das Wachstum eines Filmes, in diesem Falle eines Metalls, durch die Diffusion einzelner Atome über die Oberfläche der Unterlage. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom bei gegebener Temperatur von einem Adsorptionsplatz auf einen anderen springt, lässt sich mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes beschreiben. In Abhängigkeit des Flusses an auf die Oberfläche auftreffenden Metallatomen und der Oberflächenenergie kann dann theoretisch ein Wachstumsmodus vorausgesagt und auch theoretisch simuliert werden. Zur Verfeinerung des Modells müssen Stufenkanten und andere Defekte berücksichtigt werden. Für Einzelheiten sei auf die Literatur verwiesen [09Bre1].

In dieser Arbeit wurde das in der Arbeitsgruppe *FREUND* routinemäßig angewandte Verfahren zur Herstellung von Pd-Clustern auf den geschlossenen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen verwendet [09Fre1]. Hierbei hat sich in der Vergangenheit gezeigt, dass nanokristalline Pd-Cluster mit definierten Oberflächen auf einer Al_2O_3 -Oberfläche hergestellt werden können. An diesen modellkatalytischen Systemen sind dann die Wechselwirkungen der verschiedenen Moleküle untersucht worden. Pd wurde bei 300 K mit einer Wachstumsrate von ca. 0.1 ML/Minute auf die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche aufgebracht. Die Verdampfung fand aus einem mit einem 0,25 mm dicken Wolfram-Filament umwickelten Al_2O_3 Tiegel statt. Nach der Pd-Deposition bei 300 K wurde ein Verfahren zu Stabilisierung und Ordnung dieses auf der Oberfläche deponierten Pd angewandt. Hierzu wurde diese modifizierte Oberfläche in Sauerstoffatmosphäre ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar), bei 550 K erhitzt und dann wieder unter Sauerstoff auf 300 K abgekühlt. In einem zweiten Schritt wurde dann bei 300 K CO ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar) dosiert und die Probe unter CO Atmosphäre wieder auf 550 K erhitzt. Dieses Verfahren wurde von der Arbeitsgruppe *FREUND* übernommen, weil es sich als geeignetes Verfahren zur Herstellung von definierten Pd-Clustern auf Al_2O_3 - und auch FeO-Oberflächen erwiesen hat [06Doh1], [05Mey1]. Der Schritt des Erhitzens in Sauerstoffatmosphäre wurde angewandt, damit das Oxid beim Erhitzen der Oberfläche auf 550 K nicht partiell reduziert wird und Sauerstoffdefekte entstehen. Die Temperatur von 550 K wurde verwendet, da bei dieser Temperatur noch keine Dekoration oder Reaktion des Pd mit der Oxidunterlage stattfindet und die Temperatur hoch genug ist, damit die thermodynamisch stabile Clusterbildung (3D) Wachstum einsetzen kann, welches bei niedrigen Temperaturen nicht stattfindet. Bei dieser Temperatur ist die Mobilität der Pd Atome auf der Oberfläche hoch genug, um eine Umordnung zu erreichen. Der zweite Schritt, die Erhitzung in CO-Atmosphäre, wurde angewandt, damit der auf den Pd-Clustern adsorbierte Sauerstoff mittels CO zu CO_2 reagiert und somit von den Pd-Clustern entfernt wird. Ebenso liegen diese 550 K oberhalb der Desorptionstemperatur des CO von Pd-Oberflächen, so dass nach diesem Stabilisierungs- und Ordnungsverfahren wohl definierte nanokristalline Pd-Cluster erhalten werden konnten. Nach diesem Verfahren konnten, wie im experimentellen Teil der Arbeit gezeigt wird, Pd-Cluster mit definierten Oberflächen Facetten hergestellt werden.

Die auf einer oxidischen (111)-Oberfläche für hohe Temperaturen also thermodynamisch stabilen Clustergeometrien, wie sie theoretisch vorhergesagt werden und auch für Metalldeponate auf verschiedenen Oxidoberfläche beobachtet werden, sind in Abbildung 2.3.6 dargestellt [98Hen1].

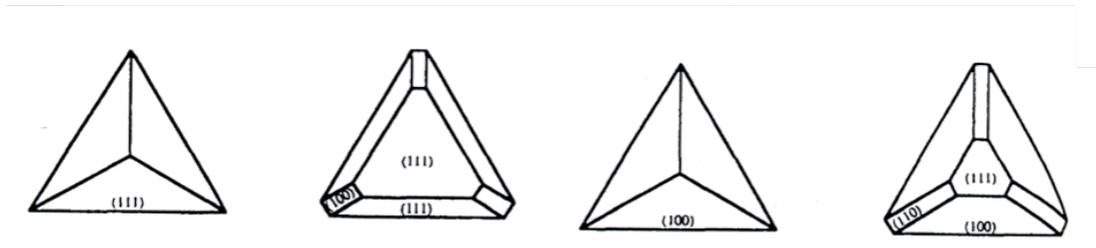


Abbildung 2.3.6: Charakteristische Clustergeometrien auf Oxidoberflächen [98Hen1].

Es können also Cluster mit verschiedenen Verhältnissen an (111)-, (100)- und (110)-Oberflächen hergestellt werden. Diese verschiedenen Oberflächen sind nun für verschiedene adsorbierte Moleküle unterschiedlich reaktiv, und aufgrund der Kleinheit dieser Pd-Cluster können bei der Reaktivität ebenfalls Quanteneffekte eine Rolle spielen.

Nachdem die Herstellung und die Bedeutung von Clustern im Allgemeinen und anhand des in dieser Arbeit benutzten Pd dargestellt worden ist, soll im nun letzten Abschnitt dieses Unterkapitels auf das Element Pd an sich näher eingegangen werden.

Palladium

Palladium (Pd) wurde 1803 von *WILLIAM HYDE WOLLASTON* entdeckt. Er benannte es 1804 nach dem zwei Jahre vorher entdeckten Asteroiden Pallas. *WOLLASTON* fand das Element 46 in südamerikanischem Platinerz aufgrund zu geringer Ausbeuten an Platin aus in Königswasser aufgelösten Proben. Metallisches Palladium und palladiumhaltige Legierungen in Fluss-Seifen befinden sich im Ural, in Australien, Äthiopien und in Nord- und Südamerika. Sie sind aber seit Jahrzehnten weitestgehend ausgebeutet. Heute wird es meist aus Nickel- und Kupfererzen gewonnen. Ungefähr 40 % stammen aus russischer Förderung. Mit der Altwagensorgung wird der Anteil des wiedergewonnenen Palladium aus den Abgaskatalysatoren ansteigen. Palladium ist ein Metall ebenso wie Platin aus der sogenannten Nickelgruppe. Es hat von den Elementen dieser Gruppe den niedrigsten Schmelzpunkt und ist auch am reaktionsfreudigsten. Bei Raumtemperatur reagiert es jedoch nicht mit Sauerstoff. Es behält an der Luft seinen metallischen Glanz und läuft nicht an. Im geglühten Zustand ist es weich und duktil, bei Kaltverformung steigt die Festigkeit und Härte aber schnell an. Es ist dann deutlich härter als Platin. Einige physikalische Daten des Pd sind in Tabelle 2.3.2 zusammengefasst [09Wik1], [02Ham1].

Tabelle 2.3.2: Charakteristische Daten des Palladiums.

Daten	Wert, Einheit
Schmelzpunkt	1828 K
Siedepunkt	3236 K
Austrittsarbeit (ϕ) [09Wik1]	5,1 eV
Oberflächenenergie (γ^0_{Pt})	1500 mJ/m ²
Elektronenkonfiguration (Atom)	s ⁰ d ¹⁰
molares Volumen (V)	8,56 cm ³ /mol
Gitterkonstante (a)	3,89 Å
Pd-Pd Abstand auf der (111)-Oberfläche	2,75 Å

Im Vergleich zum Pt sind Schmelz- und Siedepunkt um 300 K beziehungsweise ca. 800 K erniedrigt, welches auch zu der leichten Verdampfbarkeit des Pd im Al₂O₃-Tiegel führt. Die Oberflächenenergie ist im Vergleich zum Pt bedeutend niedriger, die strukturellen Parameter aber ähnlich.

Palladium ist ein Edelmetall, auch wenn es deutlich reaktiver ist als das verwandte Element Platin: Es löst sich in Salpetersäure. In Salzsäure löst es sich bei Luftzutritt langsam auf. Palladium besitzt die höchste Absorptionsfähigkeit aller Elemente für Wasserstoff. Bei Raumtemperatur kann es das 900-fache, Palladiummohr das 1200-fache und kolloidale Palladiumlösungen das 3000-fache des eigenen Volumens binden. Man kann die Wasserstoffaufnahme als Lösen von Wasserstoff im Metallgitter und als Bildung eines Palladiumhydrids mit der ungefähren Zusammensetzung Pd₂H beschreiben. Bei 30 °C und Normaldruck entspricht das maximale Wasserstoff-Palladium-Verhältnis der Formel PdH_{0,608}. Aufgrund der hervorragenden Fähigkeiten Wasserstoff aufzunehmen, wird Pd in der Katalyse häufig als Hydrierungskatalysator verwendet. Neben dieser Verwendung des Pd als Hydrierungskatalysator sind weitere Einsatzgebiete zu nennen. So wird Pd in großen Mengen für die Verwendung im Katalysator in Autos verwendet, des Weiteren zur Herstellung von Uhren, Schmuckwaren, Weißgold sowie in der technischen Anwendung für Beschichtung von Spiegeln, medizinischer Instrumente und Relais in Kommunikationsanlagen.

Palladium kristallisiert analog dem Pt in der kubisch flächenzentrierten fcc-Struktur. Die Gitterparameter der Einheitszelle betragen, wie in Abbildung 2.3.7 dargestellt, 3,89 Å und sind somit nur 0,7 % kleiner als die des Platins [X86Lan1].

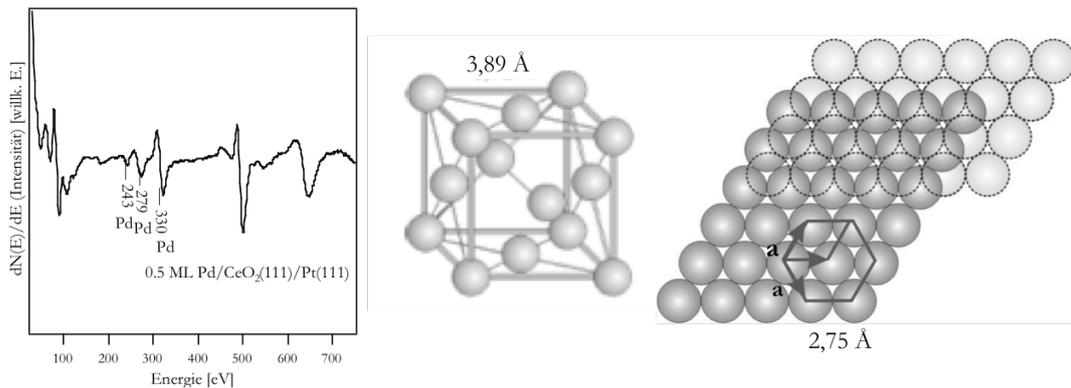


Abbildung 2.3.7: AES-Spektrum der Pd-Deponate auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen; Die Kristallstruktur des Palladiums; die Pd(111)-Oberfläche.

Ebenso verhält es sich mit dem interatomaren Abstand auf der (111)-Oberfläche. Dieser beträgt, wie in Abbildung 2.3.7 dargestellt, $2,75 \text{ \AA}$. So zeigen auch diese Daten, dass das Pd dem Pt sehr ähnlich ist und es nur leichte Unterschiede in Bezug auf elektronische Eigenschaften sowie strukturelle Eigenschaften gibt.

In dieser Arbeit wurde die Menge an aufgedampftem Pd mit Hilfe der AES-Spektroskopie, wie sie im Kapitel 3 beschrieben wird, bestimmt.

Für auf die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche aufgebrachtes Pd (0,5 ML) ist ein charakteristisches AES-Spektrum in Abbildung 2.3.7 zu sehen. Charakteristische Signale für das Pd sind die drei Signale bei 243 eV , 279 eV sowie bei 330 eV . Durch diese Signale kann die Menge an auf die Oberfläche aufgebrachten Pd bestimmt werden. Die anderen in diesem Spektrum auftretenden Signale sind auf Signale der Pt(111) Unterlage sowie des CeO_2 -Films, auf dem die Pd-Cluster deponiert sind, zurückzuführen. Das Spektrum zeigt die Pd Signale für eine Pd-Deposition von ca. 0.5 ML.

Nachdem im vergangenen Abschnitt die Charakteristika der beiden in dieser Arbeit untersuchten Edelmetalle Pt und Pd näher beleuchtet worden sind und ebenfalls die Unterschiede in den Reaktivitäten und in dieser Arbeit benutzten Modellsysteme näher beschrieben worden sind, sollen im folgenden Abschnitt die charakteristischen Eigenschaften des metallischen Cers näher beschrieben werden, damit im experimentellen Abschnitt die unterschiedliche Reaktivität der metallischen Cer-Filme und der Sauerstoffdefekte an den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche im Vergleich mit den Edelmetallen Pt und Pd besser verstanden werden können.

2.4 Metallisches Cer

In diesem Abschnitt werden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften des metallischen Cers detailliert beschrieben. Des Weiteren werden Anwendungsgebiete und der aktuelle Stand der Cer-Forschung diskutiert. Cer ist in dieser Arbeit zum einen verwendet worden, um Modellkatalysatoren, die auf Ceroxiden basieren, herzustellen. Hierzu sind Ceroxid-Filme auf Pt(111) hergestellt und deren Wechselwirkung mit den beschriebenen Molekülen untersucht worden, zum anderen sind auch Pt_xCe-Legierungsoberflächen hergestellt und studiert worden. Des Weiteren sind aber immer auch Experimente zum Adsorptions- und Zersetzungsverhalten der bereits beschriebenen Moleküle Ethen, Benzol, Acrolein und CO auf metallischen Cer-Filmen, die auf der Pt(111)-Oberfläche aufgebracht wurden, durchgeführt worden. Zum einen ist dies wichtig, um die Reaktivität des metallischen Cers mit dem der Edelmetalle Pt und Pd sowie der Ceroxid-Filme vergleichen zu können, zum anderen kann dieses metallische Cer im Katalysezyklus der ceroxidbasierten Katalysatoren ebenfalls eine Rolle spielen. So hat sich zum Beispiel in dieser Arbeit gezeigt, dass die Reaktivität von Ceroxid-Filmen, die Sauerstoffstellen enthalten, der Reaktivität der metallischen Cer-Filme ähnlich ist d.h. letztere zeigen ein ähnliches Reaktivitätsmuster wie Ce³⁺-Ionen. Wie sich im Weiteren zeigen wird, ist die Reaktivität bei beiden nicht durch die d-Band-Molekül Interaktion mit den entsprechenden Molekülen bestimmt, sondern hauptsächlich durch die Bildungsenthalpie von Ceroxiden und der starken Ce-O Wechselwirkung. Des Weiteren ist das metallische Cer auch nicht im Hinblick auf Ceroxid basierte Modellkatalysatoren von Bedeutung. Zum einen hat Cer eine sehr niedrige Austrittsarbeit von 2,0-2,9 eV [X09Che1], welches es zum idealen Promotor von Oberflächen macht [97Bad1]. Ebenso spielt metallisches Cer in anderen Anwendungsbereichen als der Katalyse eine bedeutende Rolle. So ist es zum Beispiel als hervorragender Wasserstoffspeicher für Brennstoffzellenautos im Gespräch [92Sch1], [83Sac1]. Ein weiteres wichtiges Feld der Anwendung und auch der Erforschung von metallischen Cer-Filmen und Oberflächen ist das Gebiet der magnetischen Schichten und Speichermedien, da sowohl das metallische Cer als auch cerbasierte Legierungen ein magnetisches Moment aufweisen können [89Dow1]. Die magnetischen Eigenschaften des Cers sind durch die f-Elektronen bedingt.

Die Reaktivität des Cers im Hinblick auch auf die katalytischen Eigenschaften bei der Wechselwirkung mit Molekülen ist nicht, wie bei den d-Metallen, durch eine starke Wechselwirkung des d-Bandes mit dem Molekül bestimmt. Vielmehr ist Cer aufgrund der elektronischen Struktur mit den s-Metallen wie Calcium oder Magnesium vergleichbar [08Dae1]. Cer gehört zu den Lanthaniden, wie es im Periodensystem der Elemente in Abbildung 2.4.1 dargestellt ist [X88Hol1].

Hauptgruppe		Hauptgruppe		Nebengruppe										Hauptgruppe			
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1 H															2 He		
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 Lanthanoide	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 Actinoide	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Abbildung 2.4.1: Periodensystem der Elemente: Das Element Cer(58) im Periodensystem [X09Sch1].

Diese unterscheiden sich deutlich von den anderen Elementen. Mit steigender Ordnungszahl werden in den Lanthaniden die f-Orbitale nach und nach aufgefüllt. Mit steigender Ordnungszahl steigt der Atomradius vom Cer(f^1) bis zum Lutetium(f^{14}) nicht kontinuierlich an, wie es bei den anderen Perioden der Fall ist. Vielmehr resultiert aus der Lanthanidenkontraktion mit steigender Ordnungszahl ein kleinerer Atomradius. Dies ist auch der Grund, weshalb Pd und Pt ähnliche Atomradien und Reaktivitäten haben, obwohl Pd ein 4d-Element ist und Pt ein 5d-Element. Zwischen diesen beiden Perioden werden aber in den Lanthaniden die f-Orbitale aufgefüllt. Diese vermögen aufgrund ihres diffusen Charakters den Kern nicht so gut abzuschirmen. Dies führt dazu, dass die d-Orbitale und die restlichen Elektronen des Elementes stärker vom Kern angezogen werden, welches zu einer Verkleinerung des Atomradius der Lanthaniden bei steigender Ordnungszahl führt. Diese f-Elektronen tragen nur wenig zur Bindung des metallischen Cers mit anderen Atomen und Molekülen bei. Deshalb zeigen alle Lanthaniden eine sehr ähnliche chemische Reaktivität und kommen im Allgemeinen auch alle in derselben Oxidationsstufe (+III) vor. Für Cer aufgrund der speziellen Elektronenkonfiguration tritt aber zusätzlich zur Oxidationsstufe (+III) bevorzugt die Oxidationsstufe (+IV) auf. In dieser Oxidationsstufe hat Cer alle seine Elektronen der äußeren Schale abgegeben. Cer ist das einfachste Element der Lanthaniden und besitzt nur ein f-Elektron.

Die physikalischen, speziell die magnetischen Eigenschaften hingegen sind bei den verschiedenen Lanthaniden sehr unterschiedlich [99Rot1]. Gerade die magnetischen Eigenschaften hängen stark von der Anzahl an f-Elektronen ab. Betrachtet man zum Beispiel die Reihe der schweren „Seltene Erden“ Metalle vom Gadolinium bis zum Thulium, welche hcp-Strukturen besitzen, so zeigen sich hier deutlich unterschiedliche magnetische Strukturen.

Gadolinium ist als einziges Element ferromagnetisch, die nachfolgenden Elemente ordnen sich allesamt antiferromagnetisch entlang der c-Achse. In Tb, Dy und Ho sind die magnetischen Momente senkrecht zur c-Achse ausgerichtet [X91Jen1]. Die magnetischen Eigenschaften sind in dieser Arbeit nicht untersucht worden. Allein die Eigenschaften der Reaktivität des Cers sind in dieser Arbeit von Interesse und mit den anderen untersuchten Modelloberflächen verglichen worden. Bei der Reaktivität zeigt Cer charakteristische Eigenschaften eines s-Metalls wie Calcium oder Magnesium, weil die Bandstrukturen dieser Metalle ähnlich der des metallischen Cers sind [08Dae1], [00Ham1]. Es hat sich in dieser Arbeit gezeigt, dass Cer gegenüber ungesättigten und aromatischen Molekülen sehr unreaktiv ist und diese nicht zersetzt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es zu keiner effektiven Wechselwirkung des d-Bandes mit dem Adsorbat kommen kann. Vielmehr aber hat sich gezeigt, dass Cer eine sehr hohe Reaktivität gegenüber Sauerstofffunctionalitäten enthaltenden Molekülen hat. Bei Molekülen, die ein Sauerstoffatom enthalten, findet immer eine sehr starke Ce-O Wechselwirkung statt, die im Allgemeinen zu einem Bindungsbruch der C-O Bindung im Adsorbat führt. Dies ist einzig auf die Stabilität der entstehende Ceroxide zurückzuführen.

Nachdem nun die allgemeinen Trends von Lanthaniden und Cer dargestellt worden sind, soll nun auf das Element Cer selber, dessen Herstellung und physikalische Eigenschaften näher eingegangen werden, damit die Reaktivität der untersuchten Cer-Filme besser verstanden werden kann.

Cer wurde 1803 von *JÖNS JACOB BERZELIUS* und *WILHELM VON HISINGER* und gleichzeitig von *MARTIN HEINRICH KLAPROTH* entdeckt und nach dem Zwergplaneten Ceres benannt. Die Darstellung des Elements gelang *CARL GUSTAV MOSANDER* 1825 durch Reduktion des Chlorids mit Natrium. Es ist das erste Element der Lanthanid Reihe, besitzt die Ordnungszahl 58 und hat die Elektronenkonfiguration $s^2d^2f^1$. Das silbrigweiß glänzende Metall ist hinter Europium das zweitreaktivste Element der Lanthanide. Oberflächliche Verletzungen der schützenden grünen Oxidschicht entzünden das Metall. Oberhalb von 150 °C verbrennt es unter heftigem Glühen zum Cerdioxid. Mit Wasser reagiert es zum Cerhydroxid. Weitere physikalische Daten sind in Tabelle 2.4.1 zusammengefasst [09Wik1], [X04Lid1], [X93Lan1].

Tabelle 2.4.1: Charakteristische Daten des Cers.

Daten	Wert, Einheit
Schmelzpunkt	1071 K
Siedepunkt	3699 K
Austrittsarbeit (ϕ) [09Wik1]	2,7-2,9 eV
Oberflächenenergie (γ^0_{Pfl})	1500 mJ/m ²
Elektronenkonfiguration	s ² d ¹ f ¹
Oxidationsstufen	+3, +4
Gitterkonstante (a) (α -Phase)	5,16 Å
Ce-Ce Abstand auf der (111)-Oberfläche (α -Phase)	2,75 Å

In der Natur kommt Cer vergesellschaftet mit anderen Lanthaniden in sogenannten Ceriterden vor, wie zum Beispiel im Allanit (Ca, Ce, La, Y)₂(Al, Fe)₃(SiO₄)₃(OH), im Monazit (Ce, La, Th, Nd, Y)PO₄ sowie im Bastnäsit (Ce, La, Y)CO₃F. Die Hauptabbaugebiete sind heutzutage in Australien. Cer ist aber im Allgemeinen in allen Erden in Spuren enthalten und hat einen Massenanteil an der Erdhülle von 0,0046 %. Es ist also entgegengesetzt seines Namens als „Seltene Erde“ gar nicht so selten. Problem bei der Gewinnung, und dies hat auch zu dem Namen der „Seltene Erden“ geführt, ist, dass es fast kein Erz gibt, in dem eine große Anreicherung eines cerhaltigen Materials vorliegt. Deshalb ist es auch aufwendig, das Cer als Reinstoff aus den Ceriterden zu gewinnen. Nach einer aufwendigen Abtrennung der Cer-Begleiter wird das Oxid mit Fluorwasserstoff zum Cerfluorid umgesetzt. Anschließend wird es mit Calcium unter Bildung von Calciumfluorid zum Cer reduziert. Die Abtrennung verbleibender Calciumreste und Verunreinigungen erfolgt in einer zusätzlichen Umschmelzung im Vakuum. In der industriellen Anwendung wird Cer meist nie rein verwendet, meist werden die verschiedenen Lanthanide aufgrund von chemisch sehr ähnlichen Eigenschaften als sogenannte Mischmetalle verwendet, um sich die aufwendige Abtrennung zu sparen. Neben der Anwendung des Metalls für Aluminiumlegierungen und hochtemperaturbeständigen Eisenlegierungen oder für die Herstellung von Zündsteinen für die Verwendung in Feuerzeugen und zur Erzeugung von Funkenregen auf Achterbahnen und in Filmszenen wird es meistens als Verbindung mit seinem Oxid verwendet. Hier sind die bekannten Anwendungen im Autokatalysator zu nennen. Es wird aber auch als Bestandteil einiger Spezialgläser, zum Beispiel UV-Filter und Windschutzscheiben, und Enttrübungsmittel in der Glasherstellung, Poliermittel in der Glasbearbeitung, für Cer-dotierte Fluoreszenz-Farbstoffe in Bildröhren und weißen Leuchtdioden und in selbstreinigenden Backöfen als cerhaltige Beschichtung verwendet.

Ebenso werden Cer-metalloganische Komplexe auch in speziellen Reaktionen zur Herstellung von chiralen und enantiomerenreinen Zielmolekülen verwendet. Hier können chirale Cer-Komplexe mit chiralen Liganden hergestellt werden, die eine enantioselektive katalysierte Reaktion ermöglichen.

Es sind 4 Modifikationen des Cers bekannt, die sogenannte α , β , γ , und δ -Form. Während die α - und die γ -Form in kubisch flächenzentrierter fcc-Struktur kristallisieren, kristallisiert die β -Form in der sogenannten dhcp-Form. Diese doppelt hexagonale Packung zeichnet eine Stapelfolge von ABACAB... aus. Das Phasendiagramm des metallischen Cers ist in Abbildung 2.4.2 dargestellt [08Dae1], [X87Gsc1].

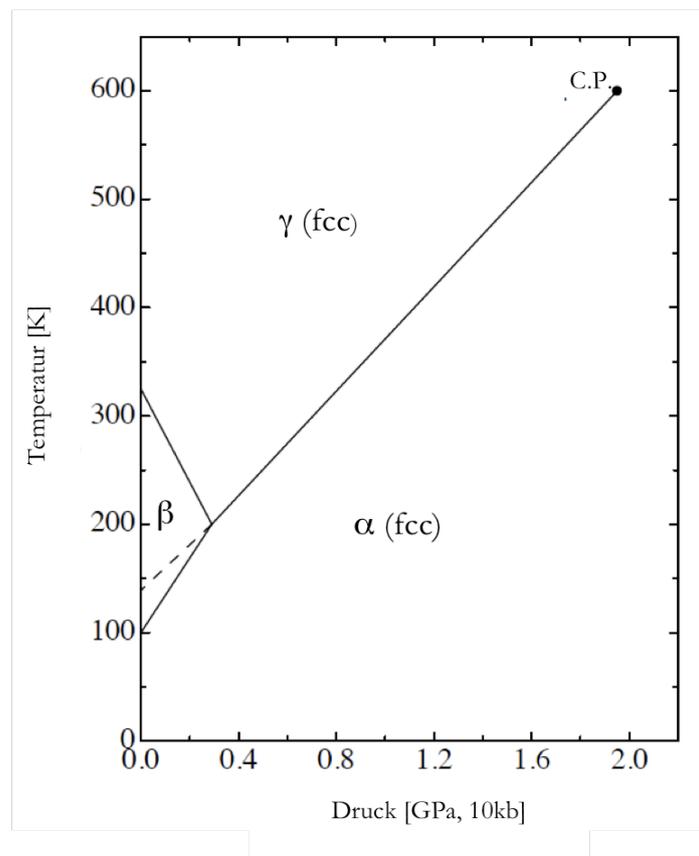


Abbildung 2.4.2: Phasendiagramm des Cers [08Dae1].

Die verschiedenen Strukturen des Cers zeichnen sich hauptsächlich durch unterschiedliche magnetische Eigenschaften aus. So gibt es Strukturen mit antiferromagnetischer Ordnung, paramagnetischer Ordnung und sogar eine supraleitende Phase ist bekannt. Diese δ -Phase ist nur bei sehr hohen Drücken stabil und wird in der Abbildung 2.4.2 nicht gezeigt. Sowohl die α - als auch die γ -Phase haben eine fcc-Struktur, wobei die Packungsdichte der α Phase um 14-17% höher ist als die der γ -Phase. Die β -Phase hat eine ähnliche elektronische Struktur wie die γ -Phase, ist aber im Gegensatz zur fcc gepackten γ -Phase doppelt hexagonal gepackt. Für die γ - und α -Phase soll die unterschiedliche elektronische Struktur hier näher diskutiert werden. Während die α -Phase bei höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen die stabilere ist, ist

die γ -Phase bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen die stabilere. Während die γ -Phase ferromagnetisch ist, ist dies bei der α -Phase nicht der Fall. Die spinaufgelöste Bandstruktur ist für beide Phasen in Abbildung 2.4.3 zu sehen.

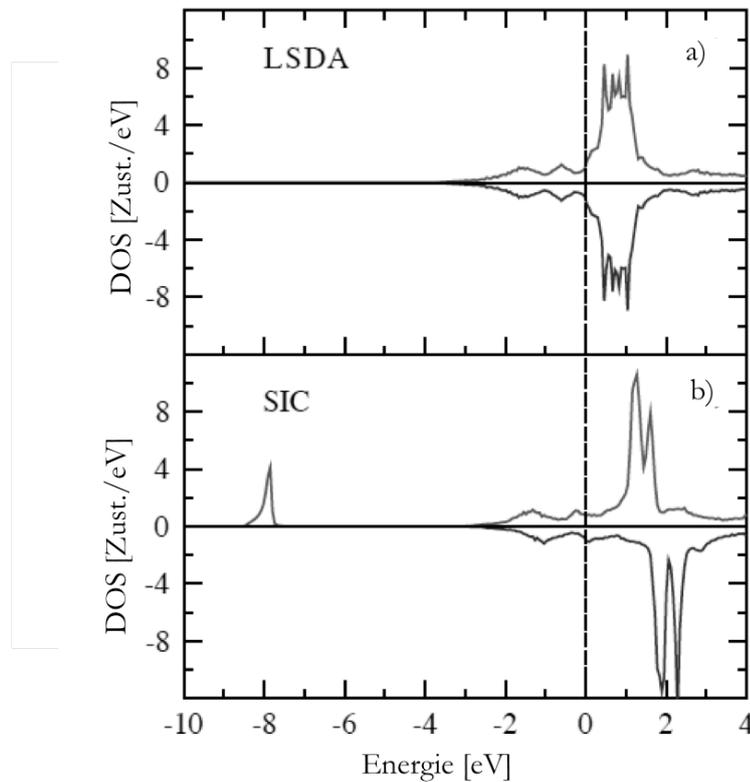


Abbildung 2.4.3: Elektronische Zustandsdichte der α - (a) und γ -Phase (b) des Cers [08Dae1].

Diese Rechnungen [08Dae1] zeigen für die γ -Phase eine erhöhte Elektronendichte mit Spin-up bei einer Energie von ca. 8 eV unterhalb der Fermikante. Auf diesen Zustand ist der Magnetismus des γ -Cers zurückzuführen. Aufgrund der geringeren Packungsdichte (γ -Phase ist bei niedrigeren Drücken und hohen Temperaturen stabil) können die einzelnen f-Orbitale der Cer-Atome nicht miteinander wechselwirken. Es entstehen so keine delokalisierten Bandstrukturen. Dieses einzelne ungepaarte Elektron führt zum magnetischen Verhalten dieser γ -Phase. Bei der dichter gepackten α -Phase ist dies nicht der Fall. Hier können aufgrund der dichten Packung die f-Orbitale miteinander wechselwirken und es zeigen sich ausgedehnte Bandstrukturen des f-Bandes. Diese Lokalisierung der f-Elektronen ist ein sehr charakteristisches Merkmal von cerhaltigen Verbindungen. So konnte zu Beispiel *HU* in neueren Rechnungen zeigen, dass ebenfalls die überschüssigen Elektronen bei Ceroxiden, die durch Sauerstofffehlstellen generiert werden, an jeweils einem Ce^{3+} -Ion mit f^1 Konfiguration lokalisiert sind. Diese Lokalisierung ist im allgemeinen für andere Oxide nicht typisch [09Hu1]. Die überschüssigen Elektronen, die die Sauerstofffehlstellen liefern, werden dort im Allgemeinen über das ganze Oxid delocalisiert und es entstehen Bandstrukturen.

Ebenso kann man aus den Elektronenzustandsdichten in Abbildung 2.4.3 erkennen, dass bei metallischem Cer die Zustandsdichte an der Fermikante stark erniedrigt ist. Die Bänder haben eine breite Energieverteilung. Die einzelnen Orbitale sind anders als für die d-Elemente nicht lokalisiert und komplett delokalisiert. Dies führt dazu, dass bei der Wechselwirkung von Molekülen mit der Oberfläche die van-der-Waals Wechselwirkung der durch die Adsorbatmoleküle induzierten Dipole eine Rolle bei der Bindung spielt. Die d-Band-Molekül Wechselwirkung hingegen spielt keine Rolle. So zeigt sich auch im experimentellen Teil der Arbeit, dass die hier untersuchten ungesättigten Moleküle und aromatischen Verbindungen auf den metallische Cer-Filmen nur physisorbieren und nicht zersetzt werden. Bei Vergleich mit den Bandstrukturen von s-Metallen in Kapitel 2.1 können ebenso die Adsorptionseigenschaften von metallischem Cer mit denen von s-Metallen wie Calcium und Magnesium verglichen werden, da diese ähnliche Bandstrukturen (α -Ce) aufweisen. Für die in der Katalyse wichtige hohe Sauerstoffmobilität der Ceroxide hingegen, wie später gezeigt wird, spielen die lokalisierten f-Orbitale eine entscheidende Rolle. Für Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle hingegen zeigt sich Cer besonders reaktiv. Es kommt zu einer starken Ce-O Wechselwirkung, die oft zu einer Zersetzung des Moleküls führt, wie im experimentellen Teil der Arbeit gezeigt wird. Diese Reaktivität ist aber vornehmlich in der Bildungsenthalpie der Ceroxide bedingt. So hat sich in dieser Arbeit gezeigt, dass neben dem Acrolein auch das sehr stabile CO auf den metallischen Cer-Filmen zu Kohlenstoff und Sauerstoff zerfällt.

Neben der Reaktivität des metallische Cers [86Str1], [80Pra1], welches auf die s-metallartige elektronische Struktur und die Bildungsenthalpie der stabilen Ceroxide zurückzuführen ist, musste ebenfalls erst einmal das Wachstumsverhalten des Cers auf der Pt(111)-Oberfläche charakterisiert werden. Wie aus der Literatur bekannt, scheint Cer in einer polykristallinen, schlecht geordneten Struktur bei 300 K auf der Pt(111)-Oberfläche aufzuwachsen. In diesem letzten Teil des Abschnittes soll daher das Wachstumsverhalten von metallischem Cer auf metallischen Oberflächen näher beschrieben werden.

Das Wachstumsverhalten von Cer auf verschiedenen Metalloberflächen kann generell in drei Bereiche aufgeteilt werden. Zum einen kann eine Legierungsbildung zwischen metallischem Cer schon bei Raumtemperatur oder auch darunter eintreten. Zu diesen Metallen gehören Cu [89Bra1], Au [90Raa1], Al und Mg [07Tol1]. Zum anderen kann aber auch erst eine Legierungsbildung bei höheren Temperaturen bis zu ca. 1200 K stattfinden. Hierzu gehören Pt [93Tan1], Rh und Pd [94Ale1], [07Tol1]. Des Weiteren gibt es auch Metalle, mit denen keine Legierungsbildung stattfindet. Dies sind Nb und Ta [07Tol1]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Pt(111)-Oberfläche findet eine Legierungsbildung des Cers bei Temperaturen zwischen 600 K und 1000 K statt. Nach Aufdampfen des Cers bei 300 K, wie es in dieser Arbeit generell durchgeführt wurde, findet keine Legierungsbildung statt sondern das metallische Cer wächst als polykristalliner Film auf der Pt(111)-Oberfläche auf [93Tan1]. Mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) ist keine langreichweitige Ordnung zu beobachten. Dass kein epitaktisches Wachstum des Cers auf der Pt(111)-Oberfläche stattfindet, liegt an den stark unterschiedlichen Gitterparametern und Atomradien von Ce und Pt.

So ist das Wachstum geordneter Cer-Filme auf Oberflächen nur auf W(110) [96Ves1], [99Rot1] sowie Mo(110) [95Tan1] Einkristallen bekannt. Ebenso ist das Wachstumsverhalten von Cer auf

Polypropylen [93Heu1] untersucht worden, wobei auch hier wie bei der Pt(111)-Oberfläche nur ein polykristalliner Cer-Film hergestellt werden kann. Die im relevanten Temperaturbereich stabile γ -Phase des Cers hat eine Gitterkonstante von 5,16 Å. Für die (111)-Oberfläche dieser kubischen Cer-Phase ergibt sich somit ein interatomarer Abstand von 3,64 Å. Dies ist im Vergleich zum Pt-Pt Abstand auf der (111)-Oberfläche ein Unterschied von ca. 31 %, der das epitaktische Wachstum dieser Cer-Filme auf der Pt(111)-Oberfläche verhindert. Ebenso beträgt die Abweichung der Pt- und der Cer-Metallgitter bei Berücksichtigung der dichter gepackten α -Phase (Ce-Ce Abstand 3,42 Å) immer noch ca. 24 %.

In Abbildung 2.4.4 ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt.

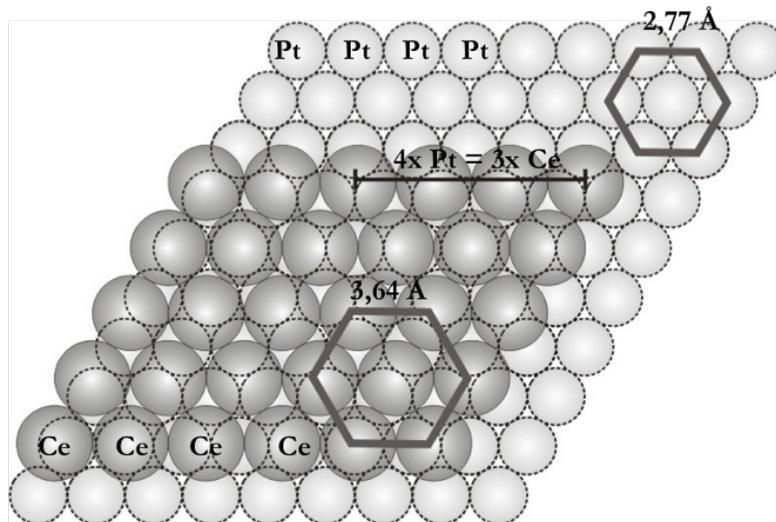


Abbildung 2.4.4: Vergleich der Cer- und Platin-Gitterkonstanten anhand der (111)-Oberflächen.

Die größeren Cer-Atome sind als Lage über der Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Mit leichter Verzerrung der Cer-Atome, einer Streckung um 1,5 %, könnte auf der Pt(111)-Oberfläche eine Koinkidenz nach 3 Cer Atomen oder 4 Pt Atomem erreicht werden. ($4 \times 2,77 \text{ \AA} = 11,08 \text{ \AA}$, Ce: $3 \times 3,64 \text{ \AA} = 10,92 \text{ \AA}$) Diese wird für die metallischen Cer-Filme auf der Pt(111)-Oberfläche nicht beobachtet. So ist es deshalb in dieser Arbeit auch notwendig gewesen, immer 2 ML Cer auf die Pt(111)-Oberfläche aufzudampfen, damit ein vollständig geschlossener metallischer Cer-Film entsteht und keine ungewünschten Reaktionen der untersuchten organischen Molekülen an noch verbleibenden Pt-Flächen stattfinden. An diesen polykristallinen Cer-Filmen sind dann die Untersuchungen mit den verschiedenen charakteristischen Molekülen durchgeführt worden.

Für das Aufbringen des metallisches Cers wurde folgende Methode benutzt: Metallische Cer-Späne wurden in ein aus 0,3 mm Wolframdraht gewickeltes Filament gesteckt und aus diesem verdampft. Es war nicht möglich, das Cer, wie es zum Beispiel für das in dieser Arbeit benutzte Pd üblich ist, aus einem Aluminiumoxidtiegel zu verdampfen, da das Cer so reaktiv ist, dass es dem Aluminiumoxid den Sauerstoff entzieht. So war es nicht möglich, metallisches Cer ohne Sauerstoffverunreinigungen auf der Oberfläche zu deponieren. Ebenso war es nicht möglich, das Cer im Elektronenstrahlverdampfer aus einem Tantaltiegel zu verdampfen, da dieser noch zu viele Tantaloxyde und Verunreinigungen enthielt, so dass kein reines metallisches Cer auf der

Oberfläche deponiert werden konnte. Es war auch nicht möglich, einen metallischen Cerstab direkt im Elektronenstrahlverdampfer zu verdampfen, da die Schmelztemperatur des Cers zu nah an der Temperatur liegt, bei der im Vakuum ein ausreichend hoher Dampfdruck des Cers vorliegt. Der Schmelzpunkt liegt bei 1071 K. Bei dieser Temperatur hat Cer aber einen Dampfdruck von ca. 1×10^{-9} mbar, welches zum Verdampfen nicht ausreicht. Der verwendete Cer-Stab ist also im Elektronenstrahlverdampfer immer verbogen. Das Verdampfen mit diesem Cer-Stab ist also im Elektronenstrahlverdampfer immer verbogen. Das Verdampfen mit diesem führte zu keinem Ergebnis. Somit blieb als einfachste und zugleich effektivste Lösung das Verdampfen der Cer-Späne direkt aus einem Wolframfilament.

Insgesamt zeigten sich bei der Handhabung des metallische Cers immer wieder Komplikationen mit Sauerstoffverunreinigungen. Um eine Sauerstoffkontamination zu verhindern, wurden die bei MaTeck gekauften Cer-Späne (99,9 % Reinheit) unter Öl (Cyclohexan) gelagert, damit diese nicht schon bevor sie in die Kammer transferiert wurden mit Sauerstoff verunreinigt waren. Ebenso war es immer wichtig, die Vakuum Apparatur nicht sehr lange unter Normaldruck stehen zu lassen, da dies ebenso zu einer Oxidation des Cers im Verdampfer führte.

Cer wurde immer bei 300 K Oberflächentemperatur auf die Pt(111)-Oberfläche aufgebracht. Die durchgeführten Experimente müssen danach unverzüglich durchgeführt werden, da selbst das CO Kammerrestgas sich auf dem metallischen Cer bei 90 K zu Kohlenstoff und Ceroxiden zersetzte. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an den Pt_xCe -Legierungen musste die mit Cer belegte Pt(111)-Oberfläche unverzüglich auf die entsprechende Temperatur der Legierungsbildung gebracht werden, um eine Kontamination des metallische Cers zu verhindern.

Nachdem nun die strukturellen, physikalischen, chemischen und praktischen Aspekte des metallische Cers in diesem Abschnitt beschrieben worden sind, werden im nächsten Abschnitt die strukturellen Charakteristika von Pt_xCe -Legierungen beschrieben. Es ist eine ganze Reihe Pt_xCe -Legierungsphasen für die Volumenkristalle bekannt. Nach Charakterisierung und Diskussion dieser Phasen im nächsten Kapitel soll dieses Wissen dann im experimentellen Teil verwendet werden, um ein Strukturmodell für die beobachteten Pt_xCe -Oberflächenlegierungen aufstellen zu können.

2.5 Die Pt_xCe -Legierungsphasen

In dieser Arbeit wurden ebenfalls Untersuchungen an geordneten Pt_xCe -Oberflächenlegierungen durchgeführt. Diese Legierungsoberflächen wurden durch Erhitzen des bei 300 K mit Cer vorbelegten Pt(111)-Kristalls hergestellt. Oberhalb von 700 K findet eine Legierungsbildung statt, wie es in dieser Arbeit gezeigt werden konnte.

Diese Legierungen zeigen im LEED oberhalb von 700 K geordnete Strukturen, die prinzipiell nur von der Menge an aufgedampftem Cer abhängen. An diesen Legierungen wurde die Wechselwirkung mit den charakteristischen organischen Sondenmolekülen Ethen, Benzol, Acrolein und CO untersucht, um den Einfluss dieser Pt_xCe -Legierungsphasen im katalytischen Zyklus von ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren zu erforschen.

Wie ebenfalls Studien an polykristallinen Pt/Ceroxidbasierten Katalysatoren zeigen, findet bei erhöhter Temperatur eine Reduktion der Ceroxide statt und es tritt eine Legierungsbildung von verschiedenen Pt_xCe Legierungsphasen auf [03Pen1], [90Lam1], [91Cho1]. Hierzu zeigen zum Beispiel TEM-Untersuchungen an diesen polykristallinen Pt/CeO_x-Katalysatoren, dass Pt₃Ce-Legierungscluster entstehen [03Pen1]. Diese Pt₃Ce-Legierungscluster kristallisieren in der bekannten Cu₃Au-Struktur, welche aber bei der Legierungsbildung von Pt_xCe -Oberflächenlegierungen, wie später beschrieben (Kapitel 4.2), ausgeschlossen wird. Vielmehr spielen bei den gebildeten Pt_xCe -Oberflächenlegierungen die sogenannten Pt_xCe -(Pt_2Ce , Pt_3Ce , Pt_5Ce) Legierungen eine Rolle [97Bad1], die hingegen in sogenannten *LAVES*-Phasen kristallisieren [01Röh1]. Ebenso zeigen weitere Studien von *LAMBERT'S* Gruppe, dass eine Reduktion von Ceroxid-Filmen auf einem Pt(111)-Kristall bei erhöhten Temperaturen eintritt [97Bad1]. Die Bildung von Pt_xCe -Legierungen muss also zu einem tieferen Verständnis der auf Edelmetall/Cer basierten Katalysatoren immer berücksichtigt werden, da diese die Selektivität ebenso entscheidend beeinflussen können. Ebenso tritt nicht nur bei Pt eine Legierungsbildung mit den reduzierten Ceroxiden oder metallischem Cer auf, sondern auch bei den meisten in der angewandten Katalyse verwendeten Edelmetallen wie Pd oder auch Rh. So muss ebenfalls prinzipiell auch für die in dieser Arbeit untersuchten Pd-Cluster bei erhöhten Temperaturen eine Legierungsbildung mit reduzierten Ceroxidspezies berücksichtigt werden [99Pil][06Lib1]. Es sind ebenfalls Pd_xCe-Legierungen bekannt. Effekte, die auf die Legierungsbildung der Pd-Cluster mit den reduzierten Ceroxiden bei erhöhten Temperaturen stattfinden, sind, wie im experimentellem Teil der Arbeit gezeigt, ebenfalls beobachtet worden.

Im Allgemeinen sind Pt_xCe basierte Legierungsphasen nicht einzig im Hinblick auf die Katalyse wichtig, sondern auch im Bezug auf deren magnetische Eigenschaften [06Ver1], [99Pil1],

[97Bad1], [93Tan1]. So werden diese Legierungen ebenfalls als vielversprechend für die Verwendung in Speichermedien und anderen Bauelementen in der Halbleiterindustrie angesehen. Hierbei spielen meistens die f-Elektronen des Cers eine bedeutende Rolle. Diese f-Elektronen tragen, wie im vorhergehenden Kapitel ebenso für das metallische Cer gezeigt, oft wenig zur Bindung bei und sind nicht, wie die anderen Elektronen, über die gesamte Legierung delokalisiert, sondern lokalisiert am Cer zu finden [99Pil1]. Durch verschiedene Wechselwirkungen und Kopplungen, wie zum Beispiel dem Superaustausch, können die verschiedenen cerhaltigen Legierungen unterschiedliche magnetische Eigenschaften zeigen. So können cerhaltige Edelmetalllegierungen ebenso den sogenannten *KONDO*-Effekt zeigen [64Kon1]. Dieser Effekt ist für die Entstehung eines Widerstandsminimums in Abhängigkeit von der Temperatur der Legierungen verantwortlich. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass die Leitungselektronen unterhalb der sogenannten *KONDO*-Temperatur an den lokalisierten f-Zuständen des Cers gestreut werden. Unterhalb dieser *KONDO*-Temperatur können die elektronischen Eigenschaften der Legierungen nicht mehr mit der im Allgemeinen verwendeten Störungstheorie erklärt werden. In dieser Arbeit spielen aber die magnetischen Eigenschaften der hergestellten Pt_xCe -Legierungen keine Rolle.

In dieser Arbeit sind diese Legierungen nur im Hinblick auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht worden. Hierzu wurden zuerst einmal die Oberflächenlegierungen hergestellt. Diese mussten in dieser Arbeit für die späteren modellkatalytischen Untersuchungen zur Wechselwirkung der verschiedenen charakteristischen organischen Moleküle bezüglich der geometrischen Strukturen der verschiedenen beobachteten Oberflächenlegierungen charakterisiert werden. Nur wenn die Oberflächenstruktur dieser verschiedenen beobachteten Pt_xCe -Legierungsphasen bekannt ist, kann eine Struktur-Reaktivitäts-Beziehung aufgestellt werden. Es können die verschiedenen Adsorptionsgeometrien der verschiedenen Moleküle nur dann eindeutig bestimmt werden und es können auch nur dann, wenn die Oberflächengeometrie bekannt ist, Zerfallswege vorhergesagt werden. In dieser Arbeit wird ein Strukturmodell für die verschiedenen beobachteten Pt_xCe -Legierungsoberflächen, die durch Aufdampfen und nachfolgendes Erhitzen von auf der Pt(111)-Oberfläche deponiertem Cer hergestellt worden sind, auf Basis der LEED-Experimente (Beugung niederenergetischer Elektronen) aufgestellt. Des Weiteren wurde die CO Adsorption benutzt, um anhand der vom CO besetzten Oberflächenplätze die Beschaffenheit der Oberfläche näher zu bestimmen. Mittels HREELS-Spektroskopie zur Bestimmung der Energie der M-C und C-O Schwingungen kann ein charakteristischer Adsorptionsplatz auf der Oberfläche zugewiesen werden. Gerade die C-O Schwingung ist, wie im Kapitel 2.2 und 3.2 gezeigt, sehr sensitiv auf den Adsorptionsmodus des CO. So konnte in dieser Arbeit zum Beispiel gezeigt werden, dass CO auf all den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen nur auf Top-Plätzen auf Pt-Atomen adsorbiert. Die Besetzung von Muldenplätzen oder die Adsorption auf Cer-Atomen wurde nicht beobachtet. Ein Vergleich der geometrischen Struktur und der durch LEED-Experimente bestimmten Gitterparameter mit den für Volumenkristalle bekannten Pt_xCe -Legierungsphasen lässt eine Zuordnung der beobachteten Oberflächenlegierungsphasen zu. Wie in Abbildung 2.5.1 zu sehen, sind für das System Pt-Ce eine ganze Reihe von verschiedenen Volumenlegierungsphasen bekannt [X93Lan1].

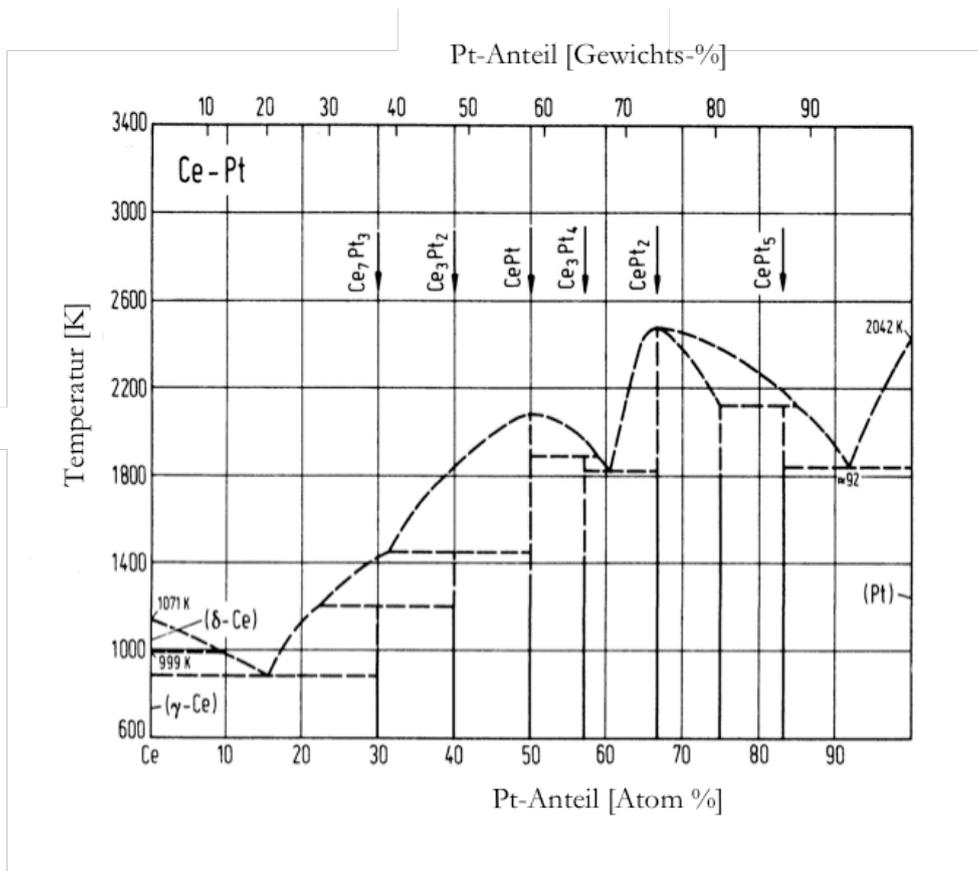


Abbildung 2.5.1: Phasendiagramm des Systems Pt-Ce (Volumenphasen) [X93Lan1].

So treten geordnete Legierungsphasen der Stöchiometrie Pt_3Ce_7 , Pt_2Ce_3 , $PtCe$, Pt_4Ce , Pt_2Ce , Pt_3Ce und Pt_5Ce auf. Diese verschiedenen Legierungsphasen kristallisieren in den unterschiedlichsten Kristallsystemen, wie sie in Tabelle 2.5.1 dargestellt sind. Neben hexagonalen und kubischen Strukturen sind ebenso auch orthorhombische Strukturen zu beobachten. Selbst bei gleicher Stöchiometrie treten unterschiedliche strukturelle Typen auf. So sind bei den Pt_3Ce -Legierungen die Strukturtypen der Cu_3Au -Struktur sowie des Ni_3Ce -Strukturtyps bekannt. Letzterer gehört zu der Klasse der sogenannten *LAVES*-Phasen [01Röh1]. Ebenso ist bei der Pt_5Ce -Stöchiometrie auch eine orthorhombische und eine hexagonale Struktur möglich. Letztere kristallisiert im $CaCu_5$ -Typ und gehört ebenfalls zu den *LAVES*-Phasen. Ebenso sind in Tabelle 2.5.1 auch die verschiedenen Gitterparameter der Legierungsphasen dargestellt [X93Lan1].

Tabelle 2.5.1: Gitterkonstanten und Strukturtyp verschiedener Pt-Ce Volumenlegierungsphasen nach [X93Lan1].

Gitterkonstante [Å]	a	b	c	Struktur (Typ)
Pt ₃ Ce ₇	10.20		6.39	hex (Fe ₃ Th)
Pt ₂ Ce ₃	8.98		17.08	hex (Er ₂ Ni ₃)
PtCe	3.92	10.92	4.52	orth (CBr)
Pt ₄ Ce ₃	13.66		5.78	hex (Pd ₄ Pu ₃)
Pt₂Ce	7.7			kub (MgCu₂)
Pt ₃ Ce	4.16			kub (Cu ₃ Au)
Pt₃Ce	7.65			kub (Ni₃Ce)
Pt ₅ Ce	5.37	9.29	2.63	orth
Pt₅Ce	5.37		4.38	hex (CaCu₅)

Ein Vergleich mit den in dieser Arbeit hergestellten Pt_xCe -Legierungsphasen soll zu einem Strukturmodell der beobachteten Oberflächenlegierungen führen. Hierbei zeigt es sich, dass die meisten der für die Volumenlegierungen auftretenden Strukturen aufgrund der Gitterparameter oder der Symmetrie nicht mit den für die verschiedenen Oberflächenlegierungen tatsächlich beobachteten Gitterparametern und Symmetrien übereinstimmen. Da nur hexagonale Symmetrien beobachtet werden, können die orthorhombischen Kristallstrukturen als Oberflächenmodelle hier ausgeschlossen werden. Es bleiben also für ein Oberflächenstrukturmodell nur noch die hexagonalen und kubischen Kristallstrukturen übrig. Nun müssen aufgrund der Gitterparameter der Volumenlegierungsphasen durch Vergleich mit den Gitterparametern der beobachteten Oberflächenlegierungen die entsprechenden möglichen Oberflächenstrukturen bestimmt werden. Es kommen bei diesem Vergleich, wie in Kapitel 4.2 näher diskutiert nur die Volumenlegierungsphasen der Pt₂Ce- (MgCu₂-Typ), der Pt₃Ce- (Ni₃Ce-Typ) sowie der Pt₅Ce- (CaCu₅-Typs) Struktur in Frage. Alle diese Legierungsphasen gehören zu der so genannten Klasse der *LAVES*-Phasen [01Röh1]. Diese sind prinzipiell alle aus denselben Strukturelementen aufgebaut. Die unterschiedliche Stöchiometrie kommt nur durch eine unterschiedliche Stapelfolge der verschiedenen Schichten zustande. Im engeren Sinne sind nur Strukturen des Typs AB₂ (hierzu gehören MgCu₂, MgZn₂ und der MgNi₂ Typ) als *LAVES*-Phasen zu bezeichnen. Diese Bezeichnung kann aber auch auf die AB₃- und AB₅-Phasen ausgedehnt werden, da diese (Ni₃Ce-Typ und CaCu₅-Typ) eben aus denselben Strukturelementen wie die AB₂-Phasen aufgebaut sind. Die *LAVES*-Phasen zeichnet eine extrem dichte Packung der Atome aus. Diese wird dadurch ermöglicht, dass die verschiedenen Atome verschiedene Tetraeder- und Oktaederlücken in der Festkörperstruktur besetzen. *LAVES*-

Phasen zwischen zwei Metallen, wie in diesem Fall Pt und Ce, entstehen dann bevorzugt, wenn die beiden Atome A und B eine stark unterschiedliche Größe aufweisen. Zu dieser extrem dichten Metallpackung ist ein Radienverhältnis von 1,228 A:B (Ce:Pt) ideal. Da die tetraedrischen Lücken in dichten Packungen deutlich kleiner sind als oktaedrische Lücken, sind folglich Packungen, die nur (verzerrte) Tetraederlücken zeigen, entsprechend dichter. Betrachtet man umgekehrt die Koordinationspolyeder um die einzelnen Atomsorten, dann haben diese keine Vierecksflächen als Begrenzungsflächen. Polyeder, die nur Dreiecksflächen aufweisen, sind die sog. *FRANK-KASPER*-Polyeder. Das kleinste Polyeder dieser Art ist das Ikosaeder (12 Ecken, 20 Dreiecksflächen als Begrenzungsflächen). Verzerrte Ikosaeder (6 A-Atome + 6 B-Atome) sind die Koordinationspolyeder der kleineren B-Atome Cu/Zn/Ni oder in dieser Arbeit Pt. Das zweite Frank-Kasper-Polyeder in den Laves-Phasen hat die Koordinationszahl 16: Die größeren A-(Ce)Atome sind von 12 B- und 4 A-Atomen koordiniert. Es lässt sich als 4-fach überkapptes, gekapptes Tetraeder beschreiben.

Diese Beschreibung mittels der *FRANK-KASPER*-Polyeder ist im dreidimensionalen Volumenkristall üblich. Die Packung kann aber immer auch als eine verzerrte kubische oder hexagonale Stapelung von $Pt(2 \times 2)$ -Netzen in ABC- oder AB-Folge betrachtet werden, zwischen denen Schichten von A- (Ce) und B- (Pt) Atomen in bestimmten fcc und hcp Dreifachmuldenplätze sitzen. Für die Oberflächenstruktur ist die Beschreibung mittels der verschiedenen Schichten aus Pt- und Ce-Lagen oder auch gemischten Pt-Ce-Lagen besser geeignet, da diese Sichtweise zu einem besseren Verständnis des Aufbaus der (111)-Fläche, wie sie in dieser Arbeit vorkommen, führt. Der Aufbau der verschiedenen für die Pt_xCe -Oberflächenlegierung auf Pt(111) in Frage kommenden Legierungsphasen Pt_2Ce , Pt_3Ce und Pt_5Ce ist in Abbildung 2.5.3 dargestellt.

Eine Cu_3Au -artige Struktur der Pt_xCe -Oberflächenlegierungen kann für die in dieser Arbeit beobachteten Legierungsphasen ausgeschlossen werden, da dies nicht mit den in den Experimenten beobachteten Gitterparametern zusammen passt. Die Cu_3Au -analoge Pt_3Ce -Struktur kristallisiert im kubischen Kristallsystem und hat in der Volumenlegierung eine Gitterkonstante von 4,16 Å. Bei Berechnung des interatomaren Abstandes der (111)-Fläche würde dies zu einem Wert von 2,94 Å führen. Dieser passt aber nicht zu den experimentell beobachteten Strukturen im Vergleich zu 2,77 Å für die Pt-Pt Abstände der (111)-Oberfläche. Generell ist die (111)-Oberfläche sowie das Volumenmodell für die Pt_3Ce Legierungsphase mit Cu_3Au -Stuktur in Abbildung 2.5.2 dargestellt.

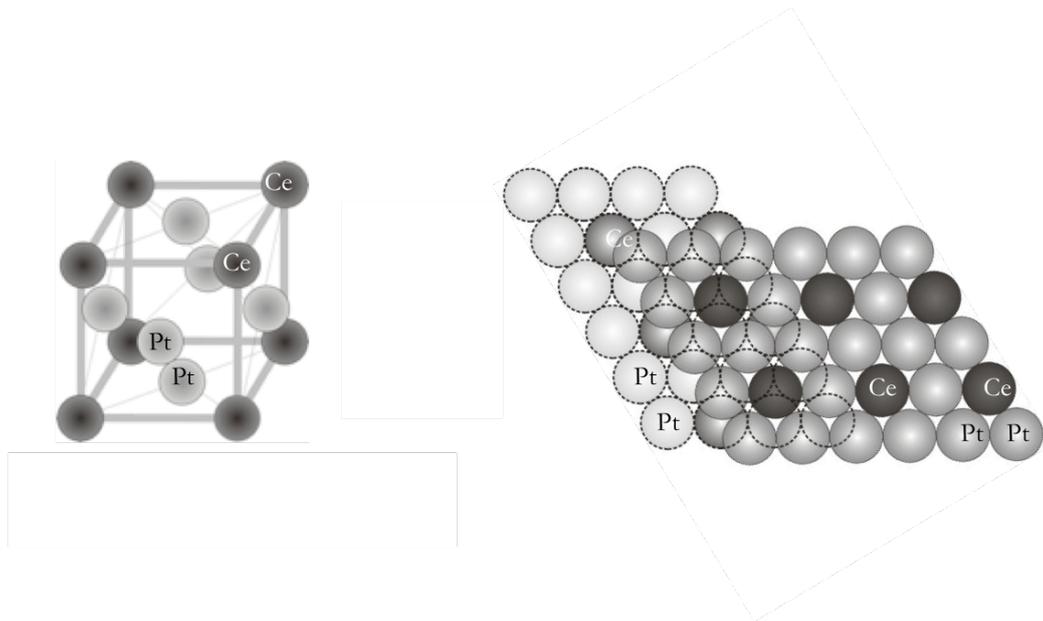


Abbildung 2.5.2: Die Cu_3Au -artige Phase einer Pt_3Ce -Legierung.

Dieser Legierungstyp kommt in der Oberflächenforschung häufig vor. Neben Pt_3Sn und Pd_3Sn wurde diese auch für polykristalline Pt/Ceroxid-Katalysatoren mittels TEM durch RUPPRECHTER beobachtet [03Pen1]. Auf der (111)-Oberfläche kommt dieser aber nicht vor, welches auch durch die Adsorption von CO auf den Pt_xCe -Oberflächenlegierungen gezeigt werden konnte.

Die Pt_xCe -Laves-Phasen

Im Folgenden soll der Aufbau der LAVES-Phasen der Pt_2Ce -, Pt_3Ce - und Pt_5Ce -Struktur detailliert anhand des Modells in Abbildung 2.5.3 beschrieben werden, um darauf aufbauend im experimentellen Teil ein Modell für die hergestellten geordneten Legierungsphasen auf Pt(111) aufstellen zu können. Alle verschiedenen Pt_xCe -Legierungen haben, wie im experimentellen Teil der Arbeit gezeigt, eine Pt-Terminierung der Oberfläche. Deshalb soll die oberste Lage der in Abbildung 2.5.3 dargestellten Legierungsphasen auch immer eine Pt-Schicht (2x2-Netz) sein. Die oberste Lage ist bei allen verschiedenen Legierungsstöchiometrien ein sogenanntes Pt-Kagoménetz (in Abb. 2.5.3 1, 1*, 1#). Dies ist eine dicht gepackte hexagonale Pt(111)-Schicht, wobei $\frac{1}{4}$ der Pt Atome fehlt. So entsteht ein so genanntes (2x2)-Lochnetz. Dieses ist für die oberste Schicht in Abbildung 2.5.3 in hellgrau und für die folgenden Schichten im Festkörper immer in schwarz-grau (5, 9, 13, 3*, 3#, 7#, 9#) dargestellt. In der Legende zu dieser Abbildung sind die einzelnen Farben des Kugelmodells den verschiedenen Atomsorten zugeordnet, damit der Aufbau dieser Struktur besser ersichtlich wird.

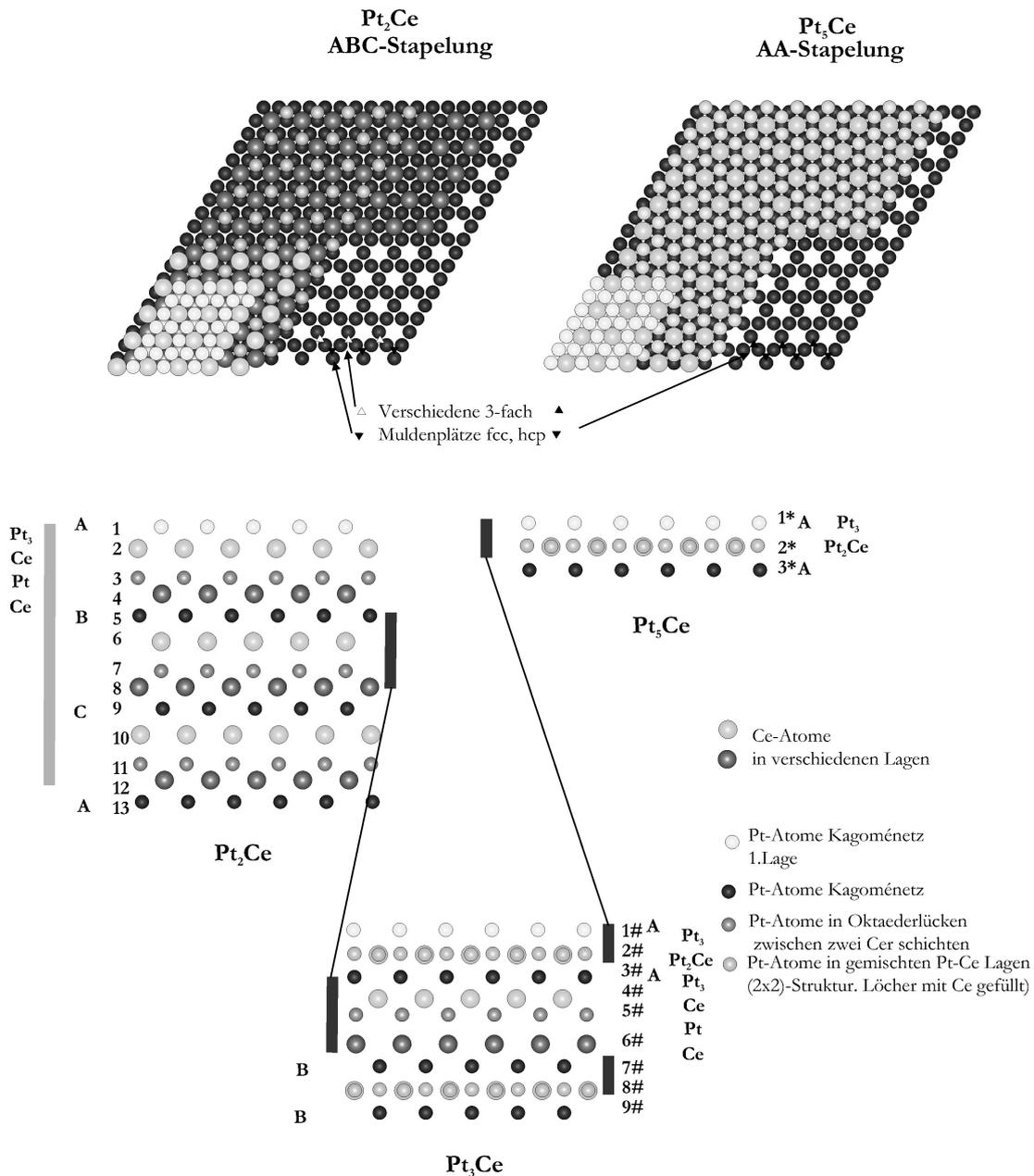


Abbildung 2.5.3: Aufbau der verschiedenen Pt_xCe -LAVES-phasen mit Pt_5Ce , Pt_3Ce und Pt_2Ce Struktur.

Generell sind die verschiedenen Pt_2Ce - Pt_3Ce - und Pt_5Ce -Legierungen alle aus diesen sogenannten Pt-Kagoménetzen, den (2x2)-Lochnetzen, aufgebaut. Prinzipiell bedingt deren unterschiedliche Stapelfolge und die Pt- und Cer-Füllung in den Zwischenlagen die unterschiedlichen Stöchiometrien. Die Oberfläche ist immer eine reines Pt-Kagoménetz, welches die Bezeichnung als Pt_xCe nicht gut wiedergibt. Die jeweilige Stöchiometrie beschreibt nur die integrale Zusammensetzung der Legierungsphasen. Die unterschiedlichen Legierungsphasen zeichnen sich hauptsächlich durch eine unterschiedliche Stapelung der Pt-Kagoménetze aus. Die Pt_2Ce -Legierung zeigt eine ABC-Stapelung dieser Netze (1,5,9 in Abb

2.5.3), die Pt_5Ce eine AA Stapelung (1*, 3*) und die Pt_3Ce -Legierung eine AABB Stapelung (1#, 3#, 7#, 9#) der Kagoménetze. Durch diese unterschiedliche Stapelung ist auch die unterschiedliche Füllung zwischen den Kagoménetzen bedingt. Entsprechend dieser Stapelfolge ist die Einheitszelle in z-Richtung für die unterschiedlichen Legierungen dementsprechend groß. So zeigt die Pt_5Ce -Legierungsphase, wie in Abbildung 2.5.3 dargestellt, die kleinste Ausdehnung in z-Richtung, wohingegen durch die ABC-Stapelung der Pt-Kagoménetze die große z-Ausdehnung der Pt_2Ce Struktureinheitszelle bedingt ist. Auf diesen Pt-Kagoménetzen gibt es nun zwei unterschiedliche Arten an Dreifachmuldenplätzen, fcc und hcp Plätze. Diese sind mit weißen beziehungsweise schwarzen Dreiecken in der Aufsicht auf die verschiedenen Legierungsphasen markiert. Bei der Pt_5Ce -Struktur sind beide Plätze mit Platinatomen gefüllt. Bei der Pt_2Ce -Struktur sind die Hälfte der Plätze mit Platin und die andere Hälfte mit Cer-Atomen besetzt. Bei der Pt_5Ce -Struktur befinden sich diese Platinatome, die alle Dreifachmuldenplätze besetzen, in einer Lage, in der sich ebenfalls noch Cer-Atome befinden (2*), die oberhalb der Löcher des Kagoménetzes platziert sind. Hierdurch entsteht bei den Pt_5Ce -Legierungsphasen eine Schicht der Zusammensetzung Pt_2Ce (2*). Diese Schicht kann auch als Pt-Kagoménetz betrachtet werden, bei dem die Löcher immer mit Cer-Atomen gefüllt sind. Eine abwechselnde Stapelung dieser Pt_2Ce -Lagen mit den Pt-Kagoménetzen führt zu dieser Pt_5Ce -Stöchiometrie. Die Kagoménetze sind AA gepackt, die Pt_2Ce -Zwischenschicht ist so gestapelt, dass die Cer-Atome immer zwischen zwei Löchern der Kagoménetze platziert sind und die Platinatome immer alle Dreifachmuldenplätze der Pt-Kagoménetze besetzen. Für die Stöchiometrie werden die Kagoménetze immer mit 3 Pt-Atomen gezählt, weil $\frac{1}{4}$ der Platinatome der hexagonalen Oberfläche fehlt. Die andere gemischte Pt-Ce Schicht zählt Pt_2Ce , welches zur beschriebenen Pt_5Ce -Stöchiometrie führt.

Bei der Pt_2Ce Struktur ist die Stapelung der Schichten zwischen den einzelnen Kagoménetzen anders. Hier ist nicht eine gemischte Pt-Ce Schicht zu finden. Die Stapelung wird hier besser mit drei Lagen (2, 3, 4 usw.), zwei Cer (2, 4 usw.) und einer Pt Lage (3), die jeweils für die Stöchiometrie einfach zählen, beschrieben. Zwischen den beiden Pt-Kagoménetzen der Pt_2Ce -Struktur besetzen die Pt Atome in der Pt-Zwischenschicht immer die Hälfte der Dreifachmuldenplätze des darunterliegenden Pt-Kagoménetzes in der Weise, dass diese ebenfalls in Dreifachmuldenplätzen der nächst höheren Pt-Kagomé Lage liegen. Diese Pt-Atome besetzen also dreidimensional gesehen Oktaederlücken zwischen den beiden Pt-Kagoménetzen. Diese Pt Lage befindet sich zwischen zwei Lagen aus Cer-Atomen, wobei die eine Lage jeweils über den Löchern eines Pt-Kagoménetzes liegt und gleichzeitig unterhalb der anderen Hälfte der Dreifachmuldenplätze der nächst höheren Pt-Kagomé Schicht. Die anderen Cer-Atome besetzen Plätze, deren Position genau umgekehrt, die der anderen Cerschicht ist. Die Cer-Atome besetzen die andere Hälfte der nicht von Pt-Atomen besetzten Dreifachmuldenplätze des unteren Pt-Kagoménetzes und befinden sich durch die ABC Stapelung der Kagoménetze dadurch direkt unter den Löchern des oberen Pt-Kagoménetzes. Diese Dreischichtstruktur kann aber auch als eine verzerrte Struktur einer Pt_2Ce -Schicht der Pt_5Ce -Legierungsstruktur beschrieben werden, die bei dieser auch immer zwischen zwei Pt-Kagoménetzen liegt. Bei einer solchen Beschreibung muss die Hälfte der Pt Atome noch systematisch gegen Cer-Atome ausgetauscht werden, so dass man dann eine Stöchiometrie von Pt_2Ce hat. Die Hälfte der Cer Atome ist in dieser anderen Beschreibung der Struktur direkt über

den Löchern des Pt-Kagoménetzes, die andere Hälfte der Cer Atome über der einen Hälfte der Dreifachmuldenplätze des Pt-Kagoménetzes platziert. Für die Pt_2Ce Stöchiometrie werden ebenfalls die Pt-Kagoménetze mit 3 Pt-Atomen gezählt. Die Lagen zwischen jeweils zwei Pt-Kagoménetzen werden mit jeweils einem Pt und Cer Atom gezählt. Die Schichtfolge von Pt_3Ce -Pt-Ce ergibt eine Pt_4Ce_2 - also Pt_2Ce -Stöchiometrie. Die Seitenansichten der beiden Pt_3Ce und Pt_2Ce -Phasen veranschaulichen die Stapelfolge der einzelnen Lagen noch einmal deutlich. Die Pt_3Ce Legierungsstruktur kann systematisch als Mischphase der Pt_2Ce - und der Pt_5Ce -Legierungsphase beschrieben werden, wie es ebenfalls in der Seitenansicht in Abbildung 2.5.3 dargestellt ist. Zwischen dem Pt-Kagoménetzen in AA und BB Stapelung sind die Strukturelemente der Pt_3Ce Struktur (2#, 8#) und die Pt_2Ce -Lagen (4#, 5#, 6#) zu sehen. Zwischen jeweils den Kagoménetzen mit der Stapelung AB sind die drei (4#, 5#, 6#) Schichten aus Ce-Pt-Ce platziert. So ergibt sich durch Stapelung von Pt_3Ce und Pt_2Ce die Pt_3Ce -Legierungsphase. Bei dieser Phase liegt also folgende Stapelung der einzelnen Schichten vor: Pt_3 - Pt_2Ce - Pt_3 -Ce-Pt-Ce. Dies ergibt Pt_9Ce_3 also eine Pt_3Ce -Stöchiometrie. Ebenso wie die anderen beiden Legierungen ist auch bei dieser Legierungsphase das Pt-Kagoménetz die oberste Schicht. Auf Basis dieser Modelle der verschiedenen *LAVES*-Phasen der Pt_2Ce -, Pt_3Ce - und Pt_5Ce -Struktur kann dann im experimentellen Teil der Arbeit ein Oberflächenmodell, das mit allen durchgeführten Untersuchungen vereinbar ist, gemacht werden. Wie im experimentellen Teil dargestellt, hat sich gezeigt, dass alle untersuchten Pt_xCe -Legierungsoberflächen eine Pt-Terminierung und eben ein Pt-Kagoménetz als oberste Lage gemeinsam haben.

Die verschiedenen Volumen Pt_xCe -Legierungen, die in der *LAVES*-Phasentypischen Struktur kristallisieren, sind thermodynamisch sehr stabil. So beträgt die Bildungsenthalpie der Pt_3Ce Legierungsphase $-79,73$ kJ/mol, die der Pt_2Ce -*LAVES*-Phase sogar $179,33$ kJ/mol [93Tan1], [90Jac1]. Aber auch die meisten anderen Pt_xCe -Legierungsphasen haben eine hohe Bindungsenthalpie, wie in Tabelle 2.5.2 dargestellt ist [03Pen1].

Tabelle 2.5.2: Bildungsenthalpie der Pt_xCe -Legierungsphasen.

Gitterkonstante [Å]	Struktur (Typ)	Bildungsenthalpie [kJ/mol]
PtCe	orth (CuBr)	- 74,4
Pt_2Ce	kub (MgCu ₂)	-179,33
Pt_3Ce	kub (Cu ₃ Au)	- 347
Pt_5Ce	hex (CaCu ₅)	-79,73

Durch die Stabilität dieser Legierungsphasen hat es sich auch in dieser Arbeit als sehr schwer gezeigt, diese Pt_xCe -Oberflächenlegierungen mittels Sauerstoff zu oxidieren. So tritt eine Oxidation der Pt_xCe -Oberflächenlegierungen erst oberhalb von 600 K ein, wohingegen metallisches Cer, wie es sich in dieser Arbeit gezeigt hat, schon bei 90 K oxidiert wird. Ebenso

tritt auch bei erhöhten Temperaturen über 1000 K eine Reduktion der Ceroxid-Filme ein, weil es thermodynamisch günstiger ist, dass die Pt_xCe -Legierungen entstehen. Auch bei anderen ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren wird beobachtet, dass das Edelmetall bei erhöhten Temperaturen mit dem reduzierten Ceroxid Legierungen bildet, die die Reaktivität und Selektivität stark beeinflussen. So hat sich in dieser Arbeit gezeigt, dass die Legierungen sehr unreaktiv bezüglich allen untersuchten organischen Moleküle sind und keine Zersetzung eintritt. Dies wird einer Hybridisierung der Orbitale des Cers mit dem Pt-d-Band zugeschrieben, das zu einer reduzierten Elektronendichte an der Fermikante führt. Das Pt-d-Band erfährt eine Verschiebung zu niedrigeren Energien (weg von der Fermikante), welches, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, zu einer stark erniedrigten Reaktivität dieser Pt_xCe -Legierungsphasen führt.

Nachdem nun die strukturellen sowie physikalischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Edelmetalle Pt und Pd sowie des Cers und der in dieser Arbeit relevanten Pt_xCe -Legierungsphasen detailliert beschrieben worden sind, sollen im folgenden Abschnitt nun die charakteristischen Eigenschaften der Ceroxide, deren Reaktivitäten, Strukturen und Anwendungsgebiete in der realen Katalyse beschrieben werden. Zuvor sollen die Methoden zur Herstellung von Oxidfilmen auf Oberflächen in Bezug auf die Oberflächenforschung diskutiert werden.

Nachdem diese Oxide im folgenden Kapitel beschrieben wurden und die Eigenschaften der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Metalle ebenfalls bekannt sind, werden dann im letzten Teil des 2. Abschnittes der Arbeit die sogenannten SMSI-Effekte beschrieben. Dies sind Eigenschaften, die durch das Zusammenspiel von Edelmetallen und den Oxidfilmen zusätzlich zu den Eigenschaften der jeweils einzelnen Elemente, Edelmetalle bzw. Oxidfilm, auftreten.

Oxide

2.6 Cerioxide

In diesem Kapitel sollen die charakteristischen Eigenschaften von Ceroxiden näher beschrieben werden. Neben den Anwendungsgebieten sowie der geometrischen und elektronischen Struktur sollen auch die Eigenschaften der Cerioxide bei der Wechselwirkung von Molekülen mit diesen Oberflächen charakterisiert und näher diskutiert werden. So soll ein tieferes Verständnis der in der Oberflächenforschung noch recht neuen Cerioxide gewonnen werden. Nachdem die Volumen Ceroxid Eigenschaften und Strukturen diskutiert worden sind, sollen diese dazu dienen, die Oberflächengeometrien und Eigenschaften daraus abzuleiten.

Im täglichen Leben spielen Oxide eine bedeutende Rolle [X94Hen1], [X08Ert1], [X06Lan1]. So entsteht zum Beispiel durch Korrosion der jährlich größte volkswirtschaftliche Schaden. Durch Rosten von Metallen werden viele Dinge zerstört oder in ihrer Funktionsfähigkeit beeinträchtigt. Neben dieser ungewollten Oxidation werden oxidische Werkstoffe aber auch aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften gezielt synthetisiert, ob als Beschichtungen von Metallen zur Passivierung, um diese von äußeren Einflüssen und Alterung zu schützen, in der Halbleiterindustrie entweder als Isolatoren oder mit Fremdmetallen und Defekten dotiert, oder als Halbleiter in dünnen Schichten in Bauelementen der Halbleiterindustrie. So können auch Sensoren basierend auf dünnen Oxidfilmen hergestellt werden. Hierbei spielt ebenso wie bei der Anwendung im Bereich von Ionenleitern die Sauerstoffmobilität und die Einfachheit der Erzeugung von Defekten die entscheidenden Rollen [02Egu1], [05Pou1]. Neben diesen verschiedenen Gebieten der Anwendung sind oxidische Werkstoffe auch in der Katalyse, wie in Kapitel 2.1 näher erläutert, sehr bedeutend [99Tro1], [X01Tro1] [84Yao1], [04Djé1], [99Kas1]. Hier können sie als Unterlage, die nicht an der katalytischen Reaktion teilnimmt, zur Stabilisierung der polydispersen Edelmetallpartikel dienen. Es gibt aber auch oxidische Verbindungen, die aktiv am katalytischen Zyklus teilnehmen.

Gerade Cerioxide sind dafür bekannt, dass diese im Gegensatz zu unreaktiven Al_2O_3 -Oxidunterlagen in realen Katalysatoren eine bedeutende Rolle spielen und aktiv am

Reaktionsgeschehen teilnehmen. So ist die Reaktivität von verschiedenen Oxidclustern auf einer Vanadiumoxidoberfläche in Abbildung 2.6.1 dargestellt [05Wac1].

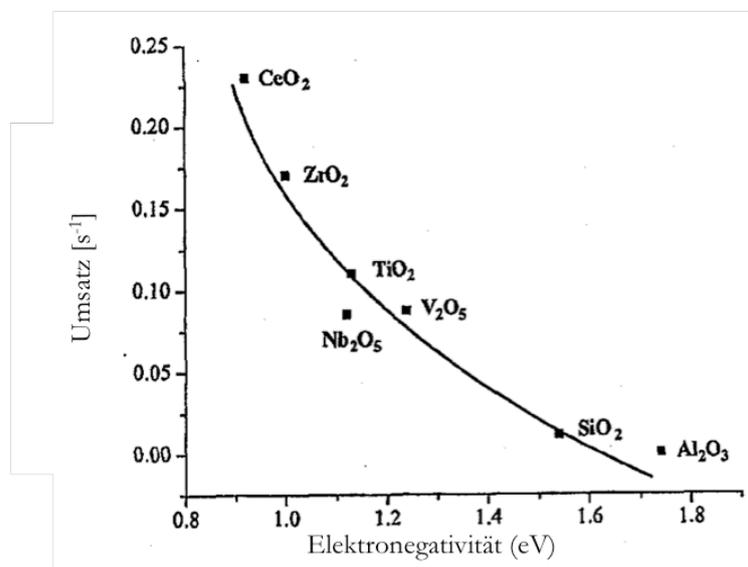


Abbildung 2.6.1: Katalytische Aktivität verschiedener Oxide auf Vanadiumoxid (V_2O_5) [05Wac1].

Der Umsatz in Molekülen pro Sekunde ist von allen untersuchten Oxiden für Ceroxid-Cluster am höchsten. Die Aktivität dieser oxidischen Katalysatoren, so auch des Ceroxids, kann mit der Basizität der Oxide und, wie später im Kapitel gezeigt, auch mit der Sauerstoffmobilität und der Fähigkeit zur Änderung der Oxidationsstufe des entsprechenden Metalls korreliert werden [96Mar1], [05Wac1]. Oxidische Werkstoffe mit einer hohen Basizität, hohen Sauerstoffmobilität und einem leichten Wechsel der Oxidationsstufen sind sehr reaktiv.

In dieser Arbeit lag das Hauptaugenmerk auf dem Verständnis der katalytischen Aktivität von Ceroxiden in ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren. Hierzu ist es nötig, um später eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung aufstellen zu können, die Wechselwirkung der verschiedenen organischen Modellmoleküle mit gut strukturierten, einkristallinen Ceroxid-Oberflächen zu untersuchen.

Präparationsmethoden

Bei der Herstellung von oxidischen Modelloberflächen werden in der Oberflächenforschung im Allgemeinen verschiedene Wege beschrieben [X02Tro1], [00Cha1], [98Hen1], [97Cam1]. Zum einen kann eine einkristalline, gut geordnete Oxidoberfläche durch Schneiden eines Oxideinkristalls im Vakuum hergestellt werden. Ebenso können Untersuchungen an im Vakuum durch Sputter- und Oxidationszyklen hergestellten reinen Oxideinkristallen gemacht werden. Es ist aber nur sehr schwierig möglich, oberflächensensitive Methoden bei der Untersuchung dieser Oxideinkristalle anzuwenden, die auf Elektronenstrahlen oder auf der

Wechselwirkung von Elektronen oder geladenen Teilchen allgemein mit der Oberfläche basieren. Durch die Wechselwirkung der Oberfläche mit geladenen Teilchen kann es zu Aufladungseffekten kommen, die zu einer schlechten Auflösung der erhaltenen Spektren führen und eine Zuordnung der einzelnen Signale in den Spektren nur schwer möglich machen. Dies kann zwar mittels verschiedener Methoden verhindert werden, ist aber experimentell sehr aufwendig. Deshalb werden die Untersuchungen in der Oberflächenforschung im Allgemeinen an sehr dünnen Oxidschichten auf einem leitenden Substrat durchgeführt. So können Aufladungseffekte vermieden werden. Sehr dicke Oxidfilme von 10 ML bis 100 ML zeigen dieselben Eigenschaften wie oxidische Einkristalloberflächen. Zusätzlich bietet sich bei der Untersuchung von sehr dünnen Oxidfilmen auch die Möglichkeit, eine veränderte Reaktivität durch Quanteneffekte und aufgrund des Bandüberlapps, der zum Beispiel einatomar dicken Oxidfilme, mit dem Substratmetall zu beobachten. So hat es sich zum Beispiel für sehr dünne MgO-Filme im Vergleich zu sehr dicken MgO-Filmen in der Arbeitsgruppe *FREUND* gezeigt, dass diese eine unterschiedliche elektronische Struktur aufgrund der Substrat-Oxidwechselwirkung haben, was zu unterschiedlichen Reaktivitäten führt [09Ste1].

Zur Herstellung dieser Oxidfilme können eine ganze Reihe unterschiedlicher Methoden verwendet werden. Für Details sei hier auf die Literatur verwiesen [X02Tro1]. Hier sollen nur die für die Herstellung von Ceroxid gängigsten sowie die in dieser Arbeit verwendeten Methoden beschrieben werden. Die in der Oberflächenforschung meist angewandte Methode ist die Gasphasendeposition (VDO, *vapor deposition of oxide films*). Bei dieser Methode wird das Metall, in diesem Fall Cer, durch Verdampfen von metallischem Cer als Precursor auf die Oberfläche aufgebracht. Das Verdampfen des Metalls wird im Allgemeinen thermisch durchgeführt. Dies kann sehr lokal auch mit Hilfe eines Laserstrahles, der auf das Metalltarget gerichtet ist, durchgeführt werden. Beim thermischen Verdampfen des metallischen Cers kann entweder das metallische Cer in einem mit einem Filament umwickelten Behälter deponiert werden. Durch Erhitzen dieses Filaments findet eine Verdampfung des Cers statt. Es kann aber auch mittels eines Elektronenstrahlverdampfers geschehen. Hierbei werden durch eine Spannungsdifferenz Elektronen auf das Cer-Target geschossen, welches hierdurch verdampft. Die Herstellung des Oxidfilms kann nun auf zwei unterschiedliche Weisen geschehen. Das metallische Cer kann entweder auf das Substrat aufgebracht werden und anschließend mit Sauerstoff oder einem anderen oxidierenden Gas (H_2O , NO_2) oxidiert werden, oder es kann simultan in einer Gasatmosphäre des entsprechenden oxidierenden Gases (O_2 , NO_2 , H_2O , N_2O) aufgebracht werden. In dieser Arbeit wurden unter anderem beide Methoden verwendet. Es wurde Cer in Sauerstoffatmosphäre auf die Pt(111)-Oberfläche gedampft und das Wachstumsverhalten der so generierten Oxidfilme mit den unterschiedlichen oberflächensensitiven Methoden (Kapitel 3) untersucht. Des Weiteren wurde aber auch das sequentielle Verfahren verwendet, indem zuerst metallisches Cer auf die Pt(111) Einkristalloberfläche aufgedampft wurde und dieser Cer-Film dann im Anschluss bei unterschiedlichen Bedingungen in Sauerstoffatmosphäre oxidiert wurde. In dieser Arbeit ist zur Herstellung der Oxidfilme als Oxidationsgas immer Sauerstoff verwendet worden. Untersuchungen zur Oxidation mit anderen Oxidationsmolekülen wie N_2O sind für die

Präparation von Ceroxid-Filmen auf verschiedenen Oberflächen ebenfalls bekannt, aber in dieser Arbeit nicht untersucht worden [95Har1].

Darüberhinaus gibt es weitere Methoden zur Herstellung von sehr dünnen Oxidfilmen. Die einfachste Methode ist die Oxidation des entsprechenden metallischen Substrats [80Pra1]. Eine andere Möglichkeit zur Herstellung gut geordneter Oxidfilme ist ebenso die Oxidation von binären Metallegierungen [01Ber1], [06Wil1], [02Ber1]. Durch diese Methode hat es sich in der Vergangenheit gezeigt, dass es möglich ist, sehr gut geordnete Oxidoberflächen herzustellen. Die Oxidation dieser binären Legierungen geht oft nur sehr langsam und bei erhöhten Temperaturen vonstatten, da die Legierungen selbst thermodynamisch sehr stabil sind. Bei zu niedrigen Temperaturen kann eine Oxidation der Legierungen und eine Herstellung eines Oberflächen-Oxidfilms nicht erreicht werden, da die Diffusionsbarriere für die Segregation der unedleren Legierungskomponente nicht hoch genug ist. Bei zu hohen Oxidationstemperaturen kann ebenfalls keine Oxidation erreicht werden, da die Legierungsbildung dann aufgrund von Sauerstoffverlust des Oxids wieder begünstigt ist. So hat sich in der Vergangenheit herausgestellt, dass die Oxidation von binären Legierungen in Abhängigkeit von verschiedenen Oxidationstemperaturen, Oxidationsdrücken und Gasen, also in Abhängigkeit des chemischen Potentials, zu sehr unterschiedlichen Oxidfilmen mit verschiedenen geometrischen und elektronischen Strukturen führen kann. Ein bekanntes Beispiel ist hier die Oxidation von $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ - oder $\text{NiAl}(110)$ -Einkristallen [03Kuw1], [07Deg1], die zu unterschiedlichen, sehr gut geordneten Oxidfilmen führen kann. Bei diesen Legierungen segregiert das Aluminium aus der Oberfläche und bildet einen Aluminiumoxidfilm. Dieser Oxidfilm ist, wie sich gezeigt hat, gut als Templat für ein geordnetes Wachstum von Edelmetallclustern geeignet [07Nap1] [01Bec1]. An diesen Al_2O_3 -Filmen sind in der Literatur eine ganze Reihe an modellkatalytischen Studien bekannt. So wurde ebenfalls in dieser Arbeit die Methode der Oxidation von Pt_xCe -Oberflächenlegierungen zur Herstellung von gut geordneten und wohl definierten Ceroxid-Oberflächen benutzt, da sich von dieser Methode große Vorteile für die Herstellung geordneter Ceroxid-Schichten auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche versprochen wurden. Hierzu wurde nach Herstellung der Pt_xCe -Oberflächenlegierungen die Abhängigkeit der generierten Oxidfilme von der Oxidationstemperatur und der Menge des Cers, das in den Oberflächenlegierungen enthalten ist, untersucht. Die drei verschiedenen Methoden, die Oxidation von Cer-Filmen auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche, das Verdampfen von Cer in Sauerstoffatmosphäre sowie die Oxidation der geordneten Pt_xCe -Oberflächenlegierungen wurde in dieser Arbeit untersucht und in Bezug auf Struktur und Stöchiometrie der gebildeten Filme bewertet. Ziel war es, für die weitere Untersuchung der Wechselwirkung von Molekülen mit diesen Oxidoberflächen sowie der komplexeren Edelmetall-Ceroxid Modellkatalysatorsysteme vollständig geschlossene und gut charakterisierte Ceroxid-Filme herzustellen. Hierzu werden diese verschiedenen Methoden im 4.Kapitel im experimentellen Teil der Arbeit näher beschrieben und verglichen.

Die Methode der Gasphasendeposition wurde in der Oberflächenforschung schon für die Herstellung von Ceroxiden auf Pt, Cu, Pd, Ni, Rh, Re und Ru and Yttrium stabilisierten Zirkonia (YSZ) mittels der verschiedenen oberflächensensitiven Methoden untersucht [99Mul1], [95Har1], [02Eck1], [00Rod1], [94Ale1], [03Xia1], [08Wro1], [93Bel1], [04Nap1], [98Sch1]. In dieser Arbeit wurde die $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche aus den bereits diskutierten Gründen verwendet.

Aber auch andere Methoden sind für die Herstellung von Ceroxid-Filmen in der Literatur schon benutzt worden. So sind Ceroxid-Filme ebenfalls durch die so genannte gepulste Laser-Deposition (PLD, *pulsed laser deposition*), dem Beschuss eines CeO₂ Targets mit einem gepulsten Laserstrahl in und ohne Sauerstoffatmosphäre für die Herstellung von Ceroxid-Filmen auf Ge(100), Si(111), Si(100), Ni und einer Reihe von Oxiden wie LaAlO₃, SrTiO₃, Saphir und YSZ benutzt worden [94Gui1], [06Yas1], [06Sio1], [02Tro1]. Auch die Methode der OPA-MBE (*oxygen-plasma assisted molecular beam epitaxy*), dem Aufdampfen von Cer in einem Sauerstoffplasma, der Spray Pyrolyse, der mittels eines Gasstrahls auf die heiße Oberfläche gesprühten Cersalz-Lösung und der sogenannten MO-CVD (*metal organic chemical vapor deposition*), der Zersetzung cerorganischer Precursorsubstanzen auf der Oberfläche sowie der Sol-Gel Methode sind benutzt worden. Diese Methoden sollten nur der Vollständigkeit halber hier auch erwähnt werden [02Tro1].

Wachstum von Oxidfilmen

Für das Wachstum von Ceroxid-Filmen auf der Pt(111)-Oberfläche sind zwei Aspekte wichtig. Dies sind zum einen die verschiedenen Grenzflächenenergien von Oxid- und Metalloberfläche zum Vakuum und untereinander, wie bereits für die Metallcluster auf Oxidoberflächen in Kapitel 2.3 gezeigt wurde, zum anderen die Abweichung der Gitterkonstanten des Pt(111)-Substrats von der Gitterkonstanten der verschiedenen Ceroxide. Bei einer großen Abweichung der Gitterkonstanten zwischen Metall und Oxid ist eine Herstellung von sehr dünnen, komplett geschlossenen Oxidfilmen nicht möglich, da der Oberflächenstress zu Versetzungen und zu mehr offenen Oxidflächen auf der Oberfläche führt. Das Kriterium für ein Lagenwachstum ist, wie in Kapitel 2.3 dargestellt, durch Gleichung 2.6.1 gegeben [00Cha1], [97Cam1].

$$(2.6.1) \quad \gamma_{m/ox} < \gamma_{v/ox} - \gamma_{v/m}$$

Wenn die Grenzflächenenergie $\gamma_{m/ox}$ kleiner ist als die Differenz der Grenzflächenenergien der reinen Oberflächen, ist ein Lagenwachstum thermodynamisch bevorzugt. Diese Bedingung ist aber nur im thermodynamischen Gleichgewicht gültig. Bei kinetischer Kontrolle, also bei tiefen Temperaturen oder anderen Effekten, wie es bei der Legierungsbildung von Pt und Cer vorkommt, aber gilt sie nicht notwendig. Es kann hier trotzdem zum Lagenwachstum kommen, obwohl dies thermodynamisch nicht bevorzugt wäre. Für das System Ceroxid-Pt wird dieses Kriterium nicht berücksichtigt, da für die Pt_xCe-Legierungsoberflächen keine Daten der Grenzflächenenergie vorliegen. Aufgrund der stark abweichenden Gitterparameter von Pt(111) und auch den Pt_xCe-Oberflächen von den verschiedenen Ceroxid-Filmen hat es sich in dieser Arbeit gezeigt, dass es nur sehr schwierig ist, komplett geschlossene Ceroxid-Filme, die sehr dünn sind, herzustellen [01Ber1], [02Ber1], [06Wil1]. Für die Legierungsoxidation kann ein komplett geschlossener stöchiometrischer Oxidfilm alleine durch Oxidation in

Sauerstoffatmosphäre nicht erreicht werden. Wie sich im experimentellen Teil der Arbeit zeigt, können geschlossene, gut geordnete und komplett oxidierte CeO_2 -Oberflächen nur nach einer zweiten Cer-Deposition nach der Legierungsoxidation gefolgt von einem zweiten Oxidationsschritt erreicht werden. Diese Filme sind dann aber, wie in der Arbeit gezeigt, ca. 10 ML dick, bevor sie komplett geschlossen sind. Dies liegt hauptsächlich an den stark unterschiedlichen Gitterparametern von Ceroxiden und der Pt(111)-Oberfläche. Die Abweichung beträgt 38 - 40 % in Abhängigkeit der betrachteten Oxidstöchiometrie zwischen CeO_2 und Ce_2O_3 . Die Gitterkonstanten der Oxide sind größer als die des Platins.

Um die verschiedenen Ceroxid-Spezies der verschiedenen Ceroxid-Filme mittels der zur Verfügung stehenden oberflächensensitiven Methoden Volumen-Ceroxiden analoger Strukturen zuordnen zu können, werden die in dieser Arbeit hergestellten Filme mit den bekannten Eigenschaften der verschiedenen Ceroxid-Volumenphasen verglichen. Nur so kann eine Zuordnung, zum Beispiel anhand der charakteristischen Oxidgitterschwingungen, der Phononen, mittels HREELS- und den geometrischen Eigenschaften der generierten Oxidfilme, wie sie aus LEED Beobachtungen folgen, durchgeführt werden. Deshalb ist es wichtig, die sowohl strukturellen als auch elektronischen Eigenschaften der Ceroxide zuerst einmal detailliert zu beschreiben, um daraus ein Modell der Struktur und Reaktivitätsmechanismen dieser hergestellten Ceroxid-Filme ableiten zu können. Bevor dies im Folgenden durchgeführt wird, soll erst einmal auf die Vorkommen, Verwendung und charakteristischen Eigenschaften der Ceroxide eingegangen werden.

Eigenschaften der Ceroxide

Cer kommt in der Natur im Allgemeinen nur in oxidisch gebundener Form vor [09Wik1], [02Tro1]. Deshalb werden die Ceroxid enthaltenden Gesteine auch zur Produktion von metallischem Cer verwendet. In 160 verschiedenen Mineralien kommen Ceroxide meist mit annähernd CeO_2 -Stöchiometrie vor. Abgebaut werden aber nur die 6 Mineralien, Bastanit (China, USA), Monazit (Australien), Loparid (Russland), Xenotime (Malaysia) und Y-armer und -reicher Clay (China). Nur hier ist der Anteil an Ceroxiden für eine industrielle Verwendung hoch genug. Für die ersteren vier Mineralien liegt der CeO_2 -Anteil bei ca. 50 Gew. %, während er sich bei letzteren drei nur im Bereich von 3 % bewegt. Trotzdem lohnt sich noch ein Abbau des Materials. Das Ceroxid wird dann mittels verschiedener Methoden getrennt und als Metall oder Oxid gehandelt. Ceroxide zeichnen sich durch viele unterschiedliche spezielle Eigenschaften aus. Die wichtigsten physikalischen Daten sind in Tabelle 2.6.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.6.1: Charakteristische Daten von Ceroxiden.

	CeO ₂ (Wert, Einheit)	h-Ce ₂ O ₃ (Wert, Einheit)
Schmelzpunkt [X67Lax1]	1950 K	1687 K
Austrittsarbeit (ϕ) [94Pfa1]	3-4,6 eV	-
Dichte [X67Lax1]	172,12 g/cm	328,24 g/cm
Bildungsenthalpie (ΔH_f) [X67Lax1]	- 975 KJ/mol	- 1820 KJ/mol
Bandlücke [94Pfa1]	5.1 eV	-
Leitfähigkeit (CeO _{1,92})	2,4x10 ⁻⁵ cm/Vsec	-
Struktur [05Yam1]	CaF ₂ (Fm3m)	Cr ₂ O ₃

Die Anwendungen von Ceroxiden reichen vom Gebrauch als Fluoreszenzmittel in keramischer Form zusammen mit Zinn(II)-oxid bis hin zur Verwendung als Schleifmittel in Polituren. Schon seit Einführung von Gaslaternen werden Ceroxide bei der Beschichtung von Leuchtstrümpfen verwendet. Die gelbe Farbe des emittierten Lichtes wird durch das Ceroxid generiert.

Im Allgemeinen zeichnet das hauptsächlich benutzte CeO₂ ein hoher Brechungsindex [01Sko1], [05Cha1] eine hohe Abriebfestigkeit, eine hohe chemische Stabilität sowie eine hohe Temperaturfestigkeit aus. So wird auch aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante von 26 ein Gebrauch als Isolatormaterial für sehr dünne Schichten in Kondensatoren und anderen Bauelementen diskutiert [05Yam1], [06Gür1]. Problem ist hier aber die leichte Defektbildung und der dadurch entstehende halbleitende Charakter von Ceroxid, welches so auch als Ionenleiter eingesetzt werden kann. Weitere Verwendungen sind die Entfärbung von Glas mittels Ceroxiden und die Verwendung in der Glasindustrie, im Allgemeinen bei der Beschichtung von Glas und der Herstellung von selbstreinigenden Glasoberflächen. Die wichtigsten und auch umsatzstärksten Anwendungen von Ceroxiden sind Anwendungen im Bereich der Katalyse. Gerade im Automobilkatalysator werden Ceroxidanteile von bis zu 15 % benutzt, welches zu dem dominierenden Verbrauch an Ceroxiden führt [83Yao1]. Im Bereich der Katalyse zeichnen Ceroxide die hervorragenden Eigenschaften des Sauerstoffspeicherns und Austausches aus. So wird im Automobilkatalysator in sauerstoffreichen Zyklen der Sauerstoff gespeichert und kann in sauerstoffarmen Zyklen wieder abgegeben werden. Nur so findet die

gewünschte Reaktion der kompletten Oxidation von CO zu CO₂ bei gleichzeitiger Reduktion der NO_x zu N₂ statt (vgl. Gleichung 1.1.2).

Ebenso werden durch Ceroxidkatalysatoren auch ganz spezielle Reaktionen bei der Herstellung von Feinchemikalien katalysiert [04Wan1], [99Tro1]. So kann mittels dieser Oxide eine selektive Umsetzung von 1,3-Diolen zu den für eine weitere Funktionalisierung wichtigen α,β -ungesättigten Alkoholen (1,3-Propandion zu Propenol) erreicht werden [04Sat1].

Bei den katalytischen Fähigkeiten der Ceroxide spielen die leichte Defektbildung, die hohe Sauerstoffmobilität, der leichte Wechsel der Oxidationsstufe des Cers in den Oxiden (Ce⁴⁺ zu Ce³⁺) und damit die leichte Reduzierbarkeit eine bedeutende Rolle. Wie in Abbildung 2.6.2 zu sehen, haben die Ceroxide im Vergleich zu den anderen in dieser Abbildung dargestellten Oxiden eine besonders hohe Sauerstoffmobilität [96Mar1].

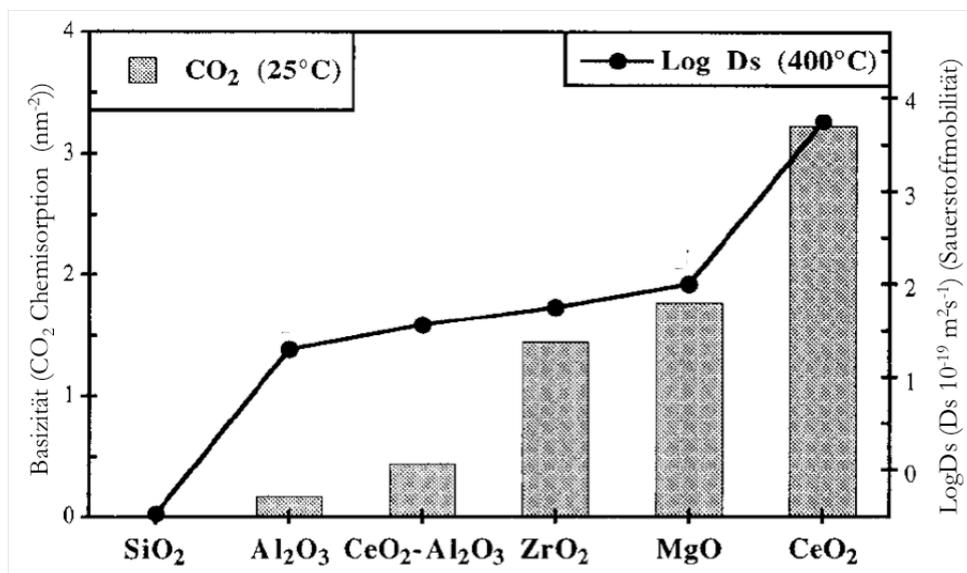


Abbildung 2.6.2: Sauerstoffmobilität und Basizität verschiedener Oxide [96Mar1].

Diese Eigenschaften liegen zum einen daran, dass bei Reduktion von Ceroxiden von CeO₂ zum Ce₂O₃ kein Wechsel der Struktur nötig ist, sondern diese durch systematische Nichtbesetzung von Sauerstoffplätzen geschieht. Zum anderen bevorzugt die Fluoritstruktur, in der CeO₂ kristallisiert, auch eine Sauerstofffehlstellenbildung [X67Lax1]. Ebenso spielen aber bei diesen Eigenschaften der leichten Defektbildung und Reduzierbarkeit im Vergleich zu anderen Oxiden die elektronischen Eigenschaften und die f-Orbitale eine entscheidende Rolle, wie Rechnungen von HU, die im späteren Abschnitt gezeigt werden, verdeutlichen [09Li1], [09Hu1]. In dieser Arbeit sind die untersuchten Ceroxide und die darauf basierten Modellkatalysatorsysteme nur auf deren katalytische Eigenschaften hin untersucht worden. Nachdem die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von stöchiometrischen geschlossenen und wohl geordneten CeO₂-Filmen auf der Pt(111)-Oberfläche untersucht worden sind, sind an den so generierten CeO₂(111)-Oberflächen und den darauf aufbauenden Modellkatalysatorsystemen modellkatalytische Studien zur Wechselwirkung der verschiedenen organischen Moleküle durchgeführt worden.

Struktur

Zur Bestimmung der Strukturen und der Oberflächenzusammensetzung der hergestellten Ceroxid-Filme ist es erst einmal notwendig, die bekannten Volumen-Ceroxid-Phasen näher zu beschreiben. Prinzipiell kommt Cer in Ceroxiden in der Oxidationsstufe +III und +IV vor, wobei für die Ceroxide die Oxidationsstufe (+IV) die stabilere ist. Es ist selbst unter Laborbedingungen schwierig, stöchiometrische Ce_2O_3 -Oxide, bei denen Cer in der Oxidationsstufe (+III) vorkommt, herzustellen. Zwischen diesen Grenzfällen der CeO_2 -Stöchiometrie, also der maximal möglichen Oxidation des Cers, und der Ce_2O_3 -Stöchiometrie (Ce in Oxidationsstufe +III) sind im Allgemeinen eine ganze Reihe von unterschiedlichen Ceroxid-Phasen möglich [98Ada1], [06Meh1]. Diese entstehen im Allgemeinen durch systematische Ordnung von Sauerstofffehlstellen, wie später gezeigt, und basieren prinzipiell auf der kubischen Fluoritstruktur, in der stöchiometrisch oxidiertes CeO_2 kristallisiert. So gibt es für die Grenzstöchiometrie Ce_2O_3 prinzipiell zwei verschiedene Strukturtypen [05Yam1], [06Gür1]. Zum einen kann Ce_2O_3 , wie in Abbildung 2.6.5b gezeigt, in einer hexagonalen Struktur kristallisieren, zum anderen aber auch durch systematische Nichtbesetzung der Sauerstoffplätze in der CeO_2 Fluoritstruktur, in einer kubischen Ce_2O_3 -Struktur. Alle anderen Phasen sind ebenso nur eine Abart dieser kubischen CeO_2 -Struktur, wie sie in Abbildung 2.6.5a dargestellt ist. In Abbildung 2.6.3 sind die verschiedenen bekannten CeO_x -Phasen, die zwischen der $\text{CeO}_{1,5}(\text{Ce}_2\text{O}_3)$ - und CeO_2 -Stöchiometrie bekannt sind, als Phasendiagramm aufgetragen [98Ada1].

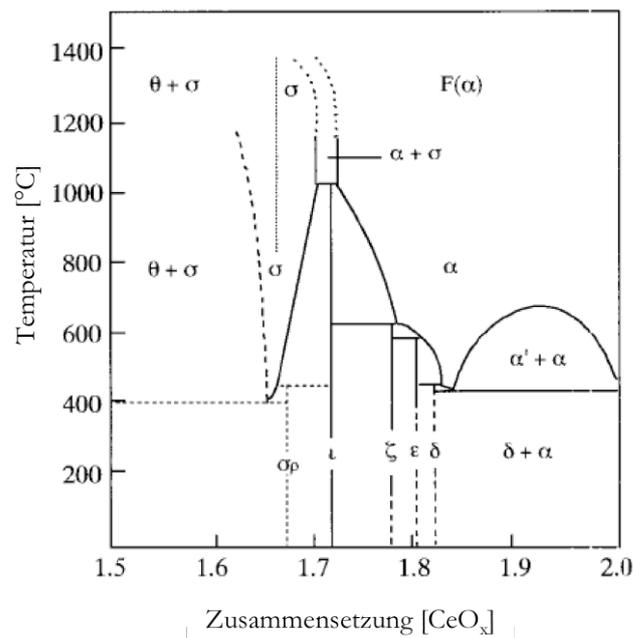


Abbildung 2.6.3: Phasendiagramm der Ceroxid-Volumenphasen [98Ada1].

Es gibt also eine große Anzahl an verschiedenen bekannten CeO_x -Phasen. In Tabelle 2.6.2 sind einige davon zusammengestellt. Die Entstehung durch systematische Fehlbesetzung wird später in diesem Kapitel beschrieben.

Tabelle 2.6.2: Durch Sauerstofffehlstellen vom CeO_2 abgeleitete Ceroxid-Phasen [98Ada1].

Phase	x in CeO_x	Stöchiometrie
ι	1,714	Ce_7O_{12}
ξ	1,775	Ce_9O_{16}
ε	1.8	$\text{Ce}_{40}\text{O}_{72}$
δ	1,806	$\text{Ce}_{62}\text{O}_{112}$

Die verschiedenen CeO_x -Volumenstrukturen haben, wie in Abbildung 2.6.4 gezeigt, alle eine sehr ähnliche Gitterkonstante [X01Tro1].

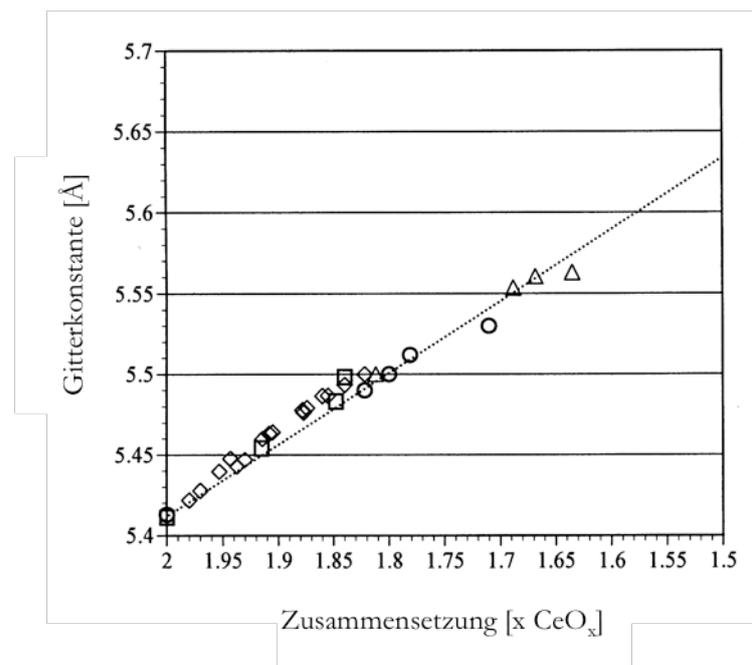


Abbildung 2.6.4: Gitterparameter der substöchiometrischen CeO_2 -Volumenphasen [X01Tro1].

Deshalb ist es aufgrund der sehr ähnlichen Gitterparameter ebenso nicht möglich, mit der in dieser Arbeit benutzten Beugung von niederenergetischen Elektronen (LEED) anhand der Gitterkonstanten der Oberflächenstrukturen eine Zuordnung der Oberflächenphasen zu machen. Nur durch interne Kalibrierung am LEED-Bild der Pt(111)-Oberfläche, wie im 3. Kapitel beschrieben, ist es möglich, die Dimensionen der Flächeneinheitenzellen der verschiedenen Oxidfilme zu bestimmen. Da ebenso die Gitterkonstante der Oxidfilme wegen des sogenannten „lattice mismatches“ im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche gestaucht oder

gestreckt werden muss, um besser auf die Unterlage zu passen, ist diese Streckung schon größer als der Unterschied der verschiedenen Gitterkonstanten verschiedener Stöchiometrien. Mit steigendem Anteil an Ce^{3+} -Ionen nimmt die Gitterkonstante um ca. 3 % zu (Abb. 2.6.4). So haben die stöchiometrischen CeO_2 -Volumenphasen eine Gitterkonstante von 5,41 Å, die kubische Ce_2O_3 -Phase 5,58 Å (oder bei doppelt so großer Einheitszelle 11,16 Å). Aufgrund der Gitterkonstanten ist auch die hexagonale Ce_2O_3 -Phase nicht von den anderen beiden, der CeO_2 - bzw. der kubischen Ce_2O_3 -Struktur, zu unterscheiden, diese beträgt für die hex- Ce_2O_3 -Struktur 3,89 Å. Bei Berücksichtigung des Schnittes entlang der (111)-Fläche im kubischen Kristallsystem ergeben sich für die kubischen CeO_2 - und die Ce_2O_3 -Volumenstrukturen 3,82 Å oder 3,94 Å. Diese leichte Streckung der Gitterkonstanten und die damit verbundenen größeren interatomaren Abstände bei Reduktion von CeO_2 zu Ce_2O_3 sind in den ionischen Wechselwirkungen bedingt. Die Coulomb-Wechselwirkung ist für Ce^{4+} -Ionen stärker als für Ce^{3+} -Ionen, was zu einer längeren Gitterkonstanten für die reduzierten Ceroxide führt. Da die unterschiedlichen in dieser Arbeit auftretenden LEED-Strukturen nicht die Stöchiometrie und die Struktur des hergestellten Oxidfilmes beschreiben können, sind hierzu dann, wie in Kapitel 3.2 gezeigt, schwingungsspektroskopische Untersuchungen notwendig, um die unterschiedlichen Oxidstrukturen zu differenzieren [06Gür1], [05Yam1], [02Kos1].

Da die verschiedenen auftretenden Ceroxid-Phasen prinzipiell alle auf die Fluoritstruktur der stöchiometrischen CeO_2 -Phase zurückzuführen sind, ist diese in Abbildung 2.6.5 dargestellt.

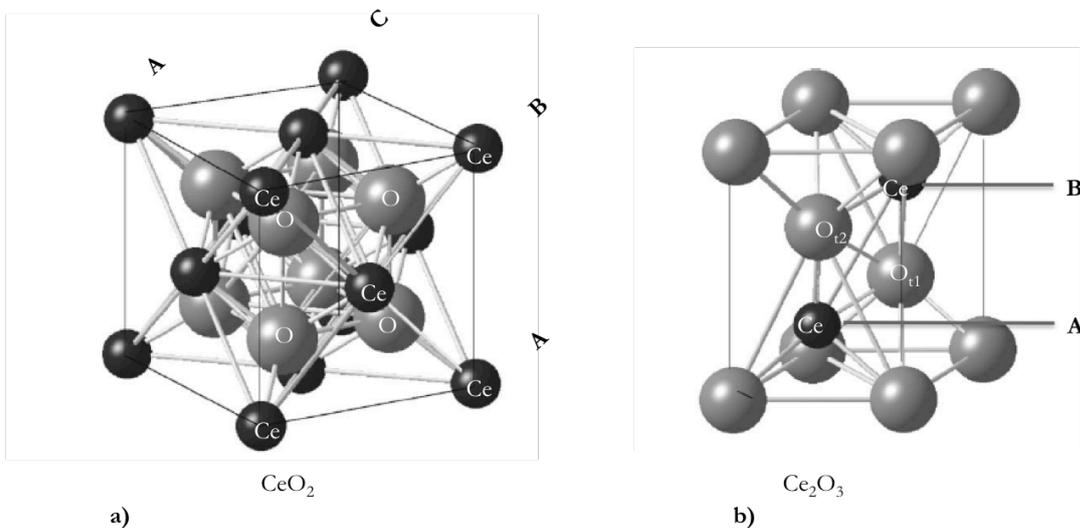


Abbildung 2.6.5: a) Die CeO_2 -Struktur; b) die $b\text{-Ce}_2\text{O}_3$ -Struktur [01Sko1].

Des Weiteren ist ebenso die einzige auftretende hexagonale Struktur, die Ce_2O_3 -Struktur (Cr_2O_3 -Typ) in Abbildung 2.6.5 b gezeigt. Mittels dieser Strukturen lassen sich alle Oberflächenoxidfilmstrukturen, wie im experimentellen Teil der Arbeit gezeigt wird, prinzipiell erklären. CeO_2 kristallisiert in der kubischen (fcc) Fluoritstruktur (CaF_2 -Struktur). Die Gitterkonstante beträgt, wie in Tabelle 2.6.3 dargestellt, 5,41 Å.

Tabelle 2.6.3: Gitterparameter der wichtigsten Ceroxid-Phasen (nach [06Gür1]).

Gitterkonstante [Å]	a	b	c	Struktur (Typ)	Interatomarer O-O-Abstand auf der (111)-bzw (0001)-Oberfläche des Oxids
CeO ₂	5.41			cub. (CaF ₂)	3,825
h-Ce ₂ O ₃	3.89		6.07	hex (Er ₂ Ni ₃)	3,89 Å
c-Ce ₂ O ₃	11.16			cub. defekt (CaF ₂)	3,94 Å

Die Cer-Atome sind fcc gestapelt. Hexagonale Schichten aus Cer-Atomen sind in ABC Reihenfolge gestapelt. In dieser Fluoritstruktur besetzen die Sauerstoffatome jeweils alle vorhandenen Tetraederlücken, in der Terminologie der Oberflächenforschung alle fcc und hcp Dreifachmuldenplätze auf den dichtest gepackten hexagonalen Cerschichten. Durch die Besetzung aller Tetraederlücken wird die CeO₂ 1:2 Stöchiometrie erreicht, da es pro Cer-Atom jeweils eine Oktaeder- und zwei Tetraederlücken gibt. Diese Fluoritstruktur kann ebenfalls als kubisch primitive Packung an Sauerstoffatomen beschrieben werden. Die Cer-Atome besetzen dann immer das Zentrum der Würfel mit Sauerstoffatomen an jeder Ecke. Diese Würfel sind jeweils kantenverknüpft angeordnet. Diese Beschreibung wird in der Festkörperchemie verwendet, da die größeren Sauerstoff-Ionen die packungsdominierenden Atome in der Struktur sind und die kleinen Cer-Ionen die Lücken zwischen diesen Sauerstoffatomen besetzen. Die Ce₂O₃ Struktur hingegen zeichnet eine hexagonale Packung der Cer-Atome aus. Die Gitterkonstante dieser Struktur beträgt 3,89 Å. Es sind jeweils Lagen aus dichtest gepackten Cer-Atomen mit hexagonaler Symmetrie in ABAB Abfolge gepackt. Dieser Strukturtyp ist der sogenannten Cr₂O₃ Struktur zuzuordnen. Die Einheitszelle des Volumen-Ce₂O₃ ist ebenfalls wie die des CeO₂ in Abbildung 2.6.5 dargestellt. Zwischen den Lagen aus Cer-Atomen besetzen die Sauerstoffatome nun zwei unterschiedliche Arten an Gitterplätzen. Zum einen gibt es bei dieser Struktur Sauerstoffatome in Tetraederlücken, das sind in der Abbildung 2.6.5 die, die innerhalb der Einheitszelle liegen, und Sauerstoffatome in Oktaederlücken, das sind die Sauerstoffatome, die auf den Ecken der Einheitszelle liegen. So sind in der hexagonalen Ce₂O₃-Struktur die Sauerstoffatome einmal von 4 Cer-Atomen und zum anderen von 6 Cer-Atomen umgeben, wohingegen in der kubischen Fluorit analogen Struktur die Sauerstoffatome immer von 4 Cer-Atomen umgeben sind. Somit ist es leicht möglich, diese unterschiedlichen Strukturen durch eine schwingungsspektroskopische Untersuchung zu unterscheiden. Sauerstoffatome, die von 6 Cer-Atomen umgeben sind, werden bei anderen Schwingungsenergien angeregt als

Sauerstoffatome, die von 4 Cer-Atomen umgeben sind. Die genaue schwingungsspektroskopische Unterscheidung der verschiedenen Oxide wird in Kapitel 3.2.b (HREELS) behandelt. Es soll an dieser Stelle nur darauf hingewiesen werden, dass es prinzipiell möglich ist, anhand der verschiedenen Schwingungsspektren die unterschiedlichen Strukturen der Oxidfilmoberflächen den unterschiedlichen bekannten Ceroxid-Volumenphasen zuzuordnen.

Wie im Vorhergehenden schon erwähnt, sind die verschiedenen in den Abbildungen 2.6.3 und 2.6.4 dargestellten Phasen alle auf eine systematische Nichtbesetzung der Sauerstoffpositionen der kubischen CeO_2 -Struktur zurückzuführen. Durch diese systematische Nichtbesetzung kommen die großen Einheitszellen, wie zum Beispiel des $\text{Ce}_{62}\text{O}_{112}$ im $\delta\text{-CeO}_{1,806}$, wie sie in Tabelle 2.6.2 dargestellt sind, zustande. Generell gibt es die in Abbildung 2.6.6 gezeigten Möglichkeiten von Sauerstofffehlstellen in der CeO_2 -Einheitszelle.

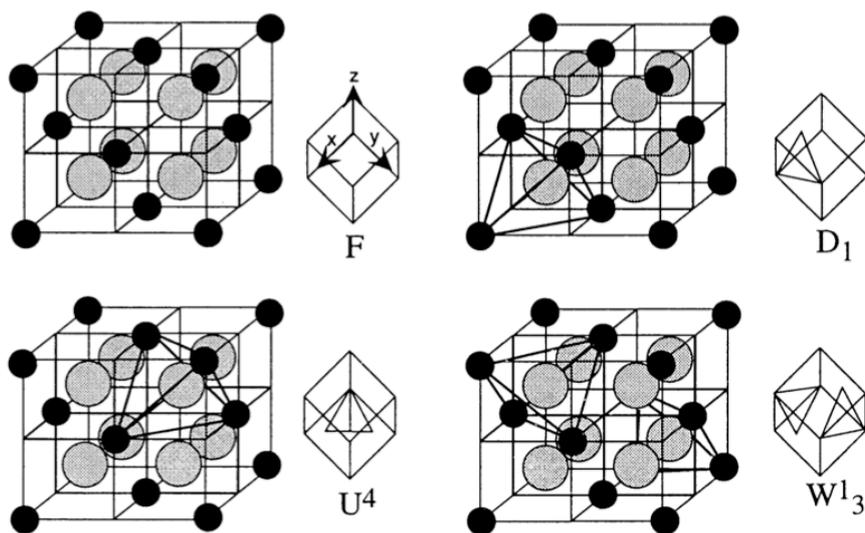
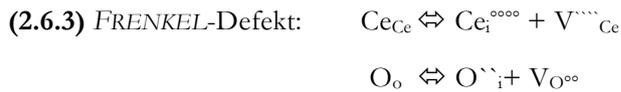


Abbildung 2.6.6: Von der CeO_2 -Fluoritstruktur abgeleitete Defektstrukturen [98Ada1].

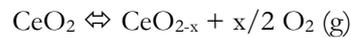
Es können eine oder zwei Tetraederlücken in dieser Einheitszelle nicht mit Sauerstoff besetzt werden. Eine Nichtbesetzung von mehr als zwei Tetraederlücken ist energetisch instabil und kommt deshalb nicht vor. Die verschiedenen Typen werden mit den Bezeichnungen F, D, U und W bezeichnet [98Ada1]. Hierbei bezeichnet F eine vollständig besetzte Einheitszelle, D (Down) eine Einheitszelle mit einer nichtbesetzten Tetraederlücke im unteren Teil der Einheitszelle, U (Up) eine nichtbesetzten Tetraederlücke im oberen Teil der Einheitszelle und W eine Einheitszelle mit zwei Sauerstofffehlstellen. Die Indizes an den Symbolen D^x, U_y, W^{x_y} bezeichnen den Quadranten 1-4, indem sich die Leerstelle befinden (gegen den Uhrzeigersinn). Der hochgestellte Index zeigt die Stelle im oberen Teil der Elementarzelle an, der tiefgestellte Index den Platz der Leerstelle im unteren Teil der Elementarzelle. Eine Flächenverknüpfung der verschiedenen Elementarzellen führt nun zu den substöchiometrischen Strukturen der verschiedenen im Phasendiagramm in Abbildung 2.6.4 dargestellten Oxidphasen. So ergibt sich

die δ -Phase aus Tabelle 2.6.2 mit $\text{Ce}_{62}\text{O}_{112}$ aus 14F, 24U und 24D Einheitszellen und wird somit auch als 24F24U24D Phase beschrieben. Die ϵ -Phase $\text{Ce}_{40}\text{O}_{72}$ ist eine 8F16U16D Phase. Ebenso gilt für die weiteren Phasen die folgende Bezeichnung: ξ -Phase (Ce_9O_{16}): F4U4D, ι -Phase (Ce_7O_{12}) W3U3D. Gerade diese leichte Bildung von Fehlstellen macht die Ceroxide in der Katalyse so interessant, da sie meistens als Sauerstofflieferant und Speicher dienen und durch die leichte Fehlstellenerzeugung eine hohe Sauerstoffmobilität aufweisen. Der Grund für die hohe Sauerstoffmobilität und die leichte Bildung von Fehlstellen kann mittels theoretischer Berechnungen in Ansätzen verstanden werden und ist, wie später gezeigt, auch auf den lokalisierten Charakter der f-Elektronen der reduzierten Ce^{3+} -Spezies zurückzuführen.

Es hat sich gezeigt, dass durch Dopen von Ceroxiden mit Fremdatomen wie zum Beispiel Zr eine noch höhere Reaktivität der Ceroxide erreicht werden kann, weil durch dieses Doping eine noch leichtere Bildung von Fehlstellen im Ceroxid möglich ist [X01Tro1], [99Gen1]. Generell gibt es bei Ceroxiden drei Typen von intrinsischen Defekten, also Defekten, die ohne den Zusatz von Fremdatomen entstehen. Fehlstellen vom *FRENKEL*- und *SCHOTTKY*-Typ, welche die stöchiometrische Zusammensetzung von CeO_2 erhalten, und Sauerstofffehlstellen, die durch Reduktion entstehen, können die Stöchiometrie bis hin zur Zusammensetzung Ce_2O_3 verändern. Bei *FRENKEL*-Fehlstellen besetzen jeweils ein Cer- und ein Sauerstoffatom Zwischengitterplätze im Fluoritgitter, was bei dieser Struktur sehr einfach möglich ist. Bei *SCHOTTKY*-Defekten fehlen im regulären Gitter immer jeweils ein Cer- und ein Sauerstoffatom. Diese Defekte sind bei normalen und hohen Temperaturen bei allen Oxiden in verschiedenem Maße vorhanden und tragen zu einem Teil zur Sauerstoffmobilität und zur Leitfähigkeit bei. Beim Ceroxid aber spielen neben diesen die Sauerstoffdefekte, die durch die Reduktion von CeO_2 entstehen, die dominierende Rolle und führen zu den charakteristischen katalytischen Eigenschaften. Schon bei erhöhten Temperaturen setzt im stöchiometrischen CeO_2 eine Selbstreduktion aus entropischen Gründen ein. Es entsteht ein substöchiometrisches CeO_x -Oxid. Dies ist leicht möglich, weil ebenfalls die Ce^{3+} -Ionen selber sehr stabil sind. Im Folgenden sind die für das Ceroxid wichtigen Defekte in der *KRÖGER-VINK* Nomenklatur beschrieben (Gleichung 2.6.2-2.64). Hierbei bezeichnet O_o und Ce_{Ce} Sauerstoff und Cer auf den eigentlichen Gitterposit-Ionen. $\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$ und $\text{V}_{\text{Ce}}^{\circ\circ\circ}$ bezeichnen Sauerstoff und Cer Leerstellen. $\text{Ce}_i^{\circ\circ\circ}$ und $\text{O}_{\text{i}}^{\circ}$ bezeichnen Cer und Sauerstoff in Zwischengitterpositionen. Die Indizes $\circ\circ\circ$ und $\circ\circ\circ$ bezeichnen die Anzahl der negativen und positiven Ladungen am entsprechenden Atom.



(2.6.4) Sauerstofffehlstelle durch Reduktion:



Nachdem nun die geometrischen Eigenschaften und die Defektbildung der Volumen-Ceroxid-Phasen beschrieben sind, sollen im folgenden Abschnitt die Geometrien und die Struktur von Defekten auf den verschiedenen Oxidoberflächen näher diskutiert werden. Im Folgenden werden jeweils nur die (111)-Oberflächen der Ceroxide beschrieben, da nur diese in der vorliegenden Arbeit eine Rolle spielen, weil nur diese auf dem Pt(111)-Einkristall aufwachsen können. Die (110)- sowie (100)-Oberfläche werden nicht beschrieben. Es gibt in der Forschung aber auch experimentelle Untersuchungen an diesen, da diese Oberflächen, weil sie, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, offener sind und damit reaktiver [X01Tro1], [07Che1], [05Nol1], [99Gen1], [99Gen1], [05Fab1], [05Fab1], [06Nol2], [06Che1], [00Bau1]. In Abbildung 2.6.7 sind die verschiedenen (111)-Oberflächen der hexagonalen Ce_2O_3 - sowie der kubischen CeO_2 -Struktur in Draufsicht dargestellt.

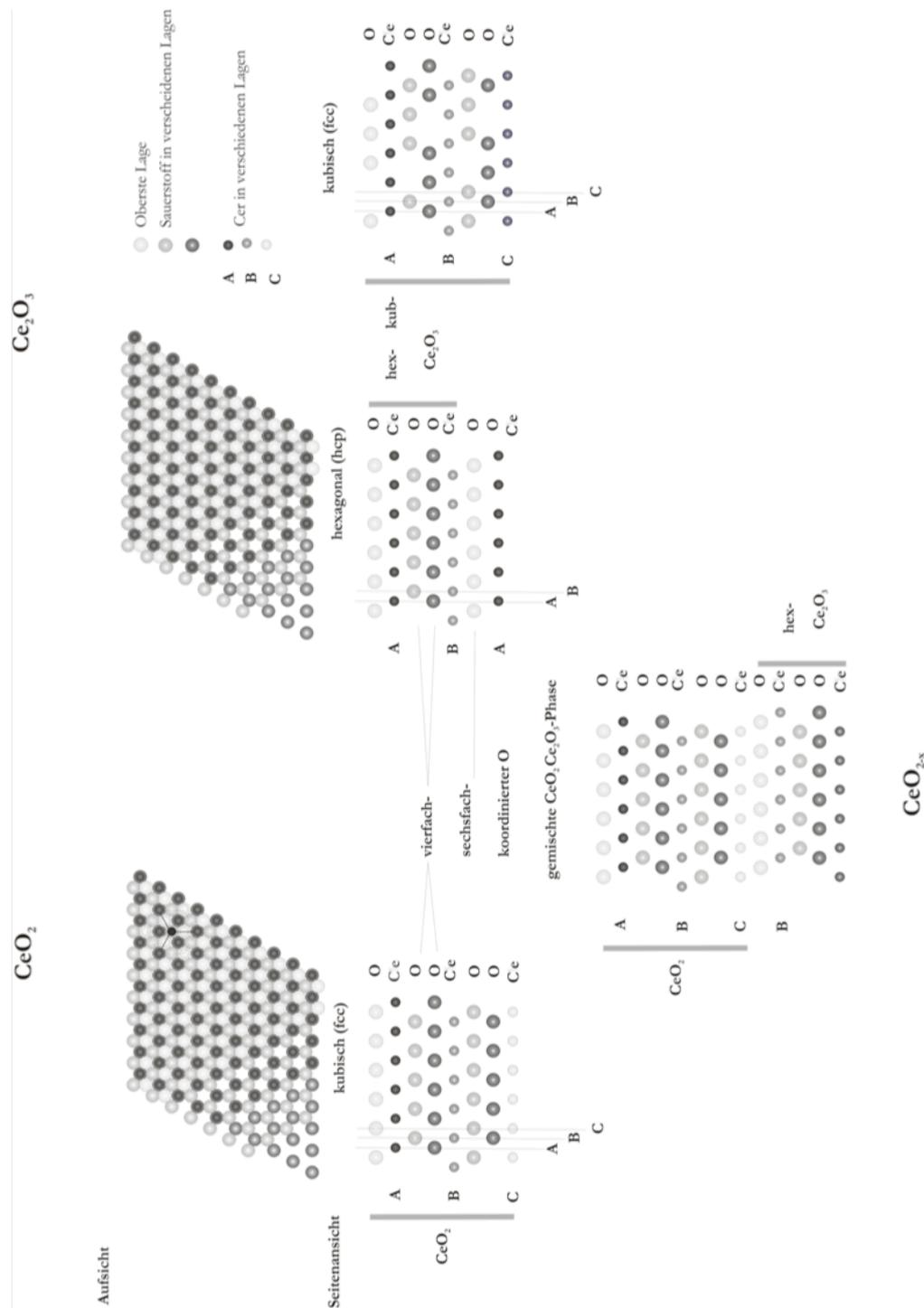


Abbildung 2.6.7: Strukturmodell der wichtigsten Ceroxid-Phasen.

In der Seitenansicht sind ebenso die kubische Ce_2O_3 -Struktur und eine gemischte CeO_2/Ce_2O_3 -Phase, also eine CeO_{2-x} -Phase, dargestellt. Die verschiedenen (111)-Oberflächen, wie durch STM- und AFM-Untersuchungen (Abbildung 2.6.8 [07Gr1]) an Einkristallen und Oxidfilmen gezeigt werden konnte, sind alle sauerstoffterminiert [99Nör1], [01Nör1], [07Gr1]. Somit ist die oberste Lage der Oxidoberfläche auch in Abbildung 2.6.7 eine Sauerstofflage. Die

Sauerstoffatome sind die größeren und die Cer-Atome die kleineren Atome. In der Legende ist eine Zuordnung der einzelnen Atome zu den einzelnen Farben der unterschiedlichen Lagen dargestellt. Sowohl die Sauerstofflagen als auch die Cer-Lagen haben eine hexagonale Symmetrie und sind dichtest gepackt. Die kleineren Cer-Ionen besetzen die Lücken zwischen den Sauerstoffatomen. Die Cer-Lagen im kubischen CeO_2 sind in ABC Richtung gestapelt. Unterhalb der obersten Sauerstofflage, in hellgrau dargestellt, befindet sich in der Hälfte der Dreiecksmuldenplätze Cer-Atome, in der Abbildung in schwarz dargestellt. Darunter folgen dann zwei Sauerstoffschichten, die jeweils in Tetraederlücken zwischen den Cer-Lagen A und B sitzen. Die Lage Sauerstoff direkt unter der ersten Cer-Lage besetzt die Top-Plätze der Cer-Lage B oder liegt direkt unter den Dreifachmuldenplätzen der Lage A. Die zweite Sauerstofflage hingegen besetzt genau umgekehrt die Hälfte der Dreifachmuldenplätze der Lage B und befindet sich direkt unter den Top-Plätzen der Lage A. Der interatomare Abstand der Sauerstoffatome in der (111)-Oberfläche beträgt für die Ceroxide, wie in Tabelle 2.6.3 dargestellt, $3,825 \text{ \AA}$ und ist somit um 38 % größer als der Pt-Pt Abstand der Pt(111)-Oberfläche, was zu starken Spannungen beim Wachstum der Ceroxide auf der Pt(111)-Oberfläche führen muss. Die kubische Ce_2O_3 -Phase hat prinzipiell dieselbe Struktur. Hier beträgt der interatomare O-O Abstand auf der (111)-Oberfläche $3,94 \text{ \AA}$, nur dass innerhalb der Sauerstoffschichten $\frac{1}{4}$ der Sauerstoffplätze nicht besetzt ist. Für die Oberfläche bedeutet dies, dass die Oberfläche dann $\frac{1}{4}$ Sauerstoffdefekte enthält. Bei der hexagonalen Ce_2O_3 -Phase (interatomarer O-O Abstand auf der (111)-Oberfläche: $3,89 \text{ \AA}$) hat die Oberfläche der (111)-Struktur dieselbe Geometrie wie die des CeO_2 und eine Sauerstoffterminierung. Nur die Schichtfolge der Sauerstoff- und Cer-Schichten ergibt die unterschiedliche Stöchiometrie anstelle einer abwechselnden Stapelung von zwei Sauerstofflagen gefolgt von einer Cer-Lage, wie beim CeO_2 , gibt es hier eine Stapelung von zwei Sauerstofflagen, gefolgt von einer Cer-Lage, gefolgt von nur einer Sauerstofflage, der dann wieder eine Cer-Lage folgt (O-Ce-O-O-Ce-O-Ce-O-O-Ce... anstelle von O-Ce-O-O-Ce-O-O-Ce-O-O-Ce...). Durch diese Stapelung gibt es in der Ce_2O_3 -Struktur vierfach und sechsfach koordinierten Sauerstoff. Bei der einzelnen Sauerstofflage zwischen den zwei Cerschichten besetzen die Sauerstoffatome jeweils die Hälfte der Dreifachmuldenplätze auf der darunter liegenden B Lage und unterhalb der oben liegenden A Lage an Cer-Atomen. Ebenso ist auch eine gemischte kubische- und hexagonale-Packung der Ceroxidsschichten möglich, da beide Strukturen fast dieselben Gitterparameter haben. Deshalb ist es nicht möglich, anhand der Bestimmung der Gitterparameter der Oberflächeneinheit zelle eine Differenzierung der unterschiedlichen Oxidstöchiometrie der Oberflächenschichten zu machen. Mittels schwingungsspektroskopischer Untersuchungen, wie sie in dieser Arbeit mittels HREELS-Spektroskopie gemacht worden sind, kann aber eine Unterscheidung der verschiedenen oxidischen Strukturen geschehen, da vierfach und sechsfach koordinierte Sauerstoffatome eine unterschiedliche Vibrationsanregungsenergie besitzen. Bei der Reaktivität der ceroxidbasierten Oberflächen hingegen spielt prinzipiell aber nur die Oberflächengeometrie und die elektronische Struktur der Oberfläche eine Rolle. Prinzipiell haben alle Oberflächen, wie in Abbildung 2.6.7 zu sehen, eine hexagonale Anordnung von dichtest gepackten Sauerstoffatomen. Unterhalb dieser Dreifachmuldenplätze der obersten Sauerstofflage befinden sich jeweils Ce^{4+} -Ionen, die ebenfalls in Wechselwirkung mit dem Adsorbat treten können, wie

später in diesem Kapitel gezeigt wird. Die Reaktivität der Ceroxide unter Ultrahochvakuum-Bedingungen, wie sich gezeigt hat, ist maßgeblich durch die Sauerstoffdefekte, die auf der Oberfläche entstehen, bestimmt [96Put1], [04Pus1], [08Bes1], [06Zhou1]. Dies wurde schon in der Vergangenheit oft beobachtet, jedoch in dieser Arbeit an, durch Erhitzen der perfekten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen auf erhöhte Temperaturen, generierten Sauerstofffehlstellen, anhand der veränderten Reaktivität, speziell bei Acrolein Adsorption bewiesen. In Abbildung 2.2.8 sind neben der perfekten Oberfläche eines $\text{CeO}_2(111)$ -Einkristalls mit dem AFM (Raster Kraft Mikroskop) gemessene Bilder von verschiedenen auftretenden Oberflächendefekten dargestellt [07Gri1].

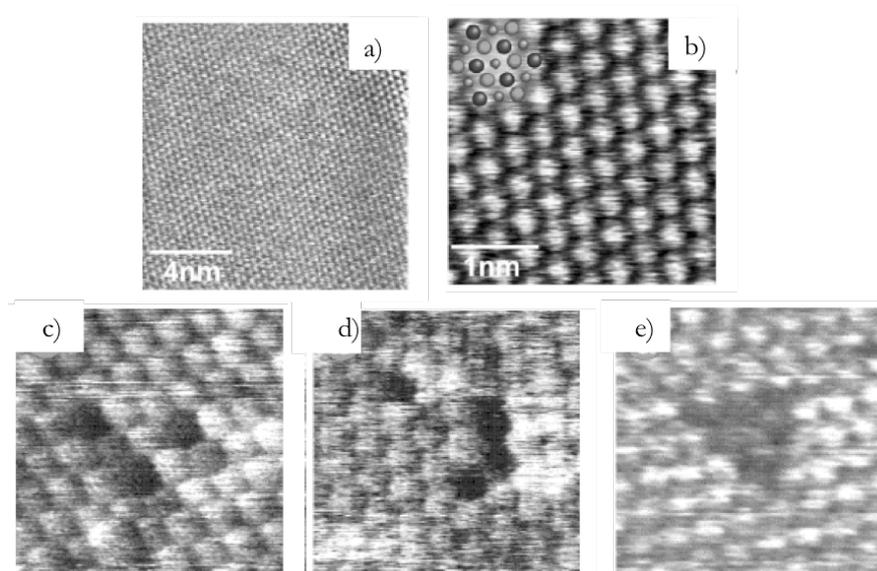


Abbildung 2.6.8: AFM-Bilder von $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen und Sauerstoffdefekten auf $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen [07Gri1].

In b) ist ebenso ein atomares Kugelmodell der Oberfläche dargestellt, wobei die kleinen mittelgrauen Kugeln die Cer-Atome in der zweiten Schicht repräsentieren. Die mittels AFM abgebildeten Atome sind bei der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche die Sauerstoffatome. So sind in Abbildung 2.6.8 auch die auf $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen im Allgemeinen beobachteten Sauerstoffdefekte zu sehen. Neben einzelnen Defekten kommen auch Linien und Dreieckscluster aus drei Sauerstofffehlstellen bevorzugt vor, wie durch REICHLING und BRIGGS mittels AFM- und STM-Messungen an CeO_2 Einkristallen gezeigt werden konnte [99Nör1], [01Nör1], [07Gri1], [98Nör1]. Nach Erhitzen auf 950 °C beobachtete BRIGGS bei $\text{CeO}_2(111)$ Einkristallen eine Entstehung von Sauerstofffehlstellen in der obersten Sauerstofflage, die sich zu Linien- und Dreiecks-Defektclustern anordnen. In dieser Arbeit zeigte sich eine auf Defekte zurückzuführende, gesteigerte Reaktivität der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche nach Erhitzen auf 1000 K. Es finden dann an diesen Defekten Reaktionen mit Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen statt. Generell haben sich in der Oberflächenforschung drei Methoden zur Herstellung von Defekten an wohl geordneten Oxidoberflächen prinzipiell eingebürgert. Neben der Herstellung von Defekten aus rein thermodynamischen Gründen, der Vergrößerung der Entropie durch Sauerstofffreisetzung können die Oxide auch mit Elektronen oder mit Ionen

beschossen werden, welches ebenso zu einer Bildung von Defekten führen kann. So konnte zum Beispiel *FREUND`S*-Gruppe für V_2O_5 -Oxidfilme zeigen, dass bei Elektronenbeschuss mit einer Elektronenenergie von 50-100 V selektiv die V=O Oberflächengruppen, die sogenannten Vanadygruppen, entfernt werden konnten und somit die Reaktivität dieser Oberfläche zum Beispiel bei der Zersetzung von Methanol stark erhöht werden konnte [03Dup1], [09Fre1]. Es werden für die Beschleunigung der Elektronen Energien von 50 V– 100 V benutzt, da dies über der Ionisierungsenergie von Sauerstoff liegt. Somit können durch Ionisierung von Sauerstoffatomen Fehlstellen generiert werden. Auch in dieser Arbeit wurden Untersuchungen an Ceroxiden nach Beschuss mittels Elektronen nach dem gleichen Verfahren gemacht. Für diese Ceroxide hat sich aber gezeigt, dass dieses Verfahren nicht zur Erzeugung von Fehlstellen geeignet ist, sondern nur um hydroxylierte Oberflächen herzustellen (Hydroxylierung durch Wasserstoffrestgas in der Kammer). Des Weiteren nimmt die Ordnung der $CeO_2(111)$ -Oberfläche hierdurch leicht ab. Für den Beschuss mittels Elektronen wurde die $CeO_2(111)$ -Oberfläche im Abstand von ca. 15 cm vor einem glühenden Wolfram Filament positioniert und eine Spannung von 100 V zwischen Probe und Filament angelegt. So werden die durch Glühemission erzeugten Elektronen auf die Oxidoberfläche hin beschleunigt.

Ebenso können Defekte durch Beschuss mittels hochenergetischer Elektronen von einigen tausend keV erreicht werden, wie sie bei polykristallinen Ceroxidproben durch *SONODA* beobachtet worden sind [06Yas1]. In dieser Arbeit wurde ebenso der Effekt des Beschusses der $CeO_2(111)$ -Oberfläche mit Argon-Ionen der Energie von 2 keV untersucht. Durch diese schweren Ionen werden tiefe Löcher in den Oxidfilm geschlagen und es entstehen keine definierten Fehlstellen. Generell aber kann diese Methode zur Herstellung von Defekten wie ebenso die Methode der Reduktion in Wasserstoffatmosphäre oder der Atmosphäre eines reduzierenden Gases ebenso verwendet werden, um die Reaktivität der Oberfläche zu erhöhen. Zur Aufstellung einer Struktur-Reaktivitätsbeziehung bei der Wechselwirkung mit verschiedenen organischen Molekülen werden aber wohldefinierte Defekte an diesen $CeO_2(111)$ -Oberflächen benötigt. Dies konnte in dieser Arbeit nur durch das Erhitzen unter UHV bei 1000 K erreicht werden. Nach Erhitzen bei dieser Temperatur zeigt sich eine auf die Entstehung von Sauerstoffdefekten zurückzuführende Erhöhung der Reaktivität. In Abbildung 2.6.9 sind generell die verschiedenen stabilen Geometrien von Oberflächendefekten, wie sie durch Reichling und *BRIGGS* experimentell gefunden wurden, dargestellt [99Nör1], [01Nör1], [07Gri1].

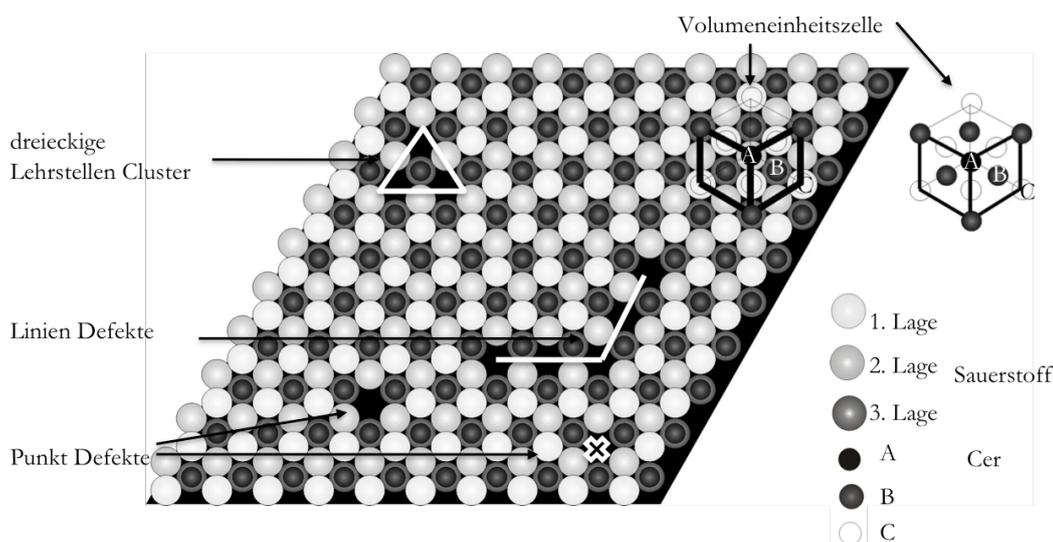


Abbildung 2.6.9: Sauerstoffdefekte auf $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen.

Es kann einzelne Sauerstofffehlstellen in der ersten Lage geben, es werden dreieckige Leerstellencluster aus drei Sauerstofffehlstellen beobachtet, und es werden Linien-defekte auf diesen Oxiden gefunden. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Wechselwirkung der verschiedenen organischen Moleküle an den defektreichen Oxidoberflächen hat sich gezeigt, dass Acrolein zu Benzol kuppelt. Zwei Acrolein Moleküle reagieren also zu einem Benzol Molekül unter Verlust der Sauerstofffunktionalität. Dies ist nur möglich, wenn sich auf der Oberfläche Fehlstellen-Cluster oder -Linien bilden, denn bei einzelnen Sauerstofffehlstellen können sich die beiden Acrolein Moleküle nicht so dicht nähern, dass eine Kuppelung möglich wäre. Durch diese Sauerstofffehlstellen, wie sie in Abbildung 2.6.9 dargestellt sind, entsteht in der Oberfläche ein Loch und eine Wechselwirkung von Molekülen mit den an dieses Loch angrenzenden Cer-Atomen ist nun besser möglich. Durch diese Fehlstellen werden auf der Oberfläche Plätze frei, an denen Moleküle mit Ce^{3+} -Ionen wechselwirken können. Durch die Sauerstoffdesorption hat eine Reduktion des Oxides stattgefunden und je Sauerstofffehlstelle müssen aus den Ce^{4+} zwei Ce^{3+} -Ionen entstanden sein. Wie sich in dieser Arbeit gezeigt hat, tritt in diesen Fehlstellen eine starke Wechselwirkung von Sauerstofffunktionalitäten mit diesen Ce^{3+} -Ionen statt. Die Sauerstofffunktionalitäten, wie später gezeigt, können die Sauerstoffleerstellen auffüllen und lassen eine Reaktion der Moleküle zu.

Elektronische Eigenschaften

Neben diesen strukturellen Aspekten der verschiedenen Ceroxid-Oberflächen sind bei der Untersuchung dieser Oberfläche und im Weiteren der komplexeren Pd- oder Pt- modifizierten Ceroxid(111)-Oberfläche auch die elektronischen Eigenschaften dieser Oxide von essentieller Bedeutung, um die Wechselwirkung mit Molekülen und auch die hohe Sauerstoffmobilität

verstehen zu können. Die elektronischen Eigenschaften der Ceroxide sollen im nächsten Abschnitt näher behandelt werden. Hier wird ebenfalls von den Volumeneigenschaften zu den Oberflächeneigenschaften gegangen, bevor dann nachfolgend die Reaktivität der verschiedenen Ceroxid-Oberflächen in Bezug auf die Wechselwirkung mit verschiedenen organischen Molekülen näher beschrieben wird.

Die Sauerstofffehlstellen in Ceroxiden sind nichts anderes als eine Reduktion der stöchiometrischen CeO_2 -Phasen, die, wie gezeigt wurde, durch eine systematische Nichtbesetzung der Sauerstoffplätze als substöchiometrische CeO_x -Phase bis hin zur Ce_2O_3 -Grenzstöchiometrie entstehen. Durch Sauerstofffehlstellen werden pro Sauerstoffatom zwei Elektronen an das Cer abgegeben und es entstehen, wie es in Gleichung (2.6.4) in der KRÖGER-VINK-Notation zu sehen ist, 2 Ce^{3+} -Ionen. Wie theoretische Berechnungen zeigen, sind diese beiden von Sauerstoff abgegebenen Elektronen an jeweils 2 Cer-Atomen, nun Ce^{3+} , lokalisiert [09Li1], was, wie später gezeigt, auch zu der hohen Sauerstoffmobilität führt. Bei den meisten anderen bekannten Oxiden führt eine Reduktion meist nicht zu solchen, an einzelnen Metall-Ionen lokalisierten Ladungen, sondern zu einem sich über den gesamten Kristall erstreckenden delokalisierten Band. Beim Ceroxid hingegen ist dies nicht der Fall, da die durch Reduktion frei werdenden Elektronen die f-Orbitale des Cers besetzen und somit am Cer als Ce^{3+} lokalisiert sind. Die unterschiedlichen Bandstrukturen für den stöchiometrischen CeO_2 Kristall sowie für den maximal möglichen Reduktionszustand, in diesem Falle hex- Ce_2O_3 , sind in Abbildung 2.6.10 dargestellt [05Fab1].

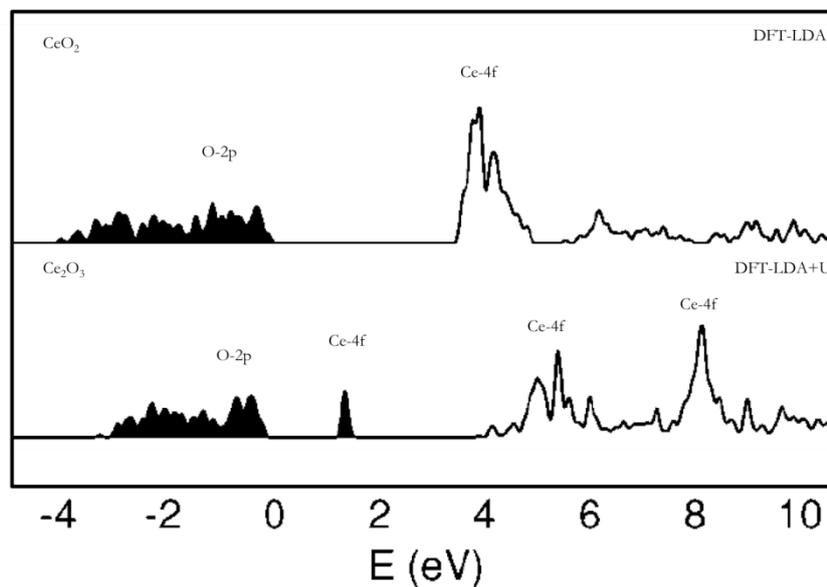


Abbildung 2.6.10: Berechnete elektronische Struktur von CeO_2 und Ce_2O_3 [05Fab1].

Wie für stöchiometrisch oxidierte Oxide üblich, ist bei CeO_2 eine Bandlücke zwischen den besetzten Bändern, den Sauerstoff-2p-Bändern, und den unbesetzten Bändern, den Ce-4f-Bändern, charakteristisch. Die Bandlücke beträgt ca. 5,1 eV [94Pfa1]. Deshalb wird CeO_2 auch als Isolator in Halbleiterbauelementen eingesetzt. Die Wechselwirkung dieser stöchiometrischen Ceroxide mit Molekülen beruht damit, wie in Kapitel 2.1 gezeigt, prinzipiell nur auf einer van-

der-Waals Wechselwirkung. Dies ist auch der Grund, weshalb die stöchiometrischen Oberflächen nur eine geringe Reaktivität in Bezug auf adsorbierte organische Moleküle zeigen. Durch Reduktion dieser Ceroxide steigt der Anteil an Sauerstoffdefekten und die Konzentration an Ce^{3+} -Ionen stark an, welches die Leitfähigkeit der Ceroxide erhöht. So beträgt die Leitfähigkeit von $\text{CeO}_{1.92}$ $2,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ [X01Tro1]. Wie in Abbildung 2.6.10 zu sehen, führt die Reduktion des Ce^{4+} zu einer Ce^{3+} -Spezies. Die Reduktion führt zu einer Erniedrigung der Bandlücke auf ca. 2 eV und macht die substöchiometrischen Ceroxide zu Halbleitern. Bei der theoretischen Berechnung von Ceroxiden, die Ce^{3+} -Ionen enthalten, ist zu beachten, dass dieses nur mit der recht neuen Methode der sogenannten DFT+U Rechnung gemacht werden kann [07Che1], [05Nol1], [99Gen1], [05Fab1], [06Nol2], [06Che1], [00Bau1], [09Li1], [06Nol1]. Bei der Berechnung von elektronischen und Adsorptionseigenschaften, wie es auch von HAUBRICH und SAUTET'S Gruppe für die Berechnung der Wechselwirkung von Molekülen mit der Pt(111)-Oberfläche benutzt worden ist, wird im Allgemeinen die so genannte DFT- oder DFT-LDA-Methode benutzt [06Hau1]. Diese Methoden basieren auf der Dichte-Funktional-Theorie und der sogenannten „Local Density“-Approximation. Bei Elementen, bei denen die f-Orbitale eine Rolle spielen, wie es für Ce^{3+} der Fall ist, liefert die DFT-LDA-Methode alleine zwar qualitativ ähnliche Ergebnisse, die aber im Detail und quantitativ durch die Nicht-Berücksichtigung der speziellen Eigenschaften der f-Orbitale zu verfälschten Ergebnissen führen. Hierzu wurde in den letzten Jahren von einigen Gruppen eine Verfeinerung mit einem Störungspotential, dem sogenannten HUBBARD-U Term, gemacht. Dieser Term berücksichtigt die speziellen Eigenschaften der f-Elektronen. Die Rechnungen sind unter dem Namen DFT+U oder DFT-LDA+U bekannt. Die so berechneten Bandstrukturen sind für die Ceroxid-Phasen der Grenzstöchiometrien in Abbildung 2.6.10 dargestellt [05Fab1]. Auch bei der Behandlung der Ceroxid-Oberfläche ergeben sich ähnliche Eigenschaften. Die stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen zeigen deshalb nur eine geringe Reaktivität, weil die Adsorptionseigenschaften durch die van-der-Waals Wechselwirkungen und nicht durch eine d-Band-Molekül Wechselwirkung bestimmt sind. Die gefüllten O-2p Orbitale liegen zu weit entfernt von der Fermikante wie auch die unbesetzten Ce-4f Orbitale. Sauerstoffdefekte auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, wie in Abbildung 2.6.9 gezeigt, führen ebenfalls zu einer Reduktion der Oberfläche. Ein Sauerstoffdefekt führt zu einem Elektronenüberschuss von 2 Elektronen, die in die 4-f Orbitale des Cers transferiert werden und dort sehr stark an zwei Ce^{3+} -Ionen in der ersten Cer-Lage lokalisiert sind, wie in Abbildung 2.6.11 zu sehen ist [09Li1].

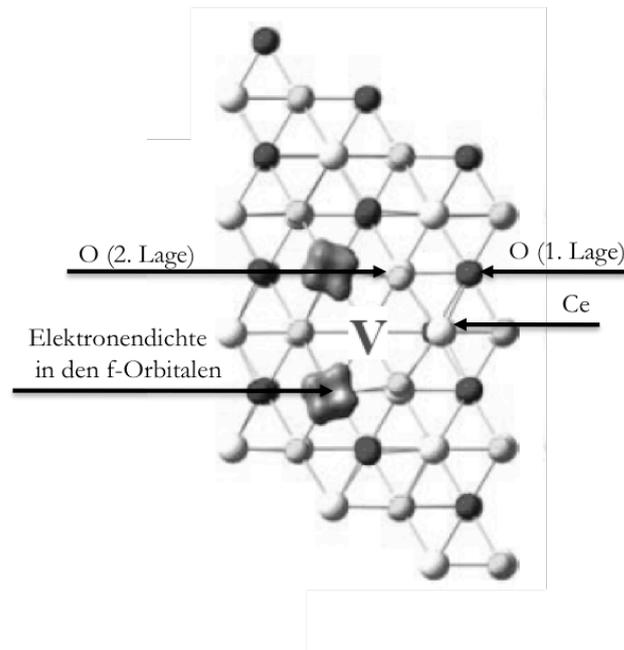


Abbildung 2.6.11: Berechnete Elektronenverteilung an Sauerstoffdefekten der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche [01Li1].

Die Cer-Atome der 2. Lage sind die hellsten Atome in der Abbildung, ebenso sind den anderen beiden Sauerstofflagen oberhalb und unterhalb des Cers auch Grauwerte zugewiesen, wie sie aus der Abbildung hervorgehen. Die Sauerstofffehlstelle ist mit V bezeichnet. Die Elektronendichte ist an zwei benachbarten Ce^{3+} -Ionen lokalisiert. Wie HU zeigen konnte, sind aber auch andere Zustände, bei denen die Elektronen an anderen Ce^{3+} -Ionen, die nicht in direkter Nachbarschaft der Sauerstofffehlstelle, aber in der ersten Cer-Lage liegen, theoretisch möglich. Für Details sei auf die Literatur verwiesen [09Li1]. HU konnte in Rechnungen zeigen, dass sogar Sauerstofffehlstellen in der 2. Lage mit 1,95 eV Bildungsenergie energetisch leicht stabiler als Sauerstofffehlstellen in der ersten Lage mit 2,13 eV sind. Beide Fehlstellenarten sind aber auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen möglich. Die Reaktivität von beiden ist aber sehr ähnlich, da durch beide Fehlstellen Ce^{3+} -Ionen entstehen.

Gerade die Lokalisierung der Elektronen in den f-Orbitalen an einzelnen Cer-Atomen spielt, wie Rechnungen zeigen, eine dominierende Rolle für die beobachtete erhöhte Sauerstoffmobilität. Die lokalisierten f-Elektronen können aufgrund ihrer räumlichen Verteilung nach demselben Mechanismus, der auch für die bekannte Lanthanidenkontraktion verantwortlich ist, die Kernladung der Ce^{3+} -Ionen nicht effektiv genug abschirmen, so dass die Sauerstoffatome in der Umgebung eine höhere scheinbare Ladung als Ce^{3+} sehen. Dies führt zu einer stärkeren Bewegung der Sauerstoffatome hin zu den Ce^{3+} -Ionen als dies normalerweise der Fall wäre. Die Oberflächen-Sauerstoffatome bewegen sich von ihren alten Gitterplätzen weg, hin zu den Ce^{3+} -Ionen aufgrund der Coulomb-Anziehung. Es ergibt sich ein Zustand, wo die Sauerstoffatome schon fast bis zu dem Gitterplatz der Sauerstofffehlstelle rücken. Somit ist es nur noch ein winziger Schritt, bis der Sprung zu diesem Gitterplatz, also eine Diffusion und erhöhte Sauerstoffmobilität eintritt, die in der Katalyse so wichtig ist.

Wie in der Vergangenheit experimentell sowie theoretisch gezeigt werden konnte, führt eine Dotierung mit Zr^{4+} , das die Ce^{4+} -Ionen in der Struktur ersetzt, ebenso zu einer erhöhten Sauerstoffmobilität, welche aufgrund eines ähnlichen Mechanismus durch *HU* erklärt und in Ansätzen verstanden werden konnte.

So gibt es gerade in letzter Zeit eine steigende Anzahl an Forschungsarbeiten, die auf Ceroxiden basieren und zu einem Verständnis der katalytischen und elektronischen Eigenschaften beitragen. Gerade durch die experimentellen Ergebnisse in Verbindung mit den erst seit kurzer Zeit verfügbaren Rechnungen mittels DFT+U, die für die Beschreibung der Ceroxide wegen der f-Elektronen gebraucht werden, ergibt sich ein erstes Verständnis der wichtigen Mechanismen, die bei Ceroxiden auftreten, und mit denen die katalytischen Eigenschaften der Ceroxide besser verstanden werden können.

Wechselwirkung mit organischen Molekülen

Bei der Wechselwirkung von organischen Molekülen spielen neben der Geometrie der Ceroxide eben auch der Reduktionsgrad, deren elektronische Struktur, die Ordnung und der Sauerstofffehlstellenanteil eine wichtige Rolle.

Studien zur Adsorption von Molekülen an wohl definierten Ceroxid-Oberflächen, speziell der $CeO_2(111)$ -Oberfläche, sind nur wenige bekannt [08Bes1], [06Zho1], [99Sio1], [X01Tro1], [96Stu1], [X06Lan1]. An polykristallinen Ceroxiden und an gemischten polykristallinen Ceroxid-Edelmetallkatalysatoren sind in den vergangenen Jahren eine ganze Reihe von Studien durchgeführt worden. Einen Überblick hierzu gibt das Buch „*Catalysis by Ceria and Related Materials*“ von A. TROVARELLI [X01Tro1], [03Jac1], [98Bun1], [05Baz1], [05Kom1], [03Ber1], [00Ber1], [07Den1], [03Mil1], [05Sak1], [02Dia1], [95Idr1]. So wurden zum Beispiel Untersuchungen der partiellen Oxidation von Ethanol oder der Reformierung von Methan an polykristallinen Pd/ CeO_x -basierten Katalysatoren durchgeführt [05Mat1-3] [99Yee1]. Auch sind Untersuchungen zur Reaktivität von reinen polykristallinen Ceroxiden bekannt [96Har1], wie der kompletten Oxidation von aromatischen Verbindungen und der selektiven Dehydratisierung von Diolen zu α,β -ungesättigten Alkoholen [04Sat1], [04Wan1]. An einkristallinen CeO_2 -Oberflächen sind hingegen nur eine sehr begrenzte Anzahl an Untersuchungen mit verschiedenen Molekülen bekannt. Die meisten Untersuchungen fanden an den oft leichter zu präparierenden $CeO_2(111)$ -Oberflächen statt [08Bes1], [06Zho1], [99Sio1], [X01Tro1], [96Stu1], [X06Lan1]. Ebenso gibt es auch vereinzelt Untersuchungen zur Adsorption an (100)-Oberflächen [X01Tro1]. Die $CeO_2(111)$ -Oberfläche, wie sie auch in dieser Arbeit untersucht wurde, ist die thermodynamisch stabilste. Sie ist, wie bereits beschrieben, sauerstoffterminiert. Die Stabilität nimmt, wie theoretische Daten zeigen, in der Reihenfolge (111)>(110)>(310)>(100) ab [00Bau1], [05Nol1], [X01Tro1]. Wie im Kapitel 2.2 beschrieben, ist das für das kubische Kristallsystem auch die übliche Reihenfolge der Reaktivitäten der verschiedenen Oberflächenschnitte, weil diese in der genannten Reihenfolge auch eine immer offenere Struktur haben. Während die (111)-Oberfläche sauerstoffterminiert ist, ist die (110)-

Oberfläche eine neutrale Ebene, gemischt mit Sauerstoff- und Cer-Atomen terminiert. Die (100)-Oberfläche ist thermodynamisch am wenigsten stabil und es wird eine Rekonstruktion zur Stabilisierung dieser Oberfläche gefunden. Die (100)-Oberfläche kann mittels Adsorption von Sauerstoff durch eine Sauerstoffschutzschicht als terminierende Oberflächenlage stabilisiert werden. Die Reaktivität nimmt entgegengesetzt der thermodynamischen Stabilität zu, so dass die offenen (100) Oberflächen die reaktivsten CeO_2 -Oberflächen darstellen. Ebenso nimmt die Energie, die zur Herstellung von Sauerstofffehlstellen benötigt wird, in der Reihenfolge $(100) < (310) < (110) < (111)$ zu. Somit ist die Herstellung von Sauerstofffehlstellen bei der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche am schwierigsten zu erreichen.

Auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche sind nur wenige Adsorptionsstudien mit komplexen organischen Molekülen bekannt. Untersuchungen der Adsorption von einfachen Molekülen sind mit CO , CO_2 , O_2 , H_2O und SO_2 gemacht worden [X01Tro1], [06Lan1].

Für das CO Molekül gibt es in der Literatur unterschiedliche Ergebnisse, die aber im Allgemeinen auf die unterschiedlichen Präparationsmethoden und den unterschiedlichen Anteil an Defekten der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche zurückzuführen sind. Von MULLINS wird vorgeschlagen, dass CO als Carboxylatspezies auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche adsorbiert und bei 600 K desorbiert [99Mul2]. Die Messungen in dieser Arbeit zeigen jedoch, dass dies nur auf eine reduzierte Ceroxidspezies zurückzuführen ist und CO auf den perfekten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen nur physisorbiert und schon bei sehr niedrigen Temperaturen um 130 K vollständig desorbiert. So haben Untersuchungen zur Adsorption von Wasser ebenfalls gezeigt, dass dieses bei stöchiometrischen und geordneten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen vollständig intakt unterhalb von 300 K desorbiert und nicht dissoziiert, wohingegen es bei reduzierten Ceroxiden zur Dissoziation kommt und eine Wasserstoffdesorption bei 600 K beobachtet wird [X01Tro1], [06Lan1]. Der Grund hierfür kann ebenfalls durch diese Arbeit aufgeklärt werden. Untersuchungen von organischen Molekülen sind nur von Methanol, Ethanol sowie Ameisensäure und Essigsäure, Formaldehyd sowie Diethylether bekannt [X01Tro1], [06Lan1]. Zurzeit untersucht MULLINS ebenfalls die Wechselwirkung von verschiedenen Ketonen und längerkettigen Aldehyden [09Mul1]. In diesen Arbeiten, ebenso wie in der vorliegenden Arbeit, hat es sich gezeigt, dass vornehmlich Moleküle, die eine Sauerstofffunktionalität enthalten, mit den Ce^{4+} -Ionen in der 2. Lage wechselwirken. Die Sauerstofffunktionalitäten der verschiedenen Moleküle adsorbieren meist bevorzugt in Dreifachmuldenplätzen der hexagonalen Sauerstofflage der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. Eine Adsorption auf Top- oder Brückenplätzen ist nicht bevorzugt. Prinzipiell findet bei den untersuchten Molekülen, wie auch in dieser Arbeit gezeigt, keine Zersetzung der Moleküle statt. Im Allgemeinen wird eine vollständig intakte Desorption gefunden. Zersetzungsreaktionen, die manchmal beobachtet werden, sind dann im Allgemeinen auf Reaktionen an Defekten zurückzuführen. Bei der Adsorption von organischen Molekülen auf Oxidoberflächen gibt es, wie auch im Falle der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche, die Möglichkeit der Wechselwirkung über die negativ geladenen Sauerstoffatome oder über die positiv geladenen Metallatome, die im Falle der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche direkt unterhalb der Dreifachmuldenplätzen der obersten Sauerstofflage platziert sind. Dies ist in Abbildung 2.6.12 dargestellt.

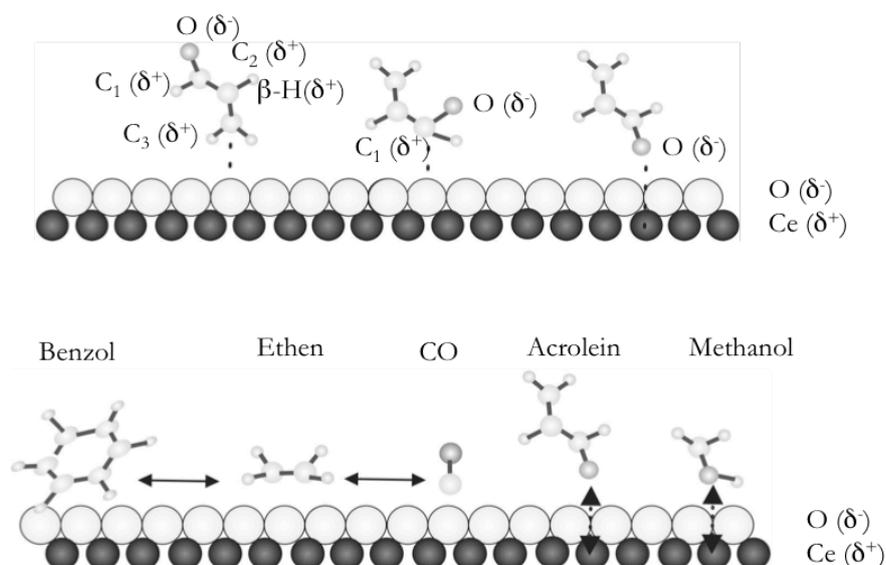


Abbildung 2.6.12: Wechselwirkung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit organischen Molekülen.

Der Anteil der verschiedenen Wechselwirkungen hängt von der Basizität und der Lewis Acidität der verschiedenen Oxidoberflächen ab. Am Beispiel des Acroleins (Propenon) soll dies hier verdeutlicht werden. Beim Acrolein sind die Kohlenstoffatome C_1 und C_3 sowie das β -Wasserstoffatom partiell positiv polarisiert, wohingegen eine negative Partiaalladung an der Sauerstofffunktionalität sowie am C_2 Kohlenstoffatom zu finden ist. Somit ist eine Wechselwirkung mit dem negativ polarisierten Oberflächensauerstoffatom durch eine O- C_1 -, O- β -H- oder O- C_3 -Interaktion möglich, wie es in Abbildung 2.6.12 (oben) zu sehen ist. Eine Wechselwirkung des positiven Ce^{4+} Ions ist hingegen über die Sauerstofffunktionalität sowie das C_2 Kohlenstoffatom möglich. So kann es durch verschiedene mögliche Adsorptionsmoden auf der Oberfläche ebenfalls zu verschiedenen Reaktionswegen kommen. Auf der TiO_2 -Oberfläche [03She1] wird aufgrund der Basizität eine Aldolkondensation des Acroleins gefunden, wie in Abbildung 2.6.13 dargestellt, wohingegen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche nur eine Adsorption der Sauerstofffunktionalität in einem Dreifachmuldenplatz mit Ce-O-Interaktion gefunden wird, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte.

Aldol Kondensation:

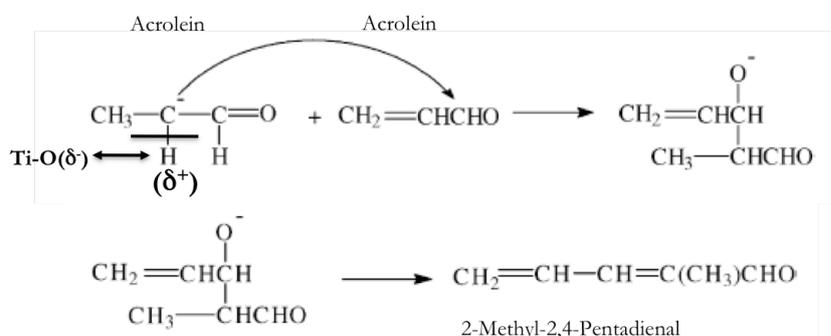


Abbildung 2.6.13: Aldolkondensationsmechanismus des Acroleins auf basischen Oxidoberflächen [03She1].

Generell, wie sich in dieser Arbeit gezeigt hat, sind die stöchiometrisch oxidierten und gut geordneten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen nur sehr wenig reaktiv. Alle in dieser Arbeit untersuchten Moleküle sowie auch die bereits in der Literatur untersuchten Moleküle adsorbieren in einem physisorbierten Zustand mit nur schwacher Molekül-Substratwechselwirkung. Die Geometrie der Moleküle ist durch die Adsorption nur wenig oder gar nicht beeinflusst, wie auch aus den in dieser Arbeit durchgeführten schwingungsspektroskopischen Untersuchungen abgeleitet werden kann. Es findet für die perfekten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen auch keine Zersetzung der adsorbierten organischen Moleküle statt, sondern eine komplett intakte Desorption. Wie es für die meisten Oxidoberflächen typisch ist, ist die Wechselwirkung auch bei der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche nur auf induzierte Dipole und somit auf van-der-Waals Wechselwirkung zurückzuführen und nicht auf eine Wechselwirkung von Oberflächensubstratbändern mit den Molekülorbitalen, da diese wie in Kapitel 2.2 gezeigt, eine zu große Energiedifferenz haben, so dass hier keine starke Wechselwirkung stattfinden kann. Die gefüllten Sauerstoff 2p-Bänder des Ceroxids liegen zu weit von der Fermikante weg. Moleküle, die keine Sauerstofffunktionalität besitzen, zeigen eine noch schwächere Substrat-Molekül Wechselwirkung und desorbieren meist schon bei 130 K. In Abbildung 2.6.12 (unten) ist dies schematisch am Beispiel der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle gezeigt. So physisorbieren Ethen, Benzol und CO auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche und zeigen keine Änderung der Geometrie bei Adsorption. Moleküle, die Sauerstofffunktionalitäten enthalten, wie das in dieser Arbeit untersuchte Acrolein, physisorbieren ebenfalls nur auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, die Molekül-Substratwechselwirkung ist aber stärker, so dass die Desorptionstemperaturen im Vergleich zu Molekülen ohne Sauerstofffunktionalität um ca. 100 K erhöht ist. Die Methanol Adsorption, wie ebenfalls in Abbildung 2.6.12 (unten) dargestellt, wurde von *MULLINS* detailliert untersucht. Hierzu gibt es auch schon Rechnungen von der Gruppe *HARRISON* (Oak Ridge Laboratories), die zeigen, dass eine Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalität mit der unter der ersten Sauerstofflage sich befindenden Cer-Schicht stattfindet. Diese Ce^{4+} -O Wechselwirkung führt zu einer Adsorption in Dreifachmuldenplätzen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. Neben Methanol konnte von *STUBENRAUCH* auch für Ameisensäure und Essigsäure gezeigt werden, dass diese als Monodentat in einem Dreifachmuldenplatz mit direkter Ce-O Wechselwirkung adsorbieren. Ebenso wie später im experimentellen Teil gezeigt, adsorbiert auch Acrolein in Muldenplätzen und die Konformation des Acroleins wird durch die Ce-O Wechselwirkung im Vergleich zur Gasphase leicht verzerrt.

Die Reaktivität der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche kann erst durch die Generierung von Sauerstofffehlstellen signifikant erhöht werden. Untersuchungen an einkristallinen Oberflächen, bei denen Sauerstoffdefekte selektiv hergestellt wurden, sind sehr rar. *Mullins* kann selektiv Defekte herstellen, indem Ceroxide bei erhöhten Temperaturen mit Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen reduziert werden. Erst durch die Sauerstofffunktionalität der Moleküle ist eine Wechselwirkung mit einzelnen Defekten auf der Oxidoberfläche möglich ($\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{O}$). Durch diese Wechselwirkung wird das Molekül destabilisiert und eine Zersetzung eingeleitet. Die im Molekül weiteren enthaltenen Kohlenstoffatome reagieren im Zuge dieses Zerfalls dann mit Sauerstoffatomen des Ceroxides, welches hierbei unter Entstehung von CO reduziert wird (siehe Kapitel 5.4.6, 5.4.7). Mit Wasserstoff ist im UHV keine Reduktion der $\text{CeO}_2(111)$ -

Oberfläche möglich. Nach dieser Reduktion zeigt sich die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ebenfalls als sehr reaktiv und es tritt eine Zersetzung von Methanol auf. Zersetzungen von organischen Molekülen sind bis jetzt nur an polykristallinen und schlecht definierten reduzierten Zuständen von Ceroxiden durchgeführt worden. Bei diesen ist es nur sehr schwer möglich, die Reaktionen einzelner speziellen Ensembles der Strukturen zuzuordnen. In dieser Arbeit wurden Sauerstoffdefekte durch thermisches Erhitzen der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche auf 1000 K hergestellt. Durch diese Prozedur kann die Reaktivität der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen entscheidend erhöht werden. Die Ce^{3+} -Ionen und die Sauerstoffdefekte zeigen ein dem metallischen Cer ähnliches Reaktionsverhalten. Dieses ist, wie im experimentellen Teil der Arbeit gezeigt, darauf zurückzuführen, dass die Reaktivität der Ce^{3+} -Ionen und des metallischen Cers nicht auf eine Wechselwirkung des d-Bandes mit dem Molekül, wie bei Edelmetallen, zurückzuführen ist, sondern nur auf die hohe Bildungsenthalpie der entstandenen Ceroxide. Bei metallischem Cer, wie auch bei den Ce^{3+} -Ionen, sind die elektronischen Bänder sehr weit von der Fermikante entfernt, was durch die schlechte Abschirmung des Atomkerns durch die f-Elektronen zu begründen ist. Somit ist der Energieabstand der Molekülorbitale und der Substratbänder zu groß, als dass eine bindende Wechselwirkung stattfinden kann. Deshalb, wie auch schon für das metallische Cer gesehen, findet bei Molekülen, die keine Sauerstofffunktionalitäten enthalten, nur eine sehr schwache Molekül-Substratwechselwirkung statt. Ethen und Benzol werden auf den defektreichen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche wie auf dem metallischen Cer nur physisorbiert, ohne eine starke Deformation des Moleküls. Die Wechselwirkung von Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen, wie es ebenso von *MULLINS* für das Methanol gezeigt werden konnte, ist sehr stark. Die Sauerstofffunktionalität, wie es ebenfalls für das Acrolein in dieser Arbeit gezeigt wird, füllt die Sauerstofffehlstelle auf und heilt diese aus. Beim Erhitzen wird eine Zersetzung der entsprechenden organischen Moleküle beobachtet. Bei dieser Zersetzung findet immer ein C-O Bindungsbruch statt, so dass es zu einem Heilungsprozess der Sauerstofffehlstelle kommt. Die treibende und reaktionsbestimmende Kraft ist die stark exotherme Oxidbildung beziehungsweise die stark exotherme Heilung der Sauerstofffehlstelle. So beträgt die Bildungsenthalpie von CeO_2 975 kJ/mol, wie in Tabelle 2.6.3 zu sehen, die für Ce_2O_3 1820 kJ/mol. Die Bindungsenergie pro Cer-Atom beträgt für die Oxide 975 kJ/mol beziehungsweise 910 kJ/mol.

Nachdem nun die elektronischen sowie strukturellen Eigenschaften der Ceroxid-Oberflächen und ihre Wechselwirkung mit Molekülen in diesem Kapitel näher beleuchtet worden sind, sollen nun im anschließenden Kapitel 2.7 die so genannten SMSI-Effekte diskutiert werden. Diese „*strong metal support interaction*“-Effekte sind darauf zurückzuführen, dass sich Edelmetall-Oxidkatalysatoren nicht nur wie eine Mischung aus Edelmetallen und Oxiden verhalten, sondern zusätzlich zu den für die einzelnen Komponenten bekannten Eigenschaften bei der Kombination von Edelmetall und Oxid weitere andere Reaktionswege auftreten können, die von der Wechselwirkung zwischen Metall und Oxid, den Transporteigenschaften vom Edelmetall zum Oxid und den Metall-Oxidgrenzflächen abhängen. Diese Effekte sind in der Literatur mit dem Begriff SMSI-Effekt bezeichnet.

Modellkatalysatoren – Strong Metal Support Interaction (SMSI)

2.7 Cerhaltige Edelmetallkatalysatoren

Modellkatalysatorsysteme, die, wie in dieser Arbeit behandelt, aus einer Oxidunterlage und einem Edelmetall, in diesem Falle Pd und Pt, bestehen, zeigen Eigenschaften, die nicht auf die Adsorptions- und Wechselwirkungseigenschaften der reinen Komponenten, der reinen Oxidoberflächen und der Edelmetalloberfläche zurückgeführt werden können. Die Wechselwirkung dieser verschiedenen Komponenten führt im Allgemeinen zu einer veränderten Reaktivität. Dies ist bedingt durch das Auftreten einer Legierungsbildung des Edelmetalls mit den Oxidmetall-Ionen des reduzierten Oxides, einer Dekoration oder Einkapselung des aktiven Edelmetalls mit einer Oxidschicht oder dem sogenannten *Spillover* von Adsorbaten, was bedeutet, dass Adsorbate vom Oxid zum Metall und umgekehrt diffundieren können und dann dort eine Reaktion eintritt. Diese Effekte werden im Allgemeinen als SMSI-Effekte bezeichnet [78Tau1], [96Uch1] (strong-metal-support interaction) und müssen bei der Untersuchung der ceroxidbasierten Pd oder Pt Modellkatalysatorsysteme in dieser Arbeit ebenfalls berücksichtigt werden. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Pt oder Pd zusätzlich zum Ceroxid werden in dieser Arbeit bei der Untersuchung der Adsorptions- und Reaktionseigenschaften der bereits beschriebenen Moleküle Ethen, Benzol, CO und Acrolein weitere Reaktionswege und Produkte beobachtet, die nicht auf die einzelnen Oberflächenkomponenten allein zurückgeführt werden können sondern auf eine veränderte Reaktivität, die durch die gleichzeitige Anwesenheit der Edelmetalle und des Oxides, also durch den SMSI-Effekt, bedingt ist. Bevor auf die für die Ceroxid-Modellkatalysatoren wichtigen Aspekte eingegangen wird, soll der SMSI-Effekt erst einmal generell beschrieben werden.

Ursprünglich wurde der Begriff des SMSI-Effekts von *TAUSTER* schon 1978 beschrieben [78Tau1]. Bei der Untersuchung des Wasserstoff- und CO-Adsorptionsvermögens von verschiedenen, auf TiO₂ geträgerten Gruppe 8 Edelmetallen wurde beobachtet, dass im Gegensatz zur H₂ und CO Adsorption auf diesen Modellkatalysatorsystemen bei 473 K das Adsorptionsvermögen nach Erhitzung dieser Systeme auf 773 K stark abnimmt. An diesen Modellkatalysatorsystemen kann H₂ und CO nicht mehr adsorbieren. Ursprünglich wurde dieser Effekt einer Legierungsbildung der Oxidmetallkationen mit den Edelmetallen zugeschrieben, die

eine stark erniedrigte Reaktivität zeigen. Bei hohen Temperaturen findet also eine Reduktion des Oxids statt und es kommt zu einer Bindungsbildung zwischen dem Edelmetall und der Oxidunterlage. Der Begriff des SMSI-Effekts wurde dann in den folgenden Jahren weiter ausgedehnt. So wurde auch eine Dekoration der Edelmetallcluster mit dem Oxid der Unterlage unter diesen Begriff gefasst. Auch eine Dekoration der Cluster und somit ein Einschluss der Cluster in eine Oxidhülle führt zu einer erniedrigten Reaktivität der Edelmetall-Oxid Modellkatalysatorsysteme. Heute ist der Begriff des SMSI-Effekts viel weiter gefasst. Alle Eigenschaften, die bei der Vermischung zweier Komponenten eines Oxides und eines Edelmetalls neu im Vergleich zu den Eigenschaften der einzelnen Komponenten auftreten, werden unter dem Begriff SMSI-Effekt zusammengefasst. Dies muss zu keiner Erniedrigung der Reaktivität des Edelmetall-Oxidsystems führen, sondern kann sich auch in einer Erhöhung der Reaktivität zeigen. So sind in Abbildung 2.7.1 die verschiedenen unter dem Begriff des SMSI-Effekts zusammengefassten Aspekte der Modellkatalysatoren dargestellt.

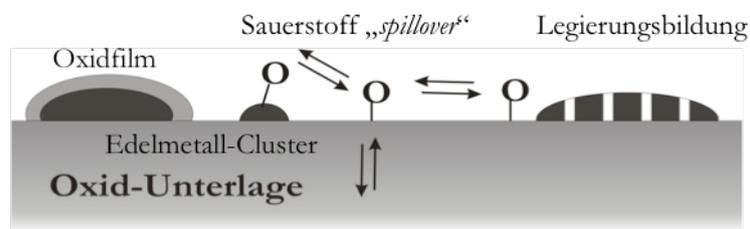


Abbildung 2.7.1: SMSI-relevante Aspekte bei Edelmetall-Oxid-Katalysatoren.

Eine Oxiddekoration sowie eine Legierungsbildung kann zu einer erniedrigten oder veränderten Reaktivität führen. Auch ein *Spillover* Mechanismus, eine Diffusion des Adsorbats oder auch des Sauerstoffs der Oxidoberfläche vom Oxid zum Metall oder umgekehrt, dem sogenannten reverse *Spillover* Mechanismus, kann zu einer veränderten Reaktivität führen. So kann zum Beispiel die CO Oxidation zu CO₂ aufgrund eines Spillovers des oxidischen Sauerstoffs zum Metallcluster die Oxidationsreaktion begünstigen. Zum anderen ist es auch möglich, dass zum Beispiel durch das Edelmetall Adsorbate bis zu höheren Temperaturen an den Katalysator gebunden werden und es bei erhöhten Temperaturen zu einer Reaktion mit der Oxidoberfläche kommt. Ohne Anwesenheit des Metalls wäre das nicht möglich, weil zum Beispiel die organischen Moleküle auf dem Oxid nur physisorbieren und, bevor die zur Reaktion nötige Energie (Temperatur) erreicht ist, schon von der Oxidoberfläche desorbiert sind. Auch auf den in dieser Arbeit untersuchten ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren ist ein solcher SMSI-Effekt beobachtet worden, sowohl für die in dieser Arbeit untersuchten inversen Pt(111)/CeO₂ Katalysatorsysteme von CeO₂(111)-Agglomeraten auf der Pt(111)-Oberfläche als auch für die auf den stöchiometrischen geschlossenen CeO₂(111)-Oberflächen deponierten Pd Cluster.

Untersuchungen von gut definierten ceroxidbasierten Modellkatalysatorsystemen sind in der Literatur nur wenig bekannt, wohingegen es eine ganze Reihe verschiedener Untersuchungen an ceroxidbasierten polykristallinen Edelmetall-Katalysatoren gibt. Für verschiedene polykristalline meist nasschemisch hergestellte Edelmetall-Cerkatalysatoren sind in der Anwendung wichtige Reaktionen untersucht worden. Diese sind als Übersicht in Tabelle 2.7.1 dargestellt [X01Tro1],

[03Jac1], [98Bun1], [05Baz1], [05Kom1], [03Ber1], [00Ber1], [07Den1], [03Mil1], [05Sak1], [02Dia1], [95Idr1].

Tabelle 2.7.1: Wichtige Anwendungen cerhaltiger Edelmetallkatalysatoren (nach [X01Tro1]).

Reaktion	Katalysator
CO+O ₂	Pd/CeO ₂ ; Pd/Ce _{1-x} Zr _x O ₂ ; Pt/CeO ₂ ; Pt/Ce _{1-x} Tb _x O ₂ ; Rh/CeO ₂ ; Cu/CeO ₂
Oxidation von Kohlenwasserstoffen	Ag/CeO ₂ ; Au/CeO ₂ ; Ni/CeO ₂ ; Pd/CeO ₂ ; Pd/Ce _{1-x} Zr _x O ₂ ; Pt/CeO ₂ ; Pt/Ce _{1-x} Tb _x O ₂ ; Rh/CeO ₂
Wasser-Gas Reaktion CO + H ₂ O	Pd/CeO ₂ ; Pt/CeO ₂ ; Rh/CeO ₂ ; Ni/CeO ₂ ; Fe/CeO ₂ ; Co/CeO ₂
„Steam Reforming“ C _n H _{2n+2} + H ₂ O	Pd(Pd)(Rh)/CeO ₂
Partielle Oxidation von Methan	Ni/CeO ₂ ; Pt/Ce _{1-x} Zr _x O ₂
CO ₂ Reformierung von Methan	Pt/Ce _{1-x} Zr _x O ₂
Entfernung von Verunreinigungen aus Wasser	Au/CeO ₂ ; Cu/CeO ₂ ; Pt/CeO ₂ ; Rh/CeO ₂ ; Ru/CeO ₂
NO Reduktion	Cu/CeO ₂ ; Pt/CeO ₂ ; Rh/CeO ₂ ; Pd/CeO ₂ ; Pd/Ce _{1-x} Zr _x O ₂ ; Rh/Ce _{1-x} Zr _x O ₂
N ₂ O Zersetzung	Rh/CeO ₂ ; Rh/Ce _{1-x} Pr _x O ₂
Methanol Zersetzung	Rh/CeO ₂ ; Pd/CeO ₂
Ethanol Zersetzung	Pt/CeO ₂
Dehydrierung von Cyclohexan	Ir/CeO ₂
H ₂ + CO	Au/CeO ₂ ; Ag/CeO ₂ ; Co/CeO ₂ ; Ni/CeO ₂ ; Cu/CeO ₂ ; Pt/CeO ₂ ; Pd/CeO ₂ ; Rh/CeO ₂
H ₂ + CO ₂	Ni/CeO ₂ ; Pd/CeO ₂ ; Rh/CeO ₂
H ₂ + N ₂	Fe(Co)/CeO ₂ ; Ru/CeO ₂
Hydrierung ungesättigter organischer Moleküle	Ir/CeO ₂ ; Ni/CeO ₂ ; Pt/CeO ₂ ; Pd/CeO ₂ ; Rh/CeO ₂
Dehydrierung von Alkanen	Co/CeO ₂ ; Ni/CeO ₂ ; Pt/CeO ₂ ; Pd/CeO ₂ ; Rh/CeO ₂

Prinzipiell sind die meisten Edelmetalle bei diesen Messungen schon untersucht worden. Noch komplexere Katalysatoren, wobei die Ceroxide mit Zr oder Tb dotiert worden sind, zeigen bei den katalytischen Untersuchungen im Vergleich zu den reinen Ceroxiden eine erhöhte Reaktivität, weil die Sauerstoffmobilität hier noch einmal erhöht ist. Modellkatalytische Studien an einkristallinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, die mit Edelmetallen modifiziert worden sind, sind in der Literatur nur selten erwähnt. So sind erstmalig solche Untersuchungen der CO Adsorption an Rh modifizierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen durch *STUBENRAUCH* 1997 durchgeführt worden [97Stu1]. Des Weiteren sind von *THORNTON*'s Gruppe Untersuchungen der CO Adsorption an inversen Pt(111)/ $\text{CeO}_2(111)$ -Modellsystemen durchgeführt worden, bei denen noch zusätzlich Pd auf diesen Oberflächen deponiert wurde [06Wil1]. *STUBENRAUCH* konnte zeigen, dass nach partieller Zersetzung des CO zu C und O an Rh Clustern auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen ein weiteres CO Desorptionssignal bei ca. 600 K auftritt, dessen Sauerstoff, wie Isotopenmarkierung zeigte, aus der CeO_2 -Unterlage kommt. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass dies für alle an Edelmetallen zersetzten organischen Molekülen immer bei ca. 600 K auf $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche charakteristisch ist, unabhängig vom verwendeten Edelmetall. Dieses Signal ist auf einen SMSI-Effekt zurückzuführen. Bei 600 K ist der Sauerstoff des $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche so mobil, dass ein Spillover zum Edelmetallcluster auftritt und zu einer Oxidation des Kohlenstoffes zu CO führt. In der zweiten in der Literatur bekannten Studie, der CO Adsorption an Pd-modifizierten, inversen $\text{CeO}_2(111)$ -basierten Modellkatalysatoren durch *THORNTON*'s-Gruppe, ist nur der Adsorptionsmodus von CO mittels Schwingungsspektroskopie (IRRAS) untersucht worden und keine Reaktionen dieser CO-Adsorbate [06Wil1]. Thornton zeigt, dass Pd fast ausschließlich auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Flächen aufwächst und nicht auf den freien Pt-Stellen. IRRAS-Messungen (der C-O-Schwingung nach CO Adsorption auf den Pd-modifizierten $\text{CeO}_2(111)$ Systemen) deuten aber für den Pd Wachstumsmodus bei Raumtemperatur Deposition des Pd ohne nachträglichen Stabilisierungsprozess, wie in der zitierten Arbeit durchgeführt, unterschiedliche Ergebnisse an. Niedrige Pd Bedeckungen von 1 ML deuten auf kein geordnetes Wachstum hin (geschlossen aus IRRAS: C-O-Schwingung), wobei die CO-Schwingungsspektren nach CO-Adsorption an 10 ML deponiertem Pd auf (111)- und (100)-Facetten des Pd hindeuten. Wie im experimentellen Teil gezeigt werden kann, deuten die erhaltenen Daten auf ein geordnetes Wachstum des Pd nach Anwendung des bereits beschriebenen Stabilisierungsverfahrens an. Neben diesen sehr wenigen existierenden Untersuchungen gibt es in neuerer Zeit auch theoretische Berechnungen von Edelmetalldeponaten auf geordneten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen [06Jun1], [06Ito1]. Diese Berechnungen wurden für unterschiedliche Pd- und Pt-Clustergößen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche durchgeführt. Generell wird hier ein starker Elektronentransfer vom Pt/Pd zum Cer in der Oxidoberfläche beschrieben, welcher der Grund für die starke Pt/Pd $\text{CeO}_2(111)$ Wechselwirkung ist. Auch dieser Elektronentransfer macht, wie Rechnungen zeigen, eine Oxidation des CO auf den Pt oder Pd Clustern energetisch günstiger. Im Gegensatz zu metallischen, isolierten Pt Clustern, wo eine Adsorption von CO in Top-Positionen bevorzugt wird, macht die Wechselwirkung des Pt mit dem Ceroxid Brückenplätze stabiler, so dass die Adsorption in Brückenplätzen hier bevorzugt ist. Auch auf Pd-Clustern auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen wird die Besetzung vom Dreifachmuldenplätzen stark begünstigt. Der starke Elektronentransfer von den Edelmetallclustern zum CO führt zu einer Aktivierung des CO-

Moleküls und macht die auf Pt- und Pd-/ceroxidbasierten Katalysatoren begünstigte CO Oxidation verständlich. Generell können all diese Effekte der erhöhten Reaktivität von Edelmetall-Cerkatalysatoren im weitesten Sinne SMSI-Effekten zugeschrieben werden. In dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass nach der Zersetzung von Molekülen an den Metallen Pd oder Pd, die entstandenen Kohlenstoffverunreinigungen bei 600 K mit dem Sauerstoff des Ceroxids zu CO reagieren und desorbieren. Diese Reaktion verhindert eine Inhibierung und damit eine Erniedrigung der Reaktivität im katalytischen Zyklus und ist maßgeblich, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, auf die erhöhte Sauerstoffmobilität bei 600 K zurückzuführen. Somit ist die Temperatur von 600 K eine für Ceroxide typische Temperatur und nicht abhängig vom für die Modellkatalysatorsysteme verwendeten Edelmetalle. Auch bei anderen Studien in der Literatur tritt diese Temperatur von 600 K für Ceroxide immer wieder auf [X01Tro1].

Neben dem Effekt des *Spillover* von Sauerstoff zum Edelmetall spielt auch der Effekt der Legierungsbildung der reduzierten Ceroxide mit den Edelmetallen eine wichtige Rolle und konnte sowohl für die inversen Pt/CeO₂(111)- als auch für die CeO₂(111)/Pd-Modellkatalysatoren beobachtet werden. Die Edelmetalllegierungen zeichnet, wie bereits beschrieben, eine sehr niedrige Reaktivität aus, wobei die Zersetzung von organischen Molekülen, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, hier nicht stattfindet.

Nachdem nun die einzelnen in dieser Arbeit untersuchten Elemente, Legierungen, Oxide und Modellsysteme und deren charakteristische Eigenschaften in diesem Teil der Arbeit diskutiert und näher beschrieben worden sind, sollen im folgenden dritten Teil der Arbeit die verwendeten Methoden, die für die Untersuchung der verschiedenen Oberflächen verwendet wurden, dargestellt und diskutiert werden. Nach einem generellen Einblick der verschiedenen, in der Oberflächenforschung angewendeten Methoden sollen dann die speziell in dieser Arbeit angewendeten Methoden einzeln beschrieben und diskutiert werden

3 Methoden

3.0 Techniken der Oberflächenphysik

Heute ist eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden zur Charakterisierung und Erforschung von Oberflächen und deren Eigenschaften bekannt [X93Nie1], [X91Hen1], [X85Ert1]. Zum einen gibt es Methoden, die nur unter Ultrahochvakuumbedingungen angewendet werden können, zum anderen gibt es aber auch solche, die im gesamten Druckbereich, auch unter Normaldruck oder sogar Hochdruckbedingungen, anwendbar sind. Zu den Methoden, die nur unter Ultrahochvakuumbedingungen angewandt werden können, gehören all diejenigen, die zur Anregung und/oder Detektion Teilchen verwenden die nur im Ultrahochvakuum stabil sind. Ein Beispiel hierfür sind Elektronen oder Ionen, also geladene Teilchen. Die mittlere freie Weglänge ist nur im Vakuum hinreichend groß. Bei höheren Drucken ist die mittlere freie Weglänge so stark reduziert, dass sie die Oberfläche nicht erreichen und somit nicht in Wechselwirkung mit dieser treten können. Bei anderen Methoden ist hingegen kein Vakuum erforderlich und sie können sogar an der Raumluft oder in einem Elektrolyten eingesetzt werden. Bei der Verwendung von infrarotem Licht als Anregungsmedium zum Beispiel ist es ohne weiteres möglich, unter Normaldruck zu messen. Luftfeuchtigkeit und Wasser hingegen beeinträchtigt die Messungen, weil dieses infrarote Strahlung stark adsorbiert. Zusätzlich dazu, dass es für manche experimentellen Methoden nur möglich ist, Untersuchungen unter UHV-Bedingungen durchzuführen, sind diese UHV-Bedingungen ebenso wichtig bezüglich der Interpretation der Daten im Hinblick auf eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung. Durch die Probenpräparation und Vermessung im Ultrahochvakuum treten keine Kontaminationen durch andere Gase oder Moleküle auf, die die Probeneigenschaften beeinflussen können.

Neben dieser ersten Unterteilung in Methoden, die in allen Druckbereichen oder nur im Ultrahochvakuum (UHV) arbeiten, kann eine detaillierte Einteilung nach Teilchen, Feldern und Wellen, die auf die Probe einwirken und detektiert werden, gemacht werden, wie sie in Abbildung 3.0.1 zu sehen ist.

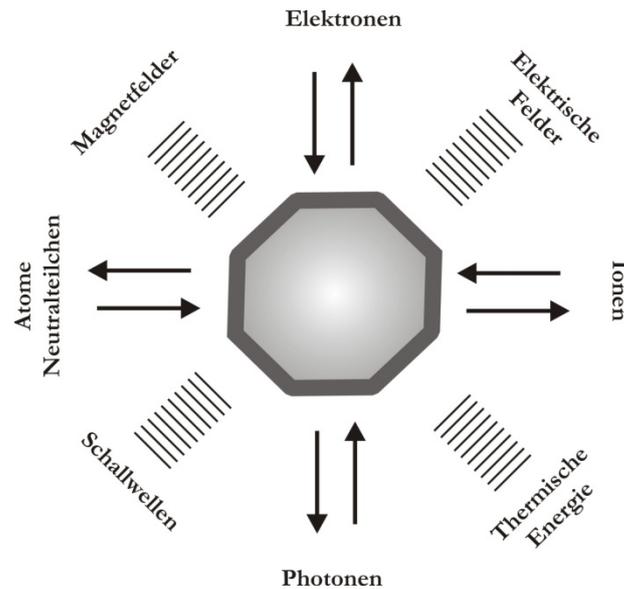


Abbildung 3.0.1: Verschiedene Wechselwirkungsprozesse mit der Oberfläche, die in der Oberflächenphysik bei den unterschiedlichen Messmethoden ausgenutzt werden (nach [X91Hen1]).

Bei all diesen Methoden tritt die zu untersuchende Oberfläche (dargestellt als graues Oktagon) mit einer der anregenden Sonden in Wechselwirkung. Nach der Wechselwirkung kann eine Änderung in der Emission von Wellen, Teilchen oder Feldern detektiert werden. Wird die Oberfläche zum Beispiel mit Elektronen beschossen, können entweder Energieverluste der Anregungselektronen selbst, wie in der Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (EELS/HREELS), detektiert werden, oder aber es werden durch den Elektronenbeschuss andere Teilchen emittiert, die detektiert werden können. So wird zum Beispiel bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) nach Beschuss der Oberfläche mit einem Elektronenstrahl die für ein Element spezifische Emission von Elektronen aus einer Schale des Atoms detektiert. Es ist aber auch eine komplette Variation der anregenden und detektierten Teilchen, Wellen und Spezies möglich. Nach Anregung mit Röntgenstrahlung zum Beispiel wird bei der XPS-Methode („X-ray photoelectron spectroscopy“) die für ein Element spezifische Emission von Elektronen detektiert. So können Elektronen, elektrische Felder, Ionen, thermische Energie, Photonen, Schallwellen, neutrale Atome und Magnetfelder mit der zu untersuchenden Oberfläche in Wechselwirkung treten. Nach der Wechselwirkung mit der Probe können alle diese Spezies im Prinzip auch detektiert werden, unabhängig vom Anregungsprozess. Die so gewonnenen Daten tragen so zum tiefgreifenden Verständnis von Prozessen und Eigenschaften von Oberflächen bei [X93Nie1], [X91Hen1], [X85Ert1].

In den letzten Jahren hat sich die Anzahl der zur Verfügung stehenden Messmethoden rapide vergrößert. Das Grundprinzip der Wechselwirkung ist immer dasselbe. Es kann hier eine weitere Unterteilung in mikroskopische und spektroskopische Methoden und ebenso die Kombination aus beiden in einer simultanen Messung vorgenommen werden. Unter mikroskopischen Methoden sind solche zu verstehen, die eine Abbildung der Oberfläche im realen Raum generieren. Unter spektroskopischen Methoden sind die Methoden zu nennen, die

chemische Information von Energieniveaus sowie anderen Zuständen an der Oberfläche liefern. Ebenso können die mikroskopischen Methoden weiter in Rastersondenmethoden und andere Methoden zur direkten Abbildung unterteilt werden. Es sollen hier nur einige Beispiele für solche Methoden gegeben werden. Als Rastersonden-Methode hat die Rastertunnelmikroskopie (STM) sowie die Rasterkraftmikroskopie (AFM) zu einem tiefgreifenden Verständnis von Oberflächenstrukturen beigetragen und gehört heute zu den bedeutendsten Methoden in der modernen Oberflächenforschung. Hierbei wird mit einer sehr feinen Spitze die Oberfläche abgerastert und aus dem zwischen Probe und Spitze fließenden Tunnelstrom oder der zwischen Oberfläche und Probe wirkenden Kraft ein Bild der Oberfläche mit atomarer Auflösung erzeugt. Als Methode zur mikroskopischen Abbildung der Oberfläche, die nicht auf einem Abrastern der Oberfläche basiert, zählt zum Beispiel die TEM - („*Transmission electron microscopy*“) Methode. Die Oberfläche wird mit Elektronen beschossen; aus dem Elektronenstrahl wird nach Wechselwirkung mittels Elektronen-Linsen ein Bild der Oberfläche mit ebenso atomarer Auflösung erzeugt. Das Prinzip ist dem des Lichtmikroskops analog. Als Beispiele für spektroskopische Methoden seien hier die zuvor genannten EELS/HREELS- und XPS-Methoden gegeben. Nach Beschuss der Oberfläche mit Elektronen (EELS/HREELS) erleiden diese Energieverluste an der Oberfläche. Diese Verluste werden im reflektierten Elektronenstrahl detektiert. Hieraus können abhängig von der Primärenergie der Elektronen Informationen über die elektronischen- und vibronischen-(Schwingungs-)Zustände der Oberfläche oder an der Oberfläche adsorbierter Moleküle erhalten werden. Bei XPS können aufgrund der Energie der anregenden Röntgenstrahlen nur Informationen über elektronische Zustände der Rumpfniveaus erhalten werden, welches eine elementspezifische Analyse zulässt. Eine in den 90er Jahren durch BAUER [90Bau1] entwickelte Methode, die sogenannte XPEEM-Methode („*X-ray photoemission electron microscopy*“), kann die chemische Sensitivität einer spektroskopischen Methode mit der Möglichkeit der direkten Abbildung der Oberfläche mittels einer mikroskopischen Methode hervorragend verbinden. Aus den mit Röntgenstrahlen angeregten Photoelektronen der verschiedenen Atome der Oberfläche kann mit elektronischen Linsen analog dem TEM ein reales Bild der Oberfläche erzeugt werden, bei dem der Ort einzelner Atome oder sogar magnetischer Domänen bestimmt werden kann. Dies ist möglich, weil die Photoelektronen elementspezifisch oder nach ihrem Spin selektiert werden können, bevor sie in den Elektronen-Linsen zum Bild gebündelt werden.

Um eine ausschließliche Sensitivität der verwendeten Methoden für die ersten Atomlagen der untersuchten Probe, also der Oberfläche und der oberflächennahen Lagen zu erreichen, müssen zusätzliche Wechselwirkungen mit dem Festkörperinneren, dem sogenannten „*bulk*“, verhindert werden. Ist die Eindringtiefe der Anregungsteilchen hoch, so dass diese auch mit dem *bulk* der Probe wechselwirken, führt dies zu einer Überlagerung von Daten aus *bulk*- und Oberflächeneigenschaften der Probe. So muss entweder eine Minimierung der Eindringtiefe der Anregungsteilchen erreicht werden oder für eine oberflächensensitive Messung müssen Detektionsteilchen beobachtet werden, die nur von der Oberfläche oder oberflächennahen Schichten generiert werden. So haben zum Beispiel Elektronen eine nur geringe Eindringtiefe in die Oberfläche und sind somit geeignete oberflächensensitive Anregungsteilchen (HREELS). Bei XPS-Experimenten hingegen wird ein Röntgenstrahl zur Anregung benutzt. Röntgenstrahlen durchdringen den Festkörper bis in sehr tiefe Schichten oder auch komplett.

Deshalb werden bei der XPS-Methode ebenso Elektronen als Detektionsteilchen benutzt. Diese Elektronen haben nur eine geringe Ausdringtiefe, weil sie stark mit dem Festkörper wechselwirken. Somit werden nur Elektronen detektiert, die aus oberflächennahen Schichten emittiert werden. Eine andere Möglichkeit zur Erhöhung der Oberflächensensitivität wird zum Beispiel bei der IRRAS-Methode (*InfraRot-Absorptions-Spektroskopie*) zur Untersuchung von Adsorbatschwingungen auf Oberflächen angewandt. Weil das infrarote Licht auch mit tieferen Schichten bis in den Festkörper oder die Flüssigkeit hinein wechselwirkt, wird mit einem streifenden Einfall des infraroten Lichtes gemessen. Durch den streifenden Einfall des Anregungsmediums ist es möglich, wie mathematisch gezeigt werden kann, den Anteil an Wechselwirkung mit dem Inneren des Festkörper oder der Flüssigkeit selber zu minimieren. Durch diesen streifenden Einfall und umgekehrt die Detektion unter einem streifenden Winkel zur Oberfläche wird eine fast ausschließliche Oberflächensensitivität erreicht. Bei Methoden, deren Anregungsteilchen Elektronen, neutrale Atome (AS, Atom Streuung) oder Ionen (Ionen Streuung (ISS)) sind, ist die Messung in streifender Geometrie nicht nötig. So haben nämlich neutrale Atome aufgrund ihrer Größe eine hervorragende Oberflächensensitivität, weil sie nicht in die Oberfläche eindringen oder aus dem Festkörper emittiert werden können.

Zusätzlich zur Unterteilung nach Anregungsarten, mikroskopischem oder spektroskopischem Charakter der Messmethode kann eine Unterteilung nach Energiebereichen der verwendeten Anregungsteilchen sowie eine Unterteilung in integrale und lokale Methoden gemacht werden. So ist es möglich, alle Methoden, die der modernen Oberflächenforschung heute zu Verfügung stehen, zu unterscheiden und zu ordnen. Unter dem Begriff integrale Methoden ist zu verstehen, dass bei Untersuchungen an einer Oberfläche die Messergebnisse über eine im nanoskaligen Bereich große Fläche von einigen 100 nm² gemittelt sind. So kann mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) nicht die Zusammensetzung der Oberfläche an genau einer definierten atomaren Stelle bestimmt werden, sondern es wird ein Elektronensignal detektiert, das von einem großen Bereich der untersuchten Oberfläche (hier Kristalldurchmesser: 0,5 cm) generiert wird. Dieses Signal liefert also die mittlere chemische Zusammensetzung des Bereiches der Oberfläche, von dem das detektierte Signal generiert wird. So ist etwa auch die LEED-Methode („*Low Electron Energy Diffraction*“), die Beugung niederenergetischer Elektronen, eine integrale Methode. Durch die Beugung niederenergetischer Elektronen kann die über die Oberfläche gemittelte geometrische Struktur der Oberfläche oder von Adsorbaten bestimmt werden. Treten auf der Oberfläche lokal unterschiedliche geometrische Strukturen auf, so ist hier im LEED eine Überlagerung zu beobachten. Bei einer lokalen Methode wie der Rastertunnelmikroskopie können die Stellen, an der beide Strukturen auftreten, genau bestimmt und beobachtet werden. So ist es mit den lokal arbeitenden Methoden möglich, Experimente an genau bestimmten atomaren Ensembles auf der Oberfläche durchzuführen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden, die Hochauflösende-Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (HREELS), die Beugung Niederenergetischer Elektronen (LEED), die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) sowie die Thermische-Desorptions-Spektroskopie (TDS) gehören alle zur Klasse der integral arbeitenden Methoden. Somit ist bei der Interpretation der Ergebnisse immer zu beachten, dass diese Methoden über einen großen Bereich der untersuchten Oberfläche mitteln. Alle die verwendeten Methoden gehören zu den

spektroskopischen Methoden, liefern also kein reales Bild der Oberfläche. Die Methoden HREELS, AES sowie LEED arbeiten alle mit Elektronen als anregende Teilchen. Ebenso werden als detektierte Teilchen Elektronen gemessen. Aufgrund der verschiedenen Energien der anregenden Elektronen werden aber mit diesen drei Methoden unterschiedliche Informationen gewonnen. So können mit der HREELS-Spektroskopie Schwingungen von Adsorbaten und Oberflächen detektiert werden, die AES-Methode liefert eine Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche und oberflächennaher Schichten, und mit der LEED-Methode kann die geometrische Ordnung von Oberfläche und Adsorbat gewonnen werden.

An diesen Beispielen ist zu erkennen, dass nicht nur die Anregungsteilchen und Detektionsteilchen, sondern auch die Messmethoden selbst die Möglichkeiten bestimmen. Ebenso spielt die Energie der verwendeten Anregungsteilchen (und Detektionsteilchen) eine entscheidende Rolle. Es können mit Anregungsteilchen unterschiedlicher Energie unterschiedliche Informationen erhalten werden, wie geometrische Informationen oder die Besetzung elektronischer und vibronischer-Zustände. So sind in Abbildung 3.0.2 beispielhaft verschiedene Messmethoden und deren verwendete Anregungsenergie und Wellenlänge für Elektronen, Photonen, Protonen, Neutronen, Helium und Argon dargestellt. So arbeitet die mikroskopische TEM-Methode mit Elektronen von Energien im 10 KeV Bereich, wohingegen die Beugung von Elektronen zur Bestimmung von Oberflächenstrukturen (LEED) bei Energien von 10 eV bis einigen 100 eV arbeitet. Die verwendeten Messmethoden der HREELS-Spektroskopie arbeiten bei Primärenergien von einigen eV (3 eV) sowie die AES-Spektroskopie bei Primärenergien von 3 keV.

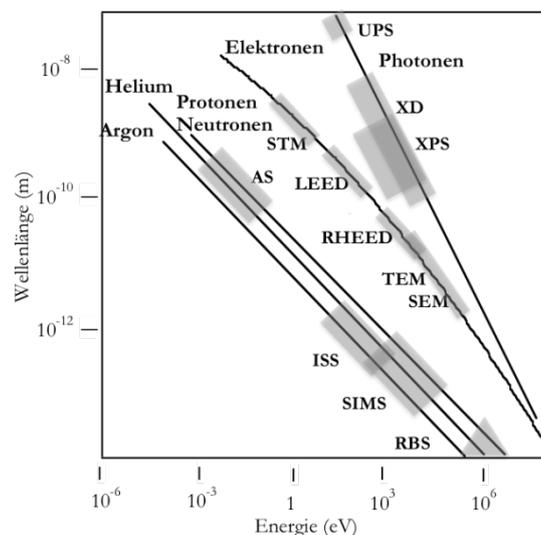


Abbildung 3.0.2: Wellenlängen und Energien verschiedener Teilchen, die bei den verschiedenen Untersuchungsmethoden in der Oberflächenphysik angewendet werden (nach [X91Hen1]).

Die Kombination der verwendeten Messmethoden der HREELS-, AES-, TPD-, und LEED-Spektroskopie in Kombination liefern sich sehr gut ergänzende Daten. Mit der HREELS-Spektroskopie können neben Oberflächenschwingungen auch die Schwingungen von Adsorbaten gemessen werden. Diese Methode liefert also Informationen von Spezies, die sich

auf der Oberfläche befinden. Es können weder gute Aussagen über den Bedeckungsgrad, die Menge an adsorbierten Spezies, noch über die Strukturen oder desorbierende Spezies gemacht werden. Die komplementären Informationen über desorbierte Spezies kann die TDS-Spektroskopie (Thermische Desorptions Spektroskopie) liefern. So kann zum Beispiel bei der Zersetzung von Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche genau bestimmt werden, zu welchen Produkten sich Ethen zersetzt, welche Spezies von der Oberfläche desorbieren und welche Molekül Spezies auf der Oberfläche verbleiben. Informationen über die chemische Zusammensetzung und die Menge von zum Beispiel auf der Pt(111)-Oberfläche verbleibendem Kohlenstoff, kann mit der AES-Spektroskopie erhalten werden. Die verwendete LEED-Methode kann über diese Daten hinaus dann Informationen zur geometrischen Struktur der untersuchten Oberfläche sowie Adsorbaten geben. So ergeben die vier in dieser Studie verwendeten Methoden einen guten Gesamt-Überblick über die Vorgänge, die in ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren stattfinden. Basierend auf den in dieser Arbeit gewonnenen Daten sollen Untersuchungen mit einer mikroskopischen Methode folgen, um die letzte noch benötigte Information der lokalen Morphologie der untersuchten Oberflächen näher bestimmen zu können.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen bei dieser Arbeit verwendeten Messmethoden vorgestellt. Neben den theoretischen Grundlagen sollen auch gleichzeitig die bei diesen Methoden verwendeten Auswerteverfahren vermittelt werden. Außerdem werden spezielle, bei den vorliegenden Untersuchungen an Ceroxiden und Pt_xCe -Oberflächenlegierungen beobachtete, prinzipielle Eigenschaften und Fähigkeiten der verschiedenen Methoden beleuchtet werden.

Thermische Methoden

3.1 Die Thermische-Desorptions-Spektroskopie (TDS)

Die Thermische-Desorptions-Spektroskopie (TDS) ist eine integrale Methode. Es werden Desorptionsprodukte detektiert, die während des Aufheizvorgangs von der gesamten Probenoberfläche desorbieren [X93Nie]. So ist diese Methode eine gute Ergänzung zur Methode der HREELS-Spektroskopie und AES-Spektroskopie. Im Gegensatz zur TDS-Spektroskopie werden bei letzteren Methoden Spezies, die auf der Oberfläche verbleiben, detektiert.

Bei der TDS-Spektroskopie wird die Probe mit einer Temperaturrampe aufgeheizt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde eine Heizrate ($\beta = dT/dt$) von 2 K/s benutzt. Während des Aufheizens der Probe können verschiedene Desorptionsprodukte detektiert werden. Die Daten liefern dann bei geeigneter Auftragung der Temperatur gegen den Partialdruck des detektierten Desorptionsprodukts charakteristische Desorptionsspektren, wie sie z.B. in Abbildung 3.1.2 dargestellt sind. Aus der Desorptionstemperatur sowie den Flächen unter den Desorptionssignalen können Informationen über energetische Aspekte der Molekül-Molekül Wechselwirkung, der Molekül-Oberflächen Wechselwirkung, der Zersetzung von Molekülen auf der Oberfläche, eine qualitative Oberflächenbeschaffenheit und -Zusammensetzung sowie eine quantitative Bestimmung verschiedener Oberflächenbereiche erhalten werden. So lässt sich aus der Form und der Desorptionstemperatur am Maximum des Desorptionssignals mit der geeigneten mathematischen Methode die Desorptionsenergie bestimmen sowie auch ein Rückschluss auf den Reaktionsmechanismus (1. Ordnung oder 2. Ordnung) ziehen [78Cha1], [75Kin1]. Der Anteil an verschiedenen Bereichen auf der Oberfläche lässt sich mit Titrationsexperimenten bestimmen. Im Allgemeinen wird hier als Probenmolekül CO verwendet, da dieses meist intakt und in verschiedenen Temperaturbereichen von verschiedenen Oberflächen desorbiert. Mit abnehmender Fläche des jeweiligen Desorptionssignals nimmt auch der Anteil, zum Beispiel einer Legierung, an der Oberfläche ab, von der das Desorptionssignal herrührt. Neben dieser semiquantitativen Titration können aber anhand der Desorptionstemperatur der Desorptionssignale verschiedene Oberflächenregionen (Legierung, Metall, Oxid ..) auf der Probe unterschieden werden.

Nach kurzer Darstellung des experimentellen Aufbaus und der mathematischen Auswertemethoden sollen die Auswertemethoden für TDS-Messungen an charakteristischen TDS-Experimenten an Ceroxid-Filmen, Pt_xCe-Oberflächenlegierungen, Pt(111)-Oberflächen sowie deponierten Pd-Clustern auf Ceroxid-Oberflächen exemplarisch diskutiert werden. In Abbildung 3.1.1 ist der charakteristische Aufbau des TDS-Experimentes dargestellt.

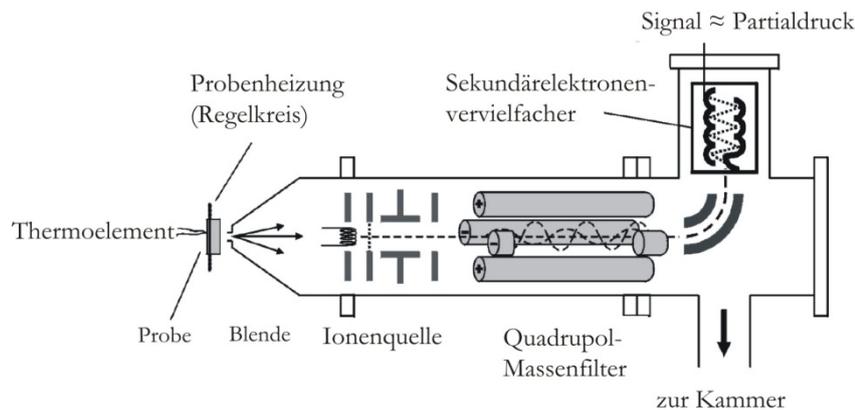


Abbildung 3.1.1: Aufbau des TDS-Experiments (nach [02Ham1]).

Die zu untersuchende Probenoberfläche wird vor der Blende des Quadrupolmassenspektrometers positioniert. Die Probe wird in den durchgeführten Experimenten direkt über an der Probe befestigten Wolframdrähten geheizt. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement Typ K gemessen. Über einen Regelkreis wird die Temperaturrampe mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 K/s gesteuert. Die von der Probenoberfläche desorbierten Moleküle fliegen durch die Blende in das Quadrupolmassenspektrometer und können dort nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) selektiert werden. Bevor eine Selektion im Quadrupol-Massenfilter möglich ist, ist eine Ionisierung der Moleküle erforderlich. Dies geschieht durch Elektronenstoß. Durch Glühemission werden im in Abbildung 3.1.1 als Ionenquelle bezeichneten Teil durch Glühemission Elektronen freigesetzt und mit einer geeigneten Spannung so beschleunigt, dass diese in der Lage sind, die desorbierten Moleküle zu ionisieren. Der Quadrupol-Massenfilter besteht aus 4 metallischen Stäben, an denen bei jeweils zwei diagonal gegenüberliegenden Stäben das gleiche Potential herrscht. An diese Stäbe wird eine auf eine konstante Gleichspannung V_0 modulierte Wechselspannung

$$(3.1.1) \quad V(t) = V_0 + V_1 \cos(\omega t)$$

angelegt. Die Lösung der *MATHEUSCHEN* Differentialgleichung für ein hyperbolisches Potential ergibt eine Abhängigkeit des Masse-zu-Ladungsverhältnisses von der angelegten Spannung V_1 sowie der Frequenz nach Gleichung (3.1.2).

$$(3.1.2) \quad \frac{m}{e} = \text{const} \cdot \frac{V_1}{\omega^2}$$

Nach der Massenselektion der ionisierten Desorptionsprodukte werden diese mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEM „*Secondary Electron Multiplier*“) detektiert und verstärkt. Das detektierte Signal, welches in den folgenden Spektren als QMS-Signal bezeichnet wird, ist proportional zum Partialdruck des Desorptionsproduktes. Bei hinreichend hoher Pumpleistung, welche durch differentielles Pumpen, wie in Abbildung 3.1.1 schematisch dargestellt, erreicht wird, ist der Partialdruck der Desorptionsrate proportional. Somit ist der y-Wert der Desorptionsspektren der Desorptionsrate ($d\theta/dt$) proportional. Über die eingestellte Spannung am SEM kann die Detektionsempfindlichkeit variiert werden. Je höher die angelegte Spannung ist, desto empfindlicher ist der Sekundärelektronenvervielfacher und kann auch geringe Mengen an Desorptionsprodukten detektieren. (Bei zu hohen SEM-Spannungen aber tritt eine Sättigung des Signals ein, so dass die SEM-Spannung auch nicht zu hoch eingestellt werden darf). In der vorliegenden Arbeit wurden SEM-Spannungen zwischen 3 und 5,8 V benutzt, wobei die meisten Messungen bei 4,2 V durchgeführt worden sind.

Wie eingangs beschrieben, können aus der Temperatur am Desorptionsmaximum sowie des Habitus des Desorptionssignals Aussagen über die Desorptionsenergie und die Wechselwirkung der Moleküle untereinander gemacht werden [93Bec1]. Die Desorption und die Form der Desorptionsspektren wird durch die *POLANY-WIGNER*-Gleichung (3.1.3) beschrieben [90Jon1].

$$(3.1.3) \quad r(\theta) = -\frac{d\theta}{dt} = \nu(\theta)\theta^n \exp[-E(\theta)/RT]$$

Die Desorptionsrate $r = (d\theta/dt)$ ist proportional zum Oberflächenbedeckungsgrad und hängt von der Temperatur ab. Die Temperaturabhängigkeit wird als „*arbeniusartig*“ angenommen und wird mit dem Term in (3.1.3) $\exp[-E(\theta)/RT]$ beschrieben. Eine Desorption kann nur auftreten, wenn die nötige Energie zur Überwindung der Adsorptionsenergie $E(\theta)$, die ihrerseits vom Bedeckungsgrad abhängig sein kann, thermisch bereitgestellt werden kann. Der präexponentielle Faktor ν beschreibt einen Frequenzfaktor. Dieser bestimmt anschaulich die Anzahl von allen unternommenen „Desorptionsversuchen“ des Moleküls und liegt meist im Bereich der Frequenz von Gitterschwingungen. n beschreibt die Ordnung der Desorption. Durch diesen Faktor in (3.1.3) wird der Habitus der beobachteten Desorptionsspektren maßgeblich bestimmt. So verschiebt sich das Desorptionsmaximum bei steigender Bedeckung bei Desorption erster Ordnung nicht, wie es zum Beispiel für eine Reaktion zweiter Ordnung der Fall ist. Für nähere Informationen zu den verschiedenen Desorptionsordnungen und ihre mikroskopische Interpretation sei auf die Literatur verwiesen [06Ess1]. Um aus TDS-Experimenten die Ordnung der Desorption, die Aktivierungsenergie der Desorption sowie die verschiedenen anderen Parameter (Bedeckungsgrad) zu erhalten, haben sich eine Reihe verschiedener Auswerteverfahren etabliert. Für eine grobe Abschätzung, wie sie für diese Arbeit ausreichte, wird die routinemäßig angewendete Methode nach *READHEAD* verwendet [62Red1]. Der präexponentielle Frequenzfaktor wird üblicherweise als bedeckungsunabhängig angenommen. Es wird im Allgemeinen ein für Gitterschwingungen typischer Wert von 10^{13} s^{-1} angenommen. Zur Auswertung muss weiterhin die Desorptionsordnung (was oft leicht möglich ist)

angenommen werden sowie die Heizrampe bekannt sein. Nach Einsetzen der Werte und der Temperatur am Maximum des Desorptionssignals (T_m) ergibt sich die Aktivierungsenergie für die Desorption nach Gleichung (3.1.4).

$$(3.1.4) \quad E = RT_m [\ln(vT_m / \beta) - 3,46]$$

Die Angabe von Desorptionsenergien ist nur sinnvoll, wenn sich an der Oberfläche adsorbierte Moleküle nicht zersetzen. Tritt eine Zersetzung des adsorbierten Moleküls auf, können die Reaktionsprodukte auch bei höheren Temperaturen, als für die Spezies eigentlich erwartet, desorbieren. Solche Prozesse werden als reaktionslimitiert im Gegensatz zu desorptionslimitiert bezeichnet. So tritt zum Beispiel, wie in Abbildung 3.1.2 dargestellt, eine Zersetzung von Ethen an einer Pt(111)-Oberfläche bei Temperaturen im Bereich von 300 K bis 490 K auf. Wasserstoff ($m/z:2$) desorbiert bei ca. 290 K von der reinen Pt(111)-Oberfläche. Somit kann das Wasserstoff-Desorptionssignal bei 290 K einem desorptionslimitierten Prozess zugeordnet werden, wohingegen das Desorptionssignal bei 490 K eindeutig einem reaktionslimitierten Prozess zuzuordnen ist. In diesem Temperaturbereich geschieht eine weitere Zersetzung der nach Ethen Zersetzung entstandenen Oberflächen-Ethylidinspezies zu CH_x -Spezies und H_2 .

Im Allgemeinen sind für verschieden starke Bindungen zur Oberfläche und ablaufende Prozesse bei den an der Oberfläche adsorbierten Molekülen unterschiedliche, sich teilweise überschneidende Temperaturbereiche charakteristisch. In Abbildung 3.1.2 sind diese verschiedenen Temperaturbereiche für einige der in dieser Arbeit charakteristischen Oberflächen für verschiedene adsorbierte Moleküle und Prozesse dargestellt.

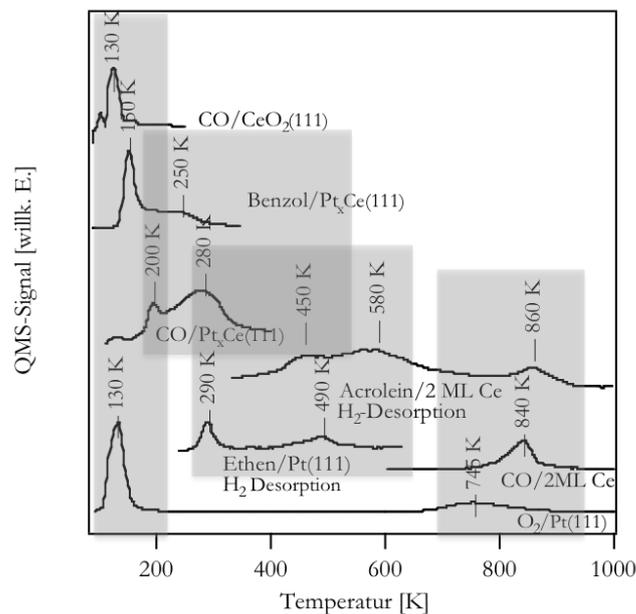


Abbildung 3.1.2: Desorptionstemperaturen für charakteristische Prozesse im TDS.

Im Groben können hier vier Temperaturbereiche unterschieden werden. Moleküle, die Desorptionssignale unter 200 K zeigen, sind meist nur physisorbiert und die Molekülgeometrie ist im Vergleich zur Gasphasenspezies nicht stark gestört. So zeigen die Messergebnisse, dass

zum Beispiel CO auf der CeO₂(111)-Oberfläche nur physisorbiert. Deshalb ist im TDS-Spektrum ein Desorptionssignal bei 130 K zu beobachten. Bei stärkerer Wechselwirkung mit der Oberfläche ist eine erhöhte Desorptionstemperatur charakteristisch. So desorbiert CO intakt bei 280 K von Pt_xCe-Oberflächenlegierungen und bei noch stärkerer Wechselwirkung mit der Oberfläche wie mit der Pt(111)-Oberfläche sogar erst bei ca. 400 K. Moleküle, die unterhalb von ca. 200 K desorbieren, desorbieren meist intakt aus einer nur physisorbierten, nicht stark gestörten Molekülgeometrie mit nur schwacher Molekül-Substrat-Wechselwirkung. Ebenso ist in diesem Bereich die Multilagendesorption von Benzol (auch auf Pt_xCe-Oberflächenlegierungen) zu beobachten. Auch molekularer Sauerstoff desorbiert bei 130 K von der Pt(111)-Oberfläche, wie es im TDS-Experiment zu sehen ist. Im Temperaturbereich zwischen 200 K und 400 K ist die Wechselwirkung von Molekülen mit der Oberfläche stärker ausgeprägt. Die Moleküle adsorbieren meist in im Vergleich zur Gasphase stark deformierter Geometrie. So desorbiert zum Beispiel Benzol und CO von den untersuchten geordneten Pt_xCe-Oberflächenlegierungen bei 250 K und 280 K. Die Molekül-Oberflächen Wechselwirkung kann auch so stark sein, dass bei erhöhten Temperaturen eine Zersetzung des Moleküls stattfindet. Dies ist für organische ungesättigte Moleküle, die an der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert sind, und Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle, adsorbiert an metallischen Cer-Filmen, der Fall. Im Temperaturbereich von 300 K bis ca. 600 K werden dann charakteristische Zersetzungsprodukte beobachtet. Dies ist für das Wasserstoffdesorptionssignal für die Zersetzung von Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche sowie für die Zersetzung von Acrolein an metallischen Cer-Filmen beispielhaft gezeigt. Desorptionssignale bei noch höheren Temperaturen oberhalb von 800 K sind in den durchgeführten Untersuchungen und oft auch im Allgemeinen auf andere an der Oberfläche auftretende Mechanismen zurückzuführen. Meist rekombinieren hier zwei Fragmente oder Atome und reagieren zu einem Reaktionsprodukt, welches dann reaktionslimitiert desorbiert. So treten zum Beispiel nach Sauerstoff- an der Pt(111)-Oberfläche sowie nach CO-Adsorption an Cer-Filmen und nach Adsorption von Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen an Cer-Filmen Desorptionssignale von Sauerstoff, CO beziehungsweise H₂ auf. Sowohl auf der Pt(111)-Oberfläche als auch auf metallischen Cer-Filmen rekombinieren hier adsorbierte Moleküle. Zwei atomare Sauerstoffatome desorbieren rekombinant von der Pt(111)-Oberfläche. Von der metallischen Cer-Oberfläche desorbiert CO nach Rekombination von bei niedrigeren Temperaturen in atomaren Kohlenstoff und Sauerstoff gespaltenes CO. Das Wasserstoffsignal, welches bei der Zersetzung von Acrolein auf metallischen Cer-Filmen bei 860 K beobachtet wird, kommt nur dadurch zustande, dass die verbliebenen CH_x-Fragmente rekombinant zu CO reagieren, wobei Wasserstoff als Nebenprodukt desorbiert.

So ist es möglich, anhand der TDS-Daten und der verschiedenen Desorptionstemperaturen erste Rückschlüsse auf Reaktionen und auf die Stärke der Wechselwirkung mit den verschiedenen Oberflächen zu erhalten. Außerdem, wenn verschiedene andere Moleküle als das ursprünglich adsorbierte Molekül desorbieren, kann von einer Zersetzung ausgegangen werden. Durch die verschiedenen Moleküle, die in den Desorptionsexperimenten nach Zersetzung an der Oberfläche beobachtet werden, kann ebenso in groben Zügen auf einen Reaktionsmechanismus geschlossen werden. Im Allgemeinen werden oft das Wasserstoff-Signal ($m/z:2$) sowie das CO-Signal gerade bei Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen

zusätzlich zur Molekülmasse simultan im Desorptionsspektrum detektiert. Treten hier weitere Desorptionssignale auf, die nicht von Wasserstoff oder CO vom Restgas generiert werden, ist dies ein starker Hinweis auf eine Zersetzung des Moleküls.

Oberflächenzusammensetzung

Zusätzlich zu der Auswertung bezüglich der Energetik und der der Desorption zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen, ist auch eine qualitative Charakterisierung der Oberflächen nach verschiedenen Regionen verschiedener Zusammensetzung möglich. Auch eine quantitative Aussage über die Größe der Regionen mit unterschiedlicher Oberflächenzusammensetzung ist möglich. Diese Information spielt bei der Auswertung der durchgeführten Experimente in dieser Arbeit eine große Rolle. Nachdem die Strukturen und die Oberflächenspezies nach Untersuchungen mittels HREELS-, AES- sowie LEED-Experimenten bekannt sind, wurde mit CO-Titrationsexperimenten der Anteil verschiedener Regionen mit unterschiedlicher Oberflächenzusammensetzung und deren Ausdehnung bestimmt. Nur so kann mit bei den für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Methoden die Information erhalten werden, ob die Ceroxid-Filme, die auf der Pt(111)-Oberfläche aufgewachsen sind, auch komplett geschlossen sind und keine zusätzlichen Regionen mit Pt(111)-Terminierung auf dem Kristall vorhanden sind, die weitere katalytische Experimente durch so genannte SMSI-Effekte („*Strong Metal Support Interaction*“) stark beeinflussen. Dies würde im Bezug auf die katalytische Aktivität der Ceroxid-Filme zu verfälschten Ergebnissen führen.

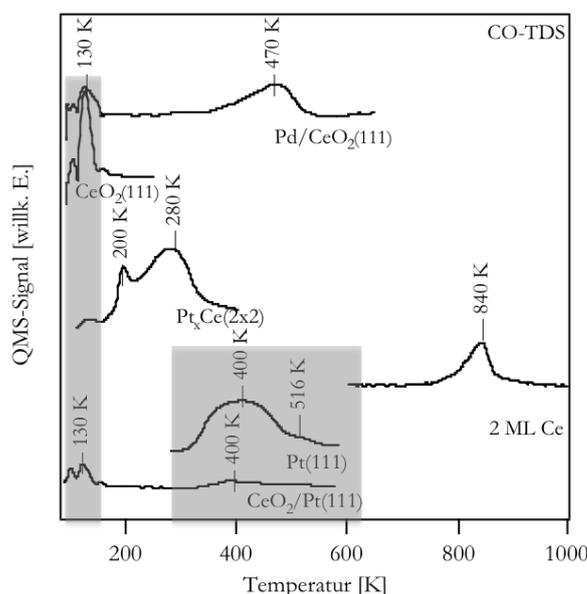


Abbildung 3.1.3: CO-Desorptionssignale als Fingerprint für verschiedene Oberflächen.

Wie in Abbildung 3.1.3 dargestellt, eignet sich das CO Molekül für die durchgeführten Titrationsexperimente sehr gut, da charakteristische Desorptionssignale für die

unterschiedlichen untersuchten Oberflächen in einem sehr großen Temperaturbereich zwischen 100 K und 900 K liegen. So können unterschiedliche Oberflächenszusammensetzungen qualitativ sehr gut differenziert werden. Bei den durchgeführten Experimenten mit den Ceroxid- und Pt- beziehungsweise Pd-basierten Modellkatalysatorsystemen spielt zusätzlich zu den reinen Ceroxid-, Pd- und Pt-Oberflächen ebenso die Legierungsbildung und die Defektbildung sowie die Reaktivität von metallischem Cer eine Rolle. So physisorbiert CO auf der CeO₂(111)-Oberfläche und zeigt ein Desorptionssignal bei 130 K, während auf der Pt(111)-Oberfläche CO bei ca. 400 K desorbiert. Wie in Abbildung 3.1.3 ersichtlich, zeigen metallische Cer-Oberflächen ein charakteristisches CO-Desorptionssignal bei ca. 850 K, die geordneten Pt_xCe-Oberflächen prinzipiell CO-Desorptionssignale zwischen 200 K und 280 K. Ebenso konnte mit der CO-Titration die Morphologie der deponierten Pd-Cluster bestimmt werden. Das Desorptionssignal bei 470 K für auf der CeO₂(111)-Oberfläche deponierte Pd-Cluster ist charakteristisch für Pd(111)-Oberflächen(facetten). Neben dieser qualitativen Information kann auch eine quantitative Information aus diesen TDS-Daten gewonnen werden. So ist es nach der Pd-Deposition auf der CeO₂(111)-Oberfläche ersichtlich, dass zusätzlich zu dem deponierten Pd auch noch freie CeO₂(111)-Stellen vorhanden sind, da zwei für die betreffenden Oberflächen charakteristische Desorptionssignale bei 130 K und 470 K auftreten. Ebenso ist im TDS-Spektrum nach Präparation einer geordneten CeO₂(111)-Oberfläche noch ein verbleibendes Signal bei 400 K zu beobachten, das auf einen nicht komplett geschlossenen Film hindeutet.

So sind die TDS-Experimente in dieser Arbeit neben der Gewinnung von energetischen Daten auch als Methode für die Gewinnung von Informationen über die Zusammensetzung und die Homogenität der Oberfläche benutzt worden.

Technische Aspekte der TDS-Messungen

Im letzten Abschnitt des Kapitels soll nun noch auf Eigenheiten und Probleme von TDS-Messungen, wie sie im Allgemeinen und auch im Speziellen bei dieser Arbeit aufgetreten sind, eingegangen werden.

Wenn im TDS-Spektrum kein Desorptionsprodukt zu sehen ist, obwohl ein Molekül auf der Oberfläche adsorbiert worden ist, kann dies mehrere Gründe haben: Zum einen kann es sein, dass die Adsorptionstemperatur zu hoch gewählt wurde und wirklich kein Molekül auf der Oberfläche vorhanden ist, das desorbieren kann. Zum anderen kann auch eine Zersetzung, oder eine Reaktion mit im einfachsten Fall Kohlenstoffverunreinigungen vom Probenrand stattgefunden haben. Des weiteren ist es ebenso möglich, dass die Empfindlichkeit des Sekundärelektronenvervielfachers (SEM) nicht hoch genug eingestellt war. Mit höherer Spannung des SEM wird das Rauschen größer und ebenso aufgrund des verbleibenden Restgases kann der mögliche Detektionsbereich im TDS-Spektrum überschritten werden, da eine Sättigung des Signals eintritt. So ist es immer erforderlich, die SEM-Spannung nicht zu hoch zu wählen, damit die Desorptionssignale für zum Beispiel CO oder H₂ nicht in Sättigung

übergehen, aber auch nicht zu niedrig, so dass andere Desorptionsprodukte nicht detektiert werden können.

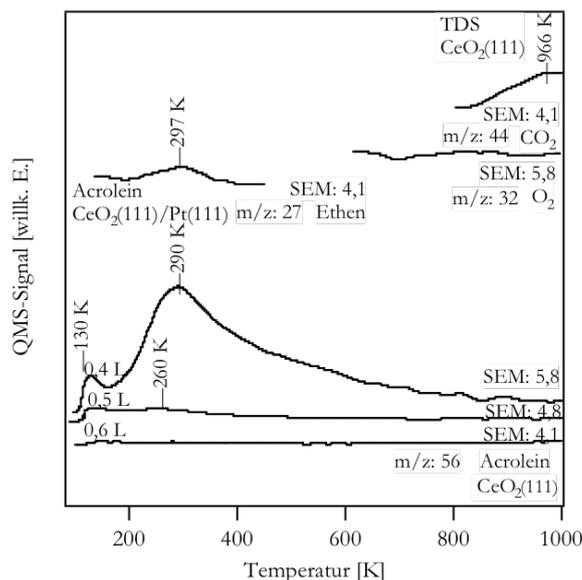


Abbildung 3.1.4: Einfluss der Detektionsempfindlichkeit (SEM-Spannung) auf die TDS-Spektren.

So ist in Abbildung 3.1.4 beispielhaft für die Acrolein Desorption von einer CeO₂(111)-Oberfläche die Abhängigkeit des Desorptionssignals von der angelegten Spannung des SEM dargestellt. Eine Spannung von 5,8 V liefert ein deutliches Monolagen Desorptionssignal bei 290 K, während bei einer Spannung von 4,1 V kein Signal zu beobachten ist und dies dann fälschlicherweise zu dem Ergebnis führen kann, dass sich Acrolein zersetzt oder aber nach Adsorption bei 90 K nicht auf der Oberfläche haften bleibt. Für das CO₂-Signal, wie es an reinen CeO₂(111)-Oberflächen auftritt, ist es nur möglich, eine maximale Spannung von 4,1 V an den SEM anzulegen, da das Desorptionssignal sonst aufgrund des Anteils an CO₂-Restgas in der Kammer in Sättigung übergeht. Selbst bei sehr hohen SEM-Spannungen ist kein Sauerstoff Desorptionssignal von frisch präparierten CeO₂(111)-Oberflächen zu sehen, obwohl bei einer Temperatur von ca. 1000 K zweifelsfrei Sauerstoffstellen an der Oberfläche erzeugt werden können. Dies ist hier wohl deshalb der Fall, weil der Sauerstoff, der die wenigen Fehlstellen auf der CeO₂(111)-Oberfläche erzeugt, mit Kohlenstoffkontaminationen vom Probenrand direkt zu CO₂ reagiert, anstelle rekombinant zu O₂ zu reagieren. Somit ist ein CO₂-Signal bei Erhitzen der CeO₂(111)-Oberflächen auf 1000 K charakteristisch.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Interpretation der TDS-Signale sind Zerfallsprodukte nach Ionisierung des desorbierenden Moleküls im Massenspektrometer. So zerfällt Acrolein im Massenspektrometer nach Ionisation hauptsächlich zu Ethen und CO (m/z:28), wie im Massenspektrum von Acrolein bei einem Dosierungsdruck von $1,5 \cdot 10^{-8}$ mbar zu sehen. Diese Zerfallsprodukte können andere Desorptionsprodukte, die durch Zerfall auf der Oberfläche entstehen, maskieren oder vortäuschen. So ist es schwierig, das Desorptionssignal der Masse 27 einer Ethen-Desorption nach Zersetzung von Acrolein auf einem inversen CeO₂(111)/Pt(111)-Modellkatalysator nachzuweisen. Durch mehrere Indizien ist dies aber trotzdem möglich. Zum

einen wird das Desorptionssignal (Abbildung 3.1.4) schon bei SEM-Spannung von 4,1 Volt beobachtet, wohingegen bei diesen SEM-Spannungen kein Acrolein Signal feststellbar ist, zum anderen durch den direkten Vergleich des Habitus des Desorptionssignales von m/z : 56 für das intakte Acrolein sowie für m/z : 27 für Ethen oder ein Acroleinfragment, welches bei der Ionisation des intakt desorbierten Acroleins entstanden ist. Die Desorptionsmaxima liegen bei leicht verschiedenen Temperaturen und das Signal hat eine andere Form. Somit kann hier zweifelsfrei eine Zuordnung zu Ethen getroffen werden, welches durch die Zersetzung von Acrolein an freien Pt(111)-Oberflächenregionen entstanden ist. Es wird für Ethen die Masse 27 detektiert, da Ethen ebenso wie CO die Masse 28 hat. Bei Ionisation von Ethen hingegen kann ein Wasserstoffatom abstrahiert werden (m/z : $28-1 = 27$), so dass ebenfalls ein Signal bei m/z : 27 beobachtet wird, welches für die CO Desorption nicht möglich ist. CO kann in Kohlenstoff und Sauerstoff zerfallen, deshalb ist hier zum Beispiel im Gegensatz zu Ethen die Masse 16 charakteristisch. Bei Ethen ist der Zerfall in ein Molekülfragment mit der Masse 16 nicht möglich. Wie diese Betrachtungen zeigen, ist es manchmal schwierig, eine eindeutige Zuordnung von Signalen in den TDS-Experimenten zu treffen, da einerseits die Zerfallsprodukte nach Ionisierung im Massenspektrometer berücksichtigt werden müssen und andererseits des Weiteren, wenn ein Zerfall des Moleküls auftritt, ebenfalls ein Zerfall der Zerfallsprodukte in Massenspektrometer beobachtet werden kann oder auch, dass verschiedene Zerfallsprodukte dieselbe Masse haben. In der Datenbank des *National Institutes of Technology* (NIST) sind aber von allen in dieser Arbeit auftretenden Desorptionsprodukten und verwendeten Molekülen Massenspektren und somit die charakteristischen Zerfallsprodukte der Moleküle im Massenspektrometer zu finden. Anhand dieser ist dann eine Zuordnung des Desorptionssignals zu einzelnen Spezies meist eindeutig möglich. Ein Massenspektrum von intaktem Acrolein in der Gasphase ist in Abbildung 3.1.5 zu sehen. Dieses wurde bei einem Acrolein Druck in der Kammer von $1.5 \cdot 10^{-8}$ mbar aufgenommen.

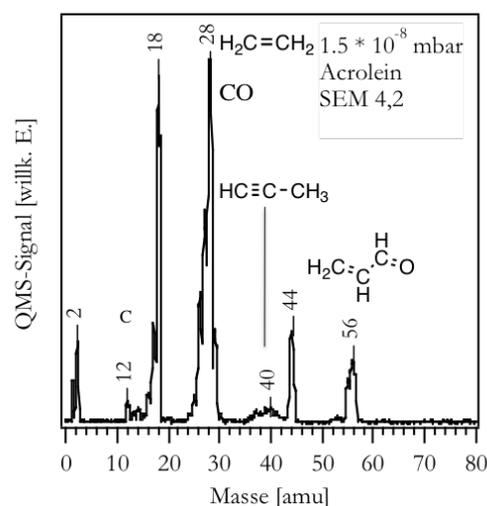


Abbildung 3.1.5: Zerfall des Acroleins im Massenspektrometer; charakteristische Zerfallsprodukte („cracking pattern“).

Neben den Hauptzerfallsprodukten sind ebenso Signale von Restgasen in der Kammer zu beobachten. Das Signal bei m/z : 44 wird CO_2 zugeordnet sowie die Signale bei m/z : 18 und

m/z : 2 Wasser-(H₂O) und H₂-Restgasspuren. Charakteristisch für das Massenspektrum von Acrolein ist, dass das dominierende Signal das Signal bei m/z : 28 ist, welches auf einen bevorzugten Zerfall des Acroleins in CO und Ethen nach Ionisation hindeutet. Desweiteren ist auch zu erkennen, dass die Abstraktion des Sauerstoffatoms und die Umlagerung zu Propin (m/z : 40) ebenso ein Zerfallsprodukt im Massenspektrometer darstellen. Das Signal des intakten Acroleins (m/z : 56) hat im Vergleich zu dem Signal der Zerfallsprodukte bei m/z : 28 geringe Intensität. Dies zeigt, dass nur ein geringer Anteil an Acrolein beim Ionisieren intakt bleibt. Dies bedingt auch die hohen geforderten SEM-Spannungen von 5 V-5,8 V, ohne die eine Acrolein Desorption von der CeO₂(111)-Oberfläche nicht detektiert werden kann. So sind gerade für große organische Moleküle hohe SEM-Spannungen und hohe Empfindlichkeiten notwendig, um sie im TDS detektieren zu können, weil der Großteil schon durch Ionisation zerfällt.

Bei hohen Temperaturen von ca. 1000 K sowie bei niedrigen Temperaturen treten häufig weitere Besonderheiten, die Artefakte des experimentellen Setups sind, auf. So müssen die TDS-Spektren für CO, CO₂ oder auch O₂ einer Untergrundkorrektur unterzogen werden. Wie in Abbildung 3.1.6.a zu sehen, tritt bei diesen Signalen ein stark ansteigender Untergrund auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eben diese Moleküle auch im Restgas zu finden sind und diese von den Wänden oder zum Beispiel der Blende des Massenspektrometers desorbieren. Da die Probe für eine gute Messung sehr dicht vor der Blende positioniert werden muss, erwärmt sich diese beim Erhitzen der Probe ebenfalls. Dies führt zur Desorption von adsorbiertem Restgas, welches zu dem stark ansteigenden Untergrund in den TPD-Spektren beiträgt. So sind die in dieser Arbeit gezeigten Spektren für CO und CO₂ sowie in einigen Fällen auch für H₂ und O₂ untergrundkorrigiert und geglättet. Die restlichen Spektren sind nur geglättet, um das Rauschen zu reduzieren.

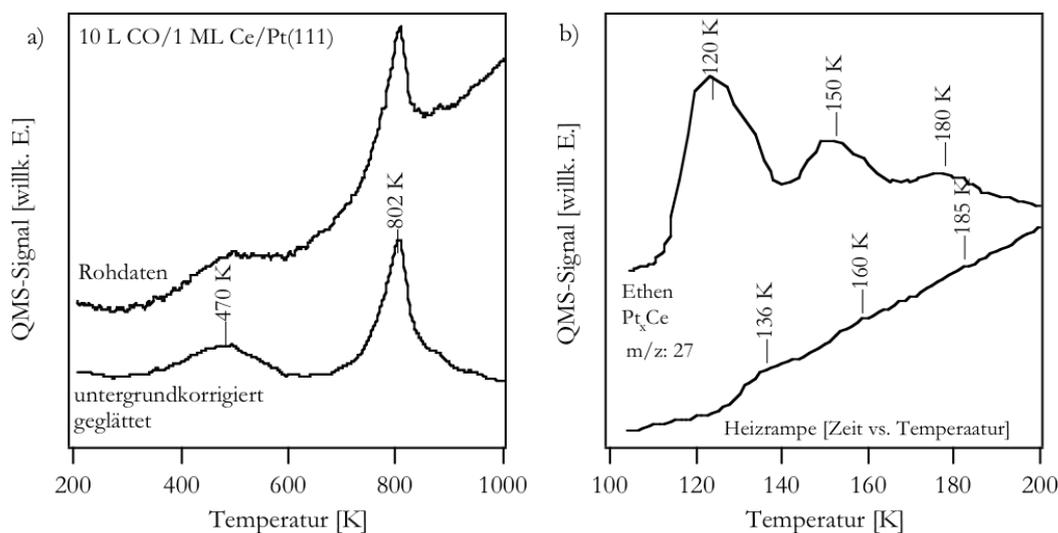


Abbildung 3.1.6: Untergrundkorrektur der TDS-Spektren (links); Einfluss der Schwankung in der Temperaturrampe auf die TDS-Spektren bei niedrigen Temperaturen (rechts).

Ein anderer Effekt ist in TDS-Spektren oft bei Desorption von Molekülen, die schon unterhalb von 150 K desorbieren, festzustellen. Wie in Abbildung 3.1.6 (rechts) beispielhaft für die Ethen-

Desorption von einer geordneten Pt_xCe-Oberflächenlegierung zu sehen, treten mehrere Desorptionsmaxima auf. Diese könnten von Kompressionseffekten, Umordnungseffekten oder von verschiedenen Adsorptionsplätzen der Moleküle herrühren. Für die Ethenadsorption an den Pt_xCe-Legierungen aber wird ebenfalls nach jeweils einem Desorptionsmaximum bei 120 K, 150 K oder 180 K keine veränderte Ethen Adsorptionsgeometrie im HREELS festgestellt. Diese verschiedenen Desorptionssignale sind aber eindeutig dem Einschwingverhalten der Heizrampe zuzuordnen. Im, auf die Temperatur normierten, zeitlichen Verlauf der Heizrampe sind eindeutig Wellen zu erkennen. Vor den Maxima dieser Wellen ist der zeitliche Temperaturgradient dT/dt am größten, welches zu einer erhöhten Desorption führt. So ist das eigentliche Desorptionsmaximum der Ethen-Desorption ohne diese Effekte zwischen einer Temperatur von 120 K und 180 K zu finden.

Es konnte anhand von Beispielen die Leistung und die Möglichkeiten der Informationsgewinnung aus der TDS-Spektroskopie in Bezug auf Untersuchungen von Oberflächen im Allgemeinen und im Speziellen der in dieser Arbeit behandelten Pt-, Pd-, Pt_xCe-, CeO₂-, CeO_x- sowie Ce-Oberflächen dargestellt werden. Diese Methode liefert Informationen aus Teilchen, die von der Oberfläche desorbieren, und erweist sich als gute Komplettierung der für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Methoden der HREELS, AES-Spektroskopie sowie LEED. Die im folgenden Abschnitt beschriebene Methode der Schwingungsspektroskopie mit Elektronen (HREELS) liefert hingegen Informationen über die adsorbierten Moleküle und die Oberfläche selber.

Elektronenspektroskopische Methoden

Vor einer detaillierten Beschreibung der theoretischen Grundlagen und des experimentellen Aufbaus sowie in Bezug auf die bei den durchgeführten Messungen auftretenden Besonderheiten soll in diesem vorangehenden Abschnitt auf die Eindringtiefe der Elektronen und der daraus resultierenden Informationstiefe der untersuchten Oberflächen näher eingegangen werden.

Alle weiteren in dieser Arbeit über TDS-Experimente hinausgehenden Experimente sind mit den elektronenspektroskopischen Methoden HREELS, AES sowie LEED durchgeführt worden. Diese Methoden liefern unterschiedliche Informationen resultierend aus dem Energiebereich und der Eindringtiefe der Anregungselektronen. Abhängig von der Primärenergie haben diese Elektronen unterschiedliche mittlere freie Weglängen im Festkörper [X85Ert1], [X93Nie1], [X91Hen1]. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper bestimmt die Anzahl der Lagen an Atomen unter der Oberfläche, die zu den resultierenden Spektren beitragen. So sind manche Methoden einzig für die erste Lage der Oberfläche sensitiv, wohingegen andere mit einer anderen Primärenergie der Elektronen die Oberfläche bis zu 100 Monolagen tief penetrieren können. Spektren solcher Methoden enthalten somit auch Informationen von tieferen Schichten, was bei der Auswertung der Messdaten immer zu berücksichtigen ist.

Im Groben, wie von *SEAH* und *DENCH* theoretisch und experimentell gezeigt werden konnte, ist die mittlere freie Weglänge nur abhängig von der Energie der die Oberfläche penetrierenden Elektronen [79Sea1]. Die weiteren in den Gleichungen für die mittlere freie Weglänge auftretenden Terme sind im Wesentlichen Materialkonstanten. In guter Näherung können für alle Elemente, anorganische sowie organische Verbindungen jeweils dieselben Konstanten benutzt werden. Somit ergibt sich als mathematische Beschreibung der Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge in Monolagen für Elemente (in dieser Arbeit die Metalle Pt, Pd, Ce, auch die Pt_xCe-Oberflächenlegierungen fallen hier runter) sowie anorganische Verbindungen (in dieser Arbeit Ceroxide) Gleichung (3.2.1) beziehungsweise (3.2.2).

$$(3.2.1) \quad \lambda_{ML} = \frac{538}{E^2} + 0,41\sqrt{a \cdot E} \quad (\text{Metalle})$$

$$(3.2.2) \quad \lambda_{ML} = \frac{2170}{E^2} + 0,72\sqrt{a \cdot E} \quad (\text{Oxide})$$

Eine logarithmische Auftragung liefert die in Abbildung 3.2.1 dargestellten Graphen.

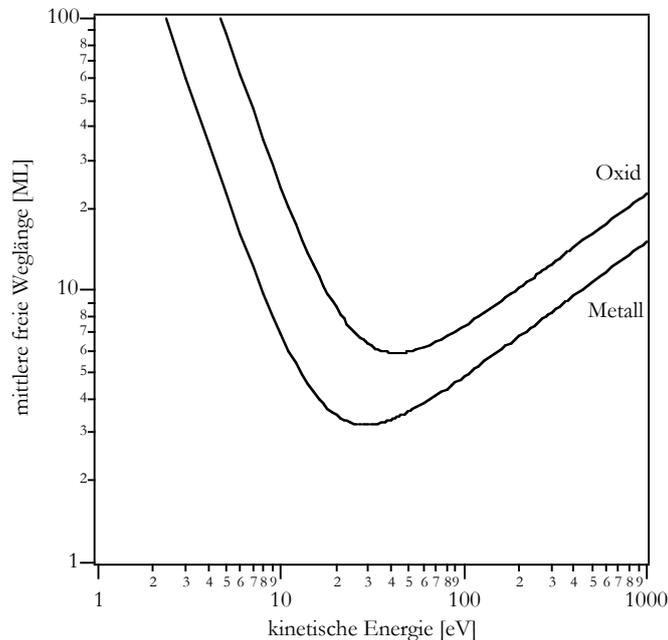


Abbildung 3.2.1: Energieabhängigkeit der Eindringtiefe von Elektronen in die Festkörperoberfläche (nach [79Sea1]).

Im Bereich von Elektronenenergien von 20 eV für metallische Oberflächen bis 40 eV für oxidische Oberflächen haben Elektronen die geringste mittlere freie Weglänge von nur 3 ML für Metalle bis zu 6 ML für Oxide. Elektronen mit dieser Energie haben somit die stärkste Oberflächensensitivität. Für kleinere Energien steigt die mittlere freie Weglänge stark bis zu ca. 100 ML für Elektronenenergien von 3 eV an. Ein schwächerer Anstieg der mittleren freien Weglänge ist hingegen bei höheren Elektronenenergien zu erwarten. Im Allgemeinen, wie aus der Grafik ersichtlich, ist die mittlere freie Weglänge und somit auch die Eindringtiefe in die Oberfläche und die Informationstiefe der verwendeten Methoden für Oxide größer als für metallische Oberflächen. Die mittleren freien Weglängen aber sind größer als die tatsächlichen Eindringtiefen der Elektronen und erst recht als die in den Spektren enthaltene Informationstiefe. Bei Elektroneneinfall und -Detektion senkrecht zur Oberfläche beträgt die Informationstiefe der verwendeten Methode, nur die Hälfte der mittleren freien Weglänge, da diese in die Oberfläche rein und ebenso wieder heraus, also den doppelten Weg zurücklegen müssen. Bei Annahme verschiedener Geometrien des anregenden Elektronenstrahles sowie des detektierten Elektronenstrahles für die verschiedenen Messmethoden, HREELS, AES sowie LEED sowie nach Einsetzen von typischen Werten von Anregungsenergien kann eine Abschätzung der Eindringtiefe der Elektronen bei der jeweiligen Methode gemacht werden. In Abbildung 3.2.2 sind verschiedene typische Geometrien für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente dargestellt.

Effektive Eindringtiefe der Elektronen

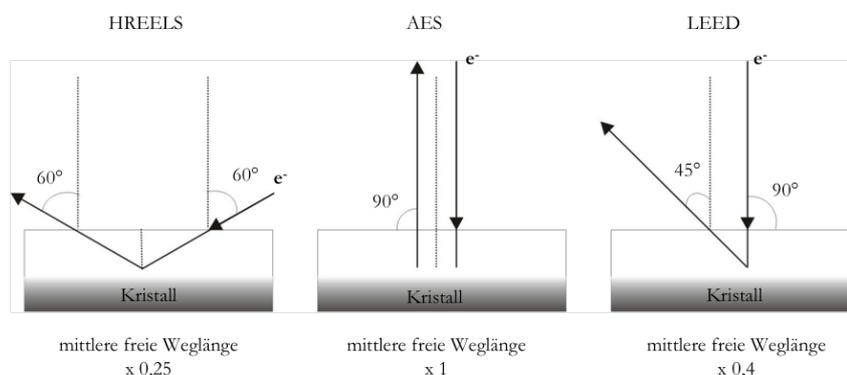


Abbildung 3.2.2: Effektive Eindringtiefe der Elektronen bei den in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden.

Bei der HREELS-Spektroskopie wurden alle Messungen in spiegelnder Geometrie, das heißt mit einem Einfallswinkel sowie Ausfallswinkel von 60° zur Oberflächennormalen, durchgeführt. Bei der AES-Spektroskopie wird der Anregungsstrahl senkrecht auf die Probe fokussiert sowie die emittierten Elektronen auch wieder senkrecht detektiert. Trotzdem ist hier die mittlere freie Weglänge mit der effektiven Aus-/Eindringtiefe identisch, da die einfallenden und emittierten Elektronen nicht dieselben sind (3 KeV Anregung; 50eV-3000eV emittierte AES-Elektronen aus den Atomschalen). Für die LEED-Methode wird ebenfalls ein senkrechter Elektroneneinfall angenommen. Für eine grobe Abschätzung der Eindringtiefe wird hier eine Detektion unter einem Winkel von 45° betrachtet, welches ein typischer Winkel der auftretenden Reflexe auf dem Detektionsschirm ist. Um die tatsächliche Informationstiefe dieser drei Methoden abschätzen zu können, müssen aufgrund dieser geometrischen Betrachtungen die mittleren freien Weglängen mit einem Korrekturfaktor von 0,25 für HREELS- sowie 0,4 für LEED-Experimente multipliziert werden. Bei den AES-Experimenten ist keine Korrektur erforderlich. Dies führt dann bei Einsetzen von für die jeweiligen Methoden charakteristischen Energiewerten zur tatsächlichen in den erhaltenen Spektren enthaltenen Informationstiefe, die bei den verschiedenen Messmethoden zu berücksichtigen ist.

Die mittels dieser Überlegungen berechneten Werte zur Informationstiefe der verschiedenen Methoden sind für Oxide sowie für metallische Oberflächen in Tabelle 3.2.1 aufgeführt.

Tabelle 3.2.1: Informationstiefe der unterschiedlichen in dieser Arbeit verwendeten elektronenspektroskopischen Methoden.

	Typische effektive Elektronenenergie	Mittlere freie Weglänge der Elektronen (ML)		Effektive Eindringtiefe	
		Metall	Oxid	Metall	Oxid
HREELS	10 eV	6,7	23,9	1,7	6
AES	60eV-3000 eV	3,3-22,5	6,1-39,4	3,3-22,5	6,1-39,4
LEED	60 eV	3,3	6,1	1,3	2,5

So sind als typische Energien für die anregenden Elektronen 10 eV für die HREELS-Spektroskopie, 60 eV - 3000 eV für die AES-Spektroskopie sowie 60 eV für die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) angenommen. Der Faktor a (der sogenannte RMS-Streufaktor) in den Gleichungen (3.2.1) und (3.2.2) ist nach *SEAH* und *DENCH* für Metalle mit 1,36 sowie für die Oxide mit 1,38 angenommen. Dieser ist aber für eine grobe Abschätzung nur von untergeordneter Wichtigkeit. Bei den HREELS-Messungen in dieser Arbeit wurde zwar eine Primärenergie von 3 eV benutzt, werden aber die Fermi-niveaus von Probe und Monochromator berücksichtigt sowie die Elektronenenergie im Monochromator, kann von einer absoluten Primärenergie mit Werten im Bereich von 10 eV ausgegangen werden. Für die AES-Elektronenenergien wurden Werte von 60 eV bis 3000 eV angenommen. Man muss hier berücksichtigen, dass die Anregungselektronen zwar eine Energie von 3000 eV haben, also ca. 22,5 (Metalle) bis 39,4 Monolagen (Oxide) in die Probe reichen, aber die AES-Elektronen nur Energien im Bereich von 60 eV bis 2000 eV haben. Ihre Ausdringtiefe muss also genaugenommen nur für den Rückweg der Elektronen aus dem Festkörper berücksichtigt werden. Trotzdem kann aber im Allgemeinen rein qualitativ gezeigt werden, dass bei der AES-Spektroskopie für Metalle und Oxide mit ca. 1 bis 20 ML Informationstiefe zu rechnen ist und diese stark in Abhängigkeit der detektierten AES-Elektronen Energie variiert, welches, wie in Kapitel 3.3 gezeigt wird, eine quantitative Auswertung der AES-Daten erschwert.

Generell bei allen Methoden ist zu beobachten, dass die Informationstiefe auf oxidischen Oberflächen ungefähr doppelt so hoch ist wie auf elementaren metallischen Oberflächen. So beträgt die tatsächliche Informationstiefe der HREELS-Spektroskopie bei metallischen Oberflächen nur 1,7 ML, ist also sehr sensitiv bezüglich der ersten Lage. Bei Oxiden hingegen ist mit Eindringtiefen von ca. 6 Monolagen zu rechnen. Dies ist zusätzlich zu der starken Ionizität der Oxide, die zu intensitätsstarken Verlustsignalen führt, ein Grund, weshalb die Verlustsignale von organischen Molekülen, die auf der Oxidoberfläche adsorbiert sind, nur unzureichend beobachtet werden können. Ca. 6 Lagen der starke Verlustsignale generierenden Oxide und nur Submonolagen an organischen Molekülen mit schwach intensiven Verlustsignalen tragen zu den erhaltenen Verlustspektren bei.

Im Allgemeinen zeigen diese qualitativen Abschätzungen, dass die HREELS- sowie die LEED-Methode sehr oberflächensensitiv sind, wohingegen die Informationstiefe bei der AES-Methode ca. 1,7 – 19,7 ML beträgt. Die starke Variation der Informationstiefe der verschiedenen AES-Signale aufgrund der stark verschiedenen Energiebereiche der AES-Elektronen macht eine quantitative Auswertung der AES-Spektren schwierig.

3.2 Die Hochauflösende-Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (HREELS)

Die Hochauflösende-Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (HREELS) ist eine spektroskopische Methode zur Bestimmung von Oberflächen- und Adsorbat-Vibrationszuständen. Sie ist eine integrale Methode, mit deren Hilfe Aussagen über die Oberflächeneigenschaften (vgl. Phononen) sowie Adsorptionsgeometrien und Spezies von Adsorbaten auf der Oberfläche getroffen werden können. Vorteile der HREELS-Methode sind die hohe Oberflächensensitivität sowie der mögliche für Untersuchungen zur Verfügung stehende Energiebereich. Desweiteren ist die hohe Empfindlichkeit für die Detektion von nur sehr kleinen Adsorbatmengen zu nennen. Es können sogar bis zu einer 1/1000 Monolage an CO detektiert werden [X82Iba1]. Dies kann mit anderen der Oberflächenforschung zur Verfügung stehenden Methoden nicht erreicht werden. Neben der HREELS-Spektroskopie werden als schwingungsspektroskopische Methoden ebenso die Methode der Infrarot-Absorptionsspektroskopie (IRRAS), der Raman-Spektroskopie (RS) sowie die Methode der Helium-Atom-Streuung (HAS) routinemäßig angewendet [X93Des1], [X90Col1], [X82Iba1], [X91Kre1]. Die Energieauflösung der anderen verwendeten Methoden ist zwar höher als die der HREELS-Spektroskopie, aber jede dieser Methoden hat andere Vor- und Nachteile in Bezug auf die erhaltenen Informationen. So können zum Beispiel bei der IRRAS-Methode keine Schwingungszustände unter 600 cm^{-1} (verwendete Fenster sind in diesem Bereich nicht IR-durchlässig)[70Brad1], mit der HAS-Methode keine Schwingungszustände über 480 cm^{-1} (max. Energie der eintreffenden He-Atome) beobachtet werden. Die Untersuchung von oxidischen Oberflächenschwingungen (Phononen) ist deshalb zum Beispiel mit der IRRAS-Methode, da Oxid-Oberflächenphononen in diesen niedrigen Energiebereichen angeregt werden, nicht möglich. Ebenso können mit der HREELS-Methode sowie der HAS-Methode auch Dispersionsrelationen vermessen werden, wohingegen mit der RS- und IRRAS-Methode Schwingungszustände nur im Brillouinonen-Zentrum beobachtet werden können. Nachteile der IRRAS- sowie der RS-Methode sind zudem, dass in den erhaltenen Spektren nicht nur Informationen der Oberflächenschwingungen und der Adsorbatschwingungen, sondern auch der Volumenschwingungen der Probe enthalten und bei nicht streifendem Einfall sogar dominierend sind. In Tabelle 3.3.2 sind die charakteristischen Vor- und Nachteile der verschiedenen schwingungsspektroskopischen Methoden dargestellt. Es sei an dieser Stelle explizit darauf hingewiesen, dass es nicht ohne weiteres möglich ist, den Bedeckungsgrad an Adsorbat aus der Intensität der Verlustsignale zu ermitteln, wie es bei der IRRAS-Methode

routinemäßig gemacht wird. FROITZHEIM und KÖHLER konnten zeigen, dass der Zusammenhang zwischen relativer Intensität und der Bedeckung nicht linear ist, da verschiedene Wechselwirkungsmechanismen an der Oberfläche eine Rolle spielen [89Fro1].

Tabelle 3.2.2: Unterschiede der verschiedenen schwingungsspektroskopischen Methoden.

	RS	IRRAS	HAS	HREELS
Anregungs Teilchen	Photonen	Photonen	He Atome	Elektronen
Auflösung	1-5 cm ⁻¹	1-5 cm ⁻¹	1,6 cm ⁻¹	7-20cm ⁻¹
untersuchbarer Energiebereich	keine Einschränkungen	> 600 cm ⁻¹	< 480 cm ⁻¹	keine Einschränkungen
Informationstiefe	Oberfläche + Volumen	Oberfläche + Volumen	Oberfläche	Oberfläche + 0,7 – 20 Å
messbare Phononen Dispersion	nein (nur Γ-Punkt)	nein (nur Γ-Punkt)	gesamte Brillouin Zone	gesamte Brillouin Zone
detektierbare Schwingungsmoden	Raman aktive	Dipol aktive	alle	alle
anwendbarer Druckbereich	bis 1 atm	bis 1 atm	< 10 ⁻⁷ mbar	< 10 ⁻⁶ mbar

Setup des HREELS-Experiments

Bei der HREELS-Spektroskopie wird ein Elektronenstrahl mit genau definierter Primärenergie auf die Probe gerichtet. Diese Elektronen vermögen mit der Probenoberfläche in Wechselwirkung zu treten und Oberflächen- oder Adsorbatschwingungen anzuregen. Die von der Probenoberfläche reflektierten Strahlen werden im Analysator detektiert. Ein schematischer Aufbau des HREELS-Spektrometers ist in Abbildung 3.2.3 zu sehen. In dieser Arbeit wurde ein HREELS-Spektrometer IB2000 der Firma VSW benutzt [87VSW].

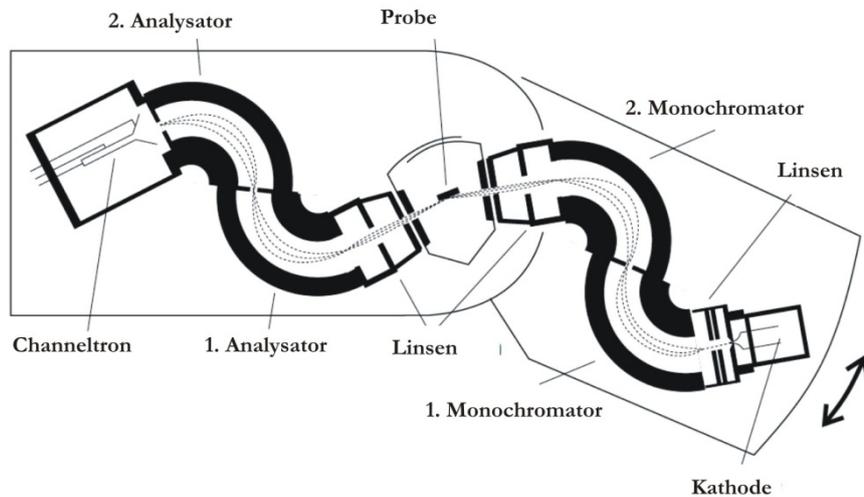


Abbildung 3.2.3: Schematischer Aufbau des HREELS-Spektrometers (IB2000) (nach [02Ham1]).

Durch Glühemission werden mittels einer LaB_6 -Kathode freie Elektronen erzeugt. Diese Elektronen werden, nachdem sie mittels eines Linsensystems fokussiert worden sind, in zwei in Reihe positionierten Monochromatoren monochromatisiert. Nach Passieren von weiteren Fokussierungslinsen treffen die nun monochromatisierten Elektronen im Streuraum auf die Probenoberfläche und treten mit dieser in Wechselwirkung. Der von der Probe reflektierte Elektronenstrahl wird in einem Channeltron nach Passieren von weiteren Fokussierungslinsen, sowie 2 Energieanalytoren energieselektiv analysiert. So werden HREELS-Verlustspektren erhalten. In diesen Spektren sind zusätzlich zum Signal der Primärelektronen mit der charakteristischen Energieauflösung/Halbwertsbreite auf der niedrigerenergetischen Seite zusätzliche, und bei dieser Methode von hauptsächlichem Interesse, Signale, die auf einen Energieverlust der Elektronen durch Schwingungsanregung der Probenoberfläche oder Oberflächenadsorbaten zurückzuführen sind, zu beobachten. Ebenso können aber auch auf der höherenergetischen Seite des Primärpeaks zusätzliche Signale auftreten, die von einem Übergang von einem angeregten Schwingungszustand in den Grundzustand generiert werden. Diese Signale sind aufgrund der nach *BOLTZMANN* sehr niedrigen Besetzungswahrscheinlichkeit für angeregte Schwingungszustände nur manchmal und auch nur sehr schwach zu beobachten. Die Monochromatorseite des verwendeten HREELS-Spektrometers ist drehbar gelagert. Die Probenoberfläche steht senkrecht zur Papierebenen in der schematischen Aufsicht auf das HREELS-Spektrometer in Abbildung 3.2.3. Die z -Richtung sei als Oberflächennormale determiniert. Der Elektronenstrahl tritt in der xz -Ebene auf die Probe auf und wird in eben diese auch wieder reflektiert. In y -Richtung, beziehungsweise der yz -Ebene, hat das System keine weitere Freiheit. Die verschiedenen Linsen hinter der Kathode und in der Streukammer verhindern eine Aufspreizung des Elektronenstrahls in y -Richtung (sowie in x -Richtung). Durch diese geometrische Anordnung von Probe und HREELS-Spektrometer ist es möglich, durch Drehung der Monochromatoreinheit oder der Probe selber um einen Winkel ξ winkelabhängige Dispersionsmessungen von Oberflächenschwingungen (Phononen) durchzuführen. In dieser

Arbeit aber wurde nur in spiegelnder Symmetrie, das heißt einem Eingangswinkel Θ_i und Austrittswinkel Θ_s von 60° gemessen.

Die Energieauflösung des Spektrometers hängt von der Geometrie sowie der Passenergie der 127° Monochromatoren und der Analysatoren ab. Bei den durchgeführten Messungen wurde das Spektrometer mit einer Energieauflösung im Bereich von 38 cm^{-1} - 50 cm^{-1} betrieben. Es hat sich herausgestellt, dass das Verhältnis von Auflösung und Intensität der Verlustsignale gerade unter diesen Betriebsbedingungen ein guter Kompromiss ist. Bei Betrieb des Spektrometers mit höheren Auflösungen bis zu 25 cm^{-1} nimmt die Intensität der Verlustsignale so stark ab, dass zum Beispiel die von C-H Schwingungen generierten Signale bei ca. 3000 cm^{-1} im Signalrauschen nicht mehr detektierbar sind. Die Auflösung für einen Sektorkondensator, wie es die 127° Monochromatoren und Analysatoren sind, kann nach *IBACH* mit Formel (3.2.3) bestimmt werden [X82Iba1].

$$(3.2.3) \quad \frac{\Delta E_{1/2}}{E_{\text{pass}}} = \frac{s}{r_0} + \frac{2}{3} \alpha^2 - f(E_{\text{pass}}, \Delta E_{1/2}, I)$$

Dabei bezeichnet $\Delta E_{1/2}$ die im Analysator erreichbare Energieauflösung, E_{pass} die Passenergie der Elektronen, α den Akzeptanzwinkel des Analysators, s die Ausgangsschlitzweite, r_0 den mittleren Radius des Analysators sowie die Funktion f Raumladungseffekte. I ist in dieser Funktion der Elektronenstrom. Auf Grundlage dieser Formel kann im HREELS-Spektrometer gezielt die Auflösung durch Variation der verschiedenen Blenden und an den Kondensatoren anliegenden Spannungen und Spannungsdifferenzen verändert werden. Es kann gezeigt werden, dass in der HREELS-Software *MACHREELS* 2.4 durch Verstellung der Werte für die Passenergiekontrolle Δ_{vm} , Δ_{m} , Δ_{a} , Δ_{na} , für den Vormonochromator (vm), den Monochromator (m), den Analysator (a) sowie den Nachanalysator (na) die Auflösung verändert werden kann. Der Wert für Δ_{m} bestimmt die maximal erreichbare Auflösung. Im idealen Fall müssen alle diese Energiepasskontrollen im Verhältnis 2:1:0,9:0,81 für Δ_{vm} : Δ_{m} : Δ_{a} : Δ_{na} stehen [87VSW]. Da in Formel (3.2.3) als veränderliche Variablen für die erreichbare Auflösung nur die Passenergie sowie der Elektronenstrom stehen, sind dies somit die einzigen Parameter, die bei vorgegebener Geometrie der Sektorkondensatoren verändert werden können. Durch Maximierung der Primärstrahlintensität bei Veränderung der verschiedenen an den Analysatoren und Monochromatoren anliegenden Spannungen mittels der *MACHREELS* 2.4 Software können gute HREELS-Spektren erhalten werden.

Wechselwirkungsmechanismen

Zur Interpretation der erhaltenen HREELS-Spektren ist ein Verständnis der zugrundeliegenden Wechselwirkungen der Elektronen mit der Oberfläche, die zu Energieverlusten führen, essentiell. Nach einer kurzen Darstellung der zugrundeliegenden Wechselwirkungsmechanismen wird eine Abhandlung über den Informationsgehalt der HREELS-Spektren folgen. Es wurden mittels HREELS-Spektroskopie zwei verschiedene Schwingungsarten detektiert. Zum einen

wurden Oberflächenschwingungen der Oxide, kollektive Schwingungen, die sogenannten Phononen, untersucht, zum anderen die Schwingungen von auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen. Sowohl der Informationsgehalt der Phononen-Messungen an Ceroxid-Oberflächen sowie der Schwingungen von auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen wird näher charakterisiert.

Für die HREELS-Spektroskopie ist die zugrundeliegende Energiebilanzgleichung gegeben durch

$$(3.2.4) \quad E_s = E_i - \hbar\omega$$

Ein Elektron nähert sich der Oberfläche mit seiner Eingangsenergie E_i , erleidet einen Energieverlust durch Anregung einer Schwingung und wird mit der Energie E_s an der Oberfläche reflektiert. In Abbildung 3.2.4 ist die Wechselwirkung des Elektrons mit der Oberfläche schematisch dargestellt.

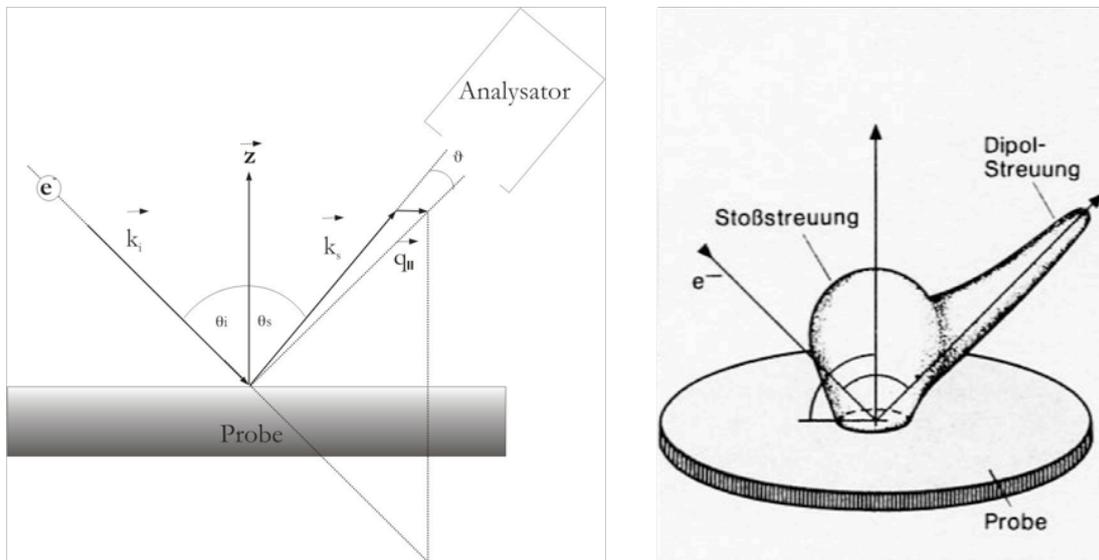


Abbildung 3.2.4: Wechselwirkung der Elektronen mit der Oberfläche (links); Dipol- und Stoßstreuung (rechts: [X09Win1]).

Das Elektron trifft unter dem Einfallswinkel Θ_i mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_i und der Energie E_i auf die Probe auf. Nach einem Energieverlust an der Oberfläche wird dieses Elektron mit dem Austrittswinkel Θ_s , der Energie E_s sowie dem Wellenvektor \mathbf{k}_s an der Oberfläche reflektiert. Die Streuebene liegt in der xz -Ebene, wobei die z -Achse die Oberflächennormale der Probe ist. Mittels Energie- und Wellenvektorerhaltung ergibt sich ein Impulsübertrag parallel zu Oberfläche $q_{||}$ nach (3.2.5) [X93Lüt1].

$$(3.2.5) \quad q_{||} = |k_i \sin \theta_i - k_s \sin \theta_s| = \frac{\sqrt{2m_0 E_i}}{\hbar} \cdot \left| \sin \theta_i - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_i}} \sin \theta_s \right|$$

Diese Beziehung ist gerechtfertigt, wenn $\omega_0/q_{||} \ll c$ gilt, wobei ω_0 die Frequenz der angeregten Schwingung und c der Wert der Lichtgeschwindigkeit ist. Dieser Energieübertrag, das heißt der

Energieverlust, wird durch die Wechselwirkung des Elektrons mit der Oberfläche bestimmt. Das einfliegende Elektron generiert eine entgegengesetzt geladene Bildladung in der Probenoberfläche, wie in Abbildung 3.2.5 zu sehen.

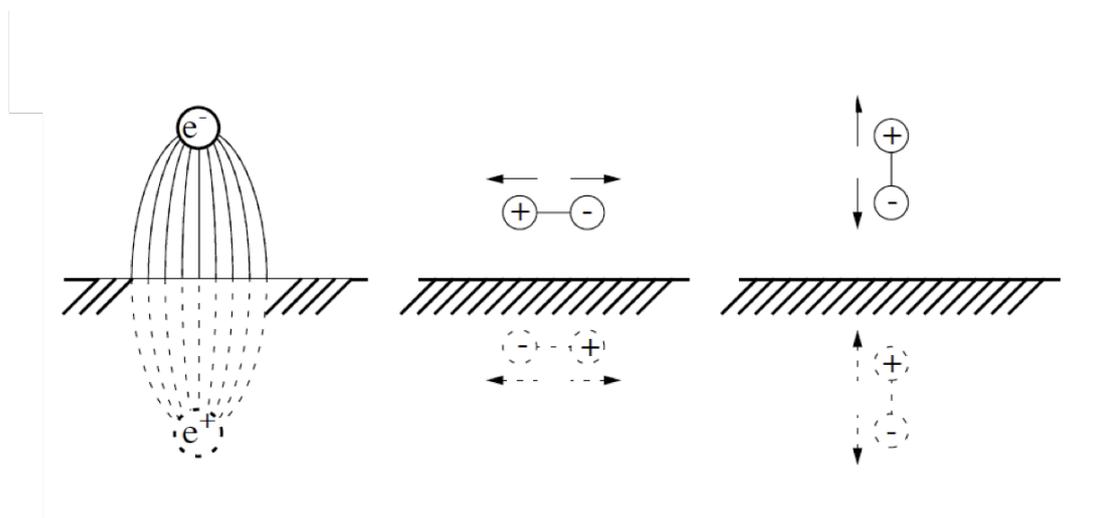


Abbildung 3.2.5: Schematische Elektron-Oberflächen Wechselwirkung und Oberflächenauswahlregeln im HREELS [02Bre1].

Dieses heranfliegende Elektron und seine Bildladung können als sich zeitlich verändernder Dipol betrachtet werden. Eine Wechselwirkung dieses sich zeitlich verändernden, durch das einfliegende Elektron generierten Dipols mit einem Dipol (zum Beispiel Molekül oder auch nur zwei Ionen $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$) auf der Oberfläche führt zu einem Energieverlust. Das einfliegende Elektron sieht ein effektives sich zeitlich veränderndes Potential (3.2.6) [X82Iba1].

$$(3.2.6) \quad V(r) = 2 \frac{p_z}{r^3} \exp(-i\omega_0 t) + c$$

Der Faktor 2 in Gleichung (3.2.6) hat den Ursprung im in der Oberfläche generierten Bilddipol. R ist der Abstand des Elektrons von der Oberfläche, p das Dipolmoment des Moleküls oder der ionischen Oberfläche, ω_0 die Frequenz der angeregten Schwingung. Dieses Potential, das auf das einfliegende Elektron wirkt, kann in zwei separate Beiträge mit parallelen und senkrechten Komponenten zur Oberfläche zerlegt werden, welches zu Gleichung (3.2.7) führt,

$$(3.2.7) \quad V(r) = p \cdot \exp(-i\omega_0 t) \int \frac{d^2 q_{\parallel}}{\pi} \cdot \exp(i \cdot q_{\parallel} \cdot r_{\parallel}) \cdot \exp(q_{\parallel} \cdot z) + c$$

bei der r_{\parallel} die Projektion des Abstandes des einfliegenden Elektrons auf die Oberfläche ist. In diesem auf das Elektron wirkenden Potential ist ebenso der zweidimensionale Wellenvektor \mathbf{q}_{\parallel} enthalten. Das Oberflächenpotential ist also abhängig von diesem zweidimensionalen Wellenvektor \mathbf{q}_{\parallel} . Wie in Gleichung (3.2.5) beschrieben bestimmt der Wellenvektorübertrag parallel zu Oberfläche den Energieverlust. Damit das Potential, das das Elektron in der Oberfläche sieht, der LAPLACE'schen Neutralitätsbedingung $\Delta V=0$ entspricht, kann gezeigt werden, dass das Potential invers mit der Komponente des parallelen Wellenvektors \mathbf{q}_{\parallel} ins Vakuum abfällt (3.2.8) [87Thi1].

$$(3.2.8) \quad I(q_{\parallel}) = 1/q_{\parallel}$$

Ein einfliegendes Elektron kann also nur in einem Abstand, in dem es das Oberflächenpotential „sieht“, mit diesem wechselwirken. Für einen großen Wellenvektorübertrag von q_{\parallel} muss das Elektron der Oberfläche sehr nahe kommen, um einen Energieverlust zu erleiden, wohingegen es bei einem nur sehr kleinen Wellenvektorübertrag weit entfernt von der Oberfläche den Streuprozess erleidet. Diese beiden Regime werden als Stoß- beziehungsweise Dipolstreuungsregime bezeichnet.

Diese beiden Arten der Streuung von Elektronen sind die wichtigsten Arten, die bei der Wechselwirkung von einfliegenden Elektronen mit der Probe auftreten. Ein dritter Streumechanismus ist die sogenannte Resonanzstreuung und wird später detaillierter beschrieben. Bei der Stoßstreuung findet der Wechselwirkungsprozess sehr nahe an der Oberfläche statt, so dass die Elektronen direkt an den Atomhüllen gestreut werden. Für eine genaue Beschreibung dieses Prozesses ist eine mikroskopische Theorie erforderlich. Eine Berechnung der erwarteten Intensitäten der Verlustsignale ist nur schwierig möglich. Mittels Quantenmechanik kann eine Streu- beziehungsweise Verlustwahrscheinlichkeit $\frac{dS_{\alpha}(k_i, K_s)}{d\Omega}$ für einen infinitesimalen Winkel(bereich) $d\Omega$ berechnet werden. Grundlegender Faktor bei Herleitung dieser Gleichung ist die sogenannte Streuamplitude $f(k_i, k_s, r)$ [80Ton1], [80Ton2], [X82Iba1].

Verlustwahrscheinlichkeit

Die Berechnung einer Verlustwahrscheinlichkeit für den Effekt der Dipolstreuung ist sowohl quantenmechanisch, als auch mit Hilfe der einfachen dielektrischen Theorie möglich. Hierbei wird der Festkörper als halbunendliches Kontinuum mit komplexer Dielektrizitätskonstante beschrieben [X91Hen1], [X80Rae1], [89Fin1], [X82Iba1]. Der Mechanismus der Dipolstreuung tritt nur für kleine Wellenvektorüberträge q_{\parallel} auf. Wie aus Gleichung (3.2.8) zu sehen, reicht dabei das durch das einfliegende Elektron produzierte Oberflächen-Potential weit ins Vakuum, wodurch eine Wechselwirkung des Elektrons mit diesem Potential weit entfernt von der Oberfläche stattfindet. Für die Dipolstreuung tritt die Wechselwirkung, die zum Energieverlust des Elektrons führt, nach Einsetzen in (3.2.8) bei charakteristischen Werten von ca. 20 nm vor der Oberfläche ein. (E_i : 12 eV, Θ_i : 60°, $\hbar\omega$: 90 meV (725 cm⁻¹)) Im Gegensatz dazu findet die Wechselwirkung bei Stoßstreuung bei ca. 0,1 nm Entfernung von der Oberfläche statt. (E_i : 60 eV, Θ_i : 60°, Θ_s : 45°) [02Grab1]. Ebenso kann gezeigt werden, dass die Winkelabweichung des Intensitätsmaximums des durch Dipolstreuung gestreuten Elektronenstrahles von der speigelnden Richtung nur um sehr kleine Werte ϑ nach Gleichung (3.2.9) abweicht.

$$(3.2.9) \quad \vartheta = \frac{\hbar\omega}{2E_i}$$

Bei im Allgemeinen beobachteten Verlustenergien von Schwingungszuständen ist ($\hbar\omega \ll E_i$) die Energie der angeregten Schwingung sehr viel kleiner als die Anregungsenergie. Somit dominiert bei Messungen in spiegelnder Geometrie der Mechanismus der Dipolstreuung. (ϑ : ca. $1,5 \cdot 10^{-3}$ °). Im Dipolstreuungsregime für kleine Streuwinkel ϑ kann q_{\parallel} näherungsweise bestimmt werden durch Gleichung (3.2.10) [X82Iba1].

$$(3.2.10) \quad q_{\parallel} \approx k_i \cdot \vartheta$$

Bei bekannter Elektronenprimärenergie und damit bekannter Elektronengeschwindigkeit kann die Zeit, die das Elektron zum Wechselwirken mit dem produzierten Oberflächenpotential hat, mit Gleichung (3.2.11) berechnet werden.

$$(3.2.11) \quad \Delta t = \frac{2l(\vec{q}_{\parallel})}{v_0} \approx \frac{2}{|\vec{k}_i| \vartheta_s v_0} = \frac{\hbar}{E_i \vartheta_s}$$

Nun können hier drei Bereiche der Wechselwirkungszeit unterschieden werden. Für sehr kurze Wechselwirkungszeiten ist $\Delta t \omega_0 \ll 1$ und der Winkel ϑ , unter dem die Elektronen weg von der spiegelnden Geometrie gestreut werden, sehr groß. Diese kurzen Wechselwirkungszeiten treten bei der Stoßstreuung auf, da dort das Oberflächenpotential, wie aus Gleichung (3.2.8) ersichtlich, nicht stark in das Vakuum reicht. Deshalb haben die Elektronen nur eine kurze Zeit für die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld übrig, da sie dann mit der Oberfläche kollidieren und reflektiert werden. Für diese kurzen Wechselwirkungszeiten, genauso wie für sehr lange Wechselwirkungszeiten im Falle $\Delta t \omega_0 \gg 1$ ist die Anregungswahrscheinlichkeit sehr gering. Die maximale Anregungswahrscheinlichkeit tritt auf im Falle: $\Delta t \omega_0 = 1$. Dies ist genau bei der Dipolstreuung der Fall. Die Elektronen haben genau genug Zeit, um mit den relativ weit ins Vakuum abfallenden Oberflächenpotential wechselzuwirken.

Für diesen dritten Fall ergibt sich Gleichung (3.2.12)

$$(3.2.12) \quad \vartheta = \frac{\hbar\omega}{E_i}$$

Eine genauere Betrachtung liefert Gleichung (3.2.9). Die durch Dipolstreuung erzeugten Verlustsignale sind stark in Richtung der spiegelnden Symmetrie fokussiert und haben die höchste Verlustwahrscheinlichkeit und somit auch die höchste Intensität im detektierten HREELS-Spektrum. Die geometrischen Bereiche, in denen die verschiedenen Streumechanismen, die Dipolstreuung und die Stoßstreuung hauptsächlich stattfinden, sind in Abbildung 3.2.4 (rechts) schematisch dargestellt.

Alle Messungen wurden in spiegelnder Geometrie durchgeführt. Der Einfallswinkel betrug 60° . Ebenso wurde der reflektierte Elektronenstrahl unter einem Winkel von 60° detektiert. Da in diesem Fall der Mechanismus der Dipolstreuung der dominierende Streumechanismus ist, soll eine theoretische Beschreibung der Verlustwahrscheinlichkeit eines Elektrons nach Stoßstreuung unterbleiben. Dies kann aber, wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt, prinzipiell mittels eines mikroskopischen Ansatzes berechnet werden. Die Streuwahrscheinlichkeit für eine

Schwingungsanregung ($\mathbf{q}_{II}\alpha$) in einem bestimmten Winkel $d\Omega$ von einem Bereich der Oberfläche A kann mit Gleichung (3.2.13) beschrieben werden [X82Iba1].

$$(3.2.13) \quad \frac{dS_{\alpha}(k_i, k_s)}{d\Omega} = \frac{mE_i \cos\theta_s}{2\pi^2\hbar^2 \cos\theta_i} A |M(k_i, k_s; q_{II}, \alpha)|^2$$

Ebenso kann eine Verlustwahrscheinlichkeit für den Mechanismus der Dipolstreuung mathematisch berechnet werden. Hierzu wird das Potential, das auf die einfliegenden Elektronen wirkt, in die Schrödingergleichung eingesetzt. Prinzipiell hat dieses die Form von Gleichung (3.2.7). Quantenmechanisch wird dieses Potential aber als Störung der Ladungsdichte des Festkörpers dargestellt. Diese störungstheoretische Berechnung führt dann zur sogenannten

Streueffizienz oder Streuwahrscheinlichkeit $\frac{dS^2}{d\Omega(\vec{k}_s)d\hbar\omega}$.

Bei dieser Betrachtung aber werden von generell vier möglichen Streumechanismen nur zwei hauptsächlich zum Streuprozess beitragende Prozesse berücksichtigt. Bei diesen beiden Prozessen wird das Elektron nur einmal an der Oberfläche reflektiert. Es erleidet aber den Energieverlust nur jeweils vor oder nach diesem Prozess. Als Resultat dieser Überlegungen ergibt sich Gleichung (3.2.14), wobei die Streuwahrscheinlichkeit in einem bestimmten Winkelbereich $d\Omega$ und einem bestimmten Energiebereich $d\hbar\omega$ angegeben wird [X93Lüt1], [75Mil1].

$$(3.2.14) \quad \frac{dS^2}{d\Omega(\vec{k}_s)d\hbar\omega} = \frac{2m^2 e^2 v_{\perp}^4}{\pi\hbar^5 \cos(\theta_i)} \left(\frac{k_s}{k_i} \right) \frac{|R_i|^2 g(q_{II}, \omega)}{[v_{\perp}^2 q_{II}^2 + (\omega - v_{II} q_{II})^2]^2}$$

Hierbei sind v_{II} sowie v_{\perp} die Geschwindigkeitskomponenten der Elektronen parallel und senkrecht zur Oberfläche. $|R_i|^2$ ist die auf den Primärstrahl normierte Intensität des reflektierten Strahles. Alle Faktoren dieser Gleichung bis auf den Faktor $g(q_{II}, \omega)$ sind durch die Streugeometrie bestimmt und bei gegebener Streugeometrie nicht variabel. Alle Informationen und Verlustsignale, die in den HREELS-Spektren bei spiegelnder Geometrie enthalten sind, sind im Faktor $g(q_{II}, \omega)$ enthalten und auf Ladungsdichteschwankungen an der Oberfläche zurückzuführen. Sowohl die Schwingungen von auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen als auch von Oberflächenschwingungen, den sogenannten Phononen, können mit diesem Faktor beschrieben werden. Eine Möglichkeit ist die Bestimmung dieses Faktors mit Hilfe der klassischen Dielektrizitätstheorie. Hierbei wird ein Festkörper als halbbunendliches Kontinuum mit einer komplexen Dielektrizitätskonstanten (DK) (3.2.15) beschrieben [X91Hen1], [X80Rae1], [89Fin1], [X82Iba1].

$$(3.2.15) \quad \epsilon_b(\omega, \vec{q}_{II}) = \epsilon_1(\omega, \vec{q}_{II}) + i\epsilon_2(\omega, \vec{q}_{II})$$

Die Dielektrizitätskonstante beschreibt die Fähigkeit eines Körpers, auf Ladungsfluktuationen zu reagieren. Mit der Wahl der Dielektrizitätskonstanten ϵ_b können Energieverluste für Anregungen an Metall- oder Isolatoroberflächen beschrieben werden. Es kann aber auch eine zweite Oberflächenschicht mit der Dicke d hinzugefügt werden. Für dieses Zweilagenn-Modell

wird eine zweite Dielektrizitätskonstante ϵ_s benötigt [03Guy1]. Mit diesem Zweilagigen-Modell können sowohl die Adsorption von Molekülen auf der Oberfläche als auch die Ceroxidfilme auf dem Pt(111)-Kristall beschrieben werden. Die Beschreibung der Streuwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Frequenz, also das gesamte HREELS-Spektrum, kann in einer mehr generalisierten Form als Gleichung (3.2.14) auch mit Gleichung (3.2.16) beschrieben werden, mit $P(\omega)$ als Anregungswahrscheinlichkeit [03Guy1], [71Luc1], [03Lam1]:

$$(3.2.16) \quad P_{cl}(\omega) = \frac{2}{\pi^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar v_{\perp}} \int_D \frac{q_{\parallel} v_{\perp}^3}{\left[(q_{\parallel} v_{\parallel} - \omega)^2 + (q_{\parallel} v_{\perp})^2 \right]^2} \text{Im} \left[g(\vec{q}_{\parallel}, \omega) \right] d^2 q_{\parallel}$$

wobei D die Wellenvektoren sind, die innerhalb des Akzeptanzwinkel Ω des Spektrometers gestreut werden. Der aus Gleichung (2.1.14) bekannte Faktor $g(q_{\parallel}, \omega)$ wird als Oberflächenantwortfunktion bezeichnet. Mit Hilfe der dielektrischen Theorie und der komplexen Dielektrizitätskonstante kann $g(q_{\parallel}, \omega)$ nach Gleichung (3.2.17) bestimmt werden,

$$(3.2.17) \quad g(\vec{q}_{\parallel}, \omega) = \frac{\xi(\vec{q}_{\parallel}, \omega) - 1}{\xi(\vec{q}_{\parallel}, \omega) + 1}$$

wobei $\xi(q_{\parallel}, \omega)$ die effektive oberflächendielektrische Funktion des Systems ist. Wenn diese oberflächendielektrische Funktion $\xi(q_{\parallel}, \omega)$ den Wert -1 hat, treten Pole in der Oberflächenantwortfunktion $g(q_{\parallel}, \omega)$ auf. Bei diesen Polen ist die Streuwahrscheinlichkeit maximal. Bei den HREELS-Spektren treten an diesen Stellen Verlustsignale auf. Für dicke isotrope Medien, Metalle oder dicke Isolatoroberflächen ist die Funktion $\xi(q_{\parallel}, \omega)$ gegeben durch die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_b(\omega)$. Dies vereinfacht Gleichung (3.2.16) stark. Allgemein aber für ein Mehrschichten System, auf das prinzipiell alle Oberflächen zurückgeführt werden können, ist $\xi(q_{\parallel}, \omega)$ gegeben durch (3.2.18),

$$(3.2.18) \quad \xi = a_1 - \frac{b_1^2}{a_1 + a_2 - \frac{b_2^2}{a_2 + \ddots}}$$

wobei a_j und b_j gegeben ist durch:

$$a_j = \epsilon_j(\omega) / \tanh(Qd_j)$$

$$b_j = \epsilon_j(\omega) / \tanh(Qd_j)$$

j nummeriert die einzelnen Schichten mit 1 als Startwert, d_j ist die Schichtdicke und ϵ_j die Dielektrizitätskonstante des Mediums der Schicht j .

Mehrlagige Systeme

Für ein System aus zwei Lagen, wie es für die Oxidfilme auf dem Pt(111)-Substrat der Fall ist, oder auch für auf den Oberflächen adsorbierte Moleküle vereinfacht sich Gleichung (3.2.18) zu (3.2.19)

$$(3.2.19) \quad \xi = \varepsilon_1(\omega) \frac{\varepsilon_1(\omega)/\tanh(Qd_1) + \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_2(\omega)/\tanh(Qd_1) + \varepsilon_1(\omega)}$$

Nach Einsetzen diese Gleichung in Gleichung (3.2.17) und Einsetzen der Gleichung (3.2.17) in Gleichung (3.2.16) ist prinzipiell eine Beschreibung des gesamten HREELS-Spektrums möglich, da sich die durchgeführten Messungen alle auf ein Zweilagensystem zurückführen lassen. In dieser Gesamtbetrachtung für die Dipolstreuung sind ebenfalls nur Einfachstreuprozesse berücksichtigt. Speziell bei den Messungen der Ceroxid-Phononen treten auch Mehrfach- oder Kombinationen von Verlustsignalen auf. Die Wahrscheinlichkeit für eine Mehrfachanregung folgt einer einfachen Poissonverteilung. (3.2.20) [96Fre1],

$$(3.2.20) \quad p_n = \frac{1}{n!} \exp(-P)$$

wobei P die Wahrscheinlichkeit für eine Einfachanregung ist. Weil die Intensität der durch Oxidphononen generierten Signale sehr hoch ist und damit auch ihre Anregungswahrscheinlichkeit, sind bei diesen phononischen Anregungen ebenfalls Mehrfachanregungssignale in den beobachteten HREELS-Spektren zu beobachten. Für die Adsorption von Molekülen kann diese Mehrfachanregung nicht beobachtet werden, da die Anregungswahrscheinlichkeit viel niedriger als die für Oxidphononen ist.

3.2.1 Phononen

Im folgenden Abschnitt wird die Benutzung der HREELS-Spektroskopie bei der Untersuchung von Oberflächenphononen näher beschrieben. Hierzu ist vorangehend eine Beschreibung von Gitterschwingungen und theoretischen Aspekten zu diesen Gitterschwingungen notwendig. Nach einem tieferen Verständnis der Phononen soll dies auf das untersuchte Ceroxid, speziell am Beispiel des CeO₂, ausgedehnt werden. Es kann gezeigt werden, dass mittels der Messungen der Oxidphononen eine qualitative Unterscheidung von verschiedenen Oxidspezies möglich ist und der Oxidationsgrad der Oxidfilme bestimmt werden kann. Desweiteren ist auch eine Bestimmung der Schichtdicke durch Messung dieser Phononen möglich [03Guy1].

Mit Phononen werden Gitterschwingungen, die in einem Festkörperkristall angeregt werden, bezeichnet [X83Kit1], [X05Ash1]. Genauso wie ein Photon die Quanteneinheit von Licht ist oder Plasmonen die Quanteneinheiten der Anregung des Elektronengases im Festkörper, so sind Phononen die Quanteneinheiten, die bei der Anregung von Festkörpergitterschwingungen

auftreten. Ist ω die Frequenz der Gitterschwingung so ist die Energie mit $E = \hbar\omega$ gegeben. Für die Berechnung von phononischen Anregungszuständen im Festkörperkristall wird der Festkörper als aufgebaut aus einem periodischen Gitter an Atomen verstanden. Diese Atome sind in diesem Modellbild durch Federn miteinander verbunden. Diese Federn repräsentieren die Bindung der Atome untereinander. Das Potential, das auf ein einzelnes Atom wirkt, kann in guter Näherung klassisch mittels des Masse-Feder-Schwingers betrachtet werden (3.2.21) [X83Kit1], [X94Tip],

$$(3.2.21) \quad m \frac{d^2 d}{dt^2} = -Dd$$

wobei D die Federkonstante ist, welche die Stärke der Bindung zwischen zwei Atomen beschreibt. Zur Beschreibung des kompletten Festkörper Kristalls muss prinzipiell nun über alle diese Bindungen zwischen den einzelnen Atomen summiert werden. Bei Berücksichtigung der Periodizität des Kristalls und einem Ansatz für die Zeitabhängigkeit der Auslenkung mit $\exp(-i\omega t)$ lässt sich die Differentialgleichung lösen und führt zu Gleichung (3.2.22),

$$(3.2.22) \quad \frac{\omega}{(4D/m)^{1/2}} = \left| \sin\left(\frac{1}{2} \vec{k}d\right) \right|$$

wobei \vec{k} der Wellenvektor ist und d die Gitterkonstante des Festkörpers. Diese Gleichung wird als Dispersionsrelation bezeichnet. Sie verknüpft die Anregungsenergie ω mit dem Wellenvektor \vec{k} . Für diesen einfachen Fall eines Festkörpergitters mit nur einer Atomsorte ergibt sich nach Gleichung (3.2.22) der in Abbildung 3.2.6 gezeigte Verlauf [X83Kit1].

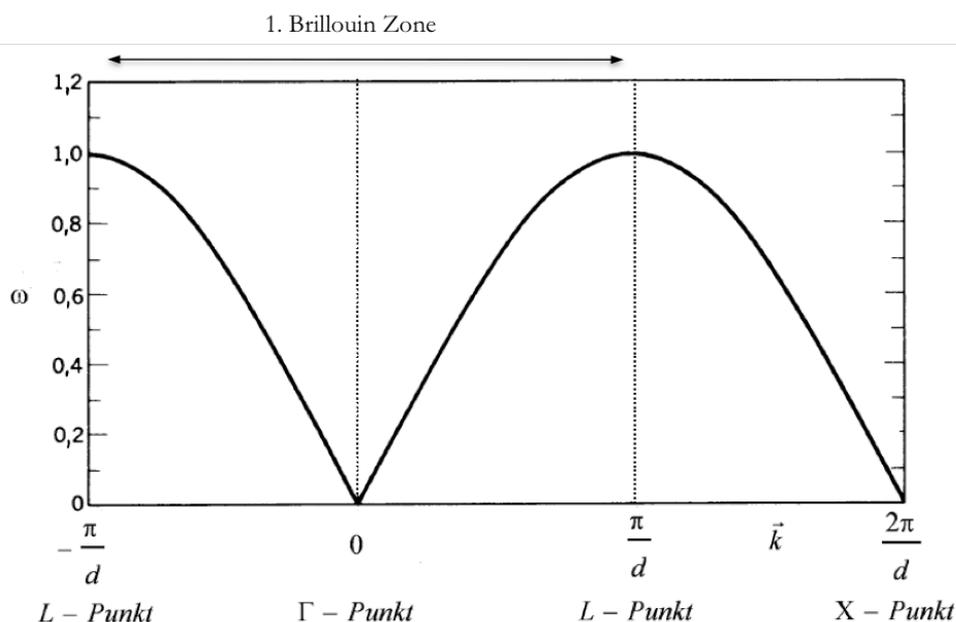


Abbildung 3.2.6: Dispersionsrelation eines Festkörpers mit einer Atomsorte und einem Atom in der Elementarzelle [X83Kit1].

Für einen dreidimensionalen Festkörper gibt es zu jedem Wellenvektor \mathbf{k} eine longitudinale und zwei transversale Schwingungen. Die Atome des Kristalls können im realen Raum entweder in Richtung des Wellenvektors (z-Richtung) schwingen oder senkrecht dazu in x- oder y-Richtung. Nur der Bereich der Wellenvektoren der Gitterschwingungen von $-\pi/d$ bis $+\pi/d$ hat eine physikalische Bedeutung. Dieser Bereich wird erste Brillouinzone des Kristalls genannt. Jeder Wert des Wellenvektors, der größer ist, lässt sich durch Subtraktion eines ganzzahligen Vielfachen von $2\pi/d$ in die erste Brillouinzone transferieren. Dispersionsrelationen der Phononen verhalten sich analog denen, wie sie auch für elektronische Zustände im Kristall bekannt sind. Für elektronische Zustände führen diese Dispersionsbeziehungen zu den bekannten Bandstrukturen. Jeder Wellenvektor, der charakteristisch für eine Schwingung der Atome im Festkörpergitter ist, ordnet dieser Schwingung eine Energie zu. Der Wellenvektor \mathbf{k} entspricht dem im vorangehenden Kapitel bereits eingeführten \mathbf{q}_{ii} , dem Wellenvektorübertrag parallel zur Oberfläche, der in den für die HREELS-Spektroskopie relevanten Gleichungen auftritt. Bei Einfall der Elektronen zur Anregung der Phononen des Festkörpers findet ein Wellenvektorübertrag \mathbf{q}_{\parallel} parallel zur Oberfläche statt. Der Wellenvektorübertrag in spiegelnder Geometrie parallel zur Oberfläche ist vernachlässigbar, weshalb in dieser spiegelnden Geometrie auch nur die Phononen am Γ -Punkt der Brillouinzone, dem sogenannten Zonenzentrum angeregt werden können. Um Dispersionsrelationen mittels HREELS-Spektroskopie zu vermessen, muss die experimentelle Geometrie, das heißt der Einfalls-, Ausfalls- sowie Probenwinkel verändert werden. Alle in dieser Arbeit erhaltenen Phononenspektren zeigen die Phononen der Ceroxide am Γ -Punkt.

Bei einem Kristallgitter mit zwei Atomsorten ergeben sich komplexere Dispersionsrelationen. So liefert mittels quantenmechanischer Rechnungen die Dispersionsrelation zwei Äste, wie sie in Abbildung 3.2.7a zu sehen sind. Diese beiden Äste werden als optischer und akustischer Phononenzweig bezeichnet [X83Kit1].

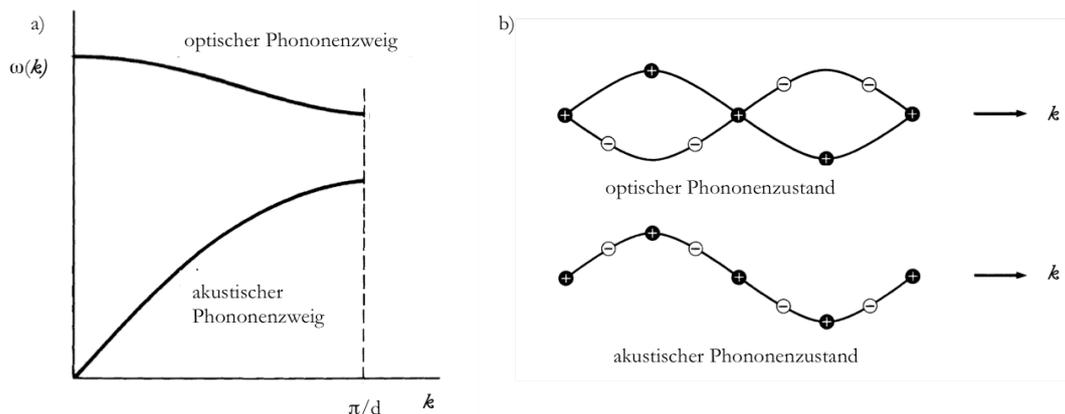


Abbildung 3.2.7: Dispersionsrelation für ein Kristallgitter mit zwei Atomsorten (links); optischer und akustischer Phononenzustand (rechts) [X83Kit1].

Der optische Phononenzustand hat im Brillouinzonezentrum die höhere Energie im Vergleich zum akustischen Phononenzweig. Während die Energie des optischen Zweigs mit steigendem Wellenvektor abnimmt, aber im Allgemeinen nur wenig vom Wellenvektor abhängt, nimmt die Energie des akustischen Phononenzweigs mit größerem Wellenvektor stark zu. Wie in Abbildung 3.2.7b zu sehen, resultieren die optischen Phononen aus einer gegenphasigen Schwingung der Atome, wohingegen die akustischen Phononen aus einer gleichphasigen Schwingung der beiden Atomsorten entstehen. Die optischen Phononen sind durch Elektronen oder Lichtwellen anregbar (vgl. Raman Streuung [01Spa1]), die akustischen Phononen sind ebenfalls durch Lichtwellen anregbar. Der Anregungsmechanismus ist in diesem Fall unter dem Begriff *BRILLOUIN*-Streuung bekannt. Die akustischen Phononen haben diesen Namen, weil sie der Form einer Schallwelle gleichen. Jeder dieser sowohl optischen als auch akustischen Phononenäste besteht ebenfalls aus jeweils drei Zuständen, die im Spezialfall eines zweiatomigen Festkörperkristalls entartet sind, jeweils einem longitudinalen Phonon und zwei transversalen Phononen. Diese werden als longitudinal-optische- (LO) transversal-optische- (TO) beziehungsweise longitudinal-akustische- (LA) sowie transversal-akustische- (TA) Phononen bezeichnet [X83Kit1]. Diese Phononenzweige sind nicht zwangsweise entartet, sodass für ein geordnetes Festkörperrgitter mit zwei Atomsorten maximal 6 Phononenzweige beobachtet werden können. Diese Betrachtung kann für einen Festkörperkristall mit n Atomen in der Elementarzelle verallgemeinert werden. Für n Atome gibt es n mögliche Phononenzweige, beziehungsweise Gitterschwingungen, also n mögliche verschiedene Schwingungen, wovon 3 akustische Phononenzweige sind sowie $3n-3$ optische Phononenzweige.

Phononenmoden der Ceroxide

In dieser Arbeit wurden phononische Messungen für ultradünne Ceroxid-Filme auf Pt(111)-Oberflächen mittel HREELS-Spektroskopie untersucht. Bevor zu einer Diskussion der tatsächlich beobachteten Phononenmoden der Ceroxide im HREELS übergegangen wird, müssen in einem ersten Schritt die verschiedenen Festkörper-Phononenmoden der verschiedenen möglichen bei dieser Arbeit auftretenden Ceroxide diskutiert werden. Für die verschiedenen Ceroxide, c-, h-Ce₂O₃, CeO₂, CeO_{2-x} werden verschiedene Anzahlen und Energien von Phononen in Abhängigkeit der Festkörperstruktur der Oxide erwartet [05Yam1]. In den durchgeführten Messungen hat sich aber herausgestellt, dass alle beobachteten Phononenmoden von der CeO₂-Struktur abgeleitet werden können. Phononen, die auf eine hexagonale h-Ce₂O₃- also Cr₂O₃- analoge Struktur zurückzuführen sind, wurden im Allgemeinen nicht beobachtet (nur sehr kleine Mengen nach der Oxidation der Pt_xCe-Oberflächenlegierungen bei 700 K). Auch die nicht vollständig oxidierten Ceroxid-Filme erweisen sich prinzipiell als systematische Nichtbesetzung der Sauerstoffpositionen des stöchiometrischen Ceroxides CeO₂. Somit können ebenfalls diese reduzierten Ceroxide, CeO_{2-x} und auch das kubische c-CeO₂ auf die CeO₂-Struktur zurückgeführt werden. Deshalb wird an

dieser Stelle nur auf eine systematische theoretische Beschreibung der Festkörperphononenmoden von CeO_2 eingegangen.

CeO_2 kristallisiert, wie in Abbildung 3.2.8 zu sehen ist, in der kubischen CaF_2 -Struktur, auch Fluoritstruktur genannt [X67Lax1].

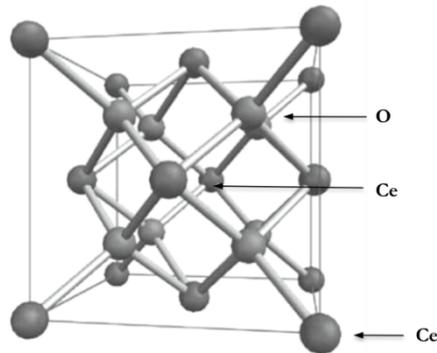


Abbildung 3.2.8: Die Einheitszelle der CeO_2 -Fluoritstruktur [01Sko1].

Die Ce-Atome sind in ABC-Reihenfolge gestapelt, wobei die Sauerstoffatome alle Tetraederlücken zwischen diesen Schichten aus Ce^{4+} -Ionen füllen. Dies führt zur charakteristischen CeO_2 -Stöchiometrie. Eine Einheitszelle besteht aus 4 Cer- sowie 8 Sauerstoffionen, also zusammen 12 Atomen. Es kann aber vereinfacht aus Symmetriegründen trotzdem (Reduzierung auf eine primitive Einheitszelle (3 Atome)) von einer Anzahl von 3 Atomen, wie es die Stöchiometrie vorgibt, für die Berechnung der Anzahl der Schwingungsmoden ausgegangen werden. Somit ergeben sich für die CeO_2 -Struktur $3 \times n = 3 \times 3 = 9$ verschiedene maximal mögliche Phononenmoden. Drei dieser Moden sind akustischen Moden, die verbleibenden 6 Moden optischen Phononenmoden zuzuordnen. Eine Symmetriebetrachtung liefert für die CeO_2 -Struktur (CaF_2) die Raumgruppe O_{5h} ($\text{Fm}\bar{3}m$). Eine Faktorgruppenanalyse ergibt eine Aufspaltung der Phononenmoden im Brillouinzonezentrum in drei jeweils dreifach entartete Moden der Symmetrieraße $2T_{2u} + T_{1g}$ [06Gür1]. Die T_{1g} -Mode ist Raman aktiv und kann einer optischen Phononenmode zugeordnet werden, wobei die beiden T_{2u} -Moden den drei entarteten akustischen Moden zugeordnet werden können sowie den infrarotaktiven optischen Moden. Polarisierungseffekte führen zu einer Aufhebung der Entartung dieser 3 T_{2u} -Moden, was zu einer LO-TO Aufspaltung führt, weshalb, wie in Abbildung 3.2.9 zu sehen, im Brillouinzonezentrum nicht drei sondern vier Phononenmoden erwartet werden.

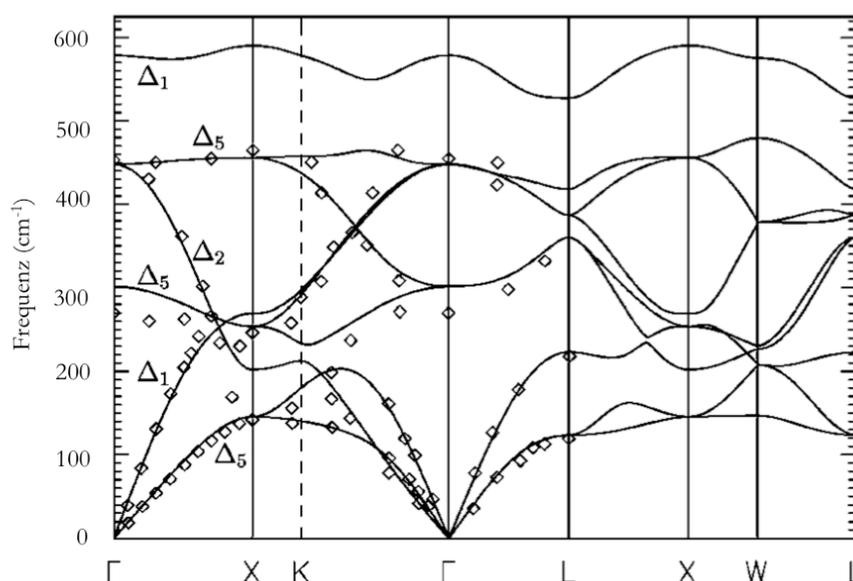


Abbildung 3.2.9: Die Dispersionsrelation des CeO₂. Die Phononenzweige des CeO₂ [06Gür1].

In Abbildung 3.2.9 ist die gesamte Dispersionsbeziehung der Phononen für einen stöchiometrischen CeO₂-Kristall zu sehen [06Gür1]. In Tabelle 3.2.3 sind die berechneten Daten für die Schwingungsfrequenzen (Phononen-Moden im Γ -Punkt ($\mathbf{k}=0$)) sowie die Dielektrizitätskonstanten für den CeO₂-Volumenkristall angegeben.

Tabelle 3.2.3: Die Phononenenergien des CeO₂ im Brilluionzonenzentrum aus [06Gür1].

	ϵ_{∞}	ϵ_0	ω_{TO} (cm ⁻¹)	ω_{LO} (cm ⁻¹)	ω_{O} (cm ⁻¹)
CeO ₂	6.23	23	301	579	464
			IR	IR	Raman

Mittels der durchgeführten HREELS-Experimente wurde ebenfalls durch ein entsprechendes experimentelles Setup im Γ -Punkt gemessen. Im Gegensatz zu den für den Volumenkristall typischen Phononen werden mit der HREELS-Methode nur sogenannte Oberflächen-Phononen detektiert. Diese Oberflächenphononen sind von FUCHS und KLEWER theoretisch vorausgesagt worden [65Fuc1], [85Har1] und erstmals mittels HREELS experimentell von IBACH nachgewiesen worden [70Iba1]. Sie werden demnach als FUCHS-KLEWER Phononen bezeichnet. Diese Oberflächenschwingungen treten bei Energien auf, an denen die Oberflächen Antwortfunktion $g(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega)$ aus Gleichung (3.2.17) Polstellen hat. Bei diesen Polstellen wird die Anregungswahrscheinlichkeit für eine Schwingungsmode, die mittels Gleichung (3.2.16) beschreiben wird, maximal. Bei dicken isotropen Medien, Metallen oder dicken

Isolatoroberflächen treten die Pole an der Stelle auf, an der die Dielektrizitätskonstante des Volumenfestkörpers Gleichung (3.2.23) genügt.

$$(3.2.23) \quad \epsilon(\omega_{FK}) = -1$$

Aus der Verlustwahrscheinlichkeitsgleichung (3.2.16) kann nun die Phononenfrequenz der Oberflächenphononen berechnet werden. Es ergibt sich zur Bestimmung der *FUCHS-KLIEWER* Phononenfrequenz für einen isotropen dicken Festkörper Gleichung (3.2.24).

$$(3.2.24) \quad \omega_{FK} = \sqrt{\frac{1 + \epsilon_{st}}{1 + \epsilon_{\infty}}} \omega_{TO}$$

Es kann die Frequenz des FK-Oberflächenphonons (ω_{FK}) bei bekannter statischer und dynamischer Dielektrizitätskonstante des Mediums direkt aus der Frequenz des transversal optischen Volumenphonons des entsprechenden Materials berechnet werden.

Somit ergibt sich für CeO_2 -Einkristalle bei Verwendung der in Tabelle 3.2.4 gegebenen Werte für die verschiedenen Parameter in Gleichung (3.2.24) eine FK-Phononenenergie von 557 cm^{-1} für das FK-Oberflächephonon bei idealen CeO_2 -Oberflächen. Bei Vergleich der HREELS-Spektren für verschiedene Ceroxid-Filme zeigt sich, dass das dominierende Phonon, welches in den Verlustspektren für ca. 7 Monolagen Dicke komplett geschlossene wohlstrukturierte CeO_2 -Filme zu beobachten ist, ein Phonon bei 570 cm^{-1} ist. Somit wird aus dem Vergleich der theoretischen Daten geschlossen, dass es sich bei Spektrum A in Abbildung 3.2.10 um das typische Phononenspektrum einer stöchiometrischen CeO_2 -Oberfläche handelt.

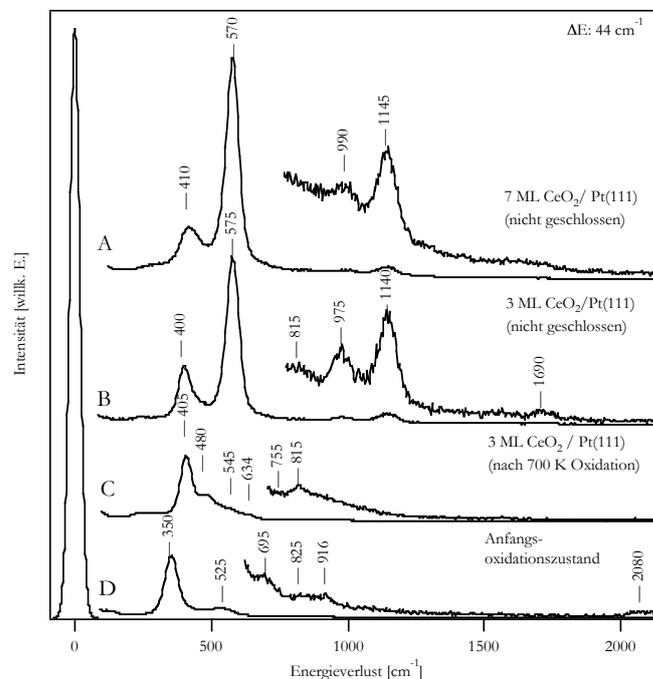


Abbildung 3.2.10: Charakteristische HREELS-Phononenspektren verschiedener Ceroxid-Phasen auf der Pt(111)-Oberfläche.

Dies kann ebenso durch einen Vergleich mit schon publizierten HREELS-Spektren für Untersuchungen an isostrukturellen CaF_2 -Oberflächen zweifelsfrei bestätigt werden. Es ist aber in den erhaltenen HREELS-Spektren auffällig, dass ein zusätzliches zweites Verlustsignal für die stöchiometrisch oxidierten CeO_2 -Filme charakteristisch ist. Dieses liegt im Bereich von 400 cm^{-1} und nimmt im Verhältnis zum Phononensignal bei ca. 570 cm^{-1} mit abnehmender Dicke der Ceroxid-Filme zu, welches bei einem Vergleich der Spektren A und B in Abbildung 3.2.10 zu beobachten ist. Dieses zweite Phonon ist ebenfalls einem FK-Phononenzustand zuzuordnen. Dieser zweite Phononenzustand ist für Systeme, die aus zwei Schichten bestehen, charakteristisch (hier CeO_2 auf $\text{Pt}(111)$) [03Guy1], [09Ess1], [X82Iba1]. Somit werden diese beiden Phononen dem sogenannten Oberflächen FK-Phonon bei ca. 570 cm^{-1} und dem sogenannten Grenzflächen FK-Phonon bei ca. 400 cm^{-1} zugeordnet. Dieses weitere Grenzflächenphonon wird ebenfalls für Zweischicht-Systeme zusätzlich vorausgesagt.

In die Oberflächenantwortfunktion $g(\mathbf{q}_{II}, \omega)$ aus Gleichung (3.2.17) muss anstelle der Dielektrizitätskonstante des isotropen Mediums für die Funktion $\xi(\mathbf{q}_{II}, \omega)$ die, wie bereits gezeigt, für ein Zweischichtsystem gültige Gleichung (3.2.19) eingesetzt werden. FK-Phononen treten hier ebenso bei Polstellen der Oberflächenantwortfunktion $g(\mathbf{q}_{II}, \omega)$ auf. Anstelle einer Polstelle hat die Funktion für ein Zweischichtsystem aber zwei Polstellen. Zusätzlich zu der Polstelle, die auftritt wenn die Bedingung (3.2.25) erfüllt ist,

$$(3.2.25) \quad \epsilon_1(\omega) = -1$$

tritt bei dieser Funktion eine Polstelle für die Bedingung (3.2.26)

$$(3.2.26) \quad \epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) = 0$$

auf. Die Phononenmoden, für die (3.2.25) erfüllt ist, werden als Oberflächen FK-Phononenmoden bezeichnet. Dies entspricht der typischen FK-Phononenmoden für einen CeO_2 -Einkristall. Der zweite FK-Phononenmode, der, wenn Bedingung (3.2.26) erfüllt ist, auftritt, wird als Grenzflächen FK-Phonon bezeichnet, da die Frequenz dieser Mode sowohl von der Oberflächenschicht, in dieser Arbeit Ceroxid, als auch von dem unter dieser Schicht sich befindenden Material, in diesem Fall $\text{Pt}(111)$, abhängt, da die Dielektrizitätskonstanten von beiden Medien bei dieser Mode eine Rolle spielen. Diese Grenzflächen FK-Mode nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab, wie es auch für die CeO_2 -Filme auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche zu beobachten ist. Für 3 ML dicke (aus CO-Titrationsexperimenten und AES-Messungen bestimmt) CeO_2 -Filme auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche beträgt das Verhältnis von Grenzflächen- zu Oberflächen-FK Mode 1:1,75, wobei es für 7 ML dicke CeO_2 -Filme auf $\text{Pt}(111)$ 1:2 beträgt. Für ca. 20 ML dicke CeO_2 -Filme, wie in verschiedenen Messungen beobachtet werden konnte, ist das Grenzflächenphonon nur noch als schlecht aufgelöste Schulter des Oberflächenphonons zu beobachten. Zum einen ist die Intensität dieses Phonons abhängig von der Schichtdicke des sich auf der Oberfläche befindenden Films (hier Ceroxid), zum anderen verändert sich auch die Frequenz der beiden Phononen mit steigender Schichtdicke, da in Gleichung (3.2.17) bei Einsetzen von, der für Zweischichtsysteme gültigen Gleichung (3.2.19), die Schichtdickeninformation, die in der Oberflächenantwortfunktion $g(\mathbf{q}_{II}, \omega)$ aus Gleichung (3.2.17) enthalten ist, mit eingeht. Es kann theoretisch gezeigt werden, dass sich die Frequenz des Grenzflächenphonons leicht erhöht, wohingegen die Wellenzahl des Oberflächenphonons leicht

abnimmt. Dieser Effekt ist in den Phononenspektren für 3 ML und 7 ML dicke CeO_2 -Filme auf der Pt(111)-Oberfläche ebenso zu beobachten. Die Wellenzahl des Grenzflächenphonons steigt von 400 cm^{-1} auf 410 cm^{-1} ; die Wellenzahl des Oberflächenphonons fällt mit steigender Schichtdicke von 575 cm^{-1} auf 570 cm^{-1} . So kann aufgrund dieser theoretischen Vorhersagen eine Zuordnung der hergestellten Ceroxid-Filme auf den Pt(111)-Oberflächen gemacht werden. Die theoretischen Voraussagen lassen auf einen stöchiometrisch oxidierten CeO_2 -Film für die Phononenspektren A und B in Abbildung 3.2.10 schließen. Es können also unter im späteren Teil der Arbeit näher charakterisierten Bedingungen komplett oxidierte CeO_2 -Filme auf der Pt(111)-Oberfläche hergestellt werden.

Desweiteren treten bei den verschiedenen in dieser Arbeit angewendeten Methoden zur Herstellung von Ceroxid-Filmen auf der Pt(111)-Oberfläche immer einige wenige charakteristische Phononenspektren auf, wie sie ebenfalls in der Abbildung in den Spektren A-D zu sehen sind. Diese sind prinzipiell alle auf eine CeO_2 -artige Struktur zurückzuführen. Die Oxidation zu verschiedenen Ceroxid-Filmen verläuft also immer über die kubische Ce_2O_3 -Struktur und nicht über eine hexagonale Ce_2O_3 -Oxidstruktur. Die kubische Struktur der reduzierten Ce_2O_3 -Filme kann immer auf die Struktur der stöchiometrischen CeO_2 -Struktur zurückgeführt werden. Eine symmetrische Besetzung mit Sauerstofffehlstellen führt zu dieser Ce_2O_3 -Struktur. Dass während des Wachstumsprozesses der Ceroxid-Filme prinzipiell keine hexagonale Ce_2O_3 -Struktur auftritt, wird aus dem Vergleich mit in der Literatur bekannten HREELS-Spektren für isostrukturelle Cr_2O_3 -Oberflächen geschlossen. Ebenso kann die Zuordnung der beobachteten Phononenmoden für die CeO_2 -Phase ebenso durch einen Vergleich der HREELS-Phononenspektren für das isostrukturelle CaF_2 auf einer Silizium(111)-Oberfläche geschehen. Die aus der Literatur bekannten verschiedenen mittels HREELS gemessenen Phononenspektren sind in Abbildung 3.2.11 dargestellt.

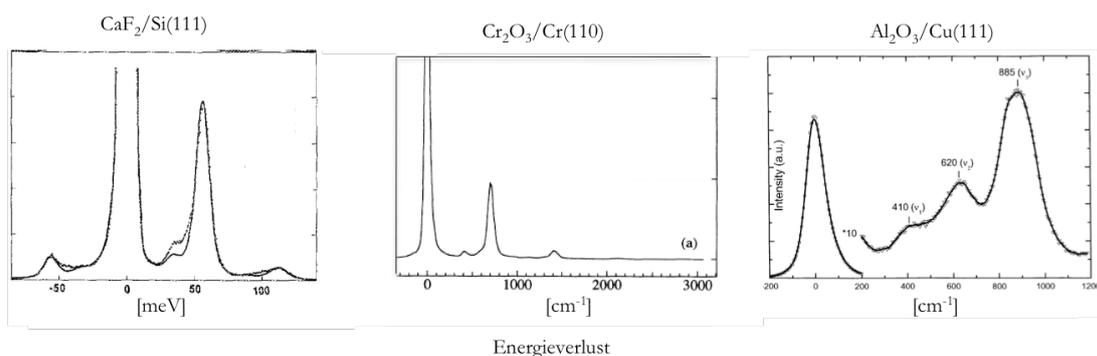


Abbildung 3.2.11: HREELS-Phononenspektren von $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ [03Guy1], $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(110)$ [02Ven1] sowie $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$ [02Jel1].

Für die $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche werden Oberflächen- und Grenzflächen-FK-Phononenmoden bei 257 cm^{-1} und 460 cm^{-1} beobachtet [90Lon1], [93Joc1]. Die im Vergleich zum CeO_2 niedrigeren Wellenzahlen werden auf eine, im Vergleich zur den Ca^{2+} - und F^{2-} -Ionen im CaF_2 , stärkere ionische Bindung zwischen den Ce^{4+} - und den O^{2-} -Ionen zurückgeführt. Für das dem hexagonalen Ce_2O_3 isostrukturellen Cr_2O_3 treten 3 charakteristische Phononensignale auf. Es ist

ein Signal bei 416 cm^{-1} , ein Signal bei 633 cm^{-1} sowie ein stark dominierendes Signal bei 713 cm^{-1} zu beobachten [02Wol1], [92Ven1]. Das Signal bei 416 cm^{-1} ist ebenso einem Grenzflächenphonon zuzuschreiben, da die Cr_2O_3 -Filme auf einer metallischen Chromoberfläche aufgewachsen sind, wohingegen die anderen beiden Phononensignale Oberflächenphononen zugeschrieben werden. Es treten hier zwei Phononen auf, da es in der Cr_2O_3 - und somit auch in der Ce_2O_3 -Struktur sowohl vierfach als auch sechsfach koordinierte Sauerstoffatome gibt. Wegen dieser beiden nichtäquivalenten Sauerstoffatome treten zwei Phononen, eines bei 633 cm^{-1} und eines bei 713 cm^{-1} , auf [02Jel1]. HREELS-Spektren mit 3 Einfachanregungs-Phononen treten bei den durchgeführten HREELS-Messungen an Ceroxid-Filmen prinzipiell nicht auf, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass alle diese Filme und auch während des Wachstums von Ceroxiden keine dem Cr_2O_3 isostrukturellen Ce_2O_3 -Strukturelemente enthält. Ebenso ist es beim Vergleich der HREELS-Phononespektren mit aus der Literatur bekannten HREELS-Messungen an Al_2O_3 -Filmen nicht möglich, ein Al_2O_3 -analoges Strukturelement zu finden [02Jel1]. Für Ce_2O_3 -Volumenkristalle ist eine solche Struktur zwar nicht stabil, aber kann für Oberflächen nicht generell ausgeschlossen werden. Mittels der in dieser Arbeit durchgeführten HREELS-Messungen kann aber gezeigt werden, dass ebenso, wie die hexagonale Ce_2O_3 -Struktur, eine Al_2O_3 -analoge Struktur auch während des Wachstums dieser Filme nicht auftritt. Auch bei den Al_2O_3 -Oxidfilmen sind die 3 charakteristischen Phononen auf das Grenzflächenphonon sowie zwei verschiedene Arten von Aluminiumatomen, oktaedrisch und tetraedisch koordiniert, zurückzuführen.

Zusätzlich zu den beobachteten FK-Grenzflächen- und Oberflächenphononen sind in den HREELS-Phononenspektren ebenfalls weitere Verlustsignale bei höheren Wellenzahlen zu beobachten. Diese sind entweder auf Mehrfach- oder einer Kombination aus zwei Phononenmoden zurückzuführen oder auf weitere an der Oxidoberfläche adsorbierte Moleküle wie CO (Spektrum D Abb. 3.2.10). Wie bereits gezeigt wurde, treten bei einer hohen Anregungswahrscheinlichkeit also sehr intensive Verlustsignalen diese Mehrfachverluste auf, deren Anregungswahrscheinlichkeit nach Gleichung (3.2.20) poissonverteilt ist, welches in den verschiedenen HREELS-Spektren in Abbildung (3.2.10) deutlich zu sehen ist. Während in Spektrum B für 3 Monolagen dicke CeO_2 -Filme auf Pt(111) das Grenzflächenphonon in Tabelle 3.2.4 mit A bezeichnet, bei 400 cm^{-1} und das Oberflächenphonon (in Tabelle 3.2.4 mit B bezeichnet) bei 575 cm^{-1} mit starker Intensität zu beobachten sind, haben die weiteren auf Mehrfachanregung zurückzuführenden Signale nur sehr schwache Intensität. So ist das Phonon bei 815 cm^{-1} der Mehrfachanregung von $2x A$ zuzuordnen, das Verlustsignal bei 975 cm^{-1} entspricht der Kombinationsanregung von $A+B$. Das auf Zweifachverlust von $2xB$ zurückzuführende Phonon ist bei 1140 cm^{-1} zu beobachten und schließlich wird das Signal bei 1690 cm^{-1} der $3xA$ Phononenmode zugeordnet. So können alle beobachteten Phononenmoden in den in dieser Arbeit erhaltenen HREELS-Phononenspektren zugeordnet werden. In Tabelle 3.2.4 ist eine solche Zuordnung sowie eine Zuordnung zu verschiedenen Ceroxidspezies dargestellt, wie sie anhand eines Vergleichs mit den bekannten HREELS-Spektren von CaF_2 , Cr_2O_3 und Al_2O_3 sowie den theoretischen Erwartungen gemacht werden kann. Die Zuordnung dieser Moden bezieht sich auf die Spektren in Abbildung 3.2.10.

Tabelle 3.2.4: Zuordnung der bei verschiedenen Ceroxid-Filmen auf der Pt(111)-Oberfläche beobachteten Phononen.

	Ce-O (cm ⁻¹)	Grenz- flächen FK- Mode A (cm ⁻¹)	Ober- flächen FK- Mode B (cm ⁻¹)	2x Ce- O (cm ⁻¹)	2xA (cm ⁻¹)	A+B (cm ⁻¹)	2xB (cm ⁻¹)	4xA (cm ⁻¹)	Pt-CO (cm ⁻¹)	Zuord- nung
Spek- trum (A)		410	570			990	1145			7 ML CeO ₂
Spek- trum (B)		400	575		815	975	1140	1690		3 ML CeO ₂
Spek- trum (C)		405	545		815					c-Ce ₂ O ₃
Spek- trum (C)		480, 634	815							h-Ce ₂ O ₃
Spek- trum (D)	350			695						Anfangs Oxida- tions- zustand Ce-O
Spek- trum (D)			525		825	916				c-CeO _{2-x}
Spek- trum (D)									2080	Pt-CO Streck- schwin- gung

Die Spektren A und B werden stöchiometrisch oxidierten CeO₂-Filmen auf der Pt(111)-Oberfläche zugeordnet, die einzelnen Schwingungszuordnungen sind in der Tabelle dargestellt. Unterschiede der beiden Spektren resultieren aus den unterschiedlichen Schichtdicken der Oxidfilme von 7 beziehungsweise 3 Monolagen auf der Pt(111)-Oberfläche. Spektren C und D sind weitere typische Phononenspektren, wie sie bei der Herstellung der Ceroxid-Filme auf der Pt(111)-Oberfläche nach verschiedenen Methoden beobachtet werden. Im Prinzip können die Phononenspektren bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zur Charakterisierung

der Qualität der hergestellten Ceroxid-Filme immer auf diese drei Spektren A, C und D zurückgeführt werden. Der in Spektrum D dominierende Verlust bei ca. 350 cm^{-1} ist charakteristisch für ein Anfangsstadium der Oxidation zu Ceroxiden und tritt bei den verschiedenen angewendeten Methoden immer für kleine Sauerstoffdosen auf. Dieser Zustand wird einer mehr lokalisierten Ce-O Schwingung zugeordnet. Zum einen sind in diesem Anfangsoxidationszustand die Ceroxid-Filme noch nicht so geordnet, dass auf eine Fernordnung, also auf ein Gitter zurückzuführende Gitterschwingungen, Phononen entstehen können, zum anderen ist die Wellenzahl von 350 cm^{-1} eine typische Energie, die bei der Sauerstoff-Metallbindung auftritt. Somit wird dieses Signal einer mehr lokalisierten Ce-O-artigen Schwingung zugeordnet. So liegt zum Beispiel die Schwingung von atomarem Sauerstoff auf der Pt(111)-Oberfläche bei ca. 380 cm^{-1} . In Spektrum D hingegen dominiert das Grenzflächenphonon das beobachtete HREELS-Spektrum. Ebenso sind des Weiteren noch verschiedene weniger intensive Verlustsignale auf der höherenergetischen Seite des Verlustsignals zu beobachten. Diese Signale können kleinen Anteilen an einer hexagonalen sowie kubischen Ce_2O_3 -Spezies zugeschrieben werden. Das Spektrum D ist typisch für die Oxidation von Pt_xCe -Oberflächenlegierungen bei 700 K. Nur bei sehr niedriger Oxidbedeckung unterhalb von 1 ML wird eine sehr gut geordnete Struktur erhalten, dickere Oxidfilme zeigen nur einen schlechten Ordnungszustand. So wird der dominierende Anteil des Grenzflächenphonons darauf zurückgeführt, dass die Ceroxid-Filme sehr dünn sind und prinzipiell nur aus einer Lage bestehen. Diese eine Lage hat dieselbe Struktur wie die Grenzfläche zwischen der Pt(111)-Oberfläche und dem CeO_2 -Film. Deshalb ist bei diesen sehr dünnen Oxidfilmen das Grenzflächenphonon dominierend. Die weiteren auf h- Ce_2O_3 sowie auf c- Ce_2O_3 zurückzuführenden Signale sind auf kleine Mengen Ceroxid, das in dickeren Lagen angeordnet aufwächst, zurückzuführen. Diese oxidische Phase hat wohl in ihrer Nahordnung eine c- Ce_2O_3 - sowie h- Ce_2O_3 -Struktur. So gibt es bei diesen Oxiden sowohl sechsfach koordinierte Sauerstoffatome als auch, wie sie bei der hexagonalen Ce_2O_3 Struktur auftreten, vierfach koordinierte Sauerstoffatome.

So können anhand der HREELS-Phononenspektren Informationen über das Wachstumsverhalten und die Struktur von Ceroxiden gemacht werden. Im Weiteren werden diese typischen HREELS-Phononenspektren als *Fingerprint*-Methode der verschiedenen Ceroxid-Spezies angewendet. Es kann also anhand der HREELS-Messungen ein Anfangsoxidationszustand von einem dünnen stöchiometrischen CeO_2 -Film, einem dicken stöchiometrischen CeO_2 -Film, einem nicht komplett stöchiometrisch oxidierten CeO_2 -Film, CeO_{2-x} und einem hexagonalen Ce_2O_3 -artigen Film unterschieden werden. Bei den durchgeführten Messungen ist auffällig, dass die Oxidation prinzipiell über einen kubischen Ce_2O_3 Zwischenzustand führt und nur sehr kleine Anteile von hexagonalen reduzierten Ceroxiden beobachtet werden. Die Oxidation über die kubische Struktur mündet auch einfacher in der stöchiometrischen CeO_2 -Struktur. Eine starke Umordnung, wie sie bei der h- Ce_2O_3 -Struktur vonstatten gehen muss, kann so verhindert werden. Die kubischen substöchiometrischen Ceroxide können alle durch Nichtbesetzung von Sauerstoffplätzen der stöchiometrischen Ceroxide beschrieben werden. Zum einen wurden die HREELS-Messungen als Methode für die Untersuchung von Oxiden und deren Strukturen als Fingerprintmethode verwendet, zum anderen wurden mittels HREELS-Spektroskopie auch die Schwingungen von

an den verschiedenen hergestellten Modelloberflächen adsorbierten Molekülen untersucht. Es können somit Adsorptionsgeometrien und Zerfallsprodukte auf den verschiedenen Oberflächen detektiert werden, die zu einem tieferen Verständnis in Bezug auf Molekül-Oberflächenwechselwirkungen sowie Reaktionsmechanismen, wie sie in katalytischen Prozessen wichtig sind, führen. Im folgenden Abschnitt soll die Anwendung der HREELS-Spektroskopie in Bezug auf die Untersuchung von an der Oberfläche adsorbierten Molekülen näher beleuchtet werden.

3.2.2 Schwingungsspektroskopie von Molekülen

Ebenso wie die Ceroxid-Filme, die auf der Pt(111)-Oberfläche hergestellt wurden, kann prinzipiell auch die Adsorption von Molekülen theoretisch im Zweischichten Modell verstanden werden. Die Verlustwahrscheinlichkeit für einen auftretenden Energieverlust im HREELS-Spektrum kann mit Gleichung (3.2.16) beschrieben werden. Aus dem Faktor $g(q_{II}, \omega)$ aus Gleichung (3.2.17) können alle Informationen für eine Schwingungsanregung von Molekülschwingungen, von auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen, erhalten werden [80Per1], [77Iba1], [88She1], [94Iba1]. Bei Adsorption von Molekülen an der Oberfläche sind nicht alle Schwingungen des Moleküls sichtbar. Für die in spiegelnder Geometrie durchgeführten Untersuchungen ist der Dipolstreuungsmechanismus der dominierende. Im Dipolstreuungsregime sind bei adsorbierten Molekülen prinzipiell nur Schwingungen, die eine merkliche Änderung des Dipolmomentes senkrecht zur Oberfläche mit sich bringen, anregbar. Nur diese, wie in Abbildung 3.2.5 zu sehen, können mit dem einfallenden Elektronenstrahl in Wechselwirkung treten, weil die einfallenden Elektronen mit der durch das Dipolmoment in der Oberfläche generierten Bildladung in Wechselwirkung treten können. Liegt hingegen das Dipolmoment der angeregten Schwingung parallel zur Oberfläche, kann diese Schwingung mittels HREELS-Spektroskopie nicht angeregt werden. Desweiteren gibt es für die Messung in spiegelnder Symmetrie noch weitere Einschränkungen für die Anregbarkeit von Molekülschwingungen. Gruppentheoretische Symmetriebetrachtungen zeigen, dass die Gleichung für die Verlustwahrscheinlichkeit gleich 0 wird, wenn die Schwingungen von an der Oberfläche adsorbierten Molekülen bestimmte Symmetrieeigenschaften mit sich bringen [06Ess], [X82Iba1]. So können nur Schwingungen des Moleküls angeregt werden, die totalsymmetrisch sind, das heißt, nur Schwingungen die zur irreduziblen Darstellung A_1 gehören. Ebenso lassen sich auch für die in spiegelnder Geometrie zu vernachlässigende Stoßstreuung Auswahlregeln für die Schwingungsanregung geben [88She1], [96She1]. So sind hier nur Moden anregbar, die antisymmetrisch zu einer in der Einfallssache liegenden Symmetrieebene, einer Symmetrieebene senkrecht zur Einfallsebene, sowie antisymmetrisch zu einer zweizähligen Drehachse sind. Somit reduziert sich die Anzahl der in spiegelnder Geometrie beobachtbaren Schwingungen auf die totalsymmetrischen, wobei aber weiterhin kleine Anteile an anderen Schwingungen, die die Auswahlregeln für den Stoßstreuungsmechanismus erfüllen, ebenfalls sichtbar sind.

Bei der Adsorption von mehratomigen Molekülen an Oberflächen treten schnell eine sehr große Anzahl an verschiedenen Schwingungsmoden auf, die die Spektren sehr schwierig interpretierbar machen. Zusätzlich zu diesen adsorbierten Molekülen in verschiedenen Adsorptionsgeometrien kann ebenfalls ein Zerfall dieser Moleküle auftreten, so dass zusätzlich zu den verschiedenen Adsorptionsgeometrien der einen Spezies noch zusätzlich adsorbierte Spezies mit jeweils weiteren verschiedenen möglichen Adsorptionsgeometrien beobachtet werden können. Im nächsten Abschnitt werden, nachdem für verschiedene Moleküle gezeigt wurde, wie schnell die beobachteten HREELS-Spektren sehr kompliziert werden, verschiedene Methoden bezüglich der Informationsgewinnung aus diesen HREELS-Spektren dargestellt.

Im einfachen Fall einer idealen hexagonalen Oberfläche, so wie es die in dieser Arbeit verwendete Pt(111)- oder auch CeO₂(111)-Oberfläche ist, gibt es schon für ein einatomiges Adsorbat prinzipiell (mindestens) drei verschiedene mögliche Adsorptionsplätze auf der Oberfläche, wie es in Abbildung 3.2.12 zu sehen ist.

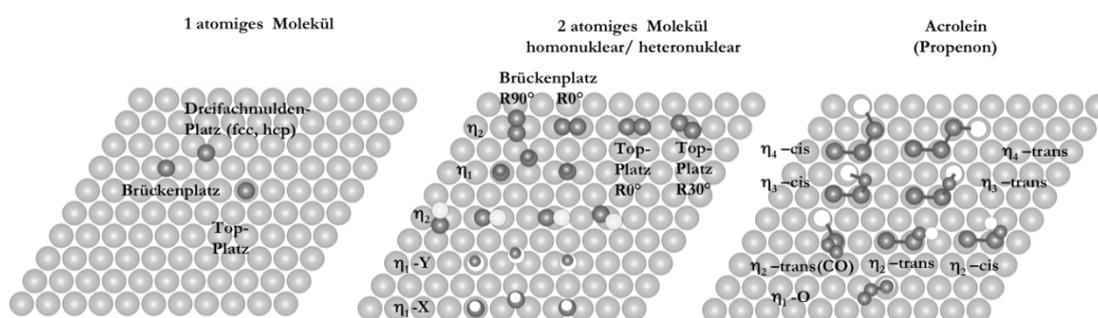


Abbildung 3.2.12: Verschiedene mögliche Adsorptionsplätze auf der hexagonalen Oberfläche für ein Atom, ein zwei-atomiges Molekül und Acrolein.

So kann dieses Atom auf Brückenplätzen, Dreifachmuldenplätzen oder genau auf einem Oberflächenatom den sogenannten Top-Plätzen adsorbieren. So werden selbst für den einfachen Fall bis zu drei verschiedene Schwingungsmoden erwartet. So adsorbiert Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb von 300 K atomar auf der Pt(111)-Oberfläche. Mittels HREELS-Spektroskopie konnte durch STEINIGNER gezeigt werden, dass nur ein Verlustsignal beobachtet wird [82Ste1], [82Ste2]. Dieses kann eine Adsorption des atomaren Sauerstoffs in einem Pt-Dreifachmuldenplatz erklären. Schon für ein zweiatomiges homonukleares Molekül, wie in Abbildung 3.2.12 b zu sehen, ergeben sich 7 mögliche Adsorptionsplätze. So sind für einen Brückenplatz zwei Adsorptionsmoden möglich. Einmal liegt die Molekülachse senkrecht zu den beiden Brückenoberflächenatomen, einmal hingegen in derselben Richtung wie diese Atome. Ebenso gibt es für die Adsorption in Top-Positionen zwei Möglichkeiten. Neben dieser planaren Adsorption auf der Oberfläche ist eine senkrechte Adsorption ebenso denkbar. Da jedes dieser 2-atomigen Moleküle jeweils $2n-5=1$ Schwingung hat sowie des Weiteren noch jeweils 3 frustrierte Translationen sowie 2 frustrierte Rotationen, können selbst für ein zweiatomiges Molekül bis zu $6 \times 7 = 42$ verschiedene Schwingungsmoden auftreten. Die Anzahl kann sich noch stärker erhöhen, wenn die Oberflächenatome verschiedene Mengen an Elektronen in die X-X Bindung des zweiatomigen Moleküls donieren (X-X, X-X⁻, X-X²⁻). Die Adsorption von Sauerstoff bei 90 K auf einer Pt(111)-Oberfläche soll hier als Beispiel für ein

homonukleares, zweiatomiges Molekül dienen. Es werden im HREELS, wie in Abbildung 3.2.13 zu sehen, drei Schwingungen bei 600 cm^{-1} , 680 cm^{-1} sowie 850 cm^{-1} beobachtet.

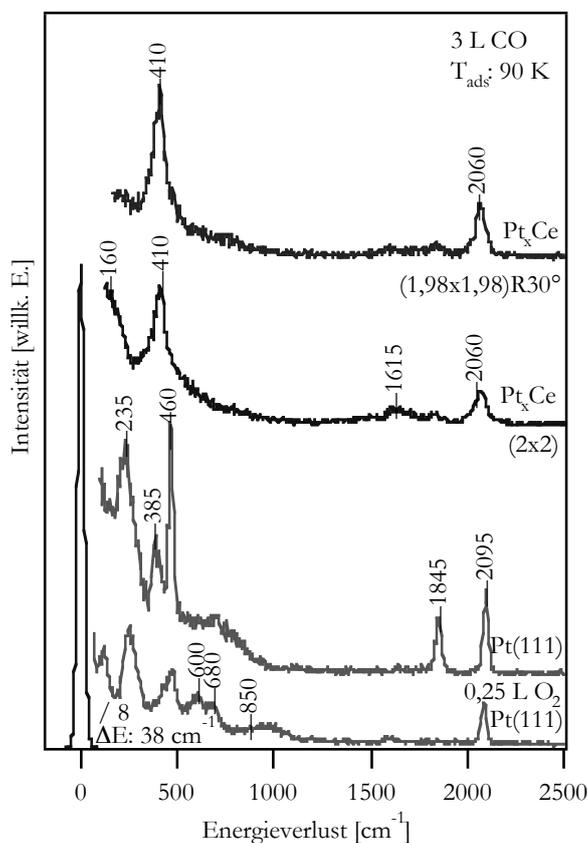


Abbildung 3.2.13: HREELS-Spektren der Sauerstoffadsorption auf der Pt(111)-Oberfläche sowie der CO Adsorption auf verschiedenen Oberflächen. Zuordnung der verschiedenen Spezies zu verschiedenen Adsorptionsplätzen. (Die /8 in der Abbildung bedeutet wie auch im Weiteren immer, dass der Primärpeak um den Faktor (hier 8) gestaucht wurde, mit ΔE ist die Auflösung des Primärstrahls angegeben)

Die weiteren Verlustsignale sind auf zusätzliche CO-Adsorption aus dem Kammerrestgas sowie auf Mehrfachverlustsignale zurückzuführen. Da es sich im gezeigten Spektrum um eine niedrige Sauerstoffbedeckung handelt, ist das Signal bei 850 cm^{-1} nur schwach intensiv. Dieses ist auf eine O_2 -Superoxospezies zurückzuführen, welche erst für höhere Bedeckungen stabil ist. So sind selbst neben den zwei O_2^{2-} -Peroxospezies auch eine Superoxospezies, O_2^- stabil, welches zu einer weiter erhöhten Anzahl an möglichen Adsorptionsplätzen führt. Dieses macht selbst für Sauerstoff eine Interpretation der Verlustsignale schwierig. Schon 1982 wurden die Signale bei 700 cm^{-1} und 875 cm^{-1} für hohe Bedeckungen (für niedrige Bedeckungen in der Abbildung entspricht dies den Signalen bei 600 cm^{-1} und 680 cm^{-1}) zwei verschiedenen O_2^{2-} -Peroxospezies in Top-Position und in Brücken-Position auf der Pt(111)-Oberfläche zugeordnet [82Ste1], [82Ste2]. Erst Rechnungen konnten 1997 zeigen [97Eic1], dass diese beiden Verlustsignale auf in Brücken sowie in Dreifachmuldenplätzen gebundene O_2^{2-} -Peroxospezies zurückzuführen sind, welche zusätzlich noch verkippt und teilweise nicht symmetrisch auf diesen

Adsorptionsplätzen adsorbiert sind. Für ein zweiatomiges, heteronukleares Molekül ergeben sich noch mehr verschiedene mögliche Verlustsignale. Oft aber treten nur sehr wenige dieser Adsorptionsgeometrien tatsächlich auf, so dass sich die beobachteten HREELS-Spektren stark vereinfachen. Es lassen sich viele Möglichkeiten durch einen Vergleich mit bekannten metallorganischen Verbindungen oder durch Elimination einiger Spezies allein durch chemische Intuition und energetische Betrachtungen ausschließen. So konnte schon in den frühen 80er Jahren eine Adsorptionsgeometrie von CO auf den meisten Edelmetallen und auch der Pt(111)-Oberfläche als Pt-CO gedeutet werden, welches erst spätere theoretische Rechnungen bestätigten [X82Iba1]. So machten ein Pt-OC oder ein Pt-CO-Pt Adsorptionsmode bei Vergleich mit bekannten Verbindungen keinen Sinn. So wurden für die in dieser Arbeit für die Acroleinadsorption durchgeführten Untersuchungen nur die in Abbildung 3.2.12c dargestellten Adsorptionsgeometrien berücksichtigt. Auf diese verschiedenen 8 Adsorptionsgeometrien lassen sich alle Beobachtungen zurückführen.

Anhand der charakteristischen Schwingungen nach Adsorption von Molekülen an der Oberfläche kann nicht nur eine Aussage über die Adsorptionsgeometrie gemacht werden. Diese Moleküle können umgekehrt auch die Oberfläche und deren elektronische Eigenschaften näher charakterisieren. So hat sich zum Beispiel gezeigt, dass die Schwingung der OF-X Bindung die Oberfläche charakterisieren kann. So wird zum Beispiel CO routinemäßig in der Oberflächenforschung als Sondenmolekül für die Charakterisierung der Oberflächen benutzt. Wie es in Kapitel 3.1 für die TDS-Spektroskopie schon gezeigt wurde, ist dieses Molekül auch für die HREELS-Spektroskopie von großer Bedeutung. So kann in Kombination mit den anderen in dieser Arbeit verwendeten Methoden gezeigt werden, dass die Pt_xCe-Oberflächelegierungen alle dieselbe Pt-Terminierung aufweisen. Im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche hingegen scheint aus elektronischen Gründen die Adsorption an Brückenplätzen ungünstig. Sie wird deshalb im HREELS nicht beobachtet. So ist in Abbildung 3.2.13 der Vergleich der CO Adsorption an der reinen Pt(111)-Oberfläche mit der CO Adsorption an zwei verschiedenen Pt_xCe-Legierungsoberflächen dargestellt.

Auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert CO in Top- und Brücken-Position, welches die Verlustsignale bei 2095 cm⁻¹ und 1845 cm⁻¹ für die C-O Streckschwingung sowie die Signale bei 460 cm⁻¹ und 385 cm⁻¹ für die Pt-C Streckschwingung zeigen. Für die verschiedenen Pt_xCe-Oberflächenlegierungen ist jeweils ein auf die C-O und Pt-C Streckschwingung zurückzuführendes Signal bei 2060 cm⁻¹ und 410 cm⁻¹ zu beobachten. Dies führt zu der Schlussfolgerung einer Pt-Terminierung der Legierungsoberflächen. CO adsorbiert allerdings auf diesen Legierungsoberflächen nur in Top-Positionen und nicht in Brückenpositionen. Des Weiteren ist zum Beispiel für die Pt_xCe(2x2)-Legierung ein weiteres Signal bei 1656 cm⁻¹ zu beobachten, welches bei Vergleich mit der Literatur auf Pt-Stufenkanten zurückzuführen ist. Die (2x2)-Legierung haben also eine nicht so gute Oberflächenqualität.

Neben der Charakterisierung der verschiedenen Oberflächen wird die HREELS-Spektroskopie auch eingesetzt, um verschiedene Molekülspezies und Adsorptionsgeometrien auf der Oberfläche zur Aufklärung von Reaktionswegen in Bezug auf die Katalyse zu charakterisieren. Wie bereits dargestellt, sind in den HREELS-Spektren von mehratomigen Molekülen oft so viele Verlustsignale zu beobachten, dass eine Zuordnung zu verschiedenen Spezies oder

Adsorptionsgeometrien nur sehr schwer möglich ist. Hierzu haben sich zwei Methoden und auch die Kombination dieser beiden Methoden bewährt. Zum einen können Aussagen zu Molekülspezies und Verzerrungen der Molekülgeometrien auf den Oberflächen durch Vergleich mit Schwingungsspektren bekannter Moleküle getroffen werden. Zum anderen können die erhaltenen HREELS-Spektren mit verschiedenen theoretisch simulierten HREELS-Spektren verglichen werden. Diese HREELS-Spektren können mittels quantenmechanischer Rechnungen für verschiedene Adsorptionsgeometrien und für verschiedene Molekülspezies berechnet werden [06Hau1], [04Lof1]. Die beobachteten HREELS-Spektren entsprechen somit einer Überlagerung aus diesen berechneten HREELS-Spektren für verschiedene Molekülspezies.

So zeigt es sich, dass verschiedene Energiebereiche für verschiedene funktionelle Gruppen (FG) des Moleküls charakteristisch sind. Durch Zuordnung einzelner Verlustsignale zu diesen funktionellen Gruppen kann oft ein erster Einblick in die Adsorptionsgeometrie oder die auf der Oberfläche vorhandenen Spezies gewonnen werden. Verschiedene, in dieser Arbeit auftretende, charakteristische Gruppenschwingungen sind in Tabelle 3.2.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.2.5: Typische Verlustenergien verschiedener funktioneller Gruppen.

Energie [cm^{-1}]	Charakteristische Gruppenschwingungen	Molekülklasse
1850-1600	ν (C=O)	Carbonyl-Verbindungen
1675-1630	ν (C=C)	Olefine
3600-3200	ν (OH)	Alkohole, Phenole
3100-3000	ν (=C-H)	Aromaten, Olefine
3000-2800	ν (CH)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2960, 2870	ν (CH ₃)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2925, 2850	ν (CH ₂)	gesättigte Kohlenwasserstoffe

So liegen die typischen Schwingungsenergien für die (C=O) Streckschwingung bei Aldehyden oder Ketonen im Bereich von 1850 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} . Ebenso kann eine Unterscheidung der verschiedenen Wasserstoffverlustsignale gemacht werden. So sind im Allgemeinen auf Wasserstoff Streckschwingungen, von an sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome zurückzuführende Signale bei 3000 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} zu finden. Im Vergleich dazu sind von Wasserstoffstreckschwingungen generierte Signale von Wasserstoffatomen, die an ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom gebunden sind, im Bereich von 2850 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} , also unterhalb von 3000 cm^{-1} , zu beobachten. So können die charakteristischen Gruppenschwingungen zur Deutung der gewonnenen HREELS-Spektren schon allein gute Dienste leisten, wenn keine theoretischen Rechnungen vorhanden sind oder aber erst recht in Kombination mit diesen. Für die Benennung der Schwingungsmoden haben sich verschiedene

Bezeichnungen oder Symbole eingebürgert. Diese sind in Tabelle 3.2.6 dargestellt und werden in dieser Arbeit bei der Bezeichnung der Schwingungen benutzt.

Tabelle 3.2.6: Benennung der Schwingungen.

Symbol	Bezeichnung der Schwingungsform
γ	Deformationsschwingung aus der Ebene
γ	Deformationsschwingung
ρ	Rocking-Schwingung
ν	Streckschwingung
τ	Torsions- bzw. Twisting-Schwingung
ω	Wagging-Schwingung

So wird zum Beispiel eine Streckschwingung mit ν bezeichnet, während eine Deformationsschwingung mit γ bezeichnet wird.

Für eine Interpretation der HREELS-Spektren und eine Zuordnung der verschiedenen Moden werden heute oft theoretisch simulierte HREELS-Spektren herangezogen. Ein Vergleich mit den experimentellen HREELS-Spektren kann eine eindeutige Zuordnung der verschiedenen auf der Oberfläche vorhandenen adsorbierten Spezies bringen, was anders nur sehr schwierig möglich ist. Die Zersetzung von organischen Molekülen, zum Beispiel auf der Pt(111)-Oberfläche, führt zu vielen verschiedenen Zwischenprodukten. Durch eine Zuordnung dieser verschiedenen Spezies mittels HREELS können Informationen über den Zersetzungsmechanismus erhalten werden. Es werden zwar nur die stabilen Zwischenprodukte auf der Oberfläche beobachtet, diese ergeben aber nur eine begrenzte Anzahl an sinnvollen möglichen Zersetzungsmechanismen, welche dann meist auf einen am wahrscheinlichsten stattfindenden Zersetzungsmechanismus eingegrenzt werden können. So ist in Abbildung 3.2.14 der Vergleich von berechneten HREELS-Spektren von Ethylidin, Propylidin, dem bekannten HREELS-Spektrum für CO mit dem HREELS-Spektrum der Zersetzung einer Monolage Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche nach Erhitzen auf 360 K dargestellt.

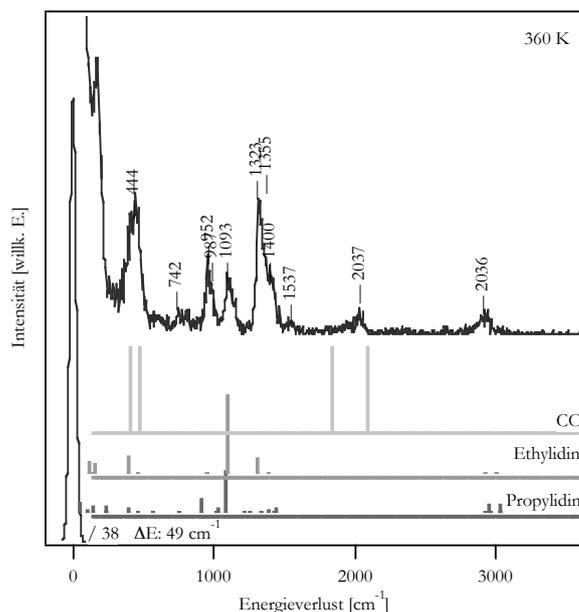


Abbildung 3.2.14: Zuordnung der in den HREELS-Spektren beobachteten Verlustsignale durch Vergleich mit den berechneten [06Hau1] Schwingungsspektren.

Bei Vergleich dieser berechneten Spektren können CO-, Ethylidin- sowie Propylidin-Oberflächenspezies eindeutig unterschieden werden. Es standen für diese Arbeit eine ganze Reihe simulierter HREELS-Spektren für organische Molekülfragmente auf der Pt(111)-Oberfläche zur Verfügung. Diese wurden von HAUBRICH mittels DFT-Rechnungen bestimmt [06Hau1]. Ein Vergleich dieser verschiedenen Spektren kann zu einer eindeutigen Zuordnung der Oberflächenspezies auf der Pt(111)-Oberfläche führen. So wurde eine Zersetzung von Acrolein durch bereits vorhandene Veröffentlichungen von ZAERA's Gruppe zu Ethylidin und CO-Spezies erwartet [99Jes1]. Durch diese vergleichende Auswertung der HREELS-Spektren mittels der zur Verfügung stehenden simulierten HREELS-Spektren aber konnte eindeutig gezeigt werden, dass ebenso eine Propylidinspezies auf der Oberfläche vorhanden ist. Dies ist, wie in Abbildung 3.2.14 dargestellt, mit zwei charakteristischen zusätzlichen Verlustsignalen bei 742 cm^{-1} und 1537 cm^{-1} zu belegen. In diesem Energiebereich werden für eine Oberflächen-Ethylidinspezies keine Verlustsignale erwartet. Für eine Propylidinoberflächenspezies hingegen lassen die Rechnungen in diesen Energiebereichen jeweils ein Signal erwarten. Sowohl dieser Vergleich, als auch der Vergleich mit den HREELS-Spektren einer nur mit einer Ethylidinspezies alleine belegten Oberfläche, wie sie nach der Zersetzung von Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche entsteht [06Ess1], lassen keine Zweifel an einer zusätzlichen Oberflächenpropylidinspezies.

Für eine Bestimmung der auf der Oberfläche tatsächlich vorhandenen Molekülspezies ist es jedoch nicht zwingend erforderlich, wirklich alle Schwingungsmoden zuordnen zu können. So können zum Beispiel die verschiedenen Adsorptionsgeometrien von Acrolein, wie sie in Abbildung 3.2.13 zu sehen sind, oft auch anhand weniger charakteristischer Schwingungen unterschieden werden. Für die verschiedenen Acroleinspezies sind die erwarteten

Verlustenergien der verschiedenen Schwingungen von *LOFFREDA* theoretisch berechnet worden [04Lof1]. Die Energien dieser verschiedenen Spezies sind in Abbildung 3.2.15 dargestellt.

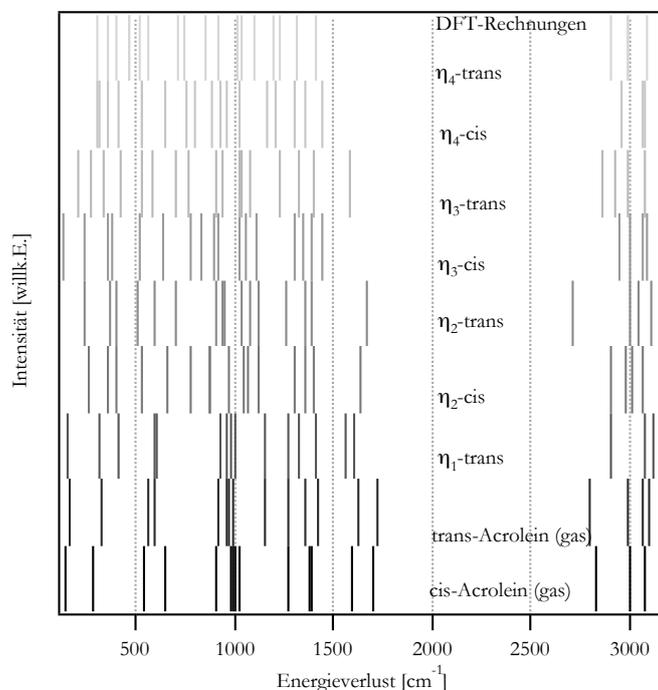


Abbildung 3.2.15: Berechnete Verlustenergien der verschiedenen Acroleinspezies [04Lof1].

Die verschiedenen erwarteten Schwingungsspektren können als *Fingerprint* für verschiedene Adsorptionsgeometrien und verschiedene Verzerrungen der Acroleinmoleküle verwendet werden. So sind zum Beispiel für Acrolein in der Gasphase immer zwei Schwingungen bei ca. 1700 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} zu beobachten, welche auf die C=O, beziehungsweise die C=C - Streckschwingung zurückzuführen sind. Bei beiden möglichen η_2 Konformationen sowie bei der η_3 -trans Konformation hingegen ist in diesem Bereich nur jeweils ein Verlustsignal zu beobachten (bei ca. 1500 cm^{-1} - 1600 cm^{-1}). Dieses ist auf die C=O Streckschwingung zurückzuführen. Das Signal der C=C Streckschwingung ist jeweils durch Elektronentransfer von der Oberfläche in die C=C Bindung zu niedrigeren Energien zu ca. 1100 cm^{-1} verschoben. Für die η_1 Konformation, bei der Acrolein nur über die Sauerstofffunktionalität an die Oberfläche gebunden ist, bleibt die C=C Streckschwingung analog dem des Gasphasen Acroleins bei ca. 1600 cm^{-1} , wohingegen durch die Oberflächen-O Wechselwirkung der auf die C=O Streckschwingung zurückzuführende Verlust bei nun 1500 cm^{-1} zu beobachten ist. Für die stärker mit der Oberfläche wechselwirkenden Acrolein Konformation η_3 -cis und die beiden η_4 -Konformationen hingegen ist kein Signal mehr oberhalb von 1400 cm^{-1} zu beobachten. Durch die starke Molekül-Substratwechselwirkung werden die Energien der C=O und C=C Schwingung von 1400 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} verschoben. Ebenso ist eine Unterscheidung der verschiedenen Konformationen im Bereich zwischen 600 cm^{-1} und 800 cm^{-1} möglich. Durch diese charakteristischen Änderungen der Vibrationsenergien der verschiedenen Geometrien ist es ebenso möglich, eine grobe Aussage für die behandelten metallischen Cer-Filme sowie

Ceroxid-Oberfläche zu machen. Es treten auf allen diesen Oberflächen charakteristische Verzerrungen des Acrolein Moleküls auf, die mit einer Verzerrung des Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche vergleichbar sind. So können die berechneten Spektren auch für verschiedene andere Moleküle zu einer groben Information der Molekül-Substratwechselwirkung auch auf den anderen in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen führen. Wenn zum Beispiel, wie in dieser Arbeit beim Acrolein, eine Oberflächen-O-Wechselwirkung dominiert, so wird erwartet, dass sich die C-O Vibrationsenergie durch diese Wechselwirkung erniedrigt.

Mit den mittels HREELS-Spektroskopie gewonnenen Vibrationsspektren der Moleküle können zum einen die verschiedenen untersuchten Oberflächen bezüglich ihrer verschiedenen elektronischen Eigenschaften und Terminierungen charakterisiert werden, zum anderen können Informationen über verschiedene Konformationen und Zersetzungsprodukte auf den verschiedenen Oberflächen zu einem tieferen Verständnis der katalytischen Eigenschaften der Oberflächen und der Zersetzungs- und Reaktionsmechanismen der Moleküle führen. So sind in dieser Arbeit verschiedene Moleküle wie CO, Benzol, Ethen und Acrolein zum Vergleich der verschiedenen Oberflächen in Bezug auf die elektronischen und strukturellen Eigenschaften benutzt worden und gleichzeitig, um die Zersetzungsmechanismen dieser Moleküle auf diesen verschiedenen Oberflächen anhand ihrer Zersetzungsprodukte in Bezug auf die katalytische Aktivität der Oberflächen aufzuklären. Dies ist exemplarisch in Abbildung 3.2.16 dargestellt.

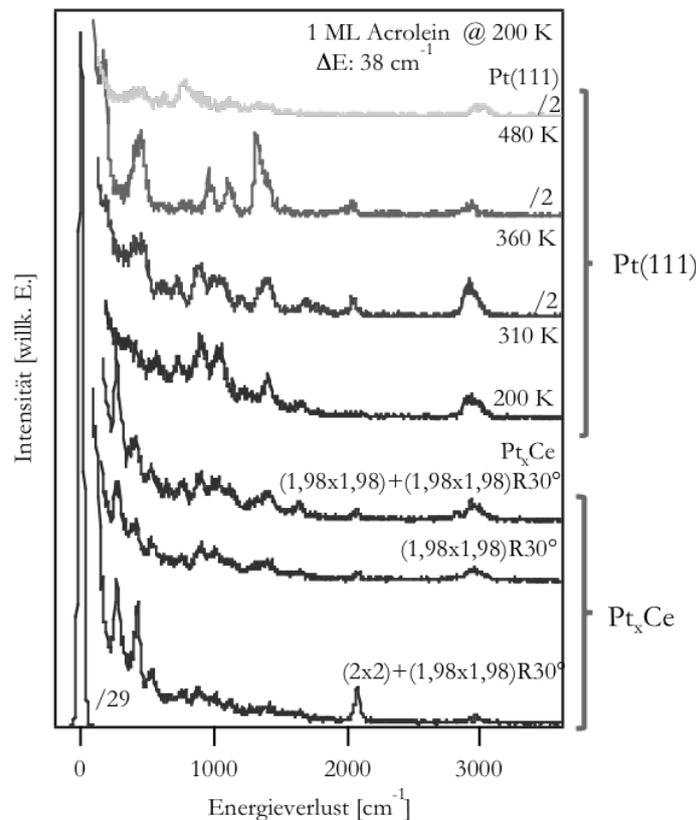


Abbildung 3.2.16: HREELS-Spektren der Acroleinadsorption auf den Pt_xCe -Legierungsphasen und der Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche.

Es ist zu erkennen, dass die erhaltenen HREELS-Spektren für jeweils eine Monolage Acrolein auf den verschiedenen Pt_xCe -LegierungsOberflächen und auch auf der Pt(111)-Oberfläche nur sehr geringe Unterschiede aufweisen. Es konnte somit durch Vergleich mit den DFT-Daten, wie es später gezeigt wird, jeweils dieselbe Adsorptionsgeometrie von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche wie auf den Pt_xCe -Oberflächen zugeordnet werden. Trotz dieser prinzipiell gleichen Adsorptionsgeometrie findet auf dem Pt(111) eine Zersetzung statt, wohingegen diese auf den Pt_xCe -LegierungsOberflächen unterbleibt. Die Zersetzung ist ebenfalls anhand der HREELS-Spektren in Abbildung 3.2.16 zu sehen. Eine Zuordnung der verschiedenen Zersetzungsprodukte auf der Oberfläche kann in dieser Arbeit ebenfalls gemacht werden.

3.2.3 Phononen und Molekülschwingungen

Nach Adsorption von verschiedenen Molekülen auf den Ceroxid-Oberflächen dominieren die sehr starken Phononensignale die HREELS-Spektren. Es ist nur sehr schwierig, mögliche verschiedene Signale von den an den Oxiden adsorbierten Molekülen zu beobachten, da die resultierenden Verlustsignale sehr schwach sind. Dies ist zum einen in der starken Ionizität der Oxide begründet, die zu starken Wechselwirkungen mit den einfallenden Elektronen führen sowie, zum anderen in der Eindringtiefe von Elektronen, wie bereits dargestellt, die an Oxidoberflächen im Bereich von 6 Monolagen liegt [79Sea1]. Da nun aber Moleküle nur im Monolagenbereich untersucht worden sind, führt dies zu einer noch stärkeren Dominanz der Phononensignale. Dies ist in Abbildung 3.2.17 zu sehen.

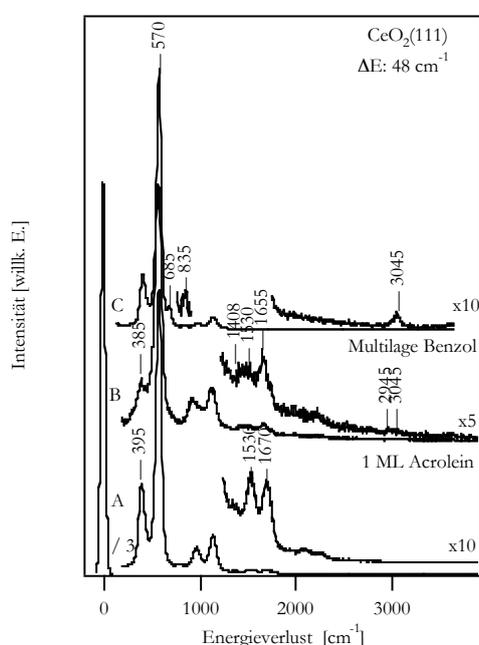


Abbildung 3.2.17: HREELS-Spektren der Benzolmultilage sowie der Acroleinmonolage auf der $CeO_2(111)$ -Oberfläche.

In Spektrum A ist das HREELS-Phononenspektrum der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche dargestellt, während in Spektrum B und C jeweils eine Monolage Acrolein adsorbiert wurde (B) beziehungsweise ein mehrere Monolagen (ca. 5 ML) dicker Benzolfilm. Selbst für diesen Benzolfilm sind nur einige wenige Verlustsignale im HREELS-Spektrum zu beobachten. Die vom Benzol generierten Verlustsignale sind bei 3045 cm^{-1} (für die Wasserstoffstrettschwingungen) sowie bei 855 cm^{-1} und 685 cm^{-1} zu beobachten. Ebenso sind für die Acroleinmonolage nur sehr wenige Verlustsignale zu sehen. In der Literatur sind mathematische Methoden bekannt, mit denen es möglich ist, die charakteristischen Phononensignale aus den erhaltenen HREELS-Spektren zu eliminieren [96Stu1], [92Wan1], [98Tau1]. Für das jeweilige einfache Verlustphonon wird eine Lorentzfunktion mit einer bestimmten Halbwertsbreite zugrunde gelegt, die Mehrfachverluste werden durch eine Poissonverteilung, wie bereits gezeigt, generiert. Diese prinzipiell nur aus den für die CeO_2 -Oberflächen charakteristischen Oberflächen- und Grenzflächen-Phonon generierten Phononenspektren können dann von den experimentell erhaltenen Spektren subtrahiert werden. Es wird dann theoretisch ein Spektrum erwartet, das nur noch die Signale der adsorbierten Moleküle enthält. Dieses Verfahren wurde in der Vergangenheit zwar angewendet, es hat sich aber gezeigt, dass die erhaltenen Spektren viele Artefakte enthalten und die Verlustsignale der adsorbierten Moleküle nicht gut beschreiben können. Dies hat den Grund, dass vielfach die Molekülschwingungen mit den Phononen-Schwingungen in Resonanzen treten können. Durch diese Resonanzen können die Intensitäten und Intensitätsverhältnisse der Phononen stark von denen der reinen Oxidoberfläche abweichen. Außerdem können durch diese resonanten Wechselwirkungen ebenso Verlustsignale von an der Oberfläche adsorbierten Molekülen stark erhöht werden oder auch zu anderen Energien verschoben werden. Bei Messungen von auf Oxiden adsorbierten Molekülen spielt also zusätzlich zum Mechanismus der Stoßstreuung und Dipolstreuung, wobei letzterer in spiegelnder Geometrie der dominierende Effekt ist, ebenso der Mechanismus der Resonanzstreuung eine bedeutende Rolle [92Pal1]. Wenn eine von einem Elektron angeregte Molekülschwingung in der Nähe einer anderen, zum Beispiel einer Phononenschwingung liegt, kann sich die Anregungswahrscheinlichkeit und damit die Intensität des Verlustsignals stark verändern. Der Mechanismus der resonanten Streuung ist schematisch in Abbildung 3.2.18 dargestellt.

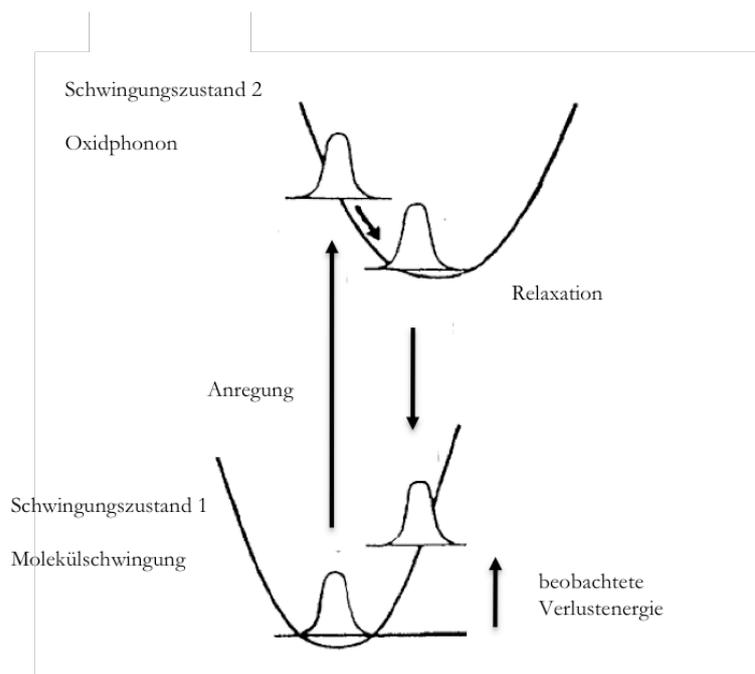


Abbildung 3.2.18: Mechanismus der resonanten Streuung [92Pal1].

So wird von einem eintretenden Elektron ein anderer Schwingungszustand (Schwingungszustand 2), zum Beispiel eine Phononenschwingung, angeregt. Diese Schwingung relaxiert nun und es findet ein Übergang zum Schwingungszustand 1 der Molekülschwingung statt. In der Gesamtbilanz wurde also nur der 1. Anregungszustand der Molekülschwingung über den Umweg einer Phononenanregung angeregt [92Pal1].

Da die resultierenden Schwingungssignale von auf Oxidoberflächen adsorbierten Molekülen nur sehr schwach sind und ein Untergrundabzug auch nicht zu einer leichteren Interpretierbarkeit der HREELS-Spektren beiträgt, kann man sich diesen Resonanzstreuungseffekt aber für eine grobe Interpretation der Verlustsignale zunutze machen. Diese Resonanzstreuungseffekte sind sowohl für die Benzolmultilagenadsorption in Spektrum C (Abbildung 3.2 17) im Verlustsignal bei 685 cm^{-1} als auch für die Adsorption einer Monolage Acrolein zu beobachten. Am Beispiel dieser Signale im HREELS-Spektrum für die Monolagenadsorption von Acrolein soll der Informationsgehalt dieser Signale exemplarisch gezeigt werden. Beim Vergleich mit dem HREELS-Spektrum für die reine $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ist zu erkennen, dass das Signal bei 1655 cm^{-1} relativ zum Signal bei 1530 cm^{-1} an Intensität gewonnen hat. Es tritt nun ein weiteres Signal bei 1408 cm^{-1} auf. Diese Veränderung in den Signalintensitäten ist auf einen Resonanzstreuungseffekt zurückzuführen. Die C=C Streckschwingung des Acroleins, welches bei Vergleich mit der mittels DFT-Rechnungen simulierten Spektren als η_1 -O gebunden auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche adsorbiert ist, ist bei derselben Wellenzahl zu finden wie der Vierfachverlust des FK-Grenzflächenphonons. Somit führt die Überlagerung der beiden Schwingungssignale zu einer Intensitätssteigerung. Der entgegengesetzte Effekt ist für das Mehrfachanregungs-Phononensignal bei 1530 cm^{-1} zu beobachten. Die erniedrigte Intensität und die im Vergleich zur stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche schlechtere Auflösung ist darauf zurückzuführen, dass das Signal der C=O Schwingung des η_1 adsorbierten Acroleins bei

1408 cm^{-1} auftritt. Dadurch kommt es zur Intensitätserniedrigung des Signals bei 1530 cm^{-1} . Resonanzstreuung führt zu einem Intensitätstransfer zum Acroleinvibrationssignal. Ebenso ist die Intensitätserniedrigung des Phononensignals bei 385 cm^{-1} auf einen solchen Resonanzstreuungseffekt zurückzuführen. Durch diese Resonanzstreuungseffekte kann die Energie von Molekülschwingungen abgeschätzt werden. Somit ist zum Beispiel eine Zuordnung von Acrolein als η_1 Konformation auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche möglich.

3.2.4 Informationen aus dem an der Oberfläche reflektierten Primärstrahl

Zusätzlich zu den aus den Verlustsignalen gewonnenen Informationen bezüglich der Adsorptionsgeometrie der Adsorbate, der verschiedenen auf der Oberfläche adsorbierten Spezies, der Stöchiometrie der Ceroxid-Filme anhand ihrer Phononensignale und der Schichtdicke der Oxidfilme können aus dem elastisch reflektierten Primärelektronenstrahl weitere Informationen gewonnen werden. So ist es prinzipiell möglich, aus diesem elastisch gestreuten Strahl die Probenrauhigkeit und Ordnung zu bestimmen sowie die Konzentration von zusätzlichen Dotierungsmetallen in Halbleiterschichten [08Qiu1]. So konnte PERSSON und DEMUTH [84Per1] zeigen, dass die charakteristische Halbwertsbreite des Primärstrahls von der Anzahl an freien Ladungsträgern im Leitungsband des Halbleiters abhängt. Durch WÖLL konnte auch gezeigt werden, dass für eine Dotierung von ZnO mit Wasserstoff eine Verbreiterung des Primärpeaks auftritt [08Qiu1]. Auch die Verbreiterung des Primärsignals ist auf eine Plasmonen-Anregung der Elektronen im dotierten Halbleiter zurückzuführen und kann auch mathematisch beschrieben werden. Auch für nicht stöchiometrische CeO_2 -Filme mit einem Anteil an Ce^{3+} -Ionen ist eine solche Verbreiterung des Primärsignals zu erwarten, da die Ce^{3+} -Ionen Elektronen in das Leitungsband des Isolators CeO_2 donieren, was zu charakteristischen Halbleitereigenschaften von Ceroxiden führt. Diese Verbreiterung des Primärsignals wurde in dieser Arbeit nicht weiter untersucht und soll nur erwähnt werden, um die prinzipiellen Möglichkeiten der HREELS-Spektroskopie zu verdeutlichen.

In dieser Arbeit wurde aber die Änderung des reflektierten Primärstrahls in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen untersucht, um eine qualitative Aussage über die Rauigkeit der Probe treffen zu können. Die Reflektivitäten wurden in dieser Arbeit, experimentell bedingt, in kHz gemessen, deshalb werden in diesem Zusammenhang im experimentellen Teil auch immer diese Werte beschrieben (willkürliche Einheit). Die „counts“ des Sekundärelektronenvervielfachers (Detektors) werden in einem Wandler in optische Signale umgewandelt. Diese werden gezählt in Signalen pro Sekunde (Hz). Die Einheit kHz für die Signalintensität des reflektierten Strahls ist also eine willkürliche Einheit. Für eine sehr glatte Probenoberfläche wird eine hohe Reflektivität erwartet und der elastisch gestreute Strahl ist sehr intensiv, wohingegen für eine raue Oberfläche nur eine schlechte Reflektivität erwartet wird. Es ist aber nicht möglich, die verschiedenen Oberflächen untereinander zu vergleichen, da die Reflektivität auch von der exakten Positionierung der Probe abhängt. Daher ist es nur möglich, die veränderte Reflektivität während der Präparation relativ zu den einzelnen Präparationsschritten zu vergleichen. Als

Beispiel dafür ist die Reduktion von stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mittels Acrolein Dosierung bei 1000 K in Abbildung 3.2.19 dargestellt.

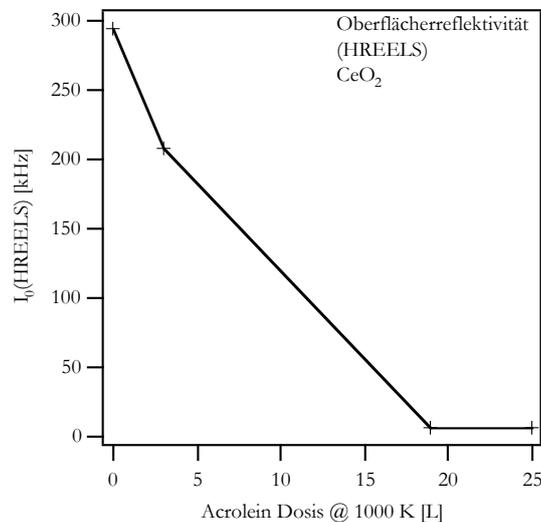


Abbildung 3.2.1 9: Reflektivität der Oberfläche; Intensität des reflektierten Primärelektronenstrahls.

Während die Probenposition im HREELS-Spektrometer genau festgehalten wurde, wurde bei 1000 K eine steigende Dosis Acrolein dosiert und nach jedem Dosisschritt (wieder im Vakuum, ohne Acrolein Hintergrunddruck und bei 90 K) die Intensität des reflektierten Primärstrahles gemessen. Wie in dieser Abbildung dargestellt, fällt die Intensität dieses Primärpeaks mit steigender Acroleindosis stark ab. Das zeigt, dass die Reduktion zu einer starken Aufräumung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche führt, welches auch mittels Elektronenbeugung (LEED) bestätigt werden kann. Ebenso kann die Rauigkeit, der durch Oxidation der Pt_xCe -Oberflächenlegierungen hergestellten Oxidfilme, in Abhängigkeit der Sauerstoffdosis mittels dieser Methode gemessen werden, um eine Aussage über die Qualität der Filme machen zu können. Für hohe Primärstrahlintensitäten und Primärstrahlen mit einer geringen Halbwertsbreite erwartet man sehr gut geordnete und stöchiometrische CeO_2 -Filme.

So ist es mit der HREELS-Spektroskopie möglich, eine qualitative Aussage über auf der Probe adsorbierte Moleküle, deren Geometrien sowie deren Zerfallsprodukte zu machen. Des Weiteren kann eine Aussage über den Oxidationszustand und die Struktur der Ceroxid-Filme gemacht werden. Während mit der TDS-Spektroskopie energetische Informationen erhalten werden sowie die Art und auch relative Menge von der Probe desorbierender Moleküle beobachtet werden kann, kann mit der HREELS-Spektroskopie die Art der noch auf der Oberfläche vorhandenen Spezies untersucht werden. In Kombination dieser beiden Methoden ist eine quantitative Aussage über die Menge und die Art der auf der Oberfläche vorhandenen Elemente aber noch nicht möglich. Diese Information liefert die Methode der AES-Spektroskopie. Mit der AES-Spektroskopie können qualitative Informationen darüber, welche Elemente auf der Oberfläche enthalten sind sowie quantitative Angaben über die Menge dieser verschiedenen Elemente auf der Oberfläche, gewonnen werden. Die Methode der AES-Spektroskopie soll im nächsten Kapitel behandelt werden.

3.3 Die Auger-Spektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) wird in der Oberflächenforschung im Allgemeinen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche benutzt [X93Nie1], [X91Hen1]. Neben diesen qualitativen Informationen zur Oberflächenzusammensetzung können mit dieser Methode auch quantitative Informationen in Bezug auf die Stöchiometrie und den Oxidationszustand [78Her1], [03Men1] der Oberflächen sowie Informationen bezüglich des Aufwachsens weiterer Komponenten auf der Oberfläche erhalten werden [X95Lüt1], [89Arg1], [X88Zan1]. Es ist bei der Interpretation der Daten aber immer zu berücksichtigen, dass die Informationstiefe in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Auger-Elektronen stark variiert, so dass die Informationen bezüglich der verschiedenen Elemente in Abhängigkeit von deren Signalenergien integral auf verschiedenen Substrattiefern von 1,7 bis zu 19,7 Monolagen zurückzuführen sind [79Sea1].

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie macht sich einen erstmalig von *P. AUGER* beobachteten Effekt zunutze [25Aug1]. Dieser beobachtete 1925, dass bei Bestrahlung einer Photoplatte mittels Röntgenstrahlen Elektronen von dieser emittiert werden. Diese emittierten Elektronen sind auf den nach ihm benannten Auger-Effekt zurückzuführen, wie er in Abbildung 3.3.1 [X95Hol1] schematisch dargestellt ist.

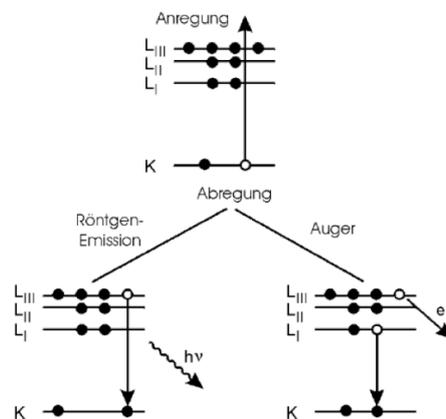


Abbildung 3.3.1: Abregungsmechanismen nach Ionisation aus der K-Schale. Auger-Prozess, Röntgenemission (nach [02Bre1]).

Heute wird bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) zur Anregung dieser Auger-Elektronen ein monochromatischer Elektronenstrahl mit einer Primärenergie von im Allgemeinen 3-10 keV verwendet (in dieser Arbeit 3 keV) [X93Nie1], [X91Hen1]. Diese einfliegenden Elektronen können, wie es in Abbildung 3.3.1 dargestellt ist, ein Elektron aus einer kernnahen Schale des Atoms heraus schlagen, wobei ein Loch zurückbleibt. Die Abregung dieses angeregten Zustandes ist nun über zwei verschiedene Prozesse möglich. Entweder wird die freiwerdende Energie, die durch ein Elektron, das von einer energetisch höher liegenden Schale dieses energetisch tiefliegende Elektronenloch besetzt, in Form eines Röntgenquants abgegeben oder es wird ein sogenanntes Auger-Elektron emittiert, welches dann bei der AES-Spektroskopie detektiert wird. Diese Augerelektronen sind für jedes chemische Element spezifisch. Ihre kinetische Energie hängt nicht von der Primärenergie der Anregungselektronen ab, sondern nur von dem zugrundeliegenden Auger-Prozess, der für jedes Element charakteristisch ist. Die Energie des emittierten Auger-Elektrons ist durch die Energie von drei an diesem Prozess beteiligten Orbitalen bestimmt. Dementsprechend werden die Auger-Elektronen im Allgemeinen mit den, für diese Orbitale charakteristischen Bezeichnungen als KLL-, LMM- beziehungsweise MNN-Übergang bezeichnet. Ein KLL-Übergang bezeichnet somit einen Auger-Prozess, bei dem ein Elektron aus der K-Schale herausgeschlagen wird, das entstandene Loch durch ein Elektron aus der L-Schale wieder aufgefüllt wird und dabei ein weiteres Elektron aus der L-Schale als Auger-Elektron emittiert wird. Die Energie eines solchen Auger-Elektrons ist im Allgemeinen durch Gleichung 3.3.1 gegeben.

$$(3.3.1) \quad E(\text{kin})_{\text{LIII}} = E_{\text{K}} - E_{\text{LI}} - E_{\text{LII}}(-\psi)$$

Hierbei sind E_{K} , E_{LI} und E_{LII} die jeweiligen Orbitalenergien. Ebenso muss in dieser Gleichung noch die Austrittsarbeit ψ der Probe berücksichtigt werden. Die Energie E_{LIII} ist die effektive Bindungsenergie des emittierten AES-Elektrons, wobei hier zu berücksichtigen ist, dass das Atom zuvor ionisiert wurde. Dies führt dazu, dass diese Energie von der des neutralen Atoms abweicht. Diese Energie E_{LIII} kann aber mittels einfacher Modelle leicht abgeschätzt werden. Augerübergänge, an denen ausschließlich Rumpfniveaus beteiligt sind, zeichnen sich durch scharfe Linien aus, die unabhängig von der chemischen Umgebung sind, aber eine charakteristische chemische Verschiebung aufweisen können. Bei Auger-Übergängen, an denen auch Elektronen des Valenzbandes beteiligt sind, hängt die Linienform hingegen stark vom Oxidationszustand des Elements ab. In dieser Arbeit ist die AES-Spektroskopie alleine zu einer qualitativen sowie in Teilen auch halbquantitativen Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche benutzt worden. Außerdem kann mit Hilfe der AES-Spektroskopie in dieser Arbeit auch etwas über das Wachstumsverhalten der untersuchten Systeme ausgesagt werden. Rückschlüsse auf verschiedene Oxidationszustände aus der Linienform der AES-Signale zum Beispiel der Ceroxid-Filme sind nicht gezogen worden.

Der experimentelle Aufbau eines AES-Experiments ist schematisch in Abbildung 3.3.2 dargestellt [02Bre1].

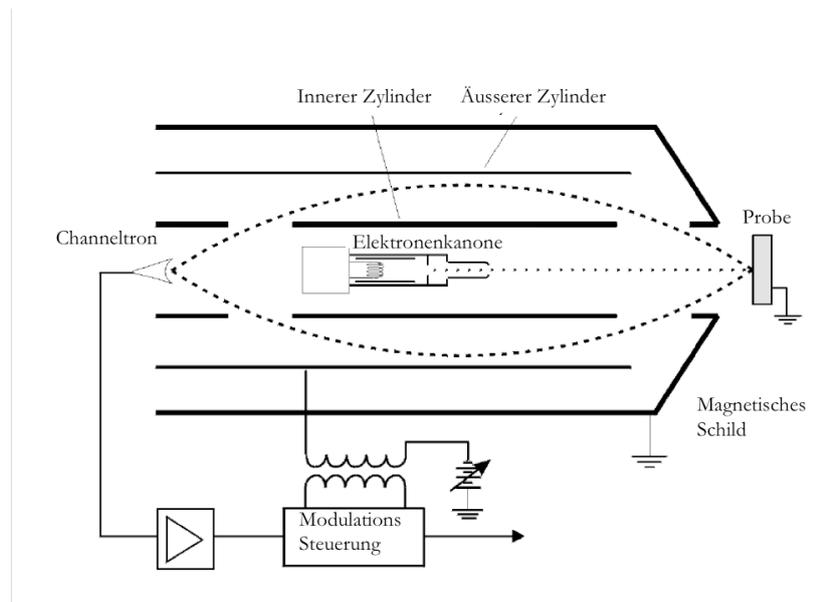


Abbildung 3.3.2: Schematischer Aufbau des AES-Spektrometers (nach [02Bre1]).

Die zu untersuchende Probenoberfläche wird in Richtung der Oberflächennormalen mit Elektronen beschossen. Die Energie der verwendeten Elektronen betrug 3 keV. Durch Wechselwirkung und Anregung der Probe mit diesen Elektronen findet eine Emission von Elektronen aus der Oberfläche statt. Diese werden mittels eines zylindrischen Spiegelanalysators (CMA) energiesensitiv selektiert und in Abhängigkeit der kinetischen Energie sequentiell mittels eines Channeltrons detektiert. Nur Elektronen einer bestimmten Energie können die beiden Schlitze des CMA passieren. Bei vorgegebener Geometrie r_0 , r_1 bestimmt alleine die zwischen innerem und äußerem Zylinder anliegende Gegenspannung die Energie der durch beide Schlitze durchgelassenen Elektronen. So kann eine Selektion der Elektronen nach deren kinetischen Energie geschehen. Ein typisches Spektrum der Elektronenintensität, also der Anzahl der Elektronen in Abhängigkeit der kinetischen Energie, hat die Form, wie in Abbildung 3.3.3a dargestellt ist [X93Nie1], [X91Hen1].

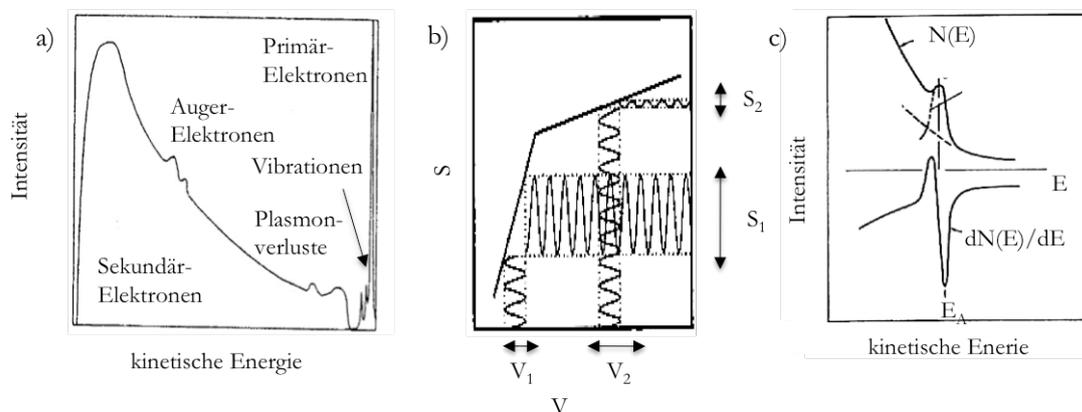


Abbildung 3.3.3: Typisches Emissionsspektrum nach Beschuss der Probe mit Elektronen (a) Schematische Signalverarbeitung im CMA (b) [X09Win1], erhaltenes differenziertes AES-Spektrum (c) [X93Nie1].

Neben den Primärelektronen, die an der Oberfläche reflektiert werden, treten ebenfalls neben den von AES-Elektronen generierten Signalen, Signale von Elektronen auf, die durch Plasmonen und Vibrationsanregungen generiert sind. Zusätzlich zu diesen Signalen beherrscht diese so erhaltenen Spektren ein auf Sekundär-Elektronenemission zurückzuführendes Signal, wie es in der Abbildung bei niedrigen kinetischen Energien dargestellt ist. Da die AES-Elektronen Signale eine nur sehr kleine Intensität auf diesem dominierenden Signal von Sekundärelektronen zeigen, werden AES-Spektren normalerweise in differenzierter Form aufgenommen. Der bekannte Habitus der AES-Spektren, wie sie zum Beispiel in Abbildung 3.3.4 zu sehen sind, ist die Ableitung (Steigung) des Signals der emittierten Elektronen. Die Differentiation liefert bei der kinetischen Energie, bei denen die AES-Elektronen Signale auftreten, einen starken Peak, wobei die Signale der Sekundärelektronen aus den Spektren eliminiert werden. Diese differenzierten Spektren werden bei der AES-Spektroskopie direkt durch Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung im CMA erhalten. Durch dieses Verfahren ist das im Channeltron detektierte Signal schon das differenzierte Signal der Intensität in Abhängigkeit der kinetischen Energie. Hierzu wird, wie in Abbildung 3.3.3 b dargestellt, auf die Energierampe am Zylinderanalysator eine sinusförmige Spannung

$$(3.3.2) \quad U = (A \sin \omega t)$$

moduliert. Es kann mathematisch gezeigt werden, dass dieses Verfahren direkt zum differenziertem Signal führt [02Bre1]. In Abbildung 3.3.3b und c ist dieses schematisch dargestellt. In Abhängigkeit der Steigung des Ausgangssignals wird bei Anlegen einer sinusförmigen Spannung eine Spannung mit größerer oder kleinerer Amplitude als Detektionssignal gemessen. Dieses führt zum differenziertem Signal der Elektronenintensität, welches die charakteristische Signalform einer Welle hat (Abbildung 3.3.3c). Das so erhaltene Ausgangssignal wird des weiteren noch mit Hilfe eines Log-in Verstärkers frequenz- und phasensensitiv verstärkt.

Auswertungsmethoden

Nachdem nun das generelle Verfahren der AES-Spektroskopie beschrieben worden ist, sollen im Folgenden die in Bezug auf diese Arbeit relevanten Auswertungsmethoden und der Informationsgehalt der erhaltenen AES-Spektren näher diskutiert werden. Zum einen wurden die AES-Messungen benutzt, um die qualitative Zusammensetzung der verschiedenen Oberflächen zu bestimmen. So wurde mittels AES die Deposition von Cer auf der Pt(111)-Oberfläche verfolgt, die Reinheit der Pt(111)-Oberfläche, die Oxidation zu Ceroxiden sowie die Zersetzung von organischen Molekülen. Zum anderen ließ aber auch der Habitus der AES-Kurven zum Beispiel Rückschlüsse auf das Wachstumsverhalten zu. Eine halbquantitative Auswertung der Sauerstoff und Kohlenstoffmenge nach der Zersetzung von Molekülen an Ceroxid-Oberflächen wurde ebenso durchgeführt. In Abbildung 3.3.4 sind einige charakteristische AES-Spektren für verschiedene in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen zu sehen.

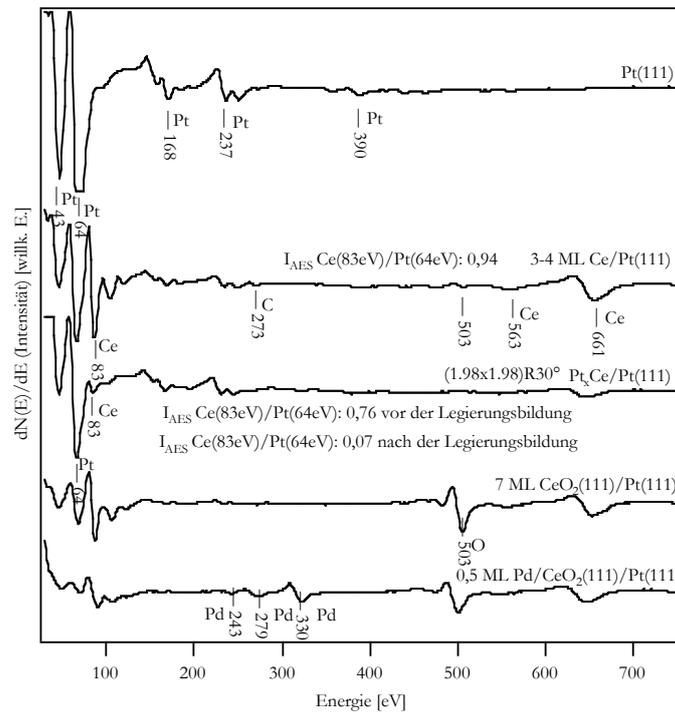


Abbildung 3.3.4: Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme charakteristische AES-Spektren.

Die absolute sogenannte Peak-zu-Peak Intensität der einzelnen AES-Signale hängt ebenfalls von der Intensität des anregenden Elektronenstrahls ab, deshalb wurden die Messungen prinzipiell mit der selben Primärstromstärke durchgeführt. Hierfür wurde mittels eines Pikoamperemeters der Probenstrom der anregenden Elektronen immer auf einen Wert von ca. $4 \mu\text{A}$ gestellt. Des Weiteren ist die Peak-zu-Peak Intensität aber auch von der Sekundärelektronenemission abhängig. Um hieraus resultierende Effekte zu vermeiden, wurden in der Auswertung der experimentellen Daten entweder das Verhältnis (ratio) von zwei AES-Signalen (zum Beispiel das Verhältnis $\text{Ce}(83\text{eV})/\text{Pt}(64\text{eV})$) oder die sogenannten normierten AES-Intensitäten verwendet. In dieser Arbeit ist damit immer das Verhältnis aus einem AES-Signal eines spezifischen Elementes im Verhältnis zur Summe der AES-Intensitäten von je einem Signal der jeweils für die Untersuchung relevanten Spezies gemeint (zum Beispiel: normierte AES-Intensität des $\text{Ce}(83\text{eV})$ -Signals von CeO_x auf der $\text{Pt}(111)$ Oberfläche: $I_{\text{Ce}(83\text{eV})}/I_{\text{Pt}(64\text{eV})} + I_{\text{C}(273\text{eV})} + I_{\text{O}(503\text{eV})}$ (I = Peak-zu-Peak Intensität)). Durch dieses Verfahren ist dann immer ein Vergleich zwischen den AES-Spektren möglich. Die absoluten Peak-zu-Peak-Intensitäten der AES-Signale wurden in dieser Arbeit nicht als Informationsquelle verwendet. Es wurden immer nur relative AES-Verhältnisse, also das Verhältnis von zwei Signalen, oder normierte AES-Verhältnisse zur Interpretation und zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften benutzt. Im weiteren Verlauf wird deshalb immer die Bezeichnung I_{AES} in den Abbildungen verwendet, was immer das Verhältnis bzw. das, falls angegeben, normierte Verhältnis anzeigen soll. Wenn absolute Intensitäten diskutiert werden, wird in dem entsprechenden Abschnitt explizit darauf hingewiesen.

Bei den AES-Spektren für die reine Pt(111)-Oberfläche sind im Energiebereich bis 800 eV drei Signalgruppen charakteristisch. Diese sind bei 40 eV-64 eV bei 168 eV-137 eV sowie bei 390 eV zu finden [X76Dav1]. Für die Bestimmung der Verhältnisse von AES-Intensitäten ist immer nur das Signal bei 64 eV benutzt worden. Dies hat den Grund, dass dieses Signal im ähnlichen Energiebereich wie das für Cer dominierende Signal bei 83 eV liegt. Deshalb sind ebenso die Ausdringtiefen der Elektronen für diese beiden Elemente vergleichbar. Cer hat im Energiebereich bis 800 eV zwei charakteristische Signale bei 83 eV sowie bei 661 eV, wie es in der Abbildung für 3-4 Monolagen metallischen Cer auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt ist. Für die Bestimmung der Menge an auf der Pt(111)-Oberfläche deponiertem Cer wurde immer das Signal bei 83 eV benutzt. Mittels des Verhältnisses der Ce(83eV)/Pt(64eV) AES-Signale wurde die auf die Oberfläche aufgebrauchte Cer-Menge bestimmt. In diesem Falle beträgt dieses 0,94, welches im Vergleich mit CO-Titrationsexperimenten einer Menge von 3-4 Monolagen entspricht (siehe Kapitel 4.1). Bei diesen Mengen an metallischem Cer sind ebenfalls auf der Oberfläche immer sehr kleine Mengen an Kohlenstoff und Sauerstoff vorhanden. Dies ist an den AES-Signalen bei 273 eV für Kohlenstoff sowie 503 eV für Sauerstoff zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich CO aus dem Kammerrestgas auf den sehr reaktiven metallischen Cer-Filmen zu Kohlenstoff und Sauerstoff zersetzt. Ebenso ist in Abbildung 3.3.4 ein AES-Spektrum einer Pt_xCe-Legierungsphase (mit einer (1,98x1,98)R30°-Struktur (siehe Kapitel 3.4 und 4.2)) dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Intensität des auf das Cer zurückzuführenden AES-Signals bei 83 eV stark gefallen ist und das Pt(64 eV)-Signal das Spektrum dominiert. Dies lässt mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen der anderen Messmethoden den Schluss zu, dass das Cer bei diesen geordneten Pt_xCe-Legierungen nicht mehr in der obersten Lage zu finden ist. Das AES-Signal bei 83 eV ist deshalb aufgrund der Ausdringtiefe der Elektronen nur noch sehr schwach ausgeprägt. Die Pt_xCe-Legierungen haben alle ein Pt(2x2)-Netz als oberste Lage, wie die in dieser Arbeit erhaltenen Daten zeigen.

Auch die Oxidation zu Ceroxiden sowie die Deposition von Pd auf diesen Ceroxiden lässt sich mit Hilfe der AES-Spektroskopie verfolgen. Für einen stöchiometrischen CeO₂-Film mit ca. 7 ML Dicke ist das von der unterliegenden Pt(111)-Oberfläche resultierende Signal nur noch sehr schwach ausgeprägt. Das Cer-Signal bei 83 eV und 661 eV sowie das Sauerstoffsignal bei 503 eV dominieren die charakteristische Spektren. Aus dem Verhältnis der Intensitäten der AES-Signale von Sauerstoff und Cer, O(503 eV)/Ce(83 eV), kann ebenfalls auf den Oxidationszustand der Oxide geschlossen werden. Es ist aber mit dieser Methode auch nach quantitativer Auswertung nicht möglich, die genaue Stöchiometrie zu bestimmen, da die AES-Signale verschiedene Ausdringtiefen haben und andere zusätzliche Effekte eine Rolle spielen. Es kann aber die Oxidation der Oxidfilme rein qualitativ charakterisieren. Es kann mittels des Intensitätsverhältnisses O(503 eV)/Ce(83 eV) der Endzustand der Oxidation bei den gegebenen Bedingungen hinreichend genau bestimmt werden. Für die Bestimmung der Menge an auf der Oberfläche deponiertem Pd wurde das Pd Signal bei 330 eV benutzt. Für die meisten Messungen wurden die Signale intern normiert, das heißt, dass die benutzen Signale zum Beispiel bei CeO₂ auf der Pt(111)-Oberfläche, das Ce(83 eV)-Signal, das O(503eV)-Signal sowie das Pt(64eV)-Signal zusammen 1 ergeben. Somit wird ein relatives prozentuales Verhältnis dieser drei Signale erhalten. Für die Deposition und die Bestimmung der auf der Pt(111)

deponierten Cer-Menge hingegen, hat es sich als praktikabler erwiesen, direkt das nicht normierte Verhältnis $C(83\text{eV})/Pt(64\text{eV})$ zu bestimmen.

Neben dieser rein qualitativen Bestimmung der verschiedenen auf der Oberfläche vorhandenen Elemente sowie dieser halbquantitativen Bestimmung der normierten beziehungsweise nicht normierten Verhältnisse dieser Signale konnte diese Methode auch dazu benutzt werden, eine rein qualitative Aussage zur Zersetzung von organischen Molekülen auf den verschiedenen Oberflächen machen zu können. Hierzu wurde, wie es zum Beispiel in 3.3.5 zu sehen ist, die normierte Intensität des Kohlenstoff Signals $C(273\text{ eV})$ benutzt.

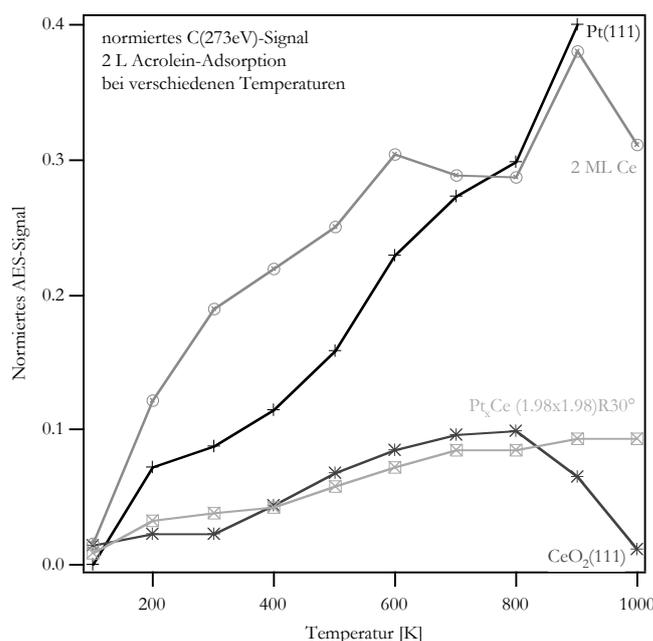


Abbildung 3.3.5: Normierte AES-Intensitäten des $C(273\text{eV})$ -Signals nach Acroleinadsorption auf verschiedenen Oberflächen bei verschiedenen Temperaturen zur Charakterisierung des Zersetzungsverhaltens.

In diesem Fall wurde Acrolein bei verschiedenen Temperaturen auf die Oberflächen dosiert und jeweils das normierte Kohlenstoffsignal (wie bereits beschrieben in diesem Falle $I_{C(273\text{eV})}/I_{Pt(64\text{eV})}+I_{Ce(83\text{eV})}+I_{C(273\text{eV})}+I_{O(503\text{eV})}$) als charakteristisches Signal für den Zerfall der Moleküle benutzt. Eine ansteigende normierte Intensität scheint einen Zerfall der Moleküle auf den verschiedenen Oberflächen anzudeuten. Es ist aber zu berücksichtigen, dass es sich bei der AES-Spektroskopie um eine integrale Methode handelt, die über einen sehr großen Bereich der untersuchten Oberfläche mittelt. Dies führt, weil eine Zersetzung des Moleküls teilweise an den Kristallrändern stattfindet, ebenfalls zu einer steigenden Signalintensität. Ebenso kann durch den AES-Elektronen Beschuss eine partielle Zersetzung initiiert werden. So kann zum Beispiel beim Vergleich mit den mittels HREELS gewonnenen Daten gesagt werden, dass Acrolein auf den Pt_xCe -Legierungsoberflächen nicht zerfällt und vollständig intakt desorbiert, wohingegen auf der Pt- und der metallischen Cer-Oberfläche ein Zerfall eintritt (ab ca. 300 K). Mittels AES-Spektren aber, wie sie in Abbildung 3.3.5 dargestellt sind, kann diese Aussage ebenfalls anhand der verschiedenen Steigungen der normierten Kohlenstoffsignale auf den verschiedenen

untersuchten Oberflächen gemacht werden. So zeigt sich für die Acroleinzersetzung an den CeO_2 - sowie den Pt_xCe -Legierungsoberflächen eine Steigung von ca. $0,00011 \text{ [K}^{-1}\text{]}$, wohingegen sich für die metallischen Cer-Filme sowie für die $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche eine Steigung von $0,00044 \text{ [K}^{-1}\text{]}$ zeigt. Beim Vergleich dieser Steigungen mit denen der Kohlenstoffsignale auf den verschiedenen anderen Oberflächen kann somit bestimmt werden, ob ein Zerfall eintritt. Diese kleinen Steigungen von $0,00011 \text{ [K}^{-1}\text{]}$ sind charakteristisch für die intakte Adsorption ohne Zersetzung und sind nur auf Zersetzungen am Probenhalter und Kristallkanten durch die integralen Eigenschaften der AES-Methode zurückzuführen, während die Steigung von $0,00044 \text{ [K}^{-1}\text{]}$ ein deutliches Zeichen für eine Zersetzung auf der Oberfläche ist. Ebenso kann prinzipiell aus dem Verlauf der Kurven für die metallische Cer- sowie für die CeO_2 -Oberfläche oberhalb von 800 K auf weitere Zersetzungsmechanismen an diesen Oberflächen geschlossen werden. Das Kohlenstoffsignal für die CeO_2 -Oberfläche sinkt bei diesen Temperaturen stark, das für den metallischen Cer-Film zeigt einen zick-zack artigen Verlauf. Es soll hier nur darauf hingewiesen werden, dass es ebenso prinzipiell möglich ist, aus dem Verlauf dieser Kurven auf Zersetzungs- sowie Wachstumsmechanismen zu schließen.

Um eine Aussage über verschiedene Wachstumsmodi, zum Beispiel der Cer-Deposition auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche oder von Pd auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche machen zu können und ebenso um eine quantitative Auswertung der AES-Spektren zu machen, muss die theoretische Beschreibung der Faktoren, die die Intensität und die Änderung dieser Intensitäten der AES-Signale beschreiben, vorangestellt werden. Prinzipiell hängt die Peak-zu-Peak Intensität von einer ganzen Reihe verschiedener Faktoren ab. Für ein isoliertes Einzelatom kann die AES-Peakintensität nach Gleichung (3.3.3) berechnet werden [X93Nie1].

$$(3.3.3) \quad I_{\text{AES}} = I_0 \sigma_K(E_0) P_{\text{KLL}} T(E_A) D(E_A)$$

Hierbei ist I_0 die Intensität des anregenden Elektronenstrahls, σ_K der Ionisierungsquerschnitt für die K-Schale, P_{KLL} die Wahrscheinlichkeit für einen Augerabregungsprozess, $T(E_A)$ und $D(E_A)$ die Transmission des Analysators und die Empfindlichkeit des Detektors für Elektronen mit der kinetischen Energie (E_A). Die Anregungswahrscheinlichkeit P_{KL} für einen AES-Prozess ist weitgehend unabhängig von der Kernladungszahl. Im Gegensatz dazu nimmt der zur AES-Abregung in Konkurrenz stehende Prozess der Röntgenfluoreszenz mit der Kernladungszahl in 4. Potenz zu. Dies führt zu den im Allgemeinen bekannten Auftragungen der relativen Fluoreszenz- sowie AES-Ausbeuten, bei denen die relative Fluoreszenzausbeute zunimmt, wobei die relative AES-Ausbeute mit steigender Kernladungszahl abnimmt. Für Atome im Festkörper gibt es noch weitere Einflüsse, die mit der Eindringtiefe und der mittleren freien Weglänge der Elektronen zusammenhängen. Nach Gleichung 3.3.4 ist die Intensität exponentiell von der Schichtdicke z , der mittleren freien Weglänge der Elektronen λ sowie des Winkels des einfallenden Elektronenstrahles abhängig.

$$(3.3.4) \quad I(z) \approx \exp(-z/(\lambda \cos \alpha))$$

Mit der Anzahl der Atome eines Elementes n_A ergibt sich die Intensität durch Integration wie in Gleichung 3.3.5 dargestellt.

$$(3.3.5) \quad I(z) \approx \int n_A(z) \exp(-z/(\lambda \cos \alpha)) dz$$

Mittels dieser beiden Gleichungen und der Kenntnis der mittleren freien Weglänge, wie sie mit verschiedenen Formeln für Moleküle, Verbindungen oder Metalle berechnet werden kann (vgl. Kap 3.2.), kann eine mathematische Beschreibung der Intensitäten geschehen. Mittels Auftragung der AES-Intensitäten gegen die Zeit können so verschiedene Wachstumsmechanismen unterschieden werden [89Arg1], [79Bib1], [X88Zan1]. Anhand der sich zeitlich verändernden AES-Intensitäten bei Cer-Deposition ist es prinzipiell möglich, eine Aussage über den zugrundeliegenden Wachstumsmechanismus zu machen. So kann ein sogenanntes *FRANK VAN DER MERVE*-(2D Lage für Lage)Wachstum von einem *STRANSKI-KRASTANOV*-(2D/3D)Wachstum, einem *VOLMER-WEBER*-(3D)Wachstum, einer Legierungsbildung, einem simultanen Multilagenwachstum sowie einem Monolagen- mit simultanem Multilagen-Wachstum unterschieden werden [98Drä1]. Die Kurven der AES-Intensitäten zeigen einen verschiedenen Habitus der Signale der Unterlage sowie des deponierten Materials. In dieser Arbeit wurde die Cer-Deposition auf die Pt(111)-Oberfläche bei 300 K sowie die Pd-Deposition ebenfalls bei 300 K auf die CeO₂ (111)-Oberfläche dahingehend untersucht. So kann man in erster Näherung bei der Cer-Deposition von einem nicht perfekten Monolagen Wachstum ausgehen, bei dem, bevor die 1. Lage geschlossen ist auch schon Cer in der Multilage aufwächst. Die Unterschiede der verschiedenen AES-Kurven in Abhängigkeit der verschiedenen Wachstumsmodi sind nur sehr gering und nicht eindeutig zu bestimmen. Deshalb wurde sowohl das Wachstum der Cer- als auch der Pd-Filme nicht zweifelsfrei alleine anhand dieser Daten bestimmt, sondern es mussten noch weitere, zum Beispiel TDS-Daten, zur Hilfe herangezogen werden. So sind in Abbildung 3.3.6 die AES-Intensitäten in Abhängigkeit von der Depositionszeit bei 300 K von metallischem Cer auf Pt(111)- sowie von Pd auf der CeO₂(111)-Oberfläche dargestellt.

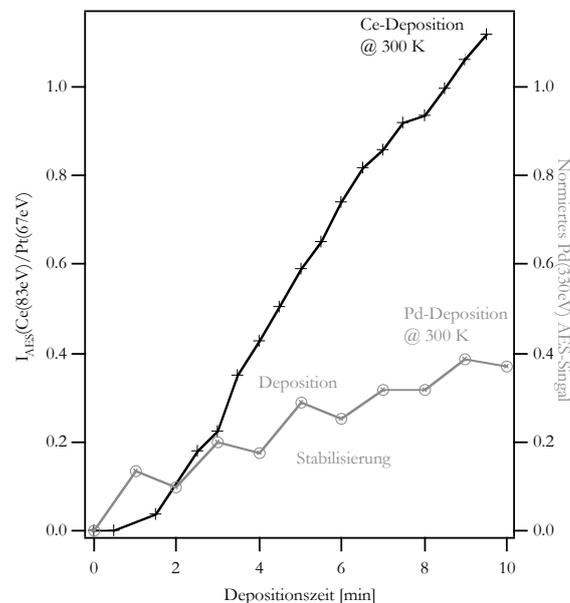


Abbildung 3.3.6: AES-Verhältnis von Ce(83eV)/Pt(67eV) und normiertes AES-Verhältnis des Pd(330eV)-Signals in Abhängigkeit der Ce- bzw. Pd-Depositionszeit zur Präparation von Cer-Filmen auf Pt(111) sowie zur Herstellung der Modellkatalysatoren, der Pd-Deponate auf den CeO₂(111)-Oberflächen.

Aufgrund dessen, dass die Deposition des Elementes in einer anderen Position als die Messung der AES-Daten stattfinden muss, die Probe also zwischen zwei Messungen bewegt wurde, können die AES-Kurven keinem für einen bestimmten Wachstumsmodus charakteristischen Verlauf zugeordnet werden. Eine halbquantitative Auswertung kann aber bei diesen Messungen dennoch geschehen. So wurden zum Beispiel für die Cer-Deposition CO-Titrationsexperimente durchgeführt. Das AES-Verhältnis, bei dem kein CO-Desorptionssignal, was auf Pt-Ensembles zurückzuführen ist, beobachtet wurde, wurde als Monolage Cer definiert. Dies ist bei einem AES Verhältnis von Ce(83 eV)/Pt(64 eV) von ca. 0,4 der Fall. Da aber wie die AES-Daten zeigen wahrscheinlich von einem nicht perfekten Monolagenwachstum auszugehen ist, ist tatsächlich auf der Probe leicht mehr als eine Monolage Cer vorhanden. Trotzdem wurde die Cer-Menge anhand der CO-Titrationmessungen als 1 ML definiert und diese Menge auch immer als Bezugspunkt zur Bestimmung der Bedeckungsgrade in dieser Arbeit verwendet. Somit konnte aus der AES-Kurve für die Cer-Deposition, da die Cer-Deposition mit konstanter Aufdampfrate stattfand, auf das AES-Verhältnis von Ce(83 eV)/Pt(64 eV) bei 2 Monolagen geschlossen werden. Da nach ungefähr 4 Minuten Verdampfungszeit 1 ML Cer auf der Oberfläche ist, wird angenommen, dass nach ca. 8 Minuten die doppelte Menge, also 2 Monolagen Cer, vorhanden sind, was einem AES-Verhältnis von ca. 0,8 entspricht. Die zweite in dieser Abbildung gezeigte AES-Kurve für die Pd-Deposition auf CeO₂(111) soll als charakteristisches Beispiel dienen, dass es ebenfalls möglich ist, mittels AES eine Umordnung oder Ordnung der Pd-Atome zu Clustern auf der Oxidoberfläche zu beobachten. Der zick-zack-artige Verlauf kommt durch diesen Umordnungsprozess zustande. Es ist jeweils Pd bei 300 K aufgedampft worden. Danach folgte jeweils ein Stabilisierungsprozess mittels Oxidations- und Reduktionszyklus bei 550 K. Nach diesem Stabilisierungsprozess fällt die normierte Pd-Intensität ab. Dies deutet auf eine Clusterbildung auf der Oberfläche hin. Bei dieser Clusterbildung und Ordnung findet ein sogenanntes Oberflächen *denetting* statt. Es bilden sich 3D Anordnungen von Pd-Agglomeraten, wobei Teile der Oxidoberfläche nun wieder frei sind. Dies führt zu einem erhöhten Sauerstoff- und Cer-Signal und einer erniedrigten Pd-Signalintensität.

Neben diesen Untersuchungen zu den Wachstumsmodi wurden in dieser Arbeit ebenfalls Untersuchungen zu den absoluten prozentualen Konzentrationen an verschiedenen Oberflächenspezies gemacht. Es sollte gerade in Bezug auf die Adsorption und Zersetzung von verschiedenen organischen Molekülen bestimmt werden, wieviel Sauerstoff oder Kohlenstoff noch auf der Oberfläche vorhanden ist. Dies kann aber nur in Ansätzen gelingen, da, wie im Vorangehenden schon dargestellt, die Signale immer von mehreren Schichten generiert werden, welches eine absolute Bestimmung der Konzentration erschwert. Nachdem die prinzipielle Vorgehensweise bei der Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen beschrieben wurde, soll dies anhand der Reduktion der CeO₂(111)-Oberfläche bei 900 K schematisch dargestellt werden.

Die Konzentration eines Elementes im Verhältnis zu den anderen Elementen an der Oberfläche kann mittels Gleichung (3.3.6) berechnet werden [X76Dav1],

$$(3.3.6) \quad c_x = \frac{\frac{I_x}{S_x d_x}}{\sum_a \frac{I_a}{S_a d_a}}$$

wobei I_x die Intensität der AES-Signale des Elementes X ist, S_x die jeweiligen Sensitivitätsfaktoren und d ein Skalierungsfaktor, in dem zum Beispiel auch die Ausdringtiefe der jeweiligen Elektronen enthalten ist. Näheres dazu ist in Referenz [X76Dav1] nachzulesen. I_a , S_a , d_a sind die jeweiligen Faktoren für das Element. Es muss also über alle in der Probenoberfläche vorhandenen Elemente summiert werden. Die Sensitivitätsfaktoren geben an, wie stark die AES-Intensität eines jeweiligen untersuchten Elementes im Bezug auf ein anderes ist. Alle diese Sensitivitätsfaktoren sind am Element Silber geeicht und in Bezug auf dieses angegeben. Die Sensitivitätsfaktoren sind für die jeweilige Primärelektronenenergie tabelliert. In Abbildung 3.3.7 ist die Abhängigkeit der Sensitivitätsfaktoren der jeweiligen Übergänge der verschiedenen Elemente angegeben.

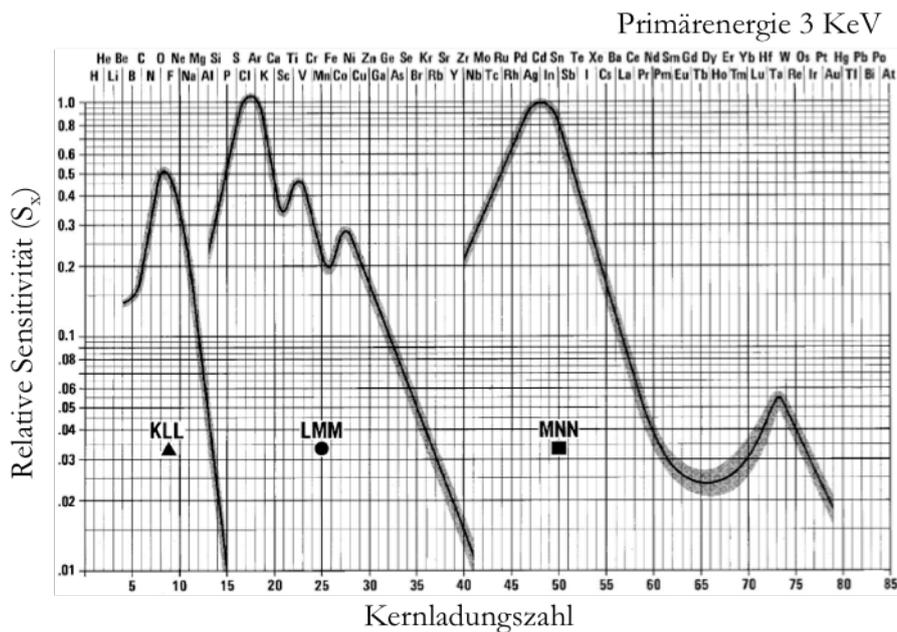


Abbildung 3.3.7: Sensitivitätsfaktoren der Elemente für die jeweiligen AES-Übergänge [X76Dav1].

Für die im folgenden Abschnitt beispielhaft behandelten Sauerstoff- und Kohlenstoff-Signale sind die Sensitivitäten bei 3 keV 0,2 (Kohlenstoff) sowie 0,5 (Sauerstoff). Ein Sauerstoff AES-Signal ist bei gleicher Oberflächenkonzentration an Kohlenstoff etwa 2,5 mal intensiver als das Kohlenstoffsignal derselben Messung. Cer-Signale sind so bei etwa gleicher Konzentration nur sehr schwach ausgeprägt, da die Sensitivität bei ca. 0,08 liegt. Wenn ein AES-Signal im AES-Spektrum intensiver ist, heißt das also nicht zwangsläufig, dass die Oberflächenkonzentration auch höher ist.

Für eine grobe Abschätzung der Oberflächenkonzentrationen der verschiedenen Elemente wurde in dieser Arbeit der Skalierungsfaktor als derselbe angenommen und somit nicht berücksichtigt, was Gleichung (3.3.6) zusätzlich vereinfacht. Für die Adsorption von 2 L Acrolein bei verschiedenen Temperaturen ist diese quantitative Auswertung in Abbildung 3.3.8 schematisch dargestellt.

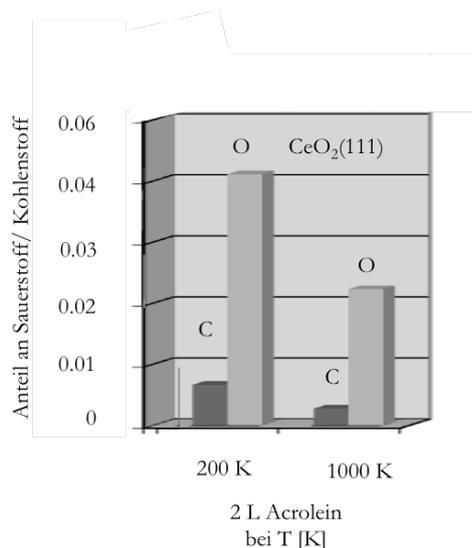


Abbildung 3.3.8: Quantitative AES-Auswertung: Oberflächenkonzentrationen an Sauerstoff und Kohlenstoff nach Reduktion der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen bei 1000 K mittels Acrolein.

Bei 200 K adsorbiert eine Monolage Acrolein intakt auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. Die Konzentration an Sauerstoff beträgt 4 %, wobei die des Kohlenstoffs ca. 0.8 % beträgt. Diese niedrigen prozentualen Anteile resultieren aus den zusätzlich ebenfalls vorhandenen Pt- und Cer-Signalen. Da die Ceroxid-Filme auf einem Pt(111)-Kristall aufgewachsen sind, dominiert das Pt AES-Signal die erhaltenen Spektren deutlich (in dieser Arbeit: Oxiddicke < 10 ML). Die Konzentration an Sauerstoff hat sich bei der Adsorption von Acrolein nicht merklich verändert, da jedes Acrolein Molekül nur ein zusätzliches Sauerstoffatom mitbringt, welches bei der Anzahl an Sauerstoffatomen des CeO_2 keine Rolle spielt. Das Kohlenstoffsignal resultiert vollständig von der Acroleinadsorption der Monolage. Wenn Acrolein bei 1000 K auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche adsorbiert wurde, hat sich die Sauerstoffkonzentration im Vergleich zum CeO_2 halbiert (nur noch 2 %). Es hat also eine Reduktion stattgefunden. Ebenso hat sich die Kohlenstoffkonzentration stark erniedrigt. Dies zeigt, dass prinzipiell kein Acrolein mehr auf der Oberfläche vorhanden ist und eine Reduktion des Oxides durch Acrolein stattgefunden hat. Der verbleibende Anteil an Kohlenstoff ist auf Kohlenstoffverunreinigungen an den Kristallrädern und am Manipulator zurückzuführen, die bei der integralen AES-Methode ebenfalls eine Rolle spielen.

3.4 Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Mittels HREELS können Informationen über Adsorptionsgeometrien von Adsorbaten sowie mittels der charakteristischen Phononen Informationen über die Struktur der Oxidfilme erhalten werden. Die TDS-Spektroskopie liefert Informationen über die Energetik und die Stärke der Adsorbat-Substratwechselwirkung, während die AES-Spektroskopie Informationen zur Oberflächenzusammensetzung und der Menge der an der Oberfläche vorhandenen Elemente liefert.

Die Methode der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) ergänzt die im Vorherigen beschriebenen Messmethoden da sie Informationen über Oberflächenstrukturen und Geometrien liefert. Die Probenoberfläche wird hierbei mit niederenergetischen Elektronen beschossen. Die elastisch gestreuten Elektronen liefern Beugungsreflexe, aus denen im einfachsten Falle die Geometrie der Einheitszelle bestimmt werden kann [75Ton1]. Durch verfeinerte Untersuchungsmethoden dieser Beugungsreflexe lassen sich prinzipiell auch die Struktur der Oberfläche, das heißt die genaue Lage der Atome in der Elementarzelle, die Anzahl an Stufenkanten sowie die lokale Struktur, die Nahordnung der Atome bestimmen [88Hei1]. Hierzu ist es aber erforderlich, die Intensität, die Reflexprofile sowie die sogenannten IV-Kurven zu messen [83Hov1]. Diese Kurven enthalten die Intensität der Spots in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Primär-Elektronen. In dieser Arbeit ist dies aber nicht durchgeführt worden. Mittels LEED-Untersuchungen wurde in dieser Arbeit nur die Oberflächenperiodizität bestimmt. Mit den so bestimmten Gitterparametern kann dann ein Strukturmodell für die verschiedenen untersuchten Oberflächen durch Vergleich der Gitterkonstanten mit denen bekannter Volumenphasen der entsprechenden Oberflächen gemacht werden.

Elektronen kann mittels der *DE-BROGLIE* Beziehung eine Wellenlänge λ zugeordnet werden. Diese ist nach Gleichung (3.4.1) abhängig von ihrem Impuls beziehungsweise der kinetischen Energie.

$$(3.4.1) \quad \lambda = \frac{h}{|\vec{p}|} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_{kin}}}$$

Elektronen mit kinetischen Energien von 30 eV – 500 eV besitzen eine Wellenlänge von einigen Ångström. Diese Wellenlänge liegt also im Bereich der Gitterkonstanten und führt zu Interferenzerscheinungen, welche in Abhängigkeit der geometrischen Struktur der Oberfläche

ein bestimmtes Beugungsmuster erzeugen. Diese niedrige Energie der Elektronen führt ebenso nach *SEAH* und *DENCH* zu einer hervorragenden Oberflächensensitivität [79Sea1].

Beugungsreflexe treten nach der Bragg'schen Bedingung (3.4.2)

$$(3.4.2) \quad a \cdot \sin \varphi = n \cdot \lambda$$

im Winkel φ zur Oberflächennormalen auf. Hierfür muss die Wellenlänge der einfallenden Elektronen ein ganzzahliges Vielfaches des interatomaren Abstandes a sein.

In der zweidimensionalen Oberflächen-Anordnung von Atomen können die Atomreihen durch *MILLER*-Indizes h, k und den Gitterabstand d_{hk} beschrieben werden. Nach Einsetzen der *DE-BROGLIE* Wellenlänge in Gleichung (3.4.2) und Ersetzen der kinetischen Energie der Elektronen E_{kin} durch die anliegende Beschleunigungsspannung U ergibt sich Gleichung (3.4.3) als Bedingung für Interferenzerscheinungen.

$$(3.4.3) \quad \sin \varphi = \frac{n}{d_{hk}} \cdot \sqrt{\frac{150}{U}}$$

Die auftretenden Beugungsreflexe werden üblicherweise auf einem fluoreszierenden Bildschirm sichtbar gemacht und fotografiert. Bei Berücksichtigung der Wellenlänge der Elektronen ist der Abstand b des Reflexes vom Bildschirnmittelpunkt gleich dem $\sin \varphi$ (3.4.4).

$$(3.4.4) \quad \sin \varphi \cong \tan \varphi \cong b$$

Somit verhalten sich die Abstände der Beugungsreflexe umgekehrt proportional zu den Abständen der Gitterebenen d_{hk} . Beugungsreflexe, die sehr nah am Mittelpunkt, dem (0,0)-Reflex, sind, haben im realen Raum eine sehr große Gitterkonstante, wohingegen Reflexe, die weiter weg vom Mittelpunkt des LEED-Bildes sind, kleinere Gitterkonstanten haben. So treten eben bei (2x2)-Strukturen, also bei Strukturen, deren Gitterkonstante im Vergleich zum unterliegenden Substrat doppelt so groß ist, LEED-Reflexe mit dem halben Abstand zum (0,0)-Spot auf. Das generierte LEED-Bild ist also das reziproke Abbild des realen Gitters der Oberfläche und kann somit seine geometrischen Eigenschaften genau beschreiben.

Der experimentelle Aufbau eines LEED-Experimentes ist in Abbildung 3.4.1 (linke Hälfte) zu sehen.

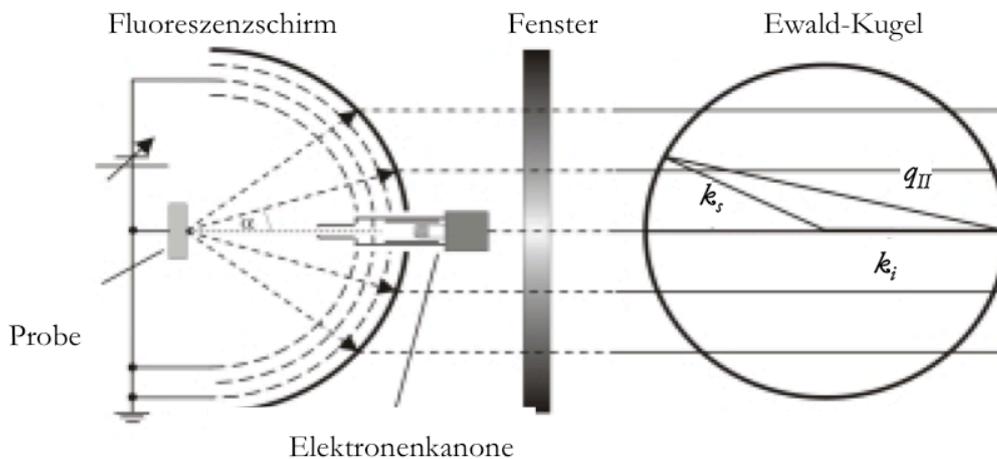


Abbildung 3.4.1: Schematischer Aufbau der LEED-Optik sowie die Ewald-Konstruktion, mit der die Beugungsbedingung bestimmt werden kann (nach [02Bre1]).

Der Elektronenstrahl der niederenergetischen Elektronen wird senkrecht auf die zu untersuchende Probenoberfläche fokussiert. Die Probenoberfläche ist im Mittelpunkt der Messanordnung des halbkugelförmigen Fluoreszenzschirms und der Gitter angeordnet. In der Mitte des Fluoreszenzschirms befindet sich die Elektronenkanone. Die gesamte Messanordnung ist von externen Magnetfedern abgeschirmt, da diese die Bahn der Elektronen stören würden. Nach Erzeugung der Elektronen durch Glühemission werden die monochromatischen Elektronen an der Probenoberfläche gebeugt und unter einem bestimmten Winkel, der nach der BRAGG-Bedingung gegeben ist, an der Oberfläche reflektiert. Diese Elektronen durchlaufen nun eine halbkugelförmige Gitteranordnung, bevor diese auf dem Fluoreszenzschirm sichtbar werden. Das erste (und dritte) Gitter ist auf Erdpotential, um einen feldfreien Raum zu gewährleisten. Auf dem zweiten Gitter liegt eine negative Spannung, einige Volt unter der Beschleunigungsspannung. Daher werden nur die elastisch gestreuten Elektronen durch das Gitter gelangen, alle anderen werden reflektiert. Die elastisch gestreuten Elektronen werden dann mit einigen kV auf einen fluoreszierenden Bildschirm beschleunigt, wo sie Reflexe erzeugen. Die Position der Reflexe kann anhand der vereinfachten Ewald-Konstruktion beschrieben werden. Dieser liegt die Beschreibung der Elektronen mittels Wellenvektoren und die kinematische Streutheorie zugrunde.

Die Beugungsbedingung für Elektronen kann nach LAUE auch in der Form von Gleichung (3.4.5) beschrieben werden [X05Ash1].

$$(3.4.5) \quad \vec{k}_i - \vec{k}_s = q_{II}$$

Die Elektronen werden hier mit den schon aus den vorherigen Abschnitten (HREELS) bekannten Wellenvektoren beschrieben. Es tritt genau dann ein Beugungsreflex auf, wenn die Änderung des Wellenvektors des einfallenden Elektrons $k_i - k_s$ gerade ein Vielfaches des reziproken Gittervektors (Wellenvektor der Oberfläche) q_{II} ist. Der Radius der Ewaldkugel ist mit k_i gerade so gewählt, dass durch diese Konstruktion genau bestimmt werden kann, wann

Beugungsreflexe zu erwarten sind. Beugungsreflexe sind genau dann zu erwarten, wenn ein Gitterstab für Oberflächen, oder ein Punkt für den dreidimensionalen Festkörper, des reziproken Gitters die Ewaldkugel schneidet, oder genau auf dieser liegt. Ist dies der Fall, ist Gleichung (3.4.5) erfüllt. Für einen dreidimensionalen Festkörper findet man bei beliebiger Lage des einfallenden Mediums (im Falle des dreidimensionalen Festkörpers Röntgen-Strahlung) mit dem Wellenvektor k_i zum Gitter des Festkörpers nicht ohne weiteres Beugungsreflexe, die auf dem Rand der Ewaldkugel liegen. Deshalb muss hier der Kristall gedreht werden, bis alle drei Laue Bedingungen für den dreidimensionalen Kristall erfüllt sind. Im zweidimensionalen Fall erhält man immer Beugung. Das kommt daher, dass es (in erster Näherung) keine dritte Lauebedingung gibt, die erfüllt werden muss. In der Ewald Konstruktion drückt sich das so aus, dass man in der 3. Dimension (normal zur Oberfläche) anstelle diskreter reziproker Gitterpunkte sogenannte Gitterstäbe zeichnet, wie sie in Abbildung 3.4.1 zu sehen sind.

Die Beschreibung der Beugung von Elektronen mittels Wellenvektoren geschieht mit der kinematischen Streutheorie. Hierbei werden die Atome als Punktstreucentren beschrieben und die einfallenden Elektronen können nur einmal an diesen gestreut werden. Mehrfachstreuung wird hierbei nicht berücksichtigt, tritt aber im Allgemeinen auf. Die anregende Welle erzeugt an allen Streuzentren $P(\mathbf{r})$ Kugelwellen, die interferieren. Die Amplituden und Phasenlagen aller dieser Wellen werden durch die Streudichte $\rho(\mathbf{r})$ beschrieben. Am Beobachtungspunkt wird eine Welle beobachtet, die der Gleichung (3.4.6) genügt.

$$(3.4.6) \quad A_B = A_P(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}) \exp(ik(\mathbf{R}' - \mathbf{r})) / R'$$

Dabei ist A die Streuamplitude am Beobachtungspunkt B oder am Streuzentrum P , r ist der Abstand zweier Streuzentren sowie R' der Abstand des Streuzentrums vom Beobachtungspunkt. Durch Summation über alle Streuzentren und Quadrierung der Amplituden kann die beobachtete Intensität der Reflexe berechnet werden. Im zweidimensionalen Fall für die Oberfläche vereinfachen sich diese Betrachtungen, führen aber prinzipiell zu den bekannten *LAUE*-Bedingungen aus Gleichung (3.4.5). Es resultieren die für Oberflächen charakteristischen Intensitätsstäbe. Aus den auftretenden Reflexen allein kann aber ohne eine Betrachtung der Intensitäten und Profile nur eine Aussage zu den Gitterparametern sowie der Struktur und Geometrie der Elementarzelle gemacht werden, was aber in dieser Arbeit genügt.

Für die Benennung der Oberflächenstrukturen haben sich zwei verschiedene Nomenklaturen eingebürgert. Die sogenannte *WOOD*-Notation [64Woo1] und die Notation nach *PARK/MADDEN* [68Par1]. Bei der *WOOD*-Notation wird die Länge der Oberflächengittervektoren auf die Länge der Volumen-Gittervektoren bezogen. Desweiteren wird ein eventueller Drehwinkel angegeben sowie ob die Zelle primitiv oder zentriert ist. Wenn die Oberflächen-Einheitszelle gleich der Volumeneinheitszelle ist, lautet die Struktur: $p(1 \times 1)$ oder vereinfacht nur (1×1) . Allgemein wird die Struktur nach dem Schema in (3.4.7) bezeichnet.

$$(3.4.7) \quad p, c \left(\begin{array}{cc} \vec{a}_0 & \vec{b}_0 \\ \frac{\vec{a}_0}{a_s} x & \frac{\vec{b}_0}{b_s} \end{array} \right) R \varphi^\circ$$

Hierbei sind \mathbf{a} und \mathbf{b} die Gittervektoren des Substrates ($\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s$) oder der Überstruktur ($\mathbf{a}_o, \mathbf{b}_o$), φ ist der Winkel, um den die Überstrukturgittervektoren gedreht sind, R zeigt die Rotation an, p und c beschreiben ob die Einheitszelle primitiv (p) oder zentriert (c) ist. In dieser Arbeit reichte die Bezeichnung der beobachteten Strukturen nach dieser Notation aus. Für inkommensurable Strukturen hingegen, bei denen, neben den Verhältnissen der Oberflächengittervektoren zu den Substratgittervektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} auch der Winkel jedes Vektors \mathbf{a} und \mathbf{b} zu den Volumengittervektoren unterschiedlich ist, wird allgemein die Notation nach *PARK/MADDEN* verwendet. Hierbei werden die Volumengittervektoren durch eine Transformationsmatrix auf die Oberflächengittervektoren abgebildet (3.4.8).

$$(3.4.8) \quad \begin{pmatrix} \vec{a}_0 \\ \vec{b}_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{b}_s \end{pmatrix}$$

Nachdem nun die grundlegenden Eigenschaften und der Informationsgehalt des Verfahrens der Beugung niederenergetischer Elektronen dargestellt wurden, sollen im folgenden Abschnitt charakteristische und in Bezug auf diese Arbeit wichtige Auswertungsmethoden näher behandelt werden. Die LEED-Reflexe wurden mit einer Spiegelreflexkamera des Typs Nikon D40 aufgenommen. Es wurden meist Belichtungszeiten von 3-15 s verwendet bei einer Empfindlichkeit von 1600 und einer Blende von 5,6. Die Kamera wurde auf einer speziellen Vorrichtung vor dem Fluoreszenzschirm befestigt. Zur Vermessung der LEED-Bilder und zur Bestimmung der Abstände der einzelnen Reflexe vom (0/0)-Reflex wurden Linienprofile durch die LEED-Bilder gelegt. In Abbildung 3.4.2 ist das angewendete Verfahren gezeigt.

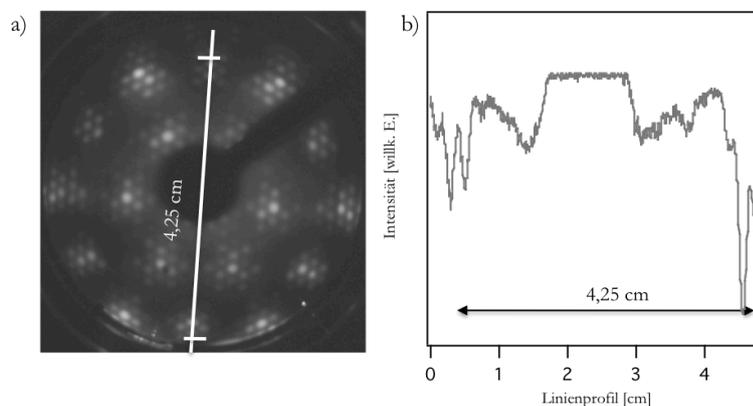


Abbildung 3.4.2: Verfahren zur Bestimmung der Gitterparameter mit Hilfe der LEED-Bilder sowie Linienprofilen der LEED-Bilder.

Als Beispiel dient das Linienprofil, wie es als weiße Linie im LEED-Bild der $(2 \times 2) + (1.98 \times 1.98)$ $R30^\circ$ -Struktur einer Pt_xCe -Legierungsoberfläche gezeigt ist. Die Intensitätsverteilung dieses Profils ist in Abbildung 3.4.2 b dargestellt. Auf diese Weise kann die Position der LEED-Reflexe sehr genau bestimmt werden. Dieses Verfahren zur Bestimmung der Abstände der LEED-Reflexe wurde in dieser Arbeit für jede der symmetrieäquivalenten Richtungen durchgeführt und die erhaltenen Abstände gemittelt. So ist es möglich, Fehler, die durch eine Verzerrung des LEED-Bildes entstehen, zu minimieren. Das LEED-Bild kann aufgrund einer

Verkipfung des Kristalls oder der Kamera leicht verzerrt sein, da der Kristall sich aufgrund der Manipulatorkonstruktion nicht in vertikaler Richtung verkippen lässt. Der dargestellte Abstand von 4,25 cm ist der Abstand von einem (1,0)-Reflex zu einem (0,1)-Reflex der Pt(111)-Oberfläche. Somit entsprechen im reziproken Raum 2,125 cm bei einer Elektronenenergie von 70 eV 2,77 Å dem Pt-Pt Abstand auf der (111)-Oberfläche im realen Raum. Alle in dieser Arbeit bestimmten Gitterkonstanten sind anhand der Pt(1x1)-Struktur geeicht worden. Da bei den verschiedenen in dieser Arbeit beobachteten LEED-Bildern meist auch die Pt(1x1)-Struktur zu sehen ist, da sowohl die Legierungen als auch die Oxidfilme sehr dünn sind, ist immer eine interne Kalibrierung in den jeweiligen LEED-Bildern durchgeführt worden. Somit können Schwankungen in der kinetischen Energie der Elektronen, die immer zu leicht verschiedenen Reflexabständen in den LEED-Bildern führen, ausgeschlossen werden. Für dickere Lagen von zum Beispiel Ceroxiden ist die Pt(1x1)-Struktur im LEED nicht mehr zu sehen. Die Struktur der so präparierten Oxidfilme wurde genau so benannt wie die Struktur für jeweils isostrukturelle dünnere Oxidfilme, bei denen eine Eichung an der Pt(1x1)-Struktur noch möglich ist. So wurde die Struktur für CeO₂(111)-Oberflächen in Bezug auf die unterliegende Pt(111)-Oberfläche als (1,34x1,34)-Struktur bezeichnet. Im Vergleich mit den Gitterparametern der CeO₂-Volumenstruktur sind die Gitterkonstanten aber leicht gestaucht, damit das Oxid besser auf der Pt(111)-Oberfläche aufwachsen kann. Für dickere CeO₂-Filme mit ca. 10 ML wurde die Bezeichnung trotzdem beibehalten, obwohl davon auszugehen ist, dass diese dicken CeO₂-Filme zu der für CeO₂-Volumenkristalle erwarteten (1,38x1,38)-Struktur in Bezug auf die Pt(111)-Unterlage relaxieren (wie ausführlich in Kapitel 4.3 beschrieben).

Oft ist eine Interpretation der beobachteten LEED-Bilder erschwert, da der Effekt der Mehrfachbeugung berücksichtigt werden muss. Das führt zu sehr komplizierten LEED-Bildern, wie beispielhaft in Abbildung 3.4.3 b dargestellt. Neben den durch Gleichung (3.4.3) gegebenen Beugungsreflexen können bei der Überlagerung zweier voneinander unabhängiger Gitter zusätzliche Reflexe sichtbar werden, die durch den Effekt der sogenannten Mehrfachbeugung entstehen. In der kinematischen LEED-Theorie ergeben sich diese Reflexe \vec{g}_m als Linearkombination der Gittervektoren der sich überlagernden Gitter nach (3.4.9).

$$(3.4.9) \quad \vec{g}_m = k\vec{a}_s + l\vec{b}_s + m\vec{a}_o + n\vec{b}_o$$

Hierbei sind \vec{a}_s, \vec{b}_s die Substrat- und \vec{a}_o, \vec{b}_o die Gittervektoren der Oberflächenschicht. Es ist ebenso möglich, dass es noch zusätzliche Rotationsdomänen und andere Überstrukturen auf der Oberfläche gibt. Diese machen die beobachteten LEED-Bilder noch komplizierter, lassen sich aber ebenfalls immer mit einer Linearkombination der verschiedenen Gitter beschreiben.

In dieser Arbeit tritt der Effekt der Doppelbeugung besonders bei den Pt_xCe-Legierungsoberflächen auf. Dies ist beispielhaft für die Pt_xCe-Legierungsphase zwischen einer Monolage und zwei Monolagen anfänglich auf der Pt(111)-Oberfläche deponierten Cers in Abbildung 3.4.3 dargestellt.

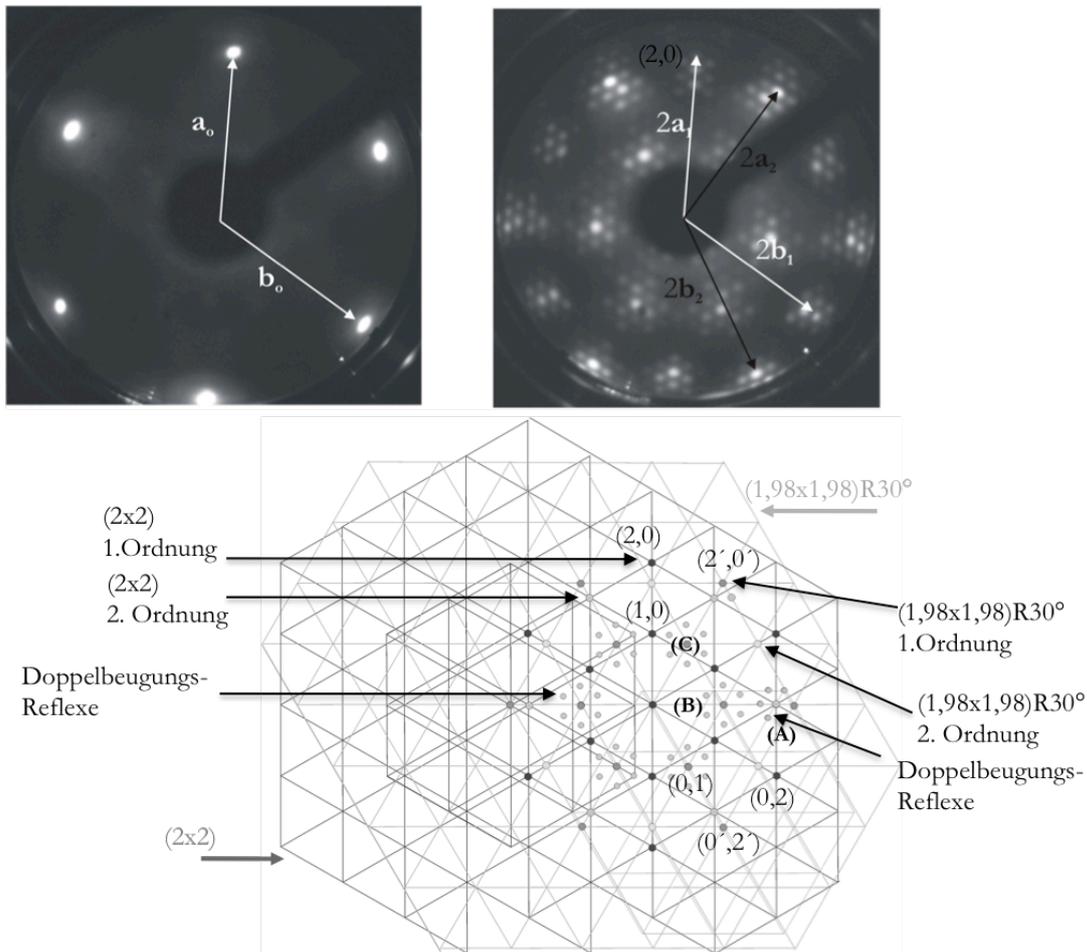


Abbildung 3.4.3: Die $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur einer Pt_xCe -Oberflächenlegierung (rechts) im Vergleich zur $Pt(1 \times 1)$ -Struktur (links) sowie schematische Darstellung der $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsstruktur (unten). (E : 70 eV).

Durch interne Eichung kann diese Struktur als $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ Struktur bezeichnet werden. Zum Vergleich ist das LEED-Bild der $Pt(1 \times 1)$ -Struktur der reinen $Pt(111)$ -Oberfläche in 3.4.3. (links oben) dargestellt. Ebenso ist in dieser Abbildung unten schematisch dargestellt, wie die im LEED auftretende komplexe Struktur entsteht. Zusätzlich zu den auftretenden Reflexen sind die reziproken Gitter der verschiedenen Strukturen ebenfalls dargestellt. Der oberste schwarze Reflex (mit $2,0$ bezeichnet) ist auf eine (2×2) -Struktur zurückzuführen. Dies ist der $(2,0)$ -Reflex einer Pt_xCe -Oberflächenlegierung, wie sie im späteren Teil der Arbeit genau beschrieben wird. Ebenso ist die sechsfache Symmetrie dieser Reflexe zu erkennen. Im Inneren sind ebenso die $(1,0)$ -Reflexe dieser Struktur dargestellt. Die dunkelgrauen Reflexe im inneren (einer ist in der Abbildung beispielhaft mit C bezeichnet) und äußeren Kreis (mit $2',0$ oder $0',2'$ bezeichnet) sind einer $(1,98 \times 1,98)$ -Struktur zuzuordnen. Diese ist um 30° zur (2×2) -Struktur gedreht und resultiert von einer zweiten Legierungsphase auf der Oberfläche. Durch die Kalibration konnte bestimmt werden, dass diese im Vergleich zur $Pt(1 \times 1)$ -Struktur oder der (2×2) -Struktur der Legierung leicht gestreckte Gitterparameter hat. Die nun weiteren

dargestellten Reflexe, die zu der in Abbildung 3.4.3 (oben rechts) gezeigten komplizierten Struktur führen, sind alle auf Doppelbeugung zurückzuführen. Die jeweils sechs die inneren Reflexe umgebenden, hellgrau dargestellten Reflexe (in der Abbildung zum Beispiel bei B) ergeben sich aus der Linearkombination der Gittervektoren der (2x2)-Struktur mit denen der (1.98x1.98)R30°-Struktur. Für den umgekehrten Fall der Linearkombination der Gittervektoren der (1.98x1.98)R30°-Reflexe mit den Gittervektoren der (2x2)-Struktur sind hier schematisch nur fünf Reflexe im äußeren Ring bei einem Reflex der rotierten Struktur dargestellt (in der Abbildung mit A bezeichnet). So kann die sehr komplizierte im LEED beobachtete Struktur bei Berücksichtigung von Doppelbeugung auf die Überlagerung von 2 Strukturen, nämlich einer (2x2)- und einer (1.98x1.98)R30°-Struktur zurückgeführt werden. Es lassen sich mit diesem Modell alle beobachteten Reflexe erklären. Ein vereinfachtes Modell dieser Legierungsstruktur ist noch einmal später in Kapitel 4.2 zu finden, es soll hier nur darauf hingewiesen werden, dass die auftretenden Reflexe im LEED bei dieser komplizierten Struktur erklärbar sind.

Neben der Aufklärung von geometrischen Strukturen und der Bestimmung von Gitterparametern, die zu einem Oberflächenstrukturmodell der untersuchten Oberfläche führen, können die LEED-Bilder ebenso als *Fingerprint*-Methode verwendet werden. So kann zum Beispiel, wie in Abbildung 3.4.4. dargestellt, die auftretende Reduktion von CeO₂(111)-Oberflächen mittels Acrolein Dosierung bei 1000 K sichtbar gemacht werden.

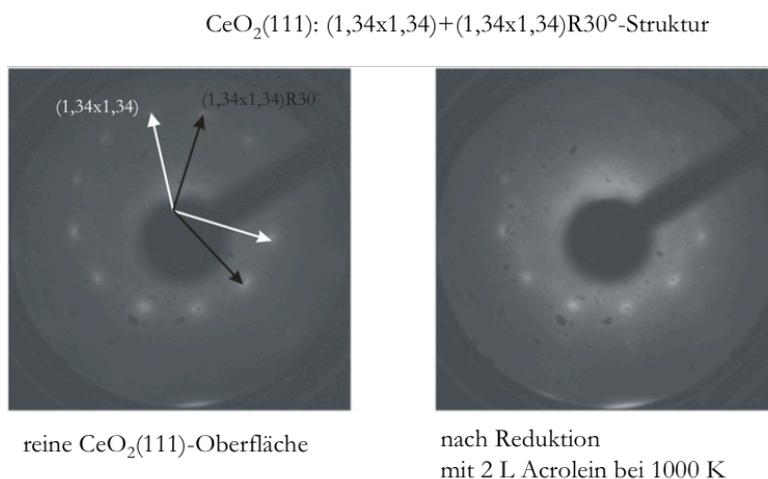


Abbildung 3.4.4: CeO₂(111) (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30° Struktur vor (links) und nach Reduktion (rechts) mit 2 L Acrolein bei 1000 K. Fingerprint des Reduktionsvorgangs. Nach Reduktion ist das auftretende LEED Bild diffuser. (70eV).

Vor der Acrolein Dosierung ist die nach der angewendeten, im späteren Teil beschriebenen Präparationsmethode charakteristische (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Struktur der CeO₂(111)-Oberfläche zu sehen. Nach Dosierung mit 2 L Acrolein bei 1000 K zeigt sich eine stärkere Diffusität bei den beobachteten LEED-Bildern. Zusätzlich zur ursprünglichen (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Struktur der CeO₂(111)-Oberfläche ist ein stark diffuser Hintergrund zu sehen, welches auf eine erhöhte Unordnung dieser Oberfläche zurückzuführen ist.

In dieser Arbeit ist die LEED-Methode als quantitative Methode, um Aussagen über die geometrische Oberflächenstruktur machen zu können, und auch als qualitative Methode verwendet worden. Diese Experimente sind ebenso benutzt worden, um einer reproduzierbare Präparation der Oberflächen sicherzustellen. Es sind die LEED-Bilder als charakteristische *Fingerprints* für die jeweilige Oberfläche benutzt worden. Es können für die verschiedenen, in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen auch Aussagen gemacht werden, welche verschiedenen Oberflächen nach einer Präparationsroute auf dem Kristall vorhanden sind. Aus den Intensitäten kann auch bestimmt werden, welche Anteile an verschiedenen Oberflächenstrukturen auf dem Kristall vorhanden sind. So kann zum Beispiel unterschieden werden, ob neben den geordneten Ceroxid-Filmen nach Oxidation der Pt_xCe -Legierungen ebenso für kleine Sauerstoffdosen noch die Pt_xCe -Legierungen auf der Oberfläche vorhanden sind.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind alle mit den im vorherigen Kapitel beschriebenen Methoden untersucht worden. Es wurden HREELS-, TPD-, AES- sowie LEED-Untersuchungen an den verschiedenen Pt-, Cer- und ceroxidbasierten Oberflächen durchgeführt. Zum einen konnte so eine reproduzierbare Präparation von wohlgeordneten Oberflächen erreicht werden, zum anderen konnten auch diese Oberflächen näher charakterisiert werden. Ebenfalls wurde die Adsorption von verschiedenen Modellmolekülen wie CO, Ethen, Benzol und Acrolein an diesen Modellkatalysatoroberflächen mittels dieser Methoden untersucht. So soll durch einen Vergleich der verschiedenen Ergebnisse der Methoden ein umfassendes Verständnis von ceroxidbasierten Modellkatalysatoroberflächen erreicht werden.

B

Experimenteller Teil

4 Struktur-Charakterisierung

Im 4. und 5. Teil der Arbeit sind die experimentellen Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zusammengefasst. Im 4. Kapitel werden die verschiedenen auf deren katalytische Aktivität untersuchten Oberflächen mittels der beschriebenen Methoden (Kap. 3) charakterisiert, um dann im 5. Kapitel eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung der verschiedenen adsorbierten Moleküle auf den verschiedenen Oberflächen erreichen zu können. Im 4. Kapitel werden sowohl das Wachstum von metallischem Cer auf der Pt(111)-Oberfläche (4.1) als auch die Herstellung und Charakterisierung der geordneten Pt_xCe -Oberflächenlegierungen (4.2) und die verschiedenen unterschiedlichen Methoden zur Herstellung von Ceroxid-Filmen beschrieben. Deren Vor- und Nachteile sowie die unterschiedlichen Strukturen, Ordnungs- und Oxidationszustände werden hier diskutiert (4.3). Nachdem im ersten Teil dieses 4. Kapitels die einfachen Oberflächen charakterisiert wurden, werden dann im Weiteren (4.4 und 4.5) verschiedene Modifizierungsmethoden der $CeO_2(111)$ -Oberflächen und die Charakterisierung dieser modifizierten Oberflächen beschrieben. Diese modifizierten Oberflächen dienen dann ebenfalls der im 5. Kapitel beschriebenen Untersuchung von komplexeren Modellkatalysatorsystemen. Als Modifizierungsmethoden wurden die Defektbildung durch Erhitzen und der Beschuss mittels hochenergetischer Elektronen sowie Argon-Ionen untersucht (4.4), da diese Defekte bei der Adsorption und Wechselwirkung mit organischen Molekülen ebenfalls eine bedeutende Rolle spielen können (Kap 5). Ebenso werden im abschließenden Teil (4.5) die Edelmetall/Ceroxid-Modellkatalysatorsysteme näher charakterisiert. Es wurden hier Untersuchungen an inversen Pt(111)/ $CeO_2(111)$ -Katalysatorsystemen gemacht und auch an Pd-Clustern, die auf der geordneten $CeO_2(111)$ -Oberflächen hergestellt wurden.

An all diesen Systemen wurden dann die sich im Kapitel 5 anschließenden Untersuchungen zur Wechselwirkung mit den verschiedenen charakteristischen organischen Molekülen CO, Ethen, Benzol und Acrolein durchgeführt.

4.1 Charakterisierung von Cer-Filmen

Bei der Untersuchung von metallischen Cer-Filmen stehen in der Literatur die magnetischen und elektronischen Eigenschaften im Focus [06Ver1], [07Tol1], [94Pfa1], [06Lib1], [99Pil1]. Neben den elektronischen Eigenschaften der metallischen Cer-Filme, die im Allgemeinen mittels XPS untersucht wurden, beschäftigen sich die meisten Untersuchungen mit dem Oxidationsverhalten dieser Cer-Filme [85Str1], [96Ves1], [01Pra1], [95Har1]. Zum Oxidationsverhalten wurden Untersuchungen in den Gruppen von *NETZER* [85Str1], *KOEL* [01Pra1], *CARBONE* [96Ves1] und *HEMMINGER* [93Tan1] an Cer-Filmen auf verschiedenen Substraten durchgeführt. Für metallisches Cer und metallische Cer-Filme sind keine Untersuchungen zu katalytischen Eigenschaften und der Wechselwirkung von Molekülen mit diesen metallischen Cer-Filmen bekannt, wie sie in dieser Arbeit in Kapitel 5 beschrieben werden. Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, wurde in der Vergangenheit das Wachstum von metallischem Cer auf Polypropylen [93Heu1], W(110), Mo(110) [96Ves1], [99Rot1], [95Tan1] sowie Pt(111) untersucht. Auf W(110) und Mo(110)-Oberflächen findet ein geordnetes Wachstum statt, und es können einkristalline metallische Cer-Filme präpariert werden. Auf Pt und Propylen hingegen wurde dies nicht beobachtet. So gibt es für das Wachstum von metallischem Cer auf der Pt(111)-Oberfläche, wie es in dieser Arbeit durchgeführt wurde, drei Untersuchungen von *HEMMINGER* [93Tan1], [93Tan2], *LAMBERT* [95Har1] und *SCHIERBAUM*'s-Gruppe [01Ber1], [98Sch1]. In *SCHIERBAUM*'s-Gruppe wurde das Wachstum von Cer nur im Submonolagenbereich mittels STM untersucht. Im Gegensatz zu AES-basierten Untersuchungen in *LAMBERT*'s Gruppe wurde hier ein *VOLMER-WEBER* (3D) Wachstum beobachtet [95Har1], [97Bad1]. In den AES-Untersuchungen hingegen, die ebenfalls von STM-Untersuchungen begleitet wurden, wurde ein *STRANSKI-KRASTANOV* Wachstum (2D + 3D-Wachstum) postuliert. Es sind sich aber alle Arbeiten einig, und dies wurde auch in dieser Arbeit beobachtet, dass kein geordnetes LEED-Bild nach Aufwachsen des metallische Cers bei 300 K beobachtet werden kann. Erst bei erhöhten Temperaturen von 700 - 800 K wird eine geordnete Struktur im LEED beobachtet, die auf eine Legierungsbildung zu den verschiedenen bereits in Kap. 2.5 diskutierten Pt_xCe -Legierungsphasen, zurückzuführen sind. Die Untersuchungen von *LAMBERT* mittels AES deuten bereits eine Legierungsbildung und eine Mischung der ersten Oberflächenlage mit dem Cer bei 400 K an [97Bad1], wobei *HEMMINGER*'s XPS-

Untersuchungen hier sogar eine Mischung der ersten Pt-Lage und eine einsetzende Legierungsbildung bei 300 K zeigen [93Tan1]. Die TDS-Daten dieser Arbeit können beides nicht bestätigen, da CO-Desorptionsexperimente nach Deposition von Submonolagen an Cer keine auf eine Legierungsbildung mit den Oberflächen Pt-Atomen zurückzuführenden Signale zeigen. Es sind, wie in Abbildung 4.1.2 zu sehen, nur die Signale der CO-Desorption von reinen Pt(111)-Flächen oder Ce-Flächen zu sehen. Was aber ein Hinweis auf eine Legierungsbildung mit der ersten Pt(111) Lage sein kann, ist, dass das LEED-Bild, also die Oberflächenordnung, schon im Bereich von 0,5 Monolagen deponiertem Cer verschwindet. STM-Untersuchungen [01Ber1] zeigen, dass dieser Cer-Film polykristallin aufwächst. Es werden für Cer-Bedeckungen im Submonolagenbereich dichtest gepackte Cer-Inseln gefunden, die aber in zufälliger Richtungen rotiert auf der Oberfläche angeordnet sind [97Bad1].

Ebenso wie in den vorangegangenen Untersuchungen wurde Cer in dieser Arbeit bei 300 K Substrattemperatur auf der Oberfläche deponiert. Durch Vergleich der AES-Kurve während der Cer-Deposition mit CO-Titration-TDS-Messungen zur Bestimmung der Anteile an reinen Cer und Pt-Flächen auf der Oberfläche konnte die Wachstumsrate zu ca. 0,25 ML/min bestimmt werden. Die aus AES-Daten gewonnene Kurve der Cer-Deposition bei 300 K ist in Abbildung 4.1.1 dargestellt.

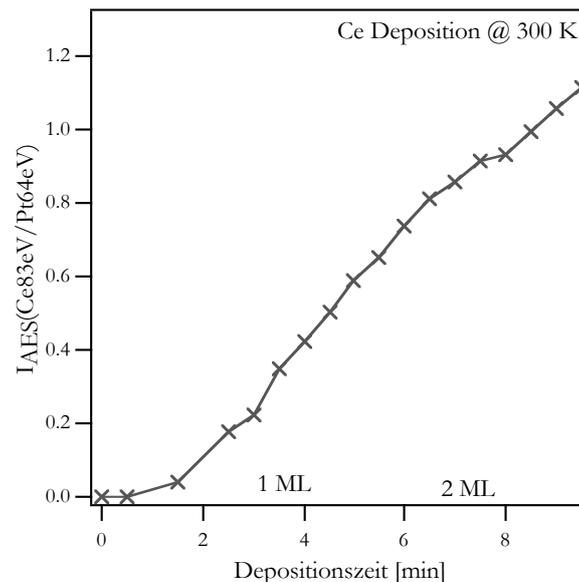


Abbildung 4.1.1: AES-Verhältnis der Ce(83eV)/Pt(64eV)-Signale in Abhängigkeit der Depositionszeit. Cer-Deposition auf die Pt(111)-Oberfläche bei 300 K.

In dieser Kurve ist das Intensitätsverhältnis des Ce(83eV)/Pt(64eV)-Signals in Abhängigkeit der Depositionszeit aufgetragen. (Es wurden immer nur relative AES-Verhältnisse, also das Verhältnis von zwei Signalen, oder normierte AES-Verhältnisse zur Interpretation und zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften benutzt. Im weiteren Verlauf wird deshalb immer die Bezeichnung I_{AES} in den Abbildungen verwendet, welche das Verhältnis bzw. das, falls angegeben, normierte Verhältnis anzeigen soll.) Anhand des Kurvenverlaufs kann bei AES-Messungen, wie bereits dargestellt, auf den Wachstumsmodus geschlossen werden. Eine

Unterscheidung des Wachstumsmodus als *VOLMER-WEBER*- oder *STRANSKI-KRASANOV*-artig, wie er für das Cer-Wachstum auf der Pt(111)-Oberfläche vorgeschlagen wird, kann hieraus nicht gemacht werden, da die beiden Wachstumsmodi sich nicht so deutlich in den charakteristischen AES-Kurven unterscheiden, als dass mit der Anzahl an Messpunkten eine Unterscheidung vorgenommen werden kann. Im Gegensatz zum *VOLMER-WEBER* (3D) Wachstum wären bei den AES-Kurven für das *STRANSKI-KRASANOV* (2D/3D) Wachstum verschiedene Knickpunkte beim sogenannten Prämonolagen und Monolagen Punkt zu erwarten. Die in Abbildung 4.1.1 dargestellte AES-Kurve kann somit mit beiden Wachstumsmodi, die für Cer auf Pt(111) in der Literatur genannt werden, in Übereinstimmung stehen, da aufgrund der Anzahl der Messdaten keine Knickpunkte im Verlauf der Kurve mit Sicherheit bestimmt werden können. Um eine Quantifizierung und eine Aussage der Oberflächenbedeckung an Cer nach der Deposition machen zu können, wurden hierzu CO-Titrationsexperimente durchgeführt. Hierzu wurden nach Deposition von Cer bei 300 K immer 10 L CO an der Cer-bedeckten Oberfläche adsorbiert. Für kleine Cer-Mengen ist neben dem für die Cer-Filme charakteristischen CO-Desorptionssignal bei ca. 800 K immer noch das für die Pt(111)-Oberfläche typische Signal bei 400 K zu beobachten. Wenn dieses Signal im CO-Desorptionsspektrum nicht mehr auftritt, wird diese Stelle einer Cer-Bedeckung von 1 ML zugewiesen. Es wird also die Monolagenbedeckung so determiniert, dass diese dann erreicht ist, wenn das Cer die komplette Pt(111)-Oberfläche bedeckt. Bei einem *VOLMER-WEBER*-artigen Wachstumsmodus kann das also eine real bedeutend höhere Menge an Cer sein. Bei den ebenfalls in dieser Arbeit durchgeführten CO-Titrationsexperimenten nach Legierungsbildung zeigt sich aber, dass die Menge an aufgedampftem Cer bei einem AES-Verhältnis, Ce(83eV)/Pt(64eV) von ca. 0,4 tatsächlich im Bereich der Monolage liegt. In Abbildung 4.1.2 sind die CO-Titrationsexperimente der cerbedeckten Pt(111)-Oberfläche dargestellt.

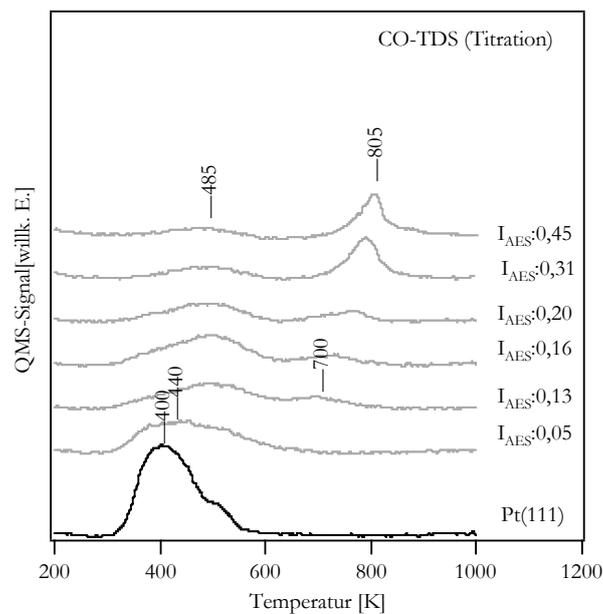


Abbildung 4.1.2: CO-TDS (3 L) nach Cer-Deposition bei 300 K. Titration der freien Pt-Restflächen.

Das CO-Desorptionsspektrum von der reinen Pt(111)-Oberfläche ist in schwarz dargestellt. Wie bereits aus der Literatur bekannt [93Bec1], [79Bar1], [82Ste1], [89Fro1], ist hier eine CO-Desorption bei 400 K für die CO-Sättigungsbedeckung charakteristisch. CO desorbiert aus einem intakten Adsorptionszustand aus Brücken- und Top-Positionen von der Pt(111)-Oberfläche. Die in diesem Spektrum beobachtete Schulter bei höheren Temperaturen (ca. 500 K) ist auf eine CO-Desorption von Stufenkanten zurückzuführen, an denen die CO-Adsorptionsenergie im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche erhöht ist. Bei Cer-Deposition nimmt die Fläche des auf die freie Pt(111)-Oberfläche zurückzuführenden CO-Desorptionssignals ab, wohingegen ein CO-Desorptionssignal bei 700 K neu entsteht. Dieses Signal verschiebt bei höheren Cer-Bedeckungen, wie es für die verschiedenen AES-Intensitätsverhältnisse (Ce(83eV)/Pt(64eV)) von 0,05 (kleine Cer-Bedeckungen) bis 0,45 (höhere Cer-Bedeckungen) dargestellt ist, bis zu ca. 800 K und ist auf das auf der Pt(111)-Oberfläche deponierte Cer zurückzuführen. Für die CO-Adsorption gibt es in der Literatur keine Untersuchungen. Es kann in dieser Arbeit aber mittels HREELS, LEED und TDS gezeigt werden, dass dieses Signal auf rekombinante Desorption von CO aus auf der metallischen Cer-Oberfläche dissoziiertem C-O zurückgeführt werden kann. Auf der metallischen Cer-Oberfläche, wie später mittels der HREELS-Daten in Abbildung 4.1.3 und auch bei der Reaktivität der metallischen Cer-Filme bei CO-Adsorption in Kapitel 5 gezeigt wird, findet eine partielle Dissoziation des CO statt. Schon bei 90 K dissoziiert CO aufgrund der starken Ce-O-Wechselwirkung teilweise zu Kohlenstoff und Sauerstoff. Bei 700 bis 800 K rekombinieren die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wieder, und es findet eine CO-Desorption statt. Die Desorptionstemperatur ist stark von der Legierungsbildung abhängig. Für kleine Cer-Mengen auf der Oberfläche findet die CO-Desorption, wie in Abbildung 4.1.2 dargestellt, schon bei 700 K statt, da schon bei dieser Temperatur die wenigen auf der Oberfläche vorhandenen Cer-Atome in die Pt(111)-Oberfläche diffundieren und die bekannten in Kapitel 4.2 beschriebenen Pt_xCe -Legierungsphasen bilden. Bei höheren Cer-Bedeckungen, zum Beispiel bei ca. 1-2 ML hingegen findet die CO-Desorption erst bei 800 K statt. Die Legierungsbildung betrifft die nun an der Oberfläche positionierten Cer-Atome mit den C- und O-Verunreinigungen erst später, da bei der Legierungsbildung erst einmal die sich direkt auf der Pt(111)-Oberfläche befindenden Cer-Atome legieren müssen. So findet die CO-Desorption, wie in dieser Arbeit auch mit den weiteren Daten der Reaktivität und der Zersetzung von Acrolein an den Ceroxid-Sauerstoffdefekten später gezeigt wird, aus thermodynamischen Gründen auch auf dicken metallischen Cer-Schichten statt und ist nicht auf einen Effekt, der nur durch die Legierungsbildung initiiert ist, zurückzuführen. Die Legierungsbildung aber begünstigt die rekombinante CO-Desorption und verschiebt das CO-Desorptionssignal zu um über 100 K tieferer Temperatur. Die Fläche des CO-Desorptionssignals bei ca. 700 bis 800 K nimmt nun, wie in Abbildung 4.1.2 zu sehen, bei steigender Cer-Bedeckung zu, wohingegen das auf die Pt(111)-Oberfläche zurückzuführende CO-Desorptionssignal abnimmt und sich zu höheren Temperaturen von 400 K zu 485 K verschiebt. Diese Verschiebung wird darauf zurückgeführt, dass CO nur noch an Pt-Stufenkanten adsorbiert, die bei Cer-Deposition noch als letzte freie Flächen übrig bleiben. Bei einem AES-Intensitätsverhältnis von Ce(83eV)/Pt(64eV) von 0,31 und 0,45 ist die Fläche des CO-Desorptionssignals von der freien Pt-Oberfläche nur noch sehr klein und ändert sich hier nur noch sehr langsam, bis dieses gar nicht mehr zu sehen ist. Deshalb wurde die Cer-

Bedeckung im Bereich zwischen einem AES-Intensitätsverhältnis von 0,31 bis 0,45 als 1 ML bestimmt. Beim Vergleich mit im nächsten Kapitel beschriebenen Untersuchungen der Struktur der Pt_xCe -Legierungsphasen wurde das AES-Intensitätsverhältnis von 0,4 als Monolage an Cer definiert. Bei Legierung mit dieser Menge an anfänglich deponiertem Cer mit der Pt(111)-Oberfläche sind dann auf der Oberfläche nur noch Legierungsphasen vorhanden und so gut wie keine Pt(111)-Restflächen mehr. Beim Vergleich dieses Wertes für die Cer Monolage kann man dann bei konstant angenommener Cer-Verdampfungsrate aus der in Abbildung 4.1.1 dargestellten AES-Intensitätsverhältnis versus Cer-Depositionszeit-Kurve ebenfalls das bei 2 ML, 3 ML, 4 ML etc. zu erwartende AES-Intensitätsverhältnis von Ce(83eV)/Pt(64eV) bestimmen. 2 ML Cer werden also, wenn nach ca. 3,7 Minuten Depositionszeit 1 ML Cer deponiert wurde, nach 7,4 Minuten Depositionszeit erhalten. Nach dieser Zeit wird ein AES-Intensitätsverhältnis von ca. 0,78 beobachtet. Alle in dieser Arbeit bezeichneten Cer-Mengen sind aufgrund dieser Eichung anhand der Ce(83eV)/Pt(64eV)-Verhältnisse bestimmt worden. Es hat sich bei den Untersuchungen der Adsorption der verschiedenen charakteristischen organischen Moleküle gezeigt, dass bei einer auf der Pt(111)-Oberfläche deponierten Cer-Menge von ca. 2 ML keine auf freie Pt(111)-Flächen oder auch Pt-Stufenkanten zurückzuführenden Desorptionssignale mehr im TDS zu sehen sind. Deshalb wurden die Adsorptionsuntersuchungen in Kapitel 5 auch immer an metallischen Cer-Filmen mit einer Dicke von ca. 2 ML durchgeführt. Die LEED-Daten für die verschiedenen deponierten Cer-Mengen auf der Pt(111)-Oberfläche zeigen schon für sehr niedrige Cer-Bedeckungen von ca. 0,5 ML (I_{AES} : ca. 0,2) nur noch ein diffuses Bild. Es ist schon bei diesen niedrigen Cer-Bedeckungen nicht einmal mehr die (1x1)-Struktur der Pt(111) Unterlage zu beobachten. Dieses ungewöhnlich schnelle Verschwinden der (1x1)-Struktur der Pt(111)-Unterlage deutet auf eine ebenfalls durch HEMMINGER's-Gruppe [93Tan1], [93Tan2] beobachtete Legierungsbildung mit den Pt-Atomen der obersten Lage schon bei 300 K hin. Selbst bei Cer-Deposition bei 300 K setzt aufgrund einer oberflächlichen Legierungsbildung wohl eine erhöhte Pt-Diffusion ein, die eine ungeordnete Oberfläche hinterlässt. Erst bei Erhitzen auf höhere Temperaturen, wie im nächsten Kapitel gezeigt, bilden sich Pt_xCe -Legierungen mit wohlgeordneter Struktur im LEED.

Aus den CO-Titrationsexperimenten, den AES-Messungen für verschiedene deponierte Cer-Mengen sowie den LEED-Untersuchungen und auch im Vergleich mit den bereits in der Literatur bekannten Daten der Cer-Deposition auf der Pt(111)-Oberfläche [93Tan1], [93Tan2], [97Bad1] zeigt sich, dass Cer bei 300 K polykristallin und nicht gut geordnet aufwächst, was, wie in Kapitel 2.4 gezeigt, auch auf die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Pt und Ce zurückzuführen ist.

Die weiteren Untersuchungen zur Adsorption von Molekülen sowie das Erhitzen für die Herstellung der Pt_xCe -Legierungen müssen immer recht zügig durchgeführt werden, da das metallische Cer sehr reaktiv ist und mit dem Kammerrestgas, speziell dem CO, reagiert. Der partielle Zerfall des CO zu Kohlenstoff und die entstehenden Ceroxide beeinflussen die Reaktivität und andere Eigenschaften. Zur Charakterisierung der metallischen Cer-Deponate auf der Pt(111)-Oberfläche auf deren Reinheit sowie die Menge an deponiertem Cer wurden die AES- sowie HREELS-Daten verwendet. Für die Cer-Filme charakteristische Spektren sind in Abbildung 4.1.3 dargestellt.

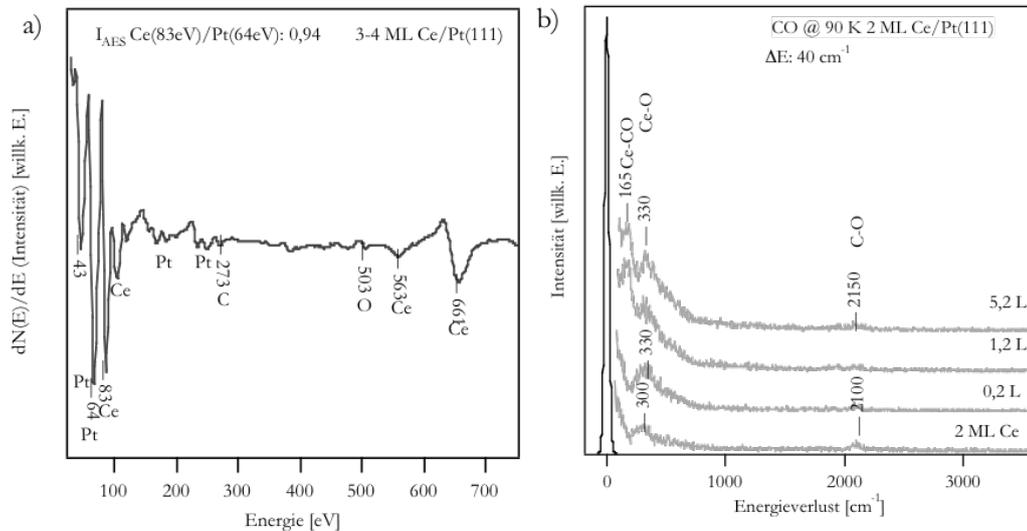


Abbildung 4.1.3: Charakteristisches AES-Spektrum der Cer-Filme (3 ML) auf der Pt(111)-Oberfläche (a). HREELS-Spektrum der reinen 2 ML dicken Cer-Oberfläche sowie nach Adsorption von CO (b).

In a) ist ein typisches AES-Spektrum für ca. 4 ML Ce gezeigt, in b) ein HREELS-Spektrum der reinen Cer-Oberfläche direkt nach Cer-Deposition sowie nach CO-Adsorption, wie es auch durch Restgasadsorption in der UHV-Kammer mit der Zeit bei den metallischen Cer-Filmen geschieht. Im AES-Spektrum sind neben den Signalen der Pt-Unterlage und den für das Cer charakteristischen Signalen bei 83 eV, 563 eV und 661 eV auch schwache Kohlenstoff- und Sauerstoffsignale zu beobachten, welche durch Adsorption und Zersetzung von CO aus dem Kammerrestgas während der Deposition generiert werden. Das O-Signal ist bei 503 eV sowie das C-Signal bei 273 eV zu sehen. Bei schneller Arbeitsweise beim Herstellen der Legierungen oder der schnellen Oxidation oder Adsorption der charakteristischen untersuchten Moleküle kann eine C- und O-Kontamination weitgehend verhindert werden. Ebenso sind mittels der sehr sensitiven HREELS-Methode direkt nach der Deposition von Cer auf der Pt(111)-Oberfläche auf CO und partielle CO-Zersetzung zurückzuführende Signale zu beobachten, wie in Abbildung 4.1.3b dargestellt. Durch Adsorption von CO aus dem Kammerrestgas sind im dargestellten HREELS-Spektrum der reinen Cer-Oberfläche (2 ML Cer) prinzipiell drei Signale charakteristisch, ein Signal bei 2100 cm^{-1} , ein breites, schlecht aufgelöstes Signal bei 300 cm^{-1} sowie ein schwaches Signal bei 165 cm^{-1} . Dass die Signale eine relativ große Halbwertsbreite haben, ist damit zu begründen, dass die deponierten Cer-Filme nicht sehr gut geordnet sind und dass somit auf der Oberfläche verschiedene Adsorptionsplätze bei der Adsorption von CO eine Rolle spielen. Die unterschiedlichen CO-Adsorptionsmoden zeigen auch unterschiedliche Schwingungsmoden. Das Verlustsignal bei 2100 cm^{-1} ist bei Vergleich mit typischen C-O-Streckschwingungen auf verschiedenen Oberflächen auf eine C-O-Streckschwingung zurückzuführen, bei der die Oberflächen C-O-Wechselwirkung nur schwach ausgeprägt ist [X82Iba1]. Bei CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche wird die C-O Streckschwingung des C-O-Adsorptionsmodus auf Top-Positionen im Allgemeinen bei 2100 cm^{-1} beobachtet. Prinzipiell gibt es drei Möglichkeiten dieses Signal zu deuten. Zum einen kann es von CO adsorbiert in Top-Positionen auf noch verbleibenden Pt-Atomen kommen, zum anderen ist es

auch möglich, das CO auf Ceroxid-Regionen adsorbiert, die durch den Zerfall von CO an der metallischen Ceroberfläche generiert werden. Weiterhin ist es aber auch möglich, dass ein Teil des CO in Top-Positionen auf metallischen Cer-Atomen adsorbiert. Im weiteren wird dieses Signal auf den Cer-Filmen einer nicht dissoziierten C-O-Spezies, die in Top-Positionen genau an ein metallisches Cer-Atom koordiniert ist, zugeordnet. Verglichen mit dem Signal der C-O-Streckschwingung bei der Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche (2.3 oder Kap. 5) hat dieses Signal eine nur sehr niedrige Intensität im Verhältnis zum Signal bei 300 cm^{-1} . Dies gibt schon einen ersten Hinweis auf eine partielle Zersetzung des meisten CO auf der metallischen Cer-Oberfläche. Das Signal bei 300 cm^{-1} wird im Vergleich mit den verschiedenen Übergangsmetall-Sauerstoffschwingungen und den Ceroxid-Phononen, wie sie in Kapitel 3 beschrieben wurden, ebenfalls einer Ce-O-Schwingung zugeordnet. Somit kann von einer Zersetzung des CO auf der metallischen Cer-Oberfläche ausgegangen werden. Neben diesem auf CeO_x -Phononen zurückzuführenden Signal bei 300 cm^{-1} , ist das Signal, welches auf die Ce-CO Schwingung zurückzuführen ist, bei 165 cm^{-1} zu beobachten. Dieses zeigt deutlich, dass die sehr kleine Menge an intakt auf der Cer-Oberfläche adsorbiertem CO nur sehr schwach gebunden ist, weil diese Ce-C-Schwingung im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche, wo das Signal bei ca. 350 cm^{-1} auftritt, schon bei 165 cm^{-1} beobachtet wird. Es ist aber ebenso möglich, dass dieses sehr schwach physisorbierte CO nicht in Top-Positionen auf metallischen Cer-Atomen adsorbiert ist, sondern auf Ceroxid-Spezies, die durch Zersetzung des CO auf dem metallischen Cer entstanden sind, physisorbiert ist. Dies kann mittels der HREELS-Daten nicht geklärt werden. Trotzdem wird eine Zuordnung zur CO Spezies, die „on Top“ auf Cer-Atomen ist, zugewiesen. Bei höheren CO-Dosen, also simulierter längerer Verweilzeit in der UHV-Kammer, ist das auf die C-O-Streckschwingung zurückzuführende Signal bei 2100 cm^{-1} zu 2150 cm^{-1} verschoben und fast nicht mehr zu sehen, was anzeigt, dass das meiste CO zu C und O zersetzt wird. Die Zuordnung der verschiedenen Verlustsignale im HREELS der an der Oberfläche adsorbierten Spezies aus dem Kammerrestgas ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Zuordnung der verschiedenen im HREELS beobachteten Verlustsignale auf den metallischen Cer-Filmen.

Schwingungsmoden auf metallischen Cer-Filmen	Ce-CO	Ce-O	CeC-O
Energie [cm^{-1}]	165	300	2100

Die AES- und die HREELS-Messungen zeigen, dass die polykristallinen Cer-Filme auf der Pt(111)-Oberfläche sehr reaktiv sind und eine direktes und schnelles Arbeiten erfordern. Somit kann die Zersetzung des Kammerrestgases minimiert werden und tritt nicht als störender Nebeneffekt auf.

Ein Modell der Cer-Filme, wie sie für die weiteren Untersuchungen bei der Wechselwirkung von Molekülen in Kapitel 5 benutzt worden sind, ist in Abbildung 4.1.4 zu sehen.

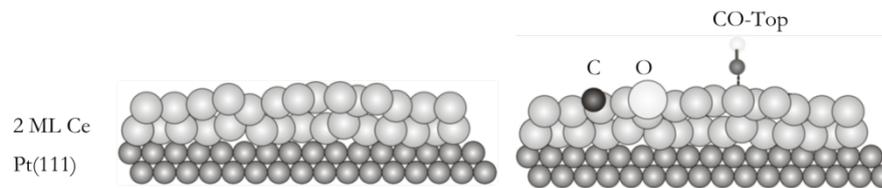


Abbildung 4.1.4: Schematisches Kugelmodell, der für die modellkatalytischen Studien verwendeten Cer-Filme und deren Verunreinigungen durch Adsorption des Kammerrestgases CO.

Es wurden immer 2 ML Cer deponiert. Nur dann war eine störende und ungewünschte Reaktion der adsorbierten Moleküle mit Pt(111)-Restflächen ausgeschlossen. Ebenso ist schematisch dargestellt, dass diese metallischen Cer-Filme keine langreichweitige Ordnung haben und polykristallin sind. Auch deren Reaktivität in Bezug auf CO aus dem Kammerrestgas ist dargestellt. Es entstehen neben einem Teil intakt adsorbiertem CO in Top-Plätzen lokal Ceroxide und Kohlenstoffverunreinigungen. Für den vollständigen Beweis mittels der verschiedenen durchgeführten Messungen für die Zersetzung von CO wird auf Kapitel 5 verwiesen. Zusätzliche Experimente der CO-Adsorption wurden hierfür durchgeführt. In diesem Teil sollte nur auf die Reaktivität des deponierten Cer hingewiesen werden sowie auf deren strukturelle Eigenschaften. Ebenso sollte die Eichung des Cer-Bedeckungsgrads auf der Pt(111)-Oberfläche durch CO-Titration hier beschrieben werden. Es hat sich ebenso bei der Charakterisierung der Cer-Filme gezeigt, dass die Reaktivität, wie bereits in Kapitel 3.2.4 beschrieben, durch die Sauerstoffaffinität des Cer sowie die hohe Bildungsenthalpie der Ceroxide bestimmt wird.

Im nächsten Kapitel werden die in Abhängigkeit der eingangs aufgedampften Cer-Menge bei Erhitzen entstehenden Legierungsphasen beschrieben und ein Strukturvorschlag für die verschiedenen Oberflächenlegierungsphasen gemacht.

4.2 Die Pt_xCe-Oberflächenlegierungen

In diesem Kapitel wird die Legierungsbildung von Pt_xCe-Oberflächenlegierungen diskutiert und deren strukturellen Oberflächeneigenschaften näher charakterisiert. Durch eine große Anzahl von LEED-Experimenten und die Untersuchung der Veränderung der auftretenden Strukturen im LEED bei Erhitzen dieser Pt_xCe-Oberflächenlegierungen auf verschiedene Temperaturen kann eine Zuordnung und ein Verständnis der verschiedenen auftretenden geordneten Pt_xCe-Strukturen im LEED in dieser Arbeit erreicht werden. Nach Cer-Deposition und Erhitzen findet ab etwa 770 K eine Legierungsbildung statt, die in Abhängigkeit der eingangs deponierten Cer-Menge zu unterschiedlich geordneten Oberflächenstrukturen führt, die mittels LEED beobachtet werden können. Die Legierungsbildung von auf einer Pt(111)-Oberfläche deponiertem Cer wurde erstmalig von *TANG* schon 1993 beschrieben [93Tan1]. Weitere Untersuchungen mittels STM und LEED wurden 1994 von *BADDELEY* (*LAMBERT's* Gruppe) [97Bad1] und *BERNER* 2001 [01Ber1], [02Ber1] publiziert.

Dennoch ist das Verständnis der beobachteten LEED-Strukturen und der charakteristischen geordneten Pt_xCe-Legierungsphasen sowie deren Oberflächen erst sehr rudimentär. Durch diese Arbeit kann ein Verständnis hierfür erreicht und detailliert vertieft werden. *TANG* [93Tan1] beobachtete nach Erhitzen von verschiedenen auf der Pt(111)-Oberfläche deponierten Cer-Mengen auf eine Temperatur von 770 K prinzipiell drei verschiedene Strukturen mittels LEED. Für kleine Cer-Bedeckungen von 1 bis 2 Monolagen wird eine (1,94x1,94)-Struktur beobachtet, die für höhere Cer-Bedeckungen zwischen 2-3 ML in eine (1,96x1,96)+(1,96+1,96)R30°-Struktur übergeht. Für Cer-Bedeckungen über 3,5 Monolagen an Cer wird eine (1,96x1,96)-Struktur beobachtet. Die Benennung der Strukturen der verschiedenen Phasen als (1,94x1,94)- beziehungsweise (1,96x1,96)-Struktur resultiert aus dem Vergleich der bekannten Volumenlegierungsphasen mit den Ergebnissen der von *TANG* durchgeführten XPS-Messungen. XPS-Messungen zeigen für die (1,94x1,94)-Phase eine Pt₂Ce-Stöchiometrie, wohingegen die (1,96x1,96)-Phasen eher einer Pt₃Ce-Stöchiometrie zuzuordnen sind. Bei idealer Volumenterminierung der Legierungsoberflächen entsprächen die zugewiesenen LEED-Strukturen von (1,94x1,94) oder (1,96x1,96) den Volumengitterkonstanten bei einem Schnitt entlang der (111)-Fläche der Pt₃Ce- und der Pt₂Ce-LAVES-Phasen des Ni₃Ce- und des Mg₂Cu-Typs. Bei den durchgeführten XPS-Untersuchungen ist aber immer zu berücksichtigen, dass sie auch chemische Informationen unterhalb der ersten Oberflächenlage liefern. Somit ist die Pt₃Ce-Stöchiometrie bei höheren Cer-Bedeckungen im Vergleich zur Pt₂Ce-Stöchiometrie bei niedrigeren Cer-Bedeckungen nicht ungewöhnlich, da nach Legierung mit einer größeren Menge

Cer auch tiefere Oberflächenschichten involviert sind. In der zweiten 1997 erschienen Veröffentlichung von *BADDELEY* [97Bad1] wird diese Unterscheidung der verschiedenen Pt_xCe -Oberflächenlegierungsphasen nach Pt_2Ce - und Pt_3Ce -Struktur nicht gemacht. Zur Interpretation der verschiedenen Legierungsphasen wird mittels LEED- und STM-Messungen vorgeschlagen, dass alle Oberflächen und LEED-Strukturen nur auf unterschiedliche Rotationen des Pt-Kagoménetzes, wie sie auch für die verschiedenen Pt_xCe -*LAVES*-Phasen Volumenlegierungen auftreten, entstehen. *BADDELEY* kann mittels LEED und STM fünf unterschiedliche Legierungsphasen beobachten, deren Bezeichnung leicht von der durch *TANG* eingeführten Bezeichnung abweicht. Die verschiedenen Phasen werden alle als (2×2) - oder $(2 \times 2) + (2 \times 2)R30^\circ$ -Strukturen beschrieben. Es wird hier davon ausgegangen, dass die Pt-Kagoménetze sich als (2×2) -Fehlstellennetz genau auf die Gitterkonstanten der reinen Pt(111)-Oberfläche adaptieren. Im Gegensatz zu *TANG* stellte *BADDELEY* die Pt_xCe -Legierungsphasen durch Erhitzen für jeweils 5 Minuten bei 1000 K her. Somit ist es schwierig, die verschiedenen auftretenden Legierungsphasen zu unterscheiden. Während *TANG* die Legierungsbildung bis 3,5 ML unter Erhitzen auf 770 K untersuchte, stellte *BADDELEY* die Legierungen aus 1-3 Monolagen Cer durch Erhitzen auf 1000 K für 5 Minuten her. Es gibt aber bis zu dieser vorliegenden Arbeit keine systematischen Untersuchungen der Legierungsbildung im gesamten Temperaturbereich von 300 K bis 1000 K. Ebenso gibt es keine Untersuchungen der Legierungsbildung auf der Pt(111)-Oberfläche bei höheren Cer-Bedeckungen als 3,5 Monolagen an Cer. In dieser Arbeit kann durch die systematische Untersuchung der Legierungsbildung im gesamten Temperaturbereich von 300 K bis 1000 K sowie für eine große Anzahl von unterschiedlichen Cer-Bedeckungsgraden bis oberhalb von 4-5 Monolagen an Cer ein gutes Verständnis und eine akkurate Zuordnung der verschiedenen auftretenden Legierungsphasen erreicht werden. Hierzu wird in dieser Arbeit auch eine neue Bezeichnung der mittels LEED beobachteten Oberflächenstrukturen eingeführt. Die genaue Ausmessung der LEED-Bilder war, wie bereits in Kapitel 3.4 beschrieben, nur durch interne Kalibration an der manchmal im selben LEED-Bild auftretenden Pt(1x1)-Struktur möglich. Wie in dieser Arbeit mittels HREELS (nach CO Adsorption), AES und LEED gezeigt werden kann, haben alle Legierungsphasen dieselbe Oberflächenterminierung. Es wird ein Pt(2x2)-Lochnetz, das sogenannte Pt-Kagoménetz, vorgeschlagen. Anhand der verschiedenen beobachteten Strukturen im LEED kann aufgrund der für die verschiedenen Volumenlegierungen erwarteten LEED-Strukturen keine Unterscheidung aufgrund deren Gitterkonstanten gemacht werden, da die verschiedenen Legierungen sehr ähnliche Gitterkonstanten haben. Die unterschiedlichen beobachteten LEED-Strukturen resultieren allein aus der Dicke der Pt_xCe -Oberflächenschicht auf der Pt(111)-Oberfläche. Je mehr Schichten bei einer höheren Cer-Menge in die Legierungsbildung involviert sind, desto mehr ähneln die Oberflächenstrukturen und auch Gitterparameter den Pt_xCe -Volumenlegierungen, wohingegen, wenn nur sehr wenig Cer involviert ist, so dass das Pt-Kagoménetz der obersten Lage sich auf die Pt(111)-Oberfläche adaptieren und die Gitterkonstante anpassen kann, eine ideale (2×2) -Struktur entsteht. Somit sind die unterschiedlichen beobachteten LEED-Strukturen und deren Oberflächenreaktivitäten alle auf dieselbe Oberflächenterminierung zurückzuführen und entstehen nur durch eine Adaption der Gitterparameter der Volumenlegierungen an die Pt(111)-Oberfläche. Für kleine Cer-Bedeckungen sind die Legierungen eher Oberflächenlegierungen, bei denen nur die erste

Lage der Pt(111)-Oberfläche involviert ist, wohingegen bei höheren Cer-Bedeckungen die Oberflächen eher mit Oberflächen von Volumenlegierungen verglichen werden können. Anhand von akkuraten Serien der Legierungsbildung bei verschiedenen Temperaturen sowie für viele verschiedene Cer-Bedeckungen zwischen 0 und 5 Monolagen von eingangs deponiertem Cer kann diese Interpretation der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen gemacht werden. Diese Daten werden von HREELS-Messungen der CO-Adsorption auf den verschiedenen Legierungsphasen vervollständigt. So ist es möglich, anhand der verschiedenen auf den Legierungsphasen adsorbierten CO-Spezies und deren Schwingungsspektren eine Aussage über die Oberflächenterminierung als reine Pt-Terminierung, ein Pt-Kagoménetz, machen zu können.

Nachdem dann die verschiedenen Pt_xCe-Oberflächenlegierungen auf der Pt(111)-Oberfläche in diesem Kapitel charakterisiert und deren strukturelle Eigenschaften bekannt sind, werden diese Oberflächen dann zum einen zur Herstellung der Ceroxid-Filme durch Oxidation im folgenden Kapitel 4.3 benutzt. Ebenso werden im 5. Abschnitt der Arbeit Adsorptionsstudien an diesen Legierungsphasen durchgeführt, da diese auch eine Rolle im katalytischen Zyklus von ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren spielen können.

Bis jetzt sind nur sehr wenige Untersuchungen zu den Adsorptionseigenschaften der verschiedenen Pt_xCe-Oberflächen durchgeführt worden. So ist bei *BADDELEY* zwar deren inerte Charakter und deren schlechte Reaktivität allgemein erwähnt [97Bad1], aber keine Messdaten hierzu gezeigt. Systematische Untersuchungen sind erst 2006 von *VERMANG* (Trondheim, Norwegen) veröffentlicht worden [06Ver1]. Dieser untersuchte die CO-Adsorption an einer Pt_xCe(2x2)-Legierungsphase mittels XPS. Wie sich in der vorliegenden Arbeit herausstellt, ist die Wahl der von *VERMANG* untersuchten (2x2)-Legierungsphase nicht sehr gut geeignet, um verlässliche Daten der verschiedenen CO-Adsorptionsplätze zu erhalten, da, wie die Messungen in dieser Arbeit zeigen, diese Pt_xCe-Legierungsphase für Cer-Bedeckungen im Bereich von 0,5 ML bis zu einer Monolage noch Stufenkanten der reinen Pt(111)-Oberfläche enthält, an denen CO ebenfalls adsorbiert. Ebenfalls konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass, wenn die LEED-Bilder der (2x2)-Pt_xCe-Legierungsphasen bei ca. 800 K Erhitzungstemperatur am schärfsten sind, noch nicht alles Cer in die Oberfläche diffundiert ist und wenige verbleibende, nichtlegierte Cer-Atome die Reaktivität entscheidend beeinflussen (Kapitel 5). *VERMANG* [06Ver1] beobachtet mittels XPS zwei verschiedene CO-Spezies und schreibt diese in Brücken- und Top-Plätzen auf dem Pt-Kagoménetz adsorbierten CO-Molekülen zu. Die HREELS-Daten in dieser Arbeit aber zeigen eindeutig, dass CO nur in Top-Plätzen und nicht in Brückenplätzen adsorbiert. Die von *VERMANG* als Brückenadsorptionsplätze beschriebenen CO-Signale sind wohl auf CO, das an reinen Pt Stufenkanten adsorbiert ist, zurückzuführen, denn in den HREELS-Messungen in dieser Arbeit kann dies zweifelsfrei beobachtet werden. Für die CO-Adsorption beobachtet *Vermag* eine (2x2)- sowie eine c(4x2)-Struktur im LEED für die verschiedenen Temperaturbereiche zwischen 120 K und 290 K. Neben diesen ersten Untersuchungen der Wechselwirkung mit Molekülen an den geordneten Pt_xCe-Legierungsphasen gibt es an diesen Legierungsphasen noch weitere Untersuchungen mittels ARUPS und UPS, die die elektronische Struktur dieser Legierungsphasen näher charakterisieren sollten [99Pil1], [08Rei1]. Erste ARUPS, d.h.

winkelaufgelöste Photoemissions-Messungen sind 1999 von *PILLO* [99Pil1] an einer Pt_xCe - (2×2) -Legierungsphase gemacht worden. Ebenso untersucht die Gruppe um *REINERT* [08Rei1] (Universität Würzburg) zurzeit eine $Pt_xCe(2 \times 2)$ -Legierungsphase auf deren elektronische Bandstrukturen, um diese aufzuklären. Mit diesen Messungen kann eine Hybridisierung der Cer-Orbitale mit dem Pt d-Band belegt werden. Dieses führt zu einer Verschiebung des d-Bandes weg von der Fermikante zu niedrigeren Energien, welches die niedrige Reaktivität der Pt_xCe -Phasen erklären kann. Diese Pt_xCe -Phasen zeigen aufgrund des partiell ungepaarten f-Elektrons einen KONDO-Effekt. Trotz dieser interessanten Eigenschaften sind nur sehr wenige Untersuchungen an diesen Pt_xCe -Oberflächenlegierungen bekannt. Bei den in der Literatur bekannten Untersuchungen ist es immer sehr schwierig, die Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Messungen herzustellen, da die im LEED beobachteten unterschiedlichen Strukturen alle sehr ähnlich sind und ebenso die Monolagenkalibrierung oft auf unterschiedliche Weise geschieht. Durch diese Arbeit wird eine systematische, umfassende Untersuchung sowie ein Modell der verschiedenen Oberflächenstrukturen aufgestellt. Durch dieses geometrische Modell der Oberfläche kann dann später im 5. Teil der Arbeit eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung der verschiedenen auf diesen Pt_xCe -Legierungsphasen adsorbierten Moleküle durchgeführt werden.

Zur Herstellung der verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen wurde metallisches Cer, wie im Anhang beschrieben, bei 300 K auf der Pt(111)-Oberfläche deponiert. Bei dieser Temperatur wurde das AES-Verhältnis von $Ce(83eV)/Pt(64eV)$ mittels AES als Maß für die deponierte Menge an Cer bestimmt. Nach Erhitzen auf unterschiedliche Temperaturen für jeweils 5 Minuten wurden die Strukturen der unterschiedlichen Oberflächen mittels LEED ermittelt. Wie in Abbildung 4.2.1 für eine Eingangsbedeckung an Cer von 2 Monolagen zu sehen ist, setzt eine starke Legierungsbildung erst bei ca. 800 K ein.

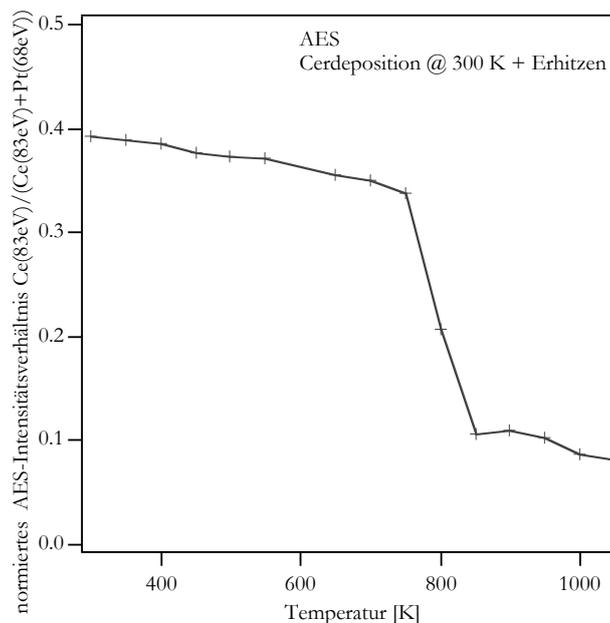


Abbildung 4.2.1: Normiertes AES-Intensitätsverhältnis der Pt_xCe -Legierungsbildung nach Cer-Deposition (2 ML) bei 300 K.

In dieser Abbildung ist das normierte Intensitätsverhältnis $Ce(83eV)/(Ce(83eV)+Pt(64eV))$ in Abhängigkeit der Temperatur, auf die die Oberfläche nach Cer-Deposition erhitzt wurde, dargestellt. Generell ist die Legierungsbildung unabhängig von der Menge an auf der Pt(111)-Oberfläche deponiertem Cer immer bei ca. 800 K zu finden. In Abhängigkeit der eingangs deponierten Cer-Menge ist der starke, eine Legierungsbildung zeigende Abfall der normierten AES-Intensitäten bei Temperaturen zwischen 700 K und 800 K zu sehen. Für kleine Cer-Bedeckungen, wie ebenso die CO-Titrationsexperimente der metallischen Cer-Deponate in Kapitel 4.1 zeigen, setzt eine Legierungsbildung schon bei 700 K ein, bei höheren Cer-Bedeckungen von 4-5 Monolagen erst bei 800 K. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für niedrige Cer-Bedeckungen jedes Cer-Atom schon auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert ist, und es direkt mit der Pt-Unterlage legieren kann. Für höhere Cer-Bedeckungen müssen erst die unterliegenden Cer-Schichten mit dem Pt legieren und es braucht etwas höhere Temperaturen, dass die komplette Reorientierung bei der Legierungsbildung, bei der bei höheren Cer-Bedeckungen mehrere Lagen der Pt-Unterlage involviert sind, stattfinden kann. Der charakteristische, von einem starken Abfall bei 700 K bis 800 K dominierte Kurvenverlauf der normierten AES-Intensitäten, wie in Abbildung 4.2.1 dargestellt, ist aber allen in dieser Arbeit untersuchten Cer-Bedeckungen charakteristisch. Bis zu einer Temperatur von ca. 800 K zeigt die normierte AES-Intensität nur einen sehr leichten Abfall, wie er ebenso bei Temperaturen zwischen 850 K und 1000 K zu beobachten ist. Der leichte Abfall vor der stark einsetzenden Legierungsbildung ist wohl auf Umorientierungs- und Ordnungsprozesse des auf der Pt(111)-Oberfläche deponierten Cer-Films zurückzuführen. Ebenso kann eine oberflächliche Legierung des Cers mit der obersten Pt-Oberflächenschicht, wie sie von *TANG* vorgeschlagen wird, hier eine Rolle spielen. So ist ebenso der nur leichte Abfall der normierten AES-Intensität im Temperaturbereich von 850 - 1000 K nicht auf größere Umordnungsprozesse bei der Legierungsbildung zurückzuführen. Wie mittels LEED beobachtet, bleibt die Struktur der Legierung gleich. Dieser leichte Abfall ist dadurch bedingt, dass bei erhöhten Temperaturen ein Teil des Cers in tiefere Lagen des Pt(111)-Kristalls diffundiert und somit mittels AES nicht mehr detektiert werden kann. Der starke Abfall der normierten AES-Intensität des Cer-Signals bei ca. 800 K deutet schon auf eine Pt-Terminierung der Oberfläche hin, wie sie durch die späteren HREELS-Experimente der CO-Adsorption ebenfalls vorgeschlagen wird. Das Cer-Signal nimmt in den AES-Spektren sehr stark ab und mittels LEED sind erst bei dieser Temperatur geordnete Strukturen zu beobachten. Da, wie in Kapitel 3.2 dargestellt, die AES-Spektroskopie oberflächensensitiv ist und das resultierende Signal vornehmlich von der ersten Lage generiert wird, zeigt diese kleine Cer-Intensität und das umgekehrt dominierende Pt(64eV)-Signal an, dass die Oberfläche an Pt angereichert ist.

Das Legierungsverhalten wurde in dieser Arbeit für verschiedene auf der Pt(111)-Oberfläche deponierte Cer-Mengen bis zu 3-4 Monolagen untersucht. Beim Erhitzen für jeweils 5 Minuten auf die angegebene Temperatur ergeben sich im LEED verschiedene Strukturen. Diese verschiedenen Strukturen, die prinzipiell nur von der Cer-Bedeckung und weniger von der Temperatur abhängen, sind im Phasendiagramm für die Bildung der Oberflächenlegierungen in Abbildung 4.2.2. dargestellt.

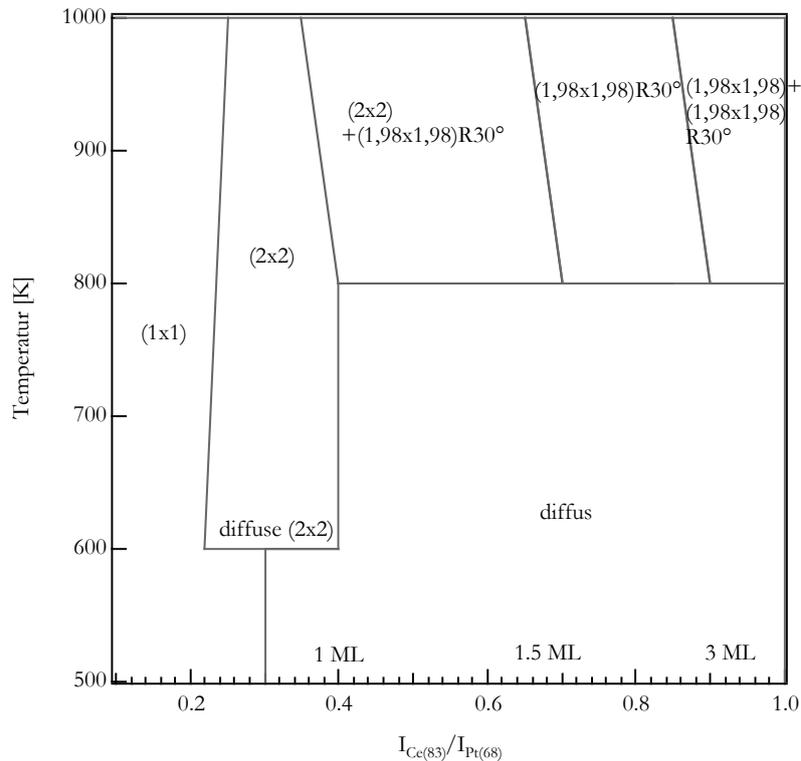


Abbildung 4.2.2: Phasendiagramm der Pt_xCe -Oberflächenlegierungen in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung.

Mittels LEED werden neben der (1x1)-Struktur für Cer-Anfangsbedeckungen unterhalb 0,5 Monolagen eine (2x2)-, eine $(2x2) + (1,98x1,98)R30^\circ$ -, eine $(1,98x1,98)R30^\circ$ - und eine $(1,98x1,98) + (1,98x1,98)R30^\circ$ -Struktur beobachtet. Die im Bereich von 1-1,5 Monolagen Cer auftretende $(2x2) + (1,98x1,98)R30^\circ$ -Struktur ist nur eine Überlagerung der LEED-Bilder der für niedrigere Bedeckungen auftretenden (2x2)-Struktur und der für höhere Bedeckungen auftretenden $(1,98x1,98)R30^\circ$ -Struktur.

Bei Cer-Bedeckungen unterhalb von ca. 0,5 Monolagen (AES-Verhältnis: 0,3) ist nach Cer-Deposition bei 300 K im LEED noch die vom Pt-Substrat resultierende (1x1)-Struktur zu sehen, die dann schon oberhalb von Cer-Bedeckungen von 0,5 Monolagen komplett verschwindet, wie in Kapitel 4.1 dargestellt. Im Bereich von 0,5 bis zu einer Monolage an eingangs deponiertem Cer tritt bei ca. 600 K eine Legierungsbildung, im Vergleich zu den höheren Cer-Bedeckungen schon bei niedrigeren Temperaturen, auf, wie in Abbildung 4.2.2 zu sehen. Nach Erhitzen auf 600 K wird im LEED schon eine diffuse (2x2)-Struktur beobachtet, die dann bei 700 K scharf zu sehen ist. Bei den höheren Cer-Bedeckungen treten im Bereich von 1-1,5 Monolagen eine $(2x2) + (1,98x1,98)R30^\circ$ -Struktur, im Bereich von 1,5-2,5 Monolagen eine $(1,98x1,98)R30^\circ$ -Struktur sowie schließlich bei über 3 Monolagen eine $(1,98x1,98) + (1,98x1,98)R30^\circ$ -Struktur auf. Bei diesen höheren Cer-Bedeckungen über 1 Monolage wird im LEED erst eine geordnete Struktur nach Erhitzen auf 800 K beobachtet. Diese spätere Legierungsbildung ist, wie bereits diskutiert, auf die Dicke der Cer-Schichten zurückzuführen. Unterhalb von 0,5 Monolagen an Cer sind im LEED keine auf eine geordnete Cer-Legierung zurückzuführenden LEED-Strukturen zu beobachten, weil der Anteil der reinen

Pt(111)-Oberfläche, wie später ebenso CO-Titrationsexperimente zeigen, noch bedeutend groß ist. Die mittels LEED beobachteten, im Phasendiagramm beschriebenen Strukturen sind in Abbildung 4.2.3 dargestellt.

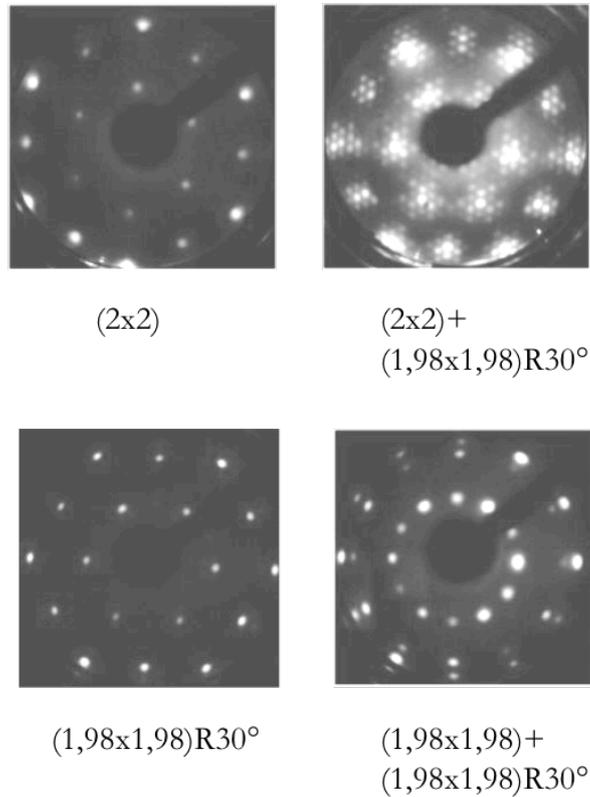


Abbildung 4.2.3: Charakteristische LEED-Bilder der beobachteten Pt_xCe -Legierungsphasen (70 eV).

Die für die reine Pt(111)-Oberfläche bekannte (1x1)-Struktur ist nicht dargestellt. Das mit denselben Parametern (70 eV) aufgenommene LEED-Bild der (1x1)-Struktur ist in Kapitel 3.4 in Abbildung 3.4.3 dargestellt und kann als Vergleich mit den gezeigten Legierungsstrukturen herangezogen werden. Die Struktur, die aus einer Überlagerung der (2x2)-Struktur und der für höhere Cer-Bedeckungen beobachteten, um 30° rotierten $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur entsteht, sieht sehr kompliziert aus. Die vielen in der Abbildung 4.2.3 sichtbaren Beugungsreflexe sind auf Doppelbeugungsreflexe der beiden auftretenden Phasen zurückzuführen. Die im LEED beobachtete Struktur dieser Phase variiert stark in Abhängigkeit von der Temperatur und der Cer-Bedeckung, weil bei diesen unterschiedlichen Parametern unterschiedliche Anteile an der (2x2)- und der rotierten $(1,98 \times 1,98)$ -Struktur auf der Oberfläche in unterschiedlichen Arrangements vorhanden sind. Das Auftreten dieser Doppelbeugungsreflexe und dieser komplizierten Strukturen im LEED zeigt, dass diese Legierungen wohl in kleinen Inseln wachsen. Die $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur hingegen zeigt wieder ein sehr einfaches hexagonales LEED-Bild, wie in Abbildung 4.2.3 zu sehen. Hier wird deutlich, dass diese Struktur im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche um 30° gedreht ist. Dass es eine um 30° gedrehte Struktur gibt, die als alleinige Phase bei der Legierung von Cer mit der Pt(111)-Oberfläche auftritt, ist bis heute in keiner Publikation berichtet worden. Diese oft auftretenden, um 30° gedrehten

Strukturen haben es auch in der Vergangenheit schwierig gemacht, eine in sich geschlossene Interpretation der Legierungsbildung zu erreichen, da die Position des Substratkristalls während der Messungen und der Präparation immer dieselbe sein muss, damit dies überhaupt beobachtet werden kann und eine um 30° gedrehte Struktur von einer nicht rotierten Struktur unterschieden werden kann. In dieser Arbeit war der Pt(111)-Kristall so befestigt, das sich die Richtung während der Präparation und der durchgeführten Untersuchungen nicht änderte. Nur deshalb war es möglich, diese unterschiedlichen Strukturen genauer zu differenzieren. Nur durch interne Kalibrierung, wie in Abbildung 4.2.4 später und in Kapitel 3.4 bereits gezeigt, kann diese rotierte Struktur sehr genau als $(1,98 \times 1,98)$ -Struktur determiniert werden, da es möglich war, diese an der in manchen LEED-Bildern ebenfalls auftretenden (1×1) -Struktur des Platin-Substrats intern zu kalibrieren. Für höhere Bedeckungen ist ebenfalls die $(1,98 \times 1,98) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur gezeigt. Diese bleibt für höhere, in dieser Arbeit bis zu 5 Monolagen, untersuchte Cer-Bedeckungen die dominierende Struktur. Die Intensitäten der rotierten und nichtrotierten Spots, die auf verschiedene Domänen zurückzuführen sind, variieren oft leicht, was anzeigt, dass der Anteil an rotierter und unrotierter Phase auf der Oberfläche unterschiedlich sein kann. Auch für höhere Cer-Bedeckungen, wo die Legierungen dann schon sehr dick (5 ML) sind, wurde die Bezeichnung der $(1,98 \times 1,98)$ -Struktur beibehalten, obwohl keine Kalibrierung an der Substratunterlage mehr möglich war. Es wird aber davon ausgegangen, dass diese dickeren Legierungen, wie für Volumenlegierungsoberflächen zu erwarten, eher in Richtung $(1,94 \times 1,94)$ - beziehungsweise $(1,97 \times 1,97)$ - oder $(1,95 \times 1,95)$ -Struktur (Tabelle 4.2.1) in Abhängigkeit der zugrunde liegenden *LAVES*-Phase gehen.

In Abbildung 4.2.4 sind sowohl die interne Kalibrierung sowie ein Modell der komplizierten Strukturen im Bereich des Übergangs von (2×2) - und $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur gezeigt.

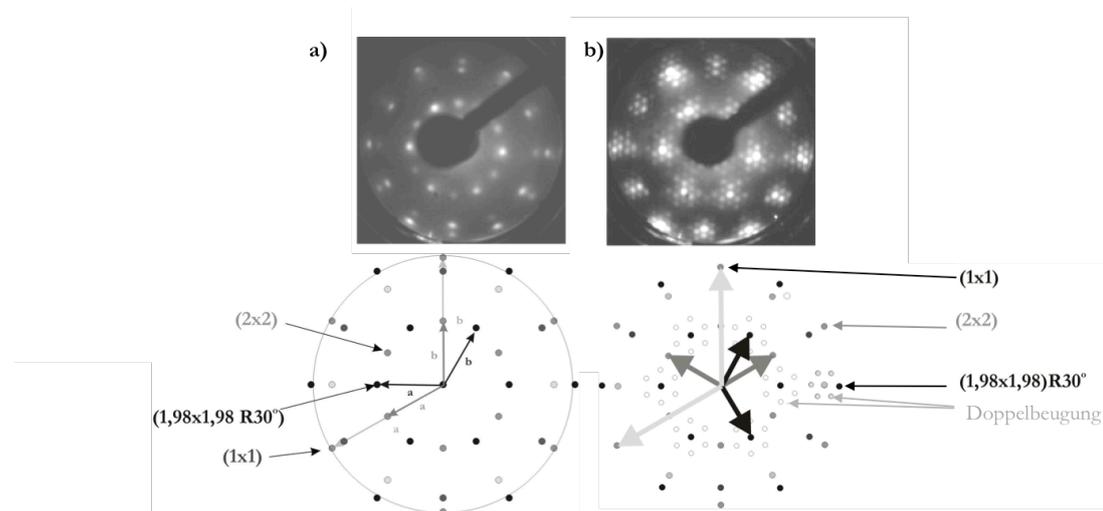


Abbildung 4.2.4: Interne Kalibrierung und Strukturmodell der $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ Pt_xCe -Legierungsstruktur ohne Doppelbeugungsreflexe (links) bei 1,3 ML Cer sowie mit Doppelbeugungsreflexen (rechts) 1,5 ML Cer.

Die interne Kalibrierung, wie sie in Abbildung 4.2.4 dargestellt ist, war nur möglich, weil das LEED-Bild im Übergang von der $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ zur $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur bei einer

Cer-Bedeckung von 1,5 Monolagen nicht so kompliziert durch die Doppelbeugungsreflexe ist, wie genau in der Mitte des Übergangsbereichs bei ca. 1,3 ML (I_{AES} : 0,6) dargestellt. Das LEED-Bild ist genau im Übergangsbereich nach Erhitzen von 1,5 ML Cer für 5 Minuten auf 900 K entstanden. Zusätzlich zu den intensiven Spots der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur, schematisch in a) als schwarze Punkte dargestellt, treten bei diesem Übergang die Reflexe der (2×2) -Struktur auf. Bei dieser Temperatur von 900 K im Übergangsbereich von 1,5 ML Cer, wie es im Phasendiagramm in Abbildung 4.2.2 zu sehen ist, besteht die gesamte Oberfläche fast nur noch aus der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsstruktur und es ist nur noch sehr wenig der (2×2) -Struktur zu sehen, so dass die Doppelbeugungsreflexe der Linearkombination der beiden reziproken Gittervektoren dieser beiden Strukturen im LEED nicht mehr beobachtet werden können. Die Spots der (2×2) -Struktur, im Schema in mittelgrau dargestellt, liegen genau auf dem dargestellten Kreis der reziproken Gitterkonstante der $Pt(111)$ - (1×1) -Oberflächenstruktur. Bei genauer Vermessung der rotierten Struktur wird beobachtet, dass die $(2,0)$ -Reflexe der rotierten Struktur nicht genau auf diesem Kreis zentriert sondern um 2 % nach außen verschoben sind. Somit handelt es sich bei der rotierten Struktur nicht um eine $(2 \times 2)R30^\circ$ -Struktur, sondern im Vergleich zur Unterlage um eine $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur. Weshalb das so ist, wird später in diesem Kapitel diskutiert. Es hat mit einem Übergang von einer eher nur die Oberfläche betreffenden Pt_xCe -Legierung zu einer eher Volumenlegierungsfläche für höhere Cer-Mengen zu tun. Des Weiteren ist in Abbildung 4.2.4 ebenso schematisch dargestellt, wie die komplizierte Struktur der $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur durch Doppelbeugung, der Linearkombination der reziproken Gittervektoren der (2×2) - und der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase zustande kommt. Alle Reflexe erster Ordnung der (2×2) - und der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur, wie schematisch dargestellt, sind im Allgemeinen von 6 weiteren Reflexen mit niedrigerer Intensität umgeben. Diese Reflexe entstehen durch Linearkombination des Oberflächengitters der (2×2) -Struktur mit dem Gitter der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur oder umgekehrt, wie es schematisch dargestellt ist. Eine detaillierte Beschreibung der Doppelbeugung im Zusammenhang mit dieser Struktur ist in Kapitel 3.4 in Abbildung 3.4.3 dargestellt.

Nachdem nun die verschiedenen bei den Untersuchungen des Legierungsverhalten von Cer mit der $Pt(111)$ -Oberfläche erhaltenen Legierungsstrukturen beschrieben und deren Phasendiagramm in dieser Arbeit erstellt worden ist, soll nun im nächsten Abschnitt ein Verständnis und eine Interpretation der Beobachtungen dieser Legierungsphasen gemacht werden.

Die beobachteten LEED-Strukturen sind, wie bereits im 2. Teil der Arbeit in Kapitel 2.5 beschrieben, nur vereinbar mit den verschiedenen *LAVES*-Phasen der Pt_5Ce -, Pt_3Ce - und der Pt_2Ce -Struktur. Diese *LAVES*-Phasen sind, wie bereits beschrieben, alle ähnlich aufgebaut. Sie bestehen aus Pt-Kagoménetzen ($Pt(2 \times 2)$ -Fehlstellennetzen). Zwischen diesen sind, wie beschrieben, verschiedene Positionen mit Cer und/oder Pt-Atomen besetzt. Durch diese unterschiedliche Besetzung der Zwischenschichten sowie die unterschiedliche Stapelung der Pt-Kagoménetze in ABC, ABAB oder AABB ergeben sich die verschiedenen *LAVES*-Phasen, wie sie bereits beschrieben worden sind. In Tabelle 4.1.1 sind diese, deren Gitterkonstanten und der Strukturtyp dieser *LAVES*-Phasen zusammengestellt.

Tabelle 4.1.1: Vergleich der Gitterparameter der verschiedenen LAVES-Phasen mit den Gitterparametern der beobachteten Pt_xCe -Legierungsphasen sowie der erwarteten und tatsächlich beobachteten LEED-Strukturen.

Volumen- legierungs- -phase	Struktur (Typ)	Gitterkonst. [Å] (Volumen)	a	b	c	erwartetes LEED Pt(111)	beobachtetes LEED
Pt_2Ce	cub ($MgCu_2$)		7.7			(1.97x1.97)	4-6% gestreckt (2x2) gestreckt auf Pt (111) Gitterkonst.
Pt_3Ce	cub (Ni_3Ce)		7.65			(1.95x1.95)	in Abhängigkeit der Laves Phase
Pt_5Ce	hex ($CaCu_5$)		5.37		4.38	(1.94x1.94)	1-2% gestreckt (1.98x1.98) zwischen Volumenphase und Pt(111) Gitterkonst.

Bei einem idealen Schnitt entlang der (111)-Fläche beziehungsweise der (100)-Oberfläche für die hexagonale Legierungsphase würde mit den zugrundeliegenden Gitterparametern der verschiedenen Legierungsphasen eine (1,94x1,94)-Struktur für die Pt_5Ce -, eine (1,95x1,95)- für die Pt_3Ce - sowie eine (1,97x1,97)-Struktur für die Pt_2Ce -Phasen erwartet. Diese verschiedenen erwarteten LEED-Strukturen im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche sind so ähnlich, dass bei im Allgemeinen auftretenden Relaxationseffekten an der Oberfläche keine Unterscheidung der verschiedenen Phasen aufgrund von deren LEED-Strukturen gemacht werden kann. Es ist hier auch keine interne Kalibrierung möglich, die eine Unterscheidung von (1,94x1,94)-, (1,95x1,95)- und (1,97x1,97)-Struktur erlaubt. Tatsächlich beobachtet werden im LEED eine (2x2)-Struktur sowie eine (1,98x1,98)-Struktur. Ein Vergleich dieser tatsächlich auftretenden Strukturen mit den erwarteten Volumenlegierungsgitterparametern zeigt, dass die beobachteten Legierungsphasen alle gestreckt im Vergleich zu den verschiedenen Volumenphasen sind, um besser mit den Gitterparametern der Pt(111)-Oberfläche übereinzustimmen. In Abhängigkeit der zugrunde gelegten Legierung ist die beobachtete (2x2)-Legierungsphase um 4-6 % gestreckt im Vergleich zu den Volumengitterparametern der Legierungen. Bei eine Pt_2Ce -artigen Struktur bedeutet dies eine Streckung von 4 %, bei der Pt_3Ce -artigen Struktur eine Streckung von 6 %. Bei den auftretenden (1,98x1,98)-Legierungsstrukturen fällt die Streckung im Vergleich zu den verschiedenen möglichen LAVES-Phasen geringer raus. Die Streckung im Vergleich zur Volumenlegierung beträgt hier nur 1-2 % in Abhängigkeit von der zugrunde gelegten LAVES-Phase. Somit haben die (1,98x1,98)-Strukturen eher die Gitterkonstanten der Volumenlegierungen, wobei mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht zu unterscheiden ist, welcher genauen Legierungsphase diese am nächsten kommt. Wie sich später zeigt, ist dies aber für die Adsorptionsexperimente gleichgültig, da die reaktivitätsdeterminierende Oberflächenterminierung bei allen untersuchten Oberflächen gleich ist, nämlich ein Pt-Kagoménetz. Die unterschiedlichen Legierungsstöchiometrien kommen nur durch tiefere Lagen zustande, die bei der Wechselwirkung mit Molekülen aber keine Rolle spielen. Die (2x2)-Legierungsphase hingegen hat also eine Gitterkonstante, die ein ganzzahliges

Vielfaches der Pt Gitterkonstante ist. Diese, wie sich später zeigt, sehr dünne Schicht der hergestellten Oberflächenlegierung kann sich also an die Pt-Gitterkonstante anpassen, wobei dies bei dicken Legierungsschichten, wie sie bei den anderen Legierungsphasen auftreten, nicht mehr möglich ist. Somit kann anhand der LEED-Daten gesagt werden, dass es sich um Pt_xCe -Legierungsphasen handelt, die in einer *LAVES*-Phasen analogen Struktur aufgebaut sind. Es kann aber mit den Methoden nicht zwischen den unterschiedlichen Phasen unterschieden werden. Hierfür müssen XPS-Untersuchungen am Synchrotron durchgeführt werden, mit denen es möglich ist, den Pt- und Cer-Anteil in den einzelnen Oberflächenschichten und Schichten unter der Oberfläche zu bestimmen. Die weiteren durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass alle verschiedenen Legierungsoberflächen Pt-terminiert sind. Es wird ein Pt-Kagoménetz als oberste Lage vorgeschlagen. Der Unterschied zwischen den verschiedenen beobachteten Strukturen im LEED, die prinzipiell nur von der Menge an aufgedampften Cer abhängen, hat, wie die LEED-Messungen der Temperserien in Abbildung 4.2.5 zeigen, nur mit der Dicke der Legierungen auf dem Pt(111)-Substrat zu tun und nicht mit unterschiedlichen *LAVES*-Phasen der Pt_xCe -Legierungen. Für niedrige Cer-Bedeckungen bis 1 Monolage im Bereich der (2x2)-Struktur wird eine reine Oberflächenlegierung vorgeschlagen, bei der Cer sich nur in der ersten Lage unter dem Pt-Kagoménetz befindet. Weil nur eine Lage beteiligt ist, ist es für diese Oberflächenlegierung energetisch bevorzugt, dass diese sich an die Gitterparameter der Pt(111)-Unterlage adaptiert, was zu der (2x2)-Struktur führt. Das Pt-Kagoménetz der obersten Lage hat hier also die Pt-Gitterparameter.

Bei den (1,98x1,98)-Legierungsstrukturen wird von einer mehr volumenartigen Legierungsphase ausgegangen. Die Legierungsphasen sind dicker und mehrere Lagen des Pt(111)-Substrats sind bei der Legierungsbildung involviert. Durch die Dicke dieser Legierungen ist es nun energetisch günstiger, dass diese sich mit steigender Dicke an die Gitterparameter der spezifischen *LAVES*-Phase anpasst, was zum Auftreten der (1,98x1,98)-Strukturen führt. Diese (1,98x1,98)-Struktur hat verglichen mit der reinen Pt(111)-Oberfläche und einer der Pt_xCe -*LAVES*-Phasen Typen eine Gitterkonstante, die zwischen den beiden Gitterkonstanten der Pt(111)-Oberfläche sowie denen der verschiedenen *LAVES*-Phasen liegt, wie in Tabelle 4.1.1 dargestellt. Mit zunehmender Dicke wird davon ausgegangen, dass sich die Gitterparameter vollständig der erwarteten Volumenparameter der *LAVES*-Phasen anpassen. Die Strukturen werden aber in dieser Arbeit weiter als (1,98x1,98) bezeichnet, weil es hier nicht möglich ist, durch interne Kalibrierung die Gitterparameter genauer zu bestimmen. Es wird aber von einem fließenden Übergang von (1,98x1,98)- zu (1,94x1,94)-, (1,95x1,95)- oder (1,97x1,97)-Strukturen ausgegangen.

In Abbildung 4.2.5 ist der Übergang der Legierungsstrukturen in den beiden Übergangsbereichen des Phasendiagramms bei 1 Monolage Cer sowie 1,5-2 Monolagen Cer dargestellt.

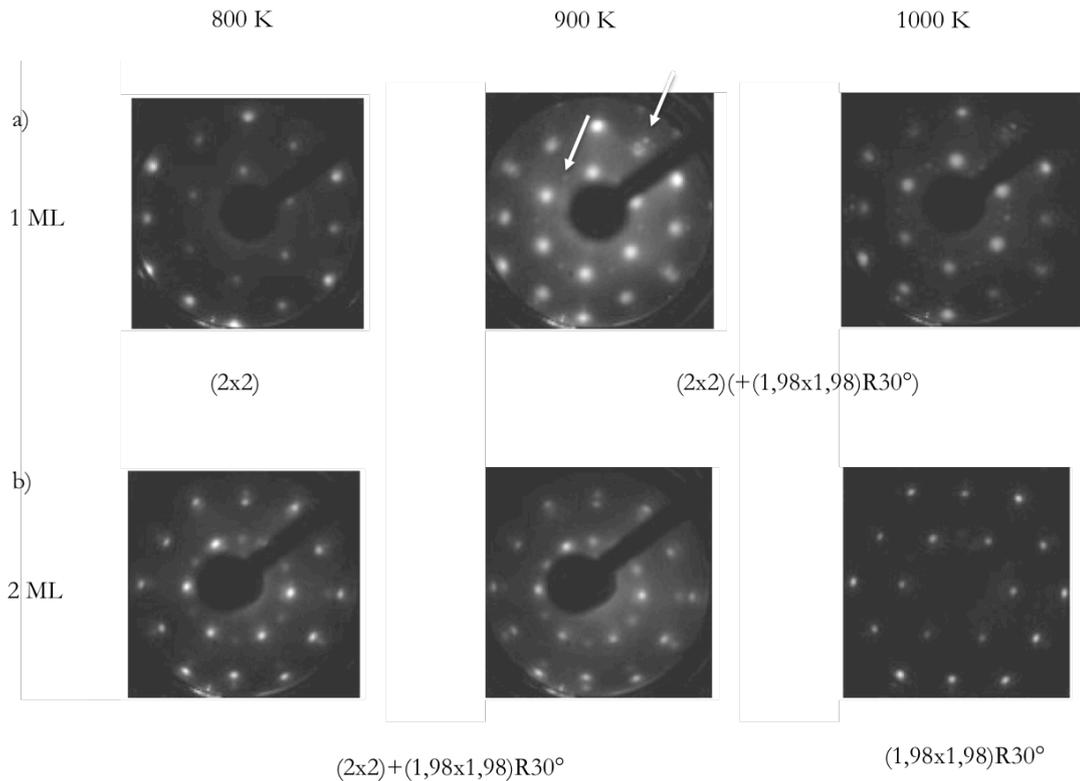


Abbildung 4.2.5: Übergangsbereich der Legierungsphasen. Übergang der (2×2) -Struktur zur $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur bei Erhitzen (a); Übergang der $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur zur $1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur bei Erhitzen.

Durch diese Tempererserien kann der Übergang der Legierungsphasen von einer zur anderen genau beobachtet werden. Mit diesen Daten kann das Verständnis der verschiedenen Legierungsphasen als Übergang von mehr Oberflächenlegierung zu mehr volumenartiger Legierung erreicht werden. Für kleine Cer-Bedeckungen, gerade unterhalb der Monolagenbedeckung, ist nach Erhitzen auf eine Temperatur von 800 K für 5 Minuten nur die bekannte (2×2) -Struktur zu beobachten. Nach Erhitzen auf 900 K für 5 Minuten treten zusätzlich Reflexe auf. Es wird, wie mittels der weißen Pfeile markiert, eine um 30° rotierte Struktur beobachtet. Nach Auswertung wird diese als die bekannte $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur bestimmt. Schließlich bei Erhitzen auf 1000 K werden die bei 900 K noch relativ diffusen Reflexe schärfer. So sind bei dieser Temperatur zusätzlich zur (2×2) -Legierungsphase auch kleine Anteile an der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase auf der Oberfläche zu sehen. Da dies bei niedrigeren Cer-Bedeckungen gerade im Bereich der Monolage und bei höheren Temperaturen geschieht, ist dies ein erster Hinweis auf den Unterschied der beiden Legierungsphasen als Oberflächen- (2×2) -Struktur und Volumenlegierungs- $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur. Bei höheren Temperaturen kann das bei der (2×2) -Struktur nur in der ersten Lage unterhalb des Pt-Kagoménetzes sich befindende Cer ebenfalls in tiefere Lagen der Pt(111)-Oberfläche eindringen. Somit entstehen bei diesen höheren Temperaturen von 900 K und 1000 K für diese kleinen Cer-Bedeckungen auch Legierungsbereiche, wo durch die Diffusion des Cer in die tieferen Oberflächenschichten eine dickere Legierungsschicht entsteht, welche sich in der

(1,98x1,98)-Struktur zeigt, also mit eher *LAVES*-Phasen ähnlichen Gitterparametern. Die Rotation um 30° entsteht durch den Oberflächenstress, der durch die unpassenden Gitterkonstanten der *LAVES*-Phasen und der Pt(111)-Oberfläche entsteht. Um diesem Stress auszuweichen, scheint hier eine Drehung der Pt-Kagoménetze um 30° energetisch günstiger. Ebenso kann anhand der Temperserie im Übergangsbereich der $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierung zur $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierung bei ca. 2 ML an eingangs deponiertem Cer dieser Sachverhalt, der Unterschied der verschiedenen im LEED beobachteten Legierungsphasen verstanden werden. Dies ist in Abbildung 4.2.5b dargestellt. Nach Erhitzen auf Temperaturen von 800 K sowie auch noch nach Erhitzen auf 900 K für 5 Minuten wird im LEED die Überlagerung der (2×2) - und der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur beobachtet. Nach Erhitzen bei 800 K ist die (2×2) -Struktur schon nur noch sehr schwach zu beobachten, da bei diesen Cer-Bedeckungen nur noch ein sehr kleiner Anteil dieser Legierungsphasen auf der Oberfläche vorhanden ist. Deshalb sind hier auch keine Doppelbeugungsreflexe zu beobachten. Schon bei dieser Temperatur und bei Cer-Bedeckungen von ca. 2 ML ist die um 30° rotierte $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur dominierend. Nach Erhitzen auf 900 K nimmt die Intensität der (2×2) -Struktur noch weiter ab und ist dann nach Erhitzen auf 1000 K für 5 Minuten nicht mehr zu beobachten. Nach Erhitzen für 5 Minuten bei 1000 K ist nur noch die $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur im LEED sichtbar. Auch dies lässt den Schluss des Übergangs der Oberflächenlegierung ((2×2) -Struktur) zu einer eher volumenartigen Legierungsphase ($(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur) zu. Bei niedrigeren Temperaturen von 800 K gibt es bei diesen höheren Cer-Bedeckungen von ca. 2 Monolagen noch Bereiche, wo Cer unter in die erste Lage diffundiert und deshalb noch die auf die reine Oberflächenlegierung zurückzuführende (2×2) -Struktur zu beobachten ist. Ebenso ist bei diesen 2 ML an Cer im Gegensatz zur Cer-Bedeckung von 1 Monolage schon ein bedeutender Anteil an Cer in tiefere Schichten segregiert, so dass die auf die dickeren Legierungsphasen zurückzuführenden $(1,98 \times 1,98)$ -Strukturen entstehen. Bei höheren Temperaturen von 1000 K sind nun keine auf Oberflächenlegierungen zurückzuführenden (2×2) -Strukturen im LEED mehr zu beobachten. Bei diesen 2 ML an eingangs deponierten Cer ist nun alles Cer bis in tiefere Lagen diffundiert, so dass nur noch die auf die volumenlegierungsartigen Phasen zurückzuführenden Strukturen im LEED zu beobachten sind. Die Rotation der Pt-Kagoménetze, aus denen diese Pt_xCe -Legierungsphasen aufgebaut sind, kommt dadurch zustande, weil es offenbar energetisch günstiger ist, dass sich so die Gitterkonstanten von Pt_xCe -Legierungen und der reinen Pt(111)-Oberfläche anpassen können. Für höhere Bedeckungen über 3 Monolagen werden hingegen beide, eine unrotierte Legierungsphase ($(1,98 \times 1,98)$) sowie eine rotierte Legierungsphase ($(1,98 \times 1,98)R30^\circ$) meist in ungefähr gleichen Anteilen gefunden, da es offensichtlich energetisch keinen Unterschied mehr macht, ob sich für diese sehr dicken (3-5 ML)-Legierungsphasen eine rotierte oder unrotierte Struktur bildet.

Die systematische Untersuchung mittels LEED konnte in dieser Arbeit zu einem Phasendiagramm der auf der Pt(111)-Oberfläche auftretenden Legierungsphasen führen. Das systematische Verständnis dieser Legierungsphasen war bis jetzt in der Literatur nur rudimentär. Während *TANG* den unterschiedlichen Strukturen verschiedene Pt_3Ce - beziehungsweise Pt_2Ce -Stöchiometrien zuordnete, interpretierte *BADDELEY* die von ihm beobachteten fünf

unterschiedlichen Strukturen im STM als unterschiedliche Rotationsdomänen einer Pt-Kagoménetz-Terminierung sowie einer Terminierung mit einer Pt_3Ce -Schicht, bei denen die Löcher des Kagoménetzes jeweils mit Cer-Atomen gefüllt sind, wie diese ebenso in Pt_5Ce -*LAVES*-Phasen vorkommen. Somit tendiert diese Interpretation eher in Richtung Pt_5Ce -Legierungsstruktur als vorgeschlagene Oberflächenstruktur. In dieser Arbeit zeigen die Temperserien sowie die Kalibrierung der unterschiedlichen Strukturen, dass eine Unterscheidung der Legierungsphasen nach Pt_3Ce -, Pt_5Ce - oder Pt_2Ce -Struktur nicht möglich ist, weil deren Gitterparameter zu ähnlich sind. Eine Unterteilung in diese Strukturen ist aber auch im Hinblick auf die katalytischen Eigenschaften nicht wichtig, da die Stöchiometrie nicht die eigentliche Oberflächenterminierung angibt. Die Oberflächenterminierung ist, wie die folgenden CO HREELS-Messungen zeigen, immer ein Pt-Kagoménetz. Die bei den beobachteten Legierungen unterschiedlichen Strukturen sind vielmehr auf die Dicke dieser Legierungen auf dem Pt-Substrat zurückzuführen. Während die reinen oberflächenlegierungsartigen Strukturen, bei denen Cer unter der ersten Lage der Oberfläche involviert ist, eine (2×2) -Struktur zeigen, sind die weiteren $(1,98 \times 1,98)$ -Strukturen auf einen Übergang zu einer eher volumenartigen, dickeren Legierung zurückzuführen, bei der Cer ebenfalls in tieferen Lagen positioniert ist. Diese $(1,98 \times 1,98)$ -Struktur liegt mit den Oberflächengitterkonstanten im Bereich zwischen den Gitterkonstanten der reinen Pt(111)-Oberfläche und den verschiedenen Volumen *LAVES*-Phasen. Bei den dickeren Legierungen ist eine Adaption der Gitterparameter an die Pt(111)-Oberfläche nicht mehr möglich. Auf dem Weg zu diesen dicken Legierungsschichten auf dem Pt(111)-Substrat ist wohl eine Rotation der Pt-Kagoménetze um 30° bevorzugt, um eine bessere Adaption an das Substrat zu erreichen. Bei 4-5 Monolagen an eingangs deponiertem Cer macht es scheinbar keinen energetischen Unterschied mehr, ob die Kagoménetze rotiert oder nicht rotiert sind, weshalb auch beide Rotationsdomänen zu beobachten sind. Bei der Bestimmung der Oberflächenterminierung geben die AES-Daten in Abbildung 4.2.1 schon einen ersten Hinweis auf die Pt-Terminierung der verschiedenen Oberflächenstrukturen. Nach der Legierungsbildung ist das Cer-Signal im AES-Spektrum nur noch sehr schwach ausgeprägt. Zur Bestimmung der Oberflächenterminierung wurde die Methode der HREELS-Spektroskopie nach CO-Adsorption angewendet. Aufgrund der schwingungsspektroskopischen Daten, speziell der Lage der Oberflächen-C-Schwingung sowie der C-O-Schwingung können die verschiedenen Adsorptionsplätze des CO im Vergleich mit der CO-Adsorption auf anderen Edelmetallen zugewiesen werden. Wie bereits in Abschnitt 3 gezeigt (Kapitel 3.2), reagiert die C-O-Schwingung sehr sensitiv auf die Wechselwirkung mit der Oberfläche und der Elektronentransfer der Oberfläche zum CO-Molekül kann hiermit sehr gut beurteilt werden. In Abbildung 4.2.6 sind die HREELS-Messungen nach jeweils der Adsorption der Sättigungsbedeckung an CO an den verschiedenen Legierungsoberflächen im Vergleich mit der Pt(111)-Oberfläche dargestellt.

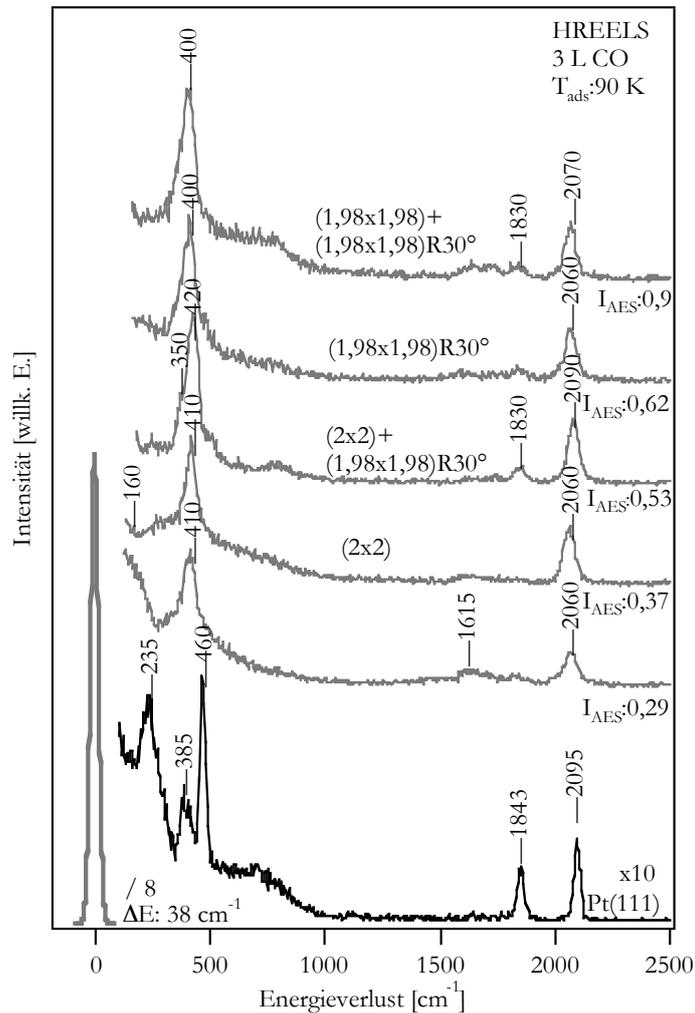


Abbildung 4.2.6: HREELS-Spektren nach CO-Adsorption auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen im Vergleich zur CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche (Sättigungsbedeckung, 3 ML) zur Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung.

Hierfür wurden jeweils 3 L CO bei 90 K auf die verschiedenen Oberflächen dosiert. Bei diesen verschiedenen Spektren fallen sofort zwei Dinge ins Auge: Zum einen adsorbiert CO auf den verschiedenen Legierungsoberflächen mit den verschiedenen beobachteten LEED-Strukturen sehr ähnlich und es gibt nur minimal verschiedene Vibrationsenergien der CO Schwingung. Zum anderen sind diese bei Vergleich mit der reinen Pt(111)-Oberfläche zwar ähnlich mit den HREELS-Spektren dieser Oberfläche, aber es scheint die Adsorption von CO nur in Top-Positionen stattzufinden, und Brückenpositionen scheinen auf den Pt-Kagoménetzen nicht beobachtet zu werden. So kann für alle verschiedenen Oberflächen aufgrund der Ähnlichkeiten zur Pt(111)-Oberfläche von einer reinen Pt-Terminierung ausgegangen werden, aber die elektronischen Effekte der Hybridisierung des Cers mit dem Pt d-Band scheint eine Adsorption in Brückenplätzen energetisch instabil zu machen.

Wie in Abbildung 4.2.6 zu sehen, treten bei Sättigungsbedeckung an CO auf der Pt(111)-Oberfläche fünf Verlustsignale auf. Das Verlustsignal bei 235 cm^{-1} ist nicht einer CO-Schwingungsmode zuzuschreiben, sondern ist charakteristisch für das Pt(111)-Oberflächenphonon. Die beiden weiteren Signale im niederenergetischen Bereich bei 385 cm^{-1} sowie 460 cm^{-1} ist der Pt-C-Schwingung einer in Brücken- (385 cm^{-1}) beziehungsweise in Top-Positionen (460 cm^{-1}) adsorbierten CO-Spezies zuzuschreiben. Die beiden Verlustsignale bei höheren Verlustenergien im Bereich von 1843 cm^{-1} und 2095 cm^{-1} werden durch die C-O-Schwingung generiert. Das C-O-Schwingungsverlustsignal für in Brückenplätzen adsorbiertes CO ist aufgrund des stärkeren Elektronenübertrags in das π^* -Orbital der C-O-Bindung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben als das C-O-Streckschwingungssignal der in Top-Plätzen adsorbierten CO-Spezies bei 2095 cm^{-1} . Dies ist im Verhältnis zum Gasphasenwert nur sehr leicht zu niedrigeren Energien verschoben. Für in Top-Positionen adsorbiertes CO ist der Elektronenübertrag von der Metalloberfläche in die CO-Bindung nur gering [X82Iba].

Für die verschiedenen Oberflächenlegierungen sind im Wesentlichen nur zwei Signale, eins im niederenergetischen Bereich sowie eins im Bereich der für die C-O-Schwingung charakteristische Energie zu beobachten. Diese beiden Signale werden ebenso der Oberflächen-C-(bei $400\text{--}410\text{ cm}^{-1}$) sowie der C-O Schwingung ($2060\text{--}2090\text{ cm}^{-1}$) zugeordnet. Weitere intensitätsschwache Signale, die ebenfalls teilweise in den dargestellten HREELS-Spektren der verschiedenen Legierungsoberflächen zu beobachten sind, sind auf Adsorption an Defekten, wo noch reine Pt-Oberflächenstücke frei sind, oder an Pt-Stufenkanten zurückzuführen. So wird für ein AES-Intensitätsverhältnis von Ce(83eV)/Pt(64eV) von 0,29 und 0,37 noch ein schlecht aufgelöstes Signal bei 1615 cm^{-1} beobachtet. Dieses Signal wird der C-O-Streckschwingung von an Pt-Stufenkanten adsorbierten CO-Molekülen zugeschrieben. Es hat sich bei gestuften Pt-Oberflächen in der Vergangenheit gezeigt, dass der Elektronenübertrag vom metallischen Substrat in die C-O-Bindung (π^* -Orbital) an Stufenkanten im Vergleich zu Brücken- und Top-Adsorptionsplätzen höher ist [X82Iba1]. Daher resultiert die niedrige C-O-Schwingungsenergie von 1615 cm^{-1} . An diesen Signalen ist zu erkennen, dass unterhalb einer Monolage an Cer die nach Erhitzen entstandenen Legierungen noch nicht vollständig geschlossen sind. So ist zwar im Bereich von 0,5 ML bis zu 1 ML an Cer schon die (2x2)-Struktur zu sehen, aber es bleibt noch ein Rest an Pt-Flächen bevorzugt an Stufenkanten auf der Oberfläche zurück. Dies ist auch ein weiterer Hinweis auf den Oberflächenlegierungscharakter der (2x2)-Legierung. In dem Moment, wo die Oberfläche komplett mit 1 Monolage Cer bedeckt ist, geschieht mit dem weiteren Cer eine Legierungsbildung unter Teilnahme von tieferen Lagen. Deshalb ist es sehr schwer, eine komplett geschlossene (2x2)-Legierungsoberfläche herzustellen, da dies nur genau im Bereich von 1 Monolage Cer erreicht werden kann. Bei weniger deponiertem Cer sind immer noch freie Pt-Flächen vorhanden, die eine verschiedene Reaktivität bezüglich der adsorbierten Moleküle zeigen. Darüber sind immer die Volumenlegierungsphasen vorhanden. Diese, wie sich später zeigt, haben aber bezüglich der Adsorption und Reaktivität von organischen Molekülen keine veränderte Reaktivität als die (2x2)-Legierungsphasen. Einen zweiten Aspekt kann das vermehrte Auftreten von Pt-Stufenkanten bei den nicht vollständig geschlossenen Pt_xCe -Legierungsphasen bis zu 1 Monolage Cer ($I_{\text{AES}}: 0,39$) ebenso zeigen. BERNER konnte mittels

STM-Untersuchungen an Submonolagen Cer beobachten, dass die einsetzende Legierung des Cers mit dem Pt bevorzugt über Stufenkanten verläuft. Nach diesen Messungen postulierte er ein Wachstum, bei dem sich das Cer an den Stufenkanten zwischen zwei Pt-Schichten schiebt. Durch dieses bevorzugte Legierungswachstum an Stufenkanten entstehen neue und mehr Stufenkanten, was auch die in dieser Arbeit durchgeführten HREELS-Experimente der CO-Adsorption zeigen. Ab einem AES-Verhältnis von Ce(83eV)/Pt(64eV) von ca. 0,4 sind die beobachteten Pt_xCe-Legierungen geschlossen. Im HREELS-Spektrum werden keine CO-Signale von an Stufenkanten adsorbierten CO-Spezies beobachtet. Es treten aber manchmal mit geringer Intensität Verlustsignale bei 1830 cm⁻¹ auf. Diese Signale sind charakteristisch für in Brückenpositionen adsorbiertes CO, wie man beim Vergleich mit der reinen Pt(111)-Oberfläche feststellt. Im Vergleich des Intensitätsverhältnisses dieses Signals zum Signal der CO-Sättigungsbedeckung auf der Pt(111)-Oberfläche ist dieses Signal nicht sehr stark ausgeprägt und wird deshalb der Adsorption in Brückenpositionen von vereinzelt Pt-Defekten oder Restmikroflächen zugeschrieben. Ein Vergleich dieses Signals mit dem in den Untersuchungen von VERMANG [06Ver1] beobachteten und als CO-Adsorption in Brückenplätzen interpretierten zweiten XPS-Signals zeigt, dass dieses Signal zwar hierauf zurückzuführen ist, aber dass diese in Brückenplätzen adsorbierte CO-Spezies nur aufgrund von Defekten beobachtet wird. Generell, wie die HREELS-Spektren zeigen, findet keine Adsorption von CO auf Brückenplätzen auf den verschiedenen Legierungsoberflächen statt. Es wird nur eine Adsorption in Top-Plätzen beobachtet. Die Zuordnung diese Signale ist in Tabelle 4.2.1 dargestellt.

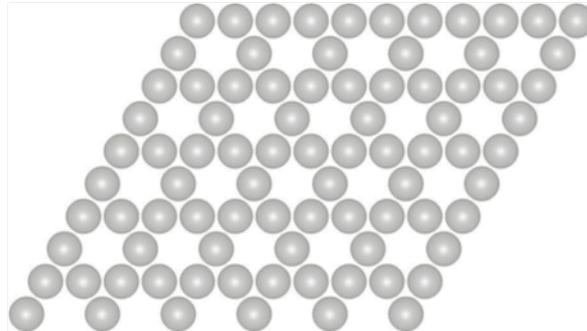
Tabelle 4.2.1: Zuordnung der in den HREELS-Spektren beobachteten Verlustsignale auf den Pt_xCe-Legierungsphasen sowie der Platinoberfläche.

	Pt(111) (Brücke)	Pt(111) (Top)	Pt Stufenkanten	Pt _x Ce/Pt(111) (Top)
Pt-C-Schwingungsmode	385 cm ⁻¹	461 cm ⁻¹		410 cm ⁻¹
C-O-Schwingungsmode	1843 cm ⁻¹	2095 cm ⁻¹	1615 cm ⁻¹	2070 cm ⁻¹

Da die C-O-Streckschwingung des auf den Pt_xCe-Legierungen adsorbierten CO sehr ähnlich ist wie die C-O-Schwingung von auf Pt(111) in Top-Positionen adsorbiertem CO, wird für alle verschiedenen Oberflächenlegierungen von derselben Oberflächenterminierung, einer Pt-Terminierung ausgegangen. Da bei Betrachtung der möglichen in Frage kommenden Pt_xCe-Volumenlegierungsphasen nur die Phasen, die zum sogenannten LAVES-Typ gehören, Pt₅Ce, Pt₃Ce sowie Pt₂Ce in Frage kommen [X93Lan1] und denen keine reinen Pt-Lagen sondern nur Pt-Kagoménetze gemeinsam sind, wird der Oberflächenterminierung ein solches Pt-Kagoménetz zugewiesen. Die Verlustsignale der Oberflächen-CO-Schwingung sowie der C-O-Streckschwingung auf den verschiedenen Oberflächenlegierungen sind zwar den der in Top-Positionen adsorbierten CO-Moleküle auf der Pt(111)-Oberfläche ähnlich, im Detail aber ergeben sich hier einige Unterschiede. Im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche wird auf den

verschiedenen Pt_xCe -Legierungsoberflächen mehr Elektronendichte von der Oberfläche in das π^* -Orbital der C-O-Bindung doniert, was zu einer Erniedrigung der Wellenzahl des C-O-Streckschwingungssignals um ca. 40 cm^{-1} von 2095 cm^{-1} auf $2060\text{--}2070\text{ cm}^{-1}$ für die Legierungsphasen führt. Ebenso wird die Oberflächen-C-Schwingung auch im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche um 40 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben. Diese Verschiebung der Oberflächen-CO Schwingung kann auch anzeigen, dass die Oberflächen-CO-Wechselwirkung auf den Legierungen schwächer ist. Diese schwächere Molekül-Substratwechselwirkung von CO auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungen hat sich in dieser Arbeit auch bei den CO TDS-Messungen, die an diesen Legierungsphasen durchgeführt worden sind, gezeigt. CO, wie im 5. Teil der Arbeit zu sehen, desorbiert um mehr als 100 K früher im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche. Die Erniedrigung der C-O-Schwingungsfrequenz auf den Legierungsoberflächen kann nur sehr schwierig verstanden werden, denn durch die Hybridisierung der Cer-Orbitale mit dem Pt d-Band kommt es zu einer Erniedrigung der Elektronendichte an der Fermikante und einem *downshift* des d-Bandes weg von der Fermikante, welches auch die in dieser Arbeit beobachtete schlechte Reaktivität der untersuchten Oberflächenlegierungen erklärt. Aufgrund dieser erniedrigten Elektronendichte sollte es schwieriger im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche möglich sein, Elektronen in das π^* -Orbital zu donieren und es sollte eine im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche höhere C-O-Schwingungsenergie auftreten. Es ist möglich, dass diese auf den Legierungen erniedrigte Schwingungsenergie aufgrund der lokalisierten f-Orbitale des Cers in den Legierungen zustande kommt, da sich in ARUPS Messungen von REINERT'S Gruppe gezeigt hat, dass in diesen Legierungen die f-Elektronen am Cer lokalisiert sind.

Die durch das Verdampfen von Cer auf die Pt(111)-Oberfläche generierten Legierungsphasen leiten sich wohl alle von den im Kapitel 2.5 in Abbildung 2.5.3 dargestellten Legierungsphasen ab. In den dargestellten HREELS-Spektren kann keine Adsorption von CO auf Cer-Atomen oder, wie später die CO TDS-Experimente zeigen, auch keine Cer-ähnlichen Eigenschaften festgestellt werden. Somit wird davon ausgegangen, dass Cer in der obersten Oberflächenlage nicht vertreten ist. Es finden sich keine CO-Schwingungsmoden, die dem auf metallischem Cer adsorbiertem CO ähnlich sind. Ebenso kann, wie es für metallisches Cer typisch ist, kein Zerfall des CO in C und Sauerstoff beobachtet werden, welches ebenso zu erwarten wäre, wenn Cer-Atome in der ersten Oberflächenlage vorhanden wären. Somit wird auch für die Untersuchungen der Wechselwirkung der charakteristischen organischen Moleküle mit diesen Pt_xCe -Legierungsphasen als geometrisches Oberflächenmodell immer das Modell eines Pt-Kagoménetzes, wie es in Abbildung 4.2.7 dargestellt ist, zugrunde gelegt.

Oberfläche der verschiedenen $Pt_xCe/Pt(111)$ -Legierungsphasen

Pt-Kagoménetz

Abbildung 4.2.7: Strukturmodell der terminierenden Lage der Pt_xCe -Legierungsphasen. Das $Pt(2 \times 2)$ -Fehlstellen oder Kagoménetz.

Dieses Pt-Kagoménetz bildet für alle verschiedenen, mittels LEED beobachteten Legierungsstrukturen die erste Oberflächenlage. Nach den Modellen der verschiedenen *LAVES*-Phasen aus Kapitel 2.5 (Abbildung 2.5.3) befindet sich unterhalb der Löcher für alle verschiedenen möglichen *LAVES*-Phasen eine Schicht aus Cer-Atomen. So wird dies auch für die Oberflächenlegierungen in dieser Arbeit vorgeschlagen.

Somit hat sich nach der Untersuchung der Legierungsbildung von Cer mit der $Pt(111)$ -Oberfläche gezeigt, dass die verschiedenen beobachteten LEED-Strukturen nicht durch verschiedene Pt_3Ce -, Pt_3Ce - oder Pt_2Ce -Phasen generiert werden, sondern in einem Übergang von Oberflächenlegierungen, wo Cer nur in der zweiten Oberflächenlage positioniert ist, hin zu mehr volumenartigen Legierungsphasen begründet ist, bei denen Cer auch in tieferen Lagen positioniert ist. Hierbei sind die Oberflächenlegierungen bis zu einer Eingangs-Cer-Bedeckung von 1 Monolage durch die beobachtete (2×2) -Struktur charakterisiert, weil es diesen dünnen Legierungsphasen noch möglich ist, sich an die $Pt(111)$ -Oberfläche anzupassen. Die mehr volumenartigen Legierung im Bereich von 1 bis in dieser Arbeit 3-5 Monolagen an Cer sind durch eine $(1,98 \times 1,98)$ -Struktur gekennzeichnet, weil es für diese dicken Legierungsphasen energetisch nicht mehr günstig ist, sich der $Pt(111)$ -Oberfläche anzupassen. Diese $(1,98 \times 1,98)$ -Phasen bevorzugen es eher, die erwarteten *LAVES*-Phasen-Volumengitterkonstanten anzunehmen. Die Unterscheidung der (2×2) - und der $(1,98 \times 1,98)$ -Strukturen war in dieser Arbeit nur möglich durch interne Kalibration im Übergangsbereich, wo beide Legierungsphasen, die (2×2) - und die $(1,98 \times 1,98)$ -Strukturen, nebeneinander vorkommen. Im Vergleich zu den Volumen *LAVES*-Phasen Pt_3Ce , Pt_3Ce und Pt_2Ce sind diese (2×2) -Oberflächenlegierungen um 4-6 % gestreckt, wohingegen die $(1,98 \times 1,98)$ -Strukturen (unrotiert und rotiert) nur um 1-2 % gestreckt sind. Alle verschiedenen beobachteten Legierungsphasen wird dieselbe Oberflächenstruktur, ein sogenanntes Pt-Kagoménetz, zugewiesen.

In dieser Arbeit wurden diese Pt_xCe -Legierungsphasen für zwei unterschiedliche Dinge benutzt. Zum einen, wie sich in dieser Arbeit zeigt, ist die Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen die beste Methode, um wohlgeordnete und stöchiometrische, oxidierte CeO_2 -Oxidfilme herzustellen. Diese sind zwar noch nicht geschlossen, aber durch eine zweite Cer-Deposition und nachfolgende Oxidation können wohlgeordnete und komplett geschlossen ultradünne $CeO_2(111)$ -Oberflächen hergestellt werden. Zum anderen wurde an diesen geordneten Pt_xCe -Legierungsphasen die Adsorption und Reaktivität der verschiedenen bereits beschriebenen organischen Moleküle untersucht, da die Pt_xCe -Legierungsbildung im katalytischen Prozess, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, ebenso eine Rolle im katalytischen Kreislauf von Edelmetall-, in diesem Falle Pt/ceroxidbasierten Katalysatoren, spielt. Um eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung aufstellen zu können, ist es nötig, die Strukturen der Pt_xCe -Legierungen zu kennen. Wie sich später zeigt, sind alle diese Pt_xCe -Legierungsphasen sehr unreaktiv und es findet keine Zersetzung der verschiedenen organischen Moleküle statt. Ebenso ist auch eine Oxidation erst bei erhöhten Temperaturen zu erreichen, da die Bindungsenthalpie dieser Pt_xCe -Legierungsphasen hoch ist.

Die verminderte Reaktivität der Pt_xCe -Legierungsphasen ist auf einen elektronischen Effekt, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, zurückzuführen. Durch die Hybridisierung des Cers mit dem Pt-d-Band ist an der Fermikante nur noch eine geringe Elektronendichte, die für die Molekül-Substratwechselwirkung verantwortlich ist, vorhanden, und es kann zu keiner Zersetzung der Moleküle kommen.

Nachdem nun in diesem Kapitel ein tieferes Verständnis der verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen erreicht worden ist, soll nun im nächsten Abschnitt die Herstellung und die Vor- und Nachteile der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Präparationsmethoden zur Herstellung von Ceroxid-Filmen beschrieben werden. Es sollen die unterschiedlichen Methoden evaluiert werden, auf die Möglichkeit zur Herstellung von komplett geschlossenen, stöchiometrisch oxidierten und wohl geordneten Ceroxid-Filmen. An diesen $CeO_2(111)$ -Oberfläche werden dann die Adsorptionsexperimente mit den verschiedenen Molekülen durchgeführt sowie basierend auf diesen die Modellkatalysatoren hergestellt und die Wechselwirkung der verschiedenen Molekülen an diesen untersucht.

4.3 Präparation von Ceroxid-Filmen

Im folgenden Abschnitt werden die verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Methoden zur Herstellung von Ceroxid-Filmen auf der Pt(111)-Oberfläche beschrieben und diskutiert. Ziel war es hier, geordnete, komplett geschlossene und stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen herzustellen, um aufbauend auf diesen komplexere Modellkatalysatorsysteme zu präparieren, um daran Adsorptionsstudien mit den beschriebenen charakteristischen organischen Molekülen CO, Ethen, Benzol und Acrolein durchzuführen. Ebenso ist es wichtig, eine bekannte und wohlgeordnete Oberflächengeometrie der Oxidfilme herzustellen, um bei Untersuchungen der Adsorption und Reaktivität dieser organischen Moleküle auf diesen reinen Ceroxid-Oberflächen eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung aufstellen zu können. Wie im 2. Teil der Arbeit beschrieben, ist es essentiell, einzelne Adsorptionsplätze auf den Ceroxid-Oberflächen den adsorbierten Molekülen zuweisen zu können.

In der Vergangenheit wurden Ceroxid-Oberflächen auf den verschiedensten Substraten hergestellt. So wurden Ceroxid-Filme erstmalig auf einer Si(111)-Oberfläche präpariert [94Gui1]. Heute gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen, die sich mit der Herstellung von Ceroxiden beschäftigen. Es sind bis jetzt Ceroxide auf Pd(111), Ni(111), Ru(0001), Au(111), Al_2O_3 , Rh(111), SrTiO_3 sowie auf der Pt(111)-Oberfläche hergestellt worden [99Mul1], [95Har1], [02Eck1], [00Rod1], [94Ale1], [03Xia1], [08Wro1], [04Nap1], [98Sch1]. Diese Ceroxide sind mit den unterschiedlichsten oberflächensensitiven Methoden charakterisiert worden. Bis heute sind aber kaum weitere Studien in Bezug auf die Adsorption von Molekülen und die Untersuchung von hierauf basierten Edelmetall-Ceroxid Modellkatalysatoren bekannt. Für Details sei hier auf Kapitel 2.6 verwiesen.

So beschäftigen sich mit der Herstellung von Ceroxiden auf der Pt(111)-Oberfläche bis jetzt 3 Arbeitsgruppen. Dazu sind Veröffentlichungen von LAMBERT'S-Gruppe [95Har1], RODRIGUEZ [00Rod1] und SCHIERBAUM'S-Gruppe [94Pfa1], [98Sch1], [01Ber1], [02Ber1] bekannt. Es werden aber bei diesen bei der Präparation die unterschiedlichsten Wege gewählt, wobei es bis jetzt auf der Pt(111)-Oberfläche nicht gelungen ist, komplett geschlossene, gut geordnete, einkristalline und stöchiometrisch oxidierte $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen zu erhalten, welches, wie später beschrieben, in dieser Arbeit basierend auf dem Verfahren der Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen erstmals gelang. Für die Herstellung von ultradünnen Ceroxiden auf der Pt(111)-Oberfläche beschritt RODRIGUEZ [00Rod1] den Weg des reaktiven Verdampfens von metallischem Cer in Sauerstoffatmosphäre bei 450 K Probertemperatur, gefolgt von 20 Minuten langem Tempern in Sauerstoffatmosphäre (1×10^{-6} mbar) bei dieser Temperatur.

Hierbei konnten bis zu 25 Å dicke geschlossene CeO₂-Filme hergestellt werden, die aber im LEED keine Ordnung zeigten. *HARDACRE* (Gruppe *LAMBERT*) [95Har1] beschrift den Weg der Oxidation von metallischen, auf der Oberfläche deponierten Cer-Filmen mittels O₂ und N₂O bei 298 K, gefolgt von Erhitzen auf bis zu 1000 K. Hier zeigen die XPS-, Δφ (Austrittsarbeits)- und LEED-Daten, dass N₂O-Adsorption bei Raumtemperatur gefolgt von Erhitzen zu einer Ce₂O₃-Stöchiometrie führt, die einer Ce₂O₃(0001) orientieren Oberfläche zugeschrieben wird. Oxidation mit Sauerstoff zeigt hier, dass es auf diese Weise nicht möglich ist, einen stöchiometrisch oxidierten CeO₂-Film herzustellen. Es werden noch bis zu 20 % an Ce³⁺-Spezies bei diesen so präparierten Filmen gefunden. Nach Erhitzen auf verschiedene Temperaturen werden unterschiedliche LEED-Strukturen beobachtet, die auch in dieser Arbeit prinzipiell reproduziert werden konnten. Nach Erhitzen dieser oxidierten Cer-Filme wird bei 1000 K zusätzlich eine Legierungsbildung beobachtet und es kommt bei erhöhten Temperaturen zu einer Reduktion des Oxidfilms aufgrund der Stabilität der gebildeten Pt_xCe-Legierungsphasen. *BERNER* (Gruppe *SCHIERBAUM*) [01Ber1], [02Ber1] wählte eine dritte ebenfalls in dieser Arbeit untersuchte Methode. Nach Herstellung der bekannten Pt_xCe-Legierungsphasen wurden diese von ihm bei 1000 K und einem Sauerstoffdruck von 1x10⁻⁵ mbar oxidiert. Diese Untersuchungen wurden nur für kleine eingangs aufgedampfte Cer-Mengen durchgeführt. Hier wurde beobachtet, dass diese Oxidfilme zum einem nicht geschlossen sind und zum anderen bei diesen Temperaturen keine stöchiometrische Oxidation zu CeO₂ möglich ist. Es wird mittels XPS immer noch ein signifikanter Anteil an Ce³⁺-Ionen in diesen Oxidfilmen gefunden. *BERNER* konnte aber zeigen, dass sich kleine Inseln mit einer CeO₂(111)-Oberflächenterminierung durch die Oxidation der Pt_xCe-Legierungsphasen herstellen lassen.

In dieser Arbeit werden diese drei unterschiedlichen Methoden ausführlich für eine ganze Reihe von Cer-Bedeckungen und Erhitzungstemperaturen untersucht. Als Untersuchungsmethoden wurden hierzu hauptsächlich die AES-Spektroskopie zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Oberflächen benutzt, die LEED-Methode zur Bestimmung des Ordnungsgrads der auf der Oberfläche präparierten Ceroxide sowie die HREELS-Methode, um Informationen zum Oxidationszustand sowie Informationen zur Struktur des Oxidfilms zu erhalten und CO-Titrationsexperimente zur Bestimmung des Anteils an reiner Pt-, Pt_xCe- oder Ceroxid-Oberfläche. In Abbildung 4.3.0.1 sind die verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Methoden zur Herstellung von Ceroxid-Filmen schematisch dargestellt.

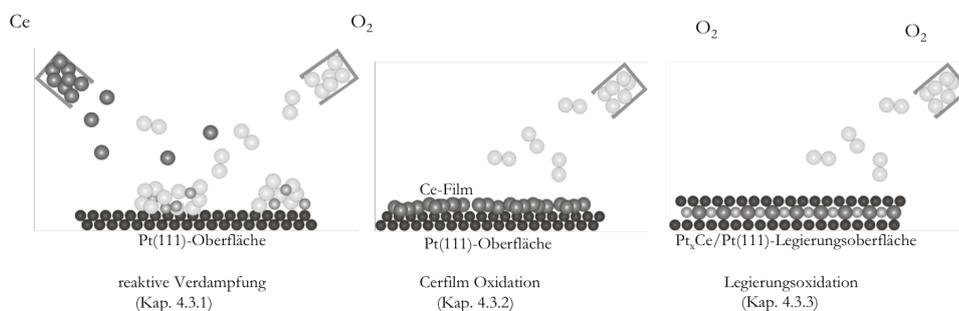


Abbildung 4.3.0.1: Schematische Darstellung der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Methoden zur Herstellung von Ceroxid-Filmen.

Bei der reaktiven Verdampfung von Cer wurde Cer mit einer Depositionsrate von ca. 0,25 Monolagen pro Minute in Sauerstoffatmosphäre ($p: 1,5 \times 10^{-8}$ mbar) verdampft. Die so präparierten Oxidfilme wurden daran anschließend weiter unter Sauerstoffatmosphäre bei 1000 K oder 700 K getempert um eine Ordnung dieser zu erreichen. Als weitere Methode wurde die Oxidation von metallischen Cer-Filmen in Sauerstoffatmosphäre untersucht. Hierzu wurden verschiedene Cer-Mengen auf die Pt(111)-Oberfläche bei 300 K deponiert und verschiedene Mengen an Sauerstoff bei 90 K adsorbiert. Nach Adsorption der Sättigungsbedeckung an Sauerstoff wurden die entstandenen Ceroxide dann bis zu 1000 K erhitzt. Schließlich wurde ebenso die Methode der Legierungsoxidation der Pt_xCe -Oberflächen untersucht. Hierzu wurden die verschiedenen Legierungsphasen, wie bereits beschrieben, auf der Pt(111)-Oberfläche hergestellt und bei unterschiedlichen Temperaturen mit verschiedenen Mengen an Sauerstoff oxidiert.

Für die Methode der Cer-Filmoxidation sowie die Methode der Legierungsoxidation wurden dann HREELS-, CO-Titrations-, LEED- sowie AES-Messungen zur Oberflächencharakterisierung bei verschiedenen Cer-Bedeckungen, Sauerstoffdosen sowie Erhitzungs- oder Oxidationstemperaturen durchgeführt. Bei der reaktiven Verdampfung von Cer in Sauerstoffatmosphäre wurden nur HREELS-Messungen durchgeführt, mit denen auf den Ordnungsgrad sowie den Oxidationszustand und die Struktur der Filme geschlossen werden kann. Es hat sich hierbei nämlich schon sehr schnell herausgestellt, dass diese Methode für diese Arbeit nicht geeignet war, um die wohlgeordneten $CeO_2(111)$ -Oberflächen herzustellen, da das Cer im Verdampfer bei diesem Verfahren oxidiert wurde. Da aber in dieser Arbeit Untersuchungen an Pt_xCe -Legierungen, metallischem Cer sowie den Ceroxiden durchgeführt werden sollte, wurde die Methode des reaktiven Verdampfens nicht weiter verfolgt.

In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Methoden der Oxidfilm-Herstellung detailliert beschrieben. Nachdem die Präparation der Oxide mittels reaktivem Verdampfen in Kapitel 4.3.1, die Präparation durch Oxidation von metallischen Cer-Filmen in Kapitel 4.3.2 sowie die Herstellung von Ceroxid-Filmen durch Oxidation der Legierungen in Kapitel 4.3.3 beschrieben und mittels der zur Verfügung stehenden Methoden charakterisiert worden sind, folgt dann in Kapitel 4.3.4 die Beschreibung der am besten geeigneten Methode zur Herstellung von geordneten, stöchiometrischen und komplett geschlossenen $CeO_2(111)$ -Oberflächen, wie sie dann im Weiteren Grundlage für die modellkatalytischen Untersuchungen waren. Es hat sich bei einem Vergleich der verschiedenen Methoden nämlich gezeigt, dass die beste Möglichkeit zur Herstellung von stöchiometrischen, geordneten $CeO_2(111)$ -Oberflächen mit der Methode der Legierungsoxidation erreicht werden kann. Nach Oxidation bei 900 K werden stöchiometrische, gut geordnet $CeO_2(111)$ -Oberflächen erhalten, die aber noch nicht komplett geschlossen sind. Somit wurde hierauf basierend weitere Male Cer aufgedampft und nachfolgend in Sauerstoffatmosphäre bei 900 K oxidiert. Mit dieser Methode konnten dann stöchiometrische, komplett geschlossene und wohlstrukturierte $CeO_2(111)$ -Oberflächen auf dem Pt(111)-Substrat hergestellt werden, die dann im Weiteren immer als Grundlage der modellkatalytischen Studien sowie zur Herstellung der Modellkatalysatorsysteme dienten.

4.3.1 Reaktives Verdampfung von Cer in Sauerstoffatmosphäre

Nach Verdampfen von Cer in Sauerstoffatmosphäre ($p: 1,5 \times 10^{-8}$ mbar) mit einer Depositionsrate von ca. 0,25 ML pro Minute bei 300 K Substrattemperatur können im HREELS-Spektrum die für eine kubische CeO_2 -artige Phase typischen Phononen beobachtet werden. Direkt nach Deposition sind die Phononen im HREELS-Spektrum nur schlecht aufgelöst und die Reflektivität des Primärstrahls stark erniedrigt, was auf eine nicht gut geordnete und rauhe Oberfläche schließen lässt. In Abbildung 4.3.1.1 ist ein charakteristisches HREELS-Spektrum nach Deposition von 3 Monolagen Cer in Sauerstoffatmosphäre dargestellt.

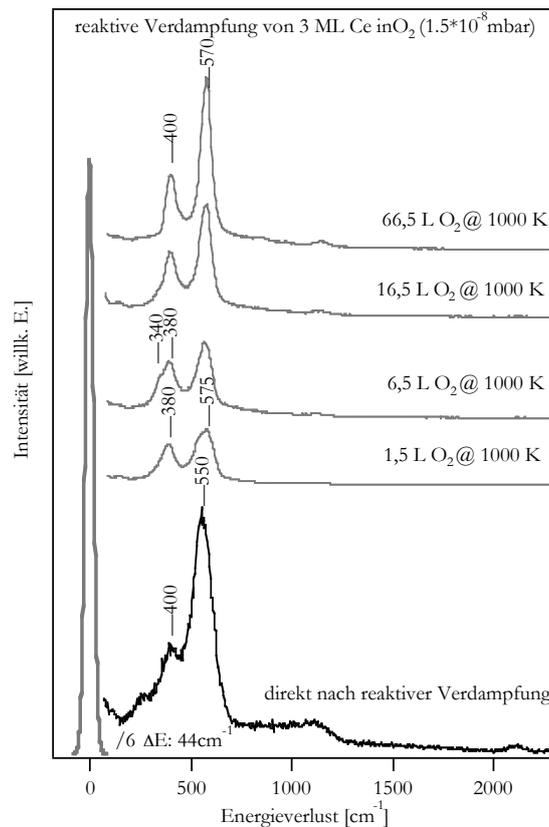


Abbildung 4.3.1.1: HREELS-Spektren direkt nach reaktiver Verdampfung von Cer in O₂-Atmosphäre (unten) sowie nachfolgendem Erhitzen in O₂-Atmosphäre.

Ebenso sind die HREELS-Spektren nach Erhitzen bei 1000 K in Sauerstoffatmosphäre nach verschiedenen Sauerstoffdosen dargestellt. Die HREELS-Spektren zeigen, dass das auf der Pt(111)-Oberfläche deponierte Ceroxid direkt nach dem Verdampfen und der Deposition bei 300 K nur schlecht geordnet (schlecht aufgelöste Spektren) und auch nicht komplett oxidiert ist (nach 6,5 L O₂ bei 1000 K ist noch auf eine reduzierte CeO_x-Spezies zurückzuführendes Phonon bei 340 cm⁻¹ zu beobachten). Ein Erhitzen und Tempern bei 1000 K in Sauerstoffatmosphäre kann ein Ordnen des Oxides und eine stöchiometrische Oxidation erreichen, welches aus dem Habitus der Phononenspektren sowie den beobachteten Signalen geschlossen werden kann. Das HREELS-Spektrum direkt nach der Oxiddeposition zeigt ein größeres Signal zu Rausch-Verhältnis als die nach Tempern erhaltenen Spektren. Dies liegt daran, dass die Reflektivität der Oberfläche stark herabgesetzt ist, was die Intensität des reflektierten Elektronenstrahls stark herabsetzt. Neben der sehr breiten Halbwertsbreite der beobachteten Verlustsignale zeigt dies ebenfalls, dass die Ceroxide auf der Oberfläche nur schlecht geordnet sind. Im HREELS-Spektrum sind im Groben zwei Verlustsignale zu beobachten: Ein sehr starkes, das ganze Spektrum dominierendes Signal bei 550 cm⁻¹ sowie ein schwächeres Signal in der niederenergetischen Schulter bei 400 cm⁻¹. Die weiteren schwachen und sehr breiten Signale im Bereich von 1000 cm⁻¹ und 2100 cm⁻¹ sind auf Mehrfach- und Kombinations- (1000 cm⁻¹) Phononensignale sowie auf der Oberfläche oder an Defekten adsorbiertes CO zurückzuführen. Eine Zuordnung der verschiedenen typischen Phononensignale zu verschiedenen Ceroxid-Spezies und die Interpretation dieser Phononenmoden sind bereits in Kapitel 3.2 näher beschrieben und diskutiert. Diese Zuordnungen der Signale bei den verschiedenen Energien wird später immer wieder benutzt. Das Phononen-Signal bei 550 cm⁻¹ ist das typische Oberflächenphonon einer CeO₂-Spezies; das Phonon bei 400 cm⁻¹ ist auf das Grenzflächenphonon der CeO₂-Phase zurückzuführen. So zeigt das beschriebene Phononenspektrum, dass die hergestellten Ceroxide schon direkt nach Deposition bei 300 K in Sauerstoffatmosphäre in einer CeO₂-ähnlichen Struktur vorliegen, diese aber sehr ungeordnet sind und es keine Fernordnung gibt, welches die große Halbwertsbreite zeigt. Wie aus den Spektren am Phononensignal zu erkennen, das als Schulter des Signals bei 380 cm⁻¹ bei 340 cm⁻¹ auftritt, sind diese Ceroxide aber nicht komplett oxidiert, da dieses Phonon bei 340 cm⁻¹ (Kap. 3.2 bei 350 cm⁻¹) auf eine reduzierte Ceroxid-Spezies zurückzuführen ist. Bei der Ordnung der Oxidfilme bei Erhitzen in Sauerstoffatmosphäre bei 1000 K ist dieses Signal erst sichtbar, da es aufgrund der großen Halbwertsbreite der ungeordneten Oxidfilme direkt nach Deposition noch nicht aufgelöst werden kann. Es wird aber davon ausgegangen, dass auch hier noch ein signifikanter Anteil an reduzierten CeO_x-Spezies auf der Oberfläche vorhanden ist. Direkt nach der Oxiddeposition ist das Grenzflächenphonon bei 400 cm⁻¹ nur sehr schwach ausgeprägt. Dies lässt darauf schließen, da dieses, wie bereits diskutiert (Kap. 3.2), mit dicker werdendem Oxidfilm abnimmt, dass auf der Oberfläche nach der reaktiven Verdampfung sehr dicke Cluster vorhanden sind, die mit nur einer kleinen Fläche auf dem Pt(111)-Substrat aufliegen. Das Ceroxid scheint also sehr locker gepackt zu sein. Nach Erhitzen bei 1000 K in Sauerstoffatmosphäre tritt eine Ordnung des Oxids ein und die Halbwertsbreite der Signale verringert sich signifikant. Ebenso zeigt die Oberfläche eine stark erhöhte Reflektivität. Neben den für eine CeO₂-Phase typischen Phononen im Bereich von 570 cm⁻¹ für das

Oberflächenphonon sowie bei ca. 400 cm^{-1} für das Grenzflächenphonon wird nun ein auf eine reduzierte Cer-Spezies zurückzuführendes Signal in der Schulter des Grenzflächenphonons bei 380 cm^{-1} bei 340 cm^{-1} beobachtet. Bei höheren Sauerstoffdosen, also längerer Sauerstoffexposition der Oberfläche, in der Abbildung bei 16,5 L, ist dieses Signal nicht mehr zu beobachten und es kann von einer stöchiometrisch oxidierten CeO_2 -Phase ausgegangen werden. Während des Temperns in Sauerstoffatmosphäre bei 1000 K tritt die Ordnung und stöchiometrische Oxidation des CeO_2 ein. Die während dieser Prozedur leicht variierenden Energien der Phononen sind ebenso auf die Umordnung zurückzuführen, da die Energien der Phononen auch abhängig von der Dicke des Films sind. Mit steigender Dicke steigt die Wellenzahl des Grenzflächenphonons, wohingegen die Wellenzahl des Oberflächenphonons leicht fällt (Kap. 3.2). Dieser Effekt ist genau bei der Umordnung im HREELS-Spektrum direkt nach der Deposition im Vergleich zum HREELS-Spektrum nach Tempern bei 1,5 L O_2 -Adsorption zu beobachten. Die Energie des Grenzflächenphonons verschiebt sich von 400 cm^{-1} auf 380 cm^{-1} , wohingegen die Energie des Oberflächenphonons sich von 550 cm^{-1} auf 575 cm^{-1} erhöht. Dies zeigt ein scheinbar dünner werdendes Oxid an. Dieses Oxid wird durch den Ordnungsprozess dünner. Durch die lockere und nur schlecht geordnete Packung war der Oxidfilm direkt nach der Deposition dicker. Ebenso können die Verschiebungen der Grenzflächen- und Oberflächenphononen bei weiterem Tempren unter Sauerstoff in gleicher Weise gedeutet werden. Nach sehr langem Tempren in Sauerstoffatmosphäre (66.5 L) scheint das Oxid wieder dicker zu werden, da sich die Phononen wieder verschieben. Hier tritt wohl eine thermodynamisch bevorzugte Bildung von Oxidclustern auf der Oberfläche ein. Ein schematisches Bild der auftretenden Effekte beim reaktiven Verdampfen ist in Abbildung 4.3.1.2 dargestellt.

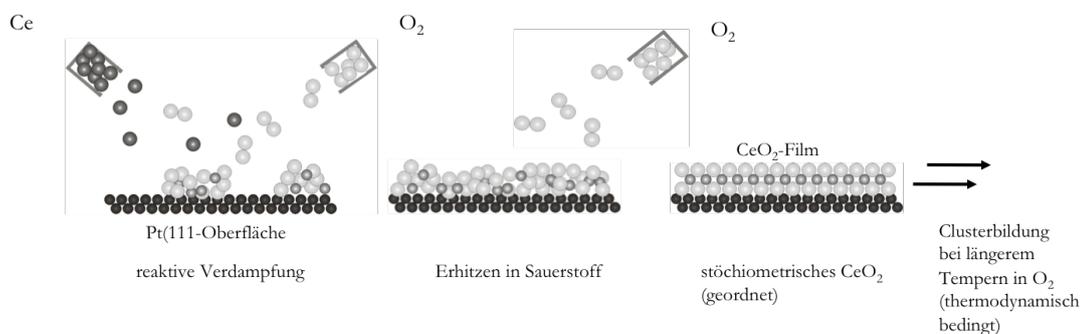


Abbildung 4.3.1.2: Schematisches Model der ablaufenden Prozesse bei der Herstellung von Ceroxid-Filmen durch reaktives Verdampfen.

Direkt nach dem reaktiven Verdampfen sind die entstandenen Ceroxide nicht gut geordnet, kristallisieren aber schon in einer CeO_2 -artigen Struktur. Das meiste Cer ist wohl schon stöchiometrisch oxidiert, wobei aber ein Teil noch nicht komplett oxidiert ist. Nach Erhitzen unter Sauerstoff bei 1000 K tritt eine Ordnung und eine stöchiometrische Oxidation ein. Gleiches gilt auch, wenn die deponierten Ceroxidfilme bei 700 K unter Sauerstoffatmosphäre getempert werden. Dies wird aber hier nicht explizit gezeigt. Somit können auf diese Weise stöchiometrische CeO_2 -Filme auf der Pt(111)-Oberfläche produziert werden. Wie RODRIGUEZ

bei dieser Methoden zeigen konnte, sind diese auch für dicke CeO_2 -Schichten (in seiner Arbeit 25 ML) komplett geschlossen. Die HREELS-Daten sowohl der Reflektivität der Oberfläche als auch die Halbwertsbreite der Phononensignale deuten eine wohlstrukturierte Ordnung der Ceroxide an. Es wurden aber keine Untersuchungen mittels LEED an diesen so präparierten Filmen gemacht. *RODRIGUEZ* konnte in seinen Untersuchungen zwar keine Ordnung nach langer Sauerstoffexposition feststellen, hat aber Erhitzungstemperaturen von 480 K verwendet. In dieser Arbeit, wie später gezeigt wird, konnte aber gezeigt werden, dass eine erhöhte Sauerstoffmobilität, die eine Umordnung der Ceroxide ermöglicht, erst im Bereich von 600 K einsetzt. Somit ist es nicht verwunderlich, dass *RODRIGUEZ* keine Ordnung mittels LEED nach Tempern in Sauerstoffatmosphäre bei 480 K beobachten konnte. Die HREELS-Messungen in dieser Arbeit lassen aber darauf schließen, dass bei Sauerstoffexposition der nach reaktiver Verdampfung auf der Oberfläche deponierten Ceroxide eine Ordnung zu gut strukturierten Oxiden stattfindet. Ebenso zeigen die nach derselben Methode hergestellten Ceroxid-Filme auf der Rh(111)-Oberfläche, dass es möglich ist, geordnete, flache $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen herzustellen [09Bar1].

In dieser Arbeit wurde diese Methode aber nicht weiter verfolgt, da das Cer im Cer-Verdampfer in der Sauerstoffatmosphäre oxidiert wird und es danach nicht mehr möglich ist, komplett sauerstofffreies metallisches Cer zu verdampfen. Dieses musste aber noch weiter möglich sein, da mit demselben Verdampfer auch die metallischen Cer-Filme sowie die Pt_xCe -Oberflächenlegierungen hergestellt werden, um später daran auch modellkatalytische Untersuchungen durchzuführen.

Charakteristische Strukturen der Ceroxide im LEED

Bevor in den nächsten Abschnitten die Methoden der Oxidation von metallischen Cer-Filmen (4.3.2) sowie die Methode der Oxidation der Pt_xCe -Oberflächenlegierungen (4.3.3) detailliert behandelt werden, sollen die verschiedenen bei diesen Methoden beobachteten Strukturen im LEED näher beschrieben werden. Prinzipiell werden in dieser Arbeit, wenn die hergestellten Ceroxide in einer geordneten Struktur auf der Pt(111)-Oberfläche aufwachsen, nur 3 unterschiedliche geordneten Strukturen im LEED beobachtet. Alle anderen beobachteten Strukturen können auf diese zurückgeführt werden und setzen sich aus einer Überlagerung dieser Strukturen, der bekannten Strukturen der Pt_xCe -Legierungen sowie diffusen LEED-Reflexen zusammen, welche auf eine nicht gut geordnete Ceroxid-Phase zurückzuführen sind. In Abbildung 4.3.2.0 sind diese verschiedenen Strukturen im Vergleich zur (1x1)-Struktur der Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Ebenso sind dort schematische Modelle der jeweiligen Strukturen gezeigt.

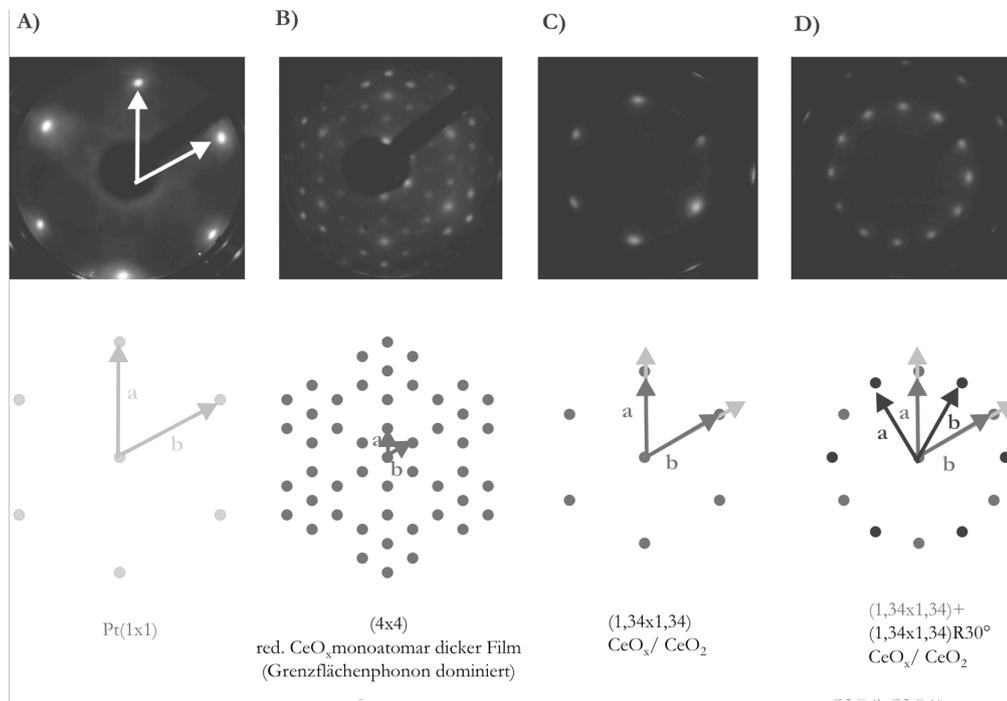


Abbildung 4.3.2.0: Charakteristische LEED-Strukturen der Ceroxid-Filme auf der Pt(111)-Oberfläche im Vergleich mit der (1x1)-Struktur der Pt(111)-Oberfläche sowie deren schematische Struktur. (A) (1x1)-Struktur, (B) (4x4)-Struktur, (C) (1,34x1,34)-Struktur, (D) (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Struktur (70eV).

In Abhängigkeit der Präparationsbedingungen wird eine (4x4)-Struktur, eine (1,34x1,34)-Struktur sowie eine (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Struktur beobachtet. Letztere besteht aus einer nicht rotierten und einer um 30° rotierten Oxidomäne auf der Pt(111)-Oberfläche. Eine Unterscheidung oder eine Zuweisung der verschiedenen LEED-Strukturen zu unterschiedlichen Phasen der verschiedenen Oxidationszustände der Ceroxid-Filme kann anhand der LEED-Bilder alleine nicht gemacht werden, da die verschiedenen möglichen Oxidphasen, die kubische CeO₂-Fluoritstruktur sowie die hexagonale und die kubische Ce₂O₃-Struktur alle sehr ähnliche Gitterkonstanten haben. Wie in Tabelle 4.3.2.0 zu sehen ist, werden im LEED bei idealer Volumenoberflächenterminierung in Abhängigkeit der verschiedenen Ceroxid-Phasen eine (1,38x1,38)- für die CeO₂-, eine (1,4x1,4)-Struktur für die hexagonale Ce₂O₃- oder eine (1,42x1,42)-Struktur für die kubische Ce₂O₃-Struktur erwartet.

Tabelle 4.3.2.0: Gitterparameter sowie erwartete LEED-Strukturen der wichtigsten Ceroxid-Phasen
Volumenphasen

Gitterkonstante [Å]	a	b	c	interatomarer Abstand auf der (111)-Oberfläche	erwartete LEED-Struktur
CeO ₂	5.41			3,825	(1,38x1,38)
h-Ce ₂ O ₃	3.89		6.07	3,89 Å	(1,4x1,4)
c-Ce ₂ O ₃	11.16			3,94 Å	(1,42x1,42)

Hierbei kann die kubische Ce₂O₃-Struktur, wie bereits in Kapitel 2.6 beschrieben, als systematische Nichtbesetzung von Sauerstoffpositionen der CeO₂-Fluoritstruktur verstanden werden. Damit es zu einer Koinzidenz der Pt- und der Ceroxid-Gitterkonstanten kommt, wäre es für die Ceroxide am günstigsten, mit einer im Vergleich zu den Volumenoxiden verkürzten Gitterkonstanten zu kristallisieren. Bei einer (4x4)-Struktur stimmten die Gitterkonstanten von drei Sauerstoffatomen auf der (111)-Oberfläche mit dem von 4 Platinatomen auf der (111)-Oberfläche überein. Eine (4x4)-Struktur würde für Ceroxide bei einer Gitterkonstanten von 3,69 Å für die hexagonale Phase oder 5,22 Å ($(2/\sqrt{2}) \cdot 3,69 \text{ Å}$) für die kubische Phase erwartet. Dieses wird für sehr dünne Oxidfilme sowohl bei der Filmoxidation als auch bei der Legierungsoxidation in einem Temperaturbereich von 700 K bis 800 K beobachtet. Wie in Tabelle 4.3.2.0 zu sehen ist, liegt der interatomare Abstand der verschiedenen Ceroxide zwischen 3,825 Å und 3,94 Å. Für eine (4x4)-Struktur sind die Gitterkonstanten der Ceroxide zwischen 4 % und 6 % zu groß. Somit wäre für die ersten Lagen der Ceroxid-Filme eine leicht gestauchte Gitterkonstante günstig. Tatsächlich werden nun eine (1,34x1,34)- sowie eine (4x4)-Struktur in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen beobachtet. Eine (1,34x1,34)-Struktur bedeutet eine Gitterkonstante von 3,71 Å, wobei eine (4x4)-Struktur eine Gitterkonstante von 3,69 Å bedeutet. Somit sind diese beiden unterschiedlichen Strukturen prinzipiell sehr ähnlich. Bei der (1,34x1,34)-Struktur sind die Gitterkonstanten der Ceroxide um 3,1 % (CeO₂), beziehungsweise 6,2 % (c-Ce₂O₃) im Vergleich zu den entsprechenden Volumenoxiden gestaucht, wobei die Stauchung bei der (4x4)-Struktur leicht stärker ist. Hier liegt eine um 3,7 %, beziehungsweise 6,8 % gestauchte Gitterkonstante vor. Die Stauchung der Oxidfilme, die eine

Adaptierung an die Pt(111)-Oberfläche erreichen will, ist größer als der Unterschied der verschiedenen Oxidphasen, weshalb es eben nicht möglich ist, anhand der LEED-Experimente die verschiedenen Oxidfilme zu unterscheiden. Hierfür dienen in dieser Arbeit die HREELS-Messungen der Oxidphononen an diesen präparierten Ceroxid-Filmen. Die Bestimmung der $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur ist nur für sehr kleine Ceroxid-Mengen, also sehr dünne Ceroxid-Filme von einer Monolage O-Ce-O, mittels Kalibrierung an der unterliegenden Pt-(1x1)-Struktur geschehen. Für dickere Ceroxid-Schichten wurde keine Kalibrierung durchgeführt, da bei ca. 5 Monolagen an Cer, das heißt fünf Tripellagen CeO_2 , keine Substratreflexe der (1x1)-Struktur mehr zu sehen sind. Es wird aber davon ausgegangen, dass sich die Oxidfilme den Gitterparametern der Ceroxid-Volumenoxide anpassen. In der Literatur ist deshalb dicken Ceroxid-Filmen auf der Pt(111)-Oberfläche eine $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur zugeschrieben worden, da Gitterkonstanten in diesem Bereich für die idealen Volumenoxide erwartet werden, wie in der Tabelle zu sehen ist. Trotzdem wird auch für dicke Ceroxide trotz des wohl fließenden Übergangs der $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur zu einer $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur bei der Bezeichnung der Struktur als $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur geblieben. Anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mittels HREELS, AES und TDS sind die verschiedenen beobachteten Ceroxid-Strukturen im LEED charakteristisch und können unterschiedlichen Arten von Ceroxid-Filmen zugeordnet werden. Wie später zu sehen, tritt sowohl bei der Legierungsoxidation als auch bei der Oxidation der metallischen Cer-Filme die (4×4) -Struktur immer im Bereich von 700 K bis 800 K für niedrige Cer-Bedeckungen im Bereich bis 1 ML für die Filmoxidation und bis zu 2 ML für die Legierungsoxidation auf. Es soll hier noch darauf hingewiesen werden, dass die Bezeichnung der Dicke der Ceroxide in Monolagen immer anhand der aufgedampften Cer-Menge geeicht ist. Somit bedeuten 2 Monolagen dicke Ceroxide, dass hier 2 Monolagen Cer aufgedampft wurden. Diese 2 Monolagen dicken Ceroxide bestehen also aus 2 Tripel O-CeO Lagen, somit $2 \times 3 = 6$ Lagen. Diese Bezeichnung wird im weiteren Verlauf der Arbeit für alle Ceroxid-Filme so weitergeführt. Die drei charakteristischen Ceroxid-Strukturen der (4×4) -Struktur, der $(1,34 \times 1,34)$ - und der $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)$ $R30^\circ$ -Struktur zeigen jeweils immer dieselben charakteristischen Eigenschaften. Wenn die (4×4) -Struktur auftritt, dominiert in den HREELS-Spektren, wie später gezeigt, immer das Grenzflächenphonon bei ca. 400 cm^{-1} , wohingegen das Oberflächenphonon oft nur schwach ausgeprägt ist. Deshalb ist davon auszugehen, weil das Grenzflächenphonon dominiert, dass es sich bei den Ceroxid-Filmen, die eine (4×4) -Struktur zeigen, um sehr dünne Ceroxid-Filme mit einer Dicke von nur einer Monolage handelt und deshalb nur die Grenzfläche und nicht das Oxid selber zum Phononenspektrum beiträgt. Ebenso zeigen die STM-Daten, wie später gezeigt, dass diese (4×4) -Struktur von einem sehr dünnen Oxidfilm, der in Inseln wächst, generiert wird. Neben dieser nur sehr dünnen Schichtdicke (1 ML) der Filme ist des Weiteren bei der (4×4) -Struktur charakteristisch, dass diese nur bei offenen Ceroxid-Filmen, also wo noch ein signifikanter Anteil an reiner Pt(111)-Oberfläche vorhanden ist, beobachtet wird. Wenn, wie mittels CO-Titration später gezeigt wird, die Oxidfilme komplett geschlossen sind, kann sich diese (4×4) -Struktur nicht ausbilden und es kommt zu diffusen Strukturen im LEED oder zu einer Ring-Struktur im LEED mit dem für Ceroxide charakteristischen Radius von 1,34 in Bezug zu den Pt(1x1)-Reflexen. Somit ist es nur den offenen und sehr dünnen, im Idealfall einatomar dicken, Schichten an Ceroxiden möglich, sich an die Gitterkonstante der Pt(111)-Oberfläche zu adaptieren und somit anstelle der

(1,34x1,34)- oder einer (1,4x1,4)-Struktur die charakteristische (4x4)-Struktur auszubilden. Für dickere Cer-Filme ist dies nicht möglich, da diese Veränderung des Ce-O Bindungsabstandes hier energetisch ungünstig wird. Somit wird dies nur für offene Oberflächen und in Abhängigkeit der Präparationsmethode für Eingangs-Cer-Bedeckungen von 1 ML (Filmoxidation) bis zu 2 ML (Legierungsoxidation) beobachtet. Diese (4x4)-Struktur zeigt im Phononen-Spektrum nicht die Eigenschaften eines stöchiometrischen Ceroxids, da das Grenzflächenphonon dominiert, aber trotzdem Eigenschaften einer kubischen CeO₂-artigen Phase. Die dünnen Ceroxide sind aber nicht komplett oxidiert und zeigen teilweise auch für hexagonale Ceroxide charakteristische Phononensignale. Für diese Phase ist die Struktur aber wegen deren Dünne nicht mit einer Volumenoxidphase analog, sondern ebenso dominiert durch die Oxid-Substrat-Grenzflächenwechselwirkung.

Die (1,34x1,34)-Strukturen, ob rotiert oder nicht rotiert, werden bei beiden Präparationsmethoden, sowohl bei der Filmoxidation also auch bei der Legierungsoxidation, bei 900 K und 1000 K beobachtet. Dabei wird die (1,34x1,34)-Struktur für kleine Cer-Bedeckungen von einer Monolage für die Cer-Filmoxidation sowie 2 Monolagen für die Legierungsoxidation festgestellt. Die rotierte Struktur wird nur bei der Legierungsoxidation aufgrund eines Templateffekts mit der Unterlage beobachtet, da sich für hohe Eingangs-Cer-Bedeckungen über 1-2 ML die Pt-Kagoménetze der Legierungsphasen, wie bereits in Kapitel 4.2 beschrieben, um 30° rotiert anordnen. Durch diese rotierte Anordnung wächst somit ein Teil des Ceroxid-Films ebenso mit um 30° gedrehter (1,34x1,34)R30°-Struktur auf. Bei hohen Cer-Bedeckungen nach der Cer-Filmoxidation wird dieser Effekt deshalb nicht beobachtet, weil in der Unterlage keine Legierung und somit kein um 30° gedrehtes Pt-Kagoménetz vorhanden ist. Abgesehen von dieser rotierten und unrotierten Struktur haben diese beiden Strukturen dieselben Eigenschaften und sind auch nicht im HREELS voneinander zu unterscheiden. Beide (1,34x1,34)-Strukturen sind einer kubischen CeO₂-analogen Phase zuzuschreiben, die aber in Abhängigkeit der Oxidationsbedingungen nicht komplett stöchiometrisch oxidiert sein muss. So werden zusätzlich zu den für eine CeO₂-Phase typischen Phononen bei ca. 400 cm⁻¹ und 570 cm⁻¹ ebenso oft Signale bei 350 cm⁻¹ beobachtet, die auf eine nicht komplett oxidierte Ceroxid-Spezies zurückzuführen sind. Wie bereits beschrieben, haben die verschiedenen Ceroxide sehr ähnliche Gitterkonstanten, und eine Nichtbesetzung der Sauerstoffgitterplätze führt zu einer reduzierten CeO_{2-x}- bis hin zur kubischen Ce₂O₃-Spezies. Diese (1,34x1,34)-Strukturen sind somit sowohl für stöchiometrisch oxidierte CeO₂-Phasen als auch für reduzierte CeO_x-Phasen mit CeO₂-analoger kubischer Struktur möglich und werden im HREELS-Phononenspektrum ebenso beobachtet. Da diese (1,34x1,34)-Strukturen bei höheren Temperaturen, also im thermodynamischen Gleichgewicht des Pt-CeO_x Systems vorliegen, wird davon ausgegangen, dass es sich hier um dickere Oxidfilme handelt, da bei all diesen Phasen das Oberflächenphonon im Verhältnis zum Grenzflächenphonon das stark dominierende Signal liefert. Auch für kleine Cer-Bedeckungen scheinen, wie die Phononen zeigen (Verhältnis von Oberflächen- zu Grenzflächenphonon), dickere Ceroxide zu entstehen. Es findet also eine Clusterbildung statt, wie sie auch von SCHIERBAUM bei der Oxidation von Pt_xCe-Legierungen, die mittels Submonolagen Cer hergestellt wurden, beobachtet werden konnte. Bei den höheren Temperaturen ist es energetisch günstiger, dass sich dickere Ceroxid-Cluster und keine flachen

Ceroxide bilden. Deshalb ist es auch schwierig, stöchiometrische CeO_2 -Filme, die komplett geschlossen sind, auf der Pt(111)-Oberfläche herzustellen. Es werden, wie sich in dieser Arbeit gezeigt hat, Temperaturen von 900 K gebraucht, um eine stöchiometrische Oxidation zu erreichen (nur bei Legierungsoxidation möglich). Hierbei bilden sich aber die Cluster aus und somit ist der Film nicht geschlossen. Deshalb müssen durch weitere Cer-Depositions- und Oxidationsschritte dickere Ceroxide von ca. 5-8 Monolagen hergestellt werden, die dann komplett geschlossen und stöchiometrisch oxidiert sind. Bei diesen dicken Ceroxid-Filmen spielen die energetischen Aspekte der Oxid-Substrat-Grenzflächenwechselwirkung keine Rolle mehr. Deshalb ist es möglich, wie später gezeigt, dicke stöchiometrische, komplett geschlossene CeO_2 -Filme mit $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächenterminierung herzustellen. Durch diese Dicke der Filme beziehungsweise Ceroxid-Cluster ist es hier energetisch ungünstig, dass diese sich an die Gitterkonstante der Pt(111)-Oberfläche adaptieren, um eine (4x4)-Struktur zu bilden. Dies ist ebenso der Grund, weshalb bei höheren Temperaturen die (4x4)-Struktur nicht mehr beobachtet wird, sondern im Bereich von 900 K und 1000 K bei den verschiedenen Präparationsmethoden nur noch die (1,34x1,34)-Strukturen beobachtet werden. Diese verschiedenen Strukturen von Ceroxid-Filmen sind in dieser Arbeit charakteristisch für die bei der Legierungsoxidation und der Filmoxidation auftretenden Oxidstrukturen. Diese können, wie beschrieben, charakteristischen Eigenschaften des Systems zugeordnet werden. Nachdem diese Strukturen nun eingeführt sind, werden diese in der folgenden Arbeit nicht genauer behandelt.

4.3.2 Oxidation metallischer Cer-Filme

Im folgenden Teil wird die Oxidation der metallischen Cer-Filme näher beschrieben und diskutiert. Hierfür wurden verschiedene Mengen an Cer mit einer Aufdampfrate von 0,25 ML pro Minute bei 300 K auf der Pt(111)-Oberfläche aufgedampft. Nach Aufdampfen bei 300 K wurden die Cer-Filme auf 90 K abgekühlt und Sauerstoff auf diese Filme dosiert. Nach Dosieren von verschiedenen Dosen an Sauerstoff hat sich herausgestellt, dass sich bei allen behandelten Cer-Bedeckungen bei spätestens 10 L Sauerstoff die Sättigungsdosis einstellt. Somit wurden die hergestellten metallischen Cer-Filme alle einer Dosis von 10 L Sauerstoff ausgesetzt und dann auf verschiedene Temperaturen erhitzt. In Abhängigkeit der Erhitzungstemperatur und der Cer-Bedeckung wurden dann die unterschiedlichen Ceroxid-Phasen mittels LEED-, HREELS- und CO-Titrationsmessungen untersucht. Ähnliche Untersuchungen sind bereits von HARDACRE [95Har1] zur Cer-Film Oxidation mit Sauerstoff durchgeführt worden. Dieser dosierte Sauerstoff allerdings bei 300 K und erhitzte ebenfalls die Ceroxid-Filme auf verschiedene Temperaturen. Es wurden in seiner Arbeit XPS- und LEED-Untersuchungen an diesen Filmen durchgeführt [95Har1]. Die LEED-Untersuchungen sind nicht so detailliert, zeigen aber prinzipiell dieselben Strukturen. Mittels XPS-Untersuchungen postulierte HARDACRE eine Ce_2O_3 -Struktur, welche aber durch die HREELS-Untersuchungen in dieser Arbeit nicht bestätigt werden können. Die Ceroxid-Filme können zwar nicht komplett oxidiert werden und es ist immer noch eine reduzierte Spezies vorhanden, welche aber keiner hexagonalen Ce_2O_3 -Phase entspricht. Ebenso findet, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, mit dem überschüssigen, nicht oxidierten Cer eine Legierungsbildung zu den bekannten Pt_xCe -Phasen statt, die *HARDACRES* XPS-Messungen, weil sie nicht lagenaufgelöst waren, bei der Bestimmung der Menge an Ce^{3+} verfälschen können. Cer zeigt auch in diesen Legierungsphasen diese Oxidationsstufe.

Wie in den normierten AES-Intensitätsverhältnissen des Pt-, Ce- und Sauerstoffsignals in Abbildung 4.3.2.1 gezeigt, findet eine Oxidation des Cers schon bei 90 K statt.

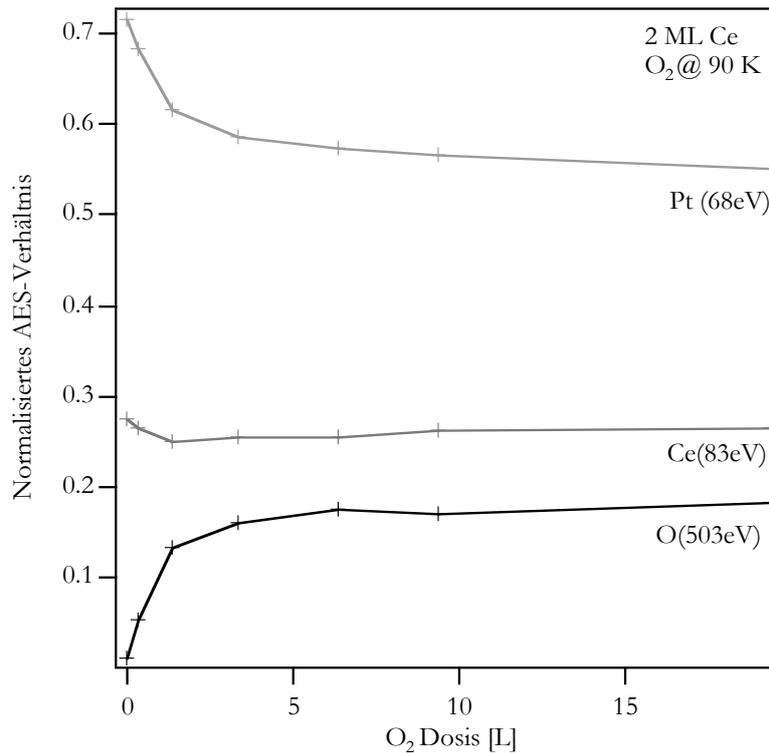


Abbildung 4.3.2.1: Normierte AES-Intensitäten der Oxidation der metallischen Cer-Filme bei 90 K in Abhängigkeit der O₂-Dosis.

Hier ist dies für eine Cer-Bedeckung von ca. 2 ML auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt, also für einen komplett geschlossenen Cer-Film. Während das Sauerstoff (O(503eV)) AES-Signal mit steigender Sauerstoffdosis stark ansteigt, sinkt die Intensität des Pt(64eV)- sowie des Ce(83eV)-Signals invers hierzu ab. Dies zeigt, dass sich auf der Pt(111)-Oberfläche ein Ceroxid-Film bildet. Schon bei ca. 5 L Sauerstoff ist die Sättigungsbedeckung erreicht, und der Cer-Film kann keinen weiteren Sauerstoff mehr aufnehmen. Diese Sättigungsbedeckung ist auch für höhere Cer-Bedeckungen nicht sehr viel größer und auch dickere Cer-Filme können ab ca. 5 L nur noch sehr langsam einen höheren Anteil an Sauerstoff aufnehmen. Dies liegt daran, dass sich nach anfänglicher Sauerstoffadsorption eine Oxidschutzschicht auf dem metallischen Cer bildet und es durch Diffusionsprozesse nur noch sehr schwer für den Sauerstoff bei diesen tiefen Temperaturen möglich ist, tiefere Cerschichten unter dem oberflächlichen Oxidfilm zu erreichen. Weil im Allgemeinen bei 5 L an Sauerstoff die Sättigungsbedeckung erreicht ist, wurde im Weiteren bei der Untersuchung der Oxidation der Cer-Filme immer 10 L Sauerstoff auf die metallischen Cer-Filme adsorbiert. In Abhängigkeit der Cer-Bedeckung ergibt sich nach Adsorption von 10 L Sauerstoff und anschließendem Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen das in Abbildung 4.3.2.2 dargestellte Phasendiagramm.

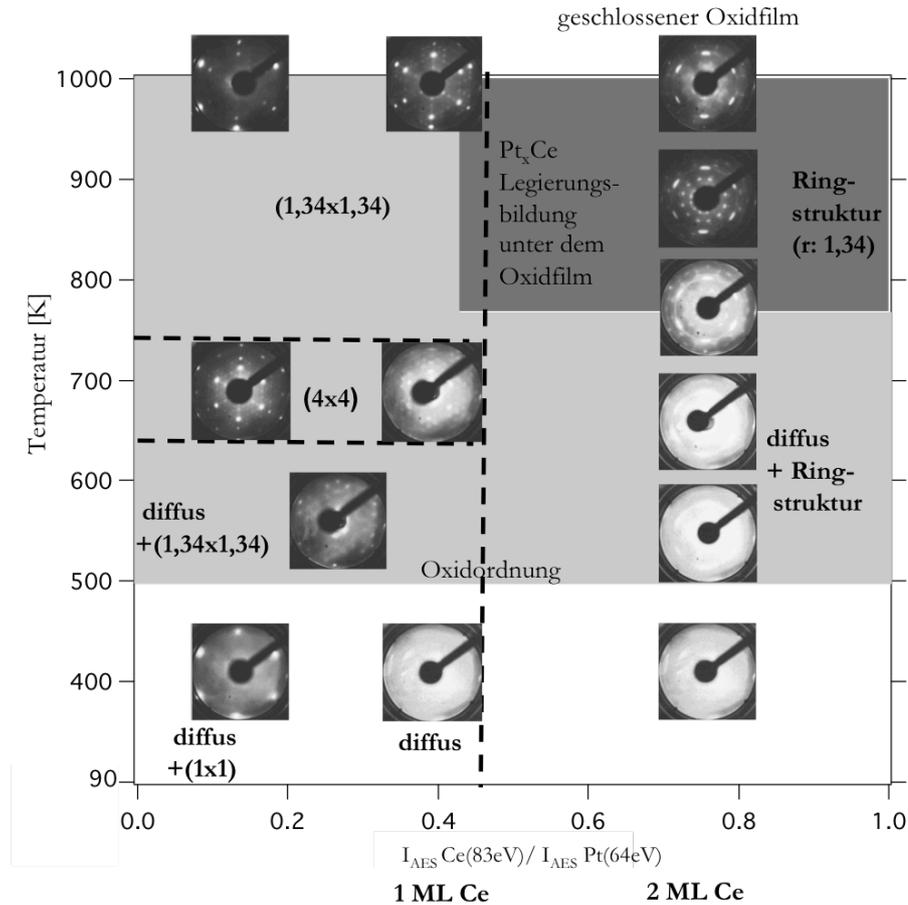


Abbildung 4.3.2.2: Phasendiagramm der Ceroxid-Filme in Abhängigkeit der Cer-Menge nach Oxidation des Cers bei 90 K (10 L) und Erhitzen.

Ab einer Temperatur von ca. 500 K setzt eine Ordnung des Ceroxids ein und es werden unterschiedliche, wohlgeordnete Strukturen im LEED beobachtet. Generell können hier in Abhängigkeit der Eingangs-Cer-Bedeckung die Strukturen in zwei Bereiche, nämlich für Cer-Bedeckungen kleiner als eine Monolage und in einen Bereich zwischen 1 und 3 Monolagen, unterteilt werden. Während bei niedrigen Bedeckungen in Abhängigkeit der Temperatur die bereits beschriebenen, sehr gut geordneten (4x4)- oder (1,34x1,34)-Phasen beobachtet werden, wird für höhere Cer-Bedeckungen zwar noch eine Ordnung, aber nur eine Ring-Struktur beobachtet. Dieser Ring mit dem Radius 1,34 im Vergleich zur Pt(1x1)-Struktur zeigt an, dass sich die Ceroxide zwar noch ordnen, aber es sehr viele Kristallite gibt, die in beliebiger Orientierung rotiert auf der Pt(111)-Oberfläche liegen. Ebenso wie später in diesem Abschnitt gezeigt, zeigen die CO-Titrationsmessungen, dass im Bereich, wo die Oxide noch in sehr gut geordneten Strukturen, also bis zu einer Bedeckung von 1 Monolage an Cer, kristallisieren, die Pt(111)-Oberfläche nicht komplett mit dem Oxid bedeckt ist, wohingegen bei den höheren Cer-Bedeckungen, wo sich die Oxide nur schlecht ordnen, eine komplett geschlossene Oxidoberfläche gebildet wird. Somit, wie jetzt schon zu sehen, ergibt sich bei dieser

Herstellungsmethode der Ceroxide, dass sich zwar gut geordnete Ceroxide herstellen lassen, diese aber nicht komplett geschlossen sind, wohingegen die komplett geschlossenen Ceroxid-Filme nicht gut geordnet sind.

Nach Adsorption von 10 L Sauerstoff bei 90 K, wie in Abbildung 4.3.2.2 zu sehen, kann sich das Oxid nicht ordnen und es ist nur ein diffuses LEED-Bild zu sehen. Für sehr kleine Cer-Bedeckungen bis zu ca. 0,5 Monolagen ist noch die (1x1)-Struktur des unterliegenden Pt Substrats zu sehen, wobei hier schon ein diffuser Hintergrund zu beobachten ist. Schon bei einer Monolage an Cer sind nach Sauerstoffadsorption keine Substratspots mehr zu beobachten. Nach Erhitzen setzt dann prinzipiell unabhängig von der deponierten Cer-Menge eine Ordnung ein. Bei einer Temperatur von 500 - 600 K ist der Sauerstoff des Ceroxids so mobil, dass eine Umorientierung zu den geordneten Strukturen einsetzen kann. Somit sind im LEED hier in Abhängigkeit der Bedeckung eine (4x4)- oder eine Ringstruktur zu beobachten. Diese Strukturen zeigen aber im LEED noch einen stark diffusen Hintergrund, was darauf zurückzuführen ist, dass sich nicht alles Oxid bei dieser Temperatur geordnet hat. Erst bei einer Temperatur von ca. 700 K ist dieser diffuse Hintergrund bei der (4x4)-Struktur für kleine Cer-Bedeckungen fast vollständig verschwunden, weil sich nun alles Ceroxid geordnet hat. Bei höheren Cer-Bedeckungen über einer Monolage bleibt die diffuse Ringstruktur erhalten, da es aufgrund der Dicke des Oxids schwierig ist, dass dieses sich epitaktisch in einer Vorzugsrichtung auf der Unterlage ordnet. Deshalb bildet sich ein polykristalliner Film mit Ceroxidomänen, die auf der Oberfläche in beliebiger Richtung rotiert sind. Diese Temperatur von ca. 500 - 600 K, bei der die Ordnung des Ceroxids einsetzt, ist eine für Ceroxide charakteristische Temperatur. Wie von MARTIN und DRUPEZ für polykristallines CeO_2 in Isotopenaustauschexperimenten gezeigt wurde, ist die Sauerstoffmobilität der Ceroxide bei 670 K stark erhöht. Bei Rh-Ceroxid-Katalysatoren beträgt die Aktivierungsenergie des Sauerstoffaustauschs oberhalb von 623 K nur 30 kJ/Mol, wobei unterhalb von 623 K eine doppelt so hohe Aktivierungsenergie von 64 kJ/mol bestimmt wurde [96Mar1]. Der Diffusionskoeffizient der Sauerstoffdiffusion an der Oberfläche beträgt bei 670 K $5700 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ und die Aktivierungsenergie für die Diffusion beträgt 50 kJ/mol [96Mar1]. Diese Experimente zeigen, dass gerade im Bereich von 600 K die Sauerstoffmobilität der Oxide sowohl im Volumen als auch auf der Oberfläche stark erhöht ist. Dies führt zu einer Ordnung der Oxide, wie sie im LEED bei der Cer-Filmoxidation beobachtet wird, aber dies führt auch zu der Reaktivität der Ceroxid-Modellkatalysatoren und der modifizierten Ceroxid-Oberflächen, wie später gezeigt wird. So wurde in dieser Arbeit beobachtet, dass bei ca. 600 K verschiedene für die Anwesenheit des Ceroxids typische Reaktionen der untersuchten Moleküle stattfinden, wie es in Kapitel 5 beschrieben wird. Nach Erhitzen auf höhere Temperaturen zeigt sich bei den Ceroxiden, die nach Sauerstoffadsorption an bis zu 1 Monolagen dicken Cer-Filmen generiert worden sind, dass bei 700 K die bekannte (4x4)-Struktur beobachtet wird, die auf einen offenen, sehr dünnen, flachen Ceroxid-Film zurückzuführen ist. Diese Struktur ist, wie bereits beschrieben, typisch für diesen Temperaturbereich und wird auch bei der Oxidation der Pt_xCe -Legierungen in Kapitel 4.3.3 für kleine Cer-Bedeckungen beobachtet. Bei weiterem Erhitzen wird bei Cer-Bedeckungen bis zu einer Monolage die (1,34x1,34)-Struktur im LEED beobachtet, die auf eine Agglomeration und Clusterbildung aus thermodynamischen Gleichgewichtsgründen zurückzuführen ist. Bei diesen Cer-Bedeckungen bis zu einer Monolage

werden nur die reinen, für die Ceroxide charakteristischen LEED-Strukturen, beobachtet. Bei höheren Cer-Bedeckungen oberhalb der Monolagenbedeckung an Cer werden zusätzlich zu den Ringstrukturen der polykristallinen Ceroxid-Filme auf dem Substrat weitere LEED-Reflexe beobachtet. Bei 800 K treten hier, wie in Abbildung 4.3.2.2 zu sehen, komplexe geordnete LEED-Strukturen auf. Nach Erhitzen auf 900 K zeigt sich die beste Ordnung der LEED-Bilder. Bei Vergleich mit den LEED-Strukturen, die bei der Legierungsbildung des Cers mit dem Platin-Substrat entstehen, können diese beobachteten LEED-Bilder als Überlagerung der Ringstruktur der Oxidphase mit der der gebildeten, geordneten Pt_xCe -Legierungsphasen interpretiert werden. Dass durch die Sauerstoffadsorption nicht oxidierte Cer diffundiert nun ab ca. 800 K, wie es auch beim metallischen Cer typisch ist, in die Pt(111)-Oberfläche und bildet unter dem Ceroxid-Film, der, wie CO TDS-Experimente später zeigen, geschlossen ist, eine $(1,98 \times 1,98) + (1,98 + 1,98)R30^\circ$ -Struktur aus. Diese Struktur wird ebenso für Cer-Bedeckungen von mehr als 2 Monolagen bei der Legierung von Cer mit der Pt(111)-Oberfläche beobachtet. Durch die Legierung des Cers mit dem Pt entsteht eine Ce^{3+} -Spezies, wie bereits beschrieben, die ebenso zum XPS-Signal der Untersuchungen von HARDACRE beiträgt [95Har1]. Deshalb wies dieser dem Oxidfilm eine Ce_2O_3 -Stöchiometrie zu. Nachdem nun in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung sowie der Erhitzungstemperatur die verschiedenen auftretenden Ceroxid-Phasen in ein Phasendiagramm eingeordnet worden sind, soll dieses Wachstumsverhalten des Oxidfilms noch einmal detailliert für eine ganze Reihe von Erhitzungstemperaturen für zwei charakteristische Cer-Bedeckungen von ca. 1 ML sowie von 2 ML an eingangs deponiertem Cer anhand der beobachteten LEED-Bilder beschrieben werden. Diese in Abhängigkeit der Temperatur beobachteten LEED-Bilder sind in Abbildung 4.3.2.3 dargestellt. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.3.2.3a) auch das (1x1) LEED-Bild der Pt(111)-Struktur gezeigt.

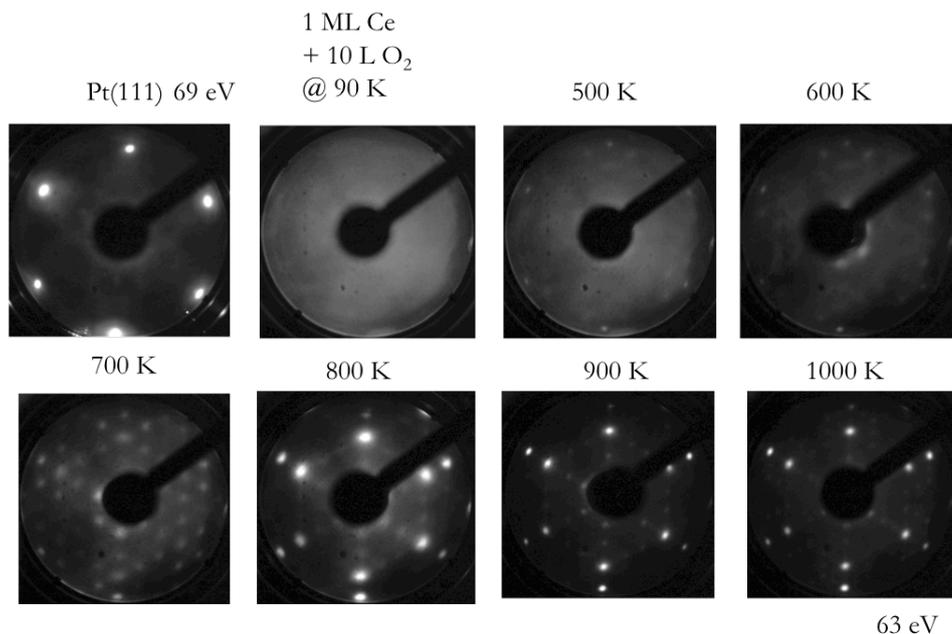


Abbildung 4.3.2.3a: LEED-Bilder nach Sauerstoffadsorption bei 90 K (10 L Sättigungsbedeckung) und Erhitzen für Cer-Bedeckungen von 1 ML.

Nach Adsorption von Sauerstoff bei 90 K wird nur ein diffuses LEED-Bild beobachtet. Die Oxidfilme sind also sehr ungeordnet. Bei Erhitzen auf 500 K ist das LEED-Bild immer noch sehr diffus. Es werden aber schon sehr schwache Reflexe, die auf eine entstehende (4x4)-Struktur zurückzuführen sind, beobachtet. Bei 600 K und 700 K schreitet die Ordnung des Oxids immer mehr voran, wobei dann bei 700 K eine gut geordnete (4x4)-Struktur zu beobachten ist, bei der die Spots auch sehr scharf sind, was auf eine gute Ordnung schließen lässt. Es sind bei dieser Temperatur also keine detektierbaren ungeordneten Ceroxide mehr auf der Oberfläche vorhanden. Im Bereich von 800 K bis 1000 K findet der Übergang von der (4x4)- zur (1,34x1,34)-Struktur statt. Wobei bei 800 K die (4x4) Strukturreflexe noch schwach sichtbar sind, dominieren die (1,34x1,34)-Strukturreflexe das beobachtete LEED-Bild doch stark. Bei 1000 K ist nur noch die (1,34x1,34)-Struktur zu sehen. Dieses kann einer Clusterbildung von Ceroxiden auf der Oberfläche zugeschrieben werden, da die (1,34x1,34)-Struktur, wie bereits gezeigt, für dickere Ceroxid-Filme charakteristisch ist. Bei diesen kleinen Cer-Bedeckungen werden keine, auf eine unter der Oxidoberfläche entstehende Pt_xCe -Legierungsphase zurückzuführenden LEED-Reflexe beobachtet. Somit ist wohl das meiste Cer oxidiert worden. Wenn noch kleine Anteile an nicht oxidiertem Cer vorliegen, sind diese zu wenig, um eine geordnete Legierung zu generieren.

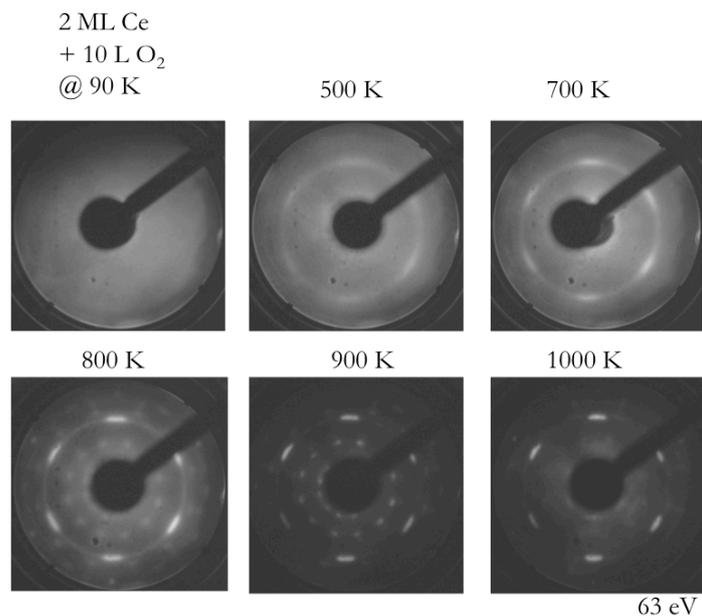


Abbildung 4.3.2.3b: LEED-Bilder nach Sauerstoffadsorption bei 90 K (10 L Sättigungsbedeckung) und Erhitzen für Cer-Bedeckungen von 2 ML.

Ebenso ist in Abbildung 4.3.2.3 b) auch die Oxidfilmbildung der Sauerstoffadsorption an 2 ML Ce gezeigt. Nach Sauerstoffadsorption bei 90 K ist auch hier nur ein diffuses LEED-Bild zu beobachten. Nach Erhitzen auf 500 K bildet sich schon zusätzlich zu dem diffusen Hintergrund eine Ringstruktur mit dem Radius im Vergleich zur Pt(1x1)-Oberfläche von 1,34 aus. Dies zeigt die Ordnung von Ceroxid-Kristalliten in allen möglichen Raumrichtungen auf der Pt(111)-Oberfläche an. Bei 700 K und 800 K ist trotzdem ein diffuser Hintergrund in den LEED-Bildern zu beobachten. Dieses ist sowohl auf ungeordnete Ceroxide als auch auf ungeordnetes

metallisches Cer zurückzuführen, denn bei 800 K und bei 900 K, wo die Strukturen der Pt_xCe -Legierungen im LEED zusätzlich zu der Oxid-Ringstruktur zu beobachten sind, ist dieses nicht mehr zu sehen. Da die Legierungsbildung einsetzt, ist kein sehr ungeordnetes Oxid oder auch Cer mehr auf der Oberfläche vorhanden. Während des Erhitzens ordnet sich die Ringstruktur immer mehr und es entsteht eine verstärkte epitaktische Beziehung von Oxid und Pt Substrat. Es sind zwar keine $(1,34 \times 1,34)$ -Reflexe als Punkte aufgelöst zu erkennen, aber die Ringstruktur wird intensiver in Richtungen der Pt-Substratsymmetrie. Zwischen den Symmetrieachsen ist fast keine Intensität des Rings mehr zu sehen. Die Ceroxide können sich so nicht perfekt epitaktisch anordnen und es gibt immer noch eine Variationsmöglichkeit von einigen Grad, aber komplett willkürlich sind die Oxide nicht mehr auf der Oberfläche orientiert. Die unter dem Oxid sich befindende Pt_xCe -Legierungsphase ist nur bei 800 K und 900 K zu beobachten, bei 1000 K ist dies nicht mehr der Fall, da das Cer schon weit in das Substrat diffundiert ist und es somit nicht mehr zur Oberflächenlegierung beitragen kann. Bei 1000 K, wie die CO-Titrationsmessungen zeigen, ist der Ceroxid-Film hier also nur in Ansätzen geordnet und komplett geschlossen und liegt auf einer Pt(111)-Unterlage, wohingegen er bei 800 K und 900 K Erhitzungstemperatur auf einer Pt_xCe -Legierungsunterlage liegt. Nachdem nun das Phasendiagramm und die bei der Cer-Filmoxidation beobachteten LEED-Bilder beschrieben und diskutiert worden sind, sollen nun im Folgenden sowohl die stöchiometrischen und strukturellen Aspekte sowie die Geschlossenheit des Films durch HREELS- und TDS-Experimente näher charakterisiert werden. HREELS-Messungen sind für die verschiedenen Cer-Bedeckungen in Abhängigkeit der Erhitzungstemperatur gemacht worden. Diese sind in Abbildung 4.3.2.4a und b sowie Abbildung 4.3.2.5 dargestellt. In Abbildung 4.3.2.4.a und b sind zwei Serien des Erhitzens von 10 L adsorbierten Sauerstoff bei 90 K in verschiedenen charakteristischen Bedeckungsbereichen von auf der Oberfläche deponiertem Cer dargestellt.

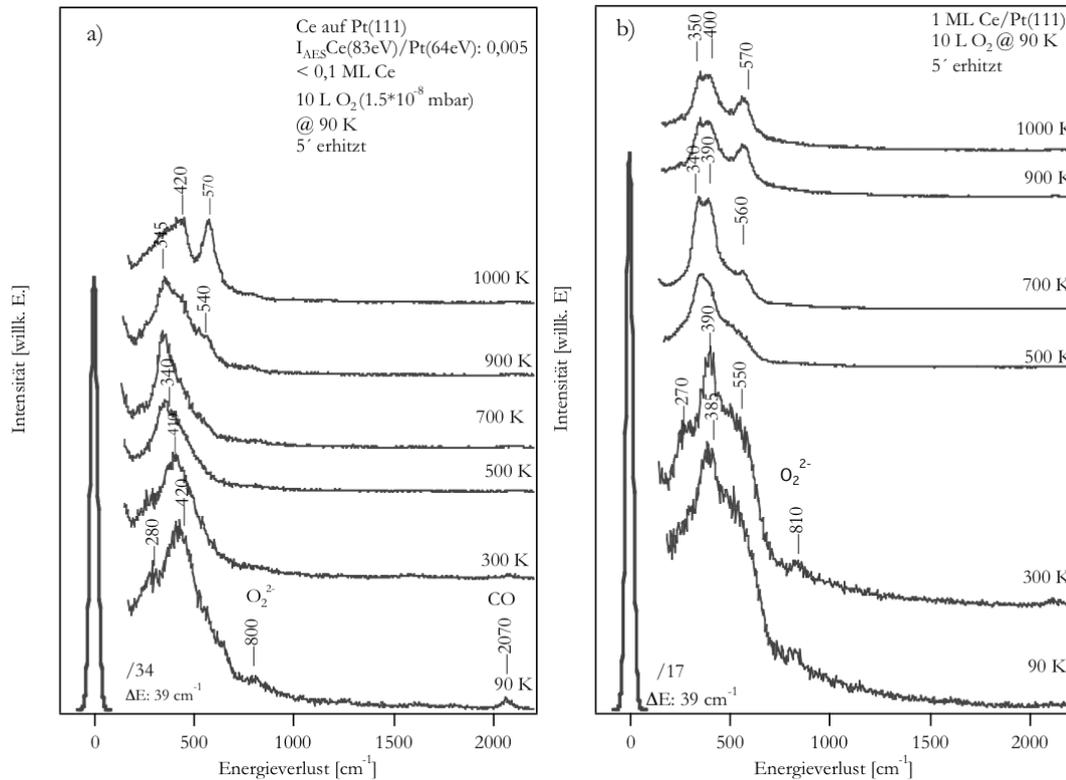


Abbildung 4.3.2.4: HREELS-Spektren nach Oxidation der Cer-Filme bei 90 K und nachfolgendem Erhitzen für kleine (a) und große Cer-Bedeckungen (b).

In a) ist eine sehr kleine Cer-Bedeckung von weniger als 0,1 Monolagen oxidiert worden, wobei in b) eine Cer-Bedeckung von ca. 1 Monolage oxidiert worden ist. Nur bei den sehr kleinen Cer-Bedeckungen von bis zu 0,1 Monolagen kann, wie diese Daten zeigen, fast eine komplette Oxidation erreicht werden, wobei dies bei Cer-Bedeckungen von 0,2 Monolagen schon nicht mehr möglich ist. Prinzipiell zeigen die erhaltenen HREELS-Serien für Bedeckungen von 0,2, 0,5 und 1 Monolage dieselben charakteristischen Eigenschaften und Phononensignale. Deshalb ist als charakteristisches Spektrum für diesen Bereich nur die Erhitzungsserie für 1 Monolage in Abbildung 4.3.2.4b dargestellt. Für die weiteren untersuchten Cer-Bedeckungen ist nur das HREELS-Phononenspektrum bei 1000 K, was einem Endzustand der Oxidation entspricht, in Abbildung 4.3.2.5 dargestellt. In den HREELS-Phononenspektren der Erhitzungsserie kann ebenso, wie in den bereits diskutierten LEED-Bildern, der Ordnungsprozess des Oxids beobachtet werden. Bei 90 K nach Sauerstoffadsorption sowie bei 300 K sind die Phononenspektren nur schlecht aufgelöst und zeigen nur ein niedriges Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Die Reflektivität der Proben, was aus der Intensität des reflektierten primären Elektronenstrahls geschlossen werden kann, ist stark erniedrigt. So beträgt die Reflektivität des Cer-Films mit einer Bedeckung von 0,1 Monolagen direkt nach Sauerstoffadsorption 48 kHz, wobei die Reflektivität bei 500 K schon 72 kHz beträgt (Die Intensität des reflektierten Elektronenstrahls wird, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, apparativ bedingt in kHz gemessen und ist als willkürliche Einheit zusehen, je höher die Intensitäten desto höher ist die kHz Angabe). Nach Erhitzen auf 1000 K wird eine Reflektivität von 118 kHz gemessen. Diese Werte an sich

sagen so nicht viel aus, aber für ideal flache Oxidoberflächen werden Reflektivitäten bei dem verwendeten HREELS-Spektrometer von bis zu 350 kHz erhalten. Die reine Pt(111)-Oberfläche, wenn sie ideal präpariert ist, zeigt eine Reflektivität von ca. 80 kHz. Wenn allerdings Moleküle adsorbiert sind, kann die Reflektivität auch auf 30 kHz bis zu sogar 5 kHz fallen. Je niedriger die Intensität des Primärstrahls, desto niedriger ist auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die Phononensignale sind nur schlecht aufgelöst. Die niedrige Intensität und die breiten, nicht gut aufgelösten Phononenspektren bei 90 K direkt nach Sauerstoffadsorption und nach Erhitzen auf 300 K, zeigen einen ungeordneten und nur schlecht strukturierten Oxidfilm, wie es auch die LEED Experimente vorausgesagt haben. Nach Erhitzen auf 500 K erhöht sich die Reflektivität auf 72 kHz (0,1 ML Cer) oder sogar 204 kHz (1 ML Cer). Dies zeigt die einsetzende Ordnung des Oxids, wie sie die LEED-Daten voraussagen. Durch die erhöhte Reflektivität hat sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, wie in Abbildung 4.3.2.4 zu sehen, stark erhöht. Das Rauschen ist niedriger geworden. Die Halbwertsbreiten der Signale sind nun auch schmaler geworden. Dass sich die Reflektivität auf dem Oxidfilm mit nur einer Monolage nicht so stark erhöht hat wie auf den geschlossenen Ceroxid-Filmen (1 ML 204 kHz), von 48 kHz bei 90 K auf 72 kHz nach Erhitzen auf 500 K, liegt darin begründet, dass für diese niedrigen Cer-Bedeckungen der Oxidfilm nicht geschlossen ist und noch eine große Menge freier Pt-Plätze vorhanden sind. Auf diesen Pt-Plätzen ist noch atomarer Sauerstoff in Dreifachmuldenplätzen, wie für die Pt(111)-Oberfläche zu erwarten ist, adsorbiert, welches die Reflektivität erniedrigt. Die Adsorption von Sauerstoff und das Einwirken von erhöhten Temperaturen auf die Pt(111)-Oberfläche kann diese auch aufräumen, was ebenso zu einer schlechteren Reflektivität führt. Auf den geschlossenen Ceroxid-Filmen, wie für 1 Monolagenbedeckung an Cer dargestellt, ist die Reflektivität dagegen stark erhöht (204 kHz), welches bei 500 K auf eine relativ glatte Oberfläche schließen lässt. Für die 0,1 ML Bedeckung an Cer erhöht sich die Reflektivität bei Erhitzen auf 1000 K auf 118 kHz, da nun, wie bereits in Kapitel 3.1 Abbildung 3.1.2 gezeigt ist, Sauerstoff bei dieser Temperatur nicht mehr auf der Pt(111)-Oberfläche vorhanden ist. Somit tragen nur noch die Ceroxid-Cluster und die reine Pt(111)-Oberfläche, die für die (1,34x1,34)-Struktur verantwortlich sind, zur Reflektivität bei. Bei Cer-Bedeckungen von 1 ML hingegen nimmt der Reflektivitätsverlauf folgende Werte an: Beim Erhitzen auf 500 K beträgt die Reflektivität 204 kHz, bei Erhitzen auf 700 K 350 kHz sowie dann nach Erhitzen auf 1000 K fällt die Reflektivität wieder auf 120 kHz ab. Dies zeigt, dass nach Erhitzen auf 1000 K eine Clusterbildung einsetzt und zu einer thermodynamisch bedingten Umorientierung in rauere Ceroxid-Oberflächen führt. Neben diesen Ordnungs- und Umordnungsprozessen kann mittels der HREELS-Messungen ebenso auf die auf der Oberfläche vorhandenen Spezies sowie die Struktur und die stöchiometrische Beschaffenheit der generierten Oxidfilme geschlossen werden. Direkt nach Sauerstoff Adsorption bei 90 K und auch bevor der Ordnungsprozess einsetzt, nach Erhitzen auf 300 K, wird auf der Oberfläche eine Sauerstoffspezies von molekular adsorbiertem Sauerstoff beobachtet. Dies ist an den Signalen im HREELS-Spektrum bei 800 cm^{-1} bis 810 cm^{-1} zu sehen. Oberhalb von 300 K tritt dieses Verlustsignal nicht mehr auf. Beim Vergleich mit den Sauerstoffdesorptionsspektren direkt nach Sauerstoffadsorption bei 90 K kann dieses Signal einer O_2^2 -Spezies, die auf den Ceroxiden oder am Cer adsorbiert ist, zugewiesen werden. Beim Vergleich mit der Literatur zeigen Peroxo-Komplexe, bei denen

Sauerstoff als O_2^- *side on* an das Metallatom gebunden ist, ein ähnliches Verhalten [82Ste1], [89Lun1], [04Gus1], [97Eic1], [88Win1], [03Gro1]. Es wird hier ebenso ein auf die O-O-Schwingung zurückzuführendes Signal bei ca. 800 cm^{-1} - 900 cm^{-1} beobachtet. Somit wird hier davon ausgegangen, dass diese O_2^- -Spezies, da diese auch auf den komplett geschlossenen oxidierten Cer-Filmen bei 90 K und 300 K auftritt, auf eine an ein Cer gebundene O_2^- -Spezies zurückzuführen ist. In den später diskutierten TDS-Spektren der O_2 -Desorption direkt nach Sauerstoffadsorption an den Cer-Filmen bei 90 K wird ein O_2 -Desorptionssignal bei ca. 280 K bis 300 K beobachtet, welches von den Ceroxiden stammt. Neben dieser Sauerstoffspezies (O_2^-), die molekular an den oxidierten Ceroxiden adsorbiert, dissoziiert der meiste Sauerstoff sofort bei Adsorption und bildet die Ceroxide. Ein auf den nicht komplett geschlossenen Ceroxid-Filmen (bei 0,1 ML Cer) auf eine molekular adsorbierte CO-Spezies zurückzuführendes Schwingungssignal ist bei 2070 cm^{-1} im HREELS-Spektrum zu beobachten [X82Iba1]. Dies ist auf an Pt-Top-Plätzen adsorbierte CO-Moleküle zurückzuführen. Bei vollständig geschlossenen Ceroxid-Filmen wird dies nicht festgestellt. Dies liegt daran, dass CO auf Ceroxiden nur sehr schwach physisorbiert vorliegt und der Haftkoeffizient nicht ausreicht, um einen so hohen Anteil an CO auf der Ceroxid Oberfläche in der kurzen Expositionszeit zu adsorbieren, als dass er mittels HREELS detektiert werden könnte. Neben diesen CO- und O_2^- -Spezies liegen auf der oxidierten Oberfläche keine weiteren molekularen Spezies vor. Die weiteren Verlustsignale sind alle auf verschiedene Ceroxide zurückzuführen. In den beobachteten HREELS-Spektren sind die für Ceroxide typischen Phononensignale zu beobachten. Phononen im Bereich von 350 cm^{-1} sind charakteristisch für einen Anfangsoxidationszustand des Cers und werden eher einer lokalisierten Ce-O-Schwingung als einem Gruppenphonon der Ceroxide zugeschrieben. Phononen im Bereich von 400 cm^{-1} und 570 cm^{-1} sind auf das Grenzflächen- und Oberflächenphonon von CeO_2 - und reduzierte kubische CeO_{2-x} -Strukturen zurückzuführen. Diese beiden Phononen zeigen eine kubische Symmetrie der Ceroxid-Phase an. Direkt nach Adsorption von Sauerstoff ist bei Cer-Bedeckungen von 0,1 Monolagen Cer, wie in Abbildung 4.3.2.4a dargestellt, ein schlecht aufgelöstes, breites Phonon bei 420 cm^{-1} dominierend sowie ein Signal bei 280 cm^{-1} zu beobachten. Diese beiden Signale sind auf ein Oxid-Grenzflächenphonon sowie auf eine Ce-O-Schwingung zurückzuführen. Die Energie der auftretenden Verlustsignale sind abhängig von der Dicke und der Größe der Oxidregionen auf der Pt(111)-Oberfläche. Für sehr kleine Cer-Bedeckungen werden auch sehr kleine Cluster erwartet. Nach Erhitzung der oxidierten Cer-Oberflächen auf 300 K zeigt das HREELS-Spektrum nur wenig Änderungen. Beide Phononen sind noch vorhanden, wobei das Grenzflächenphonon sich um 20 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt, was auf Umordnungseffekte zurückzuführen ist. Der Oxidfilm wird effektiv dünner. Das auf eine Ce-O Schwingung zurückzuführende Phonon, welches bei 90 K bei 280 cm^{-1} zu beobachten ist, verschiebt aufgrund der Umordnung beziehungsweise der Ordnung der Oxidfilme zu 340 cm^{-1} , welches einen mehr kollektiven Schwingungszustand anstelle der einzelnen Ce-O Schwingung erwarten lässt. Dieses Phonon bei 350 cm^{-1} ist, wie bereits beschrieben, typisch für nicht komplett oxidierte Ceroxide. Das Grenzflächenphonon verliert während der Umordnung an Intensität und ist bei 500 K nur noch als Schulter auf der höherenergetischen Seite des Phonons bei 340 cm^{-1} zu erahnen. Das zeigt an, dass der Oxidfilm homogener wird und aus einer reduzierten Ceroxid-Spezies besteht. Erst nach Erhitzen auf 900 K ändert sich das Phononenspektrum wieder deutlich. Es tritt hier ein

neues Signal bei 540 cm^{-1} auf und das Grenzflächenphonon bei ca. 400 cm^{-1} wird als Schulter wieder deutlicher sichtbar. Dies zeigt an, da diese beiden Phononen bei 400 cm^{-1} und ca. 570 cm^{-1} für eine CeO_2 -Phase charakteristisch sind, dass bei diesen sehr kleinen Cer Anfangsbedeckungen ein Ceroxid der Stöchiometrie CeO_2 mit CaF_2 -Struktur entsteht. Gleichzeitig entsteht in diesem Bereich auch aus der (4×4) -Struktur im LEED, wie bereits beschrieben, die $(1,34\times 1,34)$ -Struktur, welche auch eine aus thermodynamischer Sicht günstigere Clusterbildung von dickeren, kleinen Ceroxid-Clustern anzeigt. Nach Erhitzen auf 1000 K schließlich tritt das für eine CeO_2 -Phase charakteristische Oberflächenphonon bei 570 cm^{-1} deutlich hervor und hat fast dieselbe Intensität wie das Grenzflächenphonon bei 420 cm^{-1} . Es ist nur noch eine sehr schwache Schulter zur niederenergetischen Seite des HREELS-Spektrums bei ca. 350 cm^{-1} zu sehen, welches anzeigt, dass im Allgemeinen für sehr kleine Cer-Bedeckungen von ca. $0,1$ Monolagen eine fast komplette Oxidation mit dieser Methode erreicht werden kann. Es bleibt nur noch ein sehr kleiner Anteil an einer nicht stöchiometrisch oxidierten Ceroxid-Spezies auf der Oberfläche zurück. So ist es bei diesen niedrigen Bedeckungen offensichtlich, dass ab einer Erhitzungstemperatur von 900 K eine fast vollständige Oxidation zu CeO_2 -Clustern eintritt. Diese Oxidation wird wohl auch durch die noch bis zu 750 K in Dreifachmuldenplätzen auf den noch freien $\text{Pt}(111)$ -Oberflächenregionen adsorbierten, atomaren Sauerstoffatome erreicht. Denn selbst bei den noch sehr offenen Ceroxid-Oberflächen, bei denen noch große Regionen an $\text{Pt}(111)$ -Flächen frei sind, wird kein auf eine rekombinante O_2 -Desorption zurückzuführendes Desorptionssignal im O_2 -TDS, wie in Abbildung 4.3.2.7 dargestellt, beobachtet. Statt dass eine rekombinante O_2 -Desorption von diesen freien Pt-Restflächen stattfindet, findet hier eine komplette Oxidation zu den fast stöchiometrischen CeO_2 -Clustern statt. Beim Erhitzen von 900 K auf 1000 K verschiebt sich das für CeO_2 charakteristische Oberflächenphonon von 540 cm^{-1} zu 570 cm^{-1} , welches auf ein Dickerwerden der Oxidcluster zurückgeführt werden kann. Während dieses Clusterwachstums reduziert sich, wie bereits beschrieben, das Oberflächen- zu Grenzflächenverhältnis von Ceroxid-Oberfläche zur Ceroxid/Platin-Grenzfläche, welches auch die steigende Intensität des Oberflächenphonons und die sinkende Intensität des Grenzflächenphonons erklärt. Im Gegensatz zur möglichen Komplettoxidation für sehr kleine Cer-Bedeckungen von nicht mehr als $0,1$ Monolagen an eingangs deponiertem Cer kann für die Monolagenbedeckung und sogar, wie später in Abbildung 4.3.2.5 zu sehen, auch schon für eine Cer-Bedeckung von $0,2$ Monolagen eine komplette Oxidation der Ceroxid-Filme bei Sättigungsbedeckung von Sauerstoff bei 90 K zu stöchiometrischem CeO_2 selbst nach Erhitzen auf 1000 K nicht mehr erreicht werden. Ebenso für die sehr kleinen Cer-Bedeckungen, wie in Abbildung 4.3.2.4 für die Monolagenbedeckung an Cer zu sehen, werden bei 90 K und bei 300 K noch zusätzlich zu den Ceroxid-Phononen eine O_2^{2-} -Spezies, die auf der Oberfläche adsorbiert ist, beobachtet. Nach dem im TDS auftretenden O_2 -Desorptionssignal (Abbildung 4.3.2.7) bei ca. 300 K ist diese Spezies bei 500 K nicht mehr zu sehen. Im Unterschied zu den sehr kleinen Cer-Bedeckungen wird bei der Oxidation der eine Monolage dicken Cer-Filme selbst schon nach Sauerstoffadsorption bei 90 K eine CeO_2 -artige Spezies beobachtet und nicht nur das charakteristische Grenzflächenphonon. Neben den Signalen bei 270 cm^{-1} für eine Ce-O Schwingung von ungeordneten Ceroxid-Spezies sowie des Grenzflächenphonons bei 385 cm^{-1}

wird hier ebenso ein Phononensignal bei 550 cm^{-1} beobachtet, welches auf ein Oberflächenphonon einer kubischen CeO_2 -analogen Phase zurückzuführen ist. Bei diesen dickeren Cer-Filmen entsteht also sofort nach Sauerstoffadsorption schon eine CeO_2 -artige kubische Struktur. Nach Erhitzen und Ordnung sind die beobachteten Phononensignale nun besser aufgelöst und die Spektren nach Erhitzen auf 500 K bis auf 1000 K zeigen immer die drei charakteristischen Phononensignale bei ca. 350 cm^{-1} , bei ca. 400 cm^{-1} sowie bei 570 cm^{-1} . Wie bereits beschrieben, werden diese Signale einer reduzierten CeO_x -Phase (350 cm^{-1}), die oft nicht gut geordnet ist, sowie dem Grenzflächenphonon (400 cm^{-1}) und dem Oberflächenphonon (570 cm^{-1}) einer CeO_2 -Phase zugeschrieben. Somit wird aus diesen Spektren deutlich, dass neben der stöchiometrisch oxidierten CeO_2 -Phase noch ein signifikanter Anteil an einer nicht stöchiometrisch oxidierten CeO_x -Phase auf der Oberfläche vorhanden ist. Im Gegensatz zu den sehr kleinen Cer-Bedeckungen ist also bei höheren Cer-Bedeckungen keine stöchiometrische Oxidation, selbst nach Adsorption der Sättigungsbedeckung an Sauerstoff, möglich. In Abbildung 4.3.2.5 sind die entsprechenden Endoxidationszustände nach Erhitzen auf 1000 K in Abhängigkeit der eingangs deponierten Cer-Menge dargestellt.

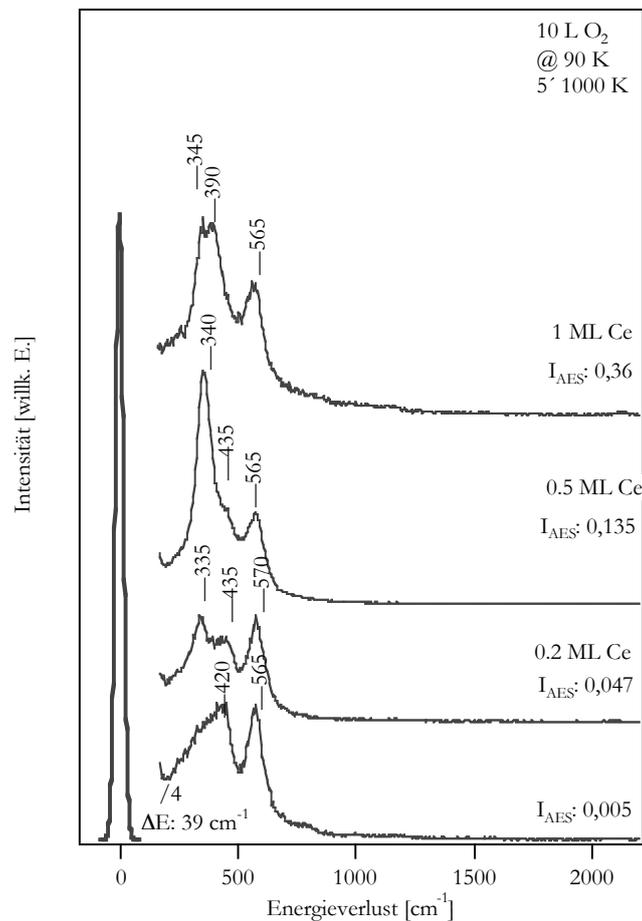


Abbildung 4.3.2.5: HREELS-Spektren nach Oxidation der Cer-Filme und Erhitzen auf 1000 K in Abhängigkeit der deponierten Cer-Menge.

Prinzipiell sind in den HREELS-Phononenspektren der verschiedenen Cer-Bedeckungen von 0,1 bis zur Bedeckung von 1 Monolage nach Adsorption von 10 L Sauerstoff und Erhitzen auf 1000 K immer die drei charakteristischen Phononensignale der reduzierten Ceroxid-Spezies bei ca. 350 cm^{-1} und des komplett oxidierten CeO_2 -Oxides bei ca. 400 cm^{-1} und 570 cm^{-1} zu sehen. Die Intensitätsverhältnisse dieser Phononen variieren aber in Abhängigkeit der Bedeckung. Während bei kleinen Cer-Bedeckungen von ca. 0,1 Monolagen fast eine komplette Oxidation zu CeO_2 beobachtet werden kann und somit das auf die reduzierte Ceroxid-Spezies zurückzuführende Verlustsignal nur noch sehr schwach in der niederenergetischen Schulter bei 340 cm^{-1} auftritt, wächst dieses Signal mit steigender Cer-Bedeckung stark an. Schon bei einer Cer-Bedeckung von ca. 0,2 Monolagen ist dieses Signal schon fast so intensitätsstark wie das auf das CeO_2 zurückzuführende Signal bei 570 cm^{-1} . Ebenso aber nimmt die Intensität des Grenzflächenphonons (420 cm^{-1}) im Verhältnis zum Oberflächenphonon (565 cm^{-1}) ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit steigender Cer-Menge die Dicke der Oxide größer wird und somit das Grenzflächenphonon im Verhältnis zum Oberflächenphonon an Bedeutung verliert. Bei Cer-Bedeckungen von 0,5 Monolagen ist das auf eine reduzierte Ceroxid-Spezies zurückzuführende Signal bei 340 cm^{-1} das das Spektrum dominierende Signal und der Anteil an stöchiometrisch oxidiertem CeO_2 auf der Oberfläche ist nicht mehr sehr groß. Ab einer Bedeckung von ca. 0,5 Monolagen an Cer sind im Spektrum keine großen Unterschiede mehr festzustellen. Es liegt auf der Oberfläche ein signifikanter Anteil an einer reduzierten Ceroxid-Spezies neben einer CeO_2 -Spezies vor. Dass sich dieser Anteil an reduziertem Ceroxid zu stöchiometrischem Ceroxid nur wenig mit steigender Cer-Bedeckung weiter verändert, liegt daran, dass alles überschüssige Cer mit der Pt(111)-Oberfläche ab einer Temperatur von 800 K legiert und es somit nicht für eine Oxidbildung zur Verfügung steht. Deshalb sind die Ceroxid-Filme mit Dicken größer als 1 Monolage alle sehr ähnlich.

Wie die HREELS-Daten sowohl für das Erhitzen auf verschiedene Temperaturen als auch für die Sättigungsbedeckung von 10 L Sauerstoff für verschiedene Cer-Bedeckungsgrade gezeigt haben, ist es nur schwer möglich, diese metallischen Cer-Filme nur mittels einer Sättigungsbedeckung an Sauerstoff komplett stöchiometrisch zu oxidieren. Dies kann nur für Cer-Mengen unterhalb von 0,1 Monolage erreicht werden. Für größere Cer-Bedeckungsgrade kann eine komplett stöchiometrische Oxidation nicht erreicht werden. Es kann selbst bei Sättigungsbedeckung des Sauerstoffs auf einem metallischen Cer-Film nicht das komplette metallische Cer oxidiert werden. Es ist noch unter der obersten Oxidschicht ein signifikanter Anteil an metallischem Cer vorhanden, welches sich in den LEED-Bildern durch die auftretenden, bei der Legierungsbildung beobachteten LEED-Strukturen bemerkbar macht. Dieses verbleibende metallische Cer legiert unter dem Oxidfilm mit der Pt(111)-Oberfläche und bildet unter den Oxidfilmen eine geordnete Pt_xCe -Legierungsphase. Eine Oxidierung der Cer-Filme bei erhöhten Temperaturen ist nicht möglich wegen der Legierungsbildung des metallischen Cers mit dem Platinsubstrat. Somit brächte eine Oxidation der metallischen Cer-Filme bei erhöhten Temperaturen dieselben Resultate wie die Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bei erhöhten Temperaturen, wie sie in Abschnitt 4.3.3 näher beschrieben werden. Die HREELS-Daten zeigen aber ebenso, dass alle beobachteten Ceroxid-Phasen auf eine kubische Packung beziehungsweise auf eine kubische Ceroxid CeO_2 - (CaF_2) -analoge

Struktur zurückzuführen sind, da nur die für kubische Ceroxid-Phasen charakteristischen Phononensignale beobachtet werden. Weitere Signale, die auf eine hexagonale Ce_2O_3 -analoge Struktur schließen lassen, werden nicht festgestellt. Für hexagonale Strukturen werden aufgrund der in diesen Phasen auftretenden, unterschiedlichen Koordination von Sauerstoffatomen (4-fach und 6-fach) zusätzlich zu dem einen Oberflächenphonon und dem einen Grenzflächenphonon, wie bereits in Kapitel 3.2 Abbildung 3.2.11 gezeigt, weitere phononische Verlustsignale erwartet. Bei Vergleich mit den LEED-Daten zeigt sich, dass auch für die $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur der Anteil an reduzierter und stöchiometrisch oxiderter CeO_2 -Phase variiert, obwohl im LEED dieselbe Struktur erhalten bleibt. Dies ist, wie bereits beschrieben, auf die ähnlichen Gitterkonstanten der stöchiometrischen und reduzierten Ceroxid-Phasen zurückzuführen. Hierdurch ist eine stark variable Zusammensetzung bei gleichbleibenden LEED-Strukturen möglich. Mit den dargestellten HREELS- und LEED-Messungen kann gezeigt werden, dass sich nur für sehr kleine Cer-Bedeckungen stöchiometrische CeO_2 -Phasen, wie sie für modellkatalytische Studien vonnöten sind, herstellen lassen. Eine gut strukturierte Ordnung der Oberfläche dieser Ceroxid-Filme, bei denen eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung aufzustellen möglich wäre, kann nur für Cer-Bedeckungen von bis zu einer Monolage erreicht werden. Hier wird abhängig von der Temperatur eine (4×4) - oder eine $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur beobachtet. Eine weitere Anforderung an diese Oberflächen zur Herstellung von Modellkatalysatoren, einem Edelmetalldeponat auf einer gut geordneten Oxidoberfläche mit bekannter Stöchiometrie und Struktur, ist, dass diese Oxidoberflächen komplett geschlossen sein müssen und keine verbleibenden Bereiche mit reiner Pt(111)-Oberfläche auf der Probe zurückbleiben dürfen. Die wohlstrukturierten Ceroxid-Oberflächen, die eine geordnete (4×4) - oder $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur zeigen, sind, wie die CO-Titrationsmessungen zeigen, nicht komplett geschlossen, wohingegen die komplett geschlossenen Ceroxid-Filme bei der Methode der Filmoxidation nicht komplett oxidiert und ebenso wenig gut strukturiert sind (LEED-Ringstruktur). Im folgenden abschließenden Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten TDS-Messungen näher beschrieben und dargestellt. So wurden zur Bestimmung des Anteils an noch auf der Probenoberfläche vorhandenem Platin CO-Titrationsexperimente durchgeführt. CO, das auf den freien Pt(111)-Flächen adsorbiert, kann von auf den Oxiden nur sehr schwach gebundenem und physisorbiertem CO unterschieden werden. Die Fläche des von der CO-Desorption von der Pt(111)-Oberfläche resultierenden CO-Signals ist, wie bereits in Kapitel 3.1 dargestellt, proportional der noch verbleibenden Fläche an freiem Platin auf der untersuchten Probe. Zusätzlich zu diesen CO-Titrationsmessungen wurden noch Desorptionsexperimente nach der Oxidation beziehungsweise Sauerstoffadsorption bei 90 K durchgeführt. Diese Experimente zeigen zum Beispiel eine Sauerstoffdesorption, die der bereits beschriebenen molekular als O_2^{2-} adsorbierten Spezies zugeschrieben werden und können die generierten Ceroxid-Phasen weiter charakterisieren.

In Abbildung 4.3.2.6 sind die CO-Titrations TDS-Messungen in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung, hier gekennzeichnet durch das AES-Intensitätsverhältnis von $\text{Ce}(83\text{eV})/\text{Pt}(64\text{eV})$, dargestellt.

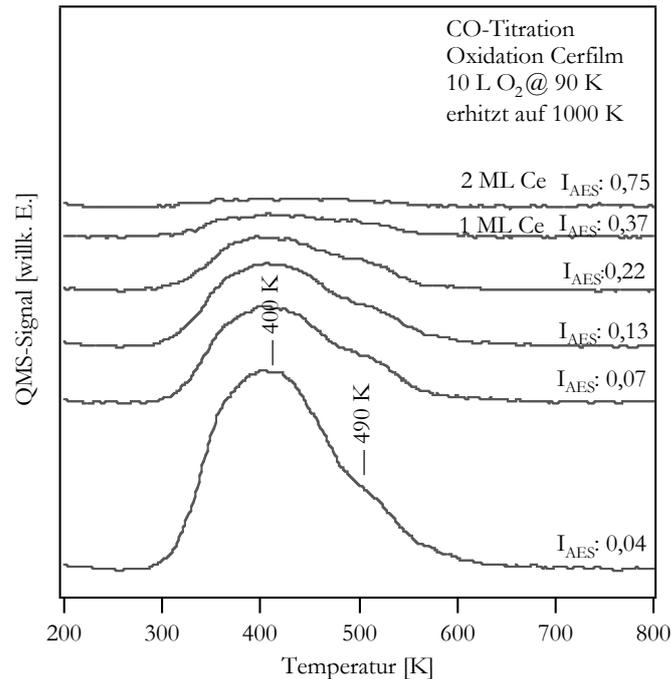


Abbildung 4.3.2.6: CO-Titrationsmessungen nach Oxidation der metallischen Cer-Filme in Abhängigkeit der Menge an auf der Pt(111)-Oberfläche deponiertem Cer.

Nach Cer-Deposition sind auch hier immer 10 L Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert worden. Die dargestellten CO-Titrationsmessungen sind alle nach Erhitzen der oxidierten Oberfläche auf 1000 K durchgeführt worden. In diesen Spektren ist ein dominierendes CO-Desorptionssignal bei 400 K zu finden, das mit zunehmender Cer-Bedeckung abnimmt. Dieses Signal ist auf die Desorption von der reinen Pt(111)-Oberfläche zurückzuführen. Des Weiteren ist als Schulter bei Temperaturen von ca. 490 K ein weiteres, kleineres Desorptionssignal zu beobachten, welches bei Vergleich mit der Literatur durch CO-Desorption von Stufenkanten und Defekten des Pt(111)-Kristalls entsteht [83Gla1], [94Xu2], [93Bec1]. Dieses Signal nimmt nur sehr leicht mit steigender Cer-Bedeckung ab, was anzeigt, dass die Stufenkanten noch als letzte freie Stellen, die nicht mit Ceroxid bedeckt sind, auf der Oberfläche erhalten bleiben. Bei einer Bedeckung von 2 Monolagen an Cer und nachfolgender Sauerstoffadsorption beziehungsweise Oxidation ist auch dieses CO-Desorptionssignal von den Stufenkanten nicht mehr zu beobachten. Das zeigt, dass der Oxidfilm nun auch die Defekte und Stufenkanten des Substrats vollständig bedeckt. CO physisorbiert auch auf dem reinen Oxidfilm und desorbiert hier aber schon bei sehr niedrigen Temperaturen von ca. 120 K, was im den TDS-Spektren in Abbildung 4.3.2.6 nicht gezeigt ist (siehe Kapitel 5). Theoretisch kann auch das zunehmende CO-Desorptionssignal vom an auf den Oxidfilmen adsorbierten CO zur Bestimmung der Fläche an auf der Oberfläche vorhandenem Oxidfilm benutzt werden. Praktisch ist dies aber nicht möglich, da diese sehr niedrige Temperatur noch im Einschwingbereich der Temperaturrampe liegt und deshalb die Flächen unter diesem Desorptionssignal stark untereinander variieren und nicht vergleichbar sind. Deshalb ist für die Bestimmung der reinen freien, verbleibenden Pt-Oberfläche nur das CO-Desorptionssignal der Pt-Desorption bei 400

K, wie dargestellt, benutzt worden. Wie in der Abbildung zu sehen, nimmt die Fläche des Desorptionssignals mit steigender Cer-Bedeckung stark ab. Bei einer Cer-Bedeckung von ca. 1 ML bei einem AES-Intensitätsverhältnis von Ce(83eV)/Pt(64eV) von 0,37 ist nur noch ein sehr schwaches Signal der CO-Desorption von freien Restplatinflächen zu sehen. Bei 2 Monolagen an der Oberfläche adsorbiertem und oxidiertem Cer ist kein CO-Desorptionssignal, das auf eine Desorption von freien Pt-Restflächentrum zurückzuführen ist, mehr zu beobachten. Das bedeutet, dass mit dieser Methode nach Cer-Deposition von 2 Monolagen sowie anschließender Sauerstoffexposition bei 90 K ein komplett geschlossener Oxidfilm entsteht. Bei diesen CO-Titrationsmessungen sind ebenso keine Desorptionssignale von verbleibenden reinen, metallischen Cer-Flächen oder auch Pt_xCe-Legierungsoberflächen zu beobachten. Für freie metallische Cer-Flächen wird, wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, ein CO-Desorptionssignal bei 800 K erwartet. Für CO-Desorption von den Pt_xCe-Legierungsphasen wird hingegen, wie in Kapitel 5 gezeigt, ein CO-Desorptionssignal im Bereich von 200 K bis 300 K erwartet. Beides ist in den CO-Titrationsspektren nicht festzustellen. Somit hat die Probe eine reine Ceroxid-Terminierung. An den Stellen, wo kein Ceroxid vorhanden ist, sind nur Pt-Stellen vorhanden und auch bei erhöhten Temperaturen bilden sich an diesen Stellen keine Pt_xCe-Legierungsphasen, wie sie in den LEED-Bildern, wie bereits beschrieben, beobachtet werden. Beim Erhitzen entstehen die geordneten Pt_xCe-Legierungsphasen also aus dem nicht oxidierten Cer unterhalb des Oxifilms. Es findet keine Diffusion des metallischen Cers zu freien Pt-Stellen auf der Oberfläche statt. Nach Sättigungsbedeckung an Sauerstoff ist also auf den metallischen Cer-Filmen bei 90 K eine oxidische Schutzschicht entstanden, die das restliche verbleibende, metallische Cer schützt. Dieses metallische Cer bildet dann, wie in dieser Arbeit gezeigt, mit der Pt(111)-Oberfläche unterhalb der Ceroxide eine geordnete Pt_xCe-Legierungsphase. Nach Erhitzen der bei 90 K oxidierten Cer-Filme auf 1000 K bleibt aber auf der Oberfläche kein metallisches Cer mehr zurück, der eine Teil ist oxidiert worden, aus dem anderen Teil haben sich Pt_xCe-Legierungsphasen gebildet. Adsorptionsexperimente mit den verschiedenen organischen Molekülen an den ungeordneten Ceroxid-Filmen bei 90 K zeigen jedoch an, dass bei diesen niedrigen Temperaturen selbst bei Sättigungsbedeckung an Sauerstoff noch reine metallische Cer-Stellen frei bleiben, an denen die Zersetzung der organischen Moleküle, die Sauerstofffunktionalitäten enthalten, stattfindet. Es bildet sich also direkt nach Sauerstoffadsorption bei 90 K keine komplett geschlossene, oxidische Schutzschicht aus. Erst nach Erhitzen und der einsetzenden Ordnung der Ceroxide sowie der einsetzenden Legierungsbildung mit dem verbleibenden Cer ist auf der Oberfläche nur noch das reine Oxid zu finden, welches aber schon bei sehr kleinen Bedeckungen, wie die HREELS-Daten gezeigt haben, nicht komplett stöchiometrisch oxidiert ist. Somit können zwar geschlossene Ceroxid-Filme durch das Verfahren der Oxidation metallischer Cer-Filme erreicht werden. Diese geschlossenen Oxidoberflächen, wo keine reinen Platinrestflächen mehr auf der Oberfläche vorhanden sind, werden aber erst für Cer-Bedeckungen von mehr als einer Monolage erhalten. Hier zeigen die LEED-Daten, dass diese Oberflächen nicht gut strukturiert sind und keine gute Fernordnung haben, da hier im Allgemeinen eine Ringstruktur beobachtet wird ($r: 1,34$; im Verhältnis zur Pt(111)-Unterlage hat der beobachtete Ring im LEED einen Radius von 1,34). Ebenso sind diese Filme auch nicht stöchiometrisch oxidiert. Somit sind die so hergestellten Filme für modellkatalytische Studien im klassischen Sinne, um eine Struktur-

Reaktivitätsbeziehung der untersuchten Wechselwirkungen mit den verschiedenen Molekülen zu erhalten, ungeeignet, da hierfür gut strukturierte und komplett geschlossene Oxidfilme benötigt werden. Für kleine Cer-Bedeckungen treten zwar geordnete Strukturen auf, die mittels LEED beobachtet werden können, aber diese Oxidfilme sind nicht komplett geschlossen. Hier treten immer noch freie Platinrestflächen auf, die die Reaktivität bei der Wechselwirkung von organischen Molekülen stark beeinflussen können.

Zusätzlich zu diesen CO-Titrationsexperimenten sind ebenso weitere TDS-Experimente der Sauerstoffdesorption an diesen Oxidoberflächen durchgeführt worden. Nach Adsorption von 10 L Sauerstoff bei 90 K für verschiedene Cer-Bedeckungen wurde die Desorption von Sauerstoff beim Erhitzen untersucht. Das kann zu einem besseren Verständnis der Oberflächenbeschaffenheit der verschiedenen Oberflächen führen. Die O₂-TDS-Spektren in Abhängigkeit der verschiedenen Cer-Bedeckungen sind in Abbildung 4.3.2.7 dargestellt.

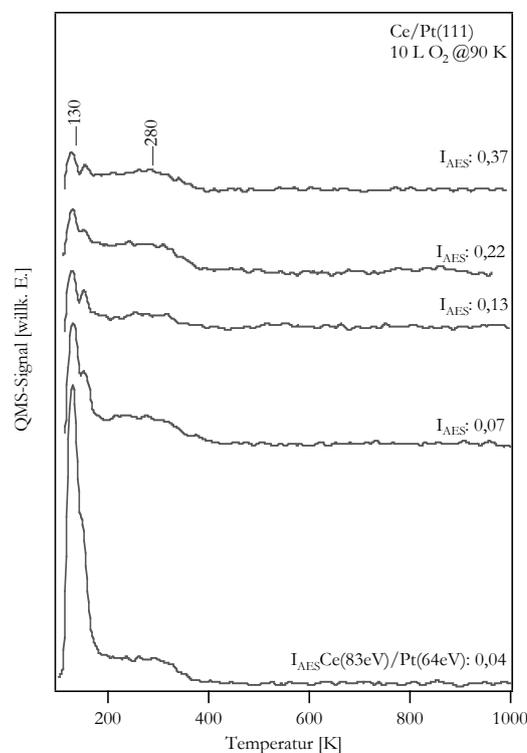


Abbildung 4.3.2.7: O₂-TDS nach Oxidation der Cer-Filme bei 90 K in Abhängigkeit der deponierten Cer-Menge.

Prinzipiell sind hier zwei unterschiedliche Sauerstoffdesorptionssignale charakteristisch, die sich mit der Cer-Eingangsbedeckung verändern. Es wird ein Sauerstoffdesorptionssignal bei 130 K beobachtet, welches einen sehr schmalen Habitus hat. Des Weiteren wird ein Signal im Bereich von 280 K beobachtet, das sehr breit ist und selbst noch bis in Bereiche von 400 K reicht. Bei einem Vergleich mit dem für die reine Pt(111)-Oberfläche charakteristischen Sauerstoffdesorptionssignalen kann das Signal bei 130 K auf eine Sauerstoffdesorption von der reinen Pt(111)-Oberfläche zurückgeführt werden [82Ste1], [89Lun1], [04Gus1], [97Eic1],

[88Win1], [03Gro1]. Das breite Signal bei ca. 280 K kann, da dieses auf der reinen Pt(111)-Oberfläche nicht beobachtet wird, einer Sauerstoffdesorption von den Ceroxiden zugeordnet werden. Dieses Sauerstoffdesorptionssignal wird einer an Cer-Atomen adsorbierten O_2^{2-} Spezies zugeordnet, wie es auch die HREELS-Schwingungsspektren der Oxidoberflächen im Bereich von 90 K und 300 K zeigen. Wie bereits beschrieben, tritt in diesen ein Verlustsignal bei 810 cm^{-1} auf, welches charakteristisch für eine O_2^{2-} Spezies ist. Während der Umordnung der Oxide findet eine Desorption des molekular adsorbierten Sauerstoffs statt. Bei 500 K Erhitzungstemperatur, also bei einsetzender Ordnung der Oxide, ist diese Spezies nicht mehr im HREELS zu beobachten. Das auf die Desorption von molekularem Sauerstoff von der Pt(111)-Oberfläche zurückzuführende Signal bei 130 K wird mit steigender Cer-Bedeckung, also mit steigender Fläche an Oxiden auf der Oberfläche, immer kleiner und ist bei der Monolagenbedeckung an Cer, in der Abbildung für ein AES-Intensitätsverhältnis von $I_{AES}: 0,37$ dargestellt, fast nicht mehr zu sehen. Auch dies zeigt die komplette Bedeckung der Oberfläche mit einem Ceroxid-Film an. Im Unterschied zu den für die reine Pt(111)-Oberfläche charakteristischen Sauerstoffdesorptionsspektren, wie in Kapitel 3.1, Abbildung 3.1.2, dargestellt, wird selbst bei den Oberflächen mit nur Submonolagen Cer-Bedeckungen von ca. 0,1 Monolage kein Sauerstoffdesorptionssignal bei 745 K beobachtet. Dieses Signal ist bei der reinen Pt(111)-Oberfläche typisch für die rekombinante Desorption von auf dieser Oberfläche atomar in Dreifachmuldenplätzen adsorbiertem Sauerstoff. Bei den Ceroxid-Oberflächen selbst im Bereich von nur 0,1 Monolagen Cer ($I_{AES}:0,04$) ist dieses Signal nicht zu beobachten. Es desorbiert also kein Sauerstoff bei dieser Temperatur rekombinant von den freien verbleibenden Pt(111)-Flächen. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass auf den verbleibenden reinen Platin-Flächen adsorbierter Sauerstoff während des Umordnungsprozesses der Ceroxide sich mit dem verbleibenden metallischen Cer oder auch mit dem substöchiometrisch oxidierten CeO_x zu Ceroxiden oder zu CeO_2 verbindet. Somit ist bei der Desorptionstemperatur von Sauerstoff von der Pt(111)-Oberfläche bei 745 K kein atomarer Sauerstoff mehr auf der reinen Pt-Oberfläche vorhanden, sondern dieser ist schon zu Ceroxiden abreagiert.

Zusammenfassend kann man nach den Untersuchungen, die in dieser Arbeit zur Oxidation von metallischen Cer-Filmen gemacht worden sind, sagen, dass dieses Verfahren zur Herstellung von stöchiometrischen $CeO_2(111)$ -Oberflächen, die den Anforderungen einer stöchiometrischen, geschlossenen Oxidunterlage genügen, nicht geeignet ist, denn es werden in Abhängigkeit der Bedeckung zwar für Cer-Bedeckungen von mehr als 1 Monolage komplett geschlossene Ceroxid-Filme gefunden, diese sind aber nicht stöchiometrisch oxidiert und auch nicht sehr gut geordnet. Für kleine Cer-Bedeckungen treten zwar geordnete Strukturen, in Abhängigkeit der Temperatur eine (4x4)-Struktur oder eine (1,34x1,34)-Struktur, auf. Diese Oxide sind aber nicht komplett geschlossen und auch nur für sehr niedrige Cer-Bedeckungen von 0,1 Monolagen fast stöchiometrisch oxidiert. In Abbildung 4.3.2.8 ist das Verfahren sowie die mittels dieses Verfahrens erhaltenen Oxidfilme schematisch zusammengefaßt.

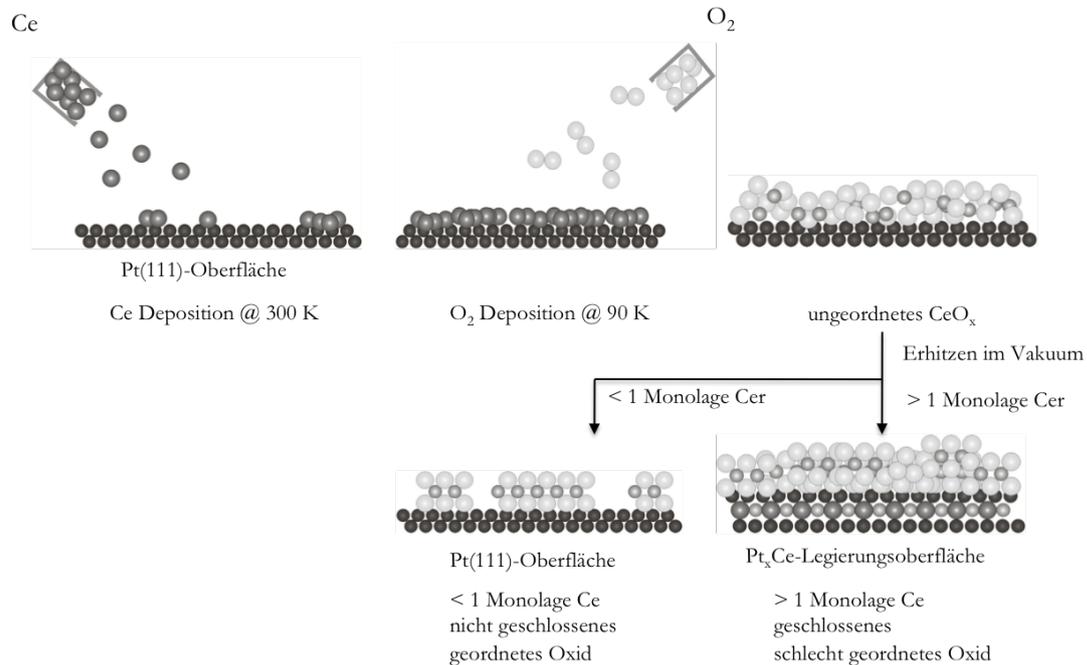


Abbildung 4.3.2.8: Schematisches Modell der ablaufenden Prozesse bei der Herstellung von Ceroxid-Filmen durch Oxidation der metallischen Cer-Filme bei 90 K mit nachfolgendem Erhitzen.

Eine Oxidation der metallischen Cer-Filme geschieht schon bei 90 K, wobei eine Sättigungsbedeckung an Sauerstoff schon nach 5 - 10 L erreicht ist. Bei dieser Temperatur ist die Sauerstoffmobilität aber so gering, dass nur sehr ungeordnete Oxidfilme entstehen. Beim Erhitzen in Vakuum ordnen sich diese Oxidfilme bei Temperaturen oberhalb von 500 - 600 K. In Abhängigkeit der Bedeckung und Erhitzungstemperatur entstehen wohlgeordnete Strukturen im LEED. Diese Temperatur ist für eine erhöhte Sauerstoffmobilität bei Ceroxiden charakteristisch, weshalb auch andere Reaktionen, die auf die erhöhte Sauerstoffmobilität bei diesen Temperaturen zurückzuführen sind, bei den später untersuchten modifizierten Ceroxid-Modellkatalysatoren auftreten. So wird für Cer-Bedeckungen unterhalb von 1 Monolage eine (4x4)-Struktur bei Erhitzung auf 700 K beobachtet, wobei bei Erhitzung auf 900 K und 1000 K eine (1,34x1,34)-Struktur beobachtet wird. Wie ebenfalls im Schema in Abbildung 4.3.2.8 zu sehen, bilden sich für hohe Cer-Bedeckungen von mehr als 1 Monolage geschlossene Oxidfilme, die für Temperaturen oberhalb von 800 K auf einer Pt_xCe-Oberflächenlegierung wachsen, da sich das restliche, nicht oxidierte, metallische Cer mit der Pt(111)-Oberfläche zu geordneten Pt_xCe-Legierungsphasen umwandelt. Für diese hohen Cer-Bedeckungen wird nur noch eine schlecht geordnete Struktur im LEED gefunden. Hier ist eine Ringstruktur ($r: 1,34$) zu beobachten. Nur für sehr kleine Cer-Bedeckungen unterhalb von 0,1 Monolagen kann eine stöchiometrische Oxidation dieser Filme erreicht werden. Für die Herstellung von CeO₂(111)-Oberflächen, die komplett geschlossen sind, auf der Pt(111)-Oberfläche, wie sie in dieser Arbeit für die Untersuchung der Modellkatalysatorsysteme benötigt werden, ist das Verfahren der Cer-Filmoxidation somit schlecht geeignet. Wie sich in dieser Arbeit zeigt, ist hierfür die beste Methode die im folgenden Abschnitt 4.3.3 beschriebene Methode der Oxidation der geordneten

Pt_xCe-Legierungsphasen. Aufbauend darauf kann durch eine weitere Cer-Deposition, gefolgt von weiteren Oxidationsschritten, wie in Kapitel 4.4.4 gezeigt, eine stöchiometrische CeO₂(111)-Oberfläche hergestellt werden, die auch komplett geschlossen ist, so dass keine Restflächen von Platin die Reaktivität dieser geordneten Oberfläche beeinflussen. Es sind aber bei der Untersuchung der Modellkatalysatorsysteme ebenfalls Untersuchungen der Adsorption der verschiedenen, bereits beschriebenen organischen Moleküle, CO, Ethen, Benzol sowie Acrolein an diesen ungeordneten Ceroxid-Oberflächen mit noch einem hohen Anteil an nicht oxidiertem Cer durchgeführt worden. Als Modelloberfläche für ungeordnete, nicht stöchiometrisch oxidierte Ceroxide mit hohem Anteil an metallischem Cer wurden diese Oberflächen zum Vergleich der Adsorption an den metallischen Ceroberflächen sowie an den idealen CeO₂(111)-Oberflächen und den modifizierten CeO₂-Oberflächen herangezogen. Hierzu wurden immer 2 Monolagen Cer auf die Pt(111)-Oberfläche bei 300 K aufgebracht und anschließend 10 L Sauerstoff, also eine Sättigungsdosis an Sauerstoff, bei 90 K adsorbiert. An diesen Oberflächen wurden die verschiedenen organischen Moleküle adsorbiert, um die Reaktivität die Oberfläche mit den idealen Modellkatalysatorsystemen vergleichen zu können, wie es im 5. Kapitel eingehend beschrieben wird. Das Verhalten dieser ungeordneten Ceroxid-Oberflächen, wie sie durch das Verfahren der Oxidation der metallische Cer-Filme erhalten wurden, kann gut verstanden werden, da nun durch die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Oxidation der Cer-Filme ein gutes Verständnis für die Struktur und Reaktivität der so hergestellten Oxidfilme generiert werden konnte.

Im nächsten Kapitel 4.3.3 wird nun die Oxidation der Pt_xCe-Oberflächenlegierungen detailliert beschrieben, bevor dann in Kapitel 4.3.4 aufbauend auf der Legierungsoxidation die Verfahren zur Herstellung von geordneten und komplett geschlossenen stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberfläche beschrieben wird, an denen dann die modellkatalytischen Studien in Kapitel 5 untersucht worden sind.

4.3.3 Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen

Erste Untersuchungen der Oxidation von geordneten Pt_xCe -Legierungen wurden von BERNER (Gruppe SCHIERBAUM) mittels STM und XPS durchgeführt [01Ber1], [02Ber1]. Zum einen wurde hier nur die Oxidation bei 1000 K für Submonolagen-Bedeckungen an Cer untersucht, zum anderen wurde die Oxidation der Legierungen bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} mbar durchgeführt. Für diese niedrigen Cer-Bedeckungen werden nach einer Oxidation bei 1000 K auf der Oberfläche Ceroxidinseln beobachtet, wobei die meisten nicht atomar aufgelöst werden konnten. Diese Ceroxidinseln kristallisieren in einer kubischen Struktur, wobei in BERNER's Arbeit eine (1,4x1,4)-Struktur im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche bestimmt wurde [01Ber1], [02Ber1]. Es wird mittels STM auf diesen Oxidinseln eine hexagonale Symmetrie beobachtet. Diese Struktur wurde einer hexagonalen Sauerstoffterminierung zugeschrieben. XPS-Daten an diesen Oxiden zeigen, dass nach Oxidation bei 1000 K keine stöchiometrische Oxidation zu CeO_2 erreicht werden kann. Dieses kann nach Oxidation der Legierungsphasen bei 1000 K auch in dieser Arbeit mittels HREELS-Messungen bestätigt werden. Aufbauend auf diesen Untersuchungen von BERNER beschäftigt sich ebenfalls die Gruppe um THORNTON [06Wil1] mit weiterführenden Untersuchungen des Wachstums von Palladium auf diesen so hergestellten Oxidfilmen. Nach der Pd Deposition wird beobachtet, dass das Pd bevorzugt auf den Ceroxid-Inseln aufwächst, wobei die freien Platinflächen nicht von Pd bedeckt werden. Mittels IRRAS-Messungen der CO-Adsorption wird vorgeschlagen, dass die Monolage Pd auf den geordneten Ceroxid-Flächen ungeordnet aufwächst, wohingegen eine Ordnung des Pd bei Bedeckungen von 5 Monolagen Pd vorgeschlagen wird, da die CO-schwingungsspektroskopischen Daten hier für eine Pd(111)-Oberflächenterminierung sprechen. Sowohl BERNER als auch WILSON [06Wil1] beobachteten für die untersuchten kleineren Cer-Bedeckungen von wenigen Monolagen an eingangs deponiertem Cer keinen komplett geschlossenen Oxidfilm und schreiben dies der schlechten Übereinstimmung der Gitterparameter des CeO_2 mit der Pt(111)-Oberfläche zu. In dieser Arbeit wurde basierend auf diesen Untersuchungen ein Weg gefunden, komplett geschlossene und stöchiometrisch oxidierte $CeO_2(111)$ -Oberflächen herzustellen. Hierzu wurde die Oxidation der bereits aus Kapitel 4.2 bekannten geordneten Pt_xCe -Legierungsphasen in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur, der Cer-Bedeckung und der Sauerstoffdosis untersucht. Hierbei hat es sich gezeigt, dass die Struktur des hergestellten Ceroxids im Allgemeinen nicht von den unterschiedlichen Legierungsphasen abhängt, sondern mehr von der Eingangs-Cer-Bedeckung. Wie sich später zeigt, können hier prinzipiell zwei Bereiche unterschieden werden. So werden im Allgemeinen unterhalb von 2 ML eingangs aufgedampftem Cer andere Ceroxid-Strukturen gefunden als oberhalb einer anfänglichen Cer-Bedeckung von 2 Monolagen. In dieser Arbeit

wurde zur Oxidation der Pt_xCe-Legierungsphasen ein Sauerstoffpartialdruck von $1,5 \times 10^{-8}$ mbar verwendet und nicht derselbe Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} mbar, wie er von BERNER in seinen STM- und XPS-Untersuchungen der Oxidation der Pt_xCe-Legierungsphasen im Bereich von Submonolagen verwendet wurde [01Ber1], [02Ber1]. Dies hat den Grund, dass sich das Ceroxid bei Verwendung dieser höheren Drücke sehr schnell bildet und währenddessen nur wenig Zeit für einen Ordnungsprozess hat. Es wurden ebenso HREELS-Messungen nach einer Oxidation bei 10^{-5} mbar Sauerstoff durchgeführt. Diese zeigen, dass die Reflektivität des Oxidfilms verglichen mit der nach Oxidation bei $1,5 \times 10^{-8}$ mbar an Sauerstoff nur sehr schlecht ist, was auf sehr raue und nur schlecht geordnete Oxidfilme zurückzuführen ist. Durch Oxidation bei $1,5 \times 10^{-8}$ mbar wurde sich in dieser Arbeit versprochen, dass diese nur langsame Oxidation zu einer besseren Ordnung und zu glatten Oxidfilmen führt. Die Oxidation der verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen wurde mit einem Sauerstoffpartialdruck von $1,5 \times 10^{-8}$ mbar bei verschiedenen Temperaturen sowie verschiedenen Sauerstoffexpositionen untersucht. Hierbei stellte sich heraus, wie in den AES-Daten in Abbildung 4.3.3.1 dargestellt, dass sich diese geordneten Pt_xCe-Legierungsphasen nur schwer oxidieren lassen. Im Gegensatz zur bereits beschriebenen Oxidation der metallischen Cer-Filme (Kapitel 4.3.2), die bereits bei 90 K zu beobachten ist, tritt eine Oxidation der Pt_xCe-Legierungsphasen erst bei Temperaturen oberhalb von 600 K auf. Dies zeigt, dass die LAVES-Phasen-artigen Legierungen, wie bereits in Kapitel 2.5 beschrieben, sehr stabil sind, eine hohe Bindungsenthalpie besitzen und es deshalb nur schwer möglich ist, diese zu oxidieren. Ebenso zeigen in dieser Arbeit nicht dargestellte HREELS-Daten, dass ebenso aufgrund der energetisch günstigen Legierungsbildung sehr dünne Ceroxid-Filme oder auch Ceroxidcluster auf der Pt(111)-Oberfläche bei Temperaturen über 1000 K reduziert werden und im Zuge dessen eine Legierungsbildung des reduzierten Cers mit der Platinunterlage bei Temperaturen über 1100 K stattfindet.

In Abbildung 4.3.3.1a und b sind die AES-Daten der Oxidation der Pt_xCe-Legierungsphasen dargestellt.

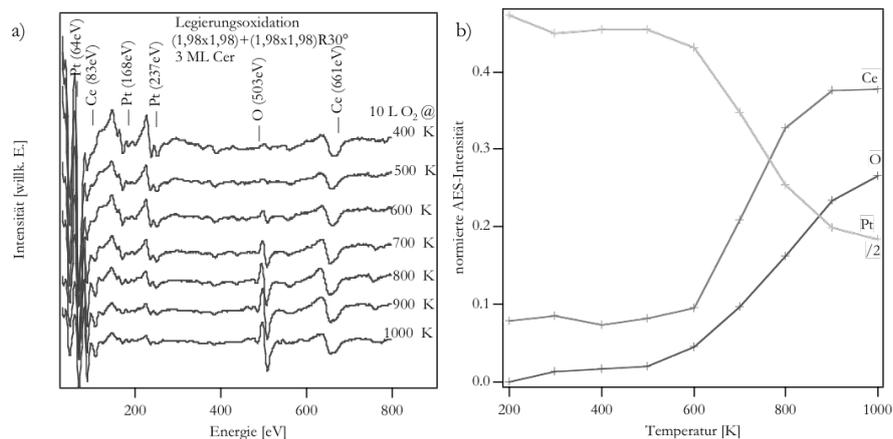


Abbildung 4.3.3.1: AES-Spektren (links) sowie Kurven der normierten AES-Intensitäten (rechts) nach Oxidation der Pt_xCe-Legierungsphasen bei verschiedenen Temperaturen.

Für die Temperaturabhängigkeit der Oxidation wurden 10 L Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen dosiert. In der Abbildung ist dies für eine Eingangs-Cer-Bedeckung von 3

Monolagen, also eine $(1,98 \times 1,98) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase, dargestellt. Generell ist die einsetzende Oxidation nicht von den verschiedenen, im LEED unterschiedlichen Legierungsphasen abhängig. Die Oxidation setzt immer bei ca. 600 K ein. Zum einen zeigt dies, dass die verschiedenen Oberflächenlegierungen alle dieselbe Oberflächenterminierung haben. Zum anderen zeigt dies auch die Platinterminierung der Oberfläche. Wenn Cer ebenfalls in der ersten Lage vorhanden wäre, würde eine sehr viel niedrigere Oxidationstemperatur erwartet, da die metallischen Cer-Filme, wie beschrieben, bereits bei 90 K von Sauerstoff oxidiert werden. In Abbildung 4.3.3.1b sind die normierten Intensitäten des Pt(64eV)-Signals, des Ce(83eV)-Signals sowie des O(503eV)-Signals in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur aufgetragen, wie sie aus den AES-Spektren in Abbildung 4.3.3.1a erhalten wurden. Während die normierte Intensität des Pt-Signals ab einer Temperatur von 600 K stark abnimmt, steigen ab dieser Temperatur die normierten Intensitäten des Sauerstoffs und des Cer-Signals stark an. Dies zeigt das einsetzende Oxidwachstum auf der Oberfläche. Das Cer segregiert aus der Pt_xCe -Legierungsphase heraus und bildet einen die Pt-Oberfläche terminierenden Ceroxid-Film, was an der Abnahme des Pt-Signals zu sehen ist. Bei Temperaturen von 900 K bis 1000 K tritt eine Sättigung der Cer-, Sauerstoff- und Platinssignale auf. Dies zeigt an, dass bei diesen Temperaturen der Endzustand der Oxidation erreicht ist. Aufgrund dieses Verlaufs der AES-Kurven wurden die folgenden Untersuchungen der Oxidation der verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen alle bei Oxidationstemperaturen von 700 K, 900 K und 1000 K durchgeführt, da erst in diesem Bereich eine Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen eintritt. Für diese drei verschiedenen Temperaturbereiche sind dann in dieser Arbeit detaillierte Untersuchungen mittels der in Kapitel 3 beschriebenen Methoden durchgeführt worden. In Abhängigkeit der zugrundeliegenden Pt_xCe -Legierungsphase beziehungsweise der auf der Pt(111)-Oberfläche deponierten Cer-Menge ergibt sich nach Oxidation der verschiedenen Legierungen mittels einer Sättigungsdosis an Sauerstoff von 65 L bei den verschiedenen Oxidationstemperaturen das in Abbildung 4.3.3.2 dargestellte Phasendiagramm.

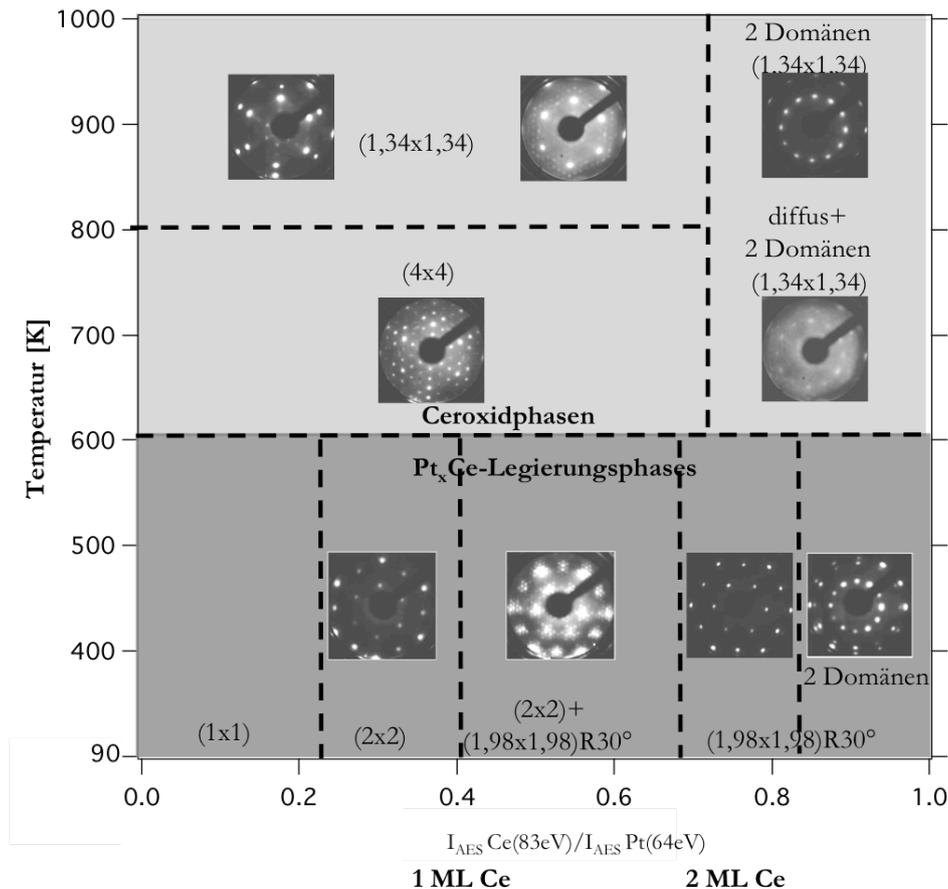


Abbildung 4.3.3.2: Phasendiagramm der Ceroxid-Filme nach Oxidation der verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen bei verschiedenen Temperaturen.

Bis zu einer Temperatur von 600 K lassen sich die Legierungsphasen nicht oxidieren. Deshalb sind hier im LEED nur die von den verschiedenen Legierungsphasen bekannten Strukturen zu beobachten. Die Strukturen der oberhalb von 600 K entstehenden Ceroxide können im Allgemeinen in zwei Bereiche unterteilt werden. Unterhalb einer eingangs deponierten Cer-Menge von 2 Monolagen bildet sich in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur eine (4×4) - beziehungsweise $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur, wohingegen oberhalb von 2 Monolagen prinzipiell immer zwei Domänen, eine nicht rotierte und eine rotierte Struktur, beobachtet werden. Zwischen 600 K und 700 K bildet sich eine hier $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur nur in Ansätzen, wobei das noch sehr stark diffuse LEED-Bild auf eine starke Unordnung der Oxidfilme hinweist. Bei höheren Oxidationstemperaturen von 900 K und 1000 K hingegen ist im LEED eine geordnete $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur zu beobachten. Die jeweils zusätzliche Domäne, die um 30° zu den Hauptsymmetrieachsen des unterliegenden Pt(111)-Substrats gedreht ist, kommt durch einen Templateffekt zustande. Bei diesen höheren Cer-Bedeckungen von mehr als 2 Monolagen sind die hergestellten Pt_xCe -Legierungen sehr dick (mehr als 2 Monolagen). Diese Legierungen wurden in Kapitel 4.2 einer eher volumenartigen Pt_xCe -Legierungsphase zugeschrieben. Diese Pt_xCe -Legierungen ordnen sich in um 30° rotierter und auch in nicht rotierter Struktur auf dem Pt-Substrat an. Die rotierte Struktur tritt auf, weil durch diese

Rotation um 30° eine Adaption der Gitterkonstanten der Pt_xCe -Legierungsphasen mit der Pt(111)-Oberfläche erreicht werden kann. Während der Oxidation ordnet sich das entstandene Ceroxid nun entlang der Symmetrierichtungen der Oberfläche, also der Kagoménetze der Pt_xCe -Legierungen, an. Hierdurch entstehen zusätzlich zu den nicht rotierten $(1,34 \times 1,34)$ -Strukturen ebenfalls weitere um 30° gedrehte Domänen mit einer $(1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur. Generell aber hängt die Struktur des gebildeten Ceroxids nicht von den verschiedenen Legierungsphasen ab, sondern nur von der Menge an aufgedampftem Cer sowie der Dicke der Legierungsphasen, wie es in Abbildung 4.3.3.2 zu sehen ist. So treten die (4×4) - und die $(1,34 \times 1,34)$ -Oxidstrukturen auch noch im Anfangsbereich der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsstruktur auf. Erst bei leicht höheren Bedeckungen treten die rotierten $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Strukturen im späteren Bereich der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsstrukturen auf. Im Anfangsbereich ist die Dicke der Pt_xCe -Legierungen noch nicht groß genug, dass sich die gebildeten Oxide an deren um 30° gedrehten Symmetrieachsen ausrichten. Das entstehende Oxid benutzt noch das unterliegende Substrat als Schablone und wächst darum nur in nicht gedrehter Struktur auf. Für die Cer-Bedeckungen unterhalb von 2 Monolagen sind die verschiedenen auftretenden Strukturen in den verschiedenen Temperaturbereichen sehr unterschiedlich. Während für Oxidation bei 700 K die (4×4) -Struktur auftritt, wie sie ebenfalls im Falle der Oxidation der metallischen Cer-Filme beobachtet wird, wird bei einer Oxidation bei 900 K und 1000 K die bekannte $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur beobachtet. Ebenso liegt der Unterschied auch hier, wie später gezeigt, in der Dicke und der Morphologie der generierten Ceroxide. Während bei 700 K eine sehr dünne und flache Oxidfilm entsteht, weshalb auch im HREELS das Grenzflächenphonon die Spektren dominiert, werden im thermodynamischen Gleichgewicht bei Oxidationstemperaturen von 900 K und 1000 K eher Ceroxidcluster mit kleinerem Pt-CeO Grenzflächen-zu-Clustervolumenverhältnis gebildet, weshalb bei diesen die Volumeneigenschaften dominieren. Für diese ist das Oberflächenphonon im HREELS dominant und auch die Gitterparameter der Cluster können sich aufgrund der Dicke der Oxide nicht mehr an die Pt(111)-Gitterkonstante adaptieren, so dass eine $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur und keine (4×4) -Struktur beobachtet wird. Bei Cer-Bedeckungen von mehr als 2 Monolagen ist der Unterschied in den beobachteten LEED-Strukturen in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur nicht so stark. Für alle Temperaturen von 700 K, 900 K und 1000 K wird eine $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur beobachtet, wobei diese bei einer Oxidationstemperatur von 700 K nicht sehr gut geordnet ist, was am diffusen LEED-Bild zu sehen ist.

Im folgenden Teil wird die Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bei den verschiedenen Temperaturen von 700 K, 900 K und 1000 K in Abhängigkeit der angebotenen Sauerstoffmenge detailliert beschrieben. Da die verschiedenen Oxidfilme nicht von den Oberflächenlegierungsphasen abhängen, sondern, wie dargestellt, prinzipiell nur von der eingangs aufgedampften Cer-Menge und der Dicke der Legierungsphasen abhängen, wird bei der Beschreibung und Charakterisierung der verschiedenen Phasen nur die Unterteilung in weniger als 2 Monolagen und mehr als 2 Monolagen Cer gemacht, wie sie im Phasendiagramm zu sehen ist.

Oxidation bei 700 K

In Abbildung 4.3.3 sind die verschiedenen beobachteten Strukturen im LEED in Abhängigkeit der angebotenen Sauerstoffmenge bei 700 K dargestellt.

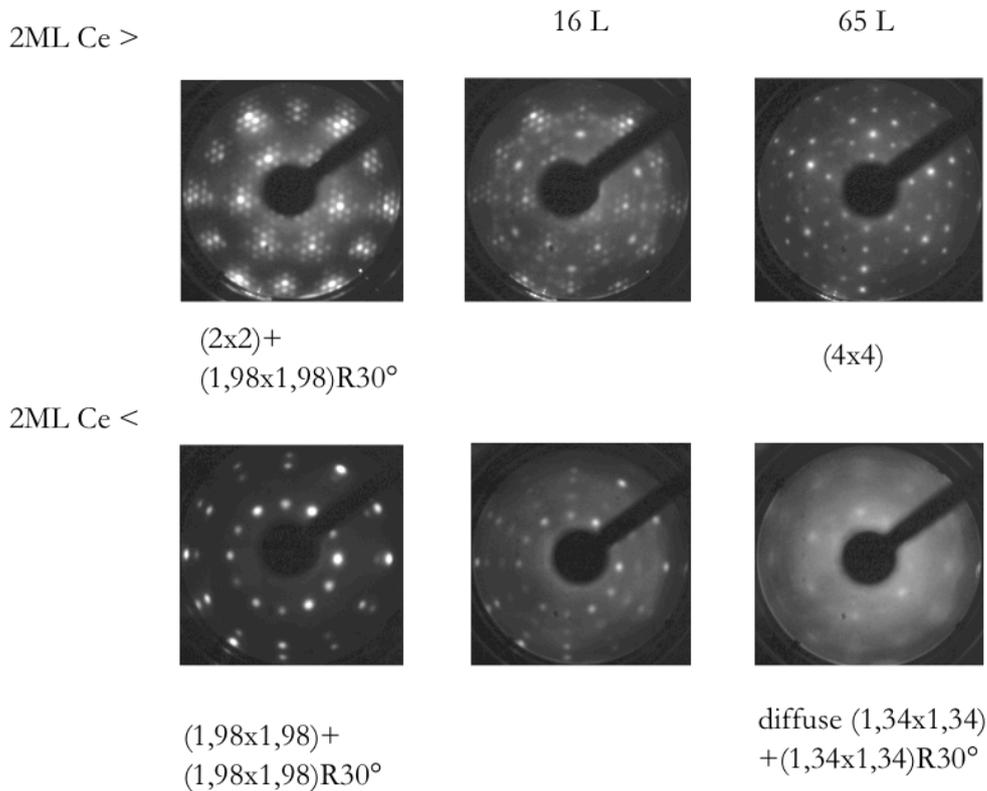


Abbildung 4.3.3: Im LEED beobachtete Strukturen nach Oxidation der $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase sowie der $(1,98 \times 1,98) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase als charakteristische Beispiele für Cer-Bedeckungen unter und über 2 ML an auf der Oberfläche deponiertem Cer in Abhängigkeit der O_2 -Dosis.

Als Beispiel für die Oxidation von Legierungen, die Cer-Mengen unterhalb von 2 Monolagen enthalten, ist die Oxidation der $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase mit einer Cer-Menge von ca. 1,5 Monolagen dargestellt. Als Beispiel für die Oxidation der Legierungen mit Cer-Bedeckungen über 2 Monolagen sind die beobachteten LEED-Bilder der $(1,98 \times 1,98) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase bei ca. 3 Monolagen Cer dargestellt. Bei einer Dosis von 65 L an Sauerstoff ist bei der Oxidation immer der Endzustand erreicht. Alles Cer ist durch die Oxidation aus der Pt-Oberfläche heraussegregiert und es sind keine auf eine noch vorhandene Pt_xCe -Legierungsphase zurückzuführenden Strukturen mehr im LEED zu beobachten. Es werden in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung als verschiedene Oxidstrukturen nur eine (4×4) -Struktur für Cer-Bedeckungen unterhalb von 2 Monolagen und eine diffuse

$(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur für Cer-Bedeckungen oberhalb von 2 Monolagen Cer beobachtet. Während der Oxidation, bevor der Endzustand der Oxidation erreicht ist, werden im LEED sehr komplizierte Strukturen, wie dargestellt, beobachtet. Diese Strukturen sind aber nur auf eine Überlagerung der LEED-Bilder der reinen Legierungsphasen mit den Strukturen der neu entstandenen Oxidfilme zurückzuführen. Die oft auftretenden zusätzlichen Reflexe sind auf Doppelbeugung, der Linearkombination der Reflexe der Legierungsstrukturen mit den Oxidstrukturen, zurückzuführen. Generell werden aber für niedrige Sauerstoffdosen keine neuen Oxidstrukturen im LEED beobachtet. Die Oxide wachsen in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung selbst schon für kleine Sauerstoffdosen von 8 L und 16,5 L unterhalb der Sättigungsdosis mit (4×4) - oder mit $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur auf der Oberfläche auf. Bei der Oxidation der Legierungen mit Cer-Mengen oberhalb von 2 Monolagen ist auffällig, dass zum Beispiel bei einer Sauerstoffdosis von 16 L, wie in Abbildung 4.3.3.3 dargestellt, die auftretende $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur noch sehr geordnet ist. Erst wenn die Oxidfilme dicker werden (65 L Sauerstoff), werden die LEED-Bilder diffuser und die Oxide sind nicht mehr so gut geordnet. Die Sauerstoffmobilität in den dickeren Oxidfilmen scheint nicht so hoch zu sein wie in den dünnen Oxiden. Die Sauerstoffmobilität scheint also durch die bei den dünnen Oxidfilmen noch anwesende Pt-Oberfläche stärker erhöht zu sein, weshalb es hier zu einer besseren Ordnung der Oxide kommt. In Abbildung 4.3.3.3. sind neben der Sättigungsdosis an Sauerstoff nur die LEED-Bilder nach Adsorption einer Sauerstoffdosis von 16 L Sauerstoff dargestellt, weil erst hier die von den Oxiden generierten Strukturen im LEED deutlich sichtbar werden. Für Sauerstoffdosen von 0,5 L, 1,5 L und 6,5 L ist im LEED prinzipiell noch keine oder nur eine sehr schwache, auf das entstandene Oxid zurückzuführende Struktur zu sehen. Dies zeigt ebenfalls, dass es sehr schwierig ist, eine Oxidation der Legierungen zu erreichen, da hierfür hohe Sauerstoffdosen benötigt werden. Bei der Oxidation der metallischen Cer-Filme war die Sättigungsbedeckung an Sauerstoff schon bei einer Dosis von ca. 5 L erreicht. Bei der Legierungsoxidation sind nach einer Dosis von 6,4 L Sauerstoff erst sehr schwache auf die entstandenen Oxide zurückzuführende Strukturen zu beobachten, die erst bei einer Sauerstoffdosis von 16 L deutlich hervortreten und ungefähr dieselbe Intensität wie die Reflexe der Pt_xCe -Legierungsunterlage aufweisen. Zur weiteren Charakterisierung des Wachstumsverhaltens der Oxide bei Legierungsoxidation bei 700 K sind neben den CO-Titrationsmessungen nach Oxidation bis zum Endzustand nach Adsorption von 65 L Sauerstoff ebenso CO-Titrationsexperimente in Abhängigkeit der verschiedenen Sauerstoffmengen für die verschiedenen Legierungsphasen gemacht worden, damit Aussagen über die Oberflächenzusammensetzung während der Oxidation gemacht werden können. In Abbildung 4.3.3.4 sind diese CO-Titrationsmessungen am Beispiel der (2×2) -Legierungsphase (< 2 ML Ce) sowohl in Abhängigkeit der Sauerstoffdosis für 16,5 L und 66,5 L in a) als auch in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung und Pt_xCe -Legierungsphase im Wachstumsbereich der Oxide bei 16 L Sauerstoffadsorption in b) dargestellt.

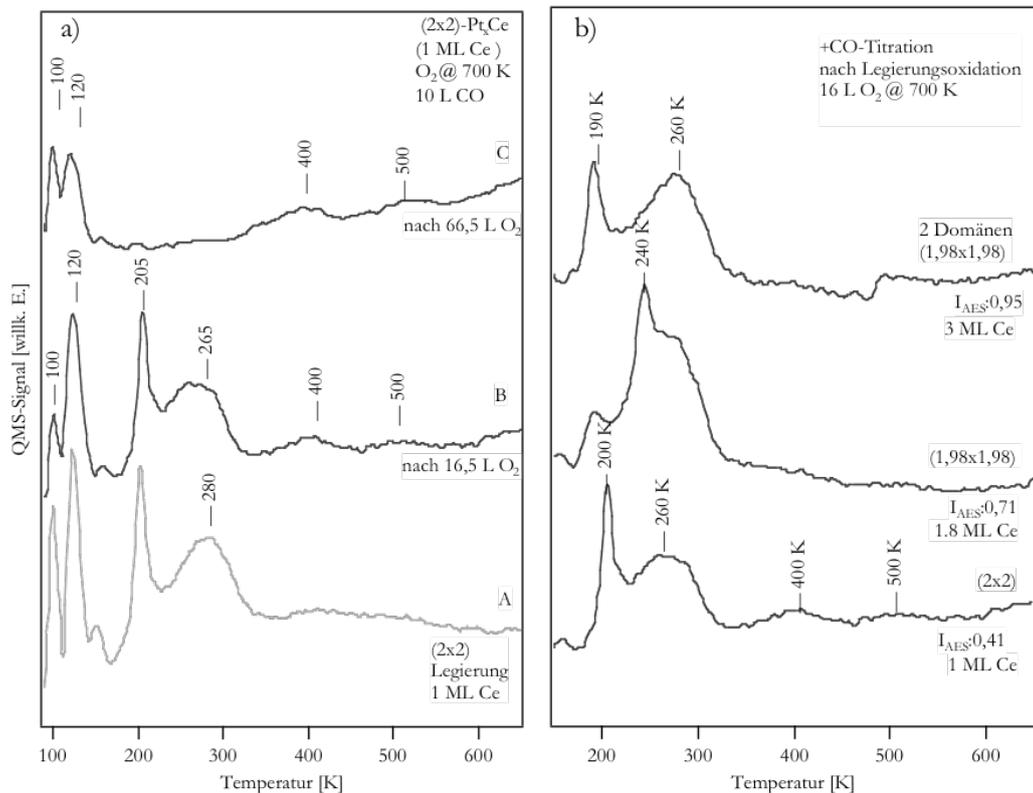


Abbildung 4.3.3.4: CO-Titrationsmessungen der Pt_xCe -Legierungsoxidation für die (2×2) -Legierungsphase (a) in Abhängigkeit der Sauerstoffdosis sowie in Abhängigkeit der Legierungsphase für 16,5 L O_2 (b).

Generell sind in diesen Spektren CO-Desorptionssignale in 3 verschiedenen Temperaturbereichen zu beobachten. Die Signale im Temperaturbereich von 400 K bis 500 K sind auf CO-Desorption von der reinen Pt-Oberfläche zurückzuführen, die Desorptionssignale im Bereich von 200 K bis 300 K auf Desorption von Pt_xCe -Legierungsoberflächen sowie die Signale bei 100 K bis 120 K prinzipiell auf die CO-Desorption von auf Ceroxid-Flächen physisorbiertem CO. Die Flächen von letzteren Desorptionssignalen bei 100 - 120 K können keine Informationen über den Anteil an auf der Oberfläche tatsächlich vorhandenem Ceroxid geben, da das Einschwingverhalten der Temperaturrampe hier eine verfälschende Rolle spielt. Ebenso tritt bei diesen niedrigen Temperaturen auch Desorption von Kanten und den Probenbefestigungsdrähten auf. So ist zum Beispiel das Signal bei 100 - 120 K auf den reinen $Pt_xCe(2 \times 2)$ -Legierungen sehr stark, auf den Oberflächen mit einem starken Anteil an Ceroxid nach Oxidation mit 66,5 L Sauerstoff hingegen nur klein, obwohl hier erwartet wird, dass verglichen mit den Pt_xCe -Legierungsphasen hier mehr CO desorbiert. Dies zeigt, dass dieses Signal für die Bestimmung der Fläche an auf der Oberfläche vorhandenem Ceroxid nicht zu gebrauchen ist. Aus den Desorptionssignalen, die auf die Legierungsoberfläche und die reinen Pt-Oberflächen zurückzuführen sind, kann hingegen auf den Anteil an auf der Oberfläche vorhandener freier Legierungs- und Pt-Oberfläche geschlossen werden. Bei den $Pt_xCe-(2 \times 2)$ (1 ML Ce)-Legierungsphasen tritt das für diese geschlossenen Legierungsphasen typische Desorptionssignal bei 200 K und 280 K auf, wohingegen im Bereich der CO-Desorption von der reinen Pt-Oberfläche nur noch ein unbedeutendes Restsignal zu beobachten ist. Dies zeigt

dass nur die (2x2)- Pt_xCe -Legierungsoberfläche und so gut wie keine reinen Pt-Restflächen mehr auf der Oberfläche vorhanden sind. Die für die Pt_xCe -Legierungen typischen CO-Desorptionssignale werden hier nicht explizit diskutiert, sondern nur zur Bestimmung der freien Pt_xCe -Legierungsoberflächenanteile auf der Oberfläche benutzt. Eine Diskussion dieser Spektren wird im 5. Kapitel detailliert durchgeführt. Es sei hier nur darauf hingewiesen, dass die rotierten von den unrotierten Pt_xCe -Legierungsoberflächen anhand der CO TDS-Daten unterschieden werden können. Bei allen Legierungen tritt ein dominierendes breites CO-Desorptionssignal bei ca. 260 - 290 K auf, wohingegen ein sehr schmales, wohl auf eine Umordnung von CO zurückzuführendes Signal, für die nicht rotierten Pt-Kagoménetze der Legierungsoberflächen bei ca. 200 K zu beobachten ist. Bei den rotierten Pt-Kagoménetzen hingegen tritt dieses sehr schmale, intensive Desorptionssignal, wie zum Beispiel für die (1,98x1,98)R30°-Legierungsoberfläche in Abbildung 4.3.3.4 b zu sehen, bei um 40 K höheren Temperaturen bei ca. 240 K auf.

Nach Adsorption von 16,5 L Sauerstoff bei 700 K an dieser $Pt_xCe(2x2)$ -Legierung treten zusätzlich zu den CO-Desorptionssignalen von der (2x2)-Legierungsphase ebenso auf reine Pt-Flächen zurückzuführende Signale bei 400 K und 500 K auf. Während das Signal bei 400 K auf die reine Pt(111)-Oberfläche zurückzuführen ist, kann das Signal bei 500 K der CO-Desorption von Pt-Stufenkanten zugeordnet werden. Dieses Signal zeigt, dass während der Oxidation der Legierungen eine Aufrauung der Oberfläche eintritt, die darauf zurückzuführen ist, dass das Cer aus tieferen Lagen an die Oberfläche diffundieren muss, um einen Oxidfilm zu bilden. Nach 16,5 L Sauerstoffadsorption bei 700 K ist also noch eine relativ große Fläche an $Pt_xCe(2x2)$ -Legierung auf der Oberfläche vorhanden, was ebenfalls die nur schwierig mögliche Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen zeigt. Die Struktur der Legierungsphasen selber bleibt erhalten, denn die CO-Desorptionsspektren im Vergleich zur reinen (2x2)-Legierungsphase verändern sich nicht. Es findet nur eine Verschiebung des CO-Desorptionsmaximums zu um ca. 15 K niedrigeren Temperaturen statt. Dies kann durch repulsive Wechselwirkungen der Oxidschicht mit dem an den Legierungsphasen adsorbierten CO erklärt werden und zeigt ein Inselwachstum der Oxidfilme auf den Oberflächen an. Nach Adsorption von 65,5 L Sauerstoff bei 700 K sind die Legierungsphasen komplett oxidiert worden und es verbleiben zusätzlich zum Oxidfilm nur noch freie Pt-Regionen auf der Oberfläche. Die Gesamtfläche der auf die freien Pt-Oberflächenregionen zurückzuführenden Signale hat stark abgenommen und im gesamten CO TDS-Spektrum nach Oxidation mit 65,5 L Sauerstoff bei 700 K sind keine starken CO-Desorptionssignale mehr zu sehen. Dies zeigt, dass der größte Teil der Oberfläche mit Ceroxid bedeckt ist. In diesem Bereich ist im LEED die (4x4)-Struktur zu beobachten. Die (4x4)-Struktur ist also auf einen nicht komplett geschlossenen Ceroxid-Film zurückzuführen. In Abbildung 4.3.3.4b ist jeweils ein Zwischenzustand der Oxidation der verschiedenen Cer-Mengen beziehungsweise verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen nach Oxidation mit 16,5 L Sauerstoff dargestellt. Je dicker die Legierung, also je höher die Cer-Bedeckung ist, desto weniger freie Pt-Oberfläche ist mittels der CO-Titrationsmessungen auf den verschiedenen Oberflächen zu beobachten. Nach 16,5 L Sauerstoffadsorption auf den sehr dünnen, eine Monolage dicken, oberflächenlegierungsartigen (2x2)-Legierungen ist schon ein auf freie Pt-Flächen zurückzuführendes Signal bei 400 K und 500 K zu beobachten. Somit ist diese Menge

an Sauerstoff schon genug, damit ein Teil des Cer aus der ersten Lage unter der terminierenden Pt-Kagomé-Oberflächenlage segregiert und somit freie Pt-Flächen entstehen. Bei dickeren Legierungen reicht die Sauerstoffdosis von 16,5 L nicht aus. Schon bei 1,8 ML Cer, also im Anfangsbereich der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur, wächst das Oxid auf der Pt_xCe -Legierung auf, denn es sind hier keine beziehungsweise nur unbedeutend kleine, auf freie Pt-Oberflächenregionen zurückzuführende CO-Desorptionssignale bei 400 K und 500 K zu sehen. Das CO-TDS-Spektrum nach Oxidation der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase mit 16,5 L Sauerstoff ist prinzipiell identisch mit dem der reinen Legierungsphase. Bei den rotierten Legierungsphasen ist, wie beschrieben, das schmale CO-Desorptionssignal bei 240 K sowie das bei allen Legierungsphasen beobachtete Signal bei 260 K charakteristisch. Das sehr schwache Desorptionssignal bei 200 K wird auf Restflächen einer unrotierten (2×2) -Legierungsphase zurückgeführt. Diese ist aber im LEED aufgrund ihres geringen Anteils nicht wahrzunehmen. Ebenso sind bei Cer-Bedeckungen von 3 Monolagen im Bereich der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur durch die Oxidation keine freien Pt-Flächen entstanden. Es sind ebenfalls nur Legierungsflächen zusätzlich zu den Oxidflächen auf der Oberfläche zu sehen. Das zeigt, dass die Sauerstoffdosis von 16, 5 L nur einen sehr kleinen Anteil an Cer zu den entsprechenden Oxiden oxidiert und der Anteil an freien Legierungsoberflächen noch sehr groß ist. Ebenso durch Vergleich der LEED-Bilder kann daraus geschlossen werden, dass bei 0,5 L, 1,5 L oder 6,5 L Sauerstoffdosis nur so geringe Mengen Oxid gebildet werden, dass im LEED fast keine auf diese Phase zurückzuführenden Reflexe beobachtet werden. Nach einer Dosis von 65 L Sauerstoff ist hingegen wie auch nach Oxidation bei 900 K und 1000 K nur noch die reine Pt-Oberfläche zusätzlich zu den Oxiden auf der Oberfläche vorhanden, das heißt, dass bei einer Sättigungsbedeckung an Sauerstoff alles in den Legierungen vorhandene Cer an die Oberfläche segregiert und oxidiert worden ist. Deshalb sind im LEED auch keine auf eine Pt_xCe -Legierungsphase zurückzuführenden Reflexe mehr zu erkennen. Für diesen Endoxidationszustand, bei dem in Abhängigkeit der Cer-Menge entweder eine (4×4) -Struktur oder die diffuse $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur im LEED beobachtet wird, sind CO-Titrationsmessungen, wie in Abbildung 4.3.3.5 dargestellt, durchgeführt worden.

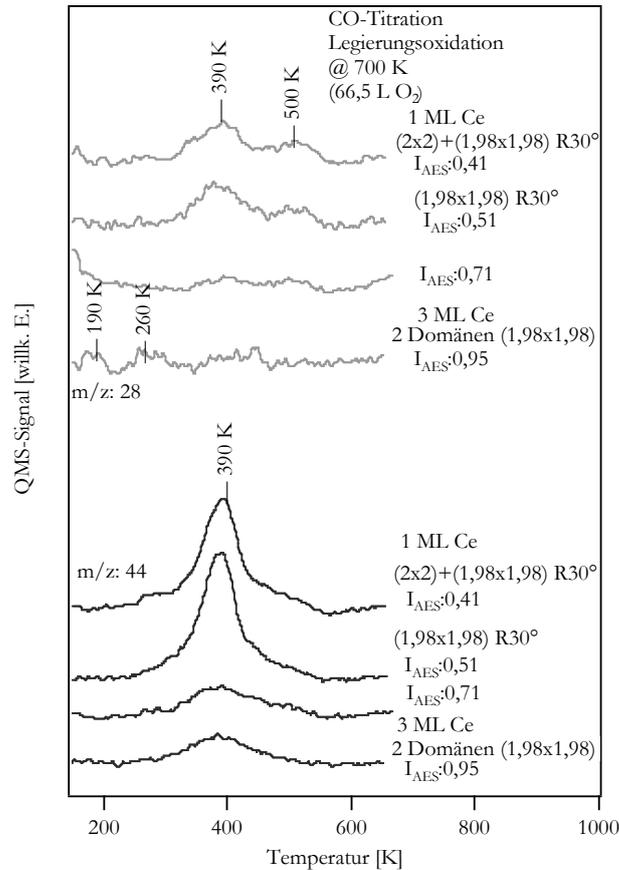


Abbildung 4.3.3.5: CO-Titration nach Legierungsoxidation bei 700 K. (65 L O₂, Endoxidationszustand, $m/z: 28$ (CO), $m/z: 44$ (CO₂)).

Hiermit sollte evaluiert werden, inwieweit geschlossen die hergestellten Oxidfilme nach einer Oxidation der verschiedenen Legierungsphasen bei 700 K sind. Zusätzlich zum CO-Desorptionssignal, dass schon bei sehr niedrigen Cer-Bedeckungen eine geschlossene Oxidoberfläche suggeriert, muss aber ebenfalls das CO₂-Desorptionssignal mit detektiert werden. Mittels dieses Signals kann dann nur für diesen Temperaturbereich eine zuverlässige Aussage über die Geschlossenheit des Oxidfilms gemacht werden. Unterhalb einer Oxidationstemperatur von 750 K adsorbiert Sauerstoff atomar auf den verbleibenden reinen Platin-Restflächen. Dieser atomar adsorbierte Sauerstoff führt zu einer partiellen Oxidation des CO zu CO₂ bei der Desorptionstemperatur des CO bei ca. 400 K. Somit wird, wenn noch zusätzliche freie Pt-Stellen auf der Oberfläche vorhanden sind, bei 390 K zusätzlich zum CO-Desorptionssignal ein CO₂-Desorptionssignal ($m/z: 44$) beobachtet, wie es in Abbildung 4.3.3.5 dargestellt ist. Nach Oxidation bei 900 K oder 1000 K, wie später beschrieben, tritt dieses Signal nicht auf. Es findet keine Oxidation des CO zu CO₂ statt, da kein atomarer Sauerstoff auf den verbleibenden Restflächen an Platin auf der Oberfläche mehr vorhanden ist. Wie bereits beschrieben, liegt die Desorptionstemperatur der rekombinanten Desorption von Sauerstoff auf der Pt(111)-Oberfläche bei ca. 750 K. Somit sind für die CO-Titrationmessungen sowohl das CO ($m/z: 28$) als auch das CO₂ ($m/z: 44$) Desorptionssignal dargestellt. Bei diesem

Endoxidationszustand sind in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung beziehungsweise des Cergehalts der Legierungsphasen nur noch Anteile an reinen Platinflächen auf der Oberfläche zusätzlich zu diesen Oxidoberflächen vorhanden. Im Bereich bis zu 2 Monolagen Cer, wo die (4x4)- und die (1,34x1,34)-Struktur auftreten, sind die Oberflächen nicht komplett geschlossen und es treten sowohl starke Desorptionssignale von CO bei 390 K und 500 K als auch von CO₂ bei 390 K auf. Weil diese Oberflächen nicht komplett geschlossen sind, ist es ebenso wie bei der Oxidation der metallischen Cer-Filme nur in diesem Bereich möglich, dass die (4x4)-Struktur auftritt. Nur diesen nicht komplett geschlossenen und sehr dünnen Oxidoberflächen ist es möglich, die Gitterkonstanten an die Pt(111)-Oberfläche anzupassen. Bei komplett geschlossenen oder dickeren Ceroxiden ist dies nicht mehr möglich und es entsteht in Abhängigkeit der Temperatur eine scharfe (1,34x1,34)-Struktur mit 2 Domänen oder eine diffuse (1,34x1,34)-Struktur mit 2 Domänen. Bei Cer-Bedeckungen von 3 Monolagen im Bereich der (1,98x1,98)+(1,98x1,98)R30°-Legierung wird im CO-Desorptionsspektrum fast kein auf eine Pt- oder eine Pt_xCe -Legierungsphase zurückzuführendes Signal mehr beobachtet, was auf eine komplett geschlossene Oxidoberfläche schließen lässt. Bei diesen hohen Cer-Bedeckungen (I_{AES} : 0,95) kann selbst bei Oxidation mit 65 L Sauerstoff bei 700 K nicht alles Cer komplett aus der Pt_xCe -Legierungsoberfläche segregieren und es werden noch sehr kleine Reste an verbleibenden Pt_xCe -Legierungsphasen im CO-TDS beobachtet, wie es die Desorptionssignale bei 190 K und 260 K anzeigen. Das sind aber so kleine Legierungsflächen, dass diese mittels LEED nicht beobachtet werden können. Ebenso nimmt das CO₂-Desorptionssignal oberhalb von 2 Monolagen an deponiertem Cer sehr stark ab und es ist nur noch ein sehr schwaches CO₂-Desorptionssignal festzustellen. Somit zeigt sich auch hier, dass die Oxidschicht auf der Oberfläche für hohe Cer-Bedeckungen oberhalb von 2 Monolagen bei Oxidation bei 700 K prinzipiell fast vollständig geschlossen ist. Bei Cer-Bedeckungen von 4 Monolagen (hier nicht gezeigt) ist diese Oxidoberfläche komplett geschlossen. Diese geschlossenen Oxidoberflächen zeigen aber keine gut geordnete Struktur, sondern nur ein diffuses (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30° LEED-Bild. Somit reichen die Oxidationstemperaturen von 700 K nicht aus, damit sich diese dicken Oxidfilme auf der Oberfläche ordnen. Im Gegensatz zu den dünnen, offenen Oxidfilmen, bei denen eine Adaption auf die Pt(111)-Oberfläche durch die (4x4)-Struktur erreicht wird, ist dies bei den dickeren Ceroxid-Filmen nicht möglich und es wird deshalb die (1,34x1,34)-, also keine kommensurable Struktur mit der Pt(111)-Oberfläche, gefunden. Die Rotationsdomäne von 30° entsteht durch die um denselben Winkel rotierten Pt-Kagoménetze der Legierungen. Neben der geometrischen Struktur durch LEED und der Untersuchung der Geschlossenheit dieser Filme mittels CO-Titration ist die Oxidation der verschiedenen Legierungsphasen bei 700 K ebenfalls mittels HREELS untersucht worden. Durch die Messung der Phononen kann somit der Mechanismus der Oxidation, die Stöchiometrie und Beschaffenheit der verschiedenen Oxidfilme bestimmt werden. Mittels HREELS-Messungen zeigt sich, dass bei den (4x4)-Strukturen das Grenzflächenphonon bei ca. 400 cm⁻¹ im Endoxidationszustand dominiert. Dies zeigt an, dass diese Filme im Idealfall nur eine Monolage dick sind und somit noch keine volumenoxidanalogue Struktur aufweisen, wie ebenfalls in der Arbeitsgruppe durchgeführte STM-Messungen bestätigen (Abbildung 4.3.3.7). Bei den dickeren, nicht gut geordneten (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Oxidphasen hingegen ist das Grenzflächenphonon zwar noch stark ausgeprägt, aber es wird ebenso, wie später zu sehen

(Abbildung 4.3.3.8), ein auf ein CeO_2 zurückzuführendes Oberflächenphonon sowie ein auf einen Anfangsoxidationszustand zurückzuführendes Phonon bei 350 cm^{-1} beobachtet. Somit sind die dickeren, nicht gut strukturierten Oxidfilme nicht komplett zu CeO_2 oxidiert. In Abbildung 4.3.3.6 ist eine charakteristische HREELS-Serie der Oxidation von Pt_xCe -Legierungsphasen in Abhängigkeit der Menge an angebotenem Sauerstoff dargestellt. Prinzipiell sind diese Dosisserien für alle Cer-Bedeckungen gleich und deshalb hier nur für die $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur (1,5 ML Ce) dargestellt. Nur der Endoxidationszustand zeigt leicht verschiedene Phononensignale, wie später in Abbildung 4.3.3.8 beschrieben.

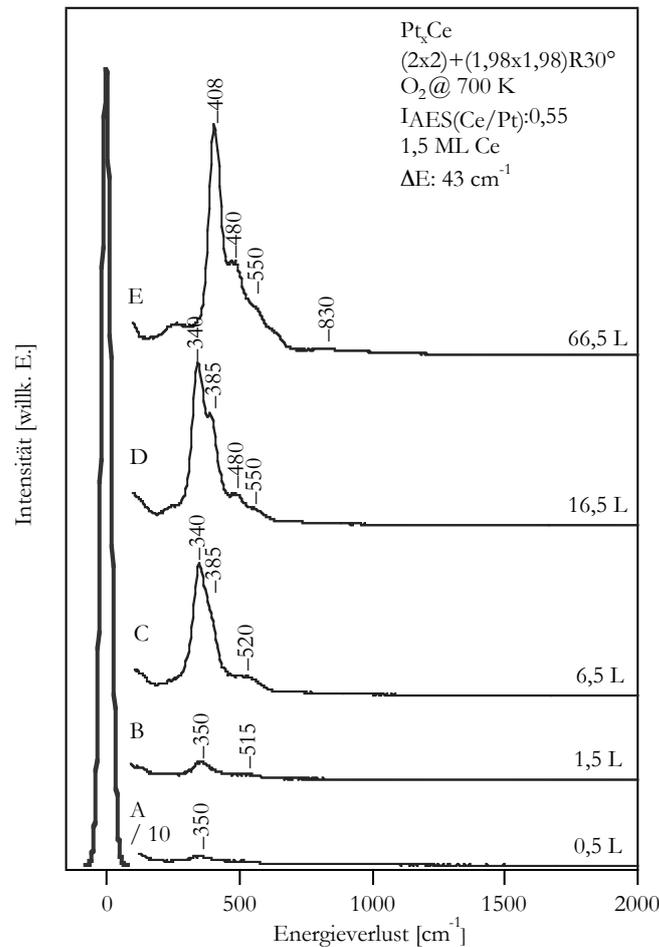


Abbildung 4.3.3.6: HREELS-Phononenspektrum der Legierungsoxidation bei 700 K in Abhängigkeit der O_2 -Dosis.

Die Zuordnung der verschiedenen Phononen kann, wie bereits in Kapitel 3.2 in Abbildung 3.2.10 und Tabelle 3.2.4 beschrieben, geschehen. Für Sauerstoffdosen von bis zu 6,5 Monolagen ist ein Phonon bei ca. 350 cm^{-1} das dominierende Phonon. Dieses Phonon ist charakteristisch für einen Anfangsoxidationszustand einer CeO_x -Phase. Die Intensität dieses Phonons steigt mit steigender Sauerstoffdosis in Abbildung 4.3.3.6 von Spektrum A-C an, welches eine wachsende Menge an entstehendem Ceroxid auf der Oberfläche anzeigt. Zusätzlich ist ebenfalls ein Phonon mit geringer Intensität bei 510 cm^{-1} bis 520 cm^{-1} in Abhängigkeit der Sauerstoffdosis zu

beobachten. Dieses Phonon ist ein CeO_2 -artiges Oberflächenphonon, welches das Entstehen von CeO_2 -artigen Phasen anzeigt. Die Verschiebung von 515 cm^{-1} bei 1,5 L zu 520 cm^{-1} bei 6,5 L zu 550 cm^{-1} im Endoxidationszustand bei 66,5 L kann mit einer Agglomeration, einer Ordnung und einem Dickerwerden der Oxidfilme erklärt werden. Somit steigt dieses an, da das Wachstum in einer dem CeO_2 analogen kubischen Struktur geschieht. Hinweise auf eine hexagonale Struktur anhand der Phononenspektren können zumindest bis zu einer Sauerstoffdosis von 6,5 L nicht erhalten werden. Ab einer Dosis von 6,5 L ist in den HREELS-Phononenspektren (Spektrum C) ebenfalls das Grenzflächenphonon einer CeO_2 -artigen Phase als höherenergetische Schulter des 340 cm^{-1} Signals bei 385 cm^{-1} zu beobachten. Mit steigender Sauerstoffbedeckung von 16,5 L bis hin zum Endoxidationszustand bei 66,5 L wächst dessen Intensität stark an. Bei einer Dosis von 66,5 L ist dieses Grenzflächenphonon das dominierende Phonon. Dieses Grenzflächenphonon zeigt an, dass eine Ordnung des Oxids einsetzt und die Pt-Ceroxid-Grenzfläche das bestimmende Strukturelement ist. Somit kann davon ausgegangen werden, da sich in diesem Bereich der Cer-Bedeckung, wie er in Abbildung 4.3.3.6 dargestellt ist, die (4×4) -Struktur im LEED zeigt, dass diese nur sehr dünn ist und aus nur einer Lage besteht. STM-Daten aus der Arbeitsgruppe zeigen dies ebenso. Ein charakteristisches STM-Bild nach der Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen mit Cer-Mengen von weniger als 2 Monolagen bei 700 K mit 66,5 L Sauerstoff ist in Abbildung 4.3.3.7 dargestellt.

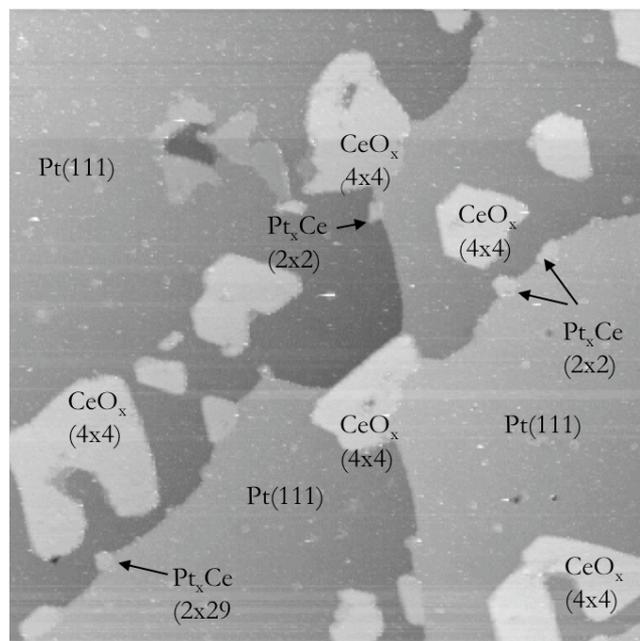


Abbildung 4.3.3.7: STM-Bild nach Legierungsoxidation bei 700 K ($65L O_2$) von Submonolagen an eingangs deponiertem Cer. ($300 \times 300\text{ nm}^2$), $U_B: +1\text{ V}$, $I: 100\text{ pA}$.

In diesem STM-Bild ist zu sehen, dass sehr große Bereiche von freien $Pt(111)$ -Oberflächen vorhanden sind. Die Ceroxide wachsen in monolagendicken flachen Filmen auf. Diese Inseln sind hellgrau dargestellt. Im LEED ist die (4×4) -Struktur zu beobachten, welches ebenso zeigt, dass sich die Gitterkonstanten der Ceroxidschicht auf die Gitterkonstante der $Pt(111)$ -Oberfläche bei diesen dünnen Schichten adaptiert. An den Stufenkanten sind in den STM-

Bildern noch Reste der Pt_xCe -Oberflächenlegierung mit (2x2)-Struktur zu sehen. Diese sind in der Abbildung mit Pfeilen bezeichnet. Das dargestellte STM-Bild soll hier nicht näher diskutiert werden, da zurzeit in der Arbeitsgruppe daran tiefere Untersuchungen von *E. BARLETTA* und *C. BREINLICH* durchgeführt werden und dies nicht Thema dieser Arbeit ist. Die erhaltenen STM-Daten stehen aber in Einklang mit der Interpretation der Daten, die mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und Methoden gemacht worden sind.

Bei den höheren Sauerstoffdosen von 66,5 L, wie in Abbildung 4.3.3.6 dargestellt, ist kein Phononensignal bei ca. 350 cm^{-1} , das auf einen Anfangsoxidationszustand zurückzuführen ist, mehr zu beobachten. Neben dem dominierenden Grenzflächenphonon sind noch weitere Phononenverluste bei 480 cm^{-1} , 550 cm^{-1} und 830 cm^{-1} zu sehen. Das Signal bei 550 cm^{-1} ist auf das Oberflächenphonon einer CeO_2 -artigen Oberfläche zurückzuführen. Somit sind wohl auf der Oberfläche zusätzlich zu der eine Monolage dicken Oxidschicht auch schon kleine Anteile an dickeren Oxiden mit CeO_2 -Struktur vorhanden. Das Phonon bei 480 cm^{-1} hingegen wird einer kleinen Menge einer hexagonal geordneten Ce_2O_3 -analogen Spezies zugeordnet, da für diese hexagonale Struktur in diesem Bereich, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, ein Phononensignal zu erwarten ist. Somit sind im Endoxidationszustand für kleine Cer-Bedeckungen von bis zu 2 Monolagen, bei denen die (4x4)-Struktur auftritt, neben der dominierenden Grenzfläche zwischen Pt und Oxid mit einer CeO_2 -analogen kubischen Struktur ebenso kleinere Anteile an dickeren CeO_2 - sowie kleinere Anteile an hexagonalen Ce_2O_3 -Spezies enthalten. Das Phononensignal bei 830 cm^{-1} wird einem Mehrfach- oder Kombinationsverlust des Grenzflächenphonons zugeschrieben.

Generell kann man zur Oxidation bei 700 K sagen, dass es nicht möglich ist, einen stöchiometrisch oxidierten CeO_2 -Oxidfilm zu erhalten. Ebenso wird für höhere Cer-Bedeckungen von mehr als 2 Monolagen zusätzlich zu den für CeO_2 charakteristischen Phononen das für eine nicht komplette und nicht gut geordnete kubische CeO_x -Spezies typische Phonon bei 350 cm^{-1} beobachtet. Nachdem nun das Oxidwachstum über den Anfangsoxidationszustand mit nachfolgender Ordnung zur grenzflächendominierten (4x4)-Struktur für kleine Cer-Bedeckungen unterhalb von 2 Monolagen beschrieben und gedeutet worden ist, kann dieses mit dem Wachstumsverhalten bei 700 K für höhere Cer-Bedeckungen von mehr als 2 Monolagen an Cer verglichen werden. Dies ist in Abbildung 4.3.3.8 dargestellt.

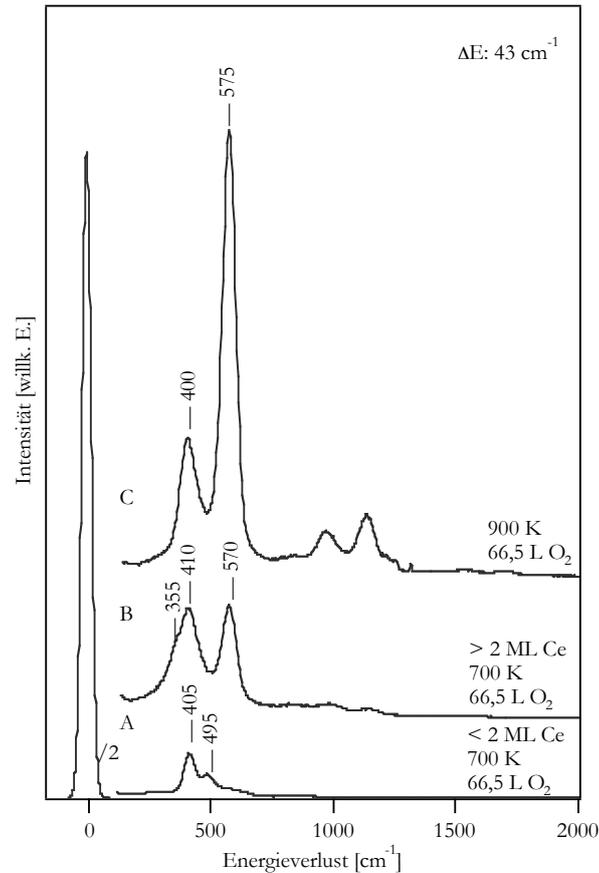


Abbildung 4.3.3.8: HREELS-Phononenspektren. Vergleich des Endoxidationszustandes (65 L O_2) in Abhängigkeit der eingangs deponierten Cer-Menge sowie der Oxidationstemperatur.

Mit steigender Sauerstoffdosis treten hier im HREELS prinzipiell dieselben Phononensignale auf, die denselben Wachstumsmechanismus über den Anfangsoxidationszustand zeigen. Unterschiedlich sind hier nur die Phononenspektren im Endoxidationszustand. In Abbildung 4.3.3.8 ist dies dargestellt und mit der Oxidation mittels 65 L Sauerstoff bei 900 K , die zu stöchiometrischen CeO_2 -Oxiden führt, verglichen. Unterhalb von 2 Monolagen dominiert, wie dargestellt, nach Oxidation mit 65 L Sauerstoff das Grenzflächenphonon bei ca. 400 cm^{-1} . Oberhalb von 2 Monolagen hingegen tritt das auf eine CeO_2 -Spezies zurückzuführende Oberflächenphonon bei 570 cm^{-1} zusätzlich ebenso stark wie das Grenzflächenphonon bei 490 cm^{-1} hervor. Desweiteren wird ebenso ein auf eine nicht komplett oxidierte CeO_x -Spezies zurückzuführendes Phononensignal bei 355 cm^{-1} beobachtet. In dem Bereich oberhalb von 2 ML an Cer tritt im LEED nach Legierungsoxidation, wie bereits dargestellt, die diffuse $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur auf, die schon auf ein schlecht strukturiertes, dickeres Ceroxid schließen ließ. Bei diesen dickeren Ceroxiden ist die Sauerstoffdiffusion gehindert, weshalb keine gut geordnete Struktur nach Oxidation bei 700 K beobachtet werden kann. Durch diese gehinderte Sauerstoffdiffusion im Oxid ist ebenso die stöchiometrische Oxidation verhindert. Ebenso kann bei diesen dickeren Ceroxid-Filmen keine (4×4) -Struktur mehr entstehen, weil es für diese dicken Ceroxid-Filme energetisch ungünstig ist, die Gitterkonstante an die $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche anzupassen.

Somit ist es bei der Oxidation der Legierungen bei 700 K nicht möglich, eine stöchiometrische, komplett geschlossene $CeO_2(111)$ -Oberfläche zu erhalten. Entweder werden geordnete Oxidfilme mit (4×4) -Struktur erhalten, die nicht komplett geschlossen sind und ebenso nicht stöchiometrisch oxidiert, weil sie nur aus Grenzflächenoxid bestehen oder es werden für hohe Cer-Bedeckungen über 2 Monolagen (zum Beispiel bei 4 Monolagen) geschlossene Oxidfilme erhalten, die aber weder stöchiometrisch oxidiert noch sehr gut strukturiert sind. Als oxidische Unterlage für modellkatalytische Studien sind diese so präparierten Filme nicht geeignet, da bei den geschlossenen Oxidfilmen bei hohen Cer-Bedeckungen keine Struktur-Reaktivitätsbeziehung aufgestellt werden kann. Wegen der schlechten Ordnung und des nicht stöchiometrischen Oxidationszustands ist es nicht möglich, bestimmte Ensemble und Oxidationsstufen des Cers verschiedenen Adsorptionsplätze der untersuchten Moleküle zuzuordnen. Eine komplette Oxidation hingegen kann, wie im Vergleich in Abbildung 4.3.3.8 dargestellt, bei der Legierungsoxidation bei 900 K erreicht werden. Das dargestellte Phononenspektrum C kann einem stöchiometrisch oxidierten CeO_2 -Film zugeordnet werden, wobei das Phononensignal bei 575 cm^{-1} auf das CeO_2 -Oberflächenphonon, das Signal bei 400 cm^{-1} auf das CeO_2 -Grenzflächenphonon sowie die weiteren Signale auf Doppel- und Kombinationsanregungen der Phononen, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, zurückzuführen sind.

Oxidation bei 900 K

Ebenso wie schon bei der Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bei 700 K kann eine Unterteilung der beobachteten Strukturen bei der Oxidation der verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen bei 900 K, wie schon im Phasendiagramm in Abbildung 4.3.3.2 zu sehen, in Cer-Bedeckungen unterhalb von 2 Monolagen an eingangs aufgedampftem Cer und oberhalb von 2 Monolagen an eingangs aufgedampftem Cer anhand der beobachteten Strukturen im LEED gemacht werden. So tritt unterhalb einer Cer-Bedeckung von 2 Monolagen als Endzustand der Oxidation eine $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur auf, wohingegen oberhalb von 2 Monolagen an Cer eine $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur auftritt. Letztere kommt ebenfalls durch einen von dem unterliegenden, um 30° rotierten Legierungssubstrat hervorgerufenen Templateffekt zustande. Die beobachteten Strukturen im LEED sind für die Oxidation der Legierungsphasen bei 900 K und 1000 K dieselben. Somit werden später bei der Beschreibung der Oxidation bei 1000 K die LEED-Strukturen nicht mehr explizit beschrieben. Unterschiede bei der Oxidation bei den verschiedenen Temperaturen (900 K oder 1000 K) ergeben sich aber im Oxidationszustand der generierten Oxide. Während bei 900 K eine komplett stöchiometrische Oxidation zu CeO_2 möglich ist, kann dies bei 1000 K nicht erreicht werden. Hier ist immer ein signifikanter Anteil an nicht stöchiometrisch oxidierten CeO_x -Spezies auf der Oberfläche vorhanden. Dies zeigt auch, dass die entstandenen Strukturen, die im LEED beobachtet werden, nicht von der Stöchiometrie abhängen, da die Gitterkonstanten der verschiedenen möglichen Ceroxide nur sehr wenig abweichen. Somit ist bei gleich bleibender Struktur ein unterschiedlicher Anteil an stöchiometrisch oxidierten und reduzierten Oxidphase möglich.

Neben den LEED-Ergebnissen werden für die Oxidation der verschiedenen Pt_xCe -Oberflächenlegierungen im Folgenden die Ergebnisse, die die Untersuchungen mittels der HREELS-Messungen sowie der CO-Titrationsmessungen ergeben haben, dargestellt.

In Abbildung 4.3.3.9 sind die verschiedenen beobachteten LEED-Strukturen in Abhängigkeit der Sauerstoffdosis bei 900 K dargestellt.

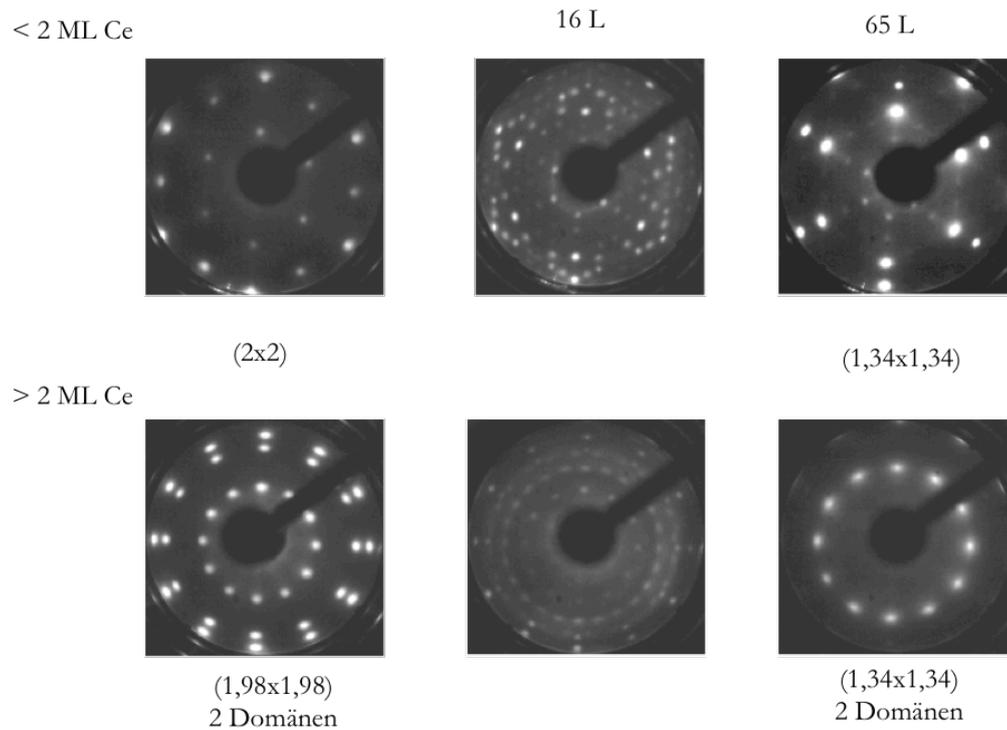


Abbildung 4.3.3.9: Im LEED beobachtete Strukturen nach Oxidation der (2x2)-Legierungsphase sowie der (1,98x1,98)+(1,98x1,98)R30°-Legierungsphase bei 900 K als charakteristische Beispiele für Cer-Bedeckungen unter und über 2 ML an auf der Oberfläche deponiertem Cer in Abhängigkeit der O_2 -Dosis (70eV).

Für Cer-Bedeckungen unterhalb von 2 Monolagen ist dies für die Oxidation der (2x2)-Legierungsphase bei einer Monolage an Cer dargestellt. Für Cer-Bedeckungen oberhalb von 2 Monolagen ist die Oxidation der (1,98x1,98)+(1,98x1,98)R30°-Legierungsphase bei ca. 3 Monolagen an Cer dargestellt. Als Endoxidationszustand wird, wie bereits im Phasendiagramm in Abbildung 4.3.3.2 dargestellt, eine (1,34x1,34)- oder eine (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Struktur in Abhängigkeit von der Bedeckung beobachtet. Bei höheren Cer-Bedeckungen, wie es für die Oxidation der (1,98x1,98)+(1,98x1,98)R30°-Struktur zu beobachten ist, ist der entstandene Oxidfilm so dick, dass keine auf das Pt-Substrat oder eine Legierung zurückzuführenden Reflexe im LEED zu beobachten sind. Für die kleinen Cer-Bedeckungen, wie für die (2x2)-Struktur dargestellt, sind zusätzlich zu den intensiven Reflexen der (1,34x1,34)-Struktur, die auf den Oxidfilm zurückzuführen sind, ebenfalls die Reflexe der Pt(111)-Unterlage noch deutlich zu erkennen. Ebenso wie für die kleinen Cer-Bedeckungen unterhalb von 2 Monolagen bei der Oxidation der Legierungen bei 700 K sind keine Reflexe, die auf eine Pt_xCe -

Legierungsunterlage schließen lassen, im LEED zu beobachten. Somit ist bei der Oxidation auch hier alles Cer aus der Oberfläche diffundiert und das Oxid wächst auf der reinen Pt(111)-Oberfläche auf. Wie die CO-Titrationsmessungen später in Abbildung 4.3.3.11 zeigen, sind auch bei Legierungen mit 3 ML Cer keine CO TDS-Signale mehr zu sehen, die auf eine Pt_xCe -Legierungsunterlage schließen lassen. Somit kann auch hier eine Oxidation des kompletten vorhandenen Cers erreicht werden. Bei der Oxidation der sehr dicken Legierungsschichten von 3 ML Cer bei 700 K sind, wie bereits beschrieben, noch sehr kleine Anteile an Legierungsoberfläche der Unterlage in den CO TDS-Spektren zu erkennen. Wie in den in Abbildung 4.3.3.9 dargestellten LEED-Bildern im Übergangsbereich der Oxidation für eine Sauerstoffdosis von 16,5 L zu sehen, sind auch in diesem Fall, wie es auch schon bei der Oxidation der Legierungen bei 700 K der Fall war, sehr komplizierte Strukturen im LEED zu beobachten. Auch hier ist dies auf eine Überlagerung der LEED-Bilder der Legierungsphasen, die oxidiert wurden, mit den Strukturen der generierten Oxidfilme zurückzuführen. Die Überlagerung der (2x2)-Legierungsstruktur mit der (1,34x1,34)-Oxidstruktur führt, wie in Abbildung 4.3.3.9 (16,5 L Sauerstoff) zu sehen, zu auf Doppelbeugung zurückzuführende Reflexen im LEED, die das komplizierte LEED-Bild hervorrufen. Durch Linearkombination der Reflexe der (1,34x1,34)-Struktur mit den Reflexen der (2x2)-Struktur wird das dargestellte LEED-Bild generiert. Die Reflexe des Oxids sind bei einer Dosis von 16,5 L Sauerstoff im Falle der Oxidation bei 900 K intensiver als die Reflexe der Pt_xCe -Legierungsphase, was zeigt, dass ein höherer Anteil Oxidoberfläche als Legierungsoberfläche auf der Oberfläche vorhanden ist. Im Vergleich zur Oxidation bei 700 K, wo die beiden Strukturen von Legierung und Oxid im LEED ungefähr gleich intensiv waren, zeigt dies, dass eine Oxidation bei 900 K schneller vonstatten geht als die Oxidation bei 700 K, da wohl die Energie der Diffusionsbarriere des Cers in den Pt_xCe -Legierungen hier weit überschritten werden kann. Ebenso kann das beobachtete LEED-Bild der Oxidation von der Legierungsoberfläche oberhalb einer Cer-Bedeckung von 2 Monolagen als Überlagerung der Oxid und der Legierungs-LEED-Strukturen gedeutet werden. Hier ist die Überlagerung der (1,98x1,98)+(1,98x1,98)R30°-Struktur der 3 Monolagen Cer enthaltenden Legierung mit der (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Struktur des Ceroxid-Films durch Oxidation mit 16,5 L Sauerstoff dargestellt. Diese Überlagerung der LEED-Bilder und das Auftreten von Doppelbeugungsreflexen zeigt ebenso bei der Oxidation der Legierungen bei 900 K auftretendes Inselwachstum der Oxide. Ebenso lassen die TDS-Daten, wie sie in Abbildung 4.3.3.11 später für den Übergangsbereich der Oxidation der Legierungen mit 16 L Sauerstoff dargestellt sind, diesen Schluss zu. Bei Oxidation der Legierungen bei 900 K wird eine stöchiometrische Oxidation zu CeO_2 erreicht, wie die HREELS-Messungen zeigen. In Abbildung 4.3.3.10 ist eine charakteristische HREELS-Serie der Oxidation der Oberflächenlegierungen, in diesem Fall der (2x2)+(1,98x1,98)R30°-Struktur, für eine Cer-Bedeckung von ca. 1,5 Monolagen dargestellt.

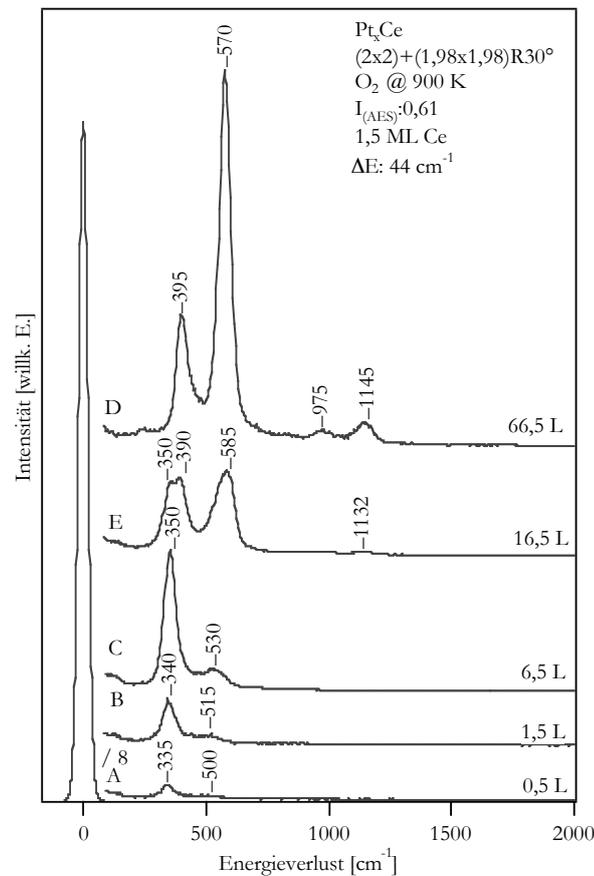


Abbildung 4.3.3.10: HREELS-Phononenspektrum der Legierungsoxidation bei 900 K in Abhängigkeit der O_2 -Dosis.

Prinzipiell können bei der Oxidation bei 900 K die HREELS-Spektren in Abhängigkeit der zugrunde liegenden Legierungsphase oder Cer-Menge nicht unterschieden werden. Sowohl für Cer-Bedeckungen unterhalb von 2 Monolagen als auch für Cer-Bedeckungen oberhalb von 2 Monolagen wird dasselbe, für stöchiometrisches CeO_2 -typische, Phononenspektrum erhalten. Das Intensitätsverhältnis des Grenzflächenphonons bei ca. 400 cm^{-1} zum Oberflächenphonon bei ca. 570 cm^{-1} variiert leicht in Abhängigkeit von der Dicke der generierten Oxidfilme. Mit dicker werdendem CeO_2 -Film nimmt das Grenzflächenphonon an Intensität ab. Trotzdem dominiert das Oberflächenphonon schon bei sehr kleinen Cer-Bedeckungen unterhalb der Monolagenbedeckung. Das zeigt, wie auch die auftretende $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur, dass schon bei sehr kleinen Cer-Bedeckungen wohl eine Clusterbildung einsetzt und deshalb im Verhältnis zur Ceroxid-Pt-Grenzfläche sehr dicke Oxidcluster entstehen. Bei dieser Oxidationstemperatur herrscht also thermodynamisches Gleichgewicht. Diese dicken Oxidcluster können aufgrund ihrer Dicke die Gitterkonstante nicht mehr an die Pt(111)-Oberfläche anpassen, da dies energetisch ungünstig ist. Somit wird hier keine (4×4) -Struktur, sondern eine $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur beobachtet. Im Gegensatz zur Oxidation bei 700 K wird bei der Oxidation der Pt_xCe -Legierungen bei 900 K in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung kein unterschiedliches Phononenspektrum für den Endzustand der Oxidation festgestellt. Sowohl die $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur, die bei Bedeckungen unterhalb von 2 Monolagen auftritt, als auch die

$(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur, die bei Cer-Bedeckungen oberhalb von 2 Monolagen auftritt, zeigen dieselben der CeO_2 -Stöchiometrie zuzuordnenden Phononenspektren. Deshalb ist in Abbildung 4.3.3.10 nur eine HREELS-Serie einer charakteristischen Bedeckung, in diesem Fall von 1,5 Monolagen, an Cer dargestellt.

Die Oxidation der Pt_xCe -Legierungen bei 900 K verläuft wieder über denselben Anfangsoxidationszustand wie er für Ceroxide charakteristisch ist und bereits beschrieben wurde. Hierfür ist das Phonon bei ca. 350 cm^{-1} charakteristisch. Mit steigender Sauerstoffdosis, wie in Abbildung 4.3.3.10 dargestellt, verschiebt sich dieses Phonon leicht zu höheren Energien von 335 cm^{-1} bei 0,5 L über 340 cm^{-1} bei 1,5 L hin zu 350 cm^{-1} bei 6,5 L Sauerstoff. Dies ist auf einen Ordnungs- und Agglomerationsprozess zurückzuführen. Das für den Anfangsoxidationszustand charakteristische Phonon dominiert das Phononenspektrum deutlich. Ebenso ist auch für die kleinen Sauerstoffdosen bis zu 6,5 L ein weiteres, sehr wenig intensives Phononensignal bei 500 cm^{-1} zu beobachten, das von 0,5 L bis 6,5 L Sauerstoff von 500 cm^{-1} bis 530 cm^{-1} verschiebt. Dieses wird oft auch bei einem Anfangsoxidationszustand beobachtet und zeigt an, dass auch schon Teile des Oxids nicht direkt an der Oberfläche entstehen, sondern sich auch schon für kleinere Sauerstoffdosen dickere Oxidagglomerate bilden. Dieses Phonon ist eben ein oberflächen- CeO_2 -artiges Phonon. Für stöchiometrisch oxidierte CeO_2 -Filme wird dies bei 570 cm^{-1} beobachtet. Somit kann man auch sagen, dass das Phonon bei 350 cm^{-1} , das für einen Anfangsoxidationszustand typisch ist, ein grenzflächenartiges Phonon ist, welches idealerweise bei ca. 400 cm^{-1} für stöchiometrische CeO_2 -Filme beobachtet wird. Es ist aber auch nicht verwunderlich, dass dieses typische Anfangsoxidationszustands-Phonon eine Art Grenzflächenphonon ist, da der Anfangsoxidationszustand sicher über eine Ceroxid-Spezies, die direkt auf der Oberfläche liegt, geschieht. Erst bei einer Sauerstoffdosis von 16,5 L treten die für eine stöchiometrische CeO_2 -Phase typischen Phononensignale bei 390 cm^{-1} und 585 cm^{-1} auf. Diese sind auf das Grenzflächen- und das Oberflächenphonon der CeO_2 -Phase zurückzuführen. Diese beiden Phononen verschieben mit höherer Sauerstoffdosis, wie es für die Sauerstoffdosis von 66,5 L dargestellt ist, zu höheren (Grenzflächenphonon) beziehungsweise tieferen Energien (Oberflächenphonon) von 390 cm^{-1} auf 395 cm^{-1} beziehungsweise 585 cm^{-1} zu 570 cm^{-1} . Bei Oxidation mit 66,5 L an Sauerstoff bei 900 K ist der Endzustand der Oxidation erreicht und es werden im HREELS-Spektrum (D, Abbildung 4.3.3.10) nur noch die charakteristischen CeO_2 -Phononen bei 395 cm^{-1} und 570 cm^{-1} beobachtet. Die weiteren, bei höheren Energien auftretenden Verlustsignale bei 975 cm^{-1} und 1145 cm^{-1} werden Doppel-, Kombinations- und Mehrfachverlusten der Phononensignale zugeordnet. Ihre genaue Zuordnung kann in Kapitel 3.2 gefunden werden. Nach Oxidation mit 16,5 L Sauerstoff kann noch keine vollständige Oxidation erreicht werden, wie das HREELS-Spektrum 4.3.3.10 E zeigt. Zusätzlich zu den für CeO_2 -typischen Signalen bei 390 cm^{-1} und 585 cm^{-1} wird das für den Anfangsoxidationszustand typische Signal bei 350 cm^{-1} beobachtet. Somit ist bei dieser Menge an adsorbiertem Sauerstoff immer noch eine nicht komplett stöchiometrische CeO_x -Spezies auf der Oberfläche vorhanden. So zeigen die LEED- und auch die HREELS-Daten, dass bei einer Oxidation der verschiedenen Pt_xCe -Oberflächenlegierungen bei 900 K eine stöchiometrische Oxidation zu CeO_2 erreicht werden kann, und dass sowohl für Cer-Bedeckungen unterhalb von 2 Monolagen als auch für Cer-Bedeckungen oberhalb von 2 Monolagen eine geordnete Struktur

im LEED zu beobachten ist. Da für die modellkatalytischen Studien geschlossene $CeO_2(111)$ -Oberflächen benötigt werden, sind an diesen Oxidfilmen ebenso CO-Titrationsmessungen durchgeführt worden. Mit diesen CO-Titrations-TDS-Untersuchungen ist sowohl die Geschlossenheit des Oxids im Endoxidationszustand untersucht worden als auch eine Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung bei den verschiedenen Sauerstoff-Dosierungen. Die CO TDS-Daten sind in Abbildung 4.3.3.11 dargestellt.

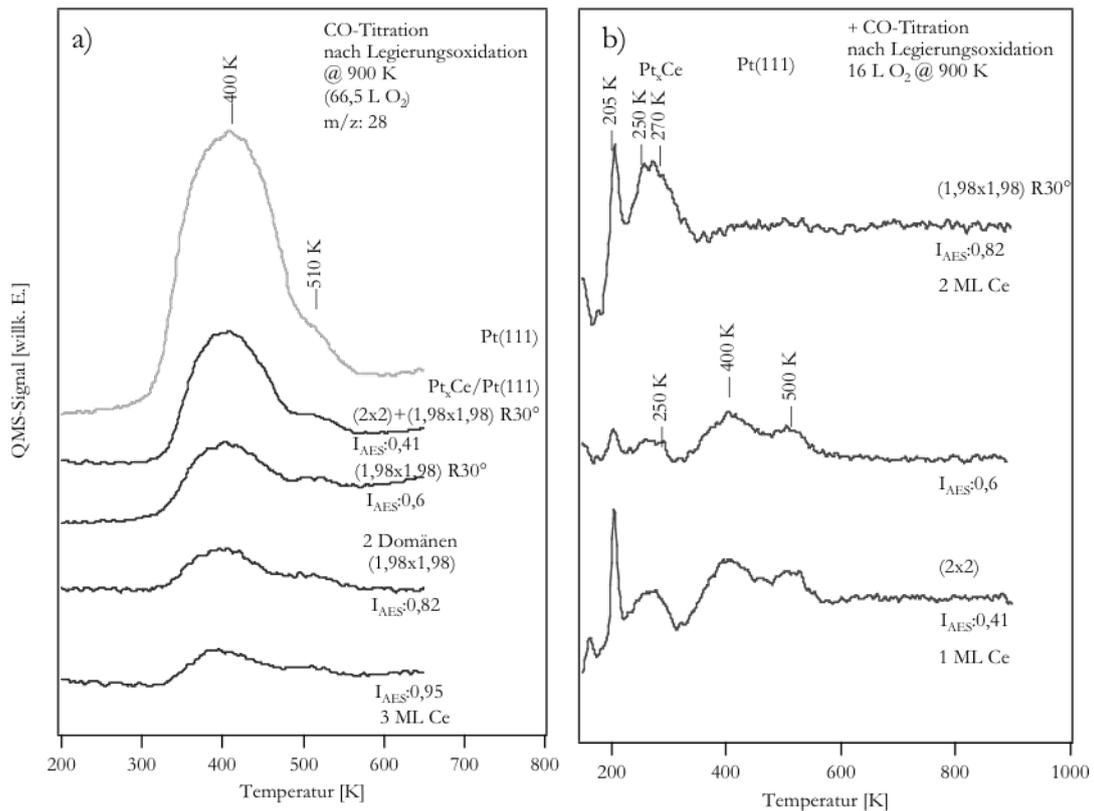


Abbildung 4.3.3.11: CO-Titration nach Oxidation der Legierungen bei 900 K in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung für den Endoxidationszustand (links) (65 L O₂) sowie 15 L O₂-Dosis (rechts).

In 4.3.3.11a sind die CO-Titrationsmessungen des Endoxidationszustands nach Oxidation mit 65,5 L Sauerstoff dargestellt, wohingegen in 4.3.3.11b CO-Titrationsmessungen für die verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen nach einer Sauerstoffdosis von 16,5 L, also einem Zwischenoxidationszustand dargestellt sind. Abbildung 4.3.3.11b entspricht den Oberflächenzuständen, wo die Überlagerung der LEED-Bilder der Oxide und der Legierungsphasen auftreten (4.3.3.9). Nach intensiver Oxidation mit 65 L Sauerstoff sind auf der Oberfläche zusätzlich zu den Ceroxiden nur noch freie Pt-Flächen vorhanden, wie die TDS-Daten zeigen. Es wurde alles in den Legierungen enthaltene Cer zu den Ceroxiden oxidiert. Nach Oxidation mit 16,5 L Sauerstoff sind bei den dickeren Pt_xCe -Legierungsphasen mit mehr als 2 Monolagen an Cer keine, auf freie Pt-Flächen zurückzuführenden Signale im Bereich von 400 K bis 500 K zu beobachten. Somit reichen 16,5 L an Sauerstoff nicht aus, um das Cer auch aus tieferen Lagen zu oxidieren. Nach Oxidation der (1,98x1,98)R30°-Legierungsphase mit 16,5 L Sauerstoff ist im TDS ein CO TDS-Signal zu sehen, das eine Überlagerung einer rotierten und

unrotierten Struktur zeigt. Somit scheint bei der Oxidation der Legierungen zusätzlich zu der anfangs nur vorhandenen rotierten Struktur auch eine nicht rotierte (2x2)-Legierungsphase entstanden zu sein. Für niedrigere Cer-Bedeckungen, auch im Bereich der (2x2)-Legierungsstruktur, also für dünnere Legierungsphasen, tritt schon nach Oxidation mit 16,5 L Sauerstoff ein auf freie Platinflächen zurückzuführendes CO-Signal im TDS auf, wie es für AES-Intensitätsverhältnisse von 0,6 und 0,41 in Abbildung 4.3.3.11b dargestellt ist. Während der Oxidation, wie das CO-Desorptionssignal bei 500 K anzeigt, tritt eine starke Aufräumung der Oberfläche ein, so dass eine Pt(111)-Oberfläche mit vielen Stufenkanten entsteht. Das CO-Desorptionssignal bei 500 K, welches auf CO-Desorption von Stufenkanten zurückzuführen ist, tritt in den CO TDS-Spektren sehr stark hervor. Zusätzlich zu den freien, reinen Platinflächen sind aber auch freie Pt_xCe -Legierungsflächen auf der Oberfläche vorhanden. Dies zeigt, dass nach 16,5 L Sauerstoff-Adsorption ebenso kein komplett geschlossener Oxidfilm generiert werden kann. Ebenso wird aber, wie die CO-Titrationsmessungen zeigen, auch für den Endoxidationszustand kein komplett geschlossener Oxidfilm auf der Pt(111)-Oberfläche erreicht, wie es in Abbildung 4.3.3.19a zu sehen ist. Hier ist ebenso zum Vergleich das CO TDS-Signal von der freien Pt(111)-Oberfläche (hellgrau) dargestellt. Die Fläche des CO-Desorptionssignals bei 400 K (und 500 K) nimmt stark ab, wobei aber selbst bei einer Cer-Bedeckung von 3 Monolagen kein komplett geschlossener Oxidfilm erreicht werden kann. Bei der Oxidation der Legierungsphasen mit derselben Cer-Menge bei 700 K hingegen kann ein geschlossener Oxidfilm erreicht werden. Dies zeigt, dass ein geschlossener Oxidfilm selbst bei solch hohen Cer-Bedeckungen von 3 Monolagen nicht erreicht werden kann. So können die Pt_xCe -Legierungsphasen zwar bei 900 K stöchiometrisch zu CeO_2 oxidiert werden und es treten im LEED wohl geordnete Strukturen auf, aber die für modellkatalytische Studien wichtige Voraussetzung einer komplett geschlossenen $CeO_2(111)$ -Oberfläche kann nicht erreicht werden. Dies liegt daran, dass bei 900 K eine thermodynamisch günstige Clusterbildung der Ceroxide geschieht, weil die Gitterkonstanten der Ceroxide und der Pt(111)-Oberfläche nicht gut übereinstimmen. Wie die LEED-Bilder zeigen, wird auch keine auf die Pt(111)-Oberfläche adaptierte (4x4)-Struktur beobachtet, sondern eine (1,34x1,34)-Struktur, weil dickere Ceroxide eine Adaption an die Pt(111)-Oberfläche aus energetischen Gründen nicht zulassen. So wird auch selbst für sehr kleine Cer-Bedeckungen bei der Legierungsoxidation, wie die HREELS-Daten in dieser Arbeit gezeigt haben, eine Clusterbildung beobachtet. Durch diese Clusterbildung, die auch bei hohen Cer-Bedeckungen von 3 Monolagen eintritt, ist es nicht möglich, geschlossene Oxidfilme bei der Oxidation der Legierungen bei 900 K herzustellen. Wie sich später zeigt, ist aber die Methode der Legierungsoxidation bei 900 K die einzige Methode, die zu gut strukturierten und stöchiometrischen $CeO_2(111)$ -Oberflächen führen kann (Bei der reaktiven Verdampfung von Cer in Sauerstoffatmosphäre wird auch das Cer im Verdampfer oxidiert und ist für weitere Messungen mit metallischem Cer nicht weiter zu gebrauchen; die Oxidation von Cerfilmen bei niedrigen Temperaturen liefert keine stöchiometrischen Oxidfilme. Würden die metallischen Cerfilme bei höheren Temperaturen oxidiert tritt eine Legierungsbildung simultan ein, so dass dieses dasselbe wäre, wie die Oxidation der Pt_xCe -Legierungen). Somit wird dann aufbauend auf der Legierungsoxidations-Methode in Kapitel 4.3.4 beschrieben, wie es möglich ist, auf Grundlage der Oxidation der Cer-Legierungen bei 900

K eine geschlossene stöchiometrische und geordnete $CeO_2(111)$ -Oberfläche auf dem Pt-Substrat herzustellen. Hierzu werden weitere Male Cer auf der Oberfläche deponiert und in Sauerstoffatmosphäre bei 900 K oxidiert; so können gut geordnete stöchiometrisch oxidierte und geschlossene $CeO_2(111)$ -Oberflächen erhalten werden, wie in Kapitel 4.3.4 detailliert beschrieben.

Oxidation bei 1000 K

Im folgenden Teil wird nun die Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bei 1000 K eingehend beschrieben und charakterisiert. Ebenso wie bei der Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bei 900 K werden hier in Abhängigkeit der Bedeckung für Cer-Bedeckungen kleiner als 2 Monolagen die $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur und für Cer-Bedeckungen größer als 2 Monolagen die $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur beobachtet. Unterschiedlich zu der Oxidation bei 900 K ist aber der Endoxidationszustand der bei 1000 K präparierten Oxidfilme. Während nach Oxidation bei 900 K eine stöchiometrische Oxidation möglich ist, kann diese, wie später gezeigt, bei der Oxidation bei 1000 K nicht erreicht werden. Die CO-Titrationsmessungen sowohl für den Endoxidationszustand zur Bestimmung der Menge an nicht mit Oxid bedeckter Oberfläche als auch CO-TDS-Messungen nach verschiedenen Sauerstoffdosen zeigen im Allgemeinen dieselben Ergebnisse wie für die Oxidation bei 900 K und sind deshalb hier nicht weiter beschrieben. Es findet ebenso ein Inselwachstum der Oxide statt und nach Adsorption von 16,5 L Sauerstoff werden ebenfalls in Abhängigkeit der Legierungsdicke beziehungsweise der Cer-Menge auf der Oberfläche zusätzlich zu den Oxidfilmen noch Anteile an Legierungsoberflächen und reiner Platinoberfläche gefunden.

In Abbildung 4.3.3.12 sind für die Oxidation bei 1000 K nur die CO-TDS-Kurven der Titrationsmessungen für den Endzustand der Oxidation nach Adsorption von 65 L Sauerstoff dargestellt.

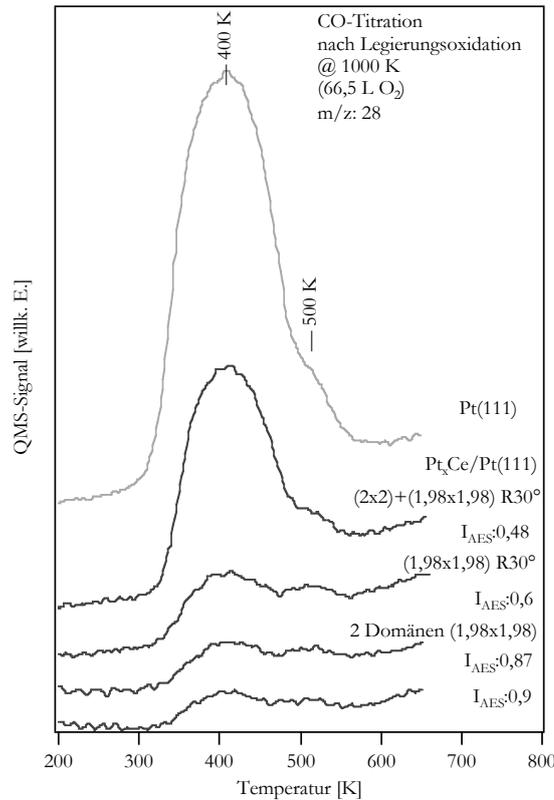


Abbildung 4.3.3.12: CO-Titration nach Oxidation der Legierungen bei 1000 K in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung für den Endoxidationszustand (65 L O₂).

Ebenso wie für die Oxidation bei 900 K werden für den Endoxidationszustand auf der Oberfläche nur reine Platinbereiche und keine Reste von Pt_xCe -Legierungsflächen gefunden. Es treten im TDS-Spektrum die für die Pt-Oberfläche typischen Desorptionssignale bei 400 K und 500 K auf, wobei ersteres auf die Desorption von der reinen Pt(111)-Oberfläche zurückzuführen ist und letzteres auf die Desorption von Platin-Stufenkanten und Defekten. Die TDS-Daten zeigen, dass nach Oxidation der $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98) R30^\circ$ -Legierungsphase, also von Cer-Mengen von 1-2 Monolagen, die generierten Oxide noch sehr offen sind und ein im Vergleich zur reinen Platinoberfläche noch sehr großer Bereich von ca. 50 % nicht mit dem generierten Oxidfilmen bedeckt ist. Bei Cer-Mengen über 2 Monolagen bis hin zu 3 Monolagen ist die Fläche des auf freie Platinflächen zurückzuführenden Desorptionssignals bei 400 K und 500 K stark gesunken, was zeigt, dass es nur noch wenige freie Stellen auf der Platinoberfläche gibt. Es zeigt aber auch, dass selbst für die hohen Cer-Bedeckungen von 3 und 4 Monolagen keine vollständig geschlossenen Ceroxid-Filme hergestellt werden können. Auch nach der Oxidation bei 1000 K wie ebenfalls bei 900 K findet wohl eine thermodynamisch günstige Clusterbildung der Oxide statt und es können keine dünnen Ceroxid-Oberflächen hergestellt werden. Es wird hier auch die hierfür typische $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur beobachtet und keine (4×4) -Struktur, die eine Adaption der Oxid-Gitterparameter an die Pt(111)-Oberfläche anzeigt. So ist neben den im LEED beobachteten Strukturen auch die Morphologie der Oxidfilme bei 1000 K im Vergleich zur Oxidation bei 900 K dieselbe. Die HREELS-Daten in Abbildung 4.3.3.13

zeigen aber, dass die Ceroxide selbst im Endoxidationszustand nicht komplett stöchiometrisch oxidiert sind. Zusätzlich zum für die stöchiometrischen Ceroxide typischen Grenzflächenphonon bei 400 cm^{-1} und dem Oberflächenphonon bei 580 cm^{-1} wird ein für nicht komplett stöchiometrisch oxidierte Ceroxide charakteristisches Phonon bei 350 cm^{-1} beobachtet. Die komplette HREELS-Serie der Oxidation in Abhängigkeit der Sauerstoffdosis ist in Abbildung 4.3.3.13 dargestellt. Beispielhaft ist hier die Oxidation der $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ Legierung dargestellt.

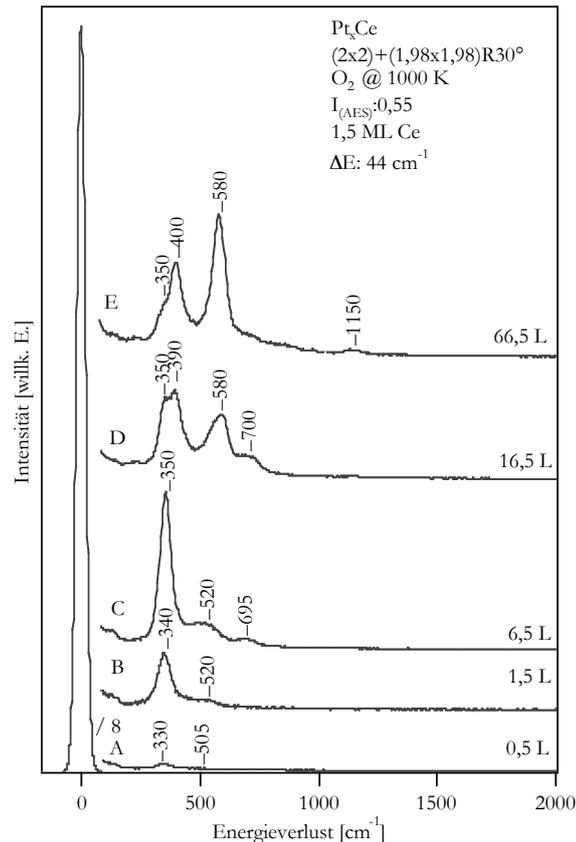


Abbildung 4.3.3.13: HREELS-Phononenspektrum der Legierungsoxidation bei 1000 K in Abhängigkeit der O_2 -Dosis.

Der Endzustand der Oxidation bei 1000 K ist aber dennoch abhängig von der Menge an deponiertem Cer. Dies wird aber später in 4.3.3.15 dargestellt. Für kleinere Cer-Mengen (< 1 Monolage) wird der größte Teil des Oxids nicht komplett oxidiert, da die bei hohen Temperaturen bevorzugte Legierungsbildung an der Pt/CeO_x -Grenzfläche der Oxidation entgegenwirkt, und das Phonon bei 350 cm^{-1} ist dominierend, während für höhere Cer-Bedeckungen der meiste Teil stöchiometrisch zu CeO_2 oxidiert wird, weil die Legierungsbildung bei dickeren Ceroxiden wegen des verhältnismäßig kleinen Anteils an Pt/CeO_x -Grenzfläche nicht so eine dominierende Rolle spielt. Deshalb sind, wie in Abbildung 4.3.3.13. zu sehen, die auf die CeO_2 -Spezies zurückzuführenden Signale der Oberflächen- und Grenzflächenphononen bei 580 cm^{-1} und 400 cm^{-1} dominierend. Das auf eine reduzierte CeO_x -Spezies zurückzuführende Signal ist nur als schwache Schulter ausgeprägt. Das zeigt, dass die erschwerte

Oxidation der Legierungen auf die energetische Stabilität der Legierungen zurückzuführen ist. Deshalb ist es bei den erhöhten Temperaturen sehr schwierig, sehr kleine Mengen an Cer zu oxidieren. Ebenso wie bei der Oxidation der Legierungen bei 700 K und 900 K verläuft die Oxidation der Legierungen bei 1000 K über denselben charakteristischen Anfangsoxidationszustand, wie es in Abbildung 4.3.3.13 zu sehen ist. Nach einer Sauerstoffdosis von 0,5 L bis zu 6 L wird in den HREELS-Spektren A-C ein dominierendes Phonon bei 330 cm^{-1} - 350 cm^{-1} beobachtet. Die Verschiebung zu höheren Energien mit steigender Bedeckung ist auf Ordnungs- und Wachstumseffekte zurückzuführen. Ebenso werden für diese niedrigen Sauerstoffdosen auch im höherenergetischen Bereich schwache Verlustsignale bei 505 cm^{-1} bis 520 cm^{-1} beobachtet. Diese auf oberflächenartige Phononen zurückzuführenden Signale zeigen an, dass das Wachstum schon in einer kubischen CeO_2 -ähnlichen Struktur vonstatten geht. Die Phononensignale bei höheren Energien, wie sie zum Beispiel in Spektrum C bei 695 cm^{-1} zu sehen sind, sind auf Mehrfachverluste zurückzuführen. Erst nach Oxidation mit 16,5 L Sauerstoff treten die für stöchiometrisches CeO_2 charakteristischen Phononensignale auf. Das Grenzflächenphonon bei 390 cm^{-1} hat fast dieselbe Intensität wie das auf eine reduzierte Ceroxid-Spezies zurückzuführende Phononensignal bei 350 cm^{-1} . Das Oberflächenphonon bei 580 cm^{-1} hat eine noch kleinere Intensität als das Grenzflächenphonon, was auch die geringe Dicke der entstandenen Oxidfilme zeigt. Nach einer Sauerstoffdosis von 66,5 L bei 1000 K ist der Endzustand der Oxidation erreicht. In diesem Fall wird für 1,5 Monolagen an Cer eine $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur im LEED beobachtet. Neben den für stöchiometrisches CeO_2 charakteristischen Phononen wird aber immer noch ein Anteil an nicht stöchiometrisch oxidierten Ceroxid-Spezies auf der Oberfläche beobachtet. So bilden sich bei der Legierungsoxidation bei 1000 K zwar im LEED dieselben Strukturen und die Filme sind ebenso wie die Filme der Oxidation bei 900 K selbst für hohe Cer-Bedeckungen nicht vollständig geschlossen, aber es ist bei einer Oxidation bei 1000 K keine vollständige Oxidation zu stöchiometrischem CeO_2 möglich. Dies ist auf zwei unterschiedliche Effekte zurückzuführen. Es hat sich gezeigt, dass auch für einkristalline CeO_2 -Oberflächen nach Erhitzen auf Temperaturen von 1000 - 1100 K Sauerstoffdefizite an den Oberflächen auftreten. Somit ist also eine Reduktion der Ceroxide bei erhöhten Temperaturen günstig und es entstehen unter Sauerstoffdesorption reduzierte Oxidfilme. Zum einen kann dies ein Grund sein, dass eine komplette Oxidation bei 1000 K nicht möglich ist. Ein weiterer Grund, der bei den dünnen Ceroxid-Filmen auf der Pt(111)-Oberfläche eine bedeutende Rolle spielt, ist die stark energetisch günstige Legierungsbildung. Somit ist es für den Sauerstoff bei 1000 K nur schwer möglich, die Pt_xCe -Legierungsphasen zu oxidieren, da die Legierungsphasen selber bei erhöhten Temperaturen stabiler als das entstandene Oxid sind. Ebenso können bei Erhitzen der Oxide im UHV auf erhöhte Temperaturen oberhalb von 1000 K, zum Beispiel auf 1150 K, wie ebenso durchgeführte, aber in dieser Arbeit nicht beschriebene Messungen zeigen, eine Reduktion der Oxidfilme und eine Entstehung der Pt_xCe -Legierungen auftreten. Dass es nicht möglich ist, diese Pt_xCe -Legierungen bei 1000 K stöchiometrisch zu CeO_2 zu oxidieren, wird somit vornehmlich auf die stark begünstigte Legierungsbildung zurückgeführt und mit dem Begriff *realloying Effekt* beschrieben. Dass keine stöchiometrische Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen zu CeO_2 möglich ist, zeigen auch schon die STM- und XPS-Studien von BERNER, der ebenfalls

die Oxidation bei dieser Temperatur untersuchte [01Ber1], [02Ber1]. Im Gegensatz zu diesen kann in dieser Arbeit aber gezeigt werden, dass die nicht stöchiometrische Oxidation kein Problem der Ceroxide an sich ist, sondern nur sehr diffizil von der Temperatur abhängt. So kann für 700 K, wie gezeigt wurde, keine stöchiometrische Oxidation erreicht werden, weil das Oxidationspotential des Sauerstoffs nur gerade ausreicht, um die Legierungen zu oxidieren. Eine Ordnung der Oxide und eine stöchiometrische Oxidation aber ist bei 700 K nicht möglich. Bei 1000 K ist ebenso keine stöchiometrische Oxidation möglich, da die Legierungsbildung begünstigt wird und es auch energetisch günstig ist, Sauerstoffdefekte auszubilden. So ist die Temperatur von 900 K die einzig geeignete Temperatur, bei der eine stöchiometrische Oxidation möglich ist.

Vergleich der Oxidation der Pt_xCe -Legierungen bei verschiedenen Temperaturen

Im letzten Teil des Kapitels 4.3.3 werden nun die erhaltenen Oxidfilme bei den unterschiedlichen Oxidationstemperaturen von 700 K, 900 K und 1000 K in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung verglichen. Generell, wie schon im Phasendiagramm in Abbildung 4.3.3.2 gezeigt ist, kann eine Unterteilung in zwei verschiedene Bedeckungsbereiche an eingangs aufgebrachtem Cer von unterhalb 2 Monolagen und von oberhalb 2 Monolagen gemacht werden. Unterhalb von 2 Monolagen sind alle erhaltenen Oxidfilme, wie auch zusammenfassend die CO-Titrationsmessungen der bei verschiedenen Oxidationstemperaturen hergestellten Oxidfilme zeigen, nicht komplett geschlossen. Hier ist noch ein bedeutender Anteil an freien Platinflächen vorhanden. Diese Filme zeigen in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur eine (4x4)- (700 K) oder eine (1,34x1,34)-Struktur (1000 K). Das Auftreten dieser unterschiedlichen Strukturen zeigt, dass bei erhöhten Temperaturen eine thermodynamisch bevorzugte Clusterbildung eintritt. Während es den sehr dünnen und glatten, bei 700 K Oxidationstemperatur hergestellten Filmen noch möglich ist, sich aufgrund ihrer Dünne auf die Pt(111)-Oberfläche zu adaptieren und somit eine (4x4)-Struktur entsteht, ist es für dickere Oxide und auch für Cluster mit einer nur kleinen Auflagefläche auf dem Pt-Substrat im Verhältnis zum Volumen nicht mehr möglich, sich der Pt(111)-Oberfläche in den Gitterparametern anzupassen. Deshalb wird eine (1,34x1,34)-Struktur beobachtet. Es wird davon ausgegangen, obwohl für dickere Ceroxid-Filme keine Eichung der LEED-Bilder durchgeführt worden ist, dass es einen fließenden Übergang zur erwarteten (1,38x1,38)- oder (1,4x1,4)-Struktur in Abhängigkeit des zugrunde liegenden Volumenoxides gibt. Für höhere Cer-Bedeckungen oberhalb von 2 Monolagen werden im LEED andere Strukturen beobachtet. Im Allgemeinen wird eine (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Struktur beobachtet. Nach Oxidation bei 700 K ist diese Struktur im LEED nur sehr diffus, was auf eine schlechte Ordnung aufgrund von schlechter Sauerstoffmobilität zurückzuführen ist. Bei 900 K und 1000 K hingegen wird diese Struktur mit sehr scharfen LEED-Reflexen beobachtet. Somit ist aufgrund der erhöhten Sauerstoffmobilität eine Umordnung zu geordneten (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Strukturen möglich. Die 2 auftretenden um 30° rotierten Domänen treten aufgrund eines Templateffekts der Oberfläche auf. Da die dickeren Legierungen ebenfalls ein rotiertes Pt-Kagoménetz als

Strukturelement enthalten, richtet sich das generierte Oxid ebenfalls auch an dieser Struktur aus. Ansonsten sind die beobachteten, verschiedenen Ceroxide nicht für eine einzelne Pt_xCe -Legierungsphase charakteristisch, sondern prinzipiell nur abhängig von der Menge an aufgedampftem Cer beziehungsweise der Legierungsdicke, d.h. dem Cer-Reservoir der Pt_xCe -Legierungsphasen. In Abbildung 4.3.3.14 sind die verschiedenen CO-Desorptionsspektren der CO-Titration des Endzustands der Oxidation bei verschiedenen Temperaturen jeweils für Cer-Bedeckungen unterhalb und oberhalb von 2 Monolagen angegeben, wie es aus den Verhältnissen der AES-Intensitäten von Ce(83eV)/Pt(64eV) (I_{AES}), die mittels der in Kapitel 4.1 beschriebenen Kalibration gewonnen wurden, dargestellt.

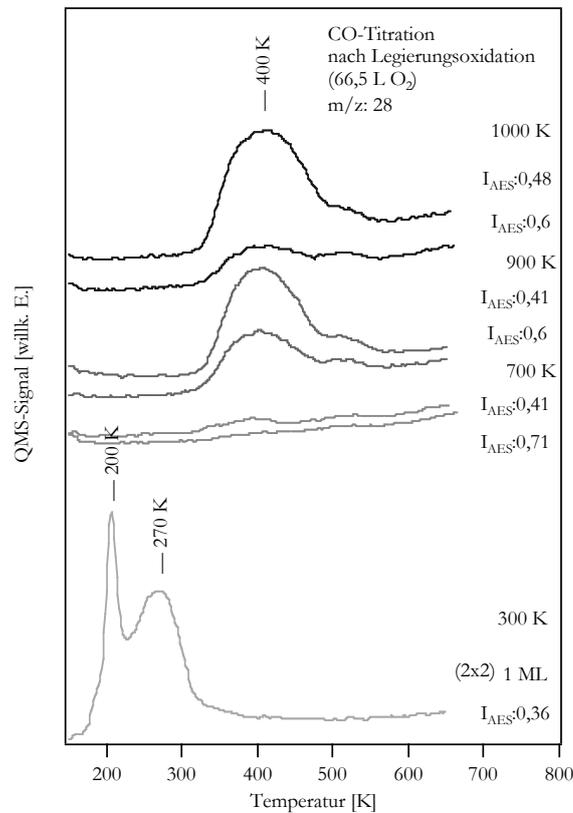


Abbildung 4.3.3.14: Vergleich der CO-Titration nach Oxidation der Legierungen bei verschiedenen Temperaturen.

Ebenso ist zu sehen, dass sich das CO-Desorptionsspektrum nach Oxidation bei 300 K nicht von dem der reinen (2x2)- Pt_xCe -Legierungsphase unterscheidet. Dies zeigt, dass unterhalb von Temperaturen von 600 K keine Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen möglich ist. Das CO-Desorptionssignal nach Oxidation bei 700 K ist im Vergleich zum beobachteten CO-Desorptionssignal nach Oxidation bei 900 K und 1000 K selbst für niedrige Cer-Bedeckungen ($I_{AES}: 0,41 = \text{ca. } 1 \text{ ML}$) nicht sehr stark. Dies suggeriert eine selbst bei diesen kleinen Cer-Bedeckungen mehr geschlossene Oberfläche. Da aber ebenfalls ein Teil des CO, wie bereits diskutiert, durch Sauerstoff, der auf der verbleibenden Pt-Oberfläche adsorbiert ist, zu CO_2 oxidiert wird, kann man davon ausgehen, dass bei Cer-Bedeckungen unterhalb von 2

Monolagen ebenfalls nach Oxidation bei 700 K noch eine große Anzahl an freien Platinflächen auf der Oberfläche vorhanden ist. Nach Oxidation bei 900 K und 1000 K ist das CO-Desorptionssignal von den reinen Pt-Oberflächenregionen sehr stark ausgeprägt und zeigt die offene Oberfläche, die durch die Clusterbildung und Agglomeration des Ceroxids entsteht. Die Oberfläche scheint bei direktem Vergleich der CO-Desorptionsspektren nach 900 K und 1000 K Oxidation ($I_{AES}: 0,41 = \text{ca. } 1 \text{ ML}$) ($I_{AES}: 0,48 = 1-1,5 \text{ ML}$) nicht gut geschlossen zu sein und nach der Oxidation bei 1000 K sogar noch offener als nach 900 K Oxidation. Das zeigt, dass eine noch stärkere Clusterbildung der generierten Oxide nach 1000 K Oxidation einsetzt. Für Cer-Bedeckungen oberhalb von 2 Monolagen ist die Oberfläche bei der Oxidation der Legierungen bei 700 K, hier dargestellt für ein AES-Verhältnis von 0,71, fast komplett geschlossen, wohingegen das nach Oxidation bei 900 K und 1000 K nicht der Fall ist. Für noch höhere Cer-Bedeckungen von 4 Monolagen kann bei Oxidation von Pt_xCe -Legierungen bei 700 K eine geschlossene Oxidoberfläche gebildet werden, wohingegen dies nach Oxidation von ebenso hohen Cer-Bedeckungen bei 900 K und 1000 K nicht der Fall ist, da die thermodynamisch bedingte Clusterbildung dies verhindert. So können zwar gerade in Bezug auf die später durchgeführten modellkatalytischen Untersuchungen mittels der Legierungsoxidation komplett geschlossene Ceroxidfilme durch Oxidation von 4 ML Cer erhalten werden. Diese geschlossenen Filme sind aber nicht gut strukturiert, wie an dem diffusen LEED-Bild der $(1,34 \times 1,4) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur zu sehen ist und auch nicht stöchiometrisch oxidiert, wie die HREELS-Daten gezeigt haben und der Vergleich der HREELS-Daten in Abbildung 4.3.3.15 zeigt. Somit eignen sich diese Filme nicht, um eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung von adsorbierten Molekülen, wie es bei den modellkatalytischen Studien in Kapitel 5 essentiell ist, zu machen. Die hergestellten Oxidfilme durch Legierungsoxidation bei 900 K und 1000 K hingegen sind gut geordnet, sind aber selbst für hohe Cer-Bedeckungen nicht komplett geschlossen, wie die TDS-Daten zeigen. Nur für die Oxidation bei 900 K werden stöchiometrische CeO_2 -Filme erhalten. Ein Vergleich der Phononenspektren und somit des Oxidationszustandes der verschiedenen generierten Ceroxid-Filme in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur und eingangs aufgedampften Cer-Menge ist in Abbildung 4.3.3.15 dargestellt.

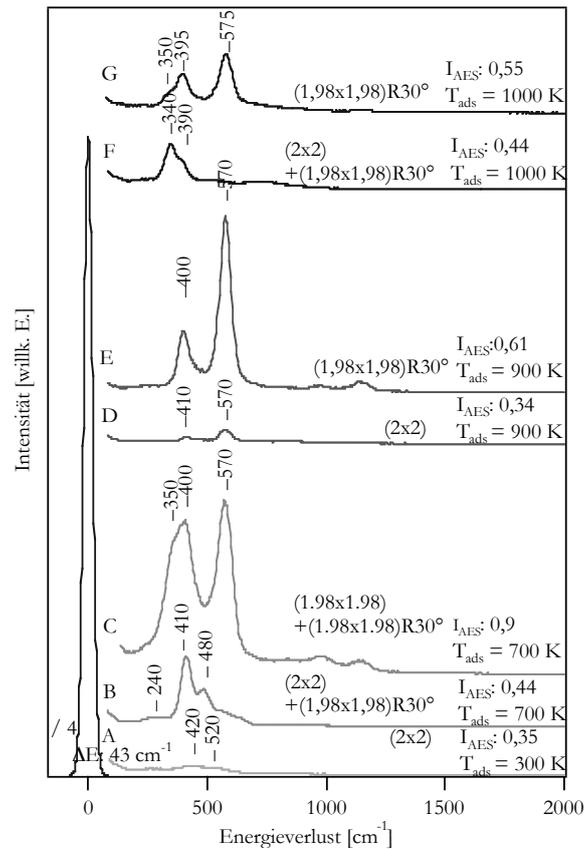


Abbildung 4.3.3.15: Vergleich der HREELS-Phononenspektren nach Oxidation verschiedener Pt_xCe -Legierungsphasen bei unterschiedlichen Temperaturen.

Nach Oxidation bei 300 K sind ebenso, wie in Abbildung 4.3.3.15 dargestellt, schon sehr schwache Verlustsignale auf der Oberfläche zu beobachten. Dies ist hier für die Oxidation der $Pt_xCe(2 \times 2)$ -Legierungsphase dargestellt. Diese Phononensignale bei 420 cm^{-1} und 520 cm^{-1} sind auf Ceroxid-Spezies zurückzuführen, die durch die Oxidation von auf der Oberfläche verbleibenden Rest-Cer-Atomen generiert werden. Bei der Legierungsbildung, gerade bei den (2×2) -Legierungen, segregieren nicht alle auf der Pt-Oberfläche deponierten Cer-Atome in die Pt(111)-Oberfläche und nehmen an der Legierungsbildung teil. Einzelne Atome bleiben auf der Oberfläche zurück und können mit den adsorbierten Molekülen, in diesem Fall Sauerstoff, reagieren. Gerade die (2×2) -Legierungsphasen zeigen oft das beste LEED-Bild nach Erhitzen der Oberfläche auf nur 800 K und nicht auf 1000 K. Bei diesen niedrigen Temperaturen aber bleiben noch mehr Cer-Atome auf der Oberfläche zurück, wie es auch spätere Untersuchungen der Adsorption verschiedener organischer Moleküle zeigen. Deshalb zeigt die $Pt_xCe(2 \times 2)$ -Legierung eine aufgrund dieser zusätzlich die Oberfläche bedeckenden Rest-Cer-Atome im Vergleich zu den anderen Legierungsphasen veränderte Reaktivität. Die bei Oxidation bei 300 K beobachteten Phononensignale sind also nur auf eine Oxidation der verbleibenden einzelnen Cer-Atome, die zu Ceroxidclustern agglomerieren, zurückzuführen und nicht auf eine Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen. Nach Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bei 700 K treten erst im HREELS-Spektrum deutliche Phononensignale auf. Hier treten in Abhängigkeit der Cer-

Bedeckungen zwei charakteristische Phononenspektren, die für Cer-Bedeckungen unterhalb und Cer-Bedeckungen oberhalb von 2 Monolagen an Cer typisch sind, auf. Diese sind ebenso in Abbildung 4.3.3.15 dargestellt. Für die (4x4)-Struktur, also kleine Cer-Bedeckungen und offene, nicht komplett geschlossene Ceroxidobeflächen, ist das dominierende Oberflächenphonon bei 410 cm^{-1} charakteristisch. Dies zeigt, dass es sich bei der (4x4)-Struktur um sehr dünne, nur eine Monolage dicke Ceroxid-Filme handelt, die wie ebenso in der Arbeitsgruppe durchgeführte STM-Daten zeigen, in glatten Inseln aufwachsen. Bei höheren Cer-Bedeckungen hingegen, bei denen die schlecht geordneten und geschlossenen Ceroxid-Filme entstehen ($I_{AES}: 0,44$), tritt das Grenzflächenphonon zwar immer noch sehr dominant auf, aber das Oberflächenphonon bei 570 cm^{-1} zeigt nun, dass die Oberfläche mit einer CeO_2 -Struktur nun doch schon so dick ist, dass das Oberflächenphonon dieselbe Intensität wie das Grenzflächenphonon hat. Somit dominiert bei diesen dickeren, ungeordneten Oxidfilmen nicht die Grenzfläche zwischen Pt und Ceroxid. Es wird aber auch deutlich, dass ebenso eine komplette Oxidation noch möglich ist, weil in den Phononenspektren (Abbildung 4.3.3.15 C) ebenso das für eine reduzierte CeO_x -Spezies typische Phononensignal bei 350 cm^{-1} zu beobachten ist. Somit sind die Filme zwar komplett geschlossen, aber nicht gut strukturiert und auch nicht komplett oxidiert. Nach Oxidation bei 900 K zeigt sich keine Abhängigkeit des Oxidationszustands des Ceroxid-Films von der eingangs aufgedampften Cer-Menge. Für kleine Cer-Bedeckungen, hier dargestellt in Spektrum D, bei Cer-Bedeckungen kleiner als einer Monolage, zeigen sich bei der (2x2)-Legierungsstruktur ebenso die für stöchiometrisch oxidierte CeO_2 -Filme typischen Phononen, das Grenzflächenphonon bei 400 cm^{-1} und das Oberflächenphonon bei 570 cm^{-1} . Dies ist auch für Cer-Bedeckungen von 3 Monolagen nach Oxidation der $(1,98 \times 1,98) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ - Pt_xCe -Legierungsphasen nicht anders. Auch das Verhältnis der Intensitäten des Grenz- zu Oberflächenphonons bleibt ungefähr gleich, was, wie bereits beschrieben, auf eine Clusterbildung schließen lässt, welche auch zu den beobachteten $(1,34 \times 1,34)$ -Strukturen oder $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Strukturen in Abhängigkeit von der Bedeckung führt. Nach Oxidation der Legierungen bei 1000 K ist hingegen wieder ein Unterschied in Abhängigkeit der aufgedampften Cer-Mengen zu beobachten. In beiden Fällen, sowohl für Cer-Bedeckungen kleiner als 2 Monolagen als auch für Cer-Bedeckungen größer als 2 Monolagen, kann keine stöchiometrische Oxidation erreicht werden. In den dargestellten HREELS-Spektren F und G werden immer Phononensignale, die auf den Anfangsoxidationszustand, also eine reduzierte CeO_x -Spezies, zurückzuführen sind, beobachtet. Für kleine Cer-Bedeckungen dominiert das für die reduzierte CeO_x -Spezies charakteristische Phonon bei 340 cm^{-1} , wobei das für die stöchiometrischen CeO_2 -Filme charakteristische Phonon bei ca. 400 cm^{-1} und 570 cm^{-1} nur sehr schwach intensiv ist. Bei Cer-Bedeckungen oberhalb von 2 Monolagen hingegen, wie es das charakteristische Spektrum G zeigt, ist der meiste Teil des vorhandenen Cers stöchiometrisch zu CeO_2 oxidiert worden, wobei nur ein kleiner Teil reduzierte Ceroxid-Spezies zu beobachten ist. Die auf stöchiometrisches CeO_2 zurückzuführenden Signale bei 395 cm^{-1} und 575 cm^{-1} dominieren das Spektrum für höhere Cer-Bedeckungen, wohingegen das Signal bei 350 cm^{-1} nur sehr schwach ausgeprägt als niederenergetische Schulter des Grenzflächenphonons bei 400 cm^{-1} auftritt. Dies zeigt, dass es schwieriger ist, die kleine Cer-Mengen enthaltenden Legierungsphasen bei 1000 K zu oxidieren als die Legierungsphasen, die größere Cer-Mengen enthalten. Dies zeigt ebenso, dass die gehinderte Oxidation der Legierungsphasen bei 1000 K

auf die energetisch günstige Legierungsbildung der Pt_xCe -Phasen zurückzuführen ist. So zeigen die nach Oxidation bei 1000 K erhaltenen Ceroxid-Filme zwar dieselbe, selbst für hohe Cer-Bedeckungen (-4 ML) nicht geschlossene Morphologie und dieselben Strukturen im LEED. Bei 1000 K aber können die hergestellten Ceroxid-Filme nicht stöchiometrisch oxidiert werden, wie es bei Oxidation bei 900 K der Fall ist. Somit ist die Oxidation der Legierungsphasen die beste Methode, um stöchiometrisch oxidierte und gut geordnete $CeO_2(111)$ -Oberflächen herzustellen. Problematisch in Bezug auf die in Kapitel 5 vorgestellten modellkatalytischen Untersuchungen ist aber, dass diese Oxidfilme nicht komplett geschlossen sind. Somit spielen bei der Reaktivität in Bezug auf die verschiedenen adsorbierten Moleküle ebenfalls die $Pt(111)$ -Oberfläche und die Oxid-Pt-Grenzflächen, die auf der Oberfläche vorhanden sind, eine Rolle und können die Reaktivität entscheidend beeinflussen. Diese so hergestellten, offenen $CeO_2(111)$ -Oberflächen mit freien Stellen an $Pt(111)$ -Unterlage sind im Weiteren bei den modellkatalytischen Untersuchungen der Adsorption und Wechselwirkung der verschiedenen Moleküle als inverse Modellkatalysatoren verwendet worden. Wie in Kapitel 2 beschrieben, zeichnet inverse Modellkatalysatoren eben dieses, eine geordnete Oxidfläche auf einer einkristallinen Edelmetallunterlage, in diesem Fall $CeO_2(111)$ -Oberflächeninseln auf einer $Pt(111)$ -Oberfläche, aus. Die Untersuchungen an diesen inversen Modellkatalysatoren sind dann in Kapitel 5 mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an ceroxidbasierten Modellkatalysatoren, Pd-Clustern auf einer geschlossenen $CeO_2(111)$ -Oberfläche verglichen worden. Für diese ceroxidbasierten Modellkatalysatoren wurde aber eine komplett geschlossene $CeO_2(111)$ -Oberfläche gebraucht. Aufbauend auf dieser wurden dann Adsorptionsstudien der verschiedenen beschriebenen Moleküle an diesen $CeO_2(111)$ -Oberflächen durchgeführt sowie Pd auf diesen $CeO_2(111)$ -Oberflächen deponiert und die Wechselwirkung und Reaktivität dieser Pd-modifizierten $CeO_2(111)$ -Modellkatalysatorsysteme untersucht. Basierend auf der Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bei 900 K ist das in Kapitel 4.3.4 dargestellte Verfahren zur Herstellung von komplett geschlossenen, stöchiometrisch oxidierten und gut geordneten $CeO_2(111)$ -Oberflächen entwickelt worden. Die Oxidation von Pt_xCe -Legierungsphasen bei 900 K ist in dieser Arbeit als beste Methode evaluiert worden, um eine stöchiometrische Oxidation der Ceroxide zu wohlgeordnetem CeO_2 zu erhalten. Das Problem ist nur, dass auf diese Weise keine komplett geschlossenen $CeO_2(111)$ -Oberflächen hergestellt werden können. Die reaktive Verdampfung von Cer in Sauerstoffatmosphäre mit anschließendem Tempern in Sauerstoffatmosphäre kann zwar eine stöchiometrische Oxidation zu CeO_2 erreichen, aber das Cer im Verdampfer wird oxidiert und es ist nicht möglich, dann ebenfalls für diese Arbeit benötigte Untersuchungen an den geordneten Pt_xCe -Legierungsphasen durchzuführen. Durch die Oxidation im Verdampfer ist es nicht möglich, reines metallisches Cer, das nicht mit einem Teil Sauerstoff verunreinigt ist, auf der Oberfläche zu deponieren. Ebenso hat sich diese Methode der Oxidation der metallischen Cer-Filme als nicht geeignet für die Herstellung von stöchiometrisch oxidierten und geschlossenen $CeO_2(111)$ -Oberflächen herausgestellt. So kann eine stöchiometrische Oxidation hier nur für sehr kleine Cer-Bedeckungen erreicht werden. Ebenso sind die Ceroxid-Filme, wenn sie geschlossen sind, nur schlecht geordnet und nicht komplett oxidiert, wohingegen sie, wenn sie gut strukturiert sind, nicht komplett geschlossen sind. Somit ist die Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bei 900 K die beste Methode, um

stöchiometrisch oxidierte und geordnete $CeO_2(111)$ -Oberflächen zu erhalten. In Kapitel 4.3.4 wird aufbauend auf diesem Verfahren beschrieben, wie es möglich ist, eine stöchiometrisch oxidierte, geordnete und komplett geschlossene $CeO_2(111)$ -Oberfläche zu erhalten. Hierfür muss nach der Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bei 900 K eine weitere Cer-Deposition erfolgen. Nach dieser Cer-Deposition wird ein Oxidationsschritt bei 900 K unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Dieses Verfahren wird 1-2 mal wiederholt und es können so stöchiometrische, geschlossene und gut geordnete $CeO_2(111)$ -Oberflächen erhalten werden. Diese CeO_2 -Filme müssen ca. 10 Monolagen dick sein, damit sie vollständig geschlossen sind. Dieses Verfahren der Herstellung wird in Kapitel 4.3.4 ausführlich beschrieben. In Abbildung 4.3.3.16 wird zusammenfassend für die Oxidation der Oberflächenlegierungen schematisch das gesamte Verfahren sowie die erhaltenen verschiedenen Ceroxid-Filme in Kugelmodellen dargestellt.

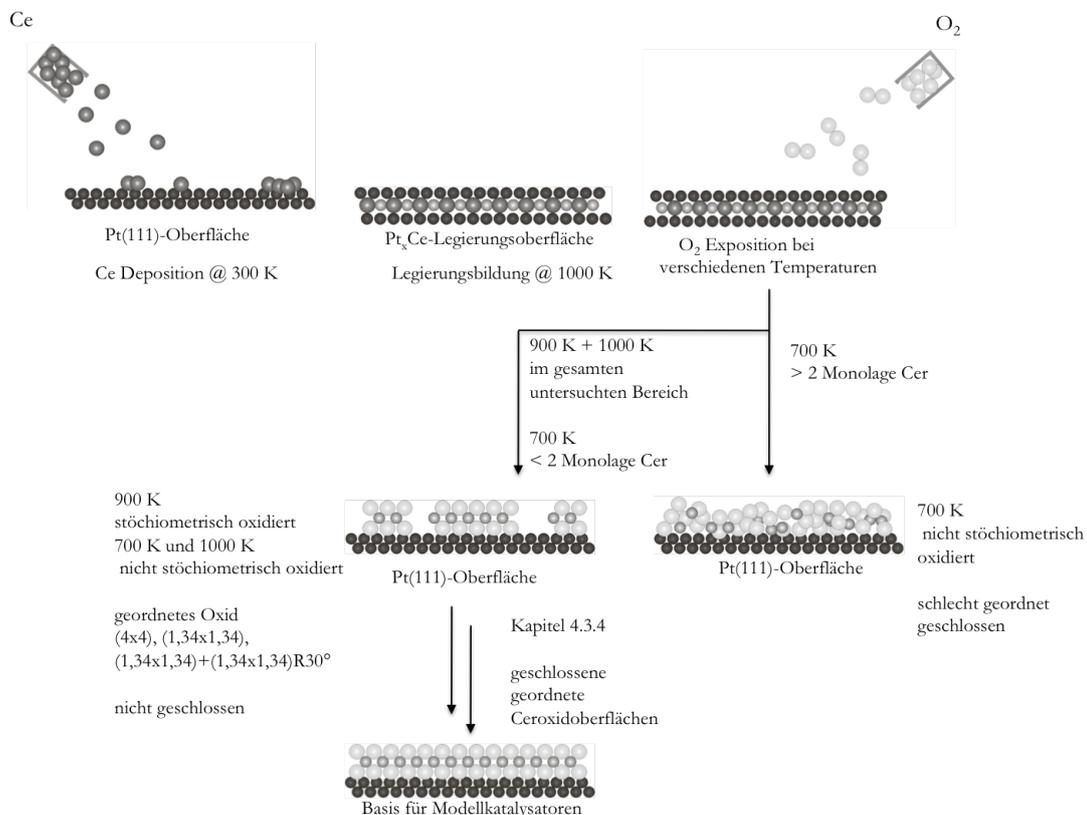


Abbildung 4.3.3.16: Schematisches Modell der ablaufenden Prozesse bei der Herstellung von Ceroxid-Filmen durch Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen.

Erhitzen nach Cer-Deposition führt zur Bildung der aus Kapitel 4.3.2 bekannten geordneten Oberflächen- Pt_xCe -Legierungsphasen. Oxidation dieser Phasen bei verschiedenen Temperaturen führt zu verschiedenen geordneten und mehr oder weniger stöchiometrischen und mehr oder weniger geschlossenen Ceroxid-Filmen auf dem $Pt(111)$ -Substrat. Die in Abhängigkeit der Eingangs-Cer-Bedeckung und der Oxidationstemperatur beobachteten verschiedenen Ceroxid-Phasen sowie die darauf aufbauende Herstellung der geschlossenen

Ceroxid-Filme, wie sie in Kapitel 4.3.4 beschrieben werden, sind ebenso im Kugelmodell schematisch dargestellt. Diese Abbildung zeigt auch, dass eben nur bei einer Oxidationstemperatur von 900 K stöchiometrisch oxidierte und geordnete $CeO_2(111)$ -Oberflächen erhalten werden, welche bei den anderen Oxidationstemperaturen nicht erreicht werden konnten.

4.3.4 Präparation geschlossener CeO₂(111)-Oberflächen

Alle in den vorangegangenen Kapiteln 4.3.1-3 beschriebenen Methoden der Präparation von Ceroxid-Oberflächen können die in dieser Arbeit benötigten Anforderungen nicht erfüllen. Als oxidische Unterlage für die in dieser Arbeit durchgeführten modellkatalytischen Studien werden geschlossene, gut geordnete und stöchiometrisch oxidierte CeO₂(111)-Oberflächen benötigt, damit eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung für die Wechselwirkung mit den verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten organischen Molekülen aufgestellt werden kann. Die Methode der reaktiven Verdampfung in Sauerstoffatmosphäre führt zur unerwünschten Oxidation des metallischen Cers im Verdampfer. Nichtsdestotrotz können hier nach längerem Tempern dieser Oxidoberflächen in Sauerstoffatmosphäre stöchiometrische CeO₂-Oberflächen hergestellt werden. Die Oxidation von metallischen Cer-Filmen führt zwar zu geschlossenen Ceroxid-Filmen, bei Cer-Bedeckungen oberhalb einer Monolage aber sind diese Oxide nicht stöchiometrisch oxidiert und auch nicht gut geordnet. Die beste Methode zur Herstellung von gut geordneten und auch stöchiometrisch oxidierten CeO₂-Oxidfilmen ist in dieser Arbeit die Methode der Oxidation von geordneten Pt₃Ce-Legierungsphasen gewesen. Hier ergibt sich aber das Problem, dass, wenn im LEED gut geordnete Strukturen beobachtet werden, also die Oxide eine gute Fernordnung aufweisen, keine komplett geschlossenen Oxidfilme auf der Pt(111)-Oberfläche hergestellt werden können. Auf Grundlage dieser Legierungsoxidation wurde in dieser Arbeit eine Methode eingeführt, die es erlaubt, geschlossene gut geordnete Ceroxid-Filme herzustellen. Geschlossene, stöchiometrisch oxidierte CeO₂(111)-Oberflächen konnten bis jetzt auf der Pt(111)-Oberfläche nicht hergestellt werden. Es werden von *FREUND*'s-Gruppe zur Zeit geschlossene CeO₂(111)-Oberflächen für modellkatalytische Studien auf Ru(0001) hergestellt [09Bar1], [09Fre1], die im STM ebenso sehr glatt und komplett geschlossen erscheinen. Auch die Gruppe um *LIBUDA* versucht zur Zeit eine Methode zu finden, die die Herstellung von geschlossenen, glatten CeO₂(111)-Oberflächen auf der Cu(111)-Oberfläche ermöglicht [09Lib1], [09Sta1]. Bei der Herstellung von stöchiometrischen und komplett geschlossenen, glatten CeO₂(111)-Oberflächen ergeben sich prinzipiell zwei unterschiedliche Probleme. Zum einen muss die richtige Oxidationstemperatur, die zu einer stöchiometrischen Oxidation führt, gefunden werden, zum anderen ist es oft notwendig, relativ dicke CeO₂-Filme von ca. 10 Monolagen herzustellen, bis diese Oxidoberflächen komplett geschlossen sind. Für ersteres gilt, dass bei zu hohen Temperaturen eine Reduktion und eine Sauerstofffehlstellenbildung einsetzt, aber bei zu niedrigen Oxidationstemperaturen die Mobilität des Sauerstoffs nicht hoch genug ist, um eine stöchiometrische Oxidation zu erreichen. Somit hat sich in dieser Arbeit

herausgestellt, dass eine Temperatur von 900 K die beste Temperatur zur Oxidation und zur Herstellung dieser $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen ist. Bei diesen Temperaturen ist es aber thermodynamisch günstiger [00Cha1], [97Cam1], dass eine Clusterbildung und kein kinetisch bedingtes Lagenwachstum auftritt und somit anstelle eines dünnen Ceroxid-Films auf der Oberfläche viele CeO_2 -Minicluster entstehen. Somit ist die Oberfläche für kleine Cer-Bedeckungen nicht komplett mit Oxid bedeckt. Deshalb müssen zur Herstellung von komplett geschlossenen Oberflächen dickere Ceroxid-Schichten hergestellt werden, damit ein geschlossener Film erreicht werden kann. Die Clusterbildung bei erhöhten Temperaturen ist, wie bereits beschrieben, durch die großen Abweichungen der Pt- und der spezifischen Ceroxid-Gitterparameter zu erklären. Für dickere Ceroxid-Schichten spielt diese Gitterabweichung keine dominante Rolle mehr, denn die Gitterkonstanten der Oxide können dann auf die jeweiligen Gitterkonstanten der Volumenphasen relaxieren und es können geschlossene Ceroxid-Oberflächen entstehen. Durch eine weitere Cer-Deposition nach Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bis zum Endoxidationszustand gefolgt von einem weiteren Oxidationsprozess nach dieser Cer-Deposition kann die Präparation von komplett geschlossenen und gut geordneten Ceroxid-Filmen mit $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen erreicht werden.

Komplett geschlossene und stöchiometrische und, wie die Reflektivität der Oberflächen in Bezug auf den Elektronenstrahl des HREELS-Spektrometers anzeigt, auch glatte $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen können auf Basis der generierten, geordneten, nicht komplett geschlossenen Oxidoberflächen nach Oxidation der Legierungsphasen bei 900 K erreicht werden. In Abhängigkeit der nach der Legierungsoxidation hergestellten Ceroxid-Phasen werden ebenso im LEED für diese geschlossenen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen verschiedene Strukturen beobachtet, die sich aber in Bezug auf deren Stöchiometrie und anderen Eigenschaften nicht unterscheiden.

In dieser Arbeit wurde die Präparation von geschlossenen Oxidfilmen ausgehend von der bei der Legierungsoxidation beobachteten (4×4) -, $(1,34 \times 1,34)$ - und $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur der Oxidfilme durchgeführt. Alle diese gut geordneten Strukturen sind nicht komplett geschlossen, wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde. Erstere Oxidphase wird nach Oxidation von Cer-Mengen unterhalb von 2 Monolagen bei 700 K beobachtet und ist auf eine sehr dünne Oxidschicht, die sich auf die Gitterparameter der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche adaptieren kann, zurückzuführen, die noch keine CeO_2 -Volumenstruktur hat. Letztere beiden werden nach Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bei 900 K in den verschiedenen Cer-Bedeckungsbereichen unterhalb und oberhalb von 2 Monolagen an eingangs aufgedampftem Cer beobachtet und sind auf $\text{CeO}_2(111)$ -Cluster auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche zurückzuführen. Ausgehend von diesen gut geordneten Oxidphasen wurde in dieser Arbeit das in Abbildung 4.3.4.1 dargestellte Verfahren zur Herstellung der geschlossenen Oxidoberflächen gewählt.

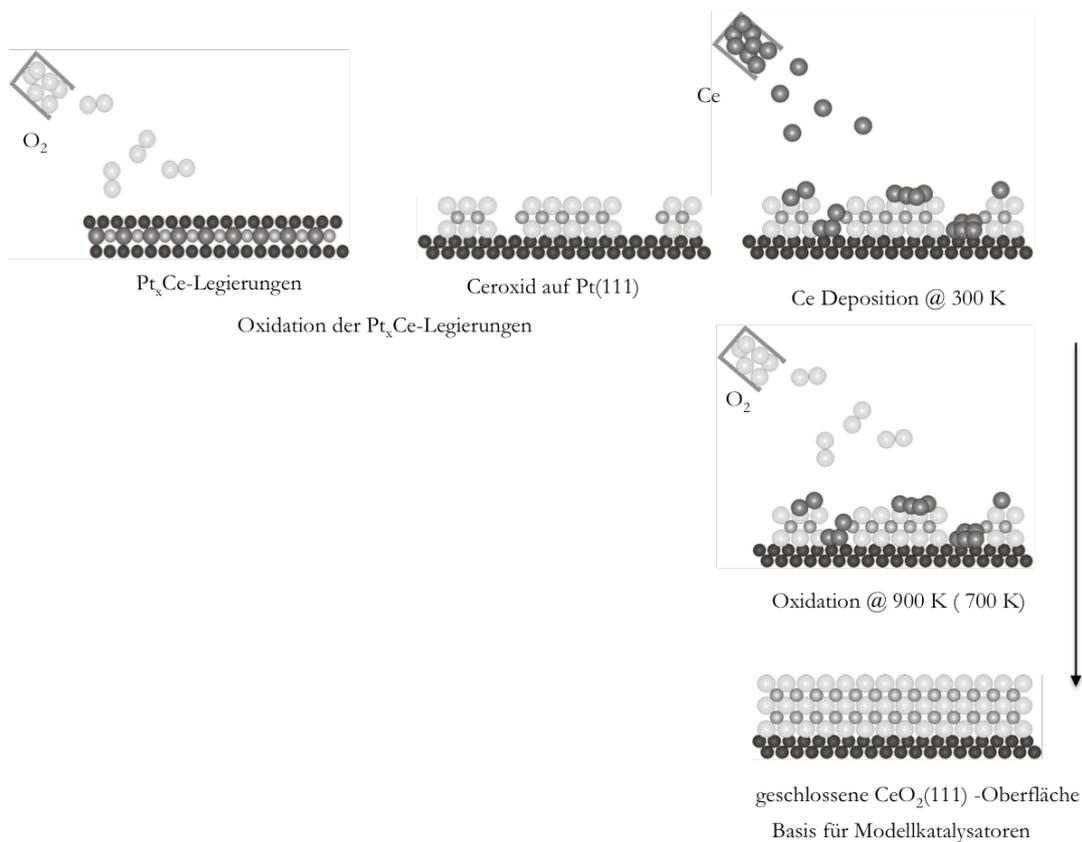


Abbildung 4.3.4.1: Schema des Verfahrens zur Herstellung geschlossener stöchiometrischer $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen.

Nach der Oxidation der Legierungsphasen bis zum Endoxidationszustand, der bei ca. 65 L Sauerstoffdosis erreicht ist, werden bestimmte Mengen im Bereich von 1 bis 6 Monolagen metallischem Cer auf diese offenen Ceroxid-Oberflächen bei 300 K aufgedampft. Bei Deposition von mehr als 2 Monolagen Cer sind die hergestellten Oxidoberflächen, wie die CO-Titrationsmessungen zeigen, komplett geschlossen und keine freien Platin-Restflächen mehr zu beobachten. Nach dieser Cer-Deposition werden diese Oberflächen immer bei der Temperatur in Sauerstoffatmosphäre oxidiert, bei der diese auch hergestellt wurden. So wurde nach Cer-Deposition auf die (4x4)-Oxidphase eine Oxidationstemperatur von 700 K verwendet, wohingegen nach Cer-Deposition auf die durch Legierungsoxidation bei 900 K hergestellten (1,34x1,34)- oder (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°- CeO_2 -Clusterinseln eine Oxidationstemperatur von 900 K gewählt wurde. Nach diesem Oxidationsprozess werden gut geordnete und komplett geschlossene Ceroxid-Filme auf der Pt(111)-Oberfläche erhalten. Die Struktur der Oxidphasen wurde mittels LEED bestimmt. Hier zeigt sich, wie in Abbildung 4.3.4.2 zu sehen, dass in Abhängigkeit der zugrundeliegenden Oxidstruktur vor der Cer-Deposition unterschiedliche Strukturen dieser dicken, geschlossenen Ceroxid-Filme im LEED beobachtet werden.

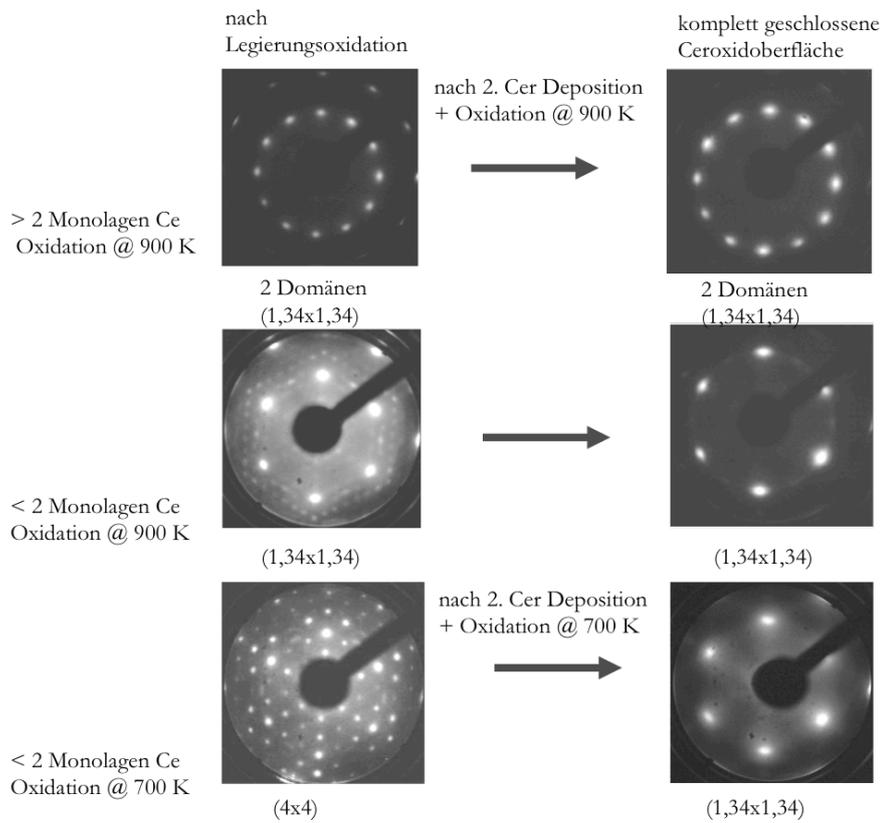


Abbildung 4.3.4.2: Beobachtete Strukturen im LEED bei der Herstellung von geschlossenen Ceroxid-Filmen durch zweite Cer-Deposition und nachfolgende Oxidation bei verschiedenen Temperaturen.

Wenn man bei der Herstellung der geschlossenen Oxidfilme von den bei 900 K Legierungsoxidation entstandenen Oxidphasen ausgeht, die in Abhängigkeit der Eingangs-Cer-Bedeckung mit $(1,34 \times 1,34)$ - oder $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur auftreten, bleibt die jeweilige beobachtete Struktur im LEED erhalten. So kann ausgehend von der CeO_2 -Phase mit $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur nach der Cer-Deposition und nachfolgendem Oxidationsschritt mit 65 L Sauerstoff ebenso eine $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur beobachtet werden, wie in Abbildung 4.3.4.2 zu sehen. Neben dieser Ceroxid-Phase mit den 2 Domänen kann aber auch ein geschlossener Ceroxid-Film, der nur eine Domäne hat, also eine $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur zeigt, hergestellt werden. Hierzu muss dann von den $(1,34 \times 1,34)$ - CeO_2 -Phasen, die nach Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen, die weniger als 2 Monolagen Cer enthalten, ausgegangen werden. Dies ist ebenfalls in Abbildung 4.3.4.2 dargestellt. Für diese kleinen Cer-Mengen sind im LEED noch weitere, auf das Pt(111)-Substrat zurückzuführende LEED-Reflexe zu beobachten. Diese Substratreflexe der Pt(1x1)-Struktur führen durch Linearkombination mit den Gittervektoren der $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur der Oxide zu den weiteren im dargestellten LEED-Bild zu beobachtenden Doppelbeugungsreflexen. Diese Doppelbeugungsreflexe führen zu dem kompliziert erscheinenden, in Abbildung 4.3.4.2 (mitte links) dargestellten LEED-Bild. Bei den LEED-Bildern der dicken geschlossenen Oxide in Abbildung 4.3.4.2 rechts sowie der dickeren Ceroxidfilmen nach Legierungsoxidation (Abb.

4.3.4.2 links oben) mit (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Struktur sind keine auf das Pt-Substrat zurückzuführenden Reflexe mehr zu sehen. Dass auch noch auf die Pt(111)-Oberfläche zurückzuführende Reflexe im LEED, wie in Abbildung 4.3.4.2 mitte links und unten links dargestellt, zu beobachten sind, zeigt, dass diese Oxidfilme noch sehr dünn sind und die Oberfläche auch nicht komplett geschlossen ist. Nach Cer-Deposition von ca. 3 ML und Oxidation bei 900 K ist nur noch die auf das Oxid zurückzuführende (1,34x1,34)-Struktur zu beobachten. Auf das Platin-Substrat zurückzuführende Reflexe hingegen werden nicht mehr beobachtet. Dies zeigt auch, dass diese generierten Oxidfilme geschlossen und ca. 10 Monolagen dick sind, wie es aus den Abschätzungen der Eindringtiefe der LEED-Elektronen aus Kapitel 3 hervorgeht. So zeigen diese LEED-Daten nach der Cer-Deposition auf die verschiedenen CeO₂-Filme und nachfolgender Oxidation, dass die Struktur erhalten bleibt. Dies liegt daran, dass die (1,34x1,34)-Strukturen, wie bereits beschrieben, wohl durch kleine Cluster generiert werden, die schon mit den für Ceroxide typischen Gitterparametern kristallisieren, weshalb auch die (1,34x1,34)-Strukturen beobachtet werden. Für dickere Ceroxide bleibt diese deshalb, weil die Struktur ja der der Volumenoxidstruktur entspricht, erhalten und es werden dieselben LEED-Bilder wie für die Minicluster nach Legierungsoxidation bei 900 K beobachtet. Nach Cer-Deposition und Oxidation bei 700 K, ausgehend von der (4x4)-Oxidphase, wird für diese dicken Oxidfilme nicht dieselbe (4x4)-Struktur beobachtet, sondern ebenfalls eine (1,34x1,34)-Struktur. Dies liegt ebenfalls an der Morphologie und der Dicke der Oxidfilme auf der Pt(111)-Oberfläche. Während die (4x4)-Oxidphase nur eine Monolage dick ist und es für diese Phase deshalb einfach möglich ist, sich auf die Platin-Gitterparameter anzupassen, können diese dicken Ceroxid-Filme nach der Cer-Deposition und Oxidation bei 700 K diese Adaption der Gitterkonstanten nicht leisten, da es energetisch ungünstig ist. Es tritt, da die Grenzfläche bei diesen dickeren Ceroxid-Filmen keine bedeutende Rolle mehr spielt, die für die Volumenphasen charakteristische (1,34x1,34)-Struktur auf. Es ist also keine Adaption der Oxid- und Substrat-Gitterkonstanten mehr möglich. Die beobachtete (1,34x1,34)-Struktur der geschlossenen Ceroxide nach Cer-Deposition und Oxidation bei 700 K ist nicht so scharf wie nach Oxidation bei 900 K oder der Legierungsoxidation bei 900 K oder 1000 K. Dies zeigt, dass sich die Oxide bei 700 K nur schlecht ordnen, wie dies ebenso auch für die Oxidation der Pt_xCe-Legierungen mit Cer-Bedeckungen über 2 Monolagen an Cer zu beobachten war. Hier war nur eine diffuse (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R3°-Struktur festzustellen. Dass die geschlossenen CeO₂-Filme nach Cer-Deposition und Oxidation bei 900 K in derselben Struktur kristallisieren wie die offenen Oxidphasen, die Basis für die geschlossenen Oxidfilme sind, zeigt, dass die bereits auf der Oberfläche vorhandenen Oxide eine die Struktur bestimmende Wirkung für die neuen gewachsenen Oxide nach der Deposition und Oxidation haben. Diese bereits vorhandenen Ceroxide mit (1,34x1,34)- oder (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Struktur bewirken einen Templateffekt, der zum Wachstum der dickeren Oxide mit denselben Strukturen wie die bereits auf der Oberfläche vorhandenen Oxide führt. Somit kann in dieser Arbeit gezeigt werden, dass auf Grundlage der durch Legierungsoxidation hergestellten, geordneten Ceroxid-Phasen dickere Filme mit ebenfalls gut geordneten Strukturen im LEED hergestellt werden können. Diese verschiedenen Ceroxid-Filme wurden zum einen auf deren Stöchiometrie mittels HREELS sowie deren Geschlossenheit mittels CO-Titrationsmessungen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Rest dieses Kapitels näher beschrieben. Die CO-

Titrationen-TDS-Daten sind nur für die Herstellung der Ceroxide durch Cer-Deposition und Oxidation der eingangs auf der Oberfläche vorhandenen Ceroxide mit $(1,34 \times 1,34)$ - oder $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur dargestellt, da nur diese so hergestellten Oxide als einkristalline, gut geordnete Oxidunterlagen für die modellkatalytischen Studien in Frage kommen, da die LEED-Bilder der dicken Ceroxid-Filme nach Oxidation bei 700 K nicht so scharfe Reflexe zeigen, was auf eine nicht so gute Ordnung der Oxide zurückzuführen ist. Nur auf den stöchiometrischen gut geordneten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen kann eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung aufgestellt werden. In Abbildung 4.3.4.3 sind die CO-Titrationsmessungen für verschiedene präparierte Ceroxid-Oberflächen im Vergleich mit dem CO-Desorptionssignal der reinen Pt(111)-Oberfläche in Spektrum A dargestellt.

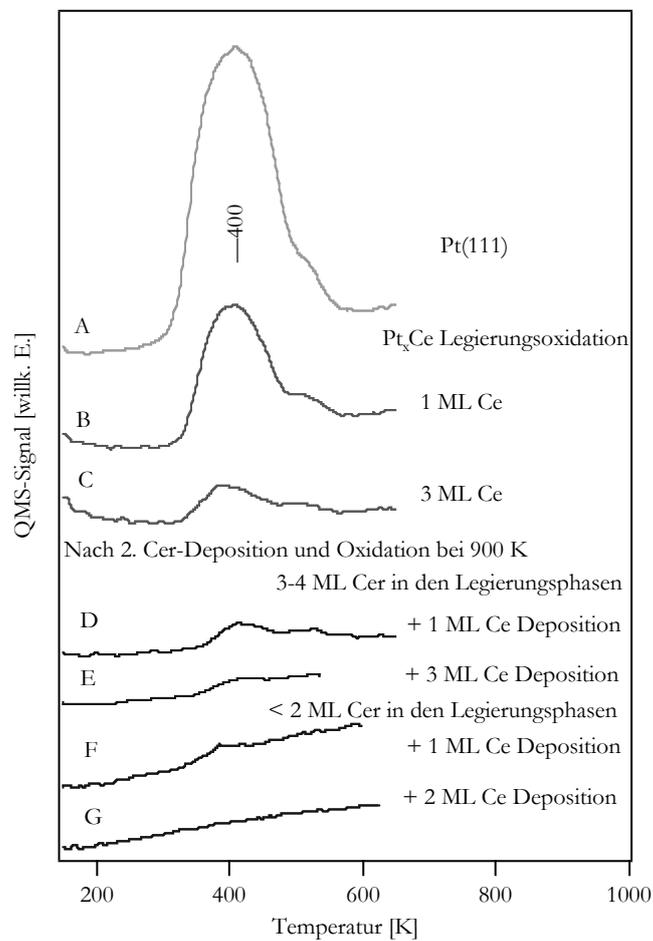


Abbildung 4.3.4.3: CO-Titrations-TDS-Spektren nach zweiter Cer-Deposition und nachfolgender Oxidation zur Herstellung geschlossener Ceroxid-Filme im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche sowie den Ceroxiden nach Legierungsoxidation.

Ebenso sind die CO-Titrationsdaten nach Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen, die 1 Monolage Cer $((2 \times 2)$ Struktur) sowie 3 Monolagen Cer $((1,98 \times 1,98) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Struktur) enthalten, in Spektrum B und C dargestellt. Wie bereits beschrieben, sind diese stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Filme selbst für hohe Cer-Bedeckungen nicht komplett

geschlossen, wie ebenso in Abbildung 4.3.4.3 dargestellt. Bei diesen Ceroxid-Filmen ist noch ein auf freie Pt-Restflächen zurückzuführendes Desorptionssignal bei 400 K zu beobachten. In den CO-Desorptions-Spektren D, E, F und G sind die CO-Desorptionssignale der CO-Titrationsmessungen nach Cer-Deposition verschiedener Cer-Mengen auf die verschiedenen Oxidphasen mit $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur oder $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur und nachfolgender Oxidation bis zum Endoxidationszustand nach 65 L Sauerstoffadsorption bei 900 K dargestellt. In Spektrum D und F sind jeweils 1, beziehungsweise 2 Monolagen Cer bei 300 K auf die Ceroxid-Filme mit $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur nach Legierungsoxidation bei 900 K aufgedampft worden. Nach der Cer-Deposition wurden diese Oberflächen dann in Sauerstoffatmosphäre bei 900 K oxidiert. Wie in der Abbildung zu sehen, sind die so präparierten Ceroxid-Filme nach Cer-Deposition von 1 Monolage immer noch nicht komplett geschlossen. Komplette geschlossene Ceroxid-Filme mit $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur können erst nach Deposition von 3 Monolagen Cer und anschließender Oxidation bei 900 K erreicht werden. In Spektrum E ist kein auf freie Pt Flächen zurückzuführendes CO-Desorptionssignal mehr im TDS-Spektrum zu sehen. Dies zeigt einen geschlossenen Ceroxid-Film an. Dieser Ceroxid-Film zeigt im LEED, wie in Abbildung 4.3.4.2 dargestellt, eine $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur, ist also gut geordnet und aufgrund der Ordnung und der Geschlossenheit als oxidische Unterlage für modellkatalytische Studien gut zu verwenden.

Ebenso können auf Basis der CeO_2 -Filme mit $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur geschlossene Ceroxid-Filme mit, wie später die HREELS-Daten zeigen, $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächengeometrie hergestellt werden. Nach Deposition von einer Monolage Cer auf diese $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Oxidphasen mit 3-4 Monolagen an Cer sind, wie CO-TDS-Spektrum F zeigt, immer noch reine Platin-Oberflächenregionen auf der Oberfläche vorhanden. Erst nach Deposition von mehr als 2 Monolagen Cer und anschließender Oxidation bei 900 K mit 65 L Sauerstoff zeigt sich kein, auf reine Pt-Restflächen mehr zurückzuführendes CO-Desorptionssignal. Diese so präparierten Oberflächen sind also komplett geschlossen und ebenso gut strukturiert, da die LEED-Bilder hier, wie schon dargestellt, eine $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur zeigen. Mit dieser Methode der Deposition von Cer auf die durch Oxidation der Pt_xCe -Legierungen hergestellten Ceroxid-Filme und nachfolgende Oxidation in Sauerstoffatmosphäre kann man wohlstrukturierte und komplett geschlossene Ceroxid-Filme herstellen, die, wie die folgende HREELS-Daten zeigen, auch stöchiometrisch oxidiert sind. Somit sind diese bei 900 K Oxidationstemperatur hergestellten Ceroxid-Filme ideal geeignet, um modellkatalytische Studien an diesen Ceroxiden durchzuführen, da es auf diesen stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen möglich ist, eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung aufzustellen. Die mit der beschriebenen Methode hergestellten Ceroxid-Filme nach Oxidation bei 700 K mit $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur sind ebenfalls geschlossen. Die CO-Titrationsdaten werden aber hier nicht dargestellt, da diese Oberflächen, weil sie ein leicht diffuses $(1,34 \times 1,34)$ -LEED-Bild zeigen, nicht für weitere Adsorptionsstudien mit den verschiedenen Molekülen herangezogen wurden. Die charakteristischen Phononenspektren der auf diese Weise hergestellten, geschlossenen Ceroxid-Filme sind in Abbildung 4.3.4.4 dargestellt.

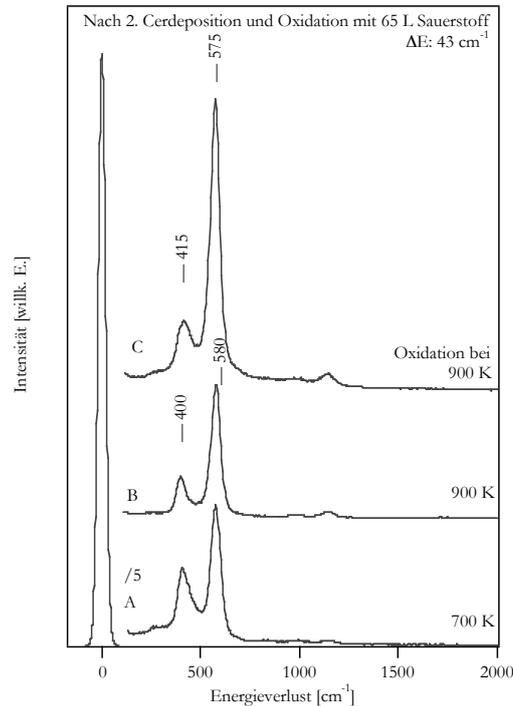


Abbildung 4.3.4.4: HREELS-Phononenspektren, (A) nach Cer-Deposition auf die (4×4) -Oxidphase und nachfolgender Oxidation bei 700 K, (B) nach Cer-Deposition auf die $(1,34 \times 1,34)$ -Phase sowie (C) die $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Oxidphase und nachfolgender Oxidation bei 900 K.

Die verschiedenen Phononenspektren zeigen, dass für alle drei verschiedenen präparierten Oberflächen, wie sie auch in den LEED-Bildern in Abbildung 4.3.4.2 dargestellt worden sind, eine stöchiometrische Oxidation zu CeO_2 mit der beschriebenen Methode erreicht werden kann. Unterschiede gibt es nur in der Dicke der CeO_2 -Filme, wie es das Intensitätsverhältnis des Oberflächenphonons bei ca. 570 cm^{-1} zum Grenzflächenphonon bei ca. 400 cm^{-1} zeigt sowie in der Ordnung der Oxidfilme, wie aus der Halbwertsbreite der Verlustsignale hervorgeht. Das Phononenspektrum A wird nach Cer-Deposition auf die (4×4) -Oxidstruktur sowie nachfolgender Oxidation bei 700 K erhalten, während die Phononenspektren B und C jeweils nach Cer-Deposition und Oxidation bei 900 K erhalten werden. Die beiden Spektren B und C zeigen, dass sich beide für die geschlossenen Ceroxid-Oberflächen beobachteten LEED-Strukturen ebenfalls nicht in der Stöchiometrie der Oxide unterscheiden und auf eine CeO_2 -Stöchiometrie, wie sie für eine Oxidation bei 900 K charakteristisch ist, zurückzuführen sind. Spektrum B ist das Phononenspektrum des geschlossenen CeO_2 -Films mit der $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur im LEED, wobei Spektrum C das Phononenspektrum der geschlossenen Filme mit $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur ist. Bei beiden Spektren sind die für stöchiometrisches CeO_2 charakteristischen Oberflächenphononen bei 585 cm^{-1} (C) oder 580 cm^{-1} (B) sowie die Grenzflächenphononen bei 415 cm^{-1} (C) oder 400 cm^{-1} zu beobachten. Die unterschiedlichen Verlustenergien der beiden Phononensignale sind auf Unterschiede in der Dicke der Oxide, wie bereits beschrieben wurde, zurückzuführen. Ebenso kann, wie in Spektrum A nach Cer-Deposition auf die Oxidfilme mit (4×4) -Struktur gezeigt, eine stöchiometrische Oxidation bei

700 K zu CeO_2 erreicht werden. Die Halbwertsbreite der Verlustsignale in Spektrum A sind verglichen mit denen der anderen Spektren in Abbildung 4.3.4.3 breiter, was eine nicht so gute Ordnung der Oxidphasen anzeigt. Dies bestätigten, wie bereits beschrieben, ebenfalls die LEED-Messungen, die eine leicht diffuse $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur zeigen. Aus diesem Grund sind für die weiteren Untersuchungen der Wechselwirkung der verschiedenen Moleküle mit den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen und darauf aufbauenden modellkatalytischen Systemen nur die stöchiometrischen CeO_2 -Phasen der Oxidation bei 900 K verwendet worden, da diese besser geordnet sind und es somit einfacher möglich ist, eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung aufzustellen. Im vergangenen Teil des Kapitels 4.3.4 sind nur jeweils die Endoxidationszustände nach Cerdeposition und nachfolgender Oxidation mit 65 L Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen dargestellt worden. Die Zwischenschritte der Cer-Deposition und der Oxidation in Sauerstoffatmosphäre sind nicht näher diskutiert worden. Die aufgedampfte Cer-Menge auf diese oxidierten Legierungsphasen ist mittels AES bestimmt worden. Die nach der Cer-Deposition und nach jedem Oxidationsschritt (siehe Abb. 4.3.4.3) auf der Ceroxid-Oberfläche auftretenden strukturellen und charakteristischen Eigenschaften dieser so hergestellten Ceroxid/metallisches Cer-Phase können aber auch mit der HREELS-Spektroskopie untersucht werden. Neben der Untersuchung der Reflektivität, die auf die Glattheit und Polarisierbarkeit der Oberfläche schließen lässt, sind auch die HREELS-Phononenspektren bei diesen einzelnen Cer-Depositions- und Wachstumsschritten gemessen worden. Dies ist in Abbildung 4.3.4.5 dargestellt. Nach Aufdampfen des metallischen Cers auf die gut geordneten, offenen Oxidfilme wird das beobachtete LEED immer diffuser und ist nach Deposition von 3 Monolagen an metallischem Cer nur noch sehr schwach zu erkennen. Dies zeigt, dass das metallische Cer sowohl auf dem Oxid als auch auf den freien Platinrestflächen nicht geordnet aufwächst und es somit zu keiner Fernordnung des metallischen Cers kommt. Die nach Cer-Deposition erhaltenen Oberflächen sind sehr rau, was auch aus den HREELS-Messungen, die in Abbildung 4.3.4.5 dargestellt sind, hervorgeht. Die Reflektivität und deshalb die Intensität des reflektierten Primärelektronenstrahls nimmt im Vergleich zu den offenen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sehr stark von 130 kHz auf 63 kHz ab. So kann man, wie bereits beschrieben, ebenfalls aus der Reflektivität der Oberfläche bezüglich des Primärstrahls im HREELS auf die Ordnung und Morphologie der Oberflächen schließen. So beträgt die Reflektivität der in Abbildung 4.3.4.5 dargestellten HREELS-Messungen nach der Legierungsoxidation bei 900 K, also für die nicht komplett geschlossenen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, 130 kHz. Diese Reflektivität nimmt dann nach Cer-Deposition von ca. 2 Monolagen bei 300 K auf 63 kHz ab, was die Rauigkeit der entstandenen Oberflächen anzeigt. Nach Oxidation mit 10 L Sauerstoff bei 900 K ist die Reflektivität stark angestiegen und beträgt in Spektrum B in Abbildung 4.3.4.5 354 kHz. Dies zeigt, dass während der Oxidation eine Ordnung der entstandenen Ceroxide stattfindet, die auch im LEED beobachtet werden kann. Die nach Cer-Deposition nur sehr diffusen LEED-Bilder zeigen hier schon sehr scharfe Reflexe, was diesen Ordnungsprozess der Oxide anzeigt. Nach längerer Oxidation in Abbildung 4.3.4.4 dargestellt für 66,5 L an Sauerstoff bei 900 K, nimmt die Reflektivität wieder ab. In Spektrum D betrug sie 126 kHz, also ungefähr so viel wie für die nicht komplett geschlossenen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen vor der Cer-Deposition. Die Abnahme der Reflektivität ist auf eine Aufrauung der Oberfläche, auf eine aus thermodynamischer Sicht günstige Clusterbildung der

Ceroxide, zurückzuführen. Es wurde bei den stöchiometrisch oxidierten Oxidoberflächen (wenn das HREELS-Spektrum die charakteristischen CeO_2 -Phononen zeigte) die höchste Reflektivität des Primärstrals nach einer weiteren Cerdeposition von 2-3 Monolagen (auf die durch Legierungsoxidation hergestellten CeO_2 -Filme) und nachfolgender Oxidation mit 20 – 30 L Sauerstoff bei 900 K beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass sehr glatte stöchiometrische geschlossene Oxidoberflächen nach diesem Verfahren hergestellt werden können (weitere 2-3 ML Cer-Deposition + 20 – 30 L Sauerstoff bei 900 K). Nach dieser Sauerstoffdosis von 20 – 30 L zeigten sich Reflektivitäten im Bereich von 400 kHz, welche auf sehr glatte Oberflächen hindeuten. Diese sehr glatten Oberflächen sind für die modellkatalytischen Studien wichtig, damit eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung der auf diesen Oberflächen adsorbierten Molekülen aufgestellt werden kann. Wenn nämlich viele Stufenkanten auf der Oxidoberfläche vorhanden sind, tragen diese auch zur veränderten Reaktivität der Oxide bei und eine klare Zuweisung der Adsorptionsplätze auf den stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche wird behindert. Für Sauerstoffdosen unterhalb von 20 L bei 900 K nach der Deposition von 3-6 Monolagen kann noch keine vollständige Oxidation und Ordnung der Oxidfilme zu idealen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen erreicht werden, wohingegen bei zu hohen Sauerstoffdosen von über 40 L die Oxidoberfläche wieder aus thermodynamischen Gründen rauer werden. Für die einzelnen Schritte der Cer-Deposition sowie der Oxidation mittels verschiedener Sauerstoffdosen bei 900 K sind die typischen Phononenspektren in Abbildung 4.3.4.5 dargestellt.

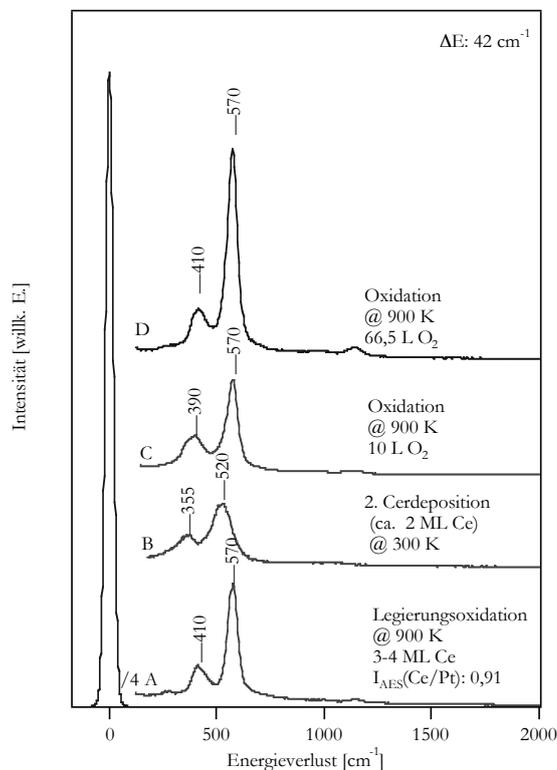


Abbildung 4.3.4.5: HREELS-Phononenspektren nach den einzelnen Schritten der Herstellung der geschlossenen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen.

Nach Oxidation der Legierungen, die Cer-Mengen von 3-4 Monolagen enthalten, wird das in Spektrum A dargestellte Phononenspektrum gemessen. Im LEED wird die bekannte (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Struktur beobachtet. Die beobachteten Phononen sind auf stöchiometrisch oxidiertes CeO₂ zurückzuführen. Das Oberflächenphonon wird bei 570 cm⁻¹ beobachtet und das Grenzflächenphonon bei 420 cm⁻¹. Auf diese nicht komplett geschlossenen CeO₂(111)-Oberflächen sind dann bei 300 K ca. 2 Monolagen Cer deponiert worden. Im Phononenspektrum ist eine starke Verschiebung der Signale von 410 cm⁻¹ auf 355 cm⁻¹ für das Grenzflächenphonon sowie des Oberflächenphonons von 570 cm⁻¹ auf 520 cm⁻¹ zu beobachten. Diese Verschiebung der Signale zeigt auch eine Reduktion des Ceroxids durch das aufgebrauchte Cer an. So reagiert das metallische Cer bei Deposition bei 300 K mit dem zuvor stöchiometrischen CeO₂ zu substöchiometrischen, reduzierten Ceroxid-Spezies. Das Phonon bei 355 cm⁻¹ ist, wie bereits beschrieben, für diese reduzierten CeO_x-Spezies typisch. Auch die Verschiebung des Oberflächenphonons zu den niedrigeren Energien ist auf diese Reduktion zurückzuführen, da beide Phononen in dieselbe Richtung, also zu niedrigeren Energien verschoben. Diese Verschiebung kann nicht auf das Wachstum der Schichtdicke der Ceroxide zurückgeführt werden, denn sonst würde man erwarten, dass bei steigender Ceroxid-Schichtdicke das Grenzflächenphonon zu höheren und das Oberflächenphonon zu niedrigeren Energien verschiebt. Die Verschiebung der Phononen zu niedrigeren Energien kann nur mit einer Reduktion der Oxide erklärt werden. Neben dieser Verschiebung der Phononen ist in Spektrum B nach Deposition von 2 Monolagen metallischem Cer charakteristisch, dass die Halbwertsbreite im Vergleich zu den geordneten Oxiden in Spektrum A oder D stark zunimmt. Dies ist auf eine schlechte Ordnung der nach Cer-Deposition entstandenen, reduzierten Ceroxid-Spezies und Cer-Spezies zurückzuführen, welche sich auch im LEED durch die diffus erscheinende Struktur äußert. Nach Oxidation mittels 10 L Sauerstoff, wie in Spektrum C dargestellt, kann schon eine fast komplette Oxidation und ebenso eine Ordnung der Oxide erreicht werden. Die Ordnung zeigt sich neben den LEED-Bildern auch in der geringeren Halbwertsbreite der Phononensignale. Als dominierende Phononensignale sind die auf eine stöchiometrische CeO₂-Phase zurückzuführenden Phononensignale bei 570 cm⁻¹ sowie 390 cm⁻¹ zu beobachten. Es sind aber noch Anteile einer reduzierten, nicht stöchiometrischen CeO_x-Spezies auf der Oberfläche vorhanden. Dies ist an dem breiten Grenzflächenphononensignal bei 390 cm⁻¹ zu sehen. Auf der niederenergetischen Seite bei ca. 350 cm⁻¹ ist noch ein verbleibendes Restsignal als schwache Schulter zu beobachten, die auf eine nicht stöchiometrisch oxidierte CeO_x-Phase schließen lässt. Erst im Phononenspektrum, wie es in Abbildung 4.3.4.5 D nach Oxidation mit 65,5 L Sauerstoff dargestellt ist, ist dieses auf eine reduzierte CeO_x-Spezies zurückzuführende Phononensignal nicht mehr zu beobachten und das Grenzflächenphonon hat wieder die charakteristische, niedrige Halbwertsbreite. So zeigt dieses Spektrum, dass nach diesem Oxidationszyklus eine komplett geschlossene und, wie die LEED-Daten zeigen, auch gut geordnete und stöchiometrische CeO₂(111)-Oberfläche hergestellt werden kann. Ebenso zeigt das Intensitätsverhältnis des Grenzflächen-zu-Oberflächenphonons bei 410 cm⁻¹ und 570 cm⁻¹ die Dicke der CeO₂-Filme an. Es ist bei den dünnen offenen CeO₂(111)-Oberflächen vor der Cer-Deposition und Oxidation bei 900 K von 4 auf 8 für die dicken CeO₂-Filme angestiegen. Hieraus ist zu erkennen, dass die hergestellten, geschlossenen CeO₂-Filme ca. 10 Monolagen dick sind.

Für die in Kapitel 5 beschriebenen, in dieser Arbeit durchgeführten modellkatalytischen Studien sind diese ca. 10 Monolagen dicken, stöchiometrisch oxidierten CeO_2 -Filme, weil diese komplett geschlossen sind, bei der Untersuchung der Adsorption der verschiedenen Modellmoleküle sowie der Herstellung der $\text{Pd}/\text{CeO}_2(111)$ -Modellkatalysatoren benutzt worden. Sowohl die nach Cer-Deposition auf die bei 900 K oxidierten Pt_xCe -Legierungsphasen mit nachfolgender Oxidation hergestellten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur als auch die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur zeigen bei den Adsorptions- und Wechselwirkungsstudien dasselbe Verhalten, deshalb wird hier nicht zwischen beiden Phasen unterschieden, sondern im Allgemeinen nur von $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen gesprochen. Die auf diese Weise hergestellten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sind sehr gut geordnet und, wie die Reflektivität der Oberflächen zeigt, auch sehr glatt. Somit kann auf diesen Oberflächen eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung in Bezug auf die verschiedenen unterschiedlichen, in dieser Arbeit untersuchten charakteristischen Moleküle CO, Ethen, Benzol und Acrolein aufgestellt werden. Diese mittels dem dargestellten Verfahren hergestellten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sind, wie STM-Daten von Volumenoxid- $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen zeigen, sauerstoffterminiert, wie es schon in Kapitel 2 in den Abbildungen 2.6.7 und Abbildung 2.6.8 beschrieben wurde [99Nör1], [01Nör1], [07Gri1], [98Nör1]. Die Struktur dieser $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen ist ebenso bereits auf Basis der idealen Volumenstrukturen der CeO_2 -Struktur in Kapitel 2.5.6 diskutiert worden und dort in Abbildung 2.6.7 dargestellt. Die terminierende Sauerstoffschicht der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche zeigt eine hexagonale Symmetrie und es ist auf der Oberfläche sowohl die Adsorption in Top-, 2-fach Brücken- sowie 3-fach Muldenplätzen möglich. Bei der Adsorption in dreifach Muldenplätzen findet, wie in Kapitel 5 gezeigt, oft eine starke Wechselwirkung der in diesen Dreifachmuldenplätzen adsorbierten Sauerstofffunctionalitäten mit den darunter liegenden Ce^{4+} Ionen statt, denn unterhalb der Dreifachmuldenplätze der terminierenden Sauerstofflage befinden sich die Ce^{4+} -Ionen. Diese mittels der in diesem Abschnitt ausführlich beschriebenen Methode hergestellten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen werden dann im folgenden Kapitel 4.4 modifiziert sowie als Unterlage für die Herstellung der Pd-Edelmetallkatalysatoren benutzt. Auf diesen Oberflächen wurde in dieser Arbeit Pd deponiert und an diesen mit Pd-Clustern modifizierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen die modellkatalytischen Untersuchungen der Pd/CeO_2 -Modellkatalysatoren durchgeführt, wie es in Kapitel 5 beschrieben wird. Des Weiteren wurden in diesen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen durch einfaches Erhitzen auf 1000 K auch Sauerstoffdefekte erzeugt. Diese Sauerstoffdefekte auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche führen zu einer stark veränderten, in diesem Falle erhöhten Reaktivität, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte. Diese Sauerstoffdefekte wurden bei der Wechselwirkung der organischen Moleküle ebenso wie die Pt_xCe -Legierungen zusätzlich zu den reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen und den Pd-modifizierten und inversen Modelloberflächen untersucht, da diese im katalytischen Prozess ebenso die Selektivität der gewünschten Reaktion verändern können und eine bedeutende Rolle spielen können.

Nachdem nun in diesem Kapitel verschiedene Methoden zur Herstellung von Ceroxiden mittels reaktivem Verdampfen (Kap. 4.3.1), mittels der Oxidation von metallischen Cer-Filmen (Kapitel 4.3.2) und der Oxidation von Pt_xCe -Legierungsphasen (Kapitel 4.3.3) beschrieben worden sind, hat sich gezeigt, dass geschlossene, stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, die für die

weitergehenden modellkatalytischen Untersuchungen gebraucht werden, nur mittels der in diesem Kapitel (4.3.4) beschriebenen Methode einer zweiten Cer-Deposition bei 300 K und Oxidation bei 900 K nach Legierungsoxidation bei 900 K hergestellt werden können. Diese CeO₂(111)-Oberflächen sind dann im Folgenden für die weitergehende Herstellung der Modellkatalysatoroberflächen benutzt worden. Zusätzlich sind aber auch Untersuchungen der Wechselwirkungen der verschiedenen charakteristischen Moleküle an diesen CeO₂(111)-Oberflächen durchgeführt worden.

Im folgenden Kapitel 4.4, dem letzten Unterkapitel des Kapitels 4, dass die Struktur und die Präparation der in Kapitel 5 auf die Wechselwirkung mit verschiedenen Molekülen hin untersuchten Oberflächen näher diskutiert und charakterisiert, werden nun verschiedene Modifikationen der stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberflächen beschrieben, die die Komplexität des Systems erhöhen und mehr in Richtung realer Katalysatorsysteme gehen. So wurden zum einen die CeO₂(111)-Oberflächen selber durch Hydroxylierung und Sauerstofffehlstellenherstellung modifiziert als auch Pd auf diesen perfekten CeO₂(111)-Oberflächen deponiert. An diesen Oberflächen sind dann ebenfalls Reaktions- und Adsorptionsstudien der verschiedenen organischen Moleküle durchgeführt worden.

Bis jetzt sind somit in diesem Kapitel alle in Abbildung 2.0.3 in Kapitel 2 dargestellten verschiedenen Oberflächen bis auf die so genannten Modellkatalysatoroberflächen der Pd-Deposition auf den CeO₂(111)-Oberflächen sowie deren Modifizierung mit Sauerstofffehlstellen auf deren Struktur und Morphologie hin charakterisiert worden.

Im folgenden Kapitel 4.4 werden nun diese beiden Methoden zur Modifizierung der stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberflächen vorgestellt und die Struktur und Morphologie dieser modifizierten Oberflächen diskutiert. In Kapitel 4.4.1 werden verschiedene Methoden zur selektiven Herstellung von Defekten beschrieben und auf deren Fähigkeit zur Herstellung von Sauerstofffehlstellen evaluiert. In Kapitel 4.4.2 wird dann die Präparation der Pd/CeO₂-Modellkatalysatoren durch Deposition von Pd-Clustern auf der stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberfläche beschrieben.

4.4 Modifizierung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen

Nachdem nun in den vorherigen Kapiteln die verschiedenen Herstellungsmethoden für Ceroxid-Filme charakterisiert und diskutiert worden sind, sollen nun in diesem Kapitel verschiedene Methoden der Modifikation der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen beschrieben und diskutiert werden. Diese modifizierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen dienen dann als Modellkatalysatoren, um die verschiedenen, im Katalysezyklus auftretenden Prozesse bei der Wechselwirkung von organischen Molekülen besser verstehen zu können. Hierzu werden in dieser Arbeit verschiedene Wege der Modifikation gewählt. Zum einen sollten gezielt geordnete und gut definierte Defekte hergestellt werden, um dann später in Kapitel 5 die Auswirkung dieser Defekte auf die Reaktivität der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen bezüglich der verschiedenen organischen Moleküle näher zu charakterisieren. Verschiedene in dieser Arbeit untersuchte Methoden zur Herstellung von Defekten werden in Kapitel 4.4.1 beschrieben. Zum anderen wurden die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mittels Pd-Deposition bei 300 K modifiziert. Diese auf den stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen deponierten Pd-Cluster sind dann als Modellkatalysatorsysteme für Edelmetall/Ceroxid basierte Katalysatoren benutzt worden, um daran die in Kapitel 5 beschriebenen modellkatalytischen Studien zur Adsorption und Reaktion der verschiedenen organischen Moleküle zu untersuchen. Das Verfahren der Deposition des Pd sowie die Charakterisierung dieser Pd-Deponate auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen werden dann in Kapitel 4.4.2 beschrieben.

4.4.1 Defektbildung und Hydroxylierung von $\text{CeO}_2(111)$

Wie bereits in Kapitel 2.6 beschrieben, werden im Allgemeinen zur selektiven Herstellung von Defekten an Oxidoberflächen verschiedene Methoden verwendet. Sie reichen vom Beschuss mit Elektronen bis zum einfachen Erhitzen, bei dem dann aus thermodynamischen Gründen Defekte entstehen. Wie beschrieben, hat die Arbeitsgruppe um *FREUND* zeigen können, dass die Sauerstoff-Atome der V=O-Gruppen, die sogenannten Vanadylgruppen auf V_2O_5 -Oberflächen, durch Elektronenbeschuss mit Elektronen mit Energien im Bereich von 100 eV selektiv entfernt werden können und die katalytische Aktivität dieser Vanadiumoxide durch Entfernen dieser Vanadylgruppen stark erhöht werden kann [03Dup1], [09Fre1]. Für Ceroxide ist dieses Verfahren noch nicht untersucht worden. Es hat sich aber bei Ceroxiden gezeigt, dass der Beschuss mit hochenergetischen Elektronen mit Energien von einigen keV zu Reduktionseffekten führt [06Yas1].

In dieser Arbeit sind verschiedene Verfahren zur selektiven Herstellung von Defekten auf diesen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen untersucht worden. Es ist aber wichtig, dass diese Defekte eine wohldefinierte Struktur haben, damit in Bezug auf die später durchgeführten modellkatalytischen Untersuchungen die Aufstellung einer Struktur-Reaktivitätsbeziehung möglich ist. Bei undefinierten Defektzuständen oder Methoden, die eine starke Unordnung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche verursachen, kann diese Struktur-Reaktivitätsbeziehung nicht aufgestellt werden. Es können also den Molekülen keine definierten Adsorptionsplätze zugeordnet werden und somit ist eine zuverlässige Interpretation der bei den Katalysatoren auftretenden Reaktionswege in Bezug auf verschiedene Adsorptionsgeometrien nicht möglich. Zur Herstellung von Defekten wurden in dieser Arbeit drei Verfahren untersucht. Zum einen wurde die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mittels Elektronen mit Energien von 100 eV beschossen. Des Weiteren wurden Untersuchungen zum Beschusse der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit Argonionen mit einer Energie von 2 keV durchgeführt sowie die Herstellung von Defekten durch einfaches Erhitzen der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen auf 1000 K, damit dann aus thermodynamischen Gründen durch rekombinante Sauerstoffdesorption spezifisch Sauerstofffehlstellen entstehen. Beim Beschuss mit Elektronen mit Energien von 100 eV hat sich herausgestellt, dass es mit dieser Methode nicht möglich ist, selektiv Sauerstofffehlstellen zu erzeugen. Bei dieser Methode werden die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, wie die später gezeigten HREELS-Daten zeigen, nur partiell hydroxyliert. Die Hydroxylierung geschieht durch Wasserstoff aus dem Kammerrestgas. Des Weiteren werden die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen durch Elektronenbeschuss sehr stark

aufgeraut und die gut geordnete Struktur der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche geht teilweise verloren, wie die HREELS-Daten später sowie ebenfalls hier nicht gezeigte LEED-Daten zeigen. Ebenso kann der Beschuss mittels Argonionen nicht zu einer geordneten Bildung von Defekten führen. Die Argon-Ionen haben eine so große Masse und Energie, dass in die Oberfläche dicke Löcher geschlagen werden, so dass selbst nach sehr kurzen Sputterzeiten von 1-2 Minuten selbst bei 10 Monolagen dicken CeO_2 -Filmen die $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche teilweise freigelegt wird. Die beste Methode zur spezifischen und schonenden Herstellung von definierten Defekten, in diesem Fall Sauerstofffehlstellen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche, wird, wie später gezeigt, mittels Erhitzen auf 1000 K erreicht. Nach Erhitzen auf 1000 K zeigen die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen eine stark erhöhte Reaktivität, welche den entstandenen Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche zugeschrieben wird. Ebenso konnten in der Vergangenheit, wie bereits in Kapitel 2.6 beschrieben, mit dieser Methode auf $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen Sauerstofffehlstellen hergestellt werden, die mittels STM oder AFM in der Gruppe *NÖRENBERG/BRIGGS* sowie in neuerer Zeit in der Gruppe *REICHLING* detailliert aufgelöst werden konnten. Die verschiedenen unterschiedlichen in dieser Arbeit untersuchten Methoden werden im Folgenden beschrieben.

Modifizierung mittels Elektronenbeschuss

Der experimentelle Aufbau zum Beschuss der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit Elektronen wird gesondert im Anhang beschrieben und soll hier nicht weiter vertieft werden. Die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ist mittels Elektronen mit einer Energie von 100 eV senkrecht zur Oberfläche für eine bestimmte Dauer beschossen worden. Die Energie von 100 eV wurde analog der Elektronenenergie, die zum Entfernen der Vanadylgruppen von V_2O_5 -Oberflächen nötig ist, gewählt und liegt oberhalb der Ionisationsenergie der Ceroxide. In Abhängigkeit der Dauer des Elektronenbeschusses wurde mittels HREELS die Reflektivität der so hergestellten, modifizierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche untersucht sowie die Änderung der Stöchiometrie und Struktur anhand der charakteristischen HREELS-Phononenspektren, wie sie in Abbildung 4.4.1.1 dargestellt sind. Des Weiteren wurden TDS-Messungen nach Elektronenbeschuss dieser $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen durchgeführt. Aufgrund der verschiedenen desorbierenden Spezies während dieser TDS-Messungen können weitere Informationen über die nach Elektronenbeschuss auf den so modifizierten Oberflächen vorhandenen Moleküle erhalten werden. In Abbildung 4.4.1.1 sind die Ergebnisse der HREELS-Messungen nach Elektronenbeschuss dargestellt.

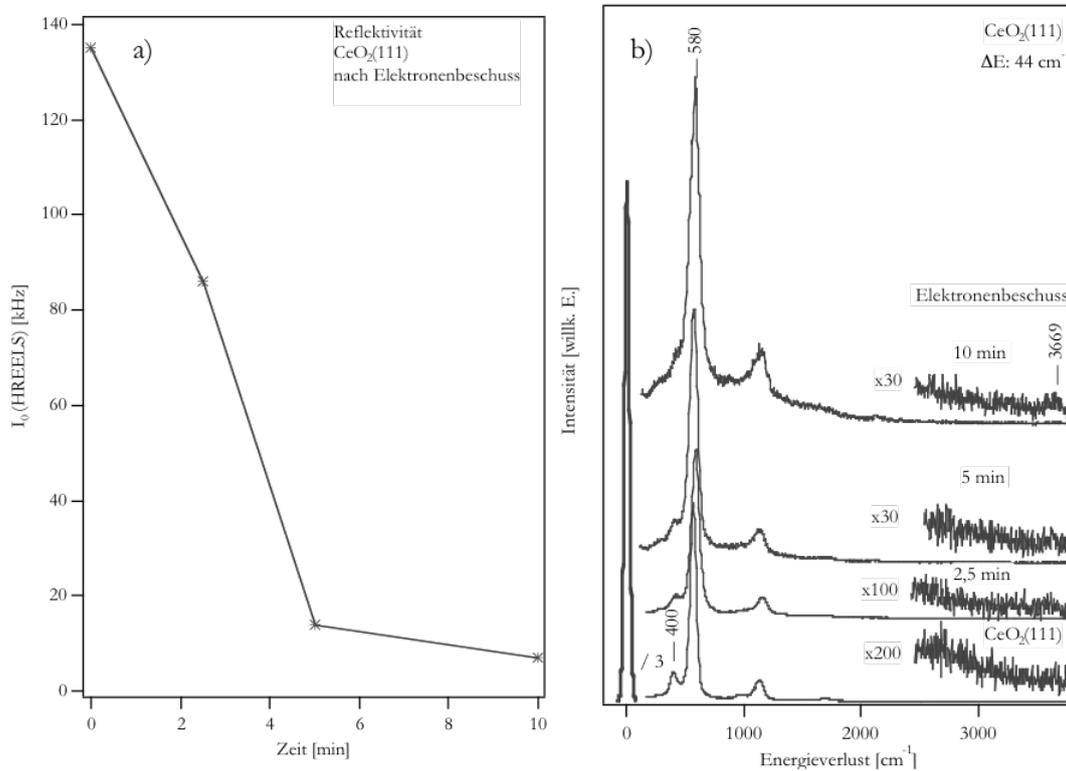


Abbildung 4.4.1.1: Reflektivität des HREELS-Primärelektronenstrahls (a) sowie HREELS-Phononenspektren (b) in Abhängigkeit der Elektronenbeschusszeit.

In Abbildung 4.4.1.1a sind die Messungen der Intensität des reflektierten Elektronenstrahls in Abhängigkeit der Dauer des Elektronenbeschusses dargestellt. Die stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche zeigt eine Reflektivität von 135 kHz (kHz-Einheit wird in Kapitel 3.2 beschrieben, willkürliche Einheit), nach 2,5 minütigem Beschuss mit Elektronen bei 300 K nimmt die Reflektivität deutlich auf 86 kHz ab, was schon die auf der Oberfläche generierte Unordnung anzeigt. Nach Elektronenbeschuss für eine Dauer von 5 Minuten wird nur noch eine Reflektivität von 14 kHz beobachtet. Diese sehr geringe Reflektivität im Vergleich mit den ideal glatten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen zeigt eine deutliche Aufrauung der Probe an. Weiterer Elektronenbeschuss erzeugt keine nennenswerte Erhöhung der Oberflächenrauigkeit mehr. So ist nach Elektronenbeschuss von 10 Minuten die Reflektivität nur noch leicht auf 7 kHz zurückgegangen. Auch im LEED kann dieser Unordnungsprozess beobachtet werden. Die vor dem Beschuss scharfen Reflexe der $(1,34 \times 1,34)$ - oder $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur sind nun diffuser. Die in Abbildung 4.4.1.1b dargestellten HREELS-Spektren nach den verschiedenen Beschusszeiten mit Elektronen zeigen auch, dass während dieser Aufrauung nach Beschuss mit Elektronen eine Hydroxylierung der Oberflächen erreicht werden kann. Diese Oberflächenhydroxylierung ist an den nach Elektronenbeschuss neu auftretenden Verlustsignalen bei 3669 cm^{-1} zu erkennen. Die Verlustsignale in diesem Bereich sind auf O-H-Schwingungsmoden der hydroxylierten Oberflächen zurückzuführen. Während bei den reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen keine Schwingungssignale in diesem Bereich beobachtet werden, werden schon nach einem Beschuss mit Elektronen für 2,5 Minuten auf eine

Oberflächenhydroxylierung zurückzuführende Signale beobachtet. Nach 10 minütigem Beschuss mit Elektronen ist das auf eine Oberflächenhydroxylierung zurückzuführende Signal bei 3669 cm^{-1} deutlich zu beobachten. Ansonsten bleiben die HREELS-Spektren für die verschiedenen Dauern des Elektronenbeschusses unverändert. Aufgrund der reduzierten Reflektivität der Oberfläche zeigen die Spektren nur ein erhöhtes Rauschen. Im Allgemeinen ist aber zu sehen, dass außer der Oberflächenhydroxylierung keine Reduktion der Ceroxide stattfindet. Das für CeO_2 typische Oberflächenphonon, hier aufgrund der Dicke des CeO_2 -Films bei 580 cm^{-1} zu beobachten, bleibt erhalten und erfährt auch keine signifikante Verschiebung. Dies zeigt, dass die Stöchiometrie der CeO_2 -Filme nicht verändert wird. Den einzigen Unterschied der Phononenspektren nach Elektronenbeschuss zeigt das Grenzflächenphonon bei 400 cm^{-1} . Dieses ist bei der glatten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche noch sehr gut aufgelöst. Die niedrige Intensität im Vergleich zum Oberflächenphonon ist auf die Dicke der CeO_2 -Filme zurückzuführen. Nach Elektronenbeschuss ist das Grenzflächenphonon nur noch als schlecht aufgelöste niederenergetische Schulter des Oberflächenphonons zu sehen. Dieses lässt ein dicker werdendes Oxides annehmen, sodass die Grenzfläche zwischen Substrat und Oxid keine Rolle mehr spielt. Diese scheinbare Dickenzunahme kann aber auch mit einer Aufrauung und CeO_2 -Clusterbildung auf der Oberfläche erklärt werden, da dann die Oberfläche größer wird und aufgrund dessen die Grenzfläche nicht mehr so ins Gewicht fällt. Die HREELS-Daten aber zeigen insgesamt, dass keine selektive Bildung von Defekten auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mittels Elektronenbeschuss erreicht werden kann. Es findet zusätzlich zur Aufrauung nur eine partielle Oberflächenhydroxylierung statt, die auch mittels der an den durch Elektronenbeschuss modifizierten Oberflächen durchgeführten TDS-Experimenten verifiziert werden kann. Die TDS-Spektren der mit Elektronenbeschuss modifizierten Oberflächen sind in Abbildung 4.4.1.2 dargestellt.

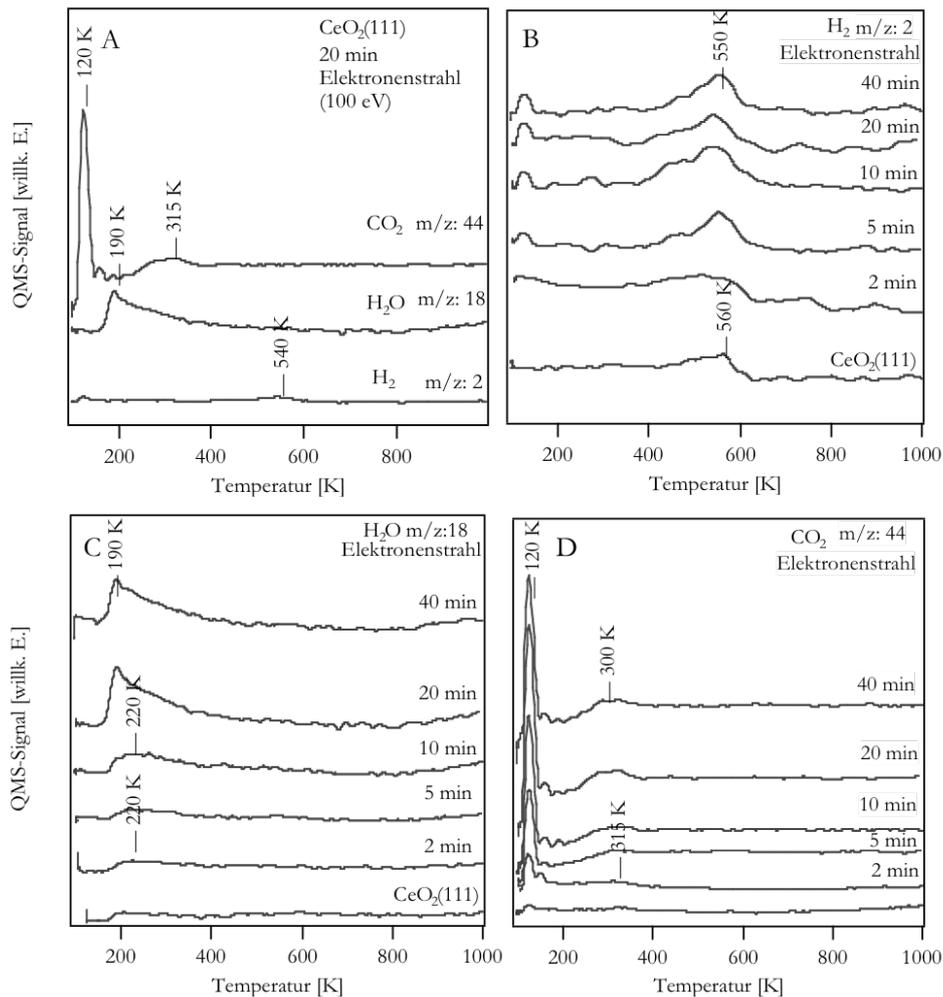


Abbildung 4.4.1.2: TDS-Spektren nach Elektronenbeschuss der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. (A) Übersicht der verschiedenen Desorptionsprodukte sowie Abhängigkeit der Desorptionssignale der Desorptionsprodukte H_2 (B), H_2O (C) und CO_2 (D) von der Beschussdauer.

Nach Elektronenbeschuss für verschiedene Zeiträume sind TDS-Experimente an den so modifizierten Oberfläche durchgeführt worden. Aus den desorbierenden Molekülen kann auf die bei Elektronenbeschuss ablaufenden Prozesse auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche geschlossen werden. In den verschiedenen Temperaturbereichen desorbieren von diesen modifizierten Oberflächen H_2 , H_2O sowie CO_2 . Diese verschiedenen desorbierenden Moleküle werden durch Reaktion des Kammerrestgases CO und H_2 beim Elektronenbeschuss mit der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche generiert. In Abbildung 4.4.1.2 ist ein Übersichts-TDS-Spektrum nach Elektronenbeschuss für 20 Minuten dargestellt. Das CO_2 -Desorptionssignal zeigt zwei charakteristische Desorptionsmaxima. Ein sehr starkes bei 129 K sowie ein schwaches bei 315 K. Bei Vergleich mit den Daten der CO_2 -Adsorption und -Desorption von verschiedenen Oberflächen wird das Signal bei 120 K auf dieser modifizierten CeO_2 -Oberfläche nur auf physisorbiertes CO_2 zurückgeführt [X06Lan1]. Das schwache Signal bei 315 K hingegen wird auf eine mehr chemisorbierte CO_2 Spezies oder auch eine sogenannte Monodentat Carbonat

Spezies CO_3^- zurückgeführt. Auf Cr_2O_3 -Oberflächen wird in diesem Temperaturbereich auch ein auf diese Spezies zurückzuführendes Signal beobachtet. Hierbei wird in der Literatur diskutiert, ob es sich um eine CO_2^- - oder eine CO_3^- -Spezies handelt [X06Lan1]. Prinzipiell sind diese aber sehr ähnlich. Durch die Adsorption einer CO_2 -Spezies auf einem Sauerstoff Top-Platz auf der Oberfläche unterscheiden sich beide Spezies nur in der Bindungslänge der O-C-Bindung, denn auch bei der CO_3^- -Spezies ist das 3. Sauerstoffatom ein von der Oxidoberfläche übertragenes Sauerstoffatom. Das auf eine Wasserdesorption zurückzuführende Signal bei 190 K wird auf an den modifizierten $CeO_2(111)$ -Oberflächen physisorbiertes Wasser zurückgeführt. Für die intakte Adsorption von Wasser auf Oxidoberflächen ist dieses Signal bei ca. 200 K charakteristisch. So zeigt sich auch in Übereinstimmung mit Untersuchungen der Wasseradsorption auf $CeO_2(111)$ -Oberflächen von REICHLING, dass auf den stöchiometrischen Oberflächen Wasser nicht dissoziiert [07Gri1], [07Gri2]. Eine Dissoziation von Wasser tritt nur an den Sauerstoffdefekten auf. Hierdurch entsteht eine Oberflächen-Hydroxylspezies, wobei die Sauerstofffunktionalität des Wassers diese Sauerstoffdefekte ausheilt. Das H_2 -Desorptionssignal bei 550 K wird auf eine rekombinante Desorption von Wasserstoff von den Hydroxylgruppen, die, wie die HREELS-Daten zeigen, auf der Oberfläche vorhanden sind, zurückgeführt. Bei dieser Temperatur wird die Hydroxylierung aufgehoben, wie ebenso hier nicht gezeigte HREELS-Daten zeigen. Oberhalb dieser Temperatur ist nur noch die reine sauerstoffterminierte CeO_2 -Oberfläche vorhanden. Die in den Desorptionsspektren beobachtete Desorption von Wasser und CO_2 ist auf eine Reaktion der Oxidoberfläche während des Elektronenbeschusses mit den Kammerrestgasen, CO und H_2 , zurückzuführen. Das CO reagiert mit beim Elektronenbeschuss produzierten Sauerstoff-Ionen (O^- , O^{2-}) oder Radikalen zu CO_2 und der Wasserstoff (H_2) zu Wasser. Die Reaktion zu CO_2 und H_2O geschieht im Allgemeinen über einen radikalischen Mechanismus, an dem O-Radikale beteiligt sind. Es wird somit auch in diesem Fall davon ausgegangen. Es kann aber aufgrund der in dieser Arbeit gewonnenen Messdaten kein Mechanismus der Entstehung der verschiedenen beobachteten Desorptionsspezies vorgeschlagen werden. So kann auch kein Mechanismus für die Entstehung der Oberflächenhydroxyl-(O-H)Spezies mit Sicherheit bestimmt werden. Prinzipiell gibt es hier aber zwei verschiedene Möglichkeiten. Zum einen ist es möglich, dass die einfallenden Elektronen Sauerstoffstellen produzieren. In diesen Sauerstoffstellen können dann die während des Elektronenbeschusses produzierten H_2O -Moleküle dissoziativ adsorbieren, was zur Oberflächenhydroxylierung führt. Eine O-H-Gruppe des Wassers kann dann die Sauerstoffstelle des Ceroxids heilen. Es wäre aber auch ein Mechanismus ohne eine Bildung von Sauerstoffstellen möglich. Hierbei reagiert dann ein durch Elektronenbeschuss angeregtes Oberflächensauerstoffatom mit dem Kammer-Wasserstoff zur hydroxylierten Oberflächenspezies. Wahrscheinlicher ist ersterer Mechanismus, dass eine Sauerstoffstelle durch Herausschlagen eines Sauerstoffradikals entsteht. Dieses Sauerstoffradikal reagiert dann mit dem Kammerrestgas zu CO_2 und H_2O , wie es an auf den modifizierten Oberflächen adsorbierten Spezies im TDS beobachtet wird. Ein Teil des entstandenen H_2O füllt dann die Sauerstoffstellen und führt zur im HREELS beobachteten Oberflächenhydroxylierung. Durch O-H-Bindungsbruch bei der Temperatur des Wasserstoffdesorptionssignals bei 550 K wird die Hydroxylierung dann wieder aufgehoben. Hier soll schon einmal auf die starke

Bedeutung der Temperatur von 550 K - 600 K für die Ceroxide hingewiesen werden. Bei dieser Temperatur, wie später in Kapitel 5 beschrieben, finden viele für Ceroxide charakteristische Prozesse statt. Diese bei der Temperatur auftretenden Prozesse sind im Allgemeinen auf die starke Bindungsenthalpie der Oxide, also des Heilens der Sauerstofffehlstellen oder der Oxidbildung und auf die bei diesen Temperaturen stark erhöhte Sauerstoffmobilität zurückzuführen. Eine Interpretation und detaillierte Beschreibung dieser Prozesse findet in Kapitel 5 statt. Zusätzlich zu dem in Abbildung 4.4.1.2 dargestellten Übersichtsspektrum in A sind ebenso die TDS-Spektren der verschiedenen Spezies H_2 , H_2O und CO_2 in Abhängigkeit der Dauer des Elektronenbeschusses in B, C und D dargestellt. Auf der reinen $CeO_2(111)$ -Oberfläche ist keine H_2 sowie keine CO_2 Desorption zu beobachten, wobei nur ein sehr schwaches Signal einer H_2 -Desorption zu beobachten ist. Dieses Signal ist darauf zurückzuführen, dass sehr kleine Anteile der $CeO_2(111)$ -Oberfläche immer durch Kammerrestgas hydroxyliert sind. Nach Beschuss mit Elektronen nimmt das Wasserstoff-Desorptionssignal bis zu einer Beschussdauer von 10 Minuten zu, bis es dann einen Sättigungswert erreicht. Dieses Signal zeigt den wachsenden Anteil an hydroxylierter Oberfläche. Nach längerem Elektronenbeschuss von mehr als 10 Minuten ist das Gleichgewicht erreicht und es kann keine weitere Hydroxylierung mehr erreicht werden. Erst ab dieser Beschussdauer von 10 Minuten mit Elektronen wächst das auf physisorbiertes H_2O auf der Oxidoberfläche zurückzuführende Signal, wie in Abbildung 4.4.1.2 dargestellt, stark an. Durch weiteren Elektronenbeschuss wird also nur noch mehr Wasser durch herausgeschlagene Ceroxid Sauerstoffatome, die mit Kammerwasserstoffmolekülen zu H_2O reagieren, produziert. Ebenso steigt auch, wie in Spektrum D zu sehen, hier erst das CO_2 Signal, speziell das auf CO_2^- oder CO_3^- zurückgeführte Signal, bei ca. 300 K deutlich an. Dies zeigt, dass, wenn die Sättigungsbedeckung an Hydroxylgruppen erreicht ist, nur noch eine Reaktion von Sauerstoff des Ceroxids zu CO_2 und H_2O auftritt. So zeigen die TDS- und HREELS-Daten der mittels Elektronenbeschuss modifizierten Oberflächen, dass hierdurch keine Bildung von Sauerstoffdefekten, sondern nur eine partielle Hydroxylierung der $CeO_2(111)$ -Oberfläche, wie es schematisch in Abbildung 4.4.1.3 dargestellt ist, erreicht werden kann. Dies liegt wohl daran, dass an den durch Elektronenbeschuss generierten Sauerstofffehlstellen sofort ebenfalls generiertes Wasser dissoziativ adsorbiert und zu einer Heilung der Sauerstofffehlstellen führt. Bei dieser niedrigen Temperatur aber ist die Sauerstoffdiffusion auf der Oberfläche so stark eingeschränkt, dass keine komplett geordnete $CeO_2(111)$ -Oberfläche oder eine geordnete hydroxylierte $CeO_2(111)$ -Oberfläche entsteht. Auch die hier nicht gezeigten LEED-Messungen zeigen eine erhöhte Diffusität in den beobachteten Bildern. In Abbildung 4.4.1.3 sind zusammenfassend schematisch die bei Elektronenbeschuss ablaufenden Prozesse und beobachteten Oberflächenspezies dargestellt.

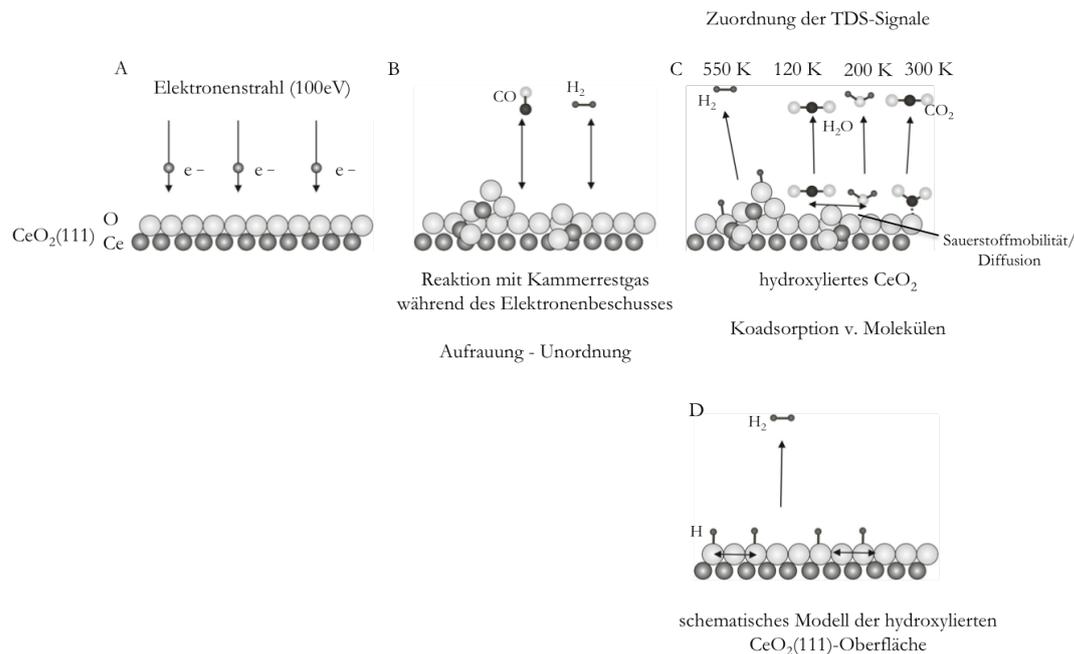


Abbildung 4.4.1.3: Schematische Darstellung, der bei der Modifizierung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche durch Elektronenbeschuss auftretenden Effekte.

Nach Elektronenbeschuss entsteht eine schlecht geordnete $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. Durch Reaktion mit dem Kammerrestgas H_2 (und CO_2) wird eine Oberflächenhydroxylierung erreicht. Desweiteren werden CO_2 und H_2O , die in verschiedenen Adsorptionszuständen auf der Oberfläche adsorbieren, generiert. Während Wasser auf der stöchiometrischen CeO_2 -Oberfläche nur physisorbiert, werden bei der CO_2 Adsorption zwei unterschiedliche Adsorptionszustände beobachtet. Einer wird auf eine physisorbierte CO_2 -Spezies, der andere auf eine CO_2^- oder Monodentat Carbonat CO_3^- -Spezies zurückgeführt. In Abbildung 4.4.1.3D ist schematisch die Wasserstoffdesorption für eine perfekte hydroxylierte $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche dargestellt. Bei 550 - 600 K, wie es eine sehr charakteristische Temperatur für Ceroxide ist, findet die rekombinante H_2 -Desorption statt. Hierbei wird die O-H Bindung aufgrund der erhöhten Sauerstoffmobilität (in Abbildung 4.4.1.3 durch die horizontalen Doppelpfeile dargestellt) bei dieser Temperatur gebrochen. Diese erhöhte Sauerstoffmobilität führt zu einer Ordnung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, wie es in D schematisch dargestellt ist. An diesen hydroxylierten Oberflächen wurden ebenfalls Adsorptionsuntersuchungen, in diesem Falle nur mit Acrolein, durchgeführt, um zu erforschen, welche Auswirkungen die Hydroxylierung der Oberflächen auf die Reaktivität der Ceroxide hat, da Hydroxylgruppen im katalytischen Prozess auch eine Rolle spielen können, da bei den Bedingungen, unter denen der reale Katalysator betrieben wird, eben auch Oberflächenhydroxylgruppen entstehen.

Wie in Kapitel 5 später beschrieben, wird durch die Oberflächenhydroxylierung die Reaktivität der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen nicht signifikant verändert.

Modifizierung mittels Beschuss mit Argon-Ionen

Als weitere Methode zur Herstellung von Defekten auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen durch Beschuss mit Teilchen wurden die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit Argon-Ionen einer Energie von 2 KeV beschossen. Diese Argonionen verursachen so starke und undefinierte Defekte und Löcher, dass für die adsorbierten organischen Moleküle keine Struktur-Reaktivitätsbeziehung mehr aufgestellt werden kann, da die verschiedenen Adsorptionsplätze nicht gut definiert sind. Die Argon-Ionen dringen in die ca. 6-10 Monolagen dicken CeO_2 -Filme sogar so tief ein, dass Teile der Pt-Oberfläche unter dem Oxid wieder freigelegt werden, wie man am Verhalten des Benzols mittels TDS-Messungen erkennt. So findet eben auch eine Zersetzung der Moleküle an diesen Pt-Restflächen statt, so dass ebenso mit diesen undefinierten Oberflächen keine katalytischen Studien durchgeführt werden können. Als Sondenmolekül für die Struktur und Charakterisierung dieser so modifizierten Oberflächen wurde die Adsorption von Benzol untersucht. Diese ist in Abbildung 4.4.1.4 dargestellt.

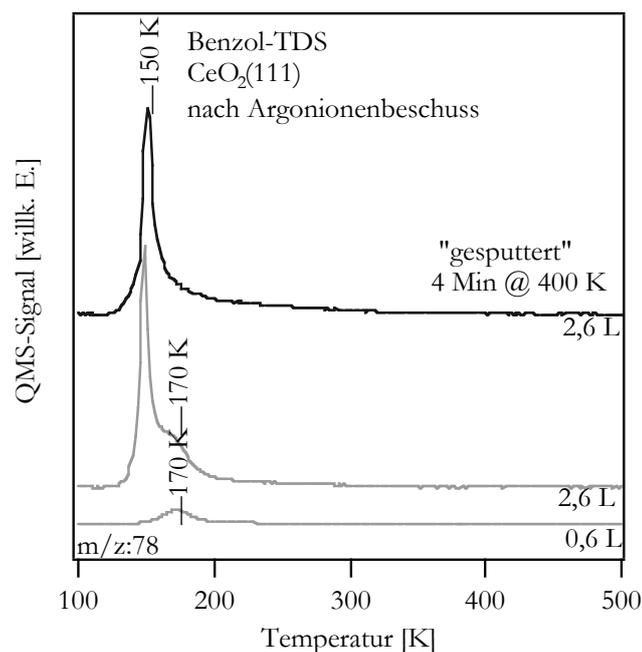


Abbildung 4.4.1.4: TDS-Spektren (m/z : 78, Benzol) nach Benzoladsorption auf der glatten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche im Vergleich zur $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche, die mittels Argon-Ionenbeschuss modifiziert wurde.

Nach 4 minütigem senkrechten Sputtern mit Argon-Ionen wurden 2,6 L Benzol an den so präparierten modifizierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen adsorbiert. Bei dieser Dosis ist für die reine $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen neben der Desorption der Monolage auch ein auf die Desorption der Benzol-Multilage zurückzuführendes Signal zu beobachten, wie es im Vergleich mit den ebenso in dieser Abbildung dargestellten Benzol-TDS-Spektren von den glatten $\text{CeO}_2(111)$ -

Oberflächen dargestellt ist. Benzol physisorbiert auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen nur schwach. Für niedrige Benzol Dosen, wie für 0,6 L dargestellt, wird ein auf die Monolagendesorption zurückzuführendes Signal bei 170 K beobachtet. Für höhere Benzol-Dosen von 2,6 L wird neben diesem Signal bei 170 K ein weiteres Signal bei niedrigeren Temperaturen bei 150 K beobachtet. Dieses Signal ist auf die Desorption von Benzol-Multilagen zurückzuführen. Im Benzol-Desorptionsspektrum der für 4 Minuten gesputterten Oberfläche, wie es in Abbildung 4.4.1.4 dargestellt ist, ist das Desorptionssignal der Monolage nicht mehr zu beobachten. Es tritt nur noch das auf die Multilagendesorption zurückzuführende Signal bei 150 K auf. Dies liegt an folgenden Gründen: Aufgrund der tiefen Löcher und der nun schlecht strukturierten CeO_2 -Oberfläche ist das Benzol an den neu entstandenen CeO_2 -Stufenkanten und -Defekten fester adsorbiert. Es gibt aber so viele unterschiedliche Adsorptionsplätze, die schlecht charakterisiert sind, dass das Monolagendesorptionssignal sehr breit wird. Dieses breite Desorptionssignal wird in der Schulter des Multilagendesorptionssignals nicht mehr aufgelöst. Ein anderer Grund des nicht mehr beobachteten Monolagen-TDS-Signals ist, dass auch freie Pt-Flächen entstehen, auf denen das Benzol zersetzt wird. Somit tritt, wie es für die reinen Pt-Oberfläche üblich ist, kein deutliches Benzol Monolagendesorptionssignal auf. Dies zeigt aber, dass die Methode des Beschusses der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit Argonionen der Energie von 2 keV keine gut strukturierten Sauerstoffdefekte produzieren kann. Vielmehr entstehen nur tiefe, undefinierbare Krater, an denen keine Struktur-Reaktivitätsbeziehung der verschiedenen organischen Moleküle mehr untersucht werden kann. Somit eignet sich diese Methode ebenso wenig für die Herstellung von spezifischen Sauerstofffehlstellen.

Selektive Sauerstofffehlstellenbildung durch Erhitzen auf 1000 K

Zur Herstellung von spezifischen und wohl definierten Sauerstofffehlstellen eignet sich hingegen, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, das Erhitzen der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen auf 1000 K. In Abhängigkeit der Erhitzungszeit findet aus thermodynamischen Gründen eine bevorzugte rekombinante Sauerstoffdesorption statt, bei der auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche Sauerstofffehlstellen produziert werden. Theoretische Details zu dieser Sauerstofffehlstellenbildung sind in Kapitel 2.6.9 detailliert beschrieben. In Abbildung 2.6.8 sind mittels AFM-Messungen beobachtete Sauerstoffdefekte auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche von Volumenkristallen dargestellt. Neben den Untersuchungen von REICHLING's-Gruppe haben auch Untersuchungen von NÖRENBERG und BRIGGS mittels STM eine bevorzugte Bildung von Sauerstoffdefekten bei erhöhten Temperaturen gezeigt [99Nör1], [01Nör1], [07Gri1], [98Nör1]. Diese Bildung von Sauerstofffehlstellen führt zu einer erhöhten Reaktivität, da nun in diesen Sauerstofffehlstellen an den Ce^{3+} -Ionen der nächsten Schicht organische Moleküle adsorbieren können. Es hat sich aber gezeigt, dass, wie in Kapitel 5 beschrieben, nur Moleküle, die Sauerstofffunktionalitäten enthalten, in diesen Sauerstofffehlstellen adsorbieren und diese Sauerstofffehlstellen durch Adsorption der Sauerstoffgruppe in diesen Fehlstellen heilen. Somit zeigt die defektreiche $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche nur eine erhöhte Reaktivität in Bezug auf Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle. Details hierzu werden in Kapitel 5

beschrieben. Neben den Desorptionsspektren der reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen (nur das CO_2 -Desorptionsspektrum ist in Abbildung 4.4.1.5 dargestellt) kann diese Bildung von Sauerstoffdefekten auch mittels der Adsorption von Acrolein, wie in Abbildung 4.4.1.5b dargestellt ist, beobachtet werden. Die mittels TDS nach Erhitzen der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen gemachten Untersuchungen sind in Abbildung 4.4.1.5 dargestellt.

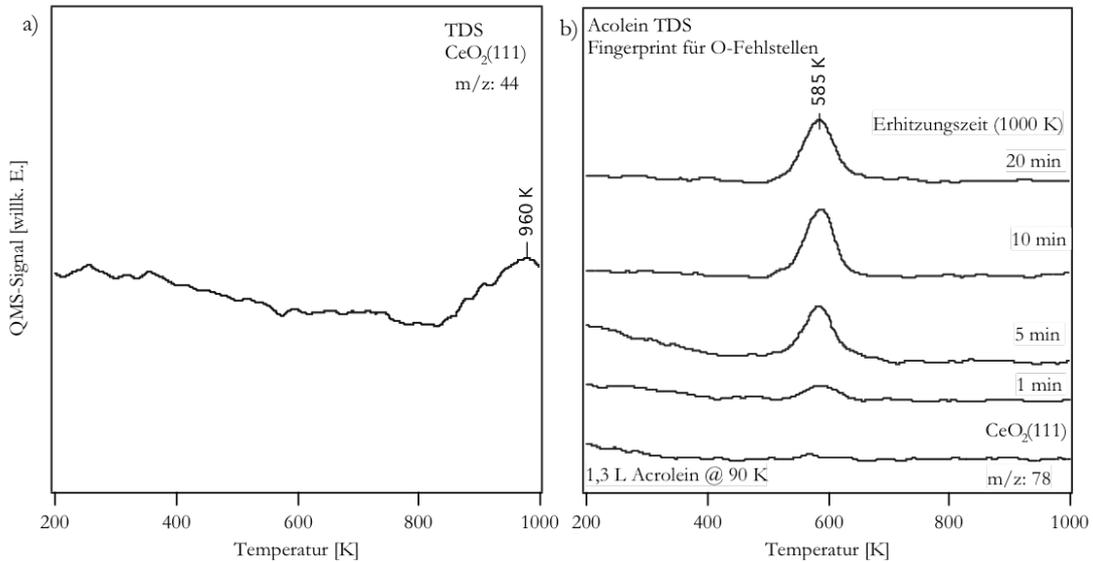


Abbildung 4.4.1.5: CO_2 ($m/z: 44$) TDS-Spektrum der reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche (links) sowie TDS-Spektrum der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen nach Erhitzen auf 1000 K und nachfolgender Acroleinadsorption bei 90 K (rechts). Kupplung des Acroleins zu Benzol ($m/z: 78$) als Fingerprint für die Bildung von Sauerstoffdefekten.

Beim Erhitzen der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ist im TDS keine Sauerstoffdesorption bei 950 - 1000 K zu beobachten. Es wird hingegen oft eine CO_2 -Desorption bei Temperaturen von 950 - 1000 K beobachtet. Dieses CO_2 -Desorptionssignal ist in Abbildung 4.4.1.5 dargestellt. Dieses Signal kann auf eine CO_2 -Bildung durch die Reaktion von auf der Oberfläche oder an Kristallkanten und Rändern vorhandenem Kohlenstoff mit zwei Sauerstoffatomen zurückgeführt werden. Während der rekombinanten Desorption von Sauerstoff kann eine Reaktion mit auf der Oberfläche vorhandenem Kohlenstoff stattfinden, die zum beobachteten Desorptionssignal führt. Dieses Desorptionssignal wird aber nicht immer beim Erhitzen der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen beobachtet. Wenn fast keine Kohlenstoffverunreinigungen auf der Oberfläche vorhanden sind, wird dieses CO_2 -Desorptionssignal nicht beobachtet. Es wird aber trotzdem kein auf molekulare Sauerstoffdesorption zurückzuführendes Signal registriert. Dies liegt wohl daran, dass die Bildung von Sauerstofffehlstellen und damit die Rekombination von zwei Sauerstoffatomen zu O_2 , welches dann auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche unter Zurücklassung der Sauerstofffehlstellen entsteht, nur sehr langsam vonstatten geht beziehungsweise kinetisch gehemmt ist. So ist zum Beispiel in den TDS-Daten der Zersetzung von Acrolein durch Kupplung zu Benzol an diesen Defekten in Abbildung 4.4.1.5b an der Größe des Desorptionssignals bei 585 K zu sehen, dass nur sehr wenige Sauerstoffdefekte nach Erhitzung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche für eine Minute generiert werden können. Da die Temperaturrampe im TDS 2 K/s beträgt, kann durch diese kinetische Hinderung der Rekombination des

Sauerstoffs somit die Sauerstoffdesorption nicht im TDS-Spektrum beobachtet werden. Die Reaktion zu CO_2 scheint kinetisch nicht so stark gehindert zu sein. Nach Erhitzen der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche auf Temperaturen von 1000 K zeigt sich bei diesen Oberflächen eine in Bezug auf Sauerstoffunktionalitäten enthaltende Moleküle stark erhöhte Reaktivität. So wird zum Beispiel in Kapitel 5 gezeigt, dass eine Zersetzung von Acrolein an diesen Sauerstoffdefekten auftritt, wohingegen die stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen komplett inert sind und keine Zersetzung der untersuchten organischen Moleküle zeigen. Die Menge an durch Erhitzen auf 1000 K auf der Oberfläche generierten Sauerstofffehlstellen kann aus den Adsorptions- und TDS-Untersuchungen der Acroleinadsorption in Abbildung 4.4.1.5b bestimmt werden. Auf die Details der Acrolein-Zersetzung soll hier nicht weiter eingegangen werden, diese wird in Kapitel 5 beschrieben. Die Sauerstoffunktionalität des Acroleins adsorbiert in den hergestellten Sauerstofffehlstellen. Bei 585 K findet dann der C-O-Bindungsbruch statt, der zur Heilung der Sauerstofffehlstellen führt. Hierbei findet eine Kupplungsreaktion von zwei Acroleinmolekülen zu Benzol unter Verlust der Sauerstoffunktionalität statt. Je größer das in Abbildung 4.4.1.5 beobachtete Benzoldesorptionssignal der Acroleinzersetzung an den Sauerstofffehlstellen ist, desto mehr Sauerstofffehlstellen sind auf der Oberfläche vorhanden. Nach Erhitzen der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen für 1 Minute bei 1000 K ist das Signal bei 585 K nur sehr schwach ausgeprägt. Dies zeigt, dass auf der Oberfläche nur sehr geringe Mengen an Sauerstofffehlstellen vorhanden sind. Die Fläche des Benzoldesorptionssignals steigt dann bis zu einer Erhitzungsdauer von ca. 10 Minuten stark an und erreicht dann eine Sättigung, die anzeigt, dass nach mehr als 10 Minuten Erhitzen keine zusätzlichen Sauerstofffehlstellen mehr auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche generiert werden können. Somit ist nach 10 minütigem Erhitzen die Gleichgewichtsanzahl an Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche erreicht. Insgesamt ist der Anteil an Sauerstofffehlstellen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche nach Erhitzen als eher gering anzusehen, da die verwendete SEM-Spannung, die die Sensitivität des Massenspektrometers angibt, mit 5,2 V sehr empfindlich eingestellt war. Normalerweise, um deutliche Desorptionssignale zu beobachten, wurden SEM-Spannungen von 4,2 V, also eine niedrigere Sensitivität des Massenspektrometers verwendet. Die beobachtete Kupplungsreaktion von zwei Acroleinmolekülen zu Benzol lässt auch eine weitere Charakterisierung der entstandenen Sauerstofffehlstellen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche zu. Da zwei Acrolein-Moleküle nebeneinander adsorbiert sein müssen, damit eine Kupplung zu Benzol überhaupt stattfinden kann, kann man davon ausgehen, dass diese Sauerstofffehlstellen auf der Oberfläche in Sauerstofffehlstellen zu Clustern agglomerieren. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den STM-Untersuchungen von NÖRENBURG und BRIGGS, die eine Agglomeration der Fehlstellen zu Linien und so genannten Dreifach-Clustern, bestehend aus drei Sauerstofffehlstellen beobachtet haben [99Nör1], [01Nör1], [98Nör1]. Dies Sauerstofffehlstellen-Cluster auf der Oberfläche zeigen aber keine Fernordnung, denn nach Erhitzen für längere Zeit auf 1000 K zeigen sich keine zusätzlich auftretenden Strukturen im LEED. Zusammenfassend sind in Abbildung 4.4.1.6 die bei der Sauerstofffehlstellenbildung durch Erhitzen auf 1000 K stattfindenden Prozesse dargestellt.

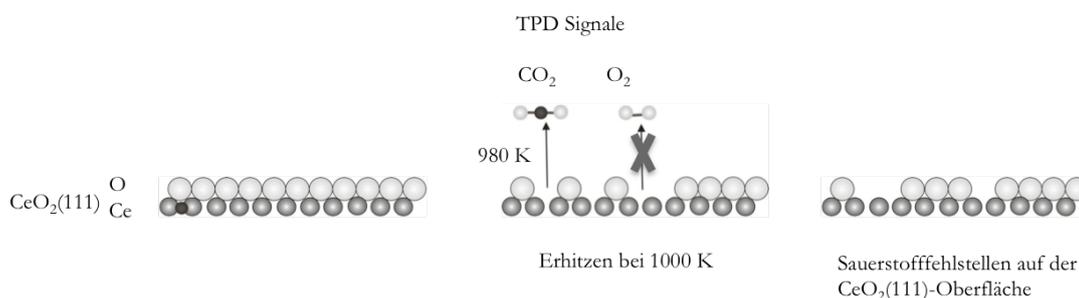


Abbildung 4.4.1.6: Schematische Darstellung der Bildung von Sauerstofffehlstellen auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen durch Erhitzen auf 1000 K.

Die stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen enthalten noch manchmal einzelne Kohlenstoffverunreinigungen von der Präparation. Nach Erhitzen auf 1000 K findet die Sauerstofffehlstellenbildung statt. Dieses kann an einer CO_2 -Desorption durch Reaktion von zwei Sauerstoffatomen mit diesen einzelnen Kohlenstoffverunreinigungen im TDS beobachtet werden. Im TDS werden keine Sauerstoffdesorptionssignale beobachtet. Es wird davon ausgegangen, wie bereits dargestellt, dass die Desorption von Sauerstoff durch Rekombination zweier Sauerstoffatome sehr langsam geschieht und durch die im TDS benutzte Temperaturrampe von 2 K/s nicht zu beobachten ist. Nach Erhitzen auf 1000 K bilden sich Sauerstofffehlstellen aus, die wohl in der ersten Lage liegen, es wäre aber auch eine Entstehung von Sauerstofffehlstellen in der zweiten Lage möglich, da diese, wie theoretische Rechnungen von HU [09Hu1], [09Li1] zeigen, ebenfalls eine sehr ähnliche elektronische Struktur und damit Reaktivität aufweisen. Es werden durch die Fehlstellenbildung jeweils die Ce^{4+} -Ionen in der 2. Lage zu Ce^{3+} -Ionen reduziert, wie in Kapitel 2.6 bereits beschrieben wurde. Es tritt aber auch, wie die TDS-Daten der Kupplungsreaktion von Acrolein zu Benzol zeigen, eine Agglomeration der Sauerstofffehlstellen auf.

Nach Untersuchung der verschiedenen dargestellten Methoden des Beschusses mit Elektronen, des Beschusses mit Argon-Ionen sowie des einfachen Erhitzens der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen hat sich gezeigt, dass es nur mittels Erhitzen auf 1000 K möglich ist, selektiv Sauerstofffehlstellen auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen herzustellen. Diese Sauerstofffehlstellen ordnen sich, wie die Messdaten zeigen, wohl in Fehlstellenclustern an. Die Methode des Elektronenbeschusses der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche führt neben der Aufrauung der Oberfläche nur zu einer partiellen Hydroxylierung, wohingegen der Beschuss mit Argonionen zu tiefen Löchern und undefinierten Strukturen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche führt. Die selektive Produktion von Sauerstofffehlstellen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mittels Erhitzen führt, wie die Messdaten in Kapitel 5 zur Wechselwirkung der verschiedenen Moleküle zeigen, zu einer erhöhten Reaktivität bezüglich Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen, wohingegen die Hydroxylierung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen keine veränderte Reaktivität zeigt. Sowohl die Sauerstoffdefekte als auch die hydroxylierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen können eine Rolle im katalytischen Zyklus der ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren spielen und sind deshalb in Kapitel 5 in Bezug auf deren Wechselwirkung mit den verschiedenen Molekülen ebenso untersucht worden. Durch diese selektive Herstellung von Sauerstofffehlstellen können diesen verschiedene Adsorptionsmodi und Reaktivitäten der untersuchten Moleküle zugeordnet werden. Nur die

gesamte Betrachtung der reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, der hydroxylierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sowie der Sauerstoffdefekte enthaltenden $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen können zu einem Verständnis der katalytischen Eigenschaften der Ceroxide führen.

Der letzte Schritt der Modifizierung der CeO_2 -Oberflächen in Richtung auf katalytische Modellsysteme, wie sie in dieser Arbeit untersucht worden sind, besteht in der Deposition von Pd-Clustern, wie sie im folgenden Kapitel 4.4.2 beschrieben wird. In diesem Kapitel wird die Pd-Deposition sowie die auftretende Morphologie der Pd-Deponate mittels TDS- und AES-Messungen näher charakterisiert. Erst wenn diese Pd-Cluster auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen gut charakterisiert sind, ist es möglich, einzelne Adsorptionsgeometrien der auf diesen Modellkatalysatoren adsorbierten Moleküle zu bestimmen und deren Reaktivität und Zersetzungsmechanismen besser verstehen zu können.

4.4.2 Herstellung von Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren

In diesem Kapitel wird die Methode der Modifikation der CeO₂(111)-Oberflächen durch Deposition von Palladium näher beschrieben und das Wachstum sowie die Struktur der Pd-Deponate auf den CeO₂(111)-Oberflächen charakterisiert. Diese Pd-Deponate auf den stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberflächen dienen dann, wie später in Kapitel 5 beschrieben, als Modellkatalysatoroberfläche für die Untersuchung der Adsorption und Wechselwirkungen der verschiedenen charakteristischen organischen Moleküle. In dieser Arbeit wurde zur Herstellung dieser Pd-Cluster auf den CeO₂(111)-Oberflächen, wie schon in Kapitel 2.3 beschrieben, eine in der Arbeitsgruppe FREUND routinemäßig angewendete Methode benutzt. Durch eine nach der Deposition von Pd bei 300 K angewendete Stabilisierungsprozedur kann eine Ordnung des Palladiums und eine Clusterbildung zu wohldefinierten Clustern erreicht werden. Hierzu wurde diese modifizierte Oberfläche in Sauerstoffatmosphäre ($p: 1 \times 10^{-5}$ mbar) bei 550 K erhitzt und dann wieder unter Sauerstoff auf 300 K abgekühlt. In einem zweiten Schritt wurde dann bei 300 K CO ($p: 1 \times 10^{-5}$ mbar) dosiert und die Probe unter CO Atmosphäre wieder auf 550 K erhitzt. Dieses Verfahren ist noch einmal detailliert im Anhang beschrieben. Wie die Messdaten zeigen, findet bei 300 K ein Lagenwachstum statt, welches kinetisch bedingt ist, da die Diffusion und die Mobilität des Palladiums auf der CeO₂(111)-Oberfläche eingeschränkt ist. Bei höheren Temperaturen findet dann eine Agglomeration zu Clustern statt, da hier ein thermodynamisches 3D-Wachstum begünstigt wird. Aus einfachen Betrachtungen der Grenzflächenenergien von Oxidoberfläche und Pd-Grenzfläche wird deshalb bei erhöhten Temperaturen, für Pd reichen hier schon 550 K, durch die erhöhte Mobilität der Pd-Atome ein Clusterwachstum bevorzugt und es findet ein so genanntes Oberflächen *dewetting* statt.

Die Pd-Deposition auf stöchiometrischen und geschlossenen CeO₂(111)-Oberflächen ist bis jetzt noch nicht untersucht worden. Erste Untersuchungen zur Pd-Deposition auf den durch die Oxidation von Pt_xCe-Oberflächenlegierungen hergestellten CeO₂(111) Inseln mit noch einem großen Anteil an freiem Pt(111)-Substrat von THORNTON's-Gruppe aber zeigen, dass Pd fast ausschließlich auf den CeO₂(111) Flächen aufwächst und nicht auf den freien Pt-Stellen. IRRAS-Messungen deuten aber für den Pd-Wachstumsmodus bei Raumtemperatur-Deposition ohne nachträglichen Stabilisierungsprozess, wie in der zitierten Arbeit durchgeführt, unterschiedliche Ergebnisse an [06Wil1]. Niedrige Pd-Bedeckungen von 1 ML deuten auf kein geordnetes Wachstum hin, wobei die Schwingungsspektren bei 10 ML Pd auf (111)- und (100)-Facetten des Pd hinweisen. Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zum Wachstum

von Pd deuten hingegen auch bei niedrigen Pd-Bedeckungen auf ein geordnetes Wachstum hin, bei denen Pd-Agglomerate mit Pd(111)- und Pd(110)-Facetten auf der CeO₂(111)-Oberfläche beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Untersuchungen in THORNTON'S-Gruppe, bei denen Pd bei 300 K auf der Oberfläche deponiert und keine nachfolgende Stabilisierungsprozedur durchgeführt worden ist, ist in dieser Arbeit das von FREUND eingeführte Verfahren zur Stabilisierung der Pd-Deponate angewendet worden, welches zu einem Ordnungsprozess der Pd-Atome auf der CeO₂(111)-Oberfläche führt.

Zur Charakterisierung des Wachstumsverhaltens des auf der CeO₂(111)-Oberfläche deponierten Pd wurde die Methode der AES-Spektroskopie verwendet. Des Weiteren wurden CO-Titrations-TDS-Messungen nach der Stabilisierung dieser Pd-Deponate auf der CeO₂(111)-Oberfläche durchgeführt. Diese Desorptionssmessungen zeigen für Pt(111)- und Pd(110)-Facetten typische Desorptionssignale. Ebenfalls konnte mit diesen CO-Titrationsmessungen die Menge an auf der Oberfläche deponiertem Pd determiniert werden. In Abbildung 4.4.2.1 sind die AES-Daten des Pd-Wachstums auf der CeO₂(111)-Oberfläche dargestellt.

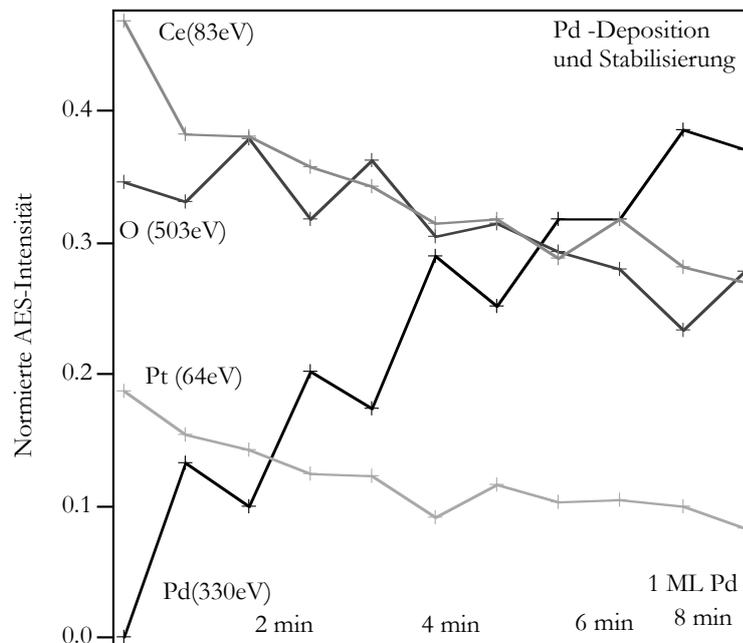


Abbildung 4.4.2.1: Charakterisierung des Wachstums von Palladium auf den stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberflächen mittels der normierten AES-Intensitäten. Die AES-Daten sind direkt nach Pd-Deposition auf der Pt(111)-Oberfläche bei 300 K sowie nach Anwendung der Stabilisierungsprozedur bestimmt worden.

In den verschiedenen Graphen sind die normierten AES-Intensitäten ($I_{X(xeV)} / (I_{Pt(64eV)} + I_{Ce(83eV)} + I_{C(273eV)} + I_{Pd(330eV)} + I_{O(503eV)})$ des Ce(83eV)-, Pt(64eV)-, des O(503eV)- sowie des Pd(330eV)-Signals dargestellt). Diese Intensitäten geben den Anteil an auf der Oberfläche vorhandenem Ce, Pt, O und Pd an. Wie in Abbildung 4.4.2.1 zu sehen ist, nimmt das Pd(330eV)-Signal mit längerer Pd-Depositionszeit zu, wohingegen die Intensitäten der

anderen Signale des Pt, Ce und Sauerstoffs abnehmen, was auf ein Pd-Wachstum bei Bedeckung der CeO₂(111)-Oberfläche zurückzuführen ist. In dem dargestellten Spektrum sind die normierten AES-Intensitäten sowohl direkt nach Pd-Deposition nach verschiedenen Zeiten als auch jeweils nach der Anwendung der Stabilisierungsprozedur dargestellt. Dies führt auch zu dem „zick-zack-artigen“ Verlauf der AES-Kurven. Dies soll anhand des Pd(330eV)-Signals beschrieben werden und kann dann dementsprechend auch auf die anderen dargestellten Kurven des Pt-, Ce- und Sauerstoffsignals übertragen werden. Als erster Wert des Pd(330eV)-Graphen ist die normierte Intensität der reinen CeO₂(111)-Oberfläche vor der Pd-Deposition dargestellt. Es ist also noch kein Pd auf der Oberfläche vorhanden. Deshalb ist der Wert hier auch 0. Als zweiter Wert ist die normierte Intensität des Pd(330eV)-Signals nach Pd-Deposition bei 300 K Oberflächentemperatur dargestellt. Nach dieser einen Minute Pd-Deposition ist also schon eine gewisse Menge Pd auf der Oberfläche vorhanden. Der dritte dargestellte Wert der normierten Pd(330eV)-Intensität ist wieder kleiner als die Intensität des Pd-Signals direkt nach der Deposition von Pd nach einer Minute. Diese niedrigere normierte Pd-Intensität ist nach der Anwendung der Stabilisierungsprozedur gemessen worden. Diese Abnahme ist auf das sogenannte Oberflächen *dewetting*, eine Agglomeration des deponierten Palladiums zu Clustern, zurückzuführen. Nachdem das Pd bei 300 K, weil es in Lagen auf der CeO₂(111)-Oberfläche aufwächst, die Oberfläche mehr bedeckt, ist nun nach der Agglomeration zu Pd-Clustern die Oberfläche wieder freier und es ist wieder mehr von der CeO₂(111)-Unterlage im AES-Spektrum zu sehen. Nach dieser Stabilisierungsprozedur wurde wieder für eine Minute Pd auf der Oberfläche deponiert. Insgesamt hat nun also eine Pd-Deposition von 2 Minuten stattgefunden (1 Minute Pd-Deposition - Stabilisierungsprozedur - 1 Minute Pd-Deposition). Die normierte Intensität dieses Pd(330eV)-Signals ist als 4. Wert wieder in Abbildung 4.4.2.1 dargestellt. Die Intensität des Pd-Signals steigt hier wieder stark an, was die neue Menge an deponiertem Pd auf der Oberfläche zeigt. Nach der 2. Deposition von Pd wurde wieder die Stabilisierungsprozedur durchgeführt, welches zu einer weiteren Agglomeration führt. Die Oberfläche wird hierbei wieder freier und es ist mehr CeO₂(111)-Oberfläche zu beobachten. Dies zeigt auch der Abfall des 5. Wertes der Pd-AES-Kurve in Abbildung 4.4.2.1. Somit ergibt sich dieses „zick-zack-artige“ Verhalten in den AES-Kurven, die in Abbildung 4.4.2.1 dargestellt sind, weil immer die Werte der normierten AES-Intensitäten direkt nach Pd-Deposition sowie immer nach Anwendung der Stabilisierungsprozedur gezeigt sind. Es findet also immer ein Lagenwachstum, gefolgt von Agglomeration zu Pd-Clustern, gefolgt von weiterem Lagenwachstum, gefolgt von weiterer Agglomeration zu Pd-Clustern usw. statt. Das Sauerstoff (503 eV)-Signal hat einen genau inversen Verlauf. Wenn die Oberfläche nach Pd-Deposition von einer Lage Pd bedeckt ist, nimmt dieses ab, da nicht mehr so viel Sauerstoff mittels der AES-Methode aufgrund der in Kapitel 3 dargestellten begrenzten Eindringtiefe der Elektronen detektiert werden kann. Nach Clusterbildung wird die Oxidoberfläche wieder freier und es ist mehr Sauerstoff im AES-Spektrum zu sehen. Deshalb nimmt hier das Signal wieder zu. So nimmt das Sauerstoff-AES-Signal ab, wenn das Pd-AES-Signal zunimmt und umgekehrt. Ebenso ist an dem Verlauf des Cer- sowie des Pt-AES-Signals die Bedeckung der Oberfläche mit Pd zu sehen, denn ebenfalls diese Signale nehmen mit steigender Pd-Menge ab. Der „zick-zack-artige“ Verlauf der Kurven ist hier nicht so stark ausgeprägt. Das Pt-Signal vom Substrat stammt ja schon aus ca. 10 Monolagen Tiefe, so dass dieses im AES-Spektrum an sich schon

nicht so stark ausgeprägt ist, da die Elektronen durch deren Eindringtiefe die Pt-Atome nur gerade noch sehen können. Die Empfindlichkeit des Pd- und des O-Signals liegt daran, dass diese Atomsorten wirklich in der ersten Lage der Oberfläche vorhanden sind. So zeigen die AES-Daten, dass nach Pd-Deposition bei 300 K das Pd aus kinetischen Gründen mehr lagenartig wächst und die CeO₂(111)-Oberfläche mehr bedeckt. Nach der Durchführung der Stabilisierungsprozedur findet eine Agglomeration statt, eine Clusterbildung und eine Ordnung des Pd, wie die CO-Titrations-TDS-Messungen im Folgenden zeigen. Nach der Stabilisierung und Ordnung der Pd-Deponate auf der CeO₂(111)-Oberfläche sind CO TDS-Messungen durchgeführt worden. Zum einen sollte so die Monolagenkalibration erreicht werden. Nur so kann man sagen, wieviel Pd auf der Oberfläche deponiert wurde. Zum anderen sollte die Geometrie der Pd-Cluster aufgrund der charakteristischen Desorptionssignale im TDS-Spektrum näher charakterisiert werden. In Abbildung 4.4.2.2 sind die TDS-Spektren der CO-Desorption sowie der H₂-Desorption dargestellt.

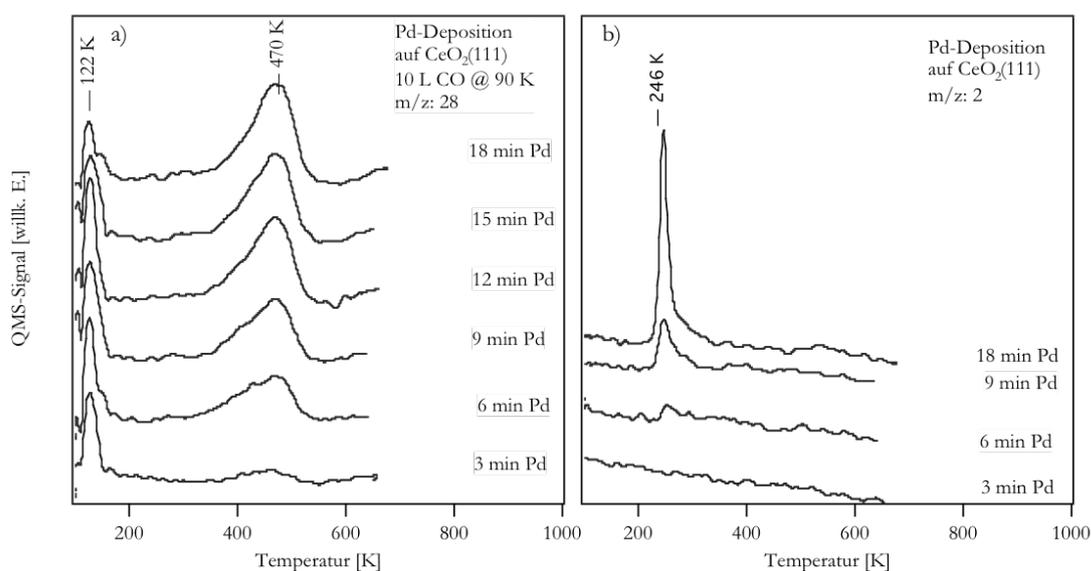


Abbildung 4.4.2.2: CO-TDS-Spektrum nach Adsorption von 10 L CO nach Deposition von verschiedenen Pd-Mengen (a) sowie H₂-Desorptionsspektrum nach H₂-Adsorption aus dem Kammerrestgas (b) zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie.

Nach Pd-Deposition und nachfolgender Stabilisierungsprozedur wurden immer 10 L CO an der so modifizierten Oberfläche bei 90 K adsorbiert. Zusätzlich zu dem CO-Desorptionssignal wird auch noch ein H₂-Desorptionssignal beobachtet, das auf Adsorption von Wasserstoff aus dem Kammerrestgas auf dem Pd während der Pd-Deposition zurückzuführen ist. Diese H₂-TDS-Spektren sind in Abhängigkeit der Pd-Depositionszeit in Abbildung 4.4.2.2.b dargestellt, wohingegen die TDS-Spektren der CO-Desorption in Abbildung 4.4.2.2.a dargestellt sind. Im Allgemeinen sind in den CO-Desorptionsspektren zwei Signale bei 122 K sowie bei 470 K zu beobachten. Ersteres Desorptionssignal wird auf physisorbiertes CO auf der CeO₂(111)-Oberfläche sowie CO-Desorption von den Kristallrändern und Heizdrähten während des Einschwingens der Temperaturrampe zurückgeführt. Das Signal bei 470 K ist für die

Desorption von der Pd-Oberfläche typisch. Beim Vergleich mit Literaturdaten zu CO TDS-Experimenten von GOODMAN zeigt sich, dass diese CO-Desorptionsspektren denen der Pd(111)-Oberfläche sehr ähnlich sind [92Kuh1]. Ebenso bei CO-Desorption von den Pd(111)-Oberflächen wird neben dem dominierenden Desorptionssignal bei ca. 470 K eine Schulter im Desorptionssignal bei niedrigeren Temperaturen beobachtet. Die CO-Adsorption auf Pd wird auch heute noch kontrovers diskutiert. Als Adsorptionsplätze auf der Pd(111)-Oberfläche werden Top-, Brücken- und Dreifachmulden-Positionen beobachtet. Die in den CO-Desorptionsspektren der Pd-Cluster beobachteten Desorptionssignale zeigen die besten Übereinstimmungen mit auf der Pd(111)-Oberfläche bei 90 K adsorbiertem CO in Sättigungsdosis. Bei der Adsorption bei dieser Temperatur adsorbiert CO vornehmlich ungeordnet in Brücken- und Dreifachmuldenplätzen. Aufgrund dieser charakteristischen CO-Desorptionsspektren, wie sie in Abbildung 4.4.2.2 dargestellt sind, ist davon auszugehen, dass nach dem Stabilisierungsverfahren Pd vornehmlich geordnet mit einer (111)-Oberflächenterminierung aufwächst. Die Wasserstoff-TDS-Daten aber lassen, wie später dargestellt, auf weitere Anteile an Pd(110)-Facetten schließen [87Gdo1], [83Cat1]. Neben der Charakterisierung der Oberflächengeometrie können mit den CO-TDS-Spektren auch Informationen über den Anteil an noch freier CeO₂(111)-Oberfläche sowie den Bedeckungsgrad der CeO₂(111)-Oberfläche mit Pd erhalten werden. Bis zu einer Pd-Depositionszeit von 12 Minuten wächst die Fläche des CO-Desorptionssignals bei 470 K stark an, was auf einen größeren Anteil an Pd auf der Oberfläche schließen lässt. Bei mehr als 12 Minuten Pd-Deposition ändert sich dieses Desorptionssignal nicht mehr. Dies zeigt, dass ab diesem Punkt die Bedeckung der Oberfläche mit Pd nicht mehr erhöht werden kann und nur noch ein 3D-Wachstum stattfindet. Nach 12 Minuten Pd-Deposition und nachfolgender Stabilisierungsprozedur ist eine so große Pd-Clustermenge auf der Oberfläche deponiert worden, dass sich in Bezug auf die freien CeO₂(111)-Oberflächen nichts mehr ändert. Aber selbst bei diesen Pd-Bedeckungen werden noch CO-Desorptionssignale von auf CeO₂(111)-Restflächen physisorbiertem CO bei 120 K detektiert. Somit zeigt dies, dass es durch die Clusterbildung von Pd nicht möglich ist, eine vollständig geschlossene Pd-Oberfläche zu erzeugen ohne Restflächen an CeO₂(111) (zumindest in dem untersuchten Pd-Bedeckungsbereich von wenigen Monolagen). Bis zu einer Pd-Bedeckung nach 12 Minuten Pd-Deposition bleibt das auf die CO-Desorption von der CeO₂(111)-Oberfläche zurückzuführende Signal fast konstant und fällt dann ab. Aus der Fläche dieses Signals ist es nur sehr schwer möglich, den Anteil an freier CeO₂(111)-Oberfläche abzuschätzen, da ebenfalls Desorption von den Heizdrähten und Probenrändern durch das Einschwingverhalten der Temperaturampe auftritt. Da nach 12 Minuten die Fläche an auf der CeO₂(111)-Oberfläche vorhandenen Pd-Clustern nicht mehr bedeutend erhöht werden kann, wird dieser Punkt als Monolage an Pd definiert. So zeigen die CO TDS-Spektren neben dem geordneten Wachstum des Pd nach Anwendung der Stabilisierungsprozedur ebenfalls, wann die Monolagenbedeckung erreicht ist. Es kann also eine Abschätzung der Menge an auf der Oberfläche deponiertem Pd durchgeführt werden. Die in Abbildung 4.4.2.2b dargestellten H₂-Desorptionsspektren lassen auf ebenfalls auf den Pd-Clustern vorhandene Pd(110)-Flächen schließen, da dieses H₂-Desorptionssignal bei 246 K ebenso bei Untersuchungen der Wasserstoffadsorption von ERTL, CHRISTMANN und BEHM zu beobachten ist [83Cat1]. Für die Pd(110)-Oberfläche treten aber noch weitere Signale

bei 350 K auf, die hier nicht beobachtet werden. Das Signal bei 245 K wird von *ERTL* auf eine Wasserstoffdesorption von im Pd-Volumen gelösten Wasserstoff zurückgeführt. Dieses Signal kann auch hier auf im Volumen der Pd-Cluster gelösten Wasserstoff zurückgeführt werden, da dieses Signal erst nach Pd-Deposition von 9 Minuten stärker ausgeprägt ist. Nach 3 Minuten Pd-Deposition ist kein H₂-Desorptionssignal zu beobachten, da die Cluster wohl noch so klein sind, dass sich kein Wasserstoff während der Deposition im Volumen der Cluster lösen kann. Nach 6 Minuten Pd-Deposition tritt das H₂-Desorptionssignal dann erstmals sehr schwach auf. Erst bei größeren Mengen von ca. 1 Monolage an Pd sind die Cluster wohl so groß, dass sich Wasserstoff während der Deposition im Pd-Volumen lösen kann. Nach 18 Minuten Pd-Deposition ist das H₂-Desorptionssignal sehr stark ausgeprägt. Es treten aber keine H₂-Desorptionssignale von auf der Oberfläche adsorbiertem H₂ auf. Diesem, im Volumen gelösten, Wasserstoff wird in der Katalyse eine herausragende Hydrierungseigenschaft von ungesättigten organischen Molekülen und Aldehyden zugeschrieben. Aufgrund der Fähigkeit des Palladiums, Wasserstoff im Volumen zu speichern, ist die Hydrierungsaktivität des Pd im Gegensatz zum Platin, wo dies nicht möglich ist, sehr stark erhöht. Die TDS-Messungen zeigen, dass nach Pd-Deposition geordnete Pd-Cluster mit hauptsächlich Pd(111)-Oberflächen, aber auch kleinen Anteilen an Pd(110)-Oberflächen entstehen. In Abbildung 4.4.2.3 ist die Methode der Modifizierung der CeO₂(111)-Oberflächen durch Pd-Deposition zur Herstellung wohlgeordneter Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren schematisch dargestellt.

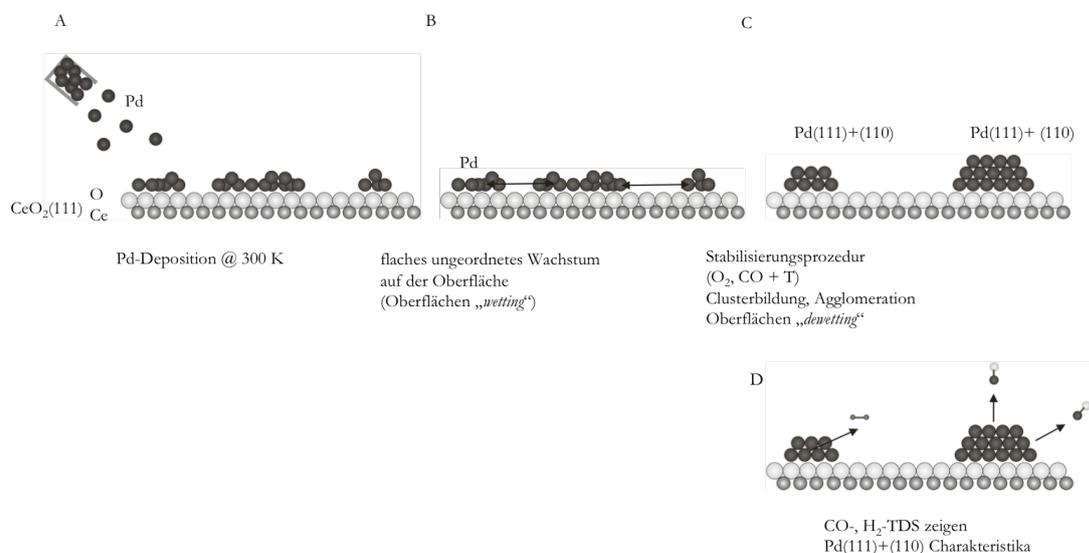


Abbildung 4.4.2.3: Schematische Darstellung der Herstellung der Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoroberflächen.

Nach Deposition von Pd bei 300 K (A) findet wahrscheinlich ein, wie es auch die Untersuchungen von THORNTON 's-Gruppe zeigen, ungeordnetes, lagenartiges Wachstum des Palladiums statt. Das Pd bedeckt die CeO₂(111)-Oberfläche. Nach Anwendung der Stabilisierungsprozedur bei erhöhten Temperaturen ist die Mobilität des Pd stark erhöht, und es findet eine Ordnung und ein thermodynamisch begünstigtes Clusterwachstum, eine Agglomeration der Pd-Atome zu Clustern statt. Hierbei werden Teile der CeO₂(111)-Oberfläche

wieder freigelegt (B). Nach der Stabilisierungsprozedur werden, wie die TDS-Daten zeigen und schematisch in Abbildung 4.4.2.3 dargestellt ist, wohlgeordnete Pd-Cluster, hauptsächlich mit Pd(111)-Facetten erhalten. Zusätzlich sind auf der Oberfläche aber auch Pd(110)-Facetten vorhanden, wie die Wasserstoffdesorptionssignale andeuten.

Auf diesen gut charakterisierten Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren sind dann die modellkatalytischen Untersuchungen mittels Acrolein und Ethen, wie sie in Kapitel 5 dargestellt werden, durchgeführt worden. Weil diese Pd-Cluster auf den CeO₂(111)-Oberflächen gut geordnet sind, ist es ebenso möglich, eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung zur Adsorption der verschiedenen organischen Moleküle auf diesen Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren durchzuführen. Zum Vergleich mit diesen Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatorsystemen sind ebenso Untersuchungen der Acrolein-Adsorption an den inversen Modellkatalysatorsystemen, den offenen CeO₂(111)-Inseln auf der Pt(111)-Oberfläche, hergestellt durch Oxidation der Pt_xCe-Phasen bei 900 K, durchgeführt worden. Es zeigt sich bei diesen Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit, dass die Reaktivität nicht von dem Edelmetall, Pd oder Pt (in anderen Studien auch Rh) abhängt, sondern ausschließlich von der Ceroxid-Unterlage. Wie sich zeigt, werden die Moleküle an den Edelmetallen zersetzt und hinterlassen Kohlenstoffverunreinigungen. Das Ceroxid ist in der Lage, diese durch Reaktion des oxidischen Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff zu CO zu entfernen. Hier soll nur schon einmal auf diesen Effekt hingewiesen werden, detailliert wird dies im 5 Kapitel beschrieben.

4.5 Zusammenfassung der Präparation und Charakterisierung der Modelloberflächen

Im 4. Kapitel sind die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen behandelt worden. Die verschiedenen Oberflächen sind mit den unterschiedlichen zur Verfügung stehenden Methoden der AES-Spektroskopie, HREELS-Spektroskopie, der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) sowie TD-spektroskopischen Messungen charakterisiert worden und die verschiedenen Aspekte des Wachstums sowie deren Eigenschaften beschrieben worden. Es konnte auch eine Interpretation der verschiedenen auftretenden Effekte erreicht werden. Die für die modellkatalytischen Untersuchungen an den verschiedenen Oberflächen, die im folgenden Kapitel 5 beschrieben werden, wichtigen Aspekte sollen hier noch einmal zusammengefasst werden.

In Kapitel 4.1 wurde für das Wachstum von metallischem Cer auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet, dass diese metallischen Cer-Filme, aufgrund der stark unterschiedlichen Gitterparameter des Pt-Substrats und den größeren Cer-Atomen, nur als polykristalline Filme ohne gute Ordnung auf der Pt(111)-Oberfläche aufwachsen. Nach Deposition von 2 Monolagen Cer können trotzdem vollständig geschlossene, aber nur schlecht geordnete metallische Cer-Filme auf der Pt(111)-Oberfläche hergestellt werden. Diese metallischen Cer-Filme wurden, da auch metallisches Cer im Katalysezyklus von ceroxidbasierten Modellkatalysatoren eine Rolle spielen kann, im folgenden Kapitel ebenso auf deren katalytische Aktivität und die Wechselwirkung mit den verschiedenen Modellmolekülen untersucht. Bei diesen metallischen Cer-Filmen ist zu beachten, dass diese sehr reaktiv sind und selbst bei 90 K schon eine Zersetzung des CO aus dem Kammerrestgas zu Kohlenstoff und Sauerstoff geschieht, die zur partiellen Oxidation der Cer-Filme und Verunreinigung mit Kohlenstoff führt. Weil diese metallischen Cer-Filme nur schlecht geordnet sind, sind die HREELS-Spektren der adsorbierten Moleküle auch nicht gut aufgelöst. Durch die vielen verschiedenen möglichen Adsorptionsplätze führt dies zu breiten Verlustsignalen, wie es im 5. Kapitel dargestellt ist.

Durch Erhitzen dieser metallische Cer-Filme findet bei Temperaturen oberhalb von 600 - 800 K eine Legierungsbildung statt. Diese in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung unterschiedlichen Pt_xCe-Legierungsphasen wurden in Kapitel 4.2 eingehend charakterisiert. Die verschiedenen unterschiedlichen Strukturen im LEED sind nicht auf unterschiedliche Oberflächenterminierungen oder Legierungsphasen zurückzuführen, sondern nur auf einen Übergang von einer *Oberflächenlegierung*, wo Cer nur unter der ersten Oberflächenebene platziert ist, hin zu dicken Legierungsphasen mit mehr *Volumenlegierungscharakter*, bei denen Cer auch

in tieferen Lagen platziert ist. Durch diesen Übergang kommt es zu den unterschiedlichen beobachteten Strukturen im LEED. Die (2x2)-Struktur ist auf eine Oberflächenlegierung zurückzuführen. Die Gitterkonstante des terminierenden Pt(2x2)-Fehlstellennetzes, dem Pt-Kagoménetz, kann sich an die Pt(111)-Substratgitterkonstante anpassen. Hierdurch kommt die ideale (2x2)-Struktur zustande. Bei den dickeren volumenartigen Legierungsphasen ist das nicht mehr möglich und es wird im Allgemeinen eine (1,98x1,98)-Struktur beobachtet mit mehr Volumenlegierungsphasen ähnlichen Gitterparametern. Weil diese Adaption an das Pt(111)-Substrat nicht mehr möglich ist, weichen die Legierungen wegen der Fehlanpassung der Gitterparameter von Pt und Pt_xCe dem Oberflächenstress durch eine Rotation um 30° aus. Diese 30°-Rotation der Legierungsphasen auf der Pt(111)-Oberfläche ist hier energetisch günstiger. Für höhere Cer-Bedeckungen werden sowohl rotierte als auch unrotierte (1,98x1,98)-Strukturen beobachtet. Hier scheint es keinen Energieunterschied zwischen den beiden Phasen zu geben. Alle verschiedenen Legierungsphasen zeigen eine Pt-terminierte Oberfläche. Diese Pt-Terminierung besteht aus einem Pt(2x2)-Fehlstellennetz, einem so genannten Pt-Kagoménetz. Der Unterschied der verschiedenen Strukturen im LEED ist nicht durch unterschiedliche Stöchiometrien bedingt. Für die Strukturen wird eine LAVES-Phasen analoge Struktur vorgeschlagen. Die verschiedenen Pt₃C-, Pt₂Ce- und Pt₅Ce-Stöchiometrien sind möglich, können aber bei den durchgeführten Untersuchungen nicht unterschieden werden. Dies ist aber für die Untersuchung der Reaktivität auch nicht nötig, da alle verschiedenen Pt₂Ce, Pt₃Ce- und Pt₅Ce-Legierungsphasen aus denselben Pt-Kagoménetzen aufgebaut sind. Die unterschiedliche Stöchiometrie kommt nur durch eine unterschiedliche Stapelung sowie unterschiedliche Füllung der Schichten zwischen den Pt-Kagoménetzen mit Cer und Platin zustande. Für die Reaktivität spielt nur die oberste Oberflächenlage eine Rolle. Die ist in dieser Arbeit bei den auftretenden Legierungsphasen immer das Pt-Kagoménetz. Diese Pt_xCe-Legierungsphasen haben also eine wohl definierte Oberflächenstruktur, bei der eine Zuweisung der verschiedenen Adsorptionsplätze der verschiedenen Adsorptionsgeometrien von Molekülen gemacht werden kann. Adsorptionsuntersuchungen an diesen Oberflächen werden in Kapitel 5 beschrieben, da ebenso die Legierungsbildung eine bedeutende Rolle im katalytischen Prozess der Edelmetall/Ceroxid Katalysatoren spielen kann.

In Kapitel 4.3 sind dann die verschiedenen Methoden zur Herstellung von Ceroxid-Filmen auf der Pt(111)-Oberfläche beschrieben und diskutiert worden. Die reaktive Verdampfung von Cer in Sauerstoffatmosphäre (4.3.1) führt zwar nach weiterem Erhitzen in Sauerstoffatmosphäre zu stöchiometrisch oxidierten und geordneten Ceroxid-Filmen, aber diese Methode zeigte sich in dieser Arbeit zur Herstellung von stöchiometrisch oxidierten, geschlossenen und wohlstrukturierten CeO₂(111)-Oberflächen ungeeignet, da das Cer im Cer-Verdampfer bei der reaktiven Verdampfung oxidiert wurde und somit für die ebenfalls in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an metallischem Cer oder zur Herstellung der Pt_xCe-Legierungsphasen nicht mehr zu gebrauchen war. Ebenso zeigte sich, dass die Methode der Oxidation von metallischen Cer-Filmen (4.3.2) nicht geeignet war, um die für die modellkatalytischen Untersuchungen benötigten CeO₂(111)-Oberflächen herzustellen, denn es ist nur für sehr kleine Cer-Mengen möglich, eine stöchiometrische Oxidation zu erreichen. Des Weiteren sind die Ceroxid-Filme nur gut strukturiert ((4x4)-Struktur oder (1,34x1,34)-Struktur), wenn sie nicht komplett geschlossen sind. Wenn hingegen die Cer-Mengen so hoch sind, dass

sie oberhalb von 1 Monolage Cer komplett geschlossen sind, sind diese Oxidfilme nicht gut strukturiert (Ringstruktur $r: 1,34$). Die beste Methode zu Herstellung von stöchiometrisch oxidierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen war die Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bei 900 K (4.3.3). Für die Oxidation bei 900 K wurde eine stöchiometrische Oxidation erreicht sowie eine gute Ordnung, in Abhängigkeit der Eingangs-Cer-Bedeckung eine $(1,34 \times 1,34)$ - oder $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur. Bei 700 K sowie nach Oxidation bei 1000 K konnte keine stöchiometrische Oxidation erreicht werden. Bei der niedrigen Oxidationstemperatur von 700 K ist die Sauerstoffmobilität nicht so hoch, dass sich die Oxide für hohe Cer-Mengen ordnen können. Es wird hier eine (4×4) -Struktur für kleine Cemengen unterhalb von 2 Monolagen beobachtet, wohingegen oberhalb von 2 Monolagen eine nur diffuse $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur erreicht wird. Bei 1000 K Oxidationstemperatur spielt die Legierungsbildung eine bedeutende Rolle. Aufgrund der thermodynamischen Stabilität der Pt_xCe -Legierungsphasen kann keine stöchiometrische Oxidation erreicht werden. Es werden aber dieselben Strukturen im LEED beobachtet wie bei der Oxidation bei 900 K.

Auf Basis der Oxidation der Legierungen bei 900 K wurde dann in dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, um stöchiometrische, geschlossene und geordnete $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen herzustellen. Dieses ist in Kapitel 4.3.4 beschrieben. Nach Oxidation der Legierungen bei 900 K wurde ein weiteres Mal Cer auf der Oberfläche deponiert und bei 900 K oxidiert. Dies führt zu ca. 10 Monolagen dicken $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, die dann im Weiteren als Grundlage zur Herstellung der Modellkatalysatoren dienen. Ebenso ist an diesen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen die Wechselwirkung der verschiedenen organischen Moleküle in Kapitel 5 untersucht worden.

Auf Basis dieser Oberfläche sind dann in Kapitel 4.4 verschiedene Methoden zur Modifizierung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen beschrieben worden, die dann ebenfalls, wie später dargestellt, auf deren katalytische Aktivität hin untersucht worden sind.

Es wurden Methoden zur Herstellung von spezifischen und gut charakterisierten Defekten auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche untersucht (4.4.1). Hier zeigte sich, dass der Beschuss mit Elektronen mit der Energie von 100 eV nur zu einer partiellen Oberflächenhydroxylierung führte, wobei die Oberfläche auch ungeordneter wurde. Ebenso konnten auch mittels Beschuss mit Argon-Ionen keine spezifischen Defekte auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen generiert werden. Vielmehr wurden solch tiefe Krater auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen produziert, dass selbst das unterliegende $\text{Pt}(111)$ -Substrat zum Vorschein kam und die Reaktivität somit entscheidend beeinflusste. Auch mit dieser Methode war also keine selektive Herstellung von Defekten möglich. Die beste Methode zur Herstellung von Sauerstofffehlstellen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ist die Methode des Erhitzens auf 1000 K für eine gewisse Zeit. Aus thermodynamischen Gründen können so Sauerstofffehlstellen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche generiert werden, die die Reaktivität der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche, wie später gezeigt, in Bezug auf Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle stark erhöht. Diese Sauerstofffehlstellen agglomerieren zu Fehlstellenclustern. An diesen Fehlstellenclustern ist dann zum Beispiel erst die Kupplung von zwei Acrolein-Molekülen zu Benzol möglich. Bei den im folgenden 5. Kapitel durchgeführten Untersuchungen der Wechselwirkung der verschiedenen organischen Moleküle sind sowohl die hydroxylierten als auch die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit den Sauerstoffdefekten

verwendet worden, da beide im katalytischen Prozess von Ceroxid basierten Edelmetall-Katalysatoren eine Rolle spielen können.

In Kapitel 4.4.2 wurden dann die mittels Pd-Deposition modifizierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen näher charakterisiert. Pd wächst bei 300 K kinetisch bedingt in einem Lagenwachstum auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche auf. Nach einer Stabilisierungsprozedur bei erhöhten Temperaturen in Sauerstoff und CO-Atmosphäre kann eine Ordnung der Pd-Deponate erreicht werden. Bei erhöhten Temperaturen ist die Mobilität der Pd-Atome so hoch, dass eine thermodynamisch begünstigte Agglomeration zu wohldefinierten Pd-Clustern stattfindet. Dabei findet ein Oberflächen *de-wetting* statt. Diese Pd-Cluster sind wohl gut geordnet und zeigen Eigenschaften von Pd(111)- und Pd(110)-Facetten auf der Oberfläche von denen erstere wohl den größeren Teil einnehmen. Diese geordneten Pd-Cluster auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche sind dann im folgenden 5. Kapitel als Modellkatalysatoren zur Untersuchung der Adsorptions-, Wechselwirkungs- und Reaktionseigenschaften der verschiedenen charakteristischen Moleküle untersucht worden. Bei diesen modellkatalytischen Studien wurden diese Pd/ $\text{CeO}_2(111)$ -Modellkatalysatoren auch mit den inversen $\text{CeO}_2(111)/\text{Pt}(111)$ -Katalysatoren verglichen, um den Einfluss des unterschiedlichen Edelmetalls besser verstehen zu können.

Nachdem nun in diesem 4. Kapitel die verschiedenen cerbasierten Oberflächen, die alle im katalytischen Prozess von Ceroxid/Edelmetallkatalysatoren eine Rolle spielen können, auf deren geometrische Struktur und Eigenschaften hin untersucht worden sind, wurden nun an all diesen Oberflächen Studien zur Wechselwirkung und zum Reaktionsverhalten dieser Oberflächen mit den verschiedenen organischen Molekülen CO, Ethen, Benzol sowie Acrolein durchgeführt. Diese Untersuchungen und die Ergebnisse und die Interpretation dieser Daten sind im folgenden Kapitel 5 beschrieben.

5 Reaktivität

Nachdem in den vorangehenden Abschnitten die in dieser Arbeit behandelten Oberflächen eingehend charakterisiert worden sind, wird in diesem Kapitel nun die Reaktivität der verschiedenen Oberflächen bezüglich verschiedener charakteristischer Moleküle untersucht. Als charakteristische organische Sondenmoleküle wurden hierzu CO, Ethen, Benzol und Acrolein verwendet.

CO wird in der Oberflächenforschung sehr häufig zur Charakterisierung der Oberflächen untersucht, deshalb sind die Adsorptions- und Wechselwirkungseigenschaften hier auch schon sehr gut verstanden, weshalb dieses Molekül auch in der vorliegenden Arbeit auf Adsorptions- und Wechselwirkungseigenschaften mit den verschiedenen Oberflächen untersucht wurde [04Gon1], [X82Iba1], [83Gla1], [94Xu1]. Ethen und Benzol dienen als Beispiel für ungesättigte beziehungsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, die in der Katalyse ebenso eine wichtige Rolle spielen. Als Beispiel für ein komplexeres Molekül wurde schließlich die Adsorption und Wechselwirkung von Acrolein (Propenon) auf den verschiedenen Oberflächen studiert. Neben dem allgemeinen Interesse in der Katalysatorforschung spielt hier vor allem die Sauerstofffunktionalität in Bezug auf die Reaktivitätsunterschiede auf den verschiedenen Pt-, Pd- und cerenthaltenden Oberflächen eine bedeutende Rolle. So hat sich in dieser Arbeit gezeigt, dass generell eine Unterscheidung der untersuchten organischen Moleküle in Moleküle ohne Sauerstofffunktionalitäten und Moleküle, die Sauerstofffunktionalitäten enthalten, in Bezug auf deren unterschiedlichen Reaktivitäten auf den verschiedenen Oberflächen gemacht werden kann. Bei dieser Unterteilung zeigt das CO-Molekül unterschiedliche Eigenschaften. Auf den metallischen Cer-Filmen zeigt es zum Beispiel eine Zersetzung durch C-O-Bindungsbruch, wie es für Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle charakteristisch ist, auf den defektreichen CeO₂(111)-Oberflächen hingegen kann dies nicht beobachtet werden. Neben der Unterteilung nach den funktionalen Gruppen sind auch auf den verschiedenen Oberflächen unterschiedliche Adsorptionsmoden und Reaktivitäten charakteristisch. Diese können prinzipiell alle mit der unterschiedlichen elektronischen Struktur und somit den unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen auf den verschiedenen Oberflächen erklärt werden. Für theoretische Details sei hierzu auf das 2. Kapitel verwiesen, wo diese unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen eingehend beschrieben worden sind. So spielt bei der Reaktivität der Edelmetalle, in dieser Arbeit der Pt(111)-Oberfläche sowie den Pd-Clustern auf den CeO₂(111)-Modellkatalysatoroberflächen, das d-Band dieser Edelmetalle die entscheidende Rolle. Eine erhöhte d-DOS an der Fermikante führt bei diesen Edelmetallen im Allgemeinen zu einer Zersetzung der organischen Moleküle (Ethen, Benzol und Acrolein), deren Mechanismus

jeweils sehr ähnlich ist. Der die Zersetzung einleitende Schritt ist immer eine Insertion des Edelmetalls in eine C-H- oder C-C-Bindung (C-H- oder C-C-Bindungsbruch), die zur weiteren Zersetzung der unterschiedlichen Moleküle führt. In Kapitel 5.1 wird die Wechselwirkung der untersuchten organischen Moleküle mit der reinen Pt(111)-Oberfläche beschrieben um ein tieferes Verständnis der Zersetzungsmechanismen zu erreichen. Durch Legierung der Edelmetalle, in diesem Fall der Pt(111)-Oberfläche mit metallischem Cer, zeigen die geordneten Pt_xCe -Legierungsphasen eine sehr niedrige Reaktivität, was auf die Hybridisierung des Cers mit dem Pt-d-Band zurückzuführen ist, wie es in Kapitel 5.2 beschrieben ist. Dies führt zu einer Erniedrigung der d-DOS an der Fermikante. Somit kann eine die Zersetzung der organischen Moleküle initiiierende Insertion in eine C-H- oder C-C-Bindung aufgrund dieser geringen d-Elektronendichte nicht stattfinden. So zeigen sich die Pt_xCe -Oberflächen bei der Wechselwirkung mit den verschiedenen organischen Molekülen als inert. Neben der Untersuchung der Adsorptions- und Wechselwirkungseigenschaften mit der reinen Pt(111)-Oberfläche sowie mit den Pt_xCe -Legierungsphasen, sind auch Adsorptionsexperimente und Untersuchungen an allen anderen in Bezug auf Edelmetall-, in diesem Fall Pt- oder Pd/Ceroxid-Modellkatalysatoren, relevanten Oberflächen gemacht worden. Dies ist in Abbildung 5.0.1 als Übersicht dargestellt.

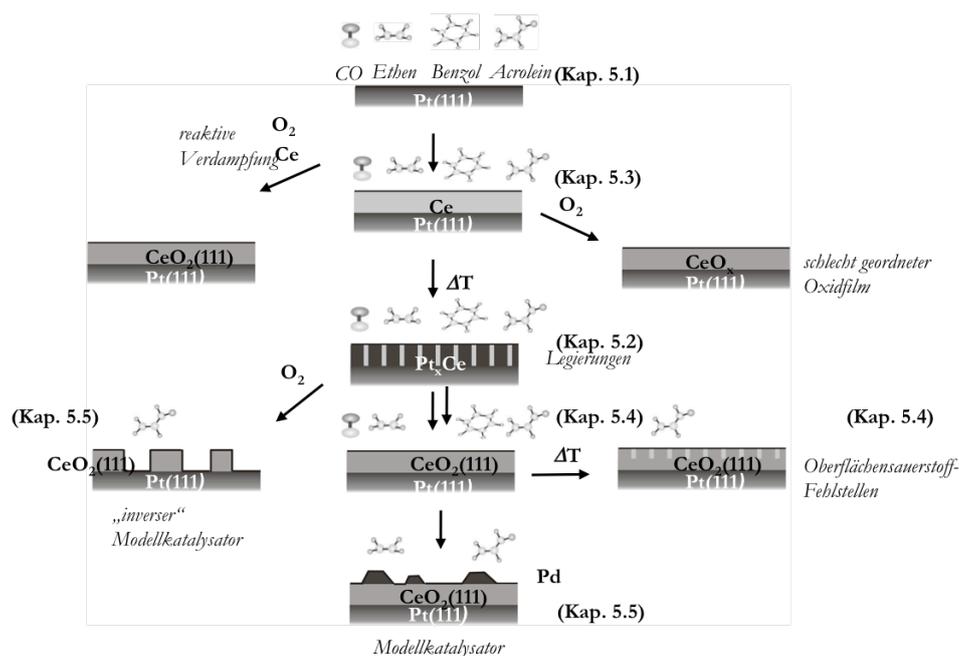


Abbildung 5.0.1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle auf den verschiedenen Oberflächen.

Auf den verschiedenen untersuchten Oberflächen sind jeweils die unterschiedlichen untersuchten Moleküle dargestellt. Im Gegensatz zu den Edelmetallen zeigen die metallischen Cer-Filme völlig verschiedene Reaktivität. Bei diesen Oberflächen spielt die d-Band-Molekül-Wechselwirkung keine Rolle. Cer verhält sich eher wie ein s-Metall, also analog wie Mg oder Ca. Charakteristisch hierfür ist die starke Wechselwirkung mit den Sauerstofffunktionalitäten von in dieser Arbeit verwendetem Acrolein oder sogar auch CO. Die Reaktivität ist durch die hohe

Bildungsenthalpie der Ceroxide bestimmt. Deshalb findet im Gegensatz zur Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche, die via C-H_α-Bindungsinsertion mit nachfolgendem C-H_β-Bindungsbruch vonstatten geht, ein C-O-Bindungsbruch statt. Dieser C-O-Bindungsbruch ist typisch für metallische Cer-Filme. Die organischen Moleküle, die keine Sauerstofffunktionalitäten enthalten, zeigen im Gegensatz zur Pt(111)- oder Pd-Oberfläche keine Zersetzung auf der metallischen Cer-Oberfläche. Es findet bei Ethen und Benzol nur eine Physisorption statt. Die detaillierte Beschreibung der Wechselwirkung mit den verschiedenen Molekülen ist in Kapitel 5.3 durchgeführt. Die Sauerstoffdefekte auf den CeO₂(111)-Oberflächen zeigen eine dem metallischen Cer ähnliche Reaktivität, da ebenfalls die Reaktivität dieser Sauerstofffehlstellen durch die Bildungsenthalpie der Oxidbildung, durch Heilen dieser Sauerstofffehlstellen bestimmt wird. Deshalb ist für die CeO₂(111)-Oberfläche nur die Wechselwirkung mit Acrolein näher untersucht worden, da erste Messungen ebenso für die ungesättigten organischen Moleküle Ethen und Benzol keine Zersetzung an diesen Defekten zeigten. Die Untersuchungen zur Wechselwirkung der organischen Moleküle mit den defektreichen CeO₂(111)-Oberflächen sowie den stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberflächen werden in Kapitel 5.4 beschrieben. Die stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberflächen zeigten sich sehr unreaktiv und alle verschiedenen untersuchten organischen Moleküle sind an diesen nur physisorbiert. Ebenso für Acrolein als charakteristisches Molekül mit einer Sauerstofffunktionalität tritt keine Zersetzung auf, wobei aber die Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalität mit den Ce³⁺-Ionen unter der ersten Sauerstofflage signifikant ist und zu einer Änderung der Konformation, einer Dehnung der C-O-Bindung führt. Nachdem diese Oberflächen alle einzeln untersucht worden sind, wird dann die Wechselwirkung von Ethen und Acrolein mit den Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren sowie Acrolein auf den inversen Katalysatorsystemen im abschließenden Kapitel 5.5 untersucht. Hierbei zeigt sich, dass die CeO₂(111)-Oberflächen in der Lage sind, die Kohlenstoffverunreinigungen, die die Zersetzung der organischen Moleküle an den Edelmetallen hervorruft, von den Edelmetallen zu entfernen. Der oxidische Sauerstoff reagiert bei 600 K mit den Kohlenstoffverunreinigungen zu CO. Diese Temperatur von 600 K hat sich ebenfalls als sehr charakteristische Temperatur für Ceroxide herausgestellt und kann mit der bei dieser Temperatur erhöhten Sauerstoffmobilität erklärt werden. Durch diese erhöhte Sauerstoffmobilität findet der C-O-Bindungsbruch bei der Zersetzung der Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Moleküle sowie ebenso die Entfernung der Kohlenstoffverunreinigungen von den Edelmetallen statt. Auf diese Temperatur soll in diesem einführenden Teil schon einmal speziell hingewiesen werden, da diese sehr charakteristisch für die Ceroxide und die untersuchten Katalysatorsysteme ist. Nach dieser detaillierten Untersuchung der Wechselwirkung, Adsorption und Zersetzung der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Moleküle mittels AES-, HREELS-, LEED- sowie TDS-Messungen bringen diese Untersuchungen in Kombination mit den in Kapitel 4 beschriebenen Untersuchungen zur Struktur sowie den bereits in Bezug auf Ceroxide in der Literatur bekannten Untersuchungen ein fundiertes Verständnis der bei ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren ablaufenden Prozesse, wie es im die Arbeit abschließenden Kapitel 6 dann zusammenfassend beschrieben wird.

5.1 Adsorption und Wechselwirkung mit der Pt(111)-Oberfläche

In diesem Abschnitt wird die Wechselwirkung der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Moleküle zunächst mit der reinen Pt(111)-Oberfläche beschrieben und diskutiert. Für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle CO, Ethen, Benzol und Acrolein gibt es auf diesen Pt(111)-Oberflächen im Allgemeinen schon verschiedene Untersuchungen in der Literatur. So ist zum Beispiel die Wechselwirkung von CO [04Gon1], [X82Iba1], [83Gla1], [94Xu1], [79Bar1], [82Ste1], [89Fo1] und Ethen auf diesen Oberflächen schon sehr gut verstanden [06Ess1], [07Ess1]. Ebenso sind auch schon Untersuchungen von verschiedenen Gruppen für die Zersetzung von Benzol [03Mor1], [04Mor1], [96Dip1], [86Koe1], [94Xu1] und Acrolein [05Lof1], [04Lof1], [99Jes1], [95Del1] auf diesen Oberflächen durchgeführt worden. Für ein eingehendes Verständnis und einen Vergleich der Wechselwirkung der Moleküle mit den weiteren in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen sind aber Untersuchungen der Adsorption und Wechselwirkung der verschiedenen Moleküle mit der Pt(111)-Oberfläche unabdingbar. Für die Zersetzung von Acrolein gibt es zum Beispiel zwar Desorptionsuntersuchungen [99Jes1], für die Adsorption bei niedrigen Temperaturen von 100 K auch HREELS-Untersuchungen und DFT-Rechnungen [05Lof1], [04Lof1], [95Del1]. Die mechanistischen Details sowie die einzelnen Schritte der Zersetzung sind hier noch nicht untersucht worden und führen zu detaillierten neuen Ergebnissen, die zum Beispiel zeigen, dass es neben dem energetisch bevorzugten C₁-C₂ Bindungsbruch [08Hau1] und damit der Reaktion zu Ethen und CO ebenso eine Reaktion zu C₃-Spezies wie Propen und Propin bei der Zersetzung gibt, die wahrscheinlich über eine Oberflächen-Methylierung, also der Addition einer CH₂-Gruppe verlaufen. Für die Untersuchungen an den Pd-Clustern auf den CeO₂(111)-Oberflächen, den Modellkatalysatorsystemen, sind diese Untersuchungen ebenso wichtig, da die Zersetzungsmechanismen auf den Pd-Clustern denen auf der Pt(111)-Oberfläche sehr ähnlich sind, wie bereits eingehend in Kapitel 2.3 beschrieben. Dadurch, dass die Wechselwirkung der Moleküle auf der Pt(111)-Oberfläche in diesem Kapitel beschrieben wird, ist es möglich, dann die Reaktionen auf diesen Modellkatalysatoren, ohne sie dort noch einmal detailliert zu beschreiben, gut verstehen zu können.

Bedingt durch die erhöhte Elektronendichte des Pt-d-Bandes an der Fermikante findet im Allgemeinen eine Zersetzung der verschiedenen organischen Moleküle statt. Bevor nun in den folgenden Unterkapiteln die einzelnen Ergebnisse der Wechselwirkung von CO (5.1.1), Ethen (5.1.2), Benzol (5.1.3) sowie Acrolein (5.1.4) detailliert beschrieben und diskutiert werden, soll

vorangehend auf die ähnlichen Zersetzungsmechanismen dieser Moleküle auf der Pt(111)-Oberfläche eingegangen werden. Die Zersetzung kann, wie es zum Beispiel für das Acrolein in Abbildung 5.1.0.1 dargestellt ist, anhand der AES-Messungen verfolgt werden. Ebenso für Benzol und Ethen zeigt sich eine Zersetzung der Moleküle auf der Pt(111)-Oberfläche.

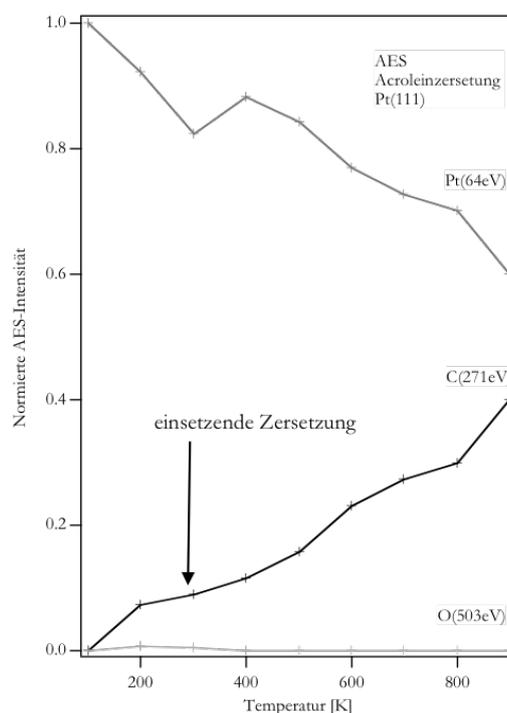


Abbildung 5.1.0.1: Normierte AES-Intensitäten als Fingerprint der Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche (2 L Acrolein bei verschiedenen Temperaturen).

Aus der abnehmenden, normierten Intensität des Pt(64eV)-Signals sowie der zunehmenden, normierten AES-Intensität des C(273eV)-Signals kann die Zersetzung der Moleküle an der Oberfläche gefolgert werden. Bei den verschiedenen angegebenen Temperaturen sind jeweils 2 L, also eine Dosis oberhalb der Monolagensättigungsdosis, an Acrolein auf die Oberfläche dosiert worden. Bei 100 K sind die normierten AES-Intensitäten der reinen Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Hier ist also noch kein Acrolein auf der Oberfläche vorhanden. Nach Adsorption von 2 L Acrolein bei 200 K ist genau eine Monolage auf der Pt(111)-Oberfläche vorhanden. Hier ist auch schon ein Kohlenstoffsignal im AES-Spektrum zu beobachten. Aufgrund der Adsorption und Zersetzung von Acrolein oberhalb von 285 K steigt das Kohlenstoffsignal bei Dosierung bei 300 K, 400 K oder höheren Temperaturen an, da nun durch diese Zersetzung mehr Kohlenstoff enthaltende Spezies, bei 300 K erst einmal Etyhlidin- und Propylidin-Spezies, auf der Oberfläche verbleiben. Bei Temperaturen von 1000 K sind dann nur noch Kohlenstoffspezies durch zersetzte Acrolein-Moleküle vorhanden. Diese dichte Packung von Kohlenstoffatomen und die im Zuge der Zersetzung auf der Oberfläche stattfindende Umorientierung der Zersetzungsprodukte führt zu dem mit erhöhter Temperatur ansteigenden Kohlenstoffsignal. Am abnehmenden Pt(64eV)-Signal ist zu sehen, dass die Oberfläche bei 1000 K stark mit Kohlenstoff belegt ist. Diese Kohlenstoffverunreinigungen auf den Edelmetallen, wie hier gezeigt auf der Pt(111)-Oberfläche, führen im katalytischen Prozess zu einer stark

gehinderten Aktivität. Durch diese Zersetzung der Moleküle wird die Reaktivität und auch die Selektivität der Edelmetalle entscheidend beeinflusst und oft auch erniedrigt. Die Zersetzung der verschiedenen organischen Moleküle auf den Edelmetalloberflächen, so wie in dieser Arbeit der Pt(111)-Oberfläche, geschieht meist nach einem ähnlichen Mechanismus durch die d-Band-Molekül-Interaktion. Dieser ähnliche Mechanismus der Zersetzung der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten organischen Moleküle kann auch anhand der Wasserstoff-Desorptionsspektren charakterisiert werden. Nach Adsorption von Acrolein, Benzol sowie Ethen bei 100 K findet bei Erhitzen der Oberfläche eine Zersetzung der Moleküle statt. Mittels TDS-Messungen kann diese Zersetzung verfolgt werden. Bei den charakteristischen Temperaturen, bei denen die jeweiligen Zersetzungsschritte der Moleküle stattfinden, ist neben verschiedenen Desorptionssignalen der Zersetzungsprodukte aber immer auch eine Wasserstoffdesorption zu beobachten. Durch Bindungsbruch und Zersetzung werden also immer C-H-Bindungen gebrochen, die zu einer H₂-Desorption von der Oberfläche führen. Somit können die H₂-Desorptionssignale der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Moleküle Acrolein, Benzol und Ethen als Fingerprint für eine auftretende Zersetzung der Moleküle benutzt werden. Dies ist in Abbildung 5.1.0.2 dargestellt.

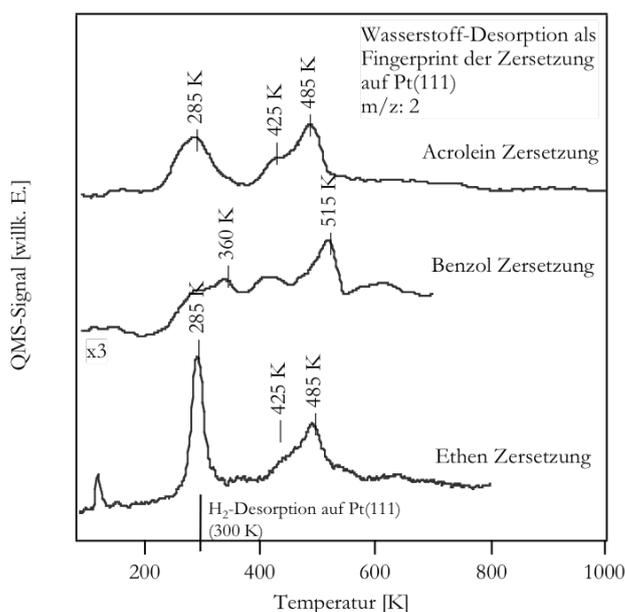


Abbildung 5.1.0.2: H₂-Desorptionsspektren als Fingerprint der Zersetzung von Ethen, Benzol und Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche.

Für die verschiedenen adsorbierten Moleküle Acrolein, Benzol und Ethen treten in den verschiedenen Temperaturbereichen charakteristische Wasserstoffdesorptionssignale auf. Für die Acrolein- und Ethen-Zersetzung sind jeweils zwei charakteristische Desorptionssignale bei 285 K und 485 K zu beobachten, während für die Benzolzerersetzung ein deutliches Desorptionssignal bei 515 K zu beobachten ist. Des Weiteren treten in der Schulter der Signale bei 485 K (Acrolein, Ethen) und 515 K (Benzol) weitere Desorptionssignale bei 425 K auf. Das ebenfalls im Benzol-H₂-Desorptionsspektrum zu beobachtende Signal bei 360 K ist nicht auf

eine Benzolzersetzung bei diesen Temperaturen, sondern auf eine H₂-Desorption von aus dem Restgas auf der Oberfläche adsorbiertem Wasserstoff zurückzuführen. Für alleine auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbierten Wasserstoff ohne Benzol-Koadsorption tritt dieses Signal bei ca. 300 K auf (Stabilisierung des adsorbierten Wasserstoffs aus dem Kammerrestgas durch Benzoladsorption). Diese H₂-TDS-Spektren zeigen, dass die Zersetzung der verschiedenen Moleküle immer nach einem ähnlichen Mechanismus geschieht. Nach Adsorption des jeweiligen Moleküls durch eine d-Band- π -Wechselwirkung, also über die Doppelbindung des Moleküls, setzt bei Acrolein und Ethen der erste Zersetzungsschritt bei 285 K ein. Hier findet eine Insertion in eine C-H-Bindung statt, die dann zur weiteren Zersetzung der Moleküle führt. Nach diesem C-H-Bindungsbruch entstehen beim Ethen und Acrolein auf der Oberfläche Alkylidinspezies unter Desorption des beim Bindungsbruch generierten Wasserstoffs. Für Ethen sind dann, wie später zu sehen, Ethylidin- sowie für Acrolein aufgrund seiner Stöchiometrie und Struktur Ethylidin-, Propylidin- sowie CO-Spezies auf der Oberfläche vorhanden. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Spezies wird auf die jeweiligen, die Moleküle einzeln behandelnden Kapitel verwiesen. Die H₂-Desorptionssignale bei ca. 500 K, also bei 425 K und 485 K, sind dann für die Acrolein- und Ethen-Zersetzung auf eine weitere Zersetzung dieser bei dieser Temperatur auf der Oberfläche vorhandenen Alkylidinspezies zurückzuführen. Durch eine weitere C-H- oder C-C-Bindungsinsertion geschieht ein C-C- oder C-H-Bindungsbruch, gefolgt von einem Umlagerungsprozess, der zu einfacheren CH-, CH₃- und CH₂-Spezies auf der Oberfläche führt. Für die Zersetzung von Benzol wird nur bei diesen hohen Temperaturen ein H₂-Desorptionssignal beobachtet und kein auf eine frühere Zersetzung hinweisendes Signal bei ca. 300 K. So findet die Benzolzersetzung erst bei diesen höheren Temperaturen statt und es werden direkt diese einfachen Molekülfragmente (CH, C₂H) durch Zersetzung des Benzols auf der Oberfläche gebildet. Nach Benzolzersetzung entstehen C₂H- und CH-Spezies [86Koe1]. Bei niedrigeren Temperaturen ist keine Insertion und damit kein C-H-Bindungsbruch aufgrund der Aromatizität des Benzols möglich. Die aromatische Stabilität verhindert eine Insertion des Pt beziehungsweise einen die Zersetzung einleitenden C-H-Bindungsbruch bei diesen niedrigen Temperaturen. Bei ca. 500 K entstehen dann, durch C-H-Bindungsbruch eingeleitet, die C₂H- und CH-Fragmente. Dass dies ungefähr dieselbe Temperatur ist, wie sie bei der Zersetzung der beim ersten Zersetzungsschritt der Acrolein- und Ethen-Zersetzung generierten Alkylidinspezies charakteristisch ist, kann ebenso verstanden werden. In beiden Fällen bilden sich einfache CH_x-Fragmente, die die thermodynamisch stabilsten Spezies bei Temperaturen oberhalb von 500 K auf der Pt(111)-Oberfläche sind. Diese Zersetzung der Alkylidinoberflächenspezies sowie des Benzols zeigt das H₂-Desorptionssignal bei ca. 500 K an. Bei niedrigeren Temperaturen ist in der Schulter jeweils bei 425 K ebenso ein weiteres Wasserstoffdesorptionssignal zu beobachten. Dieses wird in der Literatur diskutiert und ist ebenfalls auf ein im Zuge der Zersetzung freiwerdendes Wasserstoffatom zurückzuführen. Dies kann mit einem Umordnungseffekt im Zuge der Zersetzung erklärt werden und wird für die Ethenzersetzung in 5.1.3 näher diskutiert. Während das höherenergetische H₂-Desorptionssignal bei ca. 500 K reaktionslimitiert ist, also direkt nach der Reaktion, der Zersetzung der organischen Moleküle entsteht, ist das H₂-Desorptionssignal bei ca. 300 K desorptionslimitiert. Hier findet erst die Zersetzung des Moleküls auf der Pt(111)-Oberfläche statt, bevor dann nach C-H-Bindungsbruch der Wasserstoff von der Pt(111)-

Oberfläche bei 285 K desorbiert. So zeigen diese H₂-Desorptionsspektren, die als *fingerprint*-Spektren zur Zersetzung der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Moleküle benutzt worden sind, dass der Zersetzungsmechanismus von Ethen, Acrolein und Benzol und bei Vergleich mit der Literatur auch den meisten anderen organischen Molekülen immer in einem ähnlichen Mechanismus vonstatten geht. Dieser ist typisch für die Zersetzung an Edelmetallen und unterscheidet sich bei den verschiedenen Edelmetallen nur im Detail. Auf Palladiumoberflächen werden im Wesentlichen dieselben Zersetzungsprodukte beobachtet, die sich nur in Details unterscheiden. Der generelle schematische Mechanismus der Zersetzung von organischen Molekülen auf Edelmetalloberflächen ist in Abbildung 5.1.0.3 dargestellt.

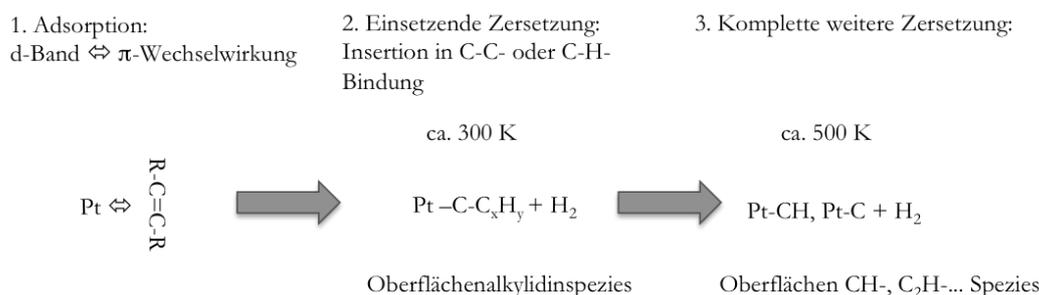


Abbildung 5.1.0.3: Schematischer Mechanismus der Zersetzung von ungesättigten organischen Molekülen an Edelmetalloberflächen; hier Pt.

Bei niedrigen Temperaturen findet im Allgemeinen eine Wechselwirkung des d-Bandes der Pt(111)-Oberfläche mit dem π -Elektronensystem der in dieser Arbeit untersuchten Molekülen statt. Diese adsorbieren dann aufgrund des Elektronentransfers vom Metall in die π -Bindung und der π -Bindung in die unbesetzten Metallbänder in verzerrter Geometrie, wobei die Wasserstoffatome meist leicht von der Oberfläche weg zeigen (Ethen: di- σ , Benzol: siehe Abbildung 5.1.3.1, Acrolein bevorzugt η_2). Bis zu einer Temperatur von ca. 300 K bleiben die Moleküle meist intakt. Bei dieser Temperatur wird dann die Zersetzung durch einen C-H-Bindungsbruch [08Hau1], der zu einer Umordnung der Atome und einer Reaktion zu verschiedenen Zielprodukten führt, eingeleitet. Im Falle der ungesättigten nichtaromatischen Moleküle (Ethen, Acrolein) entstehen dann im Allgemeinen Alkylidinspezies auf der Oberfläche. Bei Temperaturen von ca. 500 K geschieht dann eine weitere Zersetzung dieser Alkylidinspezies zu einfachen Methyliden-, Methyl-, Methylidin- oder im Falle des Benzols auch C₂H-Spezies. Die aromatischen Moleküle, in dieser Arbeit das Benzol, werden erst bei diesen Temperaturen von ca. 500 K aufgrund ihres stabilen aromatischen Charakters zu diesen einfachen Fragmenten zersetzt. Nachdem nun in diesem Abschnitt generell die Wechselwirkung der in dieser Arbeit untersuchten organischen Moleküle mit der Pt(111)-Oberfläche beschrieben worden ist, wird nun in den folgenden Abschnitten die Adsorption der einzelnen Moleküle CO, Ethen, Benzol und Acrolein detailliert diskutiert. Neben diesen generellen Aspekten treten auch sehr unterschiedliche Details bei der Zersetzung dieser verschiedenen Moleküle auf. Zuerst wird

die Adsorption und Wechselwirkung des CO-Moleküls mit der Pt(111)-Oberfläche beschrieben. Diese wird dann später immer zur ersten Charakterisierung der Oberflächenreaktivität bei den verschiedenen untersuchten Oberflächen verwendet, weil eine Zuordnung der Adsorptionsmoden und der charakteristischen Desorptionsspektren für dieses Molekül immer sehr einfach ist.

5.1.1 Adsorption von CO

Die CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche ist in der Vergangenheit schon extensiv untersucht worden. Anhand der Energie der C-O-Schwingung ist es mittels HREELS-Spektroskopie leicht möglich, die für die CO-Adsorption möglichen Adsorptionsgeometrien auf der Oberfläche zu bestimmen. Es kann so zwischen Dreifachmulden-, Brücken- und Top-Positionen unterschieden [X82Iba1] sowie auch die Terminierung und Reaktivität der Oberflächen bestimmt werden. Anhand der C-O-Schwingung lassen sich ebenso Aussagen über die Wechselwirkung der Metallbänder der Oberflächen mit den CO-Molekülorbitalen machen, die zu detaillierten Aussagen über die elektronische Struktur der Oberflächen führen können. In dieser Arbeit sind die CO-Adsorptionsmessungen auf der Pt(111)-Oberfläche mit der CO-Adsorption auf den weiteren in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen verglichen worden. In Abbildung 5.1.1.1 ist ein charakteristisches TDS-Spektrum der CO-Desorption von der Pt(111)-Oberfläche dargestellt.

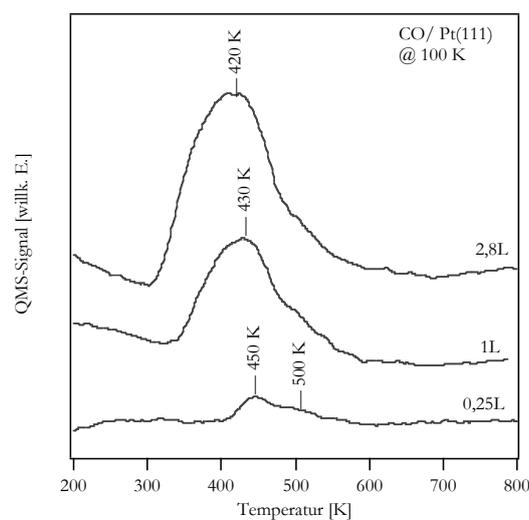


Abbildung 5.1.1.1: CO-TDS-Spektren. Bedeckungsabhängigkeit der CO-Desorption von der Pt(111)-Oberfläche.

Die CO-TDS-Spektren zeigen ein charakteristisches Maximum in Abhängigkeit der CO-Dosis. Mit höherer CO-Dosis verschiebt sich das Maximum von 0,25 L CO bei 450 K auf 420 K bei Sättigungsbedeckung mit 2,8 L an CO. Dies zeigt die repulsive Wechselwirkung der CO-Moleküle an. Aus den Desorptionsmaxima ergibt sich in Abhängigkeit der Bedeckung nach Redhead eine Adsorptionsenergie von 111 kJ/mol - 116 kJ/mol. Nach FROITZHEIM und SCHULZE kann dieses Desorptionsspektrum im Rahmen einer Adsorption über einen Precursorzustand erklärt werden [79Bar1], [82Ste1], [89Fro1]. Eine kleine Schulter in den CO-TDS-Spektren bei 500 K ist auf CO-Desorption von Defekten und Stufenkanten auf der Pt(111)-Oberfläche zurückzuführen. Obwohl im TDS-Spektrum selbst bei Sättigungsbedeckung an CO nur ein Desorptionssignal beobachtet wird, adsorbiert bei Sättigungsbedeckung, wie die HREELS-Spektren in Abbildung 5.1.1.2 zeigen, CO in Brücken- sowie in Top-Positionen, welches ebenso die Desorption aus einem Precursor-Zustand zeigt. Denn wenn die Desorption aus den Brücken- oder Top-Positionen stattfinden würde, würden in den TDS-Spektren 2 Desorptionzustände erwartet. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zur CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche mittels HREELS sind in der Vergangenheit extensiv von IBACH untersucht worden [X82Iba1], [79Bar1]. Die Ergebnisse dieser Messungen konnten in dieser Arbeit bestätigt werden und sind in Abbildung 5.1.1.2 dargestellt.

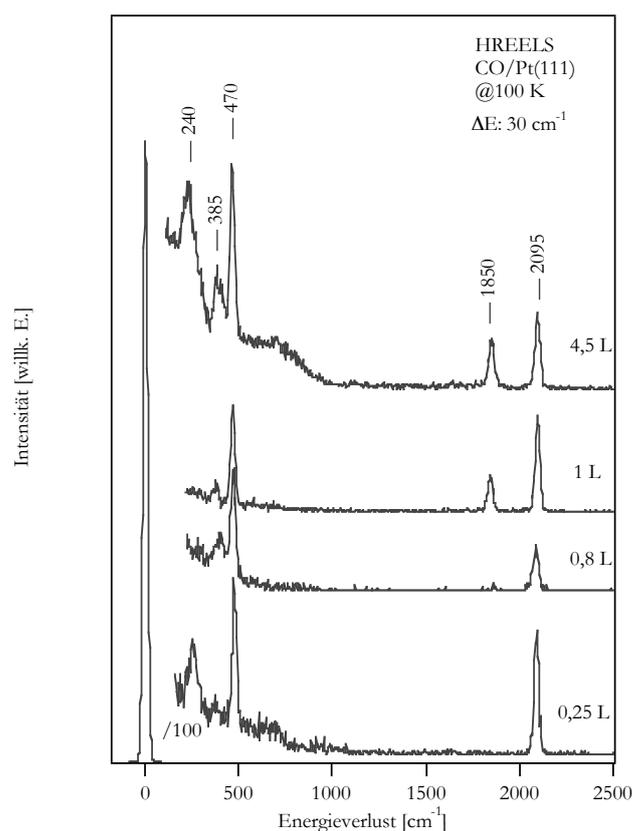


Abbildung 5.1.1.2: Bedeckungsabhängigkeit der HREELS-Spektren für die Adsorption von CO auf der Pt(111)-Oberfläche.

Für niedrige CO-Bedeckungen bis zu 0,8 L findet eine CO-Adsorption nur auf Top-Plätzen auf der Pt(111)-Oberfläche statt. Dies ist an den zwei, dem CO zuzuordnenen Verlustsignalen im HREELS-Spektrum bei 470 cm^{-1} und 2095 cm^{-1} zu sehen. Das Verlustsignal bei 470 cm^{-1} ist dem Pt-CO-Schwingungsmodus zuzuordnen, wohingegen das Signal bei 2095 cm^{-1} dem C-O-Schwingungsmodus von „on Top“ adsorbiertem CO zuzuordnen ist. Das in den HREELS-Spektren zusätzlich beobachtete Verlustsignal bei 240 cm^{-1} ist auf das Pt-Oberflächenphonon zurückzuführen. Bei höheren CO-Dosen, in Abbildung 5.1.1.2 für 1 L und 4,5 L dargestellt, sind weitere Verlustsignale zu sehen. Zusätzlich zu den Verlustsignalen bei 470 cm^{-1} und 2095 cm^{-1} , die auf in Top-Positionen adsorbiertes CO zurückzuführen sind, treten Signale bei 385 cm^{-1} und 1850 cm^{-1} auf. Diese sind auf in Brückenplätzen adsorbiertes CO zurückzuführen. Die Schwingungsmode bei 385 cm^{-1} ist auf die Pt-CO-Schwingung der in Brückenplätzen adsorbierten Spezies sowie das Verlustsignal bei 1850 cm^{-1} auf die C-O-Schwingung dieser Spezies zurückzuführen. Die Intensität der Verlustsignale im Verhältnis zu den Verlustsignalen der in Top-Positionen adsorbierten Spezies ist niedriger (ca. 50 %), was anzeigt, dass nur ein kleinerer Teil des CO in Brückenplätzen adsorbiert ist. In der Literatur werden für die CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche verschiedene Strukturen im LEED beobachtet. Bei Sättigungsbedeckung nach Adsorption bei 200 K ist eine $c(4 \times 2)$ -Struktur charakteristisch [86Ogl1].

Für die Untersuchungen der CO-Adsorption auf Pt(111) sind in Abbildung 5.1.1.3 schematisch die Ergebnisse, die auch in Übereinstimmung mit der bereits vorhandenen Literatur über das System CO/Pt(111) stehen, dargestellt [04Gon1], [X82Iba1], [83Gla1], [94Xu1], [79Bar1], [82Ste1], [89Fo1].

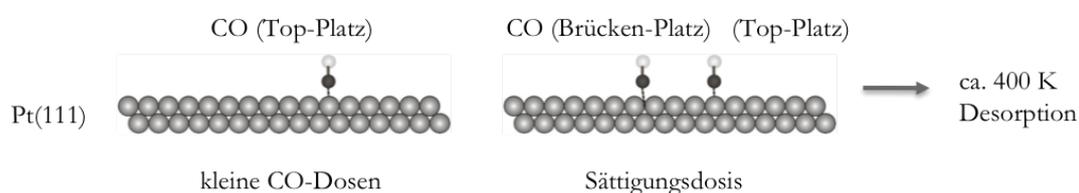


Abbildung 5.1.1.3: Schematisches Model der Wechselwirkung von CO mit der Pt(111)-Oberfläche.

Für kleine CO-Bedeckungen adsorbiert CO nur in Top-Positionen auf der Oberfläche, wohingegen bei höheren Bedeckungen auch in geringerem Maße Brückenplätze auf der Pt(111)-Oberfläche besetzt werden. Bei ca. 400 K findet dann eine komplett intakte Desorption statt.

Nachdem nun die CO-Adsorptionseigenschaften auf der Pt(111)-Oberfläche beschrieben sind, sollen diese Messungen in den folgenden Kapiteln mit der CO-Adsorption auf den verschiedenen anderen untersuchten Oberflächen verglichen werden. Im nächsten Abschnitt wird für denselben Zweck die Adsorption von Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche beschrieben.

5.1.2 Adsorption von Ethen

Die Wechselwirkung von Ethen mit der Pt(111)-Oberfläche ist ebenfalls in der Vergangenheit schon von einer Reihe von Arbeitsgruppen untersucht worden. Für eine Zusammenfassung der Daten sei auf die 2006 durch *ESSEN* in der Arbeitsgruppe *WANDEL*T verfasste Diplomarbeit [06Ess1] verwiesen sowie auf weitere Literatur [07Ess1]. Nach Beschreibung der in Abbildung 5.1.2.1 schematisch dargestellten Zersetzung von Ethen sollen hier nur die TDS- und die HREELS-Messungen der Untersuchungen anhand der Übersichtsspektren dargestellt werden, um diese dann mit den anderen untersuchten Oberflächen vergleichen zu können.

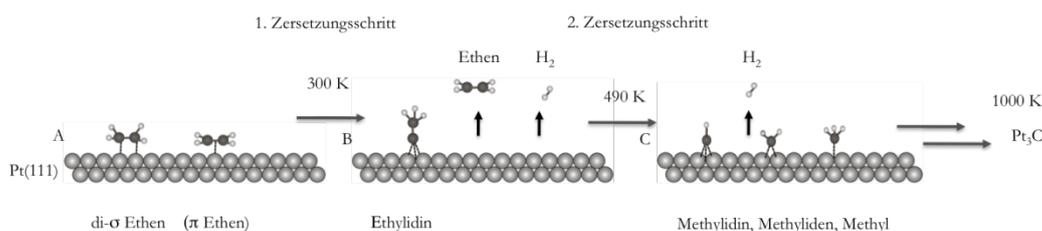


Abbildung 5.1.2.1: Schematisches Modell der Zersetzung von Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche.

Ethen absorbiert im Temperaturbereich von 100 K bis 273 K intakt auf der Pt(111)-Oberfläche. Wie die theoretischen DFT-Daten von HAUBRICH zeigen [08Hau1], ist hier eine *di-σ*-Konformation, eine Adsorption über Zweifachbrückenplätzen der Pt(111)-Oberfläche energetisch bevorzugt. So wird diese *di-σ*-Spezies auch als dominierende Spezies auf der Oberfläche im HREELS-Spektrum beobachtet. Zusätzlich zu dieser *di-σ*-Ethen-Spezies werden aber noch kleine Anteile an einer *π*-gebundenen Ethen-Spezies, die über Top-Plätzen adsorbiert, auf Pt(111) beobachtet. Diese *π*-Spezies ist auf der Pt(111)-Oberfläche weniger stabil als die *di-σ*-Spezies. Bei 273 K setzt die Zersetzung des Ethens ein. Bei dieser Temperatur findet ein C-H-Bindungsbruch durch Wechselwirkung des d-Bandes mit einer C-H-Bindung des Ethens statt. Während dieses Bindungsbruchs findet eine Umorientierung und Reaktion des Ethens zu der stabilen Ethylidin-Oberflächenspezies statt, wie es in Abbildung 5.1.2.1 dargestellt ist. Während dieses Bindungsbruchs und der Umorientierung findet aus Platzgründen eine partielle Desorption von Ethen statt, die in den TDS-Spektren, wie sie in Abbildung 5.1.2.2 dargestellt sind, verifiziert werden kann. Zusätzlich zu der partiellen Ethen-Desorption wird ein anderer kleiner Teil des Ethens vom durch bei der eingeleiteten Zersetzung durch C-H-Bindungsbruch entstandenen, auf der Oberfläche adsorbierten Wasserstoff zu Ethan hydriert, welches ebenfalls im TDS-Spektrum zu sehen ist. Diese Hydrierung zu Ethan ist nur möglich,

weil nach dem C-H-Bindungsbruch Wasserstoffatome auf der Oberfläche vorhanden sind, die nicht reaktionslimitiert direkt von der Oberfläche desorbieren. Dieser Oberflächenwasserstoff führt bei 280 K zu einer Hydrierung des nicht zersetzten Ethens zu Ethan. Zwischen 300 K und 490 K sind dann auf der Pt(111)-Oberfläche nur noch die Ethylidinspezies ($-C-CH_3$) vorhanden, welche dann bei 490 K weiter zu kleineren CH-Fragmenten wie Methylidin, Methyliden und Methyl sowie Kohlenstoff zersetzt werden. Ebenso ist hier, wie bereits beschrieben, eine Insertion in eine C-H-Bindung der die Zersetzung einleitende Schritt. Bei dieser zweiten Zersetzung des Ethylidins wird ebenfalls im TDS-Spektrum eine Wasserstoffdesorption beobachtet.

Die TDS-Daten der Ethen-Adsorption sowie die HREELS-Messungen der Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen werden im Folgenden beschrieben. In Abbildung 5.1.2.2. ist das Übersichts-TDS-Spektrum der Ethen-Desorption auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt.

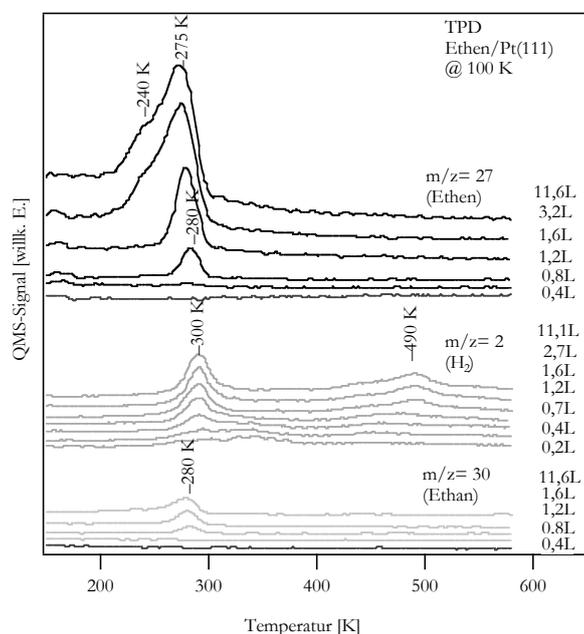


Abbildung 5.1.2.2: TDS-Spektren der Zersetzung von Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche.

Desorptionsprodukte: Ethen (m/z : 27), H_2 (m/z : 2), Ethan (m/z : 30).

Neben dem Ethen-Desorptionssignal (m/z : 27) ist auch das Wasserstoff-Desorptionssignal (m/z : 2) sowie das Ethan-Desorptionssignal (m/z : 30) dargestellt. Bei niedrigen Ethendosen bis 0,8 L ist keine Ethendesorption zu beobachten, wohingegen schon bei diesen niedrigen Ethendosen ein Wasserstoffdesorptionssignal in den TDS-Spektren vorhanden ist. Bei diesen niedrigen Ethen-Bedeckungen auf der Pt(111)-Oberfläche, wie auch die HREELS-Daten zeigen (hier nicht explizit dargestellt), wird alles auf der Oberfläche vorhandene Ethen bei ca. 300 K zu Ethylidin-Oberflächenspezies zersetzt und, weil genug Platz bei der Umordnung während dieser Zersetzung auf der Oberfläche vorhanden ist, tritt auch keine Ethen-Desorption auf. Das Wasserstoffdesorptionssignal bei ca. 300 K zeigt, dass eine Zersetzung für diese kleinen Ethendosen auf der Oberfläche stattfindet. Ab einer Dosis von 1,2 L an Ethen tritt im Spektrum ein Ethen-Desorptionssignal auf. Ebenso ist ab dieser Dosis ein Ethan-Desorptionssignal (m/z : 30)

zu beobachten. Bei dieser Dosis ist nun die Pt(111)-Oberfläche so dicht mit Ethen bedeckt, dass bei der einsetzenden Zersetzung zu Ethylidin eine Ethen- und Ethan-Desorption eintritt. Während der Zersetzung wird für die Umordnung der Atome bei der Zersetzung Platz benötigt, so dass ein Teil des Ethens von der Oberfläche desorbieren muss. Gleichzeitig wird ein kleiner Teil des Ethens durch den bei der Zersetzung entstehenden Wasserstoff zu Ethan hydriert. Bei ca. 3 L an Ethen ist die Sättigungsdosis erreicht. Der Desorptionstemperatur von 275 K für das Ethen kann ebenso nach REDHEAD eine Desorptionsenergie zugeordnet werden. Diese „scheinbare“ Desorptionsenergie beträgt 70,8 kJ/mol. Diese Desorptionsenergie ist als scheinbar bezeichnet, da die Desorption nicht aus thermodynamischen Gründen geschieht, sondern nur aufgrund der Umordnung und Zersetzung von Ethen, weil auf der Oberfläche für diese Zersetzung Platz gebraucht wird. Bei 490 K ist in den dargestellten TDS-Spektren nur noch ein Wasserstoffdesorptionssignal zu beobachten, welches die weitere Zersetzung der nun auf der Oberfläche vorhandenen Ethylidinspezies zu CH_x -Spezies anzeigt. Dieses Signal ist relativ breit und neben dem Signal bei 490 K ist bei niedrigeren Energien noch eine Schulter bei 425 K zu beobachten. Diese Schulter wird ebenso der Zersetzung zugeordnet und kann mit einem Kompressionseffekt erklärt werden. Das heißt, dass ein kleiner Teil von Ethylidin schon früher, bei 425 K, zersetzt wird und dann der Rest erst später bei 490 K, weil durch die Zersetzung Platz auf der Oberfläche geschaffen wurde und die Ethylidinspezies nun stabiler adsorbieren können, welches eine weitere Zersetzung verhindert. Die HREELS-Daten der Zersetzung von Ethen sind in Abbildung 5.1.2.3 dargestellt.

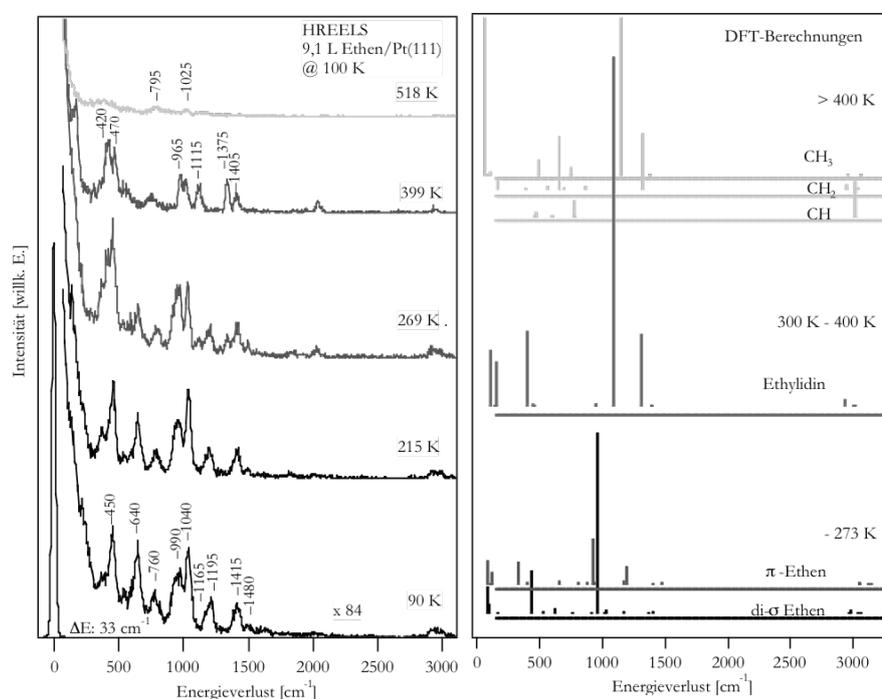


Abbildung 5.1.2.3: HREELS-Spektren der Zersetzung von Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche (links) sowie die berechneten HREELS-Spektren [08Hau1] der verschiedenen auf der Oberfläche vorhandenen Spezies.

Nach Adsorption der Ethenmonolage bei 100 K ist die Pt(111)-Oberfläche auf verschiedene Temperaturen erhitzt worden. In Abhängigkeit der Temperatur sind anhand der beobachteten Verlustsignale die unterschiedlichen auf der Oberfläche vorhandenen Spezies nachzuweisen. Bis zu einer Temperatur von ca. 270 K, in Abbildung 5.1.2.3 sind die HREELS-Spektren für 90 K und 215 K dargestellt, sind in den beobachteten HREELS-Spektren keine Änderungen festzustellen. Bei Vergleich der in Frage kommenden Spezies mit den mittels DFT-Rechnungen berechneten Schwingungsfrequenzen und simulierten HREELS-Spektren, wie sie in Abbildung 5.1.2.3b dargestellt sind, ist eine Zuordnung der Adsorptionsmoden der Moleküle leicht möglich. So zeigt sich zum Beispiel, dass neben der dominierenden di- σ -Ethenspezies ebenso kleine Anteile einer π -gebundenen Ethenspezies auf der Pt(111)-Oberfläche vorhanden sind. Die meisten im HREELS-Spektrum in Abbildung 5.1.2.3a beobachteten Verlustsignale sind der di- σ -Ethenspezies zuzuordnen. Die π -Ethenspezies kann aber aufgrund von 4 charakteristischen Verlustsignalen durch Vergleich mit den Rechnungen eindeutig bestimmt werden. Dies sind die Verlustsignale bei 1480 cm^{-1} , bei 1195 cm^{-1} , 937 cm^{-1} und 354 cm^{-1} . Das Verlustsignal bei 1480 cm^{-1} und 937 cm^{-1} ist auf eine Kombination aus $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\nu(\text{C-C})$ -Schwingung zurückzuführen, wobei erstere mehr den Charakter des $\nu(\text{C-C})$ -Schwingungsmodus und letztere eher den Charakter eines $\delta(\text{CH}_2)$ -Schwingungsmodus hat. Das Signal bei 1180 cm^{-1} ist auf ein $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ - sowie das Signal bei 354 cm^{-1} auf die $\nu_{\text{s}}(\text{Pt-CC})$ -Schwingung zurückzuführen. Am eindeutigsten ist die π -Ethenspezies an dem Verlustsignal bei 1480 cm^{-1} zu erkennen, da in diesem Bereich für die di- σ -Ethenspezies kein Verlustsignal erwartet wird. Die Zuordnung der einzelnen Verlustsignale soll hier nicht explizit durchgeführt werden, hierzu sei auf die Literatur verwiesen [06Ess1]. Die Zuordnung ist ebenso im Anhang der Arbeit zusammengefasst. Nach Erhitzen auf 269 K treten in den beobachteten HREELS-Spektren schon leichte Veränderungen auf. Zusätzlich zu Signalen der molekular adsorbierten Ethenspezies sind auch bei Vergleich mit den berechneten HREELS-Spektren schon Signale der Ethylidinoberflächenspezies, die durch die einsetzende Zersetzung entstanden sind, zu beobachten. So treten zum Beispiel neue Signale bei 1115 cm^{-1} bei niedrigeren Energien des Ethensignals bei 1195 cm^{-1} auf, sowie ebenso ein neues Signal bei 1375 cm^{-1} in der niederenergetischen Schulter des Ethensignals bei 1415 cm^{-1} auf, die auf die entstehende Ethylidinspezies schließen lassen. Das Spektrum bei 269 K ist also eine Überlagerung der Ethen- und der Ethylidinspektren. Nach Erhitzen auf 399 K tritt nun ein für die reine Ethylidinspezies charakteristisches HREELS-Spektrum auf. Alle in der Abbildung bezeichneten Verlustsignale können der Oberflächen-Ethylidinspezies zugeordnet werden. Für die Zuordnung sei ebenso auf die Literatur oder den Anhang verwiesen. Nach Zersetzung der Ethylidin-Oberflächenspezies bei höheren Temperaturen sind im HREELS-Spektrum nur noch auf CH_x -Spezies zurückzuführende Signale zu beobachten. So hat sich gezeigt, wie es auch schon aus Messungen in der Vergangenheit bekannt war, dass auf der Pt(111)-Oberfläche eine Zersetzung des Ethens stattfindet. Die Ethen-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche wurde hier noch einmal detailliert beschrieben, weil damit die Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche einfacher zu verstehen ist. Acrolein zersetzt sich, wie in 5.1.4 beschrieben, prinzipiell durch C_1 - C_2 -Bindungsbruch hauptsächlich in eine Ethen-Spezies, die dann nach dem für Ethen bekannten Zersetzungsmechanismus weiter zersetzt wird, und eine CO-Spezies. Zum

anderen kann die Ethen-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche auch mit der Ethen-Adsorption auf den anderen untersuchten Oberflächen systematisch verglichen werden. So hat sich ebenso bei den Untersuchungen auf den Pd-enthaltenden Modellkatalysatoren gezeigt, dass aufgrund der Wechselwirkung des Pd mit den Ceroxiden, dem sogenannten SMSI-Effekt, bei der Ethen-Zersetzung auf Pd, die prinzipiell analog zu der auf der Pt(111)-Oberfläche geschieht, neue Desorptionssignale und neue Reaktionswege auf diesen Pd-Modellkatalysatoren beobachtet werden, wie sie in Kapitel 5.5 beschrieben werden.

Nachdem nun ebenso die Adsorption von Ethen an der Pt(111)-Oberfläche beschrieben und charakterisiert und verstanden worden ist, soll im Folgenden nun die Wechselwirkung und Adsorption von Benzol auf der Pt(111)-Oberfläche beschrieben werden, um diese später ebenso mit der Benzoladsorption auf den verschiedenen Oberflächen vergleichen zu können.

5.1.3 Adsorption von Benzol

Auch die Adsorption von Benzol ist auf der Pt(111)-Oberfläche schon genau untersucht worden. Es findet ebenso auch hier eine Zersetzung auf dieser Oberfläche statt. HREELS-Messungen zur Zersetzung von Benzol sind bei den verschiedenen Temperaturen auf der Pt(111)-Oberfläche nicht explizit untersucht worden [03Mor1], [04Mor1], [96Dip1], [86Koe1], [94Xu1]. So ist aber die Zersetzung von Cyclohexan, die auch als Zwischenprodukt zu Benzol führt, mittels HREELS von IBACH [93Lan1] untersucht worden. Detaillierte HREELS-Messungen der Zersetzung von Benzol auf der Rh(111)-Oberfläche durch KOEL [86Koe1] zeigen, dass eine Zersetzung des Benzols bei ca. 400 K zu C₂H- und CH-Spezies stattfindet. Diese wird wohl auch durch einen C-H-Bindungsbruch bei erhöhten Temperaturen initiiert. Diese erhöhten Temperaturen von 400 K werden benötigt, um die aromatische Stabilität des Benzols zu überwinden. TDS-Untersuchungen zur Benzoladsorption auf der Pt(111)-Oberfläche sind ebenfalls von KOEL's-Gruppe [94Xu1] zum Vergleich mit der Benzoladsorption auf geordneten Pt-Sn-Legierungsphasen durchgeführt worden und zeigen dieselben Charakteristika wie die in dieser Arbeit durchgeführten TDS-Messungen. Für kleine Benzolbedeckungen wird keine Benzoladsorption beobachtet. Es wird für höhere Bedeckungen nur ein Multilagen-Desorptionssignal des Benzols bei 178 K beobachtet. Dies liegt daran, dass die Monolage an Benzol auf der Pt(111)-Oberfläche vollständig zu C₂H- und CH-Spezies bei ca. 500 K zersetzt wird. Neuere Rechnungen für die Benzoladsorption auf der Pt(111)-Oberfläche von SAUTET's-Gruppe zeigen, wie in Abbildung 5.1.3.1 dargestellt, dass von allen möglichen Adsorptionsmoden des Benzols nur die Adsorption in einer um 30° gedrehten Konformation

auf Brückenplätzen (Bri30) sowie eine unrotierte Konformation in fcc- oder hcp-Muldenplätzen (fcc0/hcp0) energetisch bevorzugt sind [03Mor1].

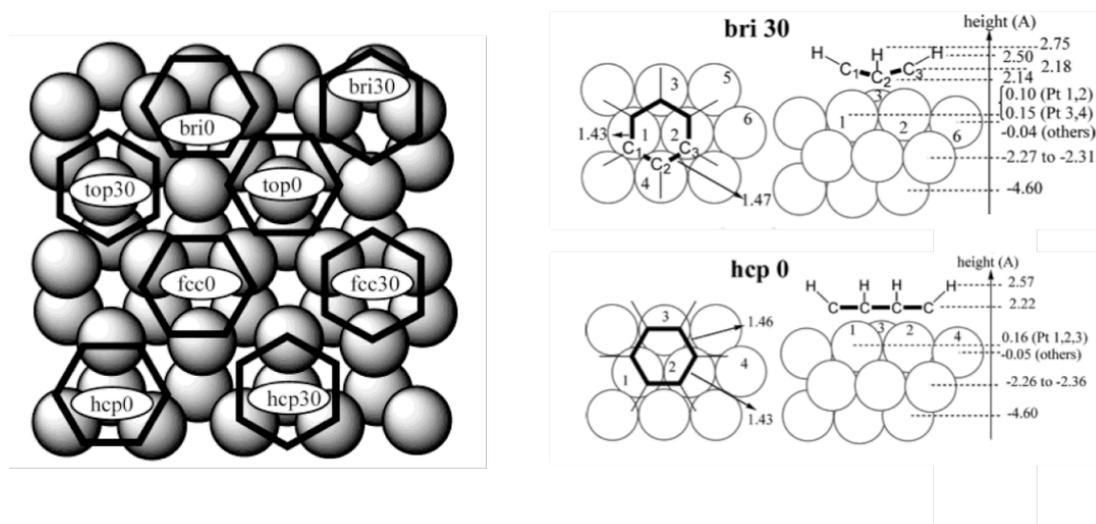


Abbildung 5.1.3.1: Mögliche Adsorptionsgeometrien des Benzols auf der Pt(111)-Oberfläche (links) sowie berechnete Adsorptionsgeometrien der stabilen Moden (rechts) [03Mor1].

In Abbildung 5.1.3.1 sind die verschiedenen möglichen Adsorptionsmoden auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Generell ist eine Adsorption in Top-, Brücken- und Dreifachmuldenplätzen möglich. Durch die kubische Packung des Platins werden hier sowohl fcc- und hcp-Plätze bei der Adsorption in Dreifachmuldenplätzen unterschieden. Die Adsorption in diesen unterschiedlichen Dreifachmuldenplätzen ist aber energetisch sehr ähnlich, wie die Rechnung der Benzoladsorption zeigen. Generell sind auf diesen verschiedenen Adsorptionsplätzen immer zwei Adsorptionsgeometrien für das Benzolmolekül möglich. Zum einen kann die C-C-Bindung des Benzol-Moleküls in Richtung der Reihen der Pt-Atome liegen, zum anderen um 30 Grad rotiert, senkrecht zur Richtung der Pt-Atomreihen auf der Oberfläche. Für die Adsorption in Brückenpositionen wird ersterer Adsorptionsmodus mit bridge0 (bri0) und letzterer Modus mit bridge30 (bri30) bezeichnet. Analog gilt dies auch für die Dreifachmuldenplätze. Somit sind, wie in Abbildung 5.1.3.1 dargestellt, für Benzol die Adsorptionsmoden top0, top30, bri0, bri30, hcp0, hcp30, fcc0 und fcc30 möglich. Es hat sich bei diesen Berechnungen mittels DFT gezeigt, dass der bri30-Adsorptionsmodus, also die um 30° gedrehte Adsorption in Brückenplätzen, mit einer Energie von -0,80 eV der stabilste Adsorptionsmodus ist. Die Adsorption in hcp0 und fcc0, also in den Dreifachmuldenplätzen, ist ebenso mit -0,55 eV und -0,53 eV nur wenig instabiler auf der Pt(111)-Oberfläche, so dass diese Adsorptionsmodi ebenso auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet werden [03Mor1]. Bei Vergleich der berechneten HREELS-Spektren mit den experimentell erhaltenen HREELS-Spektren der Benzoladsorption konnte SAUTET [03Mor1] zeigen, dass die HREELS-Spektren ebenso nur Verlustsignale von Benzolspezies, die in bri30- und hcp0-Plätzen adsorbiert sind, zeigen. Diese Ergebnisse konnten in dieser Arbeit ebenso beim Vergleich mit den berechneten HREELS-Spektren verifiziert werden und sind hier nicht explizit dargestellt. Während der

Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche findet eine Änderung der Konformation des Benzolmoleküls statt, wie es in Abbildung 5.1.3.1 (rechts) dargestellt ist. Das Benzolmolekül wird aus seiner planaren Geometrie verzerrt adsorbiert. Für den bri30-Adsorptionsmodus wird zusätzlich zu den von der Oberfläche weggedrückten Wasserstoffatomen ebenso der Benzolring selbst geknickt, wie in der Abbildung zu sehen. Bei Adsorption im hcp0-Adsorptionsmodus werden hingegen nur die Wasserstoffatome von der Oberfläche weggedrückt. Die Wechselwirkung des Pt-d-Bandes mit dem π -Systems des Benzols und der Elektronentransfer vom Molekül zur Oberfläche und zurück bedingen diese verzerrte Adsorption des Benzols. Hierdurch wird ein Teil der Aromatizität des Benzols aufgehoben. Durch diese Verzerrung und die Aufhebung der aromatischen Stabilität ist dann bei höheren Temperaturen eine Zersetzung des Benzols zu den C₂H- und CH-Spezies möglich, wie es später in Abbildung 5.1.3.4 dargestellt ist. Durch diese Verzerrung ist der die Zersetzung einleitende C-H-Bindungsbruch erst möglich. Das Pt-d-Band kann mit der C-H-Bindung wechselwirken, was zu einer Insertion des Pt in die C-H-Bindung beziehungsweise zu einem Bindungsbruch der C-H-Bindung führt. Wie später bei der Benzoladsorption an den Pt_xCe-Legierungen gezeigt, ist dies auf den Pt_xCe-Legierungsphasen nicht möglich, da die Wechselwirkung des Benzolmoleküls mit der Oberfläche nicht so stark ist und die niedrige d-DOS an der Fermikante der Pt_xCe-Legierungsphasen eine Zersetzung verhindert. Aufgrund dieser verzerrten Adsorptionsgeometrien des Benzols kann die Zersetzung des Benzols bei höheren Temperaturen auf der Pt(111)-Oberfläche verstanden werden. Diese wird nun im Folgenden anhand der TDS- und HREELS-Messungen detailliert beschrieben. In Abbildung 5.1.3.2 sind die TDS-Messungen der Benzoladsorption dargestellt.

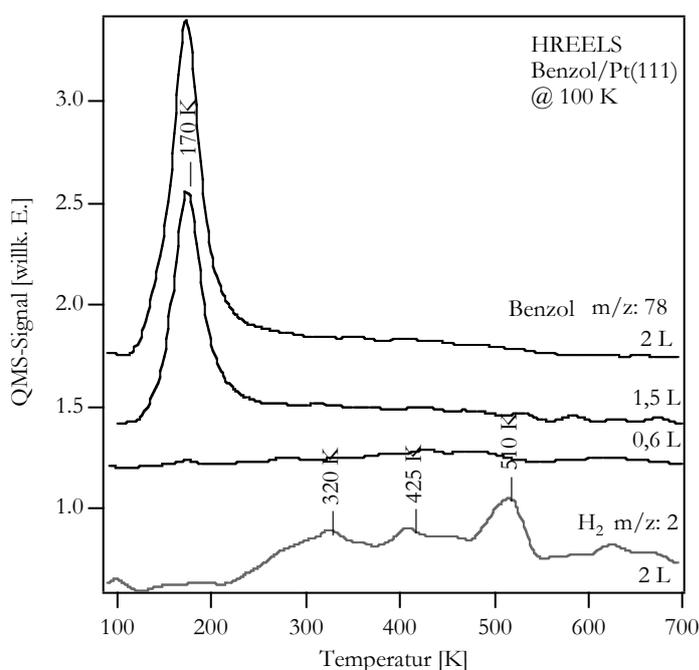


Abbildung 5.1.3.2: TDS-Spektren der Zersetzung von Benzol auf der Pt(111)-Oberfläche.

Desorptionsprodukte: Benzol (m/z : 78), H₂ (m/z : 2).

Neben dem Benzoldesorptionssignal (m/z : 78) wird ebenso das Wasserstoffdesorptionssignal für (m/z : 2) in dieser Abbildung dargestellt. Wie auch schon die TDS-Untersuchungen von KOEL's-Gruppe zeigten, ist für niedrige Benzoldosen, also niedrige Benzolbedeckungen, prinzipiell kein auf eine intakte Desorption von Benzol zurückzuführendes Signal zu beobachten. Erst oberhalb einer Dosis von 1,5 L Benzol ist im TDS-Spektrum ein Desorptionssignal bei 170 K zu beobachten, welches dann bei höheren Bedeckungen auch nicht verschiebt, sondern stetig wächst. Dieses Signal ist auf die Desorption der Multilage an Benzol zurückzuführen. Dies zeigt, dass die Monolage an Benzol auf der Pt(111)-Oberfläche vollständig zersetzt wird. Dies ist auch an den schon bei diesen Benzoldosen bis 1,5 L ebenfalls im TDS-Spektrum beobachteten Wasserstoffdesorptionssignalen zu erkennen. Bei 425 K und bei 500 K ist hier ein auf die Zersetzung von Benzol zurückzuführendes H_2 -Desorptionssignal zu beobachten, wie es in der Abbildung dargestellt ist. Dieses Signal ist reaktionslimitiert und auf eine Wasserstoffdesorption direkt im Zuge der Zersetzung zurückzuführen. Wasserstoff, der auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert ist, desorbiert schon bei erheblich niedrigeren Temperaturen von ca. 300 K. Somit ist das Signal bei 320 K nicht auf eine Zersetzung des Benzols zurückzuführen, denn im HREELS werden hier noch die für die verschiedenen Benzolspesies charakteristischen Verlustsignale beobachtet, sondern auf eine H_2 -Desorption von der Pt(111)-Oberfläche, welches durch Adsorption von Kammerrestgas entsteht. Im Benzol-TDS-Spektrum von 0,6 L ist im Temperaturbereich von 400 K - 500 K bei genauer Betrachtung des Spektrums ein sehr breites Benzoldesorptionssignal zu sehen. Dieses ist auf eine Desorption von Spuren von Benzol zurückzuführen, welches aufgrund der Umordnung bei der Zersetzung generiert wird. Weil bei der Zersetzung von Benzol analog zur Zersetzung von Ethen Platz auf der Oberfläche benötigt wird, desorbiert im Zuge dessen eine kleine Benzolmenge. Der Multilagendesorption von Benzol kann mit Hilfe der REDHEAD-Analyse einer Desorptionsenergie von 42 kJ/mol zugeordnet werden, wohingegen dem sehr kleinen Desorptionssignal bei ca. 500 K eine Desorptionsenergie von 130 kJ/mol zugeschrieben werden kann. Dies ist aber keine reale Adsorptionsenergie, da die Desorption analog dem Ethen nicht thermodynamisch sondern rein kinetisch durch Umordnungseffekte bedingt ist. Die im TDS-Spektrum beobachtete Zersetzung von Benzol kann auch mit Hilfe der HREELS-Messungen nach Erhitzen der Oberfläche für eine Benzoladsorption bei 100 K näher beschrieben werden. Die HREELS-Serie der Zersetzung von Benzol auf dieser Oberfläche ist in Abbildung 5.1.3.3 dargestellt.

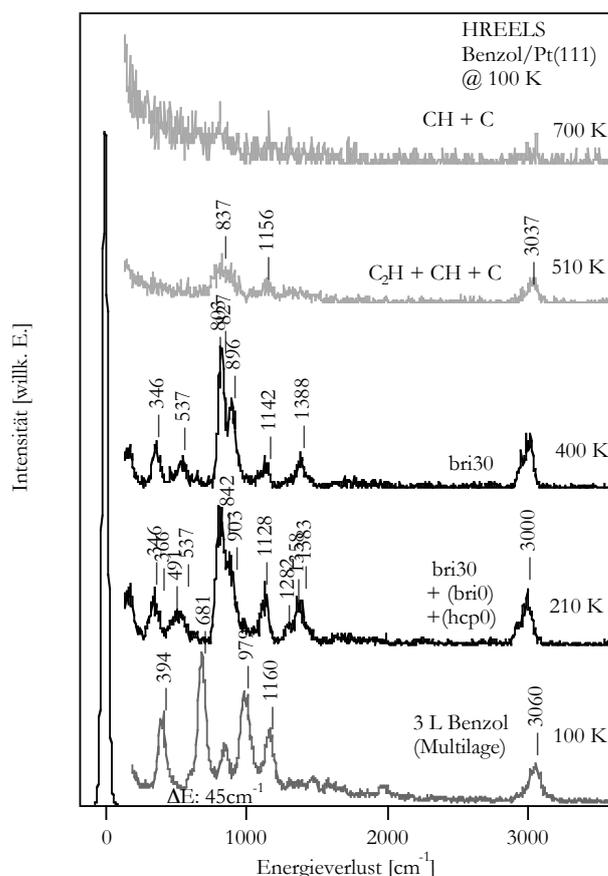


Abbildung 5.1.3.3.: HREELS-Spektren der Zersetzung von Benzol auf der Pt(111)-Oberfläche.

Nach Adsorption von 3 L Benzol bei 100 K sind auf der Pt(111)-Oberfläche Multilagen an Benzol adsorbiert. Die im HREELS beobachteten Verlustsignale sind alle einer nicht gestörten, gasphasenartigen Benzolgeometrie zuzuordnen. Ein Vergleich mit den von SAUTET's-Gruppe berechneten Daten der Benzolschwingungsmoden für die Gasphasenbenzolspezies kann eine Zuordnung zu allen beobachteten Verlustsignalen erreichen. Das Verlustsignal bei 1160 cm^{-1} ist auf die Ringdeformationsschwingung zurückzuführen. Die Signale bei 394 cm^{-1} (E_{2u} -Modus) und 979 cm^{-1} (E_{2u} -Modus) sind auf die sogenannte *out-of-plane* Schwingung, also die Schwingung der Wasserstoffatome aus der Benzolringebene zurückzuführen, wie ebenso das das HREELS-Spektrum dominierende Signal bei 681 cm^{-1} (A_{2u} -Modus). Die weiteren berechneten Schwingungssignale und Zuordnungen für das Benzolmolekül, auch für die unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien, sind im Anhang zu finden. Diese sind alle aus der Veröffentlichung von SAUTET's-Gruppe entnommen [03Mor1]. Nach der Multilagendesorption und weiterem Erhitzen auf 210 K, wie es in Abbildung 5.1.3.3 dargestellt ist, hat sich das HREELS-Spektrum stark verändert. Nun sind nur noch die Schwingungsmoden der Monolage an auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiertem Benzol zu beobachten. Alle beobachteten Schwingungsmoden stehen prinzipiell in Übereinstimmung mit den bereits in der Literatur beschriebenen Messdaten und resultieren aus der Benzoladsorption in bri30- sowie in hcp0-Position. Ebenso werden aber auch bei diesen Temperaturen nach Erhitzen auf 210 K Spuren einer Benzolspezies, die im bri0-

Adsorptionsmodus adsorbiert ist, beobachtet. Bei weiterem Erhitzen auf 400 K zeigen die HREELS-Spektren nur noch die auf einen bri30-Adsorptionsmodus zurückzuführenden Vibrationssignale. Einige bei 210 K beobachtete Vibrationssignale sind hier nicht mehr zu beobachten. Dies zeigt, dass bei erhöhten Temperaturen eine Ordnung einsetzt und bevorzugt die thermodynamisch stabilen bri30-Adsorptionsplätze besetzt werden, wohingegen die energetisch weniger bevorzugten Adsorptionsplätze nicht mehr besetzt werden. Die beiden zusätzlich zum bri30^o-Adsorptionsmodus beobachteten Adsorptionmoden, die bri0- und hcp0-Moden, sollen anhand einiger charakteristischer Signale im HREELS-Spektrum verifiziert werden, durch die eine eindeutige Zuweisung dieser Spezies möglich ist. Die einzigen für eine hcp0-Spezies eindeutigen Hinweise sind das Signal bei 1128 cm⁻¹ sowie die Breite des Signals bei 803 cm⁻¹. Für die hcp0-Spezies wird für die C-H-Deformationsschwingung (A₁) ein Signal bei 1127 cm⁻¹ theoretisch erwartet sowie ein Signal bei 798 cm⁻¹ für die Schwingung mit A_{2u}-Symmetrie. In derselben Region aber werden auch für die bri30-Spezies Schwingungsmoden erwartet. Da aber im Vergleich zum HREELS-Spektrum bei 210 K und 400 K die Intensität des Schwingungsmodus bei 1128 cm⁻¹ abnimmt und nur noch ein Modus bei dieser Energie bei 1142 cm⁻¹ zu beobachten ist sowie weil das Verlustsignal bei 803 cm⁻¹ schmaler wird, ist davon auszugehen, dass eine weitere Spezies zusätzlich zu der bri30-Spezies, eben eine hcp0-Spezies auf der Oberfläche vorhanden war, die nun aus thermodynamischen Gründen bei 400 K nicht mehr beobachtet wird. Somit werden die beiden beschriebenen Moden bei 1128 cm⁻¹ und die Breite des Signals bei 803 cm⁻¹ der bei 210 K zusätzlich anwesenden hcp0-Spezies zugeschrieben. Die Zuordnung der bei 210 K zusätzlich auf der Oberfläche vorhandene bri0-Spezies kann anhand von 3 charakteristischen Verlustsignalen erfolgen. Typisch für diese Spezies sind die Signale bei 1282 cm⁻¹ (berechnet 1303 cm⁻¹), 491 cm⁻¹ (berechnet 486 cm⁻¹) sowie 842 cm⁻¹ (berechnet 845 cm⁻¹). In diesem Energiebereich treten bei den anderen Adsorptionsmoden nicht direkt erwartete Vibrationssignale auf. Nach Erhitzen auf 400 K sind diese nicht mehr zu beobachten, welches ebenso anzeigt, dass bei diesen erhöhten Temperaturen nur noch die bri30-Spezies auf der Oberfläche vorhanden ist. Eine detaillierte Beschreibung der berechneten Vibrationsenergien der verschiedenen Benzolspezies ist im Anhang dargestellt. Auf Grundlage dieser Zuordnung kann auch eine Zuordnung der einzelnen Moden auf der Pt(111)-Oberfläche geschehen. Dies soll aber hier nicht im Detail erklärt werden. Im Vergleich des Vibrationsspektrums der Benzolmonolage mit der Benzolmultilage ist charakteristisch, dass die Spektren sehr unterschiedlich aussehen. Intensitäten und Verlustenergien der beobachteten Verlustsignale der Monolage Benzol weichen stark von den Multilagenspektren ab. Dies zeigt eine starke Verzerrung des Benzolmoleküls, das direkt an die Unterlage gebunden ist, im Gegensatz zu den nicht verzerrten Benzolmolekülen in der Multilage. Diese Verzerrung zeigt eben auch eine starke Substrat-Molekülwechselwirkung an, die dann auf der Pt(111)-Oberfläche die Zersetzung des Benzols erleichtert. Durch die d-Band-Molekül-Interaktion wird eine starke Verzerrung hervorgerufen, die bei höheren Temperaturen, initiiert durch einen C-H-Bindungsbruch, zur Zersetzung des Benzols führt. Die Zersetzung tritt aber erst bei im Vergleich zum Ethen und auch, wie später beschrieben, Acrolein erhöhten Temperaturen von ca. 500 K auf, weil der aromatische Charakter des Benzols das Benzol sehr stabil macht und eine Zersetzung schon bei 300 K verhindert. Bis zu einer Temperatur von ca. 500 K bleibt das Benzol intakt in bri30-Konformation auf der Oberfläche. In den HREELS-

Spektren nach Erhitzen auf 510 K sind dann nur noch sehr kleine C_xH_y -Fragmente zu beobachten. Die schlecht aufgelösten, breiten Signale zeigen eher eine Vielzahl unterschiedlicher Adsorptionsgeometrien dieser einfachen CH_x -Spezies an. Bei Vergleich mit der Literatur für die Benzolzerersetzung auf der Rh(111)-Oberfläche werden diesen Signalen Vibrationsmoden von C_2H - und CH -Spezies zugeordnet [86Koe1]. Bei Temperaturen oberhalb von 700 K sind dann nur noch neben Kohlenstoffspezies CH -Spezies auf der Oberfläche, wie es am Signal im HREELS-Spektrum bei ca. 830 cm^{-1} zu sehen ist, vorhanden. So zeigt sich, dass ebenfalls Benzol, wie auch Ethen und das später beschriebene Acrolein, auf der Pt(111)-Oberfläche zersetzt werden. Die Zersetzung findet hier wegen des stabilen aromatischen Charakters im Vergleich zu Ethen oder Acrolein erst bei ca. 500 K statt. Der schematische Mechanismus der Zersetzung ist in Abbildung 5.1.3.4 dargestellt.

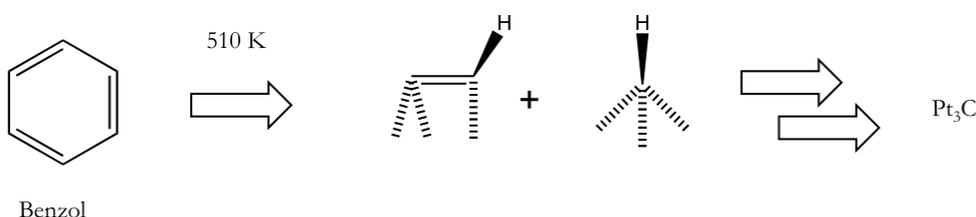


Abbildung 5.1.3.4: Schematische Darstellung der Zersetzung von Benzol auf der Pt(111)-Oberfläche.

Bis 500 K bleibt Benzol intakt auf der Oberfläche adsorbiert. Bei niedrigeren Temperaturen werden neben der bri30- auch die energetisch weniger bevorzugte bri0- sowie hcp30-Benzolspezies aus kinetischen Gründen beobachtet, während bei erhöhten Temperaturen nur noch die energetisch stabile bri30-Spezies auftritt. Erst bei ca. 500 K tritt eine Zersetzung, initiiert durch einen C-H-Bindungsbruch, gefolgt von weiteren Bindungsbrüchen des Benzolrings zu einer C_2H -Spezies sowie CH -Spezies ein, die dann bei erhöhten Temperaturen analog zum Ethen oder auch Acrolein zerfallen. Es wurde die Adsorption von Benzol auf der Pt(111)-Oberfläche untersucht, da diese dann im Weiteren auch mit der Adsorption von Benzol auf den verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen verglichen werden kann. So zeigt sich zum Beispiel für die Pt_xCe -Legierungsphasen, dass Benzol völlig unverzerrt adsorbiert und aufgrund der niedrigen d-DOS an der Fermikante keine Zersetzung eintritt.

Nachdem nun die einfachen Moleküle wie CO und die ungesättigten Moleküle und aromatischen Moleküle wie Benzol auf der Pt(111)-Oberfläche untersucht und die Reaktivität der Pt(111)-Oberfläche bezüglich dieser detailliert beschrieben worden ist, soll nun im Folgenden die Adsorption und Reaktivität der Pt(111)-Oberfläche bezüglich Acrolein, dem einfachsten ungesättigten Aldehyd beschrieben und verstanden werden. Wie bereits in Kapitel 2.1 dargestellt, ist Acrolein der einfachste ungesättigte Aldehyd und wird zur weiteren Funktionalisierung beziehungsweise zur Herstellung von weiteren komplizierten Produkten in der chemischen Industrie verwendet. Desweiteren können aufgrund der Einfachheit des Acroleinmoleküls, weil es aus einer ungesättigten Kohlenwasserstoffgruppe sowie einer Aldehydfunktion besteht, viele unterschiedliche Adsorptions- und Reaktivitätseigenschaften dieses Moleküls auf den verschiedenen Oberflächen untersucht werden. Im Folgenden

Abschnitt 5.1.4 werden nun die Adsorptionseigenschaften und die Wechselwirkung des Acroleins mit der Pt(111)-Oberfläche detailliert beschrieben.

5.1.4 Adsorption von Acrolein

Wie die schon eingangs in Abbildung 5.1.0.1 dargestellten AES-Daten zeigen, findet auf der Pt(111)-Oberfläche auch eine Zersetzung des Acroleins statt. Erste Untersuchungen zur Adsorption und auch zur Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche wurden von ZAERA [99Jes1] und SAUTET [05Lof1], [04Lof1], [95Del1] durchgeführt. ZAERA untersuchte die Zersetzung von Acrolein hauptsächlich mit TDS-Messungen, die von ersten IR-spektroskopischen Messungen zur Untersuchung der bei der Zersetzung auf der Oberfläche entstehenden Zersetzungsprodukte begleitet wurden. Neben dem Hauptzersetzungsprodukt Ethen und CO, das durch einen Bindungsbruch der C₁-C₂-Bindung entsteht, werden im TDS-Spektrum auch kleinere Mengen an Keten sowie Propen beobachtet, die bei der Zersetzung des Acrolein auf der Oberfläche entstehen. Für die Entstehung von Propen wird von ZAERA [99Jes1] ein sehr komplexer Mechanismus mit zwei beteiligten Acrolein-Molekülen vorgeschlagen, bei denen eine konzertierte Reaktion zu Keten und Propen stattfindet, die im TDS-Spektrum auch beobachtet wird. Dieser postulierte Reaktionsmechanismus kann aber weder von spektroskopischen Daten unterstützt werden, noch gibt es weitere Hinweise auf diesen vorgeschlagenen Mechanismus. In dieser Arbeit wurde ebenfalls die Entstehung von Keten und Propen bei Zersetzung des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet. Der Temperaturbereich der entstehenden Produkte im TDS-Spektrum konnte aber in der vorliegenden Arbeit aufgrund einer besseren Auflösung dieser Spektren stärker voneinander unterschieden werden. In ZAERA's Arbeit [99Jes1] zeigen die TDS-Spektren eine fast simultane Entstehung von Propen, Keten und Ethen, wobei in dieser Arbeit die Temperaturbereiche zwar sehr dicht beieinander liegen, aber eine klare Abgrenzung gemacht werden kann. Ebenso konnte in ZAERA's Arbeit keine detaillierte Zuordnung der IR-Verlustsignale zu einzelnen auf der Oberfläche vorhandenen Spezies gemacht werden. In dieser Arbeit hingegen konnte die Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche durch TDS- und kombinierte HREELS-Messungen bei den verschiedenen Temperaturen genau untersucht werden. Dies war auch möglich, weil die auf der Oberfläche vorhandenen Acroleinspezies und auch die Spezies, die nach den einzelnen Zersetzungsschritten auf der Oberfläche entstehen, durch einen Vergleich mit den berechneten HREELS-Spektren der verschiedenen Adsorptionsgeometrien des Acroleins sowie verschiedenen möglichen Zersetzungsprodukten identifiziert werden konnten. Durch den direkten Vergleich der theoretisch berechneten Spektren von verschiedenen möglichen entstehenden Spezies auf der Oberfläche kann eine Zuordnung der einzelnen nach

der Zersetzung von Acrolein auf der Oberfläche vorhandenen Spezies eindeutig geschehen. Die Berechnungen für die verschiedenen Adsorptionskonformationen des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche wurden von SAUTET's-Gruppe durchgeführt [04Lof1], während die Berechnungen der verschiedenen möglichen Zersetzungsprodukte des Acroleins von HAUBRICH durchgeführt wurden [06Hau1], [08Hau1]. Für Details hierzu sei auf die Literatur verwiesen. Zur intakten Adsorption von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche wurden ebenfalls schon kombinierte DFT- und HREELS-Messungen von SAUTET's-Gruppe durchgeführt [04Lof1]. Hier werden aber nur die verschiedenen stabilen Adsorptionsgeometrien des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche beschrieben und nicht die Zersetzung des Acroleins weiter erforscht. Die verschiedenen, bei der Acroleinadsorption möglichen Konformationen sind schon eingehend in Kapitel 2.1 beschrieben und in Abbildung 2.1.11 dargestellt worden. In Abhängigkeit der Acrolein-Bedeckung sind auf der Pt(111)-Oberfläche verschiedene Konformationen stabil. Generell, wie die theoretischen Rechnungen zeigen, sind auf der Pt(111)-Oberfläche nur die η_4 -trans, η_3 -cis, η_2 -cis sowie η_2 -trans Konformation stabil. Dies ist in Abbildung 5.1.4.1 dargestellt.

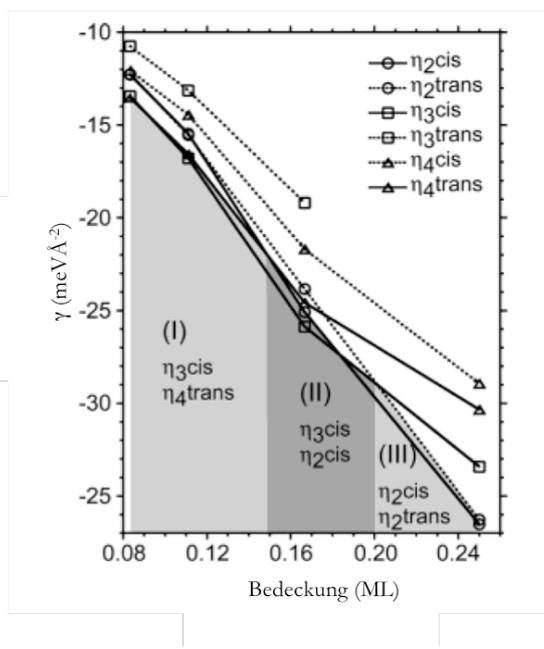


Abbildung 5.1.4.1: Berechnete stabile Adsorptionsmoden des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche in Abhängigkeit der Bedeckung [04Lof1].

Für sehr niedrige Acroleinbedeckungen sind die hochkoordinierten Acroleinkonformationen, die η_3 -cis sowie die η_4 -trans Konformation, energetisch am günstigsten. Wenn bei hohen Acroleinbedeckungen nicht mehr so viel Platz auf der Oberfläche vorhanden ist, sind hingegen die η_2 -cis und η_2 -trans Konformationen energetisch bevorzugt. Im Übergangsbereich zwischen niedrigen und hohen Bedeckungen von 0,25 Monolagen treten ebenfalls η_3 -cis und η_2 -cis Konformation nebeneinander auf. Generell kann man zur Adsorption des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche sagen, wie auch schon im 2. Kapitel beschrieben, dass die Wechselwirkung über die C-C-Doppelbindung bevorzugt ist. Dies liegt an der favorisierten d-Band- π -

Molekülorbital-Wechselwirkung. Deshalb sind im Allgemeinen alle auftretenden Konformationen über die C-C-Bindung, analog wie für das Ethen beschrieben, di- σ -gebunden. Die Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalität des Acroleins mit der Pt(111)-Oberfläche ist nicht begünstigt [95Del1], [08Hau1]. Deshalb tritt zum Beispiel auch keine η_1 Konformation mit einer Pt-O-Bindung auf. Insgesamt ist also für Sättigungsbedeckung an Acrolein eher die η_2 Konformation bevorzugt. Acrolein kann im Vergleich zum Ethen also als eine Art di- σ -gebundene Ethenspezies mit einer C-O-Funktionalität betrachtet werden, weshalb, wie später gezeigt, auch ähnliche Reaktionsprodukte auftreten. In dieser Arbeit kann ebenso die Bedeckungsabhängigkeit der verschiedenen bevorzugten Acroleinkonformationen auf der Pt(111)-Oberfläche bestätigt werden. Hierzu wurden auch bedeckungsabhängige HREELS-Serien der Acrolein-Adsorption untersucht. Schon bei sehr kleinen Acroleindosen unterhalb von 0,1 L an Acrolein wird im HREELS schon die η_3 -cis und η_2 -cis Phase, also die stabilen Acrolein-Konformationen für etwas höhere Acroleinbedeckungen beobachtet. Die Daten dieser Untersuchungen sind hier aber nicht dargestellt. Vielmehr soll in diesem Abschnitt generell die Reaktivität und der Mechanismus der Zersetzung des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche beschrieben und verstanden werden, um diesen dann später mit den Untersuchungen auf den anderen Modelloberflächen vergleichen zu können. Ein generell möglicher Zerfallsweg des Acroleins ist in Abbildung 5.1.4.2 dargestellt. Dieser generelle Zerfallsweg des Acroleins ist systematisch durch unterschiedliche formale Bindungsbrüche ohne einen Bezug zu den verschiedenen Oberflächen hergeleitet worden.

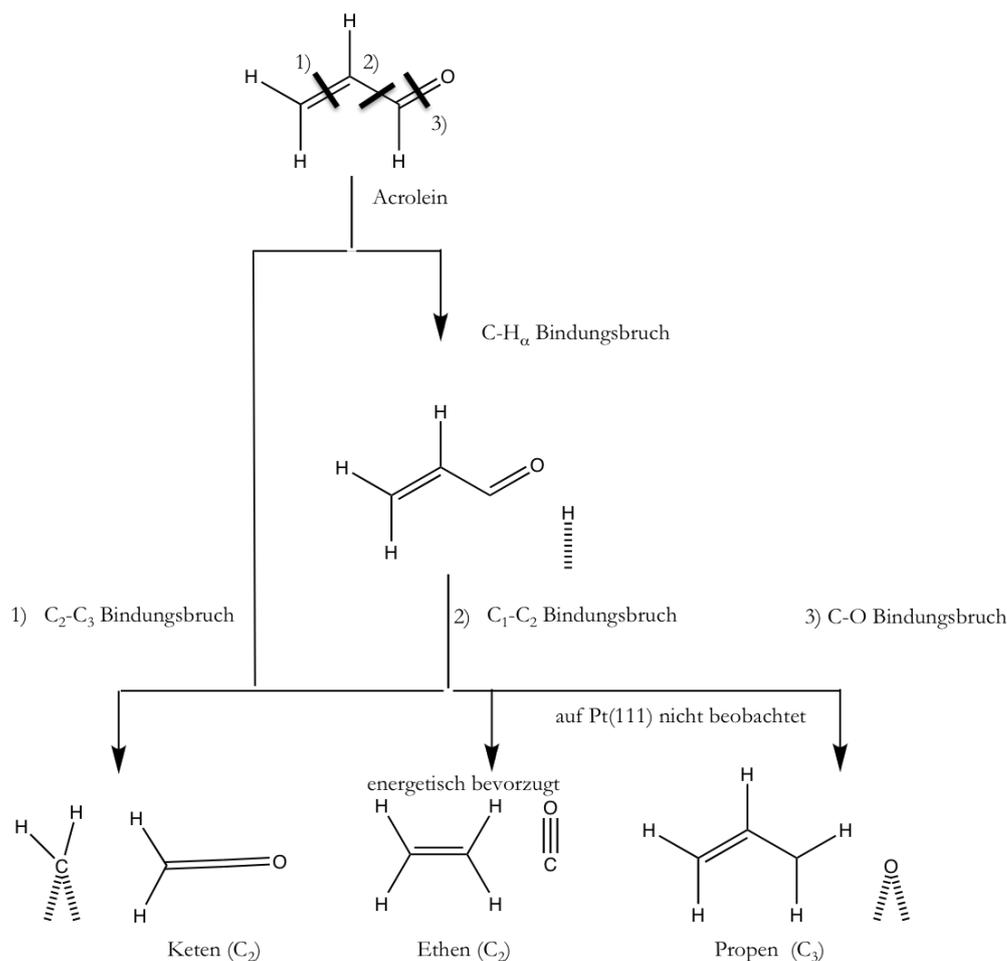


Abbildung 5.1.4.2: Mögliche Zerfallswege des Acroleins durch systematischen Bruch einer C-C oder C-O-Bindung.

Wie dargestellt, ist ein Bindungsbruch generell an den drei verschiedenen dargestellten Stellen möglich, der zu unterschiedlichen Reaktions- und Zwischenprodukten des Acroleins führt. Es kann jeweils eine C-C- oder C-O-Bindung gebrochen werden oder auch gleich mehrere, das heißt zwei oder drei. Für die Zersetzung der Acroleins auf der metallischen Cer-Oberfläche spielt der simultane Bindungsbruch aller drei C-C- oder C-O-Bindungen eine Rolle und wird hier beobachtet, wie die TDS- und HREELS-Daten später zeigen. Im Allgemeinen wird auf den verschiedenen untersuchten Oberflächen aber nur eine Bindung gebrochen. So ist generell ein Bindungsbruch der C-O-Bindung möglich. Dieser führt zu einer drei Kohlenstoffatome enthaltenden Spezies, die deshalb C₃-Spezies genannt wird. Schematisch ist hier unter Reaktionsweg 3 das Propenmolekül dargestellt, das durch einfachen Bindungsbruch der C-O-Bindung unter Wasserstoffaddition an das C₁-Kohlenstoffatom entsteht. Eine weitere Möglichkeit des systematischen Bindungsbruchs wäre der Bindungsbruch der C₁-C₂-Bindung, welche zu einer C₂- (Ethen) und einer CO-Spezies führen würde, wie er in Reaktionsweg 2) dargestellt ist. Schließlich bleibt noch die Möglichkeit eines C₂-C₃-Bindungsbruchs, der zu einer CH₂, Methyliden und einer Ketenspezies führen würde, dargestellt in Reaktionsweg 1).

Reaktionsweg 2), der C₁-C₂-Bindungsbruch, geschieht im Allgemeinen, wie die Rechnungen von HAUBRICH und auch die experimentellen Daten der Zersetzung von weiteren ungesättigten Aldehyden wie Crotonaldehyd und Prenal auf Pt(111) und verschiedenen geordneten Pt₅Sn-Oberflächenlegierungen zeigen, über einen ersten Bindungsbruch der C-H_α-Bindung nach Bindungsbruch dieser C-H_α-Bindung zum Beispiel auf der Pt(111)-Oberfläche [06Hau1]. Durch d-Band-C-H-Interaktion wird dann der weitere Bindungsbruch der C₁-C₂-Bindung eingeleitet. Diese Abstraktion des α-Wasserstoffatoms ist ebenso schematisch in Abbildung 5.1.4.2 dargestellt. Generell sind aber alle drei verschiedenen Reaktionswege der Zersetzung von Acrolein möglich. In Abhängigkeit der unterschiedlichen untersuchten Oberflächen sind einige der Wege energetisch bevorzugt und treten daher auf den verschiedenen Oberflächen hauptsächlich beziehungsweise alleinig auf. So hat sich gezeigt, dass zum Beispiel, wie später beschrieben (5.3), auf den metallischen Cer-Oberflächen die Wechselwirkung des Cers mit der Sauerstoffunktionalität bevorzugt zum C-O-Bindungsbruch führt. Dieser ist aber auf den Edelmetalloberflächen wie Palladium und auch im Falle der beschriebenen Pt(111)-Oberfläche energetisch nicht bevorzugt, da gerade im Falle des Platins eine O-Pt-Wechselwirkung energetisch wenig günstig ist. Vielmehr ist eine π-System-Pt-Wechselwirkung bevorzugt. Dies führt, wie die folgenden Messungen zeigen, bevorzugt zu einem Bindungsbruch an der C₁-C₂-Bindung, so dass als Hauptzersetzungsprodukte Ethen und CO auf der Pt(111)-Oberfläche entstehen. Des Weiteren ist aber auch der Reaktionsweg 1), der Bindungsbruch der C₂-C₃-Bindung, energetisch möglich und wird somit auf der Pt(111) in sehr geringem Maße auch beobachtet. In den später dargestellten TDS-Spektren ist deshalb eine sehr geringe Menge an Keten-Desorption zu beobachten. Auch die ebenfalls beobachtete Entstehung einer C₃-Spezies kann im Falle der Pt(111)-Oberfläche nicht mit dem Bindungsbruch der C₁-O-Bindung nach Reaktionsweg 3) erklärt werden, da dieser energetisch sehr ungünstig ist. Die Entstehung der C₃-Spezies wird auf eine Methylierung einer C₂-Ethenspezies während der Zersetzung von Acrolein mittels der bei Reaktionsweg 1) generierten CH₂-Spezies zurückgeführt. Dies kann auch anhand der später beschriebenen HREELS-Spektren gezeigt werden. Nachdem nun generell die Möglichkeit des Zerfalls des Acroleins schematisch beschrieben worden ist, soll der Zerfall auf der Pt(111)-Oberfläche mittels TDS- und HREELS-Spektren, die mit den berechneten DFT-Daten verglichen worden sind, beschrieben werden. Hierzu sind in Abbildung 5.1.4.3a-f die Ergebnisse der TDS-Untersuchungen der Acroleinzersetzung auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt.

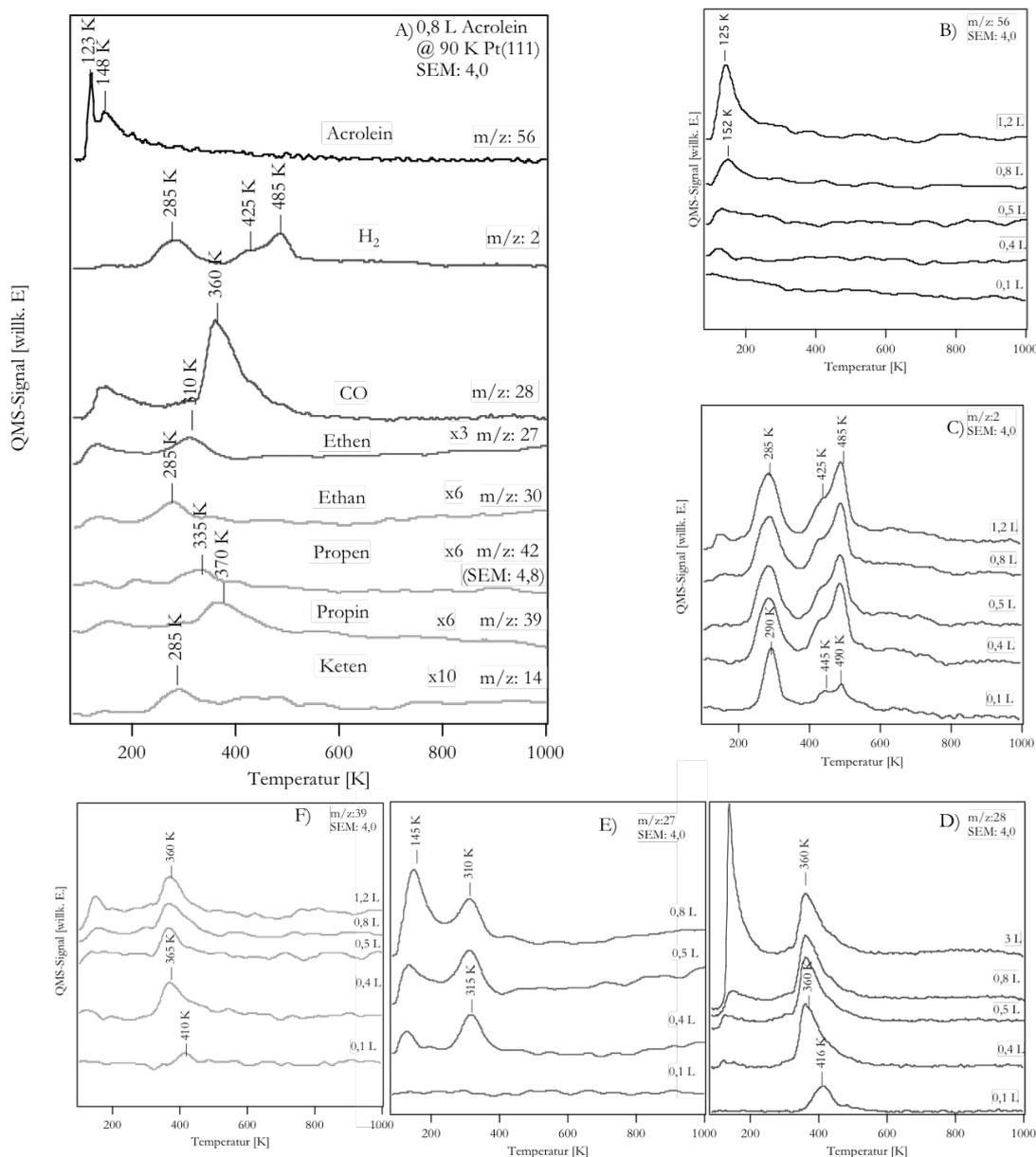


Abbildung 5.1.4.3: TDS-Spektren der Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche.

In Abbildung 5.1.4.3a ist ein Übersichtsspektrum der verschiedenen beobachteten Desorptionsprodukte zu sehen, wobei dann in Abbildung 5.1.4.3b-f die TDS-Daten der wichtigsten Desorptionsprodukte in Abhängigkeit der Acroleindosis dargestellt sind. Neben der Desorption von Acrolein bei 123 K und 148 K, die für eine Multilagensorption von nur physisorbiertem Acrolein spricht, wird bei den TDS-Messungen eine Desorption von Wasserstoff ($m/z: 2$), CO ($m/z: 28$), Ethen ($m/z: 27$), Ethan ($m/z: 30$), Propen ($m/z: 42$), Propin ($m/z: 39$) sowie Keten ($m/z: 14$) beobachtet. Diese vielen verschiedenen Desorptionsprodukte belegen den Zerfall des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche. Für die

Wasserstoffdesorption werden Desorptionssignale in zwei Temperaturbereichen bei 285 K sowie bei 425 K und 485 K beobachtet. Die Schulter im Desorptionsspektrum bei 425 K ist analog der schon beschriebenen Zersetzung von Ethen und Benzol auf Umordnungseffekte während der Zersetzung zurückzuführen. Diese Wasserstoffdesorptionssignale zeigen schon die zwei Temperaturbereiche der Zersetzung an. Bei einer Temperatur von ca. 285 K setzt die Zersetzung des Acroleins ein, die dann in diesem Temperaturbereich bis zu einer Temperatur von 370 K zu den verschiedenen Desorptionsprodukten führt. Das Wasserstoff-Desorptionssignal bei 485 K ist hingegen dann auf eine weitere Zersetzung der auf der Oberfläche nach der Acroleinzersetzung entstandenen Alkylidinspezies, wie später gezeigt Ethylidin- und Propylidinspezies, zurückzuführen. Im Temperaturbereich von 285 K bis 370 K zersetzt sich Acrolein also zu Ethen, Ethan, Propen, Propin und Keten. Bei dieser Zersetzung entsteht ebenfalls CO, das dann bei 360 K desorptionslimitiert desorbiert. Das heißt, das CO entsteht schon bei niedrigeren Temperaturen bei der Zersetzung von Acrolein, desorbiert aber erst bei 360 K, weil es bis zu dieser Temperatur auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert bleibt. Wie in den dargestellten TDS-Spektren zu sehen, sind die 3 desorbierenden Haupt-Spezies H₂, CO sowie Ethen. Die anderen C₂- und C₃-Spezies, die ebenfalls in den TDS-Spektren beobachtet werden, entstehen nur in sehr geringem Maße, wie der Vergrößerungsfaktor in der Abbildung zeigt (SEM-Spannung). So ist es am energetisch günstigsten, wenn ein C₁-C₂-Bindungsbruch stattfindet, der dann zu Ethen und CO nach Reaktionsweg 2 führt. Ein mittels TDS-, HREELS-Messungen und Berechnungen durch HAUBRICH [08Hau1] vorgeschlagener Zersetzungsmechanismus ist hierzu in Abbildung 5.1.4.4. dargestellt. Eingeleitet wird diese Zersetzung des Acroleins, wie auch Rechnungen für Crotonaldehyd und Prenal gezeigt haben, von einem Bindungsbruch der C-H_α-Bindung. Dieser geschieht bei 285 K, wie es das Wasserstoffdesorptionssignal anzeigt und führt, wie in Abbildung 4.1.4.3 zu sehen, zu einer η₃-gebundenen intermediären Oberflächenspezies, aus der dann die weiteren Zersetzungsprodukte entstehen. Analog, wie auch schon bei der Zersetzung des Ethens auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet, kann dieser durch den C-H_α-Bindungsbruch entstandene Wasserstoff einen Teil des Acroleins zu Ethan hydrieren. Das CO verbleibt dann auf der Pt(111)-Oberfläche. Deshalb wird im TDS-Spektrum, wie es in Abbildung 5.1.4.3 dargestellt ist, bei derselben Temperatur der Wasserstoffdesorption bei 285 K ebenso ein Ethan-Desorptionssignal beobachtet, welches durch die Hydrierung der η₃-Intermediatspezies beziehungsweise einer durch C₁-C₂-Bindungsbruch entstehenden di-σ-Ethenspezies entsteht. Ebenfalls während dieser Abstraktion des α-Wasserstoffatoms, welches die Zersetzung von Acrolein einleitet, entstehen geringe Mengen an Keten, die im Desorptionsspektrum beobachtet werden. So findet die Acroleinzersetzung nach der initiierenden Wasserstoffabstraktion nicht nur nach dem energetisch begünstigten Weg des C₁-C₂-Bindungsbruchs, der zu Ethen beziehungsweise einer C₂-Spezies führt, statt, sondern auch der weniger energetisch bevorzugte Bruch der C₂-C₃-Bindung wird ebenso in geringem Maße beobachtet, der dann zur Keten-Spezies führt. Bei der Desorption von Keten verbleibt dann eine CH₂-, eine sogenannte Methylidinspezies, auf der Oberfläche, die dann später die mit einer C₂-Spezies die C₃-Spezies bildet. Bei 310 K wird dann die Desorption von Ethen beobachtet, welches aus der intermediären, in Abbildungen 5.1.4.4 dargestellten, η₃-gebundenen Spezies durch C₁-C₂-Bindungsbruch entsteht. Die Bildung von Ethen ist im Vergleich mit den Desorptionsspektren von Ethen reaktionslimitiert, das heißt,

dass das Ethen bei dieser Temperatur entsteht und direkt von der Pt(111)-Oberfläche desorbiert, weil die Ethendesorption für die Ethenzersetzung, wie in Abbildung 5.1.2.2 zu sehen, schon bei Temperaturen von 275 K beobachtet wird. Bei 310 K findet also ein C₁-C₂-Bindungsbruch eines weiteren Teils des Acroleins statt. Bei 285 K hat schon bei einem Teil des Acroleins ein C₁-C₂-Bindungsbruch im Zuge der Hydrierung stattgefunden, der zur desorbierenden Ethanspezies führte, wohingegen nun bei der Ethendesorption ein weiterer Teil des Acroleins einen C₁-C₂-Bindungsbruch erleidet. Bei 335 K und 370 K werden nun noch im Desorptionsspektrum C₃-Spezies, in diesem Falle bei 335 K Propen und bei 370 K Propin, als Desorptionsprodukte beobachtet. Eine Entstehung dieser Spezies durch C₁-O-Bindungsbruch kann ausgeschlossen werden, da dieser auf der Pt(111)-Oberfläche im Allgemeinen, wie theoretische Rechnungen zeigen, energetisch ungünstig ist. Ebenso wäre dann im CO-TDS-Spektrum bei höheren Temperaturen ein CO₂- oder ein weiteres CO-Desorptionssignal zu beobachten. Der auf der Pt(111)-Oberfläche dann vorhandene atomare Sauerstoff würde mit CO bei ca. 400 K zu CO₂ oder mit Kohlenstoff bei 700 - 800 K zu CO reagieren, welches im TDS-Spektrum aber nicht beobachtet wird. Deshalb kann der Bindungsbruch der C₁-O-Bindung zur Entstehung der C₃-Spezies ausgeschlossen werden. Ebenso macht aber auch der von ZAERA [99Jes1] vorgeschlagene Mechanismus, bei dem zwei Acroleinmoleküle gleichzeitig beteiligt sind, aus entropischen Gründen keinen Sinn. Hier wird deshalb von einem Methylierungsmechanismus, also der Übertragung einer CH₂-Gruppe von der Pt(111)-Oberfläche während des C₁-C₂-Bindungsbruchs ausgegangen, wie er ebenfalls in Abbildung 5.1.4.4.c dargestellt ist. Ebenso wie eine Hydrierung zum Ethan, wie es in den TDS-Messungen beobachtet wird, sollte auch eine Methylierung der Ethen-C₂-Spezies, die durch C₁-C₂-Bindungsbruch entsteht, möglich sein. Auf der Oberfläche sind durch die Entstehung von Keten bei 285 K ebenso, also neben Wasserstoff, auch CH₂-Methylengruppen vorhanden, die die Reaktion zum Propen oder Propin bedingen, wie sie in den TDS-Spektren beobachtet wird. Diese Methylierung findet im Vergleich zur Hydrierung aber erst bei höheren Temperaturen, eben bei 335 K bis 370 K, statt. Somit kann die Desorption der Propen- oder Propinspezies also ebenso durch einen C₁-C₂-Bindungsbruch beschrieben werden. Somit findet also bei 335 K und 370 K bei einem sehr kleinen Anteil an noch auf der Oberfläche vorhandener, intermediärer η_3 -Spezies ebenso ein C₁-C₂-Bindungsbruch statt. Durch diesen C₁-C₂-Bindungsbruch über den Temperaturbereich von 285 K bis 370 K kann die Entstehung der beobachteten desorbierenden Ethan-, Ethen-, Propen- und Propinspezies beschrieben werden, wobei aber bei 285 K im Zuge der Wasserstoffabstraktion des α -Wasserstoffes auch ein sehr kleiner Teil des Acroleins durch C₂-C₃-Bindungsbruch zu Keten und einer CH₂-Oberflächenspezies reagiert.

Nachdem die entstehenden Desorptionsprodukte generell gedeutet werden konnten, ist in Abbildung 5.1.4.3b-f die Abhängigkeit der Acroleinzersetzung von der dosierten Acroleinmenge dargestellt. In b) ist das Desorptionssignal der molekularen Acroleindesorption dargestellt. Bis zu einer Acroleindosis von 0,8 L sind in den TDS-Spektren keine Desorptionssignale des Acroleins zu beobachten, welches auf eine vollständige Zersetzung des Acroleins bis zu dieser Dosis hindeutet. Ab einer Dosis von 0,8 L tritt bei 152 K ein auf molekulares Acrolein zurückzuführendes Desorptionssignal auf, welches dann bei höheren Dosen zu niedrigeren Temperaturen auf 125 K verschiebt. Dieses Signal wird einer Desorption der Acrolein-Multilage

zugeschrieben. In manchen TDS-Spektren konnten bei den Desorptionsexperimenten, wie zum Beispiel im Übersichtsspektrum ($m/z: 53$) in Abbildung 5.1.4.3 dargestellt, zwei Desorptionssignale bei diesen niedrigen Temperaturen beobachtet werden. So ist dort ein Signal bei 123 K und 148 K zu beobachten. Dieses Desorptionssignal bei 148 K kann möglicherweise einer zweiten, etwas fester gebundenen Acroleinspezies in der 2. Lage zugeschrieben werden. Es kann aber auch auf Unstetigkeiten in der Heizrampe zurückgeführt werden. Im HREELS jedenfalls lassen sich keine Unterschiede erkennen. Ebenso aber hat auch ZAERA in seinen Untersuchungen diese 2 Signale beobachtet und schreibt diese einer etwas fester gebundenen, zweiten Acroleinlage auf der Monolage an Acrolein zu. Meist ist dieses Signal aber, wie in Abbildung 5.1.4.3b in der Acroleindosisserie, nicht aufgelöst. In Abbildung 5.1.4.4c ist nun auch die Dosisabhängigkeit des Wasserstoffdesorptionssignals dargestellt. Da selbst für Acroleindosen von nur 0,1 L schon Wasserstoffdesorptionssignale bei 290 K und ca. 500 K auftreten, zeigt dies an, dass eine Zersetzung des Acroleins für diese kleinen Acrolein-Dosen stattfindet. Ab einer Dosis von 0,8 L ändern sich die beobachteten H_2 -Desorptionsspektren nicht mehr, was anzeigt, dass nur die Monolage an Acrolein zersetzt wird und die Multilage vollständig intakt desorbiert. Ebenso zeigen die Wasserstoff-TDS-Spektren, dass der bei 290 K desorbierende Wasserstoff desorptionslimitiert, also direkt von der Oberfläche, desorbiert. Die Zersetzung des Acroleins hat also kurz vorher stattgefunden. Der Wasserstoff, der durch den $C-H_\alpha$ -Bindungsbruch entstanden ist, ist aber bis zu der Temperatur von 290 K auf der Oberfläche verblieben. Dass dieses Signal ein desorptionslimitiertes Wasserstoffsignal ist, ist daran zu erkennen, dass im Vergleich mit dem Wasserstoffdesorptionssignal bei ca. 500 K selbst bei sehr kleinen Acrolein-Dosen von nur 0,1 L das H_2 -Desorptionssignal bei 290 K stark ausgeprägt ist. Dies ist auf zusätzlich zum durch $C-H_\alpha$ -Bindungsbruch entstandenen Wasserstoff auf eine Wasserstoffadsorption aus dem Kammerrestgas auf der Oberfläche zurückzuführen. Ebenso bei den in Abbildung 5.1.4.3d dargestellten Spektren der Dosisabhängigkeit der CO-Desorption ist zu sehen, dass selbst für kleine Acroleinbedeckungen eine Zersetzung stattfindet, denn ebenso hier ist für diese kleinen Acrolein-Dosen ein CO-Desorptionssignal zu sehen. In Abbildung 5.1.4.3e zeigt die Dosisabhängigkeit der Ethendesorption, dass bei sehr kleinen Acroleindosen keine Ethendesorption von der Oberfläche beobachtet wird, erst bei 0,4 L an Acrolein ist ein Ethendesorptionssignal bei 315 K zu beobachten. Dieses ist analog den Ergebnissen der Ethenzersetzung auf der Pt(111)-Oberfläche zu verstehen, wie es bereits in Abschnitt 5.2 beschrieben wurde. Das desorbierte Ethen entsteht nur, weil auf der Oberfläche zur Bildung von Ethylidinoberflächenspezies kein Platz ist. Im Zuge der Umordnung von Ethen, das durch C_1-C_2 -Bindungsbruch entsteht, wird Ethylidin gebildet, welches bei diesen Temperaturen durch Zersetzung von Ethen entsteht. Diese Desorption ist somit kinetisch bedingt. Bei niedrigen Acroleinbedeckungen ist genug Platz auf der Oberfläche, so dass das durch C_1-C_2 -Bindungsbruch entstandene Ethen direkt zur Ethylidinoberflächenspezies abreagiert. Für die Entstehung der anderen Spezies, wie es exemplarisch für die Dosisabhängigkeit der Propandesorption dargestellt ist, ist prinzipiell keine Abhängigkeit der Entstehung von der adsorbierten Dosis an Acrolein zu beobachten. Eine Propen-, Propin-, Ethan- und Keten-Desorption wird selbst bei sehr kleinen Acrolein-Dosen von 0,1 L beobachtet. Die Desorptionssignale verschieben nur leicht in Abhängigkeit der Acroleinbedeckung zu niedrigeren Temperaturen, welches auf repulsive intermolekulare Wechselwirkung

zurückgeführt werden kann. Dass selbst für kleine Acrolein-Dosen die verschiedenen Spezies beobachtet werden, liegt daran, dass nur sehr wenig dieser Spezies entsteht. Die beobachteten TDS-Spektren für die Zersetzung von Acrolein erscheinen aufgrund der vielen verschiedenen Desorptionsprodukte sehr kompliziert. Es ist aber möglich, durch Vergleich der ebenfalls in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung zur Zersetzung von Ethen an der Pt(111)-Oberfläche Analogien zu ziehen, da Acrolein ebenfalls bevorzugt durch C₁-C₂-Bindungsbruch zu Ethenspezies und CO zersetzt wird. Ebenfalls die in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführten HREELS-Messungen sowie die DFT-Rechnungen von HAUBRICH und der Vergleich der Zersetzung von Crotonaldehyd und Prenal auf der Pt(111)-Oberfläche können zu einem Verständnis des Zersetzungsmechanismus des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche führen [06Hau1]. Bevor nun die verschiedenen Oberflächenspezies, die während der Zersetzung entstehen, anhand der durchgeführten HREELS-Messungen beschrieben und zugewiesen werden, soll der anhand der TDS-Daten und dem Vergleich mit der Literatur gewonnene schematische Mechanismus der Acroleinzersetzung zusammengefasst werden. Der schematische Weg der Acroleinzersetzung ist in Abbildung 5.1.4.4 dargestellt.

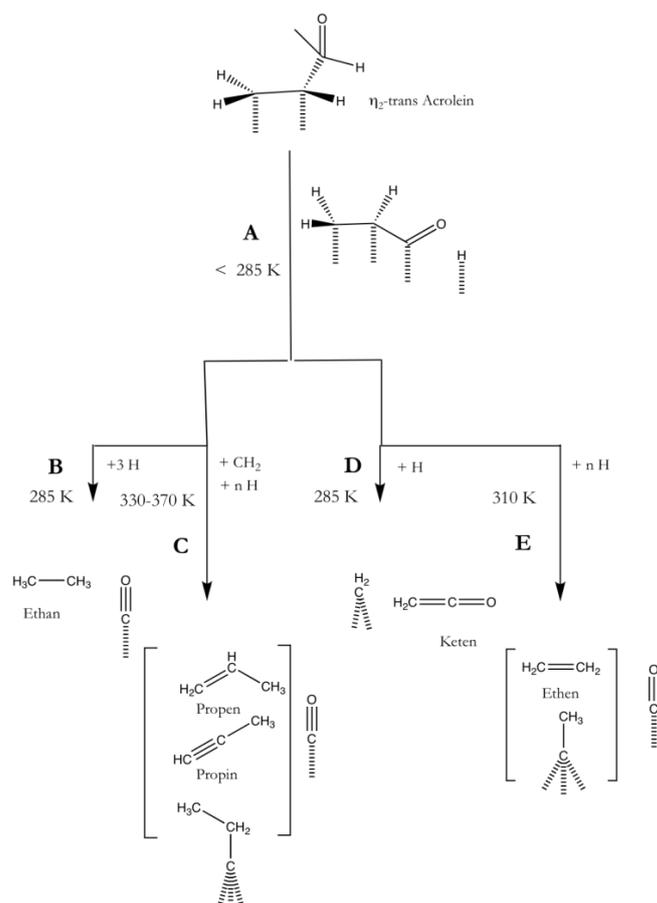


Abbildung 5.1.4.4: Schematische Darstellung der Zersetzungswege des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche.

Die verschiedenen beobachteten Desorptionsspezies sowie die beobachteten Oberflächenspezies, deren Zuordnung anhand der später dargestellten HREELS-Messungen

gemacht worden ist, sind in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Bis zu einer Temperatur von ca. 285 K adsorbiert Acrolein intakt auf der Pt(111)-Oberfläche. In Abhängigkeit der Bedeckung werden in Übereinstimmung mit den Messungen von SAUTET eine η_4 -trans, eine η_3 -cis sowie eine η_2 -cis und -trans Konformation auf der Oberfläche beobachtet. Eine Zersetzung des Acroleins kann nur aus der η_2 -trans Position stattfinden, alle anderen Geometrien sind für den die Zersetzung initierenden C-H_α-Bindungsbruch, also die Abstraktion des α -Wasserstoffatoms, geometrisch nicht möglich. Es muss also, bevor eine Zersetzung eintreten kann, immer eine Änderung der Adsorptionsgeometrie zur η_2 -trans Konformation geschehen. Bei 285 K findet dann eine Abstraktion des α -Wasserstoffatoms statt, wie in Reaktionsweg A dargestellt. Hierdurch entsteht ein η_2 -Intermediat auf der Oberfläche, wie aus Abbildung 5.1.4.4 ersichtlich. Im TDS-Spektrum wird in diesem Bereich die Wasserstoffdesorption beobachtet. Für diese intermediäre η_3 -Spezies sind nun die folgenden Reaktionswege B-E möglich, die zu den verschiedenen in den TDS- sowie HREELS-Spektren beobachteten desorbierten Molekülen sowie Oberflächenspezies führen. Bei 285 K findet zum einen eine Hydrierung unter C₁-C₂-Bindungsbruch zum Ethan (B) statt, zum anderen eine Reaktion durch den energetisch nicht sehr günstigen C₂-C₃-Bindungsbruch zum Keten und einer auf der Oberfläche verbleibenden CH₂-Methylidenspezies (D). Deshalb werden in den TDS-Spektren auch die Desorptionssignale einer Ethan- und Ketenspezies beobachtet. Nun gibt es noch zwei weitere Möglichkeiten der Zersetzung des η_3 -Intermediats, wie in C und E dargestellt. Das Hauptprodukt bei der Zersetzung von Acrolein ist Ethen und eine Oberflächenethylidinspezies, die nach Reaktionsweg E ebenfalls durch C₁-C₂-Bindungsbruch und nachfolgender Hydrierung entsteht. Dieser Reaktionsweg ist energetisch am günstigsten, da zum einen die C₁-C₂-Bindung gespalten wird und zum anderen nur ein Wasserstoffatom übertragen werden muss, was für alle anderen Reaktionswege nicht der Fall ist. Diese Reaktion findet bei 310 K statt und führt zur beobachteten Ethendesorption sowie einer Oberflächenethylidinspezies. Diese entsteht, wie es bei diesen Temperaturen für Ethen typisch ist, im Zuge der Zersetzung des Acroleins zu Ethen. Bei 300 K bis 370 K findet ebenso ein C₁-C₂-Bindungsbruch statt, der aber nicht durch Hydrierung mit einem Wasserstoffatom zur Ethen- oder Ethylidin-Spezies führt, sondern durch Methylierung mit einer CH₂-Gruppe von der Pt(111)-Oberfläche zu einer C₃-Spezies. So entstehen Propen und Propin, wie sie im Desorptionsspektrum beobachtet werden sowie auf der Oberfläche eine Propylidinspezies. Analog der Hydrierung mittels eines Wasserstoffatoms zu Ethen im Zuge des C₁-C₂-Bindungsbruchs geschieht auch die Methylierung mittels einer CH₂-Gruppe im Zuge des C₁-C₂-Bindungsbruchs. Die auf der Oberfläche vorhandenen CH₂-Gruppen entstehen durch die Reaktion zu Keten, wie sie in Reaktionsweg D dargestellt sind. Es kann zur Entstehung der C₃-Spezies kein C₁-O-Bindungsbruch des Acroleins geschehen, da dieser energetisch ungünstig ist sowie auch, wie bereits dargestellt, die CO und CO₂ TDS-Daten dagegen sprechen. Ebenfalls kann diese Oberflächenpropylidinspezies auch anhand der HREELS-Messungen in Abhängigkeit der Temperatur eindeutig zusätzlich zur Oberflächenethylidinspezies im Temperaturbereich von 300 K - ca. 500 K zugeordnet werden. Nachdem nun anhand der TDS-Daten Informationen zu den desorbierten Spezies erhalten werden konnten, sollen nun im Folgenden die auf der Oberfläche bei der Zersetzung von Acrolein zurückbleibenden Spezies näher charakterisiert werden. Dies ist nur mit Hilfe der DFT-Daten und der berechneten

HREELS-Spektren einer ganzen Reihe von erwarteten Molekülfragmenten möglich, die von HAUBRICH berechnet worden sind [08Hau1], [06Hau1]. Die nach Zersetzung von Acrolein erhaltenen HREELS-Spektren zeigen sehr viele unterschiedliche Verlustsignale aufgrund der vielen verschiedenen vorhandenen Molekülspezies, die auch noch in unterschiedlichen Geometrien auf der Oberfläche adsorbiert sein können. Eine Zuordnung der einzelnen Verlustsignale ist so nicht mehr möglich. Durch einen systematischen Vergleich, ein sogenanntes *Screening*-Verfahren, wurden die erhaltenen HREELS-Messungen mit allen möglichen berechneten HREELS-Spektren der verschiedenen erwarteten Zwischenprodukte verglichen. So kann bestimmt werden, welche Molekülspezies alle nebeneinander auf der Oberfläche vorliegen. Für den Übergangsbereich der Zersetzung von Acrolein zwischen 285 K und ca. 360 K sind die erhaltenen HREELS-Spektren aufgrund der Vielzahl der unterschiedlichen Molekülspezies, die alle gleichzeitig auf der Oberfläche vorliegen, so kompliziert, dass hier mittels des Vergleichs keine eindeutige Bestimmung aller auf der Oberfläche vorhandenen Spezies erreicht werden konnte. Dies gelang nur für Temperaturbereiche, bei denen nur wenige Spezies auf der Oberfläche vorhanden waren. Es zeigen sich aber in diesem Übergangsbereich der Acroleinzersetzung bei Vergleich mit den berechneten Spektren auch Verlustsignale, die mit adsorbierten Keten-, Propen- oder Propinspezies erklärt werden können. Diese Zuordnung der Signale ist aber nicht eindeutig möglich.

In Abbildung 5.1.4.5a sind die verschiedenen erhaltenen HREELS-Spektren nach Adsorption von einer Multilage Acrolein bei 90 K und nachfolgendem Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen dargestellt. Anhand dieser Daten kann die Zersetzung des Acroleins verfolgt werden. In Abbildung 5.1.4.5b sind die HREELS-Spektren bei verschiedenen Temperaturen mit den berechneten HREELS-Spektren für die auf der Oberfläche vorhandenen verschiedenen Spezies verglichen worden. Mit dieser Hilfe kann eine Zuordnung der Oberflächenspezies erreicht werden. So kann zum Beispiel eindeutig die zusätzlich zur Ethylidinspezies nach der Zersetzung von Acrolein auf der Oberfläche vorhandene Propylidinspezies zugewiesen werden.

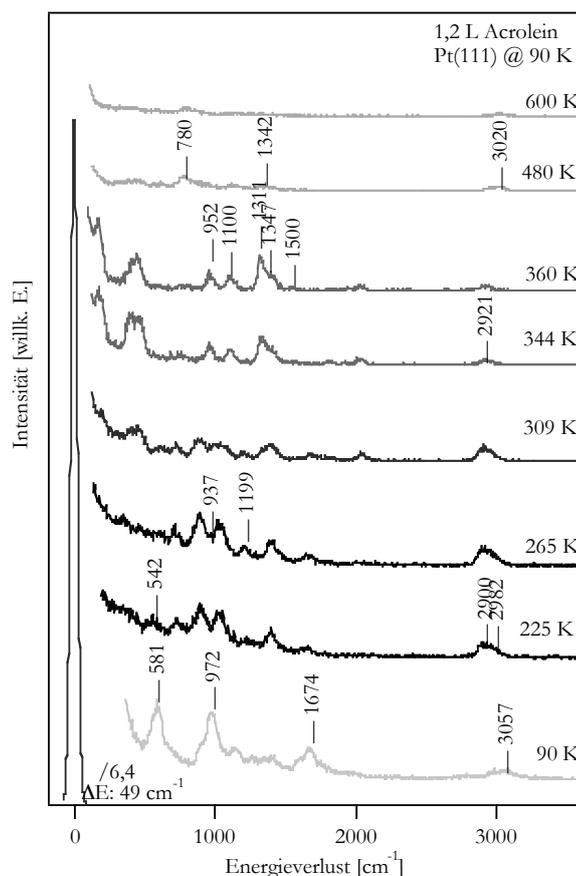


Abbildung 5.1.4.5a: HREELS-Spektren der Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche.

Nach Adsorption von wenigen Multilagen Acrolein bei 90 K zeigt das HREELS-Spektrum die für eine unverzerrte Acroleinspezies typischen Verlustsignale. Das Spektrum wird von 3 Signalen bei 581 cm^{-1} , 972 cm^{-1} und 1674 cm^{-1} dominiert. Diese Signale können bei Vergleich mit den Schwingungsmoden der energetisch stabileren Gasphasen-trans-Acroleinspezies der $\pi(\text{CH}_3\text{H}_4)$ - (berechnet: 591 cm^{-1}), der ρ -(CH_3CH_4)- (berechnet: 873 cm^{-1}) sowie der $\nu(\text{C}_1=\text{O})$ - (berechnet: 1691 cm^{-1}) Schwingung zugeordnet werden. In der niederenergetischen Schulter des Signals bei 1674 cm^{-1} ist ebenso ein auf die $\nu(\text{C}_2=\text{C}_3)$ -Schwingung zurückzuführendes Signal zu beobachten. Diese Multilagen an Acrolein spüren also keine Wechselwirkung mehr mit dem unterliegenden Pt(111)-Substrat und behalten daher ihre nicht verzerrte Gasphasengeometrie. Dies ist ebenso an den Verlustsignalen bei 3057 cm^{-1} zu sehen. Diese Signale sind auf die C-H-Streckschwingungen des Acroleins zurückzuführen. Es ist für C-H-Schwingungen von Wasserstoffatomen, die an sp^2 -hybridisierte C-Atome gebunden sind, typisch, dass Vibrationsenergien oberhalb von 3000 cm^{-1} beobachtet werden. Für CH-Schwingungen von an sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome hingegen sind Vibrationsenergien unterhalb von 3000 cm^{-1} charakteristisch. Das ungestörte, nicht verzerrte Acroleinmolekül hat nur an sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome, weshalb in den HREELS-Spektren der Acrolein Multilage ebenfalls nur C-H-Streckschwingungssignale oberhalb von 3000 cm^{-1} beobachtet, in diesem Fall bei 3057 cm^{-1} werden. Anhand der Energien der C-H-Streckschwingungssignale können schon erste

Informationen zur Zersetzung des Acroleins und zur Wechselwirkung mit der Oberfläche erhalten werden. Nach Desorption der Multilage, wo dann bei 225 K nur noch die Monolage an Acrolein auf der Oberfläche vorhanden ist, werden nur noch auf C-H-Streckschwingungen zurückzuführende Signale unterhalb von 3000 cm^{-1} bei 2900 cm^{-1} und 2982 cm^{-1} beobachtet. Dies zeigt eine deutliche Molekül-Substratwechselwirkung an. Es werden Elektronen vom Pt-d-Band in das Acrolein- π -Elektronensystem doniert, die zu einem stärkeren sp^3 -Hybridcharakter der Acrolein-Kohlenstoffatome führen. Acrolein ist also analog dem Ethen mehr di- σ -gebunden auf der Oberfläche adsorbiert. Die bei 2900 cm^{-1} und bei 2982 cm^{-1} beobachteten Verlustsignale haben aber noch deutlichen Charakter von C-H-Schwingungen, die durch an sp^2 -hybridisierte C-Atome gebundene Wasserstoffatome generiert werden. Nach der Zersetzung des Acroleins, wo auf der Oberfläche dann die Ethylidin- und Propylidinspezies beobachtet werden, sind in den HREELS-Spektren dann nur noch Verlustsignale bei 2921 cm^{-1} zu beobachten. Diese weitere Verschiebung zu niedrigeren Energien zeigt nun, dass die C-H-Schwingungen nur noch von an sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatomen generiert werden. Diese Ethylidin- und Propylidinspezies enthalten nur noch sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome. Bei Erhitzen zu noch höheren Temperaturen kann anhand dieser auf C-H-Streckschwingungen zurückzuführenden Signale ebenso die weitere Zersetzung der Ethylidin- und Propylidinspezies beobachtet werden. Es findet hier wieder eine Verschiebung zu höheren Verlustenergien oberhalb von 3000 cm^{-1} statt. Dies zeigt, dass im Zuge der Zersetzung zu den einfachen CH-Spezies auf der Oberfläche die entstandenen C-Atome nur noch sp^2 - oder sogar sp -Charakter haben. Wie die berechneten HREELS-Spektren zeigen, zeigen selbst die direkt an die Pt(111)-Oberfläche gebundenen CH_3 -Gruppen C-H-Schwingungswellenzahlen oberhalb von 3000 cm^{-1} . Bei noch höheren Temperaturen, wie es nach Erhitzen auf 600 K dargestellt ist, sind dann fast keine CH-Spezies mehr auf der Oberfläche vorhanden, was anhand der nur noch sehr schwachen, auf C-H-Streckschwingungen zurückzuführenden Signale zu erkennen ist. Neben dieser charakteristischen Verschiebung der Verlustsignale zu höheren und niedrigeren Energien in Abhängigkeit der Temperatur kann auch anhand der anderen Verlustsignale bei niedrigeren Energien die Zersetzung des Acroleins beobachtet werden. Nach Desorption der Multilage wird das für die Monolage an Acrolein charakteristische HREELS-Spektrum beobachtet. Wie später in Abbildung 5.1.4.5b gezeigt, ist dies auf eine Überlagerung der Verlustsignale der η_4 -trans, η_3 -cis sowie der η_2 -cis und η_2 -trans Acroleinspezies, die bei diesen niedrigen Temperaturen als auf der Pt(111)-Oberfläche stabil vorausgesagt werden, zurückzuführen. Im Temperaturbereich von 255 K bis 265 K, also bis kurz vor die beobachteten H_2 -Desorptionssignale im TDS, welche auf eine Zersetzung des Acroleins hindeuten, zeigen die HREELS-Spektren bei den verschiedenen Temperaturen nur sehr wenige Unterschiede. Im Allgemeinen bleibt also Acrolein bis 265 K intakt auf der Oberfläche adsorbiert. Es werden aber doch kleine Unterschiede in den beobachteten HREELS-Spektren beim Vergleich nach Erhitzen auf 225 K und 265 K beobachtet. Das Verlustsignal bei 542 cm^{-1} nimmt bei steigenden Temperaturen stark ab, wohingegen auch einige neue Signale, zum Beispiel bei 937 cm^{-1} und 1199 cm^{-1} , entstehen. Das Verlustsignal bei 542 cm^{-1} ist durch Vergleich mit den für die verschiedenen Adsorptionsgeometrien berechneten HREELS-Spektren auf die beiden stabilen η_2 -Adsorptionsmoden zurückzuführen, während die neu

entstehenden Signale bei 937 cm^{-1} und 1199 cm^{-1} auf einen η_4 -Adsorptionsmodus des Acroleins hinweisen. Das Verschwinden der η_2 -Adsorptionsmoden bei erhöhten Temperaturen sowie das Auftreten der für η_4 -Adsorptionsmoden charakteristischen Verlustsignale kann auch mit der eintretenden Zersetzung der C-H₂-Wasserstoffabstraktion zur η_3 -gebundenen Intermediatspezies erklärt werden. Für dieses Intermediat, wie es in Abbildung 5.1.4.4 A dargestellt ist, liegen keine berechneten HREELS-Spektren und Schwingungsdaten vor. Es ist aber davon auszugehen, dass dieses Intermediat ähnliche Schwingungsenergien wie eine η_4 -adsorbierte Acroleinspezies hat, da aufgrund der starken Substrat-Molekülwechselwirkung die Bindungsstärken und die Konformation des η_3 -Intermediats, dem der η_4 -trans Konformation sehr ähnlich sind. Somit werden diese nach Erhitzen auf 265 K erhaltenen Signale auf die einsetzende Zersetzung durch C-H₂-Bindungsbruch zu einem η_3 -gebundene Intermediatsspezies zurückgeführt, die dann bei erhöhter Temperatur weiter zersetzt wird. Somit ist das meiste Acrolein bei 265 K zwar noch intakt auf der Oberfläche adsorbiert, aber es wird schon ein kleiner Anteil an gebildeter η_3 -gebundener Intermediatsspezies beobachtet. Somit zersetzt sich ein Teil des Acroleins schon vor der Wasserstoffdesorption, welche, wie schon bereits beschrieben, desorptionslimitiert ist. Aus diesen η_3 -Intermediaten bilden sich dann die weiteren Spezies im Verlauf der Zersetzung des Acroleins. Nach Erhitzen auf 309 K und 344 K sind eine ganze Reihe neuer Verlustsignale im HREELS-Spektrum zu beobachten, wohingegen die Intensität der auf intaktes Acrolein zurückzuführenden Signale stark abgenommen haben. Bei 344 K ist fast kein intaktes Acrolein mehr auf der Oberfläche adsorbiert. Diese Spektren sind sehr kompliziert und es kann nicht mehr eindeutig eine Zuordnung zu den verschiedenen auf der Oberfläche vorhandenen Spezies gemacht werden. Neben Ethylidinspezies können auch Propylidinspezies noch eindeutig zugeordnet werden. Für Propen-, Propin- und Ethenspezies ist keine eindeutige Zuordnung mehr möglich. Andere Spezies aber können trotzdem bei Vergleich der berechneten HREELS-Daten ausgeschlossen werden. In diesem Temperaturbereich findet die Zersetzung von Acrolein, wie die TDS-Experimente zeigen, zu den verschiedenen C₂- und C₃-Spezies statt. Nach der Entstehung von Ethen durch C₁-C₂-Bindungsbruch sind aber immer noch intakte Acrolein-Adsorbate auf der Oberfläche vorhanden, die dann im Weiteren unter Methylierung während des C₁-C₂-Bindungsbruchs zu den Propen-, Propin- und Propylidinspezies, wie sie in den Experimenten beobachtet werden, reagieren. Nach Erhitzen auf 344 K und 360 K sind dann neben CO, welches durch die Zersetzung von Acrolein entstanden ist, Ethylidin- und Propylidinspezies auf der Oberfläche vorhanden. Bei Vergleich der für die reinen Ethylidinphase auf der Pt(111)-Oberfläche nach Zersetzung von Ethen typischen HREELS-Spektren, wie sie in Abbildung 5.1.2.3 dargestellt sind, und auch bei einem Vergleich mit den berechneten HREELS-Spektren für eine Ethylidin- und Propylidin-Oberflächenspezies kann aufgrund 4 charakteristisch auftretender Verlustsignale eine zusätzlich auf der Pt(111)-Oberfläche vorhandene Propylidinspezies zur überwiegenden Menge an Ethylidinspezies bestimmt werden. Im HREELS-Spektrum in Abbildung 5.1.4.5a bei 360 K sind die Verlustssignale bei 952 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} sehr breit, was auf eine zusätzliche auf der Oberfläche vorhandene Spezies schließen lässt. Gerade für das Signal bei 1100 cm^{-1} wird bei Vergleich mit den für das Ethylidin charakteristischen Spektren hier nur ein Verlustsignal erwartet. Nach der Zersetzung von Acrolein ist aber in der Schulter des Signals bei 1100 cm^{-1} bei höheren Energien ein weiteres Signal zu beobachten. Dieses Signal kann nur mit einer

zusätzlich auf der Oberfläche anwesenden Propylidinspezies erklärt werden. Ebenso ist für eine reine Ethylidinoberflächenspezies nur ein Verlustsignal bei 1400 cm^{-1} zu erwarten, wobei bei höheren Energien von 1500 cm^{-1} kein Verlustsignal dieser Spezies mehr zu erwarten wäre. In dem bei 360 K dargestellten HREELS-Spektrum ist aber ein Verlustsignal bei 1500 cm^{-1} zu beobachten. Ebenso lässt sich dieses nur mit einer ebenfalls auf der Oberfläche vorhandenen Propylidinspezies erklären, denn die DFT-Berechnungen sagen hier ein Signal bei 1450 cm^{-1} voraus, wohingegen bei der Ethylidinspezies nur ein Verlustsignal bei 1400 cm^{-1} vorausgesagt wird. Ebenso kann das Verlustsignal bei 1347 cm^{-1} in der höherenergetischen Schulter des Verlustsignals bei 1311 cm^{-1} nicht mit einer einzigen auf der Oberfläche vorhandenen Ethylidinspezies beschrieben werden, was ebenfalls die auf durch eine Methylierungsreaktion beim Bruch der $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Bindung entstehende Propylidinspezies hinweist. Nach weiterem Erhitzen auf Temperaturen von 480 K werden diese Propylidin- und Ethylidin-Oberflächenspezies ebenfalls zersetzt und es werden nur noch sehr kleine organische CH -, CH_2 - und CH_3 -Fragmente auf der Oberfläche beobachtet. Dies kann durch Vergleich der HREELS-Spektren bei 480 K mit den berechneten HREELS-Spektren für die verschiedenen Spezies eindeutig bestimmt werden. Bei den TDS-Messungen tritt bei dieser Temperatur auch das 2. Wasserstoffdesorptionssignal auf, welches diese Zersetzung von Propylidin- und Ethylidinoberflächenspezies anzeigt. Bei weiterem Erhitzen sind dann auf der Oberfläche nur noch C -, CH_x -Spezies, die sehr schlecht definiert sind, auf der Oberfläche vorhanden. Dies ist im HREELS-Spektrum bei 600 K zu sehen. Die verschiedenen Oberflächenspezies konnten anhand des Vergleichs mit den DFT-Daten von LOFFREDA für die verschiedenen Adsorptionsgeometrien sowie den berechneten HREELS-Spektren von HAUBRICH [06Hau1], [08Hau1] für verschiedene mögliche Zersetzungsprodukte bestimmt werden. Die Zuordnung der einzelnen Verlustsignale bei den verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 5.1.4.5b dargestellt.

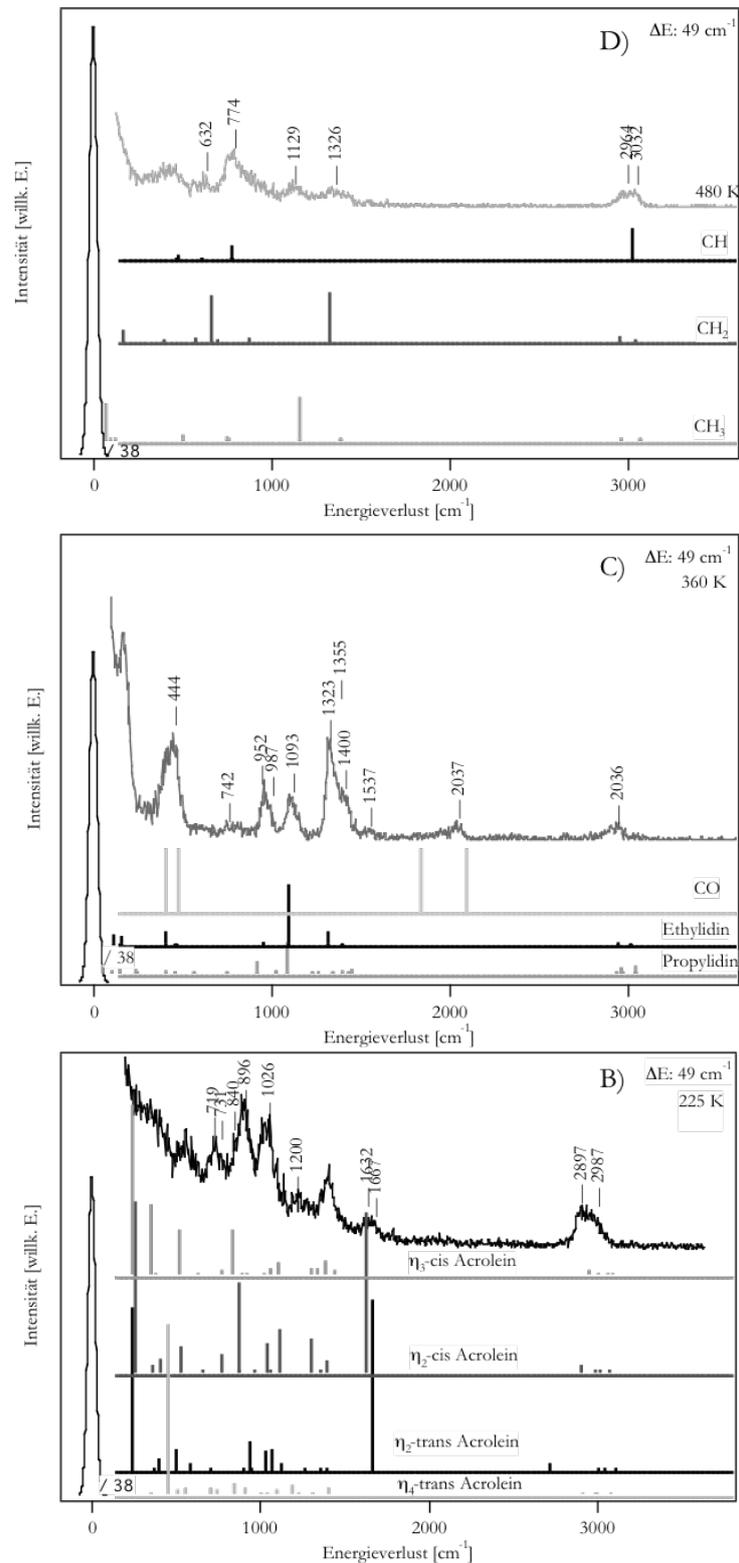


Abbildung 5.1.4.5b-d: Zuordnung der verschiedenen bei der Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche vorhandenen Spezies durch Vergleich der experimentellen HREELS-Spektren mit den berechneten HREELS-Spektren verschiedener Spezies.

In Abbildung 5.1.4.5b ist der Vergleich der nach Sättigungsbedeckung an Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche nach Erhitzen der Multilage auf 225 K erhaltenen HREELS-Spektren mit den durch LOFFREDA berechneten Daten dargestellt [04Lof1]. In Abbildung C und D ist dann jeweils der Vergleich der durch HAUBRICH berechneten Spektren mit den experimentell erhaltenen Spektren nach der Acroleinzersetzung gezeigt. Es sind nur die Spektren gezeigt, bei denen eine eindeutige Zuordnung möglich ist. In den Übergangsbereichen sind die erhaltenen Spektren sehr kompliziert, so dass dort eine eindeutige Zuordnung der Verlustsignale zu den verschiedenen Oberflächenspezies nicht möglich ist.

Bei der Sättigungsbedeckung an Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche kann anhand der HREELS-Spektren eine Adsorption in η_4 -trans, η_3 -cis sowie η_2 -cis und -trans Konformation zugewiesen werden. Bei hohen Bedeckungen sind theoretisch nur die η_2 -Adsorptionsmoden als stabil vorausgesagt. Die HREELS-Daten zeigen, dass ebenso die η_3 -cis und die η_4 -trans Konformation in geringen Anteilen auf der Oberfläche vorhanden sein müssen, da sonst nicht alle in den HREELS-Spektren beobachteten Verlustsignale erklärt werden können. Nichtsdestotrotz sind die η_2 -cis und die η_2 -trans Spezies die bei Sättigungsbedeckung auf der Pt(111)-Oberfläche dominierenden Spezies. Dass sowohl die η_2 -cis als auch die η_2 -trans Konformation auf der Pt(111)-Oberfläche zu finden ist, zeigen die beiden Verlustsignale bei 1632 cm^{-1} und 1667 cm^{-1} . Wäre nur eine dieser beiden Spezies auf der Oberfläche vorhanden, wäre in diesem Energiebereich nur ein Verlustsignal zu beobachten. Tatsächlich sind aber zwei Verlustsignale zu beobachten, sodass auf die gleichzeitige Anwesenheit beider η_2 -cis und -trans Acroleinspezies geschlossen werden kann. Diese Signale bei 1632 cm^{-1} und 1667 cm^{-1} sind auf den C=O-Schwingungsmodus des Acroleins zurückzuführen. Für die η_3 - und η_4 -Spezies werden in diesen Energiebereichen keine Schwingungssignale erwartet. Aufgrund des Adsorptionsmodus findet zusätzlich zur Wechselwirkung der Pt-Oberfläche mit der C=C-Doppelbindung eine starke Wechselwirkung mit der C=O-Doppelbindung statt, welche zu einem Elektronentransfer und damit zur Erniedrigung der Energie für die C=O-Schwingung führt. Deshalb zeigen die η_3 - und η_4 - Adsorptionsmoden keine Verlustsignale in diesem Bereich von 1600 cm^{-1} , der typisch für eine Schwingung einer nicht gestörten C=O-Doppelbindung einer Aldehydgruppe ist. Die das HREELS-Spektrum der Acroleinadsorption dominierenden Signale bei 896 cm^{-1} und 1026 cm^{-1} können ebenfalls den beiden η_2 -Adsorptionsmoden auf der Pt(111)-Oberfläche zugeschrieben werden. Diese dominierenden Signale zeigen besonders deutlich, dass die η_2 -Adsorptionsgeometrien auf der Pt(111)-Oberfläche, wie ebenfalls theoretisch von LOFFREDA vorausgesagt, die dominierenden Oberflächenspezies sind. Es können aber eindeutig zusätzlich kleine Mengen an η_3 -cis und η_4 -trans Acroleinspezies auf der Oberfläche anhand der beobachteten Schwingungsspektren zugewiesen werden. Bei 1200 cm^{-1} wird im experimentellen HREELS-Spektrum ein Verlustsignal beobachtet, welches weder einer Schwingungsmode einer η_2 -cis noch einer η_2 -trans Acroleinspezies zugeordnet werden kann, da die berechneten HREELS-Spektren dieser Adsorptionsgeometrien hier kein Verlustsignal voraussagen. Dieses Signal kann nur mit einer in η_4 -trans Konformation adsorbierten Acroleinspezies in Verbindung gebracht werden. Bei 1192 cm^{-1} wird für diese Spezies die C=O-Schwingung der in η_4 -trans Konformation adsorbierten Moleküle vorausgesagt. Somit kann das im HREELS-Spektrum beobachtete Signal bei 1200 cm^{-1} nur auf eine in η_4 -trans Konformation adsorbierte

Acroleinspezies zurückgeführt werden, weil ebenso die η_3 -cis Acroleinspezies kein Verlustsignal in diesem Energiebereich erwarten lässt. Ein weiteres, für eine η_4 -trans Spezies charakteristisches Verlustsignal ist bei einer Energie von 731 cm^{-1} in der höherenergetischen Schulter des Signals bei 719 cm^{-1} zu beobachten. Ebenso werden aber auch Verlustsignale im HREELS-Spektrum der Sättigungsbedeckung an Acrolein beobachtet, die nur mit einer η_3 -cis Konformation des Acroleins beschrieben werden können. Neben den Signalen in der höherenergetischen Schulter des Signals bei 1200 cm^{-1} ist dies deutlich am Verlustsignal bei 840 cm^{-1} zu sehen. In diesem Bereich wird für keine andere Acroleinspezies ein deutliches Verlustsignal erwartet. Dieses Signal ist aber als Schulter des auf die η_2 -cis Spezies zurückzuführenden Signals bei 896 cm^{-1} deutlich ausgeprägt, welches die zusätzlich in geringen Mengen auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbierte η_3 -cis Acroleinspezies anzeigt. Ein Vergleich der experimentellen HREELS-Spektren mit den berechneten HREELS-Spektren für die verschiedenen möglichen auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbierten Acroleinspezies zeigt, dass neben der dominierenden Menge an η_2 -cis und η_2 -trans auch kleine Mengen an η_3 -cis und η_4 -trans Spezies auf der Oberfläche vorhanden sind, obwohl diese energetisch nicht bevorzugt sind, weil eine O-Pt-Wechselwirkung auf der Pt-Oberfläche nicht günstig ist. Eine Zuordnung der einzelnen Schwingungsmoden kann anhand der von LOFFREDA aus der Gruppe SAUTET berechneten Daten gemacht werden und soll hier nicht vertieft werden. Im Anhang sind die berechneten Schwingungsenergien der verschiedenen Acroleinspezies auf der Pt(111)-Oberfläche zusammengefasst. Mittels dem gleichen Verfahren wie für die Monolage an Acrolein kann auch eine Zuordnung der verschiedenen auf der Oberfläche adsorbierten Spezies nach Zersetzung des Acroleins geschehen. In Abbildung 5.1.4.5c nach Erhitzen der Monolage an Acrolein auf 360 K können den Signalen in den erhaltenen Schwingungsspektren prinzipiell drei verschiedene auf diesen Oberflächen vorhandene Spezies, eine Ethylidin-, eine Propylidin- sowie eine CO-Spezies zugeordnet werden. Bei einem genauen Vergleich der experimentellen HREELS-Spektren werden einige Verlustsignale beobachtet, die nur mit einer zusätzlich auf der Oberfläche vorhandenen Propylidinspezies vereinbar sind. Bei Vergleich mit den berechneten HREELS-Spektren der Ethylidin- und der Propylidinspezies werden zum Beispielspiel für die Ethylidinspezies im Bereich von 740 cm^{-1} sowie bei 530 cm^{-1} keine Verlustsignale erwartet. Es werden im experimentellen HREELS-Spektrum aber Verlustsignale bei 742 cm^{-1} und 1537 cm^{-1} beobachtet, die nur mit einer zusätzlich auf der Oberfläche vorhandenen Propylidinspezies erklärt werden können. Ebenso haben die auf die Ethylidinoberflächenspezies zurückzuführenden Signale bei 952 cm^{-1} , 1093 cm^{-1} , 1355 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} jeweils Schultern, die auf Verlustsignale einer zweiten auf der Oberfläche vorhandenen Spezies hindeuten. Auch diese Signale können mit einer Oberflächenpropylidinspezies erklärt werden. So zeigen die HREELS-Spektren nach Zersetzung des Acroleins, dass zwar der größte Anteil des Acroleins zu einer C_2 -Spezies und CO zersetzt wird, wie anhand der die HREELS-Spektren dominierenden Ethylidinspezies gefolgert werden kann. Es wird aber auch ein kleiner Anteil zu einer C_3 -Spezies zersetzt. Sowohl die HREELS-Spektren zeigen eine Oberflächenethylidinspezies wie auch die TDS-Daten zeigen eine Desorption von Propen sowie Propin. Für den Mechanismus dieser Zersetzung wird hier eine Methylierung durch eine Oberflächen- CH_2 -Gruppe während des Bindungsbruchs der C_1 - C_2 -Bindung vorgeschlagen, da der Bindungsbruch der C_1 -O-Bindung, der ebenfalls zu einer C_3 -Spezies führen würde, energetisch ungünstig ist sowie auch aufgrund

der TDS-Messungen ausgeschlossen werden kann. Oberhalb von ca. 500 K findet dann eine weitere Zersetzung der Oberflächenethylidin und Propylidinspezies statt. Ebenso kann mittels Vergleich der berechneten HREELS-Spektren der kleinen CH_x -Spezies eine Zuordnung erreicht werden. Die beobachteten Verlustsignale deuten auf eine CH_3 -, CH_2 - sowie CH -Oberflächenspezies hin. Dies ist in Abbildung 5.1.4.5d dargestellt. Das deutliche Verlustsignal bei 774 cm^{-1} zeigt, dass die CH -Spezies auf der Oberfläche dominiert. Die auf die eine CH_2 -Oberflächenspezies zurückzuführenden Verlustsignale sind bei 632 cm^{-1} sowie 1326 cm^{-1} zu beobachten. Ebenso kann auch eine CH_3 -Spezies durch das beobachtete Verlustsignal bei 1129 cm^{-1} zugewiesen werden. Die beobachteten Signale sind aber sehr breit, was zeigt, dass diese Spezies sehr ungeordnet auf der Oberfläche adsorbiert sind. Generell findet die Zersetzung des Ethylidins oder auch des Propylidins analog der Zersetzung des Ethylidins nach Zersetzung von Ethen auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche statt. Die Zersetzung dieser Alkylidinspezies wird für die meisten organischen Moleküle auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche behandelt. Die Untersuchungen der Acroleinzersetzung auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche können durch Kombination der TDS-, der HREELS- und der theoretisch berechneten Daten von LOFFREDA und HAUBRICH zu einem sehr guten und detaillierten Verständnis des Zersetzungsmechanismus des Acroleins auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche führen. Im Groben ist die Zersetzung zwar schon von ZAERA beschrieben worden, aber im Detail fanden noch keine Untersuchungen statt. Ein von ihm vorgeschlagener Mechanismus der Entstehung der bei der Zersetzung von Acrolein beobachteten Propenspezies mittels einer bimolekularen Reaktion von zwei Acrolein-Molekülen kann ausgeschlossen werden. Hierzu wird ein neuer Mechanismus durch Methylierung der Übertragung einer CH_2 -Gruppe analog der Hydrierung während des C_1 - C_2 -Bindungsbruchs vorgeschlagen. Schematisch ist die Zersetzung von Acrolein als Modell in Abbildung 5.1.4.6 dargestellt.

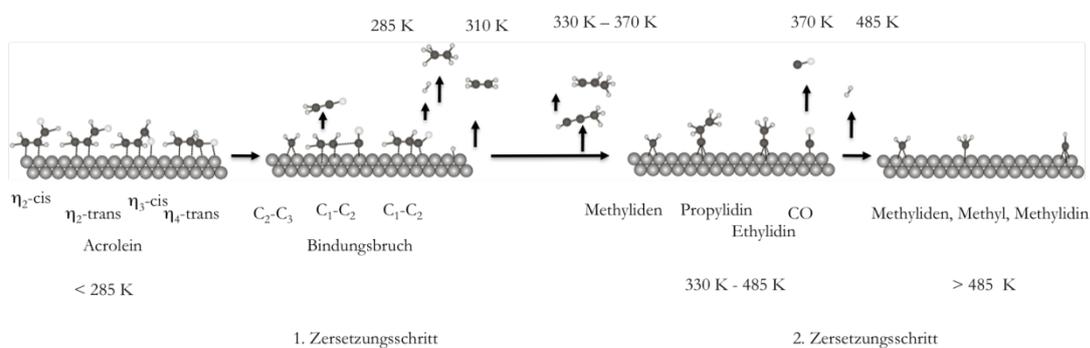


Abbildung 5.1.4.6: Schematisches Modell der Zersetzung von Acrolein auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche.

Bis zu einer Temperatur von ca. 285 K adsorbiert Acrolein intakt auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche. Es wird hier eine η_2 -cis, η_2 -trans, η_3 -cis und eine η_4 -trans Konformation beobachtet, wobei letztere beiden nur bei kleinen Acroleinbedeckungen theoretisch als stabil vorausgesagt werden. In den HREELS-Spektren werden aber selbst bei Sättigungsbedeckungen kleine Anteile der η_4 -trans und η_3 -cis Konformation beobachtet. Bei der Wechselwirkung des Acroleins mit der Pt -Oberfläche spielt die d-Band-Wechselwirkung mit dem π -Elektonensystem der $\text{C}=\text{C}$ -Gruppierung die entscheidende Rolle, eine Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalität mit der Pt -Oberfläche ist energetisch nicht bevorzugt. Acrolein kann also bei der Adsorption an die

Pt(111)-Oberfläche im Allgemeinen als ein substituiertes Ethen behandelt werden und zeigt deshalb auch ethenzersetzungsanaloge Eigenschaften. Bei 285 K setzt eine Zersetzung durch eine Wechselwirkung des d-Bandes mit der C-H_α-Bindung, die zu einem Bruch der C-H_α-Bindung führt, ein. Dieser Bruch der C-H_α-Bindung ist der die Zersetzung des Acroleins einleitende Schritt und wird im Allgemeinen auch bei anderen Aldehyden auf der Pt(111)-Oberfläche, wie Untersuchungen der Zersetzung von Prenal oder Crotonaldehyd zeigen, beobachtet. Nach diesem Bindungsbruch entsteht intermediär auf der Oberfläche eine η₃-gebundene Spezies, die dann weiter zerfällt. Hier ist generell ein C₁-O-, C₁-C₂- oder C₂-C₃-Bindungsbruch möglich. Wie in der Abbildung dargestellt, werden aber nur ein C₂-C₃-Bindungsbruch in geringem Maße sowie der energetisch bevorzugte Bindungsbruch der C₁-C₂-Bindung beobachtet. Durch den C₂-C₃-Bindungsbruch entsteht auf der Oberfläche eine CH₂-Spezies und es tritt eine Desorption von Keten auf. Der Bruch der C₁-C₂-Bindung führt zur Bildung von Ethen und in geringerem Maße durch Methylierung auch zur Bildung von Propen-, Propin- und Propylidenspezies. Die Bildung von Ethen und CO aus Acrolein ist energetisch am meisten bevorzugt und tritt auch als dominierende Reaktion auf. Nach der Zersetzung von Acrolein sind auf der Oberfläche Ethylidin-, Propylidin- und CO-Spezies vorhanden. Bei ca. 500 K tritt dann eine Zersetzung der Alkylidinspezies auf, wie sie für Edelmetalle typisch ist. Nach dieser Zersetzung sind auf der Oberfläche nur noch CH₃-, CH₂-, CH- und Kohlenstoffspezies vorhanden, die dann bei erhöhten Temperaturen vollständig zu Kohlenstoffverunreinigungen auf der Pt(111)-Oberfläche führen. Diese Kohlenstoffverunreinigungen beeinflussen in Bezug auf die Katalyse die Reaktivität bei der Reaktion von Molekülen stark. Die Zersetzung dieser Oberflächenalkylidinspezies geschieht wieder durch eine Wechselwirkung des Pt-d-Bandes mit einer C-H- oder C-C-Bindung. Hierdurch tritt ein Bindungsbruch ein, der die Zersetzung und Umordnung an der Oberfläche bedingt. Somit konnte in dieser Arbeit die Zersetzung von Acrolein an der Pt(111)-Oberfläche detailliert verstanden werden. Bei der Adsorption von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche spielt das d-Band eine wichtige Rolle, die η₂-Konformation wird hier bevorzugt und auch eine Zersetzung kann durch diese starke Wechselwirkung erreicht werden. Die Adsorption von Acrolein wurde auch auf den verschiedenen anderen in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen untersucht und führt zu sehr unterschiedlichen Reaktivitäten, die dann in den entsprechenden Kapiteln beschrieben werden. Bei der Zersetzung auf metallischem Cer spielt nicht die Wechselwirkung des π-Elektronensystems mit der Oberfläche wie auf Pt, sondern die Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalität die entscheidende Rolle. Gerade das Acroleinmolekül, wie sich in dieser Arbeit herausgestellt hat, ist hervorragend geeignet, um die unterschiedlichen Reaktivitäten der einzelnen Komponenten, die in ceroxidbasierten Edelmetalkatalysatoren vorkommen, zu verstehen. Die Zersetzung von Acrolein auf den später beschriebenen Pd-Clustern geschieht prinzipiell analog der auf der Pt(111)-Oberfläche. Auch hier findet eine bevorzugte Zersetzung zu Ethen und CO statt. Bei der Beschreibung der Reaktivität dieser Pd-Cluster wird deshalb die Zersetzung von Acrolein nicht mehr im Detail beschrieben.

Nachdem nun in diesem Kapitel die Reaktivität der verschiedenen Moleküle CO, Ethen, Benzol und Acrolein in Bezug auf die Pt(111)-Oberfläche beschrieben und auch eingehend verstanden

worden sind, werden diese Untersuchungen immer als Vergleich mit der Reaktivität dieser Moleküle auf den weiteren in dieser Arbeit untersuchten Modelloberflächen benutzt. Durch diese Untersuchungen auf der Pt(111)-Oberfläche kann dann die Reaktivität auf den weiteren Oberflächen: Pt_xCe , metallischem Cer, Ceroxiden und Ceroxiden mit Sauerstoffdefekten sowie Modellkatalysatoren (Pd-Cluster auf $CeO_2(111)$) sehr gut verstanden werden. Somit kann dann zu einem detaillierten Verständnis der im katalytischen Prozess ablaufenden Reaktionen gekommen werden. Bei der Adsorption der verschiedenen Moleküle, wie in diesem Kapitel auf der Pt(111)-Oberfläche gezeigt wurde, spielt die d-Band-Molekül-Wechselwirkung immer die entscheidende Rolle. Die erhöhte d-DOS an der Fermikante bestimmt die Reaktivität und ist auch Grund für die Zersetzung der behandelten organischen Moleküle. Wie gezeigt wurde, geschieht diese Zersetzung immer nach demselben Mechanismus. Durch eine Wechselwirkung des d-Bandes mit einer C-H- oder C-C-Bindung kommt es zum C-H- oder C-C-Bindungsbruch, der dann für Ethen, Acrolein und Benzol prinzipiell in einem sehr ähnlichen Zersetzungsprozess mündet, der bei Temperaturen oberhalb von 500 K zu CH-, CH₂- und CH₃-Oberflächenspezies und bei höheren Temperaturen zu einer Kohlenstoffverunreinigung führt. In den folgenden Kapiteln wird nun die Wechselwirkung der verschiedenen Moleküle mit den einzelnen Oberflächen beschrieben. Im nächsten Kapitel wird die Wechselwirkung der Moleküle mit den geordneten Pt_xCe -Legierungsphasen behandelt. Hier zeigt sich, dass aufgrund der Hybridisierung des Cers mit dem Pt-d-Band dieses zu einer Verschiebung des d-Band-Zentrums weg von der Fermikante führt und somit zu einer niedrigen Elektronendichte an der Fermikante. Dies bedingt die geringe Reaktivität dieser Pt_xCe -Legierungsphasen, wie im folgenden Kapitel detailliert beschrieben ist. Es findet bei allen untersuchten organischen Molekülen keine Zersetzung wie auf der reaktiven Pt(111)-Oberfläche statt.

5.2 Adsorption und Wechselwirkung mit den Pt_xCe-Legierungsphasen

In diesem Kapitel werden die Adsorption und Wechselwirkungseigenschaften der verschiedenen geordneten Pt_xCe-Legierungsphasen beschrieben. Die Struktur dieser Phasen wurde schon in Kapitel 2.5 theoretisch diskutiert. Die Herstellung sowie die einzelnen verschiedenen in Abhängigkeit der Cerbedeckung beobachteten Legierungsphasen sind bereits in Kapitel 4.2 beschrieben worden. Diese verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen sind zur Untersuchung der Adsorptions- und Wechselwirkungseigenschaften von CO (5.2.1), Ethen (5.2.2), Benzol (5.2.3) und Acrolein (5.2.4) verwendet worden. Diese Moleküle sind ebenso wie auch bei den weiteren in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen als charakteristische Sondenmoleküle verwendet worden. Durch einen Vergleich der Adsorptionseigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen kann dann ein tieferes Verständnis, der bei Edelmetall/Ceroxid Katalysatoren auftretenden Prozesse erreicht werden. Zur Interpretation der nach Adsorption der verschiedenen Moleküle gemessenen HREELS-Spektren musste ebenfalls ein Vergleich von mittels DFT berechneten HREELS-Spektren mit den experimentellen HREELS-Spektren geschehen, denn es treten viele unterschiedliche Schwingungsmoden der adsorbierten Moleküle, ebenso wie schon auf der Pt(111)-Oberfläche im vergangenen Kapitel dargestellt, auf. Die HREELS-Spektren sind aufgrund der verschiedenen auf der Oberfläche adsorbierten Spezies, gerade im Falle der Acroleinadsorption, so kompliziert, dass eine Zuordnung der Verlustsignale und eine Interpretation der Spektren ohne diese berechneten Daten nicht möglich wäre. Für die Pt_xCe-Legierungsphasen stehen leider keine berechneten Daten zur Verfügung. Deshalb sind die experimentellen HREELS-Daten mit den berechneten HREELS-Spektren der verschiedenen Spezies auf der Pt(111)-Oberfläche verglichen worden [08Hau1], [06Hau1], [04Lof1], [03Mor1]. Dies führt aus zwei Gründen trotzdem zu zuverlässigen Ergebnissen bei der Zuordnung der auf der Oberfläche adsorbierten Spezies. Zum einen hat es sich, wie bereits in Kapitel 4.2 beschrieben, herausgestellt, dass die Oberfläche durch Pt-Kagoménetze Platiniert ist, weshalb die Adsorptionsmoden der verschiedenen Moleküle auch Platin-ähnlich sind. Zum anderen ist ein Vergleich mit den für die Pt-Oberfläche berechneten Daten legitim, da die verschiedenen Adsorptionsmoden eine bestimmte charakteristische Verzerrung und eine bestimmte Wechselwirkung mit der Oberfläche aufweisen. Die Änderung der Schwingungen durch diese Verzerrung im Vergleich zu den Gasphasenvibrationsmoden ist für diese Verzerrung charakteristisch. So sind zum Beispiel die berechneten Schwingungsenergien der η_4 -trans Acroleinspezies auf der Pt(111)-Oberfläche charakteristisch für eine stark verzerrte Acrolein-trans-Spezies mit stark gedehnter C₂-C₃-Bindung und stark gedehnter C-O-Bindung.

Die Schwingungsfrequenzen der η_1 -Acroleinspezies zeigen hingegen charakteristische Schwingungsenergien einer Spezies, wo nur mit der C-O-Bindung eine starke Wechselwirkung eintritt. Aufgrund der durch Elektronentransfer stark verlängerten Bindung ergeben sich auch hier charakteristische Änderungen in den Schwingungsenergien. Bei verlängerter Bindung erniedrigen sich diese Schwingungsenergien. So kann selbst mit den nur für die verschiedenen Moleküle berechneten Schwingungsmoden für die verschiedenen Spezies auf der Pt(111)-Oberfläche aufgrund dieses Vergleichs selbst auf der metallischen Cer-Oberfläche, wie in Kapitel 5.3 dargestellt, eine gute Zuordnung der einzelnen auf der Oberfläche adsorbierten Spezies gemacht werden. Die einzigen Schwingungsmoden und Verlustsignale, die mit dieser Methode nicht verglichen werden können, sind die Substrat-Molekül-Schwingungen, denn diese sind in Abhängigkeit der Oberfläche sehr verschieden für Pt_xCe -C-, Pt-C-, Ce-C- oder CeO_2 -C-Schwingungen. Mittels dieses Vergleichs der berechneten HREELS-Spektren der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Moleküle mit den auf den Pt_xCe -Oberflächen experimentell erhaltenen HREELS-Spektren, konnte eine Zuordnung der einzelnen Moden der verschiedenen auf den Legierungsoberflächen adsorbierten Spezies erreicht werden. So hat sich für die verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen gezeigt, dass die Adsorptionseigenschaften sehr ähnlich denen auf der Pt(111)-Oberfläche sind. Es treten im Allgemeinen Adsorptionsmoden auf, die eine Pt-artige Adsorption und keine cerartige Adsorption zeigen. Dies zeigt ebenfalls die Pt-Terminierung der verschiedenen Legierungen durch ein Pt-Kagoménetz. Wie bereits dargestellt, ist dies ein (2x2)-Fehlstellennetz aus Pt-Atomen. So zeigen auch alle verschiedenen Legierungen prinzipiell dasselbe Verhalten bezüglich der Adsorption und Wechselwirkung der untersuchten organischen Moleküle. Nachdem deshalb im Folgenden in den jeweiligen Kapiteln die Übersicht der Ergebnisse für alle verschiedenen Legierungen vorgestellt wurde, wird danach für jedes Molekül nur eine charakteristische Pt_xCe -Legierungsphase detailliert beschrieben, da die Eigenschaften der anderen Legierungsphasen sich nicht anders verhalten. Bei diesen Betrachtungen, wie sich bei den experimentellen Untersuchungen gezeigt hat, fällt die (2x2)-Legierungsphase etwas aus dem Rahmen. Diese Legierungsphase für Cerbedeckungen bis zu 1 Monolage zeigt oft ein leicht unterschiedliches Verhalten. Dieses wird aber nicht auf eine unterschiedliche Struktur dieser Legierungsphase zurückgeführt, sondern auf noch verbliebene Pt-Restflächen, Stufenkanten oder auch einzelne Cer-Atome. Gerade diese Cer-Atome, die noch auf der (2x2)-Legierungsoberfläche vorhanden sind, beeinflussen die Reaktivität gerade in Bezug auf die Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Moleküle wie Acrolein stark. Dass im Gegensatz zu den anderen Legierungsphasen mehr einzelne verbleibende Cer-Atome auf der Oberfläche vorhanden sind, liegt daran, dass die (2x2)-Legierungsphase im Allgemeinen nach Erhitzen von ca. 1 Monolage Cer auf nur 800 K die schärfsten Reflexe im LEED zeigt. Die LEED-Messungen, mit denen die Herstellung dieser Oberflächenlegierungen im Allgemeinen kontrolliert wurde, deuten also auf die beste Ordnung dieser (2x2)-Legierungsphasen bei 800 K hin. Bei dieser Temperatur ist aber wohl noch nicht alles Cer in die Oberfläche diffundiert und es verbleiben Reste auf der Oberfläche und beeinflussen die Reaktivität. Die anderen Legierungsphasen zeigen die beste Ordnung im LEED nach Erhitzen auf 1000 K. Bei diesen Temperaturen ist alles Cer in die Oberfläche diffundiert und es ist nach dieser Legierungsbildung kein verbleibendes metallisches Cer (oder nur noch unbedeutend kleine

Mengen) mehr auf der Oberfläche vorhanden. Somit liegt das manchmal etwas andere Verhalten der (2x2)-Legierungsphasen nicht an der unterschiedlichen Oberflächenstruktur, die für alle Legierungsphasen dieselbe ist, sondern an verbleibenden Cer-Atomen und auch Pt-Stufenkanten und Restflächen, die bei diesen niedrigen Cerbedeckungen noch auf der Oberfläche vorhanden sind. Wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben, besteht der Unterschied der verschiedenen beobachteten Pt_xCe -Legierungsphasen nur in einem Übergang von einer oberflächen- zu einer mehr volumenartigen Legierung, wobei die Oberflächengeometrie und Zusammensetzung sich nicht ändert. Im Allgemeinen sind alle diese Legierungsphasen sehr unreaktiv und für alle untersuchten Moleküle wird keine Zersetzung auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen beobachtet. Dieses ist anhand der AES-Daten für die Zersetzung von Acrolein in Abbildung 5.2.0.1 dargestellt.

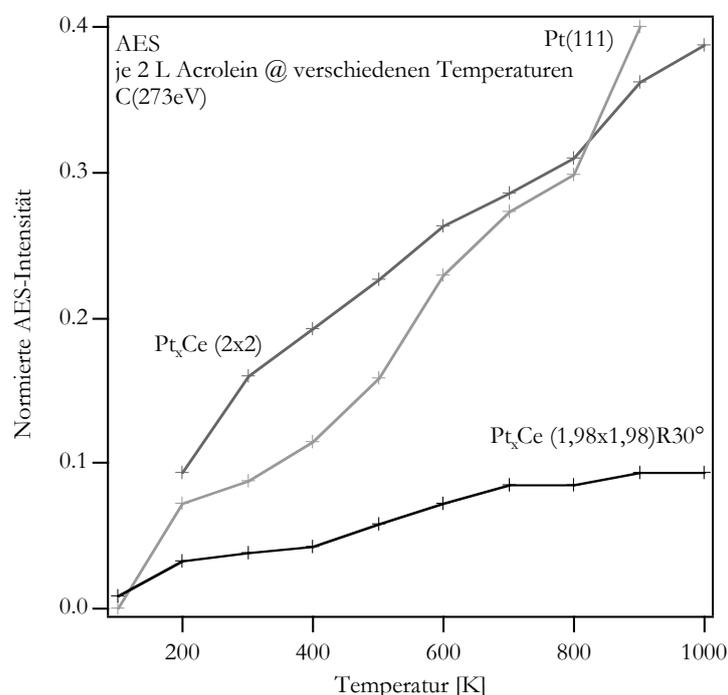


Abbildung 5.2.0.1: Normierte AES-Intensitäten des C(273eV)-Signals als Fingerprint für die Zersetzung organischer Moleküle auf der Pt(111)-Oberfläche sowie den Pt_xCe -Legierungsphasen.

Die Zersetzung von Acrolein soll hier als charakteristisches Beispiel benutzt werden. Selbiges ergibt sich aber auch bei der Untersuchung der Adsorption und Zersetzung der anderen in dieser Arbeit untersuchten organischen Moleküle. In dieser Abbildung sind die normierten Intensitäten des Kohlenstoffsignals (C(273eV)) (siehe Kap 3.3) nach Adsorption von jeweils 2 L Acrolein auf den verschiedenen Oberflächen bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Diese Untersuchungen wurden auf allen Legierungsoberflächen durchgeführt, sind aber nur als charakteristische Kurven für die (1,98x1,98)R30°-Legierungsphase, die (2x2)-Legierungsphase und die reine Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Die ansteigende Intensität des Kohlenstoffsignals kann eine Zersetzung des Acroleins anzeigen. Wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, kann anhand der Steigungen dieser Intensität des C(273eV)-Signals auf eine Zersetzung auf den verschiedenen Oberflächen geschlossen werden. Die starke Steigung der Intensitäten bei

Acroleindosierung bei erhöhten Temperaturen im Falle der Pt(111)- sowie der $Pt_xCe(2 \times 2)$ -Oberfläche zeigt eine Zersetzung des Acroleins an, die auch in Übereinstimmung mit den experimentellen HREELS- und TDS-Daten steht. Auf der $Pt_xCe(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase hingegen steigt das Kohlenstoffsignal bei erhöhten Temperaturen nur sehr wenig an, welches sich mit der intakten Desorption und einer unterdrückten Zersetzung des Acroleins erklären lässt. Auf allen verschiedenen Pt_xCe -Legierungsoberflächen, den $(1,98 \times 1,98) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -, $(1,98 \times 1,98)$ - und $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ - Pt_xCe -Legierungsphasen tritt keine Zersetzung des Acroleins und auch der anderen in dieser Arbeit untersuchten Moleküle CO, Ethen und Benzol ein. Nur die (2×2) -Legierungsoberfläche zeigt, wie ebenfalls die AES-Daten in der Abbildung zeigen, eine Zersetzung des Acroleins. Hier wird Acrolein aufgrund seiner Sauerstofffunktionalität, die mit verbleibenden Cer-Atomen stark wechselwirkt, an diesen auf der Oberfläche zersetzt. Ethen und Benzol hingegen zeigen eine Zersetzung in nur sehr geringem Ausmaß an verbleibenden Pt-Restflächen und Defekten. Dies zeigt ebenso an, dass die Zersetzung des Acroleins auf die starke Wechselwirkungen mit auf der Oberfläche verbleibenden Cerrestatomen zu erklären ist. Wie später in Kapitel 5.3 erläutert, zeigen Ethen und Benzol auf metallischem Cer keine Zersetzung, da diese Moleküle keine Sauerstofffunktionalitäten haben. Die starke Sauerstoff-Cer-Wechselwirkung führt zur Zersetzung des Acroleins (5.3.4). Es kann aber bei Betrachtung aller experimentellen Ergebnisse ausgeschlossen werden, dass die $Pt_xCe(2 \times 2)$ -Legierungen prinzipiell eine andere Oberflächenterminierung und damit Eigenschaften als die anderen geordneten Pt_xCe -Legierungen haben. Die leicht unterschiedlichen beobachteten Eigenschaften sind nur auf Pt-Restflächen oder einzelne verbleibende Cer-Atome zurückzuführen die durch die Präparation bedingt sind (Kap. 4.2 und Kap. 5.2.5). Generell zeigen die verschiedenen Pt_xCe -Legierungsoberflächen in Bezug auf die verschiedenen untersuchten Moleküle also eine sehr geringe Reaktivität und es findet keine Zersetzung statt. Dies ist auf die Hybridisierung des Cers mit dem Pt-d-Band zurückzuführen. Durch diese Hybridisierung findet eine Verschiebung des d-Band-Zentrums weg von der Fermikante zu niedrigeren Energien statt. Nun ist die Elektronendichte an der Fermikante, die nach NØRSKOV und HAMMER [00Ham1], wie in Kapitel 2.2 beschrieben, die Reaktivität der Übergangsmetalle bezüglich der Adsorption und Wechselwirkung von Molekülen bestimmt, sehr gering. Durch diese geringe Elektronendichte und die Verschiebung des d-Bandes kann keine starke Wechselwirkung mit der C-C- oder C-H-Bindung mehr stattfinden. Somit kann es nicht zur Bindunginsertion in eine C-H-Bindung kommen, die eine Zersetzung der organischen Moleküle bedingt, welches die geringe Reaktivität der Pt_xCe -Legierungsphasen erklärt. Bevor nun die Adsorption und die Reaktivität der unterschiedlichen Moleküle bezüglich der verschiedenen Legierungsphasen in den nächsten Abschnitten beschrieben und erklärt wird, ist in Abbildung 5.2.0.2 ein Übersichtsspektrum der TDS-Experimente mit den verschiedenen Molekülen auf den Pt_xCe -Legierungsphasen dargestellt. Da die Wechselwirkung der Moleküle bei allen Pt_xCe -Legierungsphasen, wie bereits dargestellt, gleich ist, ist dies hier für die $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase dargestellt.

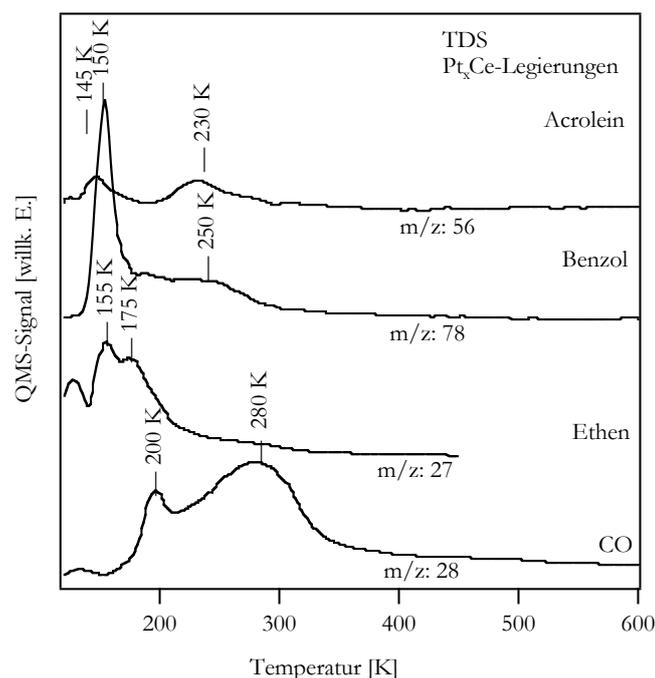


Abbildung 5.2.0.2: Übersichts-TDS-Spektren der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Moleküle nach Adsorption an den Pt_xCe -Legierungsphasen.

Sowohl von CO, Ethen, Benzol und Acrolein findet auf diesen Pt_xCe -Legierungsphasen eine intakte Desorption der Moleküle statt. Im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche, die im vergangenen Kapitel beschrieben wurde, tritt die Desorption der verschiedenen Moleküle schon bei erheblich niedrigeren Temperaturen auf, was auch die schwächere Wechselwirkung der Moleküle mit den Pt_xCe -Legierungsphasen anzeigt. So desorbiert CO auf der Pt(111)-Oberfläche bei Sättigungsbedeckung bei ca. 400 K, was einer Desorptionsenergie von 111 kJ/mol entspricht. Auf den Pt_xCe -Legierungsphasen treten in Abhängigkeit der Legierungsphase 2-3 Desorptionssignale auf. Das dominierende Desorptionssignal wird im Allgemeinen bei 280 K beobachtet. Für dieses Signal ergibt sich nach REDHEAD [62Red1] eine Desorptionsenergie von 71 kJ/mol. Diese Desorptionsenergie ist im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche um ca. 40 kJ/mol niedriger, was die schwache Molekül-Oberflächenwechselwirkung dieser Legierungsphasen anzeigt. Dem zweiten Desorptionssignal bei 200 K auf den Legierungsphasen kann eine Desorptionsenergie von 50 kJ/mol zugeordnet werden. Wie später beschrieben, wird bei manchen Legierungsphasen noch ein Signal bei ca. 245 K beobachtet. Also beträgt die CO-Desorptionsenergie auf den Legierungsphasen zwischen 50,5 kJ/mol und 71 kJ/mol. Auch Ethen desorbiert schon bei sehr niedrigen Temperaturen komplett intakt von der Oberfläche. Die drei Desorptionssignale sind nur auf ein Einschwingen der Heizrampe zurückzuführen (siehe Kap. 3.1) da auch in den HREELS-Spektren keine unterschiedlichen Spezies nach den einzelnen Desorptionssignalen zu beobachten sind. Es ergibt sich ein Desorptionsmaximum bei ca. 150 K. Die Desorptionsenergie ergibt sich nach REDHEAD [62Red1] zu 37 kJ/mol. Ein Vergleich mit der Ethen-Adsorption auf den schon in der Diplomarbeit [06Ess1] untersuchten Pt_2Sn - und Pt_3Sn -Oberflächenlegierungen zeigt, dass die Adsorption auf den Pt_xCe -

Legierungsphasen noch schwächer ist. Für die Pt_3Sn -Oberflächenlegierung wurde eine Desorptionsenergie von 59 kJ/mol bestimmt, wohingegen auf den Pt_2Sn -Oberflächen eine Desorptionsenergie von 42-47 kJ/mol bestimmt wurde [06Ess1], [07Ess1]. Hier führte ebenfalls ein höherer Zinnanteil zu einer niedrigeren Desorptionstemperatur und zu einer schwächeren Substrat-Molekülinteraktion. Der höhere Sn-Anteil der Legierungen führt zu einer stärkeren d-Band-Verschiebung weg von der Fermikante aufgrund der Hybridisierung des Sn mit dem Pt-d-Band. Für die Pt_xCe -Legierungsphasen deutet dies also auf eine noch stärkere d-Bandverschiebung und eine noch geringere Elektronendichte an der Fermikante hin. Somit sind die Pt_xCe -Legierungsphasen noch unreaktiver im Vergleich zu den Pt_xSn -Legierungsphasen. Ebenso wie in Abbildung 5.2.0.2 dargestellt, desorbieren Benzol und Acrolein auch intakt von den Pt_xCe -Legierungsphasen. In den TDS-Spektren für die verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen sind jeweils zwei Desorptionssignale bei ca. 150 K und im Bereich von 230 K - 250 K charakteristisch. Die Signale bei den niedrigen Temperaturen sind auf eine Desorption aus der nur physisorbierten Multilage zurückzuführen, die Signale bei 230 K bis 250 K auf eine Desorption der Monolage. Im Benzol-TDS-Spektrum wird die Multilagendesorption bei 150 K beobachtet und die Monolagendesorption bei 250 K. Nach REDHEAD ergeben sich hier Desorptionsenergien von 37,5 kJ/mol für die Multilage sowie 60,4 kJ/mol für die Monolage an Benzol. Für die Acrolein-Desorption ergeben sich für die Multilage, die bei 145 K desorbiert, Desorptionsenergien von 36 kJ/mol sowie 58,4 kJ/mol für die Desorption von Acrolein aus der Monolage. Somit ist die Monolage der beiden Moleküle auf den Pt_xCe -Legierungsoberflächen nur um 20 kJ/mol stärker als die Multilagen adsorbiert, was ebenso die schwache Molekül-Substratwechselwirkung anzeigt. Sowohl Ethen, Acrolein und Benzol desorbieren schon bei so niedrigen Temperaturen von den Legierungsoberflächen, als dass auf den Oberflächen eine Zersetzung stattfinden kann. Die Zersetzung von Ethen findet auf der Pt(111)-Oberfläche bei ca. 280 K statt. Ethen desorbiert von den Legierungsoberflächen schon bei ca. 150 K. Benzol zersetzt sich auf der Pt(111)-Oberfläche erst bei Temperaturen von ca. 500 K. Eine Desorption von den Legierungsoberflächen findet schon bei 250 K statt. Im Falle des Acroleins findet auf der Pt(111)-Oberfläche die Zersetzung bei ca. 280 K statt, wohingegen auf den Pt_xCe -Legierungsoberflächen schon eine Desorption bei 250 K stattfindet. Um auszuschließen, dass eine Zersetzung der Moleküle auf den Legierungsoberflächen nur nicht stattfinden kann, weil diese bei den entsprechenden Zersetzungstemperaturen schon von der Oberfläche desorbiert sind, sind ebenfalls Adsorptionsexperimente bei den verschiedenen höheren Temperaturen bis zu 1000 K durchgeführt worden. Ebenso wird hier keine Zersetzung der verschiedenen Moleküle beobachtet. Dies zeigt, dass die Zersetzung aus elektronischen Gründen aufgrund der Verschiebung des Pt-d-Bandes bei den Pt_xCe -Legierungsphasen unterdrückt ist. Trotz der unterdrückten Reaktivität werden, wie im Folgenden für die einzelnen Moleküle beschrieben, Adsorptionsmoden beobachtet, die der Adsorption auf der reinen Pt(111)-Oberfläche sehr ähnlich sind. Oft treten aber doch kleinere Unterschiede bei der Adsorption auf den verschiedenen Legierungsphasen auf, wie es im Folgenden für die einzelnen Moleküle beschrieben wird. In Kapitel 5.2.1 wird die Adsorption von CO an den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen dargestellt, in Kapitel 5.2.2 werden die experimentellen Ergebnisse der

Ethen-Adsorption vorgestellt und dann in Kapitel 5.2.3 auf die Wechselwirkung von Benzol als charakteristischem aromatischem Molekül mit den Pt_xCe -Legierungsphasen ausgedehnt. In Kapitel 5.2.4 folgen dann die Ergebnisse der Untersuchungen der Acrolein-Adsorption, bevor dann in Kapitel 5.2.5 einmal als Beispiel die leicht veränderte Reaktivität der (2×2) -Legierungsphasen aufgrund von Defekten und auf der Oberfläche verbleibenden Cer-Atomen kurz dargestellt wird.

5.2.1 Adsorption von CO

Generell sind Untersuchungen zur Adsorption von Molekülen auf den verschiedenen geordneten Pt_xCe -Legierungsphasen sehr rar. Es ist nur eine Untersuchung zur CO-Adsorption auf der (2×2) -Legierungsphase des Pt_xCe -Legierungssystems durch VERMANG mittels LEED, XPS und TDS bekannt [06Ver1]. Weitere Untersuchungen von komplizierten organischen Molekülen sind bis jetzt an diesen Pt_xCe -Legierungsphasen nicht durchgeführt worden. VERMANG's TDS-Daten der von ihm als (2×2) -Legierungsphase bezeichneten Pt_xCe -Phase stehen in Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der CO-Desorption von den $Pt_xCe(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphasen. Die von VERMANG veröffentlichten CO TDS-Daten können nur mit einer Legierungsphase erklärt werden, bei der sowohl die rotierte als auch eine unrotierte Legierungsphase auf der Oberfläche vorhanden ist. Obwohl im LEED wohl die (2×2) -Struktur zu beobachten war, sind wohl bei Vermangs Untersuchungen auch sehr kleine Anteile an der $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Phase auf der Oberfläche vorhanden, die mittels LEED nicht beobachtet werden konnten. Aus den XPS-Daten schließt VERMANG aufgrund eines zusätzlich in den XPS-Spektren auftretenden Signals, dass CO analog zur Pt(111)-Oberfläche sowohl in Top- als auch in Brückenplätzen auf den Pt-Kagoménetzen adsorbiert. Dieses zusätzliche XPS-Signal, welches zur Zuweisung der brückengebundenen CO-Spezies führt, ist in VERMANG's Messungen sehr schwach ausgeprägt. Mit den in dieser Arbeit durchgeführten HREELS-Messungen lässt sich, wie später dargestellt, zeigen, dass CO auf den Legierungen nur in Top-Positionen adsorbiert. Es werden aber auch sehr kleine Mengen an auf Brückenplätzen und Stufenkanten adsorbiertem CO beobachtet, das aber nur auf Adsorption des CO an Restflächen von verbleibenden Pt(111)-Oberflächen zurückzuführen ist. VERMANG beobachtet im LEED in Abhängigkeit der Temperatur eine $c(4 \times 2)$ -Struktur, wie sie auch für die reine Pt(111)-Oberfläche charakteristisch ist. In dieser Arbeit sind keine LEED-Untersuchungen zur CO-Adsorption an den Pt_xCe -Legierungsphasen durchgeführt worden. Es ist aber typisch, wie sich auch bei den in der Arbeitsgruppe durchgeführten Messungen der CO-Adsorption an Pt_3Ti -Legierungen gezeigt hat, dass, wenn bei binären Pt-Legierungen auf der Oberfläche ein $Pt(2 \times 2)$ -Fehlstellennetz vorhanden ist, sich ebenfalls die für die reine hexagonale

Pt(111)-Oberfläche typische $c(4 \times 2)$ -Struktur bildet [09Moa1]. Die Adsorption von CO auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen ist in dieser Arbeit mittels TDS- und HREELS-Messungen durchgeführt worden, wie sie im Folgenden beschrieben werden. Die CO-TDS-Daten zeigen die geringe Reaktivität der Pt_xCe -Legierungsphasen und doch charakteristische kleine Unterschiede in Abhängigkeit der zugrundeliegenden Pt_xCe -Legierungsphase. Die HREELS-Messungen zeigen, dass CO auf platinartigen Plätzen in Top-Position adsorbiert ist. Somit wird resultierend aus den Messungen eine Adsorption des CO nur in Top-Positionen des Pt-Kagoménetzes der Pt_xCe -Legierungsphasen vorgeschlagen.

In Abbildung 5.2.1.1 sind in Abhängigkeit der eingangs aufgedampften Cermenge, also der zugrundeliegenden Pt_xCe -Legierungsphase, die verschiedenen CO-Desorptionsspektren der Sättigungsbedeckung an CO im Vergleich mit dem CO-Desorptionssignal von der reinen Pt(111)-Oberfläche dargestellt.

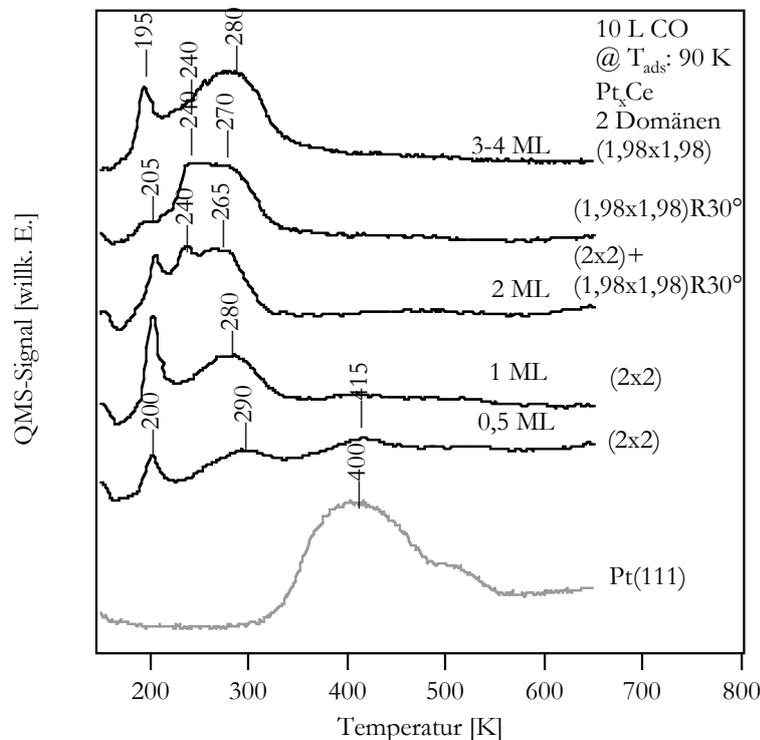


Abbildung 5.2.1.1: CO-TDS-Spektren der Sättigungsbedeckung an CO von den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche.

Im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche, wo die CO-Desorption bei 400 K auftritt, wird die CO-Desorption bei den verschiedenen Legierungsphasen im Bereich von 200 - 290 K beobachtet. In Abhängigkeit der jeweiligen Legierung sind die verschiedenen CO-Desorptionsspektren sehr ähnlich. Es gibt aber kleine Unterschiede. Für kleine Cer Eingangsbedeckungen unterhalb von einer Monolage ist in den CO TDS-Spektren noch ein deutliches CO-Desorptionssignal bei ca. 400 K zu sehen. Dieses Signal zeigt, dass noch nicht die ganze Oberfläche mit der Pt_xCe -Legierungsphase bedeckt ist, obwohl schon im LEED die

(2x2)-Struktur zu sehen ist. Ab einer Cerbedeckung von 1 Monolage ist im Bereich von 400 K nur noch ein sehr geringes CO-Desorptionssignal zu beobachten, welches auf einzelne auf der Oberfläche verbleibende Pt-Restflächen oder Stufenkanten zurückzuführen ist. Bei den verschiedenen Legierungsphasen treten zusätzlich zu den dominierenden CO-Desorptionssignalen bei ca. 280 K weitere CO-Desorptionssignale, die im Spektrum einen sehr schmalen Habitus haben, auf. Anhand dieser Signale können rotierte und unrotierte Legierungsphasen unterschieden werden. Für die (2x2)-Phase tritt ein zusätzliches Signal bei 200 K auf. Wenn rotierte und unrotierte Legierungsphasen nebeneinander vorliegen, treten zwei Signale bei 200 K und 240 K zusätzlich zu dem dominierenden Signal bei ca. 280 K auf. Das Signal bei 240 K ist auf ein CO-Desorptionssignal von den um 30° rotierten Legierungsphasen zurückzuführen. Bei der (1,98x1,98)R30°-Legierungsphase tritt in der Niedertemperaturschulter des Signals bei ca. 280 K, hier bei 265 K, prinzipiell nur ein CO-Desorptionssignal bei 240 K auf. Es ist aber trotzdem noch ein CO-Desorptionssignal bei 200 K zu beobachten, welches aber sehr schwach ausgeprägt ist. Dies wird darauf zurückgeführt, dass, obwohl im LEED nur die (1,98x1,98)R30°-Struktur beobachtet wird, noch sehr kleine Anteile an der nicht rotierten (2x2)-Struktur auf der Oberfläche vorhanden sind, die das CO-Desorptionssignal bei 200 K bedingen. So hängen diese zusätzlichen zu den die CO-TDS-Spektren dominierenden Signalen bei ca. 280 K von der Rotation des Oberflächenkagoménetzes der verschiedenen Legierungsphasen ab. Die Fläche dieser Signale ist im Vergleich zur Fläche der dominierenden Signale bei ca. 280 K sehr klein. Dies zeigt, dass bei diesen Temperaturen von 200 K oder 240 K nur eine sehr kleine CO Menge desorbiert, wohingegen bei ca. 280 K die größte Menge des CO von den Legierungsoberflächen desorbiert. Somit werden diese Signale bei niedrigen Temperaturen nur auf Umordnungseffekte des CO auf den Legierungsoberflächen zurückgeführt (VERMAGS Untersuchungen zeigen hier einen Übergang von einer diffusen c(4x2)- zu einer geordneten c(4x2)-Struktur [06Ver1]), wohingegen das Signal bei ca. 280 K die Desorption des CO aus thermodynamischen Gründen anzeigt. Bei in Abhängigkeit der Pt_xCe-Legierungsphase 200 K oder 240 K findet auf der Oberfläche eine Umorientierung des CO auf Top-Plätzen statt. Während dieser Umorientierung desorbiert ein Teil des CO. Diese Umordnung wurde im LEED von VERMANG bereits beschrieben [06Ver1]. Unterhalb von 200 K wird im Allgemeinen eine diffuse c(4x2)-Struktur beobachtet, wohingegen oberhalb dieser Temperatur eine geordnete c(4x2)-Struktur beobachtet wird. Anhand der später beschriebenen HREELS-Messungen kann diese Umordnung aber nicht beobachtet werden, denn die Energien der beobachteten CO-Verlustsignale ändern sich beim Erhitzen auf die unterschiedlichen Temperaturen nicht. Dass bei dieser Umordnung diese zusätzlichen Signale im TDS-Spektrum bei niedrigeren Temperaturen auftreten, zeigt, dass zwischen den auf den Legierungen adsorbierten CO-Molekülen eine repulsive Wechselwirkung herrscht. Während der Umordnung findet aufgrund dieser eine partielle Desorption bei niedrigeren Temperaturen statt. Die Umordnung scheint abhängig von den unterschiedlichen Rotationsdomänen der terminierenden Pt-Kagoménetze bei unterschiedlichen Temperaturen stattzufinden. Auf den unrotierten Legierungsphasen scheint die Umordnung schon früher als auf den rotierten stattzufinden, weshalb auch die verschiedenen Desorptionssignale in Abhängigkeit der Legierungsphasen bei 200 K oder 240 K beobachtet werden. Im dargestellten CO-Desorptionsspektrum der 2 Domänen (1,98x1,98)-Struktur, bei Eingangs-Cerbedeckungen von

3-4 Monolagen, ist das Signal bei 240 K nur sehr schlecht aufgelöst. Dies liegt daran, dass im LEED die nicht rotierte Struktur bei den durchgeführten Untersuchungen dominierte, wohingegen die rotierte Struktur nur schwach intensive LEED-Reflexe zeigte, was auf einen kleinen Anteil dieser Struktur auf der Oberfläche hindeutet. So zeigen die CO-TDS-Messungen bei den verschiedenen Legierungsphasen, dass die CO-Desorption prinzipiell auf den verschiedenen Legierungsphasen bei ca. 280 K stattfindet. Für diese dominierenden CO-Desorptionssignale kann kein systematischer Zusammenhang zwischen Cermenge, Legierungsphase und Desorptionstemperatur gefunden werden. In Abhängigkeit der Legierungsphase wird diese bei 290 K (2x2), (0,5 ML Ce), 280 K (2x2), 265 K (2x2)+(1,98x,98)R30°, 270 K (1,98x1,98)R30° und 280 K (2 Domänen (1,98x1,98)) beobachtet, wie in Abbildung 5.2.1.1 dargestellt. Insgesamt zeigt das aber im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche die geringe Molekül-Substratwechselwirkung.

Für die verschiedenen Legierungsphasen werden in Abhängigkeit der CO-Dosis dieselben charakteristischen Eigenschaften beobachtet. Auch die Sättigungsdosis ist bei allen Pt_xCe-Legierungsphasen identisch. Somit sind in Abbildung 5.2.1.2 nur zwei charakteristische CO-TDS-Serien in Abhängigkeit der CO-Dosis dargestellt, weil diese für alle anderen Legierungsphasen, auf denen ebenfalls jeweils die Dosis Abhängigkeit untersucht wurde, prinzipiell gleich ist. In Abbildung 5.2.1.2a ist das dosisabhängige CO-TDS-Spektrum der (2x2)+(1,98x,98)R30°-Legierungsphase als charakteristisches Spektrum für alle Pt_xCe-Legierungsphasen dargestellt. In Abbildung 5.2.1.2b ist ebenso eine für die nicht geschlossene Legierungsphase mit (2x2)-Struktur, die aufgrund der geringen eingangs aufgedampften Cermenge von nur 0,5 Monolagen noch restliche freie Pt(111)-Inseln zeigt, typische CO-TDS-Serie dargestellt. Aus diesem Spektrum können Aussagen über den Haftkoeffizient des CO auf den verschiedenen Legierungsphasen im Verhältnis zur Pt(111)-Oberfläche erhalten werden.

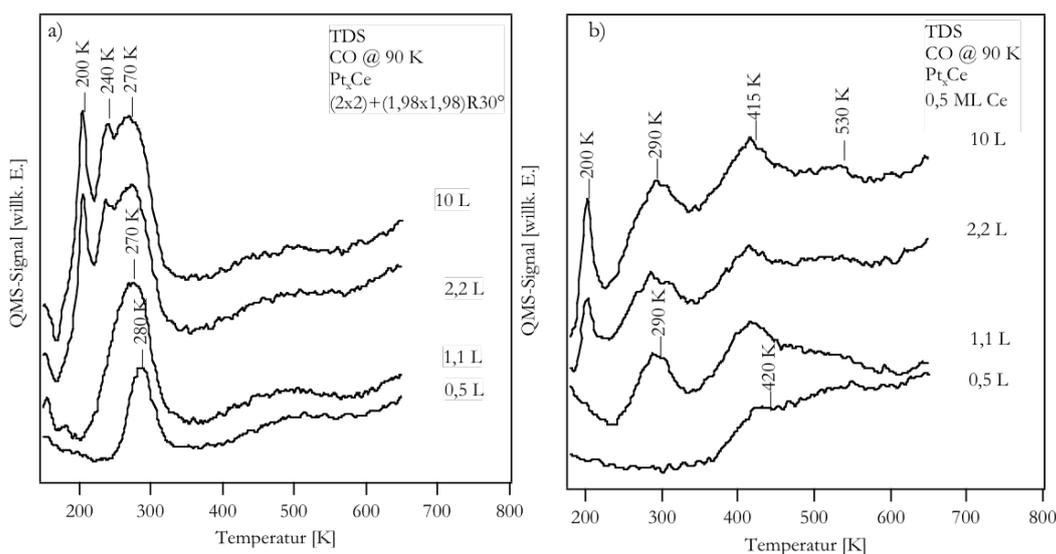


Abbildung 5.2.1.2: CO-bedeckungsabhängige TDS-Spektren der (2x2)+(1,98x1,98)R30° Pt_xCe-Legierungsphasen (links) sowie für Pt_xCe-Legierungsphasen mit eingangs aufgedampfter Cermenge im Submonolagenbereich.

Für kleine CO-Dosen von 0,5 L und 1,1 L wird bei der $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierung nur ein CO-Desorptionssignal bei 280 K beobachtet, welches sich aufgrund von repulsiven CO-CO-Wechselwirkungen nach 270 K bei 1,1 L CO-Dosis verschiebt. Ab einer CO-Dosis von 2,2 L werden dann erst die zusätzlichen Signale bei niedrigeren Temperaturen bei 200 K und 240 K beobachtet. Beide Signale treten gleichzeitig auf, was ebenso ein Indiz dafür sein kann, dass diese Signale jeweils von einer unterschiedlichen Rotationsdomäne der Pt-Kagoménetze stammen, die mit gleicher Haftwahrscheinlichkeit an CO mit jeweils gleicher CO-Bedeckung belegt werden. (Aufgrund des unterschiedlichen Bandüberlapps der unrotierten und rotierten Legierungsphase mit der Pt(111)-Unterlage wäre eine unterschiedliche Molekül-Substrat-Wechselwirkung vorstellbar.) Es ist aber auch möglich und eher wahrscheinlich, da solche Effekte bei den anderen in dieser Arbeit untersuchten Molekülen nicht beobachtet werden, dass das zusätzliche Desorptionssignal durch Domänengrenzen zwischen den beiden rotierten Legierungsstrukturen entsteht. Diese Signale bei den niedrigeren Temperaturen zeigen ebenfalls die repulsiven Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander an und sind, wie bereits beschrieben, bei Vergleich mit den LEED-Messungen von VERMANG auf eine Umordnung des CO auf der Legierungsoberfläche zurückzuführen [06Ver1]. Es wird hierbei vorgeschlagen, dass diese Umordnung von einer dichter gepackten CO-Phase, die nur sehr schwach adsorbiert ist, zu einer weniger dicht gepackten CO-Phase, die fester adsorbiert ist, vonstatten geht. Durch die CO-Desorption bei 200 K oder 240 K ist dann das restliche CO stärker an der Legierungsoberfläche adsorbiert, so dass dieses erst vollständig bei ca. 280 K desorbiert. Die Abhängigkeit der CO-Desorptionssignale von der CO-Dosis bei den nicht komplett geschlossenen Pt_xCe -Legierungsphasen, wie es für eine Eingangsbedeckung von 0,5 Monolagen an Cer in Abbildung 5.2.1.2 dargestellt ist, zeigt, dass die Haftwahrscheinlichkeit von CO auf der reinen Pt(111)-Oberfläche höher ist. Für kleine CO-Dosen tritt nur ein für die CO-Desorption von den freien Pt(111) Inseln und durch die Legierungsbildung entstehenden Stufenkanten charakteristisches CO-Desorptionssignal bei ca. 420 und 530 K auf. Das zeigt, dass CO nur auf den verbleibenden Pt-Restflächen adsorbiert und nicht auf den Pt_xCe -Legierungsbereichen. Somit diffundiert CO nicht über die Oberfläche und wird ebenfalls auf den Pt_xCe -Legierungsphasen adsorbiert, sondern ist fest adsorbiert auf den Pt-Inseln auf der Oberfläche. Dies zeigt auch den höheren Adsorptionskoeffizienten der Pt-Regionen im Vergleich zu den Pt_xCe -Legierungsphasen an. Bei einer Dosis von 1,1 L an CO wird nun auch die CO-Desorption von den Pt_xCe -Legierungsoberflächenregionen beobachtet, die bei 290 K zu sehen ist. Nachdem die Pt-Restflächen mit CO gesättigt sind, tritt nun auch eine Adsorption an den Pt_xCe -Legierungsphasen auf, wie die TDS-Spektren zeigen. Bei noch höheren CO-Dosen von 2,2 L tritt auch das für die (2×2) -Legierungsphase charakteristische zusätzliche CO-Desorptionssignal bei 200 K auf. Nach Adsorption von 10 L CO verändert sich das CO-Desorptionsspektrum nicht mehr stark, so dass analog der Pt(111)-Oberfläche davon ausgegangen werden kann, dass die Sättigungsbedeckung auch bei ca. 2,5 L an CO erreicht ist. So zeigt sich, dass trotz des niedrigeren Haftkoeffizienten die Sättigungsbedeckung der Legierungen mit CO bei derselben Dosis wie auf der Pt(111)-Oberfläche erreicht wird. Dies zeigt im Umkehrschluss, dass auf den Pt_xCe -Legierungsphasen nicht so viel CO adsorbiert werden kann wie auf den reinen Pt(111)-Oberflächen. Dies kann auch anhand eines Vergleichs der Fläche der CO-Desorptionssignale der reinen Pt(111)-Oberfläche mit den verschiedenen

Legierungsphasen gezeigt werden. Wie in Abbildung 5.2.1.1 zu sehen, ist die Fläche des CO-Desorptionssignals auf der reinen Pt(111)-Oberfläche größer als die der CO-Desorptionssignale von den Pt_xCe -Legierungsphasen. Aufgrund der geometrischen Struktur der Pt-Kagoménetze der Pt_xCe -Legierungsphasen ist es auch nicht verwunderlich, dass weniger CO als an der reinen Pt(111)-Oberfläche adsorbieren kann, da ja $\frac{1}{4}$ der Platinatome bei diesen Netzen auf der Oberfläche fehlen.

Nachdem nun gezeigt wurde, dass die CO-Desorption prinzipiell auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen gleich verläuft, werden nun im nächsten Teil die HREELS-Messungen der CO-Adsorption an den verschiedenen Legierungsoberflächen dargestellt. Mittels dieser Messungen können die Adsorptionsplätze des CO und die Pt-Terminierung der Legierungsoberfläche eindeutig geklärt werden. Im Gegensatz zur reinen Pt(111)-Oberfläche, wo für die Sättigungsbedeckung an CO eine Adsorption in Brücken- und Top-Positionen beobachtet wird, wird für die Pt_xCe -Legierungsphasen nur CO-Adsorption in Top-Positionen auf den Pt-Kagoménetzen der Legierungsoberflächen beobachtet. Ein Übersichtsspektrum für die Sättigungsbedeckung an CO in Abhängigkeit der verschiedenen Legierungsoberflächen im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche ist in Abbildung 5.2.1.3 dargestellt.

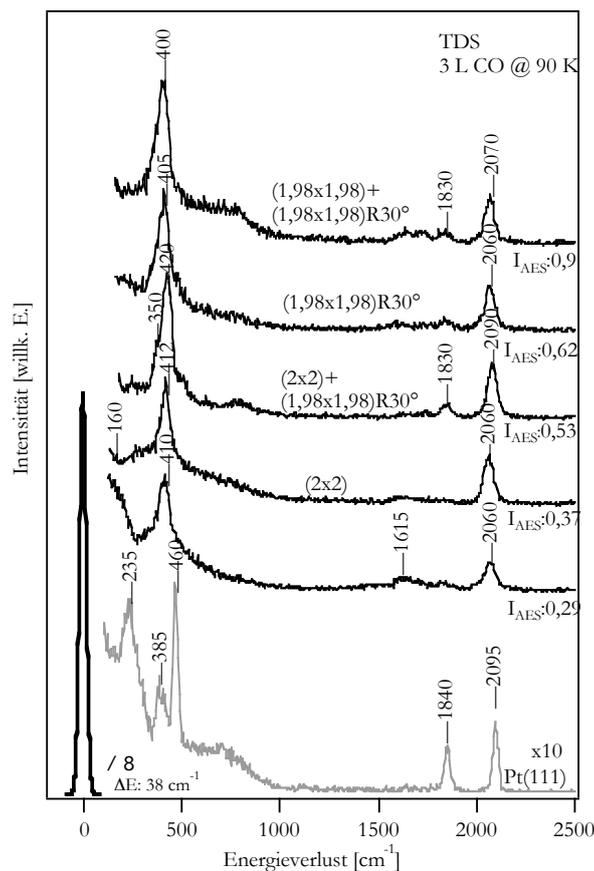


Abbildung 5.2.1.3: HREELS-Spektren der Sättigungsbedeckung an CO auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche.

Wie bereits in Kapitel 5.1.1 beschrieben, resultieren die beobachteten Verlustsignale der Sättigungsbedeckung an CO von in Brücken- und in Top-Positionen adsorbiertem CO. Die Signale bei 460 cm^{-1} und 2095 cm^{-1} sind auf die Pt-C- beziehungsweise die C-O-Schwingung der in Top-Positionen adsorbierten Spezies zurückzuführen, wohingegen die Signale bei 385 cm^{-1} und 1840 cm^{-1} auf die Pt-C- beziehungsweise C-O-Schwingung des in Brückenplätzen adsorbierten CO auf der Pt(111)-Oberfläche zurückzuführen sind. Das Signal bei 235 cm^{-1} ist auf das Pt(111)-Oberflächenphonon zurückzuführen. Bei Vergleich der Sättigungsbedeckung an CO auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen werden hier im Allgemeinen auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen nur zwei Verlustsignale beobachtet. Im niederenergetischen Bereich wird ein Signal bei ca. 400 cm^{-1} bis 420 cm^{-1} in Abhängigkeit der zugrunde liegenden Legierungsphase festgestellt sowie im höherenergetischen Bereich ein Signal bei 290 cm^{-1} bis 2060 cm^{-1} . Erstere Signale sind ebenfalls auf Oberflächen-C- und letztere Signale auf die C-O-Schwingung zurückzuführen. Beim Vergleich des Signals der CO-Streckschwingung bei ca. 2090 cm^{-1} bis 2060 cm^{-1} werden diese Signale einer CO-Spezies, die in Top-Positionen auf dem Pt-Kagoménetz adsorbiert ist, zugeschrieben. Für in Top-Positionen adsorbiertes CO ist bei Vergleich zur CO-Adsorption auf verschiedenen Metallen ein C-O-Schwingungsmodus bei Energien von 2060 cm^{-1} - 2100 cm^{-1} charakteristisch [X82Iba1]. Auf der Pt(111)-Oberfläche beträgt die Energie der C-O-Streckschwingung 2095 cm^{-1} . Weil die Energie der beobachteten Verlustsignale der C-O-Streckschwingung auf den Pt_xCe -Legierungen im Bereich der Schwingungsenergie der in Top-Positionen adsorbierten CO-Spezies bei 2095 cm^{-1} liegt, wird davon ausgegangen, dass das CO auf den Pt_xCe -Legierungsphasen auf den Top-Positionen des Pt-Kagoménetzes adsorbiert ist. Das Signal der Pt-C-Schwingung der in Top-Positionen adsorbierten Spezies auf den Pt_xCe -Legierungsphasen wird bei Energien von 420 cm^{-1} - 400 cm^{-1} beobachtet. Ein Vergleich mit den Pt-C-Schwingungsenergien auf der Pt(111)-Oberfläche zeigt, dass die Energie dieses Signals zwischen den Pt-C-Schwingungsenergien der in Brücken- und Top-Positionen adsorbierten CO-Spezies bei 385 cm^{-1} und 460 cm^{-1} liegt. Die Energie der Pt-C-Schwingung zeigt die Stärke der Oberflächen-Molekülwechselwirkung an. Somit zeigt sich, dass die Wechselwirkung zwischen den Legierungsoberflächen und den in Top-Position adsorbierten CO-Spezies auf den Legierungsphasen schwächer als auf der Pt(111)-Oberfläche ist. Das Pt-C-Schwingungssignal wird auf der Pt(111)-Oberfläche bei 460 cm^{-1} beobachtet, wohingegen es auf den Pt_xCe -Legierungsphasen bei um ca. 50 cm^{-1} niedrigeren Wellenzahlen beobachtet wird. Ebenso zeigt dies, wie auch schon die CO-TDS-Daten gezeigt haben, eine im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche schwächere Bindung an die Legierungsoberfläche. Ebenso wird aber auch eine niedrigere Schwingungsenergie des C-O-Streckschwingungssignals auf den Pt_xCe -Legierungsphasen beobachtet. Während auf der Pt(111)-Oberfläche die C-O-Schwingung von in Top-Positionen adsorbierten Molekülen bei 2095 cm^{-1} beobachtet wird, ist auf den Legierungsphasen dieses Signal um ca. 30 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben. Somit gibt es scheinbar auf den Pt_xCe -Legierungsphasen auch eine bessere π -Rückbindung, welches hingegen für eine stärkere Bindung spricht. Zusammenfassend deuten diese CO-HREELS-Daten auf eine schlechtere weil schwächere σ -Hinbindung, also einen schlechteren Elektronenübertrag vom CO-Molekül auf die Oberfläche hin, aber eine bessere π -Rückbindung, also einen besseren Elektronenübertrag von der Legierungsoberfläche zum CO-Molekül hin. Trotzdem kann die im Ganzen schwächere

Molekül-Substratwechselwirkung auf den Pt_xCe-Legierungsphasen aufgrund der d-Band-Verschiebung weg von der Fermikante gut verstanden werden. So hat es sich auch bei der Adsorption von CO auf Pt-Cu Legierungsphasen [00Pe11] gezeigt, das CO schwächer gebunden ist, aber trotzdem eine Verschiebung der C-O-Schwingung (bessere π -Rückbindung) beobachtet wird. Es wird bei dieser Verschiebung der C-O-Schwingung zu niedrigeren Energien deshalb davon ausgegangen, dass dieser Effekt eher auf einen „Wandeffekt“ zurückzuführen ist und nicht auf eine bessere π -Rückbindung. Wenn das CO-Molekül dichter an die Oberfläche gebunden ist, tritt ebenso eine Verschiebung der C-O-Schwingung zu höheren Energien ein. Es kann sogar vorkommen, dass die Energie oberhalb der für das freie CO-Molekül charakteristischen C-O-Schwingungsenergie liegt. Somit wird davon ausgegangen, da auf den Legierungen eine bessere π -Rückbindung auch aufgrund der Daten der Experimente der Ethen- und Benzoladsorption ausgeschlossen wird, dass die Verschiebung der Wellenzahl zu niedrigeren Werten nur auf einen Wandeffekt zurückzuführen ist. Auf der Pt(111)-Oberfläche ist das CO-Molekül wohl dichter an die Oberfläche gebunden, so dass trotz besserer π -Rückbindung auf der Pt(111)-Oberfläche die Energie der C-O-Schwingung bei höheren Energien als auf den Pt_xCe-Legierungsphasen beobachtet wird (2095 cm⁻¹ zu ca. 2060 cm⁻¹). Auf den Pt_xCe-Legierungsphasen ist das CO-Molekül wohl nicht so eng an die Oberfläche gebunden, was dann zur niedrigeren C-O-Schwingungsenergie führt trotz der im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche schlechteren π -Rückbindung. So zeigen die schwingungsspektroskopischen Messungen der CO-Adsorption auf den verschiedenen Legierungsoberflächen, dass CO auf Pt-artigen Adsorptionsplätzen on Top adsorbiert wird. Deshalb wird eine Adsorption des CO auf Top-Plätzen des Pt-Kagoménetzes der Pt_xCe-Legierungen vorgeschlagen. Des Weiteren zeigen diese Daten, dass die Molekül-Substratwechselwirkung im Verhältnis zur reinen Pt(111)-Oberfläche schwächer ist, wie es auch schon die TDS-Daten zeigen. Dies wird der Hybridisierung des Cers mit dem Pt-d-Band zugeschrieben. Für die CO-Adsorption auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen werden prinzipiell die beiden auf die Pt-C und C-O-Schwingung zurückzuführenden Verlustsignale im selben Energiebereich wie auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet. Die beobachteten, leicht unterschiedlichen Verlustenergien zeigen in Abhängigkeit der Legierungsphasen keinerlei Systematik. So werden in Abhängigkeit der zugrundeliegenden Pt_xCe-Legierungsphasen die Pt-C Signale bei 410 cm⁻¹ ((2x2), 0,5 ML Cer), 412 cm⁻¹ ((2x2), 1 ML Ce, I_{AES}: 0,37), 420 cm⁻¹ ((2x2)+(1,98x1,98)R30°), 405 cm⁻¹ ((1,98x1,98)R30°) und 400 cm⁻¹ ((2 Domänen (1,98x1,98)) sowie die auf die C-O-Schwingung zurückzuführenden Signale bei 2060 cm⁻¹ ((2x2), 0,5 ML Cer), 2060 cm⁻¹ ((2x2), 1 ML Ce, I_{AES}: 0,37), 2090 cm⁻¹ ((2x2)+(1,98x1,98)R30°), 2060 cm⁻¹ ((1,98x1,98)R30°) und 2070 cm⁻¹ ((2 Domänen (1,98x1,98)) gefunden. Diese verschiedenen Verlustenergien können nicht mit unterschiedlichen Legierungsstrukturen in Verbindung gebracht werden. Zusätzlich zu diesen dominierenden Signalen der in Top-Positionen auf den Pt-Kagoménetzen adsorbierten CO-Spezies werden noch weitere Signale in Abhängigkeit der zugrundeliegenden Legierungsphasen bei 1615 cm⁻¹ und 1830 cm⁻¹ festgestellt. Diese Verlustsignale sind nach Vergleich mit vorhandener Literatur auf an Pt-Stufenkanten (1615 cm⁻¹) sowie in Brückenpositionen adsorbiertes CO auf verbleibenden reinen Pt-Restflächen zurückzuführen. Im Gegensatz zu VERMANG's Deutung von ebenfalls bei den Pt_xCe-Legierungsphasen in bedeutender Menge auf der Oberfläche in

Brückenpositionen adsorbierten CO-Spezies, kann man bei Vergleich mit dem HREELS-Spektrum der CO-Sättigungsbedeckung auf der Pt(111)-Oberfläche an der Intensität des Signals (1830 cm^{-1}) sehen, dass auf der Pt_xCe -Legierungsoberfläche nur ein sehr geringer Anteil dieser Spezies vorhanden ist. Für niedrige Cer-Eingangsbedeckungen von 0,5 Monolagen (dargestellt für I_{AES} : 0,29) bis zu einer Monolage, wie es in den HREELS-Spektren der (2×2) -Struktur zu sehen ist, treten auf den Legierungsoberflächen, wenn sie noch nicht komplett geschlossen sind, große Mengen an Stufenkanten auf, die durch die C-O-Verlustsignale bei 1615 cm^{-1} angezeigt werden. Diese starke Aufrauung durch die Legierungsbildung ist ebenso schon in Kapitel 4.2 ausführlich beschrieben worden. Für die verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen sind in dieser Arbeit sowohl dosisabhängige als auch temperaturabhängige HREELS-Messungen durchgeführt worden. Mit steigender CO-Dosis ist im HREELS-Spektrum keine charakteristische Änderung der Energien der verschiedenen Verlustsignale zu beobachten, die auf einen zweiten Adsorptionsmodus schließen lassen. Deshalb ist die Abhängigkeit der CO-Schwingungsenergien mit steigender CO-Dosis für die verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen hier nicht explizit dargestellt. Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption ist in Abbildung 5.2.1.4 eine charakteristische HREELS-Serie der Sättigungsbedeckung an CO auf der Pt_xCe -Legierungsphase mit $(1,98 \times 1,98)\text{R}30^\circ$ -Struktur dargestellt. An den anderen Pt_xCe -Legierungsphasen sind diese Experimente ebenfalls durchgeführt worden und führen prinzipiell zum selben Ergebnis.

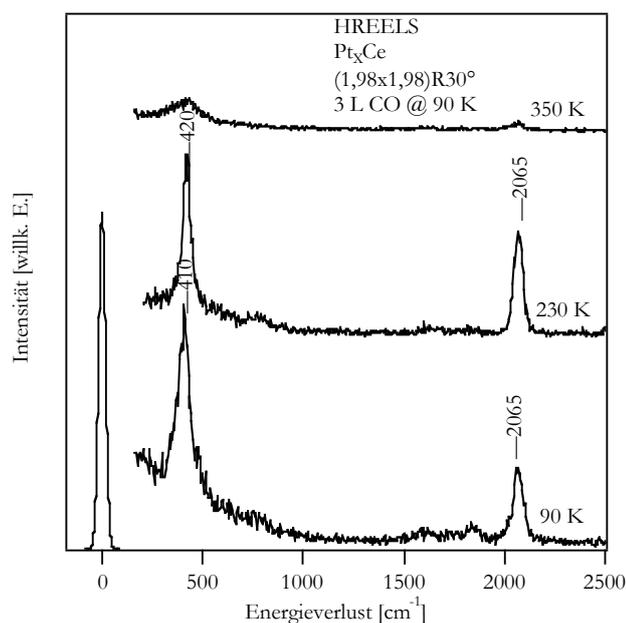


Abbildung 5.2.1.4: Temperaturabhängigkeit der HREELS-Spektren der Sättigungsbedeckung an CO auf den Pt_xCe -Legierungsphasen.

Es ist bei 90 K eine Sättigungsbedeckung an CO (3 L) auf der $(1,98 \times 1,98)\text{R}30^\circ$ -Legierungsphase adsorbiert worden. Danach wurde die Legierungsoberfläche auf die verschiedenen angegebenen Temperaturen erhitzt. Es wird in Abhängigkeit der Temperatur keine veränderte Energie der CO-Schwingungen, die auf unterschiedliche Adsorptionsgeometrien oder intermolekulare Wechselwirkungen schließen lassen, beobachtet sowohl vor dem für die Legierungsphase

typischen Desorptionssignal bei 240 K als auch nach diesem Signal unterhalb einer Temperatur von 280 K. Nach dem Hauptdesorptionssignal bei 280 K ist, wie in der Abbildung bei 350 K dargestellt, kein CO mehr auf der Oberfläche vorhanden. Die noch im Spektrum beobachteten Verlustsignale sind nur auf eine Readsorption von CO aus dem Kammerrestgas auf der Legierungsoberfläche zurückzuführen, da die Probe für die HREELS-Messungen immer auf 90 K gekühlt wurde. Somit findet, wie die Temperaturabhängigkeit der HREELS-Daten zeigt, eine intakte Desorption in Abhängigkeit der Legierungsoberfläche bei ca. 280 K statt. Bei den im TDS bei niedrigen Temperaturen beobachteten Desorptionssignalen desorbiert nur eine kleine Menge des CO im Zuge einer Umordnung, wie die LEED-Messungen von VERMANG vermuten lassen. Im HREELS kann eine Veränderung der Verlustsignale in Abhängigkeit der Temperatur nicht beobachtet werden. In Abbildung 5.2.1.5 sind schematisch zusammenfassend die bei der CO-Adsorption auf den Pt_xCe -Legierungsphasen beobachteten Prozesse im Vergleich zur CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt.

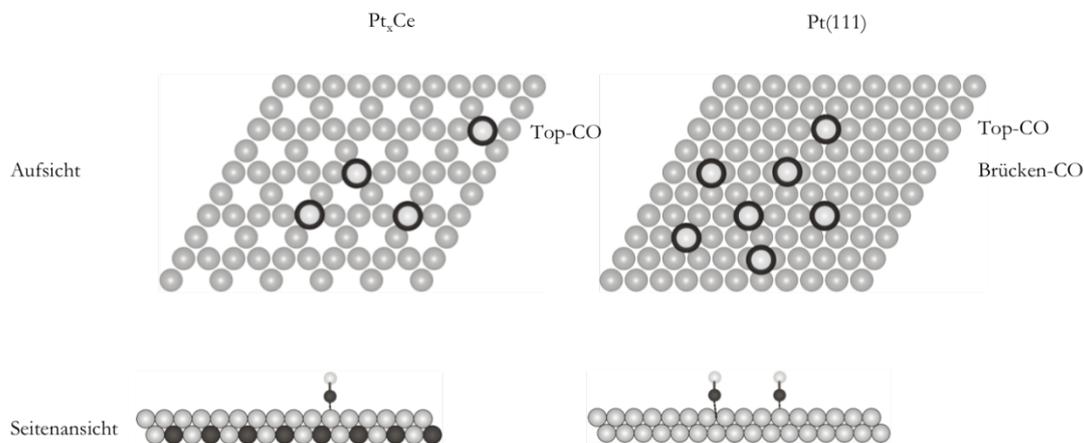


Abbildung 5.2.1.5: Schematisches Modell der CO-Adsorption auf den Pt_xCe -Legierungsoberflächen im Vergleich mit der Pt(111)-Oberfläche.

Prinzipiell zeigen die verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen bezüglich der CO-Adsorption dasselbe Verhalten und CO desorbiert schon bei um ca. 100 K niedrigeren Temperaturen als auf der Pt(111)-Oberfläche. Es werden nur kleine Unterschiede in den TDS-Spektren aufgrund von Umorientierungen der CO-Moleküle in Abhängigkeit der unrotierten und rotierten Legierungsphasen beobachtet. Dies zeigt die niedrige Reaktivität und die schwache Molekül-Substratwechselwirkung der Legierungen an. Im Gegensatz zu Pt(111)-Oberfläche, wo CO in Top- und in Brückenpositionen bei Sättigungsbedeckung adsorbiert, wird auf den Legierungsphasen nur eine Adsorption des CO in Top-Positionen auf den Pt-Kagoménetzen beobachtet. Eine Adsorption in Brückenplätzen scheint aus elektronischen Gründen nicht stabil, denn diese Brückenplätze wären auf den Pt-Kagoménetzen aus geometrischer Sicht ebenso verfügbar. Wie die TDS-Daten zeigen, haben die Pt_xCe -Legierungsphasen einen niedrigeren Haftkoeffizient als die reine Pt(111)-Oberfläche, CO adsorbiert also schlechter. Die Sättigungsbedeckung ist trotzdem analog zur Pt(111)-Oberfläche schon bei ca. 2,5 L an CO erreicht. Wie auch die TDS-Spektren zeigen, scheint nur eine geringere Menge an CO im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche bei Sättigungsbedeckung auf den Legierungen adsorbieren zu

können. Aufgrund der Geometrie des Pt(2x2)-Fehlstellennetzes gibt es auch nicht so viel Platz auf der Oberfläche wie auf der Pt(111)-Oberfläche. Selbst wenn CO-Moleküle auf der Pt(111)-Oberfläche nur in Top-Positionen adsorbieren könnten, wären auf dem Pt-Kagoménetz nur weniger Top-Positionen verfügbar, weil im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche $\frac{1}{4}$ der Pt-Atome fehlt. Somit ist es nicht verwunderlich, dass nur weniger CO bei Sättigungsbedeckung auf der Pt_xCe-Legierungsoberfläche adsorbieren kann. Trotz dieser erniedrigten Reaktivität und der nur schwachen Molekül-Substratwechselwirkung, zeigen sich doch platinartige Eigenschaften, wie die HREELS-Daten der C-O-Schwingung zeigen, die eine Pt-Terminierung der verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen zeigen.

Mit diesen Adsorptionsuntersuchungen kann die Reaktivität der Pt_xCe-Oberfläche sowie die der vorhandenen Adsorptionsplätze gut charakterisiert werden. Auch bei der Adsorption der weiteren Moleküle, Ethen, Benzol sowie Acrolein zeigen diese Pt_xCe-Legierungsoberflächen prinzipiell alle dieselbe Reaktivität. Auf der Pt-artigen Oberfläche (Pt(2x2)-Fehlstellennetz) werden platinartige Adsorptionsmoden beobachtet, die aber auch eine schwache Molekül-Substratwechselwirkung zeigen und alle die erniedrigte Reaktivität auf die Verschiebung des d-Band-Zentrums weg von der Fermikante durch Hybridisierung mit dem Cer in den Legierungen zurückführen lassen. Wie sich später zeigt, spielen geometrische Effekte in Bezug auf die Reaktivität keine dominierende Rolle.

Im nächsten Abschnitt wird die Wechselwirkung des Ethens mit den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsoberflächen detailliert anhand der TDS- und HREELS-Messungen beschrieben. Durch Vergleich mit den Daten der Ethenadsorption auf der Pt(111)-Oberfläche kann ebenso hier ein gutes Verständnis der Wechselwirkung und der unterdrückten Zersetzung gewonnen werden.

5.2.2 Adsorption von Ethen

Zur Adsorption von Ethen an geordneten Pt_xCe-Legierungsphasen sind bisher keine Untersuchungen bekannt. Wie bereits beschrieben, zeigen die verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen auch im Hinblick auf das Ethen nur eine geringe Reaktivität. Ebenso für Ethen wie auch für die anderen in dieser Arbeit untersuchten organischen Moleküle findet keine Zersetzung statt. Ethen desorbiert komplett intakt von den verschiedenen Legierungsoberflächen. Ebenfalls findet man für Ethen auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen dieselbe Konformation. Auch die TDS-Spektren ergeben keine Unterschiede. Wie die HREELS-Daten später zeigen, werden auf den Pt_xCe-Legierungsphasen verschiedene Ethenspezies, die nebeneinander vorliegen, beobachtet. Neben der analog zur Pt(111)-

Oberfläche dominierenden Menge an di- σ gebundenem Ethen werden aber auch im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche größere Mengen an π -gebundenem Ethen auf der Oberfläche beobachtet. Es werden sogar auf den Legierungsoberflächen sehr kleine Teile einer nur physisorbierten, unverzerrten Ethenspezies beobachtet. So zeigen sich ebenfalls für das Ethen auf den Legierungsoberflächen zwar Pt-ähnliche Adsorptionseigenschaften, es wird aber auch deutlich, dass auf den Legierungsoberflächen nur eine schwache Molekül-Substratwechselwirkung herrscht.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Ethenadsorption sind mittels TDS- und HREELS-Messungen durchgeführt worden. Diese Untersuchungen sind für alle beobachteten Pt_xCe -Legierungsphasen sowohl in Abhängigkeit der Ethen Dosis als auch in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt worden. Es ist sogar Ethen bei hohen Temperaturen bis 1000 K auf die Oberfläche dosiert worden, wobei ebenfalls beobachtet wurde, dass selbst unter diesen Bedingungen Ethen nicht an der Oberfläche zersetzt wird. In Abbildung 5.2.2.1 sind zur Übersicht die Ethen-TDS-Spektren der Sättigungsbedeckung an Ethen sowie die beobachteten H_2 -Desorptionssignale, die als *Fingerprint* für eine Zersetzung benutzt werden können, dargestellt.

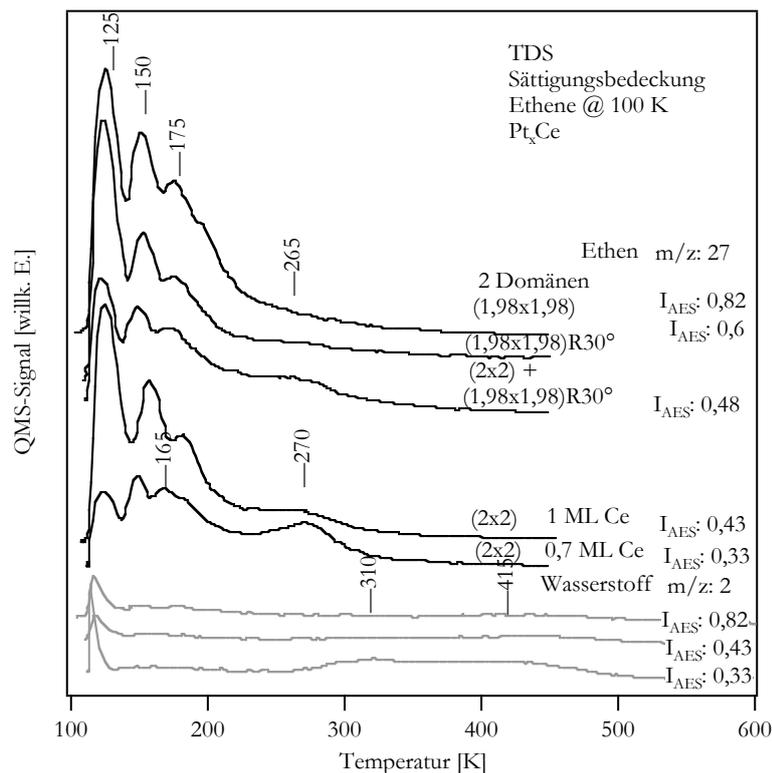


Abbildung 5.2.2.1: TDS-Spektren nach Ethenadsorption auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen.

Desorptionsprodukte: Ethen ($m/z: 27$), H_2 ($m/z: 2$).

Im Allgemeinen sehen die TDS-Spektren für die Sättigungsbedeckung an Ethen auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen identisch aus. Das heißt, dass es bei der Desorption keine Unterschiede in Bezug auf die Legierungsphasen gibt. Im Gegensatz zur CO-Desorption

wird auch kein Unterschied zwischen den unrotierten und rotierten Legierungsphasen beobachtet. Für die Ethen-Desorption von den verschiedenen Legierungsphasen sind drei Signale im TDS bei Temperaturen unterhalb von 200 K charakteristisch. Es treten hier Signale bei 125 K, 150 K und 175 K auf. Diese Signale sind, wie auch die HREELS-Messungen gezeigt haben, nicht auf unterschiedliche Ethenspezies, die bei unterschiedlichen Temperaturen desorbieren, zurückzuführen, sondern auf ein Einschwingen der Heizrampe bei den TDS-Messungen. Detailliert sind diese Effekte, die im TDS durch das Einschwingverhalten der Heizrampe entstehen, in Kapitel 3.1 (Abbildung 3.1.6) beschrieben. Es ist somit davon auszugehen, dass für die Ethen-Desorption ohne die Schwankungen in der Heizrampe ein Desorptionsmaximum für die Sättigungsbedeckung bei ca. 150 K zu beobachten ist. Nach REDHEAD [62Rea1] ergibt sich somit eine Desorptionsenergie für Ethen von 37 kJ/mol. Diese sehr geringe Desorptionsenergie zeigt die sehr schwache Substrat-Molekülwechselwirkung, die auch zur unterdrückten Zersetzung von Ethen auf den Legierungsoberflächen führt.

Manchmal ist in den TDS-Spektren, wie in Abbildung 5.2.2.1 zu sehen, auch ein schwaches Desorptionssignal bei ca. 300 K zu beobachten. Dieses ist bis zur $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase der Fall. Dies zeigt, dass auf der Oberfläche noch freie Pt-Restflächen vorhanden sind, an denen die Zersetzung von Ethen stattfinden kann. Dieses Desorptionssignal bei ca. 300 K ist, wie im vorherigen Kapitel 5.1 gezeigt wurde, typisch für eine Desorption von Ethen von der Pt(111)-Oberfläche im Zuge der einsetzenden Zersetzung. Für nicht geschlossene Legierungsoberflächen, wie es zum Beispiel für die (2×2) -Legierungsphase mit nur 0,7 Monolagen Ce dargestellt ist, tritt dieses Ethen-Desorptionssignal bei 270 K deutlich auf. Ebenso zeigen auch hier die Wasserstoff-Desorptionsspektren, wie sie ebenfalls dargestellt sind, die für die auf der Platinoberfläche typischen Desorptionssignale bei ca. 300 K und 415 K. Dies zeigt auch, dass eine Ethen-Zersetzung an den Pt-Restflächen auf der Oberfläche stattfindet. Für die dickeren Legierungen, bei denen keine Pt-Restflächen mehr auf der Oberfläche vorhanden sind, ist ebenfalls kein Wasserstoff-Desorptionssignal mehr zu beobachten, was die unterdrückte Zersetzung auf den Pt_xCe -Legierungsphasen anzeigt. Somit tritt auf allen verschiedenen Pt_xCe -Legierungsoberflächen schon bei sehr niedrigen Temperaturen eine komplett intakte Desorption ein. Am Beispiel der $(1,98 \times 1,98) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ - Pt_xCe -Legierungsphase ist die charakteristische Dosisabhängigkeit der Ethendesorption dargestellt. Diese ist in Abbildung 5.2.2.2 zu sehen. Es hat sich herausgestellt, dass die Dosisabhängigkeit für alle Pt_xCe -Legierungsphasen dieselbe ist.

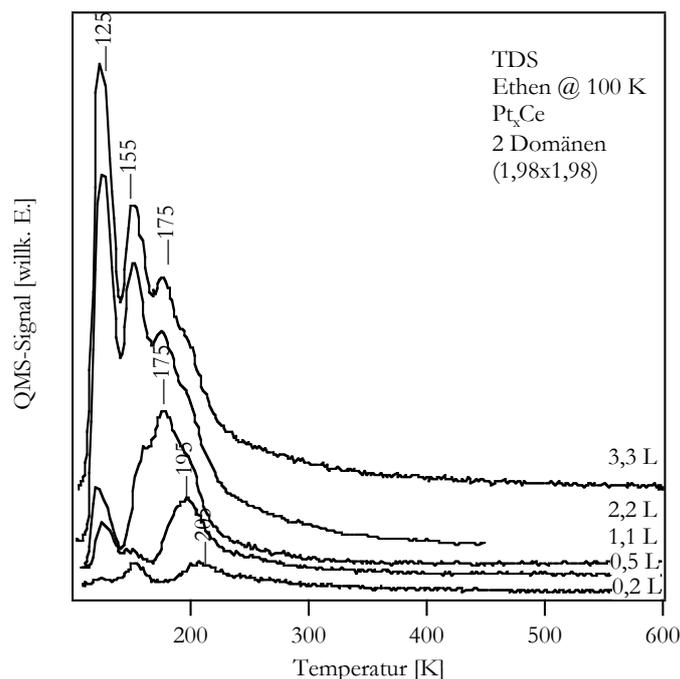


Abbildung 5.2.2.2: Bedeckungsabhängigkeit der TDS-Spektren nach Ethenadsorption auf den Pt_xCe-Legierungsflächen.

Für sehr niedrige Ethendosen liegt das Desorptionsmaximum knapp oberhalb von 200 K. Bei 0,2 L an Ethen wird ein Desorptionsmaximum bei 205 K beobachtet. Mit steigender Ethendosis verschiebt dieses nun zu tieferen Temperaturen, bei 0,5 L zu 195 K und bei 1,1 L zu 175 K. Ab einer Dosis von 2,2 L treten erst die drei, für die Sättigungsbedeckung charakteristischen Desorptionssignale auf, die sich dann bei höheren Dosen nicht mehr ändern, was anzeigt, dass bei 2,2 L die Sättigungsbedeckung auf den Pt_xCe-Legierungsflächen erreicht ist. Bei sehr ähnlichen Dosen ist ebenso auf der Pt(111)-Oberfläche die Sättigungsdosis erreicht (zwischen 2 und 3 L an Ethen). Somit zeigt sich auch für die Pt_xCe-Legierungsphasen, wie schon bei der CO-Adsorption, dass die Sättigungsbedeckung bei ähnlichen Dosen wie auf der Pt(111)-Oberfläche erreicht ist. Die bei Sättigungsbedeckung und hohen Ethen-Bedeckungen auftretenden drei Desorptionsmaxima sind auf Schwankungen im Anfangsbereich der Heizrampe zurückzuführen. Auch für sehr niedrige Ethendosen sind bei diesen Temperaturen von 125 K und ca. 155 K schwache Signale im TDS-Spektrum zu beobachten, die hierauf und nicht auf verschiedene Ethenspezies zurückzuführen sind, die bei unterschiedlichen Temperaturen desorbieren. Es sind ebenso LEED-Experimente der Adsorption von Ethen an den Legierungsflächen gemacht worden, die hier nicht dargestellt sind, weil das zusätzlich zu den, für die Pt_xCe-Legierungen charakteristischen Strukturen, beobachtete LEED-Bild nach Ethenadsorption bei 90 K nur diffuser wird, was darauf zurückzuführen ist, dass Ethen auf den Legierungsphasen nicht geordnet adsorbiert. Nachdem nun die TDS-Untersuchungen der Ethenadsorption an den verschiedenen Legierungsphasen beschrieben worden sind, werden im Folgenden die HREELS-Messungen zur Bestimmung des Adsorptionsmodus von Ethen und der auf der Oberfläche vorhandenen Spezies beschrieben und diskutiert. In Abbildung 5.2.2.3

ist ein Übersichtsspektrum der Sättigungsbedeckung an Ethen auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen im Vergleich zur Sättigungsbedeckung an Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Auch für kleine Ethen-Bedeckungen zeigen sich im HREELS keine unterschiedlichen Adsorptionsmoden, weshalb hier immer nur die Ergebnisse der Sättigungsbedeckung an Ethen dargestellt sind.

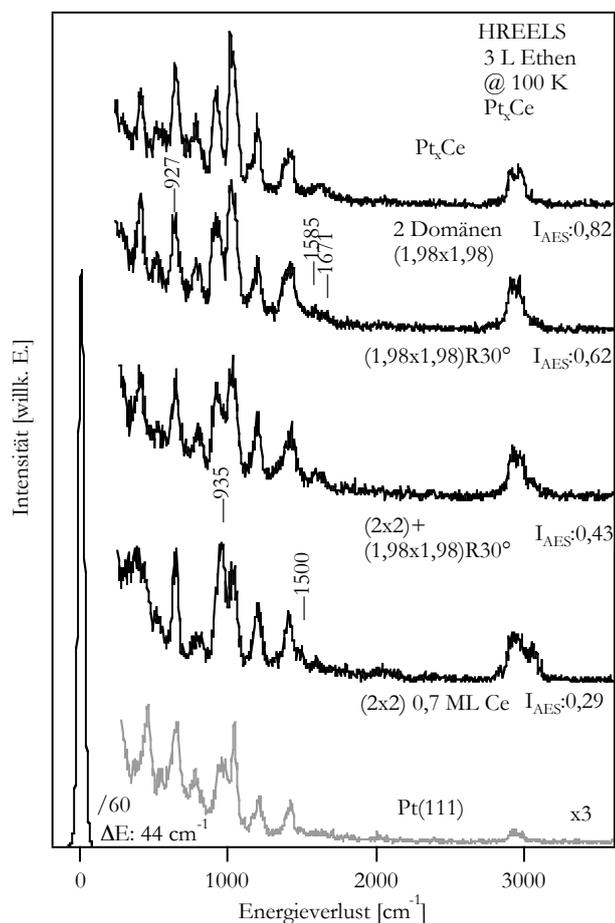


Abbildung 5.2.2.3: HREELS-Spektren der Sättigungsbedeckung an Ethen auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche.

Für die Ethenadsorption auf der Pt(111)-Oberfläche ist die di- σ -Spezies die dominierende Spezies, wobei aber auch kleine Anteile einer π -gebunden Ethenspezies beobachtet werden, wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben. Die im HREELS-Spektrum beobachteten Verlustsignale sind bis auf kleinere Schultern alle auf die di- σ -Ethenspezies zurückzuführen. Beim Vergleich mit den HREELS-Spektren der Sättigungsbedeckung an Ethen ergeben sich prinzipiell nur leichte Unterschiede, da, wie es in der Abbildung 5.2.2.3 zu sehen ist, auch die HREELS-Spektren der Ethenadsorption auf den verschiedenen Legierungsphasen sehr ähnlich aussehen. Das HREELS-Spektrum für einen Eingangsbedeckung von 0,7 Monolagen Cer, bei der die (2x2)-Legierungsphase im LEED beobachtet wird, also der nicht komplett geschlossenen Legierungsphasen, wo noch restliche Pt-Flächen auf der Oberfläche vorhanden sind, zeigt auch im Vergleich der HREELS-Spektren der Legierungen größere Abweichungen in der Intensität

der Verlustsignale. Das Signal bei 935 cm^{-1} hat im Vergleich zu den HREELS-Spektren der Ethen-Sättigungsbedeckung auf der Pt(111)-Oberfläche und auch den Legierungsphasen eine sehr stark erhöhte Intensität. Des Weiteren tritt ein Verlustsignal bei 1500 cm^{-1} deutlich hervor, welches bei den anderen Legierungsphasen und auch auf der Pt(111)-Oberfläche nicht deutlich aufgelöst ist. Beide Signale sind eindeutig durch Vergleich mit den für Pt(111) berechneten HREELS-Spektren einer π -gebundenen Ethenspezies zuzuordnen. Das Signal bei 1500 cm^{-1} ist der $\nu(\text{C-C})$ -Schwingung sowie das Signal bei 935 cm^{-1} der $\omega(\text{CH}_2)$ -Schwingung zuzuordnen. Dies zeigt, dass auf den nicht komplett mit Pt_xCe -Legierungen bedeckten Oberflächen, auf denen noch freie Pt-Flächen vorhanden sind, π -Ethenspezies in bedeutender Menge zusätzlich zu di- σ -gebundenen Ethenspezies auftreten. Dieses kann mit der Aufrauung der Oberfläche im Zuge der Legierungsbildung erklärt werden. Nach der Legierungsbildung sind die nicht komplett geschlossenen Pt_xCe -Legierungsoberflächen sehr rau und enthalten viele Stufenkanten, wie es auch die CO HREELS-Messungen in Kapitel 5.2.1 zeigen. An diesen gestuften, rauhen Pt-Oberflächen hat sich gezeigt, dass eine π -Ethenspezies energetisch bevorzugt ist. Auf gestuften Pt-Oberflächen wurden die π -gebundenen Ethenspezies als dominierende Spezies gefunden [06Ess1 und Referenzen darin]. Somit kann auf den nicht geschlossenen Pt_xCe -Legierungsoberflächen dieser deutliche Anteil an π -gebundener Ethenspezies auf die Defekte und Stufenkanten der im Zuge der Legierungsbildung entstehenden, rauhen Oberflächen zurückgeführt werden. Auf den geschlossenen Pt_xCe -Legierungsoberflächen hat das Signal der π -Spezies bei 935 cm^{-1} wieder eine niedrigere Intensität. Dies zeigt an, dass auf diesen geschlossenen Pt_xCe -Legierungsphasen wieder weniger π -gebundenes Ethen im Vergleich zu den nicht komplett geschlossenen Legierungsphasen vorhanden ist. Trotzdem, wie anhand einiger charakteristischer Verlustsignale im HREELS zu beobachten ist, wird auf den Pt_xCe -Legierungsoberflächen eine größere Menge an π -gebundenen Ethenspezies im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche beobachtet. Es treten in den Spektren der Pt_xCe -Legierungsphasen Signale auf, die für die Sättigungsbedeckung an Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche nicht beobachtet werden oder nur sehr schwache Intensität haben. Die auf den Legierungsoberflächen zusätzlich zur ebenso wie auf der Pt(111)-Oberfläche dominierenden Menge an di- σ -Ethenspezies auftretenden π -Spezies kann an den Verlustsignalen bei 927 cm^{-1} und 1585 cm^{-1} festgemacht werden. Das Signal bei 927 cm^{-1} setzt sich auf den Pt_xCe -Legierungsphasen aus zwei Signalen zusammen, wie in der Abbildung dargestellt ist, wohingegen auf der reinen Pt(111)-Oberfläche hier nur ein Signal deutlich zu sehen ist. In diesem Bereich wird bei alleinigem Vorhandensein der di- σ -Ethenspezies nur ein Signal beobachtet, wohingegen bei Vorhandensein der di- σ - und π -Ethenspezies auf der Oberfläche hier zwei Signale zu erwarten sind, wie es für die Pt_xCe -Legierungsphasen auch beobachtet wird. Ebenso kann das Signal bei 1585 cm^{-1} auf die $\nu(\text{C-C})$ -Schwingung einer π -gebundenen Ethenspezies zurückgeführt werden, welches auf der Pt(111)-Oberfläche fast nicht zu sehen ist. Deshalb ist davon auszugehen, dass, wie auch im Folgenden der Vergleich der berechneten HREELS-Spektren mit den experimentellen HREELS-Spektren zeigt, auf den verschiedenen Pt_xCe Legierungsphasen mehr π -gebundenes Ethen vorhanden ist als auf der reinen Pt(111)-Oberfläche. Trotzdem dominieren auf allen Oberflächen der Pt_xCe -Legierungen und der Pt(111)-Oberfläche die di- σ -gebundene Ethenspezies deutlich.

Zusätzlich zu der π - und di- σ gebundenen Ethenspezies kann, im Gegensatz zur reinen Pt(111)-Oberfläche, auch eine sehr kleine Menge an nicht verzerrtem, physisorbiertem Ethen beobachtet werden, wie es eindeutig am Verlustsignal bei 1671 cm^{-1} zu erkennen ist. Dieses Verlustsignal zeigt eine (C=C)-Schwingung einer physisorbierten Ethenspezies an. Auf der Pt(111)-Oberfläche werden auch keine kleinen Anteile von dieser Spezies beobachtet. So ist bei der Ethenadsorption auf den verschiedenen Legierungsphasen auch aus den HREELS-Spektren zu erkennen, dass zwar eine Pt-artige Bindung auf den Legierungsoberflächen vorliegt, es werden aber aufgrund der schwachen Substrat-Molekülwechselwirkung auch schwächer gebundene Zustände, so eine größere Menge an π -gebundenem Ethen bei den Legierungen als auf der Pt(111)-Oberfläche, beobachtet. In Abbildung 5.2.2.4 ist der Vergleich der berechneten HREELS-Spektren [07Ess1],[08Hau1] mit den experimentell erhaltenen HREELS-Spektren auf der Pt(111)-Oberfläche und einer charakteristischen Pt_xCe -Legierungsoberfläche, in diesem Fall der (1,98x1,98)R30°-Legierungsphase, dargestellt.

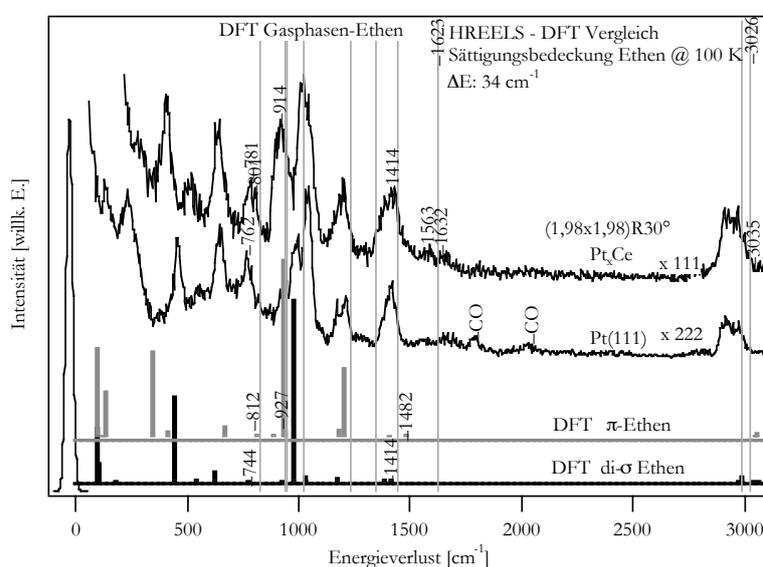


Abbildung 5.2.2.4: Vergleich der experimentellen HREELS-Spektren mit den theoretisch berechneten HREELS-Spektren der auf der Oberfläche adsorbierten Ethenspezies.

Aus diesem Vergleich zeigt sich deutlich, dass auf den Pt_xCe -Legierungsphasen zusätzlich zur dominierenden Menge an di- σ -gebundenem Ethen, eine bedeutende Menge an π -gebundenem Ethen sowie ein sehr kleiner Anteil an physisorbiertem, unverzerrtem Ethen auf der Legierungsoberfläche vorhanden ist (Verlustsignal bei 1632 cm^{-1}). Die meisten Signale auf den Legierungsphasen, wie im Vergleich zu sehen ist, lassen sich eindeutig einer di- σ -gebundenen Ethenspezies zuordnen. Es gibt aber auch Signale, die nur mit einer π -gebundenen Ethenspezies oder einer nur physisorbierten Ethenspezies erklärt werden können. Im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche, tritt auf den Legierungsoberflächen ein deutliches Verlustsignal bei 914 cm^{-1} auf. Dieses dominierende Signal ist nur mit einer π -gebundenen Ethenspezies zu erklären. Dieses ist auf der Pt(111)-Oberfläche nur sehr schwach ausgeprägt. Auf der Pt(111)-Oberfläche treten zwar bei ca. 1000 cm^{-1} auch zwei Verlustsignale auf, die aber beide mit einer di- σ -gebundenen Ethenspezies erklärt werden können. Es werden bei 983 cm^{-1} und 1048 cm^{-1} zwei Signale

beobachtet, die durch Vergleich mit den Rechnungen einer $\delta(\text{CH}_2)$ - beziehungsweise $\nu(\text{C-C})$ -Schwingung zugeordnet werden können. Auf den Legierungsphasen tritt ebenfalls bei 1048 cm^{-1} ein Signal auf, welches das Spektrum sogar dominiert und deshalb anzeigt, dass auf den Legierungsoberflächen trotzdem der überwiegende Anteil in di- σ -Konformation adsorbiert ist. Das zweite Signal bei 914 cm^{-1} aber kann, wie bereits dargestellt, nicht mit dieser di- σ -Ethenspezies in Verbindung gebracht werden. Ebenso treten bei den HREELS-Spektren der Ethen-Sättigungsbedeckung auch oft zwei Signale in Bereichen auf, wo für die di- σ -Spezies allein nur ein Signal zu erwarten wäre. So sind bei den Legierungen zwei Signale bei 781 cm^{-1} und 801 cm^{-1} sowie bei 1414 cm^{-1} zu beobachten. Nur wenn di- σ - und π -gebundene Ethenspezies nebeneinander auf der Oberfläche vorhanden sind, werden zwei Signale erwartet. Dies zeigt deutlich, dass, anders als auf der Pt(111)-Oberfläche, auf den Pt_xCe -Legierungsoberflächen signifikante Mengen einer π -gebundenen Ethenspezies beobachtet werden. Beim Vergleich mit der Adsorption von Ethen auf geordneten Pt_3Sn - und Pt_2Sn -Oberflächelegierungen zeigen sich hier dieselben Trends [06Ess1], [07Ess1]. Auch auf den unreaktiven Pt_xSn -Legierungsphasen wurden im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche deutlich mehr π -gebundene Ethenspezies beobachtet, was auf die schwache Molekül-Substratwechselwirkung hindeutet.

Sehr deutlich ist diese π -gebundene Ethenspezies auf den Legierungsphasen auch am Verlustsignal bei 1563 cm^{-1} zu sehen, die auf eine $\nu(\text{C-C})$ -Schwingung dieser Spezies zurückzuführen ist. Zusätzlich zu dieser auf den Pt_xCe -Legierungsoberflächen vorhandenen π - und di- σ - Ethenspezies wird aber auch eine kleine Menge an nur physisorbiertem Ethen, das unverzerrt auf der Oberfläche adsorbiert ist, beobachtet. Eindeutig ist dies am Verlustsignal bei 1632 cm^{-1} zu sehen, das einer unverzerrten $\nu(\text{C=C})$ -Schwingung, die nicht durch Elektronenübertrag von der Oberfläche elongiert wird, zugeschrieben wird. Auch andere Verlustsignale können einer nur physisorbierten Ethenspezies zugeordnet werden, wie in der Abbildung 5.2.2.4 zu sehen. Meist sind diese Signale sehr schwach in den Schultern der anderen Signale ausgeprägt. Durch Vergleich mit den berechneten Verlustenergien lässt sich eine gute Zuordnung der beobachteten Verlustsignale machen. Eine Zusammenfassung der Schwingungsenergien der Ethenspezies ist im Anhang dargestellt. Diese wurden von HAUBRICH in der Arbeitsgruppe WANDELT berechnet.

Nachdem nun die einzelnen auf der Oberfläche adsorbierten Ethenspezies untersucht worden sind und auch dargestellt worden ist, dass Ethen auf allen verschiedenen Legierungsphasen identisch adsorbiert, soll nun in Abbildung 5.2.2.5 anhand der HREELS-Spektren den Einfluß der Temperatur der Oberfläche, an der vorher bei 90 K eine Sättigungsbedeckung Ethen adsorbiert wurde, dargestellt werden.

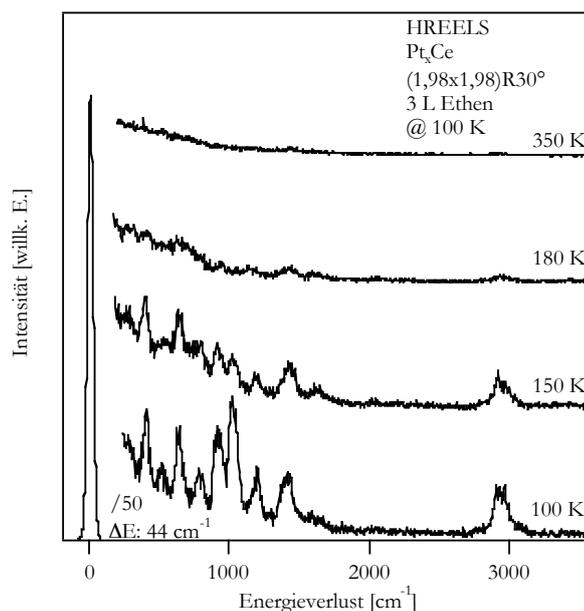


Abbildung 5.2.2.5: Temperaturabhängigkeit der HREELS-Spektren der Sättigungsbedeckung an Ethen auf den Pt_xCe-Legierungsphasen.

Nach Ethenadsorption bei 100 K sind die für ein Gemisch aus di- σ - und π -gebundenen Ethenspezies mit kleinen Anteilen an physisorbiertes Ethenspezies charakteristischen Spektren dargestellt. Nach Erhitzen auf 150 K sind die Verlustsignale prinzipiell nur intensitätsschwächer geworden, was anzeigt, dass eine bedeutende Menge des Ethens von der Oberfläche desorbiert ist. Bei genauer Betrachtung der HREELS-Spektren ist auch kein physisorbiertes Ethen mehr auf der Oberfläche vorhanden, denn das charakteristische Verlustsignal bei 1632 cm⁻¹ ist nicht mehr zu beobachten. Trotzdem werden die drei Desorptionsmaxima im TDS-Spektrum nur auf Unstetigkeiten in der Heizrampe zurückgeführt und nicht auf die Desorption verschiedener Ethenspezies, da, wie in den HREELS-Spektren zu sehen, auch der größte Teil der π - und di- σ -gebundenen Ethenspezies von der Oberfläche desorbiert sind. Nach Erhitzen auf 180 K ist, wie die Intensität der HREELS-Verlustsignale zeigt, fast kein Ethen mehr auf der Oberfläche vorhanden. Es ist bei dieser Temperatur also insgesamt nur noch sehr wenig π - und di- σ -gebundenes Ethen auf der Oberfläche vorhanden. Nach Erhitzen auf 350 K sind keine Verlustsignale mehr im HREELS-Spektrum zu sehen. Dies zeigt eine vollständig intakte Desorption von den Legierungsoberflächen an, wie es auch schon die TDS-Daten gezeigt haben, denn in diesen wurde kein, eine Zersetzung andeutendes, H₂-Desorptionssignal beobachtet. Auch bei sehr kleinen Ethenbedeckungen fand im Gegensatz zur Pt(111)-Oberfläche schon eine Desorption von Ethen statt. So zeigt sich, dass Ethen vollständig intakt von den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsoberflächen desorbiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Wechselwirkung von Ethen mit den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen sind im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche schematisch in Abbildung 5.2.2.6 dargestellt.

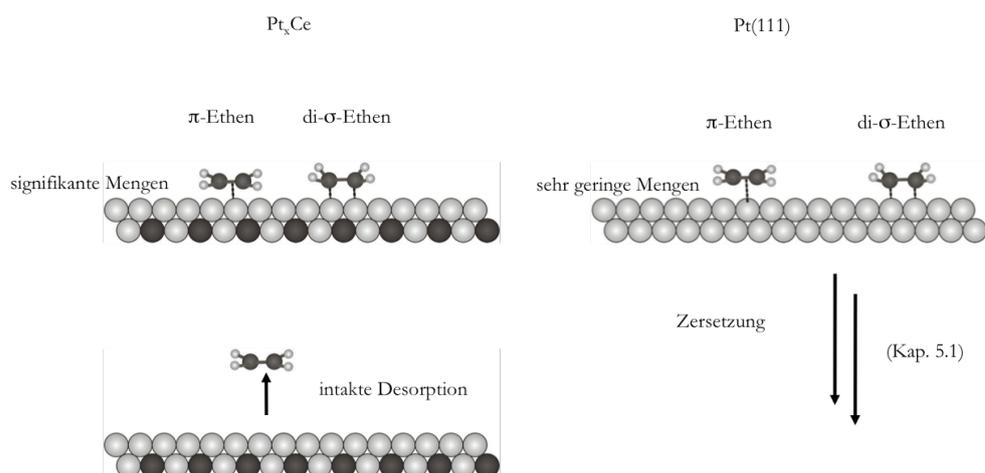


Abbildung 5.2.2.6: Schematischer Vergleich der Ethenadsorption und Wechselwirkung der Pt_xCe -Legierungsphasen sowie der $Pt(111)$ -Oberfläche.

Auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen adsorbiert Ethen in derselben Konformation. Neben der di- σ -Konformation, wie sie auch auf der reinen $Pt(111)$ -Oberfläche der dominierende Adsorptionsmodus ist, treten aber auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen auch deutliche Anteile an in π -Konformation adsorbiertem Ethen auf, wobei auf der $Pt(111)$ -Oberfläche nur sehr kleine Anteile an Ethen in π -gebundener Konformation vorliegen. Beim π -gebundenen Ethen findet, im Vergleich zum di- σ -gebundenen Ethen, nur ein sehr kleiner Transfer von Elektronen vom Substrat zum Ethen statt, wohingegen bei der di- σ -Konformation ein größerer Übertrag von Elektronen des Substrats in die C=C-Doppelbindung stattfindet. Dies führt zu einer Verlängerung der C-C-Bindung, so dass diese beim im di- σ -Modus adsorbierten Ethen mehr Einfachbindungscharakter hat, wohingegen diese bei der Adsorption in π -Konformation mehr Doppelbindungscharakter hat. Dies ist auch an den Schwingungsenergien der C-C-Schwingung zu sehen, die mit stärkerer Substrat-Ethen-Wechselwirkung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden, von ca. 1630 cm^{-1} für die nicht gestreckte C=C Doppelbindung zu ca. 1550 cm^{-1} für die in π -Konformation adsorbierte Ethenspezies hin bis zu ca. 1000 cm^{-1} für di- σ -Ethenspezies. Zusätzlich zu diesem π - und di- σ -Modus von Ethen auf den Pt_xCe -Legierungsoberflächen ist (hier nicht dargestellt) auch noch ein sehr kleiner Anteil an physisorbierter Ethenspezies, dessen C=C-Doppelbindung nicht durch Elektronentransfer von der Oberfläche gestört wird, auf den Legierungsphasen zu beobachten. Auf der $Pt(111)$ -Oberfläche kann diese Spezies nicht beobachtet werden. Somit führt die Wechselwirkung von Ethen mit der $Pt(111)$ -Oberfläche bevorzugt zu einer starken Änderung der Geometrie (di- σ -Adsorptionsmodus). Die Wasserstoffatome werden von der Oberfläche weggedrückt. Bei der Adsorption auf den Legierungsoberflächen ist die schwache Substrat-Molekülwechselwirkung daran zu erkennen, dass zusätzlich zur di- σ -Konformation Ethen in nur schwach gestörter oder sogar ungestörter Geometrie auf der Oberfläche vorhanden ist, was die schwache Wechselwirkung anzeigt. Diese schwache Wechselwirkung des Ethen mit den Legierungsphasen ist durch einen elektronischen Effekt bedingt. Durch

Hybridisierung des Cers mit dem Pt-d-Band, findet eine Verschiebung des d-Band Zentrums zu niedrigeren Energien statt. Die d-DOS an der Fermikante ist stark erniedrigt und eine Wechselwirkung des d-Bandes mit den adsorbierten Molekülen ist energetisch erschwert. Es findet aus diesem Grunde auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen auch keine Zersetzung des Ethens statt. Selbst wenn Ethen bei erhöhten Temperaturen auf der Oberfläche adsorbiert wird, kann keine Zersetzung des Ethens beobachtet werden. Diese unterdrückte Zersetzung ist darin begründet, dass das d-Band nicht so stark mit einer C-H- oder C-C-Bindung wechselwirken kann, dass es zu einem die Zersetzung einleitenden Bindungsbruch, analog wie es auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet wird, kommen kann. Es kann aufgrund der schwachen Molekül-Substratwechselwirkung keine Insertion in eine C-H- oder C-C-Bindung auftreten, so dass die Zersetzung von Ethen im Gegensatz zur Pt(111)-Oberfläche nicht beobachtet wird. Trotz der unterdrückten Zersetzung von Ethen verhält sich die Oberfläche aber Pt-ähnlich, weil auch ein in di-σ-Konformation adsorbiertes Ethen beobachtet wird, welches die Pt-Terminierung der Pt_xCe-Legierungen zeigt.

Nachdem nun in diesem Kapitel die Wechselwirkung der Pt_xCe-Legierungsphasen mit Ethen beschrieben und die unterdrückte Zersetzung gut verstanden ist, wird im folgenden Abschnitt 5.2.3 die Wechselwirkung der verschiedenen Legierungsphasen mit Benzol beschrieben und diskutiert.

5.2.3 Adsorption von Benzol

Auch bei der Adsorption und Wechselwirkung von Benzol wird diese sehr geringe Molekül-Substratwechselwirkung der verschiedenen Legierungsphasen beobachtet. Es findet, analog wie es auch für das Ethen bereits beschrieben wurde, keine Zersetzung des Benzols auf den Legierungsoberflächen statt. Auch die verschiedenen Legierungsphasen zeigen bezüglich des Benzols dasselbe Verhalten. Benzol ist im Gegensatz zu Ethen ein aromatisches Molekül. Das aromatische π -Elektronen-System des Benzols ist sehr stabil, weshalb auf der Pt(111)-Oberfläche auch die Zersetzung des Benzols erst bei höheren Temperaturen als die des Ethens beobachtet wird. Ethen wird auf der Pt(111)-Oberfläche schon bei ca. 300 K zersetzt, wohingegen sich Benzol erst bei ca. 500 K zersetzt. Auch bei Benzol wird, wie beim Ethen, die Zersetzung durch einen C-H-Bindungsbruch durch Wechselwirkung des d-Bandes mit einer C-H-Bindung, die zur C-H-Bindungsinsertion beziehungsweise einem C-H-Bindungsbruch führt, eingeleitet. Diese Zersetzung des Benzols auf der Pt(111)-Oberfläche ist nur möglich aufgrund der starken Molekül-Substratwechselwirkung. Die Benzol-Geometrie auf der Pt(111)-Oberfläche wird durch die starke Wechselwirkung stark verzerrt. Wie bereits dargestellt, werden die Wasserstoffatome von der Oberfläche weggedrückt [03Mor1], in manchen stabilen

Adsorptionsmoden wird der Benzolring sogar geknickt, wie in Abbildung 5.1.3.1 dargestellt ist. Auf den Pt_xCe -Legierungsoberflächen ist dies aufgrund der schwachen Molekül-Substratwechselwirkung nicht möglich. Die Aromatizität ist zu groß und es kann keine Deformation des Benzolmoleküls erreicht werden, wie die folgenden HREELS-Messungen zeigen. Bei der Adsorption des Ethen-Moleküls reicht die Wechselwirkung der Oberfläche mit der C=C-Doppelbindung des Ethens noch aus, dass ein Teil des Ethens Pt-analog in di- σ -Konformation adsorbiert wird. Aufgrund der aromatischen Stabilität des Benzols reicht die Wechselwirkungsenergie zwischen Adsorbat und Substrat für eine solche Verzerrung nicht mehr aus. Benzol, wie die folgenden Daten zeigen, adsorbiert ohne Änderung der Konformation in einem schwach physisorbierten Zustand auf den verschiedenen Legierungsoberflächen. Dies ist anhand der TDS-Messungen und den HREELS-Messungen im Folgenden dargestellt. Es wurden sowohl bedeckungsabhängige als auch temperaturabhängige Messungen der Benzoladsorption mittels HREELS und TDS auf allen verschiedenen Legierungsphasen durchgeführt. Hier sind nur einige charakteristische Daten beschrieben, da sich für die anderen Legierungsphasen keine anderen Ergebnisse zeigen. In Abbildung 5.2.3.1 sind die Benzol-Desorptionsspektren von den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen im Vergleich zur Benzol-desorption von der Pt(111)-Oberfläche dargestellt.

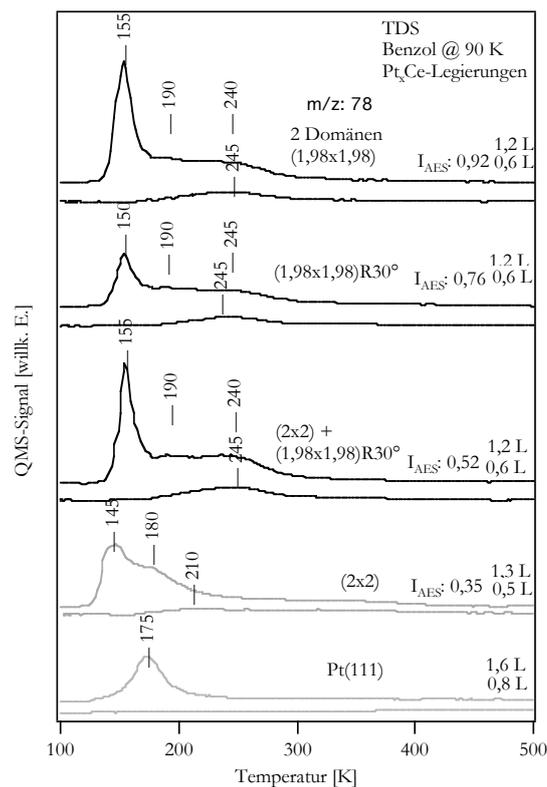


Abbildung 5.2.3.1: TDS-Spektren von Benzol auf den Pt_xCe -Legierungsphasen im Vergleich mit der Pt(111)-Oberfläche.

Für die verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen sowie die Pt(111)-Oberfläche sind jeweils TDS-Spektren nach Adsorption von Benzol-Multilagen sowie Adsorption einer Submonolage an

Benzol dargestellt. Wie bereits in Kapitel 5.1.3 beschrieben, wird die Monolage an Benzol auf der Pt(111)-Oberfläche komplett zersetzt. Deshalb ist hier im TDS-Spektrum auch kein auf eine molekulare Benzolspezies zurückzuführendes Signal im TDS-Spektrum zu beobachten. Im Wasserstoff-TDS-Spektrum, welches als *Fingerprint* für die Zersetzung benutzt wurde, kann hingegen ein Desorptionssignal bei ca. 500 K beobachtet werden, das auf eine Benzolzerlegung auf der Pt(111)-Oberfläche hindeutet. Die Wasserstoff-Desorptionssignale von den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsoberflächen sind hier nicht dargestellt, da nur sehr schwache Wasserstoffdesorptionssignale bei 350 - 400 K beobachtet werden, die für Wasserstoffdesorption von verbleibenden, einzelnen Cer-Atomen auf diesen Legierungsphasen typisch sind. Somit deuten auch die Wasserstoffdesorptionssignale auf die unterdrückte Zersetzung und die intakte Desorption von Benzol auf den verschiedenen Legierungsphasen hin. Anders als in den TDS-Spektren der Benzoldesorption von der Pt(111)-Oberfläche wird in den TDS-Spektren der Benzoldesorption von den Legierungsphasen selbst für sehr kleine Benzoldosen, in der Abbildung nur dargestellt für 0,5 L - 0,6 L, also ungefähr die Hälfte der Sättigungsbedeckung, ein Benzoldesorptionssignal bei ca. 240 K in Abhängigkeit der Legierungsphase beobachtet. Dieses zeigt, dass selbst bei sehr kleinen Benzoldosen eine komplett intakte Desorption des Benzols von den Pt_xCe-Legierungsphasen stattfindet. Bei höheren Benzoldosen von ca. 1,2 L tritt dann zusätzlich zum Desorptionssignal der auf den Pt_xCe-Legierungen physisorbierten Benzolmonolage ein der Multilage zuzuordnendes TDS-Signal bei 155 K auf. Auf der Pt-Oberfläche tritt dieses Multilagen-Benzoldesorptionssignal bei wenig höheren Temperaturen von 175 K auf (in diesem Fall für 2-3 Lagen dargestellt, deshalb auch aufgrund der Reichweite der Oberflächenpotentials bei leicht höheren Temperaturen als das Multilagen-Desorptionssignal). Neben diesem Multilagen-Desorptionssignal bei 155 K und dem Monolagen-Desorptionssignal bei 240 K tritt auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen bei Sättigungsbedeckung noch ein sehr schwaches Desorptionssignal bei 190 K zwischen dem Multilagen- und dem Monolagen-Desorptionssignal auf. Dieses Signal ist aber, wie die HREELS-Daten später zeigen, nicht auf eine andere Benzolspezies zurückzuführen und kann möglicherweise mit einer nicht in den HREELS-Spektren zu beobachteten zweiten Lage an Benzol, die vor der Multilagensdesorption desorbiert, erklärt werden. Auch die TDS Desorptionsspektren der (2x2)-Legierungsphasen zeigen im Vergleich zu den anderen Legierungsphasen leicht unterschiedliche Desorptionssignale. Auch diese können auf Reste an Pt-Flächen und auf der Oberfläche verbleibende Cer-Atome zurückgeführt werden. Auch das Desorptionssignal der Monolage tritt nicht so deutlich hervor und ist erst bei tieferen Temperaturen zu beobachten. Ebenso zeigen auch die Wasserstoffdesorptionsspektren, dass ein Teil des Benzols auf den verbleibenden Restplatinflächen zersetzt wird. Im Allgemeinen zeigen diese TDS-Daten der Benzoldesorption von den verschiedenen Legierungsphasen, dass alle Legierungsphasen bis auf die (2x2)-Legierungsphase, wie es bereits beschrieben ist, dieselben Eigenschaften haben und keine Zersetzung des Benzols stattfindet. Nach REDHEAD [62Rea1] kann eine Desorptionsenergie von 37,5 kJ/mol für die Multilage sowie 60,4 kJ/mol für die Monolage an Benzol bestimmt werden. Dies zeigt, wie auch die HREELS-Daten zeigen, dass Benzol auf den Legierungsoberflächen nur physisorbiert vorliegt. Da sich prinzipiell für die verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen dieselbe Dosisabhängigkeit der TDS-Spektren ergibt, ist

diese nur für eine charakteristische Legierungsphase, die $(1,98 \times 1,98) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Phase, in Abbildung 5.2.3.2 dargestellt.

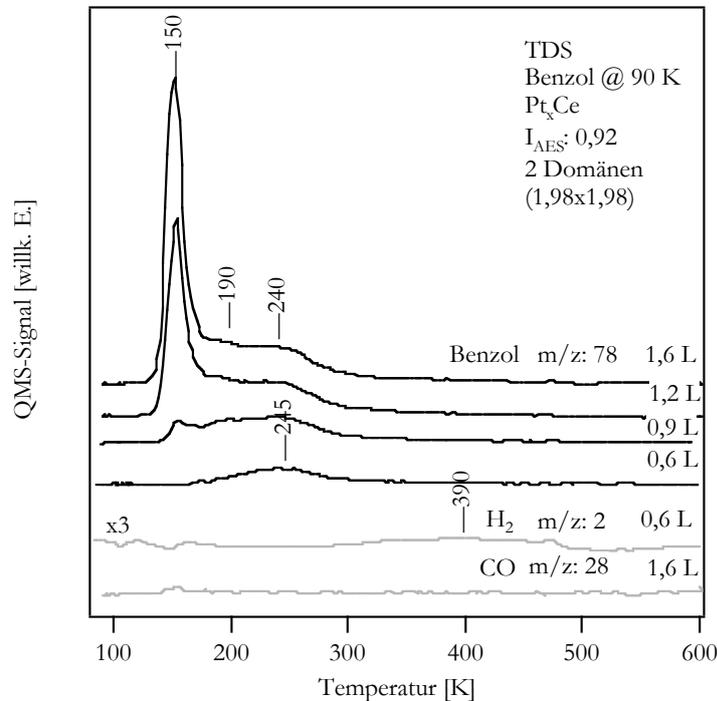


Abbildung 5.2.3.2: Bedeckungsabhängige TDS-Spektren nach Benzoladsorption auf der Pt_xCe -Legierungsoberfläche. Desorptionssignale: Benzol (m/z : 78), H_2 (m/z : 2), CO (m/z : 28).

Zusätzlich zu den Desorptionssignalen des molekularen Benzols (m/z : 78) ist des Weiteren noch das TDS-Signal der Wasserstoffdesorption sowie des CO während der Benzoldesorption dargestellt. Beide Signale geben keine Hinweise auf eine Zersetzung. Das sehr schwache Wasserstoffdesorptionssignal bei 390 K ist auf Wasserstoffdesorption von einzelnen Cer-Atomen zurückzuführen, wie ein Vergleich mit den Untersuchungen der metallischen Cer-Filme zeigt. Für sehr kleine Benzoldosen tritt schon ein Desorptionssignal bei 245 K für die intakte Desorption von Benzol auf. Dieses Signal verschiebt mit steigender Bedeckung nur sehr leicht zu niedrigeren Temperaturen zu 240 K. Dieses deutet auf nur sehr schwache beziehungsweise keine repulsiven Wechselwirkungen der Benzolmoleküle untereinander hin. Bei 0,9 L an Benzol ist dann die Monolagenbedeckung erreicht und es werden im TDS-Spektrum schon kleine Desorptionssignale der Multilagensdesorption bei 150 K sowie eventuell einer Desorption von einer zweiten, auf der Monolage adsorbierten Benzollage bei 190 K beobachtet. So zeigt auch die Bedeckungsabhängigkeit der Benzoldesorption, dass die Molekül-Substratwechselwirkung auf den Legierungen nur sehr schwach ist und eine vollständig intakte Desorption auf den Legierungen eintritt. Zur Bestimmung der verschiedenen Adsorptionsmoden auf den Legierungsoberflächen sind HREELS-Messungen zur Bestimmung der Vibrationsenergien der auf der Oberfläche adsorbierten Spezies durchgeführt worden. Wie schon auf der Pt(111)-Oberfläche gezeigt, kann eine Zuordnung der einzelnen Verlustsignale anhand der für die Pt(111)-Oberfläche berechneten Daten zu verschiedenen stabilen Spezies gemacht werden. Die

Berechnungen sind von SAUTET's-Gruppe gemacht worden. Wie sich in den HREELS-Spektren nach Adsorption einer Monolage an Benzol auf den Legierungsoberflächen zeigt, werden nur Signale einer nicht verzerrten Benzolspezies beobachtet. Durch Vergleich mit den Vibrationsenergien der Gasphasenspektren können alle auftretenden Signale erklärt werden. Dies ist in Abbildung 5.2.3.3 dargestellt.

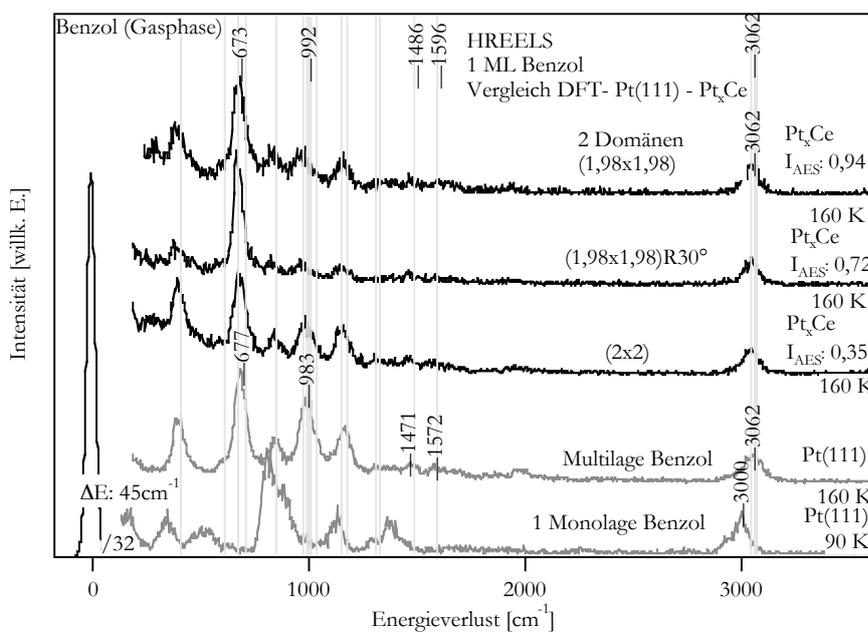


Abbildung 5.2.3.3: HREELS-Spektren der Benzolmonolage auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen im Vergleich mit der $Pt(111)$ -Oberfläche sowie den berechneten Verlustenergien der Gasphasen-Benzolspezies.

Auf den verschiedenen Legierungen ist jeweils Benzol bei 160 K adsorbiert worden. Somit zeigen die dargestellten HREELS-Spektren die Verlustsignale der Monolage an Benzol, da die Multilage schon bei niedrigeren Temperaturen desorbiert ist. Zum Vergleich der Spektren sind ebenfalls die Spektren der Multilage an Benzol auf der $Pt(111)$ -Oberfläche sowie der Monolage an Benzol auf dieser Oberfläche dargestellt. Die HREELS-Spektren der Monolage an Benzol auf der $Pt(111)$ -Oberfläche zeigen, wie bereits in Kapitel 5.1.3 dargestellt, beim Vergleich mit der Literatur [03Mor1] die verschiedenen auf der Oberfläche stabilen Benzolspezies ($bri30$, $bri0$ und $hcp0$). Aufgrund der deutlich im Vergleich zu den Multilagen-Spektren veränderten Verlustsignale und Verlustenergien zeigt sich, dass auf der $Pt(111)$ -Oberfläche eine starke Wechselwirkung der Oberfläche mit dem Benzol stattfindet. Wie ebenfalls dargestellt, wird das Benzol stark verzerrt unter partieller Aufhebung seiner Aromatizität auf der $Pt(111)$ -Oberfläche adsorbiert. Auf den Pt_xCe -Legierungsphasen kann dies nicht beobachtet werden. Die beobachteten HREELS-Spektren zeigen keine Übereinstimmung mit den HREELS-Spektren der Monolagenbedeckung an Benzol auf der $Pt(111)$ -Oberfläche, sondern zeigen eine deutliche Übereinstimmung mit den Benzol-Multilagenspektren auf der $Pt(111)$ -Oberfläche. Das zeigt deutlich, dass Benzol ohne Änderung seiner Konformation, also ohne eine Verzerrung auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen, nur physisorbiert ist und die Molekül-Substratwechselwirkung nur sehr schwach ist. Ebenso sind in Abbildung 5.2.3.3 auch die

theoretisch berechneten Verlustenergien der gasförmigen Benzolspezies dargestellt. Wie hier zu sehen, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der auf den Pt_xCe -Legierungsphasen beobachteten Spektren mit den Schwingungen der Gasphasen-Benzolspezies. So werden zum Beispiel bei gasförmigem Benzol Schwingungen bei 1596 cm^{-1} , 1486 cm^{-1} , 992 cm^{-1} und 673 cm^{-1} vorausgesagt. An diesen Stellen aber werden für verzerrte Benzoladsorptionsmoden auf der Pt(111)-Oberfläche keine Verlustsignale vorausgesagt. Deshalb sind die beobachteten HREELS-Spektren der Monolage an Benzol auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen auch nur mit einer nicht verzerrten und nur physisorbierten Benzolspezies zu erklären. Die Zuordnung der einzelnen Schwingungsmoden in den HREELS-Spektren soll hier nicht detailliert beschrieben werden, kann aber mittels der im Anhang dargestellten Daten leicht gemacht werden. In Abbildung 5.2.3.4 sind nun die HREELS-Ergebnisse in Abhängigkeit der Erhitzungstemperatur der Oberfläche dargestellt.

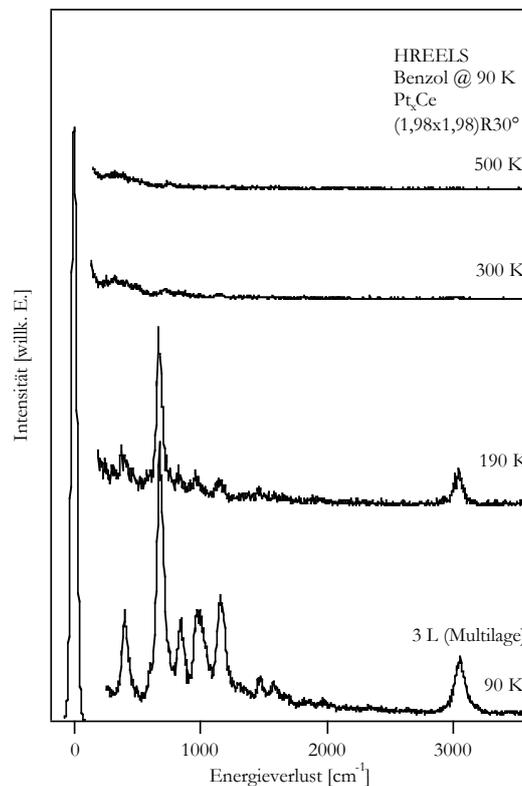


Abbildung 5.2.3.4: Temperaturabhängigkeit der HREELS-Spektren von Benzol auf den Pt_xCe -Legierungsphasen.

Diese Experimente sind für alle verschiedenen Legierungsphasen durchgeführt worden, aber, weil sich keine unterschiedlichen Ergebnisse bei den verschiedenen Legierungsphasen ergeben, hier nur für die $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase dargestellt. Die dargestellten HREELS-Spektren zeigen deutlich, dass auf der Oberfläche keine adsorbierten Moleküle nach Erhitzen

auf 300 K mehr beobachtet werden. Dies bestätigt, dass unterhalb von 300 K eine komplett intakte Desorption des Benzols ohne Zersetzung stattfindet. Sonst wären, analog wie auf der Pt(111)-Oberfläche bereits ausführlich diskutiert, Verlustsignale der verschiedenen Zersetzungsprodukte in den HREELS-Spektren zu beobachten. Ebenso kann man anhand eines Vergleichs der Spektren der Multilage an Benzol, die bei 90 K auf der Legierungsoberfläche adsorbiert wurde, mit den Spektren der Monolage, die nach Erhitzen auf 190 K nun noch auf der Oberfläche vorhanden ist, eindeutig sagen, dass Benzol in unverzerrter Geometrie analog der Multilage auf der Oberfläche adsorbiert, denn die beobachteten Spektren der Multilage sowie der Monolage an Benzol unterscheiden sich im Gegensatz zur Pt(111)-Oberfläche nicht. Es wird nur deutlich, dass nach der Desorption der Multilage nur noch wenig Benzol auf den Legierungsoberflächen vorhanden ist, da die Signalintensitäten stark abgenommen haben.

So lässt sich zur Adsorption von Benzol auf den Pt_xCe-Legierungsoberflächen sagen, dass dieses analog zu den bereits beschriebenen Molekülen CO und Ethen auf allen Oberflächen gleich adsorbiert, was für dieselbe Oberflächenterminierung all dieser Legierungsphasen spricht. Zum anderen zeigt sich die sehr niedrige Reaktivität der Oberflächen darin, dass Benzol auf der Oberfläche nur physisorbiert und keine Zersetzung stattfindet. Es geschieht auch, im Gegensatz zur Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche, keine Verzerrung der Geometrie, weil die Oberflächen-Molekülwechselwirkung hierzu nicht stark genug ist, die aromatische Stabilität durch eine Verzerrung der Adsorptionsgeometrie aufzuheben. Für das Ethen findet noch eine Wechselwirkung der Legierungsoberfläche mit der π -Bindung des Ethens statt, sodass es eine Verzerrung eines Teils des Ethens auf der Oberfläche gibt. Ein Teil Ethen wird neben der Adsorption in π -Geometrie auch in di- σ -Konformation auf der Oberfläche adsorbiert. Bei Benzol hingegen ist die Wechselwirkung, die zur Verzerrung des Benzols führen würde, nicht stark genug. In beiden Fällen, des Ethens und des Benzols, aber findet keine Zersetzung auf den Legierungsoberflächen statt. Dies ist auf rein elektronische Effekte zurückzuführen. Aufgrund der starken Hybridisierung des Cers mit dem Pt-d-Band findet eine Verschiebung des d-Band-Zentrums weg von der Fermikante statt. Dies bedingt nach NØRSKOV und HAMMER die niedrige Reaktivität der Legierungen. Es kann für das Benzol ebenso wie für das Ethen-Molekül auf den Pt_xCe-Legierungsoberflächen nicht zu einem die Zersetzung initizierenden C-H- oder C-C-Bindungsbruch kommen, wie es auf der Pt(111)-Oberfläche möglich ist, da die Elektronendichte des d-Bandes, die diesen Bindungsbruch durch d-Band-C-H- oder C-C-Wechselwirkung auslöst, aufgrund der geringen Elektronendichte an der Fermikante nicht stattfinden kann.

Nachdem nun die Wechselwirkung mit den Molekülen CO, Ethen und Benzol beschrieben ist, wird im Folgenden die Wechselwirkung von Acrolein mit diesen Pt_xCe-Legierungsoberflächen erläutert. Ebenso für das Acrolein findet keine Zersetzung an diesen Oberflächen statt, obwohl es ebenso wie das Ethen in einer sehr ähnlichen Konformation wie auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert ist.

5.2.4 Adsorption von Acrolein

In dieser Arbeit hat sich Acrolein als sehr geeignetes Molekül erwiesen, bei dem sich die unterschiedlichen Reaktivitäten der unterschiedlichen in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen sehr deutlich zeigen. Dies liegt an den beiden funktionalen Gruppen, zum einen der Sauerstofffunktionalität der Aldehydfunktion und zum anderen der C=C-Doppelbindung. So zeigen sich beim Acrolein die deutlich unterschiedlichen Reaktivitäten der verschiedenen Oberflächen besonders deutlich. Auf der Pt(111)-Oberfläche, wie bereits in Kapitel 5.1.4 gezeigt, spielt die d-Band- π -Wechselwirkung die dominierende Rolle, die zu einer ähnlich dem di- σ -Ethen bevorzugten, in diesem Falle als η_2 -cis oder -trans Konformation bezeichneten Adsorption führt, wohingegen die Adsorption über die Sauerstofffunktionalität energetisch ungünstig ist. Bei den metallischen Cer-Oberflächen sowie den Sauerstoffdefekten auf den CeO₂(111)-Oberflächen hingegen spielt die C=C-Doppelbindung bei der Reaktivität, der Adsorption und der Zersetzung keine bedeutende Rolle. Hier spielt hingegen die starke Sauerstoffwechselwirkung mit dem metallischen Cer oder den Ce³⁺-Ionen, wie später in Kapitel 5.3 und 5.4 gezeigt, die bedeutende Rolle, die zu einer Zersetzung durch einen initiierenden C-O-Bindungsbruch führt. Auf den Pt_xCe-Legierungsoberflächen hat sich bei der Acrolein-Adsorption gezeigt, dass diese Oberflächenlegierungen eher einen platinartigen Charakter, wie es die Untersuchungen der verschiedenen bereits diskutierten Moleküle auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen angedeutet haben, und keinen cerartigen Charakter haben. So findet, wie später gezeigt, im Falle des Acroleins auch eine Wechselwirkung bevorzugt über die π -Bindung der C=C-Gruppierung statt und keine Wechselwirkung über die Sauerstofffunktionalität der Aldehydfunktion. Dies führt dazu, dass auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsoberflächen prinzipiell dieselben Adsorptionsmoden wie auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet werden. Trotzdem ist die Wechselwirkung auf diesen Legierungsoberflächen aufgrund der geringen d-DOS an der Fermikante schwächer. Somit unterbleibt trotz platinähnlicher Adsorptionsmoden eine Zersetzung, wie es auch bei den anderen organischen Molekülen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, der Fall ist. Ebenso wie für alle anderen beschriebenen Moleküle wurden auch für das Acrolein Untersuchungen auf allen verschiedenen Legierungsphasen in Abhängigkeit der Bedeckung und der Temperatur gemacht. Dabei zeigt sich auch hier, dass sich die Legierungsphasen prinzipiell alle gleich verhalten, weshalb auch im Folgenden nur einige charakteristische Ergebnisse für jeweils eine Legierungsphase dargestellt und diskutiert werden. Ebenso wurde Acrolein auch bei Temperaturen bis zu 1000 K auf der Oberfläche adsorbiert. Selbst bei diesen hohen Temperaturen ist auch die Sauerstofffunktionalität des Acroleins nicht in der Lage, die

Legierungsphasen zu oxidieren, wie es molekularer Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen vermag. Es findet aber auch bei diesen Temperaturen keine Zersetzung des Acroleins an den Pt_xCe -Legierungsphasen statt. Wie bereits eingangs dargestellt, wird aber eine Zersetzung des Acrolein an der (2x2)-Legierungsphase beobachtet. Dies ist aber nicht auf eine unterschiedliche Oberflächenterminierung zurückzuführen, sondern nur auf, auf der Oberfläche verbleibende Cer-Agglomerate und Pt-Restflächen. Wie bereits gezeigt wurde, sind auch bei Adsorption der anderen Moleküle CO, Ethen und Benzol bei diesen (2x2)-Legierungsoberflächen oft leichte Abweichungen der Reaktivität aufgrund dieser zusätzlichen Platinreste und Cer-Atome auf der Oberfläche beobachtet worden. Diese unterschiedliche Reaktivität wird im die Adsorption von Molekülen an den Pt_xCe -Legierungsoberflächen behandelnden Teil in Kapitel 5.2.5 noch einmal für das Acrolein schematisch dargestellt und kann auch auf die anderen Moleküle prinzipiell übertragen werden. In Abbildung 5.2.4.1 sind die TDS-Daten der Acroleinadsorption für die verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen dargestellt. Zusätzlich sind die Wasserstoffdesorptionssignale und die CO-Desorptionssignale während der Zersetzung auch im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche und den im nächsten Kapitel 5.3 beschriebenen metallischen Cer-Oberflächen dargestellt. Diese Desorptionssignale können als Fingerprint für eine eintretende Zersetzung des Acroleins benutzt werden.

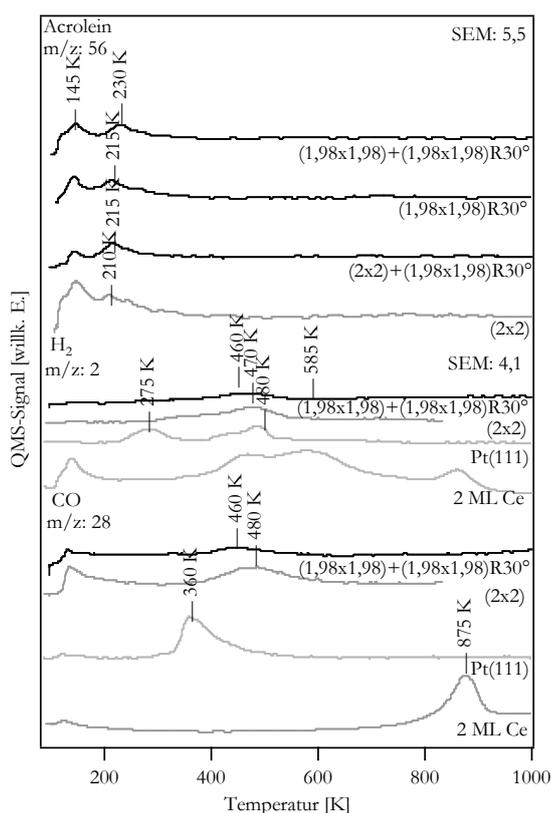


Abbildung 5.2.4.1: TDS-Spektren nach Acroleinadsorption auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche und metallischen Cer-Filmen. Desorptionsprodukte: Acrolein ($m/z: 78$), CO ($m/z: 28$), H_2 ($m/z: 2$).

Alle Desorptionsspektren sind für Acroleinbedeckungen wenig oberhalb der Monolagenbedeckung dargestellt. Deshalb sind in den TDS-Spektren der molekularen Desorption von Acrolein (m/z : 56) auch immer zwei für die Desorption von den Legierungsphasen charakteristische Signale im TDS zu sehen. Das Desorptionssignal bei 145 K ist auch im Vergleich zur Acroleindesorption von der Pt(111)-Oberfläche, wie in Kapitel 5.1 dargestellt, auf die Desorption der Multilage zurückzuführen, wohingegen das Signal bei 210 K - 230 K in Abhängigkeit der zugrundeliegenden Pt_xCe -Legierungsphase auf die Acroleindesorption der Monolage zurückzuführen ist. Wie in der Abbildung zu sehen, verhalten sich alle unterschiedlichen Legierungsphasen, bis auf die (2×2) -Legierungsphase gleich. Selbst bei sehr kleinen Dosen an Acrolein ist in den TDS-Spektren auf den verschiedenen Legierungsphasen immer ein Desorptionssignal von molekularem, desorbierendem Acrolein zu beobachten, was schon darauf hindeutet, dass keine Zersetzung des Acroleins auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen auftritt. Dies zeigen vor allem die auch in dieser Abbildung dargestellten H_2 - und CO-Desorptionssignale. Für beide Signale ist auf den verschiedenen Legierungsphasen, wie es als Beispiel für die $(1,98 \times 1,98) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase dargestellt ist, bei 460 K nur ein sehr schwaches H_2 - sowie CO-Desorptionssignal zu beobachten. Diese Signale haben keine signifikante Intensität, auch im Vergleich zu den Signalen, die durch Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)- sowie der metallischen Cer-Oberfläche entstehen und werden nur auf einzelne Defekte und restliche auf der Oberfläche verbleibende Cer-Atome zurückgeführt. Wie später die HREELS-Daten zeigen, sind dies so geringe Zersetzungsprodukte, dass im HREELS keine Verlustsignale zu beobachten sind. So kann man davon ausgehen, dass eine komplett intakte Desorption von den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsoberflächen eintritt. Für die Acroleindesorption von den (2×2) -Legierungsoberflächen treten hingegen deutlichere Signale der CO- und H_2 -Desorption bei 480 K beziehungsweise 470 K auf. Im Vergleich zu den auf die Zersetzung von Acrolein zurückzuführenden Signalen von der Pt(111)- und der metallischen Cer-Oberfläche zeigt dies, dass auf dieser Oberfläche doch ein signifikanter Anteil an Acrolein zersetzt wird, wie es auch in den später für die (2×2) -Oberfläche gezeigten HREELS-Spektren zu sehen ist. Aufgrund der Temperatur, bei der diese Desorptionssignale beobachtet werden, wird davon ausgegangen, dass diese Zersetzung auf an der Oberfläche verbleibende Cerreste zurückzuführen ist, denn bei Vergleich des H_2 - und CO-*Fingerprint*-Desorptionssignals der Acroleinzersetzung auf diesen Oberflächen zeigt sich eher ein Cer-analoges als ein Pt-analoges Verhalten. Im Vergleich zur Zersetzung des Acroleins an der Pt(111)-Oberfläche sind die Temperaturen, bei denen die Desorptionssignale auftreten, zu hoch. Auf der Pt(111)-Oberfläche, wie bereits beschrieben und auch in Abbildung 5.2.4.1 dargestellt ist, werden Wasserstoffsignale und CO-Desorptionssignale, die auf die Zersetzung von Acrolein schließen lassen, bei ca. 300 K und 480 K (H_2) sowie bei 360 K (CO) beobachtet. Auf der (2×2) -Legierungsphase entstehen bei der Zersetzung von Acrolein CO und H_2 gleichzeitig bei ca. 470 K, was anzeigt, dass das Molekül wohl sehr unselektiv „zerrissen“ wird.

Prinzipiell wird also Acrolein an den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen nicht zersetzt und es findet eine intakte Desorption statt. Nach REDHEAD [62Rea1] kann aus der Temperatur der Desorptionssignale der Multilage sowie der Monolage eine Desorptionsenergie berechnet

werden. Es ergibt sich somit eine Desorptionsenergie von 36 kJ/mol für die Multilage an Acrolein sowie 58,4 kJ/mol für die Desorption von Acrolein aus der Monolage. Dies zeigt ebenfalls, dass Acrolein nicht sehr stark mit den Pt_xCe -Legierungsflächen wechselwirkt. Verglichen mit der Adsorption von Ethen an diesen Pt_xCe -Legierungsphasen ist die Desorptionstemperatur aber um ca. 80 K höher, was an der Aldehydfunktionalität liegt, mit der die Moleküle auch untereinander in attraktive Wechselwirkung treten. Diese attraktive Wechselwirkung der Acrolein-Moleküle zeigt sich auch in den dosisabhängigen TDS-Spektren. Diese ist für alle Pt_xCe -Legierungsphasen dieselbe. Deshalb wird nur die Dosisabhängigkeit des TDS-Spektrums für die $(1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase in Abbildung 5.2.4.2 dargestellt.

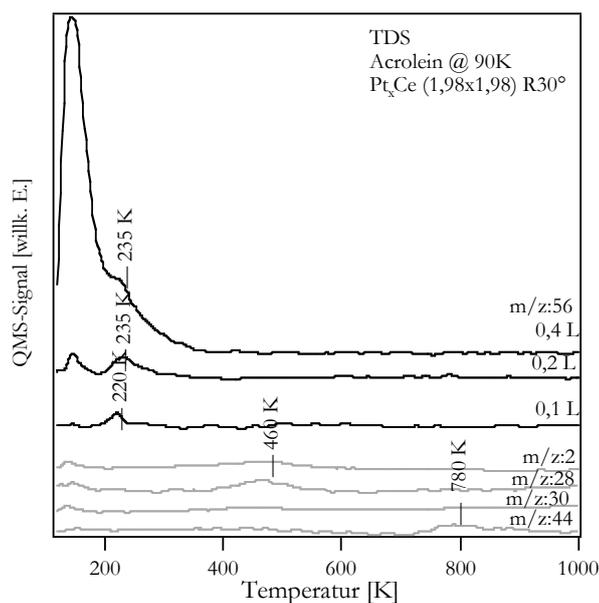


Abbildung 5.2.4.2: Bedeckungsabhängige TDS-Serie der Acroleindesorption auf den Pt_xCe -Legierungsphasen sowie TDS-Spektren verschiedener möglicher Zersetzungsprodukte.

Zusätzlich zu den Desorptionssignalen des molekularen Acroleins (m/z : 56) sind ebenso die Desorptionssignale einiger für eine Zersetzung charakteristische weitere Signale dargestellt. Dies sind H_2 (m/z : 2), CO (m/z : 28), Ethan (m/z : 30) sowie CO_2 (m/z : 44). Es werden keine intensiven Desorptionssignale von diesen Produkten beobachtet. Es werden für die Wasserstoffdesorption sowie für eine CO_2 -Desorption sehr schwache Signale bei 460 K und 780 K gefunden, die aber nicht auf eine Zersetzung auf den Legierungsflächen schließen lassen, sondern nur auf eine Zersetzung an restlichen, einzelnen Cer-Atomen. Hierfür ist die CO_2 -Desorption bei 780 K typisch. Der Anteil des zersetzten Acroleins an Defekten und Verunreinigungen ist aber so klein, dass diese im HREELS nicht beobachtet werden kann. Wie für die molekulare Desorption von Acrolein dargestellt, wird selbst bei sehr kleinen Acroleindosen von nur 0,1 L eine intakte Desorption von den Legierungsflächen beobachtet, was ebenfalls die komplett intakte Desorption des Acroleins von den Legierungsflächen zeigt. Bei steigender Acroleindosis verschiebt sich das Monolagen-Desorptionssignal zu höheren Temperaturen von 220 K bei 0,1 L zu 235 K bei 0,2 L und Sättigungsbedeckung an Acrolein. Dies zeigt eindeutig die intermolekularen attraktiven

Wechselwirkungen des Acroleins auf der Oberfläche. Bei höheren Bedeckungen der Oberfläche findet die Desorption später statt, da die Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalitäten mit anderen Acrolein-Molekülen günstig sind und diese bei höheren Acroleinbedeckungen die adsorbierte Lage stabiler machen. Ab einer sehr niedrigen Dosis von nur 0,2 L Acrolein treten in den TDS-Spektren schon Desorptionssignale, die auf die Multilagendesorption von Acrolein zurückzuführen sind, bei ca. 150 K auf. Das zeigt, dass im Vergleich zur Acrolein-Adsorption auf den Pt(111)-Oberflächen nur viel weniger Acrolein auf den Legierungsoberflächen adsorbieren kann. Auf der Pt(111)-Oberfläche ist die Sättigungsbedeckung erst bei ca. 0,5 L an Acrolein erreicht. Selbst wenn für die Legierungsoberflächen, die, wie bereits bei der CO-Adsorption gezeigt, einen niedrigeren Haftkoeffizienten haben, derselbe Haftkoeffizient wie auf der Pt(111)-Oberfläche vorläge, könnte dann nur ca. die Hälfte an Acrolein auf den Legierungsoberflächen adsorbiert werden. Dass viel weniger Acrolein, auf den Legierungsoberflächen adsorbieren kann, kann anhand der Geometrie der Pt_xCe -Legierungsoberflächen leicht verstanden werden. Dies ist in Abbildung 5.2.4.3 dargestellt.

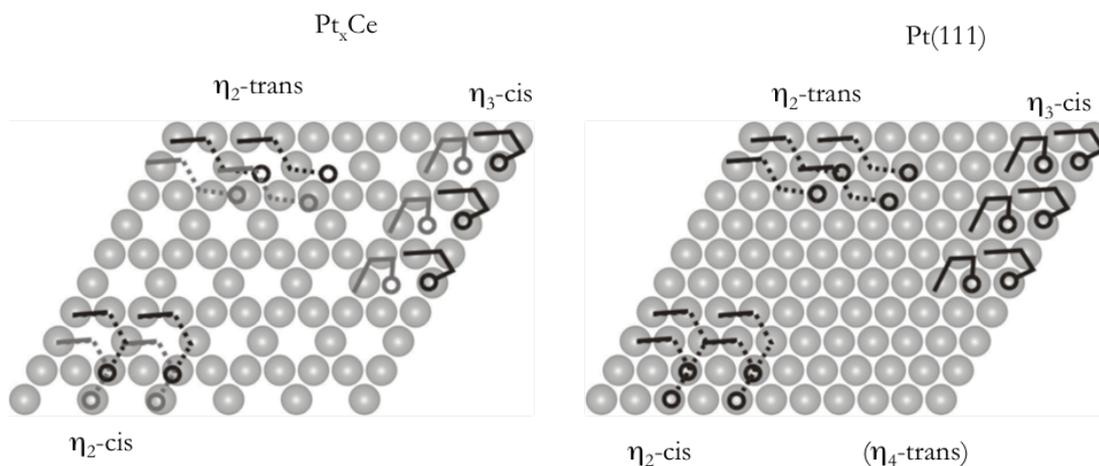


Abbildung 5.2.4.3: Vergleich der maximalen Bedeckung der verschiedenen Acroleinkonformationen auf den Pt_xCe -Legierungsphasen und den Pt(111)-Oberflächen.

Auf den hexagonalen, dichtest gepackten Pt(111)-Oberflächen ist Platz für viel mehr Acrolein-Moleküle als auf dem Pt(2x2)-Fehlstellennetz, wo $\frac{1}{4}$ der Pt-Atome fehlen. Der Vergleich der Mengen an adsorbiertem Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche und der Pt_xCe -Oberfläche ist in Abbildung 5.2.4.3 dargestellt. In dieser Abbildung sind nur die auf den Pt_xCe -Legierungsphasen stabilen Spezies dargestellt, wie sie aus den später dargestellten HREELS-Messungen bestimmt wurden. Auf den die Pt_xCe -Legierungen terminierenden Oberflächen-Pt-Kagoménetzen sind nur die η_2 -cis und -trans sowie die η_3 -cis Konformation stabil. Im Gegensatz zur ebenfalls zusätzlich auf der Pt(111)-Oberfläche beobachteten η_4 -trans Spezies wird diese aus geometrischen Gründen auf den Legierungsoberflächen nicht beobachtet. Aufgrund der Lochstruktur der Platinnetze ist eine η_4 -trans Konformation auf den Legierungsoberflächen nicht möglich. Für alle drei auf den Legierungsphasen beobachteten Adsorptionsgeometrien gibt es aufgrund der Geometrie der obersten Legierungsschicht nur halb so viele Adsorptionsplätze wie auf der Pt(111)-Oberfläche. Dadurch können im Vergleich zur reinen

Pt(111)-Oberfläche nur halb so viele Acroleinmoleküle für jede Geometrie (η_2 -cis, η_2 -trans sowie η_3 -cis) auf der Oberfläche adsorbieren. Zusätzlich dazu ist auf der Pt(111)-Oberfläche noch die Möglichkeit einer Adsorption in η_4 -trans Konformation vorhanden, sodass geometrisch betrachtet sogar mehr als die doppelte Anzahl an Acroleinmolekülen auf den Pt-Oberflächen adsorbieren kann. Deshalb ist die Sättigungsbedeckung an Acrolein auf den Pt_xCe-Legierungsphasen schon bei 0,2 L an Acrolein erreicht, wohingegen sie auf der Pt(111)-Oberfläche erst bei 0,4 L bis 0,5 L erreicht ist. Selbst wenn die Pt_xCe-Legierungsphasen denselben Haftkoeffizienten besäßen wie die reine Pt(111)-Oberfläche, könnte nicht so viel Acrolein auf diesen Oberflächen adsorbiert werden. Der geringere Haftkoeffizient auf den Legierungen ist durch elektronische Effekte bedingt. Zusätzlich zu diesen elektronischen Effekten spielen aber bei der Adsorption der Moleküle auch geometrische Effekte eine bedeutende Rolle. So hat sich auch schon für das CO-Molekül gezeigt, dass im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche weniger CO auf den Pt_xCe-Legierungsoberflächen adsorbiert werden kann. Die TDS-Daten der Acroleinadsorption an den Legierungsoberflächen zeigen ebenfalls, dass auf allen Legierungsoberflächen keine Zersetzung des Acroleins stattfindet. Anhand der folgenden HREELS-Messungen in Abhängigkeit der Erhitzungstemperatur der Oberflächen kann dies ebenfalls bestätigt werden. Zusätzlich ist es mit Hilfe der HREELS-Messungen möglich, die verschiedenen, auf den Legierungsphasen vorhandenen Adsorptionsgeometrien des Acroleins zu bestimmen. Hierzu wurden ebenfalls die berechneten HREELS-Spektren sowie die berechneten Schwingungsenergien der verschiedenen Adsorptionsgeometrien von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche verwendet. Diese sind von *LOFFREDA* theoretisch mittels DFT berechnet worden [04Lof1]. Durch Vergleich dieser für die Pt(111)-Oberfläche berechneten Daten mit den experimentellen HREELS-Daten auf den Pt_xCe-Oberflächenlegierungen ist erst eine Zuordnung der verschiedenen Acroleinspezies, die auf den Pt_xCe-Legierungsphasen vorhanden sind, möglich. Zum einen liegt das daran, dass die Pt_xCe-Oberflächenlegierungen platinähnliche Adsorptionsmoden aufgrund der Platinterminierung der Oberfläche aufweisen, wie es ebenso für die anderen in dieser Arbeit untersuchten Moleküle beobachtet wurde. Zum anderen liegt das daran, dass, wie bereits beschrieben, die Schwingungen sich bei den verschiedenen Geometrien auf für eine bestimmte Verzerrung charakteristische Weise verschieben, sodass auch aufgrund der Verschiebung der Verlustsignale eine grobe Zuordnung gemacht werden kann, wie es bereits in Kapitel 2.1 und 3.2 beschrieben ist. Durch Vergleich dieser berechneten HREELS-Spektren für Acrolein mit den experimentellen Daten zeigt sich, dass auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsoberflächen prinzipiell dieselben Adsorptionsmoden von Acrolein beobachtet werden wie auch auf der Pt(111)-Oberfläche. Es wird ein η_2 -cis und -trans sowie ein η_3 -cis Adsorptionsmodus beobachtet, wohingegen im Gegensatz zur Platinoberfläche aus geometrischen Gründen kein η_4 -trans Adsorptionsmodus beobachtet wird. Dies wird detailliert im Folgenden beschrieben. In Abbildung 4.2.4 sind die experimentellen HREELS-Spektren der Monolagenbedeckung an Acrolein auf den verschiedenen Pt_xCe-Oberflächenlegierungen im Vergleich zur Monolagenbedeckung an Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Zusätzlich sind die berechneten HREELS-Spektren der auf den Legierungsoberflächen beobachteten Spezies in dieser Abbildung dargestellt. Die Monolagenbedeckung an Acrolein ist für die (2x2)-Legierungsphase nicht

dargestellt, weil, wie in 5.2.5 beschrieben, aufgrund der bei diesen Legierungen noch auf den Oberflächen vorhandenen Cer-Resten die HREELS-Spektren sehr verschieden aussehen.

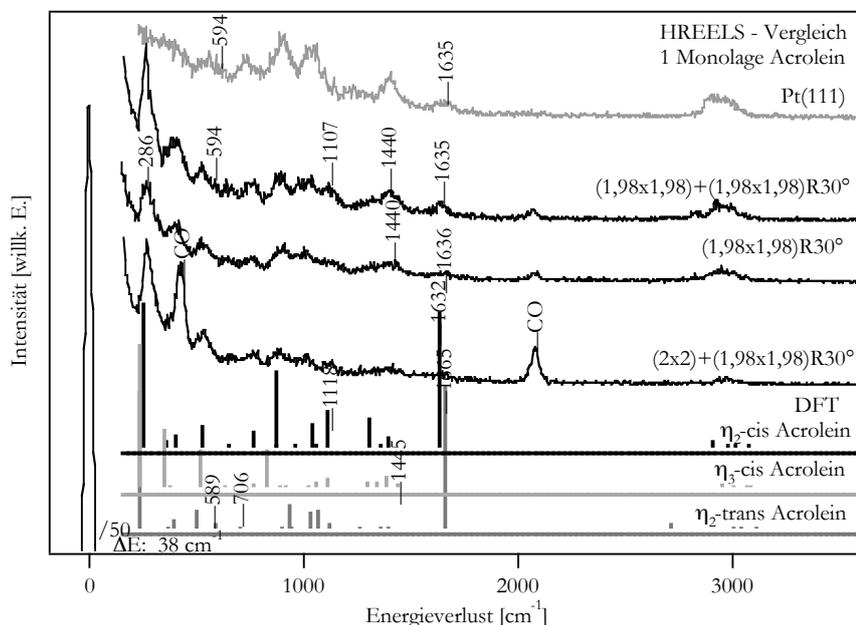


Abbildung 5.2.4.4: Vergleich der HREELS-Spektren der Monolage Acrolein auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen und der $Pt(111)$ -Oberfläche mit den berechneten HREELS-Spektren der auf den Oberflächen vorhandenen Acroleinspezies.

Die verschiedenen HREELS-Spektren der Adsorption der Monolage Acrolein auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungen und auch auf der $Pt(111)$ -Oberfläche sehen sehr ähnlich aus. Bei der $Pt(111)$ -Oberfläche werden im Vergleich zu der Acrolein-Adsorption auf den Pt_xCe -Legierungsphasen aber trotzdem kleine Unterschiede beobachtet, die auf die auf den $Pt(111)$ -Oberflächen zusätzlich in kleinen Mengen anwesende η_4 -trans Spezies des Acroleins zurückzuführen ist, die auf den Pt_xCe -Legierungsphasen nicht möglich ist. Das experimentelle HREELS-Spektrum der Monolage Acrolein auf der $(2 \times 2) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase sieht auf den ersten Blick im Vergleich zu den HREELS-Spektren der Adsorption der Acroleinmonolage auf den anderen Legierungen leicht verschieden aus. Die zusätzlichen Signale bei ca. 2100 cm^{-1} sowie bei ca. 410 cm^{-1} sind auf zusätzlich auf diesen Legierungen adsorbiertes CO (aus dem Kammerrestgas) zurückzuführen. Bei Vernachlässigung dieser Signale sind die HREELS-Spektren der Monolage an Acrolein auf den verschiedenen Legierungsphasen identisch, was zeigt, dass hier dieselben Adsorptionsmoden von Acrolein vorliegen. In diesen HREELS-Spektren sind charakteristische Verlustsignale der η_2 -cis, der η_2 -trans sowie der η_3 -cis Konformation an Acrolein vorhanden, die bei Vergleich mit den berechneten DFT-Daten, wie sie ebenfalls dargestellt sind, eindeutig zugeordnet werden können. Eine detaillierte Zuordnung wird in Abbildung 5.2.4. 5b erfolgen. Hier sei nur auf einige für die verschiedenen Spezies charakteristischen Verlustsignale hingewiesen. Das sowohl auf der $Pt(111)$ -Oberfläche als auch auf den Pt_xCe -Legierungsoberflächen bei 1636 cm^{-1} auftretende Verlustsignal ist charakteristisch für eine nur sehr leicht verzerrte C-O-Bindung. Prinzipiell zeigt dies, dass keine direkte

Wechselwirkung dieser Bindung mit der Oberfläche stattfindet. Dieses Verlustsignal ist für η_2 -gebundene Acroleinspezies typisch. Ebenso können die meisten anderen in den experimentellen HREELS-Spektren beobachteten Verlustsignale mit entweder einer η_2 -cis oder -trans Spezies durch Vergleich mit den berechneten HREELS-Spektren erklärt werden. Dies zeigt, dass die η_2 -Spezies ebenso wie bei der Sättigungsbedeckung an Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche die dominierende Spezies ist. Die Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche ist also bei diesen Legierungen durch eine Wechselwirkung der C=C-Bindung mit der Oberfläche zu erklären. Eine starke Wechselwirkung über die C-O-Bindung ist wohl ebenso wie auf der Pt(111)-Oberfläche ungünstig. Die Adsorption wird also auch bei den Pt_xCe -Legierungsphasen durch das d-Band bestimmt und ist platinartig und nicht cerartig, wie in Kapitel 5.3 beschrieben. Ebenso können auch die η_2 -cis und die η_2 -trans Spezies auf den Pt_xCe -Legierungsphasen an charakteristischen Verlustsignalen unterschieden werden. Für die η_2 -trans Acroleinspezies ist ein Verlustsignal bei 589 cm^{-1} vorausgesagt, wobei in dieser Region für die anderen Spezies kein Verlustsignal existiert. In den HREELS-Spektren wird sowohl für die Pt(111)-Oberfläche als auch für die Legierungsoberflächen ein Verlustsignal bei 594 cm^{-1} beobachtet, was nur mit einer η_2 -trans Acroleinspezies erklärt werden kann. Ebenso wird auf den Pt_xCe -Legierungsphasen auch ein für die η_2 -cis Konformation charakteristisches Signal bei 1107 cm^{-1} beobachtet. Theoretisch vorausgesagt wird für die η_2 -cis Spezies nur ein Verlustsignal bei 1118 cm^{-1} , wobei die anderen Adsorptionsmoden hier kein Verlustsignal aufweisen sollten. Zusätzlich zu diesen η_2 -cis und -trans Spezies, die als dominierende Spezies auf den Legierungsoberflächen analog der Pt(111)-Oberfläche vorausgesagt werden, ist aber auch ein Signal bei 1440 cm^{-1} in den HREELS-Spektren zu beobachten, was nur bei Vergleich der berechneten Spektren mit einer ebenfalls auf der Oberfläche vorhandenen η_3 -cis Spezies erklärt werden kann. Diese η_3 -cis Spezies ist aber, wie anhand der HREELS-Daten geschlossen werden kann, auch nur in sehr kleiner Menge auf der Oberfläche vorhanden. Zusätzlich zu den meisten Verlustsignalen, die sehr ähnlich oder sogar gleich mit denen der HREELS-Spektren der Monolage Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche sind, zeigt ein Signal hingegen deutliche Unterschiede. Auf allen Legierungsphasen wird ein starkes Verlustsignal bei 286 cm^{-1} beobachtet. Dies ist auf einen Pt-C-Oberflächen-Schwingungsmodus zurückzuführen. Im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche ist dieses zu deutlich tieferen Energien verschoben. Auf diesen Pt(111)-Oberflächen werden die Pt-C-Signale bei ca. 400 cm^{-1} und 500 cm^{-1} für die symmetrische Pt-C- und die antisymmetrische Pt-C-Schwingung beobachtet. Diese starke Verschiebung der Schwingungsenergie zu um ca. 100 cm^{-1} niedrigeren Energien zeigt die auf den Pt_xCe -Legierungsoberflächen bedeutend schwächere Substrat-Molekülwechselwirkung an. Selbiges kann auch für die Ethen Adsorption beobachtet werden und ist ebenfalls ausführlich für die CO-Adsorption beschrieben worden (5.2.1). Die Erniedrigung der Energie des Pt-C-Schwingungssignals ist sehr charakteristisch für die verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche. Dies zeigt die im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche stark erniedrigte Adsorbat-Substratwechselwirkung. Alle anderen Verlustsignale, die nicht auf diese Pt-C-Moden zurückzuführen sind, zeigen ein für die Adsorption auf einer platinartigen Oberfläche charakteristisches Verhalten. Aus diesen Verlustsignalen kann die Adsorptionsgeometrie genau bestimmt werden. Das auf die Oberflächen-Molekülbindung zurückzuführende Verlustsignal hingegen kann einen starken Hinweis auf die Molekül-Substratwechselwirkung geben. Dieses wurde auch schon für die

Adsorption von Ethen auf den Pt_2Sn - und Pt_3Sn -Legierungsphasen beobachtet. Die Adsorptiongeometrien von Ethen sind auf den verschiedenen Pt_xSn -Legierungsphasen im Vergleich zur reinen $Pt(111)$ -Oberfläche ähnlich, was anhand aller anderen Verlustsignale vorausgesagt werden kann. Die schwache Molekül-Substratwechselwirkung sowie die daraus resultierende niedrige Reaktivität der Legierungsoberflächen kann aber anhand der im Vergleich zur $Pt(111)$ -Oberfläche stark erniedrigten Energie der Pt-C-Schwingung gezeigt werden. Nachdem nun diese charakteristischen Verlustsignale der verschiedenen auf den Pt_xCe -Legierungsphasen adsorbierten Spezies beschrieben worden sind und gezeigt wurde, dass die verschiedenen Adsorptionsmoden auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen dieselben sind, soll nun mittels der Temperaturabhängigkeit der HREELS-Spektren nach Adsorption von Acrolein bei 90 K gezeigt werden, dass, wie ebenfalls die TDS-Daten andeuten, keine Zersetzung des Acroleins, sondern eine vollständig intakte Desorption von den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen erfolgt. Ebenso werden die in Abhängigkeit der Temperatur auf der Oberfläche vorhandenen Acroleinspezies durch Vergleich der experimentellen Daten mit den berechneten Spektren der verschiedenen Acroleinspezies von *LOFFREDA* verglichen und beschrieben. Dies ist schematisch für die $(1,98 \times 1,98) + (1,98 \times 1,98)R30^\circ$ -Legierungsphase gemacht, kann aber auf alle anderen Pt_xCe -Legierungsphasen übertragen werden. In Abbildung 5.2.4.5a sind die HREELS-Spektren nach Adsorption von Acrolein bei den verschiedenen Temperaturen dargestellt.

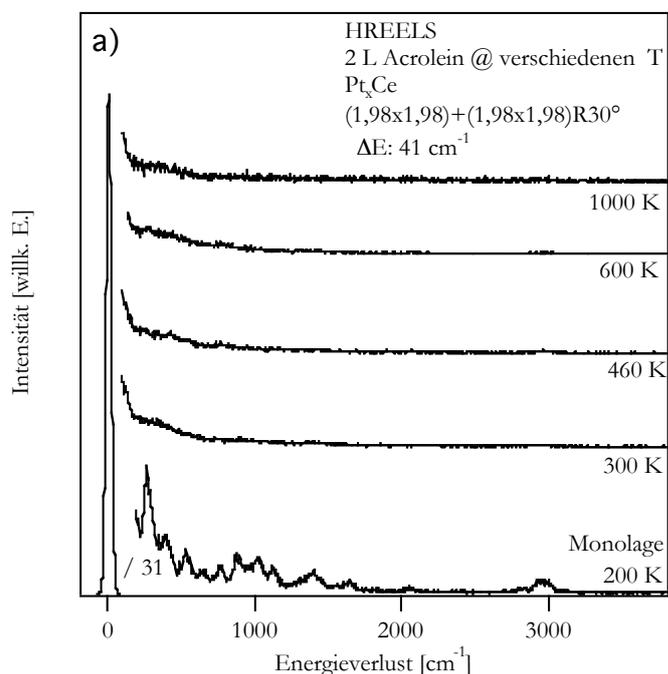


Abbildung 5.2.4.5a: HREELS-Spektren: Acrolein auf den Pt_xCe -Legierungsphasen bei verschiedenen Temperaturen.

Es sind jeweils bei den verschiedenen angegebenen Temperaturen 2 L Acrolein auf die Oberfläche dosiert worden. Nach der Adsorption bei den verschiedenen Temperaturen sind jeweils die HREELS-Messungen (bei 100 K) durchgeführt worden. Bei diesem Verfahren zeigt sich ebenso, dass keine Zersetzung des Acroleins auf den Legierungsoberflächen eintritt. Dieselben Ergebnisse zeigen auch die HREELS-Messungen nach Adsorption von Acrolein bei 90 K und nachfolgendem Erhitzen auf die unterschiedlichen Temperaturen. Diese Messungen sind hier nicht dargestellt. Durch Adsorption von 2 L Acrolein bei 200 K ist es möglich, eine Monolage an Acrolein auf den Oberflächen zu adsorbieren. Das in Abbildung 5.2.4.5a dargestellte HREELS-Spektrum bei 200 K zeigt nun die bei der Sättigungsbedeckung an Acrolein auf der Oberfläche vorhandenen Adsorptions-Moden des Acroleins. Diese sind anhand des Vergleich mit den berechneten HREELS-Spektren in Abbildung 5.2.4.5b später beschrieben. Nach Adsorption von Acrolein bei 300 K zeigen sich im HREELS-Spektrum fast keine Verlustsignale mehr. Dies zeigt, dass bei dieser Temperatur, wie es auch die TDS-Messungen zeigen, fast alles Acrolein von der Oberfläche desorbiert ist. Erst bei starker Vergrößerung des HREELS-Spektrums sind noch schwache Verlustsignale zu erkennen, die, wie später gezeigt, auf einen η_3 -cis und η_4 -trans Adsorptionsmodus von Acrolein auf der Oberfläche zurückzuführen sind. Nach Adsorption bei 300 K sind also noch vernachlässigbar kleine Mengen an Acrolein auf der Oberfläche adsorbiert. Diese kleinen Mengen an verbleibendem adsorbierten Restacroleins, wie später beschrieben, sind auf Adsorption an Defektstellen sowie durch Readsorption zu erklären. Bei noch höheren Temperaturen von 460 K, 600 K und 1000 K, bei denen die Acroleinadsorption an den Legierungsphasen durchgeführt worden ist, zeigen sich in den Verlustspektren keine Verlustsignale mehr. Dies zeigt, dass sich Acrolein selbst bei Dosierung bei diesen hohen Temperaturen nicht auf den Legierungsoberflächen zersetzt und somit, wie die TDS-Daten zeigen, eine komplett intakte Desorption stattfindet. Ebenso ist diese unterdrückte Zersetzung nicht bedingt dadurch, dass Acrolein schon vorher von der Oberfläche, eben wie die TDS-Daten zeigen, bei ca. 230 K desorbiert, bevor eine Zersetzung, die auf der Pt(111)-Oberfläche erst bei 280 K eintritt, erfolgen kann. Vielmehr kann Acrolein auch nicht bei Adsorption bei hohen Temperaturen zersetzt werden. Dies liegt an der Verschiebung des d-Bandes der Legierungsphasen zu niedrigeren Energien, weg von der Fermikante. Somit ist keine d-Band-C-H- oder C-C-Wechselwirkung analog zu den anderen in dieser Arbeit untersuchten organischen Moleküle möglich, die eine Zersetzung, wie sie auf der Pt(111)-Oberfläche charakteristisch ist, einleitet. Durch die Adsorption von Acrolein bei verschiedenen Temperaturen, wie es in Abbildung 5.2.4.5 b-c dargestellt ist, können die verschiedenen auf den Legierungsphasen adsorbierten Konformationen besser durch Vergleich der berechneten HREELS-Spektren mit den experimentellen Daten verglichen werden, als nach Adsorption bei tiefen Temperaturen, da thermodynamisch bedingt eine bessere Ordnung des Acroleins auf der Oberfläche einsetzen kann. In den in Abbildung 5.2.4.5b und c dargestellten HREELS-Spektren nach Acrolein-Adsorption bei 200 K und 300 K ist die Zuordnung der einzelnen auf der Oberfläche vorhandenen Spezies detailliert dargestellt.

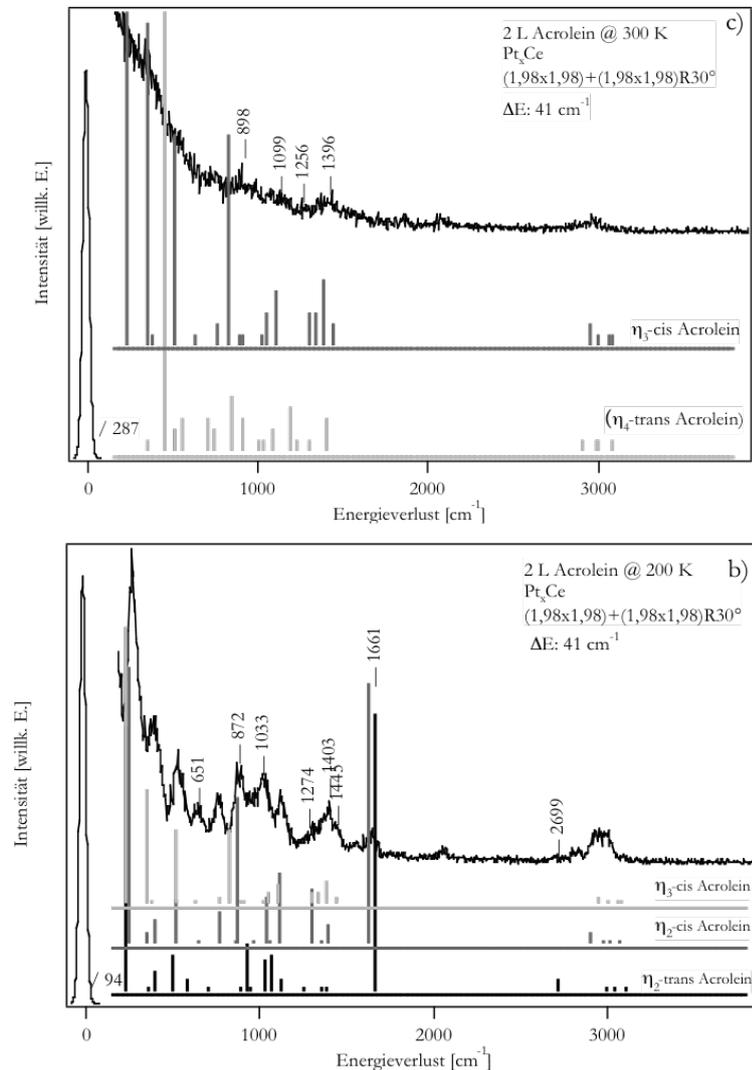


Abbildung 5.2.4.5.b-c: Vergleich der experimentellen HREELS-Spektren nach Acroleinadsorption bei verschiedenen Temperaturen auf den Pt_xCe-Legierungsphasen mit den berechneten HREELS-Spektren der verschiedenen Acroleinkonformationen.

Wie bereits beschrieben, sind auf den Pt_xCe-Legierungsphasen nur die η₂-cis und -trans sowie die η₃-cis Konformation stabil. Aus geometrischen Gründen wird eine η₄-trans Konformation nicht beobachtet. Nach Adsorption von Acrolein bei 300 K werden zusätzlich zu einer verbleibenden Acroleinspezies in η₃-cis Konformation noch sehr kleine Mengen in η₄-trans Konformation adsorbierten Acroleinspezies auf der Oberfläche beobachtet. Dies kann mit einer Adsorption von Acrolein an verbleibenden einzelnen Cer-Atomen und Pt-Restflächen erklärt werden, da bei beiden für kleine Acroleinmengen eine η₄-trans Konformation des Acroleins stabil ist. Dieser sehr kleine Anteil an auf der Oberfläche beobachteter η₄-trans Spezies wird der Adsorption an Defekten zugeschrieben. Für die Sättigungsbedeckung an Acrolein wird dieser Adsorptionszustand, wie in Abbildung 5.2.4.5b dargestellt, nicht beobachtet. Wie in Abbildung 5.2.4.5b dargestellt, kann ein η₂-cis und -trans Adsorptionsmodus auf den

Legierungsoberflächen zweifelsfrei zugewiesen werden. Nur bei den Adsorptionszuständen, bei denen die Oberflächen-Substratwechselwirkung nur über die C=C-Bindung stattfindet und die C=O-Bindung nicht bei der Bindung an die Oberfläche involviert ist, ist ein Verlustsignal bei ca. 1660 cm^{-1} charakteristisch. Dieses Verlustsignal ist auf die $\nu(\text{C-O})$ -Schwingung zurückzuführen. Des Weiteren ist eine Unterscheidung der beiden in η_2 -Konformation adsorbierten Acroleinspezies sehr schwierig, da beide Verlustsignale sehr ähnlichen Energien aufweisen. Dass aber beide η_2 -cis und -trans Spezies auf den Legierungsoberflächen vorhanden sind, kann an einigen für die jeweilige Spezies sehr charakteristischen Verlustsignalen festgemacht werden. Das Signal bei 1274 cm^{-1} , die zwei Signale bei 872 cm^{-1} sowie die zwei Signale bei 651 cm^{-1} zeigen, dass zusätzlich zur η_2 -cis Spezies auch die η_2 -trans Acroleinspezies auf der Oberfläche vorhanden ist. Für die η_2 -trans Acroleinspezies wird bei 1264 cm^{-1} ein Verlustsignal erwartet, wohingegen bei der η_2 -cis Spezies in diesem Bereich kein Verlustsignal erwartet wird. In den experimentellen Spektren aber wird bei 1274 cm^{-1} ein Signal beobachtet, was nur der η_2 -trans Spezies und keiner anderen Spezies zugeordnet werden kann. Auch die ebenfalls auf der Oberfläche vorhandene η_3 -cis Acroleinspezies zeigt in diesem Bereich kein Verlustsignal. Auch die zwei Verlustsignale bei 872 cm^{-1} können nur mit zwei η_2 -Spezies (trans und cis), die gleichzeitig auf der Oberfläche vorhanden sind, erklärt werden. Für das Signal bei 651 cm^{-1} wird für die η_2 -cis Spezies kein Verlustsignal erwartet (-deshalb ist daran die η_3 -cis Acrolein-Spezies, die ebenfalls zusätzlich zur η_2 -cis und -trans Spezies anwesend ist, zu erkennen-). Es wird aber zusätzlich für die η_3 -cis Spezies bei dieser Energie ein Verlustsignal erwartet. Das Signal bei 651 cm^{-1} besteht aus zwei Signalen. Diese zwei Signale können nur mit einer η_2 -cis und η_3 -cis Spezies, die nebeneinander auf der Oberfläche vorhanden sind, erklärt werden. Die zusätzlich zu den beiden η_2 -gebundenen Acroleinspezies auf der Oberfläche vorhandene η_3 -cis Spezies ist ebenso deutlich anhand des Verlustsignals bei 1145 cm^{-1} zu determinieren. Dieses Signal ist der C-O-Streckschwingung der η_3 -cis Acroleinspezies zuzuordnen. In diesem Energiebereich tritt für keinen anderen Adsorptionsmodus ein Verlustsignal auf. Somit kann anhand des Vergleichs der durch *LOFFREDA* für verschiedene Acroleinkonformationen auf Pt(111) berechneten HREELS-Spektren eine Zuordnung der auf den Legierungsoberflächen adsorbierten Adsorptionsmoden gemacht werden. Auf den verschiedenen Legierungsoberflächen dominieren die η_2 -cis und -trans gebundenen Acroleinspezies, wobei aber zusätzlich auch ein sehr kleiner Teil einer η_3 -gebundenen Spezies auf diesen Oberflächen beobachtet wird. Eine η_4 -Spezies, wie sie in sehr kleinen Mengen auch auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet wird, ist aufgrund geometrischer Effekte nicht zu erwarten. Ebenso sind in Abbildung 5.2.4.5c auch die noch bei Acroleinadsorption bei 300 K auf der Oberfläche vorhandenen Acroleinspezies bestimmt worden. Die TDS-Daten zeigen, dass prinzipiell bei diesen Temperaturen alles Acrolein von der Oberfläche desorbiert ist. Wie auch die Intensitäten der Verlustsignale, wie in Abbildung 5.2.4.5a dargestellt, zeigen, sind nur noch sehr wenige Acrolein-Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert. Bei diesen Temperaturen ist eine Adsorption des Acroleins eigentlich nicht mehr möglich, so dass die restlichen adsorbierten Spezies durch Readsorption während des Kühlens bis zu 90 K (bei dieser Temperatur sind die durchgeführten HREELS-Messung entstanden) oder durch Adsorption an Defekten entstehen. Für diese sehr kleine Acroleinbedeckung wird eine η_3 -cis Konformation des Acroleins auf der Oberfläche als dominierende Spezies anhand des Vergleichs der HREELS-Spektren mit den berechneten Daten beobachtet. Es werden aber

auch sehr kleine Anteile einer η_4 -artig gebundenen Acroleinspezies beobachtet. Wie in Abbildung 5.2.4.5 deutlich zu sehen, ist nach Acroleinadsorption bei 300 K keine η_2 -gebundenen Acroleinspezies mehr auf der Oberfläche vorhanden, denn es wird kein für diese Spezies typisches Verlustsignal mehr bei ca. 1660 cm^{-1} gesehen. Die bei höheren Verlustenergien beobachteten Signale bei ca. 2100 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} sind auf an der Oberfläche zusätzlich adsorbiertes CO zurückzuführen. Charakteristisch für die η_3 -cis Konformation des Acroleins sind die drei Bereiche mit Verlustenergien von 1396 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} sowie 898 cm^{-1} . Bei diesen Energien werden, wie die berechneten HREELS-Spektren zeigen, Energieverlustsignale der η_3 -cis Spezies beobachtet. Das ebenfalls im HREELS-Spektrum beobachtete Signal bei 1256 cm^{-1} kann nur mit einer in η_4 -trans Konformation adsorbierten Acroleinspezies erklärt werden. Aufgrund dessen, dass die HREELS-Spektren alle keine sehr gute Auflösung der Verlustsignale zeigen und breite Halbwertsbreiten aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die verbleibenden Reste von noch bei 300 K adsorbiertem Acrolein an Defekten auf der Oberfläche adsorbiert sind und nur wenig durch Readsorption auf den Legierungsoberflächen generiert wird. Auf den Legierungsoberflächen kann aber aus geometrischen Gründen nur die η_3 -Konformation bei niedrigen Bedeckungen analog zur Pt(111)-Oberfläche adsorbieren, wobei eine Adsorption in η_4 -trans Konformation nicht möglich ist. Die mittels des Vergleichs der experimentellen HREELS-Daten mit den berechneten Spektren erhaltenen Ergebnisse für die verschiedenen Adsorptionsmoden des Acroleins sind in Abbildung 5.2.4.6 zusammenfassend schematisch dargestellt.

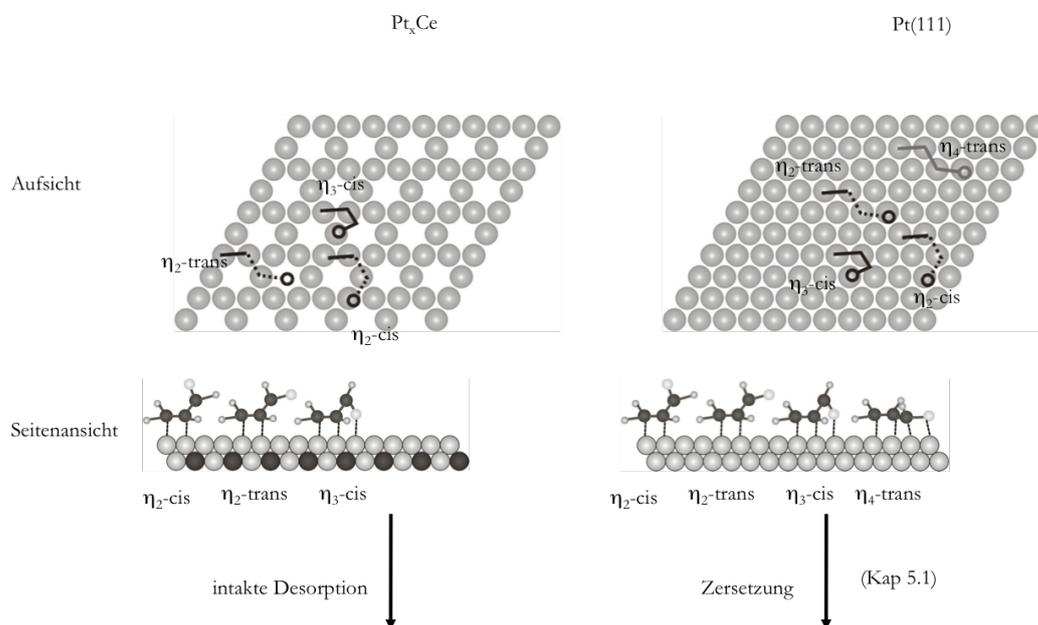


Abbildung 5.2.4.6: Schematisches Modell der Adsorptionsgeometrien des Acroleins auf den Pt_xCe-Legierungsphasen im Vergleich zur Acroleinadsorption auf der Pt(111)-Oberfläche.

In dieser Abbildung ist ebenso ein Vergleich mit der Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Auf den Pt_xCe-Legierungsoberflächen adsorbiert Acrolein prinzipiell in denselben

Adsorptionsgeometrien wie auf der Pt(111)-Oberfläche. Aus geometrischen Gründen aber ist die η_4 -trans Konformation nicht möglich. Analog der Pt(111)-Oberfläche findet ebenso auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen bevorzugt eine Wechselwirkung über die C=C-Bindung ähnlich dem Ethen statt. Eine Wechselwirkung über die C-O-Bindung ist ebenso nicht bevorzugt. Trotz der sehr ähnlichen Adsorptionsmoden von Acrolein auf den Legierungsphasen und der Pt(111)-Oberfläche findet auf den Pt_xCe-Legierungsoberflächen keine Zersetzung des Acroleins statt, wohingegen auf der Pt(111)-Oberfläche eine Zersetzung durch einen die Zersetzung initiiierenden C-H_α-Bindungsbruch des Acroleins, wie in Kapitel 5.2.4 beschrieben, aufgrund der d-Band-Molekülwechselwirkung stattfindet. Diese schwache Molekül-Oberflächenwechselwirkung des Acroleins auf den Legierungsphasen im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche zeigt sich in den HREELS-Schwingungsspektren prinzipiell nur an der Energie des Oberflächen-C-Schwingungsmodus (symmetrisch und antisymmetrisch). Im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche ist diese Energie deutlich niedriger, was die schwache Molekül-Substratwechselwirkung wie auch bei den anderen in dieser Arbeit untersuchten Molekülen anzeigt. Anhand aller anderen Schwingungsmoden kann eine Zuordnung der verschiedenen Adsorptionsmoden erreicht werden. Die Energien dieser Schwingungsmoden ändern sich nicht und zeigen einen Pt-artigen Adsorptionszustand des Acroleins auf den Legierungsoberflächen. Aufgrund der Hybridisierung des Cers mit dem Pt-d-Band im Zuge der Legierungsbildung kommt es zu einer Verschiebung des d-Band-Zentrums zu niedrigeren Energien weg von der Fermikante. Hierdurch ist die die Reaktivität der Legierungen bestimmende d-DOS an der Fermikante stark erniedrigt und es kann keine so starke Wechselwirkung bei der Adsorption von Acrolein stattfinden, dass eine Wechselwirkung des d-Bandes mit einer C-H_α-Bindung stattfindet, die stark genug wäre, diese Bindung analog zur Pt(111)-Oberfläche zu brechen. Die Wechselwirkung der Oberfläche mit der C=C-Bindung ist aber stark genug, dass es zu einer η_2 -Konformation, also zu einer Verzerrung des Acroleins bei Adsorption, kommt. Bei der Adsorption des Benzols auf den Pt_xCe-Legierungen ist die Wechselwirkung zwischen Molekül und Legierungsoberfläche aufgrund der Aromatizität des Benzols nicht stark genug, um eine Änderung der Konformation des Benzols, eine Pt(111)-analoge Verzerrung zu erreichen. Das Ethen-Molekül steht bei der Betrachtung der Oberflächen-Molekülwechselwirkung genau zwischen dem Acrolein und dem Benzol. Bei Ethen wird neben der di- σ -Konformation, wie sie für die Pt(111)-Oberfläche typisch ist, auch eine nur wenig verzerrte π -Adsorptionsgeometrie beobachtet, wohingegen bei der Acrolein-Adsorption eine π -Ethen analoge Konformation, bei der die C=C-Doppelbindung des Acroleins nur π -gebunden an die Legierungsoberfläche ist, nicht beobachtet wird. Am leichtesten kann die Oberflächen-Molekülwechselwirkung bei den Legierungen also eine Verzerrung des Acroleins erreichen, da hier kein π -analoger Adsorptionsmodus beobachtet wird. Die Verzerrung bei Ethen, die zu di- σ -gebundener Ethenspezies führt, ist nicht mehr ganz so günstig, wobei dann beim Benzol gar keine Verzerrung aufgrund der aromatischen Stabilität mehr erreicht werden kann. Dies zeigt, dass die Aldehydgruppe die Reaktivität der C=C-Doppelbindung erhöht, wie es allgemein bekannt ist und zu einer im Vergleich zum Ethen bevorzugten Verzerrung des Moleküls kommt. Deshalb ist der Adsorptionsmodus des Acrolein auch im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche am ähnlichsten, wobei die Unterschiede in der Reihe Acrolein, Ethen, Benzol immer größer werden.

5.2.5 Unterschiede der Adsorption an den (2x2) Pt_xCe-Legierungsphasen

Wie bereits beschrieben, hat sich gezeigt, dass die verschiedenen Moleküle auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen alle in derselben Konformation adsorbieren. Dies ist darin begründet, dass alle Legierungsphasen dieselbe Pt-Terminierung mit einem Pt(2x2)-Fehlstellennetz aufweisen. Die unterschiedlichen beobachteten Strukturen im LEED, wie schon in Kapitel 4.2 gezeigt, resultieren nur aus einem Übergang einer eher *Oberflächen*legierung hin zu einer eher *volumen*artigen Legierung. Es hat sich aber gezeigt, dass die Reaktivität der (2x2)-Legierungsphase, wie bei der Adsorption der verschiedenen Moleküle immer knapp beschrieben, meist leicht bis stark abweicht von den Reaktivitäten der anderen Legierungsphasen. Dies ist in zwei Dingen begründet: Da die (2x2)-Legierungsphasen nur bis zu einer Eingangs-Cerbedeckung von bis zu 1 Monolage beobachtet werden, sind die Oberflächen der (2x2)-Legierungen nicht immer komplett geschlossen. Es treten auch oft noch freie Pt-Restflächen auf. Des Weiteren zeigen diese Legierungsphasen eine im Zuge der Legierungsbildung entstehende große Anzahl an verbleibenden Pt-Stufenkanten, wie die beobachteten CO-Spezies bei Untersuchung der CO-Adsorption zeigen (4.2). Diese Platin-Stufenkanten und verbleibenden Restflächen verändern die Reaktivität der Legierungen oft deutlich. Zum anderen werden im LEED die am besten geordneten Legierungen oft nach Erhitzen auf 800 K für 5 Minuten erhalten und nicht, wie bei den anderen Legierungsphasen, durch Erhitzen auf 1000 K für 5 Minuten. Durch diese niedrigeren Temperaturen ist es oft nicht allem zuvor auf der Pt(111)-Oberfläche deponierten Cer möglich, in die Oberfläche zu diffundieren und an der Legierungsbildung teilzunehmen. Deshalb sind oft noch restliche Mengen einzelner Agglomerate aus reinem metallischen Cer oder einzelne Cer-Atome auf den (2x2)-Legierungsoberflächen vorhanden. Diese verändern die Reaktivität oft auch sehr stark. So kann zum Beispiel auf den (2x2)-Legierungsphasen beobachtet werden, dass ein kleiner Teil des Ethens und des Benzols zerfällt, da es an freien Pt-Restflächen und Stufenkanten zersetzt wird. Es wäre auch denkbar das Ethen und Benzol an einzelnen Cer-Atomen, die eine unterschiedliche Reaktivität als metallisches Volumen-Cer zeigen, welches keine Reaktivität mit den ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigt, wie im nächsten Kapitel 5.3 dargestellt, zersetzt wird. Dies ist aber bei der Gesamtbetrachtung der experimentellen Ergebnisse eher auszuschließen. Die Cer-Atome, wie später gezeigt, spielen hierbei auf der Oberfläche keine Rolle, weil. Für Moleküle, die Sauerstoffunktionalitäten enthalten, spielt die Wechselwirkung mit dem auf der Oberfläche verbleibenden restlichen Ce aber eine sehr starke

Rolle, da die O-Ce-Wechselwirkung stark bevorzugt ist. Deshalb zeigt sich im Vergleich zu den anderen Pt_xCe-Legierungsphasen bei der Pt_xCe(2x2)-Legierung bezüglich der Zersetzung von Acrolein ein sehr starker Unterschied. Im Gegensatz zu den anderen Pt_xCe-Legierungsphasen wird ein signifikanter Teil des Acroleins aufgrund der auf der Oberfläche verbleibenden Cer-Atome zersetzt. So wird die aufgrund dieser Pt-Defekte und verbleibenden metallischen Cer-Atome auf den (2x2)-Legierungsphasen veränderte Reaktivität schematisch kurz anhand der Acroleinzersetzung dargestellt, und kann dann im allgemeinen auch auf die anderen Moleküle (die Zersetzung verläuft hier im Detail anders, weil die ungesättigten Molekülen an Pt-Restflächen zersetzt werden) übertragen werden, da sich bei der Adsorption von Acrolein auf der (2x2)-Legierungsoberfläche der stärkste Unterschied bei der Adsorption der untersuchten Moleküle an den Legierungsphasen ergibt. Trotzdem sei darauf hingewiesen, dass die (2x2)-Legierungen, bei Betrachtung aller experimenteller Ergebnisse zusammen, prinzipiell dieselbe Reaktivität aufgrund des terminierenden Pt-Kagoménetzes, wie die anderen Pt_xCe-Legierungsphasen haben, aber diese Reaktivität aufgrund von Defekten und einzelnen Cer-Atomen nur verändert ist.

Am Beispiel der HREELS-Spektren nach Adsorption von ca. 1 Monolage Acrolein bei 90 K und nachfolgendem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen soll die Reaktivität der auf der Oberfläche verbleibenden Cer-Atome schematisch beschrieben werden. Diese HREELS-Spektren sind in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 5.2.5.1 dargestellt.

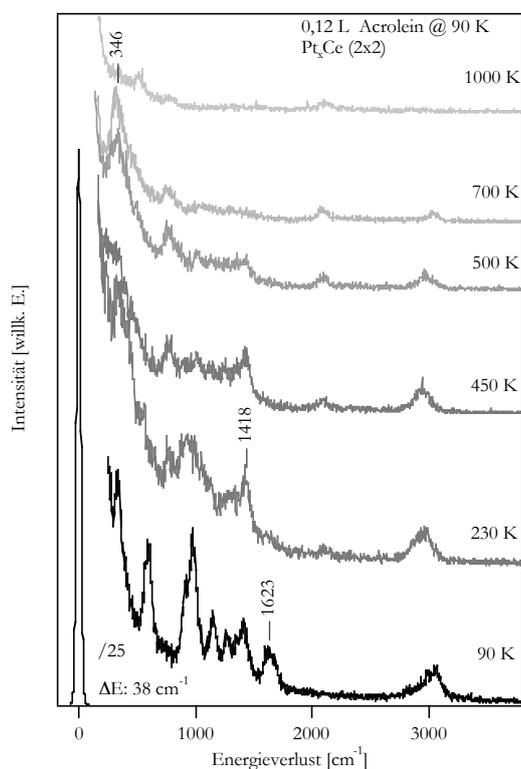


Abbildung 5.2.5.1: Temperaturabhängigkeit der HREELS-Spektren nach Acroleinadsorption auf den (2x2)-Pt_xCe-Legierungsphasen. Zersetzung von Acrolein.

Anhand der dargestellten HREELS-Spektren soll die Zersetzung von Acrolein nur in groben Zügen diskutiert werden. Nach Adsorption von Acrolein unterhalb der Sättigungsbedeckung werden noch η_2 -cis und -trans Acroleinspezies auf der Oberfläche beobachtet. Dies ist deutlich am Verlustsignal bei 1623 cm^{-1} zu sehen. Dieses Signal ist auf eine C=O-Schwingung von Acrolein, das nur über die C=C-Bindung mit der Oberfläche wechselwirkt, zurückzuführen. Im Gegensatz zur Adsorption auf den Legierungsphasen und auch auf den reinen Pt(111)-Oberflächen ist dieses Signal nach Erhitzen auf 230 K nicht mehr zu beobachten. Dies zeigt, dass die η_2 -Spezies nicht mehr auf der Oberfläche vorhanden sind. Vielmehr zeigen die beobachteten Verlustsignale, dass eine starke Oberflächen-Molekülwechselwirkung des Acroleins bei diesen Temperaturen auftritt. Durch Vergleich mit den berechneten Spektren wird deutlich, dass nur noch Acroleinspezies, bei denen eine starke Wechselwirkung der C-O-Bindung mit der Oberfläche auftritt, beobachtet werden. Die auftretenden Verlustsignale können η_3 - und η_4 -Acroleinspezies zugeordnet werden. Typisch für diese starke Wechselwirkung mit der C-O-Bindung ist das nur noch bei 1418 cm^{-1} auftretende Verlustsignal, das ebenfalls auf eine C-O-Schwingung einer η_3 - oder η_4 -Adsorptionsmode zurückzuführen ist. Es ist kein Verlustsignal mehr im Bereich von 1600 cm^{-1} , das für eine C=O-Gruppierung ohne Wechselwirkung mit der Oberfläche charakteristisch ist, in den dargestellten HREELS-Spektren zu beobachten. Diese starke Wechselwirkung der C=O-Bindung mit der Oberfläche lässt auf die auf der Oberfläche verbleibenden einzelnen Cer-Atome schließen, die mit der C=O-Funktionalität wechselwirken. Durch diese Wechselwirkung des Cers mit der Sauerstofffunktionalität wird eine stark verzerrte Adsorptionsgeometrie bevorzugt, welches sich im η_3 - und η_4 -artigen Erscheinungsbild der HREELS-Spektren zeigt. Ebenso zeigt sich aufgrund der niedrigen Intensität der Verlustsignale im HREELS-Spektrum nach Erhitzen auf 230 K, dass der größte Teil des Acroleins desorbiert ist, wie es für die Pt_xCe -Legierungsphasen typisch ist. Dies kann auch im TDS-Spektrum von Acrolein auf den (2x2)-Legierungsphasen beobachtet werden. Somit bedeutet dies, dass der größte Teil der Oberfläche von den idealen Pt_xCe -Legierungsphasen bedeckt ist und nur einzelne Agglomerate an Ce noch auf der Oberfläche und kleine Pt-Restflächen vorhanden sind. Eine weitere deutliche Änderung in den beobachteten HREELS-Spektren wird dann nach Erhitzen auf 500 K und 700 K beobachtet. Hier tritt nun ein deutliches Verlustsignal bei 346 cm^{-1} auf, das, wie bereits in Kapitel 5.3 gezeigt, für eine Ceroxidspezies typisch ist. Dies zeigt deutlich, dass für das Acrolein eine Zersetzung an noch restlichen, auf der Oberfläche vorhandenen Cer-Atomen geschieht. Es findet, wie im nächsten Kapitel 5.3 für die Adsorption an metallischem Cer gezeigt, der typische C-O-Bindungsbruch aufgrund der starken Ce-O-Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalität des Acroleins mit dem metallischen Cer statt, was zur Zersetzung des Acroleins führt. Durch diese Zersetzung entstehen auch bei diesen Temperaturen Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche, die dann nach Erhitzen auf 1000 K die entstandenen Ceroxide wieder reduzieren können. Deshalb wird nach Erhitzen auf 1000 K auch im HREELS-Spektrum nicht mehr das für die Ceroxide typische Phononensignal bei ca. 350 cm^{-1} beobachtet. Bei 1000 K sind also nur noch CH- und Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche vorhanden, wie das entsprechende HREELS-Spektrum in Abbildung 5.2.5.1 zeigt. Anhand der Acroleinzersetzung auf den (2x2)- Pt_xCe -Legierungsoberflächen wurde in diesem Abschnitt schematisch gezeigt, dass die

Reaktivität dieser (2x2)-Legierungen durch auf der Oberfläche verbleibende Cer-Atome stark beeinflusst wird. Ebenso zeigt die Zersetzung eines Teils des Ethens und Benzols auf diesen Oberflächen, dass ebenso einzelne freie Pt-Restflächen und Stufenkanten noch oft bei den (2x2)-Legierungsphasen vorhanden sind, die für diese Moleküle auch das für Platin typische Zersetzungsverhalten zeigen. Generell hat diese Reaktivität aber nichts mit einer anderen Oberflächenstruktur dieser (2x2)-Legierungen zu tun, sondern ist nur auf diese Defekte und Verunreinigungen zurückzuführen. Für die weiteren Moleküle Ethen und Benzol ist dieses Verhalten hier nicht mehr explizit gezeigt, da dieses nur anhand der Acroleinzersetzung schematisch im Allgemeinen beschrieben werden sollte.

5.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Adsorption auf den Pt_xCe-Legierungsoberflächen

Es hat sich bei der Untersuchung der Adsorption und Wechselwirkung der verschiedenen Moleküle CO, Ethen, Benzol und Acrolein auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsoberflächen gezeigt, dass diese Legierungsoberflächen alle generell dasselbe Verhalten bezüglich der Adsorption zeigen. Alle Oberflächen haben dieselbe Pt-Terminierung mit einem Pt(2x2)-Fehlstellennetz, die die Reaktivität dieser Legierungsphasen bestimmt. Der Unterschied in den im LEED beobachteten Strukturen liegt nur an einem Übergang von einer *Oberflächen-* zu mehr *volumenartigen*-Legierung, also der Dicke der Pt_xCe-Legierungen, wie bereits in Kapitel 4.2 detailliert beschrieben. Deshalb zeigen die verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen, wie gezeigt werden konnte, bei allen Molekülen auch dieselbe Reaktivität. Die verschiedenen Adsorptionsmoden der verschiedenen Moleküle sind zwar im Allgemeinen dem Platin ähnlich, aber es zeigen sich auch charakteristische Unterschiede, die auf die schwächere Substrat-Molekülwechselwirkung zurückzuführen sind. Diese schwache Substrat-Molekülwechselwirkung kommt nach NØRSKOV und HAMMER durch die Verschiebung des d-Band-Zentrums weg von der Fermikante zu niedrigeren Energien aufgrund der Hybridisierung des Cers mit dem Pt-d-Band zustande. Deshalb findet bei allen untersuchten Molekülen auch keine Zersetzung im Gegensatz zur Pt(111)-Oberfläche statt. Anhand der unterschiedlichen an den Pt_xCe-Legierungsphasen adsorbierten Molekülen können detaillierte Informationen über die Stärke der Molekül-Substratwechselwirkung erhalten werden. Es zeigt sich anhand der Oberflächen-Molekül-Schwingungsmoden im HREELS, dass die Oberflächen-Substratwechselwirkung im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche stark erniedrigt ist. Anhand aller anderen Schwingungsmoden aber können die Adsorptionsmoden auf den Legierungsoberflächen als Platin-ähnlich determiniert werden. Es hat sich gezeigt, dass aufgrund elektronischer Effekte auf den Pt_xCe-

Legierungsoberflächen CO nur in Top-Positionen auf dem Pt-Kagoménetz adsorbieren kann. Eine wie für Sättigungsbedeckung CO auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtete CO-Spezies in Brückenpositionen wird nicht festgestellt. Ebenso zeigt die Verschiebung der Pt-C-Schwingung zu ca. 50 cm⁻¹ niedrigeren Wellenzahlen die schwächere Substrat-Molekülwechselwirkung an, die auch die im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche niedrigeren Desorptionstemperaturen bestätigt. Anhand der Adsorption der drei in dieser Arbeit untersuchten Moleküle Ethen, Benzol und Acrolein an diesen Pt_xCe-Legierungsoberflächen kann aufgrund der im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche unterschiedlichen adsorbierten Spezies die Molekül-Substratwechselwirkung verstanden werden. Die größten Abweichungen in der Adsorptionsgeometrie zwischen der Pt(111)-Oberfläche und den auf den Legierungsoberflächen adsorbierten Spezies zeigen sich für das Benzolmolekül. In der Reihenfolge Benzol, Ethen, Acrolein werden die beobachteten adsorbierten Spezies auf den Pt_xCe-Legierungsoberflächen immer ähnlicher den Adsorptionsmoden wie sie auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet werden. Dies ist in der Reaktivität der Doppelbindungen begründet. Aufgrund der schwachen Molekül-Substratwechselwirkung tritt bei der Adsorption des Benzols an den Legierungsoberflächen keine Verzerrung wie auf der Pt(111)-Oberfläche auf, bei der die Wasserstoffatome von der Oberfläche weggedrückt sind, weil die aufgrund der geringen Elektronendichte des d-Bandes an der Fermikante schwache Substrat-Molekülwechselwirkung nicht ausreicht, die Aromatizität des Benzols partiell aufzuheben. Deshalb wird für Benzol auf den Legierungsoberflächen nur eine Physisorption beobachtet. Im Falle des Ethens werden auf der Oberfläche zusätzlich zur analog der auf der Pt(111)-Oberfläche vorliegenden di-σ-Konformation auch signifikante Mengen einer nur π-gebundenen Ethenspezies beobachtet. Dieses Gleichgewicht zwischen π-gebundenem Ethen und di-σ-gebundener Ethenspezies ist ebenfalls durch die schwache Substrat-Molekülwechselwirkung bedingt. Im Gegensatz zur Benzoladsorption reicht diese aber aus, damit das Ethen zumindest teilweise verzerrt in di-σ-Konformation adsorbiert, weil es hier nicht nötig ist, die aromatische Stabilität zu überwinden. Die schwache Wechselwirkung von Molekül und Substrat mit der C=C-Bindung führt aber auch dazu, dass ein signifikanter Teil des Ethens nur in π-gebundenem Zustand, also nur sehr leicht oder auch praktisch gar nicht verzerrt auf den Pt_xCe-Legierungsoberflächen vorliegt. Aufgrund des elektronenziehenden Charakters der C=O-Funktionalität ist die Doppelbindung im Falle des Acroleins, wie es für die ungesättigten Aldehyde typisch ist, noch stärker aktiviert als die einzelne C=C-Doppelbindung des Ethens. Deswegen reicht in diesem Falle die schwache Molekül-Substratwechselwirkung schon aus, dass für das adsorbierte Acrolein dieselben η₂-Adsorptionszustände wie auf der Pt(111)-Oberfläche bevorzugt sind und keine über die C=C-Gruppe π-gebundenen Adsorptionszustände beobachtet werden. Aus diesen diffizilen Unterschieden können also detaillierte Informationen und ein tiefes Verständnis der Wechselwirkung der Legierungsoberflächen mit den verschiedenen Molekülen erhalten werden. Aufgrund der erniedrigten Elektronendichte des d-Bandes an der Fermikante bei den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen tritt auch keine Zersetzung der Moleküle auf diesen Oberflächen auf. Es ist keine Wechselwirkung des d-Bandes mit der C-H- oder C-C-Bindung möglich, die so stark ist, dass der C-H- oder C-C-Bindungsbruch, der zur weiteren Zersetzung führt, analog dem Platin möglich wird. Somit zeigen diese Legierungen stark inerte Eigenschaften. Auch in Bezug auf die

Katalyse spielen die inerten Eigenschaften dieser Pt_xCe -Legierungen eine wichtige Rolle. Zum einen wird die Selektivität durch diese Legierungen, die bei höheren Temperaturen durch Reduktion der Ceroxide mit den Edelmetallclustern entstehen, nicht beeinträchtigt, da auf diesen Legierungen keine Zersetzung der organischen Moleküle eintritt oder andere Reaktionswege auftreten. Zum anderen zeigt sich in dieser Arbeit auch, dass die Legierungsbildung eine unerwünschte Reaktion der Moleküle an Sauerstofffehlstellen und reduzierten Ceroxiden verhindert, die die Reaktivität entscheidend beeinflussen und die Selektivität verschlechtern können, wie in Kapitel 5.3-5.5 gezeigt wird. Dieses ist hier anhand des Systems Pt-Ce systematisch untersucht worden, kann aber auch auf das System Pd-Ce, wie erste Messungen von VERMANG zeigen, übertragen werden und wohl auch auf andere Edelmetall-Cerlegierungen, die eine sehr geringe Reaktivität zeigen. Somit spielt nicht die Reaktivität dieser Pt_xCe -Legierungsphasen im katalytischen Prozess die entscheidende Rolle, sondern sie helfen die Selektivität zu erhöhen durch deren erniedrigte Reaktivität bei Legierungsbildung des Edelmetalls mit metallischem Cer. Die katalytisch aktiven Spezies, auf denen die Reaktion im katalytischen Prozess durchgeführt wird, sind die Edelmetalldeponate. Die im Laufe der Reaktion erniedrigte Reaktivität und mehr und mehr entstehenden ungewünschten Nebenprodukte sind im Allgemeinen auf eine Verschmutzung der Edelmetalle mit Kohlestoff durch Zersetzung, wie es für die Pt(111)-Oberfläche in Kapitel 5.1 gezeigt wurde, zurückzuführen. Wie im Kapitel 5.5 gezeigt wird, können die Ceroxide nur dazu beitragen, diese Kohlenstoffverunreinigungen zu verhindern. Durch Zusammenspiel der verschiedenen in dieser Arbeit behandelten Oberflächen kann der katalytische Prozess der Edelmetall-Ceroxidkatalysatoren gut verstanden werden.

Nachdem in Kapitel 5.1 und 5.2 gezeigt wurde, dass die Reaktivität der Pt(111)-Oberfläche, Analoges gilt auch für die in dieser Arbeit untersuchten Pd-Cluster sowie die Reaktivität der Pt_xCe -Legierungsphasen, durch Wechselwirkung des d-Bandes mit den verschiedenen Molekülen erklärt werden kann, wie es auch schon im einführenden 2. Kapitel dargestellt wurde, wird nun im nächsten Teil gezeigt, dass der Wechselwirkungsmechanismus und die reaktivitätsbestimmenden Eigenschaften von metallischem Cer sowie den Sauerstoffdefekten auf Ceroxiden nur aufgrund der starken Sauerstoff-Cer-Wechselwirkung sowie der hohen Bildungsenthalpie von Ceroxiden zustandekommt und die d-Band Interaktion, wie schon in Kapitel 2.2 dargestellt, keine Rolle spielt. Nachdem nun in Kapitel 5.3 die Wechselwirkung der verschiedenen Moleküle mit den metallischen Cer-Filmen erklärt wurde, werden dann, bevor die Untersuchungen an den Pd/CeO₂-Modellkatalysatoren in Kapitel 5.5 beschrieben werden, die Wechselwirkungen der Moleküle mit der stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberfläche sowie den Sauerstofffehlstellen auf diesen CeO₂(111)-Oberflächen untersucht.

5.3 Adsorption und Wechselwirkung mit den Cer-Filmen

In Kapitel 5.1 und 5.2 wurde gezeigt, dass die Reaktivität der Pt(111)-Oberfläche sowie der Pt_xCe-Legierungsphasen durch die Molekül-d-Band-Wechselwirkung bestimmt wird. Hier findet bevorzugt eine Wechselwirkung mit den π -Elektronen der Moleküle statt. Durch die Wechselwirkung mit dem d-Band durch Elektronenübertrag vom Substrat zum Molekül findet im Allgemeinen eine Verzerrung des Moleküls bei Adsorption statt. So wird zum Beispiel auf der Pt(111)-Oberfläche die Zersetzung der Moleküle Ethen, Benzol sowie Acrolein dadurch eingeleitet, dass durch d-Band-Molekülwechselwirkung ein Bindungsbruch einer C-H- oder C-C-Bindung stattfindet, worauf dann die weitere Zersetzung eingeleitet wird. Die Pt_xCe-Legierungsoberflächen zeigen hingegen eine stark erniedrigte Reaktivität, weil durch Hybridisierung des Cers mit dem Pt-d-Band das d-Band-Zentrum weg von der Fermikante verschoben wird. Durch die resultierende geringe Elektronendichte an der Fermikante ist nur eine schwache Molekül-Substratwechselwirkung möglich und es wird keine Zersetzung der Moleküle auf diesen Legierungsoberflächen beobachtet. Bei der in diesem Kapitel beschriebenen Adsorption der verschiedenen Moleküle an metallischen Cer-Filmen zeigt sich hingegen eine komplett andere Reaktivität und ein komplett anderer Wechselwirkungsmechanismus mit den Molekülen im Vergleich zu den Edelmetallen sowie den Edelmetalllegierungen. Bei der Reaktivität und der Wechselwirkung des metallischen Cers mit den organischen Molekülen spielt die d-Band-Molekülwechselwirkung keine Rolle, sondern metallisches Cer verhält sich, wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, eher ähnlich einem s-Metall wie Ca oder Mg. Obwohl zwar metallisches Cer ein d- und ein f- Elektron hat, sind die Eigenschaften trotzdem eher s-Metall analog. Aufgrund der Lanthanidenkontraktion sind die d-Orbitale des Cers sehr nah am Atomkern gebunden und liegen energetisch sehr tief. Die f-Elektronen spielen aufgrund der diffusen Struktur der f-Orbitale keine Rolle bei der Bindung der adsorbierten Moleküle. Aufgrund dessen, dass die d-Bänder sehr schmal sind und energetisch sehr weit weg von der Fermikante liegen, ist die elektronische Struktur des Cers eher mit der der s-Metalle zu vergleichen. Die Reaktivität ist nur durch das sehr breite sp-Band an der Fermikante bestimmt. Die Elektronen sind über den gesamten metallischen Festkörper delokalisiert und es kann im Gegensatz dazu nicht durch die lokalisierten d-Bänder wie bei den Edelmetallen eine starke Substrat-Molekülwechselwirkung an der Oberfläche auftreten. Für Moleküle, die keine Sauerstofffunktionalitäten oder sehr polare funktionelle Gruppen enthalten, findet die Wechselwirkung mit dem metallischen Cer nur durch induzierte Dipole, also van-der-

Waals-Wechselwirkungen statt. So zeigt sich in Bezug auf die in dieser Arbeit untersuchten organischen Moleküle im Vergleich zu der bereits beschriebenen Adsorption auf den Pt(111)- und Pt_xCe-Legierungsflächen eine komplett veränderte Reaktivität. Moleküle, die keine Sauerstofffunktionalitäten und nur C-C- oder C-H-Bindungen oder C=C-Doppelbindungen enthalten, werden an den metallischen Cer-Filmen nicht zersetzt und nur sehr schwach physisorbiert, wohingegen die Reaktivität bezüglich Molekülen, die Sauerstofffunktionalitäten enthalten, sehr stark erhöht ist. So werden zum Beispiel Ethen und Benzol auf den metallischen Cer-Oberflächen nur physisorbiert und bei Adsorption an den metallischen Cer-Filmen nicht verzerrt. Bei der Adsorption von Acrolein und CO hingegen ist die Reaktivität stark erhöht und es findet bei beiden eine Zersetzung der Moleküle statt. So wird sogar das sehr stabile CO-Molekül auf den metallischen Cer-Filmen zersetzt. Es findet ein C-O-Bindungsbruch statt, bei dem der metallische Cer-Film teilweise zu CeO_x oxidiert wird. Diese sehr hohe Reaktivität hängt mit der starken Wechselwirkung des Cers mit den Sauerstoffgruppen der Moleküle zusammen. Treibende Kraft, die zur Zersetzung dieser Moleküle führt, ist die hohe Bildungsenthalpie der Ceroxide. So beträgt die Bildungsenthalpie pro Cer-Atom für CeO₂, wie bereits beschrieben, 975 kJ/mol sowie für Ce₂O₃ 910 kJ/mol [X67Lax1]. Durch diesen Energiegewinn bei der Bildung der Oxide findet ein bevorzugter C-O-Bindungsbruch bei erhöhten Temperaturen nach Adsorption der Moleküle auf den metallischen Cer-Filmen statt. So zeigt sich das metallische Cer nur in Bezug auf Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle oder Sauerstoff selbst als sehr reaktives Metall, wohingegen es bezüglich Kohlenwasserstoffen ohne funktionelle Gruppen sehr unreaktiv ist. Wie bereits in Kapitel 5.3.2 gezeigt wurde, findet auch schon bei 90 K die Oxidation der Cer-Filme statt und metallisches Cer kann nur unter Öl über längere Zeit gelagert werden, weil sich an Luft sehr schnell ein Oxid bildet. Weil metallisches Cer bezüglich ungesättigter und gesättigter organischer Moleküle, die keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten, sehr unreaktiv ist, kann es auch unter Öl gelagert werden, um es vor Oxidation zu schützen. Generell findet also bei der Zersetzung der organischen Moleküle auf den metallischen Cer-Filmen ein C-O-Bindungsbruch als initiiender Schritt statt, wobei auf den Pt(111)-Oberflächen oder den Pt_xCe-Legierungen eine Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalität mit der Oberfläche energetisch sehr ungünstig ist, während die Zersetzung auf der Pt(111)-Oberfläche nur durch einen C-H- oder C-C-Bindungsbruch eingeleitet wird. Es werden also bei der Zersetzung von Acrolein, wie später gezeigt, komplett unterschiedliche Zersetzungswege auf den Pt(111)-Oberflächen und den metallischen Cer-Filmen besprochen.

Als charakteristisches Beispiel für die bei der Zersetzung von Molekülen, die Sauerstofffunktionalitäten enthalten, auftretenden Prozesse sind die normierten AES-Intensitäten der Acroleinzersetzung bei verschiedenen Temperaturen in Abbildung 5.3.0.1 dargestellt.

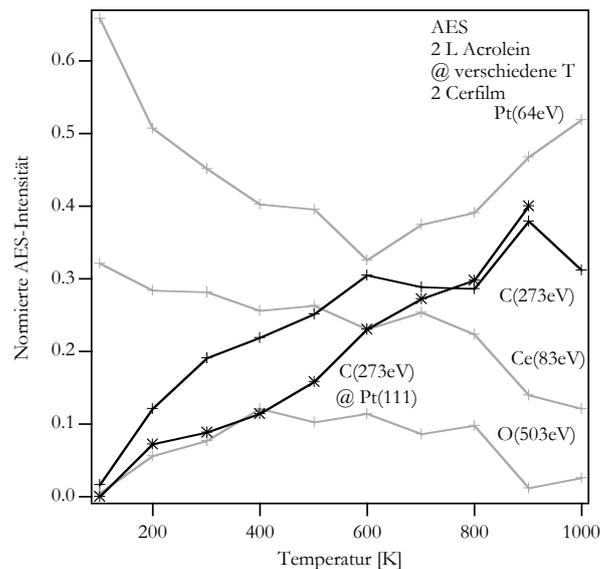


Abbildung 5.3.0.1: Normierte AES-Intensitäten als Fingerprint der Zersetzung von Acrolein auf den metallischen Cer-Filmen.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Cer-Filmen handelt es sich, wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, um polykristalline Cer-Filme, die auf der Pt(111)-Oberfläche deponiert wurden. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden immer Cer-Filme von ca. 2 Monolagen Dicke untersucht, weil diese bereits keine freien Platinflächen mehr auf der Oberfläche zeigen. Zusätzlich zu der Zersetzung der Moleküle auf den metallischen Cer-Filmen findet aber bei erhöhten Temperaturen auch eine Legierungsbildung statt, welche zum komplizierten Verlauf der AES-Intensitäten, wie sie in Abbildung 5.3.0.1 dargestellt sind, führt. In dieser Abbildung sind die normierten Intensitäten des Kohlenstoff- (C273eV)-, des Sauerstoff- (O503eV)- des Pt- (Pt64eV)- sowie des Cer- (Ce83eV)-Signals dargestellt. Anhand dieser ist es möglich, die verschiedenen auf der Oberfläche bei der Zersetzung auftretenden Prozesse qualitativ zu erläutern. Zum Vergleich ist ebenfalls das Kohlenstoffsignal der Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Bis 600 K hat das Kohlenstoffsignal auf den metallischen Cer-Filmen im Vergleich zum Kohlenstoffsignal auf der Pt(111)-Oberfläche nach Acrolein-Adsorption bei den verschiedenen Temperaturen dieselbe Steigung, was die Zersetzung des Acroleins auf den metallischen Cer-Filmen anzeigt. Oberhalb von 600 K nimmt das Kohlenstoffsignal auf den metallische Cer-Filmen einen anderen Verlauf, welcher in den einzelnen Schritten der Reaktion und der Legierungsbildung bei diesen höheren Temperaturen begründet ist und später diskutiert wird. Das Pt(64eV)-Signal nimmt bis 600 K aufgrund der auf der Oberfläche entstandenen zersetzten Acroleinspezies ab und nimmt dann wieder zu. Dies zeigt, dass ab dieser Temperatur eine Legierungsbildung mit dem Cer einsetzt. Durch diese Legierungsbildung diffundiert Platin an die Oberfläche. Außerdem nimmt das Cer-Signal bei höheren Temperaturen stärker ab als es bei einer Verunreinigung der obersten Schicht mit Kohlenstoff, der durch eine Zersetzung von Acrolein hervorgerufen würde, zu erwarten wäre. Ebenso zeigt das die Legierungsbildung an. Das Signal der normierten Sauerstoffintensität kann ebenfalls eine Zersetzung des Acroleins anzeigen. Im Falle des metallischen Cers zeigt dies, da

es bis 400 K ansteigt, dass das Cer von der Sauerstofffunktionalität des Acroleins oxidiert wird. Zwischen 400 K und 800 K bleibt die Intensität des Sauerstoffsignals konstant und nimmt dann ab 800 K bis zu 1000 K wieder ab, so dass bei 1000 K fast kein Sauerstoff mehr auf der Oberfläche vorhanden ist. Anhand dieses Sauerstoffsignals können die ablaufenden Prozesse auf der Oberfläche schon im Falle des Acroleins sehr gut qualitativ erklärt werden, wie sie dann in Kapitel 5.3.4 ausführlich anhand der HREELS- und TDS-Daten diskutiert werden. Bis zu 400 K adsorbiert die größte Menge an Acrolein intakt (Mit Sauerstoff oder auch CO hingegen findet eine Oxidation des Cers schon bei 90 K statt). Im Bereich von 400 K bis 600 K findet dann die Zersetzung des größten Teils des Acroleins durch einen C-O-Bindungsbruch statt (Oxidation der Cer-Filme). Dies führt auf der Oberfläche zu Alkyldinspezies sowie Ceroxiden, die durch Oxidation mit der Sauerstofffunktionalität und dem metallischen Cer entstehen. Im Temperaturbereich von 400 K bis 600 K ist deshalb die normierte Intensität der Sauerstoffsignale konstant, weil die entstandenen Ceroxide hier auf der Oberfläche verbleiben. Ab einer Temperatur von 800 K nimmt das Sauerstoffsignal wieder ab. Hier, wie später die HREELS-Daten zeigen, wird das auf der Oberfläche vorhandene Ceroxid durch Kohlenstoffatome, die durch die Zersetzung der Alkyldinspezies auf der Oberfläche entstehen, reduziert bis fast kein Oxid mehr vorhanden ist. So führt die Zersetzung auf der Oberfläche in den verschiedenen Temperaturbereichen zu folgenden Oberflächenspezies: Bis 400 K ist das meiste Acrolein intakt auf der Oberfläche adsorbiert und es ist nur ein sehr kleiner Teil von Ceroxiden und CH-Fragmenten zerfallen. Zwischen 400 K und 800 K sind durch Zersetzung des Acrolein Alkyldinspezies, wie später gezeigt Propylidin, sowie Ceroxidspezies auf der Oberfläche vorhanden. Des Weiteren findet die Legierungsbildung zu Pt_xCe -Legierungen statt. Bei 1000 K sind dann nur noch Pt_xCe -Legierungsphasen, die mit Kohlenstoff verunreinigt sind, auf der Oberfläche vorhanden. Die im mittleren Temperaturbereich entstandenen Ceroxide sind dann von einer durch Zersetzung entstandenen Kohlenstoffspezies reduziert worden. Im LEED zeigen sich bei 1000 K ebenso die für die Pt_xCe -Legierungen typischen Strukturen. Aufgrund der zusätzlichen Verunreinigung mit Kohlenstoff sind diese aber nicht mehr so gut geordnet. Die LEED-Bilder zeigen im Vergleich zu den nicht mit Kohlenstoff verunreinigten Legierungen eine erhöhte Diffusität. Generell spielen bei der Zersetzung von CO auf den metallischen Cer-Filmen dieselben Prozesse eine Rolle. Diese werden in Kapitel 5.3.1 beschrieben und sollten hier einleitend nur schematisch für das Acrolein beschrieben werden. Es finden bei der Zersetzung von Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen auf den 2 ML dicken Cer-Filmen immer dieselben Prozesse statt. Nach einer starken Ce-O-Wechselwirkung findet ein C-O-Bindungsbruch statt, der zu Ceroxiden und Kohlenstoff enthaltenden Restspezies führt. Gleichzeitig findet bei hohen Temperaturen von 600 - 800 K die Legierungsbildung zu Pt_xCe -Legierungsoberflächen statt. Bei ca. 800 - 900 K läuft immer Reduktion oder partielle Reduktion der Ceroxide ab. Diese Reduktion ist thermodynamisch bedingt, wie später gezeigt wird. Bei hohen Temperaturen findet auch für die Ceroxid-Filme (Kap. 5.4) im Allgemeinen eine rekombinante Desorption von CO, im Falle der mit Kohlenstoff verunreinigten Cer-Filme mit Oxidagglomeraten, oder O_2 und CO_2 bei den CeO_2 -Filmen statt. Diese hohe Temperatur der rekombinanten Desorption bei 800 - 900 K ist für die Cer-Filme und die Ceroxid-Filme charakteristisch.

Moleküle, die keine Sauerstofffunktionalitäten enthalten, desorbieren schon bei sehr niedrigen Temperaturen komplett intakt und es findet keine Zersetzung statt. Dies kann analog auch in den AES-Messungen beobachtet werden, ist aber hier nicht explizit dargestellt. Bevor nun die Reaktivität bezüglich der metallischen Cer-Filme der einzelnen Moleküle in den nächsten Kapiteln beschrieben wird, sollen zur Übersicht die TDS-Spektren der Sättigungsbedeckung der verschiedenen Moleküle auf den metallischen Cer-Filmen kurz vorgestellt werden. Die TDS-Daten der verschiedenen Moleküle sind in Abbildung 5.3.0.2 dargestellt.

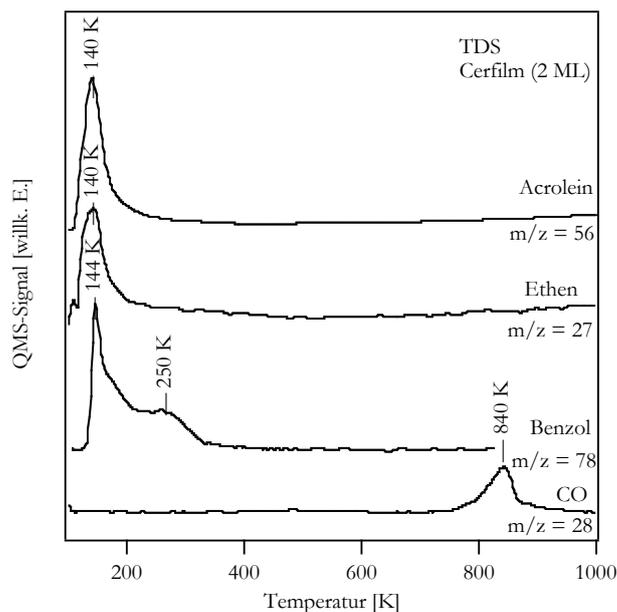


Abbildung 5.3.0.2: TDS-Spektren der verschiedenen untersuchten organischen Moleküle CO (m/z : 28), Benzol (m/z : 78), Ethen (m/z : 27) und Acrolein (m/z : 56) von den metallischen Cer-Filmen.

Auch anhand dieser TDS-Daten ist eindeutig zu erkennen, dass bei der Adsorption von Acrolein und CO auf den metallischen Cer-Filmen eine Zersetzung eintritt, weil keine Monolagensorption beobachtet wird, wohingegen für Ethen und Benzol keine Zersetzung beobachtet wird. In dieser Abbildung sind die Desorptionssignale von CO, Benzol, Ethen und Acrolein auf den metallischen Cer-Filmen dargestellt. Die Desorption von CO wird bei ca. 840 K beobachtet und ist, wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, auf eine rekombinante Desorption zurückzuführen. Nachdem sich CO schon bei 90 K durch C-O-Bindungsbruch zu Kohlenstoff und Sauerstoff zersetzt hat, rekombinieren die beiden Atome bei 840 K wieder zu CO unter partieller Reduktion des bei der Zersetzung entstandenen Ceroxids. Nach REDHEAD [62Rea1] kann hier eine Desorptionsenergie von 222 kJ/mol bestimmt werden. Desorptionssignale bei 700 K bis 900 K sind typisch für eine bimolekulare Reaktion, bei der zwei Atome unter Rekombination desorbieren. Ähnliches wird, wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, auch für die Desorption von atomarem Sauerstoff auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet. Sauerstoff desorbiert hier rekombinant bei ca. 740 K. So zeigt die hohe Desorptionstemperatur des CO auf den metallischen Cer-Filmen schon an, dass eine Zersetzung des CO auf diesen stattfindet. Anhand des Acrolein-Desorptionssignals kann auch schon beobachtet werden, dass eine

Zersetzung von Acrolein auf den metallischen Cer-Filmen stattfindet. Im dargestellten TDS-Spektrum des Acroleins wird nur das Multilagen-Desorptionssignal bei 140 K beobachtet. Ein Desorptionssignal für die Acroleinmonolage wird nicht beobachtet. Dies zeigt, dass Acrolein ebenfalls auf den Oberflächen zersetzt wird, wie es auch die HREELS- und weiteren TDS-Daten später zeigen. Bei den charakteristischen Zersetzungstemperaturen sind, wie später gezeigt, auch analog der Zersetzung auf der Pt(111)-Oberfläche Wasserstoffdesorptionssignale zu beobachten, die auf eine Zersetzung schließen lassen. Für Ethen und Benzol hingegen werden nur bei sehr niedrigen Temperaturen Desorptionssignale beobachtet. Ethen desorbiert schon bei 140 K von den metallischen Cer-Oberflächen. Das beobachtete Signal ist auf die Monolagen-Desorption von Ethen von den Cer-Filmen zurückzuführen. Multilagensorption tritt bei Adsorptionstemperaturen von 90 K nicht auf, sondern wird bei ca. 80 K beobachtet. Die Desorption der Ethen-Monolage bei schon 140 K zeigt die sehr geringe Reaktivität der metallischen Cer-Filme bezüglich der C=C-Doppelbindung. Die Wechselwirkung von Ethen mit den metallischen Cer-Oberflächen ist noch schwächer als mit den in Kapitel 5.2 beschriebenen Pt_xCe-Legierungsoberflächen. Durch d-Band-Molekülinteraktion adsorbiert auf den Legierungen ein Teil des Ethens in verzerrter di-σ-Geometrie, wohingegen noch ein Teil in nicht stark verzerrter π-Geometrie adsorbiert ist. Wie später gezeigt, adsorbiert Ethen auf den metallischen Cer-Filmen ohne Änderung der Geometrie im Vergleich zur Gasphasenspezies. Die im Vergleich zu den Pt_xCe-Legierungsphasen noch um ca. 10-20 K niedrigere Desorptionstemperatur zeigt die schwache, durch van-der-Waals-Wechselwirkung, also induzierte Dipole, generierte Molekül-Substratwechselwirkung. Bei den Pt_xCe-Legierungsoberfläche hingegen spielt noch die d-Band-π-Wechselwirkung eine Rolle. Nach REDHEAD ergibt sich eine Adsorptionsenergie von ca. 30 kJ/mol, also eine im Vergleich zu den Pt_xCe-Legierungsphasen noch um ca. 10 kJ/mol niedrigere Adsorptionsenergie (siehe Kap. 5.2). Auch Benzol desorbiert nur komplett intakt von den metallischen Cefilmen. Zusätzlich zum Multilagen-Desorptionssignal bei 144 K ist ein auf die Monolagen-Desorption zurückzuführendes Signal bei 250 K zu beobachten. Auch bei sehr kleinen Benzoldosen ist dieses auf die Monolagensorption zurückzuführende Signal deutlich zu beobachten. Ebenso sind auch, wie im Falle der Ethen-Desorption, keine auf eine Zersetzung auf den metallischen Cer-Filmen zurückzuführenden Wasserstoffdesorptionssignale zu beobachten. Somit zeigt sich, dass auch für Benzol keine Zersetzung auf den metallischen Cer-Filmen stattfindet. Es findet ebenso, wie auch die HREELS-Spektren später zeigen, keine Verzerrung des Benzols statt. Die Geometrie der nur physisorbierten Benzolspezies ist analog dem der Gasphasenspezies. Nach REDHEAD [62Rea1] ergibt sich eine Desorptionsenergie von 64 kJ/mol. Im Vergleich mit der Benzoladsorption auf den Pt_xCe-Legierungsphasen ist die Adsorptionsenergie um ca. 5 kJ/mol höher. Die Molekül-Substratwechselwirkung ist also im Falle des Benzols auf den metallischen Cer-Filmen höher als auf den Pt_xCe-Legierungsphasen. Dies kann auch mit dem Wechselwirkungsmechanismus begründet werden. Aufgrund des delokalisierten π-Elektronensystems des Benzols ist eine bessere Wechselwirkung durch induzierte Dipole, also van-der-Waals-Wechselwirkung, möglich als durch Wechselwirkung des lokalisierten d-Bands mit dem aromatischen π-Elektronensystem des Benzols. Aufgrund der Größe des π-Systems im

Ethen sind die Wechselwirkungen durch induzierte Dipole auf der metallischen Cer-Oberfläche niedriger als durch d-Band- π -Wechselwirkungen auf den Legierungsoberflächen, im Falle des Benzols aufgrund der Größe des π -Elektronennsystems größer als durch die lokalisierte d-Band Wechselwirkung auf den Legierungsoberflächen. Aufgrund der nur auf den metallischen Cer-Filmen vorhandenen van der Waals-Wechselwirkungen ist keine Zersetzung der ungesättigten Moleküle möglich.

Nachdem nun die Reaktivität der metallischen Cer-Oberflächen im Allgemeinen beschrieben worden ist und auch die unterschiedliche Reaktivität der Cer-Filme, die durch die unterschiedlichen Elektronenstrukturen bedingt ist, diskutiert wurde, wird in den folgenden Abschnitten die Wechselwirkung mit den verschiedenen Molekülen CO, Ethen, Benzol und Acrolein im Detail anhand der in dieser Arbeit hauptsächlich durchgeführten HREELS- und TDS-Messungen beschrieben. In Kapitel 5.3.1 werden die Adsorptions- und Wechselwirkungseigenschaften des CO, in Kapitel 5.3.2 die des Ethens, in Kapitel 5.3.3 die des Benzols sowie abschließend in Kapitel 5.3.4 die Adsorptionseigenschaften des Acroleins beschrieben und diskutiert.

5.3.1 Adsorption von CO

Auf metallischen Cer-Filmen sind bis jetzt noch keine Untersuchungen zur Adsorption von organischen Molekülen bekannt. Metallische Cer-Filme sind nur im Hinblick auf deren elektronische und magnetische Eigenschaften, wie in Kapitel 2. 4 beschrieben wurde, untersucht worden. Als einfaches Sondenmolekül für Adsorptionsstudien wird in der Oberflächenforschung meistens CO benutzt. Die Wechselwirkung von CO mit verschiedenen Oberflächen ist schon sehr gut verstanden. Deshalb soll nun, um die Reaktivität der metallischen Cer-Filme näher zu charakterisieren, die CO-Adsorption auf den metallischen Cer-Filmen in diesem Abschnitt diskutiert werden. In Kapitel 4.1 sind die CO-Titrationsmessungen zur Bestimmung der Cerbedeckung auf der Pt(111)-Oberfläche ebenfalls schon ausführlich beschrieben worden. Hier sind auch in Abbildung 4.1.2 die CO-Desorptionsspektren in Abhängigkeit der Cerbedeckung dargestellt. Des Weiteren ist ein CO-Desorptionsspektrum in Abbildung 5.3.0.2 dargestellt. Es wird im Allgemeinen immer ein CO-Desorptionssignal zwischen 700 K und 800 K beobachtet. Die Lage dieses CO-Desorptionssignals hängt sowohl von der CO-Dosis als auch von der Dicke der Cer-Filme ab. Für kleinere CO-Dosen findet die Desorption bei ca. 50 K niedrigeren Temperaturen statt. Das ist aber auch bei niedrigeren Cerbedeckungen der Fall, wo das CO-Desorptionssignal sogar um bis zu um 100 K niedrigere Temperaturen verschoben sein kann. Aufgrund dieser Effekte ist es nur sehr schwer möglich,

beide Effekte in den CO-TDS-Dosisserien zu trennen. Deshalb sind die CO-Dosisserien hier nicht explizit dargestellt. Es findet aber allgemein mit höherer CO-Bedeckung eine Desorption bei höheren Temperaturen statt, obwohl die CO-Adsorptionsmessungen immer an 2 ML dicken Cer-Filmen durchgeführt worden sind, zeigt sich trotzdem eine leichte Abweichung der Desorptionssignale, auch aufgrund der, experimentell bedingt, nicht immer genau gleichen Dicke der Cer-Filme. Generell findet aber eine Desorption bei ca. 850 K statt, welche auf eine assoziative Desorption von CO zurückzuführen ist. In diesem Abschnitt sollen nur die AES- sowie die HREELS-Daten der CO-Adsorption auf den metallischen Cer-Filmen beschrieben werden. Anhand der in Abbildung 5.3.1.1 dargestellten Verhältnisse der AES-Intensitäten der O(503eV)/C(273eV)-Signale kann gezeigt werden, weshalb nach Dissoziation des CO auf der metallischen Cer-Oberfläche selbst nach Erhitzen auf 1000 K nicht alles CO wieder unter Rekombination aus C und O desorbiert, sondern während der Legierungsbildung mit dem unterliegenden Pt-Substrat noch restliche Ceroxidspezies auf der Oberfläche, die durch die Zersetzung des CO entstanden sind, verbleiben.

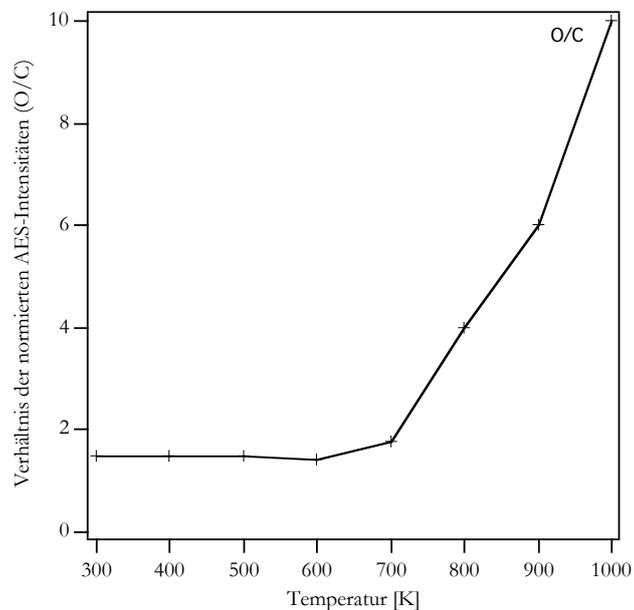


Abbildung 5.3.1.1: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der O(503eV)/C(273eV) AES-Intensitäten nach Adsorption der CO-Sättigungsbedeckung auf 2 ML Cer.

In obigem Graphen ist das AES-Verhältnis in Abhängigkeit der Temperatur nach Adsorption der Sättigungsdosis von 5 L CO bei 90 K und nachfolgendem Erhitzen auf die verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die AES-Kurven der CO-Adsorption, hier nicht explizit gezeigt, zeigen, dass nach ca. 5 L CO wie ebenso bei der Sauerstoffadsorption auf den 2 Monolagen dicken metallischen Cer-Filmen (Kap.4.3.2) die Sättigungsbedeckung erreicht ist. Dies zeigt schon, dass die Cer-Filme bei 90 K von CO oxidiert werden, da der Verlauf der AES-Kurven der normierten Intensitäten der Sauerstoffsignale sowohl für O₂-Adsorption als auch für CO-Adsorption qualitativ ähnlich sind. (Auch bei der CO-Dosierung nimmt bei steigender Dosis analog der O₂-Dosierung das Sauerstoff AES-Signal zu). Wie in Abbildung 5.3.1.1 dargestellt, bleibt das O/C-Verhältnis bis zu einer Temperatur von ca. 600 K konstant. Dies zeigt, dass

sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff noch im selben C/O-Verhältnis von 1:1, entsprechend der CO-Stöchiometrie, auf der Oberfläche vorhanden sind. Ab einer Temperatur von 600 K steigt das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff auf der Oberfläche stark an, wie es aus dem abgebildeten Graphen ersichtlich ist. Dies ist durch Diffusion der Kohlenstoffatome ab ca. 600 K in die Substratoberfläche bedingt. Sauerstoff hingegen bleibt als Ceroxid gebunden auf der Oberfläche zurück. Ab Temperaturen von 600 - 700 K ist die Kohlenstoffmobilität im Allgemeinen stark erhöht. Wie auch bei anderen Untersuchungen auf Edelmetalloberflächen beobachtet, findet bei diesen Temperaturen eine Diffusion des Kohlenstoffs in das Substrat statt. Wenn nun bei 800 - 900 K die rekombinante Desorption zu CO stattfindet, ist aber durch die schon bei 600 K einsetzende Kohlenstoffdiffusion in das Substrat nicht mehr genau so viel Kohlenstoff wie Sauerstoff vorhanden und es kann keine vollständige Reduktion des Ceroxids stattfinden. Es desorbiert zwar der meiste Teil wieder als CO. Es bleiben aber immer noch kleine Mengen an Ceroxiden auf der Oberfläche vorhanden. Da bei diesen höheren Temperaturen aber auch die Legierungsbildung stattfindet, sind dann im Endzustand nach Erhitzen der Sättigungsbedeckung an CO nur noch CeO_x -Agglomerate auf einer Pt_xCe -Legierungsoberfläche, die mit Kohlenstoff verunreinigt ist, vorhanden. Dieses durch die AES-Daten schon angedeutete Verhalten der CO-Zersetzung wird in den folgenden Abbildungen anhand der HREELS-Daten, der Verlustspektren in Abbildung 5.3.1.2 sowie der Reflektivität des Primärstrahls in Abbildung 5.3.1.3 näher beschrieben.

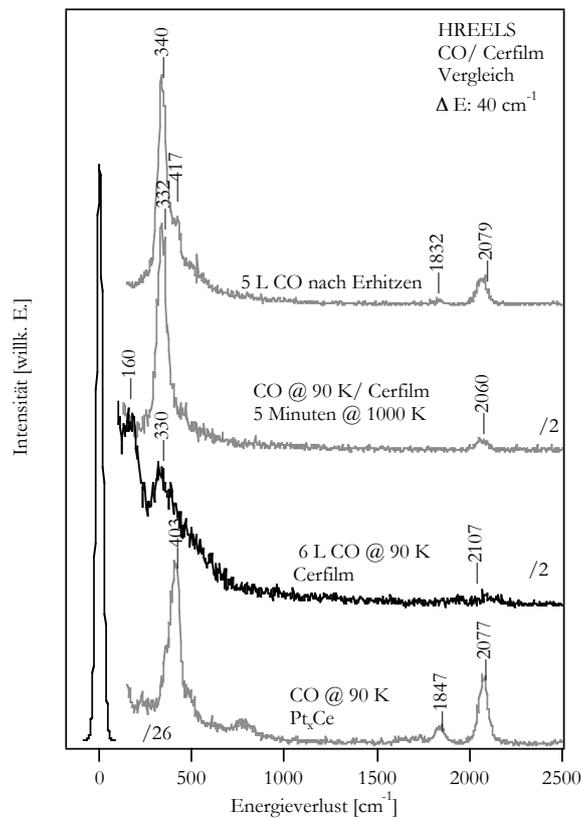


Abbildung 5.3.1.2: Vergleich der HREELS-Spektren nach CO-Adsorption auf verschiedenen Oberflächen.

In Abbildung 5.3.1.2 ist ein Vergleich der verschiedenen gemessenen HREELS-Spektren nach Adsorption der Sättigungsbedeckung an CO auf den metallischen Cer-Filmen mit der CO-Adsorption auf den Pt_xCe-Legierungsphasen sowie nach Erhitzen der metallischen Cer-Filme nach CO-Adsorption bei 90 K dargestellt. Des Weiteren ist ebenso ein Spektrum dargestellt, bei dem eine zweite CO-Dosierung nach Erhitzen der mit CO gesättigten metallischen Cer-Filme erfolgte. Nach Adsorption der Sättigungsbedeckung an CO auf den metallischen Cer-Filmen sind im HREELS-Spektrum drei Verlustsignale zu erkennen. Diese zeigen, wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, dass zusätzlich zur Zersetzung des CO in Kohlenstoff und Sauerstoff, bei der Ceroxidspezies entstehen, ebenso eine geringe Menge nur leicht physisorbiertes CO auf der metallischen Cer-Oberfläche vorhanden ist (Diskussion der Zuordnung siehe Kap. 4.1). Dies ist an den Verlustsignalen bei 160 cm⁻¹ und 2107 cm⁻¹ zu sehen. Das deutliche Verlustsignal bei 330 cm⁻¹ ist charakteristisch für ein CeO_x-Phonon beziehungsweise für den Anfangsoxidationszustand einer CeO_x-Spezies. Dies zeigt deutlich, dass das CO selbst bei 90 K zersetzt und die metallischen Cer-Filme partiell oxidiert werden. Die beiden Verlustsignale bei 160 cm⁻¹ und 2107 cm⁻¹ sind nur sehr schwach ausgeprägt und auf die Ce-C-Schwingung beziehungsweise die C-O-Schwingung von auf Ce-Top-Positionen adsorbiertem CO zurückzuführen. Die im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche um ca. 300 cm⁻¹ zu niedrigeren Energien verschobenen Ce-C-Schwingungsmoden zeigen die nur sehr schwache Wechselwirkung eines kleinen Teils CO, welches nicht zu C und O zerfällt, mit dem Cer an. Somit zeigt sich, dass der größte Teil des CO zu Kohlenstoff unter Ceroxidbildung zersetzt wird und nur ein sehr kleiner Teil intakt auf der Oberfläche adsorbiert. Dieses kann zum einen auf einem Cer-Atom sein, es ist aber genauso möglich, dass das CO auch auf dem Ceroxid, welches durch die Oxidation mittels des CO entstanden ist, adsorbiert ist. Anhand der HREELS- und weiteren in dieser Arbeit benutzten Messmethoden kann dies nicht genau bestimmt werden. Es ist aber für die CO-Adsorption auf den metallischen Cer-Filmen charakteristisch, dass neben dem meisten CO, welches zerfällt und das Cer oxidiert, auch ein Teil mit nur sehr schwacher Molekül-Substratwechselwirkung physisorbiert ist. Nach Erhitzen auf 1000 K für 5 Minuten tritt eine deutliche Änderung in den HREELS-Spektren nach Sättigungsbedeckung an CO auf den metallischen Cer-Filmen auf. Es ist, wie in Abbildung 5.3.1.2 dargestellt, ein sehr starkes Verlustsignal bei 332 cm⁻¹ zu beobachten. Des Weiteren ist ein sehr schwaches, auf eine C-O-Schwingung zurückzuführendes Signal bei 2060 cm⁻¹ zu sehen. Diese beobachteten Signale können wie folgt erklärt werden: Wie aufgrund der TDS- und AES-Daten bereits beschrieben, kann nicht alles am Anfang bei 90 K auf der metallischen Cer-Oberfläche adsorbierte CO bei ca. 850 K desorbieren, weil ein Teil des Kohlenstoffs nicht mehr für diese Reaktion zur Verfügung steht und in das Substrat diffundiert ist. Deshalb bleiben auf der Oberfläche nach der rekombinanten CO-Desorption und der Legierungsbildung noch kleine Mengen an Ceroxidspezies vorhanden. Dieses Signal bei 332 cm⁻¹ ist sehr typisch für ein CeO_x-Phonon. Es ist typisch für einen Anfangsoxidationszustand des Ceroxids und wird einzelnen CeO_x-Clustern, die auf der Oberfläche nach der rekombinanten CO-Desorption verbleiben, zugeordnet. Das Signal bei 2060 cm⁻¹ ist charakteristisch für auf den Pt_xCe-Legierungsphasen adsorbiertes CO. Somit findet während des Abkühlens eine Adsorption von CO aus dem Kammer-Restgas auf den nun bei diesen erhöhten Temperaturen entstandenen Pt_xCe-Legierungsphasen statt. Das auf die Pt-C-Schwingung dieser Spezies zurückzuführende Signal kann nur bei ca. 410 cm⁻¹ in der

höherenergetischen Schulter des CeO_x -Phononensignals bei 330 cm^{-1} beobachtet werden. Zur Verifizierung dieser Interpretation, dass nun nach Erhitzen der mit einer Sättigungsbedeckung an CO belegten metallischen Cer-Oberfläche für 5 Minuten bei 1000 K CeO_x -Cluster auf einer Pt_xCe -Legierungsunterlage entstanden sind, wurde an diesen so hergestellten Oberflächen eine weitere Sättigungsbedeckung an CO adsorbiert. Dies zeigt das schon erwartete Ergebnis und ist ebenso in Abbildung 5.3.1.2 (oberstes HREELS-Spektrum) dargestellt. Nach dieser CO-Adsorption zeigen sich beim Vergleich mit der CO-Adsorption auf den Pt_xCe -Legierungsphasen deutlich dieselben Verlustsignale wie nach der CO-Adsorption auf den Pt_xCe -Legierungsphasen. Neben dem auf die CeO_x -Cluster zurückzuführenden Signal bei 340 cm^{-1} sind Verlustsignale bei 417 cm^{-1} sowie bei 1832 cm^{-1} und 2079 cm^{-1} zu beobachten. Letztere beiden Signale sind auf in Brücken sowie on Top-Positionen adsorbierte CO-Spezies zurückzuführen. Der Anteil an in Brückenpositionen adsorbiertem CO ist, wie aus der Intensität des Signals bei 1832 cm^{-1} zu sehen ist, nur sehr klein und, wie bereits die bei der CO-Adsorption auf den Legierungsphasen beschriebenen Messungen zeigen, auf Adsorption in Brückenpositionen auf Platinrestflächen zurückzuführen. So zeigen auch diese Messungen, dass nach Erhitzen der mit Sättigungsbedeckung an CO belegten metallischen Cer-Filme auf 1000 K CeO_x -Cluster auf mit Kohlenstoff verunreinigten Pt_xCe -Legierungsphasen entstehen, weil aufgrund der Kohlenstoffdiffusion in das Substrat nicht aller Sauerstoff als CO desorbieren kann. Auch die Untersuchungen der Reflektivität der mit CO-Sättigungsbedeckung belegten metallischen Cer-Oberflächen nach Erhitzen auf verschiedene Temperaturen steht mit dieser Interpretation der Messdaten in Einklang. Die Abhängigkeit der Reflektivität des HREELS-Primärstrahls von der Erhitzungstemperatur ist in Abbildung 5.3.1.3 dargestellt.

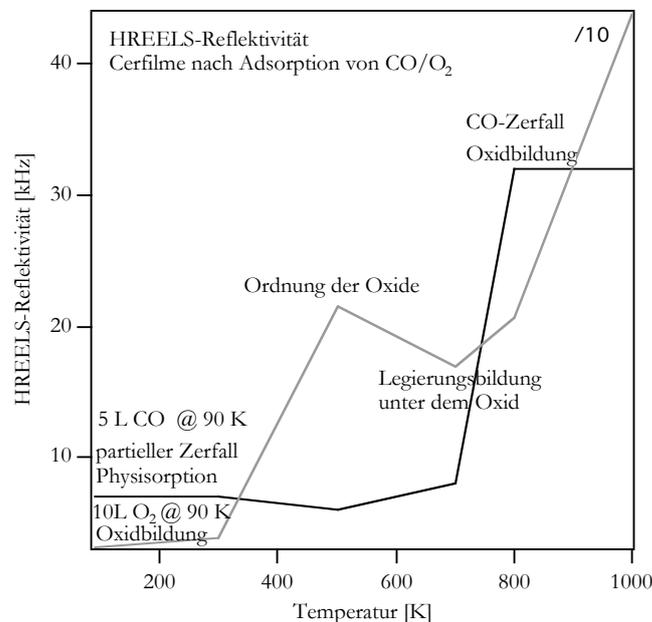


Abbildung 5.3.1.3: Vergleich der Reflektivität der Cer-Oberfläche nach CO-Adsorption und der Cer-Oberfläche nach Sauerstoffadsorption bei 90 K und nachfolgendem Erhitzen.

In Abbildung 5.3.1.3 sind die verschiedenen Reflektivitäten für den Primärelektronenstrahl (in kHz wie in Kap.3.2 beschrieben) für die Adsorption von CO und der Adsorption von Sauerstoff bei 90 K, wie sie in Kapitel 4.3.1 beschrieben ist, miteinander in Abhängigkeit des Temperatur verglichen. Nach Adsorption der Sättigungsbedeckung an CO sind die polykristallinen metallischen Cer-Oberflächen sehr rau und nur wenig geordnet, wie anhand der geringen Reflektivität von ca. 6-7 kHz zu sehen ist. Ebenso wie bei der Adsorption von Sauerstoff bei 90 K auf diesen polykristallinen Cer-Filmen, findet also bei diesen Temperaturen keine Ordnung der entstandenen Oxide statt. Nach Adsorption von CO bleiben diese Oberflächen bis zu einer Erhitzungstemperatur von ca. 700 K nur schlecht geordnet. Bis zu dieser Temperatur sind auch Kohlenstoff und Sauerstoff noch beide auf der Oberfläche vorhanden. Erst nach Erhitzen auf 800 K steigt die Reflektivität stark an, und es werden Reflektivitäten von ca. 32 kHz beobachtet. Bei dieser Temperatur setzt also bei den durch CO partiell oxidierten Cer-Filmen eine Legierungsbildung sowie eine Ordnung der Oxide ein. Diese hohe Reflektivität ist sehr typisch für eine glatte Oberfläche einer Pt_xCe -Legierung mit darauf deponierten, geordneten Ceroxidclustern. Nach Adsorption von Sauerstoff bei 90 K ist ein ähnlicher Verlauf der Reflektivitäten der Oberfläche bei unterschiedlichen Temperaturen zu beobachten. Bei 600 K fangen sich, wie auch die in Kapitel 4.3.2 dargestellten LEED-Messungen zeigen, die Oxide an zu ordnen. Deshalb steigt die Reflektivität hier schon bei 600 K stark an, sinkt dann aber bei 800 K wieder, weil die Oberfläche durch die Legierungsbildung der restlichen, nicht oxidierten Cer-Atome mit dem Pt-Substrat rauer wird, um dann für den Endzustand nach Erhitzen auf 1000 K wieder anzusteigen. Ein Vergleich dieser beiden Kurven zeigt aber auch, dass die Ordnung der Oxide durch den bei der Zersetzung von CO auf den metallischen Cer-Filmen vorhandenen zusätzlichen Kohlenstoff gehindert ist. Ebenso ist die Legierungsbildung durch die CO-Zersetzung gehindert, wie diese Messungen der Reflektivität zeigen. Die verschiedenen in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zur Untersuchung der CO-Adsorption mittels AES-, TDS- und HREELS-Messungen zeigen alle, dass der größte Teil des CO sich auf den metallischen Cer-Filmen durch C-O-Bindungsbruch zersetzt. Eine schematische Darstellung der bei der Adsorption und Erhitzen auf verschiedene Temperaturen ablaufenden Prozesse ist in Abbildung 5.3.1.4 dargestellt.

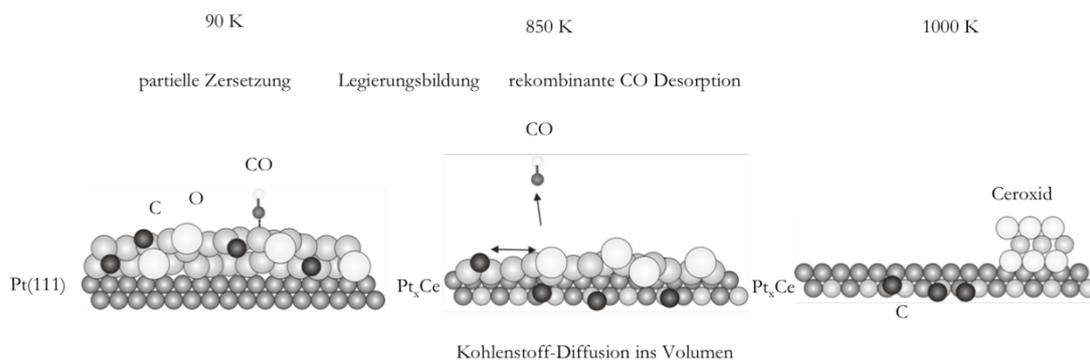


Abbildung 5.3.1.4: Schematische Darstellung der nach CO-Adsorption auf den metallischen Cer-Filmen stattfindenden Prozesse.

Aufgrund der starken Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalität des CO mit dem metallischen Cer findet schon bei 90 K eine partielle Zersetzung des CO statt. Es bleiben aber auch kleine Teile des CO, wie die HREELS-Messungen zeigen, intakt in einem nur sehr schwach physisorbierten Zustand auf der Oberfläche adsorbiert. Es ist aber anhand der durchgeführten Messungen nicht genau zu bestimmen, ob dieses physisorbierte CO in Top-Positionen auf Cer-Atomen oder auf den bei der Zersetzung entstandenen CeO_x -Regionen adsorbiert ist. Beides wäre möglich. In der Abbildung ist aber nur die Möglichkeit der Adsorption in Ce-Top-Positionen dargestellt. Das meiste CO zerfällt aber schon bei 90 K zu C- und O-Spezies. Bei Temperaturen von 850 K ist der Kohlenstoff und der Sauerstoff so mobil auf den Oberflächen, dass eine rekombinante CO-Desorption stattfindet. Gleichzeitig bilden die nicht durch CO oxidierten metallischen Cer-Atome mit dem Pt-Substrat die bekannten geordneten Pt_xCe -Legierungen. Es bleiben aber, wie in der Abbildung dargestellt, noch kleine CeO_x -Cluster auf der Oberfläche zurück, da ein Teil des Kohlenstoffs schon bei 600 K, also vor der rekombinanten CO-Desorption bei 850 K, in das Substrat diffundiert ist und für eine Reduktion nicht mehr zur Verfügung steht. Nach Erhitzen auf 1000 K nach CO-Adsorption bleiben also mit Kohlenstoff verunreinigte Pt_xCe -Legierungsphasen mit noch kleinen CeO_x -Agglomerationen auf der Oberfläche zurück.

Anhand des CO-Moleküls konnte die Reaktivität der metallischen Cer-Filme beschrieben und diskutiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass die starke Wechselwirkung des Cers mit der Sauerstofffunktionalität zum C-O-Bindungsbruch führt. Für die CO-Adsorption an Edelmetallen wird dies im Allgemeinen nicht beobachtet. Auf der Pt(111)-Oberfläche kann CO nicht durch C-O-Bindungsbruch zersetzt werden, weil die Wechselwirkung des CO auf der Pt(111)-Oberfläche durch Wechselwirkung des d-Bandes mit dem Molekül geschieht. Auf gestuften Pt-Oberflächen aber wurde auch eine partielle Zersetzung des CO beobachtet. Nachdem nun die Adsorption des CO beschrieben wurde, wird im nächsten Abschnitt die Adsorption von Ethen behandelt. Ethen zeigt, weil es keine Sauerstofffunktionalität hat, nur eine sehr schwache Molekül-Substratwechselwirkung. Es findet nur eine Physisorption in nicht verzerrter Geometrie statt.

5.3.2 Adsorption von Ethen

Auch zur Adsorption von Ethen, wie auch allen anderen in dieser Arbeit behandelten Molekülen, gibt es noch keine Untersuchungen auf der metallischen Cer-Oberfläche. Die Bindung des Ethens an die metallische Cer-Oberfläche lässt sich über induzierte Dipole, über die van-der-Waals-Wechselwirkungen erklären. Ethen desorbiert schon bei sehr niedrigen

Temperaturen vollständig intakt von der Oberfläche. Die dosisabhängige TDS-Serie der Ethen-Desorption von den metallischen Cer-Filmen ist in Abbildung 5.3.2.1 dargestellt.

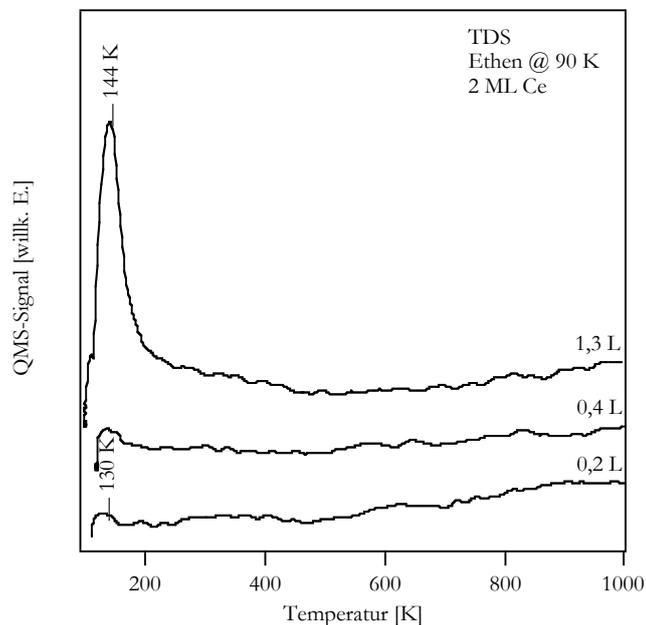


Abbildung 5.3.2.1: Bedeckungsabhängige TDS-Serie nach Ethenadsorption auf den Cer-Filmen bei 90 K.

Schon für sehr kleine Ethendosen, wie für 0,2 L in der Abbildung dargestellt, sind im Desorptionsspektrum schon auf molekulare Desorption von Ethen zurückzuführende Signale bei 130 K zu beobachten. Dies lässt schon auf eine vollständig intakte Desorption des Ethens schließen. Mit steigender Ethendosis verschiebt dieses Desorptionssignal von 130 K auf 144 K. Nach REDHEAD ergibt sich eine Adsorptionsenergie von ca. 30 kJ/mol [62Rea1]. Dies zeigt auch die sehr schwache Wechselwirkung des Ethens mit der metallischen Cer-Oberfläche an. Zusätzlich zu diesen Desorptionssignalen der intakten Desorption der Monolage sind in den TDS-Spektren keine Signale zu beobachten, die auf eine Zersetzung des Ethens hindeuten. Es tritt zwar ein H₂-Desorptionssignal sowie ein CO-Desorptionssignal auf. Diese werden aber bei den für metallisches Cer typischen Temperaturen beobachtet und ändern sich mit der Ethendosis nicht. Die H₂- und CO-Desorptionssignale sind auf H₂- und CO-Adsorption an den metallischen Cer-Filmen aus dem Kammerrestgas zurückzuführen.

Ebenso zeigen die HREELS-Messungen nach Adsorption von Ethen deutlich, dass sich die Geometrie des Ethens auf den metallischen Cer-Oberflächen prinzipiell nicht im Vergleich zur Gasphasengeometrie des Ethens verändert. Dies ist in Abbildung 5.3.2.2 dargestellt.

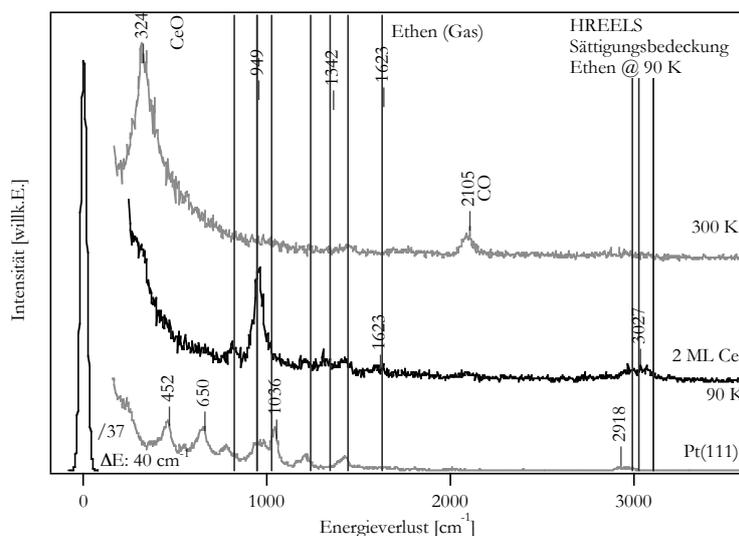


Abbildung 5.3.2.1: Vergleich der HREELS-Spektren der Ethenadsorption auf den metallischen Cer-Filmen mit der Monolagenethenbedeckung auf der Pt(111)-Oberfläche sowie den Vibrationsenergien der Gasphasen-Ethenspezies.

In dieser Abbildung sind die HREELS-Spektren nach Sättigungsbedeckung an Ethen im Vergleich mit den HREELS-Spektren der Ethenadsorption auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt sowie den HREELS-Spektren nach Erhitzen und Desorption der Ethenmonolage. Diese sind verglichen mit den Energien der Schwingungen der Ethen-Gasphasenspezies. Bei den HREELS-Spektren auf den metallischen Cer-Filmen ist immer zu berücksichtigen, dass diese nicht so gut aufgelöst sind und eine große Halbwertsbreite haben, weil die metallischen Cer-Filme polykristallin sind und es deshalb auf der Oberfläche viele verschiedene Adsorptionsplätze gibt, so dass die beobachteten Spektren eine Überlagerung der Schwingungssignale der Moleküle auf den verschiedenen Adsorptionsplätzen sind. Es ist schon beim Vergleich des HREELS-Spektrums des Ethens auf der metallischen Cer-Oberfläche mit dem HREELS-Spektrum des Ethens auf der Pt(111)-Oberfläche zu erkennen, dass beide deutlich unterschiedlich sind. So treten nach Ethenadsorption auf der Pt(111)-Oberfläche Verlustsignale bei Energien auf, bei denen nach Ethenadsorption auf den metallischen Cer-Filmen keine Verlustsignale beobachtet werden und umgekehrt. So werden zum Beispiel auf der Pt(111)-Oberfläche Verlustsignale bei 452 cm^{-1} , 650 cm^{-1} sowie 136 cm^{-1} beobachtet. Diese Verlustsignale werden nach Ethenadsorption auf den metallischen Cer-Filmen nicht beobachtet. Auf den metallischen Cer-Filmen hingegen tritt ein Verlustsignal bei 1623 cm^{-1} auf, welches auf der Pt(111)-Oberfläche nicht beobachtet wird. Dieses Verlustsignal ist auf die Schwingung der C=C-Bindung zurückzuführen und zeigt, dass Ethen vollständig ungestört auf den metallischen Cer-Filmen adsorbiert. Ebenso sind die beiden auf der Pt(111)-Oberfläche beobachteten Signale bei 452 cm^{-1} und 650 cm^{-1} auf die Pt-C-Schwingung sowie auf eine frustrierte Rotation zurückzuführen, also Verlustsignale, die von Substrat-Molekül-Schwingungen herrühren. Auf der metallischen Cer-Oberfläche hingegen werden keine Signale, die auf eine Molekül-Substratschwingung zurückzuführen sind, beobachtet. Diese sind wohl zu solch niedrigen Energien verschoben, dass diese in der Schulter des Primärstrahls nicht aufgelöst werden

können. Wie in der Abbildung zu sehen, sind aber in der Schulter unterhalb von ca. 300 cm^{-1} Verlustsignale zu beobachten, die auf die schwache Oberflächen-Molekülwechselwirkung hindeuten. Das auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtete Spektrum zeigt, wie bereits beschrieben, dass Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche bevorzugt in di- σ -Konformation adsorbiert. Diese Verzerrung des Ethens durch d-Band- π -Wechselwirkung führt zu den im Vergleich zur Gasphase veränderten Schwingungsenergien des Ethens. Bei Vergleich mit den Schwingungsenergien der Gasphasen-Ethenspezies zeigt sich auf der metallischen Cer-Oberfläche eine sehr große Übereinstimmung. Alle auf der metallischen Cer-Oberfläche beobachteten Verlustsignale können mit dieser Gasphasen-Ethenspezies erklärt werden. Das Signal bei 1623 cm^{-1} kann der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung zugeordnet werden. Das die HREELS-Spektren dominierende Signal bei 949 cm^{-1} kann der $\omega_{\text{as+s}}(\text{CH}_2)$ -Schwingung durch Vergleich mit den Gasphasen-Spektren zugeordnet werden. Bei Beachtung der Auswahlregeln zeigt die Intensität dieses Signals bei 949 cm^{-1} , dass Ethen parallel adsorbiert ist und über die C=C-Doppelbindung mit der Oberfläche wechselwirkt. Nur Schwingungsmoden, deren Dipolmoment sich senkrecht zur Oberfläche ändert, zeigen, wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, eine starke Intensität in den HREELS-Spektren. Bei der $\omega_{\text{as+s}}(\text{CH}_2)$ -Schwingung schwingen die Wasserstoffatome, wenn die C=C-Bindung parallel zur Oberfläche adsorbiert ist, senkrecht zur Oberfläche. Dies zeigt, dass die van-der-Waals Wechselwirkung durch induzierte Dipole von der C=C-Doppelbindung generiert wird. Trotzdem aber ändert sich die Konformation des Ethens im Vergleich zur Gasphasenspezies nicht, wie deutlich aus den HREELS-Spektren zu sehen ist. Auch in Abhängigkeit der Ethendosis, also der Bedeckung, wird keine im Vergleich zur Gasphase veränderte Konformation beobachtet. Dieses ist hier nicht explizit dargestellt. Nach Erhitzen oberhalb des im TDS-Spektrum beobachteten Desorptionsignals bei ca. 144 K findet eine komplett intakte Desorption von Ethen statt. Dies zeigen auch die HREELS-Spektren. In Abbildung 5.3.2.2 ist dies nach Erhitzen auf 300 K dargestellt. Es sind zwar in den beobachteten HREELS-Spektren deutliche Verlustsignale zu beobachten, diese sind aber nicht auf Zersetzungsprodukte des Ethens, sondern auf die Zersetzung von an den metallischen Cer-Filmen adsorbiertem CO aus dem Kammerrestgas zurückzuführen. Das Signal bei 324 cm^{-1} ist ein typisches Signal für einen CeO_x -Anfangsoxidationszustand und wird daher einem CeO_x -Phonon zugeschrieben. Das Signal bei 2105 cm^{-1} wird einer auf den metallischen Cer-Filmen physisorbierten CO-Spezies zugeschrieben, wie im vorangegangenen Kapitel 5.3.1 beschrieben wurde. Dies zeigt deutlich, dass eine vollständig intakte Desorption des Ethens von den metallischen Cer-Filmen stattfindet. Ebenso wird auch für das Benzol, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, eine vollständig intakte Desorption von den metallischen Cer-Filmen ohne zusätzlich auftretende Zersetzung beobachtet, da aufgrund der starken Ce-O-Wechselwirkung auf den metallischen Cer-Filmen nur eine Zersetzung eintritt, wenn die organischen Moleküle Sauerstofffunktionalitäten enthalten.

5.3.3 Adsorption von Benzol

Die Adsorption und Wechselwirkung von Benzol mit den metallischen Cer-Oberflächen ist ebenso in dieser Arbeit mittels TDS- und HREELS-Messungen untersucht worden. Mit beiden Methoden kann die intakte Desorption von Benzol ohne Zersetzung auf den metallischen Cer-Filmen festgestellt werden. In Abbildung 5.3.3.1 ist die Dosisabhängigkeit der TDS-Spektren des Benzols auf den metallischen Cer-Filmen dargestellt.

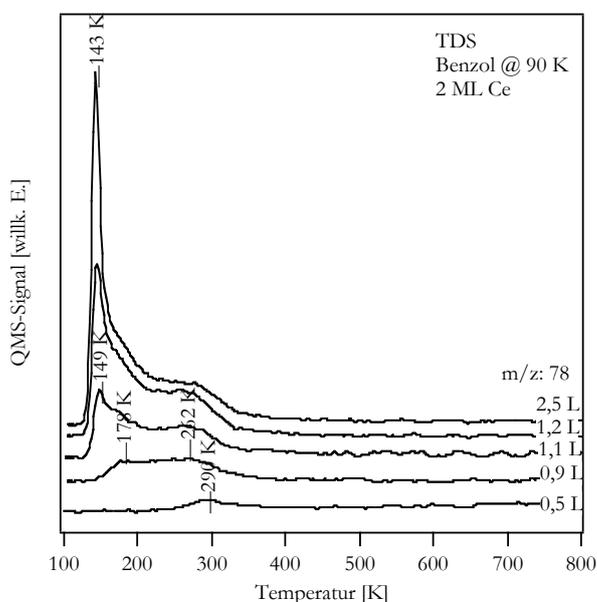


Abbildung 5.3.3.1: Bedeckungsabhängige TDS-Serie nach Benzoladsorption auf den Cer-Filmen bei 90 K.

Selbst für kleine Benzoldosen wird im TDS-Spektrum ein Desorptionssignal von molekularem, intakt desorbierenden Benzol beobachtet. Dies zeigt die intakte Desorption von Benzol. Es werden auch keine weiteren TDS-Signale, zum Beispiel von Wasserstoff, in den TDS-Spektren beobachtet, die auf eine Zersetzung des Benzols schließen lassen. Es sind unabhängig von der Benzoldosis nur die für Readsorption des Kammerrestgases auf den metallischen Cer-Filmen beobachteten Signale zu beobachten. Für kleine Benzoldosen wird ein Desorptionssignal bei 290 K beobachtet, welches mit steigender Benzoldosis zu niedrigeren Temperaturen auf 262 K verschiebt. Mit steigender Benzoldosis tritt neben dem Desorptionssignal, welches auf die Desorption der Multilage bei ca. 145 K zurückzuführen ist, ein weiteres Desorptionssignal bei 178 K auf. Dieses Signal ist zusätzlich zum Signal der Monolagendesorption nach einer

Benzoldosis von 0,9 L zu beobachten. Dieses wird auf die Desorption aus einer zweiten Benzollage zurückgeführt. Diese zweite Lage oberhalb der Benzolmonolage ist auf der Oberfläche stärker gebunden als die Multilage, aber da das Benzol in dieser zweiten Lage nicht direkt an die metallische Cer-Oberfläche gebunden ist, ist es schwächer als die Monolage gebunden. Dies zeigt, dass die induzierten Dipolwechselwirkungen, die die Bindung des Benzols und auch des Ethens an die metallische Cer-Oberfläche bedingen, bis in die zweite Lage der Benzolmoleküle reichen. Wie bereits eingangs beschrieben, ist Benzol auf den metallischen Cer-Filmen um ca. 5 kJ/mol fester an die Oberfläche gebunden als auf den Pt_xCe-Legierungsflächen. Die Wechselwirkung des stark delokalisierten sp-Bandes des Cers mit dem delokalisierten π -Elektronensystem des Benzols ist günstiger als die eher lokale d-Band- π -Wechselwirkung. Deshalb findet durch die van-der-Waals-Wechselwirkung eine leicht stärkere Wechselwirkung mit der Oberfläche statt. Wie die HREELS-Daten zeigen, adsorbiert aber auch Benzol im Vergleich zur Gasphase in nicht gestörter Geometrie. Dies ist in Abbildung 5.3.3.2 dargestellt.

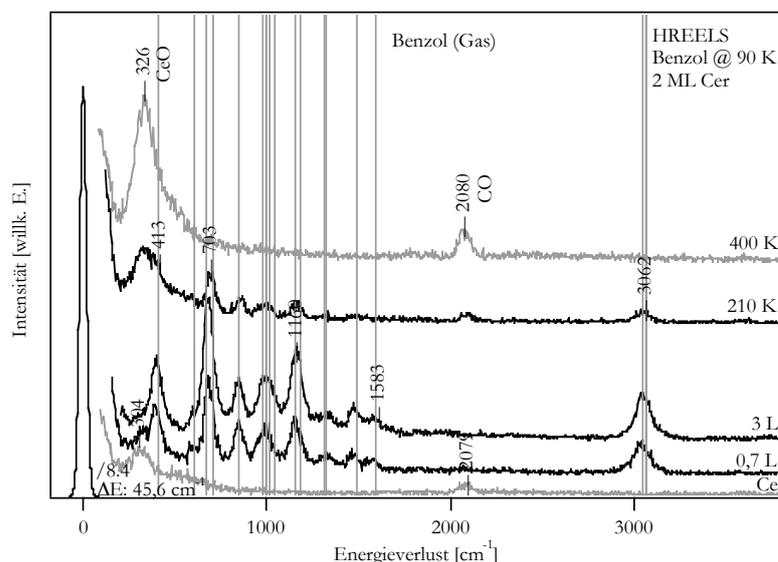


Abbildung 5.3.3.2: Temperaturabhängige HREELS-Serie nach Benzoladsorption bei 90 K auf den Cer-Filmen.

Neben der Adsorption von verschiedenen Benzoldosen sind in dieser Abbildung auch die HREELS-Spektren nach Erhitzen auf verschiedene Temperaturen sowie das HREELS-Spektrum der reinen metallischen Cer-Oberfläche dargestellt. Wie bereits beschrieben, werden auf der reinen metallischen Cer-Oberflächen immer Verlustsignale von CeO_x, welche durch Zersetzung von CO sowie physisorbiertem CO entstehen, beobachtet. Nach Adsorption von 0,7 L Benzol ist die Monolagenbedeckung erreicht. Das HREELS-Spektrum der Benzol-Monolage zeigt im Vergleich zum Spektrum der Benzol-Multilage keine Änderung. Dies zeigt ebenso wie der Vergleich mit den Schwingungsenergien der Gasphasenbenzolspezies, wie es ebenfalls in der Abbildung dargestellt ist, dass Benzol selbst in der Monolage in nicht verzerrter Gasphasen-analoger Geometrie adsorbiert ist. Für die Monolagenadsorption von Benzol bei 0,7 L ist nur bei 304 cm⁻¹ eine zusätzliche Schulter im dargestellten HREELS-Spektrum zu

beobachten. Bei Vergleich mit dem HREELS-Spektrum der reinen, metallischen Cer-Oberfläche ist diese Schulter auf ein Phonon einer CeO_x -Spezies durch an der metallischen Cer-Oberfläche zersetztes CO zurückzuführen. Nach Erhitzen dieser Benzolmultilage auf 210 K ist auf der Oberfläche ebenfalls nur noch die Monolagenbedeckung an Benzol vorhanden. Ebenso zeigt dieses Spektrum keinen Unterschied zum Benzolgasphasenspektrum. Benzol adsorbiert also komplett intakt. Auch sind in den beobachteten HREELS-Spektren keine auf Oberflächen-Molekül-Schwingungen zurückzuführenden Verlustsignale zu beobachten. Diese liegen wohl energetisch so tief, dass diese in der Schulter des Primärelektronenpeaks nicht aufgelöst werden können. Auch dies zeigt die auf den metallischen Cer-Filmen nur sehr schwache Substrat-Molekülwechselwirkung an. Nach Erhitzen auf 400 K sind dann in den beobachteten HREELS-Spektren keine auf das Benzol oder Zersetzungsprodukte des Benzols mehr zurückzuführenden Spezies festzustellen. Die beobachteten Verlustsignale bei 326 cm^{-1} sowie 2080 cm^{-1} sind auf an den metallischen Cer-Filmen aus dem Kammerrestgas zersetztes CO zurückzuführen. Bei 400 K ist zum Vergleich auf der Pt(111)-Oberfläche Benzol noch unzersetzt in verzerter Geometrie adsorbiert. Auf der metallischen Cer-Oberfläche hingegen hat schon die vollständig intakte Desorption aufgrund der schwachen Molekül-Substratwechselwirkung stattgefunden.

So hat sich bei Adsorption der ungesättigten Moleküle Ethen und Benzol auf den metallischen Cer-Oberflächen gezeigt, dass diese, wenn keine Sauerstofffunktionalitäten in den organischen Molekülen enthalten sind, sehr unreaktiv sind. Dies ist mit der elektronischen Struktur des metallischen Cers zu erklären. Cer verhält sich eher s-Metall-analog. Die elektronische Struktur an der Fermikante ist nur durch ein sehr breites delokalisiertes sp-Band charakterisiert, wohingegen bei den Edelmetallen oder Edelmetalllegierungen das eher lokalisierte d-Band mit den Molekülen wechselwirkt. Durch die Lanthanidenkontraktion, durch die die Kernladung schlecht abschirmende Wirkung der diffusen f-Elektronen zustandekommt, werden die d-Orbitale beziehungsweise die d-Elektronen des Cers sehr dicht an den Kern gezogen und liegen energetisch sehr tief, also sehr weit weg von der Fermikante. Deshalb spielt bei den metallischen Cer-Filmen die d-Band-Molekülinteraktion keine Rolle, sondern nur die Wechselwirkung mittels induzierter Dipole über das sehr breite sp-Hybridband. Weil keine lokalisierte Wechselwirkung des metallischen Cers mit dem adsorbierten Molekül möglich ist, führt dies auch nicht zu einer Zersetzung. Für die Pt(111)-Oberfläche ist die Zersetzung charakteristisch, weil das d-Band bei den durch Adsorption verzernten Molekülen durch lokale Wechselwirkung mit einer C-H-Bindung zu einem C-H- oder C-C-Bindungsbruch führt, der die Zersetzung initiiert. Auf den metallischen Cer-Oberflächen ist diese direkte Wechselwirkung nicht möglich. Weil das hier tief liegende d-Band nicht mit der C-H-Bindung wechselwirken kann, ist auch keine Zersetzung der ungesättigten organischen Moleküle wie Benzol oder Ethen auf diesen Oberflächen möglich. Die Zersetzung von CO ist nur aufgrund der starken Ce-O-Wechselwirkung und der hohen Bildungsenthalpie der Ceroxide gegeben. Diese hohe Bildungsenthalpie der Ceroxide führt zu einem bevorzugten C-O-Bindungsbruch. Ähnliches wird auch für die Wechselwirkung des Acroleins mit der metallischen Cer-Oberfläche beobachtet. Auch hier findet aufgrund der Sauerstofffunktionalität des Acroleins, die mit dem metallischem Cer wechselwirkt, eine Zersetzung statt. Diese Zersetzung des Acroleins wird detailliert im nächsten Abschnitt beschrieben.

5.3.4 Adsorption von Acrolein

Wie bereits in Kapitel 5.1.4 beschrieben, wird die Zersetzung des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche durch die d-Band-Molekülinteraktion eingeleitet. Es findet durch Interaktion des d-Bandes ein Bruch der C-H_α-Bindung statt. Nach diesem Bindungsbruch findet die weitere Zersetzung bevorzugt durch einen Bruch der C₁-C₂-Bindung ebenfalls durch d-Band Wechselwirkung statt, wobei Ethen und CO-Spezies gebildet werden, die dann weiter auf der Oberfläche zerfallen oder desorbiert werden. Auf den metallischen Cer-Filmen hingegen findet bevorzugt eine Wechselwirkung über die Sauerstofffunktionalität statt. Dies kann auch anhand der später beschriebenen HREELS-Spektren gezeigt werden. Die Zersetzung wird auf den metallischen Cer-Oberflächen im Gegensatz zur Pt(111)-Oberfläche durch einen C-O-Bindungsbruch initiiert. Nach diesem C-O-Bindungsbruch findet die weitere Zersetzung dann auch zu im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche unterschiedlichen Produkten statt. Wie bereits in Kapitel 5.1.4 gezeigt, kann eine Zersetzung des Acroleins generell durch einen Bindungsbruch der C-C- oder C-O-Bindung an verschiedenen Stellen geschehen. Dies ist, wie auch schon für die Pt(111)-Oberfläche beschrieben, schematisch in Abbildung 5.3.4.1 dargestellt.

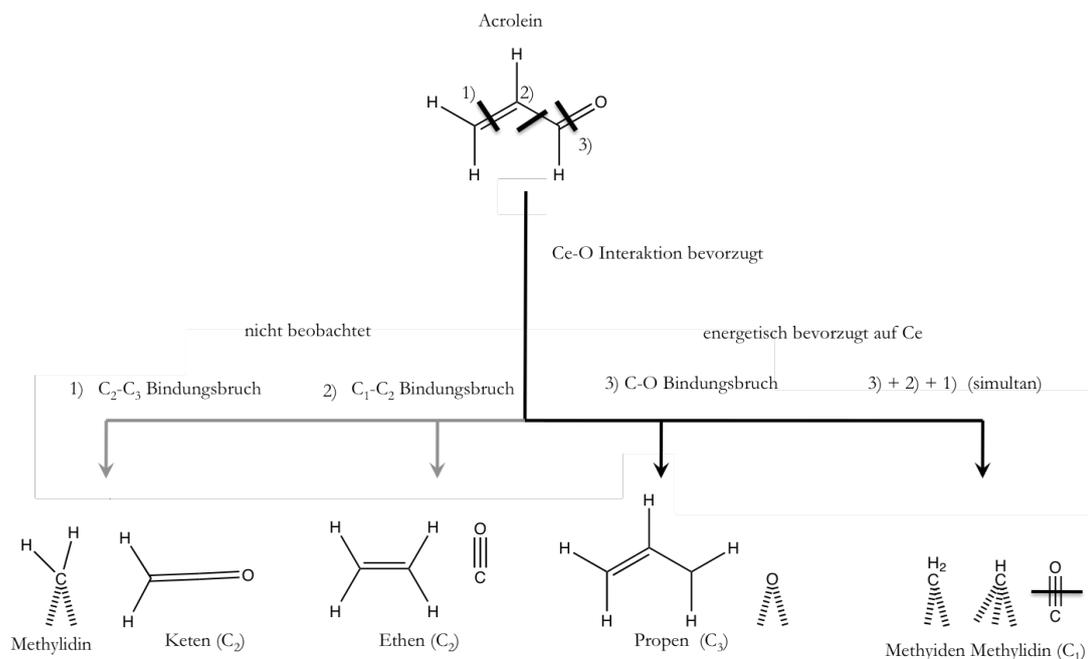


Abbildung 5.3.4.1: Mögliche Zerfallswege des Acroleins durch systematischen Bruch verschiedener Bindungen.

Zusätzlich zu den drei Wegen, die auch schon für die Pt(111)-Oberfläche generell beschrieben sind, wird hier auch der gleichzeitige Bindungsbruch aller drei Bindungen, der C₂-C₃-, der C₁-C₂- und der C₁-O-Bindung dargestellt. Aufgrund der Reaktivität werden auf den metallischen Cer-Oberflächen auch alle 3 Bindungen gleichzeitig gebrochen. Dieser Reaktionsweg wird nur für sehr kleine Acroleinbedeckungen beobachtet und es wird immer nur ein sehr kleiner Teil des Acroleins durch diesen Mechanismus zersetzt. Auf der Pt(111)-Oberfläche wird dieser Reaktionsweg nicht beobachtet. Generell aber ist es bei der Acrolein-Zersetzung möglich, dass ein Bindungsbruch von drei, zwei oder einer C-C- oder C-O-Bindung gleichzeitig auftritt. Alle unterschiedlichen Zersetzungswege sind auf den verschiedenen Oberflächen prinzipiell möglich, treten aber aufgrund der unterschiedlich hohen Aktivierungsenergien nicht immer auf. So ist der C₁-C₂-Bindungsbruch auf der Pt(111)-Oberfläche bevorzugt, wobei aber auch ein sehr kleiner Anteil Acrolein durch einen C₂-C₃-Bindungsbruch, wie gezeigt wurde, zersetzt wird. Auf den metallischen Cer-Oberflächen werden diese Reaktionswege aufgrund der sehr hohen Aktivierungsenergie nicht beobachtet, weil hier die d-Band-Molekülwechselwirkung keine Rolle spielt. Weil die Ce-O-Wechselwirkung auf den metallischen Cer-Oberflächen bevorzugt ist, wird generell bevorzugt die C₁-O-Bindung gebrochen. Dies führt, wie in den TDS- und HREELS-Messungen, die später dargestellt sind, gezeigt, bevorzugt zu propenartigen (C₃)-Spezies und einer Oxidation des metallischen Cer-Films. Dieser Reaktionsweg der Zersetzung tritt auf den metallischen Cer-Filmen bevorzugt auf, wobei aber auch kleine Anteile der kompletten Zersetzung des Acroleins beobachtet werden, wobei alle drei C₁-C₂-, C₂-C₃- und C₁-O-Bindungen gleichzeitig gebrochen werden. Dieser bevorzugte Weg der Zersetzung des Acroleins kann auch anhand der TDS-Spektren verdeutlicht werden. Die gebildeten propenartigen Spezies (C₃), die durch C₁-O-Bindungsbruch erzeugt werden, lagern sich dann in Abhängigkeit der Acroleinbedeckung zu verschiedenen Spezies um, die in den TDS- und HREELS-Messungen beobachtet werden können. Die TDS-Daten können die Zersetzung des Acroleins sehr gut zeigen. Diese sind in Abbildung 5.3.4.2 dargestellt. In Abbildung 5.3.4.2a ist das Übersichtsspektrum der verschiedenen, bei der Zersetzung von Acrolein beobachteten, von der Oberfläche desorbierten Spezies gezeigt. Detailliert ist dies dann in den dosisabhängigen TDS-Spektren, wie sie in Abbildung 5.3.4.2.b-i dargestellt sind, für die einzelnen beobachteten Zersetzungsprodukte wiedergegeben.

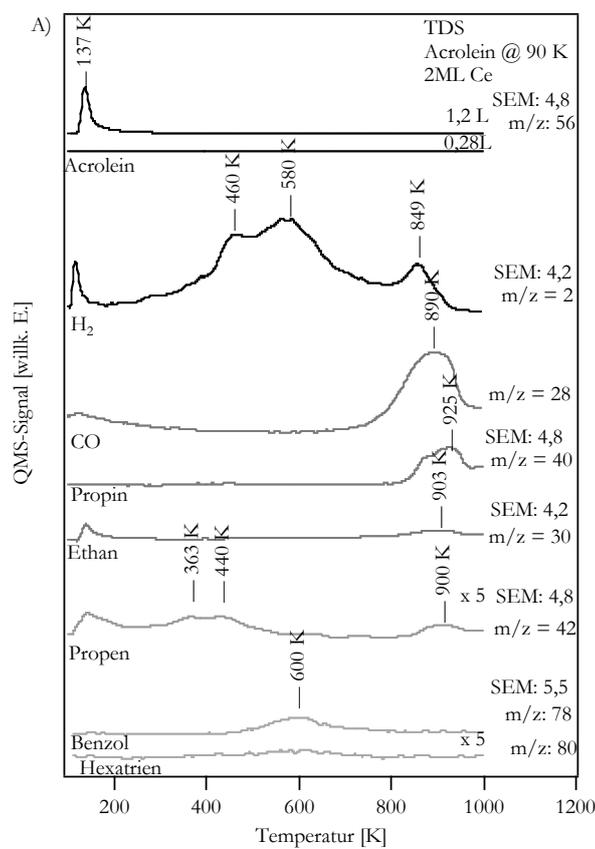


Abbildung 5.3.4.2.a: TDS-Spektren verschiedener Zersetzungsprodukte des Acroleins nach Adsorption auf den metallischen Cer-Filmen bei 90 K.

Für kleine Acroleindosen, wie es in Abbildung 5.3.4.2a dargestellt ist, wird kein Desorptionssignal von intakt desorbierendem Acrolein ($m/z: 56$) beobachtet, wohingegen bei einer Dosis von 1,2 L nur das Multilagen-Desorptionssignal bei 137 K beobachtet wird. Dies deutet schon eine Zersetzung der Acrolein-Monolage an. Dies kann auch durch die Wasserstoffdesorptionssignale bestätigt werden. Analog zur Acroleinzersetzung auf der Pt(111)-Oberfläche kann auch im Falle der Zersetzung des Acroleins auf den metallischen Cer-Filmen das Wasserstoffdesorptionssignal als Fingerprint für die Zersetzung benutzt werden. Prinzipiell zeigt sich eine Wasserstoffdesorption in zwei Temperaturbereichen und zwar zwischen 400 K und 600 K sowie bei höheren Temperaturen zwischen 850 - 900 K. Bei diesen Temperaturen findet also, wie auch die HREELS-Daten später zeigen, eine Zersetzung des Acroleins statt. Das Wasserstoffdesorptionssignal bei 400 - 600 K ist auf die einsetzende Zersetzung durch C-O-Bindungsbruch zurückzuführen, während das H₂-Desorptionssignal bei ca. 850 - 900 K auf die weitere Zersetzung der bei 400 - 600 K entstandenen Zersetzungsprodukte, wie die HREELS-Messungen später zeigen, zurückgeführt werden kann. Die einsetzende Acroleinzersetzung bei 400 - 600 K wird durch zwei Wasserstoffsignale bei jeweils 460 K und 580 K angezeigt. Dies zeigt, dass zwei unterschiedliche Wege der Zersetzung des Acroleins auf den metallischen Ceroberflächen beschritten werden. Wie sich auch in den TDS-Daten zeigt sind in Abhängigkeit der Bedeckung und Temperatur zwischen 400 und 600 K verschiedene Reaktionswege basierend

auf einem initiierenden C-O Bindungsbruch möglich. Es ist aber schwierig mittels HREELS (wegen der polykristallinen Cer-Filme schlecht aufgelöst) auch eine eindeutige Zuordnung der verschiedenen Spezies zu machen. Trotzdem wird aber ein schlüssiger Zersetzungsmechanismus in Abhängigkeit der verschiedenen Bedeckungen und Temperaturen (bei 460 K und 580 K) vorgeschlagen. Bei genauerer Betrachtung der Dosisabhängigkeit H₂-Desorptionssignale zwischen 400 und 600 K (später gezeigt) können sogar drei Reaktionswege unterschieden werden. In Abhängigkeit der Acroleindosis, also der Acroleinbedeckung auf der metallischen Cer-Oberfläche, finden die unterschiedlichen Zersetzungsreaktionen zu verschiedenen Anteilen statt. Für mittlere Acroleindosen findet bevorzugt die Zersetzung bei 460 K statt, wobei bei hohen und sehr kleinen Acroleindosen bevorzugt die Zersetzung bei 580 K (hohe Dosen) bzw. 520 K (niedrige Dosen) stattfindet (siehe Abb. 5.3.4.2b-i). Wie die HREELS-Messungen später zeigen, ist dies durch die unterschiedlichen, auf den metallischen Cer-Filmen adsorbierten Acroleinkonformationen begründet. Für niedrige Bedeckungen liegt das Acrolein eher flach und stark verzerrt auf der Oberfläche vor, die Geometrie ist wohl eher η_4 -artig, in mittleren Bedeckungsbereichen ist die η_2 -C-O-Konformation bevorzugt, wobei bei höheren Acroleinbedeckungen die Moleküle so dicht gepackt sind, dass keine flache Adsorption mehr begünstigt ist. Bei diesen hohen Bedeckungen wird eher ein η_1 -Ce-O-Adsorptionsmodus beobachtet. Wie später gezeigt, führen diese unterschiedlichen Adsorptionsmoden des Acroleins auf der metallischen Cer-Oberfläche zu unterschiedlichen Reaktionswegen und Produkten. Diese unterschiedlichen Reaktionsprodukte, die im Temperaturbereich zwischen 400 K und 600 K nach C-O-Bindungsbruch desorbieren, sind Propen, Benzol sowie Hexatrien. Für mittlere Bedeckungen wird nur die Desorption von Propen bei ca. 440 K beobachtet, wobei bei höheren Acroleinbedeckungen bevorzugt Benzol- und Hexatrien-Desorption zusätzlich zur Propen-Desorption beobachtet wird. Benzol und Hexatrien entsteht durch Kupplung zweier Acrolein-Moleküle unter C-O-Bindungsbruch. Bei hohen Acroleinbedeckungen sind die Moleküle also so dicht gepackt auf der Oberfläche, dass die intermolekulare Wechselwirkung und dadurch die Kupplungsreaktion bevorzugt wird. In beiden Fällen, sowohl bei der Desorption von Propen als auch bei der Desorption von Acrolein und Hexatrien, findet aber ein C-O-Bindungsbruch statt, im Gegensatz zum bevorzugten C₁-C₂-Bindungsbruch auf der Pt(111)-Oberfläche. Zusätzlich zu der Desorption dieser C₃- und C₆-Spezies bei diesen niedrigen Temperaturen im Bereich von 400 - 600 K werden im Temperaturbereich bei ca. 900 K noch weitere Desorptionssignale unterschiedlicher Spezies beobachtet. Neben einer Propen-Desorption, wie sie auch schon bei niedrigeren Temperaturen bei 440 K beobachtet wird, werden auch Ethen, Propin und CO als Desorptionsprodukte alle im selben Temperaturbereich beobachtet. Diese hohen Temperaturen sind, wie schon bei der CO-Desorption gezeigt, charakteristisch für die metallischen Cer-Filme. Bei diesen Temperaturen findet eine weitere Zersetzung der nach C-O-Bindungsbruch zwischen 400 und 600 K entstandenen Oberflächenspezies statt. Wie die HREELS-Messungen später zeigen, sind nach dem C-O-Bindungsbruch, bei dem auch ein Teil des zersetzten Acroleins als Propen, Benzol und Hexatrien desorbiert, auf der Oberfläche noch Propylidinspezies vorhanden, die durch Umordnung von Wasserstoffatomen bei diesem C-O-Bindungsbruch entstehen. Diese C₃-Propylidinspezies sind, wie auch die entstandenen CeO_x-Spezies, bis ca. 900 K stabil. Bei 900 K setzt dann die Zersetzung dieser auf der Oberfläche verbleibenden Spezies

ein. Zum einen führt diese Zersetzung der Oberflächenpropylidinspezies zu Kohlenstoffatomen auf der Oberfläche, die dann analog der Ergebnisse der CO-Adsorption von den metallischen Cer-Filmen als CO desorbieren, also die CeO_x -Spezies reduzieren. Zum anderen entstehen bei dieser Zersetzung der Propylidinspezies bei ca. 900 K ebenso Ethan, Propen und Propin, die im TDS-Spektrum als Desorptionsprodukte beobachtet werden. Ethan entsteht durch Bindungsbruch der $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Bindung des an der Oberfläche adsorbierten Propylidins. Während der Zersetzung findet ebenfalls eine Umordnung dieser Propylidin-Oberflächenspezies statt, damit erst eine Zersetzung möglich ist. Hierbei werden Propin und Propen freigesetzt. Diesen Zerfall der Oberflächenpropylidinspezies zeigt das Wasserstoffdesorptionssignal bei ca. 850 K an. Dieses Wasserstoffsignal ist also reaktionslimitiert: Wasserstoff desorbiert also direkt bei einsetzender Zersetzung. Ein desorptionslimitiertes Wasserstoffsignal wird bei ca. 450 K von den metallischen Cer-Filmen beobachtet. Dieses zeigt an, dass die Zersetzung von Acrolein durch C-O-Bindungsbruch schon, wie die HREELS-Daten zeigen, vor dem ersten beobachteten H_2 -TDS-Signal bei 480 K einsetzt. Generell hat sich in dieser Arbeit gezeigt, dass diese beiden Temperaturen von ca. 600 K und ca. 900 K sehr charakteristisch für cerbasierte Materialien sind. Bei 600 K tritt oft aufgrund der hohen Bildungsenthalpie der Ceroxide aus thermodynamischen Gründen ein C-O-Bindungsbruch auf, bei dem dann Ceroxide entstehen. Des Weiteren hat sich aber auch gezeigt, dass erst bei ca. 600 K eine erhöhte Sauerstoffmobilität einsetzt, welches ebenso den Bindungsbruch unterstützt. Durch diesen Bindungsbruch der C-O-Bindung können sich die Ceroxide erst zu CeO_x -Clustern ordnen, wodurch eine hohe Gitterenergie frei wird, was diesen Bindungsbruch energetisch bevorzugt. Ebenso ist die Temperatur von 900 K sehr typisch für cerbasierte Materialien. So findet in diesem Bereich bevorzugt eine rekombinante Desorption von Sauerstoff bei der Sauerstoffdefektbildung auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen statt. Es wird aber bei dieser Temperatur auch die rekombinante Desorption von CO sowie die Zersetzung der Oberflächenpropylidinspezies beobachtet. Bei dieser Temperatur werden auch die Ceroxide reduziert, welches wohl entropische Gründe aufgrund der Freisetzung von Sauerstoff im Vakuum bei dieser Reduktion hat. In diesem Abschnitt soll nur schon einmal auf diese beiden, für cerbasierte Oberflächen, also sowohl metallisches Cer als auch Ceroxid, typischen Temperaturbereiche von ca. 600 K und 900 K hingewiesen werden. Später werden aber diese Temperaturen noch einmal genauer diskutiert. Für ein eingehendes Verständnis der Zersetzung von Acrolein auf den metallischen Cer-Oberflächen sind die dosisabhängigen TDS-Spektren für die wichtigsten beobachteten Spezies, die bei der Zersetzung im TDS-Spektrum auftreten, dargestellt.

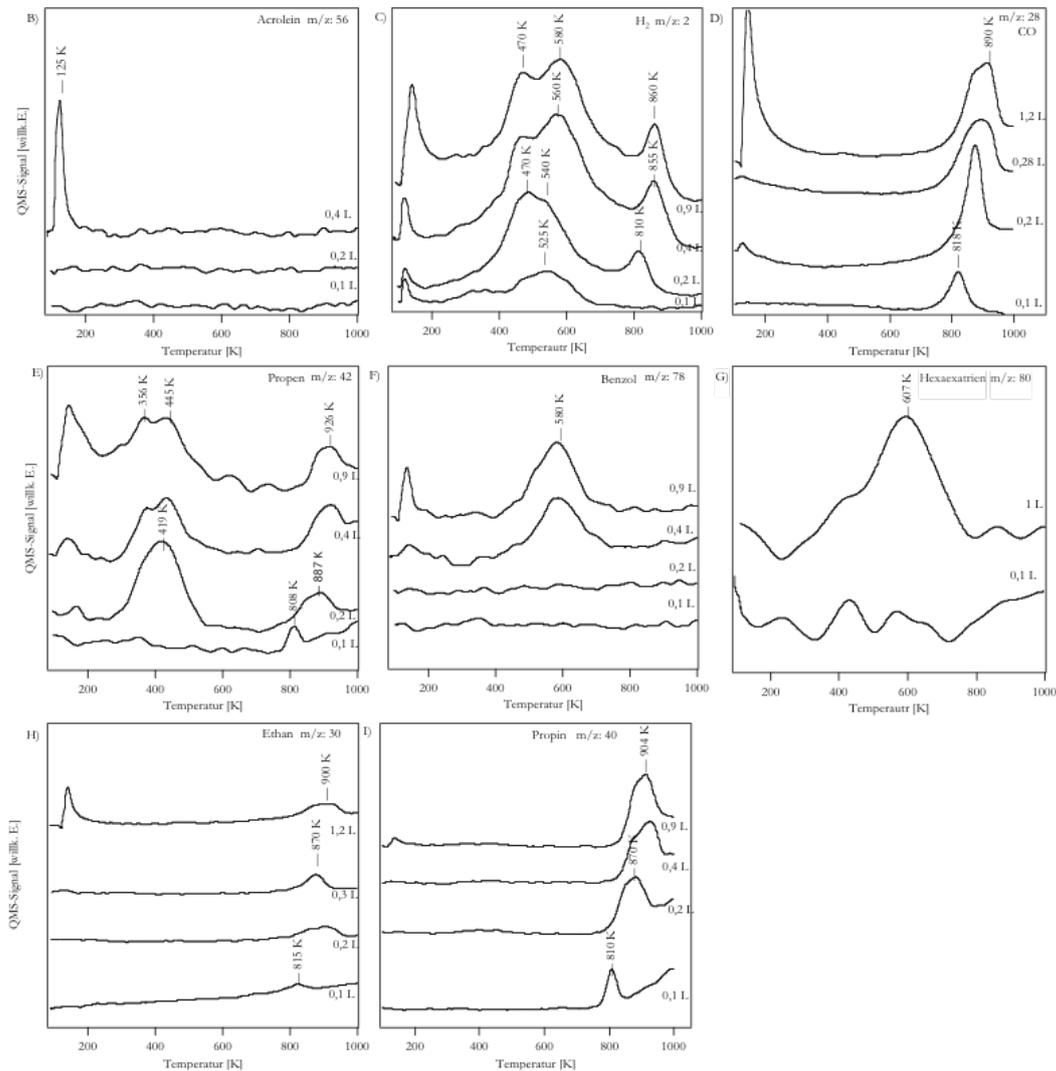


Abbildung 5.3.4.2b-i: Bedeckungsabhängigkeit der TDS-Spektren der wichtigsten Zersetzungsprodukte des Acroleins nach Adsorption auf den Cer-Filmen bei 90 K.

So ist in Abbildung 5.3.4.2b zu sehen, dass für kleine Acrolein-Dosen kein auf eine Desorption der Monolage zurückzuführendes Desorptionssignal zu beobachten ist. Bei der intakten Desorption von den Pt_xCe -Legierungsphasen wird selbst für sehr kleine Acroleindosen ein Desorptionssignal bei 230 K beobachtet. Erst bei höheren Acroleindosen oberhalb von 0,4 L wird von den Cer-Filmen ein auf die Multilagensdesorption zurückzuführendes Desorptionssignal bei 125 K beobachtet. Somit zeigt sich, dass die Monolagenbedeckung schon für Acroleindosen von ca. 0,4 L erreicht ist. Die Änderung der Wasserstoffdesorptionssignale in Abhängigkeit der Acroleindosis können die unterschiedlichen bei der Zersetzung auftretenden Reaktionswege genau zeigen (Abb.5.3.4.2c). Für kleine Acroleinbedeckungen ist nur ein dominierendes Desorptionssignal bei 525 K zu beobachten. Dieses H_2 -Desorptionssignal ist reaktionslimitiert und auf die Zersetzung von Acrolein und, wie die HREELS-Daten zeigen, auf die Entstehung einer Oberflächenpropylidinspezies zurückzuführen. Während dieses C-O-

Bindungsbruchs einer, wie später gezeigt, η_2 -C-O-gebundenen Spezies findet eine Umordnung zur Oberflächen-Propylidinspezies statt, bei der dann das Wasserstoffdesorptionssignal beobachtet wird. Ebenso wird, wie in Abbildung 5.3.4.2e zu sehen, kein Propendesorptionssignal beobachtet, was zeigt, dass bei diesen niedrigen Bedeckungen alle entstandenen C_3 -Spezies auf der Oberfläche verbleiben. Aus dieser η_2 -C-O-gebundenen Konformation kann, wie später in Abbildung 5.3.4.3 gezeigt, keine Propenspezies, die dann desorbiert, gebildet werden. Bei höheren Acroleinbedeckungen treten nun zwei Wasserstoffdesorptionssignale bei 470 K und bei 540 K auf. Das Signal bei 470 K ist desorptionslimitiert und deshalb sehr schmal, weil die Zersetzung von Acrolein für diesen mittleren Bedeckungsbereich schon bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Wie im Desorptionsspektrum des Propens (Abb. 5.3.4.2d) zu sehen, wird ein auf die Zersetzung von Acrolein durch C-O-Bindungsbruch zurückzuführendes Signal schon bei ca. 420 K beobachtet, also unterhalb der Wasserstoffdesorption. Die beiden Desorptionssignale des Wasserstoffs sind wohl auf verschiedene Zersetzungsmechanismen zurückzuführen. Bei niedrigen Temperaturen (470 K) findet die Zersetzung, wie die HREELS-Messungen in dieser Arbeit gezeigt haben, bevorzugt aus einer η_1 -Ce-O-Geometrie zu Propen statt, wobei die Zersetzung bei hohen Temperaturen (540 K) auch aus einer η_1 -Ce-O-Konformation, aber durch eine Kupplungsreaktion, weil die Moleküle bei hohen Bedeckungen dichter gepackt adsorbiert sind, zu Benzol oder Hexatrien stattfindet. Des Weiteren wird bei diesen Temperaturen von 540 K neben der Zersetzung und Kupplung aus der η_1 -Konformation zu Benzol und Hexatrien auch die Zersetzung der η_2 -gebundenen Spezies zum Oberflächenpropylidien beobachtet, wie auch aus dem Wasserstoffdesorptionssignal bei sehr niedrigen Acroleinbedeckungen zu sehen ist. Dass das Wasserstoffsignal aber auch auf die Kupplungsreaktion zurückzuführen ist, kann auch daran erkannt werden, dass die Benzol- und Hexatrien-Desorption nur bei Temperaturen von ca. 590 K stattfindet. Die Reaktion durch Kupplung ist aber nur aus der η_1 -Konformation möglich. Somit werden die beiden Wasserstoffdesorptionssignale bei 470 K und 560 K auf Zersetzung durch C-O-Bindungsbruch zu verschiedenen Reaktionsprodukten zurückgeführt. Das Signal bei 470 K wird durch C-O-Bindungsbruch aus einer η_1 -Konformation zur Propenspezies, das Signal bei 570 K auf eine Zersetzung durch C-O-Bindungsbruch der η_2 -Spezies zu Propylinin sowie bei höheren Acroleinbedeckungen der η_1 -Konformation zu Benzol und Hexatrien zurückgeführt. Deshalb ist bei niedrigeren Acroleinbedeckungen, wie es in Abbildung 5.3.4.2c für 0,2 L Acrolein dargestellt ist, auch der Anteil des durch Bindungsbruch aus der η_2 -Konformation generierten Wasserstoffs größer als bei mittleren Bedeckungen bei 0,2 L an Acrolein, wie aus den H_2 TDS-Signalen zu sehen ist, weil bei niedrigeren Acrolein-Bedeckungen mehr Platz auf der Oberfläche vorhanden ist, so dass Acrolein besser in η_2 -C-O-Konformation adsorbieren kann. Bei höheren Bedeckungen nimmt dann das H_2 -Desorptionssignal bei 560 K wieder zu, weil bei dieser Temperatur auch die Kupplung aus η_1 -Konformation für höhere Bedeckungen beobachtet wird. Für sehr kleine Acroleindosen ist, wie in Abbildung 5.3.4.2c zu sehen, auch bei ca. 800 K kein Wasserstoffdesorptionssignal zu beobachten, da, wie die TDS-Spektren in e), h) und i) für die Propen-, Ethen- und Propin-Desorption zeigen, wohl aller Wasserstoff bei dieser Zersetzung für die Hydrierung zum Ethan benötigt wird, so dass kein Wasserstoff mehr bei ca. 800 K frei wird. Bei höheren Acroleinbedeckungen wird bei der Zersetzung der Propylidinspezies durch die Umordnung der

Propylidinspezies auf der Oberfläche hingegen Wasserstoff freigesetzt. So kann anhand des Wasserstoffdesorptionssignals die Zersetzung des Acroleins auf den metallischen Cer-Oberflächen schon gut beschrieben werden. Auch das CO-Desorptionsspektrum in d) zeigt, dass schon selbst für sehr kleine Acroleindosen ein CO-Desorptionssignal bei 818 K, welches auf die rekombinante Desorption von Kohlenstoff, welcher durch die Zersetzung von Propylidin entstanden ist, und Sauerstoff, der durch Oxidation beziehungsweise durch den C-O-Bindungsbruch bei ca. 400 - 600 K entstanden ist, zurückzuführen ist. Mit höheren Acrolein-Dosen verschiebt sich dieses zu höheren Temperaturen und wird für die Sättigungsbedeckung bei 890 K beobachtet. Bei der Dosisabhängigkeit der Propendesorption ist zu beobachten, dass für sehr kleine Acroleindosen bei ca. 400 K kein Propendesorptionssignal zu finden ist. Dies zeigt an, wie aber auch das bei dieser Acroleindosis beobachtete Propendesorptionssignal bei 808 K, dass das Acrolein auf der Oberfläche komplett zur Oberflächenpropylidinspezies zersetzt wird. Weil genug Platz auf der Oberfläche vorhanden ist, findet hier keine Desorption von Propen statt, weil die η_2 -gebundenen Acroleinspezies alleine auf der Oberfläche vorliegt. Erst bei höheren Acroleindosen von 0,2 L wird bei 419 K eine Propendesorption beobachtet. Dies zeigt, dass nun die Bedeckung der Oberfläche an Acrolein so hoch ist, dass zusätzlich zur η_2 -gebundenen Spezies auch eine η_1 -gebundene Spezies auf der Oberfläche adsorbiert ist. Nur bei dieser kann eine Zersetzung zum Propen geschehen. Durch den C-O-Bindungsbruch dieser Spezies wird im TDS-Spektrum dann eine Propendesorption beobachtet. Bei 0,2 L an Acrolein wird nur ein Signal bei 429 K festgestellt, wohingegen bei höheren Acroleindosen zwei Signale bei 356 K und 445 K beobachtet werden. Diese beiden Propendesorptionssignale entstehen möglicherweise beide durch einen C-O-Bindungsbruch, der aufgrund von unterschiedlich bevorzugten Reaktionswegen in Abhängigkeit der Bedeckung bei unterschiedlichen Temperaturen geschieht. Zusätzlich zu diesen Propendesorptionssignalen bei ca. 400 K wird auch bei ca. 900 K ein Propendesorptionssignal beobachtet, welches sich, wie bereits beschrieben, mit der Zersetzung der Oberflächenpropylidinspezies auf der Oberfläche erklären lässt. Im Gegensatz zur Propendesorption, die auch schon bei mittleren Acroleinbedeckungen beobachtet wird, wird ein auf die Kupplungsreaktion von zwei Acroleinmolekülen zurückzuführendes Benzol- sowie Hexatriensignal erst bei noch höheren Acroleinbedeckungen oberhalb von 0,4 L an Acrolein beobachtet (f, g)). Hier wird ein Benzol- sowie Hexatrien-Desorptionssignal bei 580 K beziehungsweise 607 K gemessen. Dies zeigt, dass die Kupplungsreaktion nur aus einer η_1 Ce-O-Konformation möglich ist, bei der die Acroleinmoleküle sehr dicht gepackt sind.

Erst wenn sehr viel Acrolein auf den metallischen Cer-Oberflächen adsorbiert ist, kann sich dieses nicht mehr in η_4 - oder η_2 - Konformation auf der Oberfläche anordnen, da möglichst viele Sauerstofffunktionalitäten eine Ce-O-Wechselwirkung eingehen wollen, wird für höhere Bedeckungen zusätzlich zur η_4 - und η_2 -Konformation eine η_1 -Ce-O-Konformation auf der Oberfläche beobachtet. Selbst für sehr hohe Acroleindosen wird aber nicht ausschließlich eine η_1 -Ce-O-Konformation beobachtet, weil die ersten Acrolein-Moleküle, die bei den sehr hohen Acroleindosen die Oberfläche erreichen, sofort in η_4 - oder dann, wenn schon ein paar Acrolein-Moleküle in η_4 Konformation adsorbiert sind, in η_2 -C-O-Konformation auf der Oberfläche adsorbieren. Dies liegt daran, dass aufgrund der starken Ce-O-Wechselwirkung die

Acroleinmoleküle sofort nach Adsorption fest verankert auf der Oberfläche sind und kein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Spezies herrscht. Aufgrund dieser unterschiedlichen Adsorptionsmoden werden auch auf den metallischen Cer-Oberflächen die unterschiedlichen Desorptionsprodukte in Abhängigkeit der Bedeckung beobachtet. Aus der η_4 - und η_2 -Konformation kann kein Propen gebildet werden. Wie später gezeigt, findet eine komplette Zersetzung des Acroleins aus der η_4 -Konformation statt. Aus der η_2 -Konformation kann ein C-O-Bindungsbruch zur C_3 -Propylidinspezies, aber nicht zur Propenspezies, die desorbiert, stattfinden. Ebenso kann keine Kupplungsreaktion aus dieser Konformation stattfinden. Aus der η_1 -Ce-O Konformation ist sowohl die Kupplungsreaktion als auch die Reaktion zu Propen möglich. Bei der Kupplungsreaktion, die bei ca. 600 K stattfindet, findet eine starke Umordnung der Wasserstoffatome statt, so dass Benzol anstelle des direkten Kupplungsproduktes Hexatrien bevorzugt gebildet wird. Anhand der TDS-Daten, wie sie in Abbildung 5.3.4.2a dargestellt sind, kann nämlich beobachtet werden, dass nur sehr kleine Mengen an Hexatrien-Desorption eintritt, wobei die Benzol-desorption die dominierende Reaktion der Kupplung ist. Diese Kupplungsreaktion bei ca. 600 K ist ebenso sehr typisch für cerbasierende Materialien und wird auch für die Zersetzung des Acroleins, wie später gezeigt, an den Sauerstofffehlstellen, also den Ce^{3+} -Ionen, auf den defektreichen $CeO_2(111)$ -Oberflächen beobachtet. Dass Ce^{3+} -Ion sowie metallisches Cer dieselben Eigenschaften zeigen, kann damit erklärt werden, dass der C-O-Bindungsbruch nur durch die große CeO_x -Bindungsenthalpie sowie in Teilen auch die bei diesen Temperaturen erhöhte Sauerstoffmobilität zurückzuführen ist. Bei 600 K findet an den Sauerstoffdefekten ebenso der C-O-Bindungsbruch statt, um die Fehlstellen wieder auszuheilen, wie in Kapitel 5.4 gezeigt wird. Auf den metallischen Cer-Oberflächen findet ebenso der Bindungsbruch statt, weil sich bei diesen Temperaturen Ceroxide zu stabilen CeO_x -Agglomeraten umordnen können und dadurch die hohe Gitterenergie der Oxidbildung frei wird, die auch den Bindungsbruch der C-O-Bindung bedingt. Wie anhand der Dosisserien der Acroleinzersetzung auf den metallischen Cer-Oberflächen gezeigt werden konnte, tritt, wie auch später die HREELS-Messungen zeigen, eine Zersetzung des Acroleins unterhalb von 600 K auf. Die Zersetzung geschieht bevorzugt durch C-O-Bindungsbruch. Die in den TDS-Spektren bei höheren Temperaturen beobachteten Desorptionssignale bei ca. 900 K sind alle auf die Zersetzung der auf der Oberfläche nach C-O-Bindungsbruch vorhandenen Propylidinspezies zurückzuführen. Der Vollständigkeit halber sind diese Spektren der Ethen- sowie der Propin-Desorption ebenso in Abbildung 5.3.4.2h) und i) dargestellt. Sowohl Ethen also auch Propen entsteht durch die Zersetzung der Oberflächenpropylidinspezies auf der metallischen Cer-Oberfläche. Mittels dieser TDS-Ergebnisse kann ein schematischer Zersetzungsmechanismus des Acroleins auf den metallischen Cer-Filmen hergeleitet werden, der auch mit den später beschriebenen HREELS-Spektren in Einklang steht. Der schematische Mechanismus der Zersetzung des Acroleins auf den metallischen Cer-Filmen ist in Abbildung 5.3.4.3a und b dargestellt. In Abbildung 5.3.4.3a ist die Zersetzung in Abhängigkeit der Bedeckung an Acrolein für den Schritt des C-O-Bindungsbruchs dargestellt. In Abbildung 5.3.4.3b wird dann die Zersetzung der Oberflächenpropylidinspezies detailliert schematisch beschrieben.

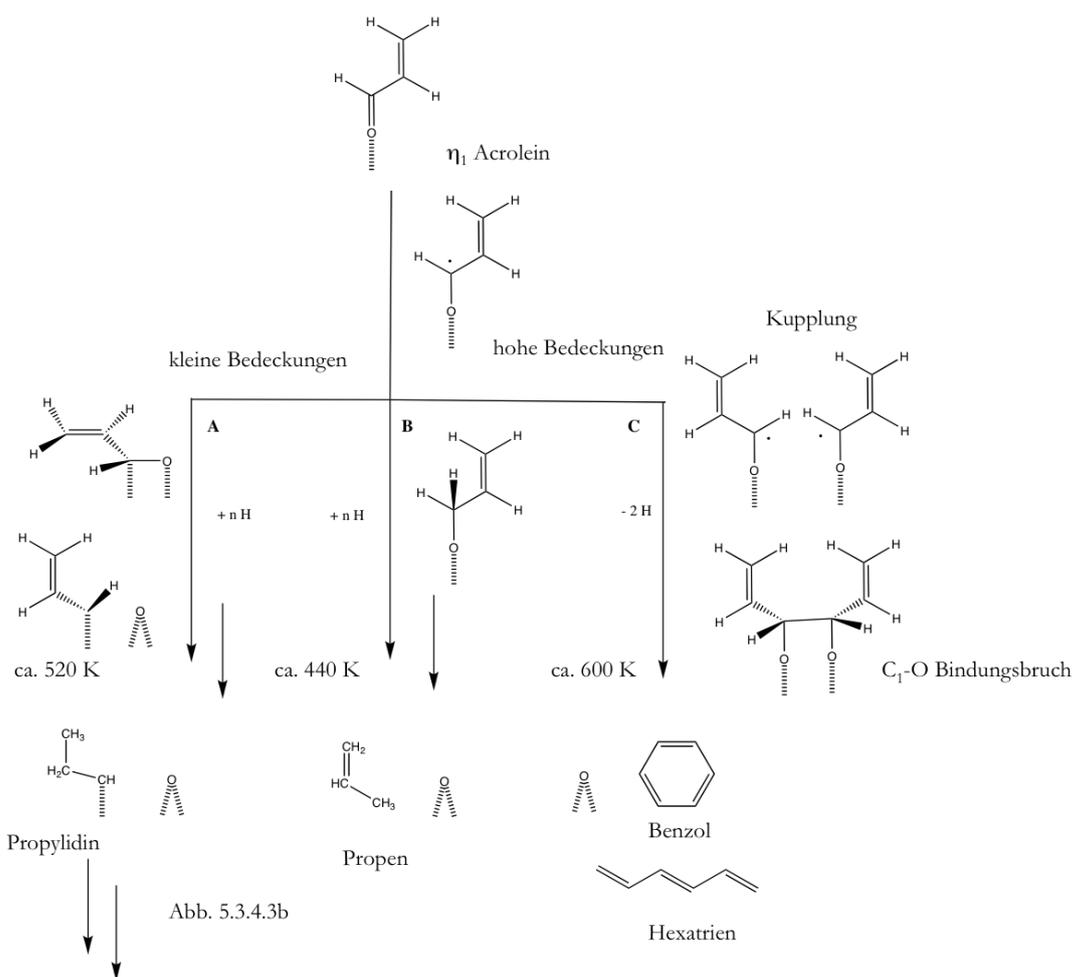


Abbildung 5.3.4.3.a: Schematische Darstellung der Zerfallswege des Acroleins auf den metallischen Cer-Filmen bis ca. 600 K.

Die Adsorption des Acroleins findet bevorzugt über die Wechselwirkung des Cers mit der Sauerstofffunktionalität statt. Nach Adsorption über diese Sauerstofffunktionalität bildet sich durch Elektronenübertrag des metallischen Cers durch Oxidation eine radikalische, intermediäre Spezies. Diese Spezies kann dann in Abhängigkeit der Acroleinbedeckung in verschiedenen Konformationen auf der Oberfläche adsorbiert werden. Für sehr kleine Acroleinbedeckungen, was in dieser Abbildung nicht dargestellt ist, kann auch eine η₄-artige Konformation, bei der das Acroleinmolekül stark verzerrt und komplett flach auf der Oberfläche liegt, nicht ausgeschlossen werden. Aus dieser η₄-artigen Konformation findet dann auch eine Zersetzung, wie in Abbildung 5.3.4.1 dargestellt, durch Bindungsbruch aller drei C₁-C₂-, C₂-C₃- und C₁-O-Bindungen statt. Dies kann nicht ausgeschlossen werden, findet aber wohl in sehr geringem Ausmaß schon bei 90 K für sehr kleine Acroleinbedeckungen statt. Die Hauptspezies, die in Abhängigkeit der Bedeckung wohl auf der Oberfläche adsorbiert sind, sind die dargestellten η₂-C-O- sowie η₁-Ce-O-Spezies. Für niedrige Bedeckungen ist noch genug Platz auf der Oberfläche, dass eine η₂-C-O-Konformation auf der Oberfläche adsorbieren kann. Für höhere Acroleinbedeckungen sind die Moleküle so dicht gepackt, dass diese Konformation nicht mehr

möglich ist. Die Oberflächenpropylidinspezies, wie sie auf der Oberfläche nach C-O-Bindungsbruch beobachtet wird, kann nur aus der η_2 -Konformation entstehen. Eine Entstehung aus der η_4 - oder η_1 -Ce-O-Konformation ist aus geometrischen Gründen nicht möglich. Die Desorption der Propenspezies wird nur ab einer mittleren Acroleinbedeckung beobachtet. Diese Spezies kann wohl prinzipiell nur aus einer η_1 -Konformation entstehen. Durch Hydrierung mittels eines Oberflächen-Wasserstoffatoms von der metallischen Cer-Oberfläche entsteht die in Abbildung 5.3.4.3a in Reaktionsweg B dargestellte Spezies, aus der dann durch C-O-Bindungsbruch die Propenspezies entsteht. Bei noch höheren Acroleinbedeckungen entsteht dann durch eine Kupplungsreaktion eine Benzol- sowie Hexatrienspezies, die im TDS-Spektrum beobachtet werden. Ebenso diese Spezies kann nur aus in η_1 -Konformation adsorbiertem Acrolein entstehen. Des Weiteren müssen zur Kupplung die Acroleinmoleküle so dicht gepackt sein, dass die Wechselwirkung dieser beiden radikalischen Intermediatspezies zur Kupplung führt. Für hohe Bedeckungen werden deshalb auf der Oberfläche alle drei möglichen Reaktionswege nebeneinander beobachtet, wie die TDS-Daten zeigen, da die ersten bei hohen Bedeckungen adsorbierten Acroleinmoleküle sofort in einer η_4 -Konformation adsorbieren. Mit steigender Bedeckung werden dann die folgenden Acroleinmoleküle in η_2 -Konformation adsorbiert, wohingegen bei noch weiteren adsorbierten Molekülen die Adsorption in η_1 -Ce-O-Konformation stattfindet. Aufgrund der starken Ce-O-Wechselwirkung sind diese verschiedenen Konformationen alle bei hohen Bedeckungen stabil, wie auch die HREELS-Messungen zeigen, da kein dynamisches Gleichgewicht zwischen den drei Spezies auf der Oberfläche herrscht. Durch diese verschiedenen Adsorptionsgeometrien können auch die im TDS beobachteten Desorptionssignale erklärt werden. Für kleine Acroleinbedeckungen tritt die η_2 -C-O-Konformation auf, die zur Zersetzung in CeO und Propylidinoberflächenspezies bis zu Temperaturen von ca. 525 K führt. Mit steigender Acroleinbedeckung tritt außer der η_2 -Konformation die η_1 -Konformation auf. Die Zersetzung zu Propen findet bei ca. 450 K statt, wie die TDS-Daten der Propendesorption zeigen. Die beobachteten Wasserstoffdesorptionssignale bei ca. 470 K sind deshalb desorptionslimitiert. Für noch höhere Acroleinbedeckungen sind dann die Moleküle so dicht in η_1 -Konformation nebeneinander adsorbiert, dass bei ca. 600 K die Kupplungsreaktion zu Benzol und Hexatrien stattfindet. Diese Reaktion findet erst bei höheren Temperaturen statt, was anzeigt, dass die attraktive Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen auf der Oberfläche zu stabileren Acrolein-Agglomeraten führt. Wenn die einzelnen Acroleinmoleküle weit entfernt sind, findet hingegen bei niedrigeren Temperaturen eine Reaktion zum Propen statt. Durch diese verschiedenen Oberflächenspezies und Reaktionswege können die verschiedenen beobachteten Desorptionsprodukte erklärt werden. Die verschiedenen beschriebenen Oberflächenspezies stehen auch in Einklang mit den später beschriebenen HREELS-Messungen. Zusätzlich zu den von der Oberfläche desorbierten Spezies entstehen also zum größten Teil Oberflächenpropylidinspezies und CeO_x -Spezies durch den C-O-Bindungsbruch neben kleinen Mengen an CH_2 -, CH - und Kohlenstoffspezies, die durch Zersetzung von sehr kleinen Mengen an in η_4 -artiger Konformation adsorbiertem Acrolein durch Bindungsbruch aller drei C_1 - C_2 -, C_2 - C_3 - oder C_1 -O-Bindungen entstehen. Dieses auf der Oberfläche vorhandene Propylidin wird dann, wie in Abbildung 5.3.4.3b dargestellt, bei ca. 900 K auf der Oberfläche weiter zersetzt.

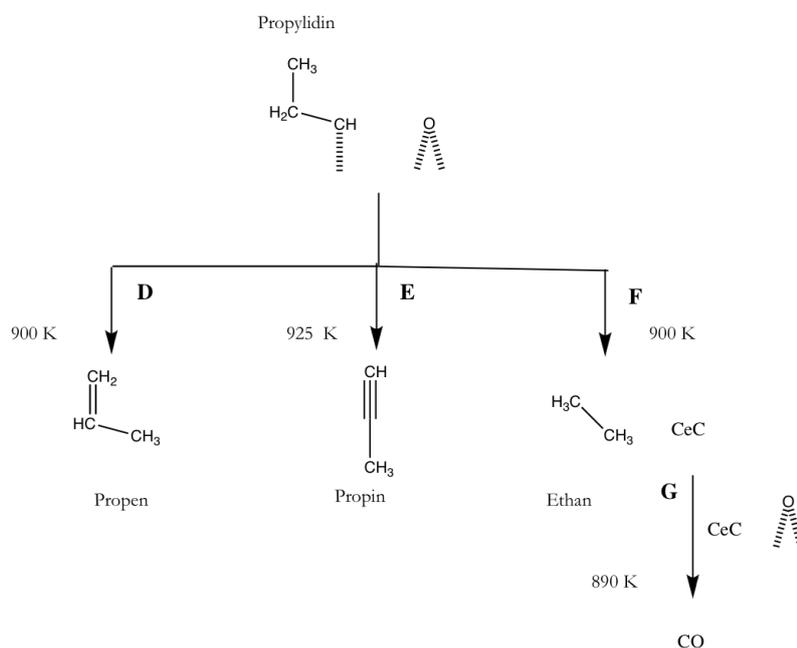


Abbildung 5.3.4.3b: Schematische Darstellung der Zerfallswege der auf den Cer-Oberflächen verbleibenden Spezies oberhalb von 600 K.

Bei Temperaturen von ca. 900 K sind neben der Propylidinspezies auf der Oberfläche nach C-O-Bindungsbruch des Acroleins bei ca. 400 K bis 600 K zusätzlich CeO_x -Spezies auf der Oberfläche vorhanden. In den TDS-Spektren werden Propin-, Propen-, Ethan- sowie CO-Desorptionssignale beobachtet. Propin und Propen entstehen im Zuge der Zersetzung der Oberflächenpropylidinspezies durch Umlagerung von Wasserstoffatomen. Das Kohlenstoffgerüst bleibt also in diesen beiden Fällen erhalten. Unter C-C-Bindungsbruch findet ebenso eine Reaktion mit Wasserstoffumlagerung zum Ethan statt. Hierbei bildet sich eine Cercarbid-Spezies aus. Diese Cercarbid-Phase beziehungsweise der auf dem Cer adsorbierte Kohlenstoff ist nun, wie auch bei der Adsorption von CO auf den metallischen Cer-Filmen beobachtet, in der Lage, diese CeO_x -Spezies auf der Oberfläche zu reduzieren. Im Gegensatz zur Reduktion nach CO-Adsorption bei 90 K auf den metallischen Cer-Filmen ist auf der metallischen Cer-Oberfläche nach Zersetzung von Acrolein die komplette Reduktion dieser CeO_x -Spezies möglich, weil genug Kohlenstoff auf der Oberfläche vorhanden ist, der die Reduktion bewirken kann. Im Falle der CO-Zersetzung wurden immer noch restliche CeO_x -Spezies selbst nach Erhitzen auf 1000 K für 5 Minuten beobachtet, da ein Teil des im Verhältnis C/O: 1/1 auf der Oberfläche vorhandenen Kohlenstoffs nicht mit dem Sauerstoff unter CO-Desorption reagieren konnte, weil dieser schon bei 600 K in das Substrat diffundiert ist. Wie schematisch dargestellt, kann die Zersetzung von Acrolein an den metallischen Cer-Filmen detailliert verstanden werden. Diese Interpretation ist nur durch einen Vergleich der TDS- und der HREELS-Daten mit den auf den anderen Oberflächen erhaltenen Ergebnissen möglich. Die aufgrund der starken Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalität mit den metallischen Cer-Atomen eingeleitete Zersetzung ist auch mit Hilfe von HREELS-Messungen untersucht worden. Anhand dieser HREELS-Messungen kann zum Beispiel eine genaue Zuordnung der

auf der Oberfläche adsorbierten Spezies gemacht werden. Mit diesen Messungen konnte sowohl die Oberflächenpropylidinspezies, die nach C-O-Bindungsbruch entsteht, sowie die η_2 -, η_1 - und die η_4 -Spezies des Acroleins genau zugeordnet werden. Für eine η_2 -C-O-Spezies sind leider keine berechneten HREELS-Spektren vorhanden. Trotzdem kann anhand der beobachteten HREELS-Spektren auch diese η_2 -C-O-Spezies auf der Oberfläche angenommen werden. Die für die Adsorption von Acrolein auf den metallischen Cer-Filmen erhaltenen HREELS-Spektren sind alle nicht sehr gut aufgelöst und die Verlustsignale zeigen sehr große Halbwertsbreiten. Dies liegt daran, dass auf den polykristallinen Cer-Filmen viele unterschiedliche Adsorptionsplätze möglich sind. Trotzdem kann eine Zuordnung der auf der Oberfläche bei Zersetzung beobachteten Spezies sehr gut erreicht werden. Dies ist im Folgenden beschrieben. In Abbildung 5.3.4.4a ist als Übersicht die Temperaturabhängigkeit der HREELS-Spektren nach Adsorption von 2 L Acrolein bei den verschiedenen Temperaturen dargestellt. Diese HREELS-Serie zeigt schon sehr charakteristische Zersetzungsprodukte. Anhand eines Vergleichs der verschiedenen Spezies mit den berechneten HEELS-Daten kann eine Zuordnung der einzelnen Spezies sehr gut erreicht werden, wie in Abbildung 5.3.4.4b-c dargestellt ist.

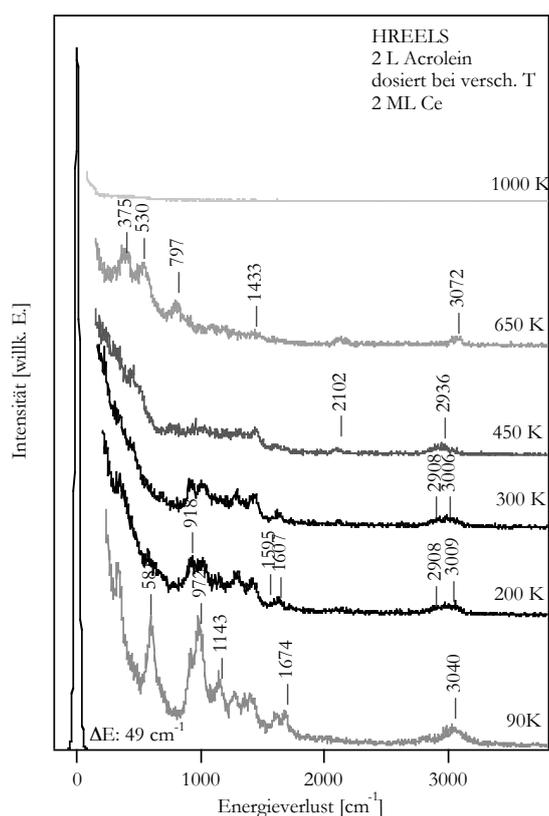


Abbildung 5.3.4.4a: Temperaturabhängigkeit der HREELS-Spektren. Zersetzung von Acrolein auf den metallischen Cer-Filmen.

Generell können die HREELS-Spektren in dieser Serie in 5 unterschiedliche Temperaturbereiche unterteilt werden. Bei 90 K ist die Adsorption der Multilage zu beobachten. Zwischen 200 K und 300 K ist das meiste Acrolein noch intakt, ohne dass eine Zersetzung

eingeleitet wurde, auf der Oberfläche vorhanden. Bei 450 K sind die HREELS-Spektren sehr kompliziert, da aufgrund der einsetzenden Zersetzung viele unterschiedliche Spezies auf der Oberfläche vorhanden sind. Bei 650 K ist das Acrolein komplett zersetzt und es dominieren CeO_x - und Propylidinspezies auf der Oberfläche. Schließlich bei 1000 K sind sowohl diese Propylidinspezies als auch die Ceroxide nicht mehr vorhanden. Bei diesen Temperaturen sind nun nur noch mit Kohlenstoff verunreinigte Legierungsphasen auf der Oberfläche. Bevor nun die verschiedenen auf der Oberfläche adsorbierten Spezies durch Vergleich mit den berechneten HREELS-Daten in Abbildung 5.3.4.4b beschrieben werden, sollen anhand der Temperaturabhängigkeit in 5.3.4.4b schon einmal einige wichtige Verlustsignale, die für die verschiedenen Spezies und die auftretenden Prozesse auf der Oberfläche sehr charakteristisch sind, beschrieben werden. Nach Adsorption von 2 L Acrolein bei 90 K sind auf der Oberfläche Multilagen an Acrolein adsorbiert. Es sind analog den Multilagen-HREELS-Spektren auf der Pt(111)-Oberfläche die drei charakteristischen Verlustsignale dominierend. Das Signal bei 1672 cm^{-1} ist auf die Schwingung der nicht mit dem Substrat wechselwirkenden $\text{C}=\text{O}$ -Bindung zurückzuführen. Ebenso können die anderen beiden Schwingungsmoden bei 972 cm^{-1} und 585 cm^{-1} der $\gamma(\text{CH})$ - und der $\tau(\text{CH}_3\text{CH}_2)$ -Schwingung zugeschrieben werden. Auch lassen sich alle anderen Verlustsignale mit Hilfe der Daten für die Schwingungen des Gasphasen-Acroleins im Anhang zuordnen. Für die Multilagen-Spezies an Acrolein, die nicht verzerrt der Gasphasengeometrie analog ist, ist ebenfalls das C-H-Schwingungssignal oberhalb von 3000 cm^{-1} , hier bei 3040 cm^{-1} , charakteristisch, da alle Wasserstoffatome an sp^2 -hybridisierte Atome gebunden sind. Nach Erhitzen auf 200 K hat sich das HREELS-Spektrum deutlich verändert. Die von der Multilagenspezies generierten Verlustsignale sind nicht mehr zu beobachten. Nach Vergleich mit den berechneten Spektren lässt sich eine η_4 -artige und eine η_1 -Acroleinspezies bei diesen Temperaturen beobachten. Es ist also nur noch die Monolage an Acrolein auf den metallischen Cer-Oberflächen vorhanden. Dies kann auch anhand der C-H-Verlustsignale geschlossen werden. Dass eine Verzerrung der Konformation der Acroleinmoleküle eingetreten ist, zeigt, dass nun auch unterhalb von 3000 cm^{-1} auf C-H-Schwingungen zurückzuführende Signale im HREELS-Spektrum beobachtet werden. Es werden nun Signale bei 2908 cm^{-1} und 3009 cm^{-1} beobachtet. Das Signal bei 2908 cm^{-1} ist typisch für die $\text{C}_1\text{-H}_1$ -Schwingung der η_1 -Spezies. So zeigt sich auch schon anhand dieses Signals, dass eine bevorzugte Wechselwirkung des Acroleins mit dem Cer über die Sauerstofffunktionalität stattfindet. Ebenso kann diese η_1 -Konformation auch an den Verlustsignalen bei 1607 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} erkannt werden. Ersteres Verlustsignal ist auf die $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung und letzteres auf die $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung zurückzuführen. Im Vergleich zur Multilagen-Acroleinspezies, bei der die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe nicht verzerrt ist, zeigt diese Verschiebung des $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungssignals zu niedrigeren Energien deutlich an, dass eine starke Wechselwirkung mit der $\text{C}=\text{O}$ -Funktionalität stattfindet, die charakteristisch für eine η_1 -Ce-O-gebundene Spezies ist. Wie später anhand Abbildung 5.3.4.4b gezeigt, können auch kleine Anteile einer η_4 -artigen Konformation beobachtet werden. Diese η_4 -artige Konformation zeigt an, dass zusätzlich zu dieser η_1 -gebundenen Spezies auch eine sehr stark verzerrte Acroleinspezies auf der Oberfläche vorhanden ist, bei der es einen starken Elektronenübertrag vom Substrat in die $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Bindung gibt, so dass diese beiden Schwingungsmoden im Vergleich zur Gasphasenspezies zu tieferen Energien verschoben

werden. Diese η_4 -artige Spezies kann sowohl eine η_4 - als auch eine η_2 -Konformation beschreiben. Zum einen kann sie eine η_2 -C-O-gebundene Spezies beschreiben, da auch hier die C-O-Schwingung analog der η_4 -Konformation zu sehr niedrigen Energien aufgrund von deren Einfachbindungscharakter verschoben ist. So wird für die η_4 -Spezies die C=O-Schwingung bei nur 1192 cm^{-1} beobachtet. Für den η_2 -Adsorptionsmodus wird eine ähnliche Verschiebung erwartet. Da es für die η_2 -Konformation keine berechneten Daten der Schwingungsmoden gibt, muss eine Zuordnung anhand des Vergleichs mit der η_4 -Konformation gemacht werden. Somit kommt man zu dem Schluss, dass bei 200 K neben der größten Menge an η_1 -gebundenem Acrolein auch η_2 -gebundenes Acrolein vorkommt, wobei auch sehr kleine Mengen η_4 -gebundenes Acrolein nicht ausgeschlossen werden. Nach Erhitzen auf 300 K oder Acroleinadsorption bei 300 K ergeben sich in den HREELS-Spektren keine signifikanten Änderungen, was zeigt, dass das meiste Acrolein noch intakt auf der Oberfläche adsorbiert und bei diesen Temperaturen noch keine Zersetzung aufgetreten ist. Nach Erhitzen auf 450 K ist hingegen deutlich zu sehen, dass eine Zersetzung des Acroleins eingetreten ist. Es werden so viele unterschiedliche Verlustsignale von verschiedenen Spezies beobachtet, dass hier keine Zuordnung mehr gemacht werden kann. Es ist aber trotzdem deutlich zu sehen, dass bei diesen Temperaturen nur noch sehr stark verzerrte Acroleinmoleküle oder Restspezies auf der Oberfläche vorhanden sind, weil nur noch ein C-H-Verlustsignal beobachtet wird, welches auf an sp^3 -hybridisierte C-Atome gebundene Wasserstoffatome schließen lässt. Es ist zusätzlich auch schon zu erkennen, dass schon teilweise ein C-O-Bindungsbruch stattgefunden hat, da bei 530 cm^{-1} und 370 cm^{-1} schon schwache Signale, die auf CeO_x -Phononen zurückzuführen sind, beobachtet werden. An dem Verlustsignal bei ca. 1607 cm^{-1} ist aber auch zu sehen, dass noch η_1 -gebundenes Acrolein auf der Oberfläche vorhanden ist. Dies zeigt, dass die Acroleinzersetzung über verschiedene Reaktionswege, wie auch die TDS-Daten zeigen, über einen breiten Temperaturbereich von ca. 420 - 600 K geschieht. Nach Erhitzen auf 650 K oder Acroleinadsorption bei 650 K ist in den HREELS-Spektren deutlich zu erkennen, dass kein Acrolein mehr intakt auf den Oberflächen vorhanden ist. Die beobachteten Verlustsignale können alle mit CeO_x -Spezies sowie, neben kleinen Mengen an CH-Fragmenten, Propylidinspezies zugeordnet werden. Die Verlustsignale bei 375 cm^{-1} sowie bei 530 cm^{-1} sind typisch für CeO_x -Phononen, wohingegen die Signale bei 797 cm^{-1} eher einer CH- und das Signal bei 1433 cm^{-1} eindeutig einer Propylidinspezies zugeordnet werden kann. Es werden bei 2100 cm^{-1} auch Signale von auf der Oberfläche physisorbiertem CO beobachtet, die aber nur durch Readsorption aus dem Kammerrestgas entstehen können. Wie also auch die TDS-Daten zeigen, tritt die Acroleinzersetzung hauptsächlich zwischen 420 K und 600 K ein. Es findet hier ein C-O-Bindungsbruch statt, der sowohl zu verschiedenen desorbierenden C_3 - und C_6 -Spezies führt als auch zu hauptsächlich Oberflächenpropylidin- und CeO_x -Spezies. Diese Propylidinspezies zersetzen sich, wie in den TDS-Daten zu sehen, bei ca. 900 K zu Kohlenstoff und weiteren beschriebenen Desorptionsprodukten. Dieser Kohlenstoff kann die entstandenen Ceroxide reduzieren und deshalb sind in den HREELS-Spektren bei 1000 K keine Verlustsignale mehr zu beobachten, da die Oberfläche nun nur noch eine mit Kohlenstoff verunreinigte Pt_xCe -Legierungsoberfläche ist, die auch im LEED die typischen Strukturen zeigt. Anhand dieser HREELS-Daten kann die Zersetzung von Acrolein auf den metallischen Cer-Filmen, wie sie auch schon anhand des schematischen Modells in Abbildung 5.3.4.3a und b dargestellt worden

ist, sehr gut charakterisiert werden. Es sind hier nur die HREELS-Daten der Acroleindosierung auf die metallischen Cer-Oberflächen bei den verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Acroleindosierung bei 90 K und nachfolgendem Erhitzen zeigt dieselben Ergebnisse. Ebenso ist auch hier nur die Sättigungsbedeckung an Acrolein dargestellt. Für sehr kleine Acroleinbedeckungen unterhalb von 0,1 L können selbst bei 90 K fast keine, auf eine intakte Adsorption von Acrolein zurückzuführenden HREELS-Verlustsignale beobachtet werden. Zusätzlich wird als Hauptspezies nur eine η_4 -Konformation beobachtet. So lässt sich sagen, dass für sehr kleine Acroleinbedeckungen ein η_4 -Adsorptionsmodus bevorzugt wird und das ein Teil des Acroleins, welches flach auf der Oberfläche liegt, bei diesen kleinen Bedeckungen schon bei 90 K komplett durch Bindungsbruch aller drei C_1-C_2 , C_2-C_3 und C_1-O -Bindungen zersetzt wird. Dies führt auch zu den bei höheren Temperaturen zusätzlich auf der Oberfläche beobachteten CH- und CH_3 -Spezies. Deshalb werden diese auch in den in Abbildung 5.3.4.4a dargestellten Spektren bei 650 K beobachtet. Bei niedrigeren Temperaturen sind diese wohl auch auf der Oberfläche vorhanden, können aber aufgrund der Vielzahl von verschiedenen Verlustsignalen nicht zugeordnet werden. So zeigen auch diese HREELS-Daten, dass in Abhängigkeit der Bedeckung eine η_4 - für sehr kleine Bedeckungen, eine η_2 - für mittlere Bedeckungen und eine η_1 -Konformation bei sehr hohen Bedeckungen beobachtet wird. Mit steigender Bedeckung werden die anderen Spezies aber aufgrund von deren Stabilität trotzdem in kleinen Anteilen festgestellt, da kein dynamisches Gleichgewicht zwischen diesen Spezies auf der Oberfläche herrscht. Bevor nun die Zersetzung des Acroleins in Abbildung 5.3.4.5 schematisch dargestellt wird, sollen in Abbildung 5.3.4.4b und c die verschiedenen auf der Oberfläche vorhandenen Spezies anhand des Vergleichs mit den berechneten HREELS-Spektren eindeutig bestimmt und zugeordnet werden.

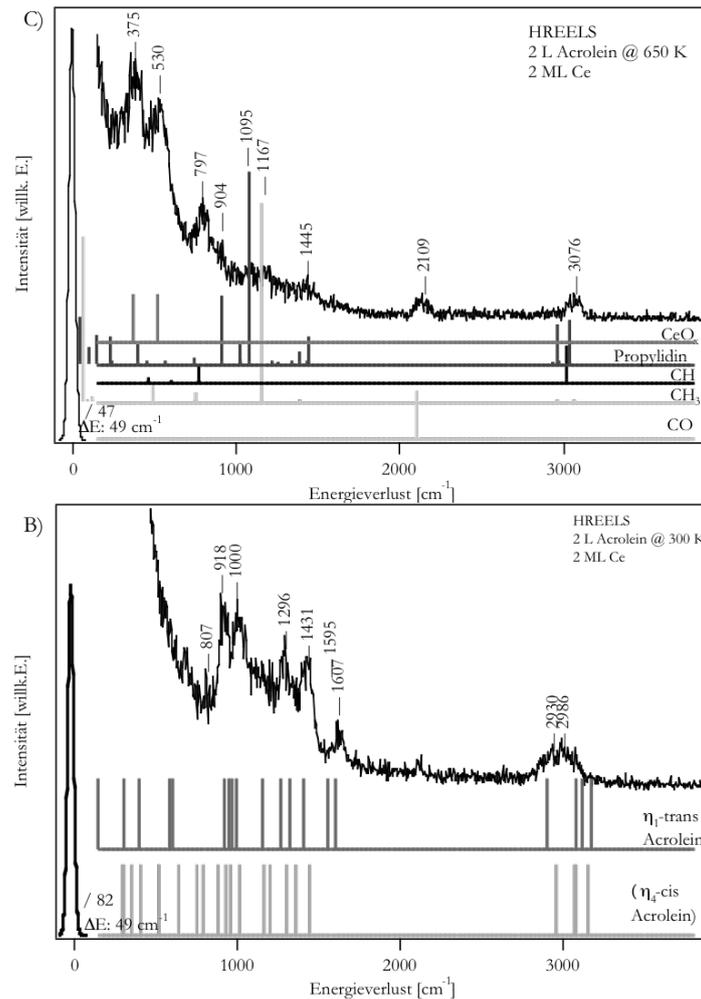


Abbildung 5.3.4.4b, c: Zuordnung der auf der Cer-Oberfläche vorhandenen Spezies nach Acroleinadsorption bei 90 K (b) sowie nach Zersetzung bei 650 K (c) durch Vergleich mit den berechneten HREELS-Spektren.

Nach Adsorption von 2 L Acrolein bei 200 K ist auf den metallischen Cer-Oberflächen die Monolagenbedeckung erreicht. Anhand des in b) dargestellten HREELS-Spektrums kann eine eindeutige Zuordnung der auf der Oberfläche vorhandenen Acroleinspezies erreicht werden. Anhand dieser Verlustsignale ist eindeutig zu sehen, dass der größte Teil des Acroleins intakt auf der Oberfläche adsorbiert. Die meisten dominierenden Signale lassen sich mit einer in η_1 -Konformation adsorbierten Acroleinspezies beschreiben. Nur bei der η_1 -gebundenen Acroleinspezies werden Verlustsignale bei 1595 cm⁻¹ (berechnet 1563 cm⁻¹) und 1607 cm⁻¹ (1607 cm⁻¹) beobachtet. Diese Verlustsignale sind der C=O- beziehungsweise der C=C-Schwingung zuzuordnen. Des Weiteren sind für diese η_1 -Spezies hauptsächlich Signale in zwei Bereichen und zwar bei 900 cm⁻¹ - 1000 cm⁻¹ sowie 1200 cm⁻¹ - 1450 cm⁻¹ charakteristisch, wie sie auch im dargestellten HREELS-Spektrum beobachtet werden können. Die Verlustsignale bei 918 cm⁻¹ und 1000 cm⁻¹ werden der $\omega(\text{CH}_3\text{CH}_4)$ - sowie der $\gamma(\text{CH})$ -Schwingung zugeordnet. Die Signale bei 1296 cm⁻¹ und 1431 cm⁻¹ werden der $\delta(\text{CH}_2)$ - sowie der $\delta(\text{CH}_3\text{CH}_4)$ -Schwingung zugeordnet. Es treten aber auch Verlustsignale auf, die mit einer Adsorption in η_1 -

Konformation nicht erklärt werden können. Bei 807 cm^{-1} wird zum Beispiel für die η_1 -Konformation kein Verlustsignal erwartet. Dieses Signal kann nur mit einer η_4 -artig gebundenen Spezies erklärt werden, da die berechneten Spektren dieser Spezies in diesem Bereich ein Signal voraussagen. Wie bereits dargestellt, kann diese η_4 -Konformation ein komplett flach liegendes Acroleinmolekül mit starker Verzerrung der C=C- und C=O-Bindung erklären. Bei einer η_2 -gebundenen Acroleinspezies aber würden ähnliche Verlustsignale erwartet. Deshalb werden diese Signale einer η_2 -gebundenen Spezies zugeordnet. Eine η_4 -gebundene Spezies kann somit nicht ausgeschlossen werden, ist aber für diese Temperaturen nicht wahrscheinlich, da diese Spezies, wie HREELS-Messungen von kleinen Acroleindosen zeigen, schon bei 90 K aufgrund der starken Wechselwirkung mit der Oberfläche komplett zu CH- und CeO-Fragmenten zersetzt werden. Das HREELS-Spektrum zeigt also, dass bei Sättigungsbedeckung Acrolein in η_2 - und η_1 -Konformation vorkommt, wobei die η_1 -Ce-O-gebundene Konformation dominiert, weil für eine η_2 -Konformation mehr Platz auf der Oberfläche benötigt würde, der bei hohen Bedeckungen nicht vorhanden ist. Nach Acroleinadsorption bei 650 K, wie bereits beschrieben, hat sich das Acrolein auf der metallischen Cer-Oberfläche komplett zersetzt. Es werden, wie der Vergleich mit den berechneten HREELS-Spektren zeigt, nur noch Fragmente von kleinen CH_x -Spezies sowie Propylidin und CeO_x auf der Oberfläche beobachtet. Die Signale bei 375 cm^{-1} und 530 cm^{-1} werden eindeutig der nach C-O-Bindungsbruch entstandenen CeO_x -Spezies zugeordnet, da diese hierfür typische Phononensignale sind. Das zusätzlich zu den einfachen CH_x -Fragmenten aber auch Propylidinfragmente in bedeutender Menge auf der Oberfläche vorhanden sind, ist deutlich an den Verlustsignalen bei 1445 cm^{-1} zu sehen. Diese auf $\delta(\text{CH})$ -Schwingungen der Propylidinspezies zurückzuführenden Signale werden bei kleinen CH_x -Fragmenten nicht beobachtet. Durch Vergleich der HREELS-Spektren nach Acroleinadsorption bei 650 K können also eindeutig die auf der Oberfläche vorhandenen Propylidinspezies sowie die CeO_x -Spezies, die durch C-O-Bindungsbruch bei 420 - 600 K entstanden sind, zugewiesen werden.

Nachdem nun die TDS-Messungen und die HREELS-Messungen diskutiert sowie ein schematisches Model für die Zersetzung von Acrolein auf den metallischen Cer-Filmen ebenfalls eingeführt worden ist, sollen nun anhand der Kugelmodelle die verschiedenen ablaufenden Prozesse auf der Oberfläche zusammenfassend generell beschrieben werden. Diese verschiedenen Prozesse, die bei der Zersetzung des Acroleins auf den metallischen Cer-Oberflächen auftreten, sind in Abbildung 5.3.4.5 dargestellt.

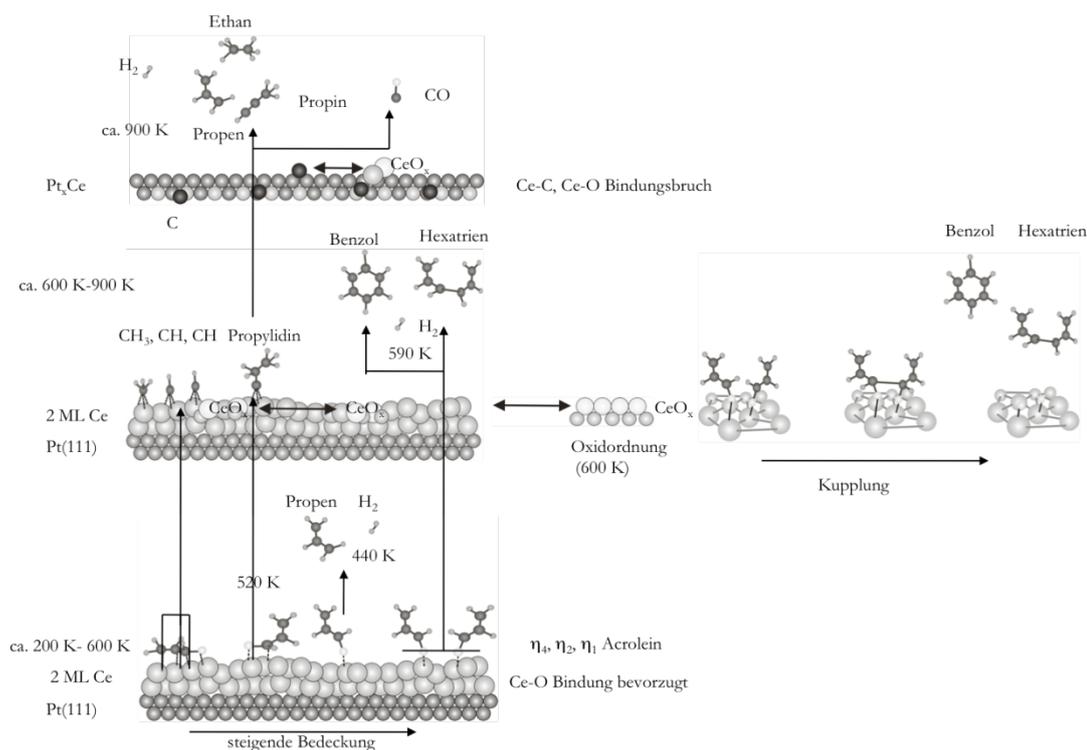


Abbildung 5.3.4.5: Schematische Darstellung des Zerfallsmechanismus der Acroleins auf den Cer-Filmen.

Bei der Acroleinadsorption auf den metallischen Cer-Filmen ist im Gegensatz zur Acroleinadsorption auf den Edelmetallen, Pt, Pd oder den Pt_xCe -Legierungsphasen eine Ce-O-Wechselwirkung bevorzugt. Die treibende Kraft der Zersetzung ist in diesem Falle nicht die d-Band-Molekülwechselwirkung, sondern die Bildungsenergie der Ceroxide. Deshalb tritt auf den metallischen Cer-Filmen prinzipiell nur ein C-O-Bindungsbruch als der die Zersetzung initiiender Schritt auf. In Abhängigkeit der Bedeckung werden auf den metallischen Cer-Oberflächen unterschiedliche Konformationen des Acroleins beobachtet, die bei unterschiedlichen Temperaturen zu unterschiedlichen Reaktionen führen. Für sehr kleine Acrolein-Bedeckungen, wenn noch sehr viel Platz auf der Oberfläche ist, wird das Acrolein, wie in Abbildung 5.3.4.5 dargestellt, in einer η_4 -artigen Konformation flach auf der Oberfläche adsorbiert. Bei diesem Adsorptionsmodus findet aber schon bei sehr niedrigen Temperaturen eine Zersetzung durch Bindungsbruch aller drei Bindungen zu CeO_x -, CH_3 - und CH -Spezies statt. Bei höheren Cerbedeckungen wird zusätzlich bevorzugt eine η_2 -Konformation des Acroleins beobachtet, bei der Acrolein C-O-gebunden auf der Oberfläche vorliegt, weil aufgrund der höheren Acroleinbedeckungen nur noch wenig Platz auf der Oberfläche vorhanden ist und deshalb keine η_4 -Konformation möglich ist. Aus der η_2 -Konformation findet eine Zersetzung zu Propylidin sowie CeO_x , das bis ca. 900 K stabil auf der Oberfläche verbleibt, statt. Für noch höhere Acroleinbedeckungen wird hingegen nur noch eine η_1 -Ce-O-Konformation beobachtet. Aus dieser Konformation kann in den verschiedenen Acroleinbedeckungsbereichen sowie bei unterschiedlichen Temperaturen entweder eine Zersetzung zum Propen, wie es in den TDS-Spektren beobachtet wird, oder zu einer Kupplung von zwei Acroleinmolekülen zum Benzol oder Hexatrien kommen. Diese Kupplungsreaktion ist

nur bei sehr hohen Bedeckungen möglich, da zwei Acroleinmoleküle einander sehr nahe kommen müssen, um diese Kupplung einzugehen. Bei den hohen Bedeckungen findet aber zusätzlich immer auch die Reaktion zu Propen statt, da wohl nicht alle Moleküle einen geeigneten Nachbarn zum Kuppeln finden. Die Kupplung zum Benzol und Hexatrien findet bei ca. 600 K statt, wobei die Zersetzung des Acroleins aus der η_1 -Geometrie zum Propen schon bei niedrigeren Temperaturen von ca. 450 K stattfindet. Die Zersetzung zur Propylidinoberflächenspezies aus der η_2 -Konformation findet ebenso bei erhöhten Temperaturen im selben Temperaturbereich wie die Kupplungsreaktion statt. Diese Temperatur von 600 K, wie auch auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oxidfilmen, die Sauerstoffdefekte enthalten, und auf den Modellkatalysatoren später gezeigt, ist eine sehr charakteristische Temperatur für Cerenthaltende Materialien wie metallisches Cer und Ceroxide. Bei dieser Temperatur findet wohl aufgrund der hohen Energie der Ceroxid-Bildung immer ein O-X Bindungsbruch statt, so dass bei dieser Temperatur Ceroxide gebildet werden können. Zusätzlich zu dem durch die Bildungsenthalpie der Ceroxide determinierten Bindungsbruch ist bei dieser Temperatur auch die Mobilität der Sauerstoffatome in den Ceroxiden stark erhöht. So wie in Kapitel 4.3.2 gezeigt wird, tritt auch nach Sauerstoffadsorption bei 90 K erst bei dieser Temperatur eine Ordnung der Ceroxid-Filme auf. So ist der Bindungsbruch wohl auch auf die erhöhte Sauerstoffmobilität zurückzuführen. Durch diese erhöhte Mobilität der Sauerstoffatome bilden sich Ceroxidagglomerate und es wird die Gitterenergie der Ceroxidbildung frei, was auch zum Bindungsbruch führt. Hier soll nur schon einmal darauf hingewiesen werden, dass diese Temperatur von 600 K auch später bei dem Verständnis der Reaktivität auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit Sauerstoffdefekten sowie den Pd/ CeO_2 -Modellkatalysatorsystemen eine wichtige Rolle spielt. In Abbildung 5.3.4.5 ist ebenso dieser Bindungsbruch sowie die einsetzende Ordnung dieser entstehenden CeO_x -Spezies schematisch dargestellt. Da die Reaktivität der Ceroxide nur durch die Bildung des Ceroxids bestimmt wird, ist es auch verständlich, dass die Ce^{3+} -Ionen an den Sauerstoffdefekten auf den defektreichen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, wie sie in Kapitel 5.4.5 beschrieben werden, der der metallischen Cer-Atome in den Cer-Filmen sehr ähnlich ist. In beiden Fällen tritt zum Beispiel bei derselben Temperatur von ca. 600 K eine Kupplungsreaktion zu Benzol auf, weil der C-O-Bindungsbruch nur durch die Bildung der Ceroxide bedingt ist beziehungsweise der Heilung der Sauerstoffdefekte, was in diesem Sinne auch eine Oxidbildung ist. Der zweite, sowohl für die metallischen Cer-Filme als auch, wie bereits in Kapitel 4.4 gezeigt, für die Ceroxide und die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, sehr charakteristische Temperaturbereich liegt bei 900 K. Auf den Ceroxiden findet aus thermodynamischen Gründen eine Sauerstoffstellenbildung durch rekombinante Desorption von zwei Sauerstoffatomen zu O_2 oder zwei Sauerstoffatomen mit einem C-Atom zu CO_2 statt. Auf den metallischen Cer-Oberflächen findet bei dieser Temperatur ebenfalls sowohl die Zersetzung der Propylidinspezies als auch eine Reduktion der CeO_x -Spezies statt, wie in Abbildung 5.3.4.5 dargestellt. Es findet zwar gleichzeitig auch die Legierungsbildung zu Pt_xCe -Legierungen statt, aber es wird davon ausgegangen, dass diese Temperatur auch für sehr dicke metallische Cer-Filme charakteristisch ist und die Zersetzung des Propylidins nicht nur aufgrund der Legierungsbildung stattfindet. Es wird auch für einkristalline $\text{CeO}_2(111)$ -

Oberflächen bei Temperaturen von 1000 K eine Sauerstofffehlstellenbildung beobachtet, also bei ähnlichen Temperaturen. Wie in Abbildung 5.3.4.5 dargestellt, zersetzen sich bei ca. 900 K auf der Oberfläche vorhandenes Propylidin sowie die CH_x -Spezies zu Kohlenstoff, der dann mit den CeO_x -Spezies zu CO reagiert und im Desorptionsspektrum beobachtet wird. Des Weiteren werden bei der Zersetzung, wie dargestellt, Propen, Ethan und Propin als Desorptionsprodukte beobachtet. Nach dieser Zersetzung besteht die Oberfläche aus mit Kohlenstoff verunreinigten Pt_xCe -Legierungsphasen. Durch diese Untersuchungen kann die Reaktivität des metallischen Cers in Bezug auf das Acrolein sehr gut verstanden werden.

5.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Adsorption auf den metallischen Cer-Oberflächen

Durch die Untersuchung der Wechselwirkung und Adsorption der verschiedenen Moleküle CO Ethen, Benzol sowie Acrolein kann die Reaktivität des metallischen Cers sehr gut im Vergleich zu den Pt(111)-Oberflächen und den Pt_xCe -Legierungsphasen verstanden werden. Die Reaktivität des Cers wird nicht durch das d-Band bestimmt, sondern verhält sich eher s-Metall-analog. Es treten nur Zersetzungsreaktionen für Moleküle, die Sauerstofffunktionalitäten enthalten, auf. Diese Reaktivität des metallischen Cers ist also nur durch den Energiegewinn bei der Entstehung von Ceroxiden bedingt. Deshalb findet bei den Molekülen im Allgemeinen auch immer ein C-O-Bindungsbruch statt, der die Zersetzung einleitet. Für Moleküle, die keine Sauerstofffunktionalitäten enthalten, findet eine Wechselwirkung und Adsorption nur über induzierte Dipole, so genannte van-der-Waals-Wechselwirkungen, statt. Deshalb zersetzen sich diese Moleküle wie Ethen und Benzol auf den metallischen Cer-Oberflächen auch nicht, weil kein C-H- oder C-C-Bindungsbruch analog zur Pt(111)-Oberfläche möglich ist. Ethen und Benzol adsorbieren komplett unverzerrt im Vergleich zur Gasphasenspezies. Ebenso wie Acrolein zersetzt sich auf den metallischen Cer-Oberflächen das sonst relativ inerte CO-Molekül durch C-O-Bindungsbruch schon bei 90 K. Des Weiteren konnten die Untersuchungen der Adsorption an den metallischen Cer-Filmen zeigen, wie im nächsten Kapitel beschrieben, dass für metallische Cer-Filme dieselben Temperaturbereiche bei der Zersetzung und bei auftretenden Reaktionen charakteristisch sind wie bei Ceroxid-Oberflächen und Sauerstoffdefekten an Ceroxid-Oberflächen. Charakteristisch sind die Temperaturen um 600 K und 900 K. So tritt zum Beispiel der C-O-Bindungsbruch auf metallischen Cer-Filmen, der zur Kupplung der Acroleinmoleküle zum Benzol und Hexatrien führt, bei 600 K auf. Bei derselben Temperatur wird auch auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit Sauerstoffdefekten eine Kupplungsreaktion beobachtet. Diese Temperatur von 600 K hat sowohl auf den metallischen Cer-Filmen als auch auf den Ceroxiden mit Sauerstoffdefekten als auch auf den Pd/ CeO_2 -Modellkatalysatoren immer etwas mit der hohen Bildungsenthalpie der Oxide und der bei dieser

Temperatur erhöhten Mobilität des Sauerstoffs zu tun, wie später in Kapitel 5.4. und 5.5 gezeigt wird. Weil die Reaktivität der metallischen Cer-Oberfläche durch die Bildungsenthalpie der CeO_x -Bildung bestimmt wird, ist diese ähnlich wie die Reaktivität der Ce^{3+} -Ionen an den Sauerstoffdefekten der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche, weil hier ebenso die Heilung des Sauerstoffdefektes, also die Bildung des Oxids, die reaktionsbestimmende Rolle spielt. Bei 900 K ist sowohl auf dem metallischen Cer als auch auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen immer eine rekombinante Desorption von Molekülen zu beobachten. Auch die Propylidinzersetzung findet auf den metallischen Cer-Filmen bei dieser Temperatur statt. Aus thermodynamischen Gründen findet hier immer eine Reduktion der Ceroxide statt, entweder durch rekombinante Sauerstoffdesorption oder durch CO_2 -Bildung durch zwei Sauerstoffatome, die während der Rekombination mit Kohlenstoff-Verunreinigungen entstehen oder durch CO-Desorption aus einem Kohlestoff und einem Sauerstoffatom, wie es bei den metallischen Cer-Filmen beobachtet wird.

Metallisches Cer selbst spielt im katalytischen Prozess keine direkte Rolle. Anhand der Reaktivität des metallischen Cers kann aber die Reaktivität der reduzierten Ceroxide, die einen hohen Anteil an Ce^{3+} -Ionen haben, und der Ceroxide mit Sauerstoffdefekten sehr gut verstanden werden. Sowohl bei metallischem Cer als auch bei den Ce^{3+} -Ionen ist die Reaktivität nur durch die Bildungsenthalpie der Oxide und die hohe Sauerstoffmobilität bei erhöhten Temperaturen bestimmt. Die Defekte und die reduzierten Ceroxidspezies spielen bei der katalytischen Aktivität der Pd/ CeO_x -Modellkatalysatoren eine große Rolle. So können zum Beispiel, wie später gezeigt wird, $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mittels Molekülen, die Sauerstofffunktionalitäten enthalten, wie Acrolein, reduziert werden. Diese Reduktion geschieht über die Adsorption der Sauerstofffunktionalitäten an den Sauerstofffehlstellen und führt zur Zersetzung, die dann bei 900 K zur Reduktion der Oxide führt.

Nachdem nun die Reaktivität des metallischen Cers mit der Reaktivität der Pt(111)-Oberfläche sowie den Pt_xCe -Legierungsphasen verglichen worden ist, wird nun im nächsten Abschnitt 5.4 die Reaktivität der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche sowie der modifizierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen durch Sauerstoffdefekte beschrieben und diskutiert, bevor dann im letzten Abschnitt des Kapitels 5 die Reaktivität der komplexen Pd/ $\text{CeO}_2(111)$ -Modellkatalysatoren diskutiert wird. Durch Untersuchung all dieser Oberflächen kann dann ein sehr gutes Verständnis der bei Edelmetall-Ceroxidbasierten Katalysatoren ablaufenden Prozesse erlangt werden, wie im die Arbeit abschließenden 6. Kapitel dargestellt wird.

5.4 Adsorption und Wechselwirkung mit den CeO₂(111)-Oberflächen

In diesem Kapitel werden die Adsorptionseigenschaften und die Reaktivität von CeO₂(111)-Oberflächen beschrieben. Es ist im Hinblick auf die in Kapitel 5.5 folgenden Untersuchungen an den Modellkatalysatoren, auf CeO₂(111)-Oberflächen deponierten Pd-Clustern, wichtig die Eigenschaften der reinen CeO₂(111)-Oberflächen erst einmal im Einzelnen zu verstehen, um dann die Eigenschaften der komplexen Modellkatalysatorsysteme beschreiben zu können. Es wurden in dieser Arbeit ebenso auf der CeO₂(111)-Oberfläche Untersuchungen in Bezug auf die Adsorptions- und Wechselwirkungseigenschaften der Moleküle CO, Ethen, Benzol und Acrolein durchgeführt. Hierbei kann gezeigt werden, wie im Folgenden beschrieben, dass die perfekten CeO₂(111)-Oberflächen bei der Adsorption der verschiedenen Moleküle sehr unreaktiv sind und diese auf den CeO₂(111)-Oberflächen nur physisorbieren. Es findet ebenso keine Zersetzung der Moleküle statt. Es hat sich aber gezeigt, dass die Moleküle, die Sauerstofffunktionalitäten enthalten, in dieser Arbeit Acrolein, trotzdem in der Lage sind, CeO₂(111)-Oberflächen bei hohen Temperaturen von ca. 900 - 1000 K zu reduzieren (1. Bei hohen Temperaturen werden O-Fehlstellen erzeugt, 2. Sauerstofffunktionalitäten adsorbieren in diesen Fehlstellen wodurch eine Zersetzung des Moleküls eintritt, 3. der entstandene Kohlenstoff reduziert das Oxid). Diese Methode der Reduktion, in diesem Fall mit Methanol bei erhöhten Temperaturen, wird zur Zeit zum Beispiel von MULLINS [06Zho1] benutzt, um reduzierte CeO₂(111)-Oberflächen herzustellen und modellkatalytische Studien an diesen durchzuführen. Es wird davon ausgegangen, dass die Reduktion über die Bildung von Sauerstofffehlstellen verläuft, da diese in dem für die Sauerstofffehlstellen typischen Temperaturbereich bei ca. 1000 K beobachtet wird. An den Ce³⁺-Ionen können die Sauerstofffunktionalitäten der Moleküle adsorbieren und es tritt, wie bereits auf den metallischen Cer-Filmen beschrieben, eine Zersetzung der Moleküle ein, die zur Reduktion der Ceroxide führt. Wie ebenso, nachdem die Wechselwirkungseigenschaften der perfekt stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberflächen beschrieben sind (5.4-1-4), dann bei den modifizierten CeO₂(111)-Oberflächen gezeigt werden kann (5.4.5-7), ist die Reaktivität in Bezug auf Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle auf den CeO₂(111)-Oberflächen mit Sauerstofffehlstellen sehr stark erhöht. Wie bereits in Kapitel 4.4 beschrieben, können durch Erhitzen von stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberflächen bei 1000 K selektiv Oberflächendefekte, Sauerstofffehlstellen, hergestellt werden. Die Ce³⁺-Ionen in diesen Defekten treten mit den Sauerstofffunktionalitäten in Wechselwirkung und führen zur Zersetzung der Moleküle (5.4.7). Eine Erhöhung der Reaktivität der CeO₂(111)-Oberflächen,

wie ebenfalls gezeigt, durch Hydroxylierung ist nicht möglich (5.4.6). Die hydroxylierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen zeigen eine den stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sehr ähnliche Reaktivität; die adsorbierten Moleküle wie Acrolein physisorbieren hier nur und es tritt keine Zersetzung auf. So wird in diesem Kapitel die Reaktivität von stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen beschrieben, die sehr unreaktiv sind sowie die Änderung der Reaktivität durch Modifizierung, durch Hydroxylierung und Fehlstellenbildung. Beide Modifizierungen können in realen Katalysatoren auftreten und spielen deshalb im katalytischen Prozess eine wichtige Rolle.

Für die reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sind nur wenige Adsorptionsstudien mit komplexen organischen Molekülen bekannt, wie in Kapitel 2.6 beschrieben wurde [08Bes1], [06Zho1], [99Sio1], [X02Tro1], [96Stu1], [X06Lan1]. Untersuchungen der Adsorption von einfachen Molekülen sind mit CO , CO_2 , O_2 , H_2O und SO_2 gemacht worden [X02Tro1], [06Lan1]. Bei den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen ist charakteristisch, dass Moleküle, die Sauerstofffunktionalitäten enthalten, meist in Dreifachmuldenplätzen auf diesen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen adsorbiert sind. Dieses ist günstig, da nur so die Sauerstofffunktionalität direkt mit den Ce^{4+} -Ionen in der 2. Lage der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche wechselwirken kann. So zeigt sich diese, im Vergleich zu den ungesättigten Molekülen, leicht stärkere Wechselwirkung auch in den TDS-Spektren des Acroleins, wie in Abbildung 5.4.0.1 dargestellt.

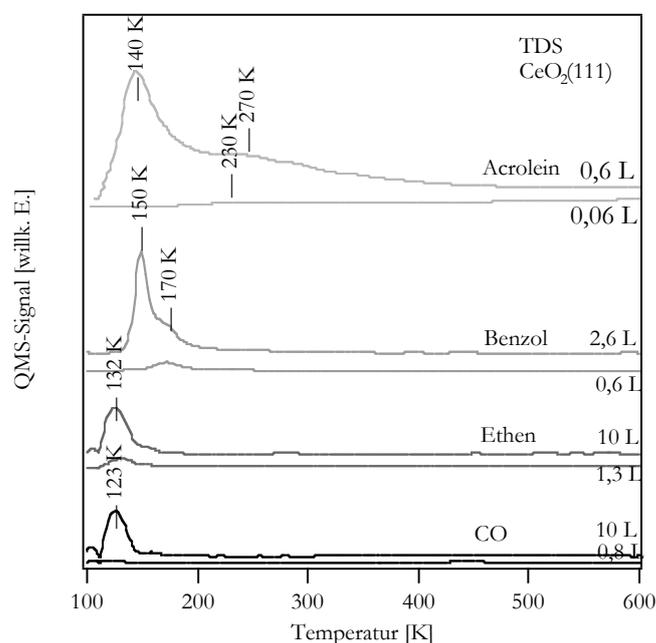


Abbildung 5.4.0.1: Übersichts-TDS-Spektren der verschiedenen auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen untersuchten Moleküle CO , Ethen, Benzol sowie Acrolein.

Zur Übersicht, bevor die Wechselwirkung der einzelnen Moleküle mit den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen in den folgenden Abschnitten beschrieben werden, sind die charakteristischen TDS-Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle CO , Ethen, Benzol und Acrolein in

dieser Abbildung dargestellt. Alle Moleküle zeigen sehr niedrige Desorptionstemperaturen, die für eine Physisorption auf diesen Oberflächen charakteristisch sind. Ebenso werden für alle Moleküle schon bei sehr kleinen Dosen Desorptionssignale der molekularen Spezies beobachtet und keine weiteren H_2 - oder CO -Desorptionssignale, die auf eine Zersetzung der Moleküle hinweisen. So zeigt sich schon hier, dass alle verschiedenen Moleküle nur physisorbieren. Für CO wird die Desorption schon bei 123 K beobachtet. Ebenfalls desorbiert Ethen schon bei 132 K komplett intakt von der Oberfläche. Nach *REDHEAD* [62Rea1] ergeben sich Desorptionsenergien von ca. 30 kJ/mol für das CO sowie 33 kJ/mol für das Ethen. Dies zeigt für das Ethen, dass die Wechselwirkung sogar noch schwächer ist, als es auf den metallischen Cer-Filmen beobachtet wurde. Auch das Benzol desorbiert komplett unzersetzt von den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen. In den TDS-Spektren wird das Multilagen-Desorptionssignal bei 150 K sowie das Monolagen-Desorptionssignal bei 170 K beobachtet. Nach *REDHEAD* ergibt sich hier eine Desorptionsenergie von 43 kJ/mol. Auch Benzol ist also auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen noch schwächer adsorbiert, als auf den metallischen Cer-Oberflächen, wo die Monolagensorption bei 250 K beobachtet wurde. Ebenso, wie auf der metallischen Cer-Oberfläche, spielen bei der Molekül-Substratwechselwirkung auch nur induzierte Dipole, also van-der-Waals-Wechselwirkungen, eine Rolle, wie in Kapitel 2.1 Abbildung 2.1.3 beschrieben. HOMO-LUMO-Wechselwirkungen wie durch das d-Band bei der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche und den Pt_xCe -Legierungsphasen spielen bei der Wechselwirkung keine Rolle. Es kann auch leicht verstanden werden, weshalb diese durch induzierte Dipole entstehenden attraktiven Wechselwirkungen auf den Oxiden im Vergleich zu den metallischen Cer-Filmen noch schwächer sind. Bei den metallischen Cer-Filmen sowie bei den s-Metallen wird die elektronische Struktur durch ein sehr breites sp-Band geprägt. Die Elektronen sind also über den gesamten Festkörper oder die gesamte Oberfläche delokalisiert. Bei den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen hingegen liegt ein gefülltes sp-Band, das eher an den Sauerstoffatomen lokalisiert (sehr schmal) ist und energetisch sehr tief liegt, vor. Durch induzierte Dipole können die breiten sp-Bänder, die sehr nah an der Fermikante liegen, besser mit den Molekülen wechselwirken, als die eher an den Sauerstoffatomen lokalisierten schmalen sp-Zustände, die zusätzlich noch energetisch sehr tief liegen. Dies führt dazu, dass bei den ungesättigten Molekülen die Wechselwirkung mit den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen noch geringer ist als die Molekül-Substratwechselwirkung auf den metallischen Cer-Oberflächen. Im Gegensatz zu den metallischen Cer-Filmen wird auch CO und Ethen auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen nicht zersetzt und desorbiert komplett intakt von der Oberfläche. Auch hier findet nur eine van-der-Waals-Wechselwirkung statt. Es kann kein C-O-Bindungsbruch stattfinden, da die Ceroxide ja schon komplett oxidiert sind und deshalb keinen weiteren Sauerstoff mehr benötigen. Auf den stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen spielt die Bindungsenthalpie der Oxide, die auf den metallischen Cer-Oberflächen zur Zersetzung der Moleküle mit Sauerstofffunktionalitäten führt, keine Rolle. In den in Abbildung 5.4.0.1 dargestellten TDS-Spektren der verschiedenen Moleküle ist aber auch zu sehen, dass die Wechselwirkung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit dem Acrolein stärker ist als die Wechselwirkung mit den keine Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen. CO kann in Bezug auf die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche als Molekül ohne Sauerstofffunktionalität behandelt werden, da, wie bereits beschrieben, das CO -Molekül aufgrund der elektronischen Struktur eine andere Reaktivität hat als die Sauerstofffunktionalität

von anderen organischen Molekülen. Die Monolagensorption von Acrolein findet auf den stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen erst bei ca. 270 K statt. Nach *REDHEAD* ergibt sich eine Desorptionsenergie von ca. 70 kJ/mol. Diese höhere Desorptionsenergie zeigt, dass auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen eine deutliche Ce^{4+} -O-Wechselwirkung auftritt. Wie später gezeigt, adsorbiert Acrolein in η_1 -Konformation in einem Dreifachmuldenplatz auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. Durch diese Adsorption zwischen drei Sauerstoffatomen kann eine deutliche Wechselwirkung mit den in der zweiten Lage unter der Oberfläche lokalisierten Ce^{4+} -Ionen erreicht werden. Durch diese Ce^{4+} -O-Wechselwirkung ist das Acrolein im Vergleich mit den anderen, keine Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen stärker an die Oxidoberfläche gebunden, was zu der beobachteten erhöhten Desorptionstemperatur führt. Trotzdem findet eine intakte Desorption statt, da ein C-O-Bindungsbruch nicht möglich ist, da das CeO_2 , weil es schon stöchiometrisch oxidiert ist, keinen zusätzlichen Sauerstoff mehr braucht. In Abbildung 5.4.0.2 ist schematisch dargestellt, was in den folgenden Kapiteln detailliert beschrieben wird und auch schon anhand der in Abbildung 5.4.0.1 dargestellten TDS-Spektren erläutert wurde.

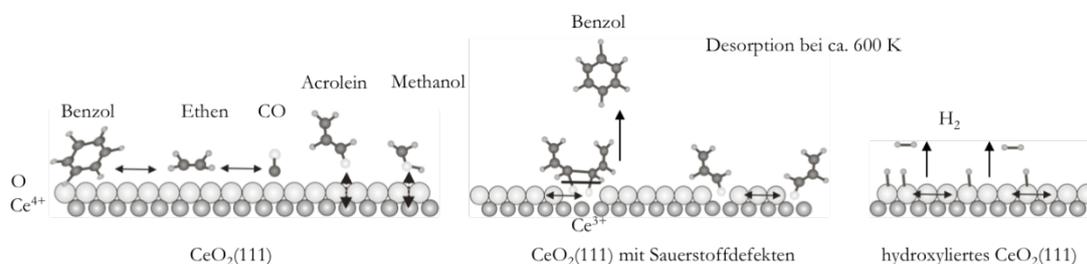


Abbildung 5.4.0.2: Schematische Darstellung der Wechselwirkung der untersuchten Moleküle mit den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sowie den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit Sauerstoffdefekten. Ebenso sind die Eigenschaften der hydroxylierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen dargestellt.

Auf den stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen findet nur eine schwache Molekül-Substratwechselwirkung statt, so dass die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle vollständig intakt desorbieren. Bei Benzol, Ethen und CO findet nur eine unspezifische Physisorption statt und die Adsorptionsgeometrien sind wohl im Vergleich zur Gasphasenspezies nicht verzerrt wie bei Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen, in dieser Arbeit Acrolein. Analoges gilt auch für das ebenfalls dargestellte Methanol, für das es Messungen und theoretische Rechnungen von *MULLINS* und *BESTE* [08Bes1] gibt. Dort tritt die Sauerstofffunktionalität in Wechselwirkung mit den Ce^{4+} -Ionen in der zweiten Lage unterhalb der sauerstoffterminierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. Die Sauerstofffunktionalität adsorbiert im Allgemeinen spezifisch in einem Dreifachmuldenplatz auf der Oberfläche. Für Acrolein wird deshalb, wie die HREELS-Daten später zeigen, eine η_1 -Konformation beobachtet. Die Reaktivität der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche kann aber durch Sauerstoffdefekte auf der Oberfläche beträchtlich erhöht werden. Für Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle wie das Acrolein tritt an diesen Sauerstoffdefekten eine Zersetzung, ähnlich der Zersetzung auf den metallischen Cer-Filmen, ein. Die Sauerstofffunktionalität adsorbiert nun in der Sauerstofffehlstelle und kann diese heilen. Rechnungen von *BESTE* zeigen dies auch für Methanol. Die Sauerstofffunktionalitäten treten nun mit den an den Cer-Atomen als Ce^{3+} lokalisierten Elektronen, die bei der Herstellung der

Sauerstofffehlstellen, also der Reduktion der Oxide hinterblieben sind, in Wechselwirkung. Es tritt bei der typischen Temperatur von 600 K ein C-O-Bindungsbruch auf, der zur Heilung der Sauerstofffehlstellen führt und die Zersetzung des Acroleins einleitet. Bei der Zersetzung wird, wie später gezeigt, anders als auf den metallischen Cer-Filmen nur die Kupplungsreaktion zu Benzol beobachtet. Treibende Kraft bei der Zersetzung der Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Moleküle an diesen Fehlstellen ist also die Heilung des Oxids, also wieder, wie analog bei den metallischen Cer-Filmen, die große Ceroxid-Bildungsenthalpie, da das stöchiometrische CeO_2 bei normalen Temperaturen energetisch günstiger als das reduzierte Ce_2O_3 , in diesem Fall die Sauerstofffehlstelle der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche, ist. Pro Cer-Atom werden bei der Bildung von CeO_2 975 kJ/mol an Energie frei, wohingegen bei der Bildung von Ce_2O_3 , wie in Kapitel 2.6 in Tabelle 2.6.1 gezeigt, nur 910 kJ/mol an Energie freiwerden. Deshalb ist es günstiger, dass es durch C-O-Bindungsbruch, also einer Zersetzung des Acroleins, wieder zu stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen kommt, bei denen die Sauerstofffehlstellen wieder verheilt sind. Aus diesem Grund zeigen die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit den Sauerstoffdefekten eine erhöhte Reaktivität gegenüber den Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen. Auch hier ist also, analog zum metallische Cer, die Reaktivität durch die Bildung der stöchiometrischen Ceroxide bedingt. Die Sauerstofffunktionalität der organischen Moleküle kann aber auch nur so gut mit den Sauerstofffehlstellen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche in Wechselwirkung treten, weil die Elektronen, die durch die Sauerstofffehlstellen, also die Reduktion des Oxides entstehen, lokalisiert als Ce^{3+} -Ionen vorliegen. Dies haben Rechnungen von *HU* gezeigt [09Hu1]. Im Gegensatz zu anderen Oxiden sind diese Elektronen nicht über die gesamte Oxidoberfläche delokalisiert. Wäre das der Fall, wäre eine Wechselwirkung mit der Sauerstofffunktionalität nicht bevorzugt.

Wie in Abbildung 5.4.0.2 dargestellt, findet eben auch bei der für cerbasierte Materialien typischen Temperatur von ca. 600 K die Desorption von Wasserstoff von den hydroxylierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, deren Präparationsmethode in Kapitel 4.4 beschrieben ist, statt. Die Hydroxylierung der Oberflächen kann schematisch als Adsorption von Wasser in den Sauerstoffdefekten der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche verstanden werden. Bei Adsorption von Wasser findet eine Dissoziation des Wassers statt, die zu einer in der Sauerstofffehlstelle adsorbierten Hydroxylgruppe und einem hydroxylierten benachbarten Sauerstoffatom der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche führt. Bei 600 K findet nun der O-H-Bindungsbruch statt, der zur Desorption von Wasserstoff, wie er im TDS beobachtet wird, führt. Bei dieser Temperatur findet also durch den O-H-Bindungsbruch eine Heilung des Oxids statt. Der Bindungsbruch ist durch die Bindungsenthalpie der Ceroxide bestimmt sowie auch durch die erhöhte Sauerstoffmobilität bei diesen Temperaturen, wie später in Kapitel 5.5 beschrieben wird. Bei 600 K ist die Sauerstoffmobilität der Ceroxide so stark erhöht, dass die Oberflächen heilen können. Im Zuge der Sauerstoffdiffusion findet auch der O-H-Bindungsbruch auf den hydroxylierten Oberflächen, wie auch der O-C-Bindungsbruch bei der Zersetzung des Acroleins, statt. Wie in dieser Abbildung schematisch gezeigt und in den folgenden Abschnitten beschrieben, sind die stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sehr unreaktiv, wohingegen die Reaktivität durch Bildung von Sauerstoffdefekten sehr stark erhöht werden kann. Wie ebenfalls später beschrieben, wurde aber auch bei den stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen beobachtet, dass die Adsorption von Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen zu einer Reduktion

der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen führt. Diese Reduktion findet bei ca. 900 - 1000 K statt, also in dem Bereich der Entstehung von Sauerstofffehlstellen. Somit wird davon ausgegangen, dass die leichte Reduzierbarkeit der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen bei erhöhten Temperaturen über die Bildung von Sauerstofffehlstellen verläuft, an denen sich dann die Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Moleküle wie Acrolein zersetzen. Diese Reduktion wird ebenfalls später beschrieben, soll aber anhand der AES-Daten der Acrolein-, Ethen- und CO-Adsorption bei erhöhten Temperaturen schematisch dargestellt werden. In Abbildung 5.4.0.3 sind die AES-Spektren der normierten AES-Intensitäten für die Adsorption von jeweils 2 L des entsprechenden organischen Moleküls in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

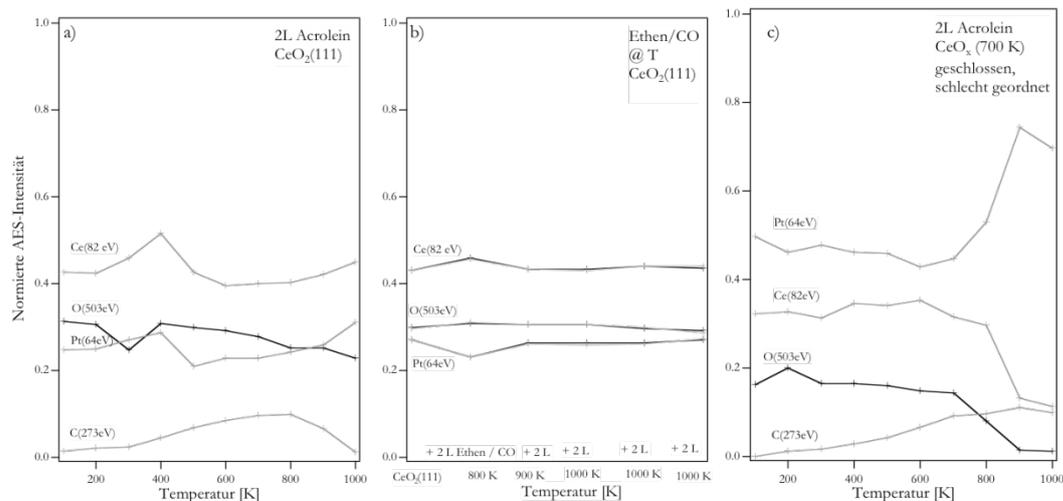


Abbildung 5.4.0.3: Normierte AES-Intensitäten zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens bei Dosierung verschiedener Moleküle auf verschiedenen Ceroxid-Oberflächen in Abhängigkeit der Temperatur.

Acrolein/ $\text{CeO}_2(111)$ (a), Ethen, CO/ $\text{CeO}_2(111)$ (b), Acrolein/ CeO_x (c).

In Abbildung 5.4.0.3a ist die Abhängigkeit der normierten AES-Intensität der C-, O-, Pt- und Ce-Signale von der Dosierungstemperatur an der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche dargestellt. Ebenso wie in den anderen Abbildungen 5.4.0.3b und c gezeigt, sind jeweils 2 L bei den verschiedenen Temperaturen adsorbiert worden. Zum Vergleich ist ebenso die Temperaturabhängigkeit der Ethen- und CO-Dosierung an $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen in b) sowie die Abhängigkeit der Acroleindosierung auf ungeordnete, nicht stöchiometrisch oxidierte Ceroxid-Filme, die wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, durch Legierungsoxidation bei 700 K präpariert wurden, in c) dargestellt. In a) ist deutlich an der normierten Intensität des O(503eV)-Signals sowie des Ce(83eV)-Signals zu sehen, dass ab einer Temperatur von 900 K die Reduktion der Ceroxide mittels Acrolein einsetzt. Das Ce-Signal steigt von dieser Temperatur an stark an, während umgekehrt das Sauerstoffsignal hier stärker abnimmt. Das Sauerstoffsignal nimmt zwar schon bei niedrigeren Temperaturen ab 400 K leicht ab, dies ist aber in einer Zersetzung des Acroleins an den Kristallrändern begründet. Denn genau analog wie das O(503eV)-Signal ab 400 K bis ca. 900 K abnimmt, nimmt das Kohlenstoffsignal C(273eV) leicht zu. Im Vergleich mit den Steigungen der Kohlenstoffsignale bei Acrolein-Dosierung auf den Pt(111)-Oberflächen, wo eine Zersetzung des Acroleins eintritt, sowie mit den Pt_xCe-

Legierungsphasen, wo keine Zersetzung des Acroleins eintritt, zeigt dieses Signal auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen nur die typische Steigung eines Kohlenstoffsignals, bei dem keine Zersetzung eintritt. Weil die AES-Methode eine integrale Methode ist, steigt das Kohlenstoffsignal, wie bereits beschrieben, auch leicht an, wenn auf den Oberflächen selber keine Zersetzung eintritt, weil immer auch eine Zersetzung an Stufenkanten und dem Probenhalter auftritt. Diese niedrige Steigung des Kohlenstoffsignals aber zeigt, dass bis 900 K keine Zersetzung des Acroleins stattfindet. Weil aber in den normierten Intensitäten das Kohlenstoffsignal zunimmt, nimmt das sehr sensitive Sauerstoffsignal leicht ab, ohne dass dies auf eine Reduktion der Oxide schließen lässt. Bei 900 K bis 1000 K nimmt aber zusätzlich zum Sauerstoffsignal auch das Kohlenstoffsignal stark ab. Dies zeigt, dass der auf der Oberfläche vorhandene Kohlenstoff bei der Reduktion des Oxids gebraucht wird. Deshalb wird, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, auch im TDS der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche oft ein CO_2 -Signal beobachtet, das auf die Reduktion der Oxide durch eine rekombinante Desorption mit Kohlenstoffverunreinigungen zurückzuführen ist. Nach Adsorption von Ethen und selbst CO kann eine Reduktion der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, wie in Abbildung 5.4.0.3 b dargestellt ist, nicht erreicht werden. Selbst bei höheren Dosen bei 1000 K nimmt das Sauerstoffsignal nicht ab und das Cer-Signal nicht zu. Deshalb kann man zweifelsfrei feststellen, dass eine Reduktion der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit diesen Molekülen im UHV nicht möglich ist. Die Reduktion kann also nur mit Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen durchgeführt werden, die sich an den bei 1000 K entstandenen Sauerstofffehlstellen zersetzen. Die Sauerstofffunktionalität eines Moleküls adsorbiert in den Fehlstellen. Bei 600 K findet eine Zersetzung des Moleküls durch C-O-Bindungsbruch statt, der freigesetzte Kohlenstoff reduziert die Oxide dann bei ca. 900- 1000 K unter CO Bildung. Wie in Abbildung 5.4.0.3c dargestellt ist, ist die Reduktion der ungeordneten und nicht stöchiometrischen CeO_x -Filme sehr viel leichter möglich. Das Sauerstoffsignal nimmt bei 900 K sehr stark ab, bis das ganze Oxid unter Bildung der Pt_xCe -Legierung auf der Oberfläche durch das Acrolein erreicht ist. Im LEED können nach dieser Reduktion der ungeordneten, nicht stöchiometrisch oxidierten Oxide wieder die für die Pt_xCe -Legierungsphasen typischen Strukturen beobachtet werden. Es ist auch leicht zu erklären, dass eine Reduktion bei den nicht stöchiometrischen und nicht gut geordneten CeO_x -Phasen einfacher möglich ist. Wenn schon Ce^{3+} -Spezies auf der Oberfläche vorhanden sind, an denen sich das Acrolein zersetzt, führt dies zu einer noch größerer Menge an reduzierten CeO_x -Spezies und Ce^{3+} -Ionen, an der noch mehr Acrolein zersetzt werden kann. Somit ist diese Zersetzung von Acrolein, die damit verbundene Reduktion der Oxide, eine sich selber beschleunigende Reaktion, denn ein Acroleinmolekül kann durch Adsorption an einem Sauerstoffdefekt mehr als einen neuen Sauerstoffdefekt generieren, da es 4 Kohlenstoffatome beinhaltet, die alle zu CO_2 mit weiterem Oxidsauerstoff reagieren können und somit mehr neue Sauerstofffehlstellen generieren als vorher auf der Oberfläche vorhanden waren. Des Weiteren spielt aber auch eine Rolle, dass die CeO_x -Filme im Vergleich zu den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, die ca. 10 ML dick sind, nur ca. 2-3 ML dick sind. Somit hilft die zusätzlich treibende Kraft der Legierungsbildung bei der Reduktion durch das Acrolein ebenfalls. Es zeigt sich also, dass bei der Reduktion der Oxide die entstehenden, reduzierten Cer-Spezies zu Pt_xCe -Legierungsphasen abreagieren. Dieser Aspekt ist auch im katalytischen Prozess von großer Bedeutung, wie in Kapitel 6 später dargestellt. Nachdem nun die Reaktivität der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sowie der modifizierten

CeO₂(111)-Oberflächen, die Sauerstoffdefekte enthalten, schematisch dargestellt worden ist, werden in den nächsten Abschnitten die Adsorptions- und Wechselwirkungseigenschaften der einzelnen, in dieser Arbeit untersuchten Moleküle beschrieben (5.4.1: CO, 5.4.2: Ethen, 5.4.3 Benzol, 5.4.4 Acrolein). Anhand des Acroleins wird dann in den folgenden Abschnitten 5.5-5.7 die Reaktivität der modifizierten CeO₂(111)-Oberflächen beschrieben, da diese Oberflächen nur in Bezug auf Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle reaktiv sind und nicht in Bezug auf ungesättigte Moleküle.

5.4.1 Adsorption von CO

Wie bereits beschrieben, physisorbiert CO nur sehr schwach gebunden auf der Oberfläche. Die dosisabhängige TDS-Serie ist in Abbildung 5.4.1.1 dargestellt.

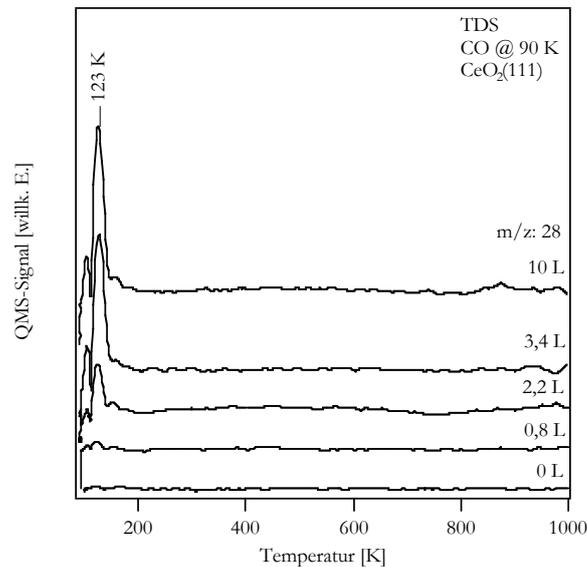


Abbildung 5.4.1.1: Bedeckungsabhängigkeit der CO-TDS-Spektren nach CO-Adsorption auf der CeO₂(111)-Oberfläche.

Nach einer Dosis von 0,8 L an CO ist erst ein sehr schwaches Desorptionssignal bei 120 K zu beobachten. In Abhängigkeit der CO-Dosis verändert sich die Desorptionstemperatur des CO auf den Oxidoberflächen nicht. Die Sättigungsbedeckung an CO ist bei ca. 3 L erreicht. Dies ist im Vergleich zu der Pt(111)-Oberfläche sowie den Pt_xCe-Legierungsphasen, wo die

Sättigungsbedeckung schon bei ca. 2 L erreicht ist, später. Dies zeigt, dass der Haftkoeffizient auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sehr niedrig ist. Dies zeigt ebenfalls die nur sehr schwache Molekül-Substratwechselwirkung, die durch van-der-Waals-Wechselwirkung bedingt ist. Nach REDHEAD kann eine Desorptionsenergie von nur ca. 30 kJ/mol bestimmt werden. Der Adsorptionsplatz des CO auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen kann mit Hilfe der HREELS-Messungen nicht bestimmt werden. Es wird aber aufgrund der geringen Desorptionsenergie davon ausgegangen, dass das CO auf der Oberfläche über die gesamte Oberfläche diffundiert. In den HREELS-Spektren können aufgrund der starken Phononensignale keine Verlustsignale des CO eindeutig bestimmt werden. Auf den ungeordneten CeO_x -Oberflächen nach Legierungsoxidation bei 700 K aber, bei denen die Phononensignale nicht so stark ausgeprägt sind, wird ein auf die CO-Schwingung zurückzuführendes Signal bei 2114 cm^{-1} beobachtet. Dies zeigt, dass kein starker Elektronenübertrag in das CO-Molekül stattfindet und zeigt die schwache Molekül-Substratwechselwirkung an. Im Allgemeinen, wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, ist es sehr schwierig, mittels der HREELS-Messungen Aussagen über die Adsorptionsmoden der adsorbierten Moleküle auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen machen zu können, da die Phononen sehr intensiv sind und selbst in den Regionen von 1000 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} die Mehrfachverlustsignale auftreten, die die nur sehr schwachen Verlustsignale der adsorbierten Moleküle überdecken. Die Intensitäten der Molekülsignale sind sehr schwach, weshalb diese auch fast nicht auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen beobachtet werden können. Es ist aber manchmal möglich, wie für das Acrolein später gezeigt, aufgrund von Resonanzstreuungseffekten aus den veränderten Phononenintensitäten auf die Adsorptionsgeometrie des Moleküls zu schließen. So ist es für das im nächsten Abschnitt beschriebene Ethen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ebenso nicht möglich, einen Adsorptionsmodus anhand der HREELS-Spektren zu bestimmen.

5.4.2 Adsorption von Ethen

Auch Ethen physisorbiert auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen nur sehr schwach gebunden. Die dosisabhängigen TDS-Spektren sind in Abbildung 5.4.2.1 dargestellt.

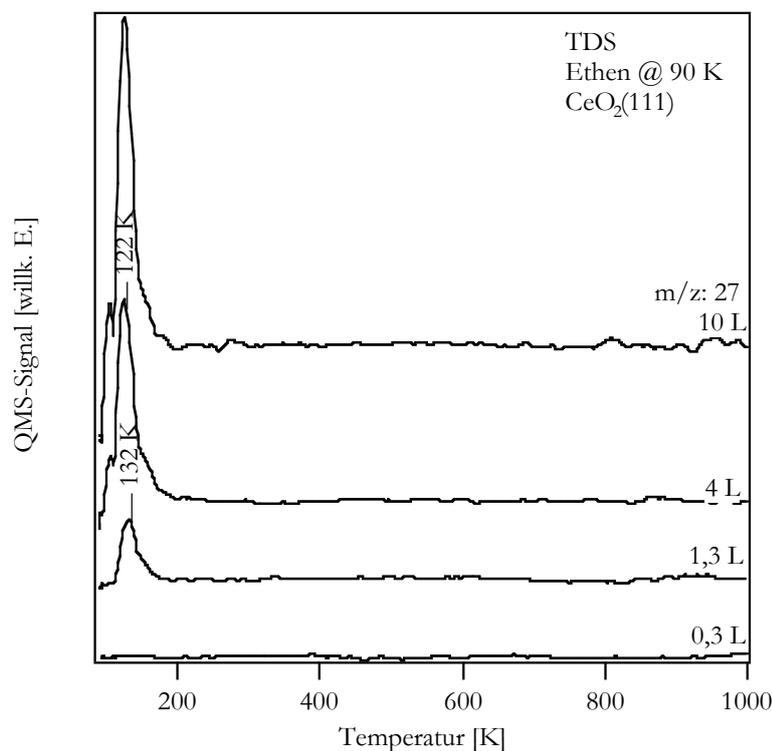


Abbildung 5.4.2.1: Bedeckungsabhängigkeit der TDS-Spektren nach Ethen-Adsorption auf der CeO₂(111)-Oberfläche.

Anhand der Dosisserie ist ebenfalls auch für das Ethen analog der CO-Adsorption zu sehen, dass der Haftkoeffizient auf den CeO₂(111)-Oberflächen sehr niedrig ist. Während auf den Pt(111)-Oberflächen und den Pt_xCe-Legierungsphasen die Sättigungsbedeckung bei ca. 2,5 L an Ethen erreicht ist, ist bei Ethen-Adsorption auf den CeO₂(111)-Oberflächen die Sättigungsdosis erst zwischen 4 L und 10 L erreicht, wie es anhand der Fläche des Desorptionssignals in Abbildung 5.4.2.1 zu sehen ist. Auch in Bezug auf die Ethen-Desorption wird in Abhängigkeit der Ethendosis nur eine sehr leichte Abhängigkeit der Temperatur beobachtet. Für 1,3 L ist das Desorptionsmaximum bei 132 K zu beobachten, dieses verschiebt bei Sättigungsbedeckung nach 10 L Ethen zu niedrigeren Temperaturen und ist hier bei 120 K zu beobachten. Dies zeigt die leicht repulsive Wechselwirkung der Ethen-Moleküle untereinander an. Der Adsorptionskoeffizient für das Ethen auf den CeO₂(111)-Oberflächen ist so niedrig, dass nach Adsorption von 0,3 L Ethen noch kein Desorptionssignal im TDS beobachtet wird. Es kann aber eine Zersetzung des Ethens ausgeschlossen werden, da im Wasserstoff-TDS-Spektrum, dass, wie bereits gezeigt, als *Fingerprint* für eine Zersetzung benutzt werden kann, keine auf eine Zersetzung zurückzuführenden Desorptionssignale beobachtet werden. Anhand der HREELS-Messungen kann auch keine Adsorptionsgeometrie des Ethens zugewiesen werden, da die Verlustsignale aufgrund der sehr intensiven Phononen nicht aufgelöst werden können, weil diese so schwach sind. Es wird aber aufgrund der geringen Wechselwirkungsenergie davon ausgegangen, dass das Ethen ebenfalls ohne Änderung der Konformation im Verhältnis zur Gasphasen-Spezies auf den CeO₂(111)-Oberflächen adsorbiert.

5.4.3 Adsorption von Benzol

Auch Benzol physisorbiert nur sehr schwach gebunden auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. Die Dosisabhängigkeit der TDS-Spektren ist in Abbildung 5.4.3.1 dargestellt.

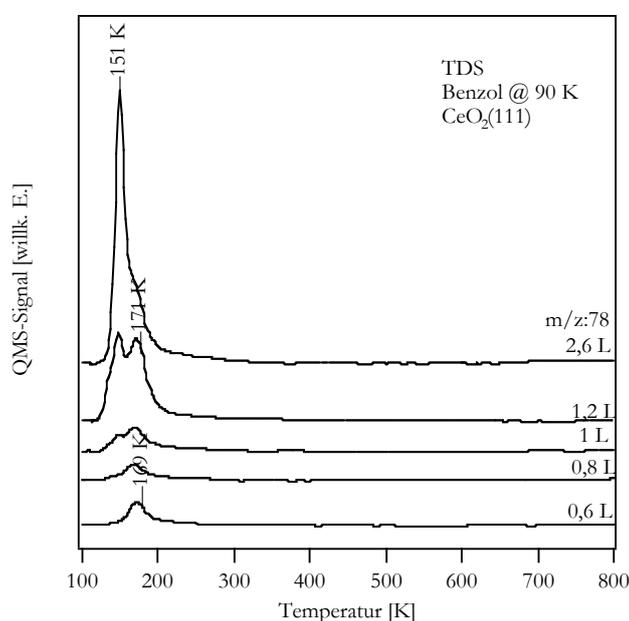


Abbildung 5.4.3.1: Bedeckungsabhängigkeit der TDS-Spektren nach Benzol-Adsorption auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche.

Selbst für sehr kleine Dosen, hier dargestellt für 0,6 L, tritt schon ein Desorptionssignal von intakt desorbierendem Benzol bei 169 K auf. Mit steigender Dosis verschiebt sich dieses Signal nicht signifikant. Das Desorptionssignal bei ca. 170 K ist auf die Desorption der Monolage zurückzuführen. Nach *REDHEAD* ergibt sich eine Desorptionsenergie von 43 kJ/mol. Ab einer Dosis von 0,8 L wird in den TDS-Spektren ein zweites Desorptionssignal bei 151 K beobachtet, welches auf die Desorption der Multilage zurückzuführen ist. Somit ist die Benzol-Substrat-Wechselwirkung mit der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche nur sehr wenig stärker als die intermolekularen Benzolwechselwirkungen, denn das Monolagensorptionssignal ist bei nur ca. 20 K höheren Temperaturen zu beobachten. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkungsenergie mit der Oberfläche zusätzlich zu der intermolekularen Wechselwirkung nur einen Energiegewinn von 5 kJ/mol liefert. Dies ist, wie bereits beschrieben, auf die schlechte Polarisierbarkeit der sehr tief liegenden und eher am Sauerstoff lokalisierten sp-Bänder zurückzuführen. Deshalb ist eine van-

der-Waals Wechselwirkung durch induzierte Dipole viel schwerer möglich als mit der metallischen Cer-Oberfläche. Zusätzlich zu den TDS-Messungen sind in Abbildung 5.4.4.3 ebenfalls die HREELS-Daten nach der Adsorption der Benzolmonolage dargestellt.

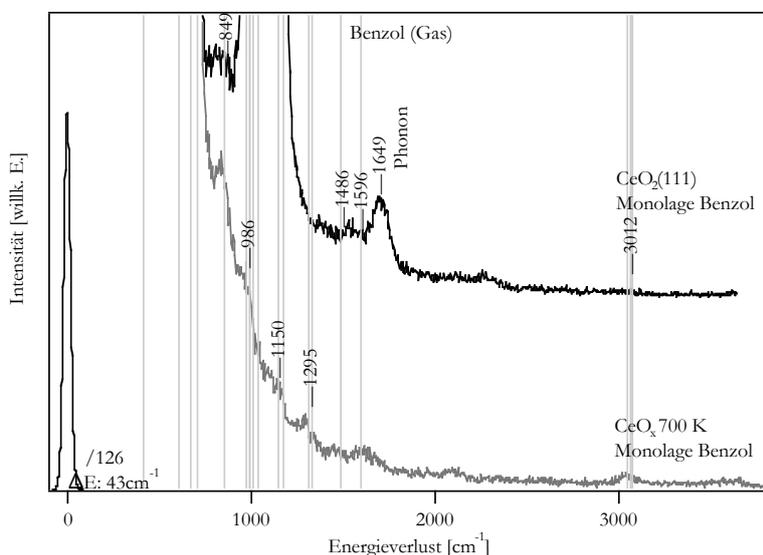


Abbildung 5.4.3.2: HREELS-Spektren der Monolage Benzol auf verschiedenen Ceroxid-Oberfläche im Vergleich mit den berechneten Schwingungsmoden der Gasphasenbenzolspezies.

Wie bereits beschrieben, sind die auf das adsorbierte Benzol zurückzuführenden Signale aufgrund der hohen Intensität der Phononen (z.B. Mehrfachverlust bei 1649 cm^{-1}) nur sehr schlecht zu beobachten, weil die breiten und intensiven Phononenverluste die Benzolverlustsignale stark überdecken. Deshalb sind ebenfalls Messungen auf den nicht gut geordneten und nicht stöchiometrisch oxidierten CeO_x -Oberflächen nach Oxidation der Pt_xCe -Legierungen bei 700 K gemacht worden. Im TDS zeigen diese Oberflächen die charakteristischen Desorptionssignale bei denselben Temperaturen wie die geordneten, stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen. Somit wird davon ausgegangen, dass der Adsorptionsmodus auf diesen ungeordneten CeO_x -Oberflächen sehr ähnlich ist oder möglicherweise aufgrund der Unordnung und der noch vorhandenen Ce^{3+} -Ionen eine stärkere Verzerrung des Benzols als bei der Adsorption auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen zeigt. Bei diesen CeO_x -Oxidoberflächen, weil diese schlechter geordnet sind, sind die Phononensignale nicht so intensiv, so dass die auf das adsorbierte Benzol zurückzuführenden Schwingungsverlustsignale besser zu beobachten sind. Somit ist in Abbildung 5.4.3.2 ein Vergleich der beiden $\text{CeO}_2(111)$ - und CeO_x -Oberflächen nach Adsorption der Benzolmonolage dargestellt. In beiden HREELS-Spektren ist zu sehen, dass sich die Geometrie bei Adsorption auf den Oxidoberflächen im Vergleich zur Gasphasengeometrie nicht ändert, wie die zusätzlich in dieser Abbildung dargestellten Verlustenergien der unverzerrten Benzolgasphasenspezies zeigen. Auf den CeO_x -Oberflächen sind die Verlustsignale deutlicher zu erkennen. In diesem HREELS-Spektrum sind in der Schulter der intensiven Phononenverluste deutlich Verlustsignale bei 1596 cm^{-1} , 1486 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 986 cm^{-1} sowie 849 cm^{-1} zu beobachten. Eine Zuordnung dieser Signale soll hier nicht gemacht werden, kann aber anhand der im Anhang dargestellten Verlustenergien

erfolgen. Diese Signale sind typisch für die nicht verzerrte Benzolspezies. Es ist ebenso charakteristisch für diese Spezies, dass die, auf die $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen zurückzuführenden Signale oberhalb von 3000 cm^{-1} beobachtet werden. Bei einer verzerrten Adsorption wären, wie im Falle der Benzoladsorption auf der Pt(111)-Oberfläche, die auf die $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen zurückzuführenden Signale unterhalb von 3000 cm^{-1} zu beobachten. So zeigen die HREELS-Daten, dass selbst auf der, wenn überhaupt, leicht reaktiveren, ungeordneten CeO_x -Oberfläche, Benzol in komplett unverzerrter Geometrie adsorbiert. Ein Vergleich mit den HREELS-Spektren nach Adsorption der Monolage auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen kann aber auch zeigen, dass auch auf den stöchiometrischen, perfekt geordneten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen eine unverzerrte Adsorption des Benzols eintritt. Es sind nur durch direkten Vergleich der HREELS-Spektren der Benzoladsorption auf den CeO_x -Oberflächen sowie den erwarteten Verlustsignalen der Gasphasen-Benzolspezies einige wenige Signale eindeutig dem Benzol zuzuweisen. Oberhalb von 3000 cm^{-1} , bei 3012 cm^{-1} ist das auf die $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen des Benzols zurückzuführende Signal nur sehr schwach ausgeprägt. Deutlicher ist das in Gasphasenkonformation adsorbierte Benzol anhand dreier Verlustsignale bei 1569 cm^{-1} , 1486 cm^{-1} sowie 849 cm^{-1} zu erkennen. In diesem Bereich sind sehr schwache, auf Schwingungsmoden des in Gasphasengeometrie adsorbierten Benzols zurückzuführende Signale zu beobachten. Bei den Verlustenergien von 1486 cm^{-1} und 1596 cm^{-1} kann man anhand von destruktiven Resonanzeffekten (siehe Kapitel 3.2) auf diese beiden Signale des Benzols schließen. Für die reine $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ohne adsorbiertes Benzol wäre ein deutliches Signal, dass auf Mehrfachverluste, wie bereits dargestellt, zurückzuführen ist, bei 1524 cm^{-1} zu erwarten, das ungefähr genauso intensiv wäre wie das auf Mehrfachphononenverluste zurückzuführende Signal bei 1698 cm^{-1} . Dieses ist aber nach Adsorption nur noch sehr schwach zu beobachten, weil für das unverzerrte Benzoladsorbat Schwingungen bei 1486 cm^{-1} und 1524 cm^{-1} zu erwarten sind. Weil diese Verlustsignale bei geringfügig kleineren und geringfügig größeren Verlustenergien zu erwarten sind und nicht genau bei der Verlustenergie des Mehrfachverlust-Phononensignals bei 1525 cm^{-1} , kommt es zur Erniedrigung der Intensität des Phononensignals aufgrund von Resonanzstreuungseffekten. Dies zeigt ebenfalls deutlich, dass Benzol komplett unverzerrt auf der Oberfläche adsorbiert ist.

Somit hat sich, wie dargestellt, sowohl für CO und Ethen als auch für Benzol gezeigt, dass die Wechselwirkung mit der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche nur sehr schwach ist und deshalb auch keine spezifischen Adsorptionsplätze zugewiesen werden können. Diese Moleküle adsorbieren komplett unverzerrt auf der Oberfläche und diffundieren wohl aufgrund der schwachen Wechselwirkung als zweidimensionales Gas über diese Oberfläche. Es findet ebenso eine komplett intakte Desorption dieser Moleküle statt. Dies ist zwar ebenso der Fall für die Desorption des Acroleins auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, aber wie im nächsten Abschnitt gezeigt, ist die Wechselwirkung des Acroleins aufgrund der Sauerstofffunktionalität stärker und Acrolein ist spezifisch in Dreifachmuldenplätzen auf der Oberfläche adsorbiert, wie die HREELS-Daten zeigen.

5.4.4 Adsorption von Acrolein

Auch Acrolein zersetzt sich auf den stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen nicht. Es adsorbiert aber spezifisch in η_1 -trans Konformation in Dreifachmuldenplätzen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. Nur so ist eine direkte O- Ce^{4+} -Wechselwirkung mit den Cer-Ionen in der zweiten Lage des Oxidfilms möglich. Diese deutliche Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalität des Acroleins mit den Ce^{4+} -Ionen führt auch im Vergleich zu den ungesättigten Molekülen und CO zu der in den TDS-Experimenten beobachteten erhöhten Desorptionstemperatur von ca. 270 K. In Abbildung 5.4.4.1 sind die möglichen Adsorptionsmoden des Acroleins auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche sowie der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit Sauerstoffdefekten dargestellt. Diese Adsorptionsmoden werden auch für andere Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle beobachtet. So zeigen ebenfalls Rechnungen von *BESTE* sowie Messungen von *MULLINS*, dass Methanol ebenso in Sauerstoffdefekten und auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche adsorbiert [08Bes1]. Methanol adsorbiert unter Abstraktion des Wasserstoffatoms von der Alkoholfunktionalität auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ebenfalls η_1 -gebunden in Dreifachmuldenplätzen mit direkter Ce^{4+} -O-Wechselwirkung. Auch in Sauerstofffehlstellen findet ein O-H-Bindungsbruch der Alkoholfunktionalität statt und die O-Gruppe kann die Sauerstofffehlstelle durch Adsorption in dieser mit direkter Wechselwirkung zu den Ce^{3+} -Ionen in der zweiten Lage heilen. Gleiches zeigen auch zurzeit zur Aceton-Adsorption durchgeführte Messungen von *MULLINS* [09Mul1].

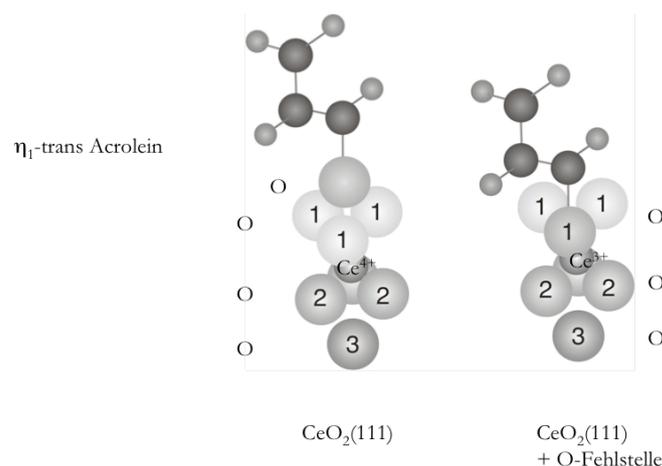


Abbildung 5.4.4.1: Adsorptionsgeometrie des Acroleins bei Adsorption auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche (links) sowie in einem Sauerstoffdefekt der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit Sauerstoffdefekten (rechts).

Wie in Abbildung 5.4.4.1 dargestellt, wird durch die Adsorption der Sauerstoffunktionalität in den Dreifachmuldenplätzen auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche eine direkte Wechselwirkung zum Ce^{4+} in der zweiten Lage ermöglicht. Das Ce^{4+} -Ion kann somit komplett abgesättigt werden und hat nun wie im Festkörper selbst eine achtfache Koordination von Sauerstoffatomen. Diese oktaedrische Umgebung von Sauerstoffatomen ist für das Ce^{4+} -Ion stark bevorzugt. Bei Adsorption in einer Sauerstofffehlstelle auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ist der Adsorptionsmodus in Bezug auf das Acrolein derselbe. Es ist ebenfalls η_1 -gebunden. In diesem Fall aber füllt die Sauerstoffunktionalität die Sauerstofffehlstelle auf und dieses kann direkt mit einer reduzierten Ce^{3+} -Spezies, die durch die Sauerstofffehlstelle generiert worden ist, wechselwirken. Aus dieser Abbildung ist auch sehr leicht ersichtlich, weshalb, wie später gezeigt, die Sauerstofffehlstellen enthaltenden $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sehr reaktiv sind. Es findet eine Zersetzung des Acroleins durch C-O-Bindungsbruch bei 600 K statt, weil dies zu einer Heilung der Fehlstelle in der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche führt. Diese Heilung der Fehlstelle, die Bildung von stöchiometrischem CeO_2 , ist energetisch günstiger aufgrund der höheren Bindungsenergie des Ceroxides pro Cer-Atom von CeO_2 im Vergleich zu Ce_2O_3 , wie bereits dargestellt.

Auf den stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen ist aber die stöchiometrische Oxidation schon erreicht und die Wechselwirkung mit dem Ce^{4+} in der zweiten Lage ist nicht so stark, als dass dies zu einer Acroleinzersetzung führt. Dies zeigen auch die dosisabhängigen TDS-Spektren in Abbildung 5.4.4.2.

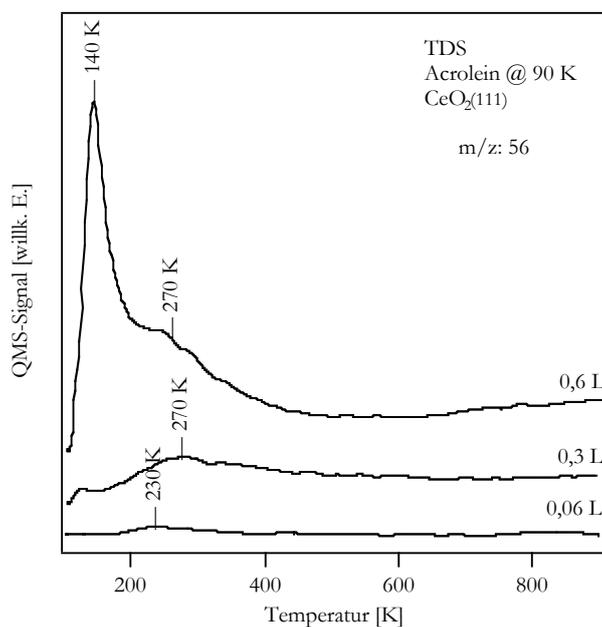


Abbildung 5.4.4.2: Bedeckungsabhängigkeit der TDS-Spektren nach Acrolein-Adsorption auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche.

Selbst für sehr kleine Acroleindosen von 0,06 L wird im TDS-Spektrum ein Desorptionssignal bei 230 K beobachtet. Weil ebenso keine weiteren, auf eine Zersetzung des Acroleins hindeutenden H_2 - oder CO -Desorptionssignale auftreten, zeigt dies, dass das Acrolein vollständig intakt ohne Zersetzung von den stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen

desorbiert. Mit steigender Acroleinbedeckung verschiebt dieses Desorptionssignal, welches auf die Desorption aus der ersten Acroleinlage zurückzuführen ist, zu deutlich höheren Temperaturen auf 270 K. Dies zeigt, dass eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen auf der Oberfläche herrscht. Die sehr polaren Aldehydgruppen können sehr stark miteinander wechselwirken, was zu einer Stabilisierung des Adsorbats bei höheren Bedeckungen und einer späteren Desorption führt. Unter nicht-UHV-Bedingungen tritt bei mittleren Temperaturen des Acroleins aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen sogar in der flüssigen Phase eine Polymerisation auf, die die starken intermolekularen Wechselwirkung ebenfalls zeigt. Bei einer Acrolein-Dosis von 0,6 L wird ebenfalls zusätzlich zum Monolagen-Desorptionssignal bei 270 K ein auf die Desorption der Multilage zurückzuführendes Signal bei 140 K beobachtet. Nach REDHEAD ergibt sich für die Desorption der Acroleinmonolage eine Desorptionsenergie von ca. 70 kJ/mol. Diese ist aufgrund der spezifischen Wechselwirkung des Acroleins mit der Oberfläche ca. doppelt so hoch wie bei den anderen in dieser Arbeit untersuchten Molekülen CO, Ethen und Benzol.

In Abbildung 5.4.4.3 sind die HREELS-Spektren der Adsorption der Monolage an Acrolein auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche dargestellt. Zusätzlich ist zum Vergleich das Phononenspektrum der reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche dargestellt. Nur so ist eine Zuordnung der Adsorptionsgeometrie des Acroleins auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche möglich, da die Verlustsignale des Acroleins nur sehr schwach ausgeprägt sind.

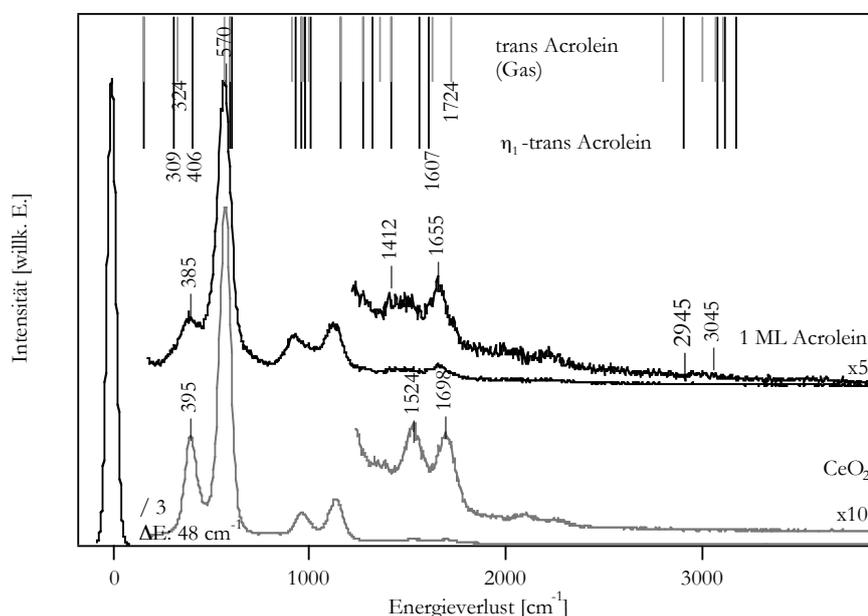


Abbildung 5.4.4.3: HREELS-Spektrum der Monolage Acrolein auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche im Vergleich mit der reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche und den berechneten Vibrationsenergien der auf der Oberfläche vorhandenen Acroleinspezies.

Generell sind nach Adsorption der Monolage Acrolein auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche nur wenige, auf das adsorbierte Acrolein zurückzuführende Verlustsignale zu beobachten. Die auf $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen zurückzuführenden Signale sind nur sehr schwach bei 2945 cm^{-1} sowie

3045 cm^{-1} zu beobachten. Schon anhand dieser Verlustsignale beim Vergleich mit den berechneten Spektren kann eine Zuordnung der Signale zu einer η_1 -, über die Sauerstofffunktionalität gebundenen, Acroleinspezies gemacht werden, denn bei 2945 cm^{-1} ist nur für die in η_1 -Konformation adsorbierte Spezies ein Signal zu erwarten. Für nicht verzerrt adsorbiertes Acrolein wäre nur ein Signal bei noch niedrigeren Energien bei 2800 cm^{-1} zu beobachten. Anhand von Resonanzstreuungseffekten, die sich im Vergleich zu den Phononenspektren der reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche zeigen, kann aber auch eine Zuordnung anderer Signale zu einer η_1 -gebundenen Acroleinspezies gemacht werden. Das relativ intensive Phononensignal des Grenzflächenphonons bei 395 cm^{-1} hat nach Adsorption von Acrolein sehr stark an Intensität eingebüßt und ist jetzt bei 385 cm^{-1} zu beobachten. Für die η_1 -gebundene Acroleinspezies wären Verlustsignale bei 309 cm^{-1} und 406 cm^{-1} zu beobachten, also bei leicht höheren und leicht niedrigeren Energien. Somit reduzieren diese Verlustsignale die Intensität des Grenzflächenphononensignals bei 395 cm^{-1} durch Resonanzstreuungseffekte (siehe Kap. 3.2), was zu dieser erniedrigten Intensität und vergrößerten Halbwertsbreite dieses Signals führt. Neben diesen Signalen können auch noch einige für die η_1 -gebundene Acroleinspezies charakteristische Signale zwischen 1269 cm^{-1} und 1655 cm^{-1} beobachtet werden. Für die reine $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche sind zwei auf Mehrfach- und Kombinationsverluste zurückzuführende Phononensignale bei 1524 cm^{-1} und 1698 cm^{-1} zu beobachten. Nach Adsorption von Acrolein ist das 1524 cm^{-1} Signal nur noch sehr schwach zu sehen und es tritt bei niedrigeren Energien ein auf die η_1 -Konformation des Acroleins zurückzuführendes Signal bei 1412 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3\text{CH}_4)$) auf. Das Signal bei 1698 cm^{-1} verschiebt zu niedrigeren Energien nach 1655 cm^{-1} . Dies ist ebenso durch Resonanzstreuungseffekte mit den Schwingungsmoden des η_1 -gebundenen Acroleins zu erklären. Bei 1524 cm^{-1} , wo bei der reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche das typische Phononensignal auftritt, ist kein Verlustsignal der η_1 -Acroleinspezies zu erwarten. Hier ist nur ein Signal bei 1412 cm^{-1} , also bei niedrigeren Energien, zu erwarten. Dies ist auch in den HREELS-Spektren in Abbildung 5.4.4.3 zu beobachten. Somit führt dies zu Resonanzstreuungseffekten, die die Intensität von dem Phononensignal bei 1524 cm^{-1} reduzieren und auf das Verlustsignal des Acroleins bei 1412 cm^{-1} transferieren. Auch anhand der Verschiebung des Phononensignals von 1698 cm^{-1} bei der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche zu 1655 cm^{-1} auf der mit Acrolein bedeckten Oberfläche zeigt die η_1 -Acroleinspezies. Anhand dieses Signals kann auch eine auf der Oberfläche in nicht verzerrter Geometrie adsorbierte Acroleinspezies ausgeschlossen werden. Für die nicht verzerrte, gasphasenanaloge Spezies wäre ein auf die C=O-Schwingung zurückzuführendes Signal bei 1724 cm^{-1} zu erwarten. Dies wird aber in den HREELS-Spektren nicht beobachtet. Für die η_1 -Konformation des Acroleins hingegen wäre das auf die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung zurückzuführende Signal bei 1607 cm^{-1} zu erwarten. Dies zeigt, dass bei der Adsorption in η_1 -Konformation ein Elektronenübertrag in die C=O-Bindung stattfindet, der zu dieser Erniedrigung des C=O-Verlustsignals führt. Nach Adsorption von Acrolein auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen ist ein deutliches Signal bei 1655 cm^{-1} zu beobachten. Dieses entsteht durch Resonanzstreuungseffekte der auf der Oberfläche in η_1 -Geometrie adsorbierten Konformation der C=O-Schwingung genau mit dem Phononensignal der reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche bei 1698 cm^{-1} . Dieses Signal bei 1655 cm^{-1} ist eindeutig auf eine in η_1 -Konformation adsorbierte Acroleinspezies zurückzuführen. Da die berechneten Verlustenergien nur für die Pt(111)-Oberfläche gelten, zeigt die Energie dieses Verlustsignals ebenso, dass der

Elektronenübertrag vom Substrat in die C=O-Bindung schwächer ist als auf der Pt(111)-Oberfläche, aber dass es auch einen bedeutenden Elektronenübertrag zwischen Substrat und C=O-Bindung gibt. Auf der Pt(111)-Oberfläche wird die C=O-Schwingung der in η_1 -Konformation adsorbierten Spezies bei 1607 cm^{-1} beobachtet, auf den CeO₂(111)-Oberflächen bei 1655 cm^{-1} und die nicht verzerrte Acroleinspezies ohne C=O-Wechselwirkung mit der Oberfläche zeigt eine Verlustenergie der C=O-Schwingung von 1724 cm^{-1} . Dieser in Abbildung 5.4.4.3 dargestellte Vergleich der HREELS-Spektren mit den berechneten Verlustenergien der η_1 -Acroleinspezies und der Gasphasen-Acroleinspezies zeigt, dass auf der Oberfläche eine Wechselwirkung des Acroleins in η_1 -Konformation in Dreifachmuldenplätzen mit direkter Ce⁴⁺-O-Wechselwirkung mit den Cer-Ionen der 2. Lage stattfindet. Dies zeigt, dass die Sauerstofffunktionalität spezifisch auf der Oberfläche adsorbiert ist. Trotzdem ist die Wechselwirkungsenergie nicht hoch genug, dass eine Zersetzung durch C-O-Bindungsbruch auftreten kann, da die CeO₂(111)-Oberfläche schon stöchiometrisch oxidiert ist und keinen weiteren Sauerstoff mehr aufnehmen kann. Bei den CeO₂(111)-Oberflächen mit Sauerstoffdefekten hingegen ist eine Zersetzung möglich, wie später in 5.4.7 gezeigt, da hier die Bildung von stöchiometrischen Ceroxiden beziehungsweise die Heilung der Sauerstoffdefekte bevorzugt ist, was zu einem C-O-Bindungsbruch aufgrund der hohen Bildungsenthalpie der stöchiometrischen Ceroxide führt.

Nachdem nun die stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberflächen bezüglich der Adsorptions- und Wechselwirkungseigenschaften mit den verschiedenen Molekülen CO, Ethen, Benzol und Acrolein beschrieben worden sind, wird nun in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels die Änderung der Reaktivität der CeO₂(111)-Oberfläche durch verschiedene Modifizierungsverfahren wie Hydroxylierung und Bildung von Sauerstofffehlstellen diskutiert. Dies wird nur anhand der Wechselwirkung der Oberfläche mit Acrolein geschehen, da die anderen Moleküle CO, Ethen und Benzol keine erhöhte Wechselwirkung mit den oxidischen Oberflächen zeigen. Deshalb treten für diese Moleküle auch keine Reaktionen auf. Auch CO verhält sich im Falle der Ceroxide mit Fehlstellen nicht als Molekül mit Sauerstofffunktionalität, da auch an den Sauerstoffdefekten die Energie, die zur Oxidation des Ce³⁺ zu Ce⁴⁺ frei wird, nicht mehr ausreicht, um die starke C=O-Bindung des CO zu brechen. Dies funktioniert nur auf den metallischen Cer-Filmen, da hier eine größere Energie frei wird, da Cer von Ce⁰ zu Ce⁴⁺ oxidiert wird und nicht nur von Ce³⁺ zu Ce⁴⁺. Somit tritt auch an den Sauerstofffehlstellen keine Zersetzung des CO auf den modifizierten CeO₂(111)-Oberflächen auf.

In den folgenden Abschnitten wird die Änderung des Adsorptions- und Wechselwirkungsverhaltens der hydroxylierten CeO₂(111)-Oberflächen beschrieben (5.4.5) sowie die Reduktion mittels Acrolein bei höheren Temperaturen, welche an den Sauerstoffdefekten stattfindet (5.4.6), sowie die Zersetzung von Acrolein aufgrund der erhöhten Reaktivität der Sauerstofffehlstellen enthaltenden CeO₂(111)-Oberflächen (5.4.6).

5.4.5 Reaktivität hydroxylierter $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen in Bezug auf Acrolein

Die hydroxylierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen wurden nach der in Kapitel 4.4 beschriebenen Methode mittels Beschuss von Elektronen hergestellt. Mit längerer Elektronenbeschussdauer wird die Oberfläche mehr und mehr hydroxyliert, wie in Kapitel 4.4 dargestellt ist. In Abbildung 5.4.5.1 sind die TDS-Spektren der hydroxylierten Oberflächen nach jeweils Adsorption von 1,5 L Acrolein bei 90 K in Abhängigkeit des Hydroxylierungsgrades dargestellt.

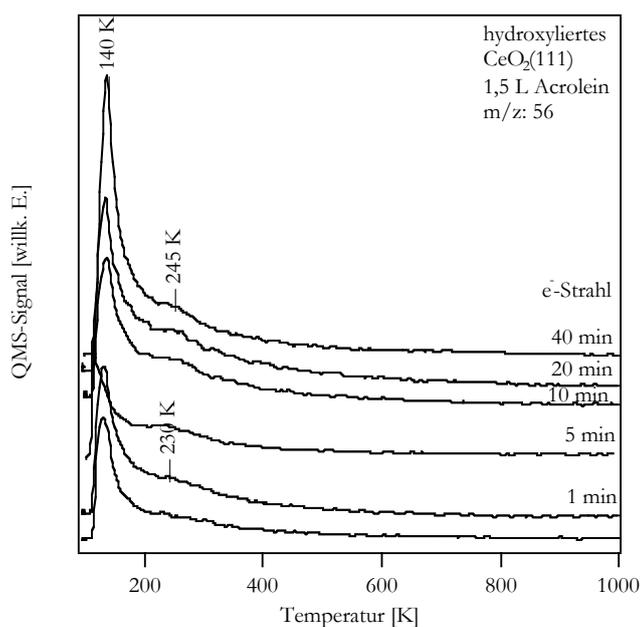


Abbildung 5.4.5.1: TDS-Spektren nach Adsorption von Acrolein (1,5 L) in Abhängigkeit des Hydroxylierungsgrades beziehungsweise der Elektronenbeschussdauer.

Auch auf den hydroxylierten Oberflächen ist die Reaktivität nicht erhöht und es findet auch eine komplett intakte Acroleindesorption statt. Es kann keine Zersetzung des Acroleins beobachtet werden, denn es sind im Wasserstoff- und CO-Desorptionsspektrum keine auf eine Zersetzung hindeutenden TDS-Signale festzustellen. Es ist aber in den TDS-Spektren des Acroleins zu beobachten, dass die Desorption der Monolage schon bei im Vergleich zur nicht hydroxylierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche um ca. 40 K erniedrigten Temperaturen auftritt. Dies zeigt ein schwächere Molekül-Substratwechselwirkung mit der hydroxylierten Oberfläche an. Diese

erniedrigte Desorptionstemperatur kann zwei Gründe haben. Zum einen kann es sein, dass auf diesen Oberflächen keine so starke Interaktion des Ce^{4+} in der 2. Oberflächenschicht mit der Sauerstofffunktionalität des Acroleins auftreten kann, da die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche die Adsorption in Dreifachmuldenplätzen stören. Zum anderen ist es auch möglich, dass zwischen den Acroleinmolekülen keine starken intermolekularen Wechselwirkungen auftreten können, da diese aufgrund der Hydroxylgruppen nicht so dicht gepackt auf der Oberfläche adsorbieren können. Denn es ist im Vergleich mit den TDS-Spektren des Acroleins von den nicht hydroxylierten Oberflächen zu sehen, dass bei sehr kleinen Acroleindosen, also wenn die intermolekularen Wechselwirkungen auf der Oberfläche keine Rolle spielen, ebenso auf den nicht hydroxylierten Oberflächen eine Acroleinadsorption bei 230 K beobachtet wird (vgl. Abb. 5.4.4.2). Letzterer Grund der nicht so dominierenden Molekül-Molekülinteraktion auf den hydroxylierten Oberflächen wird für wahrscheinlicher erachtet, da der Anteil an O-H-Gruppen auf der Oberfläche nicht so hoch ist, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, so dass keine Adsorption mehr in Dreifachmuldenplätzen mehr möglich sein sollte. Es kann also auch im Hinblick auf die Verwendung von Ceroxiden in der realen Katalyse gesagt werden, dass die Hydroxylierung der Ceroxide zu keiner erhöhten Reaktivität führen kann und deshalb im katalytischen Prozess, wo unter Normalbedingungen immer hydroxylierte Oberflächenspezies vorhanden sind, keine große Rolle in Bezug auf die Selektivität der gewünschten Reaktion spielen. Die Sauerstoffdefekte sowie höhere Temperaturen beeinflussen die Reaktivität der Ceroxide hingegen sehr stark und es kann zu stark veränderten Selektivitäten im katalytischen Prozess kommen.

Wie im nächsten Abschnitt 5.4.6 gezeigt wird, findet für Sauerstoff enthaltende Moleküle eine Reduktion der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche bei erhöhten Temperaturen zwischen 900 K und 1000 K statt.

5.4.6. Reduzierbarkeit der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen bei erhöhten Temperaturen

Wie schon anhand der AES-Daten in Abbildung 5.4.0.3 eingangs schematisch gezeigt, können die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit Hilfe von Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Molekülen bei erhöhten Temperaturen von 900 - 1000 K reduziert werden. Diese Reduktion ist in dieser Arbeit nur mit Acrolein möglich gewesen, was zeigt, wie wichtig die Sauerstofffunktionalität für diese Reaktion ist. So sind zwar Ceroxide bei niedrigen Temperaturen alleine sehr unreaktiv, aber bei erhöhten Temperaturen, wie sie auch in der Katalyse vorkommen können, zeigt sich

doch eine erhöhte Reaktivität. Ceroxide können reduziert werden. Es wird davon ausgegangen, dass diese Reduktion über die Adsorption an Sauerstofffehlstellen, die typischerweise, wie in Kapitel 4.4 gezeigt, bei 1000 K aus entropischen Gründen durch rekombinante Sauerstoffdesorption generiert werden, vonstatten geht. Deshalb ist die Reduktion mittels Acrolein auch eine autokatalytische Reaktion, da Acrolein zur Adsorption und Zersetzung nur eine oder sehr wenige Sauerstofffehlstellen benötigt, aber bei der Zersetzung von Acrolein, weil dieses mehrere Kohlenstoffatome enthält, wohl mehrere neue Sauerstofffehlstellen entstehen. Deshalb ist es auch leichter möglich, die ungeordneten und nicht komplett oxidierten CeO_x -Filme zu reduzieren, weil hier schon ein Teil Ce^{3+} -Ionen, also Sauerstoffdefekte vorhanden sind. Während der Reduktion wird die Oberfläche sehr stark aufgeraut, wie die Reflektivität des Primärelektronenstrahls im HREELS zeigt. Dies ist in Abbildung 5.4.6.1a dargestellt. Ebenso ist in Abbildung 5.4.6.1b die Abhängigkeit der Phononenspektren von der Acroleindosis bei 1000 K dargestellt, die ebenso die Reduktion der Ceroxide anzeigen.

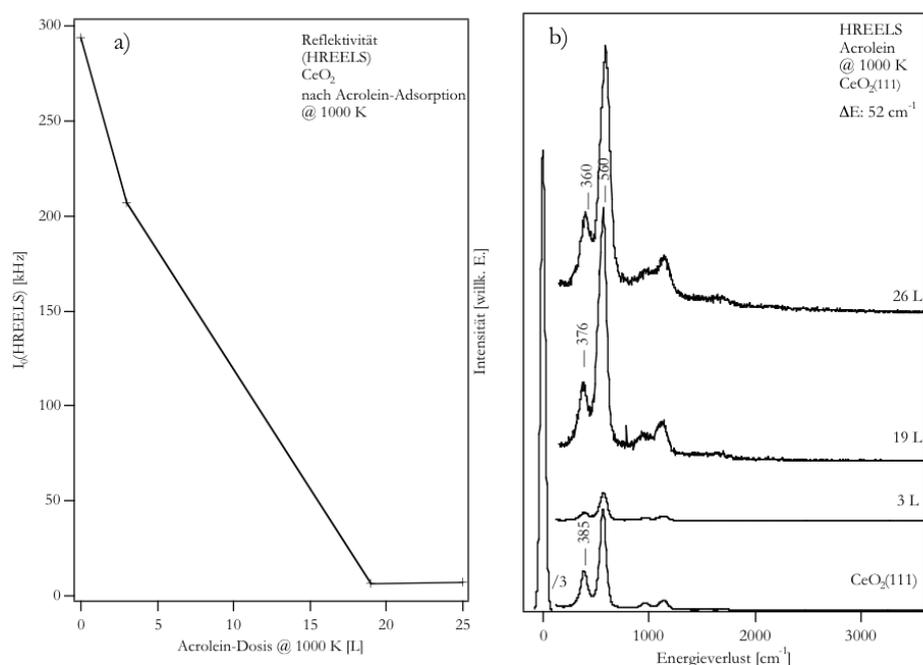


Abbildung 5.4.6.1: Reduktion der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mittels Acrolein bei 1000 K: Links: Reflektivität der Oberfläche in Abhängigkeit der Acroleindosis. Rechts: HREELS-Phononenspektren in Abhängigkeit der Acroleindosis bei 1000 K.

Die reinen stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sind vor der Acroleinadsorption bei erhöhten Temperaturen sehr glatt, was an der hohen Reflektivität von 294 kHz zu sehen ist. Nach Adsorption von 5 L Acrolein ist die Reflektivität schon auf 207 kHz gefallen, was eine Aufrauung der Oberfläche anzeigt. Nach 19 L Acroleinadsorption bei 1000 K ist die Reflektivität auf nur noch 6,5 kHz abgefallen. Dies zeigt die nun sehr raue Oberflächenbeschaffenheit an. Während der Reduktion wird also die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche sehr stark aufgeraut. Der Cer-Anteil, wie die AES-Daten in Abbildung 5.4.0.3 zeigen, erhöht sich deutlich, wohingegen der Sauerstoffanteil abnimmt. Diese Reduktion kann auch anhand der Phononenspektren, wie sie in Abbildung 5.4.6.1b dargestellt sind, verdeutlicht werden. In

Abhängigkeit der Acroleindosis bei 1000 K sind die verschiedenen beobachteten Phononenspektren dargestellt. Es sind bei näherer Betrachtung dieser HREELS-Spektren, weil keine für C-H-Streckschwingungen charakteristischen Verlustsignale mehr bei ca. 3000 cm^{-1} zu sehen sind, wohl keine CH_x -Fragmente mehr auf der Oberfläche vorhanden. Der Kohlenstoff oder die CH_x -Fragmente, die bei der Zersetzung von Acrolein entstanden sind, wurden alle zur Reduktion des Ceroxids benötigt, ähnlich wie es im Falle der metallischen Cer-Filme bei der Acroleinzersetzung dargestellt wurde. Es ist deutlich zu sehen, dass sich das Grenzflächenphonon von 385 cm^{-1} bei der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche nach Acroleinadsorption bei 1000 K zu niedrigeren Wellenzahlen zu 360 cm^{-1} nach Adsorption von 26 L Acrolein bei 1000 K verschiebt. Dies zeigt die Reduktion der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen deutlich an. Zum einen zeigt die Verschiebung des Grenzflächenphonons an, dass die Oxidfilme im Zuge der Reduktion dünner werden. Zum anderen ist, wie bereits beschrieben, ein Phononensignal bei 350 cm^{-1} sehr typisch für den Anfangsoxidationszustand der Ceroxid-Phase, also eine nicht stöchiometrisch oxidierte CeO_x -Phase. Somit zeigen diese HREELS-Spektren deutlich die Reduktion des CeO_2 an, die durch die Adsorption des Acroleins bei 1000 K erreicht wird. So zeigt sich ebenfalls an diesen Adsorptionsexperimenten bei erhöhten Temperaturen, dass neben dem Temperaturbereich von 600 K, der aufgrund der durch Bildungsenthalpie und erhöhte Sauerstoffmobilität generierten Effekte, wie die Daten der Acroleinadsorption an den defektreichen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sowie den Modellkatalysatoren zeigen, auch der Temperaturbereich von ca. 950 K bis 1000 K für Cer und Ceroxide sehr charakteristisch ist. Bei dieser Temperatur geben die Ceroxide wohl aus entropischen Gründen Sauerstoff durch rekombinante Desorption ab, wie auch die TDS-Daten (CO_2 -Desorption) der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sowie der TDS-Daten nach Acroleinzerfall auf den metallischen Cer-Filmen zeigen. Durch diese Bildung von Sauerstofffehlstellen wird die Reaktivität der Ceroxide entscheidend beeinflusst, wie im nächsten Abschnitt bezüglich der Zersetzung von Acrolein gezeigt wird.

5.4.7 Erhöhung der Reaktivität der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen durch Sauerstofffehlstellen

Sauerstofffehlstellen können auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen durch einfaches Erhitzen für verschiedene Zeiträume bei 1000 K hergestellt werden, wie es in Kapitel 4.4 beschrieben ist. Die Anzahl an Sauerstofffehlstellen ist wohl nicht sehr groß, da im HREELS keine veränderten Phononenspektren zu beobachten sind, aber es hat sich aufgrund der Experimente, wie auch schon in anderen Studien an $\text{CeO}_2(111)$ -Einkristalloberflächen beobachtet wurde, gezeigt, dass

sich bei diesen Temperaturen Sauerstoffdefektstellen-Cluster bilden. An diesen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit den Sauerstoffdefekten wurden dann Adsorptionsuntersuchungen mit Acrolein durchgeführt, da nur mit diesem Molekül, wie die Experimente der Reduktion bei erhöhten Temperaturen mit den verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Molekülen gezeigt haben, eine Reaktion eintritt. Hierzu sind die TDS-Daten in Abhängigkeit der Erhitzungsdauer der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche bei 1000 K, also mit steigender Sauerstoffdefektkonzentration, in Abbildung 5.4.7.1 dargestellt.

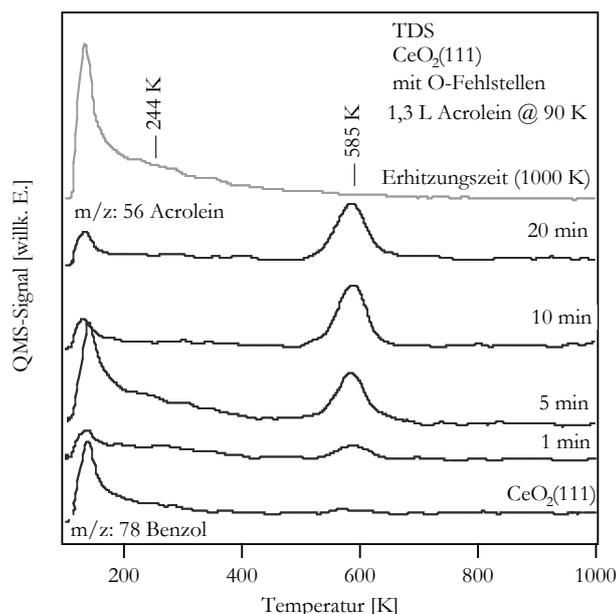


Abbildung 5.4.7.1: TDS-Spektren der Acroleinzerersetzung durch Kupplung zu Benzol an Sauerstoffdefektstellen in Abhängigkeit der Anzahl an Defektstellen beziehungsweise der Erhitzungsdauer auf 1000 K.

Es zeigt sich, wie in den TDS-Spektren zu sehen, dass sich ein Teil des Acroleins an den Defekten zersetzt. In den TDS-Spektren wird eine Desorption von Benzol bei 585 K beobachtet. Auf den stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen ist diese Benzol-Desorption nicht zu beobachten. Es ist auch untersucht worden, ob weitere Desorptionsprodukte, wie sie auf den metallischen Cer-Oberflächen beobachtet werden, ebenfalls nach Acroleinadsorption auf diesen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit Sauerstoffdefekten beobachtet werden. Es kann keine Desorption von Propen, Propin und CO oder auch Hexatrien, das auf den metallischen Cer-Filmen auch als Kupplungsprodukt beobachtet wird, detektiert werden. Dies zeigt, dass die Zersetzung des Acroleins an den Sauerstoffdefekten selektiv zum Benzol geschieht. Es sind in den TDS-Spektren auch nur sehr kleine Wasserstoffdesorptionssignale bei 585 K zu sehen, die auch von Oberflächenhydroxylgruppen stammen können, weil diese Desorptionssignale sich mit der Anzahl der Sauerstoffdefekte auf der Oberfläche nicht ändern. Dies heißt, dass sich unter Kupplung mit nachfolgender Zyklisierung, wie es schematisch in Abbildung 5.4.0.2 dargestellt ist, zwei Acroleinmoleküle selektiv an diesen Defekten unter C-O-Bindungsbruch zersetzen und Benzol bilden. Es treten keine anderen Zersetzungsprodukte auf, wie sie an metallischem Cer gefunden wurden, da dieses die Ensemblegröße beziehungsweise die Geometrie der

Sauerstofffehlstellencluster wohl nicht zulässt. Es muss aber Sauerstofffehlstellencluster auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche geben, denn sonst könnten zwei Acroleinmoleküle nicht zum Benzol kuppeln, weil sie zu weit weg wären und keine intermolekulare Wechselwirkung während dieses Bindungsbruchs auftreten würde. Dies zeigt, dass wohl immer zwei Acroleinmoleküle in diesen Sauerstofffehlstellenclustern, die bei 1000 K entstehen, adsorbieren können. Ebenso ist wohl auch keine Adsorption in η_2 -Geometrie des Acroleins möglich wie auf den metallischen Cer-Oberflächen, denn auch bei höheren Temperaturen werden keine Propylidinspezies oder CO-Spezies, die bei ca. 900 K desorbieren, im TDS-Spektrum detektiert. Dies zeigt, dass die Geometrie nur eine Kupplung zum Benzol zulässt. So können diese Experimente der Acroleinadsorption zeigen, dass die Reaktivität der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche durch Sauerstofffehlstellen stark erhöht werden kann. Bei der für Ceroxide und metallisches Cer charakteristischen Temperatur von ca. 600 K tritt aus der η_1 -Konformation, mit der Acrolein in diesen Sauerstofffehlstellen adsorbiert, ein C-O-Bindungsbruch ein, der zu einer Heilung dieser Oxidfehlstellen und wieder stöchiometrischen Oxidation der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen führt. Somit ist ebenso wie auf den metallischen Cer-Filmen die Reaktivität der Sauerstoffdefekte auch durch die hohe Bildungsenthalpie der Ceroxide bedingt. Bei den reduzierten Ceroxiden, also den Sauerstofffehlstellen enthaltenden $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, ist der Energiegewinn, wie die Bildungsenthalpie pro Cer-Atom bei Ce_2O_3 von 910 kJ/mol oder CeO_2 von 975 kJ/mol zeigt, nicht so groß wie bei der Oxidation des metallischen Cers, was durch C-O-Bindungsbruch geschieht. Deshalb ist die Zersetzung von Acrolein hier auch zusätzlich zu eventuell vorhandenen geometrischen Effekten der Sauerstofffehlstellencluster unselektiver weil exothermer als auf der metallischen Cer-Oberfläche, wo eine ganze Reihe weiterer Zersetzungsprodukte des Acroleins beobachtet werden. CO kann aufgrund dieses geringen Energiegewinns bei der Heilung der Sauerstofffehlstellen nicht wie auf den metallischen Cer-Filmen zersetzt werden.

5.4.8 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Adsorption auf stöchiometrischen und modifizierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen

So kann insgesamt bei der Adsorption der verschiedenen Moleküle CO, Ethen, Benzol und Acrolein auf den Ceroxid-Oberflächen gezeigt werden, dass die stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen bei niedrigen Temperaturen unter 900 K komplett inert sind in Bezug auf alle adsorbierten Moleküle. Es tritt keine Zersetzung der Moleküle, sondern eine komplett intakte Desorption bei sehr niedrigen Temperaturen auf. Dies zeigt, dass die meisten Moleküle nur

physisorbiert sind und keine spezifische Wechselwirkung mit der Oberfläche stattfindet. Nur die Sauerstofffunktionalität des Acroleins zeigt eine spezifische Wechselwirkung mit der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. Acrolein adsorbiert η_1 -gebunden in einem Dreifachmuldenplatz auf der Oberfläche mit einer direkten Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalität zu den in der zweiten Oberflächenlage vorhandenen Ce^{4+} -Ionen. Acrolein zeigt die Adsorptionseigenschaften, die für Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen wohl typisch sind. Eine Hydroxylierung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen kann die Reaktivität auch nicht erhöhen. Es wird aber beobachtet, dass sich $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen bei höheren Temperaturen von 900 - 1000 K reduzieren lassen. Diese Reduktion findet durch Adsorption und Zersetzung des Acroleins zum Beispiel an den bei dieser Temperatur entstehenden Sauerstoffdefekten auf der Oberfläche statt. Diese Sauerstoffdefekte und die Reduzierbarkeit des Ceroxids bei erhöhten Temperaturen können die Reaktivität im katalytischen Prozess stark beeinflussen. Es kann aufgrund der Zersetzung und ungewünschter Reaktionswege an diesen Sauerstoffdefekten zu verminderter Selektivität der gewünschten Reaktion im katalytischen Prozess kommen. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass nach selektiver Herstellung von Sauerstoffdefekten auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche eine Kupplungsreaktion des Acroleins bei ca. 600 K zu Benzol stattfindet. Dies zeigt, dass die Reaktivität der Oberfläche durch Sauerstofffehlstellen in Bezug auf Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle stark erhöht werden kann.

Diese Sauerstoffdefekte zeigen ähnliche Eigenschaften wie die metallischen Cer-Filme, sind nur nicht ganz so reaktiv. CO zerfällt zum Beispiel nicht in Kohlenstoff und Sauerstoff, aber wie auch bei den metallischen Cer-Filmen findet nach Acroleinadsorption eine Kupplung bei 600 K zu Benzol statt. Ebenso werden sowohl für die metallischen Cer-Filme als auch für die Ceroxide verschiedene charakteristische Temperaturbereiche bei 600 K und ca. 900 - 1000 K beobachtet. Die erhöhte Reaktivität bei 600 K ist prinzipiell auf die hohe Bildungsenthalpie der Ceroxide zurückzuführen, die durch O-X- (X:H;C) Bindungsbruch bei 600 K entstehen. Zum anderen ist bei dieser Temperatur, wie im nächsten Kapitel gezeigt, auch eine erhöhte Mobilität des Sauerstoffs der Ceroxide maßgeblich an der Reaktivitätssteigerung und der Zersetzung beteiligt. Bei 1000 K hingegen spielt immer der entropische Effekt der Reduktion der Ceroxide unter Freisetzung von molekularem Sauerstoff eine bedeutende Rolle. So findet bei den metallischen Cer-Filmen hier bevorzugt die Reduktion der Oxide, durch Oxidation der zum Beispiel aus Acrolein entstandenen kohlenstoffhaltigen Fragmente und einer damit verbundenen rekombinanten Desorption von CO statt. Weiterhin findet eine rekombinante Desorption von Sauerstoff oder CO_2 auf den Ceroxiden statt, die zu einer Bildung von Sauerstoffdefekten führt.

Neben diesen Effekten der erhöhten Aktivität der Ceroxide in Bezug auf Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle bei erhöhten Temperaturen oder an Sauerstofffehlstellen spielen im katalytischen Prozess, wie in Kapitel 2.7 beschrieben, auch SMSI-Effekte eine enorme Rolle. Diese Effekte, die zu veränderten Reaktivitäten und veränderten Reaktionswegen auf den realen Katalysatoren führen, sind bis jetzt noch nicht untersucht worden, da in den vergangenen Kapiteln alle im katalytischen Kreislauf relevanten Systeme als Modelloberflächen ($\text{Pt}(111)$, Pt_xCe , Cer-Filme, $\text{CeO}_2(111)$) zunächst einzeln in Bezug auf die Adsorption der verschiedenen Moleküle untersucht worden sind. Durch die Wechselwirkung der einzelnen Komponenten, Edelmetall und Ceroxid, kann es zu weiteren

Effekten kommen, die die Reaktivität sowie die Adsorptions- und Wechselwirkungseigenschaften im katalytischen Prozess stark beeinflussen. Diese Effekte sind im nächsten, im abschließenden 5. Teil dieses Kapitels beschrieben. Hierzu wurden Untersuchungen mit Pd-Deponaten auf den CeO₂(111)-Oberflächen, sogenannten Modellkatalysatorsystemen, sowie mit inversen Modellkatalysatorsystemen, CeO₂-Inseln auf der Pt(111)-Oberfläche, in Bezug auf die Reaktivität und Zersetzung des Acroleins und Ethens durchgeführt.

5.5 Adsorption und Wechselwirkung mit Pd- bzw. Pt/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren

In diesem letzten Teil des 5. Kapitels werden die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an den Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren sowie im Vergleich dazu ebenso an den inversen Modellkatalysatoren, CeO₂(111)-Inseln auf der Pt(111)-Oberfläche, beschrieben und diskutiert. Die Herstellung und strukturelle Charakterisierung der Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren wurde bereits in Kapitel 4.4 beschrieben. Nach der Präparation sind auf den CeO₂(111)-Oberflächen wohldefinierte Pd-Cluster mit hauptsächlich (111)-Oberflächenfacetten neben kleinen Anteilen an (110)-Oberflächenfacetten vorhanden. An diesen Modellkatalysatoren wurde die Zersetzung von Acrolein ausführlich in Abhängigkeit der auf der CeO₂(111)-Oberfläche deponierten Pd-Menge untersucht sowie ebenso in groben Zügen die Zersetzung von Ethen. Zum Vergleich hierzu wurde ebenfalls die Adsorption und Zersetzung von Acrolein an den inversen Modellkatalysatoren untersucht. Zur Herstellung der inversen Modellkatalysatoren wurden die Pt_xCe-Legierungsphasen extensiv bei 900 K oxidiert, wie es in Kapitel 4.3.3 beschrieben ist. Nach dieser Oxidation werden nicht komplett geschlossene CeO₂(111)-Oberflächen, also CeO₂(111)-Inseln auf der Pt(111)-Oberfläche, erhalten. Die Zersetzung der organischen Moleküle auf den Pd-Clustern, wie generell für das Palladium, verläuft prinzipiell analog wie für die Pt(111)-Oberfläche, wie sie in Kapitel 5.1 für die unterschiedlichen Moleküle beschrieben ist, und soll deshalb hier nur noch einmal kurz zusammengefasst werden. Ebenso findet nach Adsorption der organischen Moleküle im Allgemeinen eine Zersetzung bei ähnlichen Temperaturen, wie es auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet wird, statt. Ethen sowie Acrolein, für welches die Untersuchungen an den Pd-haltigen Modellkatalysatoren durchgeführt wurden, adsorbiert auf der Oberfläche durch eine d-Band- π -Elektronen-Wechselwirkung. Für das Ethen ist eine Adsorption in di- σ Geometrie ebenfalls bevorzugt und es werden nur kleine Anteile einer π -gebundenen Spezies beobachtet. Auch das Acrolein adsorbiert in ähnlichen Adsorptionsgeometrien wie auf der Pt(111)-Oberfläche. Rechnungen von *LOFFREDA* aber zeigen, dass eine Wechselwirkung der Pd-Oberflächenatome mit der Sauerstofffunktionalität günstiger ist als auf der Pt(111)-Oberfläche, wo diese energetisch sehr instabil ist und nicht beobachtet wird. Generell wird aber analog der Pt(111)-Oberfläche die Zersetzung auch in denselben Temperaturbereichen wie auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet. Die Zersetzung wird ebenfalls durch eine Wechselwirkung des d-Bands mit einer C-H-Bindung eingeleitet. Ethen zersetzt sich ebenfalls unter partieller Ethen-Desorption zu Ethylidin, welches bei erhöhten Temperaturen zu kleineren CH-Fragmenten zersetzt wird. Auch Acrolein zersetzt sich bevorzugt nach Abstraktion des α -Wasserstoffatoms

zu Ethen und CO. Die Zersetzung kann in den TDS-Spektren anhand der H₂- und CO-Signale, die als *Fingerprint* für die Zersetzung dienen, beobachtet werden. Bei der Untersuchung der Zersetzung der Moleküle Ethen und Acrolein auf den Modellkatalysatoroberflächen sowie den inversen Modellkatalysatoroberflächen werden im Folgenden nur die CO-TDS-Spektren nach Adsorption von immer 1,3 L Acrolein oder der Sättigungsdosis von 3 L an Ethen auf den Modellkatalysatoren dargestellt, weil diese die im Vergleich zu den einzelnen reinen Oberflächen neuen Eigenschaften sehr gut verdeutlichen können. Zusätzlich zu den charakteristischen CO-Desorptionssignalen, die auf die Zersetzung oder die Adsorption von Kammerrestgas auf den einzelnen Oberflächen zurückzuführen sind, zeigen sich im TDS-Spektrum neue Signale, die auf den in Kapitel 2.7 beschriebenen SMSI-Effekt, die Wechselwirkung von Oxidunterlage und Edelmetalldeponat oder Oxidinsel und Edelmetallunterlage im Falle der inversen Modellkatalysatoren zurückzuführen ist. Dies zeigt, dass das Ceroxid in der Lage ist, die nach Zersetzung der Moleküle, welche an den Edelmetalloberflächen stattfindet, entstandenen Kohlenstoffreste mittels des oxidischen Sauerstoffs zu oxidieren. Durch CO-Desorption kann somit eine Verschmutzung des Katalysators durch diese, auf den Edelmetallen nun vorhandenen Kohlenstoffreste verhindert werden. Diese Temperatur, wo die CO-Desorption, also die Reaktion des von Sauerstoffatomen des Ceroxids mit den Kohlenstoffverunreinigungen der an den Edelmetallen zersetzten Moleküle stattfindet, wird bei ca. 600 K, also der für Ceroxide sehr charakteristischen Temperatur, beobachtet. Diese CO-Desorption ist weder vom zugrundeliegenden Edelmetall Pt oder Pd, noch vom adsorbierten Molekül, Ethen oder Acrolein, abhängig. Das jeweilige adsorbierte Molekül muss nur bis zu dieser Temperatur zersetzt sein und Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche erzeugt haben. Somit zeigt sich, da ähnliche Ergebnisse bei selbiger Temperatur von 600 K auch auf Rh/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren beobachtet wurden, dass diese Temperatur für Ceroxide sehr charakteristisch ist und eine sehr wichtige Bedeutung in Bezug auf die katalytischen Eigenschaften hat [00Kun1], [99Mul1], [97Stu1]. Modellkatalytische Studien an Edelmetall/CeO₂(111)-Katalysatoren sind nur sehr wenige bekannt. Bis jetzt sind nur Untersuchungen an solchen wohldefinierten Modellkatalysatoren in Bezug auf die Wechselwirkung von CO und H₂O gemacht worden. Andere katalytische Untersuchungen sind nur an polykristallinen, gemischten Edelmetall/Ceroxidkatalysatoren mit nur schlecht definierter Struktur durchgeführt worden. Die einzige in Bezug auf diese Arbeit wichtige Beobachtung an den wohlgeordneten CeO₂(111)-Modellkatalysatoren, und zwar an Rh/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren, wurden von MULLINS gemacht [00Kun1], [99Mul1], [97Stu1]. Dieser beobachtete, dass sich ein Teil des CO auf den auf den CeO₂(111)-Oberflächen deponierten Rh-Clustern zersetzt und Kohlenstoffverunreinigungen zurücklässt. Dieser Kohlenstoff reagiert auch bei 600 K unter CO-Desorption mit dem Sauerstoff der Ceroxide. Es wird also dasselbe Verhalten beobachtet, wie bei der Zersetzung der verschiedenen Moleküle an den in dieser Arbeit beschriebenen Modellkatalysator- und den inversen Modellkatalysatoroberflächen.

In Abbildung 5.5.1.1 sind die CO-TDS-Spektren nach Adsorption von Ethen beziehungsweise Acrolein auf den Modellkatalysatoren mit einer steigenden Menge an Pd-Deponaten sowie zum Vergleich an den inversen Modellkatalysatoren CeO₂/Pt(111) dargestellt.

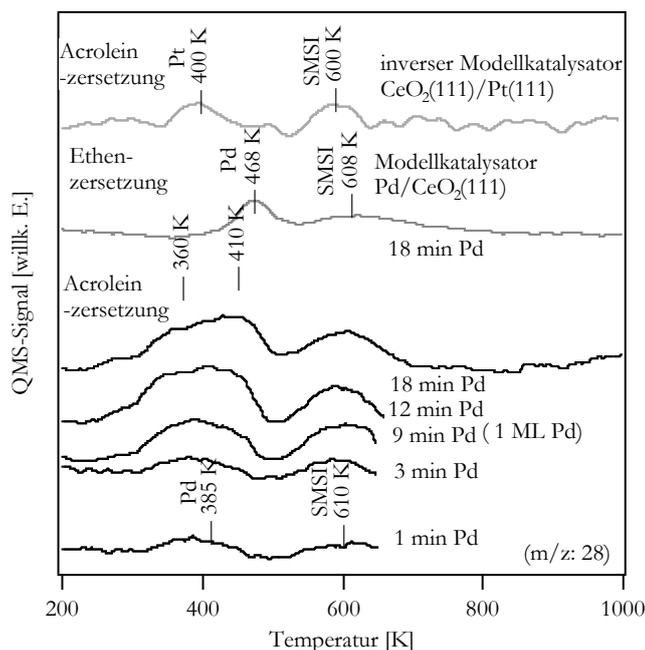


Abbildung 5.5.1.1: CO-TDS-Spektren als Fingerprint der Zersetzung der Moleküle Acrolein und Ethen auf den Modellkatalysatoren (Pd/CeO₂(111)) sowie den inversen Modellkatalysatoren (CeO₂(111)/Pt(111)).

Die CO *Fingerprint* TDS-Spektren der Zersetzung von Acrolein auf den Pd/CeO₂(111)-Oberflächen in Abhängigkeit der deponierten Pd-Menge sind in schwarz dargestellt. Es wurden immer 1,3 L an Acrolein auf den Modellkatalysatoroberflächen bei 90 K adsorbiert. Anhand der CO-Desorptionssignale ist zu erkennen, dass die Zersetzung des Acroleins auf den Pd-Deponaten stattfindet. Die CO-Desorptionssignale zwischen 300 K und 400 K sind typisch für eine desorptionslimitierte CO-Desorption von den Pd-Oberflächen. Analog, wie schon bei der Acroleinzersetzung auf der Pt(111)-Oberfläche beschrieben, findet eine Zersetzung des Acroleins auf der Pd-Oberfläche bevorzugt zu Ethenspezies, die als Ethylidinspezies auf den Pd-Clustern zurückbleiben sowie partiell als Ethen desorbieren, statt. Auf den verbleibenden CeO₂(111)-Flächen auf den Modellkatalysatoren hingegen findet, wie es für die reinen CeO₂(111)-Oberflächen beobachtet wurde, keine Zersetzung sondern eine intakte Desorption statt. Wie in Abbildung 5.5.1.1 zu sehen, steigt die Fläche des CO-Desorptionssignals zwischen 300 K und 400 K mit steigender Pd-Menge auf der Oberfläche an. Bei 9 Minuten Pd-Depositionszeit ist die Monolage an Pd erreicht, so dass das CO-TDS-Signal ab dieser Pd-Menge nicht mehr ansteigen kann, da die Oberfläche der Pd-Cluster auf der Oberfläche nicht mehr vergrößert wird. Für sehr kleine Pd-Mengen auf der Oberfläche von ca 0,1 ML nach 1 Minute Pd-Deposition ist nur ein sehr schwaches CO-Signal bei 385 K zu beobachten, dass auf eine desorptionslimitierte Desorption des CO von an den Pd-Clustern zersetztem Acrolein zurückzuführen ist. Für höhere Pd-Bedeckungen sind zwei Signale bei 360 K und 410 K zu beobachten, die von in verschiedenen Plätzen auf der Oberfläche adsorbiertem CO generiert werden. Zusätzlich zu den CO-Desorptionssignalen bei 300 - 400 K ist immer ein zusätzliches CO-Desorptionssignal bei 600 K zu beobachten. Dieses Signal wird nach der Acroleinzersetzung auf den reinen Edelmetalloberflächen nicht beobachtet und ist auf den

SMSI-Effekt, die Wechselwirkung der Oxidunterlage mit dem Pd, zurückzuführen. Dieses Signal ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil des Sauerstoffs der CeO₂(111)-Unterlage mit den durch Zersetzung des Acroleins auf den Pd-Clustern entstandenen Kohlenstoffatomen rekombinant zu CO reagiert. Es findet ein *spillover* Prozess statt, bei dem der Sauerstoff vom Oxid auf die Pd-Deponate diffundiert und dort mit den Kohlenstoffatomen zu CO reagiert, welches dann reaktionslimitiert desorbiert. Je größer die Grenzfläche zwischen Pd-Cluster und Oxidunterlage ist, desto mehr CO desorbiert, weil die Wechselwirkung des Sauerstoffs aus dem Oxid mit den Pd-Deponaten leichter möglich ist. Wie schon bei der Zersetzung des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche beschrieben, findet bei ca. 500 K eine weitere Zersetzung der auf der Oberfläche durch Zersetzung bei ca. 300 K entstandenen Alkylidin- und bevorzugten Ethylidinspezies statt. Es entstehen CH_x-Fragmente und Kohlenstoffatome. Die CH_x-Fragmente zersetzen sich weiter zu Kohlenstoff. Dieser Kohlenstoff, der die Pd-Clusteroberfläche belegt und verschmutzt und auch in der Katalyse zu einer verminderten Reaktivität und verschlechterten Selektivität dieser Pd-Deponate führt, kann nun durch den Sauerstoff der CeO₂(111)-Oberfläche entfernt werden. Somit kann die CeO₂(111)-Oberfläche die ursprüngliche Aktivität wieder herstellen. Dies geschieht bei 600 K, wie es für die Ceroxide aufgrund der bei dieser Temperatur ebenfalls erhöhten Sauerstoffmobilität typisch ist. Auch nach Adsorption von Sauerstoff auf den metallischen Cer-Filmen bei 90 K sind erst nach Erhitzen auf diese Temperatur geordnete Strukturen der Oxide im LEED zu sehen, wie in Kapitel 4.3.2 dargestellt. Auch der auf den CeO₂(111)-Oberflächen mit Sauerstoffdefekten und den hydroxylierten Oberflächen sowie den metallischen Cer-Oberflächen bei diesen Temperaturen bevorzugte O-X-Bindungsbruch (X: C, -H) hängt zusätzlich zur bevorzugten Oxid-Bildung aufgrund der hohen Bildungsenthalpie mit dieser Sauerstoffmobilität zusammen. Denn durch Umordnung zu geordneten Ceroxiden kann erst ein Teil der Energie aus der Gitterenergie der geordneten Ceroxide freierwerden. Dieses CO-Desorptionssignal bei 600 K ist also sehr typisch für die Ceroxide. Es wurden zusätzlich zur Zersetzung des Acroleins an diesen Pd/CeO₂(111)-Oberflächen auch zum Vergleich Untersuchungen der Zersetzung von Ethen an diesen Modellkatalysatoren sowie die Zersetzung von Acrolein an den inversen Modellkatalysatoren durchgeführt. Diese CO-*Fingerprint*-Desorptionsspektren sind ebenfalls in Abbildung 5.5.1.1 in grau dargestellt. Durch diesen Vergleich kann die Abhängigkeit des SMSI-Effekts von den verschiedenen Molekülen und den verschiedenen Edelmetallen näher erläutert werden. Ebenso nach Adsorption des Ethens auf den Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren tritt eine Zersetzung bei ca. 300 - 400 K auf den Pd-Clustern ein. Auf den CeO₂(111)-Flächen wird Ethen nicht zersetzt. In den CO-TDS-Spektren nach Adsorption von Ethen sind zwei CO-Desorptionssignale bei 468 K und 608 K zu beobachten. Das Signal bei 468 K ist auf eine CO-Desorption von den Pd-Deponaten von aus dem Restgas adsorbiertem CO zurückzuführen und hat nichts mit der Ethen-Zersetzung zu tun. Das Signal bei 608 K ist auf eine CO-Desorption durch den SMSI-Effekt von Kohlenstoffatomen, die bei diesen Temperaturen nach Zersetzung von Ethen auf den Pd-Deponaten vorhanden sind, mit den Sauerstoffatomen der CeO₂(111)-Oberfläche, analog der Acroleinzersetzung auf diesen Oberflächen, zurückzuführen. So kann man also für die Zersetzung der organischen Moleküle sagen, dass sich für unterschiedliche Moleküle (Ethen oder Acrolein) das CO-Desorptionssignal bei 600 K nicht ändert, was zeigt,

dass diese Temperatur nur durch die Ceroxide bedingt ist. Es muss bei dieser Temperatur das Molekül nur auf der Oberfläche zersetzt sein und es muss nur Kohlenstoff auf den Pd-Clustern vorhanden sein. Ebenso kann neben der Variation des organischen Moleküls auf den Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoroberflächen auch das Metall variiert werden und das Molekül, das zersetzt wird, beibehalten bleiben. Dies ist zum Beispiel für die Untersuchung der Zersetzung von Acrolein an den inversen CeO₂(111)-Inseln auf der Pt(111)-Oberfläche der Fall. So wird analog der Acroleinzersetzung auf den Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren auch ein CO-TDS-Signal bei 600 K nach Zersetzung des Acroleins auf den inversen Pt-haltigen Katalysatoren beobachtet, wie es in Abbildung 5.5.1.1 dargestellt ist. In diesem Spektrum werden zwei CO-Desorptionssignale bei 400 K und 600 K beobachtet. Das CO-Desorptionssignal bei 400 K ist auf die desorptionslimitierte CO-Desorption der Acroleinzersetzung von der Pt(111)-Oberfläche zurückzuführen. Das Signal bei 600 K ist ebenso wie auf den Pd-haltigen Modellkatalysatoren auf CO-Desorption, die durch den SMSI-Effekt entsteht, zurückzuführen und ist für die Ceroxide sehr charakteristisch. Nach Zersetzung des Acroleins sind bei 600 K nur noch CH-Fragmente und Kohlenstoffatome auf der Pt-Oberfläche vorhanden. Diese reagieren unter CO-Desorption mit den Sauerstoffatomen der CeO₂(111)-Inseln. Dies zeigt deutlich, dass diese Temperatur nicht nur nicht von den unterschiedlichen Molekülen, die an den Katalysatoren zersetzt werden, abhängt, sondern auch nicht von den Edelmetallen, die auf der Oberfläche anwesend sind. So ist es egal, ob es sich um Pt oder Pd handelt, es muss nur eine Zersetzung der Moleküle bei dieser Temperatur stattgefunden haben. Auch für Rh-Cluster auf CeO₂(111)-Oberflächen wird dasselbe CO-Desorptionssignal nach partieller Zersetzung von CO bei 600 K beobachtet. Somit zeigt dies deutlich, dass die Temperatur nur durch die erhöhte Sauerstoffmobilität der Ceroxide und deren leichte Reduzierbarkeit hervorgerufen wird. Dieses macht die ceroxidhaltigen Katalysatoren in der angewandten Katalyse so interessant, da sie Kohlenstoffverunreinigungen bei sehr viel niedrigeren Temperaturen, als es durch Oxidation mit Sauerstoff möglich wäre, entfernen können. Somit ist die Selektivität bei der gewünschten Reaktion aufgrund dieser Kohlenstoffverunreinigung nicht verändert und auch die Reaktivität kann beibehalten werden, da die Kohlenstoffverunreinigung durch die Ceroxide verhindert wird.

In Abbildung 5.5.1.2 sind die bei der Zersetzung der Moleküle Ethen und Acrolein auftretenden Prozesse schematisch dargestellt, die die Bedeutung der Ceroxide in der katalytischen Anwendungen verdeutlichen.

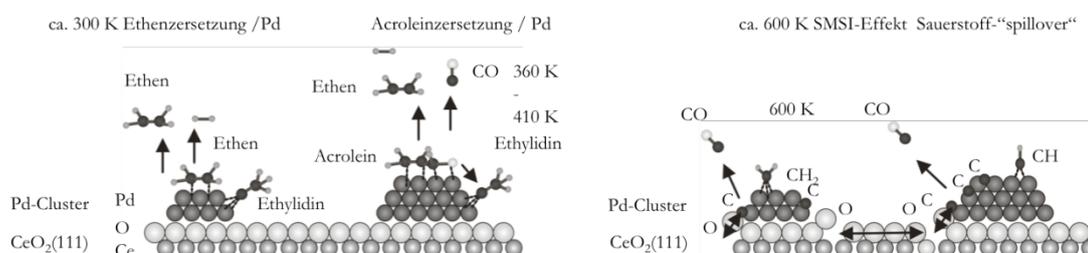


Abbildung 5.5.1.2: Schematisches Modell der bei der Zersetzung von Ethen und Acrolein auf den Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren ablaufenden Prozesse.

Die Zersetzung des Acroleins und des Ethens findet nur an den auf der CeO₂(111)-Oberfläche deponierten Pd-Clustern statt. Für die Zersetzung spielen die Ceroxide keine Rolle. Bei ca. 300 K findet die Zersetzung des Ethens, wie in der Abbildung dargestellt, zu Ethylidin unter partieller Ethen- und H₂-Desorption statt sowie die Zersetzung des Acroleins zu Ethylidin und CO unter Desorption von unter anderem Ethen und H₂ statt. Bis zu ca. 500 K, wie es ebenso für die Pt(111)-Oberflächen beobachtet wurde, sind dann Oberflächenalkylidin-, in diesem Fall Oberflächenethylidenspezies, auf den Pd-Clustern vorhanden. Nach Acroleinzersetzung ist ebenso CO auf den Pd-Clustern adsorbiert, welches, wie in den TDS-Spektren zu sehen, in verschiedenen Desorptionssignalen bei 360 K und 410 K desorbiert. Bei 600 K sind nach Zersetzung der Oberflächenethylidinspezies nur noch CH-Fragmente sowie Kohlenstoffatome auf den Pd-Clustern vorhanden. Dieser Kohlenstoff reagiert dann mit Sauerstoffatomen der CeO₂(111)-Unterlage zu CO, das in den Desorptionsspektren bei 600 K desorbiert. Die Desorptionstemperatur ist weder abhängig vom zersetzten Molekül, es muss nur zersetzt sein und Kohlenstoff auf den Pd Clustern vorliegen, noch von den Edelmetalldeponaten, es ist gleichgültig ob Pt oder Pd, wie in dieser Arbeit gezeigt oder auch Rh, wie von MULLINS gezeigt werden konnte. Dieser SMSI-Effekt ist charakteristisch für das Ceroxid und in der erhöhten Sauerstoffmobilität begründet, die bei 600 K zu einem *spillover* Prozess führt, einer Diffusion des Sauerstoffs von der CeO₂(111)-Oberfläche auf die mit Kohlenstoffatomen dekorierten Pd-Cluster, auf denen dann die Reaktion zu CO stattfindet. Je größer die Rand/ Kontaktlinie von Pd- und Oxidoberfläche ist, desto mehr CO Desorption wird beobachtet.

Dies zeigt, dass dieser SMSI-Effekt in der Katalyse sehr wichtig ist, um eine veränderte, im Normalfall durch diese Kohlenstoffverunreinigungen erniedrigte Reaktivität zu beheben. Somit trägt das CeO₂ durch die leichte Reduzierbarkeit und die hohe Sauerstoffmobilität dazu bei, die Effektivität des Katalysators zu steigern.

Den experimentellen Teil der Arbeit abschließend sollen noch die CO-TDS-Spektren der Zersetzung von Acrolein an den Modellkatalysatoren nach mehrmaliger Acroleinadsorption und Erhitzen auf 1000 K dargestellt werden. Hier können anhand der CO-TDS-Fingerprint-Signale die einzelnen auf den realen Edelmetall/ceroxidbasierten Katalysatoren beobachteten Effekte generell gezeigt werden. Nach der ersten Acroleinadsorption bei 90 K an den Modellkatalysatoren und nachfolgendem Erhitzen auf 650 K ist durch den SMSI-Effekt schon ein Teil des Sauerstoffs der CeO₂(111)-Oberflächen abreagiert. Diese reduzierten Ceroxide bilden nun bei höheren Temperaturen eine Pd-Ce-Legierungsphase, die sehr unreaktiv ist. Somit werden durch diese Legierungsbildung, die die Selektivität des Katalysators nicht nachteilig beeinflusst, weil die Pd_xCe-Legierungen sehr unreaktiv sind, die entstandenen, sehr reaktiven Ce³⁺-Ionen an den Sauerstoffdefekten, maskiert. Somit beeinflussen diese Ce³⁺-Ionen, die ebenfalls zur Zersetzung der Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Moleküle führt, die Selektivität nicht nachteilig. Ebenfalls diffundiert, wie bei Edelmetalldeponaten auf Oxiden typisch, auch das Pd unter den CeO₂(111)-Film, so dass bei erhöhten Temperaturen immer weniger reaktive Pd-Deponate auf der Oberfläche vorhanden sind. Neben den Oxidfilmen, den Edelmetallen alleine sowie dem SMSI-Effekt spielen auch die Legierungsbildung und die Entstehung von Sauerstoffdefekten und reduzierten Ceroxiden in den realen Katalysatoren eine wichtige Rolle und beeinflussen die Reaktivität und Selektivität essentiell. Nur durch eine

detaillierte Erforschung der einzelnen Oberflächen alleine, wie es in dieser Arbeit anhand von CO, Ethen, Benzol und Acrolein gemacht worden ist, können das Reaktionsverhalten und die ablaufenden Prozesse verstanden werden und im Idealfall in ein späteres, theoretisches Katalysatordesign einfließen.

In Abbildung 5.5.2.1 sind die CO-TDS-Spektren der Zersetzung von Acrolein an den Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren schematisch dargestellt.

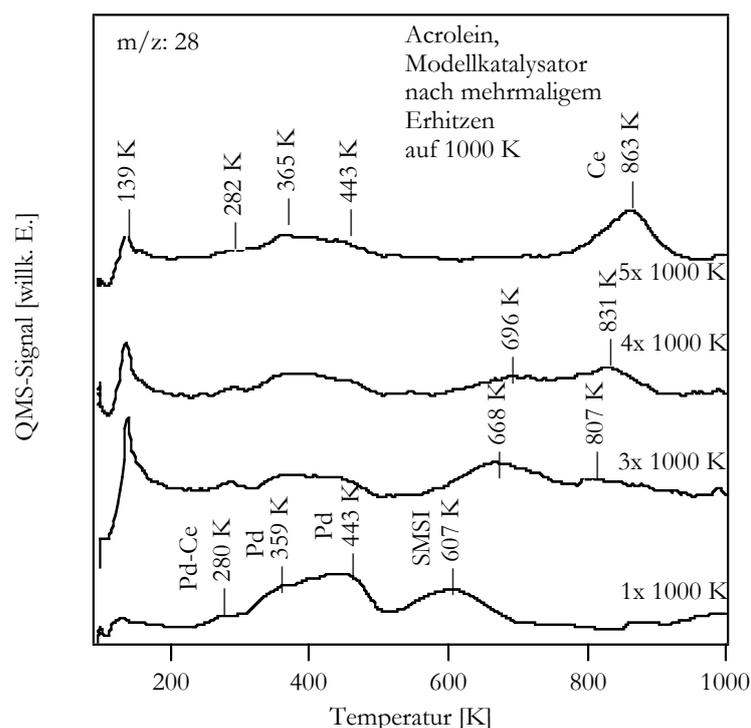


Abbildung 5.5.2.1: CO-TDS-Spektren als Fingerprint der Zersetzung von Acrolein auf den Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren nach mehrmaligem Erhitzen auf 1000 K.

Es wurde immer 1,3 L Acrolein auf die Modellkatalysatoroberflächen adsorbiert und dann in den TDS-Spektren auf 1000 K mit 2 K/s erhitzt. Nach Abkühlen auf 90 K wurde dieser Zyklus wiederholt. Nach 5 Zyklen wird das oberste in Abbildung 5.5.2.1 dargestellte TDS-Spektrum beobachtet. Beim untersten dargestellten Spektrum ist schon nach einmaligem Erhitzen nach Acroleinadsorption bei 90 K auf 650 K und nachfolgender Acroleinadsorption bei 90 K das TDS-Spektrum gemessen worden. Zusätzlich zu den bekannten, auf die CO-Desorption von den Pd-Clustern bei 359 K und 443 K zurückzuführenden Signalen, ist ebenfalls das bekannte, auf den SMSI-Effekt zurückzuführende Signal bei 607 K zu beobachten. Des Weiteren ist noch ein CO-Desorptionssignal bei 280 K, das mit der Anzahl der Erhitzungs- und Acroleinzersetzungszyklen größer wird, zu beobachten. Dieses CO-Desorptionssignal ist durch Vergleich mit den CO-Desorptionssignalen von den Pt_xCe-Legierungsphasen auf eine CO-Desorption von Pd_xCe-Legierungsphasen durch Kammerrestgasadsorption zurückzuführen. Nach erstmaliger Acroleinzersetzung haben sich durch die CO-Desorption, die Reaktion von Sauerstoff der CeO₂(111)-Oberfläche mit den Kohlenstoffverunreinigungen,

Sauerstofffehlstellen gebildet. Diese Ce³⁺-Ionen reagieren mit den Pd-Clustern zu Pd_xCe-Legierungsphasen, die sehr unreaktiv sind, analog zu den Pt_xCe-Legierungsphasen. Nach mehrmaligen Zyklen der Acroleinsetzung verschiebt das auf den SMSI-Effekt zurückzuführende CO-Desorptionssignal bei 607 K zu 696 K und nimmt deutlich ab, bis es im 5. Zyklus nicht mehr zu beobachten ist. Es kann also immer weniger Sauerstoff durch die Ceroxide zur Verfügung gestellt werden. Zusätzlich ist dies energetisch ungünstiger, was die Verschiebung zu höheren Temperaturen zeigt. Ebenso kann auch nicht mehr alles reduzierte Ceroxid zu Pd-Ce-Legierungsphasen reagieren, weshalb auf der Oberfläche dann freie, defektreiche Stellen beobachtet werden. Hierfür ist das wachsende CO-TDS-Signal bei 863 K charakteristisch. Dieses verschiebt sich von 807 K nach dem 3. Zyklus auf 863 K nach dem 5. Zyklus. Dieses Signal ist auf eine rekombinante Desorption von Kohlenstoff und Sauerstoff zurückzuführen, wie es typisch für Ce³⁺-Ionen oder metallisches Cer ist. Während dieser Zyklen wird das CO-TDS-Signal, das auf die reinen Pd-Agglomerate zurückzuführen ist, schwächer, was eine Diffusion des Palladiums unter das Oxid anzeigt. So zeigen sich nach diesen vielen Zyklen viele für die Edelmetall/Ceroxidkatalysatoren typischen Aspekte, die anhand der einzelnen, gut geordneten Oberflächen schon im vorausgegangenen 5. Teil beschrieben sind. In Ansätzen können diese Effekte gut verstanden werden. In Bezug auf diese an den sehr komplexen Systemen durchgeführten Messungen nach mehrmaliger Acroleinadsorption werden auch noch in weiteren Studien viele Detailfragen zu beantworten sein. Das in Abbildung 5.5.2.1 dargestellte TDS-Spektrum soll schematisch die Vielfalt der Edelmetall-Ceroxidkatalysatorsysteme verdeutlichen und eine Inspiration für weitere Forschungsvorhaben geben. Durch diese unterschiedlichen Prozesse und die weitere Erhöhung der Komplexität kann es erreicht werden, die einzelnen Reaktionprozesse in den edelmetallbasierten Katalysatoren detailliert zu verstehen. So wird es in Zukunft für ein weiterführendes Verständnis noch nötig sein, Experimente unter Realdruckbedingungen sowie mit noch erhöhter Komplexität wie zum Beispiel Pd_xCe-Legierungsclustern auf der CeO₂(111)-Oberfläche zu untersuchen.

Nachdem nun die Komplexität der System so stark gesteigert wurde, kann in dieser Arbeit ein detailliertes Verständnis der in Edelmetall-Ceroxid basierenden Katalysatoren ablaufenden Prozesse erreicht werden. Dies soll zusammenfassend im 6. Teil der Arbeit abschließend beschrieben werden.

C

Zusammenfassung

6.0 Zusammenfassung der Ergebnisse

Cerhaltige Materialien spielen in der Ökonomie eine bedeutende Rolle. Speziell in der Katalyse werden Ceroxide als hocheffiziente Additive in Katalysatoren eingesetzt. Die wichtigsten Eigenschaften, die ihre hohe katalytische Aktivität ausmachen, sind die leichte Sauerstofffehlstellenbildung und die hohe Sauerstoffmobilität. Beides liegt zum einen im leichten Wechsel der Oxidationsstufe (Ce^{3+} - Ce^{4+}) und zum anderen in der Struktur (CaF_2 -Struktur) begründet. Obwohl diese Ceroxide in der Katalyse schon extensiv angewendet werden, ist dennoch ein mikroskopisches Verständnis, der an diesen Katalysatoren ablaufenden Prozess nicht erreicht, dass zu einem systematischen und theoretischen Katalysatordesign führen kann. Mittels des *Surface Science Approach* kann die vorliegende Arbeit zu einem besseren Verständnis der in ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren ablaufenden Prozesse und der Eigenschaften dieser ceroxidbasierten Katalysatoren beitragen. Hierzu wurden zum einen die einfachen Oberflächen, die in ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren eine Rolle spielen, einzeln auf ihre Struktur und ihre Reaktivität bezüglich charakteristischer organischer Moleküle, die die verschiedenen in der Industrie auftretenden Stoffklassen repräsentieren, wie CO, Ethen Benzol und Acrolein, untersucht. Zum anderen wurden die Untersuchungen auch auf Modellkatalysatorsysteme, sowohl normale als auch inverse, ausgedehnt, um mit diesen Untersuchungen die Effekte, die bei realen Katalysatoren, im Allgemeinen Edelmetallclustern auf einer Oxidunterlage, auch durch Wechselwirkung der einzelnen Spezies untereinander, also auch durch *quantum-size* Effekte eine Rolle spielen, detailliert zu verstehen. Diese Untersuchungen wurden an der Pt(111)-Oberfläche, an geordneten Pt_xCe -Legierungsphasen, an metallischen Cer-Filmen, an Ceroxid-Filmen, speziell $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, die auf einem Pt(111)-Einkristall präpariert worden sind, durchgeführt. Zusätzlich wurden komplexere Systeme, die bei den ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren eine Rolle spielen, untersucht, so zum Beispiel hydroxylierte $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit Sauerstoffdefekten, Pd-Cluster auf $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, so genannte

Modellkatalysatoren sowie $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche, also inverse Modellkatalysatoren. Damit in Bezug auf die Adsorption und Reaktivität der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Moleküle eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung aufgestellt werden kann, sind diese präparierten Oberflächen erst einmal auf ihre strukturellen Eigenschaften hin systematisch untersucht worden, da über die meisten in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen erst sehr rudimentäre Forschungsergebnisse vorliegen, da die systematische Erforschung der Oberflächen von cerhaltigen Materialien erst in den letzten 10 Jahren eingesetzt hat.

So kann in dieser Arbeit gezeigt werden, dass metallisches Cer auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche aufgrund der stark verschiedenen Gitterkonstanten der beiden Metalle bei 300 K ohne Legierungsbildung polykristallin aufwächst. Erst ab einer Cer-Bedeckung von 2 Monolagen ist die Oberfläche komplett geschlossen und es sind keine freien $\text{Pt}(111)$ -Restflächen mehr anwesend. Das metallische Cer ist aufgrund seiner Affinität zu Sauerstoff sehr reaktiv, so dass sogar CO an diesen Filmen zersetzt wird.

Nach Erhitzen des auf der Oberfläche deponierten Cers bilden sich prinzipiell nur in Abhängigkeit der Cer-Menge ab einer Temperatur von ca. 800 K verschiedene, gut geordnete Legierungsphasen, die mittels LEED beobachtet werden können. Wie die Experimente gezeigt haben, haben alle diese verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen dieselbe Oberflächenterminierung, eine Pt-Terminierung. Aufgrund der Gitterkonstanten können alle Legierungsphasen den *LAVES*-Phasen Pt_3Ce , Pt_2Ce und PtCe zugeordnet werden. Die unterschiedliche Stöchiometrie ist bei diesen *LAVES*-Phasen nur durch unterschiedliche Stapelung von Cer- und Pt-Schichten bedingt und sagt nichts über die Oberflächenzusammensetzung aus. Es wird davon ausgegangen, dass alle beobachteten Pt_xCe -Legierungsphasen als terminierende Schicht ein Pt-Kagoménetz haben, ein $\text{Pt}(2 \times 2)$ -Fehlstellennetz. Die unterschiedlichen, im LEED beobachteten Strukturen sind nicht auf die unterschiedlichen *LAVES*-Phasen zurückzuführen, zu denen keine Informationen in dieser Arbeit gewonnen werden können, sondern nur auf einem Übergang von einer eher *Oberflächenlegierung*, bei der Cer nur in der ersten Lage direkt unter der Oberfläche positioniert ist, hin zu eher *volumenartigen* Legierungsphasen, bei denen Cer auch in tieferen Lagen unter der Oberfläche positioniert ist. Bei den Oberflächenlegierungen zeigt sich die (kommensurate) (2×2) -Struktur, weil bei dieser dünnen Schicht noch eine Adaption an die $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche möglich ist. Dies ist für dickere Legierungen nicht der Fall, weshalb eine $(1,98 \times 1,98)$ -Struktur beobachtet wird, die schon eher die Gitterkonstante der *LAVES*-Volumenphasen aufweist. Durch die zusätzlich mit steigender Legierungsdicke beobachtete Rotation der Pt-Kagoménetze um 30° kann eine Adaption an die $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche besser gelingen, weshalb diese energetisch günstig ist. Es kann zwar in dieser Arbeit nicht unterschieden werden, welche der verschiedenen *LAVES*-Volumenphasen den beobachteten Legierungsfilmern zugrundeliegen, aber für die Reaktivität ist dies auch nicht wichtig, da nur die ersten Oberflächenschichten hier eine Rolle spielen und die elektronische Struktur dieser Legierungsphasen sehr ähnlich ist. Alle verschiedenen beobachteten Legierungsstrukturen zeigen gegenüber den verwendeten Molekülen die gleiche Reaktivität und die gleichen Adsorptionseigenschaften und sind, wie gezeigt werden kann, sehr inert und stabil.

Zur Herstellung von geschlossenen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen, wie sie für die modellkatalytischen Studien vonnöten waren, sind verschiedene Möglichkeiten in dieser Arbeit untersucht worden: die reaktive Verdampfung von Cer in Sauerstoffatmosphäre, die Oxidation von metallischen Cer-Filmen auf der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche sowie die Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen.

Nach der reaktiven Verdampfung können zwar nach längerem Erhitzen in Sauerstoffatmosphäre stöchiometrische CeO_2 -Oberflächen erhalten werden, aber das Cer im Verdampfer wird hierbei oxidiert und ist nicht mehr für weitere Experimente in Bezug auf die Pt-Ce-Legierungsbildung zu gebrauchen. Deshalb wurde diese Methode nicht weiter verfolgt.

Bei der Oxidation der metallischen Cer-Filme setzt schon nach Sauerstoffadsorption bei 90 K eine Oxidation ein. Nach Erhitzen bilden sich ab ca. 600 K geordnete Oxide aus. Für Submonolagenbedeckungen zeigen sich im LEED gut geordnete Strukturen, eine (4×4) -Struktur bei 700 K sowie eine $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur bei höheren Temperaturen bis 1000 K. Für höhere Cer-Mengen oberhalb von einer Monolage wird nur noch eine nicht sehr gut geordnete Ringstruktur ($r: 1,34$) im LEED beobachtet. Wenn diese Filme gut geordnet sind, sind diese nicht komplett geschlossen, wenn diese aber oberhalb von einer Monolage Cer komplett geschlossen sind, sind diese nur schlecht geordnet und eignen sich deshalb nicht für modellkatalytische Studien. Ebenso ist nur für eine sehr niedrige Cer-Menge unter 0,1 ML eine stöchiometrische Oxidation der Ceroxide bei dieser Methode möglich.

Als beste Methode zur Herstellung von stöchiometrisch oxidierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen hat sich die Methode der Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen gezeigt. In Abhängigkeit der zur Herstellung der Legierungsphasen aufgedampften Cer-Menge und der Oxidationstemperatur bilden sich unterschiedliche Oxidphasen aus. Die Pt_xCe -Legierungen sind nur sehr schwierig zu oxidieren, weshalb auch eine Oxidation erst oberhalb von 600 K einsetzt. Die Strukturen der Oxidfilme können im Allgemeinen in zwei Temperaturbereiche und zwei Bedeckungsbereiche an Cer unterteilt werden. Bei Temperaturen von 700 K bildet sich für kleine Cer-Bedeckungen unterhalb von 2 Monolagen eine (4×4) -Struktur, oberhalb von zwei Monolagen eine diffuse $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur. Nach Oxidation bei 900 K und 1000 K werden für kleine Cer-Bedeckungen eine $(1,34 \times 1,34)$ -Struktur und für Cer-Bedeckungen über zwei Monolagen eine $(1,34 \times 1,34) + (1,34 \times 1,34)R30^\circ$ -Struktur beobachtet. Die um 30° gedrehte Struktur ist durch einen Templateffekt der unterliegenden Legierungsphase bedingt. Nur nach Oxidation bei 900 K kann eine vollständige Oxidation der Ceroxide zu CeO_2 erreicht werden. Bei 1000 K ist dies nicht möglich, da einerseits die stark energetisch begünstigte Legierungsbildung und andererseits die leichte Sauerstoffabgabe der Ceroxide an sich bei diesen Temperaturen dem entgegenwirken. Bei 700 K ist das aus kinetischen Gründen, wegen der geringeren Sauerstoffmobilität in den Ceroxiden bei der Legierungsoxidation nicht möglich. So sind zwar für hohe Cer-Bedeckungen die Ceroxid-Filme nach Oxidation der Legierungen bei 700 K vollständig geschlossen, wie es für die Modellceroxidoberflächen benötigt wird, aber nicht gut geordnet und nicht stöchiometrisch oxidiert. Für 900 K und 1000 K Oxidation sind die Oxidfilme selbst für hohe Cer-Bedeckungen aufgrund der stark abweichenden Gitterkonstanten (Pt-CeO_2) nicht geschlossen. Nach Oxidation der Pt_xCe -Legierungsphasen bei 900 K können stöchiometrische CeO_2 -Filme, die auch gut geordnet sind, erhalten werden.

Diese entsprechen den Anforderungen an Modell-CeO₂(111)-Oberflächen nur nicht, weil diese nicht komplett geschlossen sind.

Basierend auf dieser Präparationsmethode wird dann in dieser Arbeit eine Methode zur Herstellung von geschlossenen CeO₂(111)-Oberflächen eingeführt. Nach extensiver Oxidation der Pt_xCe-Legierungen bei 900 K wird ein zweites Mal Cer bei 300 K auf der Oberfläche deponiert und bei 900 K oxidiert. Dies kann noch ein weiteres Mal wiederholt werden. Auf diese Weise werden stöchiometrisch oxidierte, gut strukturierte ((1,34x1,34) oder (1,34x1,34)R30°-Struktur) und komplett geschlossene CeO₂(111)-Oberflächen erhalten. Diese sind dann für die weiteren Untersuchungen benutzt worden.

Ebenso sind an diesen CeO₂(111)-Oberflächen Modifizierungen untersucht worden, die in der Katalyse ebenso eine Bedeutung haben können. Durch Elektronenbeschuss kann eine partielle Hydroxylierung der CeO₂(111)-Oberflächen erreicht werden. Der Beschuss mittels Argon-Ionen führt nur zu sehr tiefen Löchern in der Oberfläche, die nicht sehr gut definiert sind und sich deshalb für Untersuchungen zur Struktur-Reaktivitätsbeziehung nicht eignen. Durch Erhitzen auf 1000 K können auf den CeO₂(111)-Oberflächen selektiv Sauerstoffdefekte erzeugt werden. Diese Sauerstoffdefekte ordnen sich zu Clustern auf der Oberfläche an und können die Reaktivität der CeO₂(111)-Oberfläche beträchtlich erhöhen.

Basierend auf diesen CeO₂(111)-Oberflächen sind ebenso Modellkatalysatorsysteme hergestellt worden. Hierzu wurde Pd bei 300 K auf die CeO₂(111)-Oberflächen verdampft. Nach Anwendung einer Stabilisierungsprozedur sind auf der Oberfläche Pd-Cluster mit wohldefinierter Struktur vorhanden. Der Großteil dieser Cluster zeigt (111)-Oberflächenfacetten, wobei aber auch ein kleiner Teil an (110)-Facetten auf diesen Clustern beobachtet wird. Weil diese Cluster sehr gut definiert sind, ist es ebenso möglich, bei den modellkatalytischen Studien an diesen Modellkatalysatoren eine Struktur-Reaktivitätsbeziehung aufzustellen.

Nachdem diese verschiedenen, in Bezug auf die Untersuchung von ceroxidbasierten Edelmetall Katalysatoren wichtigen Oberflächen charakterisiert und ihre Präparation beschrieben worden ist, sind dann an diesen verschiedenen Oberflächen Untersuchungen zur Adsorption und zum Wechselwirkungsverhalten von CO, Ethen, Benzol und Acrolein durchgeführt worden. Hierdurch kann dann ein eingehendes Verständnis der Reaktivität dieser verschiedenen Oberflächen in Bezug auf die an ihnen ablaufenden katalytischen Prozesse gewonnen werden.

Die Reaktivität der Pt(111)-Oberfläche ist maßgeblich durch das d-Band bestimmt. Durch die erhöhte d-DOS an der Fermikante kann eine Zersetzung der untersuchten organischen Moleküle stattfinden. Eine Wechselwirkung mit einer Sauerstofffunktionalität mit der Pt-Oberfläche ist nicht bevorzugt. CO desorbiert komplett intakt und es findet keine Zersetzung statt. Im Falle des Ethens, Benzols und Acroleins findet eine Adsorption über eine d-Band-Wechselwirkung mit den π -Elektronen der Doppelbindungen statt. Bei der Adsorption wird durch diese Wechselwirkung die Konformation im Vergleich zur jeweiligen Gasphasenspezies stark verändert. Benzol zum Beispiel wird unter partieller Aufhebung der Aromatizität leicht geknickt adsorbiert. Ethen adsorbiert hauptsächlich in di- σ -Konformation und nur in sehr

geringem Maße als π -gebundenes Ethen. Ebenso adsorbiert Acrolein bevorzugt in η_2 -cis und -trans Konformation neben kleinen Mengen an η_3 -cis und η_4 -trans gebundener Acroleinspezies. Bei 300 K findet immer eine Zersetzung durch Wechselwirkung des d-Bandes mit einer C-H-Bindung statt, die einen C-H-Bindungsbruch einleitet. Es entstehen immer Oberflächenalkylidinspezies auf der Oberfläche unter partieller Desorption von Nebenprodukten. Diese Alkylidinspezies zerfallen bei ca. 500 K zu CH_x - und Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche.

Auf den verschiedenen Pt_xCe -Legierungsphasen tritt keine Zersetzung der untersuchten Moleküle auf. CO, Ethen, Benzol und Acrolein desorbieren komplett intakt von den Oberflächen. Da die d-Band-Molekülwechselwirkung nur sehr schwach ausgeprägt ist, wird keine Wechselwirkung mit einer C-H-Bindung, die zu einer Zersetzung einleitenden C-H-Bindungsbruch führen kann, beobachtet. Alle Pt_xCe -Oberflächen zeigen aufgrund der Pt-Terminierung dieselben Eigenschaften. Nur die $(2 \times 2)\text{Pt}_x\text{Ce}$ -Legierungsphase zeigt manchmal aufgrund von Defekten und einzelnen noch auf der Oberfläche vorhandenen Cer-Atomen eine verschiedene Reaktivität. Ebenso wie auf der Pt(111)-Oberfläche wird die Wechselwirkung mit den verschiedenen Molekülen durch das d-Band bestimmt. Durch Hybridisierung des Cers mit dem Pt-d-Band ist aber das d-Band-Zentrum nun zu tieferen Energien weg von der Fermikante verschoben. Deshalb ist die Wechselwirkung der Legierungen mit dem Molekül geschwächt aber trotzdem platinartig. Im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche sind die Desorptionstemperaturen zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Anhand der verschiedenen untersuchten Moleküle CO, Ethen, Benzol und Acrolein kann detailliert die unterschiedlich starke Molekül-Substratwechselwirkung beschrieben werden. Im Gegensatz zur Pt(111)-Oberfläche adsorbiert CO auf der Pt_xCe -Oberfläche nur in Top-Positionen, eine stärkere Molekül-Substratwechselwirkung durch Adsorption in Brückenplätzen ist nicht bevorzugt. Aufgrund der schwachen Molekül-Substratwechselwirkung tritt auf den Pt_xCe -Legierungsphasen keine Änderung der Konformation des Benzols bei Adsorption im Vergleich zur Gasphasenspezies auf. Anders als auf der Pt(111)-Oberfläche ist es durch die d-Band- π -Elektronensystem-Wechselwirkung nicht möglich, die Aromatizität des Benzols aufzuheben. Deshalb treten auch bei der Benzoladsorption im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche die größten Unterschiede auf. Diese Unterschiede werden in der Reihenfolge Benzol, Ethen, Acrolein aufgrund der Reaktivität der Doppelbindungen immer weniger, so dass Acrolein völlig Platinanalog auf den Oberflächen adsorbiert. Bei Ethen-Adsorption werden auf der Oberfläche neben der Pt-analogen di- σ -Konformation, bei der Ethen leicht verzerrt adsorbiert, ebenso signifikante Mengen an in π -Konformation adsorbierten Spezies beobachtet. Diese ist in größeren Mengen aufgrund der schwächeren Substrat-Molekülwechselwirkung vorhanden. Für das Acrolein werden wie auf der Pt(111)-Oberfläche hauptsächlich die η_2 -cis und -trans Konformation beobachtet, während nur kleine Mengen einer η_3 -cis Konformation auftreten. Aufgrund von geometrischen Effekten wird keine η_4 -trans Acroleinkonformation auf den Legierungsoberflächen, wie sie auf der Pt(111)-Oberfläche beobachtet wird, beobachtet. Dass trotz der schwachen d-Band-Molekülwechselwirkung auf den Pt_xCe -Legierungsoberfläche ebenso dieselben Adsorptionsmoden für Acrolein beobachtet werden, ist in der Reaktivität der Doppelbindung durch die Konjugation mit der Aldehydfunktion bedingt.

Im Gegensatz zu den Pt(111)-Oberflächen und den Pt_xCe-Legierungsphasen, bei denen die Reaktivität der Oberflächen maßgeblich durch das d-Band bestimmt wird, wird die Reaktivität der metallischen Cer-Oberflächen und auch der Sauerstoffdefekte auf den CeO₂(111)-Oberflächen durch die starke Bildungsenthalpie der Ceroxide sowie die erhöhte Mobilität der Sauerstoffatome bei 600 K bedingt. In Bezug auf Ethen und Benzol, also Moleküle ohne Sauerstofffunktionalitäten, sind die metallischen Cer-Oberflächen aufgrund ihrer elektronischen Struktur unreaktiv. Für diese Moleküle tritt nur eine unverzerrte Physisorption und intakte Desorption bei sehr niedrigen Temperaturen auf. Die Wechselwirkung findet nur über induzierte Dipole, van-der-Waals-Wechselwirkungen, statt. Die elektronische Struktur der metallischen Cer-Filme ist nur durch ein sehr breites delokalisiertes sp-Band an der Fermikante bestimmt. Durch die Lanthanidenkontraktion ist das d-Band sehr dicht am Atomkern lokalisiert und sehr weit weg von der Fermikante. Metallische Cer-Filme zeigen deshalb s-Metall-analoge Reaktivität. Weil aber die Sauerstoffaffinität sehr hoch ist, findet schon bei 90 K eine Zersetzung von CO unter C-O-Bindungsbruch statt, der zur Oxidation der Cer-Filme führt. Auch Acrolein wird, anders als auf der Pt(111)-Oberfläche, wo bevorzugt ein C₁-C₂-Bindungsbruch stattfindet, unter C₁-O-Bindungsbruch zu propenartigen Spezies zersetzt. In Abhängigkeit der Acroleinbedeckung sind verschiedene Reaktionswege aufgrund verschiedener auf der Oberfläche adsorbierter Konformationen bevorzugt. Aus der η₂-C-O-gebundenen Konformation entstehen bei kleinen Bedeckungen Oberflächenpropylidinspezies, aus der η₁-Ce-O-Konformation in Abhängigkeit der Bedeckung Propen-, oder durch Kupplung Benzol- und Hexadienspezies. Diese Kupplung wird ebenso auf den CeO₂(111)-Oberflächen mit den Sauerstoffdefekten beobachtet. Da auch hier die Reaktivität nur durch Heilung der Sauerstoffdefekte, durch O-Abstraktion, bedingt ist.

Die stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberflächen sind bei Adsorption der Moleküle bei 90 K komplett inert und es findet nur eine Physisorption statt. Es tritt ebenso keine Zersetzung der Moleküle auf. CO, Ethen und Benzol adsorbieren unspezifisch in unverzerrter Konformation. Im Falle des Acroleins, wie es für Sauerstofffunktionalitäten enthaltende Moleküle charakteristisch ist, findet eine spezifische Wechselwirkung, eine Adsorption in Dreifachmuldenplätzen auf der CeO₂(111)-Oberfläche, statt. Nur dadurch ist eine Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalität mit dem Ce⁴⁺ in der zweiten Lage möglich. Deshalb wird eine η₁-Ce-O-Konformation des Acroleins beobachtet. Bei höheren Temperaturen ist es möglich, die CeO₂(111)-Oberfläche mit den Sauerstofffunktionalitäten enthaltenen Molekülen wie Acrolein zu reduzieren. Dies ist mit CO und Ethen nicht möglich. Die Reduktion verläuft über die Zersetzung des Acroleins an den Sauerstoffdefekten und ist deshalb erst bei 900 - 1000 K zu beobachten.

Hydroxylierte CeO₂(111)-Oberflächen zeigen keine im Vergleich zu den CeO₂(111)-Oberflächen erhöhte Reaktivität. Die Wechselwirkung mit Acrolein ist sogar noch leicht schwächer. Dies zeigt, dass auch in Bezug auf die katalytischen Eigenschaften die Oberflächenhydroxylierung keinen Einfluss auf die Selektivität hat.

CeO₂(111)-Oberflächen, die Sauerstoffstellen enthalten, zeigen in Bezug auf das Acrolein eine stark erhöhte Reaktivität. Es tritt eine Zersetzung des Acroleins an diesen

Sauerstoffdefekten auf. Die Sauerstofffunktionalität adsorbiert in dieser Fehlstelle und heilt diese Fehlstelle unter C-O-Bindungsbruch und Kupplung zu Benzol bei 600 K aus. In der Katalyse können also diese Sauerstoffdefekte in den Ceroxiden die Reaktivität und Selektivität stark beeinflussen. Die Reaktivität von den Ce^{3+} -Ionen in den Sauerstoffdefekten und den metallischen Cer-Oberflächen ist sehr ähnlich, da diese nur durch die Bildungsenthalpie der Ceroxide bestimmt wird. Es wird nur bei der Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} durch Heilung der Oxide bei C-O-Bindungsbruch nicht so viel Energie gewonnen wie bei der Oxidation von Ce^0 zu Ce^{4+} . Deshalb ist die Selektivität der Zersetzung an den Fehlstellen besser. Es wird nur das Kupplungsprodukt beobachtet. Ebenso findet keine Zersetzung des CO statt.

Zusätzlich zur Untersuchung der Reaktivität und der Wechselwirkung der verschiedenen Moleküle auf den einzelnen Oberflächen haben die Untersuchungen der Reaktivität und der Wechselwirkung von Acrolein und Ethen mit den Modellkatalysatoren, Pd-Clustern auf den $CeO_2(111)$ -Oberflächen sowie den inversen Modellkatalysatoren, $CeO_2(111)$ -Inseln auf der Pt(111)-Oberfläche, gezeigt, dass die in Bezug auf die Katalyse sehr wichtigen Eigenschaften erst durch einen SMSI-Effekt bedingt werden. Nach Zersetzung des Ethens und Acroleins auf den Edelmetallen werden letztere durch nach der Zersetzung zurückbleibenden Kohlenstoff verunreinigt, so dass in der Katalyse deren Reaktivität und Selektivität stark beeinflusst wird. Die Ceroxid-Unterlage aber kann aufgrund der erhöhten Sauerstoffmobilität bei 600 K und der leichten Reduzierbarkeit der Ceroxide diese Kohlenstoffverunreinigung verhindern. Bei 600 K findet ein Sauerstoff *Spillover*, eine Diffusion des Sauerstoffs vom Oxid auf die Edelmetalle statt, die unter CO-Desorption zur Entfernung dieser Kohlenstoffverunreinigungen führt. Hierdurch bleiben aber auf der $CeO_2(111)$ -Oberfläche Sauerstoffdefekte zurück, die die Reaktivität im katalytischen Prozess stark beeinflussen können. Es kann aber, wenn das Verhältnis von Edelmetall und Oxid richtig gewählt ist, verhindert werden, dass eine Zersetzung der Sauerstofffunktionalitäten enthaltenden Moleküle an diesen Defekten geschieht, welches die Selektivität beeinflusst. Es findet eine Legierungsbildung zwischen den Ce^{3+} -Ionen und dem Edelmetall statt. Diese Legierungen sind sehr unreaktiv und es findet keine Zersetzung der Moleküle statt, so dass die Selektivität im katalytischen Prozess nicht nachteilig beeinflusst wird.

Es hat sich in dieser Arbeit gezeigt, dass für die Ceroxide und auch das metallische Cer zwei Temperaturbereiche von essentieller Bedeutung sind. Dies ist zum einen die Temperatur von ca. 600 K und zum anderen die Temperatur von ca. 1000 K.

Bei 600 K tritt bevorzugt ein C-O-Bindungsbruch nach Adsorption der Moleküle auf. Dies ist in der hohen Bildungsenthalpie der Ceroxide bedingt. Ebenso ist bei dieser Temperatur die Sauerstoffmobilität stark erhöht, so dass die SMSI-Effekte bei dieser Temperatur wirksam werden. Es konnte gezeigt werden, dass dieser SMSI-Effekt bei 600 K nur vom Ceroxid abhängt und nicht vom Edelmetall oder dem adsorbierten organischen Molekül. Ebenso findet auch erst bei 600 K eine Ordnung der Oxide nach Adsorption von Sauerstoff auf den

metallischen Cer-Filmen bei 90 K statt. Dies zeigt, dass die Temperatur von 600 K mit der Bindungsenthalpie und der hohen Sauerstoffmobilität bei dieser Temperatur zu tun hat. Der Temperaturbereich von 1000 K ist ebenfalls charakteristisch, da hier auf den Ceroxid-Filmen die Defektbildung eintritt. Ebenso wird auf den metallischen Cer-Filmen die rekombinante Desorption von CO und die Zersetzung der Oberflächenalkylidenspezies beobachtet. Dieser Temperaturbereich ist eben für diese aus entropischen Gründen stattfindende Reduktion, also die rekombinante Desorption von Sauerstoff, typisch. Durch diese ist auch die CO-Desorption auf den metallischen Cer-Filmen bedingt wie auch die CO₂-Desorption mit Kohlenstoffverunreinigungen auf den CeO₂(111)-Oberflächen. Nach Erhitzen auf diese Temperatur sind die Ceroxide aufgrund der Fehlstellenbildung sehr reaktiv.

6.1 Übertragung der Ergebnisse auf reale Katalysatoren

Durch diese Untersuchungen kann die Wichtigkeit der Ceroxide im Bezug auf die Katalyse sehr gut verstanden werden. Eine schematische Übertragung der in dieser Arbeit ablaufenden elementaren Prozesse auf den Katalysezyklus im Realen ist in Abbildung 6.1.1 dargestellt.

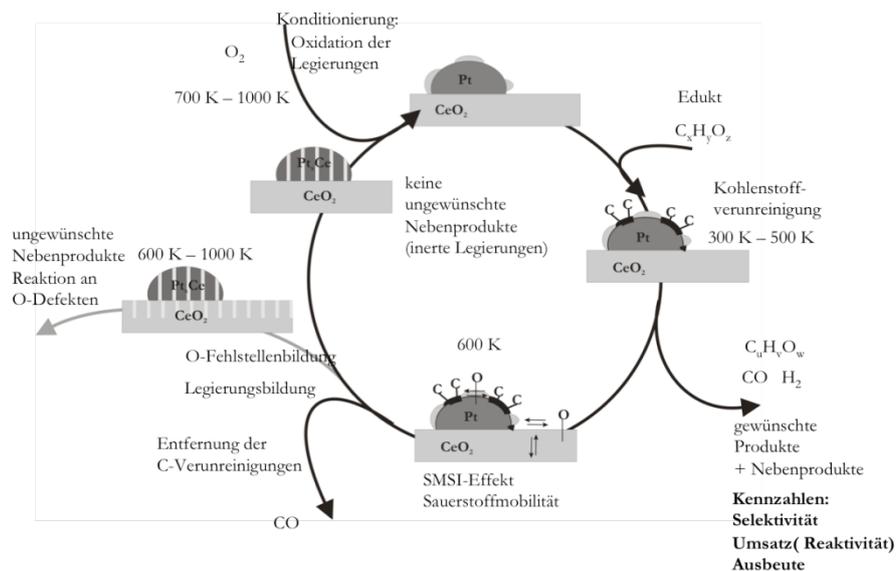


Abbildung 6.1.1: Schematischer Katalysezyklus von ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren.

Als Edelmetalkomponente ist hier nur Platin dargestellt, da die meisten Untersuchungen in dieser Arbeit an Pt-basierten Systemen durchgeführt wurden (Legierungsbildung, Zersetzung der Moleküle, Oxidation der Legierungen). Nur bei Untersuchung der Modellkatalysatoren wurden Pd-Clustern benutzt, da sich mit dem zur Verfügung stehenden Verdampfer nur Pd auf die Oberfläche aufbringen ließ. Pt und Pd haben aber sehr ähnliche Eigenschaften und generell treten bei beiden Metallkomponenten die selben Prozesse auf.

Es wird im Allgemeinen in der Katalyse von einem billig eingekauften Edukt ausgegangen, das dann durch eine Reaktion an diesem Katalysator zu einem Produkt umgewandelt wird, das einen hohen Verkaufspreis und damit Gewinn für den Produzenten erzielt. Kennzahlen dieser Reaktion vom Edukt zum Produkt sind Selektivität, Umsatz und Ausbeute. Es ist wichtig, dass die Reaktion möglichst selektiv mit hohem Umsatz und großer Ausbeute zum gewünschten Produkt reagiert. Diese Reaktion vom Edukt in Abbildung 6.1.1 allgemein als $C_xH_yO_z$ dargestellt, findet im Temperaturbereich zwischen 300 K und 500 K an den Edelmetallclustern auf der Ceroxid-Oberfläche statt. Dies ist hier für Platin-Deponate auf der $CeO_2(111)$ -Oberfläche dargestellt. Die CeO_2 -Oberfläche spielt hier erst einmal keine aktive Rolle, wenn sie keine Defekte enthält. Die Selektivität und Reaktion wird durch das Platin bestimmt. Auf diesen Pt-Clustern findet die Reaktion zum gewünschten Produkt statt. Bei dieser Reaktion wird die Oberfläche aber durch partielle Zersetzung der organischen Moleküle mit Kohlenstoff belegt und verunreinigt. Diese Verunreinigung führt zu einer veränderten Reaktivität und einer veränderten Selektivität. Die Ausbeute und der Umsatz wird im Allgemeinen durch diese Verschmutzung erniedrigt, weil der Katalysator unreaktiver wird. Diese Erniedrigung der Reaktivität kann nun durch die Ceroxid-Unterlage durch den SMSI-Effekt, wie in Abbildung 6.1.1 dargestellt, verhindert werden. Es kann der Sauerstoff des Ceroxids durch einen *Spillover* Prozess, also durch Diffusion von Sauerstoff auf die Pt-Cluster, mit den Kohlenstoffverunreinigungen reagieren und diese entfernen. Somit ist die ursprüngliche reine Pt-Oberfläche wieder hergestellt und sowohl die ursprüngliche Selektivität der Reaktion als auch der ursprüngliche Umsatz kann wieder erreicht werden. Dies geschieht bei ca. 600 K. Durch diesen SMSI-Effekt und die CO-Desorption entstehen auf den Oxidoberflächen aber nun Sauerstoffdefekte, die ebenso zu ungewünschten Nebenprodukten und somit einer veränderten Reaktivität und Selektivität führen können. Diese Defekte können aber, wie in dieser Arbeit (bei den geordneten Pt_xCe -Legierungen) gezeigt, durch eine Legierungsbildung mit den Pt-Clustern maskiert werden. Wenn die Menge von Platin-Clustern und Ceroxid-Defekten im richtigen Verhältnis steht, können bei 600 - 1000 K alle Ce^{3+} -Ionen beziehungsweise Sauerstoffdefekte durch eine Legierungsbildung zu Pt_xCe -Legierungsphasen wieder entfernt werden, so dass diese dann die Reaktivität nicht negativ beeinflussen, weil keine ungewünschten Nebenprodukte an diesen Sauerstoffdefekten entstehen können. Die Pt_xCe -Legierungen aber sind komplett inert und es tritt keine Reaktion und Zersetzung der organischen Moleküle an diesen ein. Somit wird die Selektivität durch diese Legierungsbildung nicht negativ beeinflusst. Nur der Umsatz wird eventuell erniedrigt, da nun ein Teil des Platins aufgrund der Legierungsbildung unreaktiv ist. Bei 700 - 1000 K, wie in dieser Arbeit gezeigt, ist es aber nun möglich, die Pt_xCe -Legierungsphasen wieder zu oxidieren. Hierdurch werden wieder freie, reine und reaktive Pt-Oberflächen erhalten sowie Ceroxide, die nun die Pt-Cluster dekorieren. Hier ist es nun aber auch sehr wichtig, dass diese Ceroxide die Pt-Oberfläche nicht komplett bedecken. Dies ist aber,

wie ebenfalls in dieser Arbeit gezeigt, bei 900 K und 1000 K Oxidation nicht der Fall, da thermodynamisch bedingt offene Ceroxid-Filme entstehen, wo noch freie Pt-Flächen auf den Oberflächen vorhanden sind, da die Gitterkonstanten von Pt und CeO_2 zu stark voneinander abweichen. Auf diesen so konditionierten Pt/ CeO_2 -Katalysatoren kann nun wieder die Reaktion der Edukte zu den gewünschten Produkten stattfinden. Dies zeigt, dass die Wechselwirkung von Ceroxiden mit den Edelmetallen zu einer Erhöhung der Selektivität, des Umsatzes und der Ausbeute führen kann. Die Ceroxide verhindern eine erniedrigte Reaktivität und eine Verschmutzung mit Kohlenstoff. Ebenso verhindern die Edelmetalle eine Entstehung von ungewünschten Nebenprodukten durch Entstehung von Sauerstoffdefekten auf den Ceroxiden, da eine Legierungsbildung stattfindet. Diese Legierungsbildung ist ebenso für die hohe Selektivität der Reaktion wichtig, da diese Legierungen komplett inert sind.

So liefert diese Arbeit ein detailliertes Verständnis der im katalytischen Zyklus von Edelmetall/ceroxidbasierten Katalysatoren auftretenden Prozesse. Trotzdem sind nicht alle Fragen beantwortet und eine weitergehende Erforschung kann weitere wichtige Erkenntnisse liefern. Ein auf diesen Messungen basierender Ausblick auf noch durchzuführende Experimente ist im folgenden Abschnitt 6.2 gegeben.

6.2 Ausblick

In Bezug auf die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind generell drei unterschiedliche Ansätze von Messungen sinnvoll, um eine weitere Vertiefung des Verständnisses der ceroxidbasierten-Modellkatalysatorsysteme zu gewinnen.

1. Von den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sowie von den Ceroxid-Oberflächen, die durch die verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Methoden hergestellt wurden, sind bis jetzt keine Realraumabbildungen gemacht worden.

Zum einen ist es zwingend erforderlich, in Zukunft STM-Untersuchungen an den Ceroxid-Oberflächen, speziell an den geschlossenen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen zu machen, da diese zwar geschlossen sind, aber deren Glattheit nur anhand der Reflektivität vorausgesagt wurde. Des Weiteren wäre eine zusätzliche Aufklärung des Oxidationszustands des Cers in den Pt_xCe -Legierungsphasen sowie in den Ceroxiden mittels XPS am Synchrotron oder einer

vergleichbaren Methode wünschenswert, um noch genauere Informationen über die Struktur dieser verschiedenen Oberflächen erhalten zu können.

Neben STM- oder Synchrotron-XPS-Untersuchungen wären auch LEEM-, XPEEM-Untersuchungen am Synchrotron (Beamline Nanospectroscopy, ELETTRA, Trieste) wünschenswert, denn diese Methode erlaubt eine gleichzeitige, chemisch sensitive Abbildung der Oberfläche im Realraum nach Oxidationszuständen des Cer getrennt für die Oxide und Legierungen und für verschiedene Oberflächenschichten.

2. An den Pd/Clustern auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche sind in dieser Arbeit die ersten Untersuchungen nur mittels TDS-Messungen durchgeführt worden. Auch hier wäre eine Untersuchung dieser Modellkatalysatoren, auch in Bezug auf andere Moleküle, sehr wichtig. STM-Experimente könnten über die Morphologie der Pd-Cluster Informationen geben. Auch Molekularstrahlexperimente und die so genannte Tiefenprofilanalyse, wie sie in der Arbeitsgruppe *FREUND* an ähnlichen Katalysatorsystemen durchgeführt wurden, können weitere Informationen über die einzelnen Effekte auf diesen Pd/ $\text{CeO}_2(111)$ -Modellkatalysatoren geben. Ebenso wäre es wichtig, die Reaktionen an diesen Modellkatalysatoren unter Realdruckbedingungen durchzuführen und die Oberflächenspezies zum Beispiel mittels IRRAS-Schwingungsspektroskopie unter diesen Bedingungen zu bestimmen. Dies ließe eine Überwindung des *pressure gaps* zu.

3. Es gibt zur Zeit nur sehr vereinzelte berechnete Daten zur Wechselwirkung von Molekülen auf Ceroxiden und an Sauerstoffdefekten auf Ceroxiden. Es wäre wichtig, zum Beispiel die Adsorption des Acroleins und die Kupplung an den Sauerstoffdefekten einmal mittels DFT-Berechnungen zu untersuchen.

Somit zeigt sich, dass in dieser Arbeit zwar ein sehr detailliertes allgemeines Verständnis der Prozesse, die im katalytischen Zyklus von ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren ablaufen, erreicht werden konnte, es aber noch ein weiter Weg ist, diese Prozesse so detailliert zu verstehen, dass ein systematisches Katalysatordesign möglich ist. Hier hat die Oberflächenforschung in Bezug auf die ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren noch einen weiten Weg zu beschreiten, obwohl diese Arbeit einen sehr umfangreichen und umfassenden Einblick in die verschiedenen auftretenden Prozesse geben konnte. Dies soll als Fundament für weitere Forschungsunternehmen dienen.

Literatur

- [25Aug1] P. Auger, *J. Phys.: Radium* **6** (1925) 205.
- [27Sab1] P. Sabatier, *Die Katalyse*, Akademischer Verlag (1927).
- [42Wal1] P. Walden, *Angew. Chemie* **51/52** (1942) 379.
- [53Cha1] J. Chatt, L. Duncanson, *J. Chem. Soc.* (1953) 2939.
- [62Red1] P.A. Redhead, *Vacuum* **12** (1962) 3.
- [63Rob1] R. W. Roberts, *Brit. J. Appl. Phys.* **14** (1963) 537.
- [64Bly1] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 2772.
- [64Kon1] J. Kondo, *Proc. Theor. Phys.* **32** (1964) 37.
- [64Woo1] E.A. Wood, *J. Appl. Phys.* **35, 4** (1964) 1306.
- [65Fuc1] R. Fuchs, K.L. Kliewer, *Phys. Rev.* **140** (1965) A2076.
- [68Har1] L.A. Harris, *J. Appl. Phys* **39, 3** (1968) 1419.
- [68Koe1] B. E. Koel, J. E. Crowell, B. E. Bent, C.M. Mate, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2949.
- [68Nav1] B.Nainsek, *Prog. Surf. Sci.* **7** (1968) 49.
- [68Par1] R.L. Park, H.H. Madden, *Surf. Sci.* **11** (1968) 188.
- [69Sac1] W. H. M. Sachtler, P. van der Plank, *Surf. Sci.* **18** (1969) 62.
- [70Brad1] A.M. Bradshaw, J. Pritchard, *Surf. Sci.* **17** (1969) 372.
- [70Iba1] H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 1416.
- [71Luc1] A.A. Lucas, M. Sunjic, *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 229.
- [73Sac1] W. H. M. Sachtler, *Le Vide* **28** (1973) 67.
-

- [75Kin1] D.A. King, *Surf. Sci.* **47** (1975) 384.
- [75Mil1] D.L. Mills, *Surf. Sci.* **48** (1975) 59.
- [75San1] R. A. van Santen, *Surf. Sci.* **53** (1975) 35.
- [75Ton1] S.Y. Tong, *Prog. Surf. Sci.* **7,1** (1975) 1.
- [77Iba1] H. Ibach, H. Hopster, B. Sexton, *Appl. Surf. Sci.* **1** (1977) 1.
- [78Cha1] C.-M. Chan, R. Aris, W.H. Weinberg, *App. Surf. Sci.* **1** (1978) 360.
- [78Plu1] E.W. Pumer, W. R. Salaneck, J. S. Miller, *Phys. Rev. B.* **18** (1978) 1673.
- [78Tau1] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **100,1** (1978) 170.
- [79Bar1] A. M. Baro, H. Ibach, *J. Chem. Phys.* **71** (12) (1979) 4812.
- [79Bib1] J.P. Biberian, G.A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.* **2** (1979) 352.
- [79Sea1] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* **1,1** (1979) 1.
- [80Jen1] J. Jenck, J.E. Germain, *J. Catal.* **65** (1980) 133.
- [80Per1] B.N.J. Persson, *Surf. Sci.* **92** (1980) 265.
- [80Pra1] G. Praline, B. E. Koel, R. L. Hance, H.-I Lee, J. M. White, *J. Electron. Spectr. Rel. Phen.* **21** (1980) 17.
- [80Ton1] S.Y. Tong, C.H. Li, D.L. Mills, *Phys. Rev. B.* **21** (1980) 3057.
- [80Ton2] S.Y. Tong, C.H. Li, D.L. Mills, *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) 407.
- [81Lin1] C. Linton, M. Dulick, R. W. Field, P. Carette, R. F. Barrow, *J. Chem. Phys.* **74, 1** (1981) 189.
- [81Nør1] J. K, Norskov, *J. Vac. Sci. Technol.* **18** (1981) 420.
- [81Ski1] P. Skinner, M. W. Howard, I. A. Oxton, S. F. A. Kettle, D. B. Powel, N. Sheppard, *J. Chem Soc., Faraday Trans.* **77,2** (1981) 1203.
- [82Sat1] T. Sato, S. Tateyama, *Phys. Rev. B.* **26,4** (1982) 2257.
- [82Ste1] H. Steininger, H. Ibach, S. Lehwald, *Surf. Sci.* **117** (1982) 685.
- [82Ste2] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.* **123** (1982) 1.
- [82Ste3] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.* **123** (1982) 264.
- [83Cat1] M.G. Cattania, V. Penka, R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, *Surf. Sci.* **126** (1983) 382.
-

- [83Gla1] J. L. Gland, E. B. Kollin, *J. Chem. Phys.* **78,2** (1983) 963.
- [83Sac1] J. W. A. Sachtler, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **81** (1983) 77.
- [84Per1] B.N.J. Perrson, J.E. Demuth, *Phys. Rev. B.* **30** (1984) 5068.
- [84Yao1] H. C. Yao, Y. F. Yu Yao, *J. Catal.* **86** (1984) 254.
- [85Har1] P. G. Harrison, B. Maunders, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **81,1** (1985) 1345.
- [85Har2] B. Harbecke, B. Heinz, P. Grosse, *Appl. Phys. A* **38** (1985) 263.
- [85Str1] G. Strasser, G. Rosina, E. Bertel, F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **152/153** (1985) 765.
- [85Stuv1] E.M. Stuve, R.J. Madix, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 105.
- [86Koe1] B. E. Koel, J. E. Crowel, B. E. Bent, C. M. Mate, G. A. Somojai, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2949.
- [86Ogl1] D.F. Ogletree et al, *Surf. Sci.* **173** (1986) 351.
- [87Gdo1] G.E. Gdowski, T.e. Felter, R.H. Stulen, *Surf. Sci.* **181** (1987) L147.
- [87Gou1] D. Goupil, P. Fouilloux, R. Maurel, *React. Kin. Catal. Lett.* **35** (1987) 185.
- [87Hen1] M. A. Henderson, G. E. Mitchell, J. M. White, *Surf. Sci.* **188** (1987) 206.
- [87Hof1] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **99** (1987) 871.
- [87Mit1] G. E. Mitchell, P. L. Radloff, C. M. Greenlief, M- A. Henderson, J. M. White, *Surf. Sci.* **183** (1987) 403.
- [87Nak1] T. Nakano, A. Kotani, J. C. Parlebas, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56, 6** (1987) 2201.
- [87Tau1] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **100,1** (1978) 170.
- [87Thi1] P.A. Thiry, M. Lier, J.J. Pireaux, R. Caudano, *Phys. Sci.* **35** (1987) 368.
- [87VSW] Benutzerhandbuch, HREELS-Spektrometer, IB2000, Version (1987).
- [88Ben1] B.E. Bent, C.M. Mate, C.-T. Kao, A. J. Slavin, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 4720.
- [88Hei1] K. Heinz, *Prog. Surf. Sci.* **27,4** (1988) 239.
- [88Hof2] R. Hoffmann, *Rev. Mod. Phys.* **60,3** (1988) 601.
- [88She1] N. Sheppard, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **39** (1988) 589.
- [88Voh1] J. M. Vohs, M. A. Barteau, *J. Catal.* **113** (1988) 497.
-

- [88Win1] A. Winkler, X. Gui, H.R. Siddiqu, P.L. Hagans, J.Y. Yates Jr., *Surf. Sci.* **201** (1988) 419.
- [89Ans1] C. E. Anson, et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 703.
- [89Arg1] C. Argile, G.E. Rhead, *Surf. Sci. Rep.* **10** (1989) 277.
- [89Bra1] N. A. Braaten, J. K. Grepstad, S. Raaen, *Phys. Rev. B.* **40** (1989) 7969.
- [89Dow1] P. A. Dowben, D. La Graffe, M. Onellion, J. Ohys, *Condens. Matter.* **1** (1989) 6571.
- [89Fin1] J. Fink, *Adv. Electr. Phys.* **75** (1989) 121.
- [89Fro1] H. Froitzheim, U. Köler, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 8213.
- [89Fro2] H. Froitzheim, M. Schulze, *Surf. Sci.* **211/212** (1989) 837.
- [89Li1] C. li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.-I. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85**, **4** (1989) 929.
- [89Lun1] A. C. Luntz, J. Grimbolt, D. E. Fowler, *Phys. Rev. B.* **39**, **17** (1989) 12903.
- [89Paf1] M. T. Paffet, S. C. Windham, B. E. Koel, *Surf. Sci.* **245** (1991) 45.
- [89Rud1] P. Rudolf, C. Astaldi, S. Modesti, R. Rosei, *Surf. Sci. Lett.* **220** (1989) L714.
- [90Bau1] E. Bauer, M. Mundschau, W. Swiech, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9,2** (1991) 403.
- [90Bec1] P. Beccat, J. C. Bertolini, Y. Gauthier, J. Massardier, P.J. Ruiz, *J. Catal.* **126** (1990) 451.
- [90Jac1] K. T. Jacob, Y. Waseda, *Bull. Mater. Sci.* **13,4** (1990) 235.
- [90Jon1] A.M. Jong, J.W. Niemansverdriet, *Surf. Sci.* **233** (190) 355.
- [90Lam1] R. Lamber, N. I. Jaeger, *J. Appl. Phys.* **70,1** (1991) 457.
- [90Lon1] J.L. Longuevill, P.A. Thiry, R. Caudano, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9,3** (1991) 1670.
- [90Raa1] S. Raaen, *Solid State Commun.* **73** (1990) 389.
- [91Bon1] G. C. Bond, *Chem. Soc. Rev.* **20** (1991) 441.
- [91Cho1] T. Chojnacki, K. Krause, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **128** (1991) 161.
- [92Dav1] J. L. Davis, M. A. Barteau, *J. Molec. Catal.* **77** (1992) 109.
- [92Egu1] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai, *Solid State Ionics* **52** (1992) 165.
- [92Kuh1] W. K. Kuhn, J. Szanyi, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Lett.* **274** (1992) L611.
- [92Pal1] R.E. Palmer, P.J. Rous, *Rev. Mod. Phys.* **64,2** (1992) 384.
-

- [92Sch1] C. Schild, A. Wokaunad, A. Baiker, *Surf. Sci.* **270** (1992) 520.
- [92Ven1] C. A. Ventrice, D. Ehrlich, E.L. Garfunkel, B. Dillman, D. Heskett, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 12892.
- [92Wan1] Y. Wang, W. H. Weinberg, *Phys. Rev. Lett.* **69, 23** (1992) 3326.
- [93Bec1] C. Becker, *Dissertation*, Universität Bonn (1993).
- [93Bel1] D. N. Belton, S. J. Schmieg, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11,4**(1993) 2330.
- [93Heu1] M. Heuberger, G. Dietler, S. Nowak, L. Schlapbach, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11,5** (1993) 2707.
- [93Joc1] A. Jokisch, U. Schröder, F.W. de Wette, W. Kress, *J. Phys.: Condens. Matter* **5** (1993) 5401.
- [93Lan1] D. P. Land, E. Erley, H. Ibach, *Surf. Sci.* **289** (1993) 237.
- [93Sch1] K. H. Schulz, D. F. Cox, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 3555.
- [93Tan1] J. Tang, J. M- Lawrence, J. C. Hemminger, *Phys. Rev. B.* **48, 20** (1993) 15342.
- [93Tan2] J. Tang, J. M- Lawrence, J. C. Hemminger, *Phys. Rev. B.* **48, 24** (1993) 16477.
- [94Ale1] M. Alexandro, R. M. Nix, *Surf. Sci.* **321** (1994) 47.
- [94Ans1] C. E. Anson, N. Sheppard, D. B. Powell, B.r. Bender, J. R. Norton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90,10** (1994) 1449.
- [94Boz1] F. Bozon-Verduraz, A. Bensalem, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **90, 4** (1994) 653.
- [94Gui1] C. E. Guillaume, M. Vermeersch, R. Sporcken, J. J. Verbist, S. Mathot, G. Demortier, *Surf. Interfac. Anal.* **12** (1994) 186.
- [94Iba1] H. Ibach, *Surf. Sci.* **299/300** (1994) 116.
- [94Idr1] H. Idriss, M. A. Barteau, *Langmuir* **10** (1994) 3693.
- [94Per1] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90, 5** (1994) 773.
- [94Pfa1] A. Pfau, K. D. Schierbaum, *Surf. Sci.* **321** (1994) 71.
- [94Sol1] F. Solymosi, G. Klivényi, *Surf. Sci.* **315** (1994) 255.
- [94Sug1] S. Sugiyama, T. Ookubo, H. Hayashi, J. B. Moffat, *Bull. Chem, Soc. Jpn.* **67** (1994) 3339.
- [94Xu1] C. Xu, Y.-L. Tsai, B. Koel, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 585.
- [94Xu2] C. Xu, B. E. Koel, *Surf. Sci. Lett* **304** (1994) L505.
-

- [95Del1] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **152** (1995) 217.
- [95Har1] C. Hardacre, G. M. Roe, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **326** (1995) 1.
- [95Idr1] H. Idriss, C. Diagne, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, M. A. Barteau, *J. Catal.* **155** (1995) 219.
- [95Mar1] T. B. L. Marinelli, V. Ponec, *J. Catal.* **156** (1995) 51.
- [95Mar2] T. B. L. Marinelli, S. Naburs, V. Ponec, *J. Catal.* **151** (1995) 431.
- [95Tan1] Y. Tanaka, M. Kamei, Y. Gotoh, *Surf. Sci.* **336** (1995) 13.
- [96Dip1] O. Dippel, F. Cemic, E. Hasselbrink, *Surf. Sci.* **357-358** (1996) 190.
- [96Fre1] B.G. Frederick, B.B. Frederick, N.V. Richardson, *Surf. Sci.* **368** (1996) 82.
- [96Har1] M. Hara, M. Kawamura, J. N. Kondo, K. Domen, K.-I. Maruya, *Langmuir* **12** (1996) 6712.
- [96Mar1] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.* **100, 22** (1996) 9429.
- [96Put1] E. S. Puta, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 17862.
- [96She] N. Sheppard, C. De La Cruz, *Adv. Catal.* **41** (1996) 1.
- [96Stu1] J. Stubenrauch, E. Brosha, J. M. Vohs, *Catal. Tod.* **28** (1996) 431.
- [96Uch1] T. Uchijima, *Catal. Today* (1996) 105.
- [96Ves1] E. Vescovo, C. Carbone, *Phys. Rev. B.* **53,7** (1996) 4142.
- [97Bad1] C. J. Baddeley, A. W. Stephenson, C. Hardacre, M. Tikhov, R. M. Lambert, *Phys. Rev. B.* **56, 19** (1997) 12589.
- [97Bor1] A. Borodzinski, M. Bonarowska, *Langmuir* **13** (1997) 5613.
- [97Cam1] C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep* **27** (1997) 1.
- [97Chi1] G. Chiarello, A. Cupolillo, A. Amoddeo, L. S. Caputi, O. Comite, S. Scalese, L. Papagno, E. Colavita, *Surf. Sci.* **371** (1997) 45.
- [97Eic1] A. Eichler, J. Hafner, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 4481.
- [97Lin1] R. Linke, *Dissertation*, Universität Bonn (1997).
- [97Luo1] M.-F. Luo, Y.-J. Zhong, B. Zhu, X.-X. Yuan, X.-M. Zheng, *Appl. Surf. Sci.* **115** (1997) 185.
- [97Pon1] V. Ponec, *Appl. Catal. A* **149** (1997) 27.
-

- [97Rub1] A.V. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, K. W. Jakobsen, H. L. Sheriver, J. K. Nørskov, *J. Mol. Catal.* **115** (1997) 421.
- [97Stu1] J. Stubenrauch, J. M. Vohs, *Catal. Lett.* **47** (1997) 21.
- [98Ada1] G.-Y. Adachi, N. Imanaka, *Chem. Rev.* **98** (1998) 1479.
- [98Bun1] T. Bunluesin, R. J. Gortwe, G. W. Graham, *Appl. Catal. B: Environmental* **15** (1998) 107.
- [98Dai1] D. Dai, L. Li, J. Ren, M.-H. Whangbo, *J. Chem. Phys.* **108**, **9** (1998) 3479.
- [98Drä1] M. Dräger, *Dissertation*, Universität Bonn (1998).
- [98Hen1] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **31** (1998) 231.
- [98Nör1] H. Nörenberg, G.A.D. Briggs, *Surf. Sci.* **402-404** (1998) 734.
- [98Sch1] K.-D. Schierbaum, *Surf. Sci.* **399** (1998) 29.
- [98Suz1] S. Suzuki, Y. Yamaguchi, H. Onishi, T. Sasaki, K. Fukui, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, **1** (1998) 161.
- [98Tau1] F.S. Tautz, J.A. Schaefer, *J. Appl. Phys.* **84**, **12** (1998) 6636.
- [99Gen1] S. Gennard, F. Corá, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B.* **103** (1999) 10158.
- [99Jes1] J. C. de Jesus, F. Zaera, *Surf. Sci.* **430** (1999) 99.
- [99Kas1] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Cat. Today* **50** (1999) 285.
- [99Kok1] A. Kokalj, M.Causa, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 7463.
- [99Mul1] D. R. Mullins, P. V. Radulovic, S. H. Overbury, *Surf. Sci.* **419** (1999) 186.
- [99Mul2] D. R. Mullins, S. H. Overbury, *J. Catal.* **188** (1999) 340.
- [99Nör1] H. Nörenberg, G. A. D. Briggs, *Surf. Sci.* **424** (1999) L352.
- [99Pal1] V. Pallassana, M. Neurock, L. B. Hansen, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B.* **60**, **8** (1999) 6146.
- [99Pil1] Th. Pillo, J. Hayoz, P. Aebi, L. Schlapbach, *Physica. B.* **259-261** (1999) 1118.
- [99Rot1] J. Rothgmann, C. Meyer, D. Givord, J. Vogel, M. Finazzi, A. Fontaine, J.-P. Kappler, N.B. Nrookes, *Physica B* **259-261** (1999) 1138.
- [99Sio1] A. Sioku, R. M. Nix, *J. Phys. Chem. B.* **103** (1999) 6984.
- [99Tro1] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal.Tod.* **50** (1999) 353.
-

- [99Yee1] A. Yee, S. J. Morrison, H. Idriss, *J. Catal.* **186** (1999) 279.
- [00Bau1] M. Baudin, M. Wójcik, K. Hermansson, *Surf. Sci.* **468** (2000) 51.
- [00Ber1] P. Bera, K. C. Patil, V. Jayaram, G. N. Subbanna, M. S. Hedge, *J. Catal.* **196** (2000) 293.
- [00Cha1] S. A Chambers, *Surf. Sci. Rep.* **39** (2000) 105.
- [00Fra1] R. Franchy, *Surf. Sci. Rep.* **38** (2000) 195.
- [00Gru1] M. Grüne, *Dissertation*, Universität Bonn (2000).
- [00Ham1] B. Hammer, J. K. Norskov, *Adv. Catal.* **45** (2000) 71.
- [00Kun1] L. Kundakovic, D. R. Mullins, S.H. Overbury, *Surf. Sci.* **457** (2000) 51.
- [00Neu1] M. Neurock, V. Pallasana, R. A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 1150.
- [00Oku1] H. Okuyama, S. Ichihara, H. Ogasawara, H. Kato, T. Komeda, M. Kawai, J. Yoshinobu, *J. Chem. Phys.* **112,13** (2000) 9548.
- [00Pel1] T. Pelster, *Dissertation*, Universität Bonn (2000).
- [00Rod1] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, S. Sambasivan, D. Fischer, A. Maiti, *J. Chem. Phys.* **112, 22** (2000) 9929.
- [01Ber1] U. Berner, K. Schierbaum, *Thin Solid Films* **400** (2001) 46.
- [01Bec1] C. Becker, B. v. Bergmann, A. Rosenhan, J. Schneider, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **486** (2001) L443.
- [01Nör1] H. Nörenberg, J. H. Harding, *Surf. Sci.* **477** (2001) 17.
- [01Röh1] C. Röhr, Vorlesung: Intermetallische Phasen Universität Freiburg (2001).
- [01Sko1] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B.* **64** (2001) 115108.
- [01Spa1] J. E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, I. P. Herman, *Phys. Rev. B.* **64** (2001) 245407.
- [01Zae1] F. Zaera, *Prog. Surf. Sci.* **69** (2001) 1.
- [02Ber1] U. Berner, *Dissertation*, Universität Düsseldorf (2002).
- [02Bre1] J. Breitbach, *Dissertation*, Universität Bonn (2002).
- [02Dia1] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, *Catal. Commun.* **3** (2002) 565.
-

- [02Eck1] S. Eck, C. Castellarin-Cudia, S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **520** (2002) 173.
- [02Grab1] S.P. Grabowski, *Dissertation*, Universität Duisburg (2002).
- [02Ham1] G. Hamm, *Dissertation*, Universität Bonn (2002).
- [02Jed1] D.I. Jerdev, B.E. Koel, *Surf. Sci.* **513** (2002) L391.
- [02Jel1] Y. Jelizova, R. Franchy, *Appl. Surf. Sci.* **187** (2002) 51.
- [02Jer1] D. I. Jerdev, A. Olivas, B.E. Koel, *J. Catal* **205** (2002) 278.
- [02Kos1] I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban, *Solid. State Ionics* **149** (2002) 99.
- [02Moh1] C. Mohr, *Dissertation*, TU Darmstadt (2002).
- [02Nay1] B. Naydenov, *Dissertation*, Technische Universität München (2002).
- [02Rei1] S. Reiß, H. Krumm, A. Niklewski, V. Staemmler, Ch. Wöll, *J. Chem. Phys.* **116**, 17 (2002) 7704.
- [02USG1] U.S. Department of interior, *U.S. Geological Survey USGS Fact sheet 087-02* (2002).
- [02Wol1] K. Wolter, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *J.Phys. Cem. B.* **106** (2002) 6723.
- [03Ber1] P. Bera, A. Gayen, M. S. Hedge, N. P. Lalla, L. Spardano, F. Frustrieri, F. Arena, *Phys. Chem. B.* **107** (2003) 6122.
- [03Dup1] A.-C. Dupuis, M. A. Haija, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **539** (2003) 99.
- [03Gro1] A. Groß, A. Eichler, J. Hafner, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, *Surf. Sci.* **539** (2003) L542.
- [03Guy1] J.L. Guyaux, Ph. Lambin, P.A. Thiry, *Prog. Surf. Sci.* **74** (2003) 319.
- [03Jac1] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B. H. Davis, *J. Phys. Chem. B.* **107** (2003) 10398.
- [03Kuw1] M. Kulawik, N. Nilius, H.-P. Rust, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 256101.
- [03Lam1] Ph. Lambin, L. Henrard, P. Thiry, C. Silien, J.P. Vigneron, *J. Electr. Spec. Rel. Phen.* **129** (2003) 281.
- [03Men1] S.M. Mendoza, L.I. Vegara, M.C.G. Passeggi Jr., J. Ferrón, *Appl. Surf. Sci.* **211** (2003) 236.
- [03Mil1] V. G. Milt, C. A. Querini, E. E. Miró, M. A. Ulla, *J. Catal.* **220** (2003) 424.
- [03Mit1] F. Mittendorfer, C. Thomazeau, P. Raybaud, H. Toulouat, *J. Phys. Chem. B.* **107** (2003) 12287.
-

- [03Mor1] C. Morin, D. Somon, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B.* **107** (2003) 2995.
- [03Pen1] S. Penner, G. Rupprechter, H. Sauer, D. S. Su, R. Tessadri, R. Podlucky, R. Schlögl, K. Hayek, *Vacuum* **71** (2003) 71.
- [03She1] A. B. Sherrill, H. Idriss, M. A. Barteau, J. H. Chen, *Catal. Today* **85** (2003) 321.
- [03Xia1] W. Xiao, Q. Guo, E. G. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **368** (2003) 527.
- [04Deg1] Degussa, Pressemitteilung vom 28.10.2004 zur Eröffnung des Katalysezentrums in Hanau-Wolfgang.
- [04Djé1] G. Djéga-Mariadassou, *Catal. Tod.* **90** (2004) 27.
- [04Gon1] X.-Q. Gong, Z.-P. Liu, R. Raval, P. Hu., *J. Am. Chem. Soc.* **8-9** (2004) 126.
- [04Gon2] X.-Q. Gong, Z.-P. Liu, R. Raval, P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 8.
- [04Gus1] K. Gustafsson, S. Andersson, *J. Chem. Phys.* **120**, 16 (2004) 7750.
- [04Hei1] U. Heiz, E. L. Bullock, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 564.
- [04Lof1] D. Loffreda, Y. Jugnet, F. Delbecq, J. C. Bertolini, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B.* **108** (2004) 9085.
- [04Mor1] C. Morin, D. Simon, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B.* **108** (2004) 5653.
- [04Nap1] E. Napetschnig, M. Schidt, P. Varga, *Surf. Sci.* **556** (2004) 1.
- [04Pus1] V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk, J. L. Ditri, *J. Phys. Chem. B.* **108** (2004) 5341.
- [04Sat1] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, N. Honda, *J. Molec. Catal. A: Chemical* **221** (2004) 177.
- [04Wan1] C.-H. Wang, S.-S. Lin, *Appl. Catal. A: General* **268** (2004) 227.
- [05Baz1] P. Bazin, O. Saur, J. C. Lavalley, M. Daturi, G. Blanchard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 187.
- [05Cha1] C. Charitides, P. Patsalas, S. Logothetidis, *J. Physics.: Conference Series* **10** (2005) 226.
- [05Fab1] S. Fabris, S. de Gironcoli, G. Vicario, G. Balducci, *Phys. Rev. B.* **71** (2005) 041102(R).
- [05Fre1] H.J. Freund, *Catal Today* **100** (2005) 3.
- [05Kom1] S. Komai, Y. Yazawa, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Jpn Petrol Inst.* **48,3** (2005) 173.
- [05Lib1] J. Libuda, S. Schauerermann, M. Laurin, T. Schalow, H.-J. Freund, *Monatshefte für Chemie* **136** (2005) 59.
- [05Lof1] D. Loffreda, F. Delbecq, P. Sautet, *Chem. Phys. Lett.* **405** (2005) 434.
-

- [05Mat1] L.V. Mattos, F.B. Noronha, *J. Power Sources* **152** (2005) 50.
- [05Mat2] L. V. Mattos, F. B. Norona, *J. Catal.* **233** (2005) 453.
- [05Mey1] R. Meyer, et al., *Surf. Sci.* **586** (2005) 174.
- [05Nol1] M. Nolan, S. C. Parker, G. W. Watson, *Surf. Sci.* **595** (2005) 223.
- [05Pou1] F. Pourfayaz, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, S. S. Mohajezadeh, *Sensors and Actuators B* **108** (2005) 172.
- [05Rup1] G. Rupprechter, H. Unterhalt, M. Borasio, M. Morkel, H.-J. Freund, *Tätigkeitsbericht* (Max-Planck. Gesellschaft) (2005).
- [05Sak1] H. Sakurai, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Haruta, *Appl. Catal. A: General* **291** (2005) 179.
- [05Tal1] M. Talati, P. K. Jha, *Physica E* **28** (2005) 171.
- [05Wac1] I. E. Wachs, *Catal. Today* **100** (2005) 79.
- [05Yam1] T. Yamamoto, H. Momida, T. Hamada, T. Uda, T. Ohno, *Thin Solid Films* **486** (2005) 136.
- [06Che1] H.-L. Chen, S.-H. Liu, J.-J. Ho, *J. Phys. Chem. B.* **110** (2006) 14816.
- [06Doh1] Z. Dohnálek, J. Kim, B. D. Kay, *Surf. Sci.* **600** (2006) 3461.
- [06Ess1] J. M. Essen, *Diplomarbeit*, Universität Bonn (2006).
- [06Gür1] T. Gürel, R. Eryigit, *Phys. Rev. B.* **74** (2006) 014302.
- [06Hau1] J. Haubrich, *Dissertation*, Universität Bonn (2006).
- [06Ito1] Y. Ito, C. Jung, Y. Luo, M. Koyama, A. Endou, M. Kubo, A. Imamura, A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006).
- [06Jun1] C. Jung, H. Tsuboi, M. Koyama, M. Kubo, E. Broclawik, A. Miyamoto, *Cat. Tod.* **111** (2006) 322.
- [06Lib1] J. Libra, V. Matolín, *Surf. Sci.* **600** (2006) 2317.
- [06Ma1] Z. Ma, F. Zaera, *Surf. Sci. Rep.* **61** (2006) 229.
- [06Meh1] S. Mehrotra, P. Sharma, M. Rajagopalan, A. K. Banyopadhyay, *Solid State Commun.* **140** (2006) 313.
- [06Nie1] D.L.S. Nieskens, M.M.M. Jansen, A.P. van Bavel, D. Curulla-Ferré, J.W. Niemantsverdriet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 624.
- [06Nol1] M. Nolan, S. C. Parker, G. W. Watson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 216.
-

- [06Nol2] M. Nolan, G. W. Watson, *J. Phys. Chem.* **110** (2006) 16600.
- [06Sio1] A. Sioku, S. Ntais, V. Dracopoulos, S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, P. Yianoulis, *Thin Solid Films* **514** (2006) 87.
- [06Ver1] B. Vermag, M. Juel, S. Raaen, *Phys. Rev. B.* **73** (2006) 033407-1 und Referenzen darin.
- [06Wil1] E.L. Wilson, W.A. Brown, G. Thornton, *Surf. Sci.* **600** (2006) 2555.
- [06Yas1] K. Yasunaga, K. Yasuda, S. Matsumura, T. Sonoda, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **250** (2006) 114.
- [06Zho1] J. Zhou, D. R. Mullins, *Surf. Sci.* **600** (2006) 1540.
- [06Zho1] J. Zhou, S. Dag, S. D. Senanayake, B. C. Harthorn, S. V. Kalinin, V. Meunier, D. R. Mullins, S.H. Overbury, A. P. Baddorf, *Phys. Rev. B.* **74** (2006) 125318.
- [07Che1] H.-T. Chen, Y. M. Choi, M. Liu, M. C. Lin, *Chem. Phys. Chem.* **8** (2007) 849.
- [07Deg1] S. Degen, A. Krupski, M. Kralj, C. Becker, K. Wandelt, *Phys. Rev. B.* before submission.
- [07Den1] Y. Denkwitz, A. Karpenko, V. Plzak, R. Leppelt, B. Schumacher, R. J. Behm, *J. Catal.* **246** (2007) 74.
- [07Ess1] J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **601** (2007) 3472.
- [07Gri1] S. Gritschnede, M. Reichling, *Nanotechnology* **18** (2007) 044024.
- [07Gri2] S. Gritschnede, Y. Iwasawa, M. Reichling, *Nanotechnology* **18** (2007) 044025.
- [07Mur1] L. E. Murillo, A. M. Goda, J. G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 7101.
- [07Nap1] E. Napetschnig, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* **601** (2007) 3233-3245
- [07Sko1] M. Skoda, J. Libra, F. Sutara, N. Tsud, T. Skala, L. Sedlacek, V. Chab, K.C. Prince, V. Matolín, *Surf. Sci.* **601**, **21** (2007) 4958.
- [07Tol1] H. Tollefsen, L. J. Berstad, S. Raaen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **25,5** (2007) 1433 und Referenzen darin.
- [08Bes1] A. Beste, D.R. Mullins, S. H. Overbury, R. J. Harrison, *Surf. Sci.* **602** (2008) 162.
- [08Dae1] M. Däne, *Dissertation*, Universität Halle (2008).
- [08Hau1] J. Haubrich, persönliche Mitteilung (2008).
- [08Mur1] L. E. Murillo, J. G. Chen, *Surf. Sci.* **602** (2008) 2412.
- [08Qui1] H. Qui, B. Meyer, Y. Wang, C. Wöll, *Phys. Rev., Lett.* **101** (2008) 23401.
-

- [08Rei1] F. Reiner, persönliche Mitteilung (2008).
- [08Wro1] R. Wrobel, Y. Suchorski, S. Becker, H. Weiss, *Surf. Sci.* **602** (2008) 436.
- [08Yas1] K. Yasunaga, K. Yasuda, S. Matsumur, T. Sonoda, *Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. B* **266** (2008) 2877.
- [09Bar] M. Baron, O. Bondarchuk, D. Stracciola, S. Shaikutdinov, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C.* **113** (2009) 6042.
- [09Bre1] C. Breinlich, Dissertation, Universität Bonn (2009).
- [09Ess1] J.M. Essen, C. Becker, K. Wandelt, wird veröffentlicht.
- [09Fre1] H.-J. Freund, persönliche Mitteilung. (2009).
- [09Hu1] P. Hu, persönliche Mitteilung (2009).
- [09Li1] H.-Y. Li, H.-F. Wang, X-Q. Gong, Y.-L. Guo, Y. Guo, G. Lu, P. Hu, *Phys. Rev. B.* submitted (2009).
- [09Lib1] J. Libuda, persönliche Mitteilung (2009).
- [09Moa1] S. Le Moal, persönliche Mitteilung (2009).
- [09Mul1] D. R. Mullins, persönliche Mitteilung (2009).
- [09Sci1] Scifinder Scholar, Recherche (2009).
- [09Sta1] T. Staudt, persönliche Mitteilung (2009).
- [09Ste1] M. Sterrer, persönliche Mitteilung (2009).
- [09Wik1] Wikipedia, die Online Enzyklopedie (2009).
- [X67Lax] E.Lax, *Taschenbuch für Physiker und Chemiker, Band 1*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1967).
- [X69Dew1] M. Dewar, *The Molecule Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York (1969).
- [X74Jor1] W. L. Jorgensen, L. Salem, *Orbitale Organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim (1974).
- [X76Dav1] L.E. Davis, N. C MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Inc. (1976).
- [X80Rae1] H. Raether, *Excitations of Plasmons and Interbandtransitions by Electrons*, Springer, Berlin (1980).
- [X82Iba1] H. Ibach, D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York, London, Paris (1982).
-

- [X83Kit1] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenburg Verlag, München, Wien (1983).
- [X85Bar1] M. Bartk, K.Felföldi, *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis Kapitel VII* John Wiley, Chichester (1985).
- [X85Ert1] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, CH Weinheim (1985).
- [X86Lan1] *Landolt-Börnstein, New Series Volume 13 Subvolume a*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1986).
- [X87Gsch1] K.A. Gschneider, L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth ,Vol 1* North Holland (1978).
- [X88Fle1] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH Weinheim (1988).
- [X88Hof1] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, Weinheim (1988).
- [X88Hol1] A. F. Holleman, N. Wieberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York (1995).
- [X88Zan1] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press (1988).
- [X90Col1] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press INC, London, UK (1990).
- [X91Hen1] M. Henzel, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Verlag, Stuttgart (1991).
- [X91Jen1] J. Jensen, A. K. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism*, Claredon, Oxford (1991).
- [X91Kre1] W. Kress, F.W. de Wette, *Surface Phonons*, Springer Verlag (1991).
- [X93Des1] M.C. Desjonqueres, D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, Springer (1993).
- [X93Lan1] *Landolt, Börnstein, Volume 5c* Springer Berlin, Heidelberg, New York (1993) und Referenzen darin.
- [X93Lüt1] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer Berlin (1993).
- [X93Nie1] J.W. Niemansverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley VCH, Weinhheim (1993).
- [X94Hen1] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [X94Som1] G. A. Somarjai, *Introduction in Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York (1994)
- [X94Tip] P.A. Tipler, *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin (1994).
-

-
- [X95Hol1] J.M. Hollas, *Moderne Methoden der Spektroskopie*, Vieweg Lehrbuch, Physikalische Chemie, Braunschweig, Wiesbaden 1995.
- [X95Lüt1] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Springer, Berlin, New York (1995).
- [X96Aug1] R. L. Augustine, *Catalysis for Synthetic Chemists*, Marcel Dekker, New York (1996).
- [X96Tho1] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1996).
- [X01Tro1] A. Trovarelli, *Catalytic Science Series Volume 2: Catalysis by Ceria and related Materials*, Imperial College Press, London (2001) und Referenzen darin.
- [X03Chor1] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VHC, Weinheim (2003).
- [X04Lid1] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC-Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C. (2004).
- [X05Ash1] N.W. Ashcroft, D. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenburg Verlag, München, Wien (2005).
- [X06Lan1] H.P. Bonzel, *Landolt-Börnstein, Group III: Condensed Matter, Volume 42 Subvolume A: Adsorbed Layers on Surfaces, Part 5 Adsorption of Molecules on Metal, Semiconductor and Oxide Surfaces*, Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [X08Ert1] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous Catalysis, Volume 3, Chapter 4.5 Ultrathin Oxidefilms*, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [X09Che1] Online Chemie Lexikon, www.chemie.de/lexikon.
- [X09Sch1] Online Schülerlexikon:
http://www.schuelerlexikon.de/tafelwerk/700/fs_mcd/pse/pse.gif
- [X09Win1] A. Winkler, Oberflächenanalytik, Vorlesung, Universität Graz.
-

Liste der Abbildungen

- Abbildung 1.1.1 a) Weltjahresproduktion an Seltenen Erden, b) Veröffentlichungen und Patente zum Thema Cer.
- Abbildung 2.0.1 Konzept des Katalysators; Katalysezyklus.
- Abbildung 2.0.2 Herstellung von geträgerten Modellkatalysatoren nach dem sogenannten „*Surface Science Approach*“.
- Abbildung 2.0.3 Die verschiedenen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Oberflächen.
- Abbildung 2.1.1 Adsorptionsenergien der verschiedenen Adsorptionszustände.
- Abbildung 2.1.2: Wechselwirkungsmechanismen von organischen Molekülen mit Festkörperoberflächen.
- Abbildung 2.1.3 Schematische Bandstrukturen von Festkörperoberflächen.
- Abbildung 2.1.4 Berechnete Bandstruktur der Adsorption von Sauerstoff auf der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 2.1.5 Berechnetes Energieniveauschema der Zersetzung von Ethen auf der Pd(111)-Oberfläche.
- Abbildung 2.1.6 Zuordnung der theoretisch berechneten HREELS-Spektren zu den verschiedenen adsorbierten Spezies. Verwendung der berechneten HREELS-Spektren als *Fingerprint*.
- Abbildung 2.1.7 In der vorliegenden Arbeit verwendete organische Moleküle.
- Abbildung 2.1.8 Die Molekülorbitale des Ethens.
- Abbildung 2.1.9 Reaktionswege der Acroleinhydrierung; Die Selektive Hydrierung.
- Abbildung 2.1.10 Beobachtete Reaktionswege bei der Zersetzung oder Umsetzung von Acrolein auf verschiedenen Oberflächen.
- Abbildung 2.1.11 Verschiedenen mögliche Adsorptionsmoden des Acroleins nach [04Lof1].
- Abbildung 2.1.12 Molekülorbitale des CO.
-

-
- Abbildung 2.2.1 Geometrie dichtest gepackter Kristallstrukturen.
- Abbildung 2.2.2 a) Geometrische Struktur dichtest gepackter Oberflächen. b) Geometrische Struktur einer (2x2)-Geometrie verursacht durch Adsorbate und Löcher in der Oberfläche.
- Abbildung 2.2.3 Mögliche Adsorptionsplätze auf verschiedenen Oberflächengeometrien.
- Abbildung 2.3.1 a) berechneter d-Band Überlapp mit einem Adsorbatmolekül in Abhängigkeit des Metalls. b) Lage des d-Bandzentrums verschiedener Metalle.
- Abbildung 2.3.2 Berechnete Bandstruktur der Pt(111)- sowie der Pd(111)-Oberfläche.
- Abbildung 2.3.3 LEED-Bild der Pt(111)-Oberfläche (63eV); Kristallstruktur des Platins, Struktur der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 2.3.4 AES- (links) und HREELS-Spektrum (rechts) der reinen Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 2.3.5 Schematischer Schnitt des in dieser Arbeit verwendeten Pt(111)-Kristalls.
- Abbildung 2.3.6 Charakteristische Cluster-Geometrien auf Oxidoberflächen.
- Abbildung 2.3.7 AES-Spektrum der Pd-Deponate auf den CeO₂(111)-Oberflächen; die Kristallstruktur des Palladiums; die Pd(111)-Oberfläche.
- Abbildung 2.4.1 Periodensystem der Elemente: Das Element Cer(58) im Periodensystem.
- Abbildung 2.4.2 Phasendiagramm des Cers.
- Abbildung 2.4.3 Elektronische Zustandsdichte der α - und γ -Phase des Cers.
- Abbildung 2.4.4 Vergleich der Cer- und Platingitterkonstanten anhand der (111)-Oberflächen.
- Abbildung 2.5.1 Phasendiagramm des Systems Pt-Ce (Volumenphasen).
- Abbildung 2.5.2 Die Cu₃Au-artige Phase einer Pt-Ce Legierung.
- Abbildung 2.5.3 Aufbau der verschiedenen Pt_xCe-LAVES-Phasen mit Pt₅Ce-, Pt₃Ce- und Pt₂Ce-Struktur.
- Abbildung 2.6.1 Katalytische Aktivität verschiedener Oxide auf Vanadiumoxid (V₂O₅).
- Abbildung 2.6.2 Sauerstoffmobilität und Basizität verschiedener Oxide.
- Abbildung 2.6.3 Phasendiagramm der Ceroxidvolumenphasen.
- Abbildung 2.6.4 Gitterparameter der substöchiometrischen CeO₂-Volumenphasen.
-

-
- Abbildung 2.6.5 a) Die CeO_2 -Struktur; b) die Ce_2O_3 -Struktur.
- Abbildung 2.6.6 Von der CeO_2 -Fluoritstruktur abgeleitete Defektstrukturen.
- Abbildung 2.6.7 Strukturmodell der wichtigsten Ceroxidphasen.
- Abbildung 2.6.8 AFM-Bilder von $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen und Sauerstoffdefekten auf $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen.
- Abbildung 2.6.9 Sauerstoffdefekte auf $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen.
- Abbildung 2.6.10 Berechnete elektronische Struktur von CeO_2 und Ce_2O_3 .
- Abbildung 2.6.11 Berechnete Elektronenverteilung an Sauerstoffdefekten der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche.
- Abbildung 2.6.12 Wechselwirkung der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit organischen Molekülen.
- Abbildung 2.6.13 Aldolkondensationsmechanismus des Acroleins auf basischen Oxidoberflächen.
- Abbildung 2.7.1 SMSI-relevante Aspekte bei Edelmetall/Oxid-Katalysatoren.
- Abbildung 3.0.1 Verschiedenen Wechselwirkungsprozesse mit der Oberfläche, die in der Oberflächenphysik bei den unterschiedlichen Messmethoden ausgenutzt werden.
- Abbildung 3.0.2 Wellenlängen und Energien verschiedener Teilchen, die bei den verschiedenen Untersuchungsmethoden in der Oberflächenphysik angewendet werden.
- Abbildung 3.1.1 Aufbau des TDS-Experiments.
- Abbildung 3.1.2 Desorptionstemperaturen für charakteristische Prozesse im TDS.
- Abbildung 3.1.3 CO-Desorptionssignale als Fingerprint für verschiedene Oberflächen.
- Abbildung 3.1.4 Einfluss der Detektionsempfindlichkeit (SEM-Spannung) auf die TDS-Spektren.
- Abbildung 3.1.5 Zerfall des Acroleins im Massenspektrometer; Charakteristische Zerfallsprodukte (cracking pattern).
- Abbildung 3.1.6 Untergrundkorrektur der TDS-Spektren (links); Einfluss der Schwankung in der Temperaturrampe auf die TDS-Spektren bei niedrigen Temperaturen (rechts).
- Abbildung 3.2.1 Energieabhängigkeit der Eindringtiefe von Elektronen in die Festkörperoberfläche.
-

-
- Abbildung 3.2.2 Effektive Eindringtiefe der Elektronen bei den in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden.
- Abbildung 3.2.3 Schematischer Aufbau des HREELS-Spektrometers (IB2000).
- Abbildung 3.2.4: Wechselwirkung der Elektronen mit der Oberfläche, Dipol- und Stoßstreuung.
- Abbildung 3.2.5 Schematische Elektron-Oberflächenwechselwirkung und Oberflächenauswahlregeln im HREELS.
- Abbildung 3.2.6 Dispersionsrelation eines Festkörpers mit einer Atomsorte und einem Atom in der Elementarzelle.
- Abbildung 3.2.7 Dispersionsrelation für ein Kristallgitter mit zwei Atomsorten (links); optischer und akustischer Phononenzustand (rechts).
- Abbildung 3.2.8 Die Einheitszelle der CeO_2 -Fluoritstruktur.
- Abbildung 3.2.9 Die Dispersionsrelation des CeO_2 . Die Phononenzweige des CeO_2 .
- Abbildung 3.2.10 Charakteristische HREELS-Phononenspektren verschiedener Ceroxid-Phasen auf der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 3.2.11 HREELS-Phononenspektren von $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(110)$ sowie $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$.
- Abbildung 3.2.12 Verschiedene mögliche Adsorptionsplätze auf der hexagonalen Oberfläche für ein Atom, ein zweiatomiges Molekül und Acrolein.
- Abbildung 3.2.13 HREELS-Spektren der Sauerstoffadsorption auf der Pt(111)-Oberfläche sowie der CO-Adsorption auf verschiedenen Oberflächen. Zuordnung der verschiedenen Spezies zu verschiedenen Adsorptionsplätzen.
- Abbildung 3.2.14 Zuordnung der in den HREELS-Spektren beobachteten Verlustsignale durch Vergleich mit den berechneten [06Hau1] Schwingungsspektren.
- Abbildung 3.2.15 Berechnete Verlustenergien der verschiedenen Acroleinspezies [04Lof1].
- Abbildung 3.2.16 HREELS-Spektren der Acroleinadsorption auf den Pt_xCe -Legierungsphasen und der Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 3.2.17 HREELS-Spektren der Benzolmultilage sowie der Acroleinmonolage auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche.
- Abbildung 3.2.18 Mechanismus der resonanten Streuung.
- Abbildung 3.2.19 Reflektivität der Oberfläche; Intensität des reflektierten Primärelektronenstrahls.
-

-
- Abbildung 3.3.1 Abregungsmechanismen nach Ionisation aus der K-Schale. Auger-Prozess, Röntgenemission.
- Abbildung 3.3.2 Schematischer Aufbau des AES-Spektrometers.
- Abbildung 3.3.3 Schematische Signalverarbeitung durch Log-In Technik .
- Abbildung 3.3.4 Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme charakteristische AES-Spektren.
- Abbildung 3.3.5 Normierte AES-Intensitäten des C(273eV)-Signals nach Acroleinadsorption auf verschiedenen Oberflächen bei verschiedenen Temperaturen zur Charakterisierung des Zersetzungsverhaltens.
- Abbildung 3.3.6 Normierte AES-Intensitäten des Ce(83eV) und des Pd(330eV)-Signals in Abhängigkeit der Depositionszeit an Cer beziehungsweise Palladium zur Präparation von Cer-Filmen auf der Pt(111)-Oberfläche sowie zur Herstellung der Modellkatalysatoren, der Pd-Deponate auf den CeO₂(111)-Oberflächen.
- Abbildung 3.3.7 Sensitivitätsfaktoren der Elemente für die jeweiligen AES-Übergänge.
- Abbildung 3.3.8 Quantitative AES-Auswertung: Oberflächenkonzentrationen an Sauerstoff und Kohlenstoff nach Reduktion der CeO₂(111)-Oberflächen bei 1000 K mittels Acrolein.
- Abbildung 3.4.1 Schematischer Aufbau der LEED-Optik sowie die *EWALD*-Konstruktion, mit der die Beugungsbedingung bestimmt werden kann.
- Abbildung 3.4.2 Verfahren zur Bestimmung der Gitterparameter durch mit Hilfe der LEED-Bilder sowie Linienprofilen der LEED-Bilder;
- Abbildung 3.4.3 Die (2x2)+(1,98x1,98)R30°-Struktur einer Pt_xCe-Oberflächenlegierung (rechts) im Vergleich zur Pt(1x1)-Struktur (links) sowie schematische Darstellung der (2x2)+(1,98x,98)R30°-Legierungsstruktur (unten). (E: 70 eV).
- Abbildung 3.4.4 CeO₂(111) (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Struktur vor (links) und nach Reduktion (rechts) mit 2 L Acrolein bei 1000 K. *Fingerprint* des Reduktionsvorgangs. (70eV).
- Abbildung 4.1.1 AES-Verhältnis der Ce(83eV)/Pt(64eV)-Signale in Abhängigkeit der Depositionszeit. Cer-Deposition auf die Pt(111)-Oberfläche bei 300 K.
- Abbildung 4.1.2 CO-TDS (3L) nach Cer-Deposition bei 300 K. Titration der freien Pt-Restflächen.
- Abbildung 4.1.3 Charakteristisches AES-Spektrum der Cer-Filme (3 ML) auf der Pt(111)-Oberfläche (links). HREELS-Spektrum der reinen 2ML dicken Cer-Oberfläche sowie nach Adsorption von CO (rechts).
-

- Abbildung 4.1.4 Schematisches Kugelmodell der für die modellkatalytischen Studien verwendeten Cer-Filme und deren Verunreinigungen durch Adsorption des Kammerrestgases CO.
- Abbildung 4.2.1 Normiertes AES-Intensitätsverhältnis der Pt_xCe-Legierungsbildung nach Cer-Deposition (2 ML) bei 300 K.
- Abbildung 4.2.2 Phasendiagramm der Pt_xCe-Oberflächenlegierungen in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung.
- Abbildung 4.2.3 Charakteristische LEED-Bilder der beobachteten Pt_xCe-Legierungsphasen (70eV).
- Abbildung 4.2.4 Interne Kalibrierung und Strukturmodell der (2x2)+(1,98x1,98)R30°-Pt_xCe-Legierungsstruktur ohne Doppelbrechungsreflexe (links) bei 1,3 ML Cer sowie mit Doppelbrechungsreflexen (rechts) 1,5 ML Cer.
- Abbildung 4.2.5 Übergangsbereich der Legierungsphasen. Übergang der (2x2)-Struktur zur (2x2)+(1,98x1,98)R30°-Struktur bei Erhitzen (a); Übergang der (2x2)+(1,98x1,98)R30°-Struktur zur (1,98x1,98)R30°-Struktur bei Erhitzen.
- Abbildung 4.2.6 HREELS-Spektren nach CO-Adsorption auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen im Vergleich zur CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche (Sättigungsbedeckung, 3 L) zur Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung.
- Abbildung 4.2.7 Strukturmodell der terminierenden Lage der Pt_xCe-Legierungsphasen. Das Pt(2x2)-Fehlstellen oder Kagomé Netz.
- Abbildung 4.3.0.1 Schematische Darstellung der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Methoden zur Herstellung von Ceroxid-Filmen.
- Abbildung 4.3.1.1 HREELS-Spektren direkt nach reaktiver Verdampfung von Cer in O₂-Atmosphäre (unten) sowie nachfolgendem Erhitzen in O₂-Atmosphäre.
- Abbildung 4.3.1.2 Schematisches Model der ablaufenden Prozesse bei der Herstellung von Ceroxid-Filmen durch reaktives Verdampfen.
- Abbildung 4.3.2.0 Charakteristische LEED-Strukturen der Ceroxid-Filme auf der Pt(111)-Oberfläche im Vergleich mit der (1x1)-Struktur der Pt(111)-Oberfläche sowie deren schematische Struktur. (A) (1x1)-Stuktur, (B) (4x4)-Struktur, (C) (1,34x1,34)-Struktur, (D) (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Struktur. (70eV)
- Abbildung 4.3.2.1 Normierte AES-Intensitäten der Oxidation der metallischen Cer-Filme bei 90 K in Abhängigkeit der O₂-Dosis.
- Abbildung 4.3.2.2 Phasendiagramm der Ceroxid-Filme in Abhängigkeit der Cer-Menge nach Oxidation des Cers bei 90 K (10 L) und Erhitzen.
-

- Abbildung 4.3.2.3 a) LEED-Bilder nach Sauerstoffadsorption bei 90 K (10 L Sättigungsbedeckung) und Erhitzen für Cer-Bedeckungen von 1 ML (a), und von 2 ML (b).
- Abbildung 4.3.2.4 HREELS-Spektren nach Oxidation der Cer-Filme bei 90 K und nachfolgendem Erhitzen für kleine (links) und große Cer-Bedeckungen (rechts).
- Abbildung 4.3.2.5 HREELS-Spektren nach Oxidation der Cer-Filme und Erhitzen auf 1000 K in Abhängigkeit der deponierten Cer-Menge.
- Abbildung 4.3.2.6 CO-Titrationsmessungen nach Oxidation der metallischen Cer-Filme in Abhängigkeit der Menge an auf der Pt(111)-Oberfläche deponiertem Cer.
- Abbildung 4.3.2.7 O₂-TDS nach Oxidation der Cer-Filme bei 90 K in Abhängigkeit der deponierten Cer-Menge.
- Abbildung 4.3.2.8 Schematisches Modell der ablaufenden Prozesse bei der Herstellung von Ceroxid-Filmen durch Oxidation der metallischen Cer-Filme bei 90 K mit nachfolgendem Erhitzen.
- Abbildung 4.3.3.1 AES-Spektren (links) sowie Kurven der normierten AES-Intensitäten (rechts) nach Oxidation der Pt_xCe-Legierungsphasen bei verschiedenen Temperaturen.
- Abbildung 4.3.3.2 Phasendiagramm der Ceroxid-Filme nach Oxidation der verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen bei verschiedenen Temperaturen.
- Abbildung 4.3.3.3 Im LEED beobachtete Strukturen nach Oxidation der (2x2)+(1,98x1,98)R30°-Legierungsphase sowie der (1,98x1,98)+(1,98x1,98)R30°-Legierungsphase als charakteristische Beispiele für Cer-Bedeckungen unter und über 2 ML an auf der Oberfläche deponiertem Cer in Abhängigkeit der O₂-Dosis.
- Abbildung 4.3.3.4 CO-Titrationsmessungen der Pt_xCe-Legierungsoxidation für die (2x2)-Legierungsphase (links) in Abhängigkeit der Sauerstoffdosis sowie in Abhängigkeit der Legierungsphase für 16,5 L O₂ (rechts).
- Abbildung 4.3.3.5 CO-Titration nach Legierungsoxidation bei 700 K. (65 L O₂, Endoxidationszustand, m/z: 28 (CO), m/z: 44 (CO₂)).
- Abbildung 4.3.3.6 HREELS-Phononenspektrum der Legierungsoxidation bei 700 K in Abhängigkeit der O₂-Dosis.
- Abbildung 4.3.3.7 STM-Bild nach Legierungsoxidation bei 700 K (65L O₂) von Submonolagen an eingangs deponiertem Cer.
-

- Abbildung 4.3.3.8 HREELS-Phononenspektren. Vergleich des Endoxidationszustandes (65 L O₂) in Abhängigkeit der Eingangs deponierten Cer-Menge sowie der Oxidationstemperatur.
- Abbildung 4.3.3.9 Im LEED beobachtete Strukturen nach Oxidation der (2x2) Legierungsphase sowie der (1,98x1,98)+(1,98x1,98)R30°-Legierungsphase bei 900 K als charakteristische Beispiele für Cer-Bedeckungen unter und über 2 ML an auf der Oberfläche deponiertem Cer in Abhängigkeit der O₂-Dosis.
- Abbildung 4.3.3.10 HREELS-Phononenspektrum der Legierungsoxidation bei 900 K in Abhängigkeit der O₂-Dosis.
- Abbildung 4.3.3.11 CO-Titration nach Oxidation der Legierungen bei 900 K in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung für den Endoxidationszustand (links) (65 L O₂) sowie 15 L O₂-Dosis (rechts).
- Abbildung 4.3.3.12 CO-Titration nach Oxidation der Legierungen bei 1000 K in Abhängigkeit der Cer-Bedeckung für den Endoxidationszustand (65 L O₂).
- Abbildung 4.3.3.13 HREELS-Phononenspektrum der Legierungsoxidation bei 1000 K in Abhängigkeit der O₂-Dosis.
- Abbildung 4.3.3.14 Vergleich der CO-Titration nach Oxidation der Legierungen bei verschiedenen Temperaturen.
- Abbildung 4.3.3.15 Vergleich der HREELS-Phononenspektren nach Oxidation verschiedener Pt_xCe-Legierungsphasen bei unterschiedlichen Temperaturen.
- Abbildung 4.3.3.16 Schematisches Modell der ablaufenden Prozesse bei der Herstellung von Ceroxid-Filmen durch Oxidation der Pt_xCe-Legierungsphasen.
- Abbildung 4.3.4.1 Schema des Verfahrens zur Herstellung geschlossener stöchiometrischer CeO₂(111)-Oberflächen.
- Abbildung 4.3.4.2 Beobachtete Strukturen im LEED bei der Herstellung von geschlossenen Ceroxid-Filmen durch zweite Cer-Deposition und nachfolgende Oxidation bei verschiedenen Temperaturen.
- Abbildung 4.3.4.3 CO-Titrations-TDS-Spektren nach zweiter Cer-Deposition und nachfolgender Oxidation zur Herstellung geschlossener Ceroxid-Filme im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche sowie den Ceroxiden nach Legierungsoxidation.
- Abbildung 4.3.4.4 HREELS-Phononenspektren, (A) nach Cer-Deposition auf die (4x4)-Oxidphase und nachfolgender Oxidation bei 700 K, (B) nach Cer-Deposition auf die (1,34x1,34)-Phase sowie (C) die (1,34x1,34)+(1,34x1,34)R30°-Oxidphase und nachfolgender Oxidation bei 900 K.
-

- Abbildung 4.4.1.1 Reflektivität des HREELS-Primärelektronenstrahls (links) sowie HREELS-Phononenspektren (rechts) in Abhängigkeit der Elektronenbeschusszeit.
- Abbildung 4.4.1.2 TDS-Spektren nach Elektronenbeschuß der CeO₂(111)-Oberfläche. (A) Übersicht der verschiedenen Desorptionsprodukte sowie Abhängigkeit der Desorptionssignale der Desorptionsprodukte H₂ (B), H₂O (C) und CO₂(D) von der Beschussdauer.
- Abbildung 4.4.1.3 Schematische Darstellung, der bei der Modifizierung der CeO₂(111)-Oberfläche durch Elektronenbeschuss auftretenden Effekte.
- Abbildung 4.4.1.4 TDS-Spektren (m/z: 78, Benzol) nach Benzoladsorption auf der glatten CeO₂(111)-Oberfläche im Vergleich zur CeO₂(111)-Oberfläche die mittels Argon-Ionen Beschuss modifiziert wurde.
- Abbildung 4.4.1.5 CO₂ (m/z: 44) TDS-Spektrum der reinen CeO₂(111)-Oberfläche (links) sowie TDS-Spektrum der CeO₂(111)-Oberflächen nach Erhitzen auf 1000 K und nachfolgender Acroleinadsorption bei 90 K (rechts). Kupplung des Acroleins zu Benzol (m/z: 78) als Fingerprint für die Bildung von Sauerstoffdefekten.
- Abbildung 4.4.1.6 Schematische Darstellung, der Bildung von Sauerstoffdefekten auf den CeO₂(111)-Oberflächen durch Erhitzen auf 1000 K.
- Abbildung 4.4.2.1 Charakterisierung des Wachstums von Palladium auf den stöchiometrischen CeO₂(111)-Oberflächen mittels den normierten AES-Intensitäten. Die AES-Daten sind direkt nach Pd-Deposition auf der Pt(111)-Oberfläche bei 300 K sowie nach Anwendung der Stabilisierungsprozedur bestimmt worden.
- Abbildung 4.4.2.2 CO-TDS Spektrum nach Adsorption von 10 L CO nach Deposition von verschiedenen Pd-Mengen (links) sowie H₂-Desorptionsspektrum nach H₂-Adsorption aus dem Kammerrestgas (rechts), zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie.
- Abbildung 4.4.2.3 Schematische Darstellung der Herstellung der Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoroberflächen.
- Abbildung 5.0.1 Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle auf den verschiedenen Oberflächen.
- Abbildung 5.1.0.1 Normierte AES-Intensitäten als Fingerprint der Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche. (2 L Acrolein bei verschiedenen Temperaturen)
- Abbildung 5.1.0.2 H₂-Desorptionsspektren als Fingerprint der Zersetzung von Ethen, Benzol und Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.1.0.3 Schematischer Mechanismus der Zersetzung von ungesättigten organischen Molekülen an Edelmetalloberflächen; hier Pt.
- Abbildung 5.1.1.1 CO TDS-Spektren. Bedeckungsabhängigkeit der CO-Desorption von der Pt(111)-Oberfläche.
-

-
- Abbildung 5.1.1.2 Bedeckungsabhängigkeit der HREELS-Spektren für die Adsorption von CO auf der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.1.1.3 Schematisches Model der Wechselwirkung von CO mit der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.1.2.1 Schematisches Modell der Zersetzung von Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.1.2.2 TDS-Spektren der Zersetzung von Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche. Desorptionsprodukte: Ethen (m/z: 27), H₂ (m/z: 2), Ethan (m/z: 30).
- Abbildung 5.1.2.3 HREELS-Spektren der Zersetzung von Ethen auf der Pt(111)-Oberfläche (links) sowie die berechneten HREELS-Spektren der verschiedenen auf der Oberfläche vorhandenen Spezies.
- Abbildung 5.1.3.1 Mögliche Adsorptionsgeometrien des Benzols auf der Pt(111)-Oberfläche (links) sowie berechnete Adsorptionsgeometrien der stabilen Moden (rechts).
- Abbildung 5.1.3.2 TDS-Spektren der Zersetzung von Benzol auf der Pt(111)-Oberfläche. Desorptionsprodukte: Benzol (m/z: 78), H₂ (m/z: 2).
- Abbildung 5.1.3.3 HREELS-Spektren der Zersetzung von Benzol auf der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.1.3.4 Schematische Darstellung der Zersetzung von Benzol auf der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.1.4.1 Berechnete stabile Adsorptionsmoden des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche in Abhängigkeit der Bedeckung.
- Abbildung 5.1.4.2 Mögliche Zerfallswege des Acroleins durch systematischen Bruch einer C-C- oder C-O-Bindung.
- Abbildung 5.1.4.3 TDS-Spektren der Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.1.4.4 Schematische Darstellung der Zersetzungswege des Acroleins auf der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.1.4.5a HREELS-Spektren der Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.1.4.5b-d Zuordnung der verschiedenen bei der Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche vorhandenen Spezies durch Vergleich der experimentellen HREELS-Spektren mit den berechneten HREELS-Spektren verschiedener Spezies.
- Abbildung 5.1.4.6 Schematisches Modell der Zersetzung von Acrolein auf der Pt(111)-Oberfläche.
-

- Abbildung 5.2.0.1 Normierte AES-Intensitäten des C(273eV)-Signals als *Fingerprint* für die Zersetzung organischer Moleküle auf der Pt(111)-Oberfläche sowie den Pt_xCe-Legierungsphasen.
- Abbildung 5.2.0.2 Übersichts-TDS-Spektren der verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Moleküle nach Adsorption an den Pt_xCe-Legierungsphasen.
- Abbildung 5.2.1.1 CO-TDS-Spektren der Sättigungsbedeckung an CO von den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.2.1.2 CO-bedeckungsabhängige TDS-Spektren der (2x2)+(1,98x1,98)R30° Pt_xCe-Legierungsphasen (links) sowie für Pt_xCe-Legierungsphasen mit eingangs aufgedampfter Cer-Menge im Submonolagenbereich.
- Abbildung 5.2.1.3 HREELS-Spektren der Sättigungsbedeckung an CO auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.2.1.4 Temperaturabhängigkeit der HREELS-Spektren der Sättigungsbedeckung CO auf den Pt_xCe-Legierungsphasen.
- Abbildung 5.2.1.5 Schematisches Modell der CO-Adsorption auf den Pt_xCe-Legierungsoberflächen im Vergleich mit der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.2.2.1 TDS-Spektren nach Ethenadsorption auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen. Desorptionsprodukte: Ethen (m/z: 27), H₂ (m/z: 2).
- Abbildung 5.2.2.2 Bedeckungsabhängigkeit der TDS-Spektren nach Ethenadsorption auf den Pt_xCe-Legierungsoberflächen.
- Abbildung 5.2.2.3 HREELS-Spektren der Sättigungsbedeckung Ethen auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.2.2.4 Vergleich der experimentellen HREELS-Spektren mit den theoretisch berechneten HREELS-Spektren der auf der Oberfläche adsorbierten Ethenspezies.
- Abbildung 5.2.2.5 Temperaturabhängigkeit der HREELS-Spektren der Sättigungsbedeckung Ethen auf den Pt_xCe-Legierungsphasen.
- Abbildung 5.2.2.6: Schematischer Vergleich der Ethenadsorption und Wechselwirkung der Pt_xCe-Legierungsphasen sowie der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.2.3.1 TDS-Spektren von Benzol auf den Pt_xCe-Legierungsphasen im Vergleich mit der Pt(111)-Oberfläche.
- Abbildung 5.2.3.2 Bedeckungsabhängige TDS-Spektren nach Benzoladsorption auf der Pt_xCe-Legierungsoberfläche. Desorptionssignale: Benzol (m/z: 78), H₂ (m/z: 2), CO (m/z: 28).
-

-
- Abbildung 5.2.3.3 HREELS-Spektren der Benzolmonolage auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen im Vergleich mit der Pt(111)-Oberfläche sowie den berechneten Verlustenergien der Gasphasen Benzolspezies.
- Abbildung 5.2.3.4 Temperaturabhängigkeit der HREELS-Spektren von Benzol auf den Pt_xCe-Legierungsphasen.
- Abbildung 5.2.4.1 TDS-Spektren nach Acroleinadsorption auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche und metallischen Cer-Filmen. Desorptionsprodukte: Acrolein (m/z: 78), CO (m/z: 28), H₂ (m/z: 2).
- Abbildung 5.2.4.2 Bedeckungsabhängige TDS-Serie der Acroleinadsorption auf den Pt_xCe-Legierungsphasen sowie TDS-Spektren verschiedener möglicher Zersetzungsprodukte.
- Abbildung 5.2.4.3 Vergleich der maximalen Bedeckung der verschiedenen Acrolein Konformationen auf den Pt_xCe-Legierungsphasen und den Pt(111)-Oberflächen.
- Abbildung 5.2.4.4 Vergleich der HREELS-Spektren der Monolage Acrolein auf den verschiedenen Pt_xCe-Legierungsphasen und der Pt(111)-Oberfläche mit den berechneten HREELS-Spektren, der auf den Oberflächen vorhandenen Acroleinspezies.
- Abbildung 5.2.4.5.b-c Vergleich der experimentellen HREELS-Spektren nach Acroleinadsorption bei verschiedenen Temperaturen auf den Pt_xCe-Legierungsphasen mit den berechneten HREELS-Spektren der verschiedenen Acroleinkonformationen.
- Abbildung 5.2.4.6 Schematisches Modell der Adsorptionsgeometrien des Acroleins auf den Pt_xCe-Legierungsphasen im Vergleich zur Acroleinadsorption auf den Pt(111)-Oberflächen.
- Abbildung 5.2.5.1 Temperaturabhängigkeit der HREELS-Spektren nach Acroleinadsorption auf den (2x2)-Pt_xCe-Legierungsphasen. Zersetzung von Acrolein.
- Abbildung 5.3.0.1 Normierte AES-Intensitäten als *Fingerprint* der Zersetzung von Acrolein auf den metallischen Cer-Filmen.
- Abbildung 5.3.0.2 TDS-Spektren der verschiedenen untersuchten organischen Moleküle CO (m/z: 28), Benzol (m/z: 78), Ethen (m/z: 27) und Acrolein (m/z: 56) von den metallischen Cer-Filmen.
- Abbildung 5.3.1.1 Temperaturabhängigkeit des normierten O(503eV)/C(273eV) AES-Intensitäten nach Adsorption der CO Sättigungsbedeckung auf 2 ML Cer.
-

-
- Abbildung 5.3.1.2 Vergleich der HREELS-Spektren nach CO-Adsorption auf verschiedenen Oberflächen.
- Abbildung 5.3.1.3 Vergleich der Reflektivität der Cer-Oberfläche nach CO Adsorption und der Cer-Oberfläche nach Sauerstoffadsorption bei 90 K und nachfolgendem Erhitzen.
- Abbildung 5.3.1.4 Schematische Darstellung, der nach CO-Adsorption auf den metallischen Cer-Filmen stattfindenden Prozesse.
- Abbildung 5.3.2.1 Vergleich der HREELS-Spektren der Ethenadsorption auf den metallischen Cer-Filmen mit der Monolagen Ethenbedeckung auf der Pt(111)-Oberfläche sowie den Vibrationsenergien der Gasphasen Ethenspezies.
- Abbildung 5.3.3.1 Bedeckungsabhängige TDS-Serie nach Benzoladsorption auf den Cer-Filmen bei 90 K.
- Abbildung 5.3.3.2 Temperaturabhängige HREELS-Serie nach Benzoladsorption bei 90 K auf den Cer-Filmen.
- Abbildung 5.3.4.1 Mögliche Zerfallswege des Acroleins durch systematischen Bruch verschiedener Bindungen.
- Abbildung 5.3.4.2.a TDS-Spektren verschiedener Zersetzungsprodukte des Acroleins nach Adsorption auf den metallischen Cer-Filmen bei 90 K.
- Abbildung 5.3.4.2b-i Bedeckungsabhängigkeit der TDS-Spektren der wichtigsten Zersetzungsprodukte des Acroleins nach Adsorption auf den Cer-Filmen bei 90 K.
- Abbildung 5.3.4.3.a Schematische Darstellung der Zerfallswege des Acroleins auf den metallischen Cer-Filmen bis ca. 600 K.
- Abbildung 5.3.4.3b Schematische Darstellung der Zerfallswege, der auf den Cer-Oberflächen verbleibenden Spezies oberhalb von 600 K.
- Abbildung 5.3.4.4a Temperaturabhängigkeit der HREELS-Spektren. Zersetzung von Acrolein auf den metallischen Cer-Filmen.
- Abbildung 5.3.4.4b, c Zuordnung der auf der Cer-Oberfläche vorhandenen Spezies nach Acroleinadsorption bei 90 K (B) sowie nach Zersetzung bei 650 K (C) durch Vergleich mit den berechneten HREELS-Spektren.
- Abbildung 5.3.4.5 Schematische Darstellung des Zerfallsmechanismus der Acroleins auf den Cer-Filmen.
- Abbildung 5.4.0.1 Übersichts-TDS-Spektren der verschieden auf den CeO₂(111)-Oberflächen untersuchten Molekülen CO, Ethen, Benzol sowie Acrolein.
-

- Abbildung 5.4.0.2 Schematische Darstellung der Wechselwirkung der untersuchten Moleküle mit den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen sowie den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit Sauerstoffdefekten. Ebenso sind die Eigenschaften der hydroxylierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen dargestellt.
- Abbildung 5.4.0.3 Normierte AES-Intensitäten zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens bei Dosierung verschiedener Moleküle auf verschiedene Ceroxid-Oberflächen in Abhängigkeit der Temperatur. Acrolein/ $\text{CeO}_2(111)$ (links), Ethen, $\text{CO}/\text{CeO}_2(111)$ (mitte), Acrolein/ CeO_x (rechts).
- Abbildung 5.4.1.1 Bedeckungsabhängigkeit der CO-TDS-Spektren nach CO-Adsorption auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche.
- Abbildung 5.4.2.1 Bedeckungsabhängigkeit der TDS-Spektren nach Ethen Adsorption auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche.
- Abbildung 5.4.3.1 Bedeckungsabhängigkeit der TDS-Spektren nach Benzol Adsorption auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche.
- Abbildung 5.4.3.2 HREELS-Spektren der Monolage Benzol auf verschiedenen Ceroxid-Oberflächen im Vergleich mit den berechneten Schwingungsmoden der Gasphasen Benzolspezies.
- Abbildung 5.4.4.1 Adsorptionsgeometrie des Acroleins bei Adsorption auf der stöchiometrischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche (links) sowie in einem Sauerstoffdefekt der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit Sauerstoffdefekten (rechts).
- Abbildung 5.4.4.2 Bedeckungsabhängigkeit der TDS-Spektren nach Acrolein Adsorption auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche.
- Abbildung 5.4.4.3 HREELS-Spektrum der Monolage Acrolein auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche im Vergleich mit der reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche und den berechneten Vibrationsenergien der auf der Oberfläche vorhandenen Acroleinspezies.
- Abbildung 5.4.5.1 TDS-Spektren nach Adsorption von Acrolein (1,5 L) in Abhängigkeit des Hydroxylierungsgrades beziehungsweise der Elektronenbeschussdauer.
- Abbildung 5.4.6.1 Reduktion der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mittels Acrolein bei 1000 K: Links: Reflektivität der Oberfläche in Abhängigkeit der Acroleindosis. Rechts: HREELS-Phononenspektren in Abhängigkeit der Acroleindosis bei 1000 K.
- Abbildung 5.4.7.1 TDS-Spektren der Acroleinzersetzung durch Kupplung zu Benzol an Sauerstofffehlstellen in Abhängigkeit der Anzahl an Fehlstellen, beziehungsweise der Erhitzungsdauer auf 1000 K.
-

- Abbildung 5.5.1.1 CO-TDS-Spektren als *Fingerprint* der Zersetzung der Moleküle Acrolein und Ethen auf den Modellkatalysatoren (Pd/CeO₂(111)) sowie den inversen Modellkatalysatoren(CeO₂(111)/Pt(111)).
- Abbildung 5.5.1.2 Schematisches Modell der bei der Zersetzung von Ethen und Acrolein auf den Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren ablaufenden Prozesse.
- Abbildung 5.5.2.1 CO-TDS-Spektren als *Fingerprint* der Zersetzung von Acrolein auf den Pd/CeO₂(111)-Modellkatalysatoren nach mehrmaligem Erhitzen auf 1000 K.
- Abbildung 6.1.1 Schematischer Katalysezyklus von ceroxidbasierten Edelmetallkatalysatoren.
- Abbildung I.1: Schematischer Aufbau des in der Arbeit verwendeten UHV-Systems.
- Abbildung I.2: Die Glasdosiervorrichtung zur Dosierung von Flüssigkeiten (Acrolein und Benzol).
- Abbildung I.3: Die in dieser Arbeit benutzte UHV-Kammer. Geometrie der UHV-Kammer und Anordnung der verschiedenen Messmethoden an der UHV-Kammer.
- Abbildung I.4: Die verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Verdampfer sowie schematischer Aufbau der Vorrichtung zum Beschuss der Oberfläche mit Elektronen.
-

Liste der Tabellen

- Tabelle 2.0.1 Heterogen katalysierte Prozesse, die in der Industrie global eine wichtige Rolle spielen.
- Tabelle 2.3.1 Charakteristische Daten des Platins.
- Tabelle 2.3.2 Charakteristische Daten des Palladiums.
- Tabelle 2.4.1 Charakteristische Daten des Cers.
- Tabelle 2.5.1 Gitterkonstanten und Strukturtyp verschiedener Pt-Ce-Volumenlegierungsphasen.
- Tabelle 2.5.2 Bildungsenthalpie der Pt_xCe -Legierungsphasen.
- Tabelle 2.6.1 Charakteristische Daten von Ceroxiden.
- Tabelle 2.6.2 Durch Sauerstofffehlstellen vom CeO_2 abgeleitete Ceroxid-Phasen.
- Tabelle 2.6.3 Gitterparameter der wichtigsten Ceroxid-Phasen.
- Tabelle 2.7.1 Wichtige Anwendungen cerhaltiger Edelmetallkatalysatoren.
- Tabelle 3.2.1 Informationstiefe der unterschiedlichen in dieser Arbeit verwendeten
-

elektronenspektroskopischen Methoden.

- Tabelle 3.2.2: Unterschiede der verschiedenen schwingungsspektroskopischen Methoden.
- Tabelle 3.2.3 Die Phononenenergien des CeO₂ im Brillouinzonezentrum.
- Tabelle 3.2.4 Zuordnung, der bei verschiedenen Ceroxid-Filmen auf der Pt(111)-Oberfläche beobachteten Phononen.
- Tabelle 3.2.5 Typische Verlustenergien verschiedener funktioneller Gruppen.
- Tabelle 3.2.6 Benennung der Schwingungen.
- Tabelle 4.1 Zuordnung der verschiedenen im HREELS beobachteten Verlustsignale auf den metallischen Cer-Filmen.
- Tabelle 4.1.1 Vergleich der Gitterparameter der verschiedenen Laves-Phasen mit den Gitterparametern der beobachteten Pt_xCe-Legierungsphasen sowie der erwarteten und tatsächlich beobachteten LEED-Strukturen.
- Tabelle 4.2.1 Zuordnung der in den HREELS-Spektren beobachteten Verlustsignale auf den Pt_xCe-Legierungsphasen sowie der Platinoberfläche.
- Tabelle 4.3.2.0 Gitterparameter sowie erwartete LEED-Strukturen der wichtigsten Ceroxid-Volumenphasen.
- Tabelle I.1: Die ungefähre Position der Probe bei den verschiedenen Messmethoden.
- Tabelle I.2: Einstellungen des Netzgerätes zum Verdampfen von Cer, Pd sowie zum Elektronenbeschuss.
-

Anhang I

In diesem Teil wird der experimentelle Aufbau und die eingesetzten Geräte im Einzelnen beschrieben. Des Weiteren werden die verschiedenen in dieser Arbeit benutzten Chemikalien, deren Bezugsquellen sowie deren spezielle Handhabung dargestellt. Ebenfalls werden die benutzten Einstellungen und Probenpositionen in der in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten HREELS-Kammer beschrieben.

Ein schematischer Aufbau des benutzten UHV-Systems ist in Abbildung I.1 dargestellt.

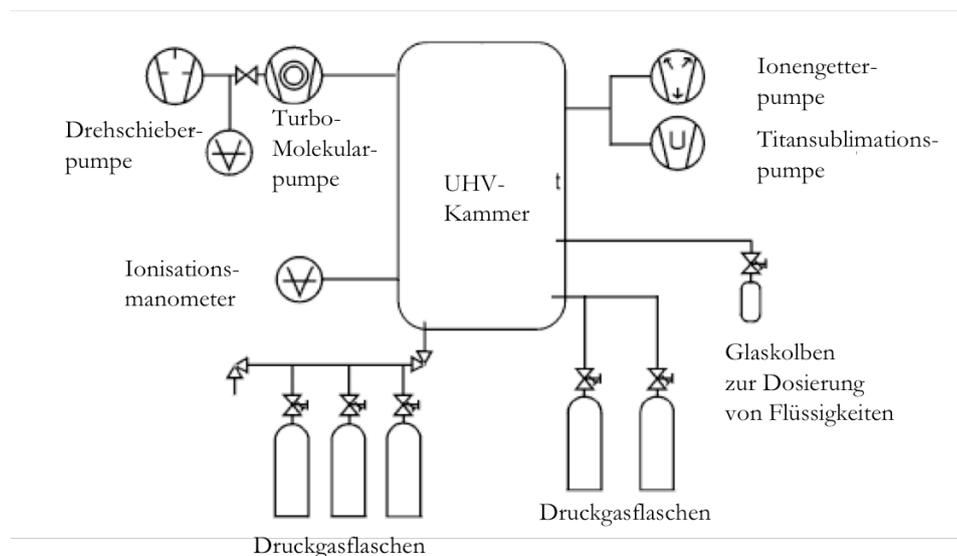


Abbildung I.1: Schematischer Aufbau des in der Arbeit verwendeten UHV-Systems (nach [02Bre1]).

Die Erzeugung des Ultrahochvakuums geschieht mit vier unterschiedlichen Pumpentypen. So ist eine Turbomolekularpumpe mit vorgelagerter Drehschieberpumpe an die Kammer angeschlossen. Die Pumpleistungen der Pumpen betragen 530 l/s (Turbomolekularpumpe), beziehungsweise 8m³/h (Drehschieberpumpe). Ein zweiter Pumpenstrang mit einer Titansublimationspumpe und einer Ionengetterpumpe kann zugeschaltet werden, was meist über Nacht geschah. Die Leistung der Ionengetterpumpe beträgt 400 l/s. Auf diese Weise kann in der UHV-Kammer ein Basisdruck von 1x10⁻¹⁰ mbar erreicht werden. Wie in Abbildung I.1 dargestellt, wird der Druck mittels eines Ionisationsmanometers im Niederdruckbereich und

eines Pirani-Manometers zwischen der Drehschieber- und Turbomolekularpumpe gemessen. An dieser Kammer sind Vorrichtungen zur Dosierung von Gasen sowie eine Vorrichtung zur Dosierung von Flüssigkeiten angebracht. Es können an die Kammer gleichzeitig 5 verschiedene Gasdruckflaschen angeschlossen werden und somit Untersuchungen mit bis zu fünf verschiedenen Gasen gemacht werden. In dieser Arbeit wurden Argon, Sauerstoff, Ethen, Wasserstoff und CO an diesen Dosiervorrichtungen angebracht. Ebenso kann an der Kammer eine Dosiervorrichtung zur Dosierung von Flüssigkeiten angebracht werden. Diese ist in Abbildung I.2 dargestellt und ist in dieser Arbeit zur Dosierung von Benzol und Acrolein verwendet worden.

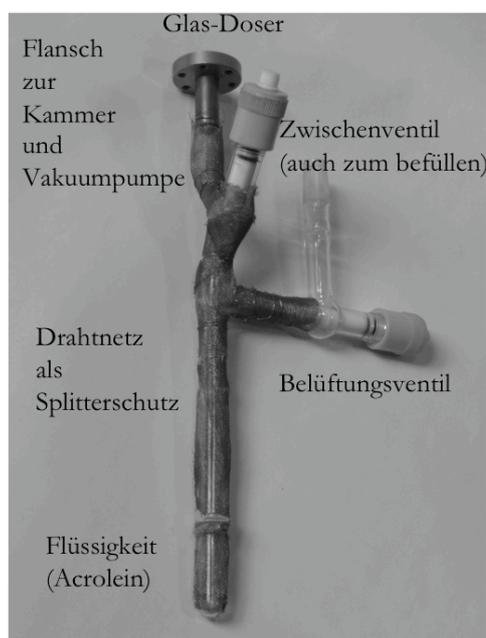


Abbildung I.2: die Glasdosiervorrichtung zur Dosierung von Flüssigkeiten (Acrolein und Benzol).

Die Dosiervorrichtung besteht, wie in Abbildung I.2 dargestellt, aus einem Glaskolben, der ein Belüftungsventil hat, sowie einem Zwischenventil, durch dessen Entfernen auch die Flüssigkeit in den Doser gefüllt wird, welcher den Raum zwischen Kammer und Vakuumpumpe abtrennt. Dieser Kolben ist über einen Flansch mit der Kammer verbunden. Mittels einer zwischen diesem Flansch und der UHV-Kammer angeschlossenen Drehschieberpumpe kann der Glaskolben evakuiert werden, um die nach Befüllen des Kolbens mit der Flüssigkeit vorhandene Luft abzupumpen. Für eine Dosierung der Flüssigkeit wird folgendermaßen vorgegangen: Nach mehrmaligem Evakuieren des mit der Flüssigkeit Benzol oder Acrolein gefüllten Kolbens wird dieser mittels eines Heißluftföhns erhitzt, so dass ein entsprechend großer Dampfdruck der Flüssigkeit in dieser Vorrichtung herrscht. Nun wird der gasförmige Teil der Flüssigkeit in den mittels der zwischengeschalteten Pumpe evakuierten Raum zwischen Zwischenventil und Kammer gelassen. Diese in dieser Arbeit verwendeten Flüssigkeiten Benzol oder Acrolein werden dann mit einem in UHV-Systemen klassisch verwendeten Dosierventil gasförmig für die Experimente in die Kammer gelassen.

Neben den Pump- sowie Gaseinlass- und Drucküberwachungssystemen sind die verschiedenen in der Arbeit benutzten spektroskopische Methoden TPD, LEED, HREELS, AES sowie die verschiedenen benutzten Verdampfer zum Verdampfen von Cer beziehungsweise Palladium, die Ionen- und Elektronenkanone an der UHV-Kammer angebracht. Wie in Abbildung I.3 zu sehen, sind diese Vorrichtungen und Methoden in verschiedenen unterschiedlichen Ebenen an der Kammer angebracht.

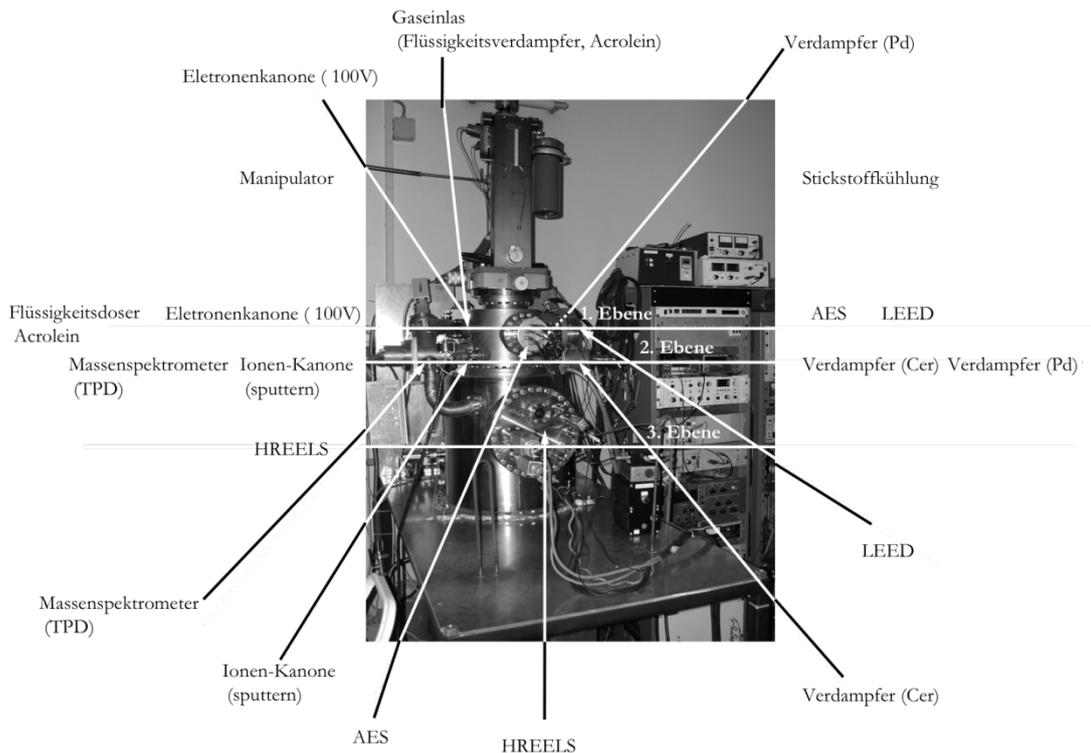


Abbildung I.3: Die in dieser Arbeit benutzte UHV-Kammer. Geometrie der UHV-Kammer und Anordnung der verschiedenen Messmethoden an der UHV-Kammer.

Die Probe, in dieser Arbeit der Pt(111)-Einkristall ist an den Manipulator (Typ: HPLT400, Fa. Fisons (heute VG-Scienta), der senkrecht in der Kammer positioniert ist, angebracht, wie in Abbildung I.3 zu sehen. Der Manipulator kann in x-, y-, und z-Richtung bewegt werden. Ebenso ist eine Drehung der Probe in der x-, y-Ebene möglich. Aufgrund der Bauweise ist eine azimutale Drehung nicht möglich. Die Probe wird über diesen Manipulator mittels flüssigem Stickstoff aktiv gekühlt. Hierzu wird mittels einer Membranpumpe der flüssige Stickstoff direkt aus einem an den Manipulator angebrachten Dewargefäß durch eine Kapillare, die den Probenkopf und den daran angebrachten Pt(111)-Kristall kühlt, gesaugt. Die Probe (Durchmesser 9 mm, Dicke 2 mm (Fa. MaTecK) wurde in dieser Arbeit mittels zwei verdrehter Tantaldrähte (0,25 mm Durchmesser) durch Punktschweißen an zwei Molybdänstäben montiert. Das Beheizen der Probe erfolgte mittels eines Gleichspannungsnetzgeräts über die Tantal-Probenbefestigungsdrähte. Die Temperatur wurde mittels eines Temperaturreglers der

Firma Eurotherm (Eurotherm 2408) gesteuert. Die Temperaturmessung wurde mittels eines NiCr-Konstantan-Thermoelements (Typ-E, Drahtdurchmesser 0,003 mm) gemessen.

Die 3 verschiedenen Ebenen, in denen die Mess-, Verdampfungs- und Sputtervorrichtungen positioniert sind, sind in Abbildung I.3 dargestellt. In der untersten Kammerebene (3.Ebene (z-Position des Manipulators ca. 295 mm) befindet sich das HREELS-Spektrometer. Dieses ist mit einer μ -Metallabschirmung zur Verhinderung von die HREELS-Messungen beeinflussenden Störmagnetfeldern versehen. Das verwendete HREELS-Spektrometer ist vom Typ IB2000 der Firma VSW. Im Allgemeinen wurde in dieser Arbeit mit einer Primärenergie des HREELS Spektrometers von 3 eV gemessen. In der nächsthöheren Ebene, der 2. Ebene (z-Position des Manipulators: 75 mm - 100 mm), sind die beiden Cer- und Pd-Verdampfer, die Ionenkanone zum Sputtern sowie das Massenspektrometer für die Durchführung von TDS-Untersuchungen platziert. Die charakteristischen Probenpositionen für die verschiedenen durchgeführten Experimente sind in Tabelle I.1 zusammengefasst.

Tabelle I.1: Die ungefähre Position der Probe bei den verschiedenen Messmethoden.

Manipulatoreinstellungen	x	y	z	α
Mittelposition	33	25	-	-
AES	46	22	6	130
TDS	33	1	79	230
LEED	32	49	5	45
HREELS	33	22	295	45
	(30-36)	(25-17)		
Sputtern	33	25	85	185
Verdampfer (Cer)	33	25	95	90
Verdampfer (Pd)	33	25	95	0
Elektronenkanone	33	25	5	280

Die angegebenen Werte sind mm-Angaben und beziehen sich auf die Einstellungen an den Mikrometerschrauben zum Justieren der Probe. Das verwendete Massenspektrometer ist von der Firma Balzers, Typ: QMG 125. Die Ionenkanone ist eine Eigenkonstruktion. Es wurde mit einem Argondruck von 5×10^{-5} mbar Argon gesputtert. Die Beschleunigungsspannung der Ionenkanone betrug 2 keV. Die verwendeten Verdampfungseinrichtungen zum Verdampfen von Pd und Ce werden später in diesem Abschnitt beschrieben.

In der 1. Ebene des UHV-Systems sind neben dem Gaseinlass des Flüssigkeitsdosers aus Abbildung I.2 das AES-Spektrometer, die LEED-Optik sowie die Elektronenkanone zum Beschuss der Oberfläche mit hochenergetischen Elektronen platziert.

Das AES-Spektrometer ist von der Firma Perkin-Elmer, die Elektronik teilweise eine Eigenentwicklung der Elektronikwerkstatt im Hause. Die LEED-Optik ist von der Firma VG. Die Handhabung der Elektronenkanone zum Beschuss der Oberfläche mittels hochenergetischer Elektronen wird später beschrieben.

Der Pt(111) Einkristall

Der für die Messungen verwendete Pt(111)-Kristall wurde von der Fa. MaTecK in Jülich bezogen. Die Orientierungsgenauigkeit ist besser als $0,4^\circ$, die Rauhtiefe der polierten Oberfläche kleiner als 0,03 mm. Der Durchmesser beträgt 9 mm, die Dicke 2 mm. Der Kristall ist mit einer Ringnut zur Befestigung am Manipulatorkopf versehen. Eine Skizze des Querschnittes ist in Kapitel 2.3 zu sehen. Dort wird auch die Reinigungs und Präparationsprozedur beschrieben.

Verdampfen von Cer

Das Cer wurde aus einem selbst konstruierten Verdampfer, wie in Abbildung I.4 b dargestellt, verdampft. Es wurde hierzu ein aus Wolframdraht gewickeltes Filament (Wolframdraht; Durchmesser 0,3 mm) benutzt, das mittels Gleichspannung beheizt werden kann. In dieses Filament wurden die von der Firma MaTecK bezogenen Cer-Späne gegeben. Durch Erhitzen des Wolfram-Filaments konnte eine Verdampfung des metallischen Cer erreicht werden. Bei einer angelegten Spannung von ca. 7-8 V und einem Stromfluss von 6-7 A wurde eine Cer-Depositionsrate im Bereich von ca. 0,25 ML/Minute erreicht, wie sie mittels-AES und vergleichenden TPD-Messungen, wie bereits beschrieben, bestimmt werden konnte. Dieser gesamte Cer-Verdampfer wurde mittels Wasserkühlung gekühlt. Ebenso wurden auch andere Methoden zur Verdampfung des metallischen Cers in der Arbeit getestet, welche sich aber als nicht geeignet erwiesen. Aus einem Al_2O_3 -Tiegel, wie es für die Verdampfung von Pd möglich war, kann metallisches Cer nicht verdampft werden, da das Cer so oxophil ist, dass es mit dem Aluminiumoxid zu Ceroxiden reagiert und somit auf der Oberfläche kein reines metallisches Cer aufgebracht werden konnte. Das so verdampfte Cer war immer verunreinigt mit Ceroxiden oder sogar Aluminiumoxiden. Ebenso war es nicht möglich, Cer aus einem Elektronenstrahlverdampfer aus einem Ta-Tiegel zu verdampfen. Der Tantaltiegel enthielt ebenso zu viele oxidische Verunreinigungen, so dass es nicht möglich war, metallisches Cer ohne Oxidrückstände auf die Oberfläche zu verdampfen. Ebenso war es aufgrund der horizontalen Anordnung des Elektronenstrahlverdampfers nicht möglich, einen metallischen Cer-Stab aus diesem Elektronenstrahlverdampfer zu verdampfen. Dieser metallische Cer-Stab (Fa. MaTecK Durchmesser 2 mm, Länge 25 mm) verbog sich beim Verdampfen immer derart,

dass es zu einem Kurzschluss mit der Hochspannung kam, was eine konstante Verdampfung verhinderte. Dies ist charakteristisch für Cer, da der Dampfdruck, der für eine Verdampfung im UHV nötig ist, erst bei solchen Temperaturen erreicht wird, bei dem Cer schon sehr weich ist, da es nahe am Schmelzpunkt des metallischen Cers ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 1071 K. Bei dieser Temperatur hat Cer aber einen Dampfdruck von ca. 1×10^{-9} mbar, was zum Verdampfen nicht ausreicht. Der verwendete Cer-Stab verbog sich im Elektronenstrahlverdampfer, so dass kein Ergebnis erzielt werden konnte. Somit blieb als einfachste und zugleich effektivste Lösung das Verdampfen der Cer-Späne direkt aus einem Wolframfilament.

Cer wurde immer bei 300 K auf der Pt(111)-Oberfläche deponiert, die Probenposition ist in Tabelle I.1 zusammengefasst.

Insgesamt zeigten sich bei der Handhabung des metallische Cers immer wieder Komplikationen mit Sauerstoffverunreinigungen. Um eine Sauerstoffkontamination zu verhindern, wurden die bei MaTecK gekauften Cer Späne (99,9 % Reinheit) unter Öl (Cyclohexan) gelagert, damit diese nicht schon bevor sie in die Kammer transferiert wurden mit Sauerstoff verunreinigt waren. Ebenso war es immer wichtig, die Vakuum-Apparatur nicht sehr lange unter Normaldruck stehen zu lassen, da dies ebenso zu einer Oxidation des Cers im Verdampfer führte.

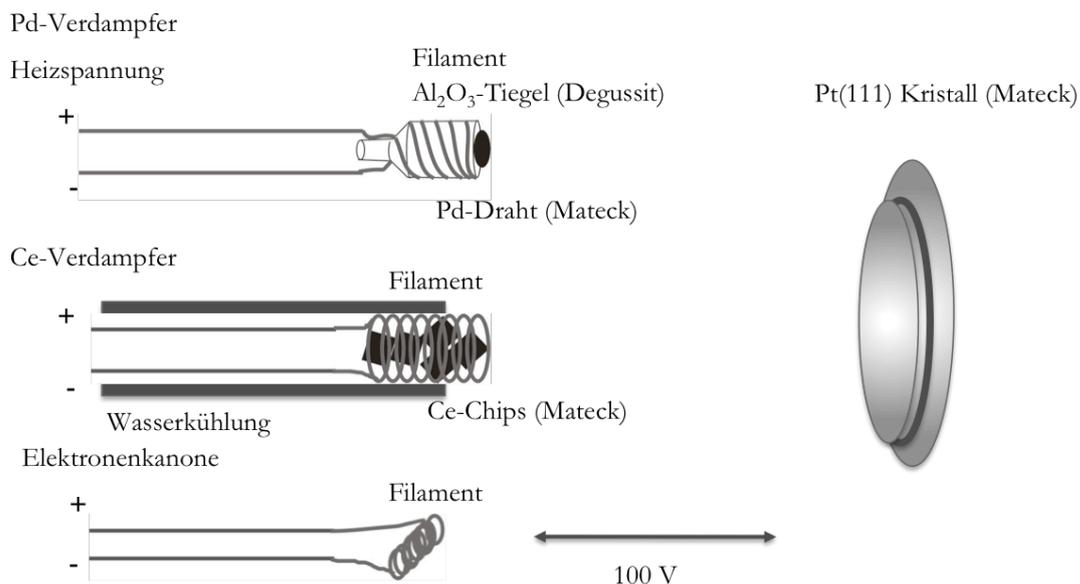


Abbildung I.4: Die verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Verdampfer sowie schematischer Aufbau der Vorrichtung zum Beschuss der Oberfläche mit Elektronen.

Verdampfen von Pd

Ebenso wurde das Pd in einem selbst konstruierten Verdampfer verdampft, wie er in Abbildung I.4a zu sehen ist. Im Gegensatz zu metallischem Cer kann das Pd aus einem Al_2O_3 -Tiegel verdampft werden. Für den Verdampfer wurde ein Al_2O_3 -Tiegel der Firma Friatec, Typ Degussit verwendet. Dieser wurde mit einem Wolframfilament (Durchmesser 0,3 mm) umwickelt. Durch Heizen des Wolframfilaments mittels Gleichspannung wird der Al_2O_3 -Tiegel erhitzt und das Pd aus dem Tiegel verdampft. In dieser Arbeit wurden für das Pd Aufdampfzeiten von ca. 0.1 ML/Minute verwendet. Beim Verdampfen wurde an das Wolframfilament eine Spannung von 12,5 V angelegt. Es floss bei dieser Spannung ein Strom von ca. 7 A. Als Pd-Quelle wurde Pd-Draht mit der Dicke 0,25 mm benutzt, der zusammengewickelt in die Al_2O_3 -Keramiktiegel gesteckt wurde. Das Pd wurde mittels der von FREUNDS-Gruppe routinemäßig verwendeten Methode zur Herstellung von Pd-Clustern auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche verdampft. Nach der Pd-Deposition bei 300 K wurde ein Verfahren zur Stabilisierung und zur Ordnung dieses auf der Oberfläche deponierten Pd angewandt. Hierzu wurde die Pd modifizierte Oberfläche in Sauerstoffatmosphäre ($p: 1 \times 10^{-5}$ mbar) bei 550 K erhitzt und dann wieder unter Sauerstoff auf 300 K abgekühlt. In einem zweiten Schritt wurde dann bei 300 K CO ($p: 1 \times 10^{-5}$ mbar) dosiert und die Probe unter CO-Atmosphäre wieder auf 550 K erhitzt. Dieses Verfahren wurde von der Arbeitsgruppe FREUND übernommen, weil es sich als geeignetes Verfahren zur Herstellung von definierten Pd-Clustern auf Al_2O_3 - und auch FeO-Oberflächen erwiesen hat [06Doh1], [05Mey1]. Der Schritt des Erhitzens in Sauerstoffatmosphäre wurde angewandt, damit das Oxid bei Erhitzen der Oberfläche auf 550 K nicht partiell reduziert wird und Sauerstoffdefekte entstehen. Die Temperatur von 550 K wurde verwendet, da bei dieser Temperatur noch keine Dekoration oder Reaktion des Pd mit der Oxidunterlage stattfindet und die Temperatur hoch genug ist, damit die thermodynamisch stabile Clusterbildung (3D-Wachstum) einsetzen kann, welches bei niedrigen Temperaturen nicht stattfindet. Bei dieser Temperatur ist die Mobilität der Pd-Atome auf der Oberfläche hoch genug, um eine Umordnung zu erreichen. Der zweite Schritt, die Erhitzung in CO-Atmosphäre wurde angewandt, damit der auf den Pd-Clustern adsorbierte Sauerstoff mittels CO zu CO_2 reagiert und somit von den Pd-Clustern entfernt wird. Ebenso liegt die Temperatur von 550 K oberhalb der Desorptionstemperatur des CO von Pd-Oberflächen, so dass nach diesem Stabilisierungs- und Ordnungsverfahren reine, wohlgeordnete Pd-Cluster erhalten werden konnten. Nach diesem Ordnungsverfahren konnten, wie im experimentellen Teil der Arbeit gezeigt wird, Pd-Cluster mit definierten Oberflächen-Facetten hergestellt werden.

Elektronenbeschuss

Für die gezielte Herstellung von Defekten auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen wurde als Möglichkeit der Beschuss mittels Elektronen untersucht, da diese Methode bei der Herstellung von Sauerstoffdefekten auf Vanadiumoxiden erfolgreich angewendet wird.

Bei der Vanadiumoxid-Oberfläche konnte *FREUNDS*-Gruppe zeigen, dass die V=O, die sogenannten Vanadyl-Gruppen, selektiv entfernt werden kann [03Dup1], [09Fre1]. Für Ceroxide hingegen gab es bis jetzt nur Untersuchungen mittels Elektronenbeschuss mit Elektronenenergien von einigen 1000 keV, bei denen sich ebenfalls eine Reduktion der Oxide zeigte [06Yas1]. Es hat sich aber gezeigt, dass es mit der in dieser Arbeit angewendeten Methode nicht möglich ist, selektiv Sauerstoffdefekte auf diesen CeO₂(111)-Oberflächen zu generieren. Vielmehr führt der Beschuss mittels Elektronen der Energie von 100 eV zu einer partiellen Hydroxilierung der Oberfläche, wie aus den HREELS-Untersuchungen geschlossen werden kann. Für die Methode des Beschusses der Probenoberfläche mittels Elektronen wurde die in Abbildung I.4c dargestellte Konstruktion verwendet. An ein Wolframfilament (0,3 mm Durchmesser) wurde eine Gleichspannung angelegt, so dass dieses glüht und Emission von Elektronen eintritt. Dieses in Abbildung I.4c dargestellte Filament wurde mit einer Spannung von 8,5 V und einem Strom von 4-5 A betrieben. Zwischen diesem Filament und der Probe wurde eine Spannung von 100 V angelegt, so dass die durch Glühemission generierten Elektronen auf die Probenoberfläche beschleunigt wurden und Defekte auf dieser Oberfläche produzieren sollten. Die Temperatur der Probe kann während dieser Prozedur nicht gesteuert werden. Es wurde aber in dieser Arbeit immer dasselbe Verfahren verwendet. Bei einer Starttemperatur von 300 K wurde die Probe mit Elektronen beschossen. In Abhängigkeit der Dauer des Elektronenbeschusses kühlte die Probe durch die nicht zu unterbrechende Stickstoffkühlung bis auf 90 K ab.

Verdampfen von Acrolein und Benzol

Das Benzol sowie das Acrolein liegt bei Normalbedingungen als Flüssigkeit vor. Deshalb wurde dieses aus der bereits beschriebenen Flüssigkeitsdosiereinrichtung dosiert. Das Benzol ist experimentell leicht zu handhaben und im Glasdoser relativ stabil. Das Acrolein hingegen neigt zu Polymerisationsreaktionen unter Licht und Wärmeeinwirkung. Deshalb wurde das Acrolein auch immer im Kühlschrank gelagert und während der Untersuchungen zur Acrolein-Adsorption mindestens jede Woche gewechselt, da nach einiger Zeit deutliche Zersetzungserscheinungen auftreten können.

Einstellungen am Gleichspannungsnetzgerät.

Die verschiedenen Parameter bei der Cer- und Pd-Deposition sowie des Elektronenbeschusses sind in Tabelle I.2 zusammengefasst. Diese Werte sind nur als Richtgrößen zu sehen, in welchem Bereich von Spannung und Strom dieser Verdampfer beziehungsweise die Elektronenkanone betrieben wurde.

Tabelle I.2: Einstellungen des Netzgerätes zum Verdampfen von Cer, Pd sowie zum Elektronenbeschuss.

Einstellungen Verdampfer/ Elektronenkanone	Spannung Netzteil	Strom Netzteil	Spannung Probe - Filament
Cer	7-8 V	6-7 A	0
Pd	12,5 V	7 A	0
Elektronenkanone	8,5 V	4-5 A	100

*Verwendete Materialien**Cer*

Cer-Chips nach persönlicher Maßgabe der Größe

Reinheit: 99,9 %

unter Öl gelagert.

Fa. MaTecK

Für die Befüllung des Verdampfers wurde das Öl entfernt, indem die metallischen Cer-Späne in n-Hexan gewaschen wurden, damit die UHV-Kammer nicht durch das schwerflüchtige Öl kontaminiert wurde. Das n-Hexan benetzt die Cer-Chips noch, solange sie an Luft sind und verdampft dann beim Ausheizen der Kammer sehr leicht.

Pd

Pd-Draht

Durchmesser 0,25 mm

Reinheit: 99,95 %

Fa. MaTecK

Pt(111)

Pt(111)-Kristall

Durchmesser: 9 mm, Dicke: 2 mm

Orientierungsgenauigkeit: $< 0,4^\circ$, Rautiefe $< 0,03 \mu\text{m}$

Fa. MaTeck

Acrolein

puriss. for electron microscopy

99 %

stabilisiert mit 0,2 % Hydrochinon und Wasser

Gebindegröße: 10ml

Fa. Fluka

Benzol

p.A. 99,5 %

Gebindegröße: 1 L

Fa. AppliChem

Ethen

Reinheit: 3.5

Druckgasflasche: 1 l 12 bar

Fa. Air Liquide

bezogen über Praxair GmbH

CO

Reinheit: 3.7

Druckgasflasche: 1l 12 bar

Fa. Linde

D₂

Reinheit: 2.7

Druckgasflasche: 1l 12 bar

Fa. Messer

O_2

Reinheit: 4.8

Druckgasflasche: 1l 12 bar

Fa. Air Liquide

bezogen über Praxair GmbH

Ar

Reinheit: 5.0

Druckgasflasche: 1l 12 bar

Fa. Air Liquide

bezogen über Praxair GmbH

Ta -Draht

Durchmesser: 0,25 mm

Fa. Goodfellow

W -Draht

Durchmesser: 0,3 mm

Fa. Goodfellow

Al_2O_3 -Tiegel

Degussit

Fa. Friatec

Ta (Ta -Tiegel)

Fa. Haines & Maassen Metallhandelsgesellschaft mbH

Anhang II

Berechnete Vibrationsenergien der organischen Moleküle

Ethen

Ethen		Adsorptionsgeometrie, Energieverlust [cm ⁻¹]	
	Normal Mode	di-σ	π
v ₁	v _{as} (CH ₂)	3078	3.152
v ₂	v _{as} (CH ₂)	3054	3.129
v ₃	v _s (CH ₂)	2993	3.057
v ₄	v _s (CH ₂)	2985	3.051
v ₅	δ _s (CH ₂), [v(CC)]	1416	1.477
v ₆	δ _{as} (CH ₂)	1387	1.411
v ₇	ρ _{as} (CH ₂)	1177	1.202
v ₈	v(CC), [δ _s (CH ₂)]	1036	1.178
v ₉	ω _{as} (CH ₂), [v _{as} (Pt-CC)]	1037	964
v ₁₀	ω _s (CH ₂), [v(CC)]	974	948
v ₁₁	ρ _s (CH ₂)	922	900
v ₁₂	τ(CH ₂)	787	802
v ₁₃	fR	635	677
v ₁₄	v _{as} (Pt-CC), [ω _{as} (CH ₂)]	535	401
v ₁₅	v _s (Pt-CC)	435	325
v ₁₆	fΓ+ Pt-Phonon	176	100
v ₁₇	fR	137	75

Abbildung II.1: Vibrationsenergien verschiedener Ethenspezies [06Ess1].

Acrolein

Acrolein		Adsorptionsgeometrie , Energieverlust [cm ⁻¹]								
	Normal Mode	trans (Gas)	cis (Gas)	η_1 -trans	η_2 -cis	η_2 -trans	η_3 -cis	η_3 -trans	η_4 -cis	η_4 -trans
ν_1	$\nu(\text{C}_1\text{H}_1)$	2805	2836	2906	2858	2716	2956	2867	2958	2911
ν_2	$\nu(\text{C}_2\text{H}_2)$	3027	3003	3118	3020	3045	3076	2934	3083	2999
ν_3	$\nu^{\text{oop}}(\text{CH}_3\text{CH}_4)$	3143	3177	3177	3091	3082	3088	3077	3158	3086
ν_4	$\nu^{\text{ip}}(\text{CH}_3\text{CH}_4)$	3054	3083	3083	3011	2999	3008	2998	3070	2994
ν_5	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1691	1702	1563	1645	1677	1445	1584	1165	1192
ν_6	$\nu(\text{C}_2=\text{C}_3)$	1614	1599	1607	1106	1063	1111	1035	1444	1098
ν_7	$\nu(\text{C}_1-\text{C}_2)$	1129	906	1157	856	931	918	936	888	1009
ν_8	$\delta(\text{C}_1\text{H}_1)$	1343	1375	1324	1353	1339	1303	1327	1305	1312
ν_9	$\delta(\text{C}_2\text{H}_2)$	1254	1273	1269	1303	1256	1342	1230	1205	1230
ν_{10}	$\delta(\text{CH}_3\text{CH}_4)$	1403	1392	1412	1389	1400	1390	1397	1360	1408
ν_{11}	$\rho(\text{CH}_3\text{CH}_4)$	873	1028	930	1046	1117	1059	1081	1023	914
ν_{12}	$\delta(\text{C}-\text{C}=\text{O})$	565	648	606	637	583	633	586	648	558
ν_{13}	$\delta(\text{C}=\text{C}-\text{O})$	313	282	406	313	350	354	335	310	355
ν_{14}	$\gamma^{\text{oop}}(\text{CH})$	991	994	977	964	953	894	908	931	849
ν_{15}	$\gamma^{\text{ip}}(\text{CH})$	971	1001	1001	873	912	833	769	798	746
ν_{16}	$\omega(\text{CH}_3\text{CH}_4)$	964	980	958	1030	1019	1025	1022	961	1039
ν_{17}	$\tau(\text{CH}_3\text{CH}_4)$	591	538	595	761	708	771	705	758	707
ν_{18}	$\tau(\text{C}_1-\text{C}_2)$	168	141	309	232	213	237	208	526	459
ν_{19}	$\nu_1(\text{Pt}-\text{C})$			151	5336	508	520	530	526	513
ν_{20}	$\nu_2(\text{Pt}-\text{C})$				411	395	381	423	410	459
ν_{21}	$\nu_3(\text{Pt}-\text{C})$						130	265	358	403
ν_{22}	$\nu_4(\text{Pt}-\text{C})$								302	299

Abbildung II.2: Vibrationsenergien verschiedener Acroleinspezies [04Lof1].

Benzol

Benzol		Adsorptionsgeometrie, Energieverlust [cm ⁻¹]								
Symm. Rasse	D _{6h}	(Gas)	C _{2v}	bri0	C _{2v}	bri30	C _{3v}	hcp0	C _{3v}	hcp30
v ₁	A _{1g}	3062	A ₁	3132	A ₁	3103	A ₁	3125	A ₁	3122
v ₂	A _{1g}	992	A ₁	845	A ₁	826	A ₁	860	A ₁	899
v ₃	A _{2g}	1326	A ₂	1296	A ₂	1296	A ₂	1310	A ₂	1310
v ₄	A _{2u}	637	A ₁	756	A ₁	803	A ₁	789	A ₁	715-598
v ₅	B _{1u}	3068	B ₁	3073	B ₂	3050	A ₂	3099	A ₁	3097
v ₆	B _{1u}	1010	B ₁	989	B ₂	896	A ₂	893	A ₁	986
v ₇	B _{2g}	995	B ₁	887	B ₂	990	A ₂	982	A ₁	907
v ₈	B _{2g}	703	B ₁	620	B ₂	621	A ₂	602	A ₁	715-598
v ₉	B _{2u}	1310	B ₂	1303	B ₁	1313	A ₁	1345	A ₂	1348
v ₁₀	B _{2u}	1150	B ₂	1142	B ₁	1140	A ₁	1154	A ₂	1142
v ₁₁	E _{1g}	849	B ₁ B ₂	811 779	B ₁ B ₂	845 812	E	835	E	776
v ₁₂	E _{1u}	3063	B ₁ B ₂	3116 3122	B ₁ B ₂	3100 3090	E	3117	E	3115
v ₁₃	E _{1u}	1486	B ₁ B ₂	1357 1410	B ₁ B ₂	1371 1378	E	1381	E	1405
v ₁₄	E _{1u}	1038	B ₁ B ₂	920 952	B ₁ B ₂	925 931	E	956	E	970
v ₁₅	E _{2g}	3047	A ₁ A ₂	3074 3109	A ₁ A ₂	3042 3088	E	3106	E	3102
v ₁₆	E _{2g}	1596	A ₁ A ₂	1456 1368	A ₁ A ₂	1430 1375	E	1441	E	1462
v ₁₇	E _{2g}	1178	A ₁ A ₂	1113 1100	A ₁ A ₂	1134 1083	E	1127	E	1131
v ₁₈	E _{2g}	606	A ₁ A ₂	543 556	A ₁ A ₂	566 542	E	550	E	568
v ₁₉	E _{2u}	975	A ₁ A ₂	917 870	A ₁ A ₂	891 930	E	888	E	868
v ₂₀	E _{2u}	410	A ₁ A ₂	486 406	A ₁ A ₂	501 542	E	448	E	400
v ₂₁	v(Pt-C)			329, 352, 262		358, 352, 327		309, 306, 285		202, 199

Abbildung II.3: Vibrationsenergien verschiedener Benzolpezies [03Mor1].

Danksagung

Ohne die Unterstützung und die Hilfe einer ganzen Reihe von engagierten Menschen wäre es sicher nicht möglich gewesen, die Dissertation in einem vernünftigen Zeitrahmen erfolgreich und mit einer schlüssigen Interpretation abzuschließen. Das tiefgehende Verständnis, das mit dieser Arbeit im Bezug auf cerhaltigen Katalysatoren erreicht wurde, konnte nur gelingen, weil es zusätzlich zu der experimentellen Arbeit im Labor ebenso oft möglich war, an hochkarätigen Tagungen teilnehmen zu dürfen, welches die Diskussion mit Spezialisten und anerkannten Fachleuten auf den verschiedenen Gebieten ermöglichte.

Hierfür gilt mein besonderer Dank Herrn **Professor Dr. Dr. hc Klaus Wandelt**.

Die außergewöhnliche Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung des Themengebietes der Dissertation gab sowie das tiefe gegenseitige Vertrauen konnte zu einer sehr guten Entwicklung nicht nur des wissenschaftlichen Verständnisses sondern auch der sogenannten *soft skills* führen.

Im Rückblick erst wird einem gewiss, wie viel man wirklich während der Dissertation gelernt hat. Es mag vielleicht für eine erfolgreiche persönliche Zukunft nicht wichtig sein, welches Wissen man über diese Zeit in Bezug auf Ceroxid-Katalysatoren angehäuft hat, weil man dies im Zweifelsfall für den weiteren beruflichen Werdegang gar nicht braucht, um so wichtiger aber war diese Zeit zum Reifen und zur Schärfung vieler unterschiedlicher Fähigkeiten.

Dies wäre sicher mit einem anderen Doktorvater nicht möglich gewesen.

So konnte ich in dieser Zeit meine Selbstständigkeit und mein Organisationstalent jeden Tag aufs Neue testen. Herr Wandelt gab mir die Möglichkeit, vieles selbst zu organisieren. Dies reichte sogar bis hin zur Vertretung in Vorlesungen oder zur Organisation des *German-Polish Workshop on Applied Surface Science 2009*.

Ebenso war es mir vergönnt, auf 16 internationalen Tagungen meine Arbeit mit Vorträgen oder interaktiven Präsentationen darzustellen. Hierdurch lernt man Disziplin, denn die Präsentation muss auf den Punkt zum vorgegebenen Datum fertig und auch verständlich und interessant für das Auditorium sein.

Dies hat in hohem Masse das strukturierte Denken sowie die Erstellung von sehr ansprechenden und verständlichen Präsentationen gefördert.

Ebenso wäre es ohne diese Tagungsteilnahmen nicht möglich gewesen, viele Kontakte mit auf dem Gebiet der Oberflächenphysik bedeutenden Leuten zu knüpfen. Davon kann ich sicher noch lange zehren.

Am nachhaltigsten beeinflusst hat mich der von Herrn Prof. Wandelt frei nach Konrad Adenauer geliebte Satz:

„Man muss erst sagen, was man zu sagen hat, dann ausführlich erläutern, was man sagt und zum Schluss noch einmal sagen, was man eigentlich gesagt hat.“

Dieser Leitspruch ist der Schlüssel zu einem verständlichen und ansprechenden Vortrag. Ich werde mich an diesen Spruch immer zurückbesinnen und er wird mir mit Sicherheit in Zukunft sehr gute Dienste leisten.

Ein solcher Doktorvater, der die Mitarbeiter auf Tagungen fahren lässt, bei denen Skifahren zum Tagungsprogramm gehört, ist heutzutage nicht selbstverständlich.

Ich weiß dies zu schätzen.

Vielen Dank für alles Herr Wandelt.

Ebenso möchte ich den den weiteren Gutachtern für die bereitwillige Begutachtung meiner Dissertation, speziell Herrn **Prof. Dr. Siegfried Waldvogel** für die Übernahme des 2. Gutachtens sowie den Herren **Prof. Werner Mader** und **P.D. Dr. Reiner Vianden** danken.

Es ist aber nicht nur eine Person alleine, der es bei dieser Dissertation zu Danken gibt.

Wir waren alle ein gutes Team. Nur durch das außergewöhnlich gute Arbeitsklima ohne Ellenbogen und Missgunst kann ein vernünftige Arbeit abgeliefert werden.

Hier ist **Prof. Dr. Conrad Becker** zu nennen, der mir in wissenschaftlicher Hinsicht bei der Interpretation der Daten oft eine gute Hilfe war. Er gab mir anfänglich ebenso die Anstöße, auf welche Tagung es sich lohnen würde zu fahren. Nur durch ihn konnte ich mich schnell in das Themengebiet der Ceroxide einfinden. Es war sehr hilfreich, dass ich mit ihm lange vor der ersten Messung das Grundkonzept meine Dissertation detailliert besprechen konnte. Nur wenn man von vorne herein ein solches Konzept hat und das Ziel immer vor Augen, kann dies zu dem gewünschten Ergebnis führen.

Ich wünsche Dir **Conrad** alles, alles Gute für die Zukunft als Professor am CNRS in Marseille.

Ein besonderer Dank gilt auch **Dr. Jan Haubrich**, ohne dessen perfekte Einarbeitung während der Diplomarbeit und seine an den Tag gelegte Akkribie es sicher nicht möglich gewesen wäre, ein so detailliertes Verständnis der tiefen Grundlagen der Oberflächenphysik zu erhalten. Man selber kann am Anfang nur so gut sein wie sein Lehrer. Ohne Dich, Jan, hätte sicher alles nicht so reibungslos geklappt. Vielen Dank auch für die zur Verfügung gestellten berechneten HREELS-Daten der Molekülfragmente.

Herr **Marco Moors** hat sich auch noch einen speziellen Dank verdient. Selbstlos hat er alle meine Manuskripte, der Veröffentlichungen, der Vorträge und Poster sowie dieser Dissertation durchgeschaut. Du, **Marco**, findest eben jeden Fehler, ohne Dich wäre ich sicher nicht so

schnell gewesen. In der arbeitsteiligen Gesellschaft macht jeder das am effektivsten, was er am besten kann. Deine formale Korrektheit war hier eine große Hilfe.

Wenn es technische Probleme mit der verwendeten UHV-Kammer gab, konnte ich ebenfalls immer auf die Hilfe der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von **Rolf Backhausen** zählen. Speziell **Peter Königshoven** sei an dieser Stelle gedankt. Durch seine konstruktiven und kreativen Ideen zur Umgehung von technischen Problemen nur hat alles so reibungslos geklappt. Wenn ich etwas brauchte, hatte ich das Teil, auch wenn in der Werkstatt viele andere wichtige Aufgaben vorlagen, meist innerhalb der nächsten Stunde. Deine Schnelligkeit und Perfektion, **Peter**, hat meine Erwartungen bei weitem übertroffen.

Es sei auch allen gedankt, die immer bei den technischen Problemen der Kammer oder dem Einsetzen des Manipulators geholfen haben: Dies sind **Dr. Christian Breinlich**, **Dr. Andreas Seemeyer** und **Tobias Pertram**. Ihr habt das immer super gemacht, wenn ich eure Hilfe brauchte.

Auch die Kollegen, die zusammen mit mir auf den unterschiedlichsten Tagungen waren, wo wir uns auch oft ein Doppelzimmer geteilt haben, sind nicht zu vergessen: **Melanie Roefzaad**, **Knut Gentz**, **Christian Schlaup**, **Stephan Breuer**, **Marco Moors**, **Dr. Christian Breinlich** und **Tobias Pertram**. Wir haben doch super Sachen erlebt, an die wir uns doch auch später gerne zurückerinnern. Von jeder Tagung ist doch ein spezielles Bild in Erinnerung geblieben. Ob Schwimmen bei 14 °C Wassertemperatur in Dublin, mit dem Chef nachts um 23:00 Uhr im Dunkeln barfuß durch die Sanddünen in Liverpool, der Einbruch in unseren Leihwagen in Rom, wo die Polizei kein Wort Englisch konnte, die Rückfahrt von Titisee, wo von 300 km ca. 350 km Stau waren oder U-Bahnfahrten in London (Noch in 10 Jahren werden wir die Haltestellen der Picadillylinie auswendig können!). Alle diese Erinnerungen gehören ebenso zu dieser Dissertation.

Danke, ich habe nichts bereut.

P.S.: Auch meinem Vater Herr Dr. Helmut Essen möchte ich noch für die Durchsicht des Manuskripts sowie die Erfahrungen danken, die ich gewonnen habe, weil ich ihn schon als Kind auf vielen Dienstreisen begleiten durfte.

Schade, dass meine 1999 verstorbene Mutter dies alles nicht mehr erleben konnte.

Tagungsbeiträge

2007

26.03.-30.03	DPG Spring Meeting	Regensburg, Deutschland
Vortrag	Adsorption von Ethen auf Pt(111) und Pt _x Sn Oberflächenlegierungen: Eine vergleichende HREELS- und DFT-Studie	J. M. Essen, J. Haubrich, C. Becker, K. Wandelt
02.07.-07.07.	17th International Vacuum Congress (IVC-17) 13th International Conference on Surface Science (ICSS-13) International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T 2007)	Stockholm, Schweden
Poster	Adsorption of Ethene on Pt(111) and ordered Pt _x Sn/Pt(111) Surface Alloys: A comparative HREELS- and DFT-Study	J. M. Essen, J. Haubrich, C. Becker, K. Wandelt

2008

25.02.-29.02.	DPG Spring Meeting	Berlin, Deutschland
Vortrag	Growth and characterization of ultrathin CeO _x Films on Pt(111)	J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt

	Poster	Adsorption of CO, O ₂ and ethene on Pt _x Ce/Pt(111) surface alloys: A HREELS-, TPD-study.	J. M. Essen, T. Pertram, C. Becker, K. Wandelt
12.03.		Fond der Chemischen Industrie, Stipendientreffen	Aachen, Deutschland
	Vortrag	Growth and Characterization of ultrathin Cerium Oxide Films on Pt(111)	J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt
29.06-04.07.		14th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS-14)	Dublin, Irland
	Vortrag	Pt _x Ce _(1-x) Surface Alloys on Pt(111): Structure and Adsorption	J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt
27.07.-01.08.		25th European Conference on Surface Science (ECOSS-25)	Liverpool, Großbritannien
	Poster	Growth and characterization of ultrathin Ceria Films on Pt(111)	J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt
25.08.-29.08.		22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society (CMD-22)	Rom, Italien
	Vortrag	Pt _x Ce _(1-x) Surface Alloys on Pt(111): Structure and Adsorption	J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt
14.09.-19.09.		6th German/Brazilian Workshop on Applied Surface Science	Titisee-Neustadt, Deutschland
	Vortrag	Growth and structure of ultrathin cerium oxide films by oxidation of Pt _x Ce surface alloys on Pt(111)	J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt

2009

18.01.-23.01.	6th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-VI)	Schladming, Österreich
	Vortrag	Growth and structure of well defined ultrathin Cerium Oxide Films on Pt(111)
		J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt
08.03.-14.03.	Symposium on Surface Science (3S'09)	St. Moritz, Schweiz
	Vortrag	Structural and Catalytic Properties of Cerium oxide films on Pt(111)
		J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt
22.03.-27.03.	DPG Spring Meeting	Dresden, Deutschland
	Vortrag	Tuning surface reactivity by alloying - Acrolein adsorption on well ordered Pt _x Ce/Pt(111) alloys
		J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt
	Poster	The relation between structure and reactivity of cerium oxide model catalysts on the reaction pathways of organic molecules
		J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt
30.03.-02.04.	Interdisciplinary Surface Science Conference (ISSC-17)	Reading, Großbritannien
	Vortrag	Tuning surface reactivity by alloying - Acrolein adsorption on well ordered Pt _x Ce/Pt(111) alloys
		J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt
24.05.-26.05.	Bonn-Wroclaw Workshop on Applied Surface Science 2009 (BW² II)	Bonn, Deutschland

	Vortrag	Catalytic abilities of noble metal/CeO ₂ model catalysts: A case study with characteristic organic molecules.	J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt
30.08.-04.09.		26th European Conference on Surface Science (ECOSS-26)	Parma, Italien
	Vortrag	Catalytic Activity of Noblemetal/ CeO ₂ Model catalysts. A case study of organic molecule interaction with CeO ₂ (111), Pt _x Ce alloys, Pt- and Pd- modified CeO ₂ surfaces	J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt
21.09.-25.09.		10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-10)	Granada, Spanien
	Vortrag	Tuning Reactivity by Alloying. A comparative study of Acrolein surface interaction with Pt(111), metallic Cerium films and well ordered Pt _x Ce alloy surfaces	J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt
06.12.-11.12		7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices'09 (ALS'09)	Hawaii, USA
	Poster	Pt ₃ Ti- and Pt _x Ce Based Model Catalysts: Growth and Morphology of Ultrathin Oxide Films by Oxidation of these Alloys	J. M. Essen, S. Le Moal, M. Moors, C. Breinlich C. Becker, K. Wandelt

Veröffentlichungen

J. M. Essen, J. Haubrich, C. Becker, K. Wandelt, *Adsorption of Ethene on Pt(111) and ordered Pt_xSn/Pt(111) surface alloys: A comparative HREELS and DFT investigation*, *Surf. Sci.* **601** (2007) 3472.

J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt, *Pt_xCe-Surface Alloys: Structure and Adsorption*, e-J. *Surf. Sci. Nanotech.* **7** (2009) 421.

J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt, *Growth and structure of ultrathin cerium oxide films by oxidation of Pt_xCe surface alloys on Pt(111)*, *Phys. Rev. B.* to be submitted.

J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt, *Adsorption and decomposition of acrolein - a comparative study on Pt(111), Pt_xCe/Pt(111) surface alloys and polycrystalline cerium films*, *Surf. Sci.* to be submitted.

J. M. Essen, C. Becker, K. Wandelt, *Reactivity of well defined and modified CeO₂(111) films on Pt(111) towards acrolein - Enhancement of the reactivity by O-vacancy formation and Pd-metal deposition*, *Adv. Catal.* to be submitted.
