

Kapitel 1

Einleitung

Ein Ziel der Katalysatorforschung ist der Brückenschlag zwischen der angewandten heterogenen Katalyse und den klassischen Oberflächenwissenschaften. Die sich zwischen beiden Disziplinen ausdehnenden „Schluchten“, engl. *gaps*, werden als *materials gap* und *pressure gap* bezeichnet.

Oberflächenphysik bzw. -chemie untersuchten in den ersten Jahrzehnten ihres Bestehens v.a. wohldefinierte, orientierte Oberflächen metallischer Einkristalle. Diese ermöglichten erst die Entwicklung und den Einsatz wirklich oberflächenempfindlicher Methoden. Während in der Charakterisierung von Einkristalloberflächen und ihrer Wechselwirkung mit Adsorbaten ein großer Wissensstand aufgebaut wurde, stellte sich immer die Frage nach der Relevanz der untersuchten Systeme in der heterogenen Katalyse. Die untersuchten Metalle sind in industriell eingesetzten Pulverkatalysatoren zwar enthalten, diese stellen sich jedoch als komplexe Mehrkomponentensysteme dar. In Pulverkatalysatoren werden die Metalle in Form einiger Nanometer großer Partikel auf einem oxidischen Träger dispergiert, so daß neben der völlig anderen Struktur der Metalle selber auch noch die Wechselwirkung mit dem Träger zu einer Erhöhung der Komplexität beiträgt – ganz abgesehen von der mit anderen Bestandteilen wie Promotoren oder Inhibitoren. Dieser Unterschied macht das *materials gap* aus.

Das *pressure gap* ist die Spannbreite der gänzlich unterschiedlichen Druckbereiche, die in der heterogenen Katalyse und in den Oberflächenwissenschaften auftreten. Katalytische Reaktionen werden bei Drücken ≥ 1 bar durchgeführt. In der Oberflächenwissenschaft dagegen ist der Ausgangspunkt immer das Ultrahochvakuum (UHV), das eine Präparation und eine Charakterisierung der untersuchten Probe zuläßt, die nicht durch Restgasmoleküle beeinträchtigt sind. Doch auch das Experiment, d.h. v.a. die Wechselwirkung der Probe mit Adsorbaten, ist auf einen engen, niedrigen Druckbereich beschränkt. Oberflächenempfindliche Methoden basieren häufig auf der Einstrahlung oder der Detektion massiver Sonden, v.a. Elektronen, deren freie Weglänge in der Gasphase mit dem Druck abnimmt.

Einen prinzipiellen Ausweg bieten Methoden, die nur Photonen verwenden. Eine solche, aufgrund ihrer herausragenden Oberflächensensitivität besonders geeignete ist die Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie (*Vibrational Sum Frequency Generation Spec-*

troscopy, kurz SFG), welche die Untersuchung von Adsorbatschwingungen ermöglicht und in den hier beschriebenen Experimenten zum Einsatz kam.

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, einen weiten Bereich beider *gaps* zu überspannen. Die untersuchten *Materialien* umfaßten orientierte metallische Einkristalloberflächen und den in dieser Abteilung entwickelten Katalysator Pd/Al₂O₃/NiAl(110) – auf einem Oxid deponierte, einige Nanometer große Pd-Partikel –, der als Modell für industrielle Pulverkatalysatoren dienen kann. Diese Systeme wurden im *Druckbereich* von 10⁻¹⁰ mbar bis 10³ mbar untersucht.

Zentrale Aspekte der vorliegenden Arbeit bildeten die Konstruktion und der Aufbau eines Experiments, das diesen Brückenschlag ermöglicht. In ihrem Rahmen entstanden eine UHV-Apparatur mit integrierter Hochdruckzelle; es erfolgte der Mitaufbau eines ersten und der Neuaufbau eines weiteren verbesserten SFG-Spektrometers. Mit dieser Ausstattung war es möglich, wohldefinierte Modellkatalysatoren im UHV zu präparieren, diese ohne Brechen des Vakuums in die Hochdruckzelle zu transferieren und sie mittels der SFG-Spektroskopie unter Gasdrücken bis 1 bar zu untersuchen. Zusätzlich wurden SFG-Messungen während Reaktionen durchgeführt, deren Fortschreiten mittels der Gaschromatographie verfolgt wurde.

In dieser Arbeit ist anhand von Messungen außerdem ein weiterer Aspekt der SFG-Spektroskopie dokumentiert, ihr Beruhen auf dem nichtlinearen optischen Effekt der Summenfrequenzerzeugung. Dieser zeigt sich u.a. in elektronischen Beiträgen der untersuchten Oberflächen zum SFG-Signal und in dessen Polarisationsabhängigkeit.

Zum tieferen Verständnis dieses Gesichtspunktes ist eine Beschäftigung mit der **Theorie** der Summenfrequenzerzeugung an Oberflächen nötig. Eine an Literaturbeispielen orientierte, aber in sich geschlossene Herleitung der benötigten Formeln findet sich in *Kapitel 2*, seine Einleitung ist für das Verständnis der meisten Zusammenhänge ausreichend. Ein Überblick über den experimentellen **Aufbau**, seine Eigenschaften und Erweiterungsmöglichkeiten wird in *Kapitel 3* gegeben. Für das System **CO/Pt(111)** waren sogenannte Hochdruckspezies gefunden worden [1]. In unseren Messungen [2], die in *Kapitel 4* zusammengefaßt sind, wurden sie nicht beobachtet, und ihre Existenz erscheint nun fraglich [3]. Während diese Messungen mit dem ersten SFG-Aufbau unter Verwendung eines Titan-Saphir-Lasers durchgeführt worden waren, wurden die in *Kapitel 5* präsentierten Spektren von **CO/Pd(111)** mit dem neu aufgebauten, auf einem Nd:YAG-Laser basierenden Spektrometer gemessen. Es wurde die Adsorption von CO auf Pd(111) unter UHV-Bedingungen, aber auch unter hohen Drücken bis erstmalig 1 bar untersucht [4]. Eine Motivation des Neuaufbaus bildete die detailliertere Untersuchung des Systems **CO/Pd/Al₂O₃/NiAl(110)** [5], in einem erweiterten Frequenzbereich mit verbesserter Auflösung. Eine ausführliche Beschreibung dieser Untersuchung, die Messungen in einem höheren Druckbereich, aber auch an stabilisierten Pd-Partikeln umfaßt, wird in *Kapitel 6* gegeben. In den SFG-Spektren fand sich gegenüber den Messungen mit dem Ti:Sa-Lasersystem eine Änderung der Linienform, die in den oben erwähnten elektronischen Beiträgen des Substrats begründet ist. Die ebenfalls mit den Grundlagen der SFG-Spektroskopie im Zusammenhang stehende **Polarisationsabhängigkeit** des SFG-

Signals wird für Pd(111) und für das System Pd/Al₂O₃/NiAl(110) in *Kapitel 7* beschrieben. Den thematischen Abschluß der Arbeit bilden die Untersuchungen zum **Reaktionsablauf** der Ethylen- und der Kohlenmonoxidhydrierung auf den Pd-Modellkatalysatoren in *Kapitel 8*. Zwei der zentralen Herausforderungen der SFG-Spektroskopie unter Hochdruckbedingungen – die Korrektur des Einflusses der Gasphase auf das Signal und die benötigte Reinheit der verwendeten Gase - werden im Kontext behandelt. Im *Anhang* finden sich v.a. weitere an **CO/NiAl(110)** und während der Präparation des Systems CO/Pd/Al₂O₃/NiAl(110) durchgeführte SFG-Messungen, zudem eine Diskussion der Linienformen in den SFG-Spektren.

