

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

# **Der katalytischen Aktivität von Silber auf der Spur**

–

## **Untersuchung katalytisch relevanter Strukturen in der Ethylen-Epoxidierung und der Methanol-Oxidation**

**Regina Simone Wyrwich**  
**(geb. Bleichner)**  
aus  
**Weilheim, Deutschland**

**2019**

## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Joost Winterlin betreut.

## **Eidesstattliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 13.9.2019

---

Regina Wyrwich

Dissertation eingereicht am 13.9.2019

1. Gutachter: Prof. Dr. Joost Winterlin
2. Gutachter: Prof. Dr. Sebastian Günther

Mündliche Prüfung am 28.11.2019

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Die Ethylen-Epoxidierung . . . . .	2
1.2	Die Methanol-Oxidation . . . . .	6
1.3	Ziel dieser Arbeit . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Apparaturen und Proben</b>	<b>9</b>
2.1	Silber-Proben . . . . .	9
2.2	Apparaturen . . . . .	10
2.2.1	Hochdruck-STM-Apparatur (HPSTM) . . . . .	11
2.2.2	Testreaktor . . . . .	14
2.2.3	Externe Analytik . . . . .	16
2.2.3.1	SPELEEM am Synchrotron Elettra . . . . .	17
2.2.3.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	17
2.2.3.3	SEM-Messungen . . . . .	17
2.2.3.4	DFT-Rechnungen . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>19</b>
3.1	Beugung niederenergetischer Elektronen - LEED und LEEM . . . . .	20
3.1.1	Das klassische LEED-Experiment . . . . .	21
3.1.2	Die LEED- $I(V)$ -Analyse . . . . .	23
3.1.2.1	Das Streupotential . . . . .	25
3.1.2.2	Das innere Potential . . . . .	26
3.1.2.3	Temperaturabhängigkeit . . . . .	27
3.1.2.4	Mehrfachstreuung . . . . .	28
3.1.2.5	Gütekriterien . . . . .	28
3.1.2.6	Fitverfahren . . . . .	29
3.1.3	Mikroskopie mit gebeugten Elektronen - LEEM . . . . .	30
3.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	31
3.3	Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS) . . . . .	37
3.4	Rastertunnelmikroskopie (STM) . . . . .	39

3.5	Raman-Spektroskopie . . . . .	40
3.6	Elektronenmikroskopie (SEM) . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>43</b>
4.1	LEED- $I(V)$ -Strukturlösung der $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Rekonstruktionsphase . . . . .	43
4.1.1	Bisherige Erkenntnisse und Daten zur 530 eV-Spezies . . . . .	44
4.1.2	Der Datensatz für die LEED- $I(V)$ Analyse . . . . .	49
4.1.3	Erste Versuche zur Strukturlösung . . . . .	52
4.1.4	Die Strukturlösung ausgehend vom ersten DFT-Modell . . . . .	52
4.1.5	Vergleich der $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur mit bekannten Sulfatstrukturen	61
4.1.6	Neuinterpretation früherer Ergebnisse . . . . .	68
4.1.6.1	Partielle Umwandlung der 530.7 eV-Spezies in die 530.2 eV-Spezies durch Nachpräparation der $p(4 \times 4)$ O-Phase . . . . .	69
4.1.6.2	Partielle Umwandlung der 530.7 eV-Spezies in die 530.2 eV-Spezies durch Heizen (XPS-Daten) . . . . .	70
4.1.6.3	Zwei räumlich getrennte Phasen: 530.7 eV-Spezies neben 530.2 eV- und 528.2 eV-Spezies (XPEEM) . . . . .	70
4.1.6.4	Die $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur . . . . .	71
4.1.7	Strukturanalyse der $p(4 \times 4)$ O-Phase mit coadsorbiertem Sulfat . . . . .	78
4.1.8	TDS-Experiment der Sulfatphase . . . . .	84
4.1.9	Vorschlag eines Reaktionsmechanismus mit der Beteiligung von Sulfat	86
4.2	Verhalten der Sulfatphase in Reaktionsexperimenten . . . . .	88
4.2.1	TPR-Experiment der $p(4 \times 4)$ O-Struktur mit Ethylen . . . . .	88
4.2.2	TPR-Experiment der nachpräparierten Sulfat-Struktur (reaktive Phase) mit Ethylen . . . . .	92
4.2.3	Titrationsexperiment mit Ethylen . . . . .	95
4.3	Beladungsexperimente mit Sauerstoff . . . . .	99
4.3.1	TDS-Experimente nach Sauerstoffbeladung von Silberfolien und einem Ag(111)-Einkristall . . . . .	100
4.3.1.1	Reaktor-Experimente zur Sauerstofflöslichkeit in Silber . . . . .	102
4.3.1.2	Modellrechnungen zur Sauerstoffdiffusion in Silber . . . . .	125
4.3.2	Behandlung von Silberfolien unter hohen Sauerstoffdrücken und Temperaturen - Experimente zur Existenz einer bei hohen Temperaturen stabilen Sauerstoff-Oberflächenphase auf Silber . . . . .	135
4.3.2.1	Beladungsexperimente an polykristalliner Silberfolie . . . . .	139
4.3.2.2	Beladungsexperimente an einem Ag(111)-Einkristall . . . . .	150
4.3.2.3	Raman-Messungen an der polykristallinen Ag-Folie . . . . .	150

---

4.3.3	Neuinterpretation des eingänglichen TDS-Experiments . . . . .	154
4.3.4	Diskussion der Rolle des Volumensauerstoffs in den katalytischen Reaktionen . . . . .	155
4.4	Katalytische Umsatzexperimente im Reaktor . . . . .	157
4.4.1	Durchführung der Reaktorexperimente . . . . .	157
4.4.2	Quantitative Auswertung der QMS-Signale . . . . .	158
4.4.3	Der Vergleichsdatensatz . . . . .	161
4.4.4	Der Datensatz der Umsatzexperimente . . . . .	165
4.4.5	Einfluss des Sputterns . . . . .	166
4.4.6	Einfluss der Bedeckung mit Sulfat . . . . .	168
4.4.7	Einfluss der Verwendung eines Actisorb S2-Filters . . . . .	169
4.4.8	Einfluss der Bedeckung an Molybdän und Chlor . . . . .	170
4.4.9	Diskussion der Ergebnisse der katalytischen Umsatzexperimente . .	172
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>173</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>177</b>
A.1	Experimentell bestimmte Proportionalitätsfaktoren . . . . .	177
A.2	Sauerstoff-Beladung des Ag(111)-Kristalls in der Hochdruckzelle der HPSTM-Apparatur . . . . .	179
A.3	Rastertunnelmikroskopie unter Reaktionsbedingungen mit einer Goldspitze	181
A.4	Reaktionsparameter der katalytischen Umsatzexperimente . . . . .	185
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>189</b>



# 1 Einleitung

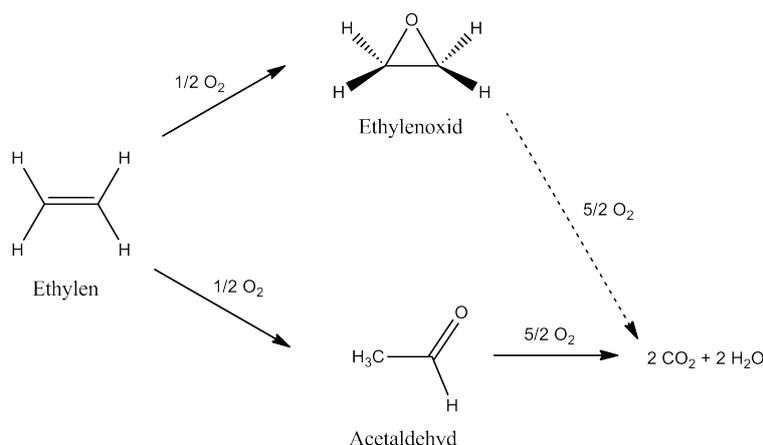
Diese Arbeit beschäftigt sich mit der katalytischen Aktivität von Silber in zwei wichtigen großtechnischen Reaktionen - der Ethylen-Epoxidierung und der Methanol-Oxidation. Wilhelm Ostwald, der Namensgeber der katalytisch unterstützten Ammoniak-Oxidation zur Herstellung von Salpetersäure (Ostwald-Verfahren), formulierte 1901 einen Lehrsatz zur Katalyse, der bis heute unverändert Gültigkeit besitzt: "Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert."<sup>[1]</sup> Ein Katalysator beeinflusst also die Kinetik einer Reaktion, er beeinflusst nicht die Thermodynamik. Durch die Eröffnung eines neuen Pfades auf der Potentialhyperfläche wird die Aktivierungsenergie gesenkt, was zu einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Der Katalysator nimmt an der Reaktion teil, geht aber wieder unverändert aus ihr hervor.

Viele technische Prozesse wären ohne den Einsatz von Katalysatoren nicht durchführbar. Man unterscheidet die heterogene und die homogene Katalyse. Bei der homogenen Katalyse befinden sich der Katalysator und die Reaktanden in der gleichen Phase, bei der heterogenen Katalyse gibt es eine Phasengrenze zwischen Katalysator und Reaktanden. Über 80 % der industriellen Prozesse sind heterogen katalysiert<sup>[2]</sup>. In krassem Gegensatz zu dieser breiten Anwendung ist das Wissen um die elementaren Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche während des katalytischen Prozesses sehr begrenzt - nur die allerwenigsten heterogen katalysierten Reaktionen sind komplett verstanden. Eine Ausnahme stellt hierbei die Ammoniaksynthese im sog. "Haber-Bosch"-Verfahren dar. In dieser Reaktion reagieren Stickstoff und Wasserstoff auf einer Eisenoberfläche. Es konnte gezeigt werden, dass das Stickstoffmolekül zuerst gespalten wird. Anschließend werden an den atomaren Stickstoff schrittweise die Wasserstoffatome hinzugefügt.<sup>[3]</sup> Die Aufklärung dieses Mechanismus wurde 2007 mit der Verleihung des Nobelpreises an Gerhard Ertl honoriert. Das Verständnis der mikroskopischen Prozesse liegt nicht nur im Interesse der Grundlagenforschung, sondern kann wiederum dazu dienen, die großtechnischen Prozesse zu optimieren. Gerhard Ertl war es auch, der die Entwicklung und den Einsatz oberflächensensitiver Analysemethoden für katalytische Untersuchungen stark vorantrieb. Sein Ansatz war die sogenannte "surface science", eine Wissenschaft, die unter sehr definierten und sauberen Bedingungen Oberflächen unter-

sucht. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden die Werkzeuge der Oberflächenforschung genutzt, um die Vorgänge auf Silberoberflächen bei den zwei großtechnischen Prozessen, in denen Silber als Katalysator eingesetzt wird, zu untersuchen, nämlich bei der Ethylen-Epoxidierung und bei der Methanol-Oxidation (wobei das Haupt-Augenmerk auf die erste Reaktion gelegt wurde). Die verwendeten Methoden waren LEED (*Low-energy electron diffraction*) sowie die LEED- $I(V)$ -Analyse, LEEM (*Low-energy electron microscopy*), XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), QMS (*Quadrupol mass spectrometry*) und STM (*Scanning tunneling microscopy*). Beide untersuchten katalytischen Prozesse sollen zusammen mit dem aktuellen Stand der Forschung im Folgenden kurz dargestellt werden.

## 1.1 Die Ethylen-Epoxidierung

Ethylenoxid (EtO) ist mit einer jährlichen weltweiten Produktion von etwa  $34.5 \cdot 10^6$  Tonnen (Stand 2016) auf Platz 14 der am häufigsten hergestellten organischen Moleküle<sup>[4]</sup>. Der größte Teil des produzierten Ethylenoxids wird im Omega-Prozess weiter zu Ethylenglykol umgesetzt. Dieser zweiwertige Alkohol wird für die PET (Polyethylenterephthalat)- und Polyesterfaserproduktion weiterverarbeitet oder Frostschutzmitteln zugesetzt. Kleinere Anteile der Produktion werden zu Ethoxylaten (für Waschmittel), höherwertigen Ethylenglykolen (für Kosmetika) und Ethanolaminen (für Waschmittel) umgesetzt. In Abbildung 1.1 ist die Bildung des Ethylenoxids aus Ethylen sowie die des unerwünschten Nebenprodukts  $\text{CO}_2$  skizziert. Die Bildung des Totaloxidationsprodukts verläuft über die Zwischenstufe Acetaldehyd, welches aber schnell weiter zu  $\text{CO}_2$  reagiert. Auch Ethylenoxid kann bei zu langer Aufenthaltsdauer im Reaktor zum thermodynamisch günstigeren  $\text{CO}_2$  oxidiert werden. Dass Silber die Reaktion von Ethylen mit molekularem Sauerstoff katalysiert, wurde 1931 von Lefort beschrieben. Seitdem wurde der Katalysator immer weiter verbessert. Im großtechnischen Verfahren wird heutzutage ein geträgerter Katalysator eingesetzt. Das Trägermaterial ist sehr reines  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit einer definierten Porenstruktur (Porendurchmesser  $0.5\text{-}50 \mu\text{m}$  und einer niedrigen spezifischen Oberfläche ( $<2 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ). Höhere spezifische Oberflächen führen zwar zu einer höheren Aktivität, aber niedrigeren Selektivität, vermutlich, weil das gebildete EtO nicht schnell genug aus den Poren diffundieren kann und dann weiter oxidiert wird. Auf den Träger wird durch eine Imprägnierungsmethode mit zersetzbaren Silbersalzen fein verteiltes Silber mit einem Durchmesser von  $0.1\text{-}1 \mu\text{m}$  aufgebracht. Weiterhin werden  $100\text{-}500 \text{ mg}$  Promotoren pro Kilogramm Katalysator zugegeben, die die Selektivität erhöhen. Als besonders effektiv hat sich eine Kombination aus Rhenium, Schwefel, Wolfram und Molybdän herausgestellt. Als Inhibitoren werden der Reaktionsgasmischung kleine Mengen an Chlorverbindungen zugesetzt; diese bedecken



**Abbildung 1.1:** Reaktionsschema der Partial- und Totaloxidation von Ethylen. Die Totaloxidation verläuft über die Zwischenstufe Acetaldehyd. Auch Ethylenoxid kann weiter oxidiert werden (gestrichelter Reaktionspfeil).

die Silberoberfläche gleichmäßig und unterdrücken die Totaloxidation. Es können damit Selektivitäten von über 90 % erreicht werden.

Eingesetzt werden Rohrbündelreaktoren, die 6-13 m lang sind. Der Durchmesser eines Rohres beträgt 20-50 mm. Sie beinhalten den Katalysator in Form von gepressten Kugeln oder Ringen mit einem Durchmesser von 3-10 mm. Die Reaktion läuft bei einem Gesamtdruck von 10-30 bar und Temperaturen von 200-300 °C ab, wobei der Reaktor aufgrund der exothermen Reaktion gekühlt werden muss. Die Gaszusammensetzung beträgt beim überwiegend eingesetzten sauerstoffbasierten (im Gegensatz zum luftbasierten) Prozess typischerweise 15-40 % Ethylen, 5-9 %  $\text{O}_2$ , 5-15 %  $\text{CO}_2$ , 0-2 %  $\text{C}_2\text{H}_6$  (als Verunreinigung des Ethylens), 5-15 % Ar und 1-60 %  $\text{CH}_4$  (als Trägergas). Nach der Reaktion wird das entstandene Ethylenoxid durch Wasser und das  $\text{CO}_2$  in einer Kaliumcarbonatlösung gebunden. Das nicht umgesetzte Reaktionsgas wird wiederum mit Sauerstoff, Ethylen und  $\text{CO}_2$  angereichert und in einem neuen Reaktionszyklus eingesetzt.<sup>[5]</sup>

Bis vor wenigen Jahren galt Silber als das einzige Metall, das die Ethylen-Epoxidierung katalysieren kann (inzwischen gibt es einige Untersuchungen, die zeigen, dass Kupfer wohl ebenfalls dazu in der Lage sein könnte<sup>[6]</sup>, was aber der Bedeutung von Silber im großtechnischen Prozess keinen Abbruch getan hat).

Die Frage nach dem genauen Reaktionsmechanismus dieser auf den ersten Blick einfachen Reaktion (es wird lediglich ein Sauerstoffatom an eine Doppelbindung addiert) beschäftigt die Forschung seit Jahrzehnten. Durch die zahlreichen detektierten Sauerstoffspezies auf und in Silber ergab sich ein immer komplexeres Bild. Der erste Vorschlag für einen Mechanismus wurde von Kilty und Sachtler 1974 auf der Basis von IR-Studien veröffentlicht. Hier wurde postuliert, dass molekularer Sauerstoff die aktive Spezies darstellt,  $\text{O}_2$  würde ein Sauer-

stoffatom für die EtO-Bildung zur Verfügung stellen, während das zweite Sauerstoffatom zur Totaloxidation führen würde. Aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion würde damit höchstens eine Selektivität von  $6/7$  erreichbar sein, ein Wert, der mit den damaligen höchsten experimentellen Daten vereinbar war<sup>[7]</sup>. Die Idee von molekular adsorbiertem Sauerstoff als aktive Phase wurde im Folgenden auch von Campbell vertreten, der die Reaktion auf Ag(111)- und Ag(110)-Oberflächen untersuchte. Er ging dabei von einer Peroxospezies aus<sup>[8]</sup>. Grant und Lambert führten dann 1983 das erste Temperatur-programmierte Reaktions(TPR)-Experiment unter kontrollierten Bedingungen durch. Diese Art von Experiment wurde im Weiteren von zahlreichen anderen Gruppen übernommen, um die Reaktivität bestimmter Oberflächenphasen gegenüber Ethylen zu testen. Die Probe wurde hierfür zunächst bei 425 K in einer Sauerstoff-Ethylen-Mischung behandelt. Danach wurden zwei Sauerstoff-Spezies nachgewiesen, atomar adsorbierter Sauerstoff und "gelöster Sauerstoff". Adsorbierter molekularer Sauerstoff wurde durch einen Heizschritt über 450 K ausgeschlossen. Beim Heizen nach der Adsorption von Ethylen auf diese Oberfläche wurde dann die Bildung von EtO massenspektrometrisch nachgewiesen<sup>[9]</sup>. Damit wurde molekularer Sauerstoff als aktive Spezies ausgeschlossen. Auch van Santen und de Groot kamen 1986 mit einem etwas anderen Ansatz zu dem Schluss, dass atomar adsorbierter Sauerstoff die katalytisch aktive Phase darstellt. Sie benutzten mit  $^{16}\text{O}_2$  vorbeladenes Silberpulver und eine Reaktionsgas-mischung von Ethylen und  $^{18}\text{O}_2$  und fanden, dass zunächst  $\text{Et}^{16}\text{O}$  entsteht, also aus der Reaktion mit dem atomar adsorbierten Sauerstoff<sup>[10]</sup>. Aufgrund dieser Experimente wurde eine Beteiligung von diatomaren Spezies im Folgenden nicht mehr diskutiert. Stattdessen konzentrierte man sich darauf, die atomaren Spezies genauer zu untersuchen.

Für den Reaktionsmechanismus wird in manchen Untersuchungen ein sogenannter "Oxametallacyclus" vorgeschlagen. Dieses ist ein Intermediat in Form eines Fünfrings, bestehend aus zwei Silber- und einem Sauerstoffatom sowie den beiden  $\text{CH}_2$ -Einheiten des Ethylenmoleküls. Aus diesem Intermediat kann entweder durch Ringschluss das EtO-Molekül entstehen, aber auch Acetaldehyd durch die Umlagerung eines Wasserstoffatoms. Der Oxametallacyclus wurde in einigen theoretischen Arbeiten postuliert<sup>[11-17]</sup>, aber auch experimentell durch HREELS (*High resolution electron energy loss spectroscopy*) auf einer Ag(111)-Oberfläche nachgewiesen<sup>[12,14,17]</sup>. Inwiefern aber diese Ergebnisse auf die Realkatalyse übertragbar sind, ist fraglich.

XP-spektroskopische Daten zum katalytisch aktiven Zustand wurden dann in den 90er Jahren von Bukhtiyarov *et al.* veröffentlicht<sup>[18]</sup>. Nach einer Behandlung der Oberfläche eines Silberblechs mit einer Reaktionsgas Mischung zeigten zwei O 1s-Peaks das Vorhandensein zweier atomarer Sauerstoffspezies auf der Oberfläche an. Beide Spezies mussten für die Bildung von Ethylenoxid auf der Probe vorhanden sein, die als "ionischer Sauerstoff"

bezeichnete mit 528.4 eV und die als “kovalenter Sauerstoff” bezeichnete mit 530.5 eV Bindungsenergie. Experimente mit isotoopenmarkierten Spezies wiesen letzteren im gebildeten EtO nach<sup>[19]</sup>. Die Vorstellung zum Mechanismus war, dass diese Spezies durch ihren relativen Elektronenmangel die Doppelbindung des Ethylenmoleküls elektrophil angreifen kann. Die Rolle des “ionischen Sauerstoffs” wurde dahingehend interpretiert, dass er partiell positiv geladene Ag-Atome verursache, die die Bindungsstellen für die Ethylenmoleküle darstellen. Aus diesem Grund musste gemäß dieser Annahme auch der ionische Sauerstoff vorhanden sein. War diese Spezies jedoch alleine vorhanden, bildete sich beim TPR-Experiment lediglich das Totaloxidationsprodukt CO<sub>2</sub>.

Untersuchungen auf einem Ag(111)-Einkristall zur 528.4 eV-Spezies wurden bereits 1974 von Rovida *et al.* publiziert<sup>[20]</sup>. Auf der (111)-Oberfläche bildet sie eine (4×4)-Überstruktur aus. Die Autoren schlugen aufgrund fast identischer Gitterkonstanten vor, dass hier eine Schicht aus zweidimensionalem Silberoxid vorläge. Es folgte dann 2006 ein alternativer Strukturvorschlag<sup>[21,22]</sup>, der die (4×4)-Struktur nicht als Oberflächenoxid, sondern als Rekonstruktion beschreibt. Im Gegensatz zu einem Oxid sind hier die Sauerstoffatome nicht vollständig von Silberionen umgeben. Vielmehr könnte man den Sauerstoff als adsorbierte Sauerstoffatome beschreiben. Zusätzlich weichen die Positionen der Ag-Atome in der rekonstruierten Schicht von den Positionen im Volumen ab. In dieser speziellen Rekonstruktion bilden jeweils sechs Silber-Adatome ein Dreieck. Die Dreiecke sind so gegeneinander verschoben, dass sich die Atome abwechselnd auf hcp- und fcc-Plätzen befinden. Zwischen den Dreiecken sind Sauerstoffatome eingelagert. Dieser Strukturvorschlag wurde 2006 durch Oberflächen-Röntgendiffraktion<sup>[22]</sup> und 2007 durch eine LEED- $I(V)$ -Analyse<sup>[23]</sup> als korrekt identifiziert. Auch auf der Ag(110)-Oberfläche ist eine Struktur mit ähnlicher Sauerstoff-Bindungsenergie beschrieben. Es handelt sich hierbei um eine (2×1)-Überstruktur<sup>[24]</sup>, eine sogenannte “added-row”-Rekonstruktion, bei der sich Reihen von Silberatomen mit zwischengelagerten Sauerstoffatomen auf der Oberfläche ausbilden<sup>[25]</sup>.

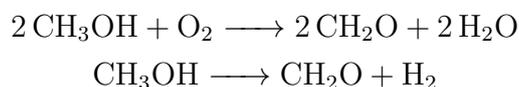
Die Sauerstoffspezies mit 530.5 Bindungsenergie war dagegen schwerer zu charakterisieren, da für ihre Präparation relativ harsche Bedingungen (hohe Sauerstoffdrücke bzw. Reaktionsgasmischungen bei erhöhter Temperatur) notwendig waren. Für UHV-Analytik zugänglich gemacht wurde diese Spezies durch die Verwendung von NO<sub>2</sub> als Oxidationsmittel. Durch mehrere Präparations- und Heizzyklen konnte die Spezies an einer Ag(111)-Oberfläche akkumuliert werden<sup>[26,27]</sup>. Bei hoher Bedeckung bildet sie eine geordnete (7×√3)rect-Struktur aus und wurde auch *in situ* unter Reaktionsbedingungen durch STM nachgewiesen. Insbesondere gelang es auch,  $I(V)$ -Kurven der Elektronendiffraktion zu gewinnen, mit deren Hilfe im Rahmen dieser Arbeit die Strukturlösung dieser Phase gelang. Überraschenderweise enthält die Einheitszelle Sulfatmoleküle. Durch das Verständnis dieser

Phase als katalytisch aktive Spezies wirft dieses Ergebnis ein völlig neues Licht auf das bereits außerordentlich intensiv untersuchte System.

## 1.2 Die Methanol-Oxidation

Die Methanol-Oxidation zu Formaldehyd stellt die zweite silberkatalysierte großtechnische Reaktion dar. Das Verfahren wurde 1910 von der Firma Hugo Blank patentiert<sup>[28]</sup>. 2012 wurden weltweit über  $46 \cdot 10^6$  Tonnen dieses Stoffes produziert. Formaldehyd wird vor allem für die Produktion von Harzen verwendet, aber auch um verschiedene andere Chemikalien wie Polyacetal, Polyoxymethylen, Pentaerythrol, Paraformaldehyd und Dimethoxymethan herzustellen. Diese Chemikalien werden in vielen Industriebereichen (beispielsweise in der Automobilindustrie, der Pharmabranche oder der Kosmetikindustrie) verwendet.

Es gibt drei Herstellungsverfahren: Das BASF-Verfahren über Silber mit fast vollständiger Umsetzung, das ICI-Verfahren über Silber mit unvollständiger Umsetzung und anschließender Destillation und den Formox-Prozess über einem Metalloxid (meist Eisen-, Molybdän- oder Vanadiumoxid). Die beiden silberbasierten Verfahren benutzen einen Katalysator aus reinem polykristallinem Silber. Formaldehyd kann über zwei Wege aus Methanol gebildet werden, über die partielle Oxidation und über die Wasserstoffabspaltung:



Es wird postuliert, dass bei etwa 650 °C ein Wechsel im Mechanismus stattfindet, wobei darunter die partielle Oxidation und darüber die Wasserstoffabspaltung erwartet wird. Nebenprodukte der Reaktion sind das Totaloxidationsprodukt  $\text{CO}_2$ , aber auch  $\text{CO}$ , Methylformiat, Methan und Ameisensäure.

Beim BASF-Prozess wird eine Mischung aus Methanol, Wasser und Luft über ein 20-30 mm dickes Katalysatorbett geleitet. Das Methanol/Wasser-Verhältnis beträgt typischerweise 60/40, die Temperatur liegt bei 600-700 °C. Typische Ausbeuten liegen um 90 %. Das ICI-Verfahren verwendet eine sehr ähnliche Gasmischung wie der BASF-Prozess, aber niedrigere Temperaturen von 590-650 °C. Dadurch werden unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt. Die Umsetzung ist unvollständig. Im Anschluss an die Reaktion wird das Formaldehyd durch Destillation aufgereinigt. Das nicht reagierende Methanol wird in einem weiteren Reaktionszyklus verwendet.<sup>[29]</sup>

Im Zuge von Untersuchungen zum Silber-Sauerstoff-System berichteten einige Autoren von einer sehr temperaturstabilen Sauerstoffspezies auf Silber mit einem XPS-Signal bei

etwa 529.5 eV. Besonders ausführliche Studien finden sich bei Bao *et al.*<sup>[30-33]</sup>. Hier wurde zusätzlich beobachtet, dass diese Spezies mit Methanol titriert werden konnte, was sich mit Raman-Spektroskopie verfolgen ließ. Somit wurde geschlossen, dass diese Spezies die aktive Phase in dieser katalytischen Reaktion darstelle. Im Zuge der hier vorliegenden Arbeit konnte die Bildung dieser Spezies reproduziert werden. Sie wurde mit Hilfe von XPS, Raman-Spektroskopie und QMS genauer analysiert. Allerdings wurde die postulierte extreme Temperaturstabilität nicht gefunden. Dagegen wurde beim Heizen der Probe eine Anreicherung von Molybdat an der Oberfläche beobachtet. Da Molybdänoxid ebenfalls in der Lage ist, Methanol katalytisch zu oxidieren, könnten damit die Beobachtungen von Bao *et al.* gut erklärt werden.

### 1.3 Ziel dieser Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, die in der Literatur als “elektrophiler Sauerstoff” oder “kovalenter Sauerstoff” beschriebene Spezies mit einer Bindungsenergie von 530.5-530.7 eV, die sich in TPR-Experimenten als aktiv in der Ethylenoxid-Bildung herausgestellt hat, genauer zu untersuchen. Die chemische Natur dieser zentralen Spezies war bisher unbekannt. Insbesondere von Interesse war hierbei die Strukturlösung dieser Spezies, die letztendlich durch rechenintensive LEED- $I(V)$ -Untersuchungen gekoppelt mit DFT (*Dichtefunktionaltheorie*) gelang. Das hierbei erhaltene Ergebnis, dass in der Struktur Sulfatmoleküle eingelagert sind, wirft hierbei ein neues Licht auf alle bisher angestellten Studien an diesem System. Die neuen Erkenntnisse bezüglich der Methanol-Oxidation zeigen in die gleiche Richtung. Eine wahrscheinliche Beteiligung von Molybdat an der für die Reaktion mutmaßlich aktiven Phase demonstriert die Notwendigkeit genauer Untersuchungen, die auch unerwartete Reaktionsteilnehmer mit einschließen.



## 2 Apparaturen und Proben

Zur Untersuchung der Proben im AK Wintterlin standen im Rahmen dieses Projekts zwei verschiedene Ultrahochvakuum (UHV)-Apparaturen (Hochdruck-STM (HPSTM) und XPS-Apparatur) und ein Testreaktor für katalytische Umsatzmessungen zur Verfügung. Im folgenden Kapitel sollen die Proben und die apparativen Aufbauten ausführlich dargestellt werden. Die externe Analytik, wie das LEEM-Instrument, der Raman-Aufbau und das Rasterelektronenmikroskop, wird ebenfalls kurz beschrieben.

### 2.1 Silber-Proben

Im Rahmen des Projekts wurden zwei Ag(111)-Einkristalle und verschieden dicke polykristalline Silberfolien verwendet. Die Einkristalle der Firma *Mateck* waren hütchenförmig geschnitten, um in den dafür angepassten Probenhalter der HPSTM-Kammer zu passen (eine detaillierte Darstellung des Probenaufbaus findet sich bei Sebastian Böcklein<sup>[34]</sup>; dieser wurde nicht verändert). Die polierte Fläche des Kristalls passte dabei in eine Aussparung des Probenhalters aus Edelstahl. Da die Probe im STM-Teil der Apparatur mit einem IR-Laser geheizt wurde, musste die hohe Reflektivität von Silber berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde die Probe nicht direkt beleuchtet, sondern ein an der Probenrückseite befestigtes Plättchen aus einem möglichst schwarzen Material, das dann die Probe durch Wärmeleitung heizte. Es kam ein Siliciumcarbid-Plättchen zum Einsatz, das denselben Durchmesser wie die Probe hatte und mit Hilfe von Schrauben und speziellen Unterlegscheibchen am Probenhalter befestigt wurde. Da festgestellt werden konnte, dass durch die Wechselwirkung des Siliciumcarbid-Plättchens mit einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre elementares Silicium in der Kammer abgeschieden wurde, vermutlich über die zwischenzeitliche Bildung von gasförmigem SiO, wurde versucht, Plättchen aus geschwärztem ZrO<sub>2</sub> zu verwenden. Diese Plättchen lösten das Problem der Silicium-Verschleppung, zeigten aber Probleme beim Heizen. Einerseits wurde in der Hochdruckzelle eine höhere Laserleistung zum Heizen benötigt (die Absorption war wohl schlechter als beim Siliciumcarbid-Plättchen), andererseits war das Heizen mit Elektronenstoß in der Präparationskammer nicht mehr möglich, da sich dadurch Sauerstoff aus dem Plättchen löste, was zu einem starken Druckerhöhung führte.

in der Kammer führte. Deshalb wurde im Folgenden für reine UHV-Experimente sowie Experimente mit relativ niedrigen  $O_2$ -Partialdrücken bis 1 mbar wieder auf die ursprünglich verwendeten Siliciumcarbid-Plättchen zurückgegriffen. Die Temperaturabnahme erfolgte über Typ K-Thermoelemente. Dazu wurden Drähtchen aus Chromel und Alumel zwischen die Kristallunterseite und das Siliciumcarbid-Scheibchen gepresst und durch Keramikdurchführungen zur Verbindungsstelle einer Thermoelementklammer auf dem Probenhalter geführt. Gegenstücke der Thermoelementklammer befanden sich am STM-Aufbau und am Probenmanipulator (die Proben wurden zwischen diesen beiden Positionen transferiert). Die Reinheit der Kristalle betrug 99.999 % und die polierte Fläche war auf  $0.1^\circ$  genau entlang der (111)-Fläche geschnitten. Der Durchmesser der polierten Fläche betrug 5 mm, die Breite der Krempe war 1 mm. Insgesamt war der Kristall 1.8 mm hoch; dabei besaß der breitere Teil eine Höhe von 1 mm und der schmalere Teil eine Höhe von 0.8 mm. Insgesamt betrug die Oberfläche  $110.3 \text{ mm}^2$ . Die polierte Fläche besaß eine Fläche von  $19.6 \text{ mm}^2$ . Die Kristalle wurden in der HPSTM-Kammer durch Zyklen von  $Ar^+$ -Sputtern (Ionenenergie 500 V) und stufenweises Heizen bis zur Endtemperatur von 773 K gereinigt. Die polykristallinen Silberfolien wurden von der Firma *Chempur* bezogen. Die unterschiedlichen Dicken besaßen verschiedene Reinheiten (es wurde immer die größtmögliche Reinheit verwendet). Die 0.05 mm dicke Folie besaß eine Reinheit von 99.999 %, die 0.1 mm dicke Folie ebenfalls eine Reinheit von 99.999 % und die 0.25 mm dicke Folie eine Reinheit von 99.995 %. Die Folien wurden nur im Reaktor eingesetzt und anschließend in der XPS-Kammer analysiert. Sie wurden zur Reinigung zunächst mit Aceton im Ultraschallbad behandelt. Nachdem sie getrocknet waren, wurden sie im Reaktor im Argonstrom (0.052 sccm, 1.1 mbar) typischerweise für 60 min auf 873 K geheizt, bevor das eigentliche Experiment gestartet wurde.

## 2.2 Apparaturen

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich an zwei verschiedenen UHV-Kammern (XPS-Kammer und HPSTM-Kammer) und einem Testreaktor gearbeitet, die in den folgenden Unterkapiteln näher beschrieben werden sollen. Das Ultrahochvakuum in den Apparaturen wurde von Turbomolekularpumpen mit vorgeschalteten Zeolithfallen und Drehschieberpumpen aufrecht erhalten. In der HPSTM-Apparatur waren auch Ionengetterpumpen und Titan-sublimationspumpen verbaut. Der Druck wurde mit Ionisationsmanometern der Firma *AML* gemessen (mit Ausnahme der XPS-Kammer, hier wurde ein Manometer der Firma *VG Electronics* verwendet). Die Flansche in den Aufbauten entsprachen der ConFlat (CF)-Norm, Verrohrungen in den Gaseinleitungstrakten waren durch *Swagelok*-Verschraubungen

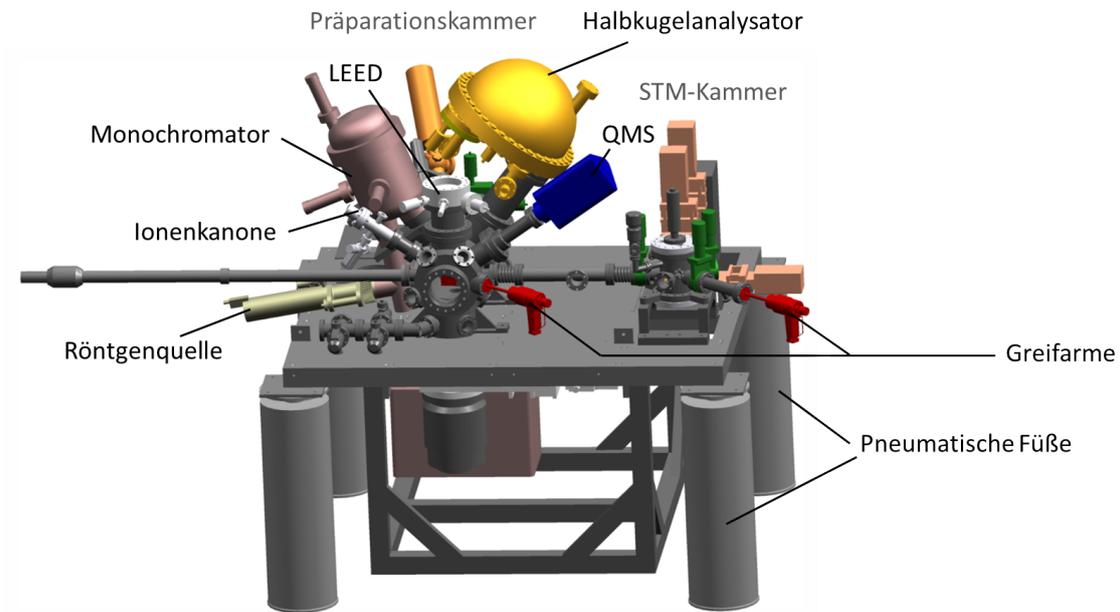
verbunden.

### 2.2.1 Hochdruck-STM-Apparatur (HPSTM)

Diese Apparatur verband eine UHV-Kammer mit *surface science*-Methodik mit einer STM-Kammer, in der Hochdruckexperimente bei Drücken von bis zu einem bar und bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden konnten. Sie stellte somit eine Verbindung her zwischen der klassischen Oberflächenanalytik und der Realkatalyse und bot die Möglichkeit, das *pressure gap* in der Katalysforschung zu überwinden. Diese Kammer wurde in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich genutzt, um die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur auf Ag(111) zu präparieren und zu untersuchen. Die Reaktivität der Strukturen gegenüber Ethylen wurde mit TPR-Experimenten ebenfalls in dieser Kammer untersucht. Außerdem wurde die Hochdruckkammer verwendet, um Beladungsexperimente mit Sauerstoff am Einkristall durchzuführen. Zudem wurde ein im Anhang dargestelltes Experiment zur prinzipiellen Eignung einer Goldspitze im STM bei Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Der Aufbau ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Links ist die Präparationkammer gezeigt, die durch einen Transferkanal mit der STM-Kammer (rechts im Bild) verbunden war. Eine weitere Verbindung zwischen beiden Kammern fand sich durch eine Gasleitung ausgehend von der STM-Kammer zum Massenspektrometer der Präparationskammer. So konnte die Gaszusammensetzung in der STM-Kammer analysiert werden. Der gesamte Aufbau ruhte auf pneumatisch gedämpften Füßen zur Schwingungsentkopplung. Die Präparationskammer stellte eine klassische UHV-Kammer dar. Der Basisdruck betrug  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar. Über das Gaseinlasssystem konnte  $\text{NO}_2$  (Reinheit 99 %) über eine Gasdusche in die Kammer dosiert werden. Die Dusche erhöhte den lokalen Druck an der Probenoberfläche etwa um den Faktor 100. So wurden unnötig hohe Gasdrücke im Rest der Kammer vermieden. Dieses Einlasssystem hatte es auch Sebastian Böcklein ermöglicht, die UHV-Präparation der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur auf Ag(111) zu entwickeln. Die Probe konnte durch ein im Manipulator angebrachtes Wolframfilament geheizt werden. Auch die Heizung durch Elektronenstoß war möglich; hierbei konnten auch hohe Heizrampen (über einen PID-Regler) sowie hohe Endtemperaturen erreicht werden. Die Temperaturmessung erfolgte über ein Typ K-Thermoelement. Ein Greifarm (*wobble stick*) diente zum Bewegen der Probe zwischen Magazin, Manipulator und Transferstab.

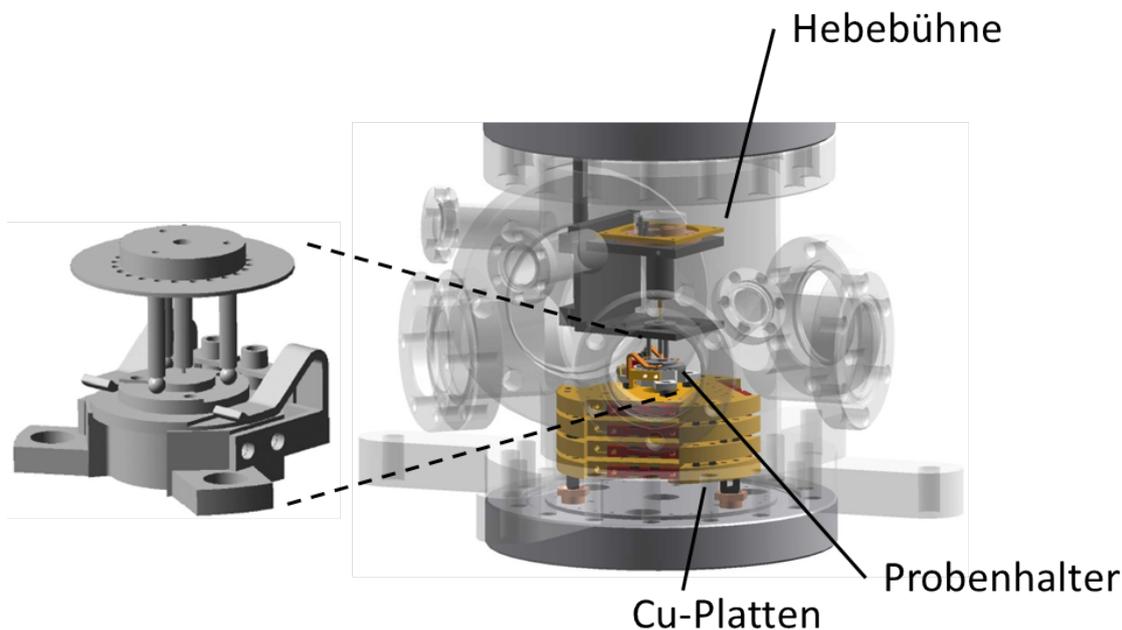
Die XPS-Analytik bestand aus der Röntgenquelle mit Monochromator (XM 1000 MK II der Firma *Omicron*) und einem Halbkugelanalysator mit 5 Channeltrons (Phoibos 100 der Firma *Specs*). Es wurde  $\text{Al K}_\alpha$ -Strahlung mit einer Energie von 1486.7 eV verwendet. Durch den Monochromator wurde die Strahlung auf die Probenoberfläche fokussiert (0.3 eV Halbwertsbreite der Fermikante, ca. 2 mm Strahldurchmesser). Der Winkel zwischen



**Abbildung 2.1:** Aufbau der HPSTM-Kammer. Links ist die Präparationskammer, rechts die STM-Hochdruckkammer abgebildet; aus Rößler *et al.*<sup>[35]</sup>, verwendet mit der Erlaubnis von AIP Publishing.

Photoneneinstrahlung und Analysator betrug  $66^\circ$ . In der Regel wurden die Spektren in senkrechtem Ausfall aufgezeichnet, also parallel zur Oberflächennormalen. Es war aber auch ein streifender Ausfall möglich, was winkelabhängige XPS-Analytik durchführbar machte.

Die Probenoberfläche konnte mit einer Ionenkanone gereinigt werden (ISE 10 der Firma *Omicron*). Dabei kam Argon von *Messer-Grieffheim*, Reinheit 5.0 zum Einsatz. Die verbaute LEED-Optik zur qualitativen Oberflächenanalytik war ein sogenanntes ErLEED von der Firma *Specs*. Ein Quadrupolmassenspektrometer (QMA 200 Prisma der Firma *Pfeiffer-Vacuum*) ermöglichte die Analytik des Restgases sowie die Bestimmung der Zusammensetzung eines aus der STM-Kammer eingeleiteten Gasgemisches. Das QMS konnte durch eine Apertur mit pseudodifferentiell gepumpten Volumen direkt vor der Probenoberfläche platziert werden. So konnten TDS-Experimente durchgeführt werden, bei denen die desorbierenden Teilchen zum größten Teil von der Probenoberfläche stammten. Die an die Präparationskammer durch das Transferrohr angeschlossene Hochdruckkammer war eine etwa 1.8 Liter große Edelstahlkammer, die ein im Arbeitskreis entwickeltes STM beinhaltete. Der Basisdruck der Kammer betrug  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar. Unter UHV-Bedingungen konnte die Probe zwischen Präparationskammer und Hochdruckkammer transferiert werden. Es war aber auch möglich, die Hochdruckzelle durch Schieber von der Präparationskammer und von den Pumpen abzutrennen und mit Gas aus der Zuleitung zu befüllen. Zur



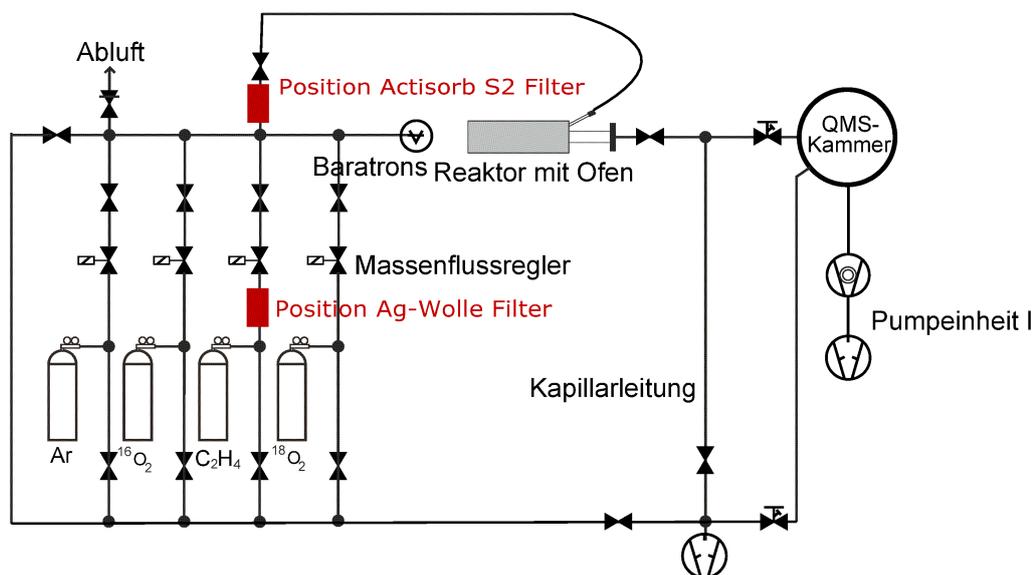
**Abbildung 2.2:** Aufbau des *beetle type STM* (links) und der Aufbau in der Hochdruckzelle (rechts); aus von Rößler *et al.*<sup>[35]</sup>, verwendet mit der Erlaubnis von AIP Publishing.

Verfügung standen Argon (*Linde*, Reinheit 5.3), Sauerstoff (*Linde*, Reinheit 5.0) und Ethylen (*Linde*, Reinheit 3.5). Die Zuleitung ermöglichte eine Gaseinleitung über Leak-Ventile, Grobdosierventile und Massenflussregler. Für Hochdruckexperimente erfolgte die Druckmessung über Baratrons der Firma *MKS*. Es konnten somit Experimente bei Drücken bis zu einem bar durchgeführt werden (aufgrund der Eigenschaften einiger UHV-Bauteile in der Kammer war eine weitere Druckerhöhung nicht möglich). Der Greifarm war in einem CF 40-T-Stück montiert, welches mit der Hochdruckkammer durch ein Schiebeventil verbunden war und separat gepumpt, belüftet, durch die Grobdosierventile mit Gas gefüllt und ausgeheizt werden konnte. Das T-Stück diente somit als Schleuse zum Ein- und Ausführen für Proben, wurde aber auch benutzt, um Proben einer bestimmten Gasatmosphäre auszusetzen. Die Vorteile gegenüber der Hochdruckzelle lagen hierbei in dem kleineren Volumen, das schneller gepumpt und ausgeheizt werden konnte, aber auch in der Vermeidung einer großen Anzahl an Werkstoffen, wie sie beispielsweise im STM verbaut waren. Das Rastertunnelmikroskop war ein "Käfer"-STM (*beetle type STM*). Das STM selbst und die Einrichtung in der Hochdruckzelle sind in Abbildung 2.2 gezeigt. Die Probenaufnahme war auf einem Stapel aus Kupferplatten (*stack*) montiert. Zwischen den einzelnen Platten waren zur Schwingungsdämpfung Vitonschnüre eingearbeitet. Die Temperaturmessung erfolgte über Kontaktierung der Thermoelementklammer auf dem Probenhalter mit Federn aus Chromel und Alumel, die in der Probenaufnahme verbaut

waren. Die Probe konnte durch einen IR-Diodenlaser ( $\lambda=808$  nm) geheizt werden. Der Laserstrahl wurde durch ein Glasfaserkabel in die Kammer geführt und schien durch hierfür angebrachte Löcher im Kupferplattenstapel auf die Rückseite der Probe. Das STM selbst konnte durch einen Lineartransfer auf dem Probenhalter abgesetzt werden. Dadurch wurde der Messkopf mechanisch von der Bühne entkoppelt. Der Messkopf bestand aus einem hutförmigen Grundkörper aus eloxiertem Aluminium, an dem 4 Piezo-Keramikröhrchen angebracht waren. Drei der Piezo-Füße waren dabei gleichmäßig radial angeordnet, das vierte Röhrchen hielt die STM-Spitze und befand sich in der Mitte des Messkopfes. Die Röhrchen waren segmentiert. An gegenüberliegenden Seiten konnten unterschiedliche Spannungen gegenüber dem inneren Kontakt angelegt werden, sodass sich die Röhrchen verbogen. Die elektrischen Verbindungen bestanden aus polyimidisolierten Kupferdrähten. An den Enden der drei äußeren Röhrchen befanden sich aus Rubin gefertigte Kugeln, mit denen das STM auf der Rampe des Probenhalters auflag. Die drei äußeren Piezo-Röhrchen führten die Annäherung des Messkopfs an die Probe aus. Durch asymmetrische Steuerspannungen kam es dabei zu einer Rutschbewegung auf der geneigten Lauffläche des Probenhalters. Das in der Mitte des Messkopfes befindliche Piezoröhrchen führte dann die Scanbewegung der Spitze aus. Die Tunnelspannung wurde an den Probenhalter angelegt. Der Tunnelstrom wurde durch ein kurzes geschirmtes Kabel und dann durch eine BNC-Durchführung am Deckelflansch der Kammer zum IV-Konverter (DLCPA-200 der Firma *FEMTO*) geleitet und dort mit dem Faktor  $10^8$  in eine Spannung umgewandelt. Es war sowohl die Messung im *constant height*- als auch im *constant current*-Modus möglich. Die Aufzeichnung und Speicherung der STM-Bilder erfolgte über ein im Arbeitskreis entwickeltes Messprogramm.

### 2.2.2 Testreaktor

Diese Apparatur wurde zur Messung der Aktivität und Selektivität von Silberproben in der Ethylen-Epoxidierung entwickelt. Der Aufbau ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Der linke Teil der Abbildung stellt das Gaseinlasssystem dar. Es standen die Gase Argon (Reinheit 4.0), Sauerstoff ( $^{16}\text{O}_2$ , Reinheit 4.5), Ethylen (Reinheit 3.5) und isotopenmarkierter Sauerstoff ( $^{18}\text{O}_2$ , Reinheit 2.7, Atomreinheit 97 %) zur Verfügung, wobei  $^{18}\text{O}_2$  im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet wurde. Die Gasleitungen konnten durch die in der Abbildung unten verlaufende Spülleitung evakuiert werden. Für ein Experiment wurden die Gase durch Massenflussregler der Firma *Bronkhorst* und einen Wellschlauch mit Ultratorr-Übergang in den Reaktor geleitet. Der Reaktor selbst bestand aus einer dünnen Glasrohrwendel, in welcher die Gase auf die Ofentemperatur erwärmt wurden und einem darauf folgenden zylinderförmigen Reaktionsraum, in dem sich die Probe befand. Der Reaktor befand sich in einem im Ar-

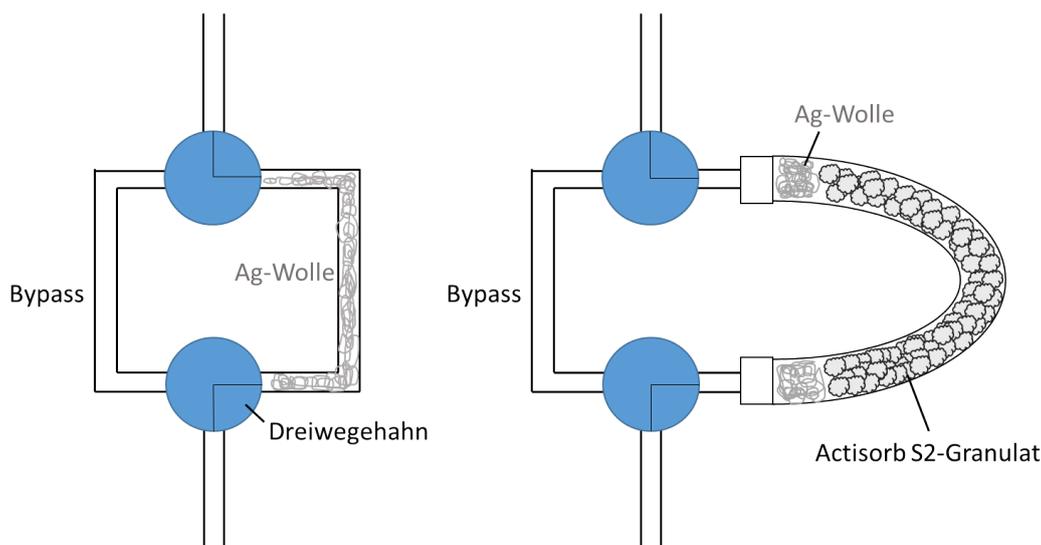


**Abbildung 2.3:** Schematischer Aufbau des Flussreaktorsystems. Aus Böcklein *et al.*<sup>[36]</sup>, verwendet mit geringen Modifikationen mit der Erlaubnis von Elsevier.



**Abbildung 2.4:** Fotografie des Glasreaktors (oben) und des neu angefertigten Edelstahlreaktors (unten).

beitskreis Schnick angefertigten Röhrenofen, der über eine Steuerung programmiert werden konnte. Vor dem Reaktoreingang befanden sich außerdem zwei Baratrons der Firma MKS mit überlappenden Messbereichen von 0-12 und 5-1000 mbar und ein Überdruckventil, das bei einem Überdruck im Reaktor gegenüber der Atmosphäre sicherheitshalber das Gas in die Abluft ableiten würde. Die Temperaturmessung erfolgte über in die Wendel geklemmte Thermoelement-Typ K-Drähte. Das Signal wurde verstärkt und zusammen mit dem Signal der Baratrons direkt von der QMS-Elektronik aufgezeichnet. Im Laufe der vorliegenden Arbeit ist zusätzlich zum Glasreaktor ein Reaktor aus Edelstahl angefertigt worden, der bis auf die Wendel baugleich zum Glasreaktor war. Ein Bild der beiden Reaktoren ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Hinter dem Reaktorausgang befand sich ein Faltenbalgventil, das durch leichtes Zudrehen zur Druckerhöhung verwendet werden konnte. Der Hauptteil des Reaktionsgases wurde durch eine Kapillare (Durchmesser 1.6 mm) zur Pumpeinheit II



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der in das Reaktor-Setup eingebauten Filter. Links: Ag-Wolle-Filter, rechts: Actisorb S2 Filter.

geleitet. Diese Kapillare diente als Drossel zur Druckerhöhung bei gegebenem Gasfluss. Am Ende der Kapillarleitung befand sich die Pumpeinheit II, die aus einer Zeolithfalle und einer Drehschieberpumpe bestand. Ein kleiner Teil der Reaktionsgasmischung wurde abgezweigt und durch ein Leak-Ventil in eine kleine UHV-Kammer geleitet, wo durch QMS (Prisma 200 der Firma *Pfeiffer*) die Gaskonzentrationen ermittelt wurden. Die kleine UHV-Kammer besaß einen Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar und wurde von einer Turbomolekularpumpe gepumpt. In der Schemazeichnung sind ebenfalls die Positionen der beiden getesteten Filter eingezeichnet. Der Ag-Wolle-Filter bestand aus Silberwolle (*alfa aesar*, Reinheit 99.9 %, Durchmesser der "Fäden" etwa 0.05 mm) in einem 6 mm *Swagelok*-Rohr. Durch eine Bypass-Schaltung mit zwei Dreihähnen konnte der Filter zugeschaltet oder umgangen werden. Der Actisorb S2 Filter bestand aus einem gebogenen Welschlauch mit zwei CF 16-Ausgängen, in den das Actisorb S2-Granulat der Firma *Clariant* eingefüllt wurde. Das Granulat ist auf einer Zinkoxid-Basis aufgebaut, welche Schwefelverbindungen, die sich eventuell im Gas befanden, binden konnte. Zur Stabilisierung wurde vor den beiden Anschlüssen wiederum Silberwolle eingefüllt. Auch dieser Filter besaß eine Bypass-Schaltung. In Abbildung 2.5 sind die beiden Filter schematisch gezeichnet.

### 2.2.3 Externe Analytik

Einige Untersuchungen wurden auch an externen Aufbauten außerhalb des Arbeitskreises Winterlin durchgeführt. In diesem Kapitel soll eine kurze Darstellung dieser Apparaturen erfolgen.

### 2.2.3.1 SPELEEM am Synchrotron Elettra

Diese Apparatur kombinierte intensive Röntgenstrahlung mit einstellbarer Wellenlänge aus dem Synchrotron mit der mikroskopischen Auflösung und abbildenden Darstellungsweise eines LEEM (*Low energy electron microscope*). Die laterale Auflösung betrug 8 nm. Es waren sehr viele Messmodi möglich. Für die vorliegende Arbeit wurden Daten aus dem LEEM- und dem  $\mu$ LEED-Modus verwendet. Genauere Spezifikationen finden sich bei Heun *et al.*<sup>[37]</sup>. Die Apparatur wurde von Andrea Locatelli und Tevfik Onur Mentesh sowie Miguel Angel Niño im Fall des Datensatzes für die LEED- $I(V)$ -Analyse betreut. In der Messzeit 2016, in welcher ausführliche Messungen zum Vorkommen von Sulfat auf der Oberfläche durchgeführt wurden, führten Andrea Locatelli, Tevfik Onur Mentesh und Francesca Genuzio die Experimente durch.

### 2.2.3.2 Raman-Spektroskopie

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie wurden Silberfolien nach Beladungsexperimenten mit Sauerstoff untersucht. Dazu wurde ein *Horiba* Jobin-Yvon LabRAM HR800 UV-VIS  $\mu$ Raman-Spektrometer (Arbeitskreis Bein) mit einem HeNe-Laser ( $\lambda=632.8$  nm) verwendet. Der Belichtungspot besaß einen Durchmesser von ca.  $1.7 \mu\text{m}$ .

### 2.2.3.3 SEM-Messungen

Die SEM-Messungen an einer mit Sauerstoff beladenen Silberfolie wurden von Dr. Steffen Schmidt vom Arbeitskreis Bein an einem *Jeol* JSM-6500 F SEM bei Energien von 3-5 keV durchgeführt. EDX-Spektren wurden mit einer Einstrahlenergie von 20 keV aufgezeichnet. Der EDX-Analysator war von *Oxford Instruments*.

### 2.2.3.4 DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen zur  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur wurden von Dr. Travis Jones vom Department für Anorganische Chemie am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck Gesellschaft in Berlin durchgeführt.



# 3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel sollen alle verwendeten experimentellen Methoden erläutert werden. Der Untersuchung von Oberflächen als Grenzfläche zwischen dem Festkörper und der Gasphase kam in dieser Arbeit eine besondere Bedeutung zu. Um Oberflächen untersuchen zu können, sind oftmals besondere Anstrengungen und apparativer Aufwand notwendig. Die Oberflächensensitivität wird in vielen Fällen dadurch erreicht, dass langsame Elektronen verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wären als solche Methoden LEED, LEEM und XPS zu nennen. Elektronen niedriger Energie wechselwirken stark mit der zu untersuchenden Probe und dringen deshalb nur wenige Atomlagen tief ein. Daraus resultiert die Oberflächensensitivität<sup>[38]</sup>. Die Verwendung von langsamen Elektronen bringt aber ein Problem mit sich: Auch die mittlere freie Weglänge in Gasen ist begrenzt. So beträgt sie bei einem Standard-Umgebungsdruck lediglich 68 nm<sup>[39]</sup>. Um mit langsamen Elektronen arbeiten zu können, muss also der Druck drastisch gesenkt werden. Bei einem Druck von  $10^{-4}$  mbar beträgt die mittlere freie Weglänge dann 1 m, ein sinnvoller Wert, der ungefähr im Bereich des Abstands der Probe vom Detektor liegt. (Inzwischen existieren aber auch Spezialaufbauten, die Messungen unter höheren Drücken möglich machen, indem der Detektor sehr nah an der Probenoberfläche platziert wird.) Der Druckbereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-7}$  mbar wird als Hochvakuum bezeichnet. Tatsächlich wurden die Oberflächenuntersuchungen bei noch niedrigeren Drücken durchgeführt, nämlich im Bereich des *Ultrahochvakuums* (UHV), das von  $10^{-7}$  bis  $10^{-12}$  mbar definiert ist. Nur in diesem Druckbereich konnte die Oberfläche für eine gewisse Zeit sauber von Adsorbaten aus dem Restgas gehalten werden. Die Auftreffrate  $Z_W$  in  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  auf eine Oberfläche von Molekülen der Masse  $m$  bei einem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  errechnet sich gemäß der kinetischen Gastheorie:

$$Z_W = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (3.1)$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k$ . Setzt man für  $m$  die Molekülmasse von CO ein, einer typischen Restgaskomponente, für  $T=298$  K und für die Fläche  $a$  eines typischen Adsorptionsplatzes  $10 \text{ \AA}^2$ , so erhält man für  $Z_W \cdot a$ , dass ein Adsorptionsplatz etwa einmal pro Stunde getroffen wird. Obwohl nicht jedes dieser Ereignisse tatsächlich auch zu einer Adsorption führt (die Wahrscheinlichkeit dafür gibt der sogenannte "sticking coefficient"  $S$

an), sollte der Druck für Messungen an einer sauberen Oberfläche deshalb im Ultrahochvakuumbereich liegen.

Die genannten Analysemethoden und -voraussetzungen sind sehr weit entfernt von den realen katalytischen Bedingungen. Dieses Problem wird als *pressure gap* bezeichnet. Um diesem Problem zu begegnen, wurde im Arbeitskreis Wintterlin eine Hochdruckzelle entwickelt, die bei bis zu einem bar Druck und außerdem bis zu einer Temperatur von 498 K betrieben werden kann. In dieser Reaktionszelle befindet sich ein *Rastertunnelmikroskop* (STM). STM ist eine der eher wenigen oberflächensensitiven Methoden, die auch bei hohen Drücken angewandt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde außerdem ein Testreaktor verwendet, der ebenfalls bei erhöhten Drücken betrieben wird. Anschließend erfolgte dann eine Charakterisierung der Oberfläche im UHV. Durch die Kombination von *surface science*-Methoden mit Hochdruckmessungen wurde versucht, ein möglichst realistisches Bild der Oberfläche unter realkatalytischen Bedingungen zu gewinnen.

STM und Beugungsmethoden erfordern zudem einkristalline Oberflächen wie die bereits beschriebenen hutförmigen Kristalle, die in dieser Arbeit sehr häufig eingesetzt wurden. Diese wiederum sind weit entfernt von den geträgerten Katalysatoren, die in der Realkatalyse verwendet werden. Dieses Problem wird *materials gap* genannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwar auch polykristalline Silberfolien verwendet, die eventuell im Vergleich zum Einkristall ein kleines Stück näher an der Realkatalyse liegen, grundsätzlich muss aber das *materials gap* weitgehend in Kauf genommen werden, wenn man komplexe Vorgänge an Oberflächen untersuchen möchte. Dies sollte dann in dem Bewusstsein geschehen, dass die gewonnenen Erkenntnisse eventuell nicht vollständig auf die Realkatalyse übertragbar sind.

### 3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen - LEED und LEEM

Das Prinzip der Beugung niederenergetischer Elektronen wurde bereits 1927 beim berühmten Davisson-Germer-Experiment demonstriert, wo durch die Beugung an einem Nickelkristall die Welleneigenschaft von Elektronen nachgewiesen wurde<sup>[40]</sup>. Der Aufbau des Experiments entsprach im Prinzip dem Aufbau eines typischen LEED-Experiments. Dennoch wurde die Technologie erst in den 1960er Jahren zur systematischen Untersuchung von Einkristalloberflächen weiterentwickelt. Heutzutage ist die klassische LEED-Analyse eine Standardmethode zur schnellen und zerstörungsfreien Bestimmung von periodischen Überstrukturen. Eine sehr moderne Anwendung von langsamen Elektronen ist die Mikroskopie. Hier werden die zurückgestreuten Elektronen in der Abbildungsebene

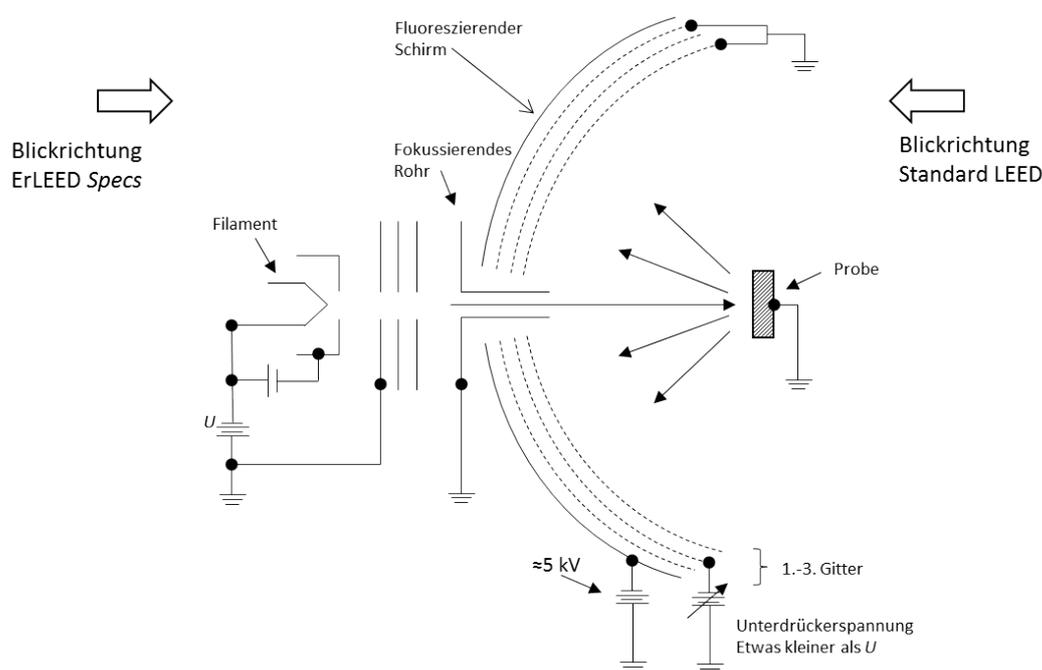


Abbildung 3.1: Aufbau eines klassischen LEED-Experiments<sup>[41]</sup>.

dargestellt.

### 3.1.1 Das klassische LEED-Experiment

LEED wurde im Rahmen dieser Arbeit häufig verwendet. In der HPSTM-Kammer, in welcher ein ErLEED verbaut war, konnte damit die Größe einer Einheitszelle einer Oberflächenstruktur bestimmt werden. Dies war vor allem nach der gezielten Präparation von Oberflächenphasen wie der  $p(4 \times 4)O$ -Phase und der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Phase von Interesse, aber auch nach Beladungen mit Sauerstoff im Reaktor oder in der STM-Kammer. Auch nach der Behandlung der Probe mit einer Ethylen-Sauerstoff-Reaktionsgasmischung bei erhöhten Temperaturen kam die LEED-Analytik zum Einsatz. Das ErLEED entspricht in großen Teilen einem klassischen Aufbau, wie in der Abbildung 3.1 gezeigt ist. Es wird aber ein positionierbarer transparenter Schirm verwendet, auf dem die Reflexe dann rückwärtig betrachtet werden. Aufgrund der baulichen Gegebenheiten in der Präparationskammer hat sich diese Bauweise als äußerst praktisch erwiesen. Ebenso waren am LEEM-Instrument, welches im folgenden Unterkapitel besprochen werden soll, LEED-Messungen möglich, wobei dort das LEED in die LEEM-Apparatur integriert ist. Auch hier diente es zur qualitativen Charakterisierung von beobachteten Oberflächenstrukturen, aber auch zur Aufzeichnung von  $I(V)$ -Datensätzen.

Im klassischen LEED-Aufbau werden Elektronen von einem geheizten Filament emittiert

und durch die Spannung  $U$  beschleunigt, die typischerweise zwischen 20 und 500 V liegt. Diesen Elektronen kann durch die de Broglie-Beziehung eine Wellenlänge  $\lambda$  zugeordnet werden:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}} \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $m_e$  die Elektronenmasse und  $e$  die Elektronenladung. Die Wellenlängen liegen somit für ein typisches LEED-Experiment zwischen 0.5 und 2.7 Å, also in der Größenordnung der Gitterkonstanten der Einkristalloberflächen. Dadurch sind sie für die Beugung an diesen Gittern besonders gut geeignet. Die Oberflächensensitivität dieser Methode gründet sich auf die geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen bei diesen Energien. Nach Verlassen des Wehnelt-Zylinders bewegen sich die Elektronen durch verschiedene fokussierende Systeme zur Probenoberfläche, wo sie gebeugt werden. Die zurückgestreuten Elektronen müssen zunächst das Unterdrückergitter passieren, was nur möglich ist, wenn sie elastisch gestreut wurden. Inelastisch gestreute Elektronen werden durch dieses Gitter, an dem eine Spannung anliegt, die etwas kleiner als die Beschleunigungsspannung  $U$  ist, aussortiert. Anschließend werden die elastisch gebeugten Elektronen auf den fluoreszierenden Schirm beschleunigt, an dem die Reflexe beobachtet werden können.<sup>[41]</sup>

Für die konstruktive Interferenz bei der Beugung der Elektronen an einem zweidimensionalen periodischen System mit den Gittervektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  müssen die beiden Laue-Bedingungen erfüllt sein:

$$a_1(\sin\phi - \sin\phi_0) = n_1\lambda \quad (3.3)$$

$$a_2(\sin\phi - \sin\phi_0) = n_2\lambda \quad (3.4)$$

$a_1$  und  $a_2$  bezeichnen die Beträge der entsprechenden Vektoren.  $\phi_0$  ist der Einfallswinkel der Welle (gemessen zur Oberflächennormalen) und  $\phi$  der Ausfallswinkel.  $n_1$  und  $n_2$  sind ganze Zahlen und bezeichnen die Beugungsordnung. Insgesamt besagen die Formeln, dass der Wegunterschied von an verschiedenen Gitterpunkten gestreuten Wellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  sein muss. Dann interferieren die gestreuten Wellen konstruktiv und ein Beugungsreflex wird sichtbar. Die Wellen können als ebene Wellen der Form  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  beschrieben werden. Der Wellenvektor  $\vec{k}$  gibt die Ausbreitungsrichtung der Welle an. Sei  $\vec{k}_0$  der Wellenvektor der einfallenden und  $\vec{k}$  derjenige der gebeugten Welle, so können die Laue-Gleichungen wie folgt formuliert werden:

$$\vec{a}_1 \cdot \left( \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} - \frac{\vec{k}_0}{|\vec{k}_0|} \right) = n_1\lambda \quad (3.5)$$

$$\vec{a}_2 \cdot \left( \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} - \frac{\vec{k}_0}{|\vec{k}_0|} \right) = n_2 \lambda \quad (3.6)$$

Da elastische Beugung betrachtet wird, ist  $|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Daraus folgt, dass  $\vec{a}_1 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi n_1$  und  $\vec{a}_2 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi n_2$  sein muss. Dies ist genau dann erfüllt, wenn der Differenzvektor aus  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}$  ein reziproker Gittervektor  $\vec{G}$  ist. Generell gilt für den Zusammenhang zwischen den Grundgittervektoren  $\vec{a}_i$  und den reziproken Gittervektoren  $\vec{g}_j$ :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{g}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.7)$$

Somit steht der reziproke Gittervektor  $\vec{g}_1$  senkrecht auf den Grundgittervektor  $\vec{a}_2$  und  $\vec{g}_2$  senkrecht auf  $\vec{a}_1$ .

Das klassische LEED wurde in dieser Arbeit zur Identifizierung von Überstrukturen verwendet. Hierbei wird eine Überstruktur durch die Vektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  charakterisiert, die üblicherweise durch das Längenverhältnis zu den Grundgittervektoren und den Rotationswinkel definiert werden (Wood-Nomenklatur<sup>[42]</sup>). Wenn der Winkel zwischen den Überstrukturvektoren nicht dem zwischen den Grundgittervektoren entspricht, kann die Wood-Nomenklatur nicht verwendet werden. Ein Spezialfall wäre noch ein hexagonales Grundgitter mit rechteckiger Überstruktur, hier kann sich noch mit dem Zusatz "rect" beholfen werden. Für alle anderen Fälle muss dann auf die sogenannte Matrix-Notation zurückgegriffen werden:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \mathfrak{M} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

### 3.1.2 Die LEED-I(V)-Analyse

Die LEED- $I(V)$ -Analyse wurde im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt, um die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur zu lösen. Dies stellte einen bedeutenden Schritt bei der Interpretation der katalytisch aktiven Spezies in der Ethylen-Epoxidierung dar. Die LEED- $I(V)$ -Analyse ist dabei eines der wenigen Verfahren, mit denen eine Lösung einer Oberflächenstruktur überhaupt möglich ist. Auch für die Interpretation der TPR-reaktiven Phase kamen  $I(V)$ -Kurven zum Einsatz. Die  $I(V)$ -Kurven wurden am SPELEEM des Elettra-Synchrotrons aufgezeichnet. Die Analyse erfolgte mit dem Programm LEEDFIT.

In diesem Kapitel wird die Theorie zur Strukturlösung aus den  $I(V)$ -Kurven der gebeugten Elektronen anhand der Lehrbücher "Low Energy Electrons and Surface Chemistry" von G. Ertl und J. Küppers, "Low Energy Electron Diffraction" von J.B. Pendry und "Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Structural Determination" von M.A.

Van Hove, W.H. Weinberg und C-M. Chan erläutert.<sup>[41,43,44]</sup> Es soll darauf hingewiesen werden, dass diese Theorie sehr umfangreich ist und im Rahmen dieser Arbeit nur auf die grundlegenden Aspekte eingegangen werden kann.

Die Intensitäten der einzelnen Strahlen sind abhängig von der Einstrahlenergie und damit von der Wellenlänge der Elektronen. Dies liegt zum großen Teil daran, dass die Elektronen nicht nur an der obersten Schicht der Probe gebeugt werden und die Streubeiträge der einzelnen Schichten interferieren und Interferenzmaxima bilden. Die Elektronen besitzen eine endliche Eindringtiefe von wenigen Atomlagen, sodass zu den beiden Laue-Bedingungen in der Ebene der Oberfläche eine dritte Laue-Bedingung senkrecht zur Oberfläche hinzukommt:

$$\vec{a}_3 \cdot \left( \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} - \frac{\vec{k}_0}{|\vec{k}_0|} \right) = n_3 \lambda \quad (3.9)$$

In diesem Fall ist  $\vec{a}_3$  der Abstandsvektor zwischen den Gitterebenen senkrecht zur Oberfläche,  $n_3$  ist wiederum ganzzahlig und gibt die Beugungsordnung an. Die Maxima, die aufgrund der Erfüllung der 3. Laue-Bedingung entstehen, werden Bragg-Maxima genannt. Diese Maxima sind bei weitem nicht so scharf wie bei Röntgenstrukturanalysen, wo der Strahl an einer sehr großen Anzahl von Lagen gebeugt wird. Durch die geringe Eindringtiefe der Elektronen werden die Signale verbreitert (die Fourier-Transformation einer kleinen Anzahl an Gitterpunkten besitzt eine entsprechend große Breite). Eine Schwierigkeit der LEED- $I(V)$ -Analyse im Vergleich zur Röntgenstrukturanalyse besteht darin, dass die Elektronen mehrfach gebeugt werden. Dies ist aus den  $I(V)$ -Kurven direkt daran ersichtlich, dass neben den primären Bragg-Maxima weitere, kleinere Maxima auftreten, die durch Mehrfachbeugung entstehen. Sie werden sekundäre Bragg-Maxima genannt. Zudem werden die Elektronen zum Großteil inelastisch gestreut. Aufgrund der Mehrfachbeugung ist es nicht möglich, die kinematische Näherung anzuwenden und über eine Fourier-Transformation der Reflexintensitäten direkt die Struktur zu bestimmen. Stattdessen wird bei der LEED- $I(V)$ -Analyse eine Struktur geraten, und die  $I(V)$ -Kurven werden berechnet. Bei hinreichender Übereinstimmung können dann Fitverfahren angewandt werden, um der optimalen Übereinstimmung von gemessenen und berechneten  $I(V)$ -Kurven und damit einhergehend der wahren Struktur möglichst nahe zu kommen.

Die Elektronen, die die Reflexe verursachen, wurden elastisch gebeugt, das heißt, es gelten die Gesetze der Energie- und Impulserhaltung. Es wird angenommen, dass alle Atome fest auf ihren Gitterplätzen sitzen (“static potential model”). Dies ermöglicht eine Trennung der Wellenfunktion in die des “Kernzustands” und die des hereinkommenden Elektrons. Die Wellenfunktion des Kernzustands ist bekannt, die des hereinkommenden und dann gestreuten Elektrons soll bestimmt werden. Der Hamilton-Operator für dieses Problem

kann wie folgt formuliert werden:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_p + V_0 \quad (3.10)$$

Der erste Teil entspricht dem Operator für die kinetische Energie mit der Dirac-Konstante  $\hbar$  und der Elektronenmasse  $m$ . Dann folgen noch zwei Potentialterme.  $V_p$  ist das Streupotential und  $V_0$  das innere Potential. Auf diese Potentiale soll in den folgenden Unterkapiteln genauer eingegangen werden. Generell vernachlässigt die Reduktion auf ein Ein-Elektronen-Problem Austausch- und Korrelationseffekte der Elektronen untereinander, was man durch diverse Näherungen und Anpassungen in den Potentialtermen auszugleichen versucht.

### 3.1.2.1 Das Streupotential

Das Streupotential  $V_p$  beschreibt das Potential der Atomrümpfe in einem “See” von delokalisierten Elektronen, ein Bild, wie es häufig für Metallstrukturen verwendet wird. Somit kann  $V_p$  folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$V_p = \sum_n V_n(r - R_n) \quad (3.11)$$

$V_n$  ist das Potential eines einzelnen Atomrumpfs an der Position  $R_n$ . Das Potential wird angenähert durch ein kugelsymmetrisches Coulomb-Potential an den Atomrümpfen und ein konstantes Potential dazwischen. Dieses Modell wird “muffin-tin”-Potential genannt. Die Näherung wurde in Bandstrukturechnungen extensiv getestet und ist vor allem für dicht gepackte Strukturen sehr genau. Das muffin-tin-Potential ist in Abbildung 3.2 skizziert. Um den Streuprozess zu beschreiben, wird die ebene Welle in Kugelwellen aufgespalten, deren Ursprünge in den Positionen der Atomrümpfe lokalisiert sind. Die Kugelwellen werden durch eine Expansion in Legendre-Polynome beschrieben. Wichtig sind hier zusätzlich die sogenannten “Streuphasen” (“phase shifts”), eine Beschreibung der Streueigenschaften der einzelnen Atome. Sie sind potential- und energieabhängig. Die Streuphasen wurden separat berechnet und dann für die eigentliche LEED- $I(V)$ -Rechnung eingelesen.

Wie gut zu erkennen ist, existiert zwischen dem konstanten muffin-tin-Potential (“muffin-tin zero”) und der Vakuumenergie eine Potentialstufe. Die Elektronen gewinnen beim Eintritt in den Festkörper kinetische Energie, die Wellenlänge verkleinert sich. Die Form der Potentialstufe hat sich als nicht ausschlaggebend für die LEED- $I(V)$ -Analyse herausgestellt, wohl aber der Betrag des Energieunterschieds zwischen der Vakuumenergie und dem konstanten muffin-tin-Potential. Um diesen sind die berechneten Kurven ohne Korrektur gegenüber den gemessenen Kurven verschoben. Eine Korrektur erfolgt über die Berechnung

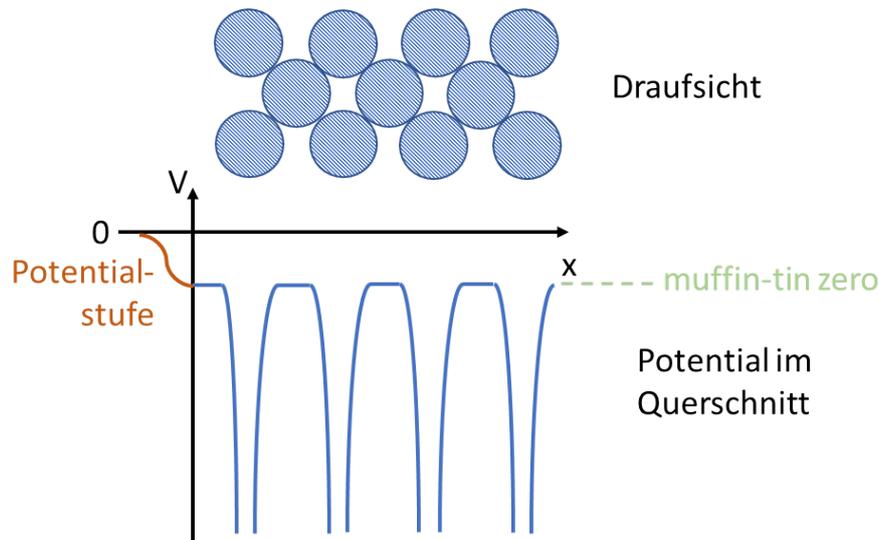


Abbildung 3.2: Schemazeichnung des “muffin-tin”-Potentials.

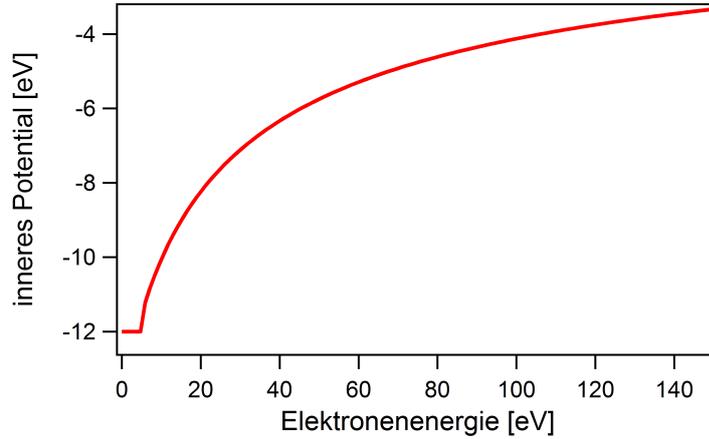
des inneren Potentials  $V_0$ .

### 3.1.2.2 Das innere Potential

Während das Streupotential die Wechselwirkung des hereinkommenden Elektrons mit den Atomrümpfen betrachtet, beschreibt das innere Potential  $V_0$  die Wechselwirkung mit Valenzelektronen und Phononen. Es besteht aus einem Realteil ( $V_{0r}$ ) und einem Imaginärteil ( $V_{0i}$ ). Der Realteil entspricht dem konstanten Teil des muffin-tin-Potentials und resultiert aus der Wechselwirkung mit Valenzelektronen. Bei niedriger Elektronenenergie ist diese Wechselwirkung besonders stark. Deshalb ist der Realteil des inneren Potentials energieabhängig und wird normalerweise am Ende einer LEED- $I(V)$ -Rechnung berechnet. Beim hier verwendeten Programm LEEDFIT wurde er folgendermaßen angepasst:

$$V_{0r} = a + \frac{b}{\sqrt{E + c}} \quad (3.12)$$

$a$ ,  $b$  und  $c$  sind Fitparameter, die nach der Optimierung der strukturellen Parameter angepasst werden. Zusätzlich gibt es noch einen Cutoff-Wert  $d$ , der den minimal möglichen Wert von  $V_{0r}$  festlegt. In Abbildung 3.3 ist zur Veranschaulichung ein inneres Potential mit den Parametern  $a=0.6$ ,  $b=50$ ,  $c=12$  und  $d=-12$  gezeigt. Generell legt  $a$  die Asymptote bei hohen Elektronenenergien fest,  $b$  die Krümmung der Kurve und  $c$  die Verschiebung der Kurve entlang der Energieachse. Der Imaginärteil des inneren Potentials resultiert aus der Anregung von Phononen. Er beschreibt die inelastische Dämpfung der Elektronen und wird aus der mittleren freien Weglänge berechnet, zu der er indirekt proportional ist. Für die Rechnung wird er normalerweise konstant gehalten.



**Abbildung 3.3:** Darstellung des Realteils des inneren Potentials  $V_{0r} = a + \frac{b}{\sqrt{E+c}}$  für die im Beispiel gewählten Parameter  $a=0.6$ ,  $b=50$ ,  $c=12$  und  $d=-12$ .

### 3.1.2.3 Temperaturabhängigkeit

Die Intensität der Reflexe nimmt mit steigender Temperatur ab. Viele LEED-Instrumente sind daher mit einem System zur Probenkühlung ausgestattet, das LEEM-Instrument, an welchem der Datensatz für die hier durchgeführte Analyse aufgenommen wurde, jedoch nicht. In jedem Fall muss in die LEED-Rechnung die Temperatur mit einbezogen werden. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer erhöhten Bewegung der Atome und damit zu einer höheren mittleren quadratischen Abweichung  $\langle u^2 \rangle$  der Atomposition von der Gleichgewichtsposition. Aus der Debye'schen Theorie der spezifischen Wärmen ergibt sich folgender Zusammenhang<sup>[45]</sup>:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3h^2}{4\pi^2 m k_B} \cdot \frac{T}{\theta_D^2} \quad (3.13)$$

Hierbei steht  $h$  für das Planck'sche Wirkungsquantum,  $m$  für die Masse des betrachteten Atoms,  $T$  für die Temperatur und  $\theta_D$  für die Debye-Temperatur. Die Debye-Temperatur ist ein Maß dafür, bei welcher Temperatur ein Atom zu schwingen beginnt. Je niedriger die Debye-Temperatur ist, desto früher beginnt das Atom zu schwingen. Atome an der Oberfläche haben weniger Bindungspartner als Atome im Volumen und somit eine niedrigere Kraftkonstante. Im Vergleich zu Atomen im Volumen schwingen sie daher schon bei niedrigeren Temperaturen, besitzen also eine niedrigere Debye-Temperatur. Die Debye-Temperaturen werden in den LEED-Rechnungen normalerweise nach den strukturellen Parametern optimiert. Mit Hilfe dieser Größe können dann die temperaturabhängigen Intensitäten  $I$  berechnet werden:

$$I = I_0 \cdot e^{-2M}$$

wobei  $I_0$  die Intensität eines festen Gitters ohne thermische Vibrationen ist und  $2M$  gegeben ist durch:

$$2M = \frac{12h^2}{mk_B} \cdot \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{T}{\theta_D^2} \quad (3.14)$$

$\theta$  ist der Braggwinkel des Streuprozesses (also der halbe Streuwinkel).  $\lambda$  beschreibt die Wellenlänge der Elektronen. Der Term  $e^{-M}$  wird auch Debye-Waller-Faktor genannt. Die Intensität sinkt also exponentiell mit der Temperatur, aber auch mit der Elektronenenergie. Letzteres ist an gemessenen  $I(V)$ -Kurven sehr gut zu erkennen.

#### 3.1.2.4 Mehrfachstreuung

In den LEED- $I(V)$ -Kurven sind nicht nur Reflexe aus der kinematischen Beugung zu sehen, sondern auch sog. sekundäre Bragg-Maxima aus Mehrfachbeugungsereignissen. Dies richtig zu berechnen ist relativ komplex. Alle derzeit verwendeten Algorithmen behandeln das Problem so, dass zunächst die Mehrfachbeugung innerhalb der einzelnen Schichten berechnet wird und anschließend die Mehrfachbeugung zwischen den Schichten. Dazu wird die Wechselwirkung des Streupotentials eines einzelnen Atoms in einer Schicht mit einem effektiven Wellenfeld berechnet, welches sich aus der eingestrahlten Welle und den an den anderen Atomen gestreuten Wellen zusammensetzt. Dieses Wellenfeld wird zunächst mit einer Matrixinversion selbstkonsistent berechnet oder iterativ in einer Reihenentwicklung geraten und dann in mehreren Schritten bis zur Selbstkonsistenz verfeinert. Anschließend wird die Beugung zwischen den Schichten berechnet, wobei hier die im vorherigen Schritt berechneten Beugungsmatrizen der einzelnen Schichten verwendet werden. Diese Matrizen müssen invertiert werden, was den größten rechnerischen Aufwand bei einer LEED- $I(V)$ -Rechnung darstellt. Deshalb erhöht sich die Rechenzeit auch drastisch, wenn mehr Lagen in die Rechnung mit eingebunden werden. Der hier verwendete Code LEEDFIT benutzt die *layer doubling*-Methode. Dazu werden zunächst zwei Schichten gekoppelt. Die Doppelschichten können dann wiederum gekoppelt werden.

#### 3.1.2.5 Gütekriterien

Um die Übereinstimmung von gemessenen (*obs*) und berechneten (*calc*)  $I(V)$ -Kurven überprüfen zu können, müssen Gütekriterien eingeführt werden. Es gibt mehrere Verfahren, um diese zu bestimmen. Hier soll nur auf den sog. "Pendry- $R$ -Faktor" ( $R_P$ ) eingegangen werden. Dieser wurde für die Strukturanalyse in der vorliegenden Arbeit verwendet. Ein weiterer möglicher  $R$ -Faktor wäre der von Zanazzi und Jona vorgeschlagene  $R_{ZJ}$ -Faktor<sup>[46]</sup>, der in früheren Arbeiten insgesamt etwas häufiger verwendet wurde als der  $R_P$ -Faktor, aber auch eine höhere Rechenzeit benötigt. Die Ergebnisse der beiden Verfahren unterscheiden

sich nur unwesentlich. Der  $R_P$ -Faktor lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$R_P = \frac{\int_{E_i}^{E_f} (Y_{calc} - Y_{obs})^2 dE}{\int_{E_i}^{E_f} Y_{calc}^2 + Y_{obs}^2 dE} \quad (3.15)$$

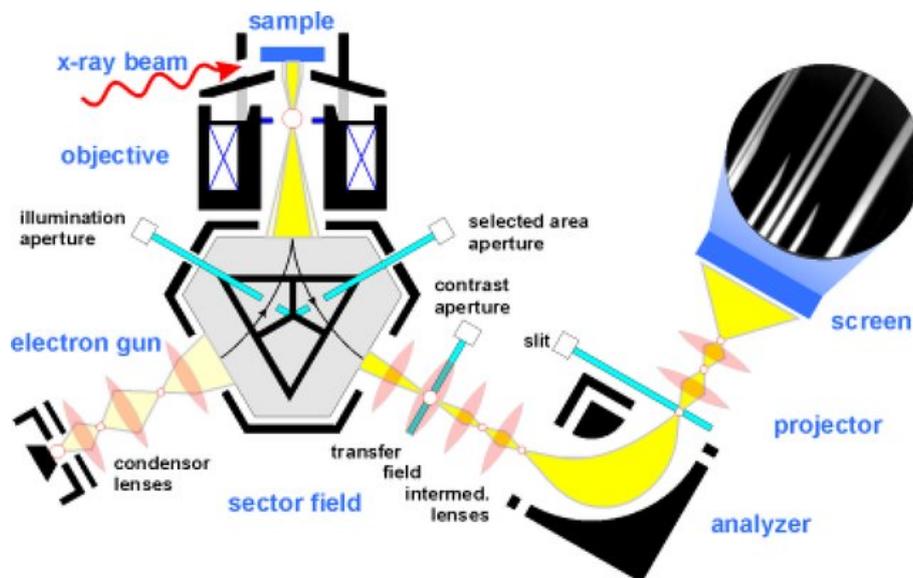
mit  $Y = \frac{1}{L \cdot (\frac{1}{E^2} + V_{0i}^2)}$  und  $L = \frac{d \ln I}{dE}$ .  $E_i$  und  $E_f$  geben den auszuwertenden Energiebereich an. Da nur die logarithmischen Ableitungen der Intensitäten  $I$  in den  $R_P$  eingehen, sind vor allem die Positionen der Maxima wichtig, nicht die absoluten Intensitäten. Der  $R_P$  reagiert aber auch stark auf die Peakformen, wenn es zu Überlappungen von Signalen kommt, was relativ häufig ist. Wenn die Intensität den Wert 0 annimmt, geht die logarithmische Ableitung gegen unendlich. Dies wird durch die Einführung des Terms  $Y$  kompensiert. Laut Definition kann der  $R_P$  Werte zwischen 0 und 2 annehmen. 0 bedeutet perfekte Übereinstimmung, 1 keine Übereinstimmung und 2 komplette Antikorrelation. In der Praxis kann man  $R_P$ -Werte bis 0.3 als noch hinreichend gute Übereinstimmung der Daten ansehen.  $R_P$ -Werte  $\leq 0.1$  sind in der Praxis nur bei kleinen Einheitszellen und gekühlter Probe erreichbar.

### 3.1.2.6 Fitverfahren

Da es praktisch unmöglich ist, die Struktur gleich bei der ersten LEED- $I(V)$ -Rechnung richtig zu raten, müssen Verfahren angewandt werden, um die Struktur anhand des  $R_P$ -Wertes zu optimieren. Das verwendete LEEDFIT-Programm arbeitete zunächst mit der Methode der kleinsten Quadrate (*least square fit*). Dazu werden die ersten Ableitungen des  $R_P$ -Wertes abhängig von den zu optimierenden Koordinaten gebildet und dann entlang der steilsten Steigung versucht, das Minimum zu finden. Später wurde das LEEDFIT-Programm überarbeitet und ab dann die BOBYQA-Methode verwendet, was für Bound Optimization BY Quadratic Approximation steht. Diese Methode kommt ohne Berechnung der ersten Ableitung aus. Stattdessen werden Stützpunkte auf der Hyperfläche berechnet, zwischen denen quadratisch approximiert wird<sup>[47]</sup>. Mit dieser Methode konnten im Rahmen dieser Arbeit sehr gute Erfolge erzielt werden. Nichtsdestotrotz war die zu lösende Struktur so komplex, dass sie ohne parallele DFT-Rechnungen vom Kooperationspartner T. Jones, FHI Berlin, nicht lösbar gewesen wäre. Insgesamt sind die Verfahren, mit Hilfe von LEED- $I(V)$  eine Struktur zu lösen, enorm zeitaufwendig. Ein weiteres Verfahren ist das sogenannte Tensor-LEED, das die Strukturoptimierung beschleunigt, aber nicht direkt mit der *layer doubling*-Methode kombinierbar ist.

### 3.1.3 Mikroskopie mit gebeugten Elektronen - LEEM

Die  $I(V)$ -Kurven in dieser Arbeit wurden nicht an einer konventionellen LEED-Apparatur, sondern am LEEM am Synchrotron Elettra in Triest aufgenommen. Diese Art von Mikroskopie mit langsamen Elektronen wurde von Ernst Bauer erfunden. Das erste LEEM war 1985 vollständig entwickelt. Das LEEM ähnelt von der Funktionsweise einem TEM (*transmission electron microscope*). Der Unterschied liegt im Strahlengang (Abbildung 3.4). Im LEEM werden die Elektronen nach der Kondensorlinse seitlich ausgekoppelt, auf die typischen niedrigen LEED-Energien abgebremst und treffen senkrecht auf die Probenoberfläche. Dort werden sie gebeugt, anschließend auf die typischen hohen Energien im Elektronenmikroskop beschleunigt und wieder in die Abbildungssäule eingekoppelt.<sup>[48]</sup> Das LEEM am Elettra wird als SPELEEM (*Spectroscopic Emission and Low Energy Electron Microscope*) betrieben, was bedeutet, dass zusätzlich Photoemissionsexperimente unter Einsatz von Röntgenstrahlung durchgeführt werden können. In Abbildung 3.4 ist der Aufbau dieses Mikroskops schematisch dargestellt.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung des SPELEEM am Synchrotron Elettra. Aus Heun *et al.*<sup>[37]</sup>, verwendet mit der Erlaubnis von Taylor & Francis Online.

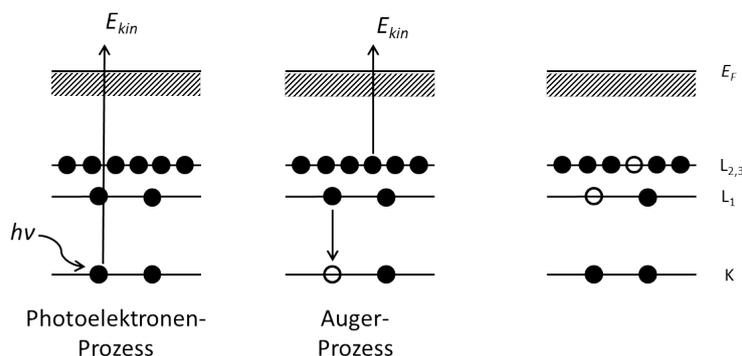
Die Elektronen wurden in der Elektronenkanone auf 15-20 kV beschleunigt und durch ein magnetisches Prisma zur Probe gelenkt. Diese lag auf einem gering niedrigeren Potential als die Elektronenkanone, sodass die Elektronen auf unter 1000 eV abgebremst wurden und nun oberflächensensitiv mit der Probe wechselwirkten. Die gebeugten Elektronen wurden wiederum zunächst in Richtung Elektronenkanone beschleunigt, aber dann durch das magnetische Prisma zum Analysator abgelenkt und nach dem Passieren der Projektionslinsen auf einer Mikrokanalplatte sichtbar gemacht. Es war auch möglich, die Probe mit Synchro-

tronstrahlung zu beleuchten und die Photoelektronen zu detektieren. Die Apparatur besaß mehrere Aperturen, und je nach deren Einstellung und der der Linsen waren verschiedene Messmodi möglich, wie beispielsweise auch orts aufgelöste XP-Spektroskopie (XPEEM), auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden soll. Für den Betrieb als LEED wurde das Beugungsbild in der hinteren Brennebene der Projektorlinse durch eine Zwischenlinse auf der Mikrokanalplatte sichtbar gemacht. Durch die Mikrokanalplatte konnten alle Intensitäten der Spots gleichzeitig aufgenommen werden, auch die des (0,0)-Reflexes, was beim konventionellen LEED nicht möglich ist. Durch die Nachbeschleunigung der Elektronen nach Verlassen der Probenoberfläche wandern die Reflexe auch nicht mit der Energie und waren dadurch leichter auswertbar. Das LEED konnte ebenfalls orts aufgelöst betrieben werden.

## 3.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XP-Spektroskopie stellte in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Analysemethode dar. Sie ermöglichte eine Charakterisierung der Spezies auf der Probenoberfläche nach nahezu allen durchgeführten Experimenten wie Hochdruck-Beladungsexperimenten im Reaktor und in der Hochdruckzelle der HPSTM-Apparatur, gezielte Präparation von Oberflächenspezies in der Präparationskammer und Experimenten unter Reaktionsbedingungen. Dabei wurde für Einkristalluntersuchungen das in der HPSTM-Kammer verbaute XPS-System mit monochromatisierter Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung und Phoibos-Halbkugelanalysator verwendet, welches eine sehr gute Energieauflösung aufweist. Für die Untersuchung von polykristallinen Silberfolien wurde das Standard-XPS-Setup in der XPS-Kammer verwendet.

Die Methode basiert auf dem photoelektrischen Effekt.<sup>[49,50]</sup> Während beim klassischen photoelektrischen Effekt sichtbares und ultraviolettes Licht verwendet wurde, verwendet man beim XPS Röntgenstrahlung. Hierbei werden neben den Valenzelektronen auch kernnahe Elektronen herausgelöst und nach ihrer kinetischen Energie analysiert. Diese gibt Aufschluss über das untersuchte Element und seinen chemischen Zustand.



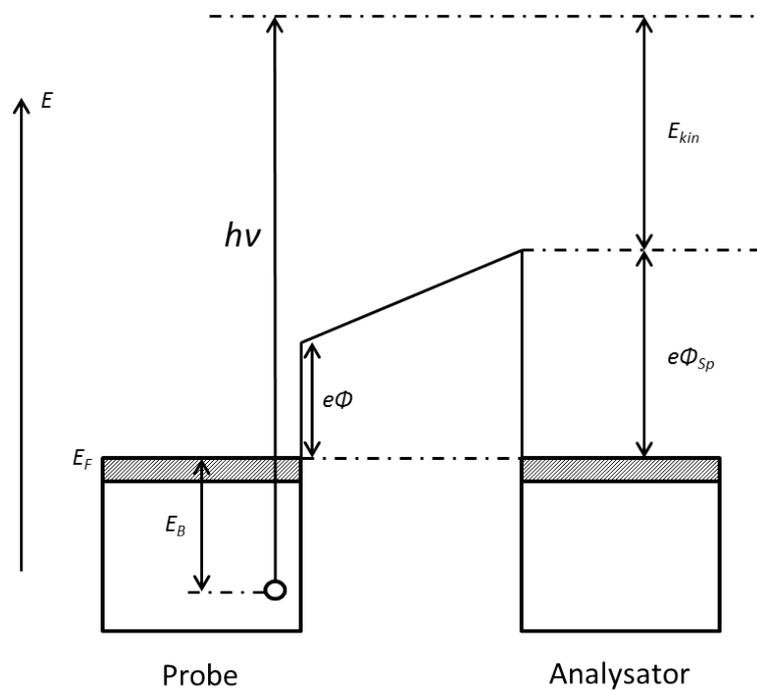
**Abbildung 3.5:** Energieniveauschema eines Photoelektronen-Prozesses und eines möglichen darauffolgenden Auger-Prozesses am Beispiel eines  $KL_1L_{2,3}$ -Übergangs. Die gefüllten Kreise symbolisieren Elektronen, die leeren Kreise Elektronenlöcher. Links ist der Photoelektronen-Prozess dargestellt, bei welchem ein Photon der Energie  $h\nu$  ein Elektron herauslöst. Der mögliche darauffolgende Auger-Prozess beinhaltet die Auffüllung des Elektronenlochs und die Emission des Auger-Elektrons mit der Energie  $E_{kin}$ . Rechts ist der Endpunkt des Prozesses - ein zweifach ionisiertes Atom - dargestellt.

In Abbildung 3.5 ist in einem Energieniveauschema der Photoelektronen-Prozess sowie ein möglicher nachfolgender Auger-Prozess gezeigt. In XP-Spektren sind deshalb auch immer Auger-Signale zu erkennen. Diese werden aber üblicherweise nicht zur Auswertung herangezogen, sondern nur die normalerweise aussagekräftigeren XP-Signale. In Abbildung 3.6 ist nun dargestellt, wie sich die Energien in einem Photoelektronen-Prozess errechnen. Wenn Analysator und Probe elektrisch leitend miteinander verbunden sind, liegen ihre Fermi-niveaus auf gleicher Höhe. Dann ist leicht ersichtlich, dass für die Bindungsenergie des herausgelösten Elektrons gelten muss:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - e\Phi_{Sp} \quad (3.16)$$

Die Bindungsenergie kann bestimmt werden, indem die kinetische Energie der Elektronen gemessen wird. Hier wurde dazu ein Halbkugelanalysator verwendet, was die gängigste Art von Analysator für diese Art von Spektroskopie darstellt. Für die Passage durch die Halbkugel benötigen die Elektronen eine bestimmte kinetische Energie, auf die sie durch elektronische Linsen vor dem Analysatoreingang abgebremst werden. Die Detektion erfolgt über eine Zählrohr (Channeltron). Die Austrittsarbeit  $e\Phi_{Sp}$  ist eine Apparatekonstante und wurde durch Messungen mit bekannten Proben bestimmt.

Die Messung der Bindungsenergie der Elektronen erlaubt nun Rückschlüsse darauf, welche Elemente sich in der Probe befinden. Durch Vergleich mit Literaturwerten kann somit die Zusammensetzung der Oberfläche bestimmt werden. Auch gibt es eine messbare (meiste wenige eV) Verschiebung der Bindungsenergie mit dem Oxidationszustand bzw. der



**Abbildung 3.6:** Energieniveauschema eines Photoelektronen-Prozesses. Ein Photon der Energie  $h\nu$  wird von einem Elektron absorbiert, dessen Energie sich um den Betrag  $E_B$  unterhalb des Fermi-niveaus befindet. Seine kinetische Energie wird von der Austrittsarbeit  $e\Phi_{Sp}$  des Analysators bestimmt.

chemischen Umgebung des Elements (“chemical shift”), da die Energien der Rumpfniveaus von den Valenzelektronen beeinflusst werden. Alle XPS-Signale, die nicht von einem s-Orbital stammen, erscheinen aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung als Dublett, da der Spin  $s$  des verbleibenden Lochs im Rumpforbital entweder parallel oder antiparallel zu seinem Bahndrehimpuls  $l$  stehen kann. Der Gesamtdrehimpuls  $j$  errechnet sich zu:

$$j = |l \pm s| \quad (3.17)$$

Das Intensitätsverhältnis der beiden Dublettkomponenten entspricht dem ihrer Multiplizitäten  $2j + 1$ . Eine quantitative Analyse der Probenzusammensetzung erfolgte nach der Bestimmung der Peakintensitäten. Hierzu wurden die Peaks mit einer Fitfunktion angepasst und die Flächen bestimmt. Als geeignete Fitfunktion nach dem Abzug eines linearen Untergrunds hat sich eine mit einer Gauß-Funktion gefaltete Doniach-Šunjić-Funktion erwiesen:

$$I(E) = \int_{-\infty}^{\infty} f(E - E_B - x) e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx \quad (3.18)$$

$E$  bezeichnet die Energie,  $E_B$  die Energieposition des Signals und  $\sigma$  die Standardabweichung der Gaußfunktion. Die Gaußfunktion beschreibt die Linienverbreiterung des Signals durch Phononen und durch die endliche Auflösung des Messgeräts.  $f(E)$  bezeichnet die Doniach-Šunjić-Funktion, die wie folgt definiert ist<sup>[51]</sup>:

$$f(E) = \frac{\gamma(1 - \alpha)\cos\left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha)\arctan\left(2\frac{E}{\Gamma_L}\right)\right]}{(E^2 + 4\Gamma_L^2)^{\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)}} \quad (3.19)$$

Es handelt sich bei der Doniach-Šunjić-Funktion um eine asymmetrische Lorentz-Funktion, deren Halbwertsbreite durch  $\Gamma_L$  ausgedrückt wird. Der Lorentz-Anteil beschreibt die natürliche Linienbreite des Photoelektronensignals, der von der Lebensdauer des Elektronenlochs abhängig ist. In der Praxis wird durch die zusätzliche Anregung niederenergetischer Elektronen-Loch-Paare eine Asymmetrie des Signals in Richtung hoher Bindungsenergien beobachtet<sup>[52]</sup>. Dies wird durch den Asymmetrieparameter  $\alpha$  angepasst.  $\gamma$  steht für die Gamma-Funktion\*.

Die Quantifizierung erfolgte über die Intensitäten  $I$  der gemessenen Signale, wobei diese proportional zum Ionisations-Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  des Niveaus bei der entsprechenden Einstrahlenergie, der Transmission  $T$  des Analysators und der Anzahl  $N$  der Atome im Messbereich sind:

$$I \propto \sigma \cdot T \cdot N \quad (3.20)$$

---

\*  $\gamma = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$

Die Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  sind tabellierte Größen<sup>[53]</sup>. Die Transferfunktion ist apparaturabhängig. Sie beschreibt die Detektierbarkeit der Elektronen abhängig von ihrer kinetischen Energie. Sie wurde bei den hier verwendeten Apparaturen durch die Messung einer oder mehrerer sauberer Vergleichsproben (Au, Cu, Ag) bestimmt, indem alle Signalintensitäten gemessen und nach dem Wirkungsquerschnitt, der mittleren freien Weglänge und dem winkelabhängigen Asymmetriefaktor  $L_A$  korrigiert wurden. Letzterer ist wie folgt definiert:

$$L_A(\gamma_1) = 1 + \frac{1}{2}\beta_A\left(\frac{3}{2}\sin^2\gamma_1 - 1\right) \quad (3.21)$$

$\beta_A$  sind Symmetriefaktoren der Orbitale und wiederum für jedes Element tabelliert<sup>[53]</sup>.  $\gamma_1$  ist der Winkel zwischen Röntgenstrahleinfall und Analysatorposition am Ort der Probe. Die Intensitätsunterschiede der einzelnen Signale nach den Korrekturen gehen nun auf die Transferfunktion zurück. Bei relativ einfachen Aufbauten wie der XPS-Apparatur wird der Elektronenstrahl energieabhängig an den elektronischen Linsen aufgeweitet. Bei höheren kinetischen Energien erfolgt eine stärkere Aufweitung. Hier wurde experimentell folgende Transferfunktion bestimmt:

$$T \propto (E_{\text{kin}}/\text{eV})^{-0.636} \quad (3.22)$$

An der HPSTM-Apparatur mit punktförmig fokussierter Röntgenquelle und Analysatorfleck war die Bestimmung der Transferfunktion weniger eindeutig. Es konnte keine einfache Abhängigkeit der Form  $E_{\text{kin}}^{-x}$  gefunden werden, wie sie durch eine simple Aufweitung des Elektronenstrahls im variablen Bremsfeld verursacht wird. Im verwendeten HPSTM-Aufbau tragen noch weitere Faktoren zur Transferfunktion bei, wie ungewöhnliche Elektronentrajektorien und die durch die Verwendung kleiner Aperturen auftretenden Magnetfelder. Robert Reichelt fand eine konstante Transferfunktion mit Fehlern von  $\pm 20\%$  in den Messpunkten<sup>[54]</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Transferfunktion für die Bestimmung des O/S-Verhältnisses von Sulfat-Oberflächenstrukturen noch einmal neu anhand einer Au(111)-Einkristallprobe bestimmt. Im für diese Anwendung relevanten Energiebereich wurde die folgende Transferfunktion gefunden<sup>[55]</sup>:

$$T = -10300 + 41.145 \cdot E_{\text{kin}}/\text{eV} - 0.0125 \cdot (E_{\text{kin}}/\text{eV})^2 \quad (3.23)$$

Die prozentuale Zusammensetzung der Probe konnte dann näherungsweise einfach über die Intensitäten erfolgen, die hinsichtlich des Wirkungsquerschnitts und der Transferfunktion korrigiert wurden. Ein noch genaueres Ergebnis wurde erhalten, wenn man die Intensitäten zusätzlich noch über die mittlere freie Weglänge der Elektronen und des Asymmetriefaktors korrigiert; erfahrungsgemäß entsprachen diese Korrekturen aber nur einem Bruchteil der

vorherig genannten Korrekturen, sodass diese im Rahmen der Messgenauigkeit nicht zwingend erforderlich waren. Insbesondere die Korrektur über die mittlere freie Weglänge gilt nur bei einer homogenen Verteilung der Elemente in der Probe, was praktisch nicht der Fall war. Bei den hier untersuchten Systemen war eher zu erwarten, dass die Adsorbate auf der Einkristalloberfläche, in diesem Fall der Silberoberfläche, Schichten ausbildeten. Dann konnte die Adsorbatbedeckung in Monolagen bezogen auf die Silberfläche berechnet werden. Zunächst wurde der Quotient  $x$  aus den korrigierten Intensitäten des Adsorbats  $Ad$  und des Substrats  $Ag$  gebildet:

$$x = \frac{I_{\text{kor}}(Ad)}{I_{\text{kor}}(Ag)} \quad (3.24)$$

Anschließend wurde  $x$  mit der Anzahl der detektierbaren Atomlagen des Substrats  $\Lambda$  multipliziert.  $\Lambda$  ergibt sich aus der Summe der Dämpfung  $p$  in jeder Schicht.

$$p = e^{-d/\lambda \cos \phi} \quad (3.25)$$

Hierbei entspricht  $\lambda$  der mittleren freien Weglänge im Festkörper. Für Silber als Substrat, den  $Ag\ 3d_{5/2}$ -Peak und  $Al\ K_{\alpha}$ -Strahlung beträgt diese  $16.3\ \text{\AA}$ , für  $Mg\ K_{\alpha}$ -Strahlung  $13.8\ \text{\AA}$  [56].  $d$  ist der Abstand zwischen den Atomlagen, der für  $Ag(111)$   $2.36\ \text{\AA}$  beträgt.  $\phi$  ist der Austrittswinkel zur Oberflächennormalen. Für den senkrechten Austritt in beiden XPS-Apparaturen ist also  $\phi=0$ . Die detektierbaren Atomlagen  $\Lambda$  errechnen sich dann wie folgt:

$$\Lambda = \sum_{i=0}^{\infty} p_i = [1 - e^{-d/\lambda \cos \phi}]^{-1} \quad (3.26)$$

Für  $Al\ K_{\alpha}$ -Strahlung ergibt sich bei senkrechtem Ausfall für  $Ag(111)$  ein Wert von 7.4 Lagen. Multipliziert man diesen Wert mit dem Quotienten  $x$ , so erhält man die Bedeckung  $\Theta$  des Adsorbats in Monolagen:

$$\Theta = x \cdot \Lambda \quad (3.27)$$

Streng genommen gilt diese Berechnung nur, wenn das Adsorbat selbst keine Dämpfung verursacht. Bis zu einer Bedeckung von einer Monolage errechnen sich sinnvolle Werte, darüber muss davon ausgegangen werden, dass die Berechnung in gewissem Maße fehlerbehaftet ist.

Für das System Sauerstoff auf  $Ag(111)$  wurde im Rahmen dieser Arbeit der Formalismus der normierten Einheiten verwendet. Hierbei wird die Intensität des  $O\ 1s$ - Signals durch die Intensität des  $Ag\ 3d_{5/2}$ -Signals geteilt und mit einem festgelegten Faktor multipliziert. Eine Monolage der  $p(4 \times 4)O$ -Rekonstruktion entspricht dabei 8 normierten Einheiten.

### 3.3 Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS)

Die Quadrupol-Massenspektrometrie wurde in dieser Arbeit angewendet, um bei katalytischen Umsatzexperimenten die Zusammensetzung der Gasphase zu bestimmen und um im Rahmen der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) desorbierende Teilchen von Oberflächen nachzuweisen. Sie ist bis zu einem Druck von etwa  $10^{-5}$  mbar einsetzbar. Um Messungen bei höheren Gasdrücken durchführen zu können, wurde jeweils nur ein kleiner Anteil des Reaktionsgases durch ein Leak-Ventil in das QMS-System eingeleitet. Prisma-QM-Spektrometer waren sowohl im Flussreaktor sowie in der HPSTM-Kammer verbaut. Die Analyse der Signale war aufgrund von Zerfallsreaktionen der Molekülonen im Massenspektrometer (sog. "cracking pattern") nicht trivial. Darauf soll im Kapitel 4.4.2 noch genauer eingegangen werden.

Um Moleküle bzw. Atome im Massenspektrometer untersuchen zu können, müssen sie zunächst ionisiert werden. Dies geschah im vorliegenden Massenspektrometer durch Elektronenstoßionisation. Hierbei werden aus einem Filament thermisch emittierte Elektronen auf eine Anode beschleunigt. Typische verwendete Energien lagen im Bereich von 70 eV. Bei der Kollision mit den zu analysierenden Gasteilchen werden diese ionisiert und können so im Massenspektrometer charakterisiert werden. Die Elektronenstoßionisation führt jedoch auch zu einer Fragmentierung der Molekülonen.

Die Trennung hinsichtlich des Masse/Ladungs-Verhältnisses geschieht durch ein elektrisches Quadrupol-Feld. Der Analysator ist aus vier stabförmigen Elektroden aufgebaut, die quadratisch angeordnet sind. Je zwei gegenüberliegende Elektroden wirken als Massensfilter, ein Paar als Hochpass-, das andere Paar als Tiefpassfilter. An den Hochpassfilterelektroden liegt ein zeitunabhängiges positives sowie ein aufaddiertes oszillierendes Potential vor. Leichte Ionen werden von diesem oszillierenden Potential an die Elektroden hin abgelenkt und neutralisiert. Schwere Ionen werden aufgrund ihrer größeren Trägheit wenig vom oszillierenden Potential beeinflusst und durch das zeitunabhängige Potential auf die Achse zwischen den Elektroden fokussiert, über die der Detektor erreicht werden kann. An den Tiefpassfilterelektroden liegt wiederum ein oszillierendes Potential vor (welches um  $180^\circ$  phasenverschoben zum zeitabhängigen Potential in der Hochpassfilterebene ist), zusätzlich ein zeitunabhängiges negatives Potential. Schwere Ionen werden aufgrund ihrer größeren Trägheit vom oszillierenden Potential wenig beeinflusst; sie werden deshalb vom zeitunabhängigen negativen Potential zu den Elektroden hin abgelenkt und dort neutralisiert. Leichte Ionen hingegen können immer wieder vom kurzzeitig angelegten positiven Potential auf die Achse zwischen den Elektroden fokussiert und dann detektiert werden. Ein Ion muss also die richtige Masse haben, um den Hochpassfilter zu passieren und gleichzeitig nicht durch den Tiefpassfilter neutralisiert zu werden. Über die Modulation der Oszillationsfre-

quenzen in den Elektrodenpaaren können diskrete zu messende  $\frac{m}{z}$ -Verhältnisse eingestellt werden. Die Detektion erfolgt über ein Channeltron.<sup>[57]</sup>

Eine in der vorliegenden Arbeit intensiv genutzte Anwendung war die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS). Diese ist eine destruktive Methode, mit Hilfe derer die Adsorbate auf einer Oberfläche hinsichtlich ihrer Desorptionsenergie untersucht werden können. Hier wurde die Probe mit einer konstanten Heizrate  $\beta$  erwärmt, die standardmäßig im Bereich von 1 bis  $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  lag. Die Desorption wurde über die Aufnahme von Mehrkanal-Massenspektren der verschiedenen Molekülfragmente beobachtet, wobei die Intensität eines beobachteten Signals der Desorptionsrate  $-\frac{d\theta}{dt}$  entspricht, was durch die Wigner-Polanyi-Gleichung 3.28 beschrieben werden kann:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu_n \theta^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.28)$$

Hierbei ist  $n$  die Desorptionsordnung,  $\nu_n$  der präexponentielle Faktor,  $E$  die Aktivierungsenergie der Desorption,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Die Desorptionsordnungen lassen sich wie folgt verstehen: Eine Desorption erster Ordnung entspricht einer unimolekularen Desorption, das heißt, das adsorbierte Teilchen desorbiert als solches. Desorptionen erster Ordnung erkennt man daran, dass das Desorptionssignal asymmetrisch ist und hin zu höheren Temperaturen steiler abfällt. Das Desorptionsmaximum befindet sich unabhängig von der Anfangsbedeckung immer bei der gleichen Temperatur. Eine Desorption zweiter Ordnung entspricht dagegen einer rekombinativen Desorption. Das bedeutet, dass sich zuerst zwei Fragmente zu einem Molekül verbinden, welches dann desorbiert. Diese Desorptionssignale sind in erster Näherung symmetrisch zum Desorptionsmaximum, welches sich mit höherer Anfangsbedeckung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt<sup>[58]</sup>. Weiterhin existieren gebrochen-rationale Desorptionsordnungen (beispielsweise bei rekombinativen molekularen Desorptionen von Inselrändern<sup>[59]</sup>). Die Desorption aus Multilagenn führt zu einer Desorptionsordnung  $n=0$ . Hier beobachtet man einen Anstieg der Kurve, die dann mehr oder weniger senkrecht abfällt, wenn die Bedeckung auf Null zurückgegangen ist. Die Desorption von im Volumen der Probe gelösten Teilchen wird durch diesen Formalismus nicht erfasst. Hier kommt zusätzlich noch die Aktivierungsbarriere durch die Diffusion im Volumen der Probe hinzu, die im Normalfall größer ist als die Desorptionsbarriere. Bei diesen Prozessen ist somit das Desorptionsmaximum stark von der Probendicke abhängig.

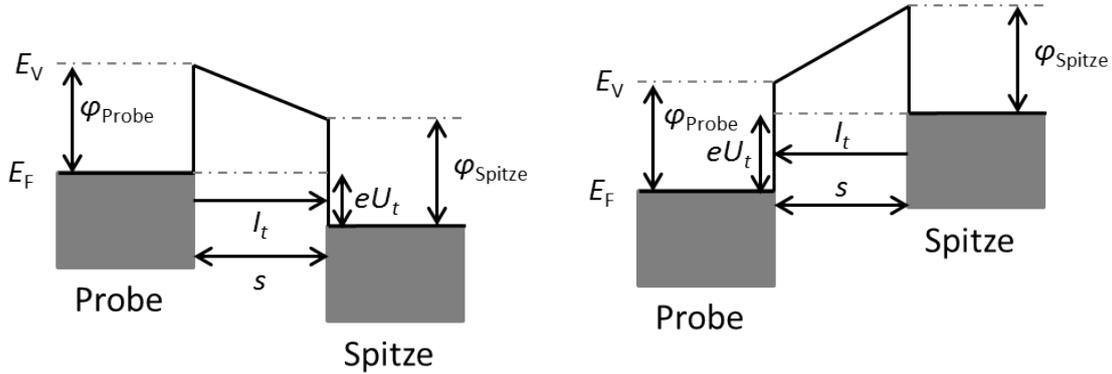
## 3.4 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie stellt in der Untersuchung von Oberflächen unter Reaktionsbedingungen ein mächtiges Werkzeug dar, da sie nicht auf langsame freie Elektronen angewiesen ist. Sie ermöglicht die Darstellung von Oberflächenstrukturen auf einer atomaren Größenskala zu einem Zeitpunkt, zu dem die Probe tatsächlich katalytisch aktiv ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Eignung einer Goldspitze zur Darstellung der Silberoberfläche während der Ethylen-Epoxidierung untersucht; die Daten sind im Anhang aufgeführt. Weiterhin wurde STM verwendet, um die Oberfläche nach der gezielten Präparation von Oberflächenspezies im UHV darzustellen. Von besonderem Interesse war hierbei die TPR-reaktive Phase, die durch das Wachsen einer  $p(4 \times 4)O$ -Überstruktur auf die mit Sulfat bedeckte Oberfläche generiert werden konnte.

Die Rastertunnelmikroskopie wurde von Binnig und Rohrer entwickelt und das erste erfolgreiche Experiment wurde 1981 im IBM-Forschungslabor durchgeführt<sup>[60]</sup>. Die Methode basiert auf dem Tunneleffekt, der besagt, dass Elektronen eine endliche Barriere durchqueren können, auch wenn ihre Energie nicht ausreicht, um sie zu überqueren. Sie "tunneln" durch die Barriere hindurch. Die Wahrscheinlichkeit für dieses Ereignis ist stark von der Breite der Barriere abhängig. Praktisch wird sich das zunutze gemacht, indem eine dünne Spitze in einem Abstand von etwa 1 nm über eine Probenoberfläche gerastert wird. Spitze und Probe müssen leitfähig sein. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen Probe und Spitze führt das Tunneln zu einem Nettostrom, der vom Spitze-Probe-Abstand, von der Barrierenhöhe und von der elektronischen Struktur von Spitze und Probe abhängt. Durch das Abrastern der Probe und Evaluierung jedes einzelnen Punktes kann die Topographie der Probe dargestellt werden. Diese Methode benötigt kein UHV und ist somit eine der wenigen Möglichkeiten, mit denen das "pressure gap" überwunden werden kann.

Es sind zwei verschiedene Betriebsmodi üblich, der *constant current* und der *constant height* Modus. Im *constant height* Modus wird die Spitze in einer gleichbleibenden Höhe über die Probe gefahren und der Tunnelstrom gemessen. So wird eine schnelle Aufnahmerate ermöglicht, allerdings kann es passieren, dass die Spitze die Probe berührt, wenn die Höhenunterschiede in der Proben-topographie im Bereich des Spitze-Probe-Abstands liegen. Deshalb wurde dieser Modus hier nicht verwendet, sondern ausschließlich im *constant current*-Modus gemessen. Hier wird mit Hilfe einer elektronischen Regelung der Tunnelstrom konstant gehalten. Die Spitze folgt somit der Topographie der Probe. Die präzise Positionierung der Spitze ist mit Hilfe von Piezo-Keramiken möglich.

Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms  $I_t$  vom Spitze-Probe-Abstand  $s$  wird für



**Abbildung 3.7:** Energieniveauschema des Tunnelprozesses, links mit negativer und rechts mit positiver Tunnelspannung  $U_t$ . Das Anlegen der Spannung verschiebt die Fermienergie von Spitze und Probe gegeneinander und ermöglicht somit den Tunnelprozess von besetzten (im Bild grau gezeichnet) in unbesetzte Zustände (im Bild weiß gehalten).

kleine Tunnelspannungen näherungsweise mit der folgenden Gleichung beschrieben<sup>[61]</sup>:

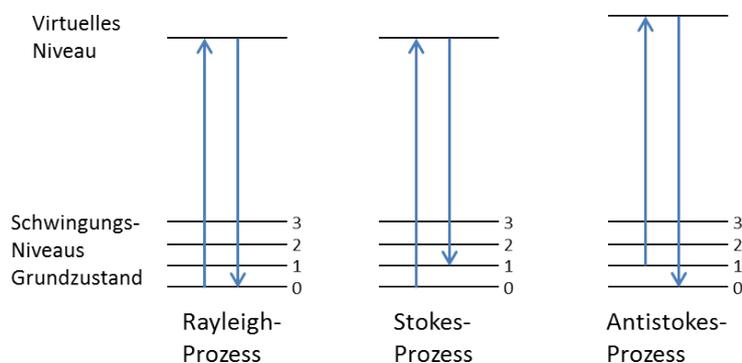
$$I_t \propto U_t \cdot LDOS(E_F) \cdot e^{-2\kappa s} \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m_e\phi_{\text{eff}}}{\hbar^2}} \quad (3.29)$$

Der Tunnelstrom ist außerdem proportional zur Tunnelspannung  $U_t$  und zur lokalen Zustandsdichte  $LDOS$  bei der Fermienergie  $E_F$  der Probe am Ort der Spitze.  $\kappa$  bezeichnet die Abklingrate. Der Ausdruck enthält die Elektronenmasse  $m_e$ , die effektive Tunnelbarriere  $\phi_{\text{eff}}$  ( $\phi_{\text{eff}} \approx 1/2(\phi_{\text{Probe}} + \phi_{\text{Spitze}})$ ) und die Dirac-Konstante  $\hbar$ . Die lokale Zustandsdichte geht deshalb in den Ausdruck mit ein, weil sie die Zahl der am Tunnelstrom beteiligten Elektronen bestimmt. Wichtig ist auch das Vorzeichen der Tunnelspannung. Bei positivem Vorzeichen tunneln die Elektronen von der Spitze in die Probe, bei negativem Vorzeichen umgekehrt. Diese Prozesse sind in Abbildung 3.7 graphisch veranschaulicht.

### 3.5 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit bei einigen Versuchen ergänzend zur XPS-Analytik zur Bestimmung der Zusammensetzung der Oberfläche nach Beladungsexperimenten mit Sauerstoff verwendet. Hierbei erwies sie sich als nützliche Methode, um verschiedene Oberflächenspezies mit zusammenfallenden XPS O 1s-Bindungsenergien unterscheiden zu können. Grundsätzlich handelt es sich bei der Raman-Spektroskopie um eine Schwingungsspektroskopie. Die Probe wird mit einem Laser bestrahlt, das zurückgeworfene Licht wird analysiert. Auftretende Signale gehen auf die Raman-Prozesse zurück (Stokes- und Antistokes-Prozesse, siehe auch Abbildung 3.8). Normalerweise werden die Stokes-

Prozesse analysiert. Die Frequenzunterschiede zur eingestrahlichten Wellenlänge entsprechen bestimmten Schwingungen. Generell sind Raman-Signale von Oberflächen sehr schwach. In



**Abbildung 3.8:** Skizze der auftretenden Prozesse bei der Raman-Spektroskopie. Das System wird jeweils durch Absorption eines Photons in einen virtuellen Zustand gehoben und relaxiert wiederum unter Aussendung eines Photons. Relaxiert es in den Grundzustand, handelt sich um einen Rayleigh-Prozess, der am häufigsten auftritt. Der Stokes-Prozess ist eine Relaxation in einen angeregten Schwingungszustand. Bei einem Anti-Stokes-Prozess befindet sich das System zu Beginn in einem angeregten Schwingungszustand und relaxiert in den Grundzustand.

dieser Arbeit wurde jedoch davon profitiert, dass die Silberoberflächen bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff behandelt wurden, was zu einer Facettierung der Oberfläche der polykristallinen Silberfolien führte. Es wurde beobachtet, dass dies eine Verstärkung der Raman-Signale zur Folge hat (*surface enhanced raman spectroscopy*)<sup>[62]</sup>.

### 3.6 Elektronenmikroskopie (SEM)

Diese Methode wurde verwendet, um großflächige Morphologieänderungen von mit Sauerstoff behandelten Silberoberflächen zu untersuchen. Die Oberfläche wird hierbei mit einem auf mehrere keV beschleunigten, fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Analysiert werden die aus den oberen Atomlagen herausgelösten Sekundärelektronen. Die Auflösung liegt im Bereich von einigen Nanometern. Durch die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ist auch eine Bestimmung der elementaren Zusammensetzung möglich. Hierbei werden die Röntgenstrahlen spektroskopiert, die beim Auffüllen eines Elektronenlochs durch ein energetisch höher gelegenes Elektron ausgesandt werden. Das Elektronenloch entsteht durch die Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe.



# 4 Ergebnisse und Diskussion

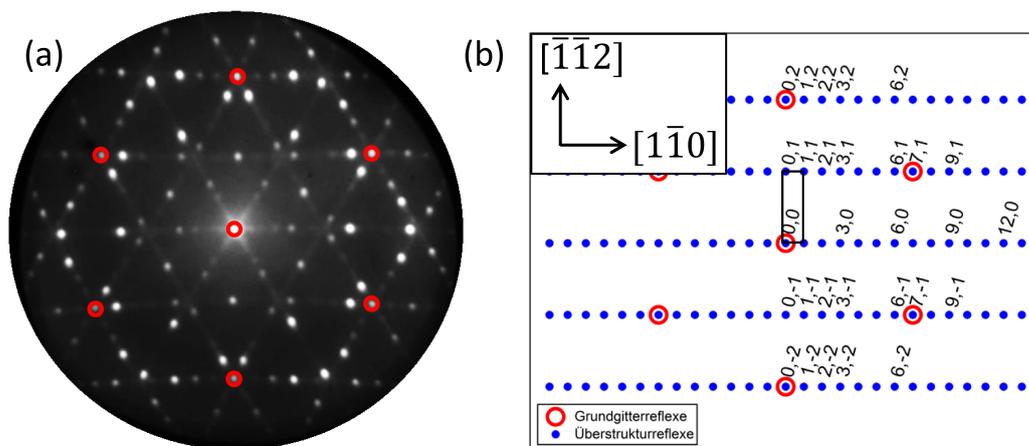
## 4.1 LEED-I(V)-Strukturlösung der $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Rekonstruktionsphase

Seit mehreren Jahrzehnten wird intensiv nach der reaktiven Sauerstoffspezies der Ethylen-Epoxidierung gesucht. Zunächst ging es dabei um die Frage, ob die Spezies atomar oder molekular vorliegt. Nachdem dann aber gezeigt werden konnte, dass die reaktive Phase im Vakuum über die Desorptionstemperatur von molekularem Sauerstoff hinaus stabil war, wurde der Schluss gezogen, dass es sich hierbei um atomar adsorbierten Sauerstoff handeln müsse<sup>[63]</sup>. In Folge dessen wurde diese Spezies genau untersucht und charakterisiert. Sie zeigt im XPS eine O 1s-Bindungsenergie von 530.5-530.7 eV<sup>[18,27]</sup> und desorbiert bei 770 K<sup>[64]</sup>. In einem von Bukhtiyarov *et al.* durchgeführten Experiment wurde diese Spezies (mit einer Bindungsenergie von 530.5 eV) zusammen mit einer zweiten Spezies mit einer O 1s-Bindungsenergie von 528.4 eV isotopenmarkiert präpariert. Aufgrund unterschiedlicher Referenzsysteme und apparativer Aufbauten in den verschiedenen Veröffentlichungen finden sich Abweichungen von bis zu 0.2 eV in den O 1s-Bindungsenergien für die gleichen Spezies. Im Folgenden soll deshalb auch von der bei 530.x eV erscheinenden Spezies, für die in der Literatur auch oft der Ausdruck “elektrophiler Sauerstoff” benutzt wird, der Einfachheit halber von der 530 eV-Spezies gesprochen werden. Für die bei 528.x eV erscheinende Spezies - in der Literatur oft als “nukleophiler Sauerstoff” bezeichnet - soll der Begriff 528 eV-Spezies verwendet werden. Die Präparation der 530 eV-Spezies erfolgte bei Bukhtiyarov *et al.* mit einer Reaktionsgasmischung bestehend aus Ethylen und <sup>16</sup>O<sub>2</sub>. Die 528 eV-Spezies wurde anschließend mit <sup>18</sup>O<sub>2</sub> präpariert. Dann erfolgte eine Testung der markierten Spezies auf ihre Reaktivität gegenüber Ethylen. Hierbei fand sich nur das <sup>16</sup>O im entstandenen EtO, was bewies, dass die 530 eV-Spezies die reaktive Spezies darstellt. EtO bildete sich aber nur unter der Voraussetzung, dass das Ethylen auf eine Oberfläche dosiert wurde, die beide Spezies enthielt<sup>[19]</sup>. Dies wurde dann so interpretiert, dass die 528 eV-Spezies notwendig ist, um durch die Bereitstellung von partiell positiv geladenen Silberatomen Ethylen an die Oberfläche binden zu können. Während die 528 eV-Spezies sehr gut untersucht ist und ihre Struktur auf Ag(111)<sup>[22]</sup> und Ag(110)<sup>[24]</sup> gelöst ist (es handelt

sich um sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen mit einer  $(4 \times 4)$ - bzw. einer  $(2 \times 1)$ -Struktur), war die Struktur der 530 eV-Spezies unbekannt. In nahezu allen Veröffentlichungen waren relativ harsche Bedingungen zu ihrer Präparation notwendig, weshalb zeitweise auch ein möglicher Zusammenhang mit Volumensauerstoff diskutiert wurde<sup>[27]</sup>. Meist wurde reiner Sauerstoff oder eine  $O_2$ /Ethylen-Reaktionsgasmischung bei erhöhter Temperatur und bei mehreren mbar Druck zur Präparation verwendet<sup>[18,65-67]</sup>. Sebastian Böcklein konnte schließlich die 530 eV-Spezies im UHV mit  $NO_2$  auf einem Ag(111)-Einkristall im Rahmen seiner Doktorarbeit herstellen<sup>[34]</sup>. Die Präparation erforderte 15-20 Dosierzyklen von  $NO_2$  und anschließendem Heizen. Diese Präparationsmöglichkeit im UHV erlaubte eine umfangreiche Untersuchung mit LEED- $I(V)$ , STM, TDS und XPS. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde die Struktur mit Hilfe der LEED- $I(V)$ -Methode gelöst. Dies geschah in Zusammenarbeit mit Dr. Travis Jones vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck Gesellschaft Berlin, der DFT-Rechnungen durchführte. Es stellte sich heraus, dass es sich bei der 530 eV-Phase nicht, wie bisher vermutet, um ein reines Silber/Sauerstoff-System handelt, sondern dass die Sauerstoffatome an Schwefel gebunden sind. Es liegen  $SO_4$ -Einheiten vor. Diese Ergebnisse werfen ein komplett neues Licht auf alle bisherigen Untersuchungen zur aktiven Phase der Ethylen-Epoxidierung.

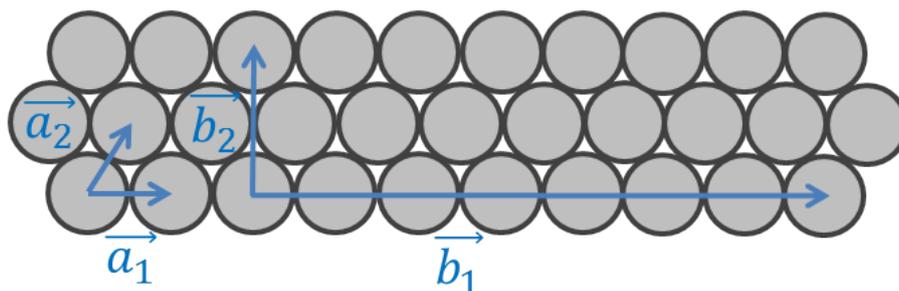
#### 4.1.1 Bisherige Erkenntnisse und Daten zur 530 eV-Spezies

Die Präparation der 530 eV-Spezies erfolgte durch Zyklen von  $NO_2$ -Dosierungen und anschließendem Heizen.  $NO_2$  wird deshalb verwendet, weil molekularer Sauerstoff einen sehr niedrigen Haftungskoeffizienten auf Ag(111) aufweist ( $S_0 \approx 10^{-5}$  bei Raumtemperatur<sup>[68]</sup>). Wie bereits erwähnt, würde man deshalb sehr hohe Drücke benötigen, um die 530 eV-Phase herzustellen, was selbst mit dem reinsten erhältlichen Sauerstoffgas mit hoher Wahrscheinlichkeit Fremdstoffen einbringt. Der Haftkoeffizient von  $NO_2$  ist dagegen viel größer. Der atomare Sauerstoff wird dadurch generiert, dass das  $NO_2$  auf der Oberfläche in NO und O gespalten wird und NO bei geeignet gewählter Temperatur desorbiert<sup>[69]</sup>. So wird in der HPSTM-Kammer eine Monolage der  $p(4 \times 4)O$ -Rekonstruktion durch Dosieren von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar  $NO_2$  bei 500 K für 10 Minuten gebildet<sup>[70]</sup>. Das entspricht einer Dosis von etwa 450 L, wenn man den etwa 100fachen Verstärkungsfaktor des Dosers mit einbezieht. Wird nun bei typischerweise  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar  $NO_2$  für jeweils 30 Minuten dosiert, die dabei entstehende  $p(4 \times 4)O$ -Phase durch Erhöhen der Temperatur auf 585 K darauffolgend entfernt - dabei desorbiert der Großteil des Sauerstoffs - und dies wiederholt durchgeführt, so reichert sich nach und nach die 530 eV-Phase auf der Oberfläche an. Es wurde beobachtet, dass sich die 530 eV-Phase auf einem neuen Kristall schneller präparieren ließ als auf einem älteren, der schon sehr viele Präparationszyklen durchlaufen hatte. Dies lässt sich gut damit

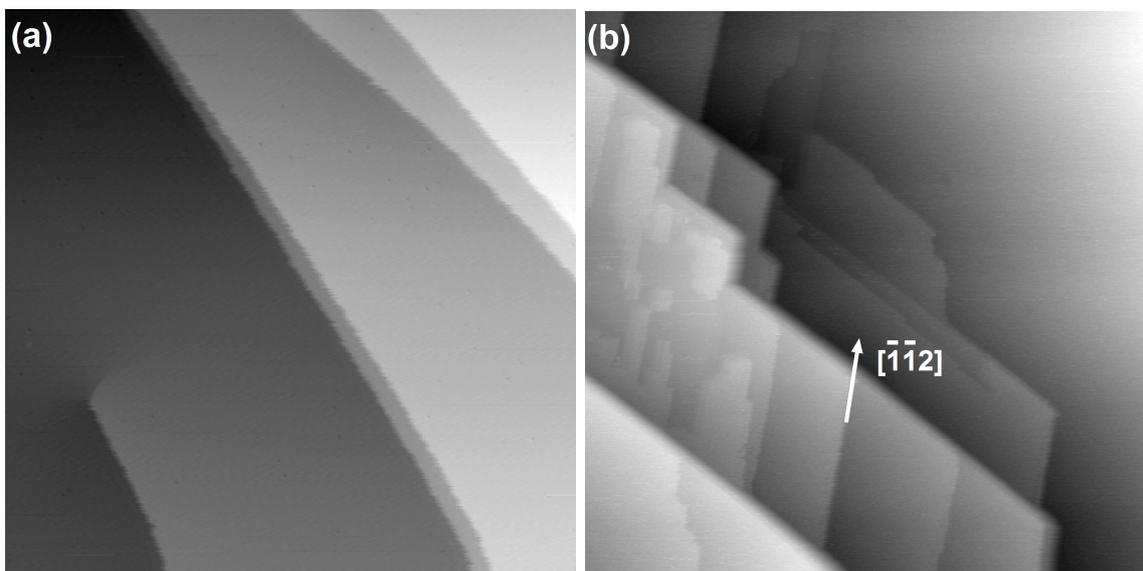


**Abbildung 4.1:** (a) LEED-Bild bei  $E=45$  eV der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur, aufgenommen in der hinteren Brennebene des LEEM am Synchrotron ELETTRA, Trieste. (b) Schematische Darstellung einer Rotationsdomäne des LEED-Bildes mit eingezeichneter Einheitszelle. Die Reflexe, die für die LEED- $I(V)$ -Analyse benutzt wurden, sind gekennzeichnet. Aus Wyrwich *et al.*<sup>[71]</sup>, verwendet mit Erlaubnis von ACS Publications.

erklären, dass der für die 530 eV-Phase benötigte Schwefel im Volumen des Kristalls gelöst ist und mit jedem Präparationszyklus ein Teil davon an die Oberfläche segregiert. Mit einem im Volumen abgereicherten Kristall verläuft dann dementsprechend die Präparation langsamer. Mit dieser Vorschrift ließ sich ca. 1 Monolage (bezogen auf die Ag-Oberflächenatome) der 530 eV-Spezies präparieren, was eine Sättigungsbedeckung darzustellen scheint. Das LEED-Bild zeigt die Reflexe einer  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Überstruktur (siehe Abbildung 4.1). Das LEED-Bild stammt aus dem LEED- $I(V)$ -Datensatz, der in der hinteren Brennebene am LEEM-Instrument am Synchrotron ELETTRA, Trieste aufgenommen wurde. Im Gegensatz zu herkömmlichen LEED-Apparaturen lässt sich hier auch der (0,0)-Reflex beobachten. Die typische Form des LEED-Bildes kommt durch die Überlagerung von 3 Rotationsdomänen zustande, von denen eine schematisch in Abbildung 4.1(b) gezeichnet ist. Auf die Feinheiten des beobachteten LEED-Bildes wird später noch genauer eingegangen werden. Als Schreibweise für die beobachtete Überstruktur wird hier “ $(7 \times \sqrt{3})$ rect” verwendet. Eine andere mögliche Schreibweise wäre die Matrixnotation  $\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$ . Strenggenommen ist die Wood’sche Nomenklatur nicht möglich, da keine Aufstellung gefunden werden kann, in der der Winkel zwischen den Basisvektoren des Übergitters gleich dem Winkel von  $60^\circ$  (oder  $120^\circ$ ) zwischen den Basisvektoren des Grundgitters ist. Wegen der Umständlichkeit der Matrixnotation wird jedoch die an die Wood’sche Nomenklatur angelehnte Schreibweise mit



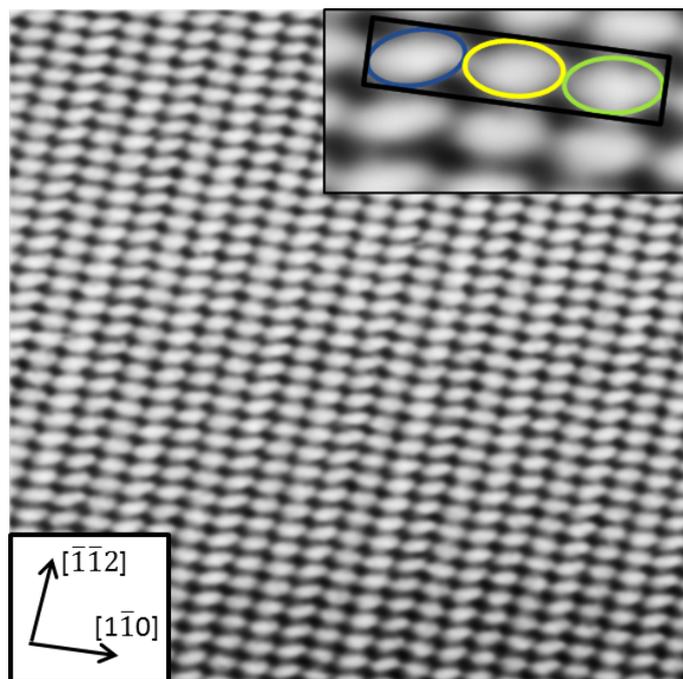
**Abbildung 4.2:** Darstellung der Überstrukturvektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Einheitszelle. Eingezeichnet sind außerdem die Grundgittervektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$ .



**Abbildung 4.3:** (a) STM-Bild einer sauberen Ag(111)-Oberfläche.  $2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1.1 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.5 \text{ nA}$ . (b) STM-Bild einer mit der 530 eV-Spezies bedeckten Oberfläche.  $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.03 \text{ nA}$ . Beide Bilder wurden von Sebastian Böcklein aufgenommen<sup>[34]</sup>.

dem Zusatz “rect” verwendet, der auf die rechteckige Aufstellung verweist. Die Vektoren der Überstruktur und des Grundgitters sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

Auch im STM ist die  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Phase beobachtbar (siehe Abbildung 4.3(b)). In der Topographie erkennt man zunächst, dass die Stufenkanten sehr gerade dargestellt werden und alle in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung ausgerichtet sind. Dies steht im Gegensatz zu einer sauberen Ag(111)-Fläche, wo die Stufenkanten aufgrund mobiler Ag-Atome sehr stark verwischt und willkürlich orientiert erscheinen (vgl. Abbildung 4.3(a)). Verkleinert man den betrachteten Bereich der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Phase mit erhöhter Auflösung, so lassen sich ovale Strukturelemente beobachten (Abbildung 4.4). Diese sind entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung immer gleich orientiert. Entlang der  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung, der dicht gepackten Richtung der Ag(111)-Unterlage, finden sich 3 verschiedene Orientierungen im Wechsel, die sich wiederholen. Hier ist aber

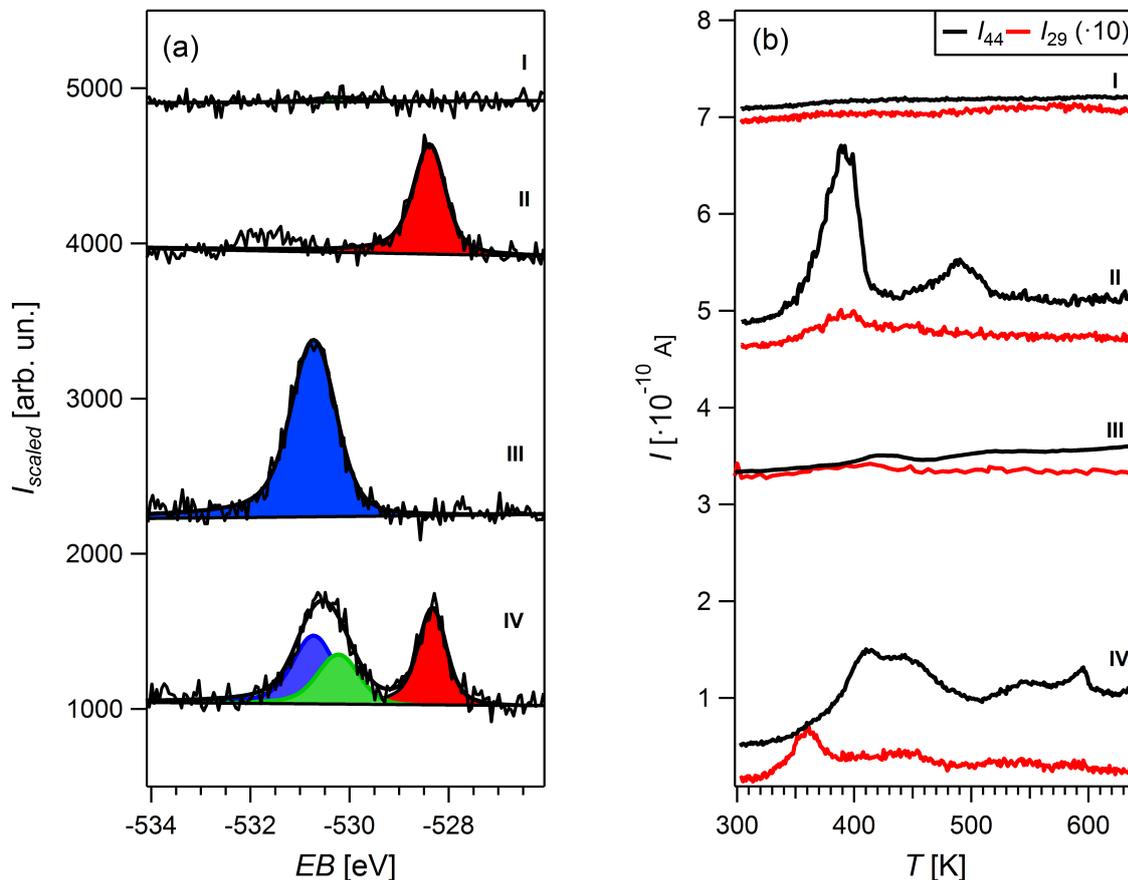


**Abbildung 4.4:** STM-Bild der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur.  $150 \times 150 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1.3 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.2 \text{ nA}$ . Das Inset zeigt eine Vergrößerung der Struktur mit eingezeichneter Einheitszelle und den verschieden orientierten Strukturelementen. Aus Wyrwich *et al.*<sup>[71]</sup>, verwendet mit Erlaubnis von ACS Publications. Das Bild wurde ebenfalls von Sebastian Böcklein aufgenommen<sup>[34]</sup>.

die Reihenfolge nicht absolut streng eingehalten. Eine Einheitszelle besteht aus 3 Strukturelementen in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung; dies entspricht der Länge von 7 Einheitsvektoren des Ag(111)-Grundgitters. In der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung ist sie ein Strukturelement hoch, das entspricht genau dem  $\sqrt{3}$ -fachen eines Einheitsvektors des Grundgitters.

Des Weiteren wurde die 530 eV-Spezies auch auf ihre Reaktivität hin untersucht, auch im Zusammenspiel mit der  $p(4 \times 4)$ O-Phase. Die im Folgenden beschriebenen Experimente wurden von Sebastian Böcklein durchgeführt<sup>[34]</sup>; die Ergebnisse sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Nach der Präparation der jeweiligen Oberfläche wurde die Probe in die Schleuse transferiert und für 10 min mit 0.1 mbar Ethylen bei Raumtemperatur behandelt. Danach wurde die Schleuse evakuiert und nach dem Rücktransfer ein TPR der entstandenen Spezies aufgenommen. Es zeigte sich, dass die  $p(4 \times 4)$ O-Spezies nur in der Totaloxidation aktiv war (Abb. 4.5 II,  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale bei 390 und 490 K), ein Ergebnis, das im Rahmen dieser Arbeit durch Messungen nach UHV-Dosierung und unterstützende DFT-Berechnungen von Travis Jones noch einmal untermauert werden konnte. Darauf wird im Kapitel 4.1.6 noch einmal ausführlich eingegangen werden. War die 530 eV-Spezies alleine vorhanden, befand sich das XPS-Signal bei 530.7 eV und es waren, wie bei einer sauberen Oberfläche auch (Abb. 4.5I), keine desorbierenden Produkte beobachtbar (Abb. 4.5 III). Die 530.7 eV-

Spezies ist also inaktiv, wenn sie allein auf der Oberfläche vorhanden ist. Dies wurde bereits bei ähnlichen Experimenten auf einer polykristallinen Silberfolie beobachtet<sup>[18]</sup>. Präpariert man weiteren Sauerstoff auf die Fläche mit der vorhandenen 530 eV-Spezies, so bildet sich zusätzlich die  $p(4 \times 4)O$ -Phase aus. Die adsorbierten Sauerstoffatome in dieser Phase zeigen im XPS einen O 1s-Peak bei 528.3 eV (Abb. 4.5 IV). Das XPS-Signal der 530 eV-Spezies ist in diesem Zustand etwas zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben (Abb. 4.5 IV). Es hat sich als praktikabel herausgestellt, die Signale der 530 eV-Spezies mit einem Anteil bei 530.7 eV und einem Anteil bei 530.2 eV zu fitten. Diese Fläche zeigt sich nun als aktiv in der Ethylenepoxidierung, was am Desorptionspeak im  $m/z=29$  Signal (entsprechend dem Hauptfragment HCO des  $C_2H_4O$ -Moleküls) bei ca. 360 K erkennbar ist (Abb. 4.5 IV). Auch die Desorptionstemperatur stimmt gut mit der Literatur überein; so wurden bei



**Abbildung 4.5:** (a) XP-Spektren zu den verschiedenen präparierten Oberflächen. (b) TPR-Spektren nach Dosierung von 0.1 mbar Ethylen für 10 min bei Raumtemperatur. Die Experimente wurden von Sebastian Böcklein durchgeführt<sup>[34]</sup>.

Grant und Lambert auch etwa 360 K<sup>[9]</sup> und bei Bukhtiyarov *et al.* etwa 380 K gefunden<sup>[19]</sup>. Es handelt sich damit bei der 530 eV-Phase um die in der Literatur viel besprochene aktive

Sauerstoffphase auf Silber. Die Bildung von  $\text{CO}_2$  im gleichen Experiment (Abb. 4.5 IV) lässt sich durch die Reaktion der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Phase erklären. Es scheint ein Zusammenspiel der einzelnen Phasen wichtig zu sein, um die Reaktivität gegenüber Ethylen zu erzeugen, wie es auch in der Literatur für die aktive Phase beschrieben ist. Hier war die Vorstellung, dass durch den Sauerstoff mit O 1s-Bindungsenergie von 528.3 eV  $\text{Ag}^{\delta+}$ -Atome erzeugt werden, die das Ethylen zunächst an die Oberfläche binden. Die 530 eV-Spezies sollte dann, bedingt durch ihren relativen Elektronenmangel, das Ethylen "elektrophil" an der Doppelbindung angreifen<sup>[72]</sup>. Die Sauerstoffphase mit einer O 1s-Bindungsenergie von 530.2 eV bildet sich auf der  $\text{Ag}(111)$ -Fläche bei der Dosierung mit gleichzeitiger Bildung der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Phase. Mit der Neuinterpretation der 530.7 eV-Phase als Sulfatstruktur werden diese Zusammenhänge aus einem neuen Blickwinkel gesehen und anders erklärt. Dies wird in Kapitel 4.1.6 ausführlich besprochen werden.

#### 4.1.2 Der Datensatz für die LEED- $I(V)$ Analyse

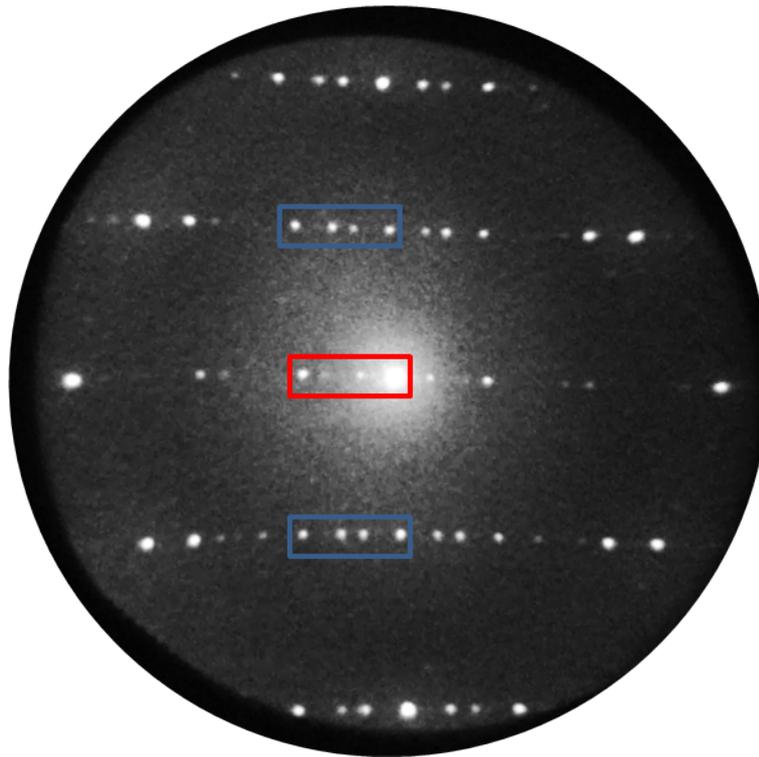
Der Datensatz für die LEED- $I(V)$ -Analyse wurde mittels des LEEM-Instruments am Synchrotron Elettra, Triest, von Sebastian Günther und den Elettra-Mitarbeitern aufgezeichnet. Die Präparation der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur erfolgte ebenfalls über Zyklen von  $\text{NO}_2$ -Dosierung und anschließenden Heizphasen, allerdings mit etwas modifizierten Parametern.  $\text{NO}_2$  wurde durch ein dünnes Rohr mit unbekanntem Druck-Verstärkungsfaktor dosiert und die Thermodrähte zur Temperaturabnahme befanden sich nicht in direktem Kontakt mit dem Kristall, weswegen die gemessene Temperatur wohl immer etwas niedriger war als die tatsächliche. Am LEEM bietet sich jedoch die Möglichkeit, die bei der Präparation der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur in jedem Zyklus intermediär gebildete  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Phase in Echtzeit mitzuverfolgen, was dafür genutzt wurde, die Parameter für dieses System und sogar für jeden Präparationszyklus optimal einzustellen. Zu Beginn der Präparation benötigte man typischerweise  $\text{NO}_2$ -Drücke von etwa  $10^{-7}$  mbar, bei bereits höheren Sulfatbedeckungen etwa  $10^{-5}$  mbar. Das LEED-Bild wurde in der hinteren Brennebene der LEEM-Apparatur dargestellt. Robert Reichelt hat für die  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Phase gezeigt, dass sich im Hinblick auf den Verlauf der  $I(V)$ -Kurven kein wesentlicher Unterschied zwischen herkömmlichem LEED und dem Beugungsbild in der Brennebene im LEEM feststellen lässt. Der  $R_p$ -Wert zwischen den beiden Datensätzen, im damaligen Fall der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion, betrug 0.19. Dieser Wert war in Anbetracht der Tatsache, dass die Datensätze bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet wurden und einige Reflexe nur eine geringe Intensität aufwiesen, ausreichend für die prinzipielle Vergleichbarkeit der Datensätze<sup>[23,70]</sup>.

Für die anstehende Strukturanalyse der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur wurden die  $I(V)$ -Kurven im Bereich von 10 bis 150 eV in Schritten von 1 eV bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Der

Datensatz enthielt drei Rotationsdomänen, was zur Überlagerung von Reflexen führte. Dieses Problem wurde dadurch gelöst, dass das Programm LEEDFIT die jeweiligen Reflexe für alle drei Rotationsdomänen berechnete und mittelte. Bei der Auswertung des Datensatzes wurde festgestellt, dass Reflexpaare rechts und links einer Linie entlang der  $[\bar{1}12]$ -Richtung, z.B. das Reflexpaar (3,0) und (-3,0) (Abb. 4.1), im Rahmen der Messgenauigkeit identische  $I(V)$ -Kurven zeigten. Das Ag(111)-Substrat besitzt bezüglich einer Ebene in dieser Richtung Spiegelsymmetrie. Für die Überstruktur gab es prinzipiell zwei Möglichkeiten, wie diese Gleichheit der  $I(V)$ -Kurven zustande kommen kann: Entweder die Einheitszelle selbst besitzt auch eine Spiegelebene, oder es handelt sich um eine Überlagerung von Reflexen von zwei gespiegelten asymmetrischen Domänen. Wie sich im Laufe der Analyse herausstellte, war letzteres zutreffend. Die  $I(V)$ -Kurven der symmetrischen Reflexpaare wurden einzeln ausgelesen und dann gemittelt, um eine bessere Statistik zu erhalten. Auch die Grundgitterreflexe waren von der Symmetrie beeinflusst: Aufgrund der scheinbaren Spiegelsymmetrie waren die Reflexe (7,1) und (-7,1) sowie die Reflexe (7,-1) und (-7,-1) im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Diese wurden zunächst wie beschrieben gemittelt. Der ursprüngliche LEED- $I(V)$ -Datensatz besaß dann das Reflexpaar (7,1) und (0,-2) sowie das Reflexpaar (7,-1) und (0,2) an den Positionen der Grundgitterreflexe. Die genannten Paare sollten aufgrund der Überlagerung der Rotationsdomänen untereinander identisch sein. Für das Paar (7,1)/(0,-2) ergab sich ein  $R_P$ -Wert von 0.123 und für das Paar (7,-1)/(0,2) ein  $R_P$ -Wert von 0.056. Damit konnten sie im Rahmen der Messgenauigkeit als identisch angesehen werden. Geringe Abweichungen ergaben sich möglicherweise durch eine nicht-Gleichverteilung der drei Rotationsdomänen im betrachteten Bereich. Um nun einen Datensatz zu erhalten, der nur symmetrisch voneinander unabhängige Reflexe enthält, wurden die Paare auch noch symmetriergerecht gemittelt:

$$I_{\text{überlagert}} = \frac{2 \cdot I(7,1) + I(0,-2)}{3} \quad (4.1)$$

Dies wurde auf gleiche Weise für das Reflexpaar (7,-1) und (0,2) durchgeführt. Der Datensatz enthielt dann nur noch 41 symmetrisch unabhängige Reflexe (vorher 43). Er wurde im Laufe der Analyse auf 27 reduziert, da Reflexe mit geringer Intensität und niedrigem Signal/Rausch-Verhältnis weggelassen wurden. Das war notwendig, da der  $R_P$ -Faktor aus allen Strahlen ohne Wichtung gemittelt wurde. Anhand des  $R_P$ -Faktors wurden dann die Atompositionen angepasst. Da es sich um sehr kleine Änderungen sowohl in den Positionen als auch im  $R_P$ -Faktor handelte, waren die Strahlen mit niedrigem Signal/Rausch-Verhältnis dafür unbrauchbar. Die verwendeten Strahlen sind in Abbildung 4.1 eingezeichnet. Obwohl am Anfang der Analyse noch mit 43 Strahlen gerechnet wurde, wurden im Folgenden die



**Abbildung 4.6:** LEED-Bild einer Einzeldomäne der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur, aufgenommen in der hinteren Brennebene des LEEM-Instruments bei 35 eV. Veranschaulichung des Reflex-Schiebens.

$R_P$ -Werte aller gerechneten Modelle auf den 27 Strahlen umfassenden Datensatz referenziert.

Betrachtet man das LEED-Bild genauer, so gibt es noch zwei Besonderheiten (siehe Abb. 4.1). Betrachtet man die Reflexe entlang einer Linie in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, so erscheint jeder dritte Reflex besonders intensiv. Dies lässt darauf schließen, dass es innerhalb der Einheitszelle eine Art weitere Periodizität gibt, die hier als Drittelzellen-Periode bezeichnet werden soll. Wie man auch im STM-Bild erkennen kann (Abb. 4.4), besteht jede Einheitszelle aus drei Untereinheiten, die aber nicht perfekt identisch sind, sondern jeweils etwas gegeneinander verdreht. Trotzdem sind sie sich so ähnlich, dass es zu der erhöhten Intensität der Drittelzellenreflexe kommt. Die zweite Besonderheit findet sich zwischen den Drittelzellenreflexen. Die beiden dort liegenden Reflexe sitzen nicht genau auf ihren erwarteten Positionen auf  $1/3$  und  $2/3$ , sondern etwas verschoben. Dies kann man besonders gut bei einem weiteren Datensatz sehen, bei dem nur eine Domäne auf der Oberfläche vorhanden war. In Abbildung 4.6 ist dieser Effekt veranschaulicht. In der mittleren Reihe (rot) scheinen die entsprechenden Reflexe etwas weiter außen zu liegen, in den äußeren Reihen (blau) dagegen etwas weiter innen als die optimalen  $1/3$ -Positionen. Dieser Effekt konnte zunächst nicht ganz verstanden werden, wies aber darauf hin, dass sich die Orien-

tierungen der einzelnen Strukturelemente nicht immer in der gleichen Weise wiederholen, sondern dass Fehlordnungen möglich sind. Nach Lösung der Struktur sind diese möglichen Fehlordnungen relativ leicht zu erklären.

### 4.1.3 Erste Versuche zur Strukturlösung

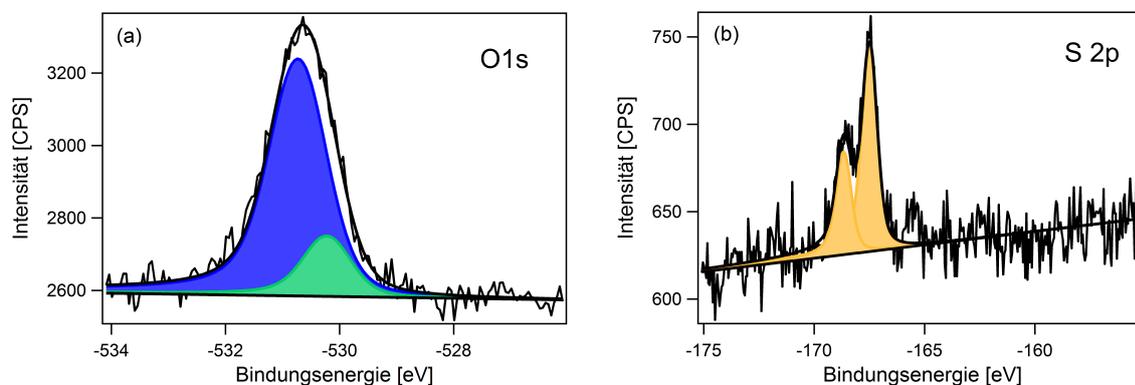
Die Lösung des Strukturmodells erfolgte in Zusammenarbeit mit Prof. Wolfgang Moritz aus der Sektion Kristallographie der LMU München. Das von ihm entwickelte Programm LEEDFIT ermöglichte die Berechnung der  $I(V)$ -Kurven für ein gegebenes Modell sowie die Anpassung verschiedener Parameter wie Atompositionen, Schichtabstände und Debye-Temperaturen anhand des  $R_P$ -Wertes. Das Programm wurde im Laufe der Analyse weiterentwickelt; zunächst wurde die Methode der kleinsten Quadrate verwendet, später der sogenannte “bobyqa”-Algorithmus<sup>[47]</sup>. Letzterer sollte sich für das zu behandelnde Problem als effektiver erweisen; er benötigte allerdings auch eine höhere Rechenkapazität. Die ersten Versuche zur Strukturlösung wurden von Martin Ehrensperger während seiner Masterarbeit durchgeführt<sup>[73]</sup>. Er berechnete die  $R_P$ -Werte von über 100 Strukturen, die allein aus Silber und Sauerstoff bestanden. Die Strukturen basierten auf bekannten Oxiden und Rekonstruktionsphasen. Alle Strukturen erreichten keinen  $R_P$ -Faktor unter 0.8 und schieden somit als mögliche Strukturmodelle aus. Diese Ergebnisse zeigten, dass die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Phase keine Struktur sein kann, die auf einem bekannten Oxid basiert. Das Modell, das schließlich zur Strukturlösung führte, wurde von Dr. Travis Jones vom Fritz-Haber-Institut Berlin basierend auf DFT entwickelt. Er stellte zunächst fest, dass in reinen Silber-Sauerstoff-Verbindungen kein Sauerstoff mit der beobachteten Bindungsenergie von 530.x eV vorkommen kann<sup>[74]</sup>. Daraufhin schlug er vor, dass dieser Sauerstoff kovalent gebunden sein müsse (wie z.B. Sauerstoff in Carbonat eine Bindungsenergie von 530.5 eV aufweist<sup>[70]</sup>). Als möglicher Bindungspartner kam Schwefel in Betracht, weil Schwefel eine bekannte Verunreinigung in Silber darstellt (lässt man Silber an der Luft liegen, so überzieht es sich mit einer Schicht schwarzen Silbersulfids) und ebenfalls in dem verwendeten Reaktionsgas der Ethylen-Epoxidierung vorkommt<sup>[75]</sup>.

### 4.1.4 Die Strukturlösung ausgehend vom ersten DFT-Modell

Um die Vermutung der Schwefelbeteiligung zu überprüfen, wurde zunächst die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Phase erneut auf einem Ag(111)-Kristall präpariert. Das LEED-Bild und die dazugehörigen O 1s- und S 2p-XP-Spektren bestätigten die Vermutung. Im O 1s-Spektrum ist der Peak bei 530.7 eV dominant. Die kleine Komponente bei 530.2 eV kann dadurch erklärt werden, dass die Probe kurz vor Aufnahme des Spektrums geheizt wurde und noch nicht wieder auf

Raumtemperatur abgekühlt war. Wie Sebastian Böcklein gezeigt hat, findet beim Heizen eine teilweise Umwandlung der 530.7 eV-Spezies in die 530.2 eV-Spezies statt<sup>[34]</sup>. Dazugehörig wird im Energiebereich des S 2p-Peaks ein Dublett aufgelöst. Die Bindungsenergie des S 2p<sub>3/2</sub>-Peaks liegt bei 167.5 eV und stimmt damit gut mit den von Alemozafar und Madix beobachteten 167.3 eV für Sulfat auf Ag(111) überein<sup>[76]</sup>.

Berechnet man das Mengenverhältnis von Sauerstoff zu Schwefel, so erhält man mit der von Robert Reichelt bestimmten konstanten Transferfunktion ein Verhältnis von O:S=2.96<sup>[70]</sup>. Für Sulfat würde man ein Verhältnis von 4:1 erwarten. Allerdings ist zu beachten, dass der



**Abbildung 4.7:** (a) O 1s-Spektrum der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Phase. (b) S 2p-Spektrum der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Phase.

Aufbau des Spektrometers mit punktförmig optimierter monochromatischer Röntgenquelle und fokussiertem Analysatorfleck nicht dafür optimiert ist, sehr genaue quantitative Aussagen zu treffen. Die Transferfunktion hat dadurch auch nicht die typische  $E_{\text{kin}}^{-x}$ -Form. Robert Reichelt fand so geringe Abweichungen der einzelnen Orbitale, dass er die Transmission als konstant annahm. Im Zuge dieser Arbeit wurde die Transferfunktion noch einmal mit sauberen Ag(111)- und Au(111)-Proben bestimmt. Auch bei der Bestimmung dieser Funktion ist von einem großen Fehler auszugehen, da manche Signale, vor allem die der s- und p-Orbitale, nicht hinreichend gut gefittet werden konnten. Es fanden sich große Streuungen, allerdings konnte eine verbesserte Transferfunktion gefunden werden. Sie lautet:

$$T(E_{\text{kin}}) = -10300 + 41.145 \cdot \frac{E_{\text{kin}}}{\text{eV}} - 0.0125 \cdot \left(\frac{E_{\text{kin}}}{\text{eV}}\right)^2 \quad (4.2)$$

Diese Funktion gilt im Bereich von 700-1400 eV kinetischer Energie und wurde mit den Photoelektronensignalen 4 s, 4 p<sub>1/2</sub>, 4 p<sub>3/2</sub>, 4 d<sub>3/2</sub>, 4 d<sub>5/2</sub>, 4 f und 5 p<sub>3/2</sub> einer sauberen Au(111)-Probe und linearem Untergrundabzug gemessen. Mit dieser Funktion ergab sich ein O/S-Mengenverhältnis von 3.7. Zusammen mit dem Ergebnis der Strukturanalyse ist dies der Beweis, dass tatsächlich Sulfat auf der Oberfläche vorliegt. Die Berechnung des

**Tabelle 4.1:** Berechnung des O:S-Verhältnisses

	S 2p	O 1s
Fläche	200	1176
Wirkungsquerschnitt <sup>[53]</sup> $\sigma$	0.022	0.04
Asymmetrie-Parameter <sup>[53]</sup> $\beta$	1.153	2
Winkel $\gamma$ zwischen Röntgenquelle und Analysator	66°	66°
Asymmetrie-Korrekturterm $1 + \frac{1}{2}\beta(\frac{3}{2}\sin^2\gamma - 1)$ <sup>[77]</sup>	1.145	1.252
Transferfunktion	22187	17552
korrigierte Fläche	0.36	1.34

Verhältnisses wird in Tabelle 4.1 aufgeschlüsselt.

Auf Basis des Drittelzellenmotivs wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen ein Modell aus 3 SO<sub>4</sub>-Einheiten pro Einheitszelle und 9 zusätzlichen Silberatomen zwischen den SO<sub>4</sub>-Einheiten optimiert. Die Anzahl der Ag-Adatome wurde zu einem späteren Zeitpunkt der Analyse noch einmal variiert, mit dem Ergebnis, dass tatsächlich das Modell mit 9 Adatomen die energetisch günstigste Variante darstellte. Die Adatome waren in Ketten auf verschiedenen Positionen auf der Oberfläche angeordnet: In hpc-, fcc- und Brückenposition, dazwischen befand sich dann jeweils eine SO<sub>4</sub>-Einheit. Die verschiedenen Positionen konnten die verschiedenen Orientierungen der Strukturen im STM-Bild erklären, und ein gerechnetes STM-Bild wies zudem große Ähnlichkeiten mit den experimentellen Daten auf. Außerdem konnte durch die Kettenbildung die  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung als Vorzugsrichtung für die Bildung der Stufenkanten erklärt werden. Der mit LEED- $I(V)$  berechnete  $R_P$ -Faktor betrug 0.71, was besser war als alle vorher berechneten Modelle ohne Schwefel.

Natürlich ist dieser Wert nicht ausreichend für eine Strukturlösung, weshalb im Folgenden mit Hilfe von DFT und LEED- $I(V)$  das Modell optimiert wurde. Zunächst wurde versucht, den  $R_P$ -Wert des ersten DFT-Modells DFT 1 durch Anpassen der Atompositionen des gegebenen Modells zu verbessern, was aber nicht erfolgreich war. Also wurde das Modell in einem zweiten Versuch mit LEED- $I(V)$  nachgebaut. Zunächst wurden die 9 Silber-Adatome auf die Fläche gegeben und anhand des  $R_P$ -Werts relaxiert. Anschließend wurden die Schwefelatome hinzugefügt und deren Position optimiert, gefolgt von den Sauerstoffatomen. Hierdurch konnte ein  $R_P$ -Wert von 0.63 erreicht werden. Auffällig war vor allem, dass sich dabei die Orientierung einer SO<sub>4</sub>-Einheit bezüglich des Anfangsmodells gedreht hat. Das Modell LEED- $I(V)$  1 wurde dann wieder durch DFT relaxiert, die Umorientierung der SO<sub>4</sub>-Einheit blieb dabei bestehen. Durch die DFT-Relaxierung stieg der  $R_P$ -Wert jedoch wieder auf 0.73 an. Das abwechselnde Optimieren wurde noch 3 Runden lang weitergeführt, bis mit dem Modell LEED- $I(V)$  4 ein Modell mit einem ausreichend guten  $R_P$ -Wert von 0.23 nach zusätzlicher Optimierung des inneren Potentials gefunden werden konnte.

Prinzipiell sieht es sehr ähnlich aus wie das Anfangsmodell, was impliziert, dass in der LEED- $I(V)$ -Analyse kleine strukturelle Änderungen schon zu einer starken Änderung in den berechneten Kurven führen. Andererseits ist dadurch eine sehr genaue Bestimmung der Strukturparameter vor allem der größeren Atome Silber und Schwefel möglich. Der Fortschritt der Optimierung ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Aus dem endgültigen LEED- $I(V)$ -Modell wurde dann noch ein fünftes DFT-Modell erzeugt, welches im Weiteren für die quantenchemischen Betrachtungen verwendet wurde. Für das endgültige LEED- $I(V)$ -Modell (Abbildung 4.9) wurden die Koordinaten der 24 Atome der rekonstruierten Schicht sowie die der ersten und zweiten Substratschicht mit Hilfe der bobyqa-Methode gefittet. Außerdem wurden die obersten drei Schichtabstände und die Debye-Temperaturen in der rekonstruierten Schicht und in der ersten Substratschicht angepasst. Somit wurden insgesamt 149 Parameter optimiert, was für eine LEED- $I(V)$ -Analyse relativ viel ist. Bei der Strukturlösung der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur wurden beispielsweise nur 36 Parameter optimiert<sup>[70]</sup>. Die Parameter konnten auch nicht gleichzeitig angepasst werden, sondern mussten schrittweise in aufeinanderfolgenden Rechnungen gefittet und auch immer wieder nachfolgend überprüft werden. Bis zur Entwicklung des Modells LEED- $I(V)$  3 kam die Methode des least square fitting zum Einsatz, bei der Entwicklung von Modell LEED- $I(V)$  4 wurde dann die bobyqa-Methode verwendet.

Trotz des guten  $R_P$ -Werts weichen die Strukturmodelle von LEED- $I(V)$  und DFT an einigen Stellen etwas voneinander ab. Das betrifft vor allem die Positionen der Sauerstoffatome 13, 16, 20, 21 und 22 (vgl. Abb. 4.9), die alle etwa um 0.5 Å abweichen. Im Vergleich zum DFT-Modell (Abb. 4.8, DFT 5) wirken die  $\text{SO}_4$ -Tetraeder beim LEED- $I(V)$ -Modell etwas stärker verzerrt. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Sauerstoffatome die Elektronen weniger stark streuen und damit von der LEED- $I(V)$ -Analyse weniger gut erfasst und positioniert werden können. Es sind also solche leichten Unterschiede wie hier beobachtet durchaus zu erwarten. Die Übereinstimmung zwischen dem LEED- $I(V)$ - und dem DFT-Modell ist somit in jedem Fall als gut anzusehen. Die Qualität des LEED-Modells spiegelt sich auch in den einzelnen  $I(V)$ -Kurven wider, die in Abbildung 4.10 gezeigt sind. Optisch stimmen die experimentellen und gerechneten Daten sehr gut überein. Vor allem die Positionen der Extrema, die der Pendry- $R$ -Faktor vor allem vergleicht (und weniger die absoluten Intensitäten), sind bei fast allen Kurven identisch. Die  $R_P$ -Werte der einzelnen Strahlen finden sich in Tabelle 4.2. In den Tabellen 4.3 und 4.4 werden die Atompositionen der beiden Modelle dargestellt und miteinander verglichen.

Im Gegensatz zu den Sauerstoffatomen sind die Abweichungen bei den schwereren Atomen Silber und Schwefel deutlich geringer.

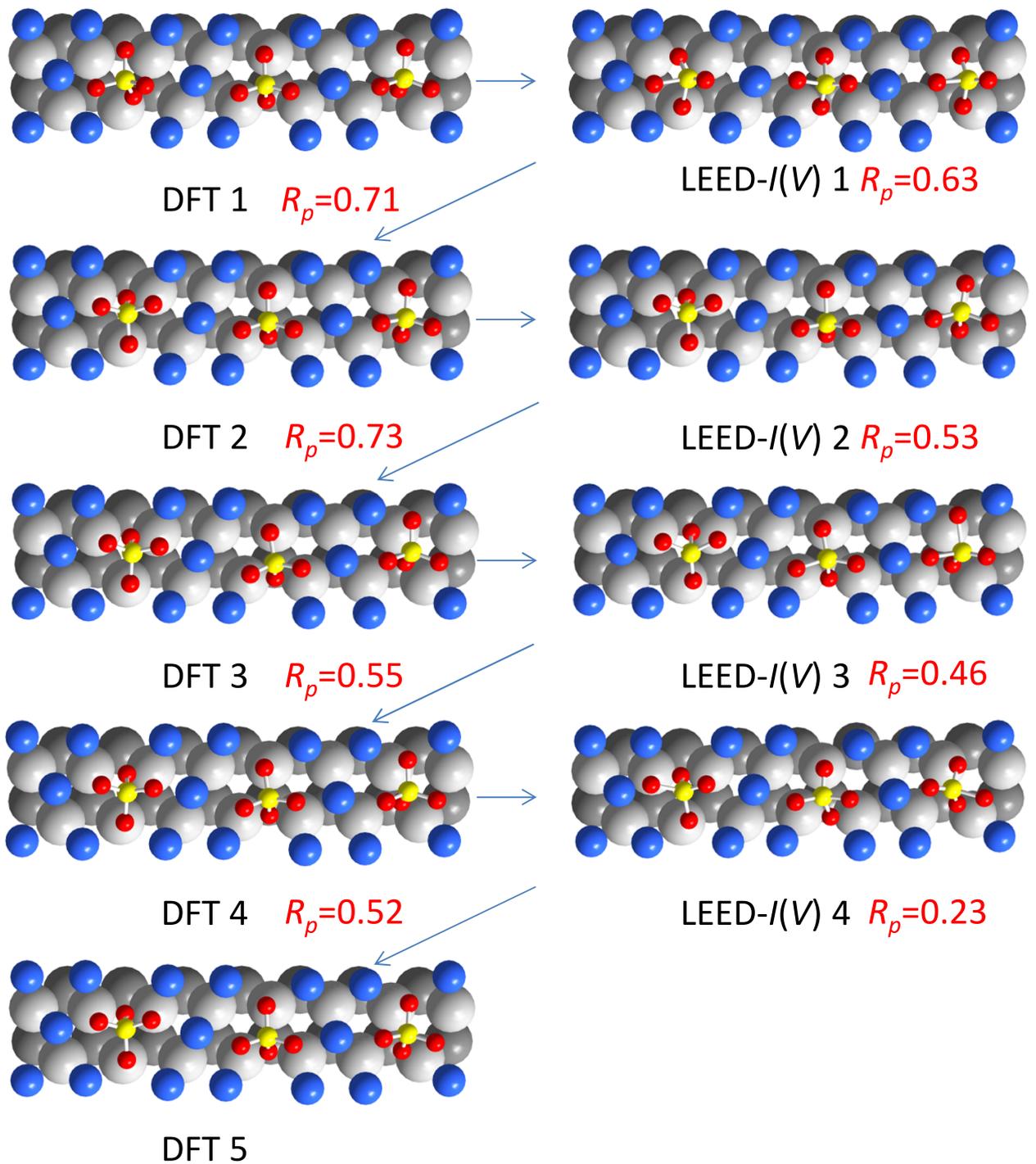
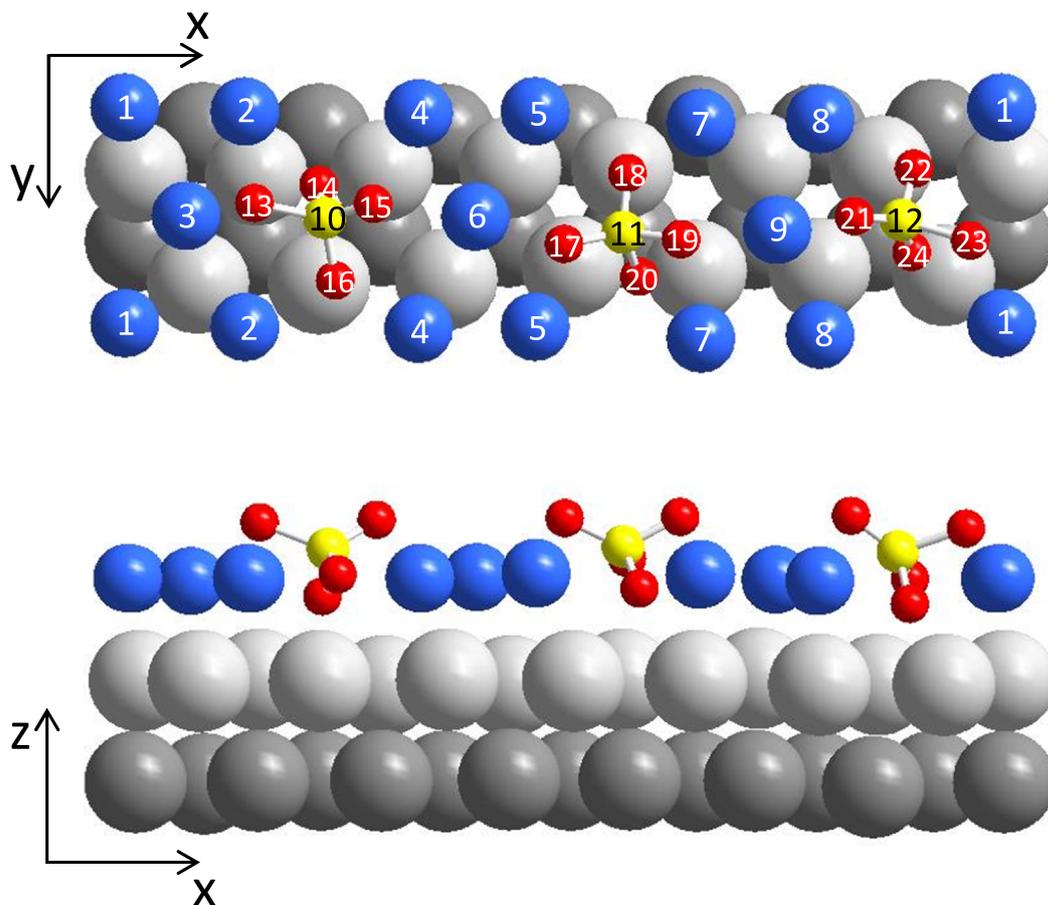


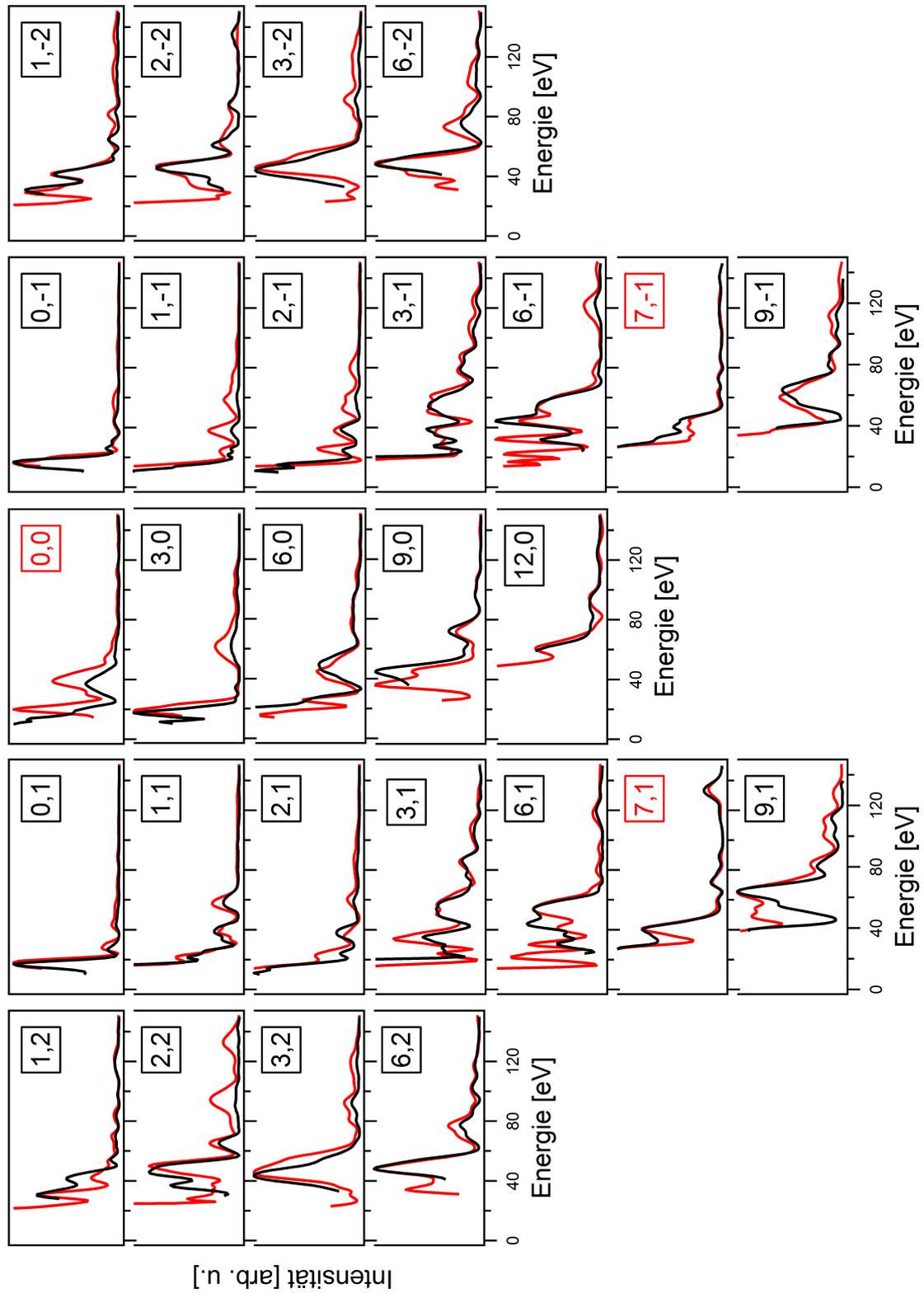
Abbildung 4.8: Darstellung der schrittweisen Verbesserung des Strukturmodells.



**Abbildung 4.9:** Endgültiges Strukturmodell. Die Ag-Adatome sind blau gezeichnet, Schwefel gelb und Sauerstoff rot. Zusätzlich gezeigt sind die beiden ersten unkonstruierten Lagen. Aus Wyrwich *et al.* [71], verwendet mit Erlaubnis von ACS Publications.

**Tabelle 4.2:**  $R_P$ -Werte der einzelnen Strahlen aus der LEED- $I(V)$ -Analyse der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur.

Strahl	$R_P$	Strahl	$R_P$	Strahl	$R_P$
(0,0)	0.28	(2,1)	0.33	(9,-1)	0.25
(3,0)	0.20	(2,-1)	0.20	(1,2)	0.15
(6,0)	0.31	(3,1)	0.26	(1,-2)	0.16
(9,0)	0.12	(3,-1)	0.29	(2,2)	0.47
(12,0)	0.21	(6,1)	0.25	(2,-2)	0.28
(0,1)	0.09	(6,-1)	0.14	(3,2)	0.18
(0,-1)	0.26	(7,1)	0.08	(3,-2)	0.19
(1,1)	0.36	(7,-1)	0.18	(6,2)	0.10
(1,-1)	0.36	(9,1)	0.42	(6,-2)	0.17



**Abbildung 4.10:** Gemessene (schwarz) und berechnete (rot)  $I(V)$ -Kurven des besten Strukturmodells. Die Grundgitterreflexe sind rot markiert. Aus Wyrwich *et al.*<sup>[71]</sup>, verwendet mit Erlaubnis von ACS Publications.

**Tabelle 4.3:** Koordinaten der Atome aus der LEED- $I(V)$ - und der DFT-Analyse in der rekonstruierten Schicht. Die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten werden hierbei relativ zur  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Einheitszelle mit der Länge 20.23 Å und Breite 5.006 Å angegeben. Die  $z$ -Koordinaten werden in Å bezogen auf die mittlere  $z$ -Koordinate der 9 Ag-Adatome angegeben. Hierbei bedeutet eine negative  $z$ -Koordinate, dass sich das Atom unterhalb, und eine positive  $z$ -Koordinate, dass sich das Atom oberhalb dieser Ebene befindet. Die Zuordnungen sind in Abbildung 4.9 beschrieben. Angegeben sind außerdem die Abstände zwischen den von LEED- $I(V)$  bzw. DFT berechneten Koordinaten und die isotropen atomaren Verschiebungsparameter  $u$  in Å.

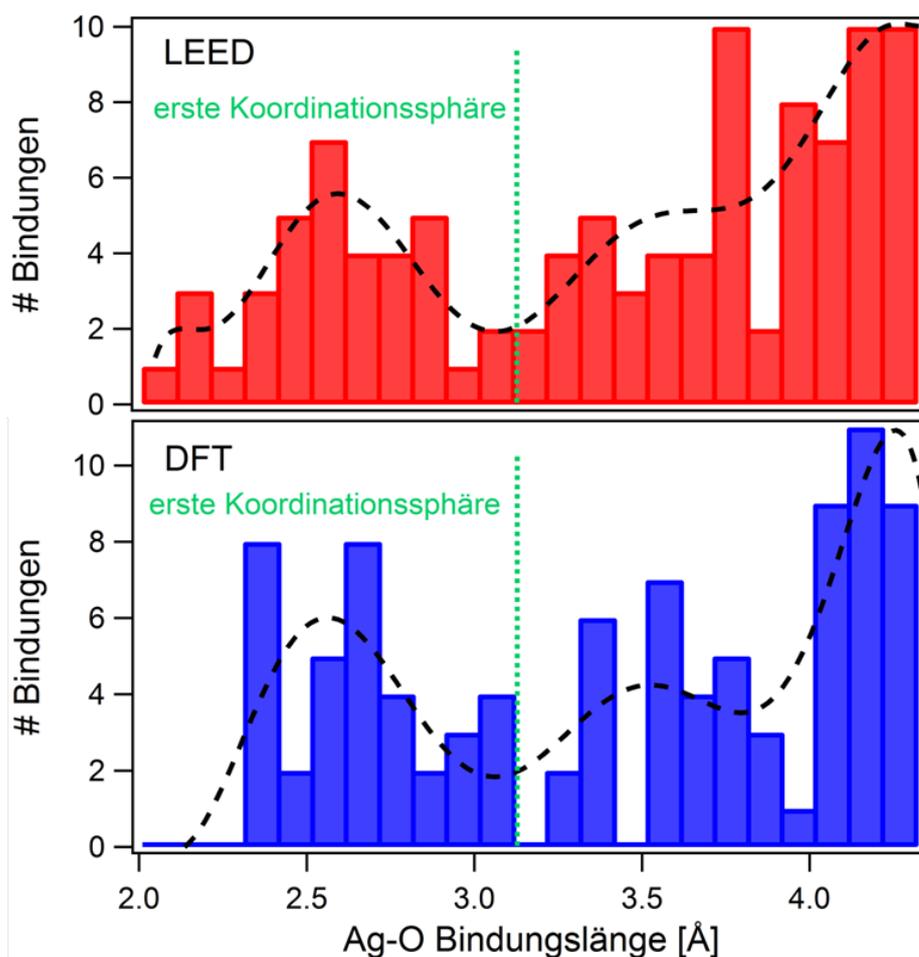
Atom	$x$ (relative Einheit)		$y$ (relative Einheit)		$z$ (Å)		$\Delta r$ (Å)	$u$ (Å)
	LEED	DFT	LEED	DFT	LEED	DFT		
Ag 1	0.000	-0.002	0.000	-0.007	0.000	-0.089	0.106	0.116
Ag 2	0.137	0.137	0.018	-0.010	-0.009	-0.012	0.139	0.116
Ag 3	0.070	0.068	0.502	0.486	-0.071	-0.051	0.095	0.116
Ag 4	0.335	0.331	0.026	0.032	-0.023	0.059	0.109	0.116
Ag 5	0.468	0.469	0.017	0.037	0.114	0.060	0.117	0.116
Ag 6	0.400	0.400	0.506	0.535	0.020	0.018	0.146	0.116
Ag 7	0.657	0.662	0.071	0.070	0.079	0.048	0.110	0.116
Ag 8	0.793	0.800	0.054	0.069	-0.068	-0.059	0.157	0.116
Ag 9	0.744	0.731	0.567	0.572	-0.042	0.026	0.264	0.116
S 10	0.228	0.232	0.511	0.494	0.678	0.934	0.281	0.097
S 11	0.568	0.567	0.578	0.572	0.746	0.970	0.228	0.097
S 12	0.885	0.898	0.522	0.543	0.617	0.859	0.375	0.097
O 13	0.149	0.170	0.443	0.427	1.323	1.647	0.547	0.171
O 14	0.221	0.229	0.359	0.352	-0.425	-0.432	0.168	0.171
O 15	0.284	0.294	0.446	0.409	1.367	1.606	0.364	0.171
O 16	0.240	0.235	0.802	0.793	0.071	0.669	0.611	0.171
O 17	0.501	0.504	0.632	0.656	1.403	1.621	0.256	0.171
O 18	0.573	0.565	0.304	0.273	0.465	0.721	0.342	0.171
O 19	0.634	0.628	0.610	0.643	1.434	1.695	0.332	0.171
O 20	0.587	0.570	0.784	0.712	-0.235	-0.403	0.522	0.171
O 21	0.831	0.840	0.504	0.588	1.462	1.717	0.526	0.171
O 22	0.900	0.902	0.283	0.249	0.003	0.470	0.497	0.171
O 23	0.963	0.962	0.616	0.626	1.176	1.437	0.266	0.171
O 24	0.898	0.887	0.670	0.703	-0.598	-0.434	0.324	0.171

**Tabelle 4.4:** Koordinaten der Silberatome aus der LEED- $I(V)$ - und der DFT-Analyse in den oberen beiden unrekonstruierten Schichten. Die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten werden wie in Tabelle 4.3 beschrieben dargestellt. Die  $z$ -Koordinaten werden jeweils bezogen auf den Mittelwert der jeweiligen Schicht berechnet. Die Vorzeichenkonvention ist hierbei wie in Tabelle 4.3. Angegeben sind außerdem die Abstände zwischen den von LEED- $I(V)$  bzw. DFT berechneten Koordinaten, die Schichtabstände und die isotropen atomaren Verschiebungsparameter  $u$  in Å.

Atom/Schicht	$x$ (relative Einheit)		$y$ (relative Einheit)		$z$ (Å)/ $\Delta z$ (Å)		$\Delta r$ (Å)	$u$ (Å)
	LEED	DFT	LEED	DFT	LEED	DFT		
Schichtabstand 1					2.43	2.41	0.02	
Ag 10	0.148	0.147	0.310	0.301	0.066	0.011	0.072	0.099
Ag 11	0.220	0.221	0.817	0.798	0.019	0.044	0.100	0.099
Ag 12	0.794	0.790	0.748	0.766	-0.060	-0.033	0.124	0.099
Ag 13	0.292	0.295	0.291	0.296	-0.086	-0.004	0.111	0.099
Ag 14	0.010	0.007	0.297	0.291	0.025	-0.055	0.099	0.099
Ag 15	0.937	-0.065	0.779	0.781	-0.055	-0.138	0.100	0.099
Ag 16	0.652	0.651	0.757	0.760	0.012	0.051	0.042	0.099
Ag 17	0.864	0.864	0.271	0.280	-0.064	-0.062	0.046	0.099
Ag 18	0.366	0.365	0.798	0.790	0.044	0.023	0.055	0.099
Ag 19	0.511	0.504	0.737	0.768	0.032	0.005	0.209	0.099
Ag 20	0.568	0.578	0.280	0.265	0.071	0.057	0.203	0.099
Ag 21	0.439	0.435	0.276	0.277	-0.106	0.026	0.154	0.099
Ag 22	0.725	0.721	0.259	0.262	0.083	0.066	0.080	0.099
Ag 23	0.081	0.077	0.834	0.800	0.021	0.008	0.103	0.099
Schichtabstand 2					2.34	2.34	0.00	
Ag 24	0.928	0.936	0.098	0.122	0.000	-0.017	0.196	0.080
Ag 25	0.084	0.084	0.112	0.112	-0.074	-0.082	0.008	0.080
Ag 26	0.219	0.223	0.118	0.120	0.019	0.044	0.073	0.080
Ag 27	0.363	0.364	0.120	0.117	-0.007	-0.004	0.024	0.080
Ag 28	0.508	0.506	0.122	0.112	0.038	0.034	0.067	0.080
Ag 29	0.654	0.648	0.081	0.108	-0.006	0.044	0.182	0.080
Ag 30	0.793	0.791	0.121	0.116	-0.011	0.008	0.052	0.080
Ag 31	0.007	0.007	0.621	0.618	-0.019	-0.020	0.016	0.080
Ag 32	0.148	0.151	0.635	0.618	0.036	0.027	0.101	0.080
Ag 33	0.290	0.293	0.596	0.621	0.016	0.023	0.142	0.080
Ag 34	0.437	0.435	0.600	0.613	0.043	0.011	0.082	0.080
Ag 35	0.576	0.577	0.605	0.610	0.041	0.038	0.025	0.080
Ag 36	0.720	0.717	0.610	0.607	0.038	0.017	0.067	0.080
Ag 37	0.856	0.856	0.621	0.621	-0.115	-0.123	0.008	0.080

### 4.1.5 Vergleich der $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur mit bekannten Sulfatstrukturen

Es stellt sich nun die Frage, wie man die Struktur klassifizieren kann. Die S-O Bindungslängen betragen im LEED- $I(V)$ -Modell  $1.49 \pm 0.14 \text{ \AA}$  und im DFT-Modell  $1.50 \pm 0.03 \text{ \AA}$ , was gut mit der S-O-Bindungslänge in Volumen-Silbersulfat von  $1.48 \text{ \AA}$  übereinstimmt<sup>[78]</sup>. Des Weiteren ist die Evaluierung der Ag-O-Bindungsabstände für eine Einschätzung wichtig. Hierfür wurden alle Bindungslängen bis zu  $4.2 \text{ \AA}$  nach ihrer Häufigkeit sortiert, siehe Abbildung 4.11. Es wurden Gruppen in Schritten von  $0.1 \text{ \AA}$  gebildet, also  $2.01\text{-}2.10 \text{ \AA}$ ,  $2.11\text{-}2.20 \text{ \AA}$  usw. und gegen die Länge aufgetragen. Ein Polynom 10. Grades wurde an die Verteilung angepasst. Dieses weist sowohl beim LEED- als auch beim DFT-Modell ein Maximum bei  $2.5\text{-}2.7 \text{ \AA}$  und ein Minimum bei  $3.1 \text{ \AA}$  auf. Somit wird eine erste Koordinationssphäre von  $2.01\text{-}3.1 \text{ \AA}$  definiert. Gerade beim LEED-Modell scheint



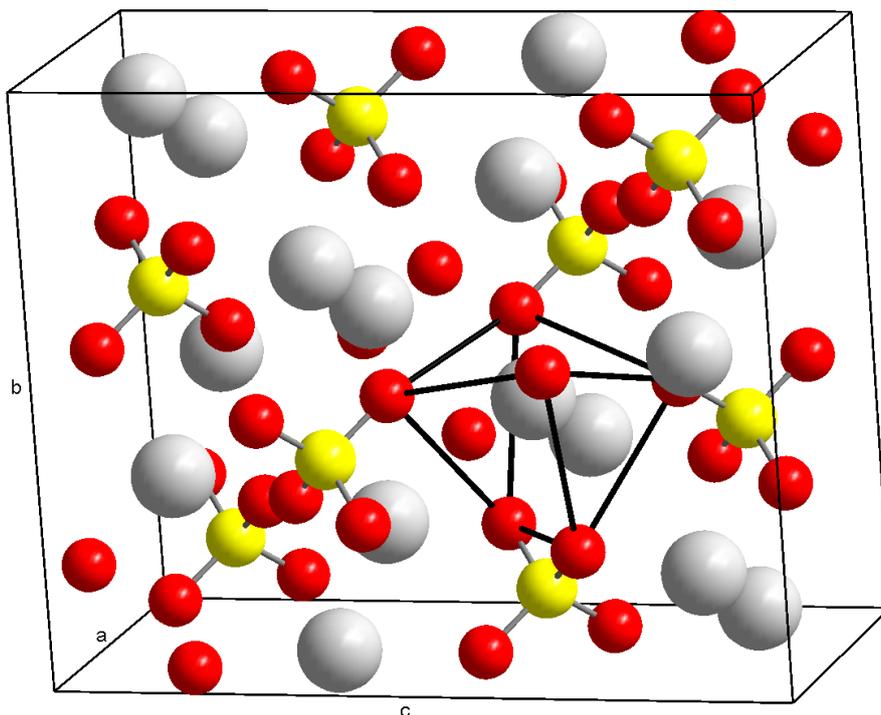
**Abbildung 4.11:** Darstellung der Verteilung der Ag-O-Bindungslängen im jeweiligen Strukturmodell. Aus Wyrwich *et al.*<sup>[71]</sup>, verwendet mit Erlaubnis von ACS Publications.

diese Festlegung etwas willkürlich getroffen zu sein. Man könnte auch 0.1 oder 0.2 Å weniger als obere Grenze festlegen. Mit 3.1 Å ist allerdings die Anzahl an Bindungen in beiden Modellen identisch (36), was zu einer besseren Vergleichbarkeit führt. Die evaluierten Bindungen sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

**Tabelle 4.5:** Detaillierte Aufschlüsselung der Ag-O-Bindungsabstände in der ersten Koordinationssphäre.

LEED	Abstand 1 [Å]	Abstand 2 [Å]	Abstand 3 [Å]	Abstand 4 [Å]	Abstand 5 [Å]
O13	2.14 (Ag3)	2.52 (Ag2)			
O14	2.44 (Ag2)	2.46 (Ag10)	2.56 (Ag13)	2.86 (Ag4)	3.04 (Ag11)
O15	2.72 (Ag4)	2.73 (Ag6)			
O16	2.21 (Ag4)	2.35 (Ag2)	2.1 (Ag11)		
O17	2.41 (Ag5)	2.55 (Ag6)			
O18	2.11 (Ag7)	2.58 (Ag5)	2.83 (Ag20)		
O19	2.60 (Ag9)	2.72 (Ag7)	3.05 (Ag7)		
O20	2.05 (Ag7)	2.56 (Ag16)	2.66 (Ag19)	2.69 (Ag5)	
O21	2.34 (Ag9)	2.83 (Ag8)			
O22	2.46 (Ag8)	2.46 (Ag1)	2.61 (Ag17)		
O23	2.38 (Ag1)	2.57 (Ag3)			
O24	2.12 (Ag15)	2.71 (Ag1)	2.84 (Ag17)	2.85 (Ag12)	2.91 (Ag8)
DFT	Abstand 1 [Å]	Abstand 2 [Å]	Abstand 3 [Å]	Abstand 4 [Å]	Abstand 5 [Å]
O13	2.70 (Ag3)	2.83 (Ag2)			
O14	2.40 (Ag13)	2.59 (Ag10)	2.64 (Ag2)	2.66 (Ag4)	2.96 (Ag11)
O15	2.56 (Ag4)	2.74 (Ag6)			
O16	2.32 (Ag2)	2.37 (Ag4)	3.04 (Ag11)		
O17	2.57 (Ag5)	2.72 (Ag6)			
O18	2.32 (Ag7)	2.36 (Ag5)	3.08 (Ag20)		
O19	2.70 (Ag9)	2.79 (Ag7)			
O20	2.42 (Ag19)	2.56 (Ag16)	2.63 (Ag7)	2.65 (Ag5)	2.97 (Ag20)
O21	2.77 (Ag9)	3.10 (Ag8)			
O22	2.32 (Ag8)	2.39 (Ag1)	3.04 (Ag17)		
O23	2.49 (Ag1)	2.69 (Ag3)			
O24	2.35 (Ag15)	2.57 (Ag8)	2.69 (Ag1)	2.81 (Ag12)	2.97 (Ag17)

Im LEED-Modell (vgl. Abb. 4.9) sind die nach oben gerichteten Sauerstoffatome an 2-3 Silberatome koordiniert, im DFT-Modell (vgl. Abb. 4.8, DFT5) durchgehend an 2 Silberatome. Die Bindungslängen betragen  $2.59 \pm 0.25$  Å bzw.  $2.72 \pm 0.15$  Å. Die nach unten gerichteten Sauerstoffatome sind im LEED- wie im DFT-Modell an 3-5 Silberatome koordiniert. Die Bindungslängen betragen hier  $2.56 \pm 0.26$  Å bzw.  $2.63 \pm 0.26$  Å. Die



**Abbildung 4.12:** Struktur von Volumen- $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Die Ag-Atome sind grau, die Schwefelatome gelb und die Sauerstoffatome rot dargestellt. In schwarz ist die trigonal-prismatische Koordinationsumgebung eines Silberatoms skizziert.

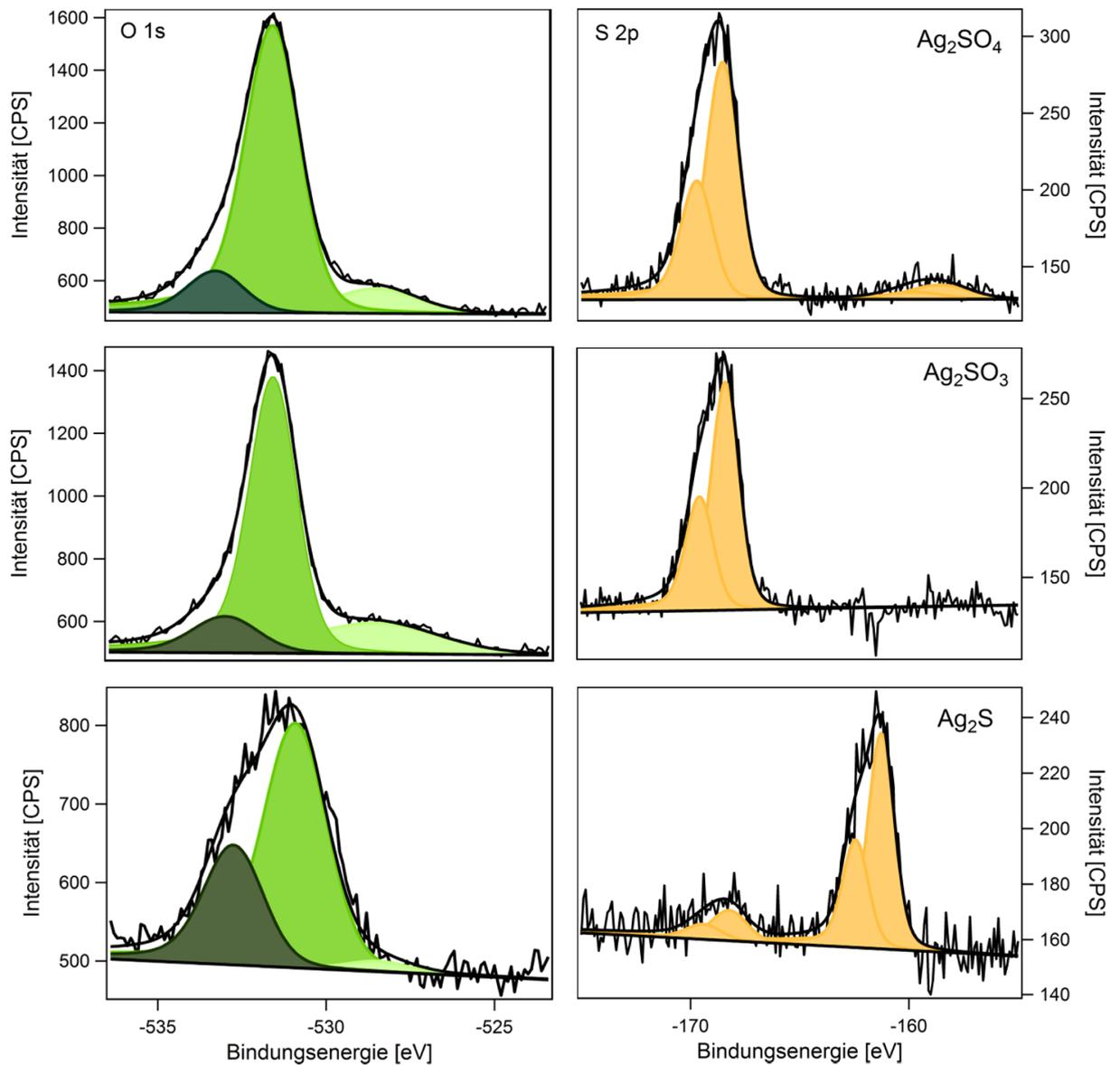
Bindungslängen sind damit im DFT-Modell etwas größer. Dies spiegelt sich auch darin wider, dass es in diesem Modell keine Bindungen mit einer kleineren Länge als  $2.31 \text{ \AA}$  gibt, im LEED-Modell sind dies immerhin 5. Auf die kleinen Unterschiede, insbesondere in den Sauerstoffpositionen, zwischen LEED- und DFT-Modell wurde bereits eingegangen. Die leicht unterschiedlichen Bindungslängen zu den umgebenden Silberatomen sind eine direkte Konsequenz aus diesen Unterschieden. Unabhängig von diesen kleineren Differenzen ist aber ein wesentliches Ergebnis, dass alle Sauerstoffatome an der Bindung zur Oberfläche beteiligt sind. Dies wird durch die Rekonstruktion ermöglicht. Offensichtlich bringt die Bindung an die nach oben weisenden Sauerstoffatome einen so großen Energiegewinn, dass die rekonstruierten Silberatome auch an den eher ungewöhnlichen hcp- und Brückenplätzen zu finden sind.

Die O-Ag-Bindungslänge in Volumen- $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ist mit  $2.50 \text{ \AA}$  etwas kleiner, aber dennoch vor allem aufgrund der Tatsache, dass bei der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Phase der obere Grenzwert etwas willkürlich festgelegt wurde, durchaus vergleichbar<sup>[78,79]</sup>. Allerdings ist die Konfiguration in der Volumenstruktur anders.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  kristallisiert in der sogenannten Thenardit-Struktur, die nach dem  $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$  benannt ist. In einer Einheitszelle dieser Struktur befinden sich 8 Sulfateinheiten und dementsprechend 16 Silberionen. Die Gitterkonstanten sind  $a=5.80 \text{ \AA}$ ,

$b=10.19$  Å und  $c=12.66$  Å. Die  $\text{Ag}^+$ -Ionen sind sechsfach koordiniert, allerdings nicht oktaedrisch, sondern verzerrt trigonal-prismatisch. Das bedeutet, dass die koordinierten Sauerstoffatome als Eckpunkte eines trigonalen Prismas beschrieben werden können, wie in Abbildung 4.12 gezeigt ist<sup>[79]</sup>. Ein Silberion ist in der Struktur an 4 Sauerstoffatome verschiedener Sulfatmoleküle mit Bindungslängen von je zweimal 2.40 Å und 2.42 Å koordiniert. Zusätzlich ist es noch an 2 Sauerstoffatome eines fünften Sulfatmoleküls mit einer Bindungslänge von 2.67 Å koordiniert. Insgesamt ergibt sich damit eine über die 6 koordinierten Sauerstoffatome gemittelte Bindungslänge von 2.50 Å.

Auch die elektronische Struktur der zweidimensionalen Überstruktur ist anders als im Volumensulfat, was sich in den Bindungsenergien des O 1s-Orbitals widerspiegelt. Diese beträgt für die  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur 530.7 eV, für  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  aber 531.7 eV<sup>[80]</sup>. Die Bindungsenergien für das S  $2p_{3/2}$ -Signal unterscheiden sich ebenfalls: Für die  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur beträgt sie 167.5 eV, für  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  werden 168.6 eV berichtet<sup>[80]</sup>. Man kann die Oxidationszahl für die 2D-Sulfatstruktur formal berechnen. In der obersten Schicht befinden sich 9 Ag-Atome und 3  $\text{SO}_4$ -Einheiten. Damit hätte eine Einheit die Summenformel  $\text{Ag}_3\text{SO}_4$  und die Oxidationszahl des Schwefels wäre +V. Die gemessene S  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie von 167.5 eV liegt zwischen dem Wert für Volumen- $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (168.6 eV, Oxidationszahl +VI) und dem Wert für  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (166.6 eV, Oxidationszahl +IV)<sup>[81]</sup>. Die  $\text{SO}_4$ -Einheiten sollen im folgenden trotz der abweichenden formalen Oxidationszahl als "Sulfat" bezeichnet werden.

Zur Überprüfung der Bindungsenergien wurden verschiedene Silber-Schwefel-Verbindungen, die von *alfa aesar* bezogen wurden, durch eigene Messungen in der XPS-Kammer untersucht. Es handelte sich hierbei um  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  mit einer Reinheit von 99.999 %,  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  mit einer Reinheit von 99.9 % und  $\text{Ag}_2\text{S}$  mit einer Reinheit von 99.9 %. Die Proben wurden fein zermörsert und auf dem dafür vorgesehenen Pulverprobenhalter montiert und in die Kammer eingeschleust. Da die Salze nicht leitfähig sind und sich während der Messung aufgeladen haben, waren die gemessenen Bindungsenergien um bis zu 3 eV verschoben. Diese wurden korrigiert, indem jeweils das Ag  $3d_{5/2}$ -Signal auf 328.0 eV festgelegt wurde (der Literaturwert für Ag in  $\text{Ag}_2\text{O}$  ist 327.9 eV<sup>[80]</sup>). Die Spektren von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (Abb. 4.13, oben) reproduzieren die in der Literatur berichteten Werte relativ gut. Der S  $2p_{3/2}$ -Peak erscheint bei 168.5 eV. Ein kleinerer Beitrag bei einer Bindungsenergie von 159 eV lässt sich wohl am ehesten einer Verunreinigung mit Bismut zuordnen, da die Energie für eventuell vorhandenes  $\text{Ag}_2\text{S}$  zu gering ist.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  weist dagegen dagegen eine  $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie von 159.9 eV auf<sup>[82]</sup>. Da es einen relativ hohen Wirkungsquerschnitt von 0.3632 bei der verwendeten Strahlungsart besitzt, sind bereits kleine Verunreinigungen detektierbar<sup>[53]</sup>. Auch auf Ag-Folien wurde beim Messen der S 2p-Spektren öfters Bismut detektiert, allerdings mit sehr geringen Bedeckungsgraden. Der O 1s-Peak lässt sich in 3 Komponenten entfalten,



**Abbildung 4.13:** O 1s- und S 2p-Referenz-XP-Spektren für die Verbindungen  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

wobei die größte bei 531.5 eV liegt und damit der berichteten O 1s-Bindungsenergie für  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  entspricht (mittelgrün gekennzeichnet). Kleinere Beiträge stammen wahrscheinlich von kleineren Anteilen an vorhandenem  $\text{Ag}_2\text{O}$  (528.4 eV, hellgrün) und adsorbiertem  $\text{H}_2\text{O}$  (533.2 eV, dunkelgrün)<sup>[83]</sup>.

Die Spektren von  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  (Abb. 4.13, Mitte) ähneln denen von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  stark. Die Bindungsenergie des S  $2p_{3/2}$ -Signals liegt bei 168.4 eV, die des intensiven O 1s-Signals bei 531.5 eV. Dies ist etwas verwunderlich, da der Literaturwert für das S  $2p_{3/2}$ -Signal bei 166.6 eV für Sulfid liegt. Es ist zu vermuten, dass das  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  oberflächlich oxidiert war. Dies wird unterstrichen durch Untersuchungen, in welchen Sulfid-Ionen in wässriger Lösung bereits bei Raumtemperatur von Luftsauerstoff oxidiert wurden<sup>[84]</sup>. Auch nach 30-minütigem Sputtern wurde kein weiteres Signal bei niedrigeren Bindungsenergien sichtbar, was darauf schließen lässt, dass die oxidierte Schicht relativ dick sein muss. Mit einer groben Abschätzung kann man von einer abgetragenen Atomlage pro Minute ausgehen sowie von 10 Lagen Analysentiefe der XPS-Messung. Dann wäre die oxidierte Schicht mindestens 40 Lagen dick.

Auch  $\text{Ag}_2\text{S}$  wurde untersucht (Abb. 4.13, unten). Hierbei findet sich das S  $2p_{3/2}$ -Signal bei 161.2 eV. Weiterhin ist eine kleine Menge Sulfat sichtbar und auch die entsprechenden Signale im O 1s-Spektrum. Damit konnten die Literaturdaten für die Silbersalze bis auf das wahrscheinlich in diesem Fall oxidierte  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  reproduziert werden. Festzuhalten ist vor allem, dass das O 1s-Signal für Volumen- $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  tatsächlich bei 531.5 eV erscheint, und damit um etwa 1 eV zur  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur verschoben. Auch das S  $2p_{3/2}$ -Signal liegt bei  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  um 1 eV höher als bei der 2D-Struktur, was ein Hinweis darauf sein könnte, dass die Oxidationszahl des Schwefels in der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur tatsächlich +V beträgt. Die  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur ist also weder elektronisch noch strukturell mit Volumen- $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  verwandt. Weiterhin ist zu bemerken, dass bei einer ionischen Sulfatstruktur auch ein Anteil an  $\text{Ag}^{\delta+}$  vorhanden sein müsste. Im XPS würde man hierbei eine Schulter bei niedrigeren Bindungsenergien erwarten. Bei der Bildung der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Struktur wird die  $\text{Ag}^{\delta+}$ -Komponente im Ag  $3d_{5/2}$ -Signal beispielsweise bei 367.6 eV beobachtet (die Hauptkomponente liegt bei 368.25 eV)<sup>[70]</sup>. Zur Erklärung dieser ungewöhnlichen Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien werden sowohl initial state- als auch final state-Effekte in Betracht gezogen<sup>[85,86]</sup>. DFT sagt für die  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur ebenfalls einen Shift von 0.4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien für die Silberatome in der rekonstruierten Schicht voraus. Experimentell wurde jedoch keine zu niedrigen Bindungsenergien verschobene Komponente beobachtet. Womöglich kann diese eventuell vorhandene Komponente nicht aufgelöst werden. Zum einen wird der Betrag der Verschiebung als geringer vorhergesagt als bei der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Struktur, zum anderen ist der Anteil der partiell positiv geladenen

Silberatome klein im Vergleich zu der Menge der neutralen Silberatome in den durch XPS detektierbaren Volumenschichten. Bei Messungen am Synchrotron, die deutlich oberflächensensitiver durchgeführt werden können als Messungen mit einer Laborquelle, zeigte sich, dass die 530 eV-Phase mit einem deutlich geringeren Anteil an  $\text{Ag}^{\delta+}$  in Verbindung gebracht werden kann als die 528 eV-Phase oder die sogenannte “O- $\gamma$ ”-Phase, die in Kapitel 4.3.2 noch genauer besprochen werden wird<sup>[66]</sup>.

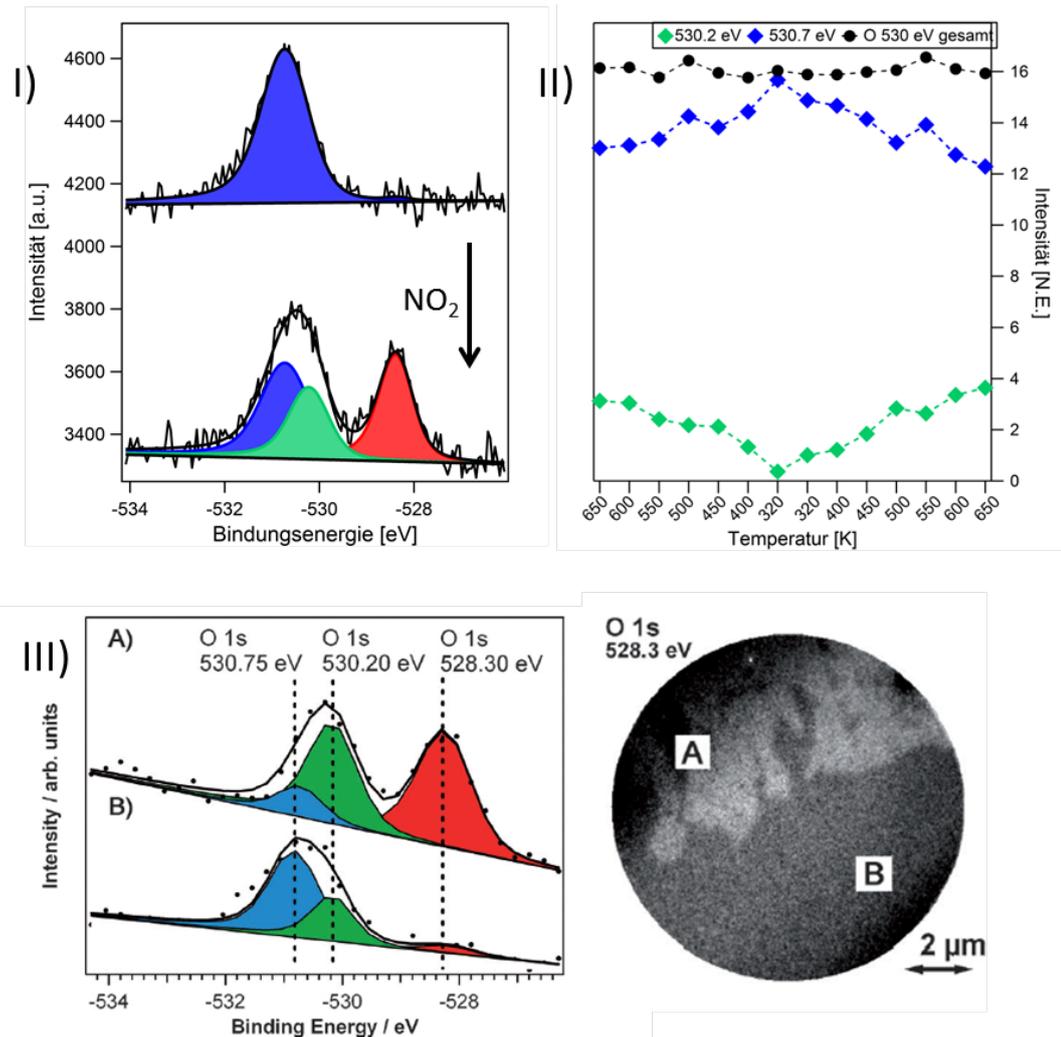
Die Sulfat-Adsorption auf Einkristalloberflächen wurde bisher hauptsächlich im Rahmen elektrochemischer Fragestellungen im wässrigen Milieu bei niedrigen pH-Werten untersucht. Hier wurde die Adsorption je nach experimentellen Bedingungen als  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{HSO}_4^-$ , oft auch in Coadsorption mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_3\text{O}^+$  beobachtet. Die meistuntersuchten Oberflächen sind  $\text{Cu}(111)$ <sup>[87]</sup>,  $\text{Pt}(111)$ <sup>[88,89]</sup>,  $\text{Au}(111)$ <sup>[90,91]</sup> und  $\text{Rh}(111)$ <sup>[92]</sup>. Aber auch für  $\text{Ag}(111)$  wurden solche Untersuchungen, auch mittels STM, durchgeführt<sup>[93]</sup>. Dort wurde eine Coadsorption von  $\text{SO}_4$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  beobachtet, sodass die Struktur nicht mit der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur vergleichbar ist.

Alemozafar und Madix konnten im UHV eine Sulfatstruktur auf  $\text{Ag}(111)$  erzeugen, indem sie  $\text{SO}_2$  auf eine mit der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Struktur bedeckten Oberfläche dosierten und anschließend auf 700 K heizten<sup>[76]</sup>. Die beobachteten Bindungsenergien lagen bei 530.3 eV (O 1s) und 167.3 eV (S  $2p_{3/2}$ ), und somit sehr nahe an den in dieser Arbeit beobachteten Energien. Im STM wurden auch streifenartige Strukturen in  $[\bar{1}12]$ -Richtung beobachtet, allerdings im Gegensatz zur  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur mit einem abwechselndem hell/dunkel-Kontrast (abwechselnd ein heller und ein dunkler Streifen). Die Größe der Einheitszelle der Überstruktur wurde durch STM und LEED zu  $(4\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$  bestimmt. Umgerechnet auf die rechteckige Aufstellung entspräche dies einer  $(6 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur. Die von Alemozafar und Madix beobachtete Struktur weist also einige Unterschiede zur  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur auf. Es wird von den Autoren vorgeschlagen, dass diese Struktur aus Ketten von Sulfat-Molekülen auf der unrekonstruierten  $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche besteht. Silberadatome werden im Strukturmodell nicht vorgeschlagen. Die von Alemozafar und Madix beobachtete Struktur ähnelt eher der  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur, die beim Nachdosieren von  $\text{NO}_2$  auf eine mit Sulfat bedeckte Fläche entsteht. Diese wird in Abschnitt 4.1.6.4 eingehend besprochen. Allerdings weicht die Gitterkonstante etwas ab.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur eine neuartige Oberflächenstruktur darstellt, die noch nicht zuvor beschrieben wurde. Insbesondere die Rekonstruktion, bei der Silberatome im Wechsel auf fcc-, Brücken- und hcp-Plätzen sitzen, ist eine interessante Besonderheit.

### 4.1.6 Neuinterpretation früherer Ergebnisse

Nachdem gezeigt wurde, dass es sich bei der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur um eine Rekonstruktion der Silberoberfläche mit  $\text{SO}_4$ -Einheiten handelt, müssen bisherige Erklärungen experimenteller Beobachtungen überarbeitet werden. Diese früheren experimentellen Beobachtungen sind in Abbildung 4.14 zusammengefasst und werden in den folgenden Kapiteln eingehend besprochen.



**Abbildung 4.14:** Zusammenstellung früherer experimenteller Beobachtungen. I) O 1s- XP-Spektren zur partiellen Umwandlung der 530.7 eV-Spezies in die 530.2 eV-Spezies durch Nachpräparation der  $p(4 \times 4)$ O-Phase. II) Aufgetragene Mengenanteile der 530.7 eV- und der 530.2 eV-Spezies gegen die Temperatur. Es ist zu erkennen, dass sich die 530.7 eV-Spezies teilweise durch Heizen in die 530.2 eV-Spezies umwandeln lässt<sup>[34]</sup>. III) Rechts: XPEEM-Bild der 528.3 eV-Spezies (vorhanden in den hellen Bereichen). Links: Zugehörige O 1s-XP-Spektren zu den XPEEM-Bereichen A und B. Es ist zu erkennen, dass die 530.7 eV-Spezies und die 530.2 eV-Spezies zusammen mit der 528.3 eV-Spezies in getrennten Bereichen vorliegen. Aus Günther *et al.*, verwendet mit Erlaubnis von Wiley-VCH Verlag<sup>[27]</sup>.

#### 4.1.6.1 Partielle Umwandlung der 530.7 eV-Spezies in die 530.2 eV-Spezies durch Nachpräparation der $p(4 \times 4)$ O-Phase

In früheren Experimenten wurde beobachtet, dass sich die 530.7 eV-Spezies teilweise in die 530.2 eV-Spezies umwandelt, wenn die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur auf einer mit der 530.7 eV-Spezies bedeckten Oberfläche präpariert wird (vgl. Abb. 4.14 I). Bisher wurde die 530.2 eV-Spezies als Oberflächenspezies und die 530.7 eV-Spezies als eine ins Volumen reichende Spezies interpretiert. Die 530.2 eV-Spezies sollte demnach irgendwie mit der 528.4 eV-Spezies (der  $p(4 \times 4)$ O-Phase) in Verbindung stehen. Doch nachdem gezeigt wurde, dass es sich bei der 530.7 eV-Spezies um Sulfat auf der rekonstruierten Oberfläche handelt, muss eine neue Erklärung für die 530.2 eV-Spezies gefunden werden. Leider ist diese nicht über eine LEED- $I(V)$ -Analyse zugänglich, da sie keine im LEED detektierbare geordnete Struktur ausbildet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte per XPS nachgewiesen werden, dass es sich bei der 530.2 eV-Spezies zumindest auch um Sulfat handeln muss. Die Menge an Schwefel blieb nämlich gleich, nachdem die Fläche mit  $\text{NO}_2$  nachpräpariert wurde. Es wurden insgesamt 24 Spektren mit und ohne nachpräparierter  $p(4 \times 4)$ O-Struktur ausgewertet, wobei das O530:S-Verhältnis mit  $p(4 \times 4)$ O-Struktur  $4.1 \pm 0.4$  und ohne  $p(4 \times 4)$ O-Struktur  $3.7 \pm 0.2$  betrug. Im Rahmen der Fehler lag also in beiden Fällen  $\text{SO}_4$  vor. Eine neue mögliche Erklärung für die 530.2 eV-Spezies ist, dass es sich dabei um  $\text{SO}_4$  auf der unrekonstruierten Oberfläche handelt. Bei der Bildung der  $p(4 \times 4)$ O-Phase durch Nachpräparieren auf der partiell mit der 530.7 eV-Spezies bedeckten Oberfläche würde daher aus irgendeinem Grund die mit dieser Spezies verbundene Rekonstruktion aufgehoben und  $\text{SO}_4$  auf der unrekonstruierten Fläche gebildet. In der Tat wurde von Travis Jones mit DFT berechnet, dass Sauerstoff im Sulfat auf der unrekonstruierten Oberfläche eine um 0.7 eV niedrigere Bindungsenergie besitzt, was in etwa mit dem experimentell beobachteten Wert von 530.2 eV übereinstimmt. Die Triebkraft für die Entstehung des unrekonstruierten Sulfats wäre dann die Bildung der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur selber rekonstruiert ist und bei ihrer Bildung Ag-Adatome benötigt werden. Auf einer sauberen, nicht  $\text{SO}_4$ -bedeckten Fläche werden diese Silberatome vermutlich von den atomaren Stufenkanten der Oberfläche abgelöst, ein bekannter Mechanismus bei der Entstehung derartiger Rekonstruktionen. Dieser Prozess ist effektiv, und LEEM-Experimente zeigen, dass die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur auf einer sauberen Fläche schnell in Fronten wächst. Sind dagegen die Stufenkanten durch  $\text{SO}_4$  blockiert (die Sulfat-Einheiten lagern sich dort bevorzugt an, deshalb sind die Stufenkanten auch schon bei geringer Bedeckung ausgerichtet), so müssen zur Bildung der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur die Adatome aus der Rekonstruktion der 530.7 eV-Spezies verwendet werden. Das Wachstum der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur ist auf einer mit der 530.7 eV-Spezies bedeckten Oberfläche stark

verlangsamt, was durch LEEM-Experimente nachgewiesen wurde. Es verläuft auch nicht mehr über Fronten. Man könnte es als dendritisches oder verästeltes Wachstum bezeichnen, worüber sich die Struktur ausbreitet<sup>[27]</sup>. Auch bei der Präparation der p(4×4)O-Phase in der HPSTM-Kammer sind typischerweise höhere Drücke und längere Beladungszeiten notwendig, wenn der Kristall mit der 530.7 eV-Phase bedeckt ist (10 Minuten  $10^{-8}$  mbar NO<sub>2</sub> bei einem sauberen Kristall; 30 Minuten  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar bei einem mit der 530.7 eV-Struktur bedeckten Kristall, also eine 60fach erhöhte Dosis). Diese Beobachtungen sind also konsistent mit dem DFT-Vorschlag, dass es sich bei der 530.2 eV-Spezies um SO<sub>4</sub> auf der nicht rekonstruierten Oberfläche handelt.

#### **4.1.6.2 Partielle Umwandlung der 530.7 eV-Spezies in die 530.2 eV-Spezies durch Heizen (XPS-Daten)**

In früheren Experimenten wurde auch eine thermisch induzierte Umwandlung der 530.7 eV-Spezies in die 530.2 eV-Spezies in XPS-Untersuchungen beobachtet (vgl. Abb. 4.14 II). Diese Umwandlung betraf nur einen kleinen Teil der 530.7 eV-Spezies, war aber deutlich zu erkennen und war reversibel. Dieses Verhalten deutete darauf hin, dass die Umwandlung der 530.7 eV-Spezies in die 530.2 eV-Spezies ein endothermer Prozess ist und dass durch die Temperaturerhöhung das Gleichgewicht in Richtung der 530.2 eV-Spezies verlagert wird. Über die van't Hoff'sche Gleichung wurde früher eine Änderung der inneren Energie ( $\Delta U$ ) bei diesem Prozess von  $9-12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  errechnet. Dieser relativ kleine Wert sprach dafür, dass bei der Umwandlung keine chemischen Bindungen verändert werden, sondern eher die Koordinationsgeometrie. Dies ist mit dem Sulfatmodell kompatibel.

#### **4.1.6.3 Zwei räumlich getrennte Phasen: 530.7 eV-Spezies neben 530.2 eV- und 528.2 eV-Spezies (XPEEM)**

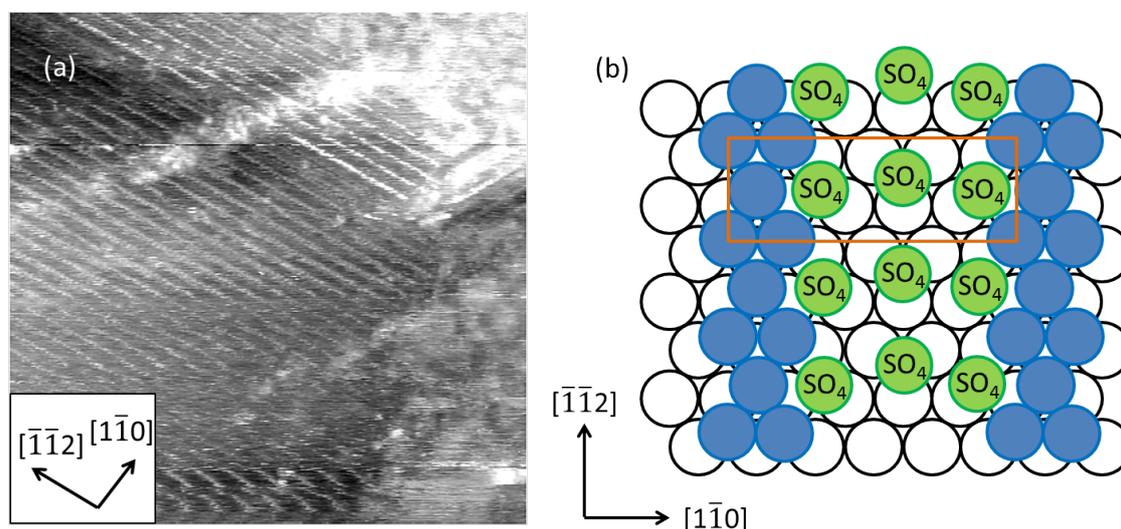
In den früheren LEEM-Messungen (Abb. 4.14 III) wurde weiterhin beobachtet, dass nach der Nachpräparation der p(4×4)O-Phase auf der partiell mit 530.7 eV-Phase bedeckten Oberfläche zwei räumlich getrennte Bereiche vorlagen. Der eine Bereich (hell in Abb. 4.14III) enthielt hauptsächlich die 530.2 eV-Spezies zusammen mit dem 528.3 eV-Sauerstoff der p(4×4)O-Phase, der andere Bereich (dunkel in Abb. 4.14III) enthielt hauptsächlich die 530.7 eV-Spezies. Es wurde damals argumentiert, dass die 530.7 eV-Spezies eine Volumenspezies und die 530.2 eV-Spezies eine Oberflächenspezies sei. In Bereichen, wo die p(4×4)O-Struktur vorhanden war, überdeckte diese die Volumenspezies, und das zugehörige Signal werde gedämpft. In den Bereichen ohne p(4×4)O-Struktur überwiege dagegen die Volumenspezies. Die räumliche Trennung der Phasen lässt sich mit dem Modell der Sulfat-Rekonstruktionsauflösung während der p(4×4)O-Präparation aber ebenso hinreichend

erklären. In Bereichen, wo die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur gewachsen ist, ist die Rekonstruktion der 530.7 eV-Spezies aufgehoben und es findet sich ein Gemisch aus der 528.3 eV-Spezies und der 530.2 eV-Spezies (die Sulfatmoleküle ohne gebundene Adatome). In den Bereichen, in denen die Rekonstruktion intakt ist (die 530.7 eV-Phase dominiert), findet sich dann entsprechend auch keine  $p(4 \times 4)$ O-Struktur. Es stellt sich dann natürlich die Frage, ob die 530.2 eV-Spezies und die  $p(4 \times 4)$ O-Phase als separate Phasen vorliegen (allerdings in so kleinen Bereichen, dass sie im XPEEM nicht aufgelöst werden), oder ob eine neue, gemischte Phase der 530.2 eV- und der 528.4 eV-Spezies vorliegt, die zufälligerweise auch eine  $(4 \times 4)$ -Struktur aufweist. Es könnten z.B.  $\text{SO}_4$ -Einheiten in die  $p(4 \times 4)$ O-Rekonstruktion eingebaut sein. Um diese Frage zu klären, wurde im LEEM ein LEED- $I(V)$ -Datensatz einer auf Sulfat präparierten  $p(4 \times 4)$ O-Struktur aufgenommen, der in Kapitel 4.1.7 genauer besprochen werden wird. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann davon ausgegangen werden, dass die  $p(4 \times 4)$ O-Strukturen mit und ohne Sulfat identisch sind. Wären die Sulfat-Einheiten in die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur eingebaut, so wäre das in den  $I(V)$ -Kurven sichtbar. Daraus kann geschlossen werden, dass die Strukturen nebeneinander vorliegen. Man kann sich vorstellen, dass die Sulfat-Einheiten von der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur quasi eingeschlossen werden. Im LEEM ergibt sich dann für diese Fläche nur ein einziger Kontrastwert, weil die einzelnen Bereiche zu klein sind, um aufgelöst zu werden.

#### 4.1.6.4 Die $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur

Im STM findet man bei allen Messungen einer Oberfläche, die zusätzlich zur 528.4 eV-Phase noch die 530 eV-Phase enthält, neben der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur noch eine Streifenstruktur (Abb. 4.15(a))<sup>[34]</sup>. Die Streifen verlaufen wie bei der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung, der Abstand zwischen ihnen beträgt allerdings 5 Grundgittervektoren. Entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung beträgt die Periode 5 Å wie bei der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur. Es soll daher die Hypothese aufgestellt werden, dass es sich hierbei um eine modifizierte  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur handeln könnte. Es wäre beispielsweise denkbar, dass es sich bei dieser Streifenphase um eine Übergangsstruktur von der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur in eine unrekonstruierte Oberfläche mit adsorbiertem Sulfat handelt. Hierbei würden dann nur noch die stabilsten fcc-Plätze von den Adatomen besetzt werden. In den Bereichen zwischen den Adatomen wären dann dementsprechend mehr Sulfat-Einheiten. Auch die anderen von Sebastian Böcklein beschriebenen Strukturen, die bei der Dosierung von  $\text{NO}_2$  auf die 530.7 eV-Phase entstehen, können auf eine andere Weise interpretiert werden. So entstehen die von ihm beobachteten hexagonalen Strukturen, die eher bei niedrigen Anfangsbedeckungen der 530.7 eV-Phase beobachtbar sind, womöglich durch ein "Zusammenschieben" der ungeordneten Sulfatphase gekoppelt mit einem Ordnungsprozess. Im Folgenden soll nun genauer auf die  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-

Struktur eingegangen werden. Die  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur wurde häufig beobachtet, wenn auf eine mit der 530.7 eV-Spezies bedeckte Fläche  $\text{NO}_2$  nachdosiert wurde. Mit dem Bild der 530.7 eV-Struktur als Sulfat lässt sich die  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur als eine Rekonstruktion mit einer geringeren Anzahl an Ag-Adatomen interpretieren.

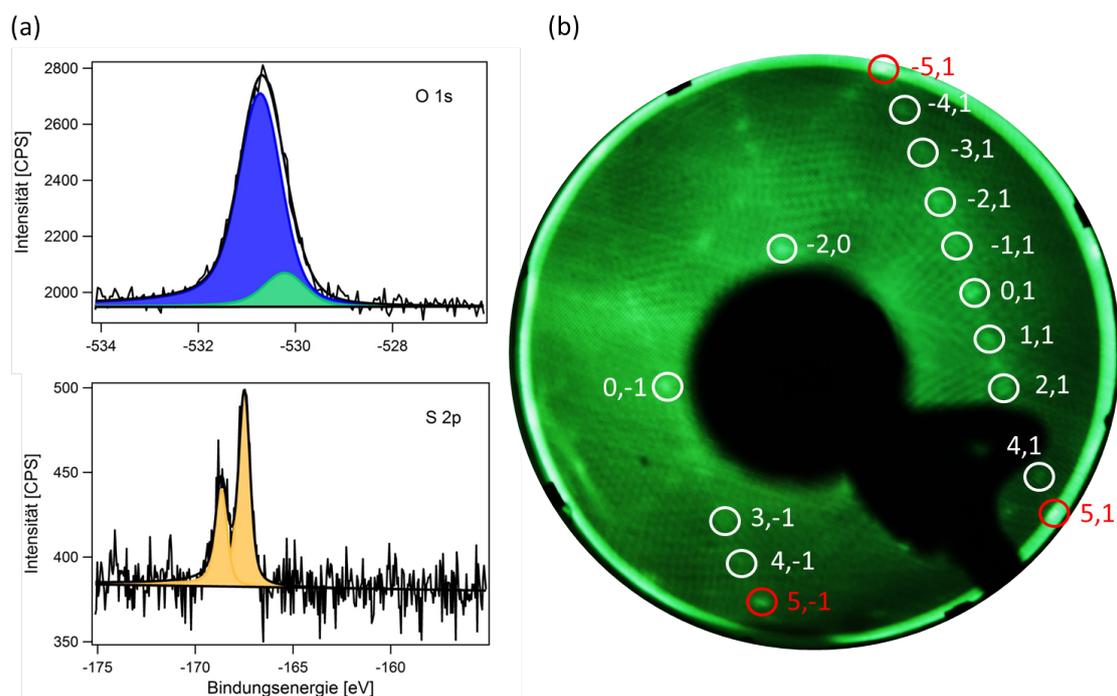


**Abbildung 4.15:** (a) STM-Bild der  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Streifenphase nach Dosieren von  $\text{NO}_2$  auf die 530.7 eV-Spezies.  $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.7 \text{ nA}$ . (b) Strukturmodell für die  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Streifenphase. Weiß: Unrekonstruierte Ag(111)-Oberfläche, blau: rekonstruierte Ag-Adatome, Grün: Sulfat-Einheiten. Die Einheitszelle ist in orange gekennzeichnet.

Bild 4.15 zeigt die  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur auf einer Probe mit ursprünglich 11.5 normierten Einheiten 530.7 eV-Phase und Nachdosieren von  $\text{NO}_2$  bei  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  und 500 K für 30 Minuten. Trotz der mäßigen Bildqualität, die wohl auf eine nicht optimal präparierte Spitze zurückzuführen ist (aber teilweise wahrscheinlich auch auf mobile Ag-Adatome), ist die Struktur gut erkennbar. Die Periode senkrecht zu den Streifen beträgt  $14.4 \text{ \AA}$  oder etwa fünfmal die Gitterkonstante  $a$  von  $2.89 \text{ \AA}$ , die Feinstruktur entlang der Streifen weist eine Periode von  $5 \text{ \AA}$  auf, eine Gitterkonstante entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. In Anlehnung an die gelöste  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur lässt sich das Modell, das in Abbildung 4.15 (b) gezeigt ist, entwickeln. Hierbei finden sich Ag-Ketten wie bei der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur, allerdings besetzen die Ag-Atome nur noch die energetisch günstigsten fcc-Plätze. Die gemessene Feinstruktur kann durch das Modell ebenfalls erklärt werden, da die Elementarzelle eine Breite von  $5 \text{ \AA}$  besitzt. Zwischen den Ag-Ketten können Sulfat-Einheiten eingelagert werden. Wie viele Sulfat-Moleküle genau pro Einheitszelle vorhanden sind, kann nicht genau vorhergesagt werden. Im Strukturmodell sind es 3 pro Einheitszelle, wodurch die Konzentration an Sulfatmolekülen um 40 % im Vergleich zur  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur erhöht wird. Gleichzeitig ist die Dichte von Ag-Adatomen in dieser Struktur geringer als in der

$(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur (um 53 %). Bei der Bildung würden also Ag-Atome freigesetzt, die beim Aufbau der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur eingebaut werden könnten, eine mögliche Triebkraft für die Bildung der  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur beim Nachdosieren von  $\text{NO}_2$ .

Weitere Hinweise, die das Strukturmodell stützen, ergeben sich aus einem Experiment, das eigentlich durchgeführt wurde, um die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur in der Reaktionsgasmischung zu erzeugen. Die herkömmliche Methode mit den zyklischen  $\text{NO}_2$ -Dosierungen war vorher ohne Erfolg geblieben, wahrscheinlich, weil die Probe schon deutlich an Schwefel angereichert war. Für die Präparation im Reaktionsgas wurde die Probe zunächst gereinigt und dann in der STM-Kammer platziert. Sauerstoff und Ethylen wurden im Fluss in einem ungefähren 1:1-Verhältnis über die Probe geleitet, der Gesamtdruck betrug 6 mbar. Dann wurde die Probe für 2 Stunden auf 523 K mit Hilfe des Lasers geheizt. Die Probe wurde abgekühlt, anschließend wurde die Kammer evakuiert. Nach dem Transfer in die Präparationskammer erfolgte zunächst ein kurzes Heizen auf 500 K, um etwaiges adsorbiertes Carbonat zu entfernen. Danach erfolgte die Charakterisierung. Die Intensität des O 1s-Signals betrug 29.2 normierte Einheiten (Abbildung 4.16). Die bislang höchste gemessene Bedeckung nach herkömmlicher Präparation mit  $\text{NO}_2$  betrug 20 normierte Einheiten, was etwa einem Sauerstoffatom pro Ag-Oberflächenatom entspricht, entsprechend einer Bedeckung von  $\Theta(\text{O})=1.0$ .



**Abbildung 4.16:** (a) O 1s- und S 2p-XPS-Spektren der Oberfläche nach Präparation des Sulfats im Reaktionsgas. (b) Zugehöriges LEED-Bild bei 90 V. Die Reflexe einer Rotationsdomäne sind gekennzeichnet, die Grundgitterreflexe rot, die Überstrukturreflexe weiß. Es handelt sich wohl um eine  $(5 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur.

Dies passt auch gut mit der Bedeckung der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur zusammen, die ja eine Bedeckung von 12 Sauerstoffatomen pro  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Einheitszelle aufweist, entsprechend einem Bedeckungsgrad von  $\Theta(\text{O})=0.86$ . Die mit XPS gemessene Bedeckung an Sauerstoff in der hier erhaltenen Struktur ist um etwa 40 % erhöht. (Das Strukturmodell von Abbildung 4.15 hat einen Sauerstoffbedeckungsgrad von  $\Theta(\text{O})=1.2$ , 40 % höher als die  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur.) Im O 1s-Spektrum (Abb. 4.16(a)) entfallen 87 % auf die 530.7 eV-Spezies und 13 % auf die 530.2 eV-Spezies. Das O/S-Verhältnis beträgt 4.3, es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich ebenfalls um Sulfat-Einheiten handelt. Dafür spricht auch die S  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie von 167.5 eV (Abb. 4.16). Im zur Struktur erhaltenen LEED-Bild sind trotz dessen mäßiger Qualität Reflexe erkennbar, die auf das Vorliegen einer  $(5 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur hindeuten. Insbesondere auf den Linien, wo sich bei der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur jeweils 2 Reflexe zwischen den intensiven Drittelzellreflexen befinden, ist bei der vorliegenden Struktur nur ein Reflex zu finden (Abbildung 4.16). In der Abbildung wurden die Reflexe einer Rotationsdomäne gekennzeichnet und analog zur  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur indiziert. Die Grundgitterreflexe haben nun keine Indizes mehr beginnend mit 7, sondern mit 5. Die Ursache, warum sich im Reaktionsgas eine andere Struktur ausbildet als unter  $\text{NO}_2$ -Präparation, ist wohl in der Konzentration an Sulfat-Einheiten zu finden. Offenbar

wurde durch diese Präparation eine so große Menge an Schwefel auf die Oberfläche transportiert, dass die Konzentration für eine Ausbildung der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur zu hoch war. Wie bereits beschrieben, ist die Konzentration an Sulfat in der vorgeschlagenen  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur 40 % höher als in der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur. Deshalb wird sie auch während des Dosierens von  $\text{NO}_2$  auf eine mit der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur bedeckten Fläche gebildet: Die Konzentration an Sulfat wird in einem Teil der Fläche erhöht, während sich auf einem anderen Teil der Fläche die schwefelfreie  $p(4 \times 4)$ O-Struktur mit den freigesetzten Ag-Adatomen ausbilden kann.

Im Folgenden soll betrachtet werden, welches der limitierende Faktor (freie Fläche oder Anzahl der Ag-Adatome) für die Bildung der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur aus der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur abhängig von der Anfangsbedeckung  $x$  an der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur ist. Es wird eine Fläche  $A$  betrachtet, die zum Anteil  $x$  mit  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur bedeckt ist. Wandelt sich diese nun in die  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur um, so wird insgesamt eine Fläche von  $A \cdot (1 - \frac{5}{7} \cdot x)$  frei von Sulfat. Hier ist der Anteil der Fläche, der schon vor der Umwandlung frei von Sulfat war, mit einberechnet. Gleichzeitig werden Ag-Adatome freigesetzt, und zwar 6 Stück pro  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Einheitszelle (EZ), also insgesamt  $\frac{A \cdot x}{A_{\text{EZ},(7 \times \sqrt{3})}} \cdot 6$ . Drei von den neun Adatomen

werden bei der Bildung einer  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Einheitszelle verbraucht. Bei welcher Anfangsbedeckung  $x$  werden nun genau so viele Adatome freigesetzt, dass die entstandene freie Fläche vollständig mit der  $p(4 \times 4)$ O-Phase bedeckt ist? Für die Anzahl der Einheitszellen an  $p(4 \times 4)$ O-Struktur  $N$  muss die freie Fläche durch die Fläche der  $p(4 \times 4)$ O-Einheitszelle geteilt werden:  $N = \frac{A \cdot (1 - \frac{5}{7} \cdot x)}{A_{\text{EZ},(4 \times 4)}}$ . Da die Einheitszelle der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur 12 Adatome

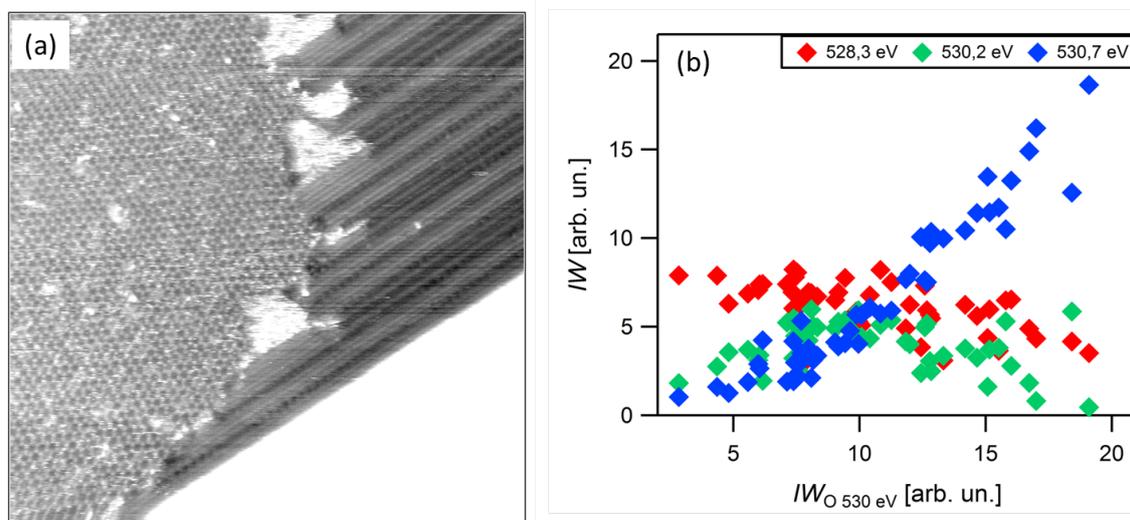
enthält, muss die Anzahl der freigesetzten Adatome  $\frac{A \cdot x \cdot 6}{A_{\text{EZ},(7 \times \sqrt{3})}}$  genau  $12x$  so hoch sein wie  $p(4 \times 4)$ O-Zellen auf die entstandene freie Fläche passen:

$$\frac{A \cdot x \cdot 6}{A_{\text{EZ},(7 \times \sqrt{3})}} \stackrel{!}{=} 12 \cdot \frac{A \cdot (1 - \frac{5}{7} \cdot x)}{A_{\text{EZ},(4 \times 4)}}$$

Man erhält  $x=0.78$ . Bei einer Anfangsbedeckung von 0.78 ist also die Umwandlung der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur in die  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur und die Bildung der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur am effektivsten. Liegt die  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Bedeckung darunter, ist die Anzahl der Ag-Adatome der limitierende Faktor, darüber die freie Fläche. Diese Abschätzung berücksichtigt allerdings mehrere Faktoren nicht, die bei niedrigen Anfangsbedeckungen zum Tragen kommen. So können durchaus bei sehr niedrigen Anfangsbedeckungen noch Adatome an den Stufenkanten zur Bildung der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur zugänglich sein. Außerdem wurden neben der  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur noch andere, hexagonale Strukturen beobachtet, die bei der Dosierung von  $\text{NO}_2$  auf die mit 530.7 eV-Spezies bedeckte Fläche entstehen. Sie resultieren vermutlich

aus einer Umwandlung der ungeordneten 530.7 eV-Phase. Für diese hexagonalen Strukturen wurde kein einfaches Strukturmodell gefunden, und somit können diese auch nicht in die quantitative Betrachtung mit aufgenommen werden.

Bei höheren Bedeckungen können aber einige Beobachtungen durch das Modell zumindest qualitativ erklärt werden. So hat Sebastian Böcklein beobachtet, dass ab einer Bedeckung von 10 normierten Einheiten der 530.7 eV-Spezies die Bedeckung der gebildeten 528.3 eV-Spezies langsam abnimmt, sie geht aber selbst bei der Sättigungsbedeckung von 20 normierten Einheiten nicht auf Null zurück<sup>[34]</sup>(Abbildung 4.17(b)).



**Abbildung 4.17:** (a) STM-Bild einer mit NO<sub>2</sub> nachpräparierten Fläche mit einer Anfangsbedeckung von 19.5 normierten Einheiten 530.7 eV-Spezies.  $600 \times 600 \text{ \AA}^2$ ,  $U_t = +1.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.7 \text{ nA}$ . Das Bild wurde von Sebastian Böcklein aufgezeichnet<sup>[34]</sup>. (b) Normierte Einheiten der 528.3 eV-, 530.2 eV- und 530.7 eV-Spezies gegen die Summe aus 530.2 eV- und 530.7 eV-Spezies. Alle Spektren wurden nach der Nachdosierung von NO<sub>2</sub> auf eine Oberfläche, die mit der 530.7 eV-Spezies bedeckt war, aufgezeichnet.

Wenn die Umwandlung der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur in die  $(5 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur nicht stattfinden würde, müsste die Bedeckung aber auf Null zurückgehen, weil kein Platz mehr für die Bildung der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Struktur zur Verfügung stehen würde. Durch die Umwandlung wird die freie Fläche bereitgestellt. Die Abnahme der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Struktur ist damit zu begründen, dass es immer weniger Platz für sie gibt. Zusammen mit der Menge an 528.3 eV-Spezies nimmt dann auch die Menge der 530.2 eV-Spezies ab (die Streuung der Daten ist hier nicht unerheblich, dieser Trend ist dennoch gut zu erkennen). Da bei hohen Anfangsbedeckungen der 530.7 eV-Phase die freie Fläche der begrenzende Faktor ist, findet die Umwandlung der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur in die  $(5 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur nur unvollständig statt.

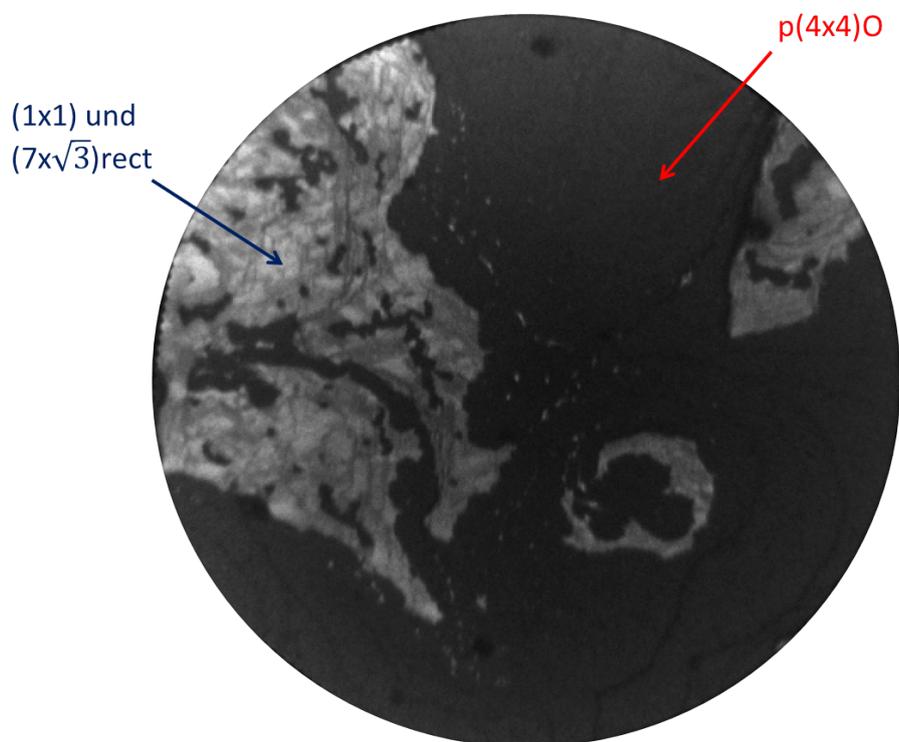
Es ist nun auch leicht zu verstehen, dass die  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Struktur immer langsamer wächst, je größer die Anfangsbedeckung an der 530.7 eV-Spezies ist. Dies wurde sowohl bei LEEM-

Messungen als auch qualitativ am HPSTM beobachtet und ist mit dem aufwendigen Umlagerungsprozess zu erklären. Dies ist auch gut an einem STM-Experiment zu erkennen, das S. Böcklein nach der Dosierung von  $\text{NO}_2$  auf eine mit 19.5 normierten Einheiten (also nahezu Vollbedeckung) an 530.7 eV-Spezies bedeckten Fläche durchgeführt hat. Ähnliche Bilder wurden in der Dissertation von S. Böcklein schon aufgeführt<sup>[34]</sup>; im Zuge der Neuinterpretation soll jetzt ein Bild noch einmal genauer diskutiert werden (Abbildung 4.17(a)). Auf der linken Seite ist die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur zu erkennen. Die gemessene Gitterkonstante beträgt 11.7 Å oder 4.0 Grundgittervektoren ( $a=2.89$  Å). Rechts davon ist eine Streifenstruktur zu erkennen. Die Streifen verlaufen entlang der  $[\bar{1}12]$ -Richtung. Es ist zu erkennen, dass einige Streifen dunkler erscheinen als andere. In den Bereichen, in denen sich helle und dunkle Streifen abwechseln, beträgt die Periodizität senkrecht zu den Streifen  $5 \cdot a$ , entlang der hellen Streifen  $\sqrt{3} \cdot a$ , es handelt sich also um die  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur. Zusätzlich findet sich aber auch eine Feinstruktur entlang der dunklen Streifen mit der Periodizität  $2\sqrt{3} \cdot a$ , und an einigen Stellen sind durchgehend nur helle Streifen zu beobachten. Es ist zu vermuten, dass die Umwandlung der  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur in die  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur an dieser Stelle nur unvollständig erfolgt ist. In dieser Struktur finden sich wohl zusätzliche Silberadatome auf hcp-Positionen, entweder mit der Periodizität  $\sqrt{3} \cdot a$  (komplett ausgefüllte Streifen) oder  $2\sqrt{3} \cdot a$  (dunkle Streifen mit Feinstruktur). Wie bereits erwähnt, bildet sich die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur auf einer mit 530.7 eV-Spezies bedeckten Fläche immer langsamer, je größer die Vorbedeckung ist. In diesem Fall war die Vorbedeckung fast die maximal mögliche an  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur. Deshalb ist die Umwandlung wohl nur unvollständig abgelaufen. Sehr interessant ist auch noch, dass sich an der Grenzfläche zwischen  $p(4 \times 4)$ O-Struktur und der Streifenstruktur dreieckige Formen befinden, die vermutlich aus elementaren Silber bestehen. Dies stützt die These, dass bei sehr hohen Vorbedeckungen nicht die Anzahl der Ag-Adatome, sondern der freie Platz auf der Fläche der limitierende Faktor ist, ansonsten wären diese freien Ag-Adatome nicht vorhanden. Der komplett weiß erscheinende Bereich ist eine nächsthöhere Stufenkante, die zur besseren Sichtbarkeit der darunterliegenden Fläche in dieser Weise eingefärbt wurde. Auf ihr findet sich ebenfalls die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur. Wie ist nun die  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur mit dem Bild eines Sulfatmoleküls auf der unrekonstruierten Oberfläche zu vereinen? Wie lässt sich das Vorhandensein der 530.2 eV-Spezies im XPS nach Dosieren von  $\text{NO}_2$  auf eine mit 530.7 eV-Spezies bedeckte Fläche erklären? Die von der Theorie vorgeschlagenen Sulfateinheiten auf der unrekonstruierten Fläche wurden im STM nicht gefunden. In der  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur lassen sich aber Sulfatmoleküle in der Weise einlagern, dass sie keinen direkten Kontakt mit Silber-Adatomen haben (Abb. 4.15(b)). Vielleicht sind diese für das Signal bei 530.2 eV verantwortlich. In dieser Struktur wäre dann der Anteil an 530.2 eV-Spezies  $1/3$ . Nach der Präparation im Reaktionsgas

war nur ein relativ kleines Signal bei 530.2 eV zu beobachten, das etwa  $1/7$  des Gesamtsignals ausmachte. Eventuell waren hier nicht alle möglichen Plätze mit Sulfat besetzt, sondern nur etwa die Hälfte. Des Weiteren gibt es keine Modellvorstellung für die von S. Böcklein beobachteten hexagonalen Strukturen, die ebenfalls beim Dosieren von  $\text{NO}_2$  auf eine vorbedeckte Oberfläche entstehen. Möglicherweise ist in diesen Strukturen der Anteil an unrekonstruiertem Sulfat noch größer. Der Untersuchung gerade dieses nachpräparierten Zustands kommt eine sehr hohe Bedeutung zu, da gezeigt wurde, dass genau dieser Zustand in TPR-Experimenten in der Lage ist, Ethylen selektiv zu oxidieren. Die Reproduktion dieser Experimente mit dem zusätzlichen Nachweis von Sulfat auf der Oberfläche soll im Kapitel 4.2 besprochen werden.

#### 4.1.7 Strukturanalyse der $p(4 \times 4)\text{O}$ -Phase mit coadsorbiertem Sulfat

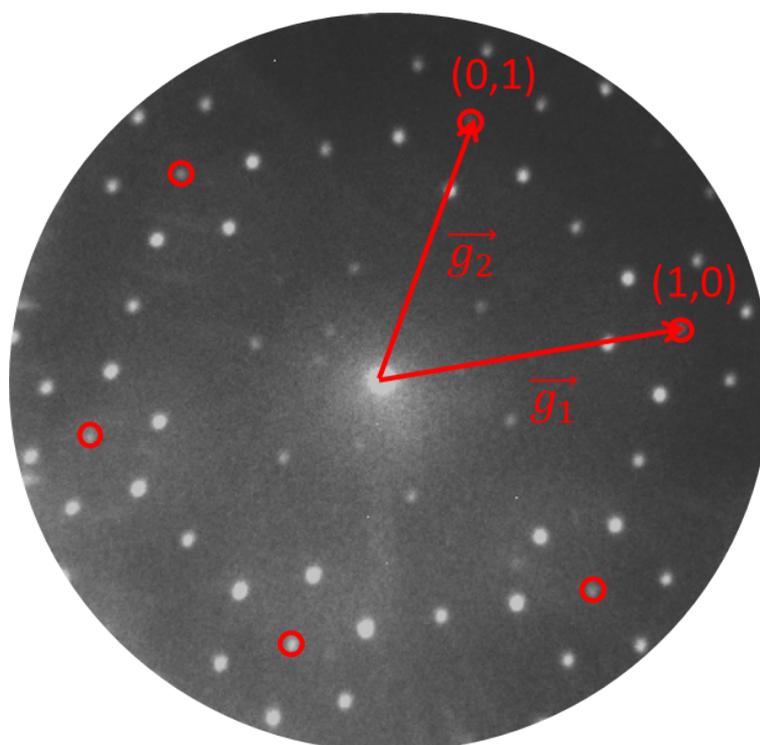
Um zu analysieren, ob die  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Struktur bei Anwesenheit von Sulfat Veränderungen gegenüber der reinen  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Struktur aufweist, wurden  $I(V)$ -Kurven einer solchen Oberfläche am Synchrotron ELETTRA in Triest aufgenommen. Die Vergleichskurven der reinen  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Struktur wurden von Robert Reichelt übernommen.



**Abbildung 4.18:** LEEM-Bild (6 eV, Raumtemperatur) einer mit Sulfat bedeckten Fläche, die mit  $\text{NO}_2$  nachpräpariert wurde. Die Bereiche mit  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Struktur erscheinen hier dunkel, die mit nur Sulfat bedeckten Flächenanteile hell.

Die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur wurde durch Dosieren von  $\text{NO}_2$  auf die mit 530.7 eV-Phase bedeckte Oberfläche gewachsen. In Abbildung 4.18 ist das LEEM-Bild (6 eV) der untersuchten Oberfläche gezeigt. Die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur erscheint bei dieser Energie dunkel. Es ist gut das dendritische bzw. verästelte Verhalten zu erkennen, mit welchem die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur in die sulfatbedeckten Bereiche hineingewachsen ist. Wie die erwähnten XPEEM-Experimente zeigten, verbleibt bei diesem Experiment ein Teil des Sulfats (in der 530.2 eV-Form) in der  $p(4 \times 4)$ O-Phase. Die LEED- $I(V)$ -Kurven wurden im Bereich der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur im Bereich von 25 bis 80 eV und von 60 bis 160 eV in zwei überlappenden Abschnitten bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Die Reflexe mit einer höheren Ordnung als die Grundgitterreflexe waren hierbei etwa ab 40 eV erkennbar.

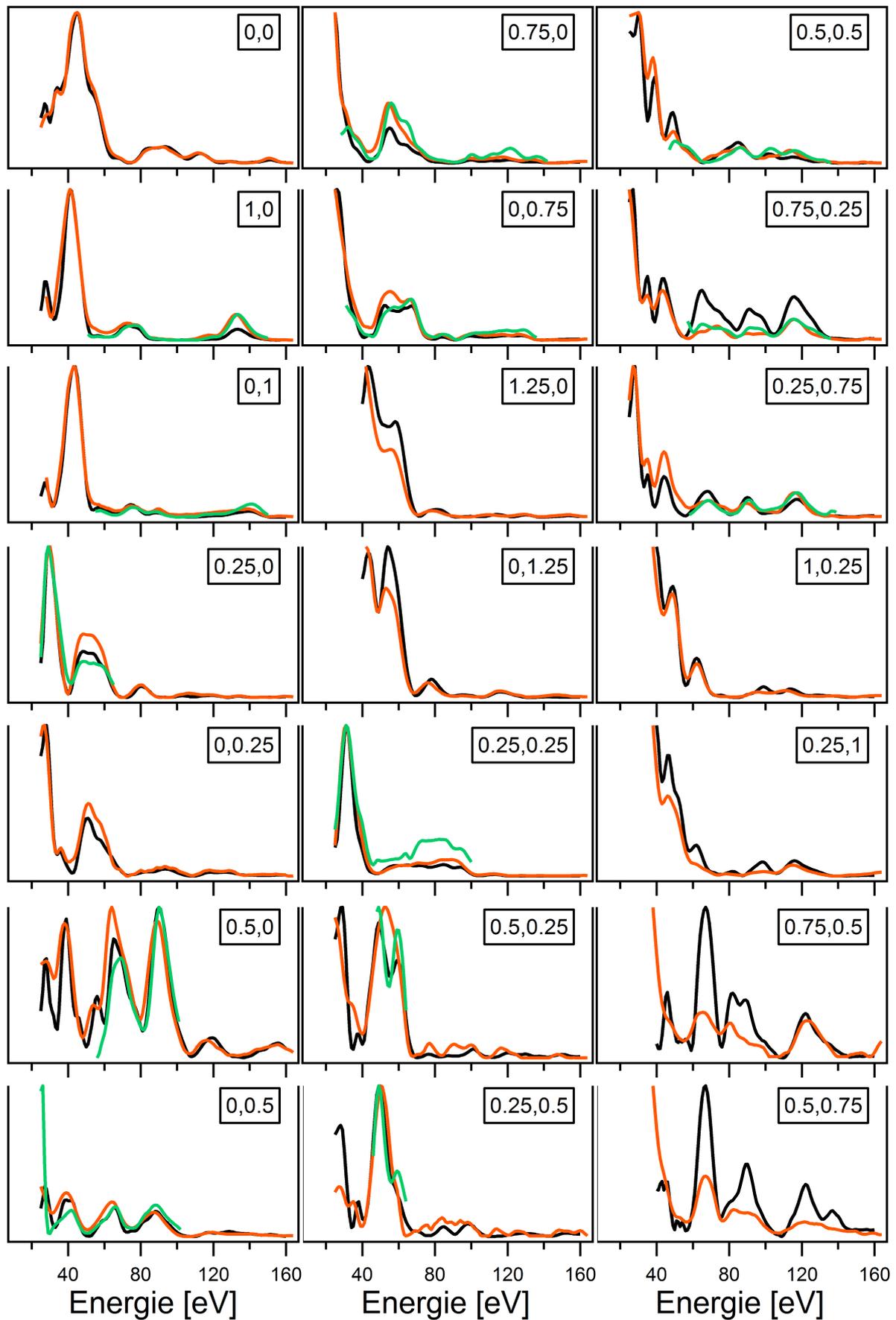
In Abbildung 4.19 ist das zugehörige LEED-Bild bei 110 eV gezeigt. Im Gegensatz zur  $(7 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur werden hier die Überstrukturreflexe als Anteile der Grundgitterreflexe formuliert, um eine Vergleichbarkeit mit den Daten von Robert Reichelt herzustellen.



**Abbildung 4.19:** LEED-Bild ( $E = 110$  eV) der untersuchten  $p(4 \times 4)$ O-Struktur. Die Grundgitterreflexe und -vektoren  $\vec{g}_1$  und  $\vec{g}_2$  sind eingezeichnet.

Die Extraktion der  $I(V)$ -Kurven aus dem Datensatz erfolgte über eine IGOR-Routine. Hierbei werden zwei kleine kreisförmige Flächen um die einzelnen Reflexe gelegt. In der ersten Fläche wird die Helligkeit des Reflexes ausgelesen, in der zweiten, etwas größeren, die Helligkeit des Untergrundes, die dann von ersterer subtrahiert wird. Symmetrieäquivalente Reflexe wurden einzeln ausgewertet und dann gemittelt. Da der gesamte Datensatz überlappend

über zwei Energiebereiche aufgezeichnet wurde, wurden die Energiebereiche zunächst einzeln ausgewertet. Anschließend wurden die Kurven des niedrigeren Energiebereichs durch einen geeigneten Faktor geteilt, sodass die Kurven im überlappenden Bereich zusammenfielen. Anschließend wurden die Kurven mithilfe der in IGOR implementierten Routine geglättet. Mit dem so gewonnenen Datensatz war es möglich, die  $I(V)$ -Kurven der Sulfat-haltigen  $p(4 \times 4)O$ -Struktur mit denen der reinen  $p(4 \times 4)O$ -Struktur zu vergleichen. Von letzterer ist ebenfalls ein LEEM-Datensatz bei Raumtemperatur sowie ein LEED-Datensatz bei 220 K vorhanden. In Abbildung 4.20 ist nun ein Vergleich aller drei Datensätze dargestellt.



**Abbildung 4.20:** Vergleich der LEED- $I(V)$ -Datensätze der reinen  $p(4 \times 4)O$ -Struktur (orange: LEEM-Daten, grün: LEED-Daten) mit der Sulfat-haltigen  $p(4 \times 4)O$ -Struktur (schwarz; LEEM).

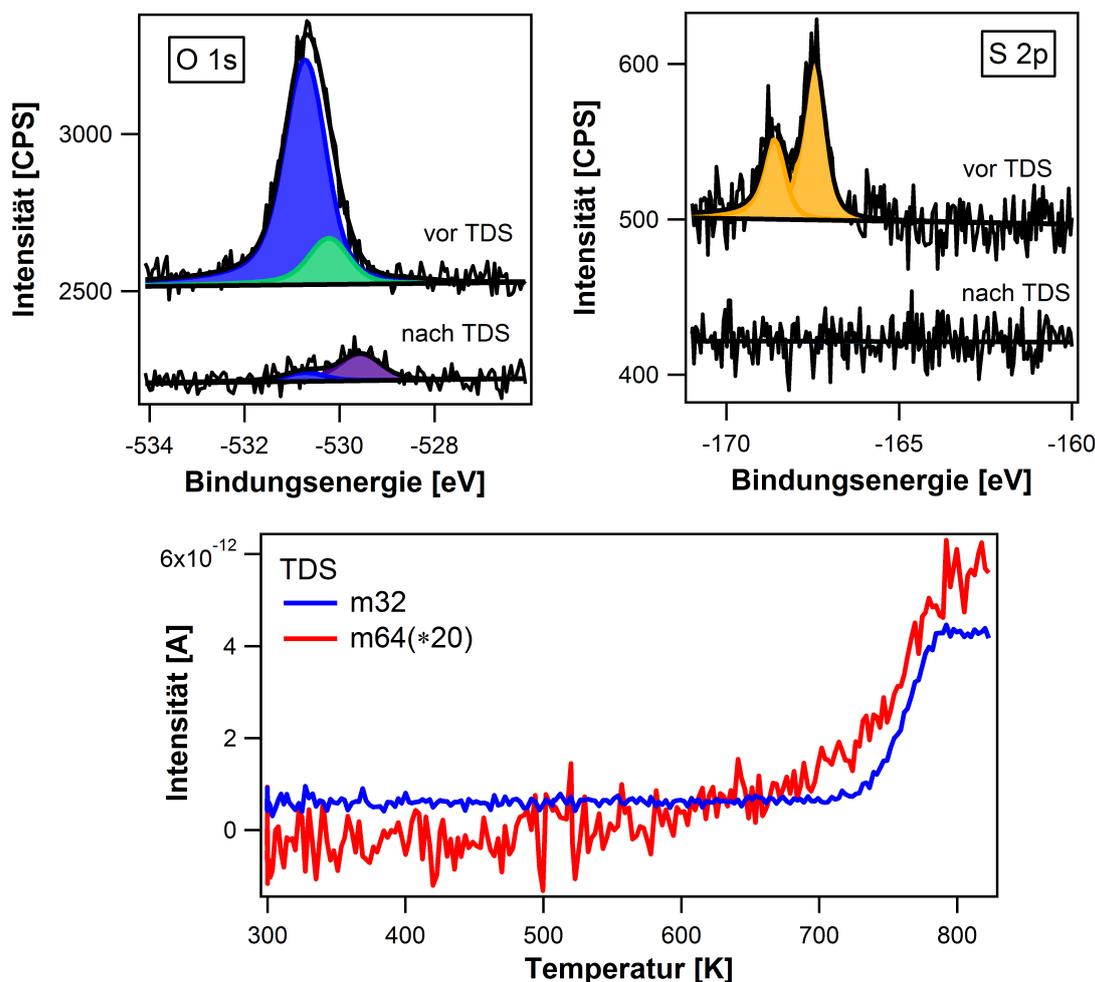
Optisch sehen die drei Datensätze von ihrem Verlauf her sehr ähnlich aus. Bei den LEED-Daten der reinen  $p(4 \times 4)O$ -Struktur (grün) fällt auf, dass sie kleinere Bereiche als die beiden anderen Datensätze abdecken und auch einige Reflexe hier gar nicht ausgewertet wurden. Dies liegt im apparativen Aufbau begründet. In der LEED-Apparatur sind einige Reflexe vom Manipulator verdeckt (wie beispielsweise der  $(0,0)$ -Reflex), andere liegen zu weit außen (wie alle Reflexe jenseits der Grundgitterreflexe). In der LEEM-Apparatur, wo die Elektronen nach der Beugung noch einmal nachbeschleunigt werden, existiert das Problem der Verdeckung nicht. Zusätzlich ist der Aufnahmebereich des reziproken Raums größer und auch Reflexe jenseits der Grundgitterreflexe können ausgewertet werden. Allerdings ist bei diesen Reflexen teilweise auch der Untergrund relativ hoch und damit ein stärkeres Rauschen in den Kurven unvermeidlich. Dies sieht man beispielsweise beim  $(0.5, 0.75)$ -Reflex der schwarzen Kurve (sulfathaltige  $p(4 \times 4)O$ -Struktur) bei niedrigen Energien relativ deutlich. Bei den meisten Reflexen sind aber die Extrempunkte, deren Positionen ja den größten Anteil bei der Berechnung des Pendry- $R$ -Faktors ausmachen, nahezu immer an den gleichen Stellen. Beim paarweisen Vergleich der  $I(V)$ -Kurven der einzelnen Reflexe wurden sehr kleine bis mittlere  $R_P$ -Werte bis 0.3 gefunden. Diese sind in Tabelle 4.6 gelistet. Der gesamte  $R_P$ -Wert für alle Strahlen gemittelt liegt für den Vergleich der LEEM-Daten der sulfathaltigen und der reinen  $p(4 \times 4)O$ -Phase bei 0.35, für den Vergleich der LEEM-Daten der Sulfat-haltigen mit den LEED-Daten der reinen  $p(4 \times 4)O$ -Phase bei 0.17. Insgesamt sind die  $R_P$ -Werte beim letzteren Vergleich niedriger. Das liegt zum einen daran, dass dort nur kleinere Ausschnitte gemessen werden konnten, die typischerweise auch höhere Intensitäten besitzen und deshalb weniger von Rauschen gestört sind. Zum anderen konnten ja auch gerade die besonders wenig intensiven Reflexe jenseits der Grundgitterreflexe dort nicht gemessen werden. Der schlechtere  $R_P$ -Wert für den LEEM/LEEM-Vergleich liegt also hauptsächlich in der Größe des Datensatzes begründet. Um das Ungleichgewicht zwischen den intensiven und weniger intensiven Strahlen auszugleichen, wurde zusätzlich der  $R_P$ -Wert intensitätsgewichtet berechnet. Für den LEEM/LEEM-Datensatz erhält man dann einen  $R_P$ -Wert von 0.19, wenn der sehr intensive  $(0,0)$ -Reflex mit einbezogen wird, und 0.28 ohne Einbezug des  $(0,0)$ -Reflexes. Hier kann dann durchaus von einer guten bis sehr guten Übereinstimmung gesprochen werden. Insgesamt sind die Datensätze als ausreichender Beleg für die Aussage, dass die  $p(4 \times 4)O$ -Struktur bei der Anwesenheit von Sulfat sehr wahrscheinlich unverändert vorliegt, zu beurteilen.

**Tabelle 4.6:** Vergleich der  $R_P$ -Werte des LEED- $I(V)$ -Datensatzes der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur mit koadsorbiertem Sulfat (LEEM) mit dem der reinen  $p(4 \times 4)$ O-Struktur (LEEM und LEED).

Strahl	LEEM/LEEM	LEEM/LEED
(0,0)	0.128	
(1,0)	0.187	0.124
(0,1)	0.251	0.086
(0.25,0)	0.344	0.106
(0,0.25)	0.297	
(0.5,0)	0.212	0.191
(0,0.5)	0.306	0.250
(0.75,0)	0.205	0.160
(0,0.75)	0.356	0.23
(1.25,0)	0.391	
(0,1.25)	0.356	
(0.25,0.25)	0.426	0.363
(0.5,0.25)	0.613	0.093
(0.25,0.5)	0.597	0.220
(0.5,0.5)	0.371	0.137
(0.75,0.25)	0.269	0.138
(0.25,0.75)	0.309	
(1,0.25)	0.416	
(0.25,1)	0.240	
(0.75,0.5)	0.466	
(0.5,0.75)	0.518	

### 4.1.8 TDS-Experiment der Sulfatphase

Von der eben beschriebenen  $(5 \times \sqrt{3})$ rect-Struktur wurde ein TDS-Experiment durchgeführt, um das Desorptionsverhalten mit früheren Experimenten vergleichen zu können. Die



**Abbildung 4.21:** TDS-Experiment der im Reaktionsgas präparierten 530 eV-Spezies. Die Bedeckung betrug 29.2 normierte Einheiten. Gezeigt sind die O 1s- und S 2p-XP-Spektren jeweils vor und nach dem Experiment sowie die Massesignale 32 ( $\text{O}_2$ ) und 64 ( $\text{SO}_2$ ) während des Desorptionsexperiments. Das  $m/z=64$  Signal wurde mit 20 multipliziert und entlang der Ordinate verschoben, sodass beide Signale gut erkennbar sind. Die Heizrate betrug  $\beta=1.3 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ .

Probe wurde nach dem Transfer in die Präparationskammer kurz auf 500 K geheizt, um etwaiges Carbonat zu entfernen. Abb. 4.21 zeigt das anschließend aufgenommene TDS sowie vorher und nachher gemessene XP-Spektren. Die Desorption von Sauerstoff und  $\text{SO}_2$  ( $m/z=64$ ) beginnt etwa ab 730 K. Es ist kein Maximum zu erkennen, vielmehr eine Art Plateau, bevor wieder abgekühlt wurde. Der beobachtete Temperaturbereich der Sulfatdesorption stimmt sehr genau mit dem von Sebastian Böcklein festgestellten

**Tabelle 4.7:** Vergleich der Integrale der Desorption der 530 eV-Spezies und der p(4×4)O-Struktur.

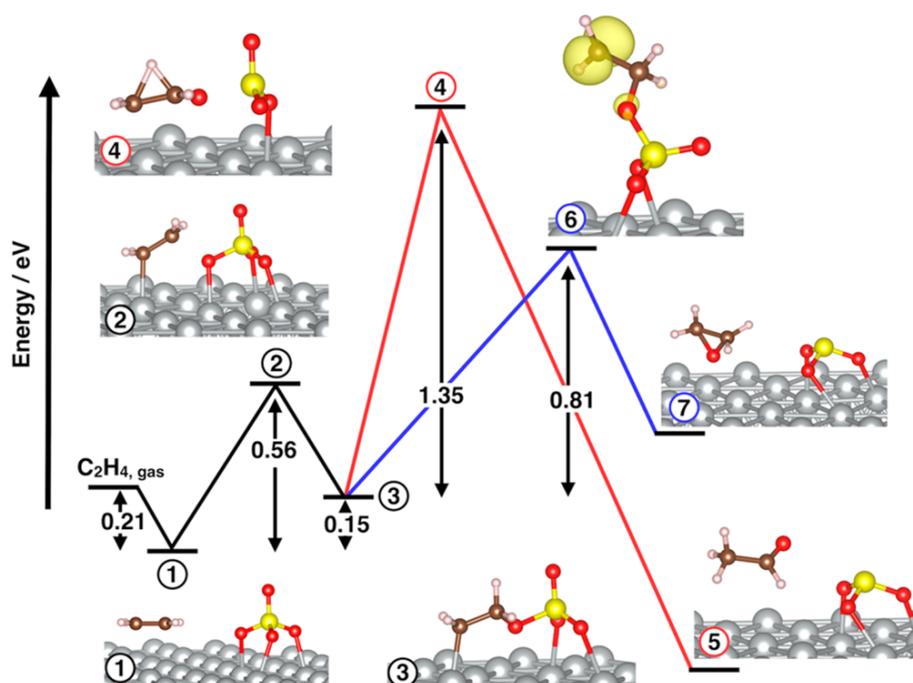
Intensität O530 [N.E.]	Intensität O528 [N.E.]	Integral [As]
29.2		$2.25 \cdot 10^{-10}$
	6.7	$1.73 \cdot 10^{-10}$

überein<sup>[34]</sup>. Auch Alemazofar und Madix berichteten ein Desorptionsmaximum von 826 K bei der sulfatbedeckten Oberfläche<sup>[76]</sup>. Nach dem Experiment war kein Schwefel mehr im XPS detektierbar, im Sauerstoffsignal fand sich ein kleiner Peak bei 529.5 eV, wobei es sich um an die Oberfläche segregiertes Molybdat handelt, auch im zugehörigen Mo 3d-Spektrum fanden sich zugehörige Signale. Dieses Problem bestand oftmals, wenn mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen gearbeitet wurde. Eventuell finden sich im Kristall kleine Mengen an Molybdän, die durch eine solche Behandlung an die Oberfläche transportiert werden. Auffällig ist auch, dass das Signal auf  $m/z=64$  etwa um den Faktor 20 kleiner ausfällt als das entsprechende Signal auf  $m/z=32$ . Bei einer thermischen Zersetzung einer  $\text{SO}_4$ -Einheit in  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  würde man, unter Nichtbeachtung der Sensitivitätsfaktoren des QMS, ein Verhältnis von 1:1 erwarten. Und die Sensitivitätsfaktoren sind, wie die Kalibriermessungen mit verschiedenen Verbindungen an der Reaktorapparatur gezeigt haben, grundsätzlich nicht signifikant verschieden. Deshalb soll zunächst die desorbierende Sauerstoffmenge abgeschätzt werden. Zum Vergleich dient die Desorption des Sauerstoffs der p(4×4)O-Struktur. Geht man davon aus, dass nur die Hälfte des Sulfatsauerstoffs als  $\text{O}_2$  desorbiert, die andere Hälfte als  $\text{SO}_2$ , so beträgt das Verhältnis von XPS-Intensität und TDS-Intensität  $6.5 \cdot 10^{-10}$ . Bei der p(4×4)O-Struktur beträgt es  $3.9 \cdot 10^{-10}$ . Trotz der Abweichung um 40 % liegt dieses Ergebnis im Rahmen der Messgenauigkeit, sodass gesagt werden kann, dass höchstwahrscheinlich das gemessene Sauerstoffsignal wirklich vom Sulfat stammt (und nicht z.B. aus dem Volumen). Weiterhin auffällig bleibt die große Diskrepanz zwischen dem  $\frac{m}{z}=64$  und dem  $\frac{m}{z}=32$ -Signal, die, wie gerade gezeigt, nicht daran liegt, dass das Sauerstoffsignal unverhältnismäßig groß ist. Es wäre denkbar, dass eine vollständige Zersetzung in S und  $\text{O}_2$  erfolgt und sich der gebildete atomare Schwefel im Volumen löst.

Zusammengefasst ließ sich im TDS-Experiment also die Zersetzung von  $\text{SO}_4$  beobachten, die erst bei der relativ hohen Temperatur ab 730 K erfolgte. Dies spricht für eine hohe Stabilität der beobachteten Struktur.

### 4.1.9 Vorschlag eines Reaktionsmechanismus mit der Beteiligung von Sulfat

Mit dem Befund, dass es sich bei der Sauerstoffspezies bei 530.7 eV und 530.2 eV um den Sauerstoff im  $\text{SO}_4$  handelt, ergibt sich ein neuer Reaktionsmechanismus für die Bildung von Ethylenepoxid. Der Reaktionsmechanismus wurde von Travis Jones mit Hilfe von DFT-Rechnungen postuliert, die letztlich auf der erfolgreichen Strukturlösung der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur basieren. Demnach reagiert zunächst die rekonstruierte  $\text{SO}_4$ -Phase (530.7 eV) unter dem Einfluss von Sauerstoff teilweise zur nicht-rekonstruierten Phase (530.2 eV). Dass es sich bei dem 530.2 eV-Sauerstoff tatsächlich um  $\text{SO}_4$  auf der nicht-rekonstruierten Oberfläche handelt, ist konsistent mit den oben beschriebenen Messungen bzw. der Neuinterpretation früherer Messungen. Die folgende Reaktion des  $\text{SO}_4$  mit einem Ethylenmolekül verläuft lt. DFT nach dem in Abbildung 4.22 gezeigten MEP (minimum energy path). Wie in den Untersuchungen zum Oxametallacyclus als Zwischenstufe postu-



**Abbildung 4.22:** DFT-berechneter MEP (*minimum energy path*) der Reaktion von Ethylen mit Sulfat auf der unrekonstruierten Ag(111)-Oberfläche. Übergangszustand (6) führt zu Ethylenoxid, Übergangszustand (4) zu Acetaldehyd; aus Jones *et al.*<sup>[55]</sup>, verwendet mit Erlaubnis von ACS Publications.

liert, verläuft die Bildung von Acetaldehyd und Ethylenoxid in diesem Modell über das gleiche Intermediat (3), das sich nach Adsorption des Ethylenmoleküls neben dem Sulfatmolekül (1) und Überwindung einer Aktivierungsenergie von 0.56 eV bildet. Davon ausgehend kann über einen zwitterionischen Übergangszustand (4) AcH entstehen (5), das in schnellen

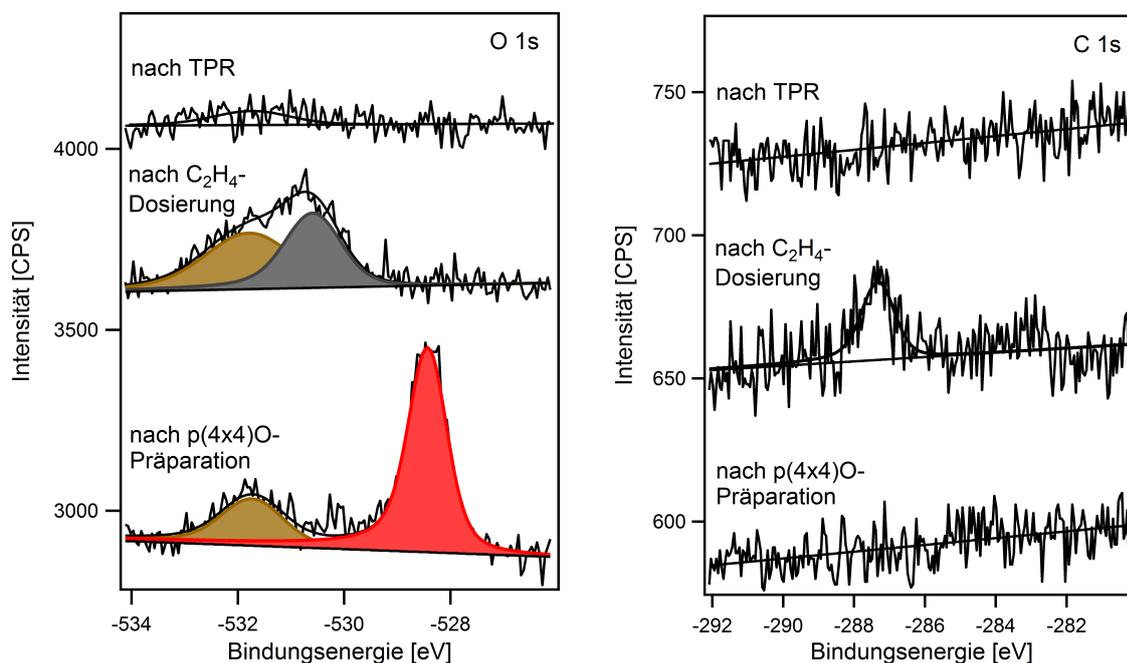
Folgeschritten zu  $\text{CO}_2$  reagiert. Die Aktivierungsenergie für diesen Schritt beträgt 1.35 eV. Die Aktivierungsenergie für die EtO-Bildung beträgt dagegen lediglich 0.81 eV. Sie verläuft über ein Biradikal (6), wobei sich die höchste Spindichte am terminalen C-Atom und am Sauerstoffatom lokalisieren lässt. In dieser Formation ist eine Drehung um die C-C-Bindung möglich. Dies würde mit Beobachtungen von Cant und Hall übereinstimmen, die *cis*- und *trans*-markiertes deuteriertes Ethylen (1,2 *d*-Et) einsetzten. Sie beobachteten in beiden Fällen eine Equilibrierung von über 90 % im gebildeten Ethylenoxid.<sup>[94]</sup> Dies wäre mit einem starren Übergangszustand ohne Möglichkeit der Drehung um die C-C-Bindung nicht erklärbar. Durch einen Ringschluss bildet sich Ethylenoxid (7). Das verbleibende  $\text{SO}_3$  reagiert mit (wahrscheinlich molekularem) Sauerstoff zu  $\text{SO}_4$ , wodurch der Zyklus geschlossen wird. Das übrig gebliebene O-Atom aus dem  $\text{O}_2$ -Molekül reagiert vermutlich mit Ethylen zu AcH und weiter zu  $\text{CO}_2$ . Dieser berechnete Reaktionspfad liefert eine gute Erklärung für die Reaktivität der Sulfatspezies mit Ethylen auf unrekonstruiertem Silber.

## 4.2 Verhalten der Sulfatphase in Reaktionsexperimenten

Wie bereits eingangs beschrieben, wurden von S. Böcklein TPR-Experimente durchgeführt, die das Verhalten der verschiedenen Spezies gegenüber Ethylen untersuchten. Er konnte damit die Experimente von Bukhtiyarov *et al.* auf einem Einkristall reproduzieren (in der Referenz wurden polykristalline Folien verwendet), die zeigten, dass die 528 eV-Spezies zur Totaloxidation führt, die 528 eV- und die 530 eV-Spezies zusammen aber auch zur Partialoxidation<sup>[19]</sup>. Die mit NO<sub>2</sub> präparierte 530 eV-Spezies auf Ag(111) ist also identisch mit dem von Bukhtiyarov *et al.* beschriebenen "kovalenten Sauerstoff". Bei der p(4×4)O-Struktur handelt es sich dagegen um den sogenannten "ionischen Sauerstoff", der zur Totaloxidation führt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Experimente mit Ethylen so modifiziert, dass sie unter UHV-Bedingungen durchgeführt werden konnten (bisher wurde die Beladung bei 0.1 mbar Ethylen in der Schleuse der STM-Kammer durchgeführt). Dies bringt den Vorteil mit sich, dass die Beladung direkt in der Präparationskammer stattfinden kann und ein Transfer somit vermieden wird. Auch verhindert der niedrigere Druck eine Verschmutzung der Oberfläche und des Probenträgers durch eventuelle Verunreinigungen im Gas oder von der Kammerwand, die bei hohen Drücken auf die Probe transportiert werden könnten.

### 4.2.1 TPR-Experiment der p(4×4)O-Struktur mit Ethylen

Diese TPR-Experimente wurden durchgeführt, um die bisherigen Ergebnisse zur Reaktivität der p(4×4)O-Struktur gegenüber Ethylen zu bestätigen. In Zusammenarbeit mit T. Jones sollte ein Modell gefunden werden, welches das Verhalten erklären kann. Die Ergebnisse von R. Reichelt<sup>[70]</sup> und S. Böcklein<sup>[34]</sup> haben bereits gezeigt, dass die p(4×4)O-Struktur zur Totaloxidation, aber nicht zur Partialoxidation führt. Im Gegensatz dazu gibt es frühere DFT-Studien, die vorschlagen, dass ein Sauerstoffatom aus der p(4×4)O-Struktur auch über einen Oxametallacyclus zu Ethylenoxid reagieren könnte, wenn auch mit einer niedrigen Selektivität von 4 %<sup>[95]</sup>. Ein Problem bei dieser DFT-Untersuchung ist, dass sie als Modell für die p(4×4)O-Struktur noch die von Carlisle *et al.* vorgeschlagene Ag<sub>2</sub>O-Lagenstruktur verwendet<sup>[96]</sup>, die sich ja später als nicht zutreffend herausgestellt hat<sup>[22,23]</sup>. So fehlte bis zu dieser Zusammenarbeit eine theoretische Untersuchung, die die experimentellen Beobachtungen bei der Reaktion der p(4×4)O-Struktur mit Ethylen überzeugend beschreiben konnte. Das neue theoretische Modell behandelt nun die Reaktivität der tatsächlichen p(4×4)O-Struktur mit Ethylen. Die Reaktion erfolgt in dieser Berechnung ebenfalls über eine Oxametallacyclus-Zwischenstufe. Ausgehend von dieser gibt es dann einen Reaktionspfad mit sehr niedriger Aktivierungsenergie, der ausschließlich zu



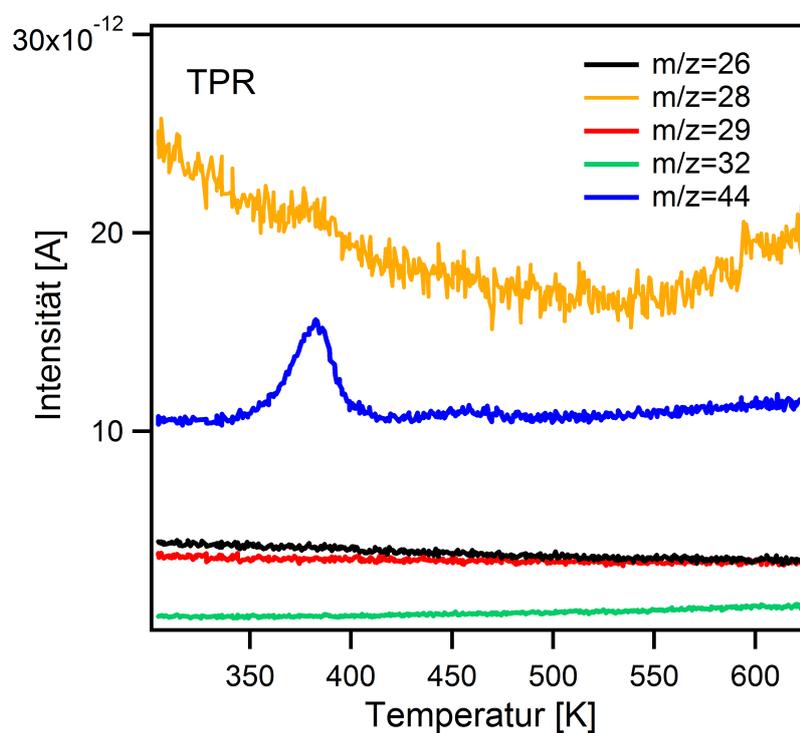
**Abbildung 4.23:** O 1s- und C 1s-XP-Spektren nach Präparation der p(4×4)O-Struktur, nach Dosierung von Ethylen und nach dem TPR-Experiment. Aus Jones *et al.*<sup>[97]</sup>, mit Erlaubnis von ACS Publications.

Acetaldehyd (AcH) führt, der Vorstufe der Totaloxidation. Ein alternativer Reaktionspfad, der EtO und AcH ermöglicht, hat eine mehr als doppelt so hohe Aktivierungsenergie, was zu einer EtO-Selektivität von nur 0.01 % bei Reaktionstemperatur führt<sup>[97]</sup>. Diesen neuen DFT-Rechnungen zufolge sollte also in einem TPR-Experiment die p(4×4)O-Struktur mit Ethylen ausschließlich zu CO<sub>2</sub> reagieren.

Für die Experimente wurde ein durch Sputtern und Heizen auf 773 K gereinigter Ag(111)-Kristall verwendet, auf dem nach der von R. Reichelt entwickelten Vorschrift die p(4×4)O-Struktur präpariert wurde<sup>[70]</sup>. Dazu wurde für 10 min NO<sub>2</sub> bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar bei einer Temperatur von 500 K dosiert. Die Dosis beträgt hierbei unter Beachtung des Verstärkungsfaktors des Dosers etwa 450 L. Die Temperatur wurde gehalten, bis der Druck wieder unter  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar gefallen war, anschließend wurde der Kristall auf Raumtemperatur abgekühlt und Ethylen dosiert. Es zeigte sich, dass die optimale Dosis 54000 L betrug, die bei  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar für 30 min dosiert wurden. Danach hatte die ganze p(4×4)O-Struktur reagiert. Das Experiment wurde zweimal durchgeführt, um einmal direkt nach dem Experiment ein XP-Spektrum aufzunehmen und ein zweites Mal ein TDS durchzuführen. Die zugehörigen XP-Spektren sind in Abbildung 4.23 gezeigt. Nach Präparation der p(4×4)O-Struktur sieht man den zugehörigen Peak bei 528.3 eV. Außerdem

ist während des Abkühlens wenig NO oder NO<sub>2</sub> auf der Oberfläche adsorbiert, was an dem zweiten Peak bei 531.65 eV sichtbar ist. Bare *et al.* berichten eine Bindungsenergie von 531.8 eV für NO<sub>2</sub> auf Ag(111), was gut vergleichbar mit der hier gemessenen Energie ist<sup>[69]</sup>. Eine Readsorption von NO<sub>2</sub> oder NO lässt sich bei der Verwendung von NO<sub>2</sub> nicht vollständig vermeiden. Besonders nach längerem und intensivem Einsatz bedecken die nitrosen Moleküle auch die Kammerwände und sind sehr schlecht durch Pumpen zu entfernen. Erschwert wird dadurch die Interpretation der O 1s-Spektren, eine Beteiligung an der Reaktion ist aber nicht zu erwarten und wurde auch nicht beobachtet. Weiterhin ist kein Kohlenstoff detektierbar. Nach der Dosierung von Ethylen ist der p(4×4)O-Peak verschwunden, stattdessen ist ein Peak bei 530.5 eV erschienen. Der Peak bei 531.65 eV ist gewachsen, was sich dadurch erklären lässt, dass durch die Gasdosierung NO und NO<sub>2</sub> von den Wänden abgelöst und zur Probe transportiert wird. Im C 1s-Spektrum ist ein Peak bei 287.3 eV zu erkennen, der zusammen mit dem Peak bei 530.5 eV im O 1s-Spektrum das Vorhandensein von oxidierten Kohlenstoffspezies anzeigt. Weiterhin ist ein kleines Signal bei etwa 283 eV sichtbar, das auf einen gewissen Anteil an nicht oxidierten Kohlenwasserstoffen schließen lässt. Es ist eine interessante Beobachtung, dass der erste Reaktionsschritt der p(4×4)O-Struktur offenbar schon bei Raumtemperatur stattfindet. Diese Beobachtung wird von den DFT-Rechnungen gestützt, da die Aktivierungsenergie für die Reaktion von Sauerstoff aus der p(4×4)O-Phase mit Ethylen zu Acetaldehyd lediglich 28 kJ/mol beträgt. Als Folgeschritt wird eine Reaktion zu Acetat oder Formiat und weiter zu CO<sub>2</sub> vorhergesagt. Die gemessene C 1s-Bindungsenergie ist zu niedrig für Carbonat oder adsorbiertes CO<sub>2</sub>, deren C 1s-Bindungsenergien bei ca. 288 eV liegen<sup>[70]</sup>. Von berechneten Bindungsenergien ausgehend liegt hier am ehesten ein Formiat vor (berechnete Bindungsenergie 287.5 eV). Dieses würde dann bei 350 K in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zerfallen<sup>[98]</sup>.

Im TPR wird tatsächlich ein  $m/z=44$  Desorptionspeak bei 375 K gefunden, was in einem vergleichbaren Temperaturbereich liegt. Dieses ist in Abbildung 4.24 gezeigt. Neben dem intensiven Peak auf  $m/z=44$ , der die Desorption von CO<sub>2</sub> anzeigt, ist lediglich ein kleinerer Peak auf  $m/z=28$  bei der gleichen Temperatur sichtbar. Dieser entspricht mit seiner Intensität dem Fragmentierungsmuster von CO<sub>2</sub> im Massenspektrometer. Laut NIST sollte das Verhältnis 44/28 etwa 10:1 sein<sup>[99]</sup>. Es sind keine weiteren Peaks detektiert worden. Die Desorption von O<sub>2</sub> von einer nicht reagierten p(4×4)O-Struktur würde auf  $m/z=32$  bei 580 K erfolgen, die Desorption von nicht reagiertem Ethylen auf  $m/z=26$  bei etwa 450 K. Beide Massen zeigen jedoch keine Peaks, was auf eine vollständige Reaktion hinweist. Ethylenoxid würde man auf  $m/z=29$  bei etwa 360 K erwarten<sup>[34]</sup>. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist kein EtO entstanden, was die theoretische Aussage, dass die p(4×4)O-Struktur nur zur Totaloxidation führt, untermauert. Die Durchführung der



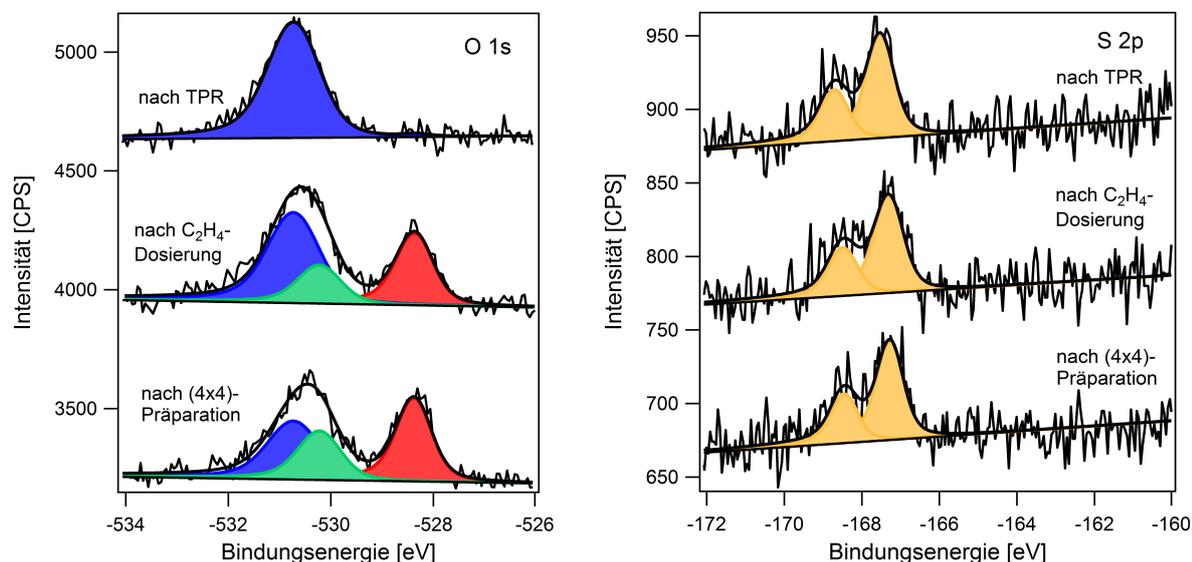
**Abbildung 4.24:** TPR-Experiment nach Beladung der  $p(4 \times 4)O$ -Struktur mit 54000 L Ethylen bei Raumtemperatur. Die Heizrate betrug  $0.8 \text{ K/s}$ . Vom  $m/z=28$  Signal wurde ein  $y$ -Offset subtrahiert, womit auch das hohe Signal/Rausch-Verhältnis zu begründen ist. Aus Jones *et al.*<sup>[97]</sup>, mit Erlaubnis von ACS Publications.

Experimente im UHV-Regime brachte den Vorteil, dass diese wesentlich definierter und sauberer durchgeführt werden konnten. Ähnliche Dosierexperimente wurden bereits von Sebastian Böcklein durchgeführt, der die Probe nach einer Vorschrift von Bukhtiyarov *et al.* 0.1 mbar Ethylen für 10 Minuten aussetzte<sup>[64]</sup>. Dabei fand sich neben einer deutlichen Desorption von Ethylen auch ein zweiter CO<sub>2</sub>-Desorptionspeak bei etwa 475 K und eine O<sub>2</sub>-Desorption bei 560 K. Da es unwahrscheinlich ist, dass unter diesen Bedingungen nicht die komplette p(4×4)O-Struktur abreagiert, ist anzunehmen, dass sich Carbonat gebildet hat, welches sich während des TPR zersetzt in CO<sub>2</sub> und O<sub>ad</sub>, der dann bei 560 K rekombinativ desorbiert. Carbonat gelangt möglicherweise durch Wandeffekte auf die Probe. Bei diesem hohen Ethylen druck ist es wahrscheinlich, dass Teilchen an der Wand durch Ethylen ersetzt werden und ihrerseits die Probenoberfläche bedecken. Diese Schwierigkeiten sind also beim Arbeiten im UHV-Regime umgangen worden.

#### 4.2.2 TPR-Experiment der nachpräparierten Sulfat-Struktur (reaktive Phase) mit Ethylen

Diese Experimente wurden analog zum oben beschriebenen Test der Reaktivität der p(4×4)O-Struktur durchgeführt. Die Sulfatphase wurde zunächst durch mehrere Zyklen NO<sub>2</sub>-Dosierung und anschließendem Heizen präpariert. Vor dem jeweiligen TPR-Experiment wurde dann noch eine NO<sub>2</sub>-Dosierung ohne abschließenden Heizschritt angefügt. Wie oben beschrieben, bildet sich dabei auf einem Teil der Fläche die p(4×4)O-Struktur, und die vorhandene rekonstruierte SO<sub>4</sub>-Phase wird teilweise in die nicht-rekonstruierte SO<sub>4</sub>-Phase umgewandelt, die aktive Phase. Da die Sulfatphase durch die Reaktivitätsexperimente nicht signifikant verbraucht wurde, konnten mehrere Experimente hintereinander durchgeführt werden. Die Bedeckung mit Sulfatphase betrug etwa 10 normierte Einheiten, also etwa eine halbe Monolage. Da die Präparation der p(4×4)O-Phase bei vorhandenem Sulfat erschwert ist, wurde hier für 30 Minuten  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar NO<sub>2</sub> bei 500 K dosiert, was einer Dosis von 27000 L entspricht (wieder mit Berücksichtigung des Verstärkungsfaktors des Dosers). Anschließend wurde die Temperatur für etwa 15 weitere Minuten konstant gehalten. Der Druck lag dann im mittleren  $10^{-9}$  mbar-Bereich. Dadurch konnten etwa 6 normierte Einheiten der p(4×4)-Struktur erhalten werden. Dann wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und wiederum 54000 L Ethylen dosiert. In zwei separaten Experimenten wurden einmal direkt danach XP-Spektren aufgenommen, das zweite Mal ein TPR durchgeführt. Die O 1s- und S 2p-XP-Spektren sind in Abbildung 4.25 gezeigt. Es wurden auch C 1s-Spektren aufgezeichnet, aber es war in allen drei Fällen bei 100 Scans nur Rauschen sichtbar.

Nach der  $p(4 \times 4)$ O-Präparation waren wie erwartet die 530.2 eV- und die 530.7 eV-Spezies vorhanden. Das O530/S-Verhältnis betrug 3.8 und lag damit im Rahmen der Messgenauig-

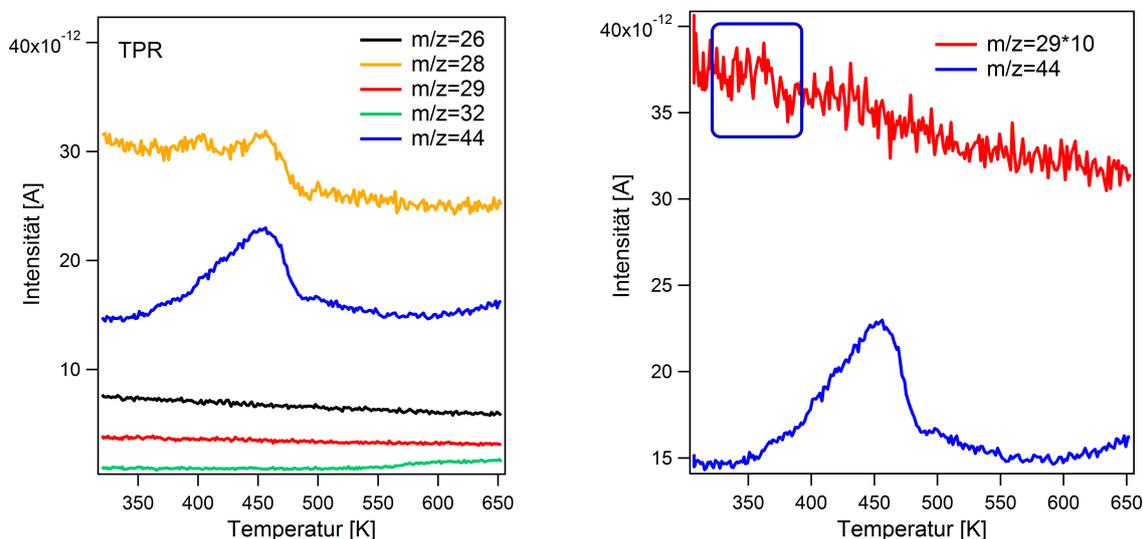


**Abbildung 4.25:** O 1s- und S 2p-XP-Spektren zum TPR-Experiment einer mit  $p(4 \times 4)$ O-Struktur und Sulfat bedeckten Fläche. Die Spektren sind jeweils nach der Präparation der  $p(4 \times 4)$ O-Phase, nach Dosierung von 54000 L Ethylen und nach dem TPR-Experiment aufgenommen worden.

keit bei einem erwarteten Verhältnis von 4 für Sulfat. Das S  $2p_{3/2}$ -Signal lag bei 167.3 eV. Nach der Ethylen-Dosierung fielen zwei Sachverhalte auf. Zum einen war der 528.4 eV-Peak noch vorhanden. Bei dem im vorherigen Unterkapitel besprochenen TPR-Experiment der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur alleine war diese nach der gleichen Ethylen-Dosierung nicht mehr nachweisbar. Im hier vorliegenden Experiment hat die Bedeckung dagegen um lediglich 0.7 normierte Einheiten abgenommen. Die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur wird aber durch das Vorhandensein des Sulfats auf der Oberfläche nicht verändert, wie die obige LEED- $I(V)$ -Analyse gezeigt hat. Das also kann die veränderte Reaktivität nicht erklären. Eine andere mögliche Erklärung wäre, dass sich die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur während einer Abreaktion in Fronten zurückzieht. Es wird also ein bestimmter Platz benötigt, wo die Struktur angegriffen werden kann. Im Fall der Bedeckung mit Sulfat wäre dieser Platz aber bereits besetzt - eben von den Sulfateinheiten. So könnte man möglicherweise die stark verringerte Reaktivität der  $p(4 \times 4)$ O-Struktur bei Anwesenheit von Sulfat erklären - das Sulfat besetzt Plätze, von denen aus die  $p(4 \times 4)$ O-Struktur reaktiv angegriffen werden könnte.

Eine zweite Auffälligkeit war die Verschiebung des Verhältnisses von 530.2 eV- zu 530.7 eV-Spezies. Direkt nach der  $p(4 \times 4)$ O-Präparation war das Verhältnis  $O_{530.7}/O_{530.2}=1.4$ , nach der  $C_2H_4$ -Dosierung 2.7. Man könnte vermuten, dass ein gewisser Teil der 530.2 eV-Spezies mit Ethylen reagiert hat. Insgesamt war die Menge an O530 eV-Spezies mit

8.7 normierten Einheiten vor der Dosierung und 10.5 normierten Einheiten nach der Dosierung aber nach der Dosierung sogar größer. Quantitative XPS-Messungen sind Erfahrungswerten zufolge im Bereich von  $\pm 0.5$  normierten Einheiten reproduzierbar. Es würde nach der Dosierung dann entweder eine Zwischenstufe zum Ethylenoxid vorliegen oder Ethylenoxid selbst, von denen die XPS-Bindungsenergien aber nicht bekannt sind. Das C 1s-Spektrum gab keinen Hinweis auf eine solche Spezies, es könnte aber auch die Konzentration zu gering sein, um dort detektiert zu werden. Eine andere Erklärung für die Verschiebung des Verhältnisses der 530.2 und 530.7 eV-Spezies wäre die leichte Abnahme der  $p(4 \times 4)O$ -Struktur. Dadurch wären wieder Ag-Adatome frei geworden, die aus der unrekonstruierten 530.2 eV-Spezies wieder eine rekonstruierte 530.7 eV-Spezies aufgebaut hätten. Die Zunahme des 530.7 eV-Signals wäre dann zum einen durch diese Umwandlung, zum anderen durch entstandenes Carbonat zu erklären, welches eine Bindungsenergie von 530.5 eV aufweist. Das C 1s-Spektrum gab aber wiederum keinen Hinweis auf vorhandenes Carbonat, vermutlich war, falls vorhanden, dessen Konzentration ebenfalls zu gering. Nach dem TPR-Experiment war nur noch die 530.7 eV-Spezies vorhanden. Das O530/S-Verhältnis betrug 4.05. Das S  $2p_{3/2}$ -Signal lag nun bei 167.5 eV, wie schon anfangs für die reine rekonstruierte Sulfatspezies beobachtet. Das TPR-Experiment ist in Abbildung 4.26 gezeigt. Es war wiederum kein desorbierendes  $C_2H_4$  auf  $m/z=26$  zu erkennen, im



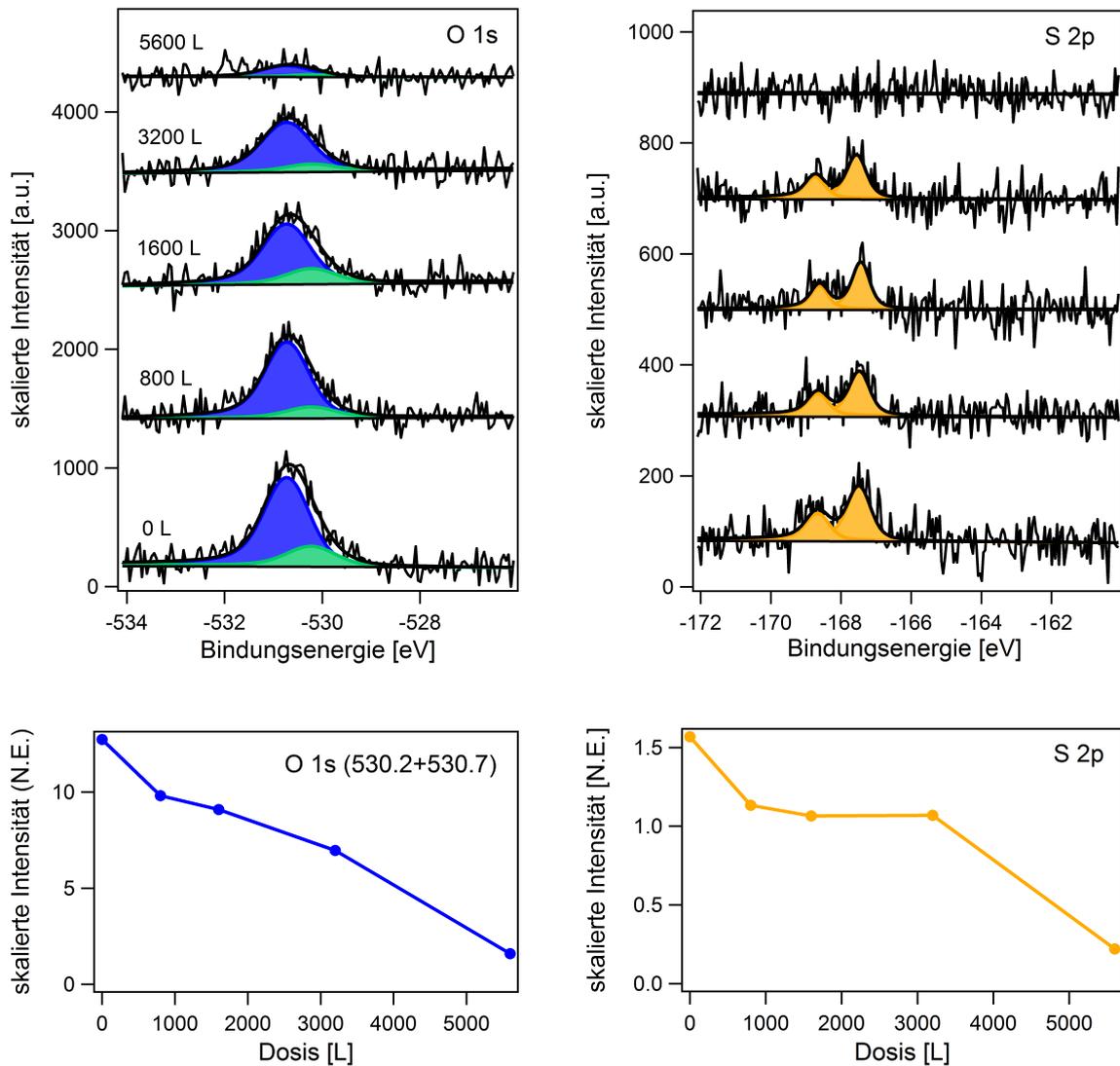
**Abbildung 4.26:** TPR-Experiment einer mit  $p(4 \times 4)O$ -Struktur und Sulfat bedeckten Fläche nach der Dosierung von 54000 L  $C_2H_4$ . Vom  $m/z=28$  Signal wurde ein  $y$ -Offset subtrahiert, womit auch das niedrige Signal/Rausch-Verhältnis zu begründen ist. Die Heizrate betrug 1.7 K/s.

Unterschied zu den Hochdruck-Dosierungen. Auf  $m/z=44$  fand sich ein relativ großes Desorptionssignal bei 450 K. Dies ist insofern verwunderlich, da es im XPS keinen Hinweis

auf das Vorhandensein von kohlenstoffhaltigen Verbindungen gab. Es könnte sein, dass bei der hier durchgeführten intensiveren  $\text{NO}_2$ -Behandlung auch der Probenhalter in einen reaktiven Zustand gegenüber Ethylen gebracht wurde. Beim Hochdruckexperiment von S. Böcklein wurde auf dem  $\text{CO}_2$ -Signal ein Doppelpeak mit Maxima bei 410 und 450 K gefunden<sup>[34]</sup>. Auch im hier durchgeführten Experiment wies der Peak eine Schulter hin zu niedrigeren Temperaturen auf. Die  $\text{CO}_2$ -Spektren sind also in diesem Fall durchaus vergleichbar. Das Signal auf  $m/z=28$  für CO wies bei den gleichen Temperaturen ebenfalls Desorptionsmaxima auf. Allerdings passte das Verhältnis 10:1 für reines  $\text{CO}_2$  nicht mehr, bei 410 K war das  $^{44}/_{28}$ -Verhältnis eher 1:1, bei 450 K ungefähr 2. Hier musste es sich also um einen Zersetzungsprozess handeln, bei dem sowohl  $\text{CO}_2$  als auch CO entstand. Im Einklang mit der Beobachtung, dass im XPS noch  $\text{p}(4\times 4)\text{O}$ -Struktur nach der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Dosierung vorhanden war, fand sich auf  $m/z=32$  ein Desorptionssignal ab etwa 570 K. Es war dabei allerdings kein echter Peak zu erkennen, vielmehr handelte es sich um einen Anstieg. Das Desorptionsverhalten von Sauerstoff auf Silber soll im Kapitel 4.3 noch genauer beleuchtet werden. In diesem Fall handelte es sich wohl um die Desorption von oberflächennahem Volumensauerstoff. Auf  $m/z=29$  war kein Desorptionsmaximum zu erkennen. In der vergrößerten Darstellung rechts im Bild ist der Bereich blau markiert, in welchem eine EtO-Desorption zu erwarten gewesen wäre. Das vorhandene kleine Signal bei 370 K reicht aber nicht aus, um zweifelsfrei nachweisen zu können, dass hier tatsächlich EtO entstanden ist. Wahrscheinlich ist in diesem Fall die UHV-Dosierung nicht genügend, und es wären höhere Gasdrücke notwendig gewesen, um soviel EtO zu produzieren, dass ein zweifelsfreier Nachweis erbracht werden kann.

### 4.2.3 Titrationsexperiment mit Ethylen

Das Titrationsexperiment mit Ethylen wurde durchgeführt, um das Experiment von S. Böcklein zu reproduzieren<sup>[34]</sup> und dabei auch die beteiligten Schwefelkomponenten zu analysieren. Der Ausgangspunkt war eine mit 12.7 normierten Einheiten an O530 eV-Spezies bedeckte Fläche, also eine etwa zur Hälfte mit Sulfatstruktur bedeckte Fläche. Die Sulfatstruktur wurde durch  $\text{NO}_2$ -Präparation gewonnen. Die Dosierung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  erfolgte im Backfill-Modus bei 500 K. Nach jeder Dosierung wurde die Probe abgekühlt und es wurden O 1s- und S 2p-Spektren aufgezeichnet. Die Spektren und die gegen die Dosis aufgetragenen Flächen sind in Abbildung 4.27 gezeigt. Das Verhalten des O 1s-Signals spiegelt die Beobachtungen von S. Böcklein wider. Auch er beobachtete eine lineare Abnahme des O530 eV-Signals mit steigender Dosis. Aus der Steigung konnte er eine Reaktionswahrscheinlichkeit von  $5.3 \cdot 10^{-4}$  bei einer Reaktionstemperatur von 450 K errechnen. Analog



**Abbildung 4.27:** Oben: O 1s- und S 2p-XP-Spektren zur Titration der O530 eV-Spezies mit Ethylen. Unten: Flächen der jeweiligen Signale auf das Ag 3d<sub>5/2</sub>-Signals normiert.

dazu kann auch beim vorliegenden Experiment die Reaktionswahrscheinlichkeit  $P_{\text{Rkt}}$  als Quotient der zeitlichen Änderung der Sauerstoffbedeckung  $\Theta_{\text{O}}$  und der Auftreffrate  $Z_W$  berechnet werden:

$$P_{\text{Rkt}} = \frac{d\Theta_{\text{O}}}{dt} \cdot \frac{1}{Z_w} \quad (4.3)$$

In Näherung lässt sich diese Gleichung mit endlichen Änderungen  $\Delta\Theta_{\text{O}}$  formulieren:

$$P_{\text{Rkt}} = \frac{\Delta\Theta_{\text{O}}}{\Delta t} \cdot \frac{1}{Z_w} \quad (4.4)$$

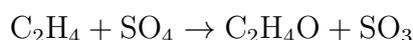
Außerdem muss gemäß der kinetischen Gastheorie die Auftreffrate in die Dosis  $D = p\Delta t$  umgerechnet werden:

$$P_{\text{Rkt}} = \frac{\Delta\Theta_{\text{O}}}{Z_w \Delta t} = \frac{\Delta\Theta_{\text{O}}}{p\Delta t} \cdot \sqrt{2\pi m_{\text{C}_2\text{H}_4} kT} = \frac{\Delta\Theta_{\text{O}}}{D} \cdot \sqrt{2\pi m_{\text{C}_2\text{H}_4} kT} \quad (4.5)$$

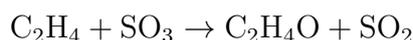
$\frac{\Delta\Theta_{\text{O}}}{D}$  lässt sich aus der Steigung der Auftragung der Intensität gegen die Dosis errechnen ( $-0.00185 \frac{\text{N.E.}}{\text{L}}$ ). Dazu benötigt man die von der p(4×4)O-Struktur bekannte Bedeckungsnormierung: Eine komplett mit p(4×4)O-Struktur bedeckte Fläche besitzt 8 normierte Einheiten im O 1s-Signal. Eine Monolage p(4×4)O-Struktur entspricht einem Sauerstoffbedeckungsgrad von 0.375. Die Änderung der Bedeckung muss in  $\text{m}^{-2}$  angegeben werden. Dazu benötigt man die Größe eines Adsorptionsplatzes auf Ag(111),  $7.23 \text{ \AA}^2$ . Weiterhin benötigt man die Masse eines  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Moleküls  $m_{\text{C}_2\text{H}_4}$ , die Boltzmannkonstante  $k$  und die Gastemperatur  $T$ , die 300 K beträgt. Es ergibt sich eine Reaktionswahrscheinlichkeit von  $3.1 \cdot 10^{-4}$ . S. Böcklein beobachtete eine Wahrscheinlichkeit von  $5.1 \cdot 10^{-4}$ . Die Wahrscheinlichkeiten sind also im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar. Auffällig ist, dass trotz der hier verwendeten höheren Reaktionstemperatur von 500 K (im Gegensatz zu 450 K) die Wahrscheinlichkeit sogar noch etwas kleiner ist. Offenbar ist diese nicht stark temperaturabhängig bzw. gibt es eventuell noch andere die Reaktionswahrscheinlichkeit beeinflussende Faktoren, die an dieser Stelle nicht weiter untersucht worden sind.

Weiterhin stellt sich die Frage, warum die 530.7 eV-Spezies überhaupt reaktiv sein sollte. Die O 1s-Spektren in Abb. 4.27 zeigen jeweils beide Spezies, die mit 530.7 eV und die mit 530.2 eV Bindungsenergie. Bei jeder Ethyldosierung nahmen also beide Spezies ab. In den bereits besprochenen TPR-Experimenten war im Gegensatz dazu ja gezeigt worden, dass die 530.7 eV-Spezies zunächst durch die zusätzliche Präparation der p(4×4)O-Struktur partiell in die 530.2 eV-Spezies umgewandelt werden musste, um eine Reaktivität zu generieren. Die Präparation der p(4×4)O-Struktur erzeugte gleichzeitig die unrekonstruierte Sulfatstruktur, die als aktive Phase angesehen wird. In dem hier besprochenen Titrationsexperiment liegt die Erklärung für die Aktivität in der Temperaturerhöhung. S. Böcklein hat gezeigt, dass

der Anteil an 530.2 eV-Spezies mit Temperaturerhöhung steigt und mit Temperaturerniedrigung auch wieder abnimmt<sup>[34]</sup>. So kann eine Reaktivität der 530 eV-Phase auch ohne Vorhandensein der p(4×4)O-Struktur erklärt werden. Interessant ist weiterhin die Betrachtung der S 2p-Spektren. Die Intensität des Schwefelsignals nimmt etwa parallel zur Intensität des O530 eV-Signals ab, siehe Abbildung 4.27 unten. Während der Titration sind keine weiteren Signale außer dem SO<sub>4</sub>-Signal bei 167.5 eV zu erkennen. Das ist etwas verwunderlich, da durch die Reaktion (zwischen Ethylenoxid und Acetaldehyd soll hier nicht unterschieden werden) eigentlich eine SO<sub>3</sub>-Spezies mit einer Bindungsenergie von 165.3 eV entstehen müsste<sup>[76]</sup>:



Bei einem weiteren Titrationsexperiment von Travis Jones *et al.*, bei dem die Analytik *in situ* am Synchrotron BESSY II durchgeführt wurde, konnte tatsächlich ein kleiner S 2p<sub>3/2</sub>-Peak bei 165.4 eV beobachtet werden. Der Ethylenruck in diesem Experiment betrug 0.3 mbar<sup>[55]</sup>. Dieser Peak war allerdings so klein, dass er wahrscheinlich nicht mit den hier zur Verfügung stehenden Methoden detektiert worden wäre, der Wirkungsquerschnitt für Schwefel ist mit 0.022 bei Al K<sub>α</sub>-Strahlung relativ niedrig. Dass hier kein Sulfit beobachtet wurde, liegt also an einer Kombination aus dem niedrigen Wirkungsquerschnitt und der Tatsache, dass keine *in situ*-Analytik möglich war. Aus den in der selben Arbeit von Jones *et al.* dargestellten Rechnungen geht hervor, dass die SO<sub>3</sub>-Spezies wiederum mit Ethylen reagieren kann:



Von den beobachteten S 2p-Spektren lässt sich schließen, dass die Weiterreaktion der SO<sub>3</sub>-Spezies mit Ethylen wohl schneller abläuft als die erste Reaktion der SO<sub>4</sub>-Spezies, ansonsten würde sich SO<sub>3</sub> an der Oberfläche ansammeln und wäre auch *ex situ* detektierbar. Denkbar wäre auch eine Disproportionierungsreaktion gemäß:



Das in der zweiten und/oder dritten Reaktion gebildete SO<sub>2</sub> desorbiert bei der Versuchstemperatur<sup>[100]</sup>. Somit ist zu erklären, dass auch keine weiter reduzierten SO<sub>x</sub>-Spezies beobachtet wurden.

Insgesamt konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass die bereits früher beobachtete Reaktivität von Oberflächenspezies auf Silber reproduziert werden konnte. Insbesondere die Reaktivität von Sulfat als aktive Phase konnte hierbei genauer beleuchtet werden.

## 4.3 Beladungsexperimente mit Sauerstoff

In einem Teil der Literatur zur Ethylen-Epoxidation und auch zur Ag-katalysierten Formaldehydsynthese wird neben adsorbierten Sauerstoffspezies auf der Oberfläche auch immer wieder die Beteiligung von gelöstem Sauerstoff im Volumen des Silbers diskutiert. Bei der Ethylen-Epoxidation wurde vorgeschlagen, dass der gelöste Sauerstoff an die Oberfläche segregiert und dort die aktive Phase ausbildet<sup>[101]</sup>. Bei der Methanol-Oxidation wurde ebenfalls eine Umwandlung von gelöstem Sauerstoff in die katalytisch aktive Phase für diese Reaktion diskutiert<sup>[102]</sup>. Die Lösung von Sauerstoffatomen in Silber aus einer O<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre ist endotherm und sollte daher durch Temperaturerhöhung zunehmen. Die gelöste Menge und das nach der Thermodynamik erwartete Quadratwurzelgesetz in Abhängigkeit vom Beladungsdruck wurde bereits sehr früh bestimmt<sup>[103]</sup>. Ebenso war sehr früh bekannt, dass Silber im Gegensatz zu anderen Metallen relativ große Mengen an Sauerstoff aufnehmen kann. Ein bekannter Effekt ist hierbei auch das sogenannte “Spratzen” von Silber, ein Gasaustritt beim Erstarren von Silber aus der Schmelze, da flüssiges Silber in der Lage ist, etwa sein zwanzigfaches Volumen an Sauerstoffgas aufzunehmen, während die Löslichkeit im festen Zustand deutlich geringer ist. (Sie ist aber immer noch höher als in anderen Metallen.)

Für die Untersuchung von gelöstem Sauerstoff wurden Silberproben in der Literatur mit Sauerstoff beladen und dann analysiert. Dabei wurden jedoch auch verschiedene Oberflächenspezies von Sauerstoff identifiziert, die das Ag/O-System so komplex machen. Eine wichtige Spezies ist sogenannter O- $\gamma$ . Diese Bezeichnung hat er erhalten, da er erst bei sehr hohen Temperaturen über 900 K desorbieren soll. Aufgrund der thermischen Stabilität wurde diese Sauerstoffspezies eher mit der Oxidation von Methanol, die bei etwa 900 K abläuft, in Verbindung gebracht. In diesem Kontext wird er als aktive Spezies diskutiert. Außerdem konnte eine Sauerstoffspezies mit der berichteten Bindungsenergie bereits bei Bedingungen der Ethylen-Epoxidierung im Rahmen dieser Arbeit gefunden werden, sodass die Rolle dieser Spezies auch in dieser Reaktion durchaus von Interesse ist.

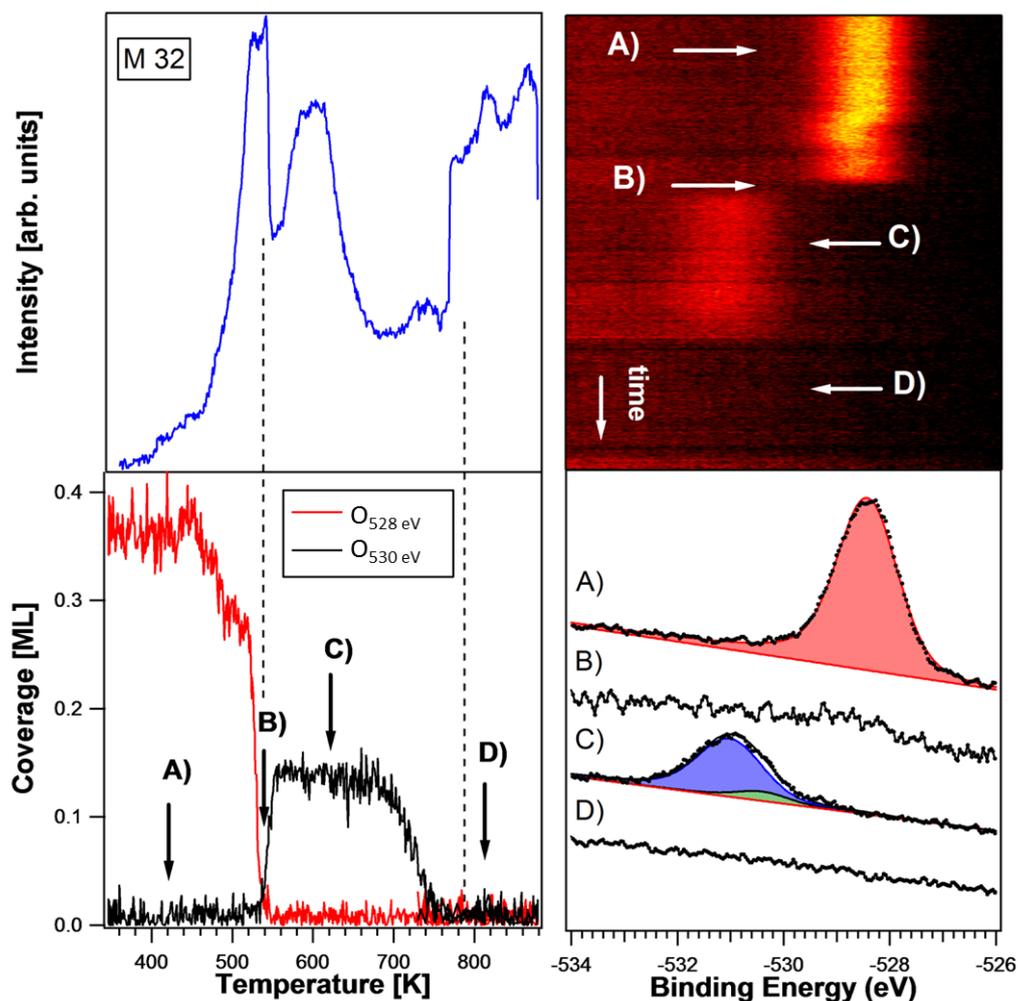
Nachdem im Rahmen dieser Arbeit ein Teil der Komplexität des Ag/O-Systems durch die Identifikation der aktiven Sauerstoffspezies in der Ethylen-Oxidation als Sulfat geklärt werden konnte, und nachdem die für die Totaloxidation verantwortliche Spezies als atomarer Sauerstoff auf einer rekonstruierten Silberoberfläche feststand, wurden weitere Experimente zu gelöstem Sauerstoff und zu O- $\gamma$  durchgeführt. Es sollte versucht werden, die teils schon mehrere Jahrzehnte alten Experimente zur Sauerstofflöslichkeit zu reproduzieren. Die gewonnenen Erkenntnisse sollten dann zur Interpretation anderer, am Synchrotron Triest gemessener TD-Spektren dienen. Außerdem sollte ein theoretisches Modell zum Vergleich mit den experimentellen Daten entwickelt werden, das die Sauerstoffdiffusion in Silber

beschreibt.

Bei der Proben-Aktivierungsprozedur für Umsatzexperimente im Reaktor in früheren Experimenten wurden genau die Bedingungen angewandt, die zur Bildung des O- $\gamma$  führen, und es wurde darauffolgend eine höhere Selektivität im Reaktionsexperiment beobachtet. Neben diesen sicherlich für die Ethylen-Epoxidierung wichtigen Fragestellungen lag das größere Interesse aber auch in der genaueren Beschreibung dieser Spezies. Es gibt keine überzeugende quantenchemische Berechnung, die erklären kann, warum eine Sauerstoffspezies auf Silber bis über 900 K temperaturstabil sein kann. Robert Reichelt postulierte dann, dass es sich bei O- $\gamma$  keineswegs um eine reine Sauerstoffspezies handele, sondern um eine Molybdat-Verunreinigung. Diese wurde von ihm bei Verwendung eines Molybdän-Probenhalters gemessen, wobei die Bindungsenergie und die Desorptionstemperatur mit dem O- $\gamma$  übereinstimmten<sup>[54]</sup>. Als Reaktion darauf wurde von einer anderen Gruppe in einem Kommentar dazu ein Vollspektrum des O- $\gamma$  veröffentlicht, in welchem aber kein Signal für Molybdän zu finden ist<sup>[104]</sup>. Somit war es von großem Interesse, mit den eigenen Methoden nachzuvollziehen, ob eine Sauerstoffspezies mit der O 1s-Bindungsenergie des O- $\gamma$  ohne Molybdän existiert und, falls ja, welche (thermischen) Eigenschaften sie besitzt.

### 4.3.1 TDS-Experimente nach Sauerstoffbeladung von Silberfolien und einem Ag(111)-Einkristall

Der Ausgangspunkt für das folgende Kapitel war ein Experiment von Sebastian Günther, das am Synchrotron Triest durchgeführt wurde. Hierbei wurde eine Ag(111)-Probe zunächst mit insgesamt 20000 L NO<sub>2</sub> behandelt, danach wurde ein Großteil des Sauerstoffs durch Heizen wieder desorbiert, und anschließend wurde 17 mal eine p(4×4)O-Struktur auf der Oberfläche gewachsen und wieder desorbiert. Dann wurde noch einmal NO<sub>2</sub> adsorbiert, um die p(4×4)O-Struktur wieder zu wachsen. Nach Abkühlen wurde die Probe mit einer konstanten Heizrate geheizt; dabei wurde die Desorption von Sauerstoff aufgezeichnet, und gleichzeitig wurden XP-Spektren aufgenommen - eine besondere Möglichkeit der Apparatur in Triest (Abb. 4.28). Die hohe zeitliche Auflösung der XP-Spektren resultiert aus einem speziellen Messmodus, in welchem ein Schlitz in der dispersiven Ebene des Analysators platziert wird. Zunächst ist der Peak der p(4×4)O-Struktur bei 528.3 eV zu erkennen (Abb. 4.28, rechts). Die zugehörige Sauerstoffspezies desorbiert mit einem scharfen Peak bei 520 K (Abb. 4.28, links oben). Die am HPSTM gemessene Desorptionstemperatur ist 580 K, was wahrscheinlich zum einen an einer höheren Aufheizrate und zum anderen an einer etwas anderen Temperaturabnahme liegt. Im Moment B) ist die Oberfläche komplett frei (Abb. 4.28, links unten und rechts unten). Beim weiteren Aufheizen ist ein weiterer, breiterer



**Abbildung 4.28:** TDS-Experiment einer  $p(4\times 4)\text{O}$ -Struktur von einem mit Sauerstoff vorbehandelten  $\text{Ag}(111)$ -Einkristall. Das Experiment wurde von Sebastian Günther am Synchrotron Triest durchgeführt. Links oben ist die Desorption von  $\text{O}_2$  ( $m/z=32$ ) gezeigt, links unten die dazugehörige Bedeckung an  $p(4\times 4)\text{O}$ -Struktur und der  $\text{O}_{530\text{ eV}}$ -Spezies aus den Integralen der XP-Spektren. Rechts sind die Einzelspektren (unten) und der Waterfall-Plot (oben) der XP-Analyse zu den 4 Zeitpunkten A), B), C) und D) dargestellt. Die Heizrate betrug  $\beta=0.5\text{ K/s}$ .

TD-Peak bei etwa 600 K zu erkennen. Im XP-Spektrum erscheint die 530 eV-Spezies ungefähr gleichzeitig mit dem 2. Desorptionspeak (C), allerdings nimmt letzterer schneller wieder ab. Ab etwa 700 K verschwindet die 530 eV-Spezies wieder, die Oberfläche ist XP-spektroskopisch leer. Eine weitere vermehrte Desorption von Sauerstoff ist ab etwa 780 K beobachtbar. Hier ist besonders auffällig, dass kein definierter Peak zu erkennen ist, sondern vielmehr eine Art Plateau mit kleineren Unregelmäßigkeiten. Der erste TD-Peak bei 520 K ist leicht mit der Desorption des  $p(4\times 4)\text{O}$ -Sauerstoffs zu erklären, hier fällt auch der Peak im TDS und die Abnahme der 528 eV-Spezies im XPS zusammen. Der zweite TDS-Peak und das gleichzeitige Auftauchen der 530 eV-Spezies führten zunächst zur Vermutung, dass, nachdem die 528 eV-Spezies desorbiert war, eine Spezies aus dem Volumen an die Oberfläche segregierte, die im XPS bei einer Bindungsenergie von 530.7 eV beobachtbar war. Nach der erfolgreichen LEED- $I(V)$ -Analyse der  $(7\times\sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur erscheint diese Vermutung aber eher unwahrscheinlich. Eine alternative Erklärungsmöglichkeit wird in Abschnitt 4.3.3 besprochen werden. Das dritte Ansteigen des TD-Signals ist vermutlich der Desorption von Volumensauerstoff zuzuordnen. Warum im XP-Spektrum kein entsprechendes Signal sichtbar ist, liegt darin begründet, dass bei diesen hohen Temperaturen die Desorption nicht der limitierende Schritt ist und deshalb aller Sauerstoff, der die Oberfläche erreicht, sofort desorbiert. Die Fragen, die sich aus diesem Experiment stellten und die im Rahmen dieser Arbeit versucht wurden zu beantworten, sind folgende: Was ist der Ursprung des zweiten Desorptionspeaks bei 600 K? Ist die dritte beobachtete Sauerstoffdesorption tatsächlich eine Volumendesorption? Kann dies mit dem apparativen Aufbau (Reaktor-Setup) nachvollzogen und quantifiziert werden?

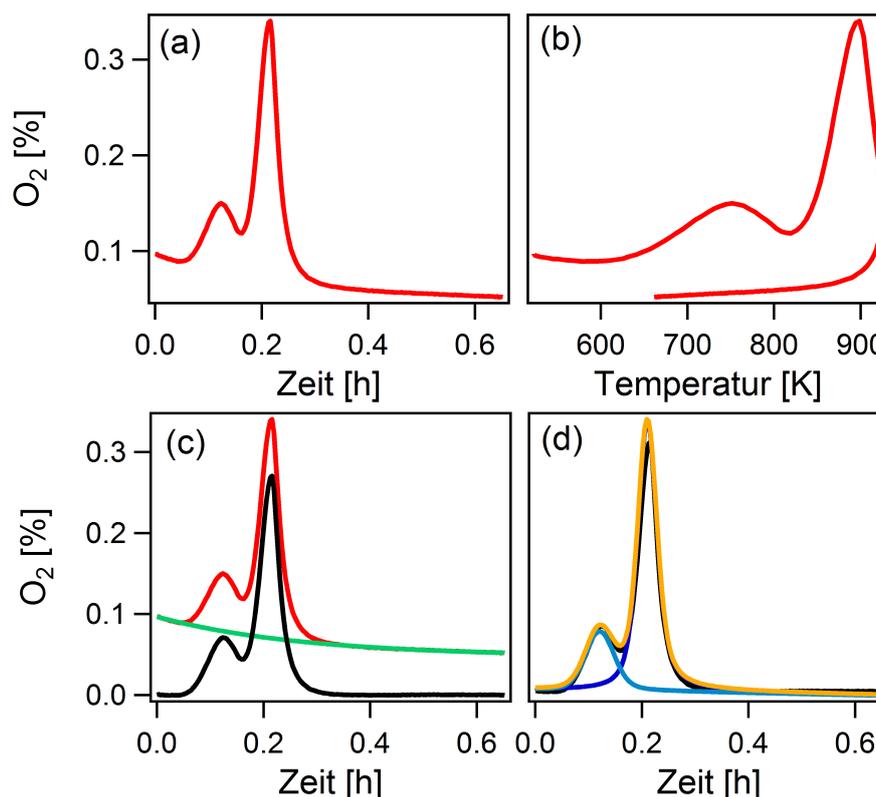
#### 4.3.1.1 Reaktor-Experimente zur Sauerstofflöslichkeit in Silber

Ein typisches Beladungsexperiment lief folgendermaßen ab: Zunächst wurde der Reaktor mit der Probe im Argonstrom (0.052 sccm) für 60 Minuten auf 873 K geheizt, um allen adsorbierten und gelösten Sauerstoff von der Probenoberfläche bzw. aus dem Probenvolumen zu entfernen. Anschließend wurde, wieder im Argonstrom, auf 773 K abgekühlt, abgepumpt und bei geschlossenem Faltenbalgventil hinter dem Reaktorausgang bis zu einem bestimmten Druck Sauerstoff über den Massenflussregler eingeleitet. Die Temperatur wurde für eine bestimmte Zeit gehalten, dann wurde der Reaktor auf 523 K abgekühlt und der Sauerstoff abgepumpt. Direkt im Anschluss wurde das TDS im Argonfluss (0.052 sccm) aufgezeichnet, die Heizrate betrug 0.5 K/s, was der maximalen Heizleistung des Ofens entspricht. Geheizt wurde meist bis zu einer Temperatur von 923 K. Hierbei wurde nicht nur das  $m/z=32$ -Signal für Sauerstoff gemessen, sondern auch die Masse/Ladungs-Verhältnisse 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{CO}$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ) und 40 (Ar als Referenz). Es wurde allerdings festgestellt, dass die Anteile an

H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> sehr klein waren, somit sollen diese im Folgenden nicht weiter diskutiert werden.

### Experimente an Silberfolien

In Abbildung 4.29 ist ein Beispiel eines TDS-Experiments an einer 0.1 mm dicken Silberfolie gezeigt. Die Beladung erfolgte bei 10.7 mbar für 30 Minuten. Das anschließend aufgenom-



**Abbildung 4.29:** Beispiel eines typischen TDS-Experiments nach Sauerstoffbeladung. Die Beladung einer 0.1 mm starken Ag-Folie erfolgte hier bei 10.7 mbar für 30 min bei 773 K. (a) Sauerstoffsignal in % bezogen auf den Argonfluss gegen die Zeit aufgetragen. (b) Sauerstoffsignal in % bezogen auf den Argonfluss gegen die Temperatur aufgetragen. (c) Demonstration der Untergrundkorrektur. (d) Fitten des Signals mit Hilfe von Doniach-Šunjić-Funktionen.

mene Sauerstoffsignal ist in den beiden oberen Panels einmal gegen die Zeit und einmal gegen die Temperatur aufgetragen. Beim Auftrag gegen die Zeit ist die Kurvenform besser erkennbar, der Auftrag gegen die Temperatur beinhaltet dagegen noch die Information über die Peakpositionen. (Der zweite Ast im Auftrag gegen die Temperatur resultiert aus dem Abkühlen, Abb. 4.29.) Es sind zwei Peaks zu erkennen. Der erste erscheint bei einer Temperatur von etwa 750 K, der zweite, höhere, bei etwa 900 K. Zur weiteren Auswertung wurde bei jedem Datensatz der Untergrund subtrahiert (in Panel (c) demonstriert) und die beiden Peaks wurden näherungsweise gefittet (Panel (d)). Hierzu wurde das von Sebastian Günther

entwickelte Fitprogramm für XP-Spektren benutzt. Jeder Peak wurde durch eine mit einer Gauß-Funktion gefalteten Doniach-Šunjić-Funktion angenähert, wobei die Peakposition, die Gauß- und Lorentzhalbwidthsbreite und die Asymmetrie durch das Programm optimiert wurden. Es ist zu erkennen, dass der Fit nicht ganz so gut für dieses System funktioniert wie für XP-Spektren, insbesondere der zweite höhere Peak wird nicht einwandfrei durch den Fit dargestellt, die Qualität wurde aber als ausreichend für die Auswertung der Spektren beurteilt. Versuche, die Spektren mit reinen Gauß- oder Lorentzfunktionen zu fitten, erzielten ein deutlich schlechteres Ergebnis. Die TDS-Peaks besitzen offensichtlich keine reine Gauß- oder Lorentzform und sind zudem leicht asymmetrisch. Die Peakform ist von der Desorptionsordnung abhängig, wobei es sich bei einer symmetrischen Peakform um eine Desorption 2. Ordnung, bei einer asymmetrischen Form mit einer betragsmäßig größeren Steigung nach dem Desorptionsmaximum als davor um eine Desorption 1. Ordnung<sup>[58]</sup> handeln würde. Vom Kurvenverlauf her wirkt es so, als sei der 1. Peak symmetrisch und der 2. Peak eher asymmetrisch. Allerdings kann es durch den apparativen Aufbau, wo die desorbierenden Gase eine relativ lange Wegstrecke bis zum Detektor zurücklegen müssen, zu Verfälschungen kommen. Außerdem wurde diese Messung bei 923 K abgebrochen, um nicht zu viel Silber zu verdampfen. Diese Temperatur liegt noch im abfallenden Teil des 2. Desorptionspeaks. Die Menge an gelösten Sauerstofflagen lässt sich aus der gefitteten Fläche  $A$  in %/h berechnen, da der gleichzeitig aufgezeichnete Argonfluss mit 0.052 sccm, was  $0.039 \mu\text{mol/s}$  entspricht, bekannt ist. Dann gilt für die Stoffmenge  $n(\text{O}_2)$  an desorbiertem Sauerstoff:

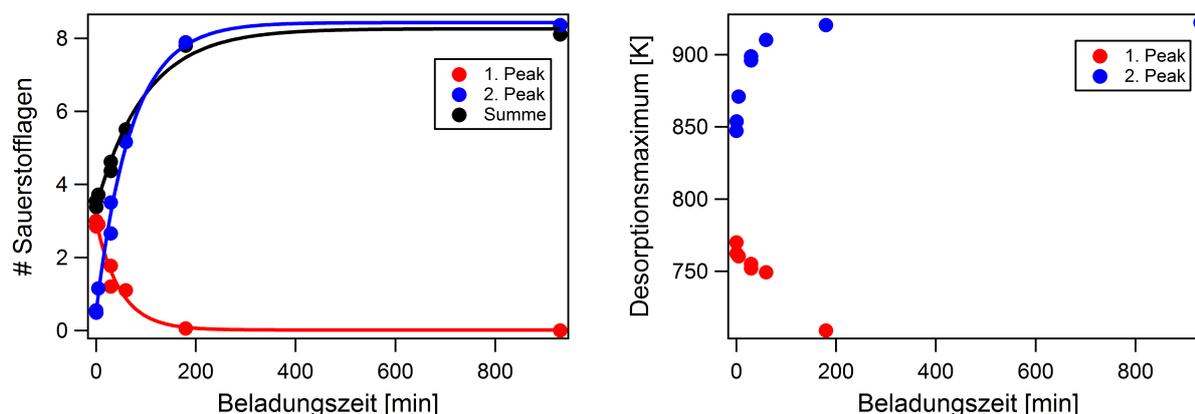
$$n(\text{O}_2) = A[\% \cdot \text{h}] \cdot \frac{1}{100\%} \cdot \frac{1\text{h}}{3600\text{s}} \cdot 0.039 \mu\text{mol/s} \quad (4.6)$$

Um diese Größe noch etwas anschaulicher zu machen, können auch die Lagen an gelöstem Sauerstoff berechnet werden. Deren Anzahl  $N$  wird hier mit der Annahme von 300000 Ag-Lagen in einem 1 mm dicken Blech ( $N_{\text{Lagen}}$ ) unter Verwendung der Stoffmenge an Silber ( $n(\text{Ag})$ ) bestimmt.

$$N = \frac{n(\text{O})}{n(\text{Ag})} \cdot N_{\text{Lagen}} \quad (4.7)$$

Zu beachten ist hierbei noch, dass die Stoffmenge an gelöstem Sauerstoff doppelt so groß ist wie die Stoffmenge an detektierten Sauerstoff-Molekülen.

Die beiden auftretenden Peaks wurden weiter untersucht. Für den späteren Peak (im Folgenden als "spät desorbierende Spezies" bezeichnet) bei 900 K konnte zunächst recht schnell die Vermutung aufgestellt werden, dass es sich hierbei um Volumensauerstoff handelt. Auch andere Autoren berichten von ähnlichen Desorptionstemperaturen bei dieser Spezies, beispielsweise tritt bei Xinhe *et al.* ein Peak bei 870 K auf, der Volumensauerstoff zugeordnet wird<sup>[105]</sup>. Um diese Hypothese weiter zu überprüfen, wurden im Folgenden



**Abbildung 4.30:** Anzahl der desorbierenden Sauerstoffflagen und Desorptionsmaxima abhängig von der Beladungszeit. Der Beladungsdruck betrug bei allen Experimenten etwa 11 mbar, die Foliendicke betrug 0.1 mm und die Beladungstemperatur 773 K.

gezielt Experimente mit verschiedenen Folienstärken durchgeführt.

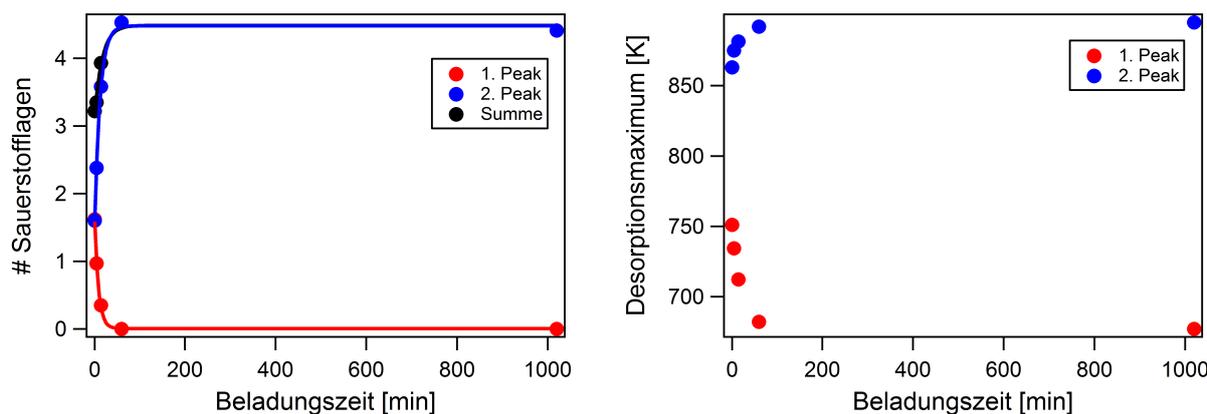
Der kleinere Peak bei niedrigeren Temperaturen (im Folgenden als “früh desorbierende Spezies” bezeichnet) ist etwas schwieriger zuzuordnen. Atomar adsorbierter Sauerstoff mit einer Bindungsenergie um 528 eV ist aber wohl auszuschließen, da das TDS bei 523 K gestartet wurde. Die  $p(4\times 4)O$ -Struktur auf Ag(111) besitzt ein Desorptionsmaximum bei 580 K, die Desorption beginnt aber schon bei 520 K. Deshalb ist es unwahrscheinlich, dass während des Abkühlens atomar adsorbierter Sauerstoff auf der Oberfläche generiert wird. Es ist weiterhin von Salanov und Savchenko bekannt, dass eine Überdosierung von Sauerstoff zur Generierung der 528 eV-Spezies zu einem zweiten, späteren Desorptionspeak führt. Die genaue Lage ist dosisabhängig und befindet sich in einem Bereich von 680-710 K<sup>[106]</sup>. Hier wird argumentiert, dass es sich dabei um Sauerstoff im oberflächennahen Volumen handelt. Dies könnte eine Erklärung für die früh desorbierende Spezies sein. Auch der zweite Peak in Abbildung 4.28 (links oben) könnte den gleichen Ursprung haben.

Zuerst wurde die Abhängigkeit der Sauerstoffflagen von der Beladungszeit untersucht. Dazu wurde der Beladungsdruck mit etwa 11 mbar ( $\pm 1$  mbar) konstant gehalten und die Beladungszeit von 0.5 bis 930 min variiert. Neben der Anzahl der Sauerstoffflagen wurde auch die Position des Desorptionsmaximums der beiden Spezies ausgewertet, siehe Abbildung 4.30. Es ist zu erkennen, dass die früh desorbierende Spezies rasch mit der Beladungszeit abnahm. Gleichzeitig verschob sich das Desorptionsmaximum von anfangs 770 K zu niedrigeren Temperaturen um 750 K. Bei einer Beladungszeit von 180 min befand sich das Maximum bei etwa 710 K, die registrierte Menge an früh desorbierender Spezies war aber bei dieser Messung schon sehr klein, sodass hier das Maximum wahrscheinlich nicht genau bestimmt werden konnte. Bei 930 min Beladungszeit konnte keine früh desorbierende

Spezies mehr detektiert werden. Dagegen nahm die spät desorbierende Spezies mit der Beladungszeit zu. Etwa bei einer Beladungszeit von 200 min wurde ein Plateau erreicht, eine Erhöhung der Beladungszeit auf 930 min führte nicht mehr zu einer signifikanten Erhöhung der Sauerstoffmenge. Zusammen mit der Fläche unter dem 2. Peak stieg auch dessen Desorptionsmaximum von etwa 850 K auf etwa 920 K bei 930 min Beladungszeit. Dass bei beiden Spezies die Temperatur des Desorptionsmaximums mit der Menge korrelierte, spricht gegen eine Desorption 1. Ordnung eines Adsorbats in beiden Fällen. In diesem Fall wäre das Desorptionsmaximum von der Anfangsbedeckung unabhängig<sup>[58]</sup>. Für adsorbierten Sauerstoff würde man wegen der rekombinativen Desorption eine Desorption 2. Ordnung erwarten. Allerdings findet man bei Desorptionsordnungen oft Abweichungen vom erwarteten Verhalten; z.B. wurde für die Sauerstoffdesorption aus der  $p(4\times 4)O$ -Struktur eine Desorptionsordnung von  $1/2$  beobachtet, was mit einer Desorption von Inselrändern erklärt werden konnte<sup>[59]</sup>. In der Auftragung der Sauerstoffmenge abhängig von der Beladungszeit ist zusätzlich zu den beiden einzeln aufgeschlüsselten Peakflächen noch die Gesamtfläche in schwarz dargestellt. Diese wurde nicht über die beschriebene Fitprozedur bestimmt, sondern über das Integral des gesamten Desorptionssignals. Dass die schwarze Kurve gut der Summe aus blauer und roter Kurve entspricht (Abb. 4.30, links), zeigt, dass der Fehler durch die Fitprozedur sehr klein ist.

Betrachtet man die absolute Menge der beiden Spezies, so erhält man zunächst ein weiteres Indiz dafür, dass die früh desorbierende Spezies wahrscheinlich nicht adsorbierter Sauerstoff auf der Oberfläche ist. Bei 0.5 min Beladungszeit wurden 3 desorbierende Sauerstofflagen von dieser Spezies gemessen, dies würde für jede Seite der Folie eine Bedeckung von 1.5 Sauerstoffatomen pro Silber-Oberflächenatom bedeuten. Die  $p(4\times 4)O$ -Struktur auf  $Ag(111)$  als ein Beispiel für atomar adsorbierten Sauerstoff besitzt lediglich eine Bedeckung von  $\Theta=0.375$ . Silberoxid kann ausgeschlossen werden, da selbst  $Ag_2O$ , das stabilste Oxid, eine Zersetzungstemperatur unterhalb von 580 K aufweist, der Desorptionstemperatur von Sauerstoff aus der  $p(4\times 4)O$ -Struktur. Somit handelt es sich bei dieser Spezies sehr wahrscheinlich um eine im Volumen gelöste Spezies. Womöglich ist diese Spezies im oberflächennahen Volumen gelöst, während die später desorbierende Spezies im tieferen Volumen gelöst ist. Es hat sich gezeigt, dass die Beladungszeit einen entscheidenden Einfluss auf die Verhältnisse der beiden Spezies hat. Während bei sehr kurzer Beladungszeit die beiden Spezies etwa im 1:1-Verhältnis vorliegen, nimmt die früh desorbierende Spezies mit steigender Beladungszeit ab und die spät desorbierende Spezies erreicht einen Sättigungswert.

Um die Vermutung der Lokalisierung der beiden Spezies zu überprüfen, wurde in weiteren Versuchen die Foliendicke variiert. Die Experimente wurden an einer 0.05 mm dicken Folie wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.31 dargestellt. Der Verlauf der Kurven



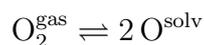
**Abbildung 4.31:** Anzahl der desorbierenden Sauerstofflagen und Desorptionsmaxima abhängig von der Beladungszeit. Der Beladungsdruck betrug bei allen Experimenten etwa 11 mbar, die Foliendicke betrug 0.05 mm und die Beladungstemperatur 773 K.

ähnelt denen der 0.1 mm dicken Folie. Auch bei der dünneren Folie nahm der Anteil der früh desorbierenden Spezies mit der Beladungszeit ab, der Anteil der spät desorbierenden Spezies nahm dagegen zu, bis nach einer Beladungszeit von 60 Minuten ein Plateau bei etwa 4.5 Sauerstofflagen erreicht war. Im Vergleich mit dem dickeren Blech wurde hier das Plateau schneller erreicht. Auch dies deutet darauf hin, dass es sich bei der spät desorbierenden Spezies um eine Volumenspezies handelt, ansonsten würde die Dicke des Blechs keinen Einfluss haben. Besonders auffällig ist aber, dass sich in der halb so dicken Folie auch nur etwa halb so viele Lagen an Sauerstoff befanden - ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei der spät desorbierenden Spezies tatsächlich um volumengelösten Sauerstoff handeln könnte. Auch die maximale Menge an früh desorbierender Spezies ist bei dem dünneren Blech geringer - dies wäre dann darauf zurückzuführen, dass sich das dünne Blech schneller mit der Volumenspezies füllt. Das Vorhandensein der spät desorbierenden Spezies scheint ja (aus bisher nicht näher verstandenen Gründen) die Bildung der früh desorbierenden Spezies zu unterdrücken. Die Desorptionstemperaturen stimmen für die dünnere Folie in etwa mit der dickeren Folie überein. Der größte Unterschied ist die Desorptionstemperatur bei Maximalbedeckung der spät desorbierenden Spezies. Für die 0.1 mm dicke Folie lag diese bei etwa 920 K, für die 0.05 mm dicke Folie dagegen nur bei etwa 895 K. Auch dieser Unterschied ist mit einer Desorption aus dem Volumen verständlich - bei einer dickeren Folie dauert es etwas länger, bis der Großteil der gelösten Teilchen aus dem Volumen an die Oberfläche diffundiert ist. Darauf wird später im Kapitel 4.3.1.2 noch genauer eingegangen werden.

Es wurden auch Versuche mit einer 0.25 mm dicken Folie durchgeführt, mit dem Ziel, den beobachteten Trend auf eine weitere Foliendicke übertragen zu können. Die Ergebnisse ent-

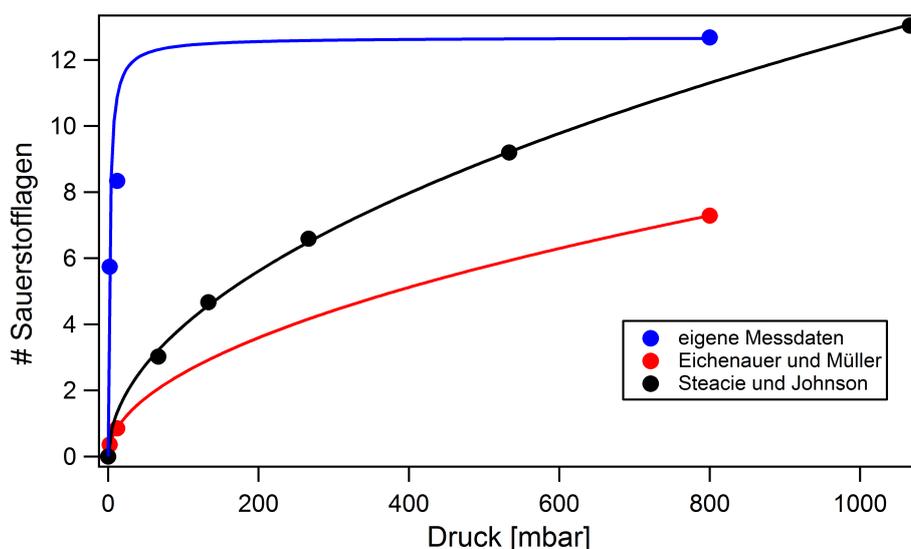
sprachen aber hierbei insofern nicht den Erwartungen, als dass viel weniger Sauerstofflagen detektiert werden konnten als bei den anderen beiden Blechdicken. Letztendlich stellte sich heraus, dass die 0.25 mm starke Folie mit Silicium kontaminiert war. Eine XPS-Analyse nach einem Beladungsexperiment zeigte 2.2 Monolagen an oxidiertem Silicium, obwohl per Elementaranalyse kein Silicium nachgewiesen werden konnte. Bei der ICP-Elementaranalyse beträgt die Nachweisgrenze 1 ppm. Offenbar sammelte sich das Silicium präferiert an der Oberfläche an, so dass die über die Probe integrierte Konzentration kleiner als die Nachweisgrenze war. Die Reinheit der 0.25 mm Folie war mit 99.995 % auch etwas geringer als die der dünneren Folien, die eine Reinheit von 99.999 % besaßen. Für die 0.1 mm dicke Folie wurde im Rahmen eines Kontrollexperimentes im XPS kein Silicium an der Oberfläche nachgewiesen.

Die quantitative Bestimmung der Sauerstoffmengen ermöglicht einen Vergleich mit der Literatur. Allgemein sollte für das System das Sievert'sche Quadratwurzelgesetz Gültigkeit haben. Es besagt, dass die Löslichkeit von zweiatomigen Gasen proportional zur Quadratwurzel ihres Drucks  $p$  ist<sup>[107]</sup>, eine Konsequenz der Tatsache, dass sich für das Gleichgewicht:



eine Gleichgewichtskonstante von  $K = \left(\frac{c_{\text{O}}^{\text{solv}}}{c_{\text{O}_2}^{\text{gas}}}\right)^2 / \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}}}$  ergibt. Dies wurde in zwei unabhängigen Arbeiten für das System Silber-Sauerstoff bestätigt. Steacie und Johnson untersuchten 1926 die Löslichkeit von Sauerstoff in Silber. Dafür nutzten sie ein definiertes Volumen mit angeschlossener Druckmessung, in das als Probe eine Silberfolie platziert wurde. Es wurde Sauerstoff eingeleitet und geheizt. Durch den Druckabfall konnte berechnet werden, wieviel Sauerstoff von der Silberfolie absorbiert wurde<sup>[103]</sup>. In der Druckabhängigkeit wurde bei dieser Untersuchung das Quadratwurzelgesetz bestätigt. Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde unerwarteterweise ein Minimum der Sauerstofflöslichkeit bei etwa 673 K gefunden.

Eichenauer und Müller kritisierten, dass bei diesem Verfahren nicht zwischen Absorption und Adsorption unterschieden werden konnte und stellten eigene Untersuchungen an. In ihrem Verfahren wurde der Verlauf der Gasabgabe beobachtet. Außerdem wurden verschiedene geometrische Körper aus Silber verwendet, um möglicherweise störende Grenzflächenprozesse zu erkennen. Auch bei diesen Untersuchungen wird das Quadratwurzelgesetz bestätigt, die Autoren fanden aber kein Minimum der Sauerstofflöslichkeit im untersuchten Temperaturbereich von 513 bis 773 K und erklärten die Beobachtungen von Steacie und Johnson mit Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche. Beide Untersuchungen enthalten Messreihen bei einer Beladungstemperatur von 773 K, was sie mit den hier erhaltenen Daten gut vergleichbar macht. Zu diesem Zweck wurden zunächst alle publizierten Messreihen in



**Abbildung 4.32:** Anzahl der desorbierenden Sauerstofflagen abhängig vom Beladungsdruck bei einem 0.1 mm starken Ag-Blech und einer Beladungstemperatur von 773 K. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von Eichenauer und Steacie dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen im Fall der Literaturdaten dem Quadratwurzelgesetz. Im Fall der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Daten wurde eine geeignete Funktion an die Daten zur Orientierung angepasst, die aber nicht dem Quadratwurzelgesetz entspricht.

**Tabelle 4.8:** Anzahl der desorbierenden Sauerstofflagen und Desorptionsmaxima vom 0.1 mm Silberblech und Vergleich mit den Literaturdaten.

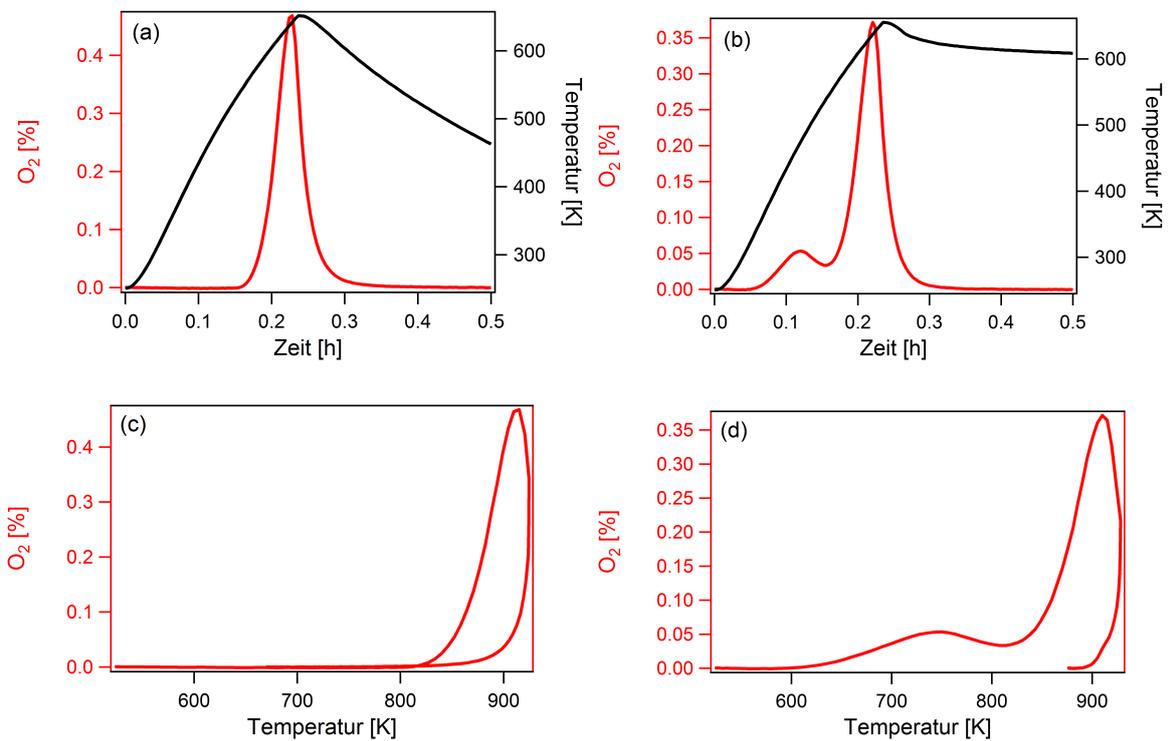
$p(\text{O}_2)$ [mbar]	Lagen Folie	Desorptionsmaximum [K]	Lagen Eichenauer	Lagen Steacie
2	5.74	870	0.36	0.52
12	8.34	922	0.85	1.34
800	12.68	908	7.29	11.33

$\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{Ag})}$  umgerechnet. Das Stoffmengenverhältnis wurde dann jeweils mit 300000 multipliziert, um die ungefähre Anzahl an Lagen in dem hier verwendeten 0.1 mm starken Ag-Blech zu berechnen. Die Daten sind in Tabelle 4.8 zusammengestellt. Zum Vergleich wurden die Daten mit der längsten Beladungszeit herangezogen, um zu gewährleisten, dass sich das System im Gleichgewicht befand. Die Beladungszeit betrug hierbei immer mindestens 930 Minuten. Bei einer solch langen Beladungszeit war auch die früh desorbierende Spezies nicht mehr nachweisbar, weshalb sich die aufgetragenen Sauerstofflagen nur auf die spät desorbierende Spezies beziehen. Die Daten sind in Abbildung 4.32 dargestellt. An den Anpassungen mit einer Wurzelfunktion ist gut erkennbar, dass die Literaturdaten dem Quadratwurzelgesetz folgen, auch wenn es eine Abweichung von etwa 30 % zwischen den beiden Datensätzen gibt, was aufgrund der verschiedenen Aufbauten und Herangehensweisen nicht verwunderlich ist. Im Gegensatz dazu sind bei den eigenen Messdaten vor allem bei

niedrigen Drücken zu viele Sauerstofflagen vorhanden. Hier unterscheiden sich die Daten von denen der Extrapolationen der Literaturwerte etwa um eine Größenordnung. Weiterhin folgen die eigenen Messdaten nicht einem Quadratwurzelgesetz. Bei 800 mbar liegen die gemessenen Werte näher an denen von Steacie, hier existiert noch eine Abweichung von etwa 12 %. Bei höheren Drücken entsprechen die gemessenen Daten an der Silberfolie also in etwa den Literaturwerten, während bei niedrigen Drücken erhebliche Abweichungen beobachtbar sind. Ein erster Erklärungsansatz wäre, dass die Reaktorwände eventuell auch Sauerstoff adsorbieren und beim darauffolgenden TDS wieder abgeben könnten. Zu diesem Zweck wurden Blindexperimente bei Drücken von 12 und 800 mbar mit Beladungszeiten von 30 bzw. 60 Minuten durchgeführt. Dabei wurde jeweils ein Desorptionspeak bei etwa 920 K beobachtet, also genau bei der Temperatur, bei der auch der Desorptionspeak mit Silberfolien erwartet wurde, allerdings entsprach die Fläche nur etwa 10 % derjenigen mit Folie. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass in vorherigen Experimenten kleine Mengen von der Silberfolie abgedampft sind und den Reaktor bedampft haben. Die starke Abweichung von den Literaturwerten bei niedrigen Drücken kann damit nicht erklärt werden.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit, die auch Eichenauer und Müller ansprechen, wäre, dass sich der Desorptionspeak um 920 K aus mehreren Spezies zusammensetzt, wobei eine davon in irgendeiner Weise oberflächengebunden vorliegt. Nach Eichenauer und Müller werden bei Beladungen unterhalb von 773 K die Messwerte durch Adsorption verfälscht<sup>[108]</sup>. Tatsächlich wurde in den hier durchgeführten Experimenten die Beladung zwar bei 773 K durchgeführt, der Sauerstoffdruck aber während des Abkühlens auf 523 K noch aufrecht erhalten. Dementsprechend könnte ein Teil der um 920 K desorbierenden Spezies erst während des Abkühlens auf der Probe adsorbiert worden sein. Die Korrelation der Sauerstofflagen mit der Probendicke müsste dann allerdings neu bewertet werden.

Zur Problematik der Adsorption während der Abkühlphase wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem nach der Beladung der 0.1 mm dicken Folie (in diesem Fall mit 12 mbar O<sub>2</sub> für 60 Minuten bei 773 K) der Reaktor vor dem Abkühlen evakuiert wurde. Anschließend wurde ein TDS von 523 K bis 930 K aufgezeichnet. Zum Vergleich wurde das Experiment mit den gleichen Parametern wiederholt, nur dass dabei standardmäßig nach der Beladung bis 523 K unter Sauerstoffatmosphäre abgekühlt wurde. Die Kurven sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Sie unterscheiden sich nur dahingehend, dass nach direktem Evakuieren keine früh desorbierende Spezies detektierbar war, nach Abkühlen auf 523 K dagegen schon. Die Fläche entsprach etwa 1.1 Lagen Sauerstoff. Die Sauerstofflagen der spät desorbierenden Spezies waren mit 5.2 nach Abkühlen auf 523 K und 5.6 nach direktem Evakuieren im Rahmen der Messgenauigkeit identisch.

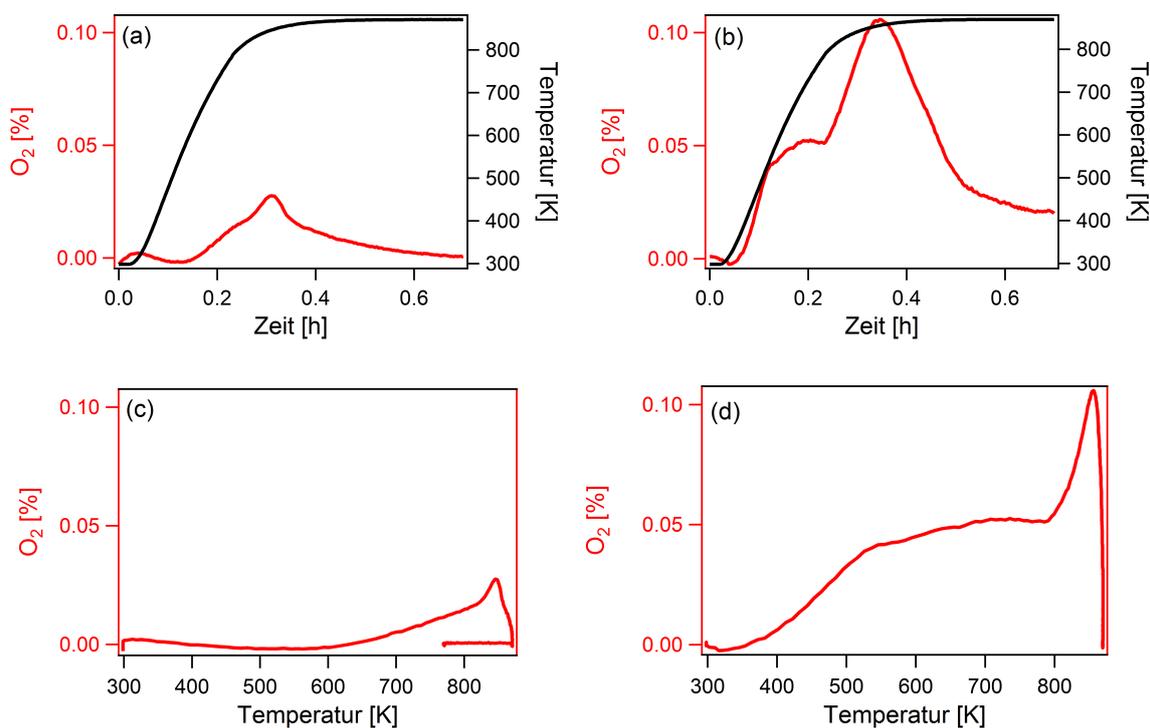


**Abbildung 4.33:** (a) TDS-Experiment nach Beladung mit 12 mbar  $O_2$  für 60 min bei 773 K und direktem Evakuieren. Das Sauerstoffsignal in % des Argonstroms ist rot, die Temperaturrampe schwarz dargestellt. (b) Gleiches Experiment mit Abkühlen unter Sauerstoffatmosphäre auf 523 K. Die Signale sind untergrundkorrigiert. In (c) und (d) sind die entsprechenden Sauerstoffsignale gegen die Temperatur aufgetragen.

Für die Natur der früh desorbierenden Spezies lieferte das Experiment leider keine eindeutige Erklärung. Dass sie im TDS ohne vorheriges Abkühlen in Sauerstoffatmosphäre nicht nachweisbar war, war zu erwarten, da die Desorption dieser Spezies ja dann bereits beim Evakuieren stattgefunden hat. Falls sie sich also während des Beladens gebildet hätte, wäre sie bereits beim Evakuieren des Reaktors desorbiert. Da die Beladungstemperatur deutlich oberhalb der Desorptionstemperatur dieser Spezies liegt, ist es aber wahrscheinlicher, dass sie sich erst beim Abkühlen in der Sauerstoffatmosphäre bildet. Die Beladungszeitabhängigkeit ihrer Bedeckung ist dann wohl mehr eine Abhängigkeit davon, wieviel spät desorbierende Spezies während der Beladung gebildet wurde und ob sie die Plätze der früh desorbierenden Spezies bedeckt oder eventuell auch die Oberfläche blockiert.

Für die spät desorbierende Spezies kann gesagt werden, dass es keinen Unterschied ergibt, ob man nach der Beladung auf 523 K in Sauerstoff abkühlt oder ob direkt nach der Beladung bei 773 K evakuiert wird, die Anzahl der Sauerstofflagen blieb gleich. Ob sich diese Spezies nun komplett im Volumen befindet oder ob ein Teil oberflächennah gebunden ist, konnte aber durch dieses Experiment nicht festgelegt werden. Dass aber bei einer Temperatur von 773 K, also der Beladungstemperatur, Sauerstoffspezies an der Oberfläche nachweisbar sind, wurde 2012 von Rocha *et al.* in einer *in situ*-XPS-Studie gezeigt. Hier betrug der Sauerstoffdruck 0.25 mbar<sup>[66]</sup>. Nach zwei Stunden dominierten zunächst zwei Spezies, die “O- $\alpha_3$ ” und “O- $\beta$ ” genannt wurden und die Bindungsenergien von 530.1-530.4 eV bzw. 530.8-531.0 eV besaßen. Mit dem Wissen aus dem vorherigen Kapitel lässt sich vorsichtig vermuten, dass es sich dabei um Sulfatspezies handeln könnte. Bei den in der hier vorliegenden Arbeit durchgeführten TDS-Experimenten wurde regelmäßig auch das  $\frac{m}{z}=64$  Signal für SO<sub>2</sub> aufgezeichnet, eine SO<sub>2</sub>-Desorption wurde aber nur jeweils nach dem ersten Beladungsexperiment registriert, bei den danach durchgeführten Experimenten nicht mehr. In den Experimenten von Rocha *et al.* überwog nach 12 Stunden eine Spezies, die als “O- $\gamma$ ” bezeichnet wurde. Sie besaß eine Bindungsenergie von 529.5-529.7 eV und wurde als sehr stark gebundener atomarer Sauerstoff interpretiert. Diese Spezies wird im Kapitel 4.3.2 auch noch einmal ausführlich diskutiert werden.

Im Rahmen dieser eben angesprochenen Experimente zur “O- $\gamma$ ”-Bildung wurden auch einige TDS-Experimente durchgeführt. Ein Experiment zeigt den Vergleich einer nach dem Beladen gesputterten Probe mit einer ungesputterten im nachfolgenden Heizexperiment (Abb. 4.34). Die Probe wurde jeweils bei einer Temperatur von 773 K für 20 Stunden im Reaktor beladen und anschließend abgekühlt. Bei einer Temperatur von 523 K wurde der Sauerstoff abgepumpt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Probe für weitere Analytik aus dem Reaktor entnommen, was die Vergleichbarkeit dieses Experiments mit den

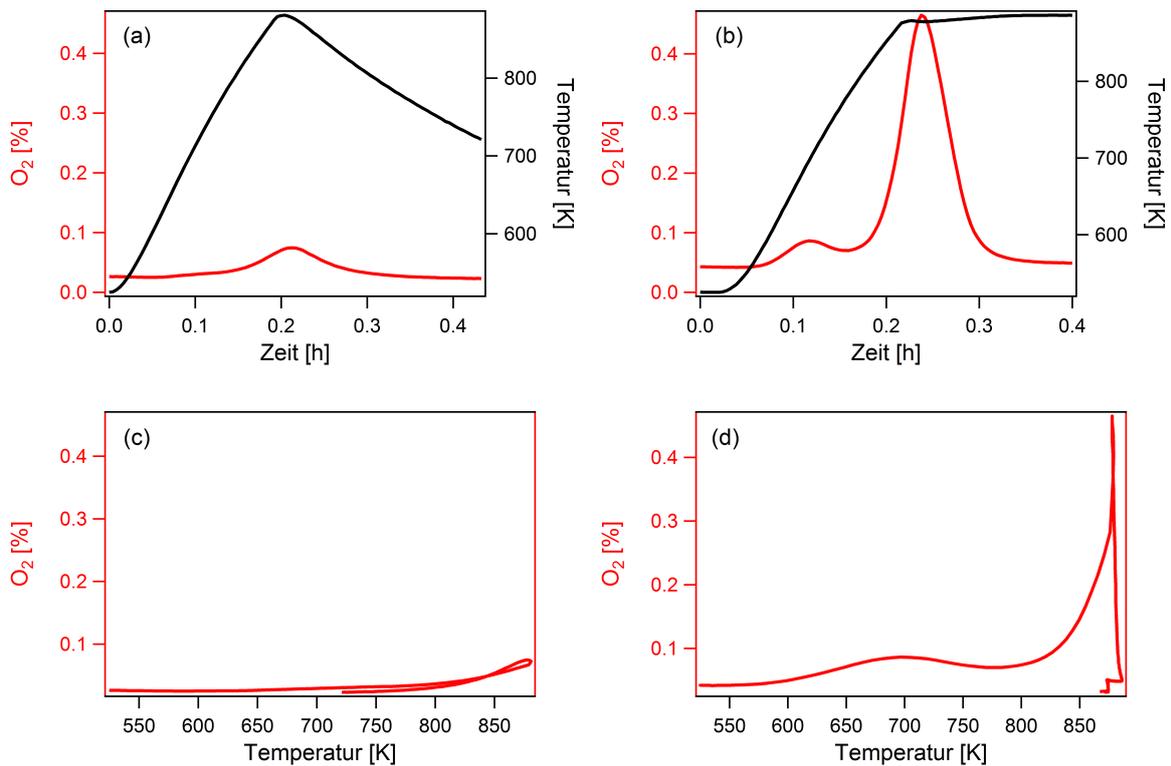


**Abbildung 4.34:** (a) TDS-Experiment nach Beladung der 0.1 mm-Folie mit 800 mbar  $O_2$  bei 773 K für 20 h und anschließendem Sputtern. Gezeigt ist rot die  $O_2$ -Konzentration in % des Argonstroms und schwarz die Temperatur in K, aufgetragen gegen die Zeit. (b) Gleiches Experiment wie in (a), aber ohne Sputtern nach der Beladung. Die Abszisse wurde in beiden Fällen gleich skaliert und die Spektren wurden untergrundkorrigiert. In (c) und (d) sind die entsprechenden Sauerstoff-Desorptionssignale gegen die Temperatur aufgetragen.

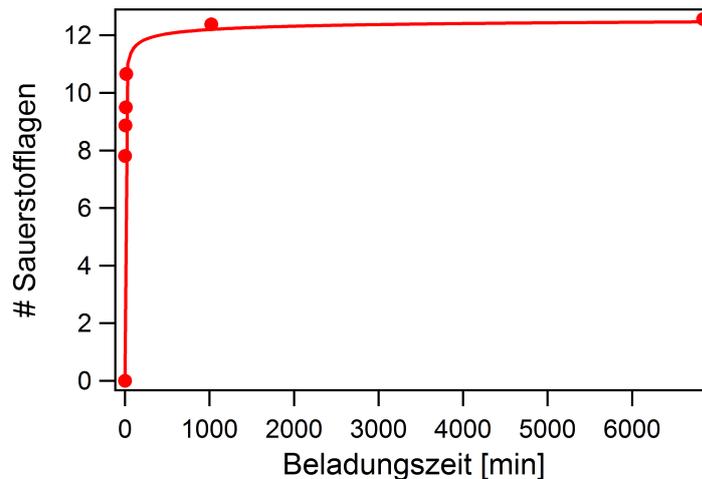
vorher durchgeführten in gewissem Maße einschränkt. In einem Fall wurde nun die Probe beidseitig für 75 min gesputtert, im anderen Fall nach der durchgeführten XPS-Analyse ohne Sputtern wieder in den Reaktor überführt. Beim nachfolgenden Heizen wurden einige Unterschiede in den beobachteten TD-Spektren sichtbar, wie in Abbildung 4.34 erkennbar ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass von der gesputterten Probe deutlich weniger Sauerstoff desorbiert als von der ungesputterten. Quantifiziert man die Signale, so erhält man 1.5 Sauerstofflagen für die gesputterte und 9.5 Sauerstofflagen für die ungesputterte Probe, was sich immerhin um den Faktor 6 unterscheidet. Nach Eichenauer werden bei diesen Bedingungen 7.3 Sauerstofflagen erwartet. Die hier erhaltenen Ergebnisse würden dafür sprechen, dass sich ein großer Teil des spät desorbierenden Sauerstoffs an der Oberfläche lokalisieren lässt und durch Sputtern entfernt werden kann. Dies widerspricht den Ergebnissen der Experimente mit unterschiedlichen Foliendicken, wo die Menge an spät desorbierender Spezies mit der Foliendicke skalierte. Um mögliche Oberflächeneffekte noch weiter zu untersuchen, wurden die Beladungsexperimente an einem Ag(111)-Kristall weitergeführt.

### Experimente an einem Ag(111)-Einkristall

Die Beladungsexperimente wurden nun an einem hütchenförmigen Ag(111)-Kristall weitergeführt. Die wesentlichen Unterschiede zur polykristallinen Folie waren zum einen die Dicke und zum anderen die Kristallinität. Die Dicke des Einkristalls war mit 1.8 mm um eine Größenordnung größer als die der untersuchten Folien. Dadurch lassen sich eventuelle Oberflächeneffekte bei den Folien erkennen. Etwa 70 % der Oberfläche des Kristalls waren in (111)-Richtung orientiert, nur die Mantelfläche besaß keine ausgezeichnete kristallographische Richtung. Wegen der räumlichen Isotropie eines fcc-Gitters sollte die Volumendiffusion von Sauerstoff im Kristall und in den polykristallinen Folien aber gleich sein. Es wurde näherungsweise angenommen, dass der Einkristall  $6 \cdot 10^6$  Silberlagen besitzt, um die Größenordnung der Sauerstofflagen abzuschätzen. Die Literaturdaten werden im Folgenden mit dem gleichen Faktor verrechnet. Zunächst wurden die Desorptionssignale der 0.1 mm dicken Folie und des Einkristalls miteinander verglichen. Die Beladung erfolgte jeweils bei 773 K und einem Druck von 50 mbar für 60 min. Die Desorptionssignale sind in Abbildung 4.35 gezeigt. Die Achsen für die  $O_2$ -Konzentration sind gleich skaliert. Man sieht deutlich, dass aus dem Einkristall erheblich weniger  $O_2$  abgegeben wurde als aus der Folie, obwohl die Volumina ähnlich groß waren. Weiterhin war bei dem Experiment mit dem Einkristall kein so deutlicher Peak einer früh desorbierenden Spezies wie bei der Folie zu erkennen. Es ist eventuell eine leichte Schulter im Signal zu erkennen, die aber nicht ohne Weiteres quantifiziert werden konnte. Jedenfalls ist ihr Anteil sehr viel geringer als bei den Silberfolien. Das könnte darin begründet liegen, dass die 0.1 mm dicke Folie ein zehnmal größeres Oberfläche/Volumen-Verhältnis besitzt als der Einkristall. Da die früh desorbierende Spezies ja mit der Oberfläche assoziiert wird, würde bei den Folien auch verhältnismäßig mehr davon vorliegen. Des Weiteren ist das Desorptionssignal der spät desorbierenden Spezies beim Kristall breiter, die FWHM beträgt dort (in der hier gewählten Einheit der Abszisse) 0.083 h, bei der Folie nur 0.057 h. Deshalb wird ein eventuell vorhandener Peak der früh desorbierenden Spezies beim Kristall durch den späteren Peak zusätzlich noch stärker überlagert. Dass die Menge an desorbierendem Sauerstoff beim Kristall so viel kleiner ist als bei der Folie, ist wohl mit der unterschiedlichen Dicke zu begründen. Beim Kristall dauert es länger, bis der Sauerstoff in das gesamte Volumen diffundiert ist und bis somit das Gleichgewicht eingestellt ist. Deshalb wurde im Folgenden eine Messreihe mit unterschiedlichen Beladungszeiten durchgeführt, um den Zeitraum zu finden, in welchem das Gleichgewicht hergestellt wird. Die Messreihe wurde bei einem Beladungsdruck von 10 mbar für verschiedene Beladungszeiten von 1 bis 6840 min bei



**Abbildung 4.35:** Vergleich der Sauerstoff-Desorptionssignale in % des Argonstroms eines Ag(111)-Einkristalls (a) und einer polykristallinen Ag-Folie (b) nach Sauerstoffbehandlung: 50 mbar O<sub>2</sub> für 60 min bei 773 K. Maße des Kristalls: Oberfläche 110 mm<sup>2</sup>, Volumen 54.2 mm<sup>3</sup>, Maße der Folie: Oberfläche 676 mm<sup>2</sup>, Volumen 33.8 mm<sup>3</sup>. In (c) und (d) sind die jeweiligen Desorptionssignale gegen die Temperatur aufgetragen.

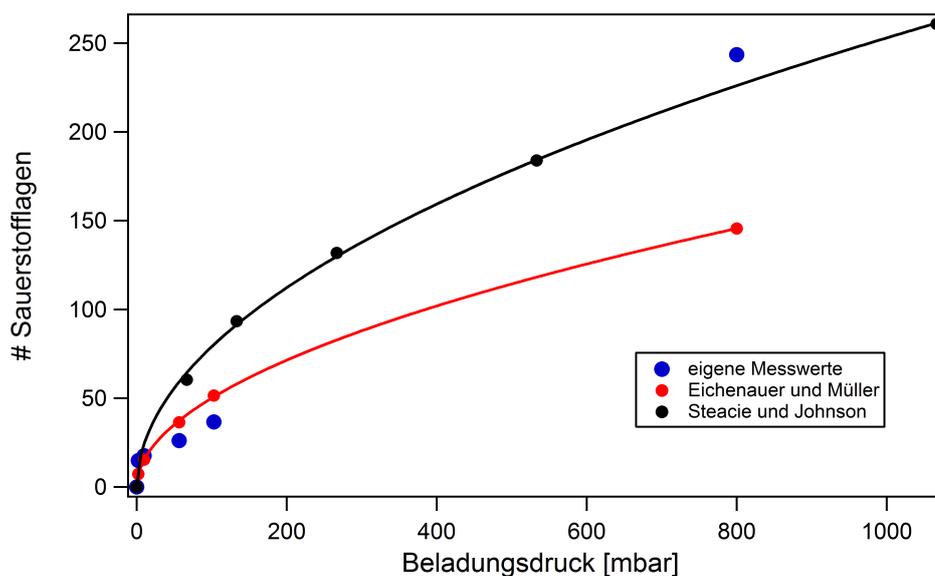


**Abbildung 4.36:** Anzahl der desorbierenden Sauerstofflagen abhängig von der Beladungszeit bei einem Beladungsdruck von 10 mbar für den Ag(111)-Einkristall bei einer Beladungstemperatur von 773 K.

773 K durchgeführt (Abbildung 4.36). Für die Berechnung der Sauerstoffmenge wurde das gesamte Signal integriert (eine Aufspaltung auf zwei Peaks wie bei den Folien war, wie oben beschrieben, beim Kristall nicht möglich) und das erhaltene Sauerstoff/Silber-Verhältnis wurde mit der Anzahl der Lagen im Kristall (etwa  $6 \cdot 10^6$ ) multipliziert.

Am Anfang stieg die Menge an gelöstem Sauerstoff stark an und ging dann ab etwa 1000 Minuten (etwa 17 Stunden) in ein Plateau über. Bei den dünneren Folien wurde dieses Plateau schon viel früher erreicht (3 Stunden bei der 0.1 mm dicken Folie und 1 Stunde bei der 0.05 mm dicken Folie bei gleichem Beladungsdruck). Bei einer Beladungszeit von 60 min (den Bedingungen der Experimente von Abb. 4.35) ist aufgrund des steilen Anstiegs der Kurve aber das Plateau schon fast erreicht; die deutlich niedrigere gelöste Sauerstoffmenge im Kristall im Vergleich zur Folie kann deshalb nicht ausschließlich mit der Beladungszeit erklärt werden.

Die folgenden Experimente wurden dann alle bei einer Beladungszeit von mindestens 17 Stunden durchgeführt, um sicherzugehen, dass sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Es wurde dann die Menge an gelöstem Sauerstoff im Kristall mit den Literaturdaten verglichen. Dazu wurde wiederum der Beladungsdruck geändert. Die Anzahl der desorbierenden Sauerstofflagen ist in Abbildung 4.37 gegen den Beladungsdruck aufgetragen. Wie man gut erkennen kann und auch schon bei der Beladung der Folien besprochen wurde, ist bei den Literaturdaten das Quadratwurzelgesetz erfüllt. Das ist bei den hier am Einkristall gemessenen Löslichkeiten nicht der Fall. Andererseits ist gut zu erkennen, dass die Abweichungen von den Literaturwerten sehr viel weniger drastisch ausfallen als bei den Silberfolien. Hierbei ist noch zu erwähnen, dass im Vergleich zu Eichenauer und



**Abbildung 4.37:** Anzahl der desorbierenden Sauerstofflagen abhängig vom Beladungsdruck. Die Beladungszeit betrug immer mindestens 17 Stunden. Aufgetragen sind außerdem die in der Literatur erhaltenen Werte und das hierbei gültige Quadratwurzelgesetz.

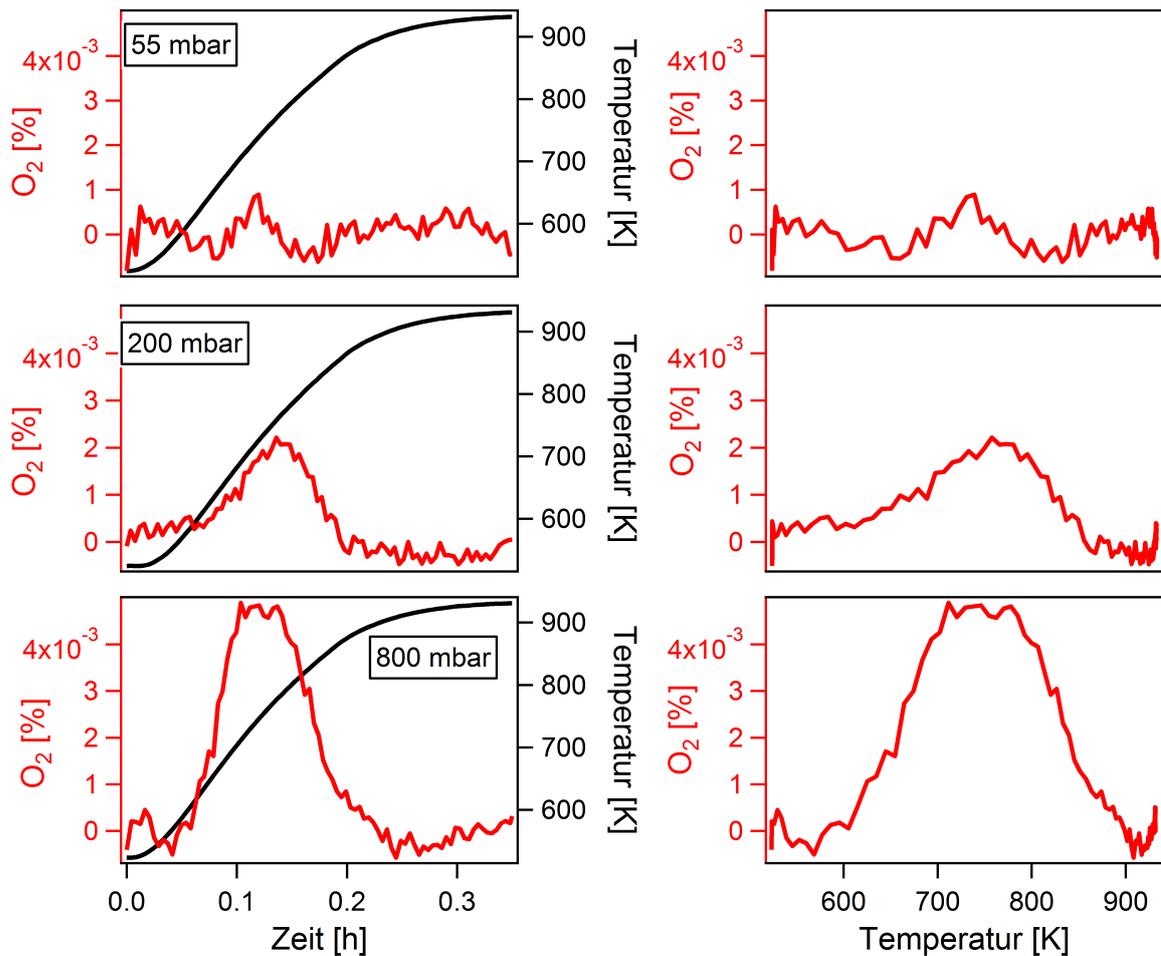
Müller oder Steacie und Johnson mit sehr viel kleineren Probenvolumina gearbeitet wurde. Der kleinste Körper von Eichauer und Müller war eine kleine Kugel mit 0.98 cm Durchmesser, was einem Volumen von etwa  $0.5 \text{ cm}^3$  entspricht. Steacie und Johnson benutzten ähnlich dicke Folien wie in der vorliegenden Arbeit, aber mit einer größeren Fläche. Das Volumen betrug etwa  $1.93 \text{ cm}^3$ . Die im vorigen Vergleichsexperiment verwendete 0.1 mm starke Folie besaß dagegen ein Volumen von  $0.03 \text{ cm}^3$ . Der Ag(111)-Einkristall besaß ein Volumen von  $0.05 \text{ cm}^3$ . Somit waren die verwendeten Proben immer um mindestens eine Größenordnung kleiner als die Vergleichsproben in der Literatur. Dadurch fallen kleine Abweichungen und Messungenauigkeiten stärker ins Gewicht. Unter dieser Maßgabe und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Apparatur eigentlich nicht für diese Messungen konstruiert war, sondern für Umsatzexperimente, lässt sich sagen, dass die Einkristalldaten im Großen und Ganzen nahe an den Literaturwerten liegen. Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass, entgegen den Messungen an den Folien, beim Einkristall die Lage des Desorptionsmaximums nicht vom Beladungsdruck abhängig war. Bis zu einem Beladungsdruck von 100 mbar lag es zwischen 926 und 928 K, lediglich bei 800 mbar wurde ein etwas höherer Wert von 931 K gemessen. Die breite Spanne von über 50 K, wie sie bei der Folie gemessen wurde, ist hier nicht vorhanden. Auch das deutet darauf hin, dass die Sauerstoffdesorption bei der Folie eventuell auf andere Spezies zurückzuführen ist als beim Einkristall.

Um zu untersuchen, ob die früh desorbierende Spezies überhaupt auf dem Ag(111)-

Einkristall gebildet werden kann, wurden Beladungsexperimente bei einer Temperatur von 523 K durchgeführt. Die Idee dahinter war, dass bei dieser Temperatur möglicherweise keine spät desorbierende Spezies gebildet wird und man das Signal der früh desorbierenden Spezies ohne dieses breite Desorptionssignal besser untersuchen könnte. Außerdem wurde ja bei den Folien beobachtet, dass die spät desorbierende Spezies die früh desorbierende verdrängt. Wenn man also bei der Präparation die Bildung der spät desorbierenden Spezies verhindern könnte, dann wäre die Bildung der früh desorbierenden Spezies begünstigt. Die Beladungszeit betrug jeweils 30 Minuten bei Beladungsdrücken von 55, 200 und 800 mbar. Während bei 55 mbar kein eindeutiges Signal zu erkennen war, war bei den höheren Drücken eine schwache Desorption bei 725 K zu sehen. Die Fläche entsprach 0.6 (200 mbar) bzw. 1.3 Monolagen (800 mbar), siehe Abbildung 4.38. Im Vergleich zu den bei der höheren Beladungstemperatur desorbierenden Mengen, die vermutlich aus dem Silbervolumen stammen, ist diese Menge sehr klein, was erklärt, weshalb sie in den vorherigen Experimenten nicht genau untersucht werden konnte. Andererseits unterscheidet sich die Menge nicht mehr signifikant von den Blindexperimenten. Diese wurden zwar bei einer Temperatur von 773 K durchgeführt und der Desorptionspeak erschien erst bei etwa 900 K, dennoch sollten diese Daten mit diesem Hintergrundwissen betrachtet werden. Die Experimente von Sebastian Böcklein und Sebastian Günther, die ja beide am Einkristall durchgeführt wurden, weisen aber darauf hin, dass die früh desorbierende Spezies auch beim Einkristall existiert. So handelt es sich bei dem mittleren Desorptionspeak in Abbildung 4.28 wahrscheinlich um diese Spezies, ebenso wie bei dem mittleren Desorptionspeak in der Dissertation von Sebastian Böcklein beschriebenen TDS-Experiment einer mit  $\text{NO}_2$  nachdosierten O530 eV-Phase. Durch die Beladung bei 523 K konnte diese auch durch dieses Experiment am Reaktor beobachtet werden, und die Menge stieg mit dem Beladungsdruck. Somit konnten die beiden Desorptionspeaks, die bei TDS-Experimenten nach der Beladung von Silberfolien beobachtet wurden, auch bei einem Ag(111)-Kristall nachgewiesen werden. Weiterhin wurde versucht, ein Beladungsexperiment am Ag(111)-Kristall in der Hochdruckzelle der HPSTM-Kammer durchzuführen, was aber aufgrund der Beteiligung von Molybdän schwer interpretierbar war. Die Daten sind im Anhang dargestellt.

### **Vergleich zwischen Folie und Einkristall - Interpretation der verschiedenen desorbierenden Spezies**

Beim direkten Vergleich der Desorption von den Folien und vom Einkristall offenbaren sich einige Unterschiede. Es sollen hier vor allem die Beladungsexperimente bei eingestelltem Gleichgewicht (lange Beladungszeit) und unterschiedlichen Beladungsdrücken diskutiert werden. Bei den Folien ist hier das Quadratwurzelgesetz nicht erfüllt, im Gegensatz zu



**Abbildung 4.38:** TDS-Experimente nach Beladung des Einkristalls bei 523 K mit 55, 200 und 800 mbar für 30 min. Links ist jeweils der Auftrag des Sauerstoffsignals in % des Argonflusses gegen die Zeit, rechts der gegen die Temperatur gezeigt. Die Ordinate besitzt in allen Auftragen die gleiche Skalierung. Alle  $O_2$ -Signale wurden untergrundkorrigiert.

den Literaturdaten. Beim Einkristall streuen die Daten um die Literaturwerte herum (die beide das Quadratwurzelgesetz erfüllen). Die absoluten gelösten Mengen sind bei den Folien bei niedrigen Drücken um etwa eine Größenordnung zu hoch, beim Einkristall liegen sie in der Nähe der Literaturwerte. Auch das Desorptionsmaximum war für die beiden Probenarten unterschiedlich - beim Kristall lag es in einem engen Bereich zwischen 926 und 931 K, während es bei den Folien in einem größeren Bereich zwischen 870 und 922 K variierte. Ein weiterer Unterschied zwischen Folien und Einkristall bestand in dem Peak der früh desorbierenden Spezies, der bei den Folien gut detektierbar war und mit der Beladungszeit korrelierte. Beim Einkristall war dieser Peak höchstens als Schulter im Signal der spät desorbierenden Spezies zu erkennen, auch weil letzterer breiter war als bei den Folien. Die früh desorbierende Spezies bildete sich wahrscheinlich erst beim Abkühlen in Sauerstoffatmosphäre, weil die Beladungstemperatur deutlich höher war als ihre Desorptionstemperatur. Dafür sind dann freie Plätze an der Oberfläche essentiell. Wahrscheinlich sind diese freien Plätze nach längerer Beladungszeit nicht mehr vorhanden, weil sich dann andere Spezies an der Oberfläche gebildet haben.

Worum handelt es sich nun genau bei der früh desorbierenden Spezies? Vermutlich ist es die gleiche Spezies, die man erhält, wenn man nach Bildung der  $p(4 \times 4)O$ -Struktur auf der  $Ag(111)$ -Oberfläche bzw. ähnlicher Strukturen auf anderen Flächen noch weiter Sauerstoff dosiert. So beobachteten Salanov und Savchenko neben dem Desorptionspeak von atomar adsorbiertem Sauerstoff bei 590 K zwei weitere Desorptionspeaks bei 670 K (von den Autoren als "O<sub>p</sub>" bezeichnet) und 820 K, nachdem sie eine polykristalline Silberfolie bei 500 K mit Sauerstoff bei verschiedenen Drücken und verschiedenen Beladungszeiten behandelt hatten<sup>[106]</sup>. Der Peak bei 670 K erschien ab einer Beladungszeit von 10 min bei einem Beladungsdruck von 1 mbar und stieg mit der Beladungszeit weiter an. Das Desorptionsmaximum verschob sich dabei ebenfalls leicht zu höheren Temperaturen. Durch eine Referenzierung auf den 590 K-Peak wurde die Menge an desorbierendem Sauerstoff im 670 K-Peak auf etwa 50 Monolagen geschätzt, was ausschließt, dass es sich dabei um eine Oberflächenspezies handelte. Auch die Autoren interpretierten diese Phase als im oberflächennahen Volumen gelösten Sauerstoff, und konnten dies mit Hilfe von Simulationen untermauern. Sie argumentierten, dass sich bei den von ihnen angewandten niedrigen Beladungstemperaturen kein Sauerstoff im tieferen Volumen löst, und tatsächlich beobachteten sie den Desorptionspeak um 900 K erst bei einer Beladungstemperatur von 700 K.

Bei der von Salanov und Savchenko beobachteten Spezies mit der Desorptionstemperatur von 670 K handelte es sich wohl also um die gleiche Spezies, die auch in der vorliegenden Arbeit bei der Beladung von Silberfolien als früher Peak beobachtet wurde. Im Rahmen dieser Arbeit nahm allerdings die Intensität des Signals mit der Beladungszeit ab, was mit

einer Zunahme des Signals der spät desorbierenden Spezies korrelierte. Diese Korrelation könnte auf einen ursächlichen Zusammenhang hinweisen, also dass die spät desorbierende Spezies die Bildung der früh desorbierenden Spezies irgendwie verhinderte. Auch in einem in Sebastian Böckleins Dissertation beschriebenen TDS-Experiment einer mit  $\text{NO}_2$  nachdosierten O530 eV-Phase wurde ein Peak bei 635 K beobachtet, der wahrscheinlich auf diese Spezies zurückgeht, und auch nach der Sauerstoff-Hochdruckbehandlung des Einkristalls in der Hochdruckzelle der HPSTM-Kammer ist dieser Peak detektierbar (siehe Anhang). Im eingangs beschriebenen TDS-Experiment von Sebastian Günther erscheint ebenfalls ein Peak nach der  $\text{p}(4\times 4)\text{O}$ -Desorption, der sehr wahrscheinlich genauso zu interpretieren ist. Warum hier gleichzeitig die 530 eV-Spezies im XPS erscheint, soll noch einmal gesondert diskutiert werden.

Auch Rehren *et al.* führten Beladungsexperimente an einer in diesem Fall 0.25 mm dicken polykristallinen Silberfolie durch<sup>[109]</sup>. Sie dosierten Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen und Drücken. Vor dem TDS wurde die Probe in Sauerstoff auf 300 K abgekühlt. Die Beladungszeit betrug immer 5 min, was besonders bei niedrigen Drücken nach unseren Messungen nicht ausreichend ist, um das Gleichgewicht einzustellen. Insgesamt konnten 3 verschiedene desorbierende Spezies identifiziert werden, die mit “ $\alpha$ ”, “ $\beta$ ” und “ $\gamma$ ” bezeichnet wurden. Die “ $\alpha$ ”-Spezies besaß, ähnlich wie die früh desorbierende Spezies in der vorliegenden Arbeit, bei einer Beladungstemperatur von 620 K ein Desorptionsmaximum von etwa 720-750 K, und die Intensität stieg mit dem Beladungsdruck an. Allerdings verschob sich das Desorptionsmaximum stark in Abhängigkeit von der Beladungstemperatur in einem Bereich von 600-900 K. Es ist daher eher zweifelhaft, ob dieser stark schiebende Peak wirklich nur einer Spezies zuzuordnen ist. Bei 820 K beispielsweise desorbiert ja auch bereits die Sulfat-Phase, die sich unter bestimmten Beladungsbedingungen gebildet haben könnte. Die “ $\alpha$ ”-Spezies wurde, wie die früh desorbierende Spezies in dieser Arbeit, einer im Volumen gelösten Spezies zugeordnet, da mit steigendem Sauerstoffdruck keine Sättigung erreicht wurde.

Die “ $\beta$ ”-Spezies dagegen desorbierte in einem engeren Bereich von 925-980 K. In isothermen Experimenten wurde eine Sättigung mit dem Beladungsdruck erreicht. Deshalb wurde diese Spezies als oberflächengebunden interpretiert. Es wurde nicht näher darauf eingegangen, wie diese Oberflächenspezies genau beschaffen sein könnte. Bisher sind nur die Strukturen einiger atomar adsorbierten Sauerstoffphasen auf verschiedenen Einkristalloberflächen gelöst, die alle eine Desorptionstemperatur um 580 K besitzen. Oberflächengebundener Sauerstoff mit einer Desorptionstemperatur von 925-980 K könnte entweder ein Oberflächenmolybdat sein (wobei hier die genaue Zersetzungstemperatur unbekannt ist) oder der von Bao *et al.* postulierte stabile Oberflächensauerstoff, der in einigen Veröffentlichungen als “O- $\gamma$ ”

bezeichnet wurde<sup>[30,70]</sup>. Dieser stabile Oberflächensauerstoff soll in Kapitel 4.3.2 genauer diskutiert werden.

Ab einer Beladungstemperatur von 720 K wurde eine dritte desorbierende Spezies detektiert, die in dieser Veröffentlichung mit “ $\gamma$ ” bezeichnet wurde. Diese desorbierte bei etwa 910 K und zeigte lediglich eine Verschiebung von  $\pm 10$  K. Dieser wurde ebenfalls einer volumengelösten Spezies zugeordnet, wobei argumentiert wurde, dass die “ $\gamma$ ”-Spezies im tieferen Volumen vorliege, die “ $\alpha$ ”-Spezies dagegen im oberflächennahen Volumen. Die “ $\alpha$ ”-Spezies würde also der früh desorbierenden Spezies in dieser Arbeit entsprechen, die “ $\gamma$ ”-Spezies zumindest teilweise der spät desorbierenden.

Eine weitere ähnliche Untersuchung wurde von Herein *et al.* durchgeführt<sup>[110]</sup>. Sie untersuchten 0.5 mm dicke polykristalline Silberfolien und Granulat nach der Sauerstoffbeladung bei Drücken von 0.01-300 mbar und Beladungstemperaturen von 525-1000 K. Nach der Beladung wurde in Sauerstoffatmosphäre abgekühlt, bevor das TDS begonnen wurde. In dieser Studie wurden drei Desorptionspeaks beobachtet, die wiederum als “ $\alpha$ ”, “ $\beta$ ” und “ $\gamma$ ” bezeichnet wurden, allerdings dabei nicht die gleichen Spezies meinen wie bei Rehren *et al.*. Der “ $\alpha$ ”-Peak entspricht der Desorption von atomar adsorbiertem Sauerstoff von der Oberfläche bei einer Temperatur von 565 K. Diese Spezies wurde in der hier vorliegenden Arbeit nicht beobachtet, weil der Reaktor beim Herunterkühlen bei einer Temperatur von 523 K evakuiert wurde, was schon im Desorptionsfuß dieser Spezies liegt. Der Peak wurde bei Herein *et al.* in allen Messungen beobachtet und war immer gesättigt. Es ist wohl davon auszugehen, dass diese Spezies vor allem bei den höheren Beladungstemperaturen erst beim Abkühlen entstanden ist. Weiterhin wurde die Spezies “ $\beta$ ” mit einem Desorptionsmaximum bei 680 K gefunden. Zur Bildung wurden höhere Drücke benötigt, wenn die Folie mit Sauerstoff vorbehandelt wurde. Hierbei handelt es sich sehr wahrscheinlich um die früh desorbierende Spezies, die in den vorher beschriebenen Publikationen und auch in der hier vorliegenden Arbeit als im oberflächennahen Volumen gelösten Sauerstoff interpretiert wurde. Bei Herein *et al.* wurde dieser Peak allerdings als Sauerstoff im tieferen Volumen interpretiert. Die dritte Spezies, “ $\gamma$ ”, erschien bei einer Desorptionstemperatur von 900 K ab einer Beladungstemperatur von 623 K als kleine Schulter im breiten “ $\beta$ ”-Desorptionspeak und erreichte in der Sättigung die gleiche Intensität wie der “ $\alpha$ ”-Peak. Er wurde als zwischen Oberfläche und Volumen lokalisierte Sauerstoffspezies beschrieben. In der hier vorliegenden Arbeit wurde bei dieser Desorptionstemperatur eine weit höhere Intensität des Signals beobachtet, die mehreren Monolagen an Sauerstoff entsprach. Interessanterweise berichteten die Autoren, dass sich bei einer Erniedrigung der Heizrate auf 0.1 K/s das Spektrum auf zwei Peaks reduzierte, den “ $\alpha$ ”- und den “ $\gamma$ ”-Peak. Dies spricht dafür, dass der “ $\beta$ ”-Sauerstoff tatsächlich im (evtl. oberflächennahen) Volumen gelöst war und der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Segregation an die Oberfläche ist. Insgesamt scheinen die Experimente innerhalb dieser Studie aber nicht gut reproduzierbar zu sein. So wird beschrieben, dass eine Probe 79 experimentelle Zyklen durchlief, in welchen sich das Aussehen des TD-Spektrums signifikant veränderte, sodass die Peaks bei niedrigen Temperaturen verschwanden und nur noch der “ $\gamma$ ”-Peak vorhanden war. Die hier beschriebenen Beobachtungen werden in Tabelle 4.9 noch einmal zusammengefasst dargestellt.

**Tabelle 4.9:** Zusammenfassung zu in der Literatur bei TDS-Experimenten beschriebenen Sauerstoffspezies auf Silber.

Untersuchung	benannte Spezies	$T_{des}$	Menge	Lokalisation	Bemerkung
Salanov <i>et al.</i> [106] 0.1 mm Folie $p=1$ mbar $T=500-700$ K	$O_{ad}$	590 K	$\theta=0.5$ ML	Oberfläche	atomar ads. O
	$O_p$	670 K	bis zu 50 ML	OF-nahes Volumen	
	covalent O	820 K	keine Angabe	Oberfläche	wahrsch. Sulfat
Rehren <i>et al.</i> [109] 0.25 mm Folie $p=10$ mbar-1 bar $T=570-820$ K	$\alpha$	600-900 K	etwa 60 ML	OF u. Vol.	versch. Spezies?
	$\beta$	925-980 K	etwa 1 ML	Oberfläche	
	$\gamma$	900-920 K	etwa 1 ML	Volumen	
Herein <i>et al.</i> [110] 0.5 mm Folie, Granulat $p=0.01-300$ mbar $T=525-1000$ K	$\alpha$	565 K	ca. 0.75 ML	Oberfläche	
	$\beta$	680 K	bis zu 24 ML	Volumen	
	$\gamma$	900 K	etwa 0.75 ML	Oberfläche	
Vorliegende Arbeit					
0.1 mm Folie $p=2-800$ mbar $T=773$ K	früh-desorbierend	709-770 K	bis 3 ML	OF-nahes Volumen	
	spät-desorbierend	847-922 K	bis 12.7 ML	Volumen+OF(?)	Quadratwurzelgesetz nicht erfüllt
0.05 mm Folie $p=2-800$ mbar $T=773$ K	früh-desorbierend	677-751 K	bis 1.6 ML	OF-nahes Volumen	
	spät-desorbierend	863-892 K	bis 6.5 ML	Volumen+OF(?)	Quadratwurzelgesetz nicht erfüllt
Ag(111)-Einkristall $p=2-800$ mbar $T=773$ K und 523 K	früh-desorbierend	etwa 725 K	bis zu 2 ML	OF-nahes Volumen	mur bei 523 K
	spät-desorbierend	926-931 K	bis zu 145 ML	Volumen	mur bei 773 K

Wie aus der Tabelle gut zu erkennen ist, erschweren nicht nur die verschiedenen Versuchsbedingungen den direkten Vergleich der Daten, sondern auch die unterschiedliche Zuordnung und Benennung der jeweiligen Sauerstoffspezies. Zusammenfassend kann aber davon ausgegangen werden, dass es sich bei der früh desorbierenden Spezies aus dieser Arbeit um Sauerstoff im oberflächennahen Volumen handelt, der auch von Salanov und Savchenko sowie von Rehren *et al.* beobachtet wurde und auch ähnlich interpretiert wurde. Die spät desorbierende Spezies trat beim Kristall erst bei der höheren Beladungstemperatur von 773 K auf und ihre Menge war in etwa mit den Literaturdaten zur Volumenspezies vergleichbar, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es sich hierbei ebenfalls um die Volumenspezies handelt. Bei den Silberfolien hingegen wurde signifikant mehr Sauerstoff nachgewiesen als in der Literatur beschrieben. Durch Sputtern nach der Beladung konnte die Menge deutlich vermindert werden. Deshalb können die Daten in der Weise interpretiert werden, dass hier zusätzlich zum Volumen-Sauerstoff eine Oberflächenspezies vorliegt, die in etwa bei der gleichen Desorptionstemperatur auftritt. Auch von anderen Autoren wurden Oberflächenspezies mit hoher Desorptionstemperatur postuliert, die  $\beta$ -Spezies bei Rehren *et al.* sowie die  $\gamma$ -Spezies bei Herein *et al.*

#### 4.3.1.2 Modellrechnungen zur Sauerstoffdiffusion in Silber

Um das Desorptionsverhalten von in Silber gelöstem Sauerstoff besser verstehen zu können, wurden einige Simulationsrechnungen durchgeführt. Diese basierten auf der Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes, welches folgendermaßen lautet<sup>[111]</sup>:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.8)$$

Hierbei steht  $C$  für die Konzentration des gelösten Stoffes und  $D$  für den Diffusionskoeffizienten. Die Gleichung beschreibt die zeitliche Entwicklung der Konzentration des gelösten Stoffes im Festkörper abhängig vom Diffusionskoeffizienten und von der ortsabhängigen ( $x$ ) Verteilung. Die folgende Ableitung der Gleichungen für das hier untersuchte System erfolgte nach dem Lehrbuch *The Mathematics of Diffusion* von J. Crank<sup>[112]</sup>.

Eine Standardmethode, um eine solche partielle Differentialgleichung zu lösen, ist die Variablenseparation. Hierbei wird angenommen, dass die Variablen  $x$  und  $t$  unabhängig voneinander sind und die Konzentration  $C$  als Produkt zweier separierter Terme  $X$  und  $T$  formuliert werden kann:

$$C = X(x) \cdot T(t) \quad (4.9)$$

Dann kann Gleichung 4.8 folgendermaßen formuliert werden:

$$X \frac{dT}{dt} = DT \frac{d^2X}{dx^2} \quad (4.10)$$

Diese Gleichung kann umgestellt werden zu:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{X} \frac{d^2X}{dx^2} \quad (4.11)$$

Die linke Seite der Gleichung ist nun nur von  $t$  abhängig, die rechte Seite nur von  $x$ . Beide Seiten müssen also gleich einer Konstanten sein, welche zweckmäßig gleich  $-\lambda^2 D$  gesetzt wird.  $\lambda$  ist eine Konstante, die sich aus den jeweiligen Start- und Randbedingungen ergibt. Man erhält somit zwei gewöhnliche Differentialgleichungen:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D \quad (4.12)$$

und

$$\frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2} = -\lambda^2. \quad (4.13)$$

Lösungen zu diesen Differentialgleichungen lauten:

$$T = e^{-\lambda^2 Dt} \quad (4.14)$$

und

$$X = A \sin(\lambda x) + B \cos(\lambda x) \quad (4.15)$$

$A$  und  $B$  sind Konstanten, die sich aus den Start- und Randbedingungen ergeben. Insgesamt erhält man damit für die Konzentration  $C$ :

$$C = [A \sin(\lambda x) + B \cos(\lambda x)] \cdot e^{-\lambda^2 Dt} \quad (4.16)$$

Eine allgemeinere Form wird erhalten, wenn diese Gleichungen aufsummiert werden:

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin(\lambda_m x) + B_m \cos(\lambda_m x)) \cdot e^{-\lambda_m^2 Dt} \quad (4.17)$$

Die Konstanten  $A_m$ ,  $B_m$  und  $\lambda_m$  ergeben sich aus den Start- und Randbedingungen. Bei dem hier beobachteten System handelt es sich um eine dünne Folie der Dicke  $l$ , die nur zwei Flächen besitzt, aus denen die Desorption stattfinden kann. Die Koordinate  $x$  steht senkrecht auf diesen Flächen und beschreibt den Ort im Volumen der Folie. Es wurde

weiterhin folgende Annahme gemacht: Geschwindigkeitsbestimmend soll der Schritt der Diffusion sein, nicht der der Desorption. Das heißt, sobald ein Sauerstoffatom die Oberfläche erreicht, soll es mit einem zweiten Sauerstoffatom rekombinieren und desorbieren. Deshalb gilt als Randbedingung  $C(0)=C(l)\stackrel{!}{=} 0$ . Zunächst fallen damit aus Gleichung 4.17 alle cos-Terme weg, da sie bei  $x = 0$  nicht Null ergeben, das heißt alle  $B_m = 0$ . Damit die Randbedingung  $C(l)=0$  gilt, muss für  $\lambda_m = \frac{m\pi}{l}$  gelten.

Zunächst soll der Fall behandelt werden, dass die Anfangskonzentration  $C_0$  bei  $t = 0$  für  $0 < x < l$  konstant ist. Dann gilt bei  $t = 0$ :

$$C_0 = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right), 0 < x < l. \quad (4.18)$$

Die Konstanten  $A_m$  können jetzt dadurch bestimmt werden, dass Gleichung 4.18 auf beiden Seiten mit  $\sin\left(\frac{p\pi x}{l}\right)$  multipliziert und von 0 bis  $l$  integriert wird. Dabei wird folgender Zusammenhang verwendet:

$$\int_0^l \sin\left(\frac{p\pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx = \begin{cases} 0 & m \neq p \\ \frac{l}{2} & m = p \end{cases} \quad (4.19)$$

Alle Terme mit geradem  $m$  verschwinden und es ergibt sich für  $A_m$ :

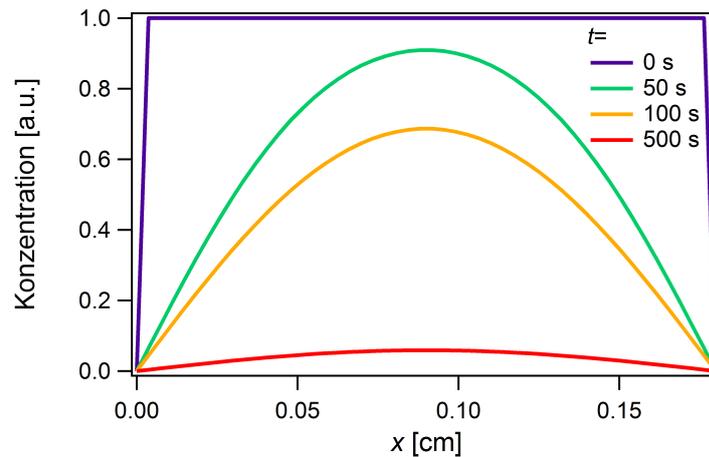
$$A_m = \frac{4C_0}{m\pi}, m = 1, 3, 5, \dots \quad (4.20)$$

Somit ist endgültige Lösung für diese Startbedingung:

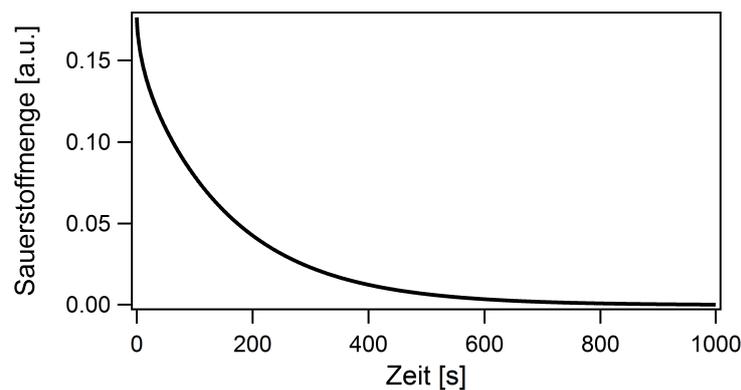
$$C(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} e^{-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{l^2}} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{l}\right), \quad (4.21)$$

wo  $m$  ersetzt wurde durch  $2n+1$ , sodass der Zähler  $n$  von 0 bis  $\infty$  läuft. Für die Simulation im Programm IGOR kann die Summation natürlich nicht bis  $n \rightarrow \infty$  gehen, sondern es muss ein endlicher Wert eingesetzt werden. Je nach Rechnung liegen typische Werte, bei denen sinnvolle Ergebnisse erhalten werden, zwischen 7 und 20. Vor allem bei sehr niedrigen Werten für  $t$  kann es zu unrealistischen "Zacken" am Simulationsbeginn führen, wenn die Zahl der Summanden zu niedrig gewählt wird. Der so simulierte Konzentrationsverlauf in einem 1.8 mm dicken Silberblech ist in Abbildung 4.39 zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt.

Integriert man die Konzentration im Blech bei einem bestimmten Zeitpunkt über die Dicke der Probe, so erhält man die zu diesem Zeitpunkt gelöste Menge an Sauerstoff. Diese



**Abbildung 4.39:** Auftrag der simulierten Sauerstoffkonzentration in einem 1.8 mm dicken Silberblech zu verschiedenen Zeitpunkten  $t$  mit einem angenommenen Diffusionskoeffizienten  $D = 2.018 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Die Summation erfolgte jeweils bis  $n=20$ .



**Abbildung 4.40:** Verlauf der simulierten Sauerstoffmenge in einem 1.8 mm dicken Silberblech.  $D = 2.018 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , die Summation erfolgte jeweils bis  $n=20$ .

Größe kann nun gegen die Zeit aufgetragen werden, wie es in Abbildung 4.40 dargestellt ist. Hierbei handelt es sich noch nicht um ein TD-Spektrum, weil einerseits die Temperatur konstant gehalten wird und andererseits nicht die desorbierende, sondern die gelöste Menge an Sauerstoff dargestellt wird. Es handelt sich eher um eine Art Beobachtung des Ausgasens einer Probe bei konstanter Temperatur.

In einem TDS-Experiment wird die Temperatur hochgerampft, so dass der Diffusionskoeffizient keine Konstante ist. Bei einer im Idealfall linearen Heizrampe mit Steigung  $\beta$  und einer Anfangstemperatur  $T_0$  ist der Zusammenhang:

$$T = T_0 + \beta t. \quad (4.22)$$

Für die Temperaturabhängigkeit von  $D$  wird üblicherweise ein Arrheniusgesetz angesetzt:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.23)$$

Dabei ist  $D_0$  ein präexponentieller Faktor und  $E$  die Aktivierungsenergie der Diffusion. Nimmt man für die Diffusion von O-Atomen im Ag-Volumen ein *random-walk*-Modell an, kann man mit Hilfe der Einstein-Gleichung  $D_0$  abschätzen zu:

$$D_0 = \frac{\nu_0 d^2}{6} = \frac{1}{6} \cdot 10^{13} \text{s}^{-1} \cdot (2.89 \cdot 10^{-8} \text{cm})^2 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \quad (4.24)$$

( $d$  ist die Gitterkonstante von Ag).

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über einige in der Literatur gemessene  $D_0$ -Werte und Aktivierungsenergien. Die Streuung der Daten lässt sich außer mit den üblichen experimentellen Unsicherheiten mit den verschiedenen Probenotypen (Folien, kompakte Stücke, Einkristalle) und Messmethoden erklären. (Die  $D_0$ -Werte sind wegen der Extrapolation über große Wertebereiche in den Arrhenius-Auftragungen mit einer großen Unsicherheit behaftet, liegen aber nicht zu weit vom abgeschätzten Wert entfernt.)

**Tabelle 4.10:** In der Literatur beschriebene Diffusionsparameter zur Diffusion von Sauerstoff in Silber.

Nummer	$D_0$ [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]	$E$ [eV]	Probe	Methode	Temperaturbereich
1	$2.72 \cdot 10^{-2}$	0.48	Kugel und Zylinder	Volumen	685-1135 K <sup>[108]</sup>
2	$4.9 \cdot 10^{-3}$	0.50	kompaktes Stück	elektrochemisch	1036-1210 K <sup>[113]</sup>
3	$1.55 \cdot 10^{-1}$	0.80 <sup>1</sup>	Ag(110)	Volumen	773-903 K <sup>[114]</sup>
4	$1.55 \cdot 10^{-1}$	0.63	Ag(110)	Volumen	903-1073 K <sup>[114]</sup>
5	$3.2 \cdot 10^{-2}$	0.67 <sup>1</sup>	Granulat	Volumen	673-903 K <sup>[114]</sup>
6	$2.96 \cdot 10^{-2}$	0.48	Granulat	Volumen	673-903 K <sup>[114]</sup>
7	$4.1 \cdot 10^{-2}$	0.68	Film	elektrochemisch	873-1123 K <sup>[115]</sup>
8	$3.2 \cdot 10^{-3}$	0.50	Scheibe	elektrochemisch	1013-1188 K <sup>[116]</sup>
9	$3.2 \cdot 10^{-2}$	0.66 <sup>1</sup>	Folie	QMS	673-903 K <sup>[117]</sup>
10	$2.96 \cdot 10^{-2}$	0.48	Folie	QMS	903-1073 K <sup>[117]</sup>

<sup>1</sup> Messungen bei niedrigen Temperaturen angezweifelt; evtl. Verfälschung durch Bindung an die Oberfläche.

Die Temperaturabhängigkeit wird durch eine zeitabhängige Formulierung der Diffusionskonstante  $D$  behandelt:  $D = D(t)$ . Mit einer zeitabhängigen Diffusionskonstante lautet das 2. Fick'sche Gesetz wie folgt:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.25)$$

Das Problem wird gelöst, indem

$$d\tau = D(t)dt \quad (4.26)$$

definiert wird, sodass

$$\tau = \int_0^t D(t')dt'. \quad (4.27)$$

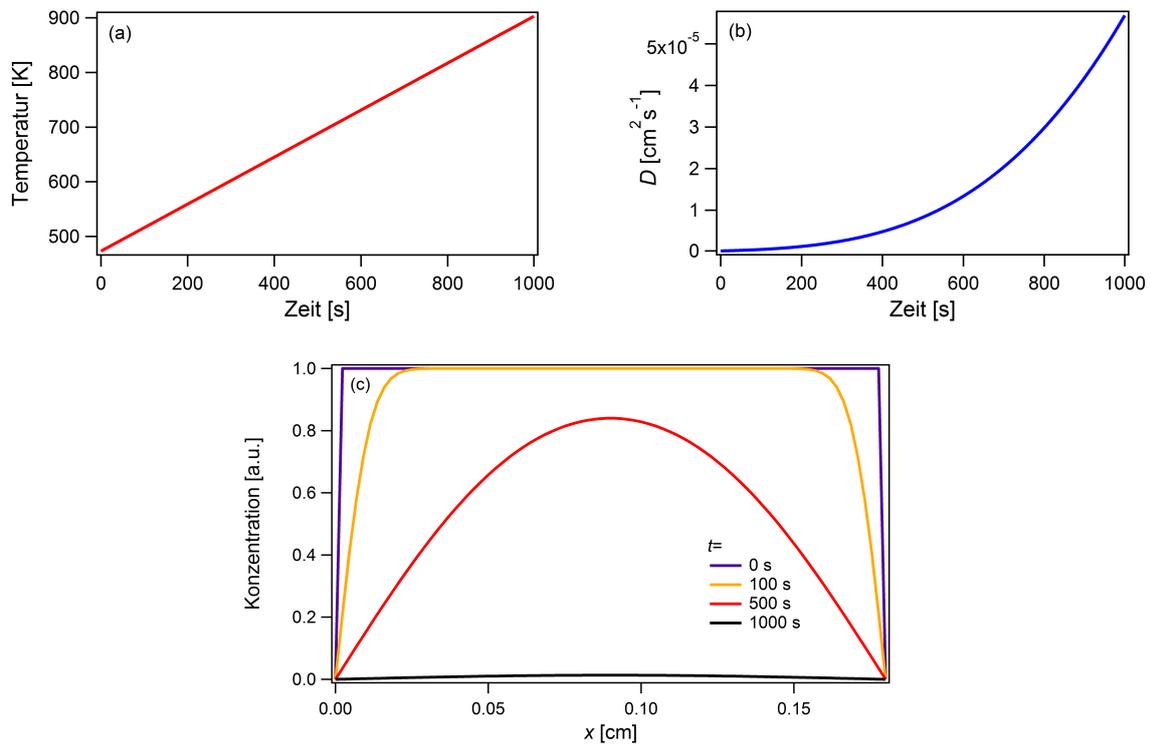
Gleichung 4.25 vereinfacht sich damit zu:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (4.28)$$

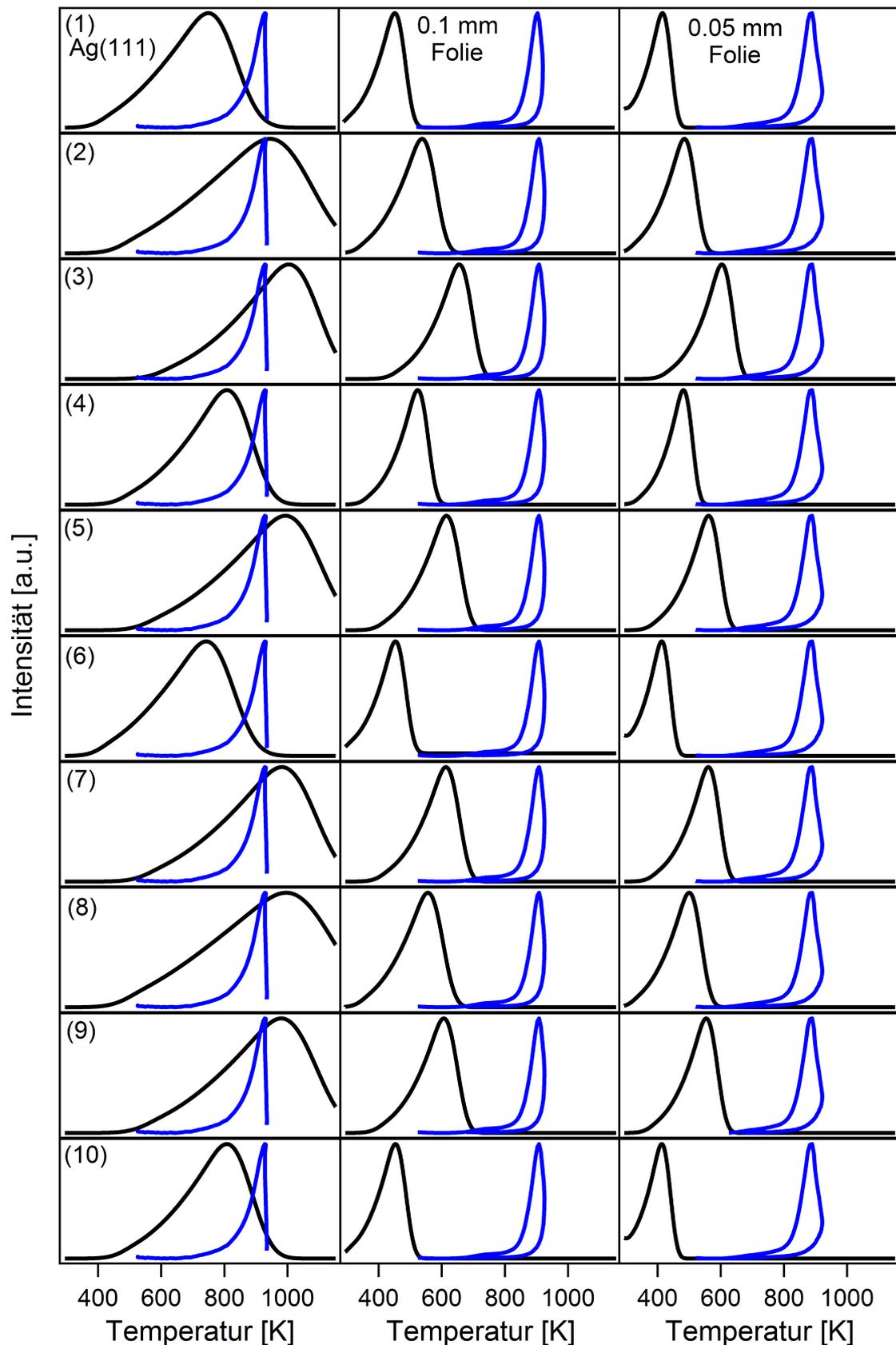
Die Lösung dieser Gleichung für ein dünnes Blech mit den vorher festgelegten Randbedingungen entspricht im Wesentlichen Gleichung 4.21, außer dass statt der vorher konstanten Diffusionskonstante  $D$  multipliziert mit der Zeit nun das Integral  $\int_0^t D(t')dt'$  im Exponenten zu finden ist:

$$C(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \int_0^t D(t')dt'}{l^2}} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l}. \quad (4.29)$$

Wertet man diese Gleichung aus, so erhält man die Konzentrationsverteilung im Blech zu verschiedenen Zeitpunkten, wie in Abbildung 4.41 gezeigt ist. Im Vergleich mit Abbildung 4.40 erkennt man, dass im Fall der Temperaturrampe die Sauerstoffkonzentration langsamer abnimmt, was an dem niedrigen Diffusionskoeffizienten bei den anfänglich kleinen Temperaturen liegt. Um nun ein TDS-Experiment simulieren zu können, muss nicht die Sauerstoffkonzentration im Blech berechnet werden, sondern die desorbierte Menge. Dies gelingt dadurch, dass zu jedem Zeitpunkt die Konzentration über die Ortskoordinate integriert und mit dem vorherigen Zeitpunkt verglichen wird. In Abbildung 4.42 sind solche TD-Spektren von einer 0.1 mm und einer 0.05 mm dicken Folie und vom 1.8 mm dicken Einkristall für alle Literaturwerte aus Tabelle 4.10 gezeigt. Zum Vergleich ist jeweils ein experimentelles Spektrum des jeweiligen Systems mit eingezeichnet. Für alle drei Systeme sind mehr oder weniger große Abweichungen zwischen den simulierten und gemessenen Desorptionsspektren erkennbar. Auch die simulierten Spektren weisen große Unterschiede vor allem in der Lage des Desorptionsmaximums auf, je nachdem, welche Diffusionsparameter für die Rechnung verwendet wurden. Für den Einkristall stimmt die Lage des Desorptionsmaximums tatsächlich relativ gut mit dem Literaturwert von Ramanarayanan *et al.* überein. Die Peakbreite unterscheidet sich jedoch stark, wobei der simulierte Peak für alle untersuchten Diffusionsparameter etwa 2-3 mal so breit ist wie der gemessene Peak (dies gilt für den ansteigenden Ast, da der absteigende Ast aufgrund der zu hohen Temperaturen nicht sauber gemessen werden konnte). Bei den simulierten Daten setzt



**Abbildung 4.41:** Berechnung der Sauerstoffkonzentration in einem 1.8 mm dicken Silberblech zu verschiedenen Zeitpunkten.  $D_0 = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $E=0.68 \text{ eV}$ , die Summation erfolgte jeweils bis  $n=20$ . (a) Darstellung der zugrunde gelegten Temperaturfunktion. (b) Darstellung des berechneten Diffusionskoeffizienten  $D$ . (c) Auftragung der Sauerstoffkonzentration gegen die Ortskoordinate  $x$  zu verschiedenen Zeitpunkten.



**Abbildung 4.42:** Verlauf der simulierten Sauerstoff-TD-Spektren (schwarz) des 0.18 mm dicken Einkristalls und eines 0.1 mm sowie 0.05 mm dicken Silberblechs. Die jeweiligen Diffusionsparameter der Zeilen 1-10 entsprechen denen der Tabelle 4.10. Die Aufheizrate in den simulierten Spektren betrug  $0.5 \text{ K/s}$ . Die Summation erfolgte jeweils bis  $n=20$ . Zum Vergleich sind experimentelle Spektren (blau) eingezeichnet (Parameter: Einkristall 800 mbar  $\text{O}_2$ , 19 h, 773 K; 0.1 mm Folie: 800 mbar  $\text{O}_2$ , 20.5 h, 773 K; 0.05 mm Folie: 800 mbar  $\text{O}_2$ , 17.5 h, 773 K).

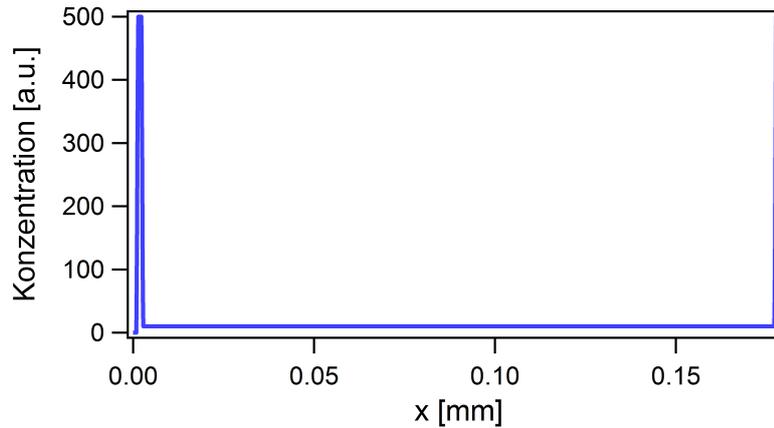
die Desorption schon bei sehr niedrigen Temperaturen von etwa 400 K ein, während die gemessenen Daten einen tatsächlichen Desorptionsbeginn von etwa 700 K zeigen. Bei den Daten der Folien sind die gemessenen und die simulierten Desorptionsmaxima um bis zu 500 K gegeneinander verschoben. Auch hier ist die Peakbreite des gemessenen Desorptionspeaks kleiner als die des simulierten, allerdings ist der Unterschied in diesem Fall nicht so groß wie bei den Einkristalldaten. Die simulierten Desorptionsmaxima bei den Folien liegen für alle ausgewerteten Diffusionsparameter im Bereich von 410-615 K. Viele dieser Desorptionsmaxima liegen damit sogar unterhalb des Desorptionsmaximums der  $p(4\times 4)O$ -Oberflächenstruktur bei etwa 580 K, was ein sehr überraschendes Ergebnis darstellt. Offensichtlich kann aber im Volumen gelöster Sauerstoff bereits bei diesen niedrigen Temperaturen an die Oberfläche diffundieren, wenn man den Literaturwerten zur Diffusion vertraut. Dies hätte zur Folge, dass der Sauerstoff im Widerspruch zur Annahme nicht sofort desorbieren würde, sondern an der Oberfläche zunächst stabile Oberflächenstrukturen ausgebildet würde, bis die Desorptionstemperatur dieser Phasen erreicht ist. Denkbar wären die  $p(4\times 4)O$ -Struktur, die in der Literatur vor allem von Bao *et al.* beschriebene stabile Phase "O- $\gamma$ " oder aber auch Verbindungen mit Fremdelementen wie die Sulfatphase oder die Molybdatphase. Je nachdem welche Literaturdaten zur Berechnung herangezogen

**Tabelle 4.11:** Aus den Literaturdaten der Diffusionsparameter berechnete Desorptionsmaxima der verschiedenen verwendeten Probendicken.

Nummer (vgl. Tabelle 4.10)	Folie 0.05 mm	Folie 0.1 mm	Einkristall 1.8 mm
1	416 K	456 K	750 K
2	485 K	538 K	944 K
3	604 K	656 K	1004 K
4	482 K	524 K	808 K
5	562 K	615 K	993 K
6	409 K	453 K	743 K
7	561 K	613 K	982 K
8	500 K	556 K	996 K
9	554 K	607 K	980 K
10	413 K	454 K	808 K

werden, unterscheiden sich die Lagen der Maxima auch etwas, was in Tabelle 4.11 noch einmal zusammengefasst ist.

Wie ersichtlich ist, gibt es hier eine sehr breite Streuung, wenn die verschiedenen Literaturwerte angewendet werden. In allen Fällen ist es aber so, dass die Desorptionsmaxima sehr stark von der Probendicke abhängen, was im Experiment so nicht beobachtet wurde. Die gemessenen Daten des Einkristalls sind, bis auf die Peakbreite, gut mit den Literaturdaten vereinbar, während die Daten der Folien sehr weit weg von den simulierten Spektren liegen.



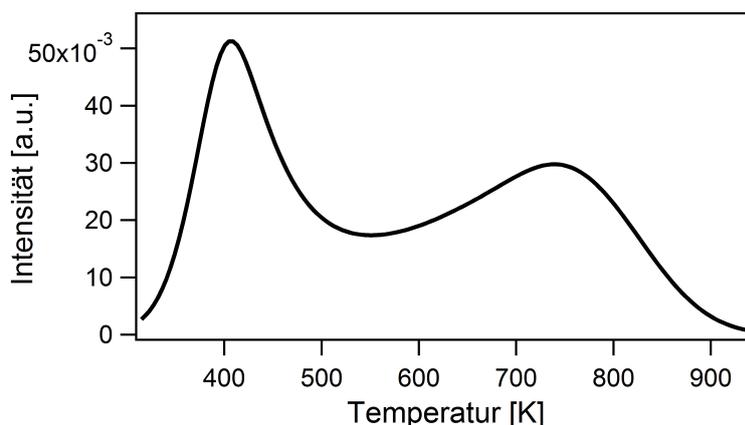
**Abbildung 4.43:** Darstellung der angenommenen Konzentrationsverteilung zur TD-Simulation.

Dies lässt die Vermutung zu, dass die Desorptionspeaks bei den Folien eventuell gar nicht durch die Diffusion und Desorption von gelöstem Sauerstoff bedingt sind, sondern von etwas anderem, wie beispielsweise von Oberflächenspezies. Es ist auch vorstellbar, dass gelöster Sauerstoff an der Oberfläche zunächst bei niedrigeren Temperaturen in irgendeiner Form gebunden wird, um dann bei einer höheren Temperatur zu desorbieren.

Die bisherigen Simulationen konnten auch die bei den Folien beobachtete Form der TD-Spektren mit 2 Peaks nicht reproduzieren. Aus den Experimenten ergab sich die These, dass es sich hierbei um zwei verschieden lokalisierte Spezies handeln könnte, einmal im tiefen Volumen und einmal im oberflächennahen Volumen gelöst. Deshalb wurde nun auch noch eine Ortsabhängigkeit der Anfangskonzentration  $C_0 = f(x')$  eingeführt. Für diesen speziellen Fall kann die Konzentration  $C$  folgendermaßen berechnet werden:

$$C(x, t) = \frac{2}{l} \sum_{n=0}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 t \int_0^t D(t') dt'}{l^2}} \int_0^l f(x') \sin \frac{n\pi x'}{l} dx' \quad (4.30)$$

Beispielsweise könnte man eine ortsabhängige Konzentration wie in Abbildung 4.43 für  $t = 0$  gezeigt annehmen. Direkt an der Oberfläche ist die Konzentration 0, unter der Oberfläche dann relativ hoch, um die oberflächennahe Spezies darzustellen, und im Rest der Probe dann konstant und niedriger als direkt unter der Oberfläche. Ein simuliertes TDS mit dieser Konzentrationsverteilung ergibt tatsächlich zwei Desorptionspeaks, wie in Abbildung 4.44 veranschaulicht ist. Hier wurde die Simulation für den Einkristall mit den Diffusionsparametern von Eichenauer und Müller durchgeführt. Die simulierten Desorptionsmaxima stimmen jedoch auch dann nicht mit den gemessenen überein. Da aber die Literaturwerte für die Diffusionskoeffizienten ebenfalls stark streuen, ist dies nicht zu erwarten. Qualitativ könnten die beiden beobachteten Desorptionspeaks aber durch eine



**Abbildung 4.44:** Simuliertes TD-Spektrum aus einem 1.8 mm dicken Einkristall mit der in Abbildung 4.43 gezeigten Konzentrationsverteilung.  $D_0 = 2.72 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $E = 0.48 \text{ eV}$ , Heizrampe  $\beta = 0.43 \text{ K/s}$ . Die Summation erfolgte bis  $n=20$ .

solche Konzentrationsverteilung erklärt werden.

Es konnten insgesamt einige Abweichungen der simulierten TD-Spektren gegenüber den gemessenen festgestellt werden. Beim Einkristall stimmten die Desorptionsmaxima gut überein, jedoch waren die simulierten Peakbreiten um den Faktor 2-3 erhöht. Bei den Folien konnte weder bei den Positionen der Desorptionsmaxima noch bei den Peakbreiten eine Übereinstimmung festgestellt werden. Die Simulationen sagten eine gute Beweglichkeit der Sauerstoffatome im Volumen und damit eine Diffusion zur Oberfläche schon bei relativ niedrigen Temperaturen voraus, bei welchen experimentell aber noch keine Desorption von Sauerstoff festgestellt werden konnte. Dies könnte bei den Folien daran liegen, dass die beobachteten Desorptionspeaks nicht durch Volumensauerstoff bedingt sind, sondern durch eine an der Oberfläche gebundene Spezies. Eine andere Interpretationsmöglichkeit wäre, dass die Anfangsannahme, dass an die Oberfläche segregierter Sauerstoff sofort desorbiert, die für die Simulation gemacht wurde, falsch ist. Stattdessen könnte an die Oberfläche segregierter Sauerstoff dort zuerst in irgendeiner Form als Oberflächenspezies gebunden werden und erst bei der Zerfallstemperatur dieser Spezies desorbieren. Das würde auch die geringere gemessene Peakbreite bei den Einkristalldaten erklären.

### 4.3.2 Behandlung von Silberfolien unter hohen Sauerstoffdrücken und Temperaturen - Experimente zur Existenz einer bei hohen Temperaturen stabilen Sauerstoff-Oberflächenphase auf Silber

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Frage, ob eine bei hohen Temperaturen (etwa 900 K) stabile Sauerstoff-Oberflächenphase auf Silber existiert und welche Eigenschaften

sie besitzt.

Eine solche Phase wurde erstmals 1993 von Bao *et al.* beschrieben. In dieser Studie wurden Ag(111)-Oberflächen mit 80 % O<sub>2</sub> und 20 % H<sub>2</sub>O bei einem Gesamtdruck von 1 bar und einer Temperatur von 900 K für 48 Stunden behandelt. In der darauffolgenden AES-Untersuchung waren nur Sauerstoff und Silber detektierbar. Es wurde ein  $\begin{pmatrix} 26 & 1 \\ -1 & 26 \end{pmatrix}$  Moiré-Pattern beobachtet, welches mit einer Aufblähung der obersten Schicht durch eingelagerte Sauerstoffatome erklärt wurde. Bei Behandlung mit Methanol bei 900 K verschwand die Überstruktur, was darauf schließen ließ, dass diese Phase eventuell eine wichtige Rolle bei der Methanol-Oxidation spielen könnte<sup>[33]</sup>. In einer weiteren Untersuchung des gleichen Autors wurde ein Ag(111)-Kristall einem Druck von 1 bar Sauerstoff ausgesetzt. Es erschien bei einer Beladungstemperatur von 780 K eine Spezies mit einer Bindungsenergie von 529 eV, die als “O- $\gamma$ ” bezeichnet wurde. Diese Spezies wurde durch Sputtern entfernt und durch Heizen auf 680 K regeneriert. Die Daten wurden dahingehend interpretiert, dass bei den harschen Präparationstemperaturen die Oberfläche restrukturiert wird. Auf den restrukturierten Bereichen kann O- $\gamma$  gebildet werden.

Weiterhin wurden Raman-Untersuchungen mit einem Sauerstoff-vorbehandelten und auf 900 K geheizten Ag(110)-Kristall angestellt. Es wurde berichtet, dass durch das Heizen auf 900 K der O- $\gamma$  Zustand zunächst verschwinde. Durch Einleiten von Sauerstoff bei 780 K erschien dann ein Peak bei 803 cm<sup>-1</sup>, der dem O- $\gamma$  zugeordnet wurde. Dieser Peak konnte durch das Einleiten von Methanol deutlich reduziert werden, was wiederum für die Beteiligung der O- $\gamma$ -Spezies an der Methanol-Oxidation sprach.

Auch andere Autoren untersuchten die Wechselwirkung von Silber mit Sauerstoff bei hohen Drücken und Temperaturen. J. Wang *et al.* dosierten 9000 L O<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 873 K auf eine polykristalline Silberfolie. Beim anschließenden Heizen bis 973 konnte keine Sauerstoffdesorption festgestellt werden, obwohl durch XPS zwei Spezies mit Bindungsenergien von 529.3 eV und 530.6 eV nachgewiesen wurden. Die 529.3 eV-Spezies wurde als O- $\delta$  bezeichnet, da sie eine noch höhere Desorptionstemperatur besaß als der von Bao *et al.* beschriebene O- $\gamma$ . Diese Spezies sollte an der Oberfläche lokalisiert sein und eine wichtige Rolle in der Methanol-Oxidation spielen<sup>[118]</sup>.

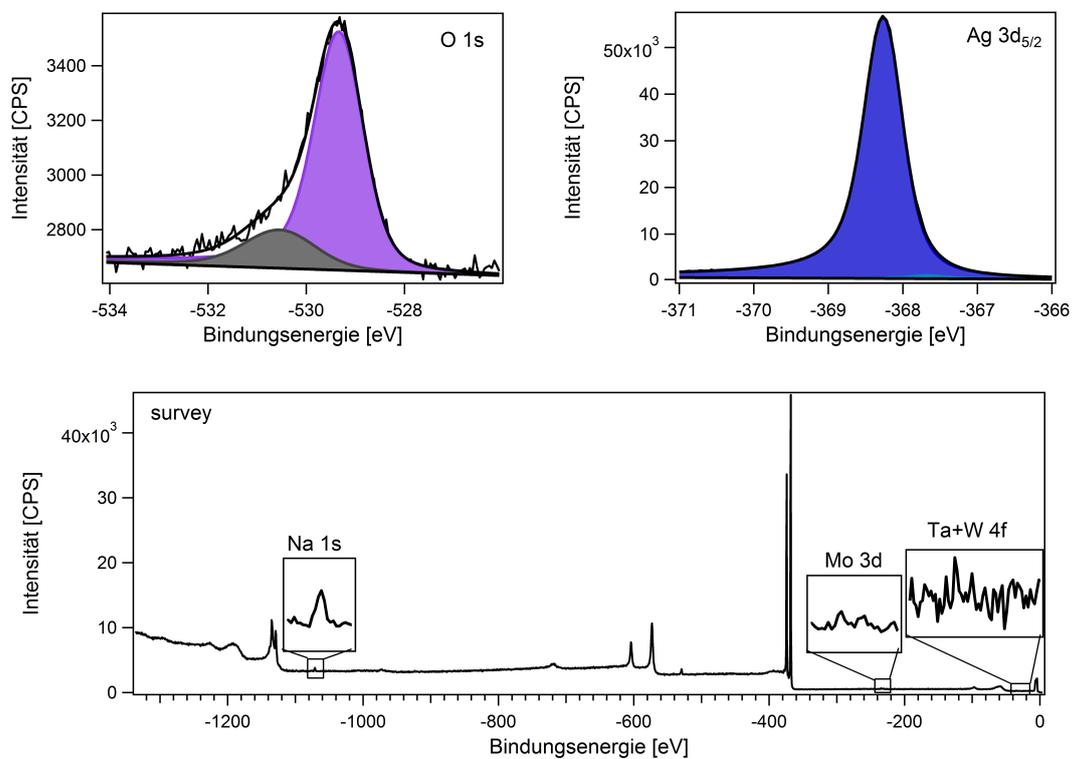
Deng *et al.* konnten durch *in situ*-Raman Spektroskopie auf elektrolytischem Silber vier verschiedene Sauerstoffspezies detektieren<sup>[119]</sup>, wobei zwei davon eine hohe Temperaturstabilität aufwiesen. Die in dieser Arbeit als  $\beta$ -Spezies bezeichnete Phase blieb bis über 873 K stabil und wurde als atomar adsorbierter Sauerstoff interpretiert. Aufgrund der gleichen Raman-Frequenz sind wahrscheinlich diese Spezies und die von Bao *et al.* beschriebene  $\gamma$ -Spezies als äquivalent zu betrachten. Die von Deng *et al.* beschriebene  $\gamma$ -Spezies hingegen wurde als im oberflächennahen Volumen gelöst interpretiert und war ebenfalls bis über

873 K stabil.

C. Wang *et al.* führten ebenfalls *in situ*-Ramanspektroskopie auf polykristallinen Silberfolien durch. Auffällig sind hier die stark abweichenden Desorptionstemperaturen von den vorher besprochenen Studien bei aber teilweise sehr ähnlichen Raman-Signalen. In dieser Untersuchung wurde keine auffällig temperaturstabile Spezies gefunden.

Insgesamt kann wie bei den TDS-Experimenten festgestellt werden, dass der Vergleich zwischen verschiedenen Studien durch unterschiedliche Benennungen und Versuchsbedingungen erschwert wird. Zusammenfassend scheinen aber die Ergebnisse zu überwiegen, dass eine außerordentlich stabile atomare Sauerstoffspezies auf Silber existieren soll. Die O 1s-Bindungsenergie dieser Spezies beträgt 529.x eV und die Raman-Bande liegt bei etwa  $800\text{ cm}^{-1}$ . Es existiert bisher kein theoretisches Modell, welches die Stabilität dieser Phase erklären könnte. Deshalb erschien die dann von Reichelt *et al.* vorgeschlagene Erklärung, dass es sich bei dieser Spezies in Wirklichkeit um eine Verunreinigung durch Molybdat auf der Silberoberfläche handele, sehr plausibel. Das Molybdän kann bei den harschen Präparationsbedingungen vom molybdänhaltigen Probenhalter auf die Probenoberfläche transportiert werden. Dort werden molybdänhaltige Oberflächenphasen ausgebildet, die eine O 1s-Bindungsenergie von 529.5 eV aufweisen. Molybdate sind außerdem sehr temperaturstabil. Deshalb wurde vermutet, dass der von Bao *et al.* beschriebene O- $\gamma$  ebenfalls durch eine Molybdänkontamination, oder die Kontamination mit sich vermutlich ähnlich verhaltenden Metallen wie Wolfram oder Tantal verursacht sei<sup>[54]</sup>.

In der darauf erfolgten Publikation von Rocha *et al.*<sup>[104]</sup> wurde allerdings ein XP-Übersichtsspektrum einer polykristallinen Silberfolie gezeigt, die für 8 h bei 873 K mit 0.3 mbar Sauerstoff behandelt wurde. Das Spektrum zeigte neben dem charakteristischen O- $\gamma$ -Peak nur eine kleine Verunreinigung mit Kalium an (etwa 1.2 %). Der Anteil an Molybdän wurde mit 0.3 % angegeben, was im Vergleich mit den gemessenen 20 % Sauerstoff vernachlässigbar sei. Im Übersichtsspektrum waren auch keine Signale von Tantal oder Wolfram sichtbar. Ein weiterer Hinweis, dass der 529 eV-Peak eventuell nicht nur durch Molybdän erklärbar ist, ergab ein Beladungsexperiment am Silbereinkristall mit anschließender XPS-Analytik in der HPSTM-Kammer. Der Kristall wurde im Reaktor 18 h bei 773 K mit 800 mbar beladen. Nach dem Abkühlen wurde er ausgeschleust und auf einen Probenhalter der HPSTM-Kammer montiert und in die Präparationskammer eingeschleust. Nach einem kurzen Heizschritt auf 500 K, um eventuell anhaftendes Carbonat zu entfernen, wurde neben einigen Detailspektren ein XP-Übersichtsspektrum aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 4.45 gezeigt. Im O 1s-Spektrum war deutlich ein Peak bei 529.3 eV zu erkennen. Die Bedeckung betrug 26.8 normierte Einheiten. Ein kleinerer Peak mit einer Bedeckung von 5.8 normierten Einheiten fand sich bei 530.5 eV. Das Ag 3d<sub>5/2</sub>-Spektrum zeigte dabei hauptsächlich die



**Abbildung 4.45:** XP-Spektren des Ag(111)-Einkristalls nach Beladung mit 800 mbar O<sub>2</sub> bei 773 K für 18 h. Es ist ein deutlicher Peak bei 529.3 eV im O 1s-Spektrum zu erkennen, der nicht durch die Fremdelemente Mo, W oder Ta zu erklären ist.

Anwesenheit von  $\text{Ag}^0$  an, lediglich ein kleiner Teil von 1 % lag als  $\text{Ag}^{\delta+}$  vor. Wolfram und Tantal konnten im Übersichtsspektrum nicht detektiert werden, lediglich im Mo 3d-Spektrum waren 2 schwache Peaks erkennbar, deren Intensitätsverhältnis nicht mit dem durch die durch die Spin-Bahn-Kopplung erwarteten übereinstimmte. Dies lag vermutlich an der kleinen Menge und am schlechten Signal/Rausch-Verhältnis im Übersichtsspektrum. Dennoch wurde die Fläche bestimmt, und das O 529 eV/Mo-Verhältnis betrug 12.2. Somit konnte das Auftreten des O 1s-Signals bei 529 eV nicht allein durch die Anwesenheit von Molybdat erklärt werden, wo das höchstmögliche O/Mo-Verhältnis 4 beträgt. Das einzige Element, das im Übersichtsspektrum noch ein signifikantes Signal zeigte, war Natrium mit einer Bindungsenergie von 1071.2 eV. Das O 529 eV/Na-Verhältnis betrug 3.7. Die Peakform zeigt an, dass das Natrium wie erwartet ionisch vorlag. Dadurch, dass die Untersuchung von Rocha *et al.* mit Synchrotronstrahlung mit einer Energie von  $h\nu=1000$  eV durchgeführt wurde, wäre es für diese Autoren sehr schwierig gewesen, Natrium nachzuweisen. Dass aber in der Untersuchung von Rocha *et al.* auch Kalium nachgewiesen wurde, bestärkt die Vermutung, dass Alkalimetalle bei der Präparation der O529 eV-Spezies auf die Oberfläche gelangen. Kann die Existenz des 529 eV-Sauerstoffs womöglich mit der gleichzeitigen Anwesenheit von Natrium oder anderen Alkalimetallen erklärt werden? Gibt es stabile Alkalimetall-Sauerstoff-Verbindungen auf der Silberoberfläche, die zu den beschriebenen Eigenschaften passen? Hier besteht definitiv Bedarf an weiterführenden Untersuchungen. Es wurde versucht, ein LEED-Bild der erhaltenen Phase zu erhalten, und möglicherweise eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30$ -Überstruktur beobachtet, allerdings an der Grenze zur Sichtbarkeit. Dieses Beladungsexperiment am Einkristall zeigte aber deutlich, dass es noch eine Sauerstoffspezies mit 529.x eV Bindungsenergie geben muss, die nicht durch eine Molybdänverunreinigung hervorgerufen wird. Zusätzlich wurde in diesem Experiment eine auffällig hohe Bedeckung mit Natriumionen gefunden.

#### 4.3.2.1 Beladungsexperimente an polykristalliner Silberfolie

Um eine mögliche Verunreinigung auf den beladenen Folien zu identifizieren und zu eliminieren, wurde das folgende Experiment immer mit der gleichen Folie ( $10 \times 20 \times 0.1$  mm<sup>3</sup>, Reinheit 99.999 %) mehrmals wiederholt. Die Folie wurde im Reaktor im Argonstrom (0.052 sccm) auf 873 K geheizt und 60 min auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde auf 773 K (in späteren Experimenten 803 K) abgekühlt und 800 mbar Sauerstoff eingeleitet. Die Beladungszeit betrug meistens etwa 20 h, es wurden aber auch Experimente mit anderen Beladungszeiten von bis zu 70 h durchgeführt. Nach dem Abkühlen auf 523 K wurde der Sauerstoff abgepumpt und nach dem vollständigen Abkühlen dann die Probe für weitere Untersuchungen aus dem Reaktor entnommen und in die XPS-Kammer überführt.

Dass die Probe nicht ohne zwischenzeitlichen Luftkontakt zur Analytik transportiert werden konnte, war bei diesen Experimenten unvermeidlich. Nach jedem Beladen wurden XP-Spektren von Silber, Sauerstoff, Molybdän, Kohlenstoff, Natrium sowie Übersichtsspektren aufgezeichnet, in den meisten Fällen mit Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung. Um die Vergleichbarkeit mit den Literaturdaten von Bao *et al.* zu gewährleisten, erfolgte die Referenzierung des Ag  $3d_{5/2}$ -Signals in diesem Fall auf 368.0 eV, nicht wie sonst üblich auf 368.25 eV. Teilweise wurden noch Heizexperimente durchgeführt.

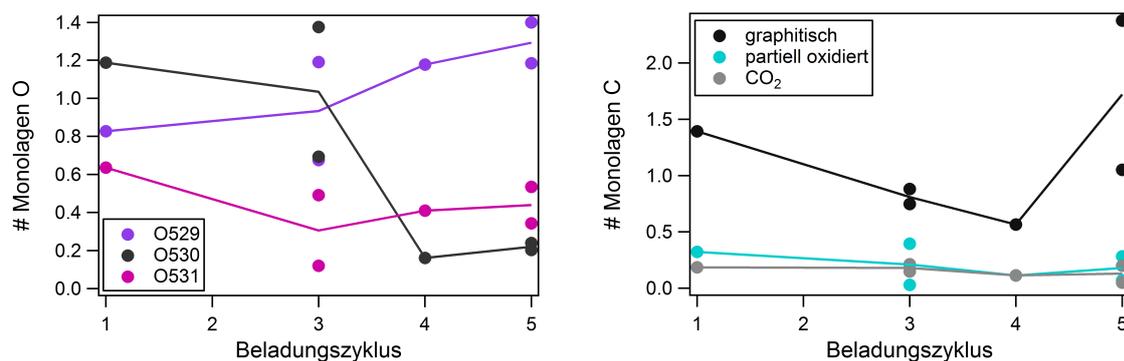
Nach der XPS-Analytik wurde die Probe beidseitig für 75 min gesputtert, sodass nachweislich die Bedeckung mit Oberflächenspezies erheblich gesunken war. Die Idee dahinter war, die Verunreinigungen, die durch die Sauerstoffbehandlung an die Probenoberfläche gelangt waren, zu entfernen, sodass sie im nächsten Beladungszyklus deutlich dezimiert sein würden. Wenn dann auch die Menge an O529 eV abnehmen würde, so würde diese Spezies mit dem Grad der Verunreinigung korrelieren. Nach dem Sputtern wurde die Probe wieder in den Reaktor überführt und ein neuer Beladungszyklus gestartet. Im Folgenden sollen die Spektren nach 5 Beladungszyklen im Glasreaktor ausgewertet und miteinander verglichen werden.

Die genauen Versuchsbedingungen in jedem Zyklus sind in Tabelle 4.12 aufgeführt. In den

**Tabelle 4.12:** Zusammenfassung der genauen Versuchsbedingungen der Beladungszyklen im Glasreaktor

Zyklus	Bedingungen
1	773 K, 20 h, 800 mbar O <sub>2</sub>
2	773 K, 20 h, 800 mbar O <sub>2</sub>
3	773 K, 70 h, 800 mbar O <sub>2</sub>
4	803 K, 21 h, 800 mbar O <sub>2</sub>
5	803 K, 17 h, 800 mbar O <sub>2</sub>

Beladungszyklen 3 und 5 wurde jeweils die Vorder- und Hinterseite der Probe spektroskopiert. Im Beladungszyklus 2 wurde vor der Aufnahme des Spektrums für 5 min auf 523 K in der XPS-Kammer geheizt, es stellte sich allerdings heraus, dass dadurch die Vergleichbarkeit der Proben untereinander stark beeinträchtigt wurde. Deshalb sind die Ergebnisse des 2. Beladungszyklus zunächst einmal nicht mit aufgeführt. Welche Veränderungen der Oberflächenspezies mit dem Heizen einhergehen, soll dagegen noch gesondert diskutiert werden. Von allen detektierten Elementen wurden die Bedeckungsgrade berechnet, indem das korrigierte Intensitätsverhältnis mit 7.4 multipliziert wurde - der Anzahl der Silberlagen in einem Ag(111)-Kristall, die ohne Adsorbat durch XPS mit Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung insgesamt sichtbar sind. Was dabei unbeachtet bleibt, ist, dass das Silbersignal durch die verschiedenen Adsorbate zu einem gewissen Grad abgeschwächt wird. Außerdem wurde hier eine



**Abbildung 4.46:** Anteile der verschiedenen Spezies in den O 1s- und C 1s-XP-Signalen nach den Beladungszyklen des polykristallinen Silberblechs entsprechend Tabelle 4.12. Nach dem zweiten Beladungszyklus wurde vor der Spektrenaufzeichnung geheizt, sodass diese Daten nicht mit den anderen ohne vorheriges Heizen vergleichbar und daher nicht mit eingetragen sind. Nach Zyklus 3 und 5 wurde jeweils die Vorder- und Rückseite untersucht, sodass jeweils 2 Datenpunkte vorhanden sind. Die durchgezogenen Linien dienen zur Orientierung. Bei mehreren Datenpunkten zeigen sie den jeweiligen Mittelwert an.

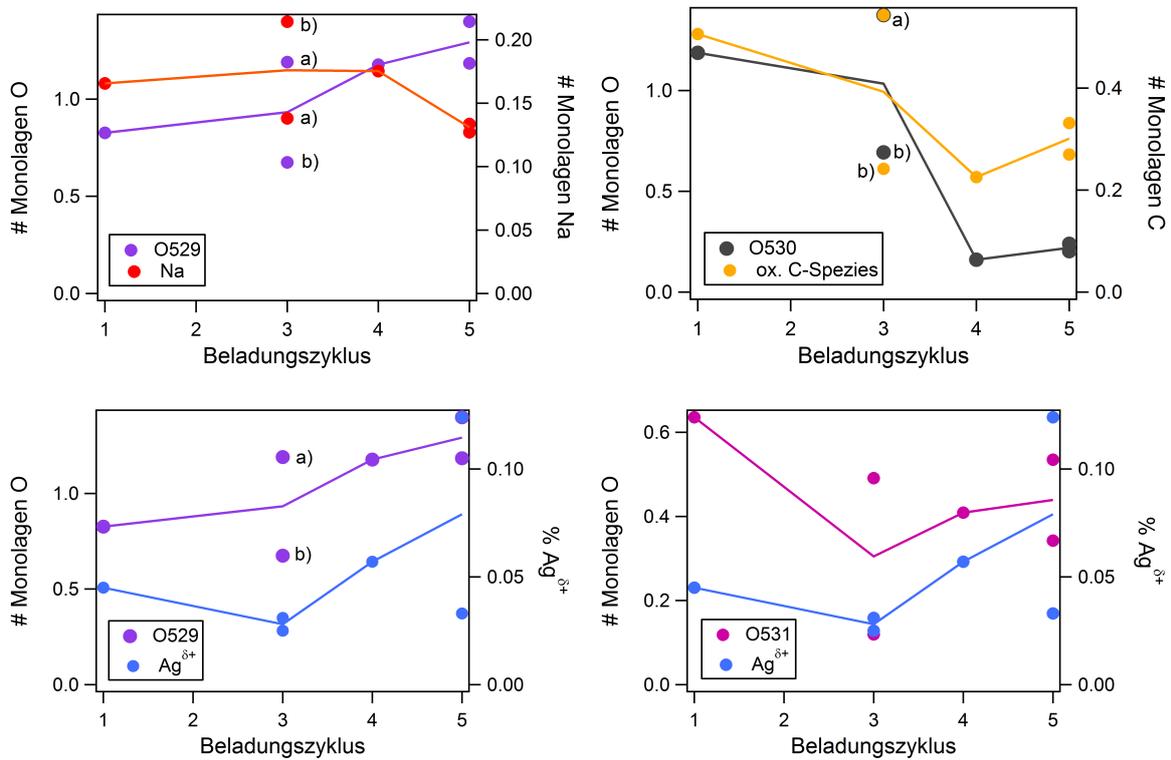
polykristalline Silberfolie, kein Einkristall untersucht. Deshalb sollten die angegebenen Monolagen nur als näherungsweise richtig betrachtet werden.

Die O 1s-Spektren wurden nach der Energiekorrektur mit 3 Peaks gefittet: Der erste Peak bei 529.4-529.6 eV (“O529”) beschreibt eine mögliche auftretende 529 eV-Spezies, der zweite Peak bei 530.5-530.7 eV (“O530”) eine nach Bao *et al.* möglicherweise auftretende O- $\beta$ -Spezies und der dritte Peak 531.5-532.5 eV (“O531”) eine möglicherweise bei diesen Bedingungen auftretende SiO<sub>x</sub>-Spezies. Beim Transport der Probe vom Reaktor in die UHV-Kammer adsorbiertes Wasser würde auch in diesem Bindungsenergiebereich liegen. Auch das C 1s-Spektrum wurde mit 3 Peaks gefittet: Der erste Peak bei 284.2-284.8 eV beschreibt graphitischen Kohlenstoff, der zweite Peak bei 285.5-286.5 eV partiell oxidierten Kohlenstoff wie beispielsweise Formiat<sup>[97]</sup> und der dritte Peak bei 287.5-288.5 eV adsorbiertes CO<sub>2</sub> oder auch Carbonat.

In Abbildung 4.46 sind die Bedeckungsgrade dieser Spezies nach den jeweiligen Beladungszyklen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass während des Verlaufs die Menge an O529 leicht zunahm, während die Menge an O530 sank. Die Menge an O531 blieb in etwa gleich. Da es sich hierbei um eine SiO<sub>x</sub>-Spezies handeln könnte, wurden im Verlauf der Experimente einige Si 2s- und 2p-Spektren aufgezeichnet, ohne dass hierbei ein Peak sichtbar gemacht werden konnte (obwohl teilweise bis zu 100 Spektren des jeweiligen Energiebereichs gemittelt wurden). Aufgrund des sehr niedrigen Wirkungsquerschnitts von Silicium ließ sich die Anwesenheit einer solchen Spezies dennoch nicht mit Sicherheit ausschließen. Weiterhin wurde in keinem Spektrum Molybdän detektiert, obwohl nach jedem Beladungsexperiment

Detailspektren aufgezeichnet wurden. Dies spricht dafür, dass tatsächlich eine Sauerstoffspezies mit 529 eV Bindungsenergie ohne Molybdän existiert und bei den hier eingestellten Bedingungen gut erzeugt werden kann. Ob der hier auch nachgewiesene O530 tatsächlich Volumensauerstoff ist, wie von Bao *et al.* postuliert, ist wegen der Detektion im XPS, dessen Detektionstiefe ja nur wenige Atomlagen beträgt, eher zweifelhaft. Möglich wäre stattdessen eine Bindung an Fremdelemente wie Schwefel oder Kohlenstoff. Allerdings wurden nach jedem Experiment zusätzlich S 2p-Detailspektren aufgezeichnet, die ausschließen lassen, dass das Vorkommen des O530 eV-Peaks dadurch erklärt werden kann. Eine mögliche Bindung an Kohlenstoff soll im Weiteren genauer untersucht werden. Im C 1s-Spektrum fällt vor allem der große Peak an graphitischem Kohlenstoff auf. Tatsächlich ist durch den Lufttransport die Bildung dieser Spezies schwer zu verhindern. Weiterhin waren geringere Mengen an partiell und vollständig oxidiertem Kohlenstoff sichtbar, die möglicherweise den O530 eV-Peak erklären können. In jeder Messung wurde außerdem die Anwesenheit von Natrium nachgewiesen. Inwieweit die Menge mit der Menge an O529 korreliert, soll im Folgenden genauer untersucht werden. Insgesamt ist aber deutlich sichtbar, gerade nach dem dritten Beladungszyklus, nach welchem beide Seiten der Probe gemessen wurden, dass die Messergebnisse sehr stark streuen und dadurch die Reproduzierbarkeit eingeschränkt ist.

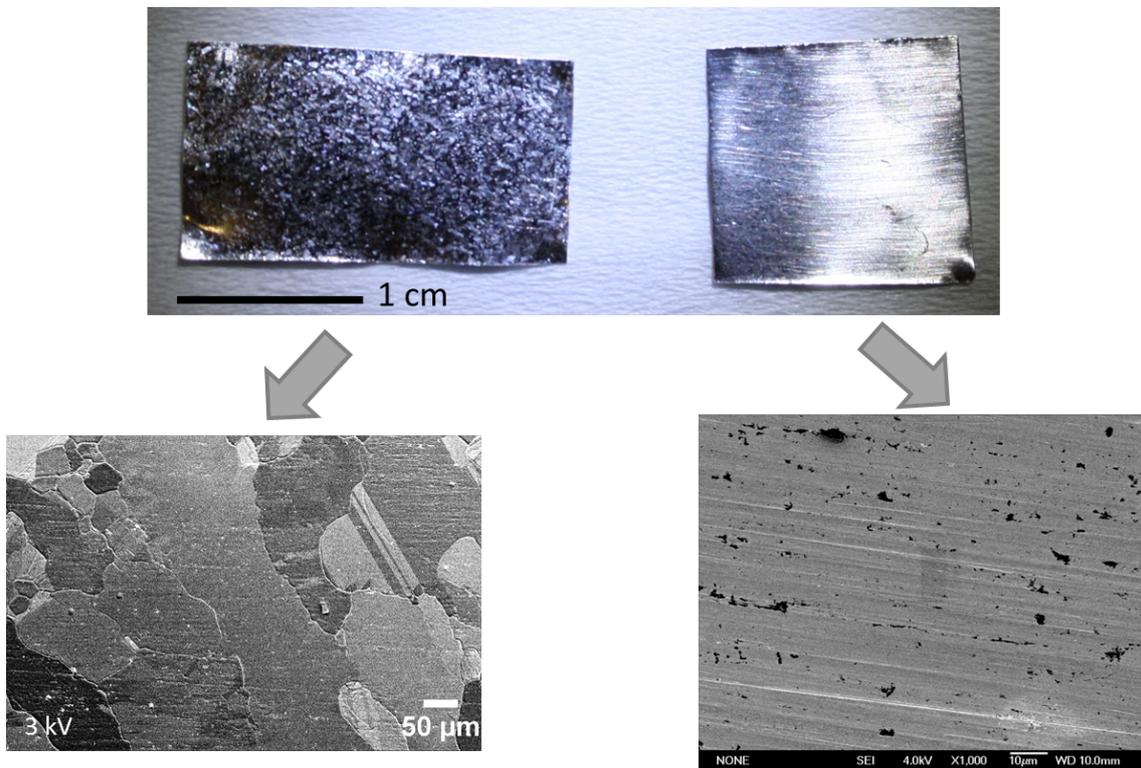
Mit Hilfe der Abbildung 4.47 soll untersucht werden, ob die Bedeckungen verschiedener Elemente miteinander in Verbindung stehen. Beim Vergleich der Mengen an Natrium und O529 ist zu erkennen, dass die Mengenverhältnisse in etwa stabil bleiben, sie aber keinem gemeinsamen Trend folgen. Das spricht eher gegen eine Verbindung der beiden mit gleichbleibenden stöchiometrischen Mengenverhältnissen wie etwa  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Außerdem ist die Menge an O529 immer fünf- bis zehnmal so groß wie die Menge an Na. Trotzdem ist auffällig, dass Natrium nach jedem Beladungszyklus vorhanden ist und auch nicht durch die Sauerstoff- und Sputterbehandlung zu entfernen ist, sondern immer wieder regeneriert wird. Die Mengen an O530 und oxidierten Kohlenstoffspezies scheinen in etwa dem gleichen Trend zu folgen. Oxidierte Kohlenstoffspezies bedeutet, dass hier die Intensitäten des partiell und vollständig oxidierten Kohlenstoffs addiert wurden. In Anbetracht der Tatsache, dass der Kohlenstoffpeak wegen des geringen Wirkungsquerschnitts relativ klein ist und durch die vielen möglichen Spezies auch schwierig anzupassen ist, ist es durchaus als wahrscheinlich anzusehen, dass die Menge an O530 tatsächlich mit der Menge an oxidiertem Kohlenstoff zusammenhängt und diese Spezies also als an Kohlenstoff gebunden vorliegt. Weiterhin wurde untersucht, ob die Menge an O529 mit dem Anteil an  $\text{Ag}^{\delta+}$  im Silbersignal zusammenhängt. Hier scheint tatsächlich auch eine gewisse Korrelation zu existieren, obgleich die Streuungen bei den Messungen mit Vorder- und Rückseite



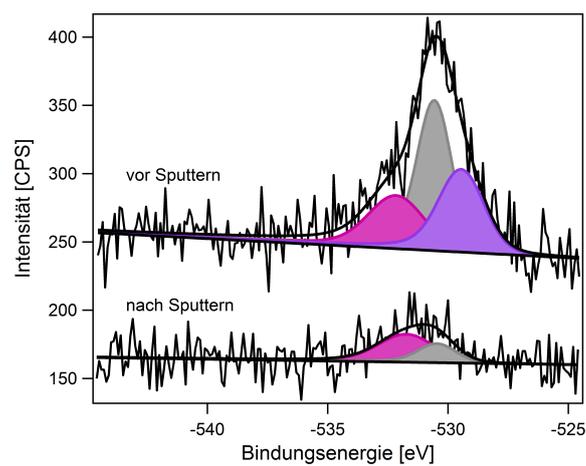
**Abbildung 4.47:** Vergleich der Mengen der verschiedenen gemessenen Spezies auf der polykristallinen Silberfolie nach den Beladungszyklen 1-5 im Glasreaktor (siehe auch Tabelle 4.12). a) und b) bezeichnen jeweils die zuerst gemessene Seite der Folie, wenn beide Seiten gemessen wurden. Der Anteil an  $\text{Ag}^{\delta+}$  wird in Relation zum gesamten Silbersignal angegeben.

erheblich sind. Auch eine mögliche Korrelation des O531-Signals mit dem Anteil an  $\text{Ag}^{\delta+}$  wurde untersucht. Auch hier könnte ein Zusammenhang vorliegen, die Werte vor allem des O531-Signals bei Beladungszyklus 3 streuen aber stark.

Bao *et al.* beobachteten durch die Hochdruckbehandlung der Probe bei hohen Temperaturen eine Umstrukturierung der Oberfläche. Dies wurde auch bei den hier durchgeführten Untersuchungen beobachtet. In Abbildung 4.48 sind der Unterschied einer unbehandelten Folie sowie der Probe nach dem dritten Beladungszyklus gezeigt. Bereits mit bloßem Auge ist die Strukturierung der Oberfläche der sauerstoffbehandelten Folie deutlich zu erkennen, während auf der unbehandelten Folie hauptsächlich die Walzspuren sichtbar sind. Die gezeigten SEM-Aufnahmen sind wiederum von einer unbehandelten Folie sowie von der Probe nach dem dritten Beladungszyklus im Edelstahlreaktor und dem darauffolgenden Heizexperiment. Diese Experimente sollen noch gesondert besprochen werden. Auch in diesen Bildern zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Die Oberfläche der unbehandelten Probe wirkt sehr homogen und die Walzspuren sind deutlich zu erkennen. Auf der restrukturierten Probe sind keine Walzspuren mehr sichtbar, stattdessen können deutlich verschiedene Kristallite mit unterschiedlichen Grauwerten erkannt werden. Die Behandlung mit Sauerstoff hat also eine große Auswirkung auf die Beschaffenheit der Probenoberfläche. Nachdem die O529 eV-Spezies erfolgreich ohne Molybdänkontamination präpariert werden konnte, wurden Sputter- und Heizexperimente durchgeführt, um zu überprüfen, ob diese Spezies die von Bao *et al.* beschriebenen Eigenschaften besitzt. Direkt nach dem ersten Beladungszyklus wurde der Erfolg des Sputterns kontrolliert, indem nach dem Sputtern für 75 Minuten ein weiteres O 1s-Spektrum aufgezeichnet wurde. Der Vergleich der Spektren vor und nach dem Sputtern ist in Abbildung 4.49 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch das Sputtern die O529 eV-Spezies komplett verschwand. Auch die beiden anderen Spezies nahmen deutlich ab, sind aber noch zu 14 % (O530 eV) bzw. 53 % (O531 eV) vorhanden. Die unterschiedliche Sensitivität gegenüber dem Sputtern weist auf eine unterschiedliche Verteilung der jeweiligen Spezies hin. Eine Spezies, die in einer dünnen Schicht flächig auf der Oberfläche verteilt ist, sollte effektiver durch Sputtern entfernt werden als eine Spezies im Volumen oder eine in größeren dreidimensionalen Klumpen vorliegende. Die O529 eV-Spezies scheint demnach eine solche flächig verteilte Spezies zu sein. Dies ist auch die Interpretation von Bao *et al.* nach dem Sputtern mit He-Ionen<sup>[30]</sup>. Auch er beobachtete eine raschere Abnahme des O529 eV-Peaks im Vergleich zum O530 eV-Peak. Er interpretierte deswegen die O530 eV-Spezies als im Volumen gelöste Spezies. Damit würde aber auch eine deutlich reduzierte Detektierbarkeit im XPS einhergehen, die so nicht beobachtet wurde. Voluminöse Zusammenlagerungen sind in den gezeigten SEM-Bildern nicht erkennbar. Diese Diskrepanz bleibt auch in der vorliegenden Arbeit unaufgelöst.



**Abbildung 4.48:** Unbehandelte Folie (rechts) und Folie nach Sauerstoffbehandlung (links) mit zugehörigen SEM-Bildern.



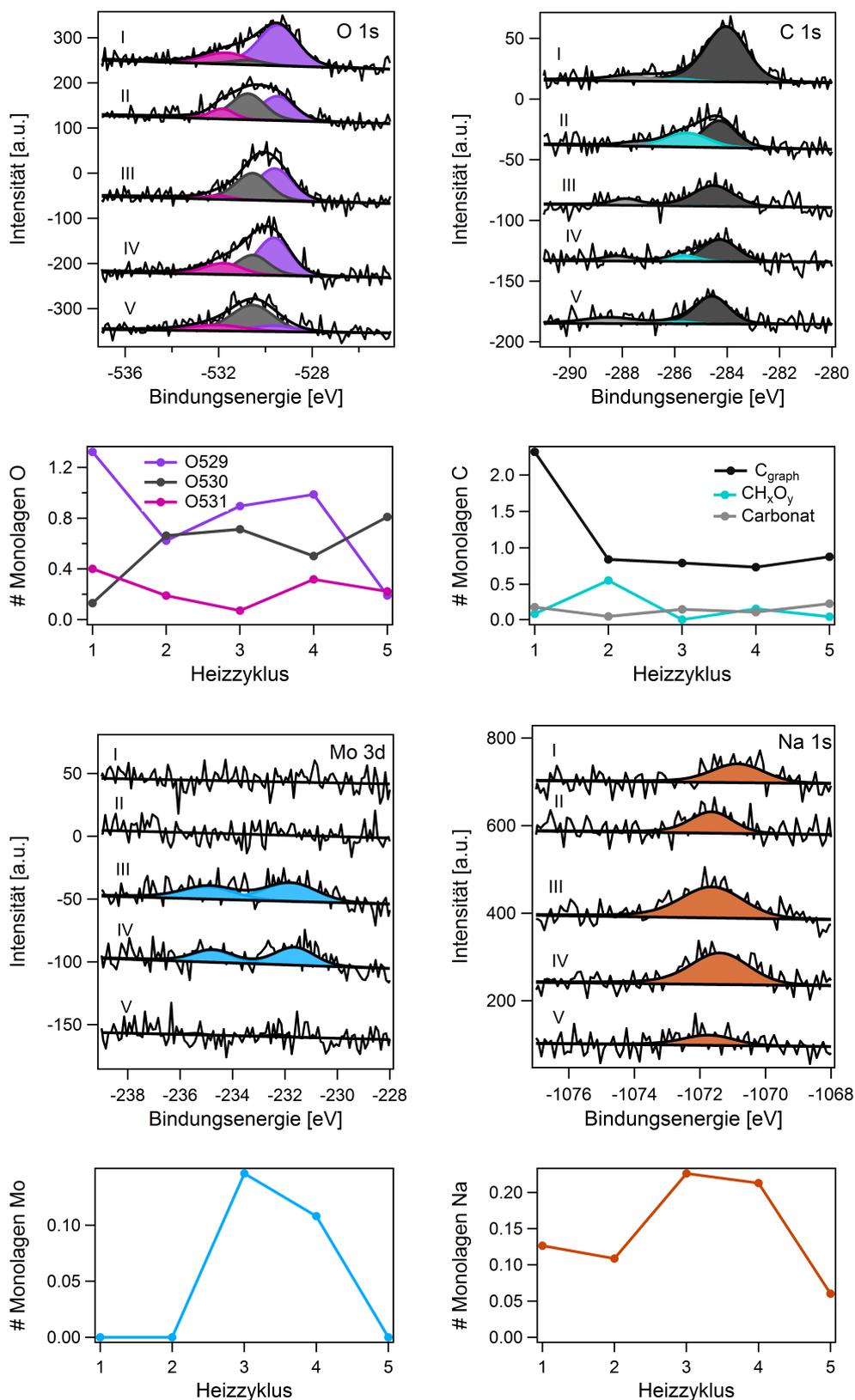
**Abbildung 4.49:** O 1s-XP-Spektren nach dem ersten Beladungszyklus vor und nach der Reinigung durch Sputtern. Die O529 eV-Spezies verschwindet vollständig, die anderen beiden Spezies werden deutlich dezimiert.

Weiterhin wurde das Verhalten beim Heizen einer beladenen Probe untersucht. Dazu wurde die Probe nach dem fünften Beladungszyklus in der XPS-Kammer stufenweise bis 923 K geheizt. Die Spektren nach den einzelnen Heizschritten sind in Abbildung 4.50 gezeigt. Nach der Beladung mit 800 mbar O<sub>2</sub> bei 803 K für 17 h war der 529 eV-Peak im O 1s-Spektrum vorherrschend. Zudem war eine große Menge (über zwei Monolagen) graphitischer Kohlenstoff vorhanden.

In einem separaten Experiment wurde nachgewiesen, dass dieser durch den Transport durch die Luft stammen kann. Eine Probe wurde für 4.5 h gesputtert und anschließend für 5 min Luft ausgesetzt. Anschließend befanden sich auch etwa zwei Monolagen an graphitischem Kohlenstoff auf der Probe.

Nach der Beladung war trotz des intensiven O529 eV-Signals kein Molybdän vorhanden, aber wie nach jeder Beladung eine kleine Menge an Natrium. Heizen auf 673 K veränderte die Spektren sehr deutlich. Im O 1s-Spektrum verschob sich der Peak zu höheren Bindungsenergien, die Komponente bei 530 eV nahm deutlich zu. Dies könnte der von Bao *et al.* beschriebenen Umwandlung von O529 eV in O530 eV beim Heizen entsprechen. Gleichzeitig zeigt es an, dass der O529 eV bei weitem nicht, wie postuliert, bis 900 K stabil ist. Bereits bei 673 K wird er deutlich dezimiert. Der O530 eV scheint dagegen stabiler zu sein. Auffällig ist, dass zusammen mit dem Erscheinen der O530 eV-Spezies im Kohlenstoffspektrum die Spezies bei 285 eV deutlich zunahm, was einem partiell oxidierten Kohlenwasserstoff, CH<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, entsprechen würde. Das O/C-Verhältnis entspricht etwa 1:1. Bao *et al.* erwähnen eine solche eventuell vorhandene Spezies nicht, sie schließen lediglich die Anwesenheit von Carbonat aus<sup>[30]</sup>. Mit den hier vorliegenden Daten ist eine alternative Interpretation zur Umwandlung der O529 eV- in die O530 eV-Spezies denkbar: Bei erhöhten Temperaturen wird der durch den Transport durch Luft vorhandene Kohlenstofffilm oxidiert, entweder durch den O529 eV oder durch im Volumen gelösten Sauerstoff. Bao *et al.* verwendeten zwar eine Präparationskammer zur Sauerstoffbeladung, von welcher aus die Probe direkt ohne Luftkontakt zur Analytik transferiert werden konnte. Trotzdem lassen sich Kontaminationen mit Kohlenstoff nicht immer vollständig vermeiden.

Nach einem weiteren Heizschritt auf 883 K (III in Abb. 4.50) nahm die Menge an O529 eV wieder leicht zu. Interessanterweise waren nach diesem Heizschritt auch gleichzeitig Signale im Mo 3d-Spektrum erkennbar. Das O529/Mo-Verhältnis betrug 6:1, was zwar etwas hoch für ein reines Molybdat ist, aber deutlich darauf hinweist, dass sich durch das Heizen eine Sauerstoff-Molybdän-Verbindung ausgebildet hat. Das Molybdän muss entweder im Silbervolumen gelöst gewesen oder durch einen Transportmechanismus vom Probenträger auf die Probe gelangt sein, wobei der Probenträger selbst aus Edelstahl, kleinere Bauteile daran aber aus Molybdän gefertigt waren. Hier ist die erste Möglichkeit wahrscheinlicher, da die



**Abbildung 4.50:** O 1s-, C 1s-, Mo 3d- und Na 1s-XP-Spektren nach verschiedenen Heizschritten der Probe nach Beladungszyklus 5. Abfolge der Heizschritte: I nach Beladung; II Heizen bis 673 K; III Heizen bis 883 K; IV Heizen bis 923 K (1 min gehalten); V Heizen bis 883 K (10 min gehalten).

Probe erst nach der Beladung auf den Probenträger montiert wurde. Außerdem wurde auch in der HPSTM-Kammer immer wieder die Ausbildung von Molybdat beobachtet, wenn der Kristall mit  $\text{NO}_2$  bei Temperaturen von 600 K behandelt wurde, also Temperaturen, bei denen der von Reichelt beobachtete Transportmechanismus vom Probenhalter noch nicht aktiviert ist. Dies wurde zudem auch mit einem Edelstahlprobenträger beobachtet (allerdings mit kleinen Bauteilen wie Abstandsringen aus Molybdän). Die Regeneration des O529 eV-Signals beim Heizen wurde auch von Bao *et al.* beobachtet, als sie eine gesputterte Probe für 30 min auf 750 K im UHV heizten<sup>[30]</sup>. Auch hier könnte die Erklärung für diese Beobachtung die Ausbildung einer Molybdatphase auf der Oberfläche sein.

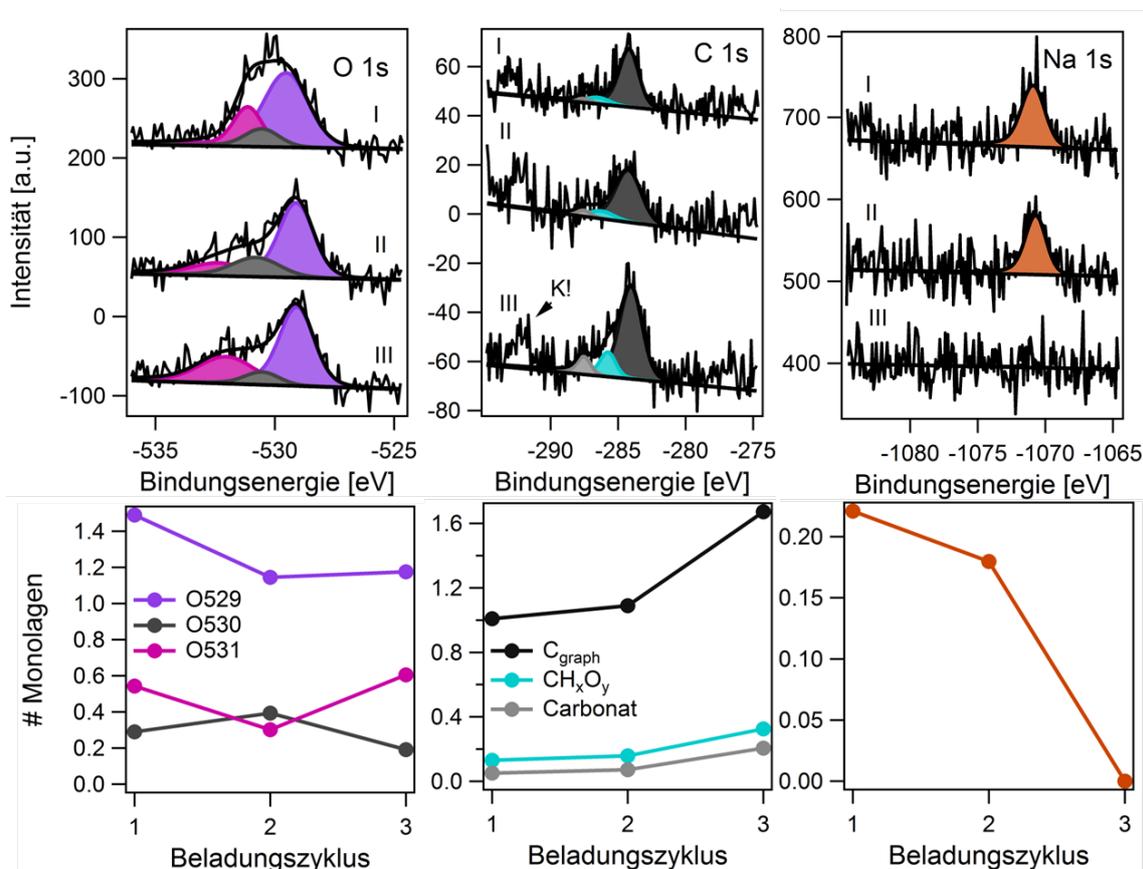
Die weiteren Heizzyklen, vor allem das Halten der Temperatur für 10 min auf 883 K, entfernten dann fast alle Oberflächenspezies, auch Molybdän und Natrium. Die Rolle von Natrium bleibt fragwürdig. Einerseits schien es keinen Abreicherungsseffekt durch das wiederholte Beladen mit Sauerstoff und Sputtern zu geben, andererseits korrelierte die Natriumbedeckung nicht streng mit der Bedeckung an O529 eV. Denkbar wäre beispielsweise ein Mischoxid der Form  $\text{Na}_x\text{Ag}_{2-x}\text{O}$  oder, da Natrium bekannterweise relativ stabile Peroxide bildet,  $\text{Na}_x\text{Ag}_{2-x}\text{O}_2$ . Die O 1s-Bindungsenergie von  $\text{Na}_2\text{O}$  wird bei 529.7 eV berichtet<sup>[120]</sup>, was im Rahmen der Messgenauigkeit der O529 eV-Spezies entsprechen könnte. Die O 1s-Bindungsenergie von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  wurde dagegen bei 530.9 eV gemessen, sodass dafür die O529 eV-Spezies eher nicht in Frage kommt<sup>[121]</sup>. Für ein Mischoxid der Form  $\text{Na}_x\text{Ag}_{2-x}\text{O}$  müsste aufgrund der in Abbildung 4.47 gezeigten Verhältnisse hierbei x etwa im Bereich von 0.1 bis 0.3 liegen.

Interessant ist auch die Frage, warum Natrium während der Beladungs- und Sputterreihe nicht abgereichert wurde. Es kam die Vermutung auf, dass sich Natrium aus den Quarzglaswänden des Reaktors lösen könnte. Reines Quarzglas enthält natürlich kein Natrium, aber es ist vorstellbar, dass sich beispielsweise im Herstellungsprozess kleine Verunreinigungen an Natrium an der Oberfläche abgeschieden oder im Glas gelöst haben könnten. Zur Überprüfung wurde eine weitere Beladungs- und Sputterreihe mit einer neuen, unbehandelten Silberfolie durchgeführt, diesmal in einem zu diesem Zweck gefertigten Reaktor aus Edelstahl. Außerdem konnte durch die Verwendung eines Edelstahlreaktors untersucht werden, ob durch den Quarzglasreaktor zusätzlich Silicium auf die Probenoberfläche gelangt. Nach jeder Beladung wurde die Probe aus dem Reaktor entnommen und es wurden XP-Spektren aufgezeichnet. Vor dem neuen Beladungszyklus wurde die Probe dann für 75 min beidseitig gesputtert. In Tabelle 4.13 sind die genauen Bedingungen der drei durchgeführten Beladungsexperimente aufgeführt. Nach keinem der Beladungsexperimente konnte Molybdän nachgewiesen werden. Die genaue XP-spektroskopische Untersuchung der Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Natrium findet sich in Abbildung 4.51.

**Tabelle 4.13:** Zusammenfassung der genauen Versuchsbedingungen der Beladungszyklen im Edelstahlreaktor.

Zyklus	Bedingungen
1	803 K, 19 h, 800 mbar O <sub>2</sub>
2	803 K, 22 h, 800 mbar O <sub>2</sub>
3	803 K, 19 h, 800 mbar O <sub>2</sub>

Die O 1s-Spektren ähneln prinzipiell denen aus dem Glasreaktor. Die Menge an O529 eV

**Abbildung 4.51:** O 1s-, C 1s- und Na 1s-XP-Spektren nach den Beladungszyklen 1-3 im Edelstahlreaktor. Genaue Versuchsbedingungen vgl. Tabelle 4.13.

lag relativ konstant bei etwa einer Monolage. Der O530 eV-Peak war nach dem ersten Zyklus dominierend. In diesem speziellen Fall könnte es sich dabei um Sulfat handeln, es wurde jedoch kein S 2p-Detailpektrum aufgezeichnet. Es wurde für diesen Zyklus eine frische Folie benutzt, die erfahrungsgemäß noch relativ viel Schwefel im Volumen gespeichert hat. In den weiteren Zyklen nahm die Menge an O530 eV dann ab und war mit den Mengen im Glasreaktor nach mehreren Beladungszyklen vergleichbar. Die Menge an O531 eV erhöhte sich stetig mit steigender Anzahl an Beladungen. Diese Spezies ist auch

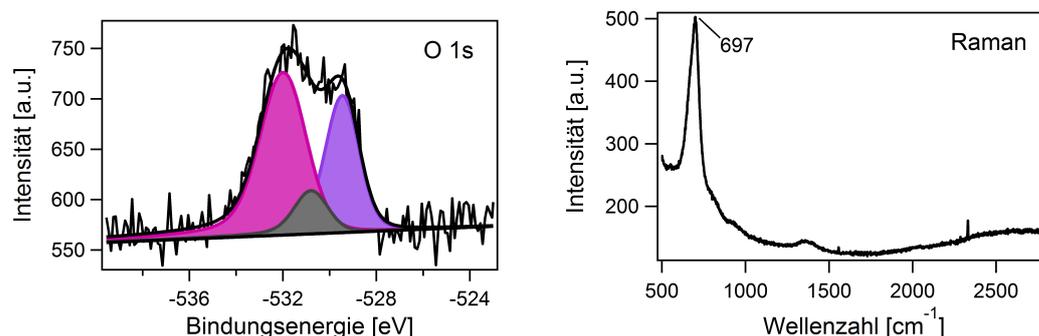
am schlechtesten durch Sputtern zu entfernen (siehe Abbildung 4.49), es ist vorstellbar, dass es sich hierbei um dreidimensionale Siliciumoxid-Partikel handelt (wobei das Silicium aus dem Probenvolumen stammen müsste). Die relativ hohe Bedeckung mit graphitischem Kohlenstoff bestand auch beim Edelstahlreaktor und schien ebenfalls mit der Anzahl der Beladungszyklen eher noch anzusteigen. Im Energiebereich des C 1s-Spektrums war ab dem 2. Beladungszyklus ein weiterer Peak zu erkennen, der Kalium zugeordnet werden konnte. Der Natrium-Peak hingegen war nach dem 3. Beladungszyklus nicht mehr detektierbar. Offenbar hängt dies tatsächlich mit dem Reaktormaterial zusammen. Insgesamt ist es allerdings nicht geglückt, die O529 eV-Spezies ohne Beteiligung eines Alkalimetalls zu präparieren. Es konnte allerdings nicht abschließend geklärt werden, ob diese Alkalimetalle zufällig bei diesen Präparationsbedingungen auch auf die Probenoberfläche gelangen oder ob sie notwendigerweise in Verbindung mit der O529 eV-Spezies vorliegen. Die geringen gemessenen Mengen an Alkalimetallen sprechen aber eher gegen eine solche notwendige Verbindung.

#### 4.3.2.2 Beladungsexperimente an einem Ag(111)-Einkristall

Zusätzlich zu den ausführlichen Experimenten an Silberfolien im Reaktor wurden ähnliche Experimente an einem Ag(111)-Einkristall durchgeführt, der in der Hochdruckzelle des HPSTM mit Sauerstoff behandelt wurde. Anschließend konnte der Kristall ohne Luftkontakt in die Präparationskammer überführt werden. Ein solches Experiment wird unter anderen Gesichtspunkten im Anhang besprochen. Das Problem bei diesen Experimenten war, dass es in diesen Fällen nicht gelang, die Phase ohne Molybdänbeteiligung zu präparieren. Wahrscheinlich ist dies in Bauteilen des Probenträgers begründet, die aus Molybdän bestehen. Der Grundkörper des Probenhalters war zwar aus Edelstahl gefertigt, kleinere Bauteile wie die Abstandsringe und die Klammern, die das Siliciumcarbid-Plättchen an die Rückseite des Kristalls drücken, aber immer noch aus Molybdän. Im Experiment in Abbildung A.1 konnte aber immerhin die Regeneration des O529 eV-Signals mit gleichzeitigem Erscheinen der Mo 3d-Signale wiederholt beobachtet werden. Die gleiche Beobachtung von Bao *et al.* kann also sehr wahrscheinlich mit der Bildung eines Oberflächenmolybdats beim Heizen erklärt werden<sup>[30]</sup>. In dieser Arbeit von Bao *et al.* wurde die Mo 3d-Region wohl nicht untersucht. Die Beobachtung führte aber wohl auch zur These der enormen Temperaturstabilität des O529 eV-Sauerstoffs.

#### 4.3.2.3 Raman-Messungen an der polykristallinen Ag-Folie

Einige Autoren benutzten zur Analyse der Oberflächenspezies ergänzend die Raman-Spektroskopie. Insbesondere wurden von Bao *et al.* in einer *in situ*-Raman-Zelle Re-



**Abbildung 4.52:** O 1s-XP-Spektrum und Raman-Spektrum einer mit Sauerstoff beladenen und anschließend auf 923 K geheizten polykristallinen Ag-Folie.

aktionsexperimente mit Methanol durchgeführt, um die Reaktivität der verschiedenen Oberflächenspezies in der Methanol-Oxidation zu testen<sup>[30–32]</sup>. Der O529 eV-Spezies wurde hierbei eine Linie bei 803 Wellenzahlen zugeordnet. Die Begründung für diese Zuordnung war, dass diese Linie erschien, wenn man einen in Sauerstoff vorbehandelten Kristall heizte, so wie die O529 eV-Spezies im XPS beim Heizen erschien. Dass beim Heizen einer solchen Probe aber tatsächlich Molybdat entsteht, wurde im vorigen Kapitel dargelegt. Wie dieses Ergebnis mit den Raman-Messungen vereinbar ist, soll im Folgenden diskutiert werden. In den *in situ*-Raman-Messungen wurde gezeigt, dass die Bande bei  $803\text{ cm}^{-1}$  durch die Zugabe von Methanol vermindert wurde.

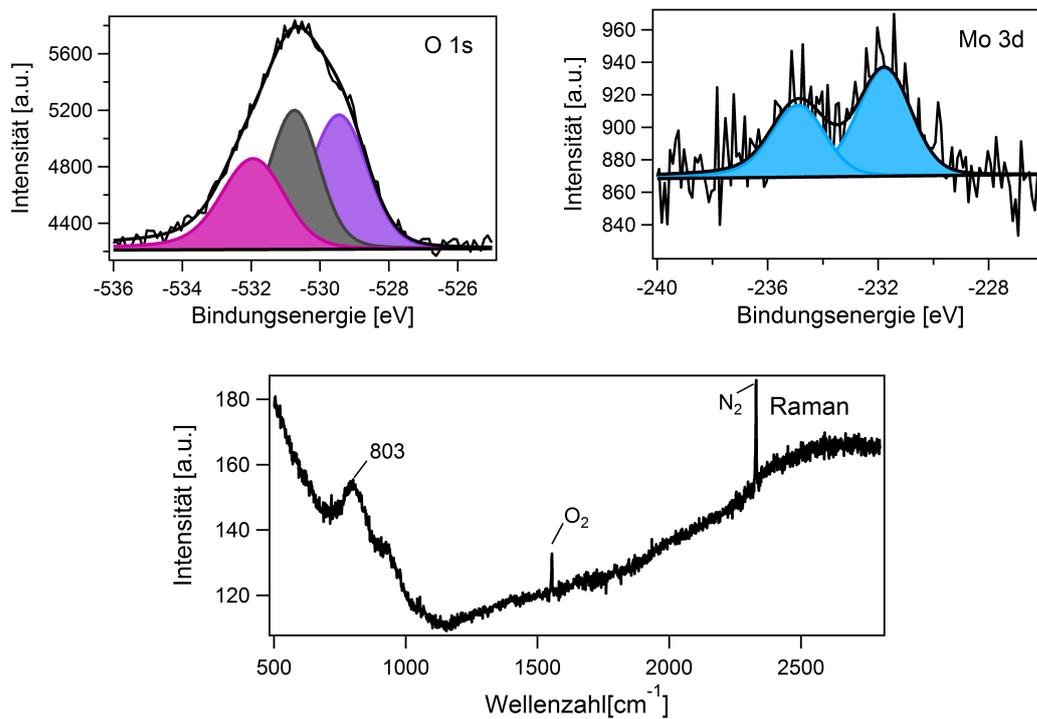
Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden auch einige kombinierte XPS- und Raman-Messungen nach Beladungen an einer polykristallinen Silberfolie durchgeführt. Es ergaben sich einige Schwierigkeiten dadurch, dass die Experimente teilweise nicht reproduzierbar waren und dass sich in den Raman-Spektren nicht zuzuordnende Linien fanden. Dennoch zeigen die Ergebnisse auch, dass sich die beiden Techniken gut ergänzen - und dass die in der Literatur vorgenommenen Zuordnungen in hohem Maße als zweifelhaft anzusehen sind. Im ersten Experiment wurde eine unbehandelte Silberfolie bei 803 K mit 800 mbar  $\text{O}_2$  für 1 h beladen und nach dem Abkühlen noch einmal im Vakuum auf 923 K geheizt. Im O 1s-Spektrum war danach mit der Bedeckung von einer Monolage ein sehr intensiver Peak bei 531.9 eV zu erkennen, von dem man vermuten könnte, dass es sich dabei um eine  $\text{SiO}_x$ -Spezies handelt. Allerdings wurde in keinem vorherigen Experiment und auch nicht bei diesem ein eindeutiges Signal im Si 2p-Spektrum gefunden. Silicium hat einen extrem niedrigen Wirkungsquerschnitt in Standard-XPS-Messungen. Die Detektion wird noch zusätzlich dadurch erschwert, dass dieser Peak mit dem breiten Ag 4s-Peak überlappt. Das O 1s-XP-Spektrum mit dem zugehörigen Raman-Spektrum ist in Abbildung 4.52 gezeigt. Im Raman-Spektrum fällt vor allem ein sehr markantes Signal bei  $697\text{ cm}^{-1}$  auf.

Diese Verschiebung kann tatsächlich einer Siliciumverbindung zugeordnet werden, nämlich  $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_2$ <sup>[122]</sup>. Die Frequenz entspricht der symmetrischen Streckschwingung der vier Sauerstoffatome gegen das zentrale Siliciumatom. Dies stellt einen starken Hinweis dar, dass es sich bei der O531 eV-Spezies wirklich um Siliciumverbindungen handelt, obwohl im Si 2p-Spektrum aus den bereits genannten Gründen kein Peak detektierbar war. Die zweite mögliche Zuordnung, dass es sich um Hydroxygruppen oder adsorbiertes Wasser handeln könnte, kann aber insbesondere bei niedrigeren Temperaturen nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Die Tatsache, dass sich je nach Reaktionsbedingungen auch verschiedene Spezies mit der gleichen Bindungsenergie auf der Oberfläche befinden können, erschwert die Interpretation der Spektren stark. Diese Tatsache wurde in der bisherigen Literatur auch wenig bis gar nicht berücksichtigt. Das Experiment ist ein Beispiel dafür, wie die Raman-Spektroskopie als ergänzende Methode zur Identifizierung verschiedener Oberflächenspezies eingesetzt werden kann.

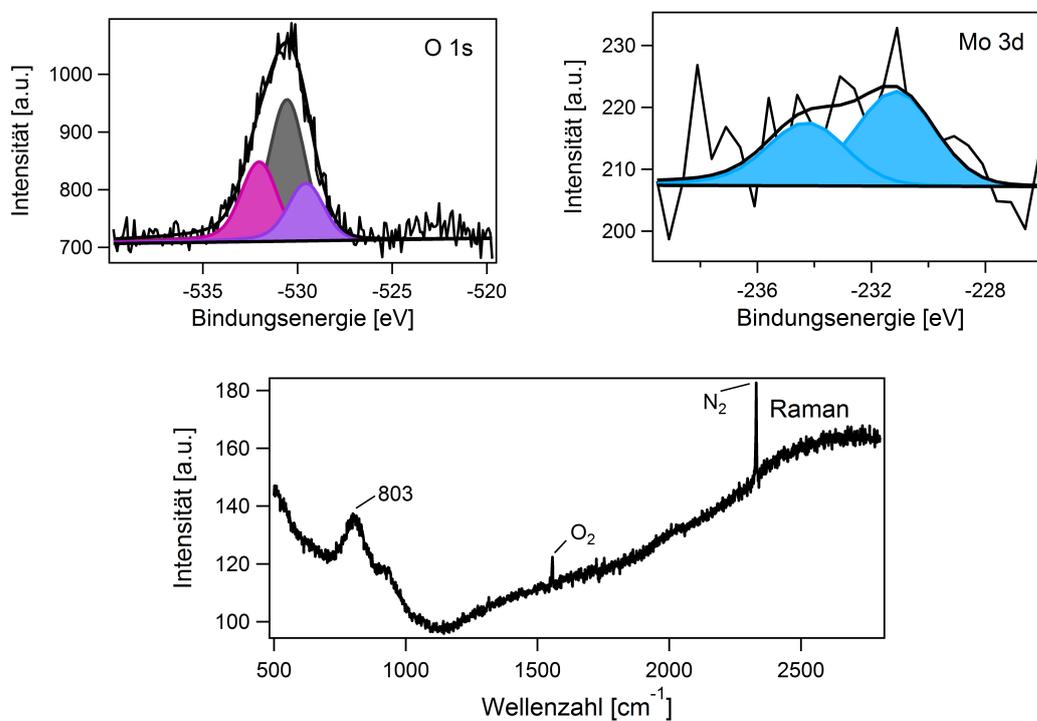
Die von Bao *et al.* beobachtete Raman-Verschiebung von  $803\text{ cm}^{-1}$  konnte im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit aber auch beobachtet werden. In diesem Experiment wurde eine unbehandelte Silberfolie für 17 h bei 773 K mit 800 mbar  $\text{O}_2$  beladen. Im darauf folgenden O 1s XP-Spektrum war die 530 eV-Spezies dominierend. Im Raman-Spektrum findet sich neben den gekennzeichneten Luft-Signalen nur ein relevantes Signal bei  $803\text{ cm}^{-1}$ . Dazugehörig konnte auch ein Peak bei 529.4 eV im O 1s-Spektrum aufgelöst werden. Tatsächlich konnte aber bei dieser Präparation eine Molybdän-Kontamination nicht verhindert werden, wie das Mo 3d-Spektrum zeigt (siehe Abbildung 4.53). Das O529/Mo-Verhältnis betrug etwa 20:1, der größere Teil des O529 eV-Signals lag also nicht als Molybdat vor.

Als aufschlussreich stellte sich dann letztendlich noch ein Experiment heraus, in welchem die Beladungstemperatur auf 673 K reduziert wurde. Eine frische Folie wurde bei dieser Temperatur in 800 mbar  $\text{O}_2$  für 19 h behandelt. Dies liegt unter der optimalen Beladungstemperatur für die Bildung der O529 eV-Spezies. Im darauffolgenden XPS ist die Menge dieser Spezies auch deutlich reduziert. Zugleich finden sich Signale im Mo 3d-Spektrum, das Verhältnis O529/Mo betrug 7:1, was im Rahmen der Messgenauigkeit schon relativ nahe an dem stöchiometrischen Verhältnis für Molybdat liegt. Die Messgenauigkeit war dadurch vermindert, dass in diesem Fall kein Mo 3d-Detailspektrum aufgezeichnet wurde. Das Raman-Signal bei  $803\text{ cm}^{-1}$  war dagegen unvermindert stark vorhanden, siehe Abbildung 4.54.

Deshalb soll im Folgenden diskutiert werden, ob die von Bao *et al.* beobachtete Raman-Verschiebung von  $803\text{ cm}^{-1}$  auch durch eine Molybdatspezies verursacht sein könnte. Allgemein wird diese bestimmte Frequenz mit der Streckschwingung einer Sauerstoff-Übergangsmetall-Doppelbindung in Verbindung gebracht. So finden sich intensive, breite



**Abbildung 4.53:** O 1s- und Mo 3d-XP-Spektren sowie Raman-Spektrum einer mit Sauerstoff beladenen polykristallinen Ag-Folie (800 mbar O<sub>2</sub>, 773 K, 1 h).



**Abbildung 4.54:** O 1s- und Mo 3d-XP-Spektren sowie Raman-Spektrum einer mit Sauerstoff beladenen polykristallinen Ag-Folie (800 mbar O<sub>2</sub>, 673 K, 19 h).

Signale bei  $820\text{ cm}^{-1}$  für Natriummolybdat,  $825\text{ cm}^{-1}$  für Kaliummolybdat,  $822\text{ cm}^{-1}$  für Natriumwolframat und  $820\text{ cm}^{-1}$  für Natriumchromat<sup>[123]</sup>. Deshalb wird von Bao *et al.* diese Bindung auch einer Art Sauerstoff-Silber-Doppelbindung an der Oberfläche zugeordnet, wobei dieser Bindungstyp für Ag/O untypisch ist und unklar bleibt, weshalb sie eine so außerordentliche Stabilität aufweisen sollte. Ordnet man ihr jedoch eine Sauerstoff-Molybdän-Doppelbindung in einem Molybdation zu, so kann man die hohe Stabilität gut verstehen. Auch harmoniert diese Vorstellung mit den hier durchgeführten Heizexperimenten, bei welchen durch das Heizen im Vakuum einer mit Sauerstoff vorbehandelten Folie Molybdat an die Oberfläche transportiert wurde. Auch bei Bao *et al.* erscheint die Raman-Bande bei  $803\text{ cm}^{-1}$ , wenn die in Sauerstoff vorbehandelte Probe geheizt wird. Weiterhin ist Molybdat bekannterweise ebenfalls ein Katalysator für die Methanol-Oxidation, was die beobachtete Abnahme des Signals bei der Titration mit Methanol erklären könnte<sup>[124]</sup>. Es spricht also einiges dafür, dass die von Bao *et al.* gemessene O529 eV-Spezies teilweise, vor allem nach Heizexperimenten im Vakuum, tatsächlich Molybdat sein könnte. Die O529 eV-Spezies ohne Molybdän, die man oft direkt nach der Sauerstoffbehandlung erhält, könnte eventuell eine natrium- bzw. kaliumhaltige Silberoxidphase sein, die hier erhaltenen Daten reichen aber nicht aus, um hier eine sichere Aussage treffen zu können.

### 4.3.3 Neuinterpretation des eingänglichen TDS-Experiments

Im Eingang dieses Kapitels wurde ein TDS-Experiment mit gleichzeitiger XPS-Analytik beschrieben, welches von Sebastian Günther am Synchrotron Triest durchgeführt wurde. Dieses Experiment war der Ausgangspunkt für die in den letzten Kapiteln besprochenen ausführlichen Untersuchungen zur Sauerstoffbeladung von Silber. Deshalb soll abschließend eine neue Erklärungsmöglichkeit für die beobachteten Phänomene vorgestellt werden. Mit den beiden Beobachtungen aus einer weiteren Strahlzeit, dass die Sulfatphase sehr strahlempfindlich ist und dass sie auf der freien Oberfläche sehr mobil ist, lässt sich dieses Experiment schlüssig interpretieren. Der Ausgangspunkt des Experiments war eine Fläche, die die  $p(4\times 4)\text{O}$ -Phase und die Sulfatphase enthielt. Auf den ersten gezeigten Spektren ist aber nur das Signal der  $p(4\times 4)\text{O}$ -Phase zu erkennen. Es ist vorstellbar, dass zufälligerweise die Messung an einer Stelle durchgeführt wurde, die nur die  $p(4\times 4)\text{O}$ -Phase enthielt. Wahrscheinlicher ist es aber, dass an dieser Stelle zunächst eine Mischung aus  $p(4\times 4)\text{O}$ -Phase und der Sulfatphase vorlag und die Sulfatphase bereits zu Beginn der Messung durch den Strahl entfernt wurde. Geht man davon aus, dass die  $p(4\times 4)\text{O}$ -Phase "netzartig" auf der Oberfläche vorlag und anfangs Einschlüsse von Sulfatmolekülen aufwies, so ist vorstellbar, dass die durch die Strahlsensitivität dieser eingeschlossenen Sulfatphase entstandenen Lücken nicht einfach durch Sulfat von außerhalb des Strahleinfalls aufgefüllt

werden konnten. Dann wäre zu Beginn des Experiments lediglich die  $p(4\times 4)O$ -Struktur sichtbar, die dann auch beim Aufheizen bei der bekannten Desorptionstemperatur von 540 K verschwindet. Nach der Desorption der  $p(4\times 4)O$ -Struktur war die Fläche dann für einen kurzen Moment (Punkt B in Abb. 4.28, links unten) komplett frei. Anschließend diffundierte  $SO_4$  von außerhalb des bestrahlten Flecks in diese Fläche ein und wurde im XPS als 530 eV-Spezies sichtbar. Sie wurde aber gleichzeitig durch den Strahl wieder zersetzt, sodass die Konzentration dieser Spezies bis zu ihrem Desorptionsbeginn bei etwa 780 K konstant blieb. Das heißt, der Desorptionspeak bei 600 K und das Erscheinen der O530 eV-Spezies hängen gar nicht notwendigerweise zusammen. Stattdessen entspricht dieser Peak der Desorption von im oberflächennahen Volumen gelösten Sauerstoff, wie dies auch bei den zahlreichen TDS-Experimenten im Reaktor beobachtet wurde. Die Desorption ab 780 K entspricht dann zum einen der Zersetzung der Sulfatspezies, zum anderen kommt dazu noch die Desorption von Volumensauerstoff. Unverstanden bleibt immer noch die Form dieses Desorptionspeaks mit seiner Feinstruktur, die auch öfters beobachtet wurde. Man könnte sich beispielsweise vorstellen, dass sich der Volumensauerstoff unter der Oberfläche zu einer Art "Blase" sammelt, die sich dann ab einem gewissen Füllungsgrad zur Oberfläche hin öffnet und sehr viele Sauerstoffmoleküle auf einmal desorbieren lässt. Dies wäre dann ein Maximum in der Feinstruktur des Desorptionssignals.

#### 4.3.4 Diskussion der Rolle des Volumensauerstoffs in den katalytischen Reaktionen

Einige Autoren vermuten einen Zusammenhang zwischen der Fähigkeit von Silber, große Mengen an Sauerstoff im Volumen zu lösen, und seiner katalytischen Rolle in der Ethylen-Epoxidierung und der Methanol-Oxidation. Und tatsächlich werden bei beiden realkatalytischen Prozessen keine Katalysator-Nanopartikel verwendet (wie es bei vielen anderen heterogen katalysierten Reaktionen der Fall ist, um die Oberfläche zu maximieren), sondern Partikel in einer Größe, bei der zusätzlich zur Oberfläche auch eine nicht unwesentliche Menge des Materials im Volumen vorliegt. Ist der Sauerstoff im Volumen also notwendig für die katalytische Aktivität? Bertole *et al.* stellten jedenfalls einen Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein von gelöstem Sauerstoff und der Selektivität der Ethylen-Epoxidierung fest<sup>[125]</sup>. In den vorangegangenen Unterkapiteln wurde gezeigt, dass die hohe Sauerstofflöslichkeit auch mit dem hier verwendeten Reaktorsetup und Detektion mit Massenspektrometrie nachgewiesen werden kann.

Die Ethylen-Epoxidierung findet bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen um 570 K statt. Dass bereits bei diesen Temperaturen Sauerstoff im Volumen gelöst wird, wur-

de durch ein Beladungsexperiment des Einkristalls bei 573 K nachgewiesen. Allerdings konnte hier nur die früh desorbierende Spezies nachgewiesen werden, die vermutlich im oberflächennahen Volumen lokalisiert ist. Sauerstoff im oberflächennahen Volumen ist also während der Ethylen-Epoxidierung vorhanden. Aber ist er auch notwendig für die Reaktion? Mit der Neuinterpretation der aktiven Spezies als Sulfatphase erscheint dies fragwürdig. Ein weiterer Punkt ist, dass die gezielte Präparation von Volumensauerstoff sehr schwierig ist, wie bei den Beladungsexperimenten der Folien gezeigt werden konnte. Bei den Präparationsbedingungen bilden sich notwendigerweise auch Oberflächenphasen aus, je nach den genauen Versuchsbedingungen beispielsweise die Sulfatphase, die O- $\gamma$ -Phase oder eine Molybdatphase, die wiederum ihrerseits Einfluss auf die Reaktionsparameter der Probe haben. Dies wird im folgenden Kapitel der Flussexperimente im Reaktor noch genauer beleuchtet werden. Eine mögliche Rolle des Volumensauerstoffs bei der Ethylen-Epoxidierung könnte möglicherweise in der schnellen Reoxidation einer SO<sub>3</sub>-Einheit liegen, nachdem die Reaktion stattgefunden hat.

Die Methanol-Oxidation findet bei Temperaturen um 770 K statt, also in einem Bereich, in dem nachweislich auch Sauerstoff im tieferen Volumen gelöst wird. Allerdings werden für diese Reaktion eher Oberflächenspezies, allen voran die sogenannte O- $\gamma$ -Spezies, als aktive Phase vermutet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde herausgearbeitet, dass es zwei Phasen mit der Bindungsenergie von 529.x eV gibt, die als O- $\gamma$ -Phase in Frage kommen, eine Phase ohne Molybdänverunreinigung, die immer zusammen mit geringen Mengen eines Alkalimetalls vorkommt, und Molybdat. Es ist zu vermuten, dass in zahlreichen Literaturstellen diese beiden Phasen als eine einzige Phase (O- $\gamma$ ) betrachtet wurden. Im Hinblick auf die Methanol-Oxidation erscheint die Molybdatphase als aktive Phase wahrscheinlicher. Volumensauerstoff ist insofern bei dieser Reaktion beteiligt, als dass er Molybdän aus dem Volumen löst und zur Oberfläche transportiert, wie einige Heizexperimente mit sauerstoffbeladenen Proben zeigten. Diese wiesen zunächst keine Molybdänverunreinigung an der Oberfläche auf. Erst nach dem durchgeführten Heizschritt, während dem der Transport zur Oberfläche stattfand, konnte Molybdat nachgewiesen werden.

## 4.4 Katalytische Umsatzexperimente im Reaktor

In den vorigen Kapiteln wurde ausführlich darauf eingegangen, welche Fremdelemente im System Silber-Sauerstoff regelmäßig auftauchen, obwohl sie nicht absichtlich hinzugefügt werden. Die häufigsten Fremdelemente, Schwefel und Molybdän, bilden unter oxidativen Bedingungen auch Oberflächenphasen aus. Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindungen auch zu einem gewissen Grad während der Ethylen-Epoxidierung vorliegen. Zu dieser Thematik wurden einige Experimente mit polykristallinen Silberfolien und einem Ag(111)-Einkristall durchgeführt, in welchen im Reaktor verschiedene Versuchsbedingungen eingestellt wurden, die Aktivität und Selektivität der Proben bei der Ethylen-Epoxidierung bestimmt und anschließend die Probe im XPS untersucht wurde. Auch einige Versuche, Filter in die Gasleitungen zu integrieren, um eventuelle Fremdkomponenten entfernen zu können, wurden unternommen.

### 4.4.1 Durchführung der Reaktorexperimente

Mit dem Testreaktor sind die Bestimmung der Aktivität und der Selektivität einer Probe bei der Ethylen-Epoxidierung möglich. Es hat sich gezeigt, dass die Proben (Folien und Einkristalle) aktiviert werden müssen. Eine zunächst versuchte Aktivierung in Sauerstoff führte zwar zu einer hohen Selektivität, aber zu einer geringen Aktivität. Um eine möglichst aktive Probe zu erhalten, hat sich dagegen das Heizen der Probe auf 873 K in Inertgasatmosphäre - hier im Argonstrom - bewährt. Die Heizdauer hat sich als nicht entscheidend herausgestellt, typischerweise wurde die Temperatur für etwa 60 Minuten gehalten<sup>[34]</sup>. Beim anschließenden Umsatzexperiment wurden dann die Gase Ethylen, Sauerstoff und Argon im Fluss eingeleitet. Argon diente dabei als Referenzgas. Da beobachtet wurde, dass im QMS das Untergrundsignal der Massen für EtO und CO<sub>2</sub> während der Messung anstieg, musste ein Weg gefunden werden, während der Messung auch immer den Untergrund zu messen. Dies wurde so gelöst, dass sich während der Messung Phasen der Aktivitätsmessung (Heißphasen bei 523 K) mit Phasen der Untergrundmessung (Kaltphasen bei 323 K) abwechselten. Die Heißphasen dauerten 7 Stunden, die Kaltphasen 5 Stunden. Zwischen den Phasen wurde mit einer Rate von  $2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$  aufgeheizt bzw. abgekühlt.

Verschiedene Gaszusammensetzungen wurden durch unterschiedliche Einstellungen der Flussregler ermöglicht, wobei der Ar-Fluss immer entweder 0.052 sccm oder 1.21 sccm betrug. Die tatsächlichen Flüsse wichen von den Einstellungen der Flussregler ab und wurden durch Kalibriermessungen ermittelt. Eine Druckerhöhung wurde ermöglicht, indem das Faltenbalgventil am Reaktorausgang ein Stück weit geschlossen wurde. Die zusätzliche Drossel bewirkte eine Aufstauung der Reaktionsgase, sodass der Fluss gleich blieb, aber

ein höherer Gesamtdruck vorlag. Nachdem der Druck konstant war, wurde das Leak-Ventil zur QMS-Kammer bis zu einem Druck von  $1.0 \cdot 10^{-6}$  mbar geöffnet, anschließend wurde das IM abgeschaltet und die QMS-Messung gestartet.

#### 4.4.2 Quantitative Auswertung der QMS-Signale

Zur Messung werden Mehrkanalspektren (MID-*multi ion detection*) aufgezeichnet. Es wurden 18 Kanäle für 18  $\frac{m}{z}$ -Verhältnisse sowie ein Temperatur- und ein Drucksignal, also insgesamt 20 Kanäle verwendet. Tabelle 4.14 zeigt eine Übersicht über die aufgezeichneten  $\frac{m}{z}$ -Verhältnisse, die zugeordneten Fragmente sowie eventuelle Störfragmente. Das größte Problem bei der Analysemethode QMS stellt die Kreuzsensitivität dar. So wäre beispielsweise für den Nachweis von EtO das  $\frac{m}{z}=29$ -Verhältnis am günstigsten, da es die höchste Intensität im Massenspektrum von EtO darstellt. Da aber das Spektrum von Ethylen auch ein Signal bei diesem  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis aufweist ( $\frac{m}{z}=29$  für das zu 1 % natürlich enthaltene  $\text{H}_2^{13}\text{CCH}_2$ ), kann dieses beim vorliegenden hohen Überschuss an Ethylen in der Gasphase, wie es bei den Flussexperimenten der Fall ist, nicht verwendet werden. Deshalb wird für den Nachweis von EtO das  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis 43 benutzt. Eine Unterscheidung zum möglichen Konkurrenzprodukt Acetaldehyd (AcH) erfolgte über das  $\frac{I_{43}}{I_{42}}$ -Verhältnis, welches für EtO laut der NIST-Datenbank 1.31 und für AcH 3.71 beträgt<sup>[99]</sup>. Dem gemessenen  $\frac{I_{43}}{I_{42}}$ -Verhältnis zufolge wurde Acetaldehyd in keinem der zahlreichen darauf geprüften Experimente nachgewiesen, vermutlich aufgrund der schnellen Weiterreaktion zu  $\text{CO}_2$ <sup>[126]</sup>. Die Berechnung der Konzentrationen der beteiligten Teilchen erfolgte so, dass zunächst die Konzentrationen der Störfragmente aus anderen Massen ermittelt und von den Signalen der gesuchten Teilchen subtrahiert wurden. Die Konzentrationen wurden immer auf das Referenzgas Argon bezogen berechnet, von welchem der Teilchenfluss bekannt ist. Da nicht alle Moleküle gleichermaßen gut durch QMS nachgewiesen werden können, mussten Kalibrierexperimente durchgeführt werden. Dazu wurde der Reaktor mit definierten Mengen Argon und dem zu messenden Gas befüllt, diese Gasmischung in die QMS-Kammer eingeleitet und die Proportionalitätsfaktoren  $\frac{1}{k}$  über Messung von Vollspektren bestimmt. Wasser wurde direkt über ein Leak-Ventil in die QMS-Kammer geleitet. Die Konzentration  $c(x)$  der Komponente x ist definiert als das Verhältnis des Partialdrucks dieser Komponente,  $p_x$ , zum Partialdruck von Ar,  $p_{\text{Ar}}$ :

$$c(x) = \frac{p_x}{p_{\text{Ar}}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{I_x}{I_{40}} \quad (4.31)$$

Hierbei entspricht  $I_x$  der QMS-Intensität des Signals x und  $I_{40}$  der QMS-Intensität der Masse 40 für Argon. Die Proportionalitätsfaktoren  $\frac{1}{k}$  für alle Edukt- und Produktgase wurden von Sebastian Böcklein bestimmt und sind im Anhang tabelliert<sup>[34]</sup>.

**Tabelle 4.14:** Übersicht über die detektierten  $\frac{m}{z}$ -Verhältnisse. Bei den hier vorgestellten Experimenten wurde kein  $^{18}\text{O}_2$  eingesetzt, so dass die  $^{18}\text{O}$ -haltigen Fragmente außer acht bleiben können.

$\frac{m}{z}$	Fragment/Ion	Störfragment
18	$\text{H}_2^{16}\text{O}^+$	$^{18}\text{O}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{2+}$
20	$\text{H}_2^{18}\text{O}^+$	$^{40}\text{Ar}^{2+}$
26	$\text{C}_2\text{H}_2^+$ (aus Ethylen)	-
28	$\text{C}^{16}\text{O}^+$	$\text{C}_2\text{H}_4^+$ , $\text{C}^{16}\text{O}^+$ (CO als Fragment aus Ethylenoxid und Kohlenstoffdioxid)
29	$\text{CH}^{16}\text{O}^+$ (aus Ethylenoxid)	$^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4^+$
30	$\text{C}^{18}\text{O}^+$	$\text{C}^{18}\text{O}^+$ (als Fragment aus Ethylenoxid und Kohlenstoffdioxid)
31	$\text{CH}^{18}\text{O}^+$ (aus Ethylenoxid)	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$
32	$^{16}\text{O}_2^+$	-
34	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	-
36	$^{18}\text{O}_2^+$	$^{36}\text{Ar}^+$
40	$^{40}\text{Ar}^+$	-
42	$\text{C}_2\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ (aus Ethylenoxid)	$\text{H}_2\text{CC}^{16}\text{O}^+$ (aus Acetaldehyd)
43	$\text{C}_2\text{H}_3^{16}\text{O}^+$ (aus Ethylenoxid)	$\text{H}_3\text{CC}^{16}\text{O}^+$ (aus Acetaldehyd)
44	$\text{C}^{16}\text{O}_2^+$	$\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}^+$ , $\text{C}_2\text{H}_2^{18}\text{O}^+$ (aus Ethylenoxid) $\text{H}_3\text{CCH}^{16}\text{O}^+$ , $\text{C}_2\text{H}_2^{18}\text{O}^+$ (aus Acetaldehyd)
45	$\text{C}_2\text{H}_3^{18}\text{O}^+$ (aus Ethylenoxid)	$^{13}\text{CO}_2^+$
46	$\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	$\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}^+$
48	$\text{C}^{18}\text{O}_2^+$	$\text{SO}^+$
64	$\text{SO}_2$	

Die Konzentration von Ethylen wird über  $\frac{m}{z}=26$  berechnet.

$$c(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.96 \cdot \frac{I_{26}}{I_{40}} \quad (4.32)$$

Die Konzentration von Sauerstoff wird über  $\frac{m}{z}=32$  berechnet.

$$c(^{16}\text{O}_2) = 0.76 \cdot \frac{I_{32}}{I_{40}} \quad (4.33)$$

Der Anteil an  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  wird über  $\frac{m}{z}=18$  berechnet, wobei der Anteil an eventuell vorhandenem  $^{18}\text{O}$  (bestimmt über  $\frac{m}{z}=36$ ) abgezogen werden muss:

$$c(\text{H}_2^{16}\text{O}) = 0.89 \cdot \frac{I_{18} - \frac{0.76}{17.2} \cdot I_{36}}{I_{40}} \quad (4.34)$$

Die Bestimmung von  $\text{Et}^{16}\text{O}$  (Ethylenoxid) erfolgt, wie bereits beschrieben, über  $\frac{m}{z}=43$ .

$$c(\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}) = 8.1 \cdot \frac{I_{43}}{I_{40}} \quad (4.35)$$

Da nicht mit Isotopengas gearbeitet wurde, ist in diesem Fall die Berechnung von  $\text{Et}^{18}\text{O}$  nebensächlich.

Für die Konzentration von  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  über das  $\frac{m}{z}=44$  Signal gibt es zwei Berechnungsmöglichkeiten. In beiden Möglichkeiten wird der über  $\frac{m}{z}=43$  bestimmte Anteil an  $\text{Et}^{16}\text{O}$  an  $\frac{m}{z}=44$  abgezogen, in Möglichkeit a wird der über  $\frac{m}{z}=45$  bestimmte Anteil an eventuell vorhandenem  $\text{Et}^{18}\text{O}$  an  $\frac{m}{z}=44$  abgezogen. Hierbei kann vernachlässigt werden, dass auch das  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Isotop Anteil am  $\frac{m}{z}=45$  Signal hat.

$$c(\text{C}^{16}\text{O}_2, \text{a}) = 0.79 \cdot \frac{I_{44} - \frac{8.1}{1.85} \cdot I_{43} - \frac{8.1}{13.0} \cdot I_{45}}{I_{40}} \quad (4.36)$$

In Möglichkeit b wird der über  $\frac{m}{z}=31$  bestimmte Anteil von  $\text{Et}^{18}\text{O}$  an  $\frac{m}{z}=44$  abgezogen. Dann kann die Konzentration von  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  wie folgt berechnet werden:

$$c(\text{C}^{16}\text{O}_2, \text{b}) = 0.79 \cdot \frac{I_{44} - \frac{8.1}{1.85} \cdot I_{43} - \frac{1}{13} \cdot \left( \frac{45}{37.06} \cdot I_{31} - \frac{0.81}{37.06} \cdot I_{30} \right)}{I_{40}} \quad (4.37)$$

Da in diesem Projekt keine Isotopenexperimente durchgeführt wurden, waren die Anteile an  $\text{Et}^{18}\text{O}$  verschwindend gering und zwischen den beiden Möglichkeiten a und b war kein Unterschied beobachtbar.

Die Bestimmung von Kohlenstoffmonoxid  $\text{C}^{16}\text{O}$  ist stark fehlerbehaftet, weil auf dem

entsprechenden  $\frac{m}{z}$ -Signal 28 auch viele andere Moleküle, insbesondere Ethylen, Intensität aufweisen. Deshalb wird Kohlenstoffmonoxid  $C^{16}O$  nicht berechnet, dieses gehört auch nicht zu den Hauptprodukten der Ethylen-Epoxidierung. Die Anwesenheit von  $SO_2$  kann nur qualitativ beurteilt werden, da hier der Sensitivitätsfaktor nicht bekannt ist. Eine Desorption von  $SO_2$  wurde hauptsächlich bei den Heizexperimenten vor dem eigentlichen Reaktionsexperiment beobachtet, vor allem dann, wenn die Probe relativ frisch war. Wie bei den Einkristallexperimenten lässt dies den Schluss zu, dass sich Schwefel im Volumen der Probe befindet und im Laufe der Sauerstoff-Beladungsexperimente abgereichert wird. Die Umrechnung der Signale in Konzentrationen erfolgt über ein im Arbeitskreis entwickeltes Software-Tool, das auch über eine Funktion zum automatisierten Untergrundabzug verfügt. Die Selektivität  $S$  in % der Reaktion gegenüber EtO kann damit auch bequem für jeden Zeitpunkt der Messung berechnet werden:

$$S = \frac{c(\text{EtO})}{c(\text{EtO}) + 0.5 \cdot c(\text{CO}_2)} \cdot 100\% \quad (4.38)$$

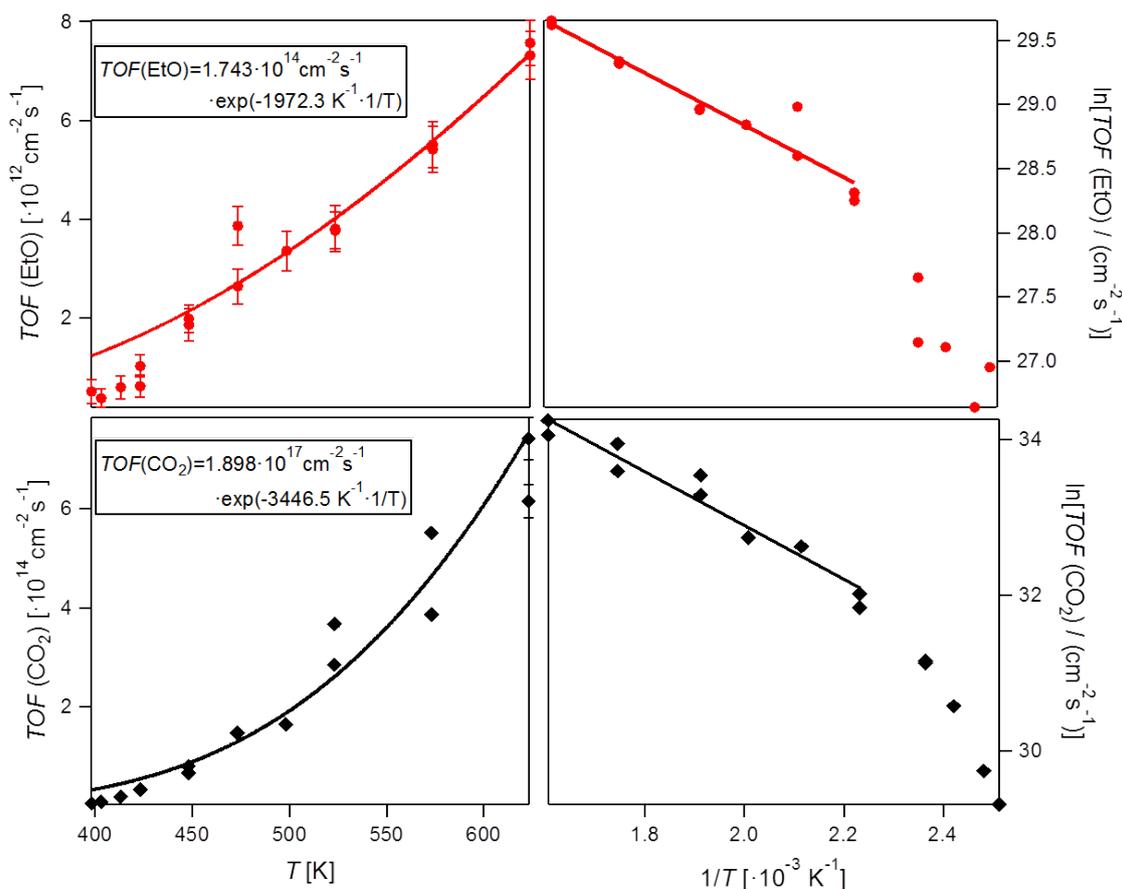
Die Quantifizierung der Produkte erfolgte über den bekannten Teilchenfluss an Argon. Es wurden für dieses Referenzgas nur zwei Massenflussreglereinstellungen benutzt, bei denen der Teilchenfluss  $\Phi$  bekannt war, nämlich 0.052 sccm bzw. 1.21 sccm. Ein Standardkubikzentimeter (sccm) bedeutet hierbei einen Fluss von einem Kubikzentimeter Gas unter Standardbedingungen in einer Minute. Dies kann unter Einbezug des molaren Volumens unter Standardbedingungen ( $22.4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$ ) in die Einheit mol pro Sekunde umgerechnet werden:

$$\Phi\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right] = \Phi[\text{sccm}] \cdot \frac{10^{-3}\text{L} \cdot 0.0446 \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{60\text{s}} \quad (4.39)$$

Für 0.052 sccm ergibt sich ein Fluss von  $0.039 \frac{\mu\text{mol}}{\text{s}}$ , für 1.21 sccm ein Fluss von  $0.91 \frac{\mu\text{mol}}{\text{s}}$ . Die übliche Maßeinheit in der heterogenen Katalyse ist die *turn over frequency* (*TOF*). Hierbei wird angegeben, wieviel Produkt pro Zeiteinheit und pro Probenflächeneinheit entsteht. Um die *TOF* zu berechnen, wurde die Konzentration des Produkts mit dem Argonfluss multipliziert. In dieser Arbeit wird die *TOF* in der Einheit  $\frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2\text{s}}$  angegeben.

#### 4.4.3 Der Vergleichsdatensatz

Als Vergleichsdatensatz wurde eine frühere Versuchsreihe, die mit einem Ag(111)-Einkristall als Probe durchgeführt wurde, herangezogen. Hier wurde sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch die Abhängigkeit von den Edukt-Partialdrücken über einen weiten Parameterbereich bestimmt. Mit Hilfe der Fitfunktion  $TOF(\text{EtO}) = k_{\text{EtO}}(T) \cdot p(\text{O}_2)^n \cdot p(\text{Et})^m$  wurde dann die Aktivität der Probe durch ein Produkt aus einem temperaturabhängigen



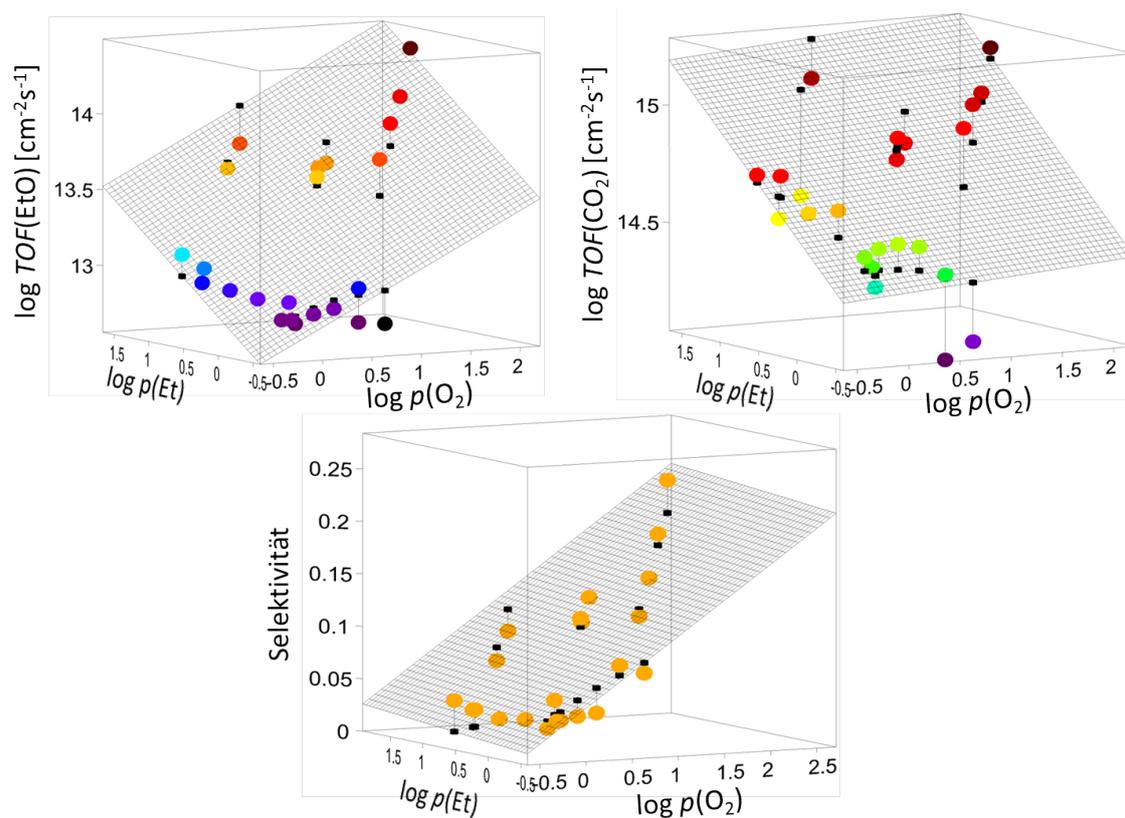
**Abbildung 4.55:** Temperaturabhängigkeit des Vergleichsdatensatzes. Ag(111),  $p(\text{Ar})=1.13$  mbar,  $p(\text{O}_2)=0.63$  mbar,  $p(\text{Et})=0.41$  mbar,  $\Phi=0.1$  sccm. Aufgetragen sind die  $TOFs$  von EtO und  $\text{CO}_2$  gegen die Temperatur sowie die logarithmierten Daten gegen die reziproke Temperatur (Arrhenius-Form). Die durchgezogenen Linien in den beiden linken Diagrammen wurden mit Hilfe der Arrhenius-Parameter aus den rechten Diagrammen erzeugt. Die aus den Steigungen berechneten Aktivierungsenergien betragen  $16.4$  kJ/mol für die EtO- und  $28.7$  kJ/mol für die  $\text{CO}_2$ -Bildung.

Term ( $k_{\text{EtO}}(T)$ ) und zwei partialdruckabhängigen Termen ausgedrückt (unter der Annahme, dass die Terme separierbar sind). Die  $TOFs$  wurden bezogen auf die polierte Fläche des Einkristalls berechnet, weil diese im Gegensatz zu den Seitenflächen und der Rückseite beim vorherigen Präparieren in der HPSTM-Kammer bereits ausgiebig gesputtert worden ist. So gereinigte Flächen weisen eine deutlich höhere Aktivität auf. Die temperaturabhängigen Messungen wurden in einer  $\text{O}_2:\text{Et}:\text{Ar}=0.53:0.34:1$ -Mischung bei einem Gesamtdruck von 2.17 mbar durchgeführt. Der untersuchte Temperaturbereich reichte von 398 bis 623 K. In Abbildung 4.55 sind die temperaturabhängigen  $TOFs$  in der regulären Darstellung und als Arrhenius-Plot gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der Zusammenhang im Arrhenius-Plot nicht über die ganze Temperaturspanne linear ist. Formal ändert sich deshalb die Aktivierungsenergie mit der Temperatur. Da die Reaktion aus vielen Einzelschritten besteht,

deren Abhängigkeit von den verschiedenen Reaktionsparametern auch in den meisten Fällen unbekannt ist, könnte man nur Mutmaßungen zur Erklärung dieses Sachverhalts äußern. Dieses Abknicken im Arrhenius-Plot wurde auch in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben<sup>[127–129]</sup>. Oft wurde dann, wie hier, ein Temperaturbereich ausgewählt, in dem der Zusammenhang linear ist. Beim Auftrag der tatsächlichen *TOFs* mit der mit den Arrheniusparametern berechneten Kurve (Abb. 4.55, linke Diagramme) ist zu erkennen, dass diese dann vor allem bei den niedrigen Temperaturen von der berechneten Kurve abweicht, die tatsächlichen *TOFs* liegen niedriger. Man könnte sich vorstellen, dass bei den niedrigen Temperaturen die Oberfläche blockiert ist und diese Verunreinigungen bei höheren Temperaturen dann desorbieren.

Die Partialdruckabhängigkeit wurde bei einer Temperatur von 498 K untersucht. Hierbei wurde der Fluss an Ar konstant bei 0.052 sccm belassen und die Partialdrücke an O<sub>2</sub> und Et entweder durch Variation der Flussreglereinstellungen oder aber durch das Einfügen einer zusätzlichen Drossel am Reaktorausgang durch teilweises Schließen des dortigen Faltenbalgventils, was zu einer Druckerhöhung führte, verändert. Der O<sub>2</sub>-Partialdruck wurde im Bereich von 0.23 bis 158.7 mbar variiert, der Et-Partialdruck von 0.25 bis 45.77 mbar. Generell wurden aber bei den hohen Drücken eher wenige Datenpunkte aufgezeichnet, sodass eine sichere Aussage über den Kurvenlauf hier eher schwierig zu treffen ist.

In Abbildung 4.56 sind die logarithmierten *TOFs* der EtO- und CO<sub>2</sub>-Produktion und die Selektivität der EtO-Bildung jeweils in einem 3D-Plot gegen die beiden logarithmierten Partialdrücke aufgetragen. An diese Datenpunkte wurde dann jeweils eine Ebene angepasst. So erhält man die Koeffizienten  $n$  und  $m$  des oben beschriebenen Produktansatzes. Für die *TOF* von EtO erhält man  $n=0.34$  und  $m=0.42$ , für die *TOF* von CO<sub>2</sub>  $n=0.03$  und  $m=0.38$ . Die *TOF* von CO<sub>2</sub> ist also, im Gegensatz zur EtO-*TOF*, kaum vom O<sub>2</sub>-Partialdruck abhängig. Deshalb steigt die Selektivität mit dem O<sub>2</sub>-Partialdruck an. Im Bild mit Sulfat als aktiver Phase für die Partial- und der p(4×4)O-Phase für die Totaloxidation könnte das so interpretiert werden, dass die Bildung der p(4×4)O-Phase wenig vom O<sub>2</sub>-Partialdruck abhängig ist. Auch bei einem geringen Sauerstoffdruck wäre dann schon ein Großteil der Fläche mit der p(4×4)O-Phase bedeckt. Die Rate der Totaloxidation würde sich daher nur wenig mit  $p(\text{O}_2)$  ändern, während die partielle Oxidation mit  $p(\text{O}_2)$  zunehmen könnte. Dieser Datensatz wurde nun als Vergleichsdatensatz für die folgenden Reaktorexperimente verwendet.



**Abbildung 4.56:** Druckabhängigkeit des Vergleichsdatensatzes. Ag(111), 498 K,  $p(\text{O}_2)=0.23\text{-}158.7$  mbar,  $p(\text{Et})=0.25\text{-}45.77$  mbar. Aufgetragen sind die logarithmierten  $\text{TOFs}$  von EtO und  $\text{CO}_2$  und die Selektivität gegen die logarithmierten Partialdrücke. Eingezeichnet sind auch die an die Datenpunkte angepassten Ebenen.

#### 4.4.4 Der Datensatz der Umsatzexperimente

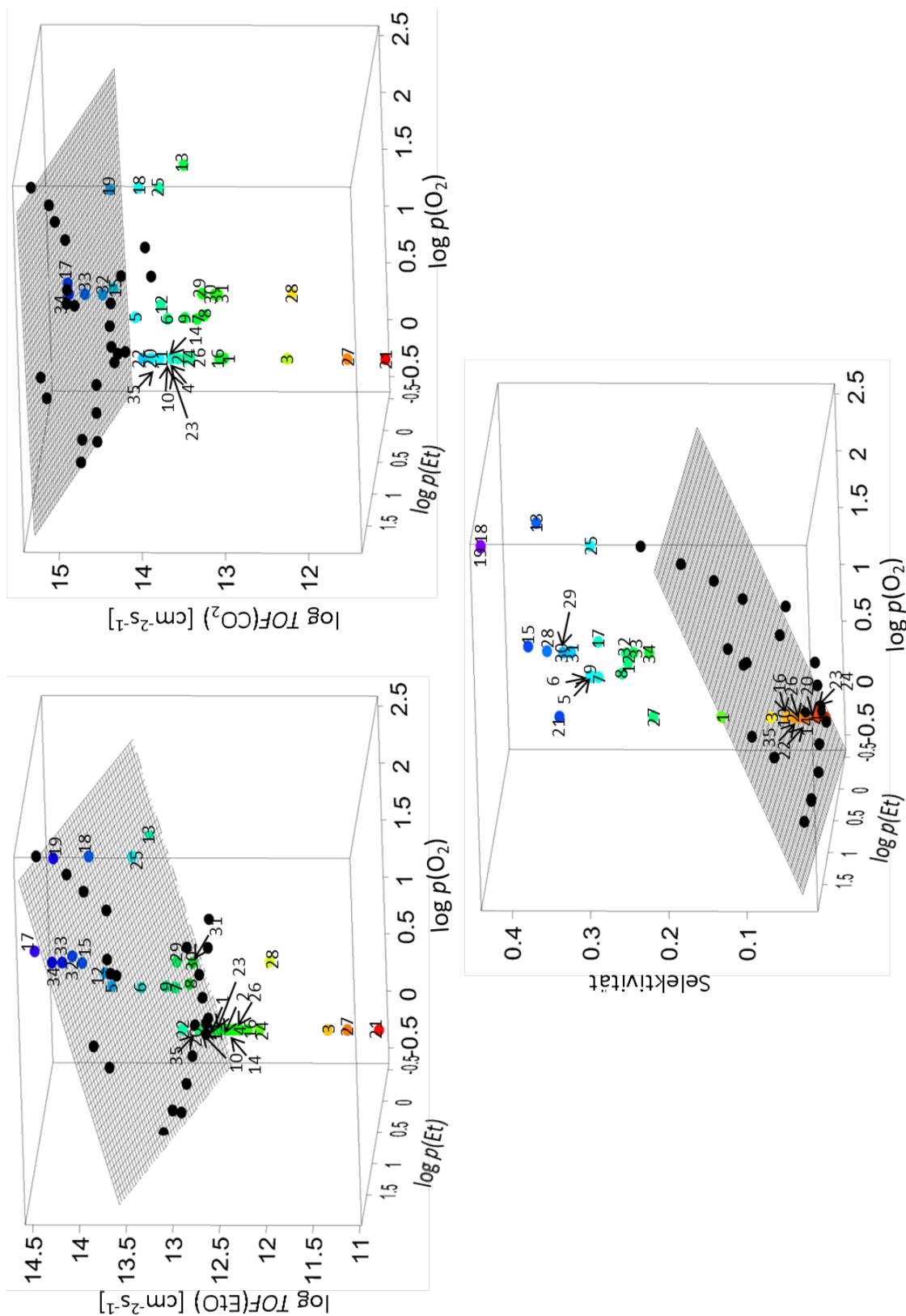
In einer Reihe von Experimenten an polykristallinen Silberfolien wurde versucht, den Einfluss von verschiedenen Fremdelementen auf die Ethylen-Epoxidierung zu untersuchen. Dabei müssen diese nicht immer einen negativen Einfluss auf die Reaktion haben. In der industriellen EtO-Synthese werden bestimmte Fremdelemente, sogenannte Promotoren, absichtlich dem Katalysator zugefügt, um die Selektivität zu steigern. Häufig werden dazu Cäsiumsalze verwendet. Als besonders effektiv hat sich auch eine Mischung aus Rhenium, Schwefel, Wolfram und Molybdän herausgestellt, die eine Steigerung der Selektivität auf über 90 % bewirken kann (reines Silber weist eine Selektivität von bis zu 50 % auf)<sup>[10,75]</sup>. Dem Reaktionsgasgemisch werden außerdem Chlorkomponenten beigelegt, die die Totaloxidation unterdrücken sollen. Einige dieser Elemente wurden in den bereits beschriebenen Experimenten auf der Oberfläche gefunden, obwohl sie nicht absichtlich zugegeben wurden. Auch besonders die Rolle des Schwefels sollte noch einmal genauer untersucht werden, nachdem herausgearbeitet wurde, dass es sich bei der Sauerstoffspezies, die die Ethylenepoxidierung in TPR-Experimenten ermöglicht, um Sauerstoff in einem Sulfatmolekül handelt. Bisher wurde Schwefel hauptsächlich als Katalysatorgift für die Reaktion angesehen beziehungsweise, wie oben genannt, in kleinen Mengen in Kombination mit weiteren Elementen als Promotor eingesetzt<sup>[75]</sup>. Um die Beteiligung einiger Fremdelemente genauer zu untersuchen, kamen einerseits verschiedene Reaktionsbedingungen, andererseits ein Filter in der Gasleitung zum Einsatz, der etwaig vorhandene Schwefel- und Chlorverbindungen aus den verwendeten Gasen filtern sollte. Anfangs bestand der Filter aus Silberwolle in der Ethylenzuleitung, später wurde Actisorb S2 der Firma Clariant am Reaktoreingang benutzt, der also auf die gesamte Gasmischung wirkte. Dieser Filter besteht aus Zinkoxid, das Schwefelkomponenten unter Bildung von ZnS, aber auch Chlorkomponenten unter Bildung von ZnCl<sub>2</sub> binden kann. Auch der Einfluss des Sputterns als zusätzliche Reinigungsmaßnahme der Probe wurde untersucht. Vor jedem neuen Experiment wurde die Probe zusätzlich im Argon-Strom auf 873 K geheizt. Es wurden auch einige Versuche angestellt, die Probe vor der Reaktion mit Sauerstoff zu beladen. Erschwert wurden die Untersuchungen dadurch, dass die Experimente schlecht reproduzierbar waren. Auch ließen sich die Einflüsse des Sputterns und der Bedeckung der Fremdelemente Schwefel, Molybdän und Chlor nur schwerlich getrennt voneinander untersuchen. Dennoch soll in den folgenden Unterkapiteln der Versuch unternommen werden, die Einflüsse der verschiedenen Parameter abzuschätzen und Trends aufzuzeigen.

Die Experimente wurden in Abhängigkeit von den Partialdrücken von Ethylen und O<sub>2</sub> alle im üblichen Temperaturumschaltmodus bei einer Heißphasentemperatur von 523 K durchgeführt. Der oben beschriebene Vergleichsdatensatz zur Partialdruckabhängigkeit war

bei einer Temperatur von 498 K aufgezeichnet worden. Deshalb musste der Vergleichdatensatz zunächst über die oben untersuchte Temperaturabhängigkeit so umgerechnet werden, dass er mit den späteren Experimenten vergleichbar war. Setzt man die Temperaturen ein, so erhält man, dass die *TOF* von EtO bei 523 K 1.2 mal der *TOF* bei 498 K entspricht, die *TOF* von CO<sub>2</sub> 1.4 mal so viel. Die *TOF*s des Vergleichsdatensatzes wurden also um diese Faktoren korrigiert und in Abbildung 4.57 zusammen mit den neu erhaltenen Daten aufgetragen. Hierbei sind die logarithmierten *TOF*s des Vergleichsdatensatzes mit den dazugehörigen Ebenen als schwarze Punkte eingezeichnet, die der neu durchgeführten Experimente als bunte Punkte in einer Regenbogen-Farbskala. Hierbei können die Farben dem jeweiligen Wert in *z*-Richtung zugeordnet werden. Außerdem ist jedem Datenpunkt eine Nummer zugeordnet, unter der in den Tabellen A.2 und A.3 die genauen Versuchsbedingungen, die gemessenen Größen und etwaige XP-Ergebnisse aufgelistet sind. Was zunächst auffällt, ist, dass die gemessenen *TOF*-Werte in einer Spanne von über 3 Größenordnungen liegen. Die Umsätze des Vergleichsdatensatzes werden bei einzelnen Messpunkten erreicht, die restlichen liegen unterhalb des Vergleichsdatensatzes. Die niedrigsten Umsätze wurden bei neuen Folien oder nach der Sauerstoffbeladung gemessen. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Probenoberfläche blockiert war. Gleichzeitig wurden bei diesen Experimenten relativ hohe Selektivitäten, auch bei niedrigen Sauerstoffdrücken, festgestellt. Die in diesen Versuchen höchste Selektivität betrug 44 %, was schon relativ nahe an den 50 % maximaler Selektivität liegt, die typischerweise für eine unpromotierte Silberoberfläche angegeben werden<sup>[13]</sup>. Die höchste im Vergleichsdatensatz gemessene Selektivität liegt bei lediglich 23 %. Insgesamt kann wohl davon ausgegangen werden, dass der dort eingesetzte Einkristall sehr rein war. In den folgenden Unterkapiteln soll nun versucht werden, die Einflüsse von einzelnen Faktoren herauszuarbeiten. Dies ist aufgrund der großen Streuung der Messwerte und der Tatsache, dass diese Faktoren auch nicht separiert voneinander untersucht werden konnten, deutlich erschwert.

#### 4.4.5 Einfluss des Sputterns

Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluss das Sputtern auf das nachfolgende Experiment besitzt. Nach dem Sputtern wurde die Probe dann, wie die ungesputterten Proben, noch für eine Stunde im Argon-Strom auf 873 K geheizt, bevor das eigentliche Umsatz-Experiment gestartet wurde. Hier sind die Ergebnisse (siehe Abbildung 4.58) ziemlich eindeutig: Die gesputterten Proben weisen tendenziell einen höheren Umsatz sowie eine niedrigere Selektivität auf. Die Vermutung, dass eine Verschmutzung der Oberfläche zu einer höheren Selektivität führt, kann dadurch also bestätigt werden. Auch scheint das alleinige Heizen der Proben meistens nicht ausreichend zu sein, um die maximale mögliche Aktivität



**Abbildung 4.57:** Druckabhängige logarithmierte *TOFs* des Vergleichsdatensatzes in schwarz und der neu durchgeführten Experimente in einer Regenbogen-Farbskala. Jedem Datenpunkt ist eine Nummer zugeordnet, unter welcher in den Tabellen A.2 und A.3 die genauen Versuchsbedingungen, gemessenen Größen und XP-Ergebnisse aufgelistet sind.

zu erreichen. Die zugehörigen Datenpunkte sind blau gekennzeichnet und liegen auf der Aktivitätsskala tendenziell unterhalb der orange gefärbten Datenpunkte für gesputterte Proben.

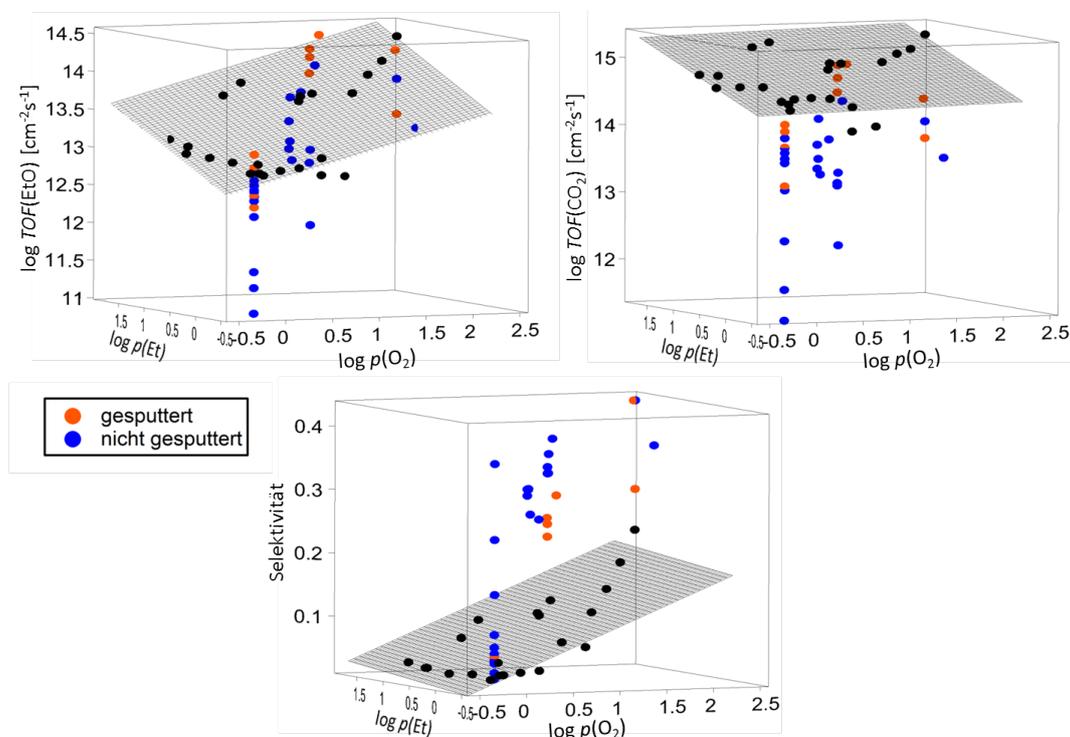


Abbildung 4.58: Einfluss des Sputterns auf die Reaktivitätsparameter der Probe.

#### 4.4.6 Einfluss der Bedeckung mit Sulfat

Nachdem nachgewiesen wurde, dass der sogenannte “elektrophile Sauerstoff”, der sich in TPR-Experimenten aktiv in der Ethylen-Epoxidierung gezeigt hat, tatsächlich Sulfat ist, wurde die Bedeckung der Oberfläche mit dieser Phase nach Reaktionsexperimenten ausgiebig untersucht. Wie in Abbildung 4.59 aber gut zu erkennen ist, ließ sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Aktivität der Probe und der Bedeckung mit Sulfat feststellen. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die XP-Messungen nicht *in situ* durchgeführt werden konnten, sondern die Probe zunächst im Reaktor abgekühlt und dann durch die Luft zur XPS-Apparatur transportiert werden musste. Währenddessen könnte etwaig während der Reaktion vorhandenes Sulfat bereits abreagiert sein. Unklar bleibt in diesem Fall, weshalb dann trotzdem teilweise Sulfat nachgewiesen wurde (vor allem bei neuen Proben, es schien eine Art Abreicherungs-effekt beobachtbar zu sein). Ein Experiment, das möglichst nahe an eine *in situ*-Messung angelehnt war, nämlich ein TD-Experiment direkt nach Abschalten der Gase ab einer Temperatur von 523 K,

zeigte keine  $\text{SO}_2$ -Desorption, also kein vorhandenes Sulfat an. Dagegen konnte von unseren Kooperationspartnern in einer tatsächlichen *in situ*-XPS-Messung ein Zusammenhang zwischen Aktivität und Sulfatbedeckung hergestellt werden, allerdings nur in einem relativ kleinen Parameterbereich<sup>[55]</sup>. Es wäre denkbar, dass bereits eine sehr kleine Bedeckung (die durch die hier angewendeten Techniken womöglich gar nicht nachweisbar wäre) an Sulfat unter Reaktionsbedingungen für die katalytische Aktivität ausreichend ist, da es als Katalysator ja immer wieder regeneriert wird. An diesem Punkt besteht also definitiv noch Forschungsbedarf, wobei eventuell auch andere *in situ*-Techniken wie Raman- oder IR-Spektroskopie geeignet wären, um diesen Punkt genauer zu untersuchen.

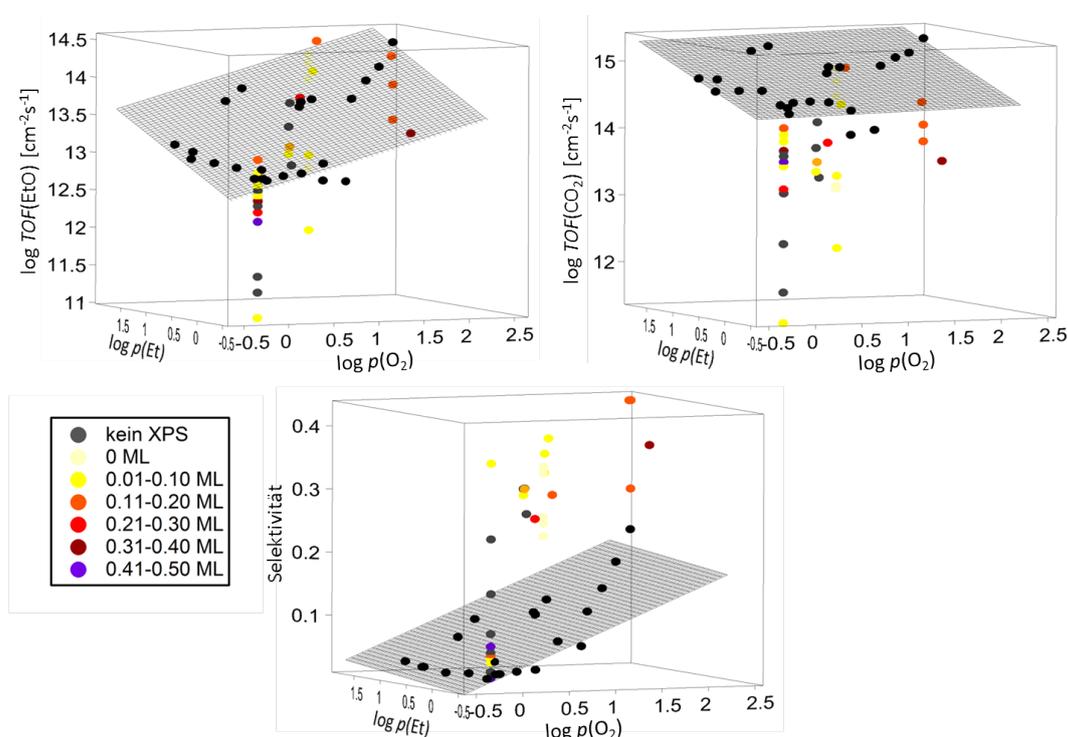
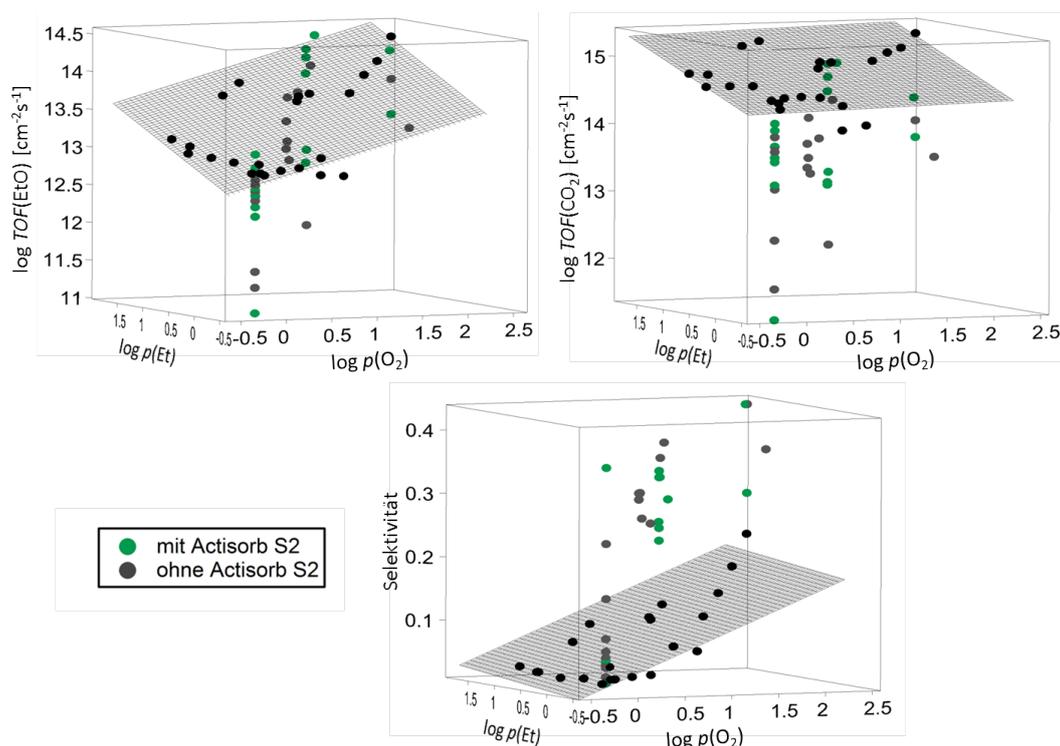


Abbildung 4.59: Einfluss der Sulfat-Bedeckung auf die Reaktivitätsparameter der Probe.

#### 4.4.7 Einfluss der Verwendung eines Actisorb S2-Filters

Dieser Filter wurde eingesetzt, um zu versuchen, Schwefel- und Chlorkomponenten aus dem Reaktionsgasgemisch zu entfernen. Für die jeweils anschließend an eine Reaktion mit XPS gemessene Bedeckung mit Sulfat konnte kein Einfluss des Filters festgestellt werden. Zusammen mit der Beobachtung, dass sich im Laufe der Zeit und mit zunehmenden Sputterzyklen immer weniger Sulfat auf der Probe befand, lässt sich schließen, dass in diesen Experimenten der Hauptanteil des Sulfats nicht aus dem Reaktionsgas, sondern aus dem Probenvolumen stammte. Die Chlorkomponenten hingegen schienen mit der

Menge an Sauerstoff zu korrelieren. Nach Experimenten mit hohen Sauerstoffdrücken fanden sich tendenziell höhere Bedeckungen an Chlor. Es gelang dann auch teilweise, diese Komponenten aus dem Reaktionsgas zu entfernen, sodass trotz hoher Sauerstoffdrücke lediglich eine geringe Menge an Chlor vorhanden war. Es wurde allerdings auch beobachtet, dass das Filtermaterial schnell gesättigt war und dann durch Heizen regeneriert werden musste. Da also die Verwendung des Filters nicht immer auch zu einer sauberen Oberfläche führte, ergab sich auch kein Zusammenhang mit der Reaktivität, wie in Abbildung 4.60 dargestellt ist.

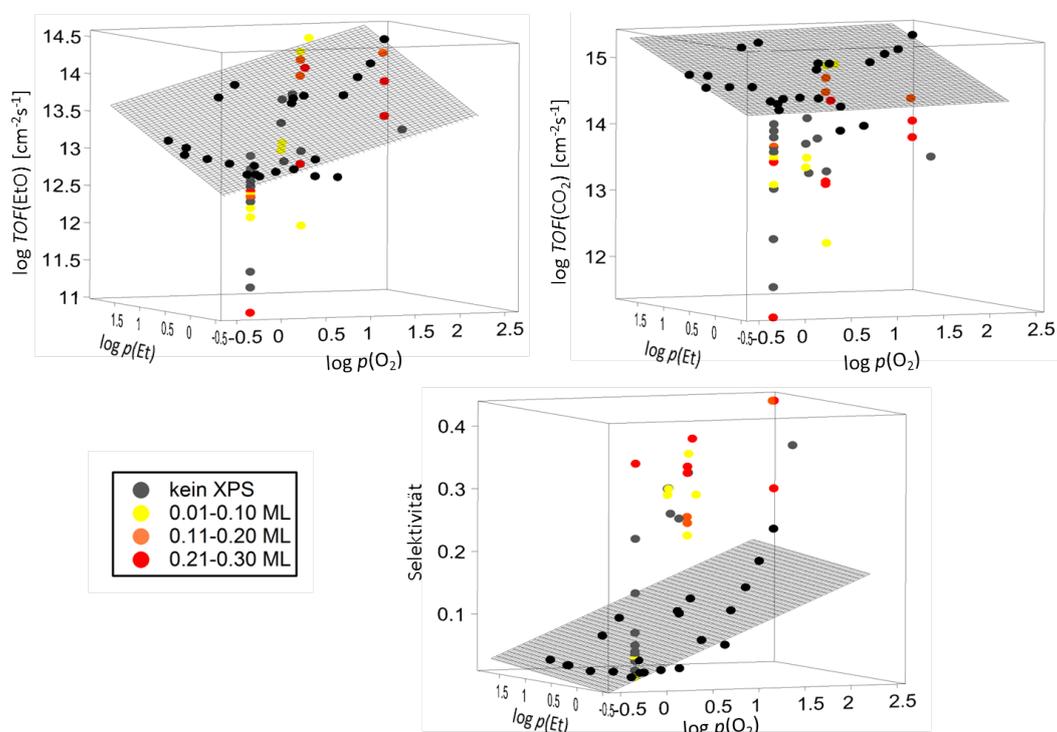


**Abbildung 4.60:** Einfluss der Verwendung eines Actisorb S2-Filters auf die Reaktivitätsparameter der Probe.

#### 4.4.8 Einfluss der Bedeckung an Molybdän und Chlor

Weitere Elemente, die häufig nach Reaktionsexperimenten auf der Probe gefunden wurden, waren Molybdän und Chlor. Ein hoher Sauerstoff-Partialdruck begünstigte die Entstehung. Beides sind bekannte Inhibitoren auf die Reaktion, die die Aktivität heruntersetzen und die Selektivität erhöhen<sup>[75]</sup>. Da häufig beide Elemente auf der Probe zu finden waren, wurden die Mengen der Elemente jeweils addiert. Bei manchen Experimenten wurde allerdings kein Mo 3d-Detailspektrum aufgezeichnet, sodass hier keine Aussage zur Bedeckung mit Molybdän getroffen werden konnte. In diesen Fällen wurde dann nur die Chlor-Bedeckung

für die Auswertung herangezogen. Dies ist zwar eine etwas ungenaue Behandlung des Problems, qualitativ konnte dadurch aber reproduziert werden, dass Molybdän und Chlor tatsächlich die Aktivität herabsetzen und die Selektivität erhöhen (siehe Abbildung 4.61), besonders bei niedrigen Reaktionsgasdrücken. Erstaunlich ist zudem die Beobachtung, dass keines von beiden Elementen der Reaktion absichtlich zugeführt wurde - ein Ergebnis, das auch zu einer kritischen Betrachtung von publizierten Daten führen sollte, gerade wenn sie (verglichen mit Einkristallen) mit weniger sauberen Proben wie Folien, Pulvern oder Schwämmen gewonnen wurden. Auch wenn Daten auf reinem Silber ohne Zusatz von Promotoren oder Inhibitoren gewonnen wurden, muss das nicht heißen, dass nicht einige dieser Verbindungen doch auf der Probenoberfläche vorlagen. Auffällig ist außerdem,



**Abbildung 4.61:** Einfluss der Bedeckung mit Chlor und Molybdän auf die Reaktivitätsparameter der Probe.

dass bei jeder Probe, bei der XPS gemessen wurde, zumindest eines der beiden Elemente nachgewiesen wurde, obwohl die Probe teilweise zwischendurch gesputtert wurde. Es ist also relativ schwierig, die Probe nur durch alleiniges Sputtern und Heizen im Argonstrom von Molybdän zu befreien. Eventuell wären hier noch wiederholte Sauerstoffbeladungen mit anschließendem Sputtern erfolgreicher gewesen. Chlor, das vermutlich aus dem verwendeten Sauerstoffgas stammt, konnte letztendlich durch die Verwendung des Filters vermieden werden.

#### 4.4.9 Diskussion der Ergebnisse der katalytischen Umsatzexperimente

In den vorherigen Unterkapiteln wurde aufgezeigt, dass die katalytische Ethylenepoxidierung von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst wird, etwa, ob die Probe vor dem Experiment gesputtert wird und ob sich Fremdelemente wie Chlor und Molybdän auf der Probenoberfläche befinden. Es hat sich als äußerst schwierig herausgestellt, die Bedeckung der Probe mit Fremdelementen zu kontrollieren. Chlorkomponenten, die wohl aus den verwendeten Gasen stammen, konnten zwar durch einen geeigneten Filter eliminiert werden, Schwefel und Molybdän jedoch wurden wohl aus dem Probenvolumen an die Oberfläche transportiert. Es konnte festgestellt werden, dass die Oberfläche nach fast jedem Experiment zu über 10 % einer Monolage mit Fremdelementen bedeckt war - ein überraschend großer Anteil in Anbetracht dessen, dass keines dieser Elemente absichtlich zugegeben wurde und dass große Bemühungen angestellt worden sind, um die Experimente möglichst sauber ohne Kontaminationen durchzuführen. Die hier vorgelegte Arbeit versucht als eine der ersten, diese ungewollten Kontaminationen zu charakterisieren, zu quantifizieren und ihren Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der Probe abzuschätzen.

Trotz der Schwierigkeiten mit der Reproduzierbarkeit der Experimente und der Unmöglichkeit der getrennten Untersuchung der vielen Parameter ist ein wesentliches Ergebnis der dargestellten Versuchsreihe, dass gesputterte Proben deutlich aktiver sind als ungesputterte. Das Sputtern stellt damit eine sehr effektive Methode dar, um die Probenoberfläche von Fremdelementen zu befreien, und ist dabei deutlich effektiver als ein Heizschritt allein. In der Literatur wird von verschiedenen Methoden berichtet, um die Oberfläche zu reinigen und damit die Probe zu aktivieren. Teilweise wird Silberpulver ohne weitere Aktivierung verwendet<sup>[125,130]</sup> oder es werden Folien oder Einkristalle verwendet, die durch Heizen in Sauerstoff aktiviert werden<sup>[129,131]</sup>. Es gibt aber auch Aktivierungsvorschriften in reinem Ethylen<sup>[132]</sup> oder durch Oxidations- und Reduktionszyklen<sup>[10,133,134]</sup>. Die Untersuchungen in der hier vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass gerade eine Sauerstoff-Vorbehandlung zu einer deutlichen Anreicherung von Molybdän an der Oberfläche führen kann. Alle beschriebenen Vorschriften scheinen nicht dafür geeignet zu sein, Molybdän und Schwefel zu entfernen. Eine UHV-Präparation der Probe mit Sputtern und Heizen wurde dagegen auch von Campbell beschrieben<sup>[8,127]</sup>. Angesichts des massiven Einflusses der Vorbehandlung auf die katalytischen Reaktionsparameter ist es nicht verwunderlich, dass es große Unterschiede zwischen den verschiedenen Literaturdaten gibt.

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit Erklärungsansätzen für die katalytische Aktivität von Silber in der Ethylen-Epoxidierung und der Methanol-Oxidation, beides außerordentlich wichtige Prozesse in der chemischen Industrie. Für beide Prozesse hat sich trotz jahrzehntelanger Forschung noch kein einheitliches Bild des genauen Reaktionsmechanismus ergeben.

Im Fall der Ethylen-Epoxidierung konzentrierte sich die Aufmerksamkeit auf eine vermeintlich atomare Sauerstoffspezies mit einer Bindungsenergie von 530.5-530.7 eV, die in Reaktionsexperimenten zusammen mit der bekannten ionischen Sauerstoffspezies bei 528.4 eV nachweislich Ethylenoxid produzierte. Sebastian Böcklein war es mit Hilfe der Anwendung von  $\text{NO}_2$  möglich, die geordnete  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur dieser Spezies unter Ultrahochvakuumbedingungen auf einem Ag(111)-Kristall zu präparieren, sodass sie *surface science*-Methoden zugänglich gemacht wurde. Im Rahmen dieser Arbeit gelang dann in Zusammenarbeit mit Prof. Wolfgang Moritz und Dr. Travis Jones die Strukturlösung dieser Phase. Nachdem festgestellt wurde, dass nur kovalent gebundener Sauerstoff eine Bindungsenergie um 530 eV aufweisen kann, wurde die Anwesenheit von Sulfat auf der Oberfläche XP-spektroskopisch bestätigt. In abwechselnden DFT- und LEED- $I(V)$ -Fitverfahren konnte schließlich die Struktur mit einem sehr guten  $R_P$ -Wert von 0.23 gelöst werden. In der Einheitszelle befinden sich 3 Sulfateinheiten mit 9 Silber-Adatomen. Dieses Ergebnis ist in mehrerlei Hinsicht bemerkenswert: Zum einen durch die Kombination von DFT und LEED- $I(V)$ -Analyse zur Lösung dieser komplexen Struktur mit ihrer großen Einheitszelle, zum anderen durch die Identifikation des Sulfats als reaktive Phase in der Ethylen-Epoxidierung. Bisher war Schwefel nur als Katalysatorgift oder Promotor für diese Reaktion diskutiert worden. Dass die Reaktivität nur zusammen mit der 528 eV-Spezies beobachtet wurde, konnte jetzt mit einer Aktivierung durch Aufhebung der Rekonstruktion erklärt werden. Der Aufbau der  $p(4 \times 4)\text{O}$ -Struktur führt dabei zu einem Entzug der Ag-Adatome aus der Rekonstruktion, sodass die Sulfateinheiten teilweise frei auf der Fläche vorliegen. Die Analytik dieses Zustands ergab eine  $(5 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur, für die ein an die  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur angelehntes Modell vorgeschlagen wurde. Auch konnten Versuche von Sebastian Böcklein zur Reaktivität der Phasen gegenüber Ethylen, unter Einbezug der nun

bekanntem Sulfat-Beteiligung, reproduziert werden.

Weiterhin wurde die Löslichkeit von Sauerstoff in Silberfolien und einem Einkristall untersucht sowie theoretisch modelliert. Die Proben wurden bei einer Beladungstemperatur von 773 K verschiedenen Sauerstoffdrücken für verschiedene Beladungszeiten ausgesetzt und im Anschluss durch thermische Desorptionsspektroskopie analysiert. Bei kurzen Beladungszeiten der Silberfolien trat ein Desorptionspeak bei niedrigen Temperaturen von 677-751 K auf, dessen genaue Temperatur und Intensität von verschiedenen Faktoren wie der Beladungszeit und dem Beladungsdruck abhängig war. Diese Spezies konnte im Einklang mit der Literatur als im oberflächennahen Volumen lokalisiert beschrieben werden. Bei langen Beladungszeiten verschwand dieses Signal zugunsten eines Desorptionssignals bei höheren Temperaturen von 863-931 K. Die Menge dieser Spezies war vor allem bei kleinen Beladungsdrücken deutlich höher als in der Literatur beschrieben. Versuche, diese Spezies zu lokalisieren, lieferten widersprüchliche Ergebnisse. Zum einen korrelierte die Menge mit der Dicke der Folie, was für eine Volumenspezies sprechen würde. Zum anderen zeigten gesputterte Proben einen deutlich niedrigeren Peak, was für eine Oberflächenspezies typisch ist. Der letzte Punkt zusammen mit der deutlichen Abweichung von den Literaturwerten und der Verschiebung des Peaks abhängig vom Beladungsdruck führten zu einer Tendenz in Richtung Oberflächenspezies. Die Beladung des Einkristalls führte zu anderen Ergebnissen. Die früh desorbierende Spezies konnte nur bei niedrigerer Beladungstemperatur beobachtet werden, vermutlich wurde sie aufgrund des kleineren Oberfläche/Volumen-Verhältnisses beim Einkristall durch den Peak der spät desorbierenden Spezies überdeckt. Der Vergleich der Menge der spät desorbierenden Spezies mit den Literaturdaten führte zu einer relativ guten Übereinstimmung. Zusammen mit der Tatsache, dass hier die Lage des Desorptionspeaks kaum vom Beladungsdruck abhängig war, ließ sich daraus ableiten, dass der beim Einkristall beobachtete Desorptionspeak wahrscheinlich durch volumengelösten Sauerstoff verursacht wird.

Weiterhin wurden Beladungsexperimente mit anschließender XPS-Messung durchgeführt, um eventuelle oberflächengebundene Spezies auf der Folienoberfläche zu untersuchen. Damit sollte festgestellt werden, ob eine in der Literatur beschriebene sehr stark gebundene atomare Sauerstoffspezies existiert (sog. "O- $\gamma$ "). Diese sollte eine O 1s-Bindungsenergie von etwa 529.5 eV und ein Raman-Signal bei 803  $\text{cm}^{-1}$  aufweisen. Robert Reichelt fand während seiner Dissertation, dass Molybdat auf der Silberoberfläche die gleiche Bindungsenergie besitzt, leicht vom Molybdänprobenträger auf die Oberfläche transportiert werden und die beschriebene Temperaturstabilität erklären kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in der Literatur beschriebenen Beladungsexperimente reproduziert, und durch Sputtern zwischen den Beladungszyklen wurde versucht, etwaige Verunreinigungen in der Probe ab-

zureichern. Im Widerspruch zur Arbeit von R. Reichelt stellte sich heraus, dass eine Spezies bei 529.5 eV ohne die gleichzeitige Anwesenheit von Molybdat präpariert werden kann. Diese Spezies ist aber nicht so temperaturstabil wie in der Literatur beschrieben. Beim Heizen entstehen einerseits vermutlich partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe, die das Auftreten eines XPS-Signals bei 530.5 eV erklären können. Andererseits wurde mehrfach beobachtet, dass durch das Heizen dann tatsächlich Molybdat an die Oberfläche segregiert, Dies entspricht den gleichen Bedingungen, unter denen auch das Raman-Signal bei  $803\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurde. Somit bleiben einige Beobachtungen in der Literatur durch die Bildung eines stabilen Oberflächenmolybdates erklärbar. Der O529 eV-Peak ohne Molybdän-Beteiligung trat in der vorliegenden Arbeit immer zusammen mit einem Alkalimetall auf, meist Natrium, aber auch Kalium wurde nachgewiesen. Das O529/Alkali-Verhältnis betrug meistens etwa 7, sodass eine reine Sauerstoff-Alkali-Verbindung eher ausscheidet. Man könnte aber vermuten, dass ein Mischoxid der Form  $\text{Na}_x\text{Ag}_{2-x}\text{O}$  entsteht. Alkalimetalloxide besitzen die beobachtete thermische Stabilität der Phase sowie eine vergleichbare Bindungsenergie. Es stellte sich insbesondere während diesen Experimenten als problematisch heraus, dass es verschiedene Verbindungen gibt, die XP-spektroskopisch nicht ohne weiteres unterscheidbar sind: Sauerstoff mit 529.x eV Bindungsenergie mit und ohne Molybdat-Beteiligung bzw. Sulfat und Carbonat bei 530.x eV. Die Raman-Schwingungsspektroskopie hat sich dabei als nützlich erwiesen, die XP-Spektroskopie zu ergänzen und besser zwischen diesen Verbindungen unterscheiden zu können.

Es wurden ergänzend Umsatzexperimente an Silberfolien im Flussreaktor durchgeführt. Anschließende XPS-Messungen sollten die Abhängigkeit von der Bedeckung mit Sulfat, Chlor und Molybdat beleuchten. Überraschenderweise wurde kein Zusammenhang der postreaktiven Sulfatbedeckung mit der Reaktivität der Probe gefunden, was damit zusammenhängen könnte, dass die für die Aktivität benötigte Menge sehr niedrig ist. Ein Schwachpunkt der Messungen war, dass sie nicht *in situ* durchgeführt werden und dass die einzelnen Parameter nicht getrennt voneinander untersucht werden konnten. Dennoch zeigte sich, dass das Sputtern der Probe zu höherer Aktivität, eine Bedeckung mit Chlor und/oder Molybdat zu niedrigerer Aktivität, aber zu einer höheren Selektivität führte. Sehr erstaunlich ist, dass keine der Komponenten Sulfat, Chlor und Molybdän, die teilweise die reaktiven Eigenschaften der Proben sehr stark beeinflussen, absichtlich zugegeben wurde. Stattdessen stammen sie wohl trotz der Verwendung von sehr sauberen Proben, Werkstoffen und Gasen aus dem Probenvolumen und aus den Reaktionsgasen. Die Erkenntnisse dieser Arbeit sollen somit zukünftige Arbeiten darin bestärken, vermehrt nach Einflüssen von Fremdelementen zu suchen. Sie zeigt aber auch, dass Literaturdaten, in welchen kein solches Augenmerk auf Fremdelemente gelegt wurde, kritisch zu betrachten sind.



# **A Anhang**

## **A.1 Experimentell bestimmte Proportionalitätsfaktoren**

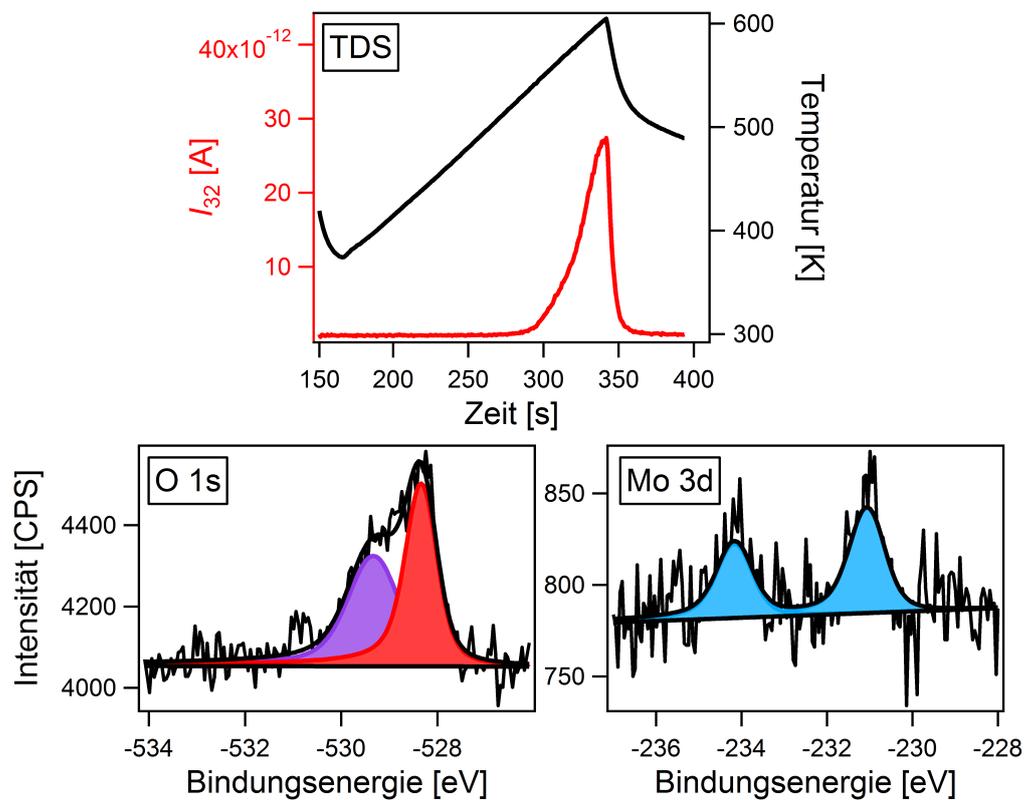
Tabelle A.1: Übersicht über die experimentell bestimmten  $\frac{1}{k}$ -Werte

$\frac{m}{z}$	18	20	26	28	29	30	31	32	34	36	40	42	43	44	45	46	48
Ar		5.75								268	1.00						
$^{16}\text{O}_2$								0.76									
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	8.59								0.76								
$^{18}\text{O}_2$	17.2									0.76							
$\text{C}_2\text{H}_4$			1.96	1.06	46.2												
$\text{C}^{16}\text{O}_2$				8.6										0.79	56.4		
$\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$				17.2		17.2										0.79	
$\text{C}^{18}\text{O}_2$						8.6											0.79
$\text{C}^{16}\text{O}$				0.81	45												
$\text{C}^{18}\text{O}$						0.81	45										
$\text{H}_2^{16}\text{O}$		0.89															
$\text{H}_2^{18}\text{O}$		0.89															
$\text{C}_2\text{H}_4^{16}\text{O}$				1.85	1.20							13.0	8.1	1.85			
$\text{C}_2\text{H}_4^{18}\text{O}$						1.85	1.20						13.0	8.1	1.85		

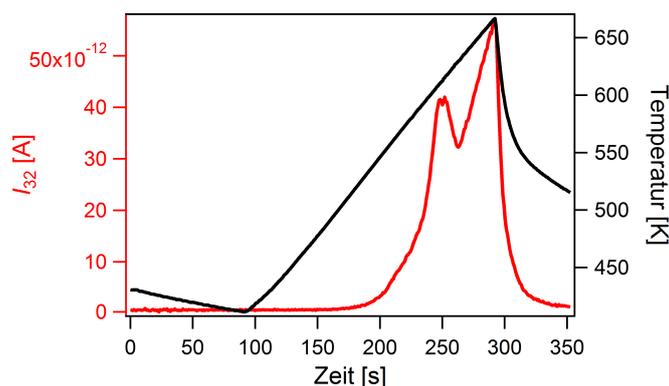
## A.2 Sauerstoff-Beladung des Ag(111)-Kristalls in der Hochdruckzelle der HPSTM-Apparatur

Ursprünglich war die Idee hinter dem Experiment, zu versuchen, die sogenannte “O- $\gamma$ ”-Spezies auf dem Ag(111)-Kristall zu präparieren, was aber auf diesem Wege nicht erfolgreich war. Nichtsdestotrotz sind die dabei erhaltenen TD-Spektren auch von Interesse für die vorliegende Arbeit. Für die Hochdruck-Behandlung in der STM-Zelle wurde vorsichtshalber das STM ausgebaut. Anschließend wurden 800 mbar O<sub>2</sub> eingeleitet, und die Probe wurde mit Hilfe des Lasers für 135 min auf 773 K geheizt. Die Probe wurde abgekühlt und die Kammer evakuiert. Nach dem Transfer in die Präparationskammer wurde noch einmal kurz auf 500 K geheizt, um eventuell adsorbiertes Carbonat zu entfernen. Im anschließend aufgezeichneten XP-Spektrum ist hauptsächlich eine Molybdat-Spezies sichtbar, das O529/Mo-Verhältnis beträgt 2.7. Molybdat ist vermutlich durch eine sauerstoffinduzierte Transportreaktion von molybdänhaltigen Bauteilen auf die Probe transportiert worden, wie es in der Dissertation von Robert Reichelt dargestellt ist<sup>[70]</sup>. Es ist aber auch denkbar, dass Molybdän im Kristall gelöst war und durch den hohen Sauerstoffdruck an die Oberfläche transportiert wurde. Außerdem wurde eine kleinere Menge an Sulfat detektiert.

Um diese Verunreinigungen zu entfernen, wurde die Probe gesputtert. Alle im darauf folgenden TDS desorbierenden Spezies müssen also aus dem Volumen der Probe stammen. Das TDS wurde zunächst nur bis zu einer Temperatur von 605 K durchgeführt, da hier Sauerstoffdesorption beobachtet wurde, und das Ziel des Versuchs war, den desorbierenden Sauerstoff an der Oberfläche zu halten. Das TDS und die anschließend aufgenommenen XP-Spektren sind in Abbildung A.1 gezeigt. Die Sauerstoffdesorption beginnt bei etwa 530 K und steigt mit der Temperatur bis zum Abbruch des Experiments bei 605 K an. Da die Probe vorher gesputtert wurde, muss der hier beobachtete Sauerstoff aus dem Volumen der Probe stammen. Interessant sind auch die XP-Spektren nach dem Heizen. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich an der Oberfläche die 528 eV-Spezies (p(4×4)O-Überstruktur auf Ag(111)) ausgebildet hat. Die Bedeckung beträgt 4.6 normierte Einheiten. Offenbar konnte durch den Abbruch des Experiments und das damit verbundene schnelle Abkühlen der Probe der an die Oberfläche diffundierte Sauerstoff nicht mehr desorbieren und bildete dann die Überstruktur aus. Dieses Phänomen ist so noch nicht beschrieben worden. Neben der p(4×4)O-Struktur ist ein Peak mit einer Bindungsenergie von 529.3 eV vorhanden, und auch im zugehörigen Mo 3d-Spektrum sind Peaks erkennbar. Das O529/Mo-Verhältnis beträgt etwa 10, ein Hinweis darauf, dass der 529 eV-Peak nicht allein durch das Molybdän-Vorkommen zu erklären ist. Auch diese Sauerstoffspezies muss durch das Heizen der Probe aus dem Volumen auf die Oberfläche gelangt sein. Ausgehend von diesem Zustand wurde



**Abbildung A.1:**  $O_2$ -TDS nach Beladung des Kristalls in der Hochdruckzelle mit 800 mbar  $O_2$  bei 773 K für 135 min und anschließendem Sputtern (Heizrate  $\beta=1.25$  K/s). Das TDS wurde bei einer Temperatur von 605 K wegen der einsetzenden Sauerstoffdesorption unterbrochen und die gezeigten O 1s- und Mo 3d-XP-Spektren aufgezeichnet.



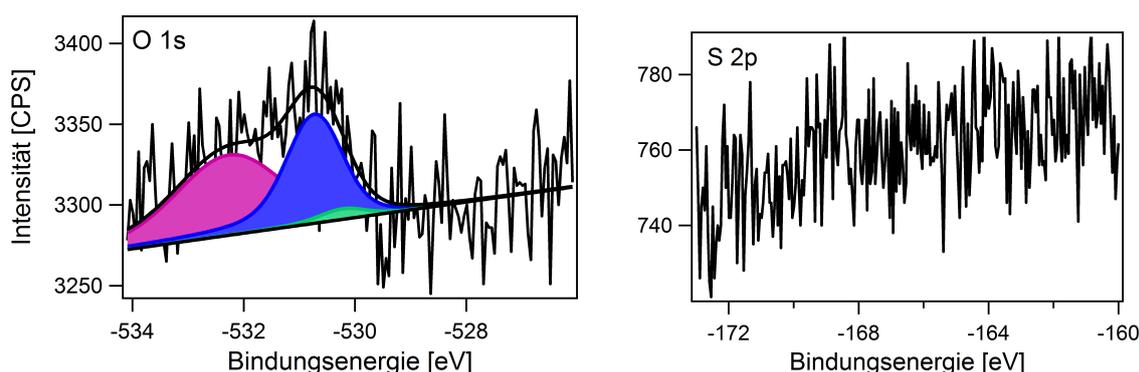
**Abbildung A.2:** Fortgeführtes  $O_2$ -TDS nach dem Zustand in Abbildung A.1. Es sind zwei Sauerstoff-Desorptionssignale erkennbar.

ein weiteres TDS-Experiment durchgeführt, das den charakteristischen Desorptionsspeak der  $p(4 \times 4)O$ -Struktur bei 610 K zeigt, zusammen mit einem weiteren Desorptionssignal, das bei etwa 625 K beginnt. Das Experiment wurde wiederum abgebrochen, als diese weitere Sauerstoffdesorption sichtbar wurde, siehe Abbildung A.2. Letztendlich war es durch diese Experimente nicht möglich, den sog. “ $O-\gamma$ ” ohne Molybdän-Kontamination zu präparieren. Es konnte aber gezeigt werden, dass der nach der  $p(4 \times 4)O$ -Struktur desorbierende Sauerstoff aus dem Volumen stammt und dass sich dieser durch schnelles Abkühlen an der Oberfläche sammeln kann und dann die  $p(4 \times 4)O$ -Struktur ausbildet. Dies stellt einen weiteren Hinweis darauf dar, dass die früh desorbierende Spezies eine Volumenspezies ist. Die beobachtete Bildung der  $p(4 \times 4)O$ -Struktur aus Volumensauerstoff hat keinen Einfluss auf die Interpretation der Beladungsexperimente, da bei diesen die Heizrampe nicht unterbrochen wurde. Weiterhin konnte durch dieses Experiment gezeigt werden, dass sich durch Heizen einer mit Sauerstoff beladenen und danach gesputterten Probe Molybdat an der Oberfläche ansammeln kann.

## A.3 Rastertunnelmikroskopie unter Reaktionsbedingungen mit einer Goldspitze

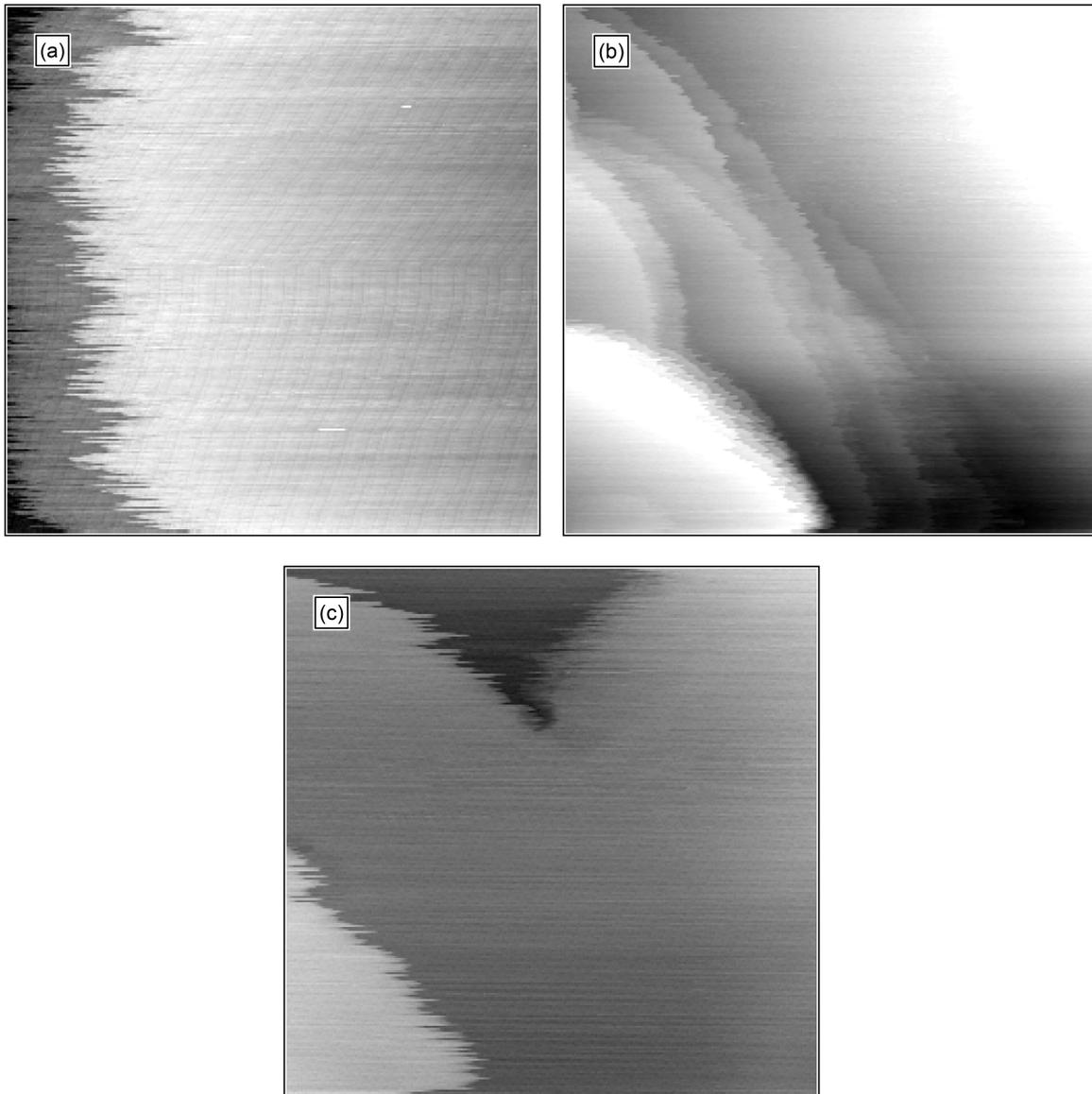
Sebastian Böcklein führte während seiner Dissertation extensive STM-Studien in Reaktionsatmosphäre durch, wobei es ihm auch gelang, die typischen ausgerichteten Stufenkanten und die Periodizität der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur aufzulösen<sup>[34]</sup>. Die Untersuchungen wurden allerdings signifikant dadurch erschwert, dass die verwendete Wolframspitze unter diesen Bedingungen zur Oxidation neigte, weshalb die Versuche auch auf den Druckbereich von bis zu etwa 1 mbar Gesamtdruck beschränkt blieben. Es sollte nun untersucht werden, ob

ein höherer Gesamtdruck durch das inertere Spitzenmaterial Gold zugänglich wäre. Dazu wurde aus einem geeignet großen Stück Golddraht eine Spitze abgezwickt. Der Golddraht mit einer Reinheit von 99.99 % und einem Durchmesser von 0.25 mm wurde von *alfa aesar* bezogen. Die so hergestellte Spitze ließ sich (entgegen mancher Befürchtungen) mit Hilfe einer Pinzette sehr gut in der Spitzenhalterung des STMs montieren. Die in Abbildung A.3 gezeigten Bilder sind auf einem vorher gesputterten und auf 598 K geheizten Kristall bei einem Gesamtdruck von 2 mbar (1 mbar O<sub>2</sub>, 1 mbar Et) und einer Temperatur von 498 K aufgezeichnet worden. Während dieser Messung konnten mehrere gute Bilder gewonnen werden, bei denen die Goldspitze verhältnismäßig stabil blieb. Insbesondere konnten keine Anzeichen einer möglichen Oxidation festgestellt werden, was für eine mögliche Erweiterung des Druckbereichs optimistisch stimmt. Alle Bilder zeigen ausgefranste, mobile Stufenkanten, wie sie sonst saubere Ag(111)-Oberflächen aufweisen. Die typischen ausgerichteten Stufenkanten der  $(7 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -Struktur konnten bei diesem Experiment nicht beobachtet werden. Dies lässt die Vermutung zu, dass sich auf dieser Oberfläche unter Reaktionsbedingungen nur wenig oder kein Sulfat befindet, wie es auch nach einigen Reaktorexperimenten mit anschließendem XPS, allerdings *ex situ*, beobachtet wurde. Bei diesem Experiment wurde keine gleichzeitige Umsatzmessung durchgeführt, sodass nicht gesagt werden kann, ob der Kristall bei diesem Experiment tatsächlich aktiv war. Nach dem Tunnelexperiment wurde der Kristall abgekühlt und das Gas abgepumpt. Nach dem Transfer in die Präparationskammer und einem kurzen Heizschritt auf 523 K wurde eine XP-Analytik durchgeführt, die konsistent mit dem Tunnelexperiment kein Schwefelsignal ergibt, wie in Abbildung A.4 ersichtlich ist.



**Abbildung A.4:** O 1s- und S 2p-XPS-Spektren nach dem Tunnelexperiment unter Reaktionsbedingungen.

Das O 1s-Spektrum zeigt einen kleinen Peak bei 530.7 eV, die Bedeckung entspricht 1.3 normierten Einheiten. Dies würde einer Bedeckung von 0.07 Monolagen an Sauerstoff entsprechen. Eine weitere Komponente mit 532.0 eV Bindungsenergie zeigt möglicherweise



**Abbildung A.3:** Rastertunnelmikroskopieexperiment mit einer Goldspitze über einem Ag(111)-Einkristall unter Reaktionsbedingungen (1 mbar O<sub>2</sub>, 1 mbar Et, 498 K). (a) (1000×1000) Å<sup>2</sup>,  $U_t = -0.5$  V,  $I_t = 0.2$  nA. (b) (2000×2000) Å<sup>2</sup>,  $U_t = +1.0$  V,  $I_t \approx 0.05$  nA. (c) (2000×2000) Å<sup>2</sup>,  $U_t = +1.0$  V,  $I_t \approx 0.05$  nA.

eine geringe Bedeckung mit  $\text{SiO}_x$ -Komponenten an. Da das Experiment mit einem Siliciumcarbidscheibchen hinter dem Kristall durchgeführt wurde, wobei nachweislich Silicium transportiert wird, erscheint das Vorkommen einer solchen Spezies nicht unrealistisch.

## **A.4 Reaktionsparameter der katalytischen Umsatzexperimente**

**Tabelle A.2:** Übersicht über die durchgeführten Reaktorexperimente.

Experiment	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	$p(\text{Et})$ [mbar]	Probe Ag-Folie	$TOF(\text{EtO})$ [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]	$TOF(\text{CO}_2)$ [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]	Selektivität [%]
1	0.65	0.48	$1.2 \times 1.35 \text{ cm}^2$	$3.9 \cdot 10^{12}$	$2.0 \cdot 10^{13}$	16.3
2	0.64	0.47	$1.2 \times 1.35 \text{ cm}^2$	$5.4 \cdot 10^{12}$	$7.2 \cdot 10^{13}$	7
3	0.64	0.47	$1.2 \times 0.4 \text{ cm}^2$	$3.9 \cdot 10^{11}$	$3.5 \cdot 10^{12}$	10
4	0.64	0.47	$1.2 \times 0.4 \text{ cm}^2$	$3.4 \cdot 10^{12}$	$8.6 \cdot 10^{13}$	4
5	14	26	$1.2 \times 0.4 \text{ cm}^2$	$4.5 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{14}$	30
6	13	24	$1.2 \times 0.4 \text{ cm}^2$	$2.2 \cdot 10^{13}$	$5.0 \cdot 10^{13}$	30
7	13	24	$1.2 \times 0.4 \text{ cm}^2$	$9.5 \cdot 10^{12}$	$2.2 \cdot 10^{13}$	29
8	14	24	$1.2 \times 0.4 \text{ cm}^2$	$6.7 \cdot 10^{12}$	$1.8 \cdot 10^{13}$	26
9	13	23	$1.2 \times 0.4 \text{ cm}^2$	$1.2 \cdot 10^{13}$	$3.1 \cdot 10^{13}$	30
10	0.64	0.47	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$8.2 \cdot 10^{12}$	$8.6 \cdot 10^{13}$	8
11	0.64	0.7	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$6.3 \cdot 10^{12}$	$1.2 \cdot 10^{14}$	5.5
12	20	31	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$1.9 \cdot 10^{13}$	$5.7 \cdot 10^{13}$	25
13	387	39	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$1.5 \cdot 10^{13}$	$2.6 \cdot 10^{13}$	36
14	0.64	0.47	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$4.5 \cdot 10^{12}$	$7.2 \cdot 10^{13}$	6
15	48	82	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$1.0 \cdot 10^{14}$	$1.8 \cdot 10^{14}$	37
16	0.64	0.47	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$2.8 \cdot 10^{12}$	$2.3 \cdot 10^{13}$	10
17	54	85	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$2.5 \cdot 10^{14}$	$6.3 \cdot 10^{14}$	28
18	131	13	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$7.9 \cdot 10^{13}$	$1.1 \cdot 10^{14}$	44
19	126	13	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$1.9 \cdot 10^{14}$	$2.4 \cdot 10^{14}$	44
20	0.64	0.47	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$9.3 \cdot 10^{12}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	6
21	0.64	0.47	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$1.1 \cdot 10^{11}$	$2.3 \cdot 10^{11}$	37
22	0.64	0.47	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$1.4 \cdot 10^{13}$	$1.9 \cdot 10^{14}$	6.5
23	0.64	0.47	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$4.0 \cdot 10^{12}$	$8.7 \cdot 10^{13}$	4
24	0.64	0.47	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$2.1 \cdot 10^{12}$	$5.9 \cdot 10^{13}$	3
25	131	13	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$2.7 \cdot 10^{13}$	$6.2 \cdot 10^{13}$	30
26	0.64	0.47	$1 \times 1 \text{ cm}^2$	$4.7 \cdot 10^{12}$	$5.1 \cdot 10^{13}$	7
27	0.64	0.47	$1 \times 1.5 \text{ cm}^2$	$2.4 \cdot 10^{11}$	$6.6 \cdot 10^{11}$	25
28	32	47	$1 \times 1.5 \text{ cm}^2$	$8.3 \cdot 10^{11}$	$1.4 \cdot 10^{12}$	35
29	31	45	$1 \times 1.5 \text{ cm}^2$	$8.3 \cdot 10^{12}$	$1.7 \cdot 10^{13}$	32
30	30	44	$1 \times 1.5 \text{ cm}^2$	$5.6 \cdot 10^{12}$	$1.2 \cdot 10^{13}$	33
31	30	44	$1 \times 1.5 \text{ cm}^2$	$5.6 \cdot 10^{12}$	$1.1 \cdot 10^{13}$	32
32	29	42	$1 \times 1.5 \text{ cm}^2$	$8.6 \cdot 10^{13}$	$2.7 \cdot 10^{14}$	25
33	30	44	$1 \times 1.5 \text{ cm}^2$	$1.4 \cdot 10^{14}$	$4.4 \cdot 10^{14}$	24
34	30	44	$1 \times 1.5 \text{ cm}^2$	$1.8 \cdot 10^{14}$	$6.8 \cdot 10^{14}$	22
35	0.64	0.47	$1 \times 1.5 \text{ cm}^2$	$1.4 \cdot 10^{15}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	8

**Tabelle A.3:** Übersicht über die durchgeführten Reaktorexperimente. Bemerkungen: \*neue Folie, \*\**TOFs* am Anfang berechnet, da deaktiviert, \*\*\*nach Luftkontakt (Transfer XPS) nicht geheizt, \*\*\*\*nach O<sub>2</sub>-Behandlung (800 mbar, 773 K, 19 h).

Experiment	Filter?	Sputtern?	Mo [ML]	SO <sub>4</sub> [ML]	Cl [ML]	O 529.5 eV [ML]
1*	nein	nein	kein XPS	kein XPS	kein XPS	kein XPS
2	nein	nein	kein XPS	kein XPS	kein XPS	kein XPS
3*	nein	nein	kein XPS	kein XPS	kein XPS	kein XPS
4	nein	nein	kein XPS	kein XPS	kein XPS	kein XPS
5	nein	nein	kein XPS	kein XPS	kein XPS	kein XPS
6	Ag in Et-Line	nein	kein XPS	kein XPS	kein XPS	kein XPS
7	Ag in Et-Line	nein	kein XPS	kein XPS	kein XPS	kein XPS
8	nein	nein	kein XPS	kein XPS	kein XPS	kein XPS
9	nein	nein	kein XPS	kein XPS	kein XPS	kein XPS
10**	nein	nein	kein XPS	0.46	kein XPS	0.1
11	nein	nein	kein XPS	0.08	kein XPS	0.27
12	nein	nein	kein XPS	0.23	kein XPS	0.22
13***	nein	nein	kein XPS	0.34	kein XPS	0.21
14	nein	nein	kein XPS	0.1	0.03	0.1
15	nein	nein	kein XPS	0.1	0.25	0.2
16	Actisorb S2	ja	kein XPS	0.1	0.03	0.1
17	Actisorb S2	ja	kein XPS	0.2	0.05	0.1
18	nein	nein	kein XPS	0.15	0.28	0.24
19	Actisorb S2	ja	kein XPS	0.13	0.16	0.02
20	Actisorb S2	ja	kein XPS	0.1	0	0.06
21****	Actisorb S2	nein	kein XPS	0.09	0.22	0.36
22	Actisorb S2	ja	kein XPS	0.11	0	0.17
23	Actisorb S2	ja	kein XPS	0.38	0.11	0.05
24	Actisorb S2	nein	kein XPS	0.45	0.02	0.14
25	Actisorb S2	ja	kein XPS	0.18	0.29	0.09
26****	Actisorb S2	nein	kein XPS	0.07	0.24	0.4
27*,**	nein	nein	kein XPS	kein XPS	kein XPS	kein XPS
28	nein	nein	kein XPS	0.07	0.1	0.62
29	Actisorb S2	nein	kein XPS	0.02	0	0.89
30	Actisorb S2	nein	0.28	0	0	0.73
31	Actisorb S2	nein	0.28	0	0	0.95
32	Actisorb S2	ja	0.11	0	0	0.61
33	Actisorb S2	ja	0.05	0	0.07	0.22
34	Actisorb S2	ja	0.04	0	0.04	0.48
35	Actisorb S2	ja	0.04	0	0.09	0.31



# Literaturverzeichnis

- [1] von Lothar, D. *Chemie in unserer Zeit* **16**, 186-196.
- [2] Ross, J. R. Chapter 1 - Heterogeneous Catalysis - Chemistry in Two Dimensions. In *Heterogeneous Catalysis*; Ross, J. R. (Hrsg.); Elsevier: Amsterdam, 2012.
- [3] Ertl, G. *Angewandte Chemie* **120**, 3578-3590.
- [4] MARKETS INSIDER, <https://markets.businessinsider.com/news/stocks/global-and-china-ethylene-oxide-eo-industry-report-2017-the-market-monopoly-is-gradually-broken-1002244970>, Website, abgerufen am 23.11.2018.
- [5] Rebsdatt, S.; Mayer, D. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; volume A10 VCH: Weinheim, 1987.
- [6] Torres, D.; Lopez, N.; Illas, F. *Journal of Catalysis* **2006**, *243*, 404-409.
- [7] Kilty, P. A.; Sachtler, W. M. H. *Catalysis Reviews* **1974**, *10*, 1-16.
- [8] Campbell, C. T. *J. Catal.* **1985**, *94*, 436-444.
- [9] Grant, R. B.; Lambert, R. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 662-663.
- [10] van Santen, R. A.; de Groot, C. P. M. *J. Catal.* **1986**, *98*, 530-539.
- [11] Mavrikakis, M.; Doren, D. J.; Barteau, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 394-399.
- [12] Lukaski, A.; Barteau, M. *Catal. Lett.* **2009**, *128*, 9-17.
- [13] Linic, S.; Barteau, M. A. *J. Catal.* **2003**, *214*, 200-212.
- [14] Linic, S.; Barteau, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 310-317.
- [15] Yu, H.-G. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *431*, 236-240.
- [16] Bocquet, M.-L.; Michaelides, A.; Loffreda, D.; Sautet, P.; Alavi, A.; King, D. A. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 5620-5621.

- [17] Jones, G. S.; Mavrikakis, M.; Barteau, M. A.; Vohs, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3196-3204.
- [18] Bukhtiyarov, V.; Boronin, A.; Savchenko, V. *Surface Science* **1990**, *232*, L205-L209.
- [19] Bukhtiyarov, V. I.; Prosvirin, I. P.; Kvon, R. I. *Surf. Sci.* **1994**, *320*, L47-L50.
- [20] Rovida, G.; Pratesi, F.; Maglietta, M.; Ferroni, E. *Surface Science* **1974**, *43*, 230-256.
- [21] Schnadt, J.; Michaelides, A.; Knudsen, J.; Vang, R. T.; Reuter, K.; Lægsgaard, E.; Scheffler, M.; Besenbacher, F. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 146101.
- [22] Schmid, M.; Reicho, A.; Stierle, A.; Costina, I.; Klikovits, J.; Kostelnik, P.; Dubay, o.; Kresse, G.; Gustafson, J.; Lundgren, E.; Andersen, J. N.; Dosch, H.; Varga, P. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 146102.
- [23] Reichelt, R.; Günther, S.; Wintterlin, J.; Moritz, W.; Aballe, L.; Mentesh, T. O. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 134706.
- [24] Rovida, G.; Pratesi, F. *Surface Science* **1975**, *52*, 542-555.
- [25] Campbell, C. T.; Paffett, M. T. *Surf. Sci.* **1984**, *143*, 517-535.
- [26] Böcklein, S.; Günther, S.; Wintterlin, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 5518-5521.
- [27] Günther, S.; Böcklein, S.; Wintterlin, J.; Niño, M. A.; Mentesh, T. O.; Locatelli, A. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3342-3350.
- [28] Franz, A. W.; Kronemayer, H.; Pfeiffer, D.; Pilz, R. D.; Reuss, G.; Disteldorf, W.; Gamer, A. O.; Hilt, A. Formaldehyde. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2016.
- [29] Millar, G. J.; Collins, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 9247-9265.
- [30] Bao, X.; Muhler, M.; Schedel-Niedrig, T.; Schlögl, R. *Physical Review B* **1996**, *54*, 2249-2262.
- [31] Bao, X.; Muhler, M.; Pettinger, B.; Schlögl, R.; Ertl, G. *Catalysis Letters* **1993**, *22*, 215-225.
- [32] Bao, X.; Muhler, M.; Pettinger, B.; Uchida, Y.; Lehmpfuhl, G.; Schlögl, R.; Ertl, G. *Catalysis Letters* **1995**, *32*, 171-183.

- [33] Bao, X.; Barth, J.; Lehmpfuhl, G.; Schuster, R.; Uchida, Y.; Schlögl, R.; Ertl, G. *Surface Science* **1993**, *284*, 14-22.
- [34] Böcklein, S. *Untersuchungen zur katalytischen Ethylenepoxidierung über Silber - Überbrückung des pressure gap-Problems*, Thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, April 2013.
- [35] Rößler, M.; Geng, P.; Wintterlin, J. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 023705.
- [36] Böcklein, S.; Günther, S.; Reichelt, R.; Wyrwich, R.; Joas, M.; Hettstedt, C.; Ehrensperger, M.; Sicklinger, J.; Wintterlin, J. *Journal of Catalysis* **2013**, *299*, 129-136.
- [37] Heun, S.; Schmidt, T.; Ressel, B.; Bauer, E.; Prince, K. C. *Synchrotron Radiation News* **1999**, *12*, 25-29.
- [38] Seah, M. P.; Dench, W. A. *Surface and Interface Analysis* **1979**, *1*, 2-11.
- [39] Jennings, S. *Journal of Aerosol Science* **1988**, *19*, 159-166.
- [40] Davisson, C.; Germer, L. H. *Phys. Rev.* **1927**, *30*, 705-740.
- [41] G. Ertl, J. K. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim: 1985.
- [42] Wood, E. A. *Journal of Applied Physics* **1964**, *35*, 1306-1312.
- [43] Pendry, J. *Low Energy Electron Diffraction: The Theory and Its Application to Determination of Surface Structure*; Techniques of Physics Series Academic Press: 1974.
- [44] Van Hove, M. A.; Weinberg, W. H.; Chan, C.-M. *Low-energy electron diffraction: experiment, theory and surface structure determination*; volume 6 Springer Science & Business Media: 2012.
- [45] Debye, P. *Annalen der Physik* **344**, 789-839.
- [46] Zanazzi, E.; Jona, F. *Surface Science* **1977**, *62*, 61-80.
- [47] Powell, M. J. D. The NEWUOA software for unconstrained optimization without derivatives. In *Large-Scale Nonlinear Optimization*, 1 ed.; Pillo, G.; Roma, M. (Hrsg.); Springer US: 2006.

- [48] Bauer, E. *Reports on Progress in Physics* **1994**, 57, 895.
- [49] Lenard, P. *Annalen der Physik* 307, 359-375.
- [50] Einstein, A. *Annalen der Physik* 322, 132-148.
- [51] Doniach, S.; Sunjic, M. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1970**, 3, 285.
- [52] Joyce, J.; Giudice, M. D.; Weaver, J. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1989**, 49, 31-45.
- [53] Yeh, J.; Lindau, I. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, 32, 1-155.
- [54] Reichelt, R.; Günther, S.; Wintterlin, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 17417-17428.
- [55] Jones, T. E.; Wyrwich, R.; Böcklein, S.; Carbonio, E. A.; Greiner, M. T.; Klyushin, A. Y.; Moritz, W.; Locatelli, A.; Menteş, T. O., T. O.; Niño, M. A.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Günther, S.; Wintterlin, J.; Piccinin, S. *ACS Catal.* **2018**, 3844–3852.
- [56] Powell, C. J. *Surface and Interface Analysis* 7, 263-274.
- [57] Miller, P. E.; Denton, M. B. *J. Chem. Education* **1986**, 63, 617–622.
- [58] Redhead, P. A. *Vacuum* **1962**, 12, 203-211.
- [59] Günther, S.; Menteş, T. O.; Niño, M. A.; Locatelli, A.; Böcklein, S.; Wintterlin, J. *Nature Communications* **2014**, 5, 3853.
- [60] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Applied Physics Letters* **1982**, 40, 178-180.
- [61] Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Phys. Rev. B* **1985**, 31, 805–813.
- [62] Pettinger, B.; Bao, X.; Wilcock, I. C.; Muhler, M.; Ertl, G. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 1561–1564.
- [63] Backx, C.; Moolhuysen, J.; Geenen, P.; van Santen, R. A. *Journal of Catalysis* **1981**, 72, 364-368.
- [64] Bukhtiyarov, V.; Kaichev, V.; Podgornov, E.; Prosvirin, I. *Catal. Lett.* **1999**, 57, 233-239.

- [65] Grant, R. B.; Lambert, R. M. *Journal of Catalysis* **1985**, *92*, 364-375.
- [66] Rocha, T. C. R.; Oestereich, A.; Demidov, D. V.; Havecker, M.; Zafeiratos, S.; Weinberg, G.; Bukhtiyarov, V. I.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4554-4564.
- [67] Boronin, A. I.; Koscheev, S. V.; Zhidomirov, G. M. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, *96*, 43-51.
- [68] Benndorf, C.; Franck, M.; Thieme, F. *Surf. Sci.* **1983**, *128*, 417-423.
- [69] Bare, S. R.; Griffiths, K.; Lennard, W. N.; Tang, H. T. *Surf. Sci.* **1995**, *342*, 185-198.
- [70] Reichelt, R. *Untersuchungen von Sauerstoffphasen auf der Silberoberfläche zum Verständnis der Ag-katalysierten Ethylenepoxidierung*, Thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2010.
- [71] Wyrwich, R.; Jones, T. E.; Günther, S.; Moritz, W.; Ehrensperger, M.; Böcklein, S.; Zeller, P.; Lünser, A.; Locatelli, A.; Menteş, T. O.; Niño, M. n.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Piccinin, S.; Wintterlin, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 26998-27004.
- [72] Bukhtiyarov, V. I.; Hävecker, M.; Kaichev, V. V.; Knop-Gericke, A.; Mayer, R. W.; Schlögl, R. *Physical Review B* **2003**, *67*, 235422.
- [73] Ehrensperger, M. "Versuche zur Strukturlösung einer Silber-Sauerstoff-Oberflächenspezies mit der Methode der LEED-I/V-Analyse", Diplomarbeit, LMU München, 2010.
- [74] Jones, T. E.; Rocha, T. C. R.; Knop-Gericke, A.; Stampfl, C.; Schlögl, R.; Piccinin, S. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 5846-5850.
- [75] Rebsdatt, S.; Mayer, D. Ethylene oxide. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.
- [76] Alemozafar, A. R.; Madix, R. J. *The Journal of chemical physics* **2005**, *122*, 214718.
- [77] Seah, M. P. *Surface and Interface Analysis* **1980**, *2*, 222-239.
- [78] Zachariasen, W. H. *Z. Krist.* **1932**, *82*, 161.

- [79] Larsen, H. B.; Thorkildsen, G.; Nicholson, D. G.; Pattison, P. *Crystal Research and Technology* **2016**, *51*, 730–737.
- [80] Kaushik, V. K. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1991**, *56*, 273-277.
- [81] Terlingen, J. G.; Feijen, J.; Hoffman, A. S. *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *155*, 55-65.
- [82] Oprea, B.; Radu, T.; Simon, S. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, *379*, 35-39.
- [83] Zhang, X.; Ptasinska, S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4259–4266.
- [84] Fuller, E. C.; Crist, R. *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63*, 1644–1650.
- [85] Gaarenstroom, S. W.; Winograd, N. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *67*, 3500-3506.
- [86] Grönbeck, H.; Klacar, S.; Martin, N. M.; Hellman, A.; Lundgren, E.; Andersen, J. N. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 115445.
- [87] Broekmann, P.; Wilms, M.; Krufft, M.; Stuhlmann, C.; Wandelt, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *467*, 307-324.
- [88] Nart, F.; Iwasita, T.; Weber, M. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 961-968.
- [89] Funtikov, A.; Stimming, U.; Vogel, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *428*, 147-153.
- [90] Magnussen, O. M.; Hagebäck, J.; Hotlos, J.; Behm, R. J. *Faraday Discuss.* **1992**, *94*, 329-338.
- [91] Edens, G. J.; Gao, X.; Weaver, M. J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *375*, 357-366.
- [92] Wan, L.-J.; Yau, S.-L.; Itaya, K. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 9507-9513.
- [93] Schweizer, M.; Kolb, D. *Surface Science* **2003**, *544*, 93-102.
- [94] Cant, N. W.; Hall, W. *Journal of Catalysis* **1978**, *52*, 81-94.

- [95] Bocquet, M.-L.; Loffreda, D. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17207-17215.
- [96] Carlisle, C. I.; King, D. A.; Bocquet, M.-L.; Cerda, J.; Sautet, P. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3899.
- [97] Jones, T. E.; Wyrwich, R.; Böcklein, S.; Rocha, T. C. R.; Carbonio, E. A.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Günther, S.; Wintterlin, J.; Piccinin, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 28630-28638.
- [98] Sim, W. S.; Gardner, P.; King, D. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12509–12516.
- [99] Stein, S. *Mass Spectra in: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*; National Institute of Standard and Technology, Gaithersberg MD, 20899: 2018.
- [100] Ahner, J.; Effendy, A.; Vajen, K.; Wassmuth, H.-W. *Vacuum* **1990**, *41*, 98-101.
- [101] Bao, X.; Pettinger, B.; Ertl, G.; Schlögl, R. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* *97*, 322-325.
- [102] Schubert, H.; Tegtmeyer, u.; Herein, D.; Bao, X.; Muhler, M.; Schlögl, R. *Catal. Lett.* **1995**, *33*, 305-319.
- [103] Steacie, E.; Johnson, F. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1926**, *112*, 542–558.
- [104] Rocha, T. C. R.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 11408-11409.
- [105] Xinhe, B.; Jingfa, D.; Shuzhong, D. *Surface Science* **1985**, *163*, 444-456.
- [106] Salanov, A.; Savchenko, V. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**, *61*, 323-330.
- [107] Sievert, A. *Zeitschrift für Metallkunde* **1929**, *21*, 37-46.
- [108] Eichenauer, W.; Müller, G. *Zeitschrift fuer Metallkunde* **1962**, *53*, 321-324.
- [109] Rehren, C.; Isaac, G.; Schlögl, R.; Ertl, G. *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 253-265.
- [110] Herein, D.; Nagy, A.; Schubert, H.; Kitzelmann, G. W. W.; Schlögl, R. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1996**, *197*, 67.
- [111] Fick, A. *Annalen der Physik* **1855**, *170*, 59-86.

- [112] Crank, J. *The mathematics of diffusion*; Clarendon Press: 1956.
- [113] Ramanarayanan, T.; Rapp, R. *Metallurgical and Materials Transactions B* **1972**, *3*, 3239-3246.
- [114] Outlaw, R. A.; Wu, D.; Davidson, M. R.; Hofflund, G. B. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1992**, *10*, 1497-1502.
- [115] Herle, J. V.; McEvoy, A. J. *J. Phys. Chem. Solids* **1994**, *55*, 339-347.
- [116] Park, J.-H. *Materials Letters* **1990**, *9*, 313-316.
- [117] Hofflund, G. B.; Davidson, M. R.; Outlaw, R. A. *Surf. Interface Anal.* **1992**, *19*, 325-330.
- [118] Wang, J.-H.; Dai, W.-L.; Deng, J.-F.; Wei, X.-M.; Cao, Y.-M.; Zhai, R.-S. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *126*, 148-152.
- [119] Deng, J.; Xu, X.; Wang, J.; Liao, Y.; Hong, B. *Catalysis Letters* **1995**, *32*, 159-170.
- [120] Barrie, A.; Street, F. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1975**, *7*, 1-31.
- [121] Yadegari, H.; Li, Y.; Banis, M. N.; Li, X.; Wang, B.; Sun, Q.; Li, R.; Sham, T.-K.; Cui, X.; Sun, X. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3747-3757.
- [122] Brinker, C.; Scherer, G. **1990**, *3*, 581-585.
- [123] Miller, F. A.; Wilkins, C. H. *Analytical chemistry* **1952**, *24*, 1253-1294.
- [124] Bowker, M.; Holroyd, R.; House, M.; Bracey, R.; Bamroongwongdee, C.; Shannon, M.; Carley, A. *Topics in Catalysis* **2008**, *48*, 158-165.
- [125] Bertole, C. J.; Mims, C. A. *Journal of Catalysis* **1999**, *184*, 224-235.
- [126] Barteau, M.; Bowker, M.; Madix, R. *Journal of Catalysis* **1981**, *67*, 118-128.
- [127] Campbell, C. T.; Paffett, M. T. *Surf. Sci.* **1984**, *139*, 396 - 416.
- [128] Grant, R. B.; Lambert, R. M. *Journal of Catalysis* **1985**, *93*, 92-99.
- [129] Tan, S.; Grant, R.; Lambert, R. *Applied Catalysis* **1987**, *31*, 159-177.
- [130] Gleaves, J. T.; Sault, A. G.; Madix, R. J.; Ebner, J. R. *Journal of Catalysis* **1990**, *121*, 202-218.

- 
- [131] de Carvalho, M. C. A.; Passos, F. B.; Schmal, M. *J. Catal.* **2007**, *248*, 124-129.
- [132] Salmi, T.; Roche, M.; Caruzzo, J.; Eränen, K.; Murzin, D. *Current opinion in Chemical Engineering* **2012**, *1*, 1-7.
- [133] Nault, L. G.; Bolme, D. W.; Johanson, L. N. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1962**, *1*, 285–292.
- [134] Kestenbaum, H.; Lange de Oliveira, A.; Schmidt, W.; Schüth, F.; Ehrfeld, W.; Gebauer, K.; Löwe, H.; Richter, T.; Lebedz, D.; Untiedt, I.; Züchner, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 710-719.