

2.8. Die Substrate

Palladium

Im Jahre 1802 vermutete der englische Chemiker William Hyde Wollaston aufgrund der Ergebnisse sorgfältiger Wägungen, daß bei der Fällung von Platin in Königswasser ein leichteres Metall in der Lösung zurückblieb. Es gelang ihm tatsächlich das Element zu isolieren, und er nannte es nach dem in Deutschland kurz zuvor entdeckten Kleinplaneten Pallas.

Palladium ist ein Edelmetall der Platingruppe und kommt mit ihnen vergesellschaftet als „Verunreinigung“ in Nickel- und Kupfersulfiden, sowie zahlreichen Chrom- und Eisenmineralien vor. Es besitzt wie die anderen Elemente der Platingruppe einen sehr hohen Schmelzpunkt (1554,9°C) und ist ebenso hitzebeständig wie oxidations- und korrosionsfest. Allerdings ist es das unedelste Metall der Gruppe und wird relativ leicht von Säuren, Halogenen und Oxidationsmitteln angegriffen. Es glänzt heller als Silber und ist härter als Platin. Da es schon vor dem Schmelzen erweicht, ist es schmiedbar und kann zu Folien von 0,1 µm Dicke gewalzt werden.

Eine einzigartige Eigenschaft des Palladiums ist seine Fähigkeit, unter Aufweitung des Kristallgitters Wasserstoff zu absorbieren. So wird mittels Diffusion durch Palladiummembranen Wasserstoff hochrein dargestellt. Daneben kann das im Metall gelöste Gas schon bei leichtem Erwärmen (40-50°C) atomar und somit hoch reaktiv entweichen. Deswegen dient feinverteiltes Palladium oft als Basis von Hydrierungskatalysatoren. Technischen Einsatz finden Palladium-Katalysatoren vor allem bei Hydrofining- und Reformingprozessen zur Veredelung von Mineralölfractionen zu Heizöl und Benzin [Röm88].

Nickel

Schon vor 2000 Jahren verwendeten Chinesen eine von ihnen mit Pakfong bezeichnete und dem heutigen Neusilber ähnliche Legierung als Gebrauchsmetall. Die Griechen der Antike prägten Münzen aus nickelhaltigem Kupfer, und im Mittelalter wurden Nickelmineralien zum Grünfärben von Glas verwendet. Auch den Bergleuten in Zentraleuropa war Rotnickelkies (Arsennickel: NiAs) bekannt. Es ähnelte Kupferkies, aber es konnte daraus kein Kupfer gewonnen werden. Die Bergleute bezeichneten die trügerische Verbindung mit Kupferniggel (niggel: Teufel) und begründeten so den späteren Elementnamen. Einem schwedischen Mineralogen namens Alexander Frederik

Cronstedt gelang es im Jahr 1751, das bis dahin unbekannte Metall aus Rotnickelkies zu gewinnen.

Nickel kommt in sulfidischen und oxidischen Erzen vor. Die größten Vorkommen sind Sudbury in der kanadischen Provinz Ontario, das sibirische Bergbaurevier Norlisk, eine der größten Strafkolonien des „Archipel Gulag“, und Neukaledonien. Rohnickel wird durch Röstverfahren isoliert und auf elektrolytischem Wege oder über die Bildung von gasförmigem Tetracarbonyl („Mond-Verfahren“) in Nickel umgewandelt.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 1455°C. Es ist erstaunlich korrosions- und oxidationsfest, wird aber leicht von Säuren angegriffen.

Nickel verleiht Stahl eine höhere Zähigkeit und wirkt so der Versprödung entgegen. Es findet sich als Komponente in bis zu 3000 Legierungen. Als Beispiele sollen hier nur der am häufigsten verwendete und mit 18/8 oder 304 bezeichnete Edelstahl Chromnickelstahl (18% Chrom, 8% Nickel, Rest Eisen) und das zur magnetischen Abschirmung eingesetzte μ -metall (78% Nickel, 17% Eisen, 5% Kupfer) genannt werden. Nickel kann bei hohen Temperaturen beträchtliche Mengen an Wasserstoff aufnehmen und spielt so auch als Hydrierungskatalysator (Raney-Nickel) eine Rolle [Röm88, Tru96].

2.9. Probenpräparation

Palladium(210)-Kristall

Der Palladiumkristall wurde täglich bzw. vor jeder Messreihe frisch präpariert. Dazu wurde er zur Desorption der Restgasmoleküle Wasser und Kohlenmonoxid rasch auf 1000K geheizt. Anschließend wurden an die Oberfläche diffundierte Volumenverunreinigungen wie Schwefelatome durch einen 30-minütigen Argonbeschuß bei einem Argonpartialdruck von 5×10^{-5} mbar, einer Temperatur von etwa 300K und einem Ionenstrom von $0,75 \mu\text{A}$ entfernt. Zur Reorganisation der Pd-

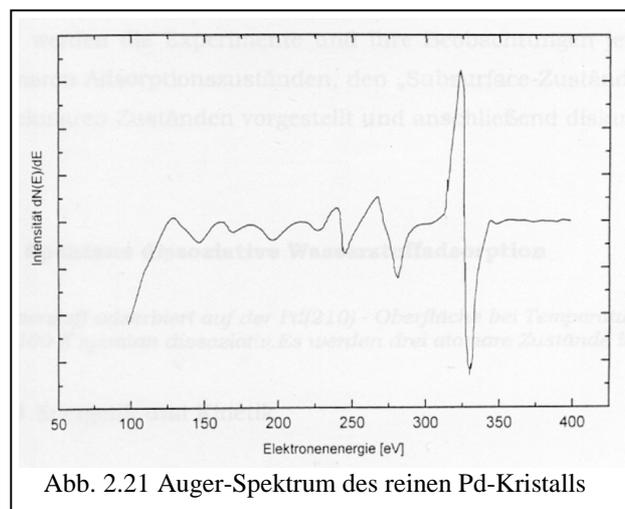


Abb. 2.21 Auger-Spektrum des reinen Pd-Kristalls

Oberflächenatome wurde die Probe dann bis auf etwa 800K getempert.

Die Ordnung der Oberfläche wurde mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen (LEED), die Reinheit der Oberfläche anhand von Augerspektren kontrolliert. Dabei liegen die Auger-Übergänge der Kohlenstoff-Verunreinigung mit 275eV nahe den für Palladium charakteristischen Auger-Übergängen bei 247eV, 283eV und 330eV. Somit mussten für genauere Betrachtungen die Intensitätsverhältnisse als Reinheitskriterium herangezogen werden.

Nickel(210)-Kristall

Die Heizzyklen während der Messungen induzieren eine Diffusion von Volumen-Schwefel an die Oberfläche. Daher mußte das Kristallinnere durch mehrere Reinigungszyklen an Schwefel verarmt werden. Dazu wurde anfangs der Schwefel durch Heizen des Kristalls auf bis zu 1000K an die Oberfläche getrieben und dann in einem eine Stunde währenden Argon-Beschuß, bei einem Argon-Partialdruck von 5×10^{-5} mbar und einem Probenstrom von $1,5 \mu\text{A}$ entfernt. Anschließend wurde die

zerstörte Oberfläche fünf Minuten bei 800K ausgeheilt. Wie im Fall der Pd(210)-Oberfläche wurde die Ordnung und Reinheit der Oberfläche durch LEED- und Auger-Messungen überprüft.

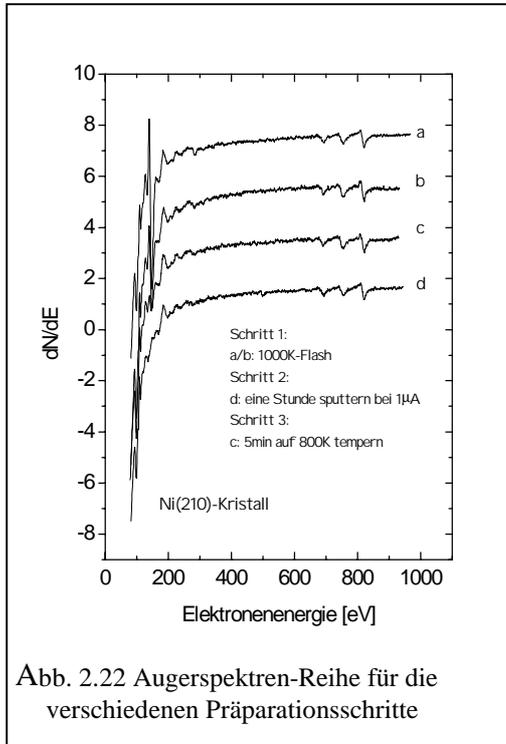


Abb. 2.22 Augerspektren-Reihe für die verschiedenen Präparationschritte

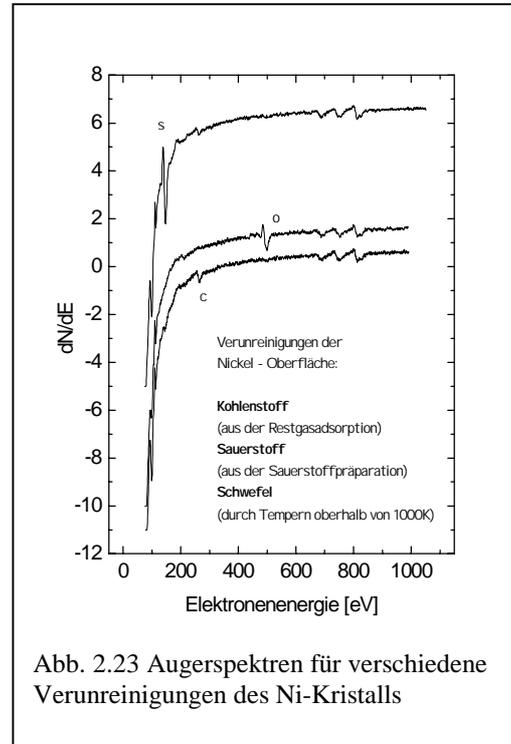


Abb. 2.23 Augerspektren für verschiedene Verunreinigungen des Ni-Kristalls

Aus dem Restgas adsorbierte CO-Moleküle ließen sich nicht vollständig desorbieren, sondern zerfielen zum Teil bei hohen Temperaturen oder unter Elektronenbeschuß in Sauerstoff und Kohlenstoff. Der so an der Oberfläche angereicherte Kohlenstoff musste deshalb ebenso durch Ionenbeschuss entfernt werden.