

Bestimmung der Struktur, Zusammensetzung und Dynamiken molekularer Oberflächen unter Reaktionsbedingungen bei hohen Drücken und an der Fest-flüssig-Phasengrenzfläche**

Gabor A. Somorjai,* Simon K. Beaumont und Selim Alayoglu

Heterogene Katalyse · In-situ-Untersuchungen · Phasengrenzflächen · Nanopartikel · Oberflächenanalyse

Dem Fritz-Haber-Institut zum 100-jährigen Bestehen gewidmet

In den letzten zwanzig Jahren wurden Experimente und Methoden zur Erforschung von Oberflächenphänomenen entwickelt, die Informationen auf molekularer Ebene bei Reaktionsbedingungen unter hohen Drücken (d. h. ungefähr 1 bar) an Fest-flüssig-Grenzflächen liefern. Dieser Kurzaufsatz beschreibt die Ergebnisse dieser Studien, die durch oberflächenempfindliche Laser-Spektroskopie, Rastertunnelmikroskopie und Röntgenspektroskopie erhalten wurden. Die Verwendung von Modelloberflächen, Einkristallen sowie monodispersen Nanopartikeln mit variabler Größe (1–10 nm) und Form erleichtert die Interpretation der experimentellen Daten. Die verwendeten Methoden ermöglichen die Untersuchung der Molekularstruktur von Zwischenprodukten, des Oxidationszustandes von Metallen und der Beweglichkeit adsorbierter Moleküle. Auch werden neue Techniken diskutiert, die bedeutende Beiträge zur Untersuchung von Oberflächen unter Reaktionsbedingungen erwarten lassen.

1. Einleitung

Die Katalyse ist eines der beherrschenden chemischen Phänomene in der Natur. Je nach Reaktionsbedingungen werden für gewöhnlich drei Arten von Katalyse unterschieden: heterogene, homogene und enzymatische Katalyse. Katalytische Prozesse können an Gas- oder Flüssigkeitsgrenzflächen des Katalysators stattfinden und haben ein bestimmtes Temperaturfenster, in dem optimale Umsätze erzielt werden. In klassischen Studien ging man üblicherweise so vor, dass die Katalysatoren vor und nach der Reaktion

charakterisiert wurden, da Techniken für eine Untersuchung während der Reaktion („in situ“) nicht zur Verfügung standen. Auch wenn die klassische Methodik gewisse Einblicke in den Ablauf einer Reaktion liefern kann,^[1] gab es intensive Bemühungen, bessere Techniken zu finden. Hierbei wurden hauptsächlich zwei Richtungen verfolgt, die sich gegenseitig ergänzen können: 1) Die Entwicklung von Messmethoden, die verborgene Phasengrenzflächen (fest-gasförmig und fest-flüssig) abtasten und Informationen auf molekularer Ebene liefern und 2) die Verwendung von Modellkatalysatoren, deren einheitliche Struktur eine Korrelation zwischen Struktur und Funktion ermöglicht, sobald die experimentellen Daten unter Reaktionsbedingungen vorliegen. Der zweite Ansatz, der die Entwicklung und Anwendung von Modellkatalysatoren betrifft (im Gegensatz zu den vielen Versuchen mit komplexen, schlecht definierten, realen Katalysatorsystemen) ist entscheidend, um die Zahl der Variablen zu verringern und ein molekulares Verständnis der katalytischen Prozesse auf molekularer Ebene entwickeln zu können.^[2] Der Schwerpunkt dieses Kurzaufsatzes liegt jedoch auf dem ersten Punkt, der Entwicklung von Methoden und Instrumenten, die

[*] Prof. G. A. Somorjai, S. K. Beaumont, S. Alayoglu
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
und
Materials Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)
E-Mail: somorjai@berkeley.edu

[**] Die Autoren danken dem Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences of the U. S. Department of Energy (DE-AC02-05CH11231) für Fördermittel.

Ergebnisse unter Reaktionsbedingungen liefern. Durch Anwendung dieser neuen Techniken sowie von Modellkatalysatoren haben wir in den letzten Jahren sieben Schlüsselfaktoren identifiziert, die die katalytische Selektivität bestimmen.^[3]

Wir präsentieren hier einige Beispiele, die zeigen, wie diese Schlüsselfaktoren zum Teil drastisch variieren, wenn sie unter Reaktionsbedingungen untersucht werden. Unser Hauptaugenmerk liegt auf Untersuchungen, die wir mit typischen Messtechniken unserer Arbeitsgruppe erzielt haben: 1) Summenfrequenzschwingungsspektroskopie (SFG-Spektroskopie); 2) Hochdruck-Rastertunnelmikroskopie (HPSTM); 3) Normaldruck-Röntgenphotoelektronenspektroskopie (AP-XPS); 4) Nahkanten-Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie); 5) erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (EXAFS-Spektroskopie). Die Techniken (3)–(5) können unter Zuhilfenahme des ALS-Synchrotrons (Advanced Light Source; Berkeley, USA) realisiert werden. Jede dieser Untersuchungstechniken liefert sehr interessante Einblicke in die Funktionsweise vieler katalytischer Systeme auf molekularer Ebene, die mit statischen Methoden nicht zugänglich wären. In vielen Fällen sind die Änderungen des Reaktionssystems reversibel, wenn zwischen reaktiven und nicht-reaktiven Umgebungen gewechselt wird (sei es durch Änderung des Drucks, der Zusammensetzung der Gasphase oder anderer Reaktionsparameter).

2. Summenfrequenzschwingungsspektroskopie

Die Summenfrequenz(SFG)-Spektroskopie (SFG: sum frequency generation), die erstmals 1986 durch Shen et al. beschrieben wurde,^[4,5] ist wohl die einzige Oberflächentechnik, die von Anfang an für Hochdruckmessungen angewendet wurde, da sie unabhängig vom Medium, in dem die Grenzfläche eingebettet ist, eine absolute Empfindlichkeit für Grenzflächenphänomene bietet. SFG ist ein nichtlinearer optischer Prozess, der durch Störungen höherer Ordnung der elektrostatischen Polarisation des Lichts verursacht wird. In seiner nützlichsten Form löschen sich diese nichtlinearen optischen Wechselwirkungen zweiter Ordnung bei zentrosymmetrischen Medien (Gasen, Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern) aus, während sie bei nicht-zentrosymmetrischen

Medien, wie z. B. Kristalloberflächen und anderen Phasengrenzflächen, überlagern, sodass ein Signal beobachtet wird. Das Signal skaliert linear mit der interessierenden Eigenschaft und kann daher quantitativ genutzt werden. Zum Beispiel können durch die Identifizierung adsorbierter Oberflächenspezies oberflächenkatalysierte Prozesse untersucht werden.

Vereinfacht betrachtet, wird das SFG-Signal durch zwei oder mehr einfallende optische Wellen (gewöhnlich Laserstrahlen) erzeugt, die am Ort der Probe räumlich und zeitlich überlappen (Abbildung 1). In einem typischen Experiment

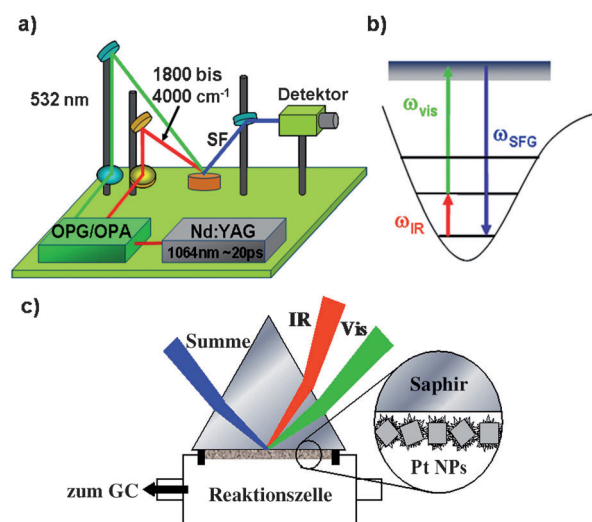


Abbildung 1. Prinzip der Summenfrequenz-Spektroskopie: a) typischer Versuchsaufbau – zwei Laserstrahlen mit unterschiedlicher Frequenz treffen am Ort der Probe zusammen und erzeugen ein „summiertes“ Frequenzsignal, das detektiert werden kann. b) Energiediagramm, das die Summation der einfallenden Photonen und die Erzeugung des Summenfrequenzphotons aufgrund von Molekülschwingungen im Adsorbat illustriert. c) Reaktionskammer zur Echtzeit-Untersuchung von Reaktionen an trägerfixierten Nanopartikeln mit nachgeschalteter gaschromatographischer Analyse. OPG/OPA = optisch parametrische Erzeugung/optisch parametrische Verstärkung, SF = Summenfrequenz, NPs = Nanopartikel, YAG = Yttriumaluminiumgranat.

verwendet man eine feste (statische) Komponente im sichtbaren Spektralbereich sowie eine Komponente im Infrarotbereich, deren Frequenz variiert wird. Es ist diese Fähigkeit, die Frequenz einer der eingehenden Wellen – und damit der Energie von anregbaren chemischen Bindungen – abzustimmen, die eine Verwendung dieses Phänomens in der Schwingungsspektroskopie ermöglicht. Zu den Anwendungsbereichen gehören adsorbierte Spezies auf Kristalloberflächen und Metallnanopartikelfilmen oder organische und bioorganische Moleküle an Fest-flüssig-Grenzflächen.

Die SFG-Spektroskopie wird erst seit etwa zwei Jahrzehnten zur Untersuchung von Oberflächen angewendet, hat aber bereits in vielen Fällen zur Aufklärung von Oberflächenphänomenen auf molekularer Ebene geführt. Unter anderem lieferten auch zwei Fallstudien unserer Forschungsgruppe wertvolle Einblicke, die zu neuartigen, fundamentalen Erkenntnissen in der Oberflächenchemie führten. Der erste



Gabor A. Somorjai ist Professor für Chemie an der University of California, Berkeley, und Senior Faculty Scientist am Lawrence Berkeley National Laboratorium. Während seiner Laufbahn betreute er über 130 Doktoranden und 250 Postdoktoranden und erhielt nahezu jede Auszeichnung auf seinem Gebiet, darunter den 2010 BBVA Foundation Frontiers of Knowledge Award, die Priestley-Medaille (2008), die National Medal of Science (2002) und den Wolf-Preis (1998). Er ist Autor von mehr als 1100 Veröffentlichungen und drei Lehrbüchern, „Principles of Surface Chemistry“, „Chemistry in Two Dimensions“ und „Introduction to Surface Chemistry“.

Fall betrifft die Reaktion von Ethylen, Cyclohexen und Benzol mit Wasserstoff auf der Oberfläche eines Platin-Einkristalls, der zweite Fall betrifft die Wechselwirkung von Aminosäuren mit hydrophoben Polymeren und hydrophilen SiO_2 -Oberflächen.

Die Hydrierung von Ethylen ist ein Musterbeispiel zur Veranschaulichung der oberflächenspezifischen Anwendung der SFG-Spektroskopie bei hohen Drücken. Die Hydrierung von Ethylen auf einer Platin-Oberfläche verläuft exotherm und umfasst drei Reaktionsspezies: Ethylidin, σ -gebundenes Ethylen und π -gebundenes Ethylen. Katalytische Untersuchungen lieferten zwar Hinweise zum Mechanismus dieser Hydrierung, eine Studie auf molekularer Ebene konnte aber nicht präsentiert werden. Auf der Grundlage der vorherigen katalytischen Ultrahochvakuum(UHV)-Experimente konnte davon ausgegangen werden, dass die Ethylidinspezies nicht direkt am katalytischen Prozess beteiligt ist und vielmehr das π -gebundene Ethylen das aktive Adsorbat darstellt und ein Ethyl-Zwischenprodukt erzeugt. Im Vergleich zur SFG-Spektroskopie erfordern andere spektroskopische Techniken normalerweise Vakuumbedingungen, um zu vermeiden, dass Signale von Gasphasenmolekülen mit den spektralen Eigenschaften der Oberfläche überlappen. Mittels SFG-Spektroskopie im sichtbaren und infraroten Spektralbereich in Kombination mit gaschromatischen Untersuchungen zur Reaktionskinetik (Abbildung 2) lassen sich alle drei rele-

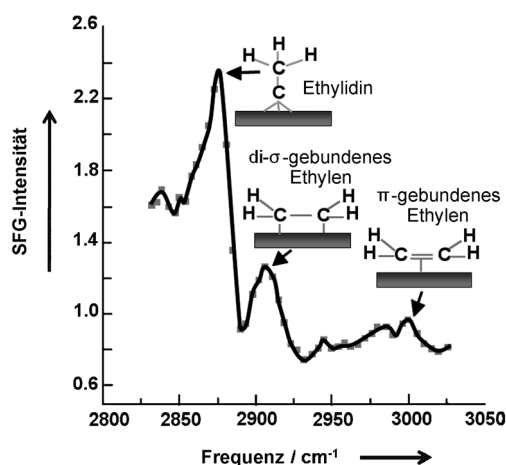


Abbildung 2. SFG-Spektrum der Pt(111)-Fläche während der Hydrierung von Ethylen bei 100 Torr H_2 , 35 Torr C_2H_4 , 615 Torr He und 295 K. Die drei entscheidenden Oberflächenspezies sind hervorgehoben.

vanten Spezies auf der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen (1 atm H_2 /Ethylen/He) beobachten. Aus den Ergebnissen folgt, dass Ethylidin- und σ -gebundene Ethylenspezies tatsächlich nicht aktiv sind, während das π -gebundene Ethylen selbst bei einer Oberflächenkonzentration von etwa 0.04 Monoschichten (ML) um einige Größenordnungen höheren Turnover zeigt. Außerdem ermöglichte die SFG die erste Beobachtung des Ethyl-Zwischenprodukts in dieser Reaktion. Somit wurde in dieser Studie die Funktion aller Spezies in der Ethylenhydrierung bestätigt.^[6]

Neben Untersuchungen des Reaktionsmechanismus können spektroskopische Untersuchungen unter Reaktionsbedingungen auch zu einem besseren Verständnis der Selektivität als einem entscheidenden Gütefaktor für katalytische Prozesse beitragen. Ein Beispiel ist die Platin-katalysierte Reaktion von Cyclohexen mit Wasserstoff – einer Modellreaktion, die entweder bei niedrigen Temperaturen zur Hydrierung zum Cyclohexan oder bei höheren Temperaturen (oberhalb 480 K) zur Dehydrierung zum Benzol führt. Durch Untersuchung der Pt(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen Partialdrücken von Cyclohexen und Wasserstoff ermöglichte SFG die Ermittlung der aktiven Oberflächenspezies sogar unter Bedingungen, bei denen beide Reaktionen nebeneinander ablaufen (Abbildung 3). Bemerkenswert ist, dass die π -Allylcyclohexylspezies π - C_6H_9 , die das aktive Zwischenpro-

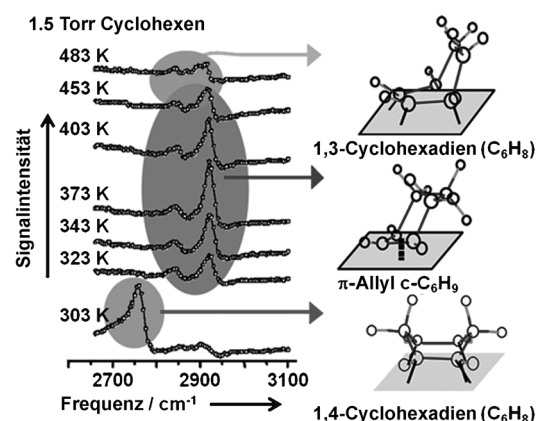


Abbildung 3. Temperaturabhängige SFG-Spektren von Oberflächenspezies auf der Pt(111)-Fläche bei 1.5 Torr Cyclohexen zwischen 303 und 483 K. Die im jeweiligen Temperaturbereich entscheidenden Oberflächenspezies sind hervorgehoben.^[7]

dukt im Ultrahochvakuum (UHV) darstellt, bei Normaldruck nicht nachzuweisen ist.^[7] Allerdings weisen die SFG-Spektren die Gegenwart aller drei intermediärer Oberflächenspezies nach, wenn die Temperatur variiert wird (Abbildung 3): 1,4- und 1,3-Cyclohexadien sowie π -Allyl- C_6H_9 .

Anders als die Ethylenhydrierung ist die Hydrierung von Cyclohexen sehr strukturrempfindlich. Die Reaktionsgeschwindigkeiten, Reaktionsmechanismen und Zwischenprodukte hängen stark von der Art der Metalloberfläche ab. SFG-Spektroskopie ermöglichte die Identifizierung verschiedener Zwischenprodukte auf der Pt(100)- und Pt(111)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen, und in Kombination mit reaktionskinetischen Daten und energetischen Berechnungen konnte ein Verständnis der Mechanismen, die dieser Strukturabhängigkeit zugrundeliegen, auf molekularer Ebene entwickelt werden.^[8]

In der Einleitung wurde die Bedeutung von Modellsystemen hervorgehoben. Diese bieten einen Weg zum besseren Verständnis von Reaktionsmechanismen auf molekularer Ebene, allerdings wird auch oft die Frage nach der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reale Systeme gestellt, sodass es sinnvoll ist, schrittweise realistischere Modelle zu entwerfen. Trägerfixierte Nanopartikel mit kontrollierter Größe und

Form sind eine vielversprechende Strategie, um dieses Ziel zu erreichen. Die SFG-Spektroskopie kann zur Untersuchung von Reaktionen sowohl auf Einkristalloberflächen als auch auf der Oberfläche trägerfixierter Nanopartikel eingesetzt werden, sodass diese Technik geeignet ist, um diese „Materiallücke“ effektiv zu überbrücken. Zu diesem Zweck wurden formkontrollierte Platin-Nanopartikel mit kubischen und kuboktaedrischen Morphologien hergestellt und durch SFG-Spektroskopie untersucht. Damit die SFG-Experimente durchgeführt werden konnten, wurden die Nanopartikel durch Langmuir-Blodgett-Techniken auf einem Substrat abgeschieden und das Capping-Reagens durch UV/Ozon-Behandlung entfernt – ein Prozess, der sich ebenfalls durch SFG-Spektroskopie beobachten lässt (Abbildung 4). Die so er-

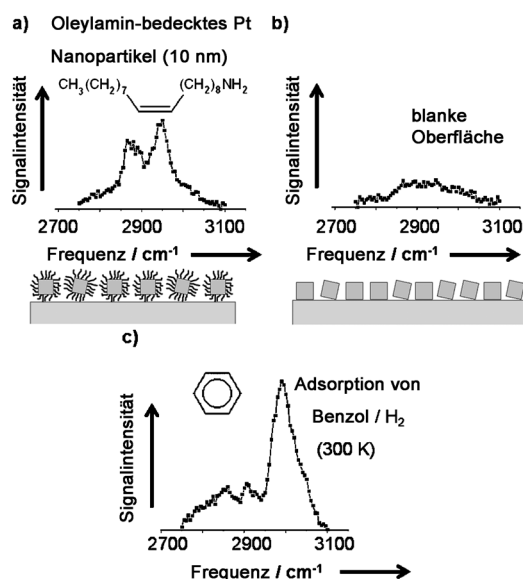


Abbildung 4. SFG-Spektren von trägerfixierten Nanowürfeln: a) mit einem Capping-Reagens und b) nach UV/Ozon-Behandlung zur effizienten Entfernung des Capping-Reagens. c) Adsorption von Oberflächen-spezies während der Hydrierung von Benzol bei 300 K.

haltenen Ergebnisse zeigen exzellente Parallelen zu den Ergebnissen, die an den oben beschriebenen Einkristalloberflächen erhalten wurden. Pt-Nanowürfel mit Pt(100)-artigen Oberflächen lassen in den SFG-Spektren das Cyclohexyl-Zwischenprodukt erkennen und führen ausschließlich zur vollständigen Hydrierung. Demgegenüber liefern Platin-Nanokuboktaeder mit (100)- und (111)-artigen Oberflächen eine Mischung aus Cyclohexan und Cyclohexen, und sie weisen im SFG-Spektrum kein Signal der CH₂-Streckschwingung auf, die die Cyclohexyl-Zwischenverbindung anzeigt.^[8]

Freund et al. nutzten ebenfalls die SFG-Spektroskopie zur Untersuchung der Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Oberfläche von Pd-Einkristallen und Pd-Nanoclustern. Ihre Ergebnisse illustrieren abermals die Bedeutung von Studien bei Umgebungsdrücken und an Modellsystemen. Insbesondere zeigen die Befunde, inwiefern Erkenntnisse aus Experimenten an Einkristallen auf Nanopartikel übertragen werden können. Die Ergebnisse zeigen, dass Kohlenmonoxid bei

Drücken von etwa 10⁻⁷ Torr an die Stege und Eckplätze der Pd(111)-Kristalloberflächen adsorbiert, während es an den facettierten Pd-Clustern (3–6 nm) in einer linearen Anordnung adsorbiert. Bei höheren Drücken adsorbiert CO dagegen sowohl bei Pd(111) als auch bei den Pd-Nanoclustern an die Stege und Eckplätze.^[9]

In den letzten Jahren wurde die SFG-Schwingungsspektroskopie auch zur Untersuchung von biologischen Festflüssig-Grenzflächen genutzt. Modellpeptide und sogar -proteine wurden auf SiO₂- und Polystyroloberflächen untersucht. Proteine sind die Enzymkatalysatoren der Natur und bestehen aus Aminosäure-, „Polymeren“ verschiedenster Kettenlängen, die sich zu Sekundärstrukturen wie α -Helices und β -Faltblättern anordnen können. Die Wechselwirkungen der Aminosäure-Einheiten innerhalb dieser Sekundärstrukturen mit Molekülen aus der Umgebung (z. B. H₂O) oder mit adsorbierenden Oberflächen sind wichtig für das Verständnis ihres chemischen Verhaltens und zum Erkennen von Prinzipien der enzymatischen Katalyse. Die SFG-Spektroskopie kann genutzt werden, um die Wechselwirkungen und Orientierungen von Proteinen auf Oberflächen zu identifizieren. In Anbetracht der Größe und Komplexität von Proteinen bieten synthetische Modellpeptide einen guten Ausgangspunkt für Studien auf diesem Gebiet. Die schematische Darstellung in Abbildung 5 zeigt ein solches synthetisches Peptid (LK14) in seiner α -helicalen Struktur. Es besteht aus Leucin, das eine hydrophile Alkylseitenkette aufweist, und Lysin, das eine hydrophile Seitenkette mit einem primären Aminterminus aufweist. Die Adsorption dieses Peptids an einer Festflüssig-Phasengrenzfläche mit SiO₂ oder Polystyrol als Festphase liefert ein überraschendes Ergebnis. Auf der SiO₂-Oberfläche (die OH-Gruppen trägt) werden im SFG-Spektrum die Signale einer N-H-Streckschwingung beobachtet, was so zu deuten ist, dass sich das Peptid in einer Weise ausrichtet, dass die Lysineinheiten hin zur Oberfläche zeigen, wo sie dann

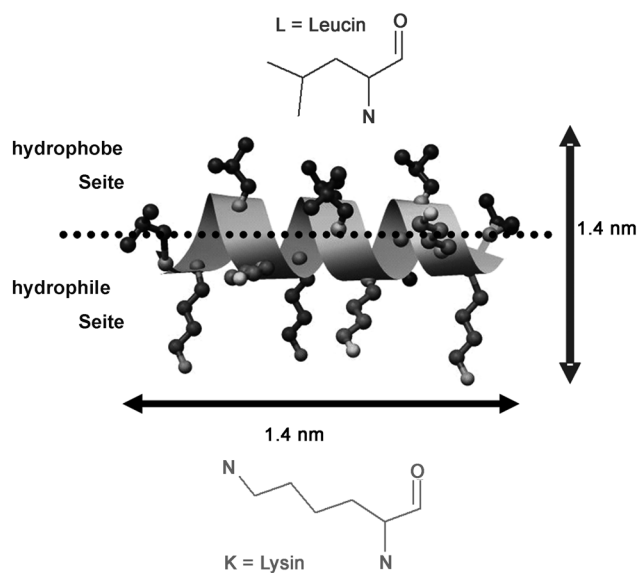


Abbildung 5. LK14-Peptid mit hydrophoben Leucin- und hydrophilen Lysin-Resten. Die Abmessungen wurden aus Bindungswinkeln einer idealen Helixstruktur und Van-der-Waals-Radien berechnet.

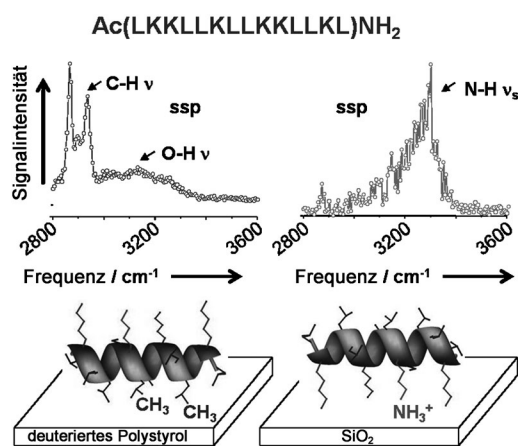


Abbildung 6. SFG-Spektren einer LK14-Lösung nach Adsorption an vollständig deuteriertem Polystyrol (links) und an Quarzglas (rechts). Im Fall von Polystyrol dominieren die CH-, CH₂- und CH₃-Signale, beim Quarzglas ist die N-H-Streckschwingung das einzige dominante Signal. Dies besagt jeweils, dass das Peptid über die betreffenden Einheiten an die Oberfläche bindet, wie unten dargestellt.

durch SFG nachweisbar sind (Abbildung 6). Auf der Polystyroloberfläche (d. h. einem Kohlenwasserstoff) richten sich hingegen die hydrophoben Leucineinheiten hin zur Oberfläche aus, sodass in den SFG-Spektren die entsprechenden C-H-Streckschwingungen erscheinen (Abbildung 6). Die Fähigkeit, solche Wechselwirkungen nachzuweisen, zeigt erneut, wie sehr diese Untersuchungsmethode auch auf zunehmend komplexe Systeme anwendbar ist, deren Wechselwirkungen nicht vollständig verstanden sind.^[10]

Die Einführung der SFG-Spektroskopie hat auch bereits eine Reihe von Oberflächenstudien komplexer Proteine ermöglicht. Zum Beispiel untersuchten wir die Abhängigkeit der Bindungsgeometrie und der molekularen Konfiguration von Proteinen wie Lysozym, Fibrinogen und Rinderserumalbumin von der Oberflächenkonzentration.^[11] Dreesen et al. untersuchten die molekulare Erkennung zwischen Avidin und Biocytinmolekülen und konnten mittels SFG-Spektroskopie drastische Änderungen im C-H- und N-H-Spektralbereich des Biocytins bei der Adsorption an Avidin nachweisen.^[12] Yan et al. untersuchten Konformationsänderungen von Amyloid-Proteinen bei der Wechselwirkung mit Lipidmembranen und fanden im SFG-Spektrum Merkmale einer Fehlfaltung zu β -Faltblättern der ansonsten strukturlosen Amyloid-Proteine bei der Adsorption an Lipidoberflächen.^[13] In ähnlicher Weise wurden SFG-Experimente zur kohlenhydratgestützten Immobilisierung von Enzymen auf Phospholipid-Membranen durchgeführt, die Korrelationen im Sulfat-Spektralbereich und die molekulare Konfiguration an der Dreiphasengrenze dieses komplexen Systems aufdeckten.^[14] Sogar Nukleinsäuren wurden durch SFG-Spektroskopie untersucht, wobei beobachtet wurde, dass selbstorganisierte Monoschichten von DNA-Strängen auf SiO₂ in Gegenwart von Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Kationen unterschiedliche Strukturen annehmen, je nach Affinität zwischen Kation und DNA.^[15] Die Autoren dieser Studie schlugen vor, dass dieses Ergebnis einen attraktiven Weg zum Entwurf von Biosensoren aufzeigt.

Die SFG-Spektroskopie wurde genutzt, um detaillierte Einblicke in Reaktionsmechanismen, Zwischenprodukte und die Selektivität von katalytischen Systemen während chemischer Reaktionen zu gewinnen. Hierbei können sowohl Einkristalloberflächen als auch die Oberfläche von Nanopartikeln untersucht und die Ergebnisse direkt miteinander verglichen werden. Auch das Verhalten biologischer Materialien an Phasengrenzflächen wurde mittels SFG-Spektroskopie erforscht. Allesamt handelt es sich um Phänomene, die ohne die Betrachtung des Systems unter aktiven Bedingungen nicht beobachtet werden können.

3. Rastertunnelmikroskopie

Seit der erstmaligen Demonstration eines Hochdruck-rastertunnelmikroskopie(HPSTM)-Reaktors in unserer Forschungsgruppe im Jahr 1992^[16] haben wir eine Reihe von ungewöhnlichen Verhaltensweisen bei erhöhten Drücken (wo reale katalytische Reaktionen normalerweise stattfinden) nachgewiesen. Das ursprüngliche HPSTM-Experiment führten wir durch, indem wir eine STM-Kammer (die vom restlichen Vakuumsystem abgesperrt war) mit dem reaktiven Gasgemisch befüllten.^[16] Die zeitliche Änderung der Zusammensetzung des reaktiven Gasgemischs wurde mittels Massenspektroskopie überwacht, und auf diese Weise war es möglich, Adsorbate unter Reaktionsbedingungen zu beobachten. Eine besonders anschauliche Studie dieser Art war die Hydrierung von Cyclohexen an einem Pt(111)-Einkristall in 200 mTorr und 20 mTorr Cyclohexen bei Raumtemperatur.^[17] Bildgebung (per STM) und Aufzeichnung der Gassammensetzung (per MS) erfolgten dabei simultan. Wie Abbildung 7a zeigt, ist unter Reaktivbedingungen – d. h. wo Cyclohexen zu Cyclohexan hydriert wird (neben einer geringfügig auftretenden Dehydrierung zu Benzol) – keine geordnete Oberfläche im STM zu erkennen. Dies deutet auf eine hohe Beweglichkeit oder schnelle Diffusion der Adsorbate hin. Ein anderes Bild ergibt sich in Gegenwart eines geringen Partialdrucks an Kohlenmonoxid (5 mTorr) (Ab-

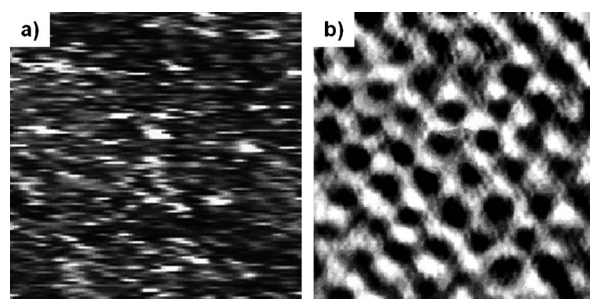


Abbildung 7. Darstellungen der Pt(111)-Fläche (90×90 Å). a) Bei 20 mTorr Cyclohexen, 200 mTorr H₂, Raumtemperatur und unter Bedingungen, bei denen beide Dehydrierungsprodukte vorliegen. Die Oberfläche erscheint ungeordnet, und es liegen bewegliche Adsorbatsmoleküle vor, die beim Abtasten durch die STM-Spitze zu Schlierenbildung führen. b) Gleiche Reaktionsbedingungen wie in (a), jedoch mit zusätzlich 5 mTorr CO. Das CO vergiftet die Oberfläche und bewirkt eine Verlagerung der Cyclohexenmoleküle unter Bildung einer stabilen hexagonalen Struktur. Es wird keine Dehydrierung beobachtet.

bildung 7b). Hier wird die Reaktion vergiftet, und es wird kein Cyclohexen umgesetzt. Die STM-Aufnahme belegt, dass dies das Ergebnis einer bevorzugten Adsorption von CO an die Pt(111)-Oberfläche ist.^[18]

Ein weiterer Vorteil der STM besteht darin, dass sowohl die an der Oberfläche adsorbierten Reaktanten als auch die Topologie der Oberfläche selbst untersucht werden können, während etwa die oben beschriebene SFG-Spektroskopie lediglich die Reaktanten erfasst (dafür aber detailliertere Informationen etwa über die Bindungsverhältnisse liefert). Mehrere Beispiele für die Rekonstruktion von Einkristalloberflächen unter relativ hohen/atmosphärennahen Drücken der Reaktivgase wurden beschrieben. So beobachteten Besenbacher et al. mittels HPSTM die Bildung einer „fehlenden“ (2×1)-Reihe auf einem Cu(110)-Einkristall, wenn 2 mbar H_2 oder mehr in die Probenkammer gespeist wurden.^[20] Die Struktur unterscheidet sich deutlich von der flachen Struktur, die im Vakuum vorliegt. Frenken et al. zeigten mittels HPSTM die Rekonstruktion einer Pt(110)-Oberfläche durch CO bei steigendem Druck (bis 1.25 bar), wobei die anfangs flache Struktur im Vakuum zunehmend grobe Stufen ausbildete.^[21] Beispiele für die adsorbatinduzierte Rekonstruktion von Oberflächen sind seit einiger Zeit bekannt. Das Phänomen erklärt sich aus der Bildung von Adsorbat-Substrat-Bindungen, die eine thermodynamische Triebkraft bereitstellen, die eine Umordnung der Atome des Substrats an der Substratoberfläche bewirkt. Die Tatsache, dass es bei einigen Systemen erst bei erhöhtem Druck zur Rekonstruktion kommt, lässt sich ebenfalls leicht anhand des thermodynamischen Gleichgewichts erklären: Mit steigendem Druck in der Gasphase werden zunehmend auch schwächer bindende Adsorbate gebunden, und die Zahl der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen steigt insgesamt an. Dies hat unweigerlich zur Folge, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht der Atome auf der Oberfläche des Substrats verschiebt und somit eine andere Oberflächenstruktur günstiger wird.

Mithilfe eines eigens entwickelten HPSTM-Systems^[22] konnten wir drastische und reversible Rekonstruktionseffekte auf Platin-Oberflächen bei veränderlichem CO-Druck beobachten.^[23] Bei diesem Versuchsaufbau werden die STM-Vorrichtung, die STM-Spitze und die Probe in einer kleinen Reaktionskammer (ca. 19 cm³) innerhalb der wesentlich größeren UHV-Apparatur platziert (Abbildung 8).^[22] Dieses System überwindet viele der vorherigen Beschränkungen, etwa im Hinblick auf Probenerwärmung, Druck und Volumen der gasförmigen Reaktanten und der räumlichen Auflösung.

Mit dieser Apparatur haben wir zwei Pt-Oberflächen mit stufenförmiger Ausprägung, (332) und (557), bei unterschiedlichen CO-Drücken untersucht.^[23] Diese gestuften Oberflächen eignen sich als gute Modellsysteme für kleine Katalysatornanopartikel mit einer hohen Anzahl an Kanten und Ecken. Der deutlichste Effekt tritt an der Pt(557)-Oberfläche auf, wie in Abbildung 9 dargestellt ist (ähnliche Rekonstruktionseffekte werden auch beim Pt(332)-Einkristall beobachtet). Bei einem niedrigen CO-Druck (1×10^{-8} mbar) wird eine charakteristische adsorbatinduzierte Rekonstruktion der Oberfläche unter Ausbildung breiterer Stufen und einer doppelten Stufenhöhe beobachtet (Abbil-

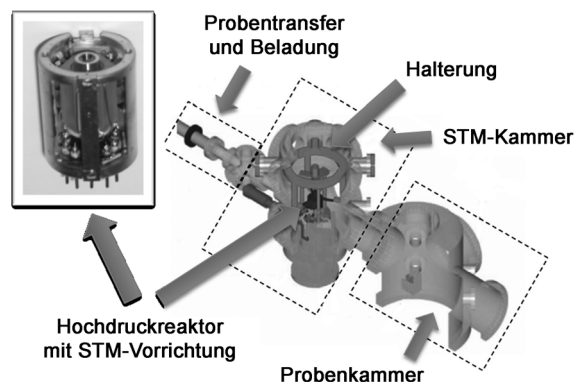


Abbildung 8. Messapparatur bestehend aus einem Hochdruckreaktor im Innern eines Vakuumsystems und einer STM-Sonde. Der Einschub zeigt den Aufbau der Hochdruckzelle.

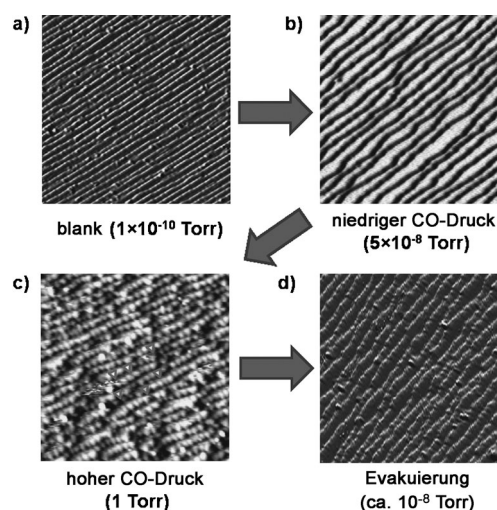


Abbildung 9. Darstellungen der Pt(557)-Fläche ($400 \times 400 \text{ \AA}$): a) im Ultrahochvakuum bei 1×10^{-10} Torr; b) verbreiterte und höhere Stufen nach Exposition von 5×10^{-8} Torr CO; c) Rekonstruktion unter Bildung dreieckiger Cluster nach Exposition von 1 Torr CO; d) reversible Bildung der leicht gestuften Struktur nach Absenken des CO-Partialdrucks auf 10^{-8} Torr.

dung 9b). Wird der CO-Druck jedoch auf 1 Torr erhöht, lässt sich eine drastische Veränderung der Oberflächenstruktur unter Bildung dreieckiger Cluster erkennen (Abbildung 9c). Ergänzende XPS-Messungen (siehe Abschnitt 4) zeigen, dass bei einem Druck von 0.5 Torr etwa doppelt soviel CO adsorbiert wird wie bei einem Druck von 1×10^{-8} mbar. Dies entspricht einem Verhältnis von 1:1 zwischen den CO-Molekülen und den Atomen in der ursprünglichen Oberflächenstruktur.

Die Bildung der Cluster wurde auch durch DFT-Rechnungen bestätigt. Die thermodynamische Triebkraft kann so verstanden werden, dass durch die Clusterbildung die repulsive Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen auf der Oberfläche gemindert wird. Fällt der CO-Druck von 1 Torr auf 1×10^{-8} mbar zurück, verschwinden die dreieckigen Cluster, und die Morphologie der Probe entspricht dann der Morphologie einer reinen Probe, die einem CO-Druck von

1×10^{-8} mbar ausgesetzt wird (Abbildung 9d). Die AP-XPS-Messungen bestätigen, dass die CO-Bedeckung auf den erwarteten niedrigen Wert absinkt. Somit tritt ein vollständig reversibler Rekonstruktionsprozess auf, wenn das System zwischen niedrigen und hohen CO-Drücken durchfahren wird (bei nur geringfügigen Verlusten im Ordnungsgrad nach jedem Durchlauf). Da der Prozess von der CO-Bedeckung im Gleichgewicht mit der umgebenden Gasphase abhängt, handelt es sich um ein gutes Beispiel dafür, wie sich durch Erhöhen der Zahl an Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberfläche die thermodynamische Gleichgewichtsstruktur verschieben lässt. Die reversible Natur dieses Vorgangs unterstreicht erneut, wie wichtig es ist, oberflächenkatalytische Prozesse während der Reaktion und unter Reaktivbedingungen zu untersuchen, um die bei einer Reaktion tatsächlich vorliegende Morphologie zu kennen.

Neben Fest-Gas-Grenzflächen wurden auch Fest-flüssig-Grenzflächen durch STM untersucht. Ursprünglich wurde diese Technik vor allem im Bereich der elektrochemischen Oberflächenforschung verwendet, wobei die STM-Spitze auch als Elektrode eingesetzt wurde.^[24] In jüngerer Zeit wurde die Methode auf die direkte Bildgebung einzelner Reaktionen ausgedehnt. Zum Beispiel wurde die Oxidation eines Manganporphyrins auf einer Au(111)-Fläche und der nachfolgenden Oxidation eines Alkens zu einem Epoxid untersucht.^[25] Bei dieser Technik bleiben etliche Herausforderungen bestehen, insbesondere was die beschränkte Auswahl an Lösungsmitteln betrifft. Das Lösungsmittel muss einen hohen Siedepunkt aufweisen, um eine stabile Flüssigphase aufrechtzuerhalten, und es muss eine niedrige Polarität haben, um starke Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld an der STM-Spitze zu vermeiden. Des Weiteren wurde die Oxidation von Porphyrin deswegen gewählt, weil die Zeitskala dieser Reaktion im Bereich vieler Sekunden liegt. Derartig lange Reaktionszeiten sind jedoch bei interessierenden Reaktionen selten, und die zeitliche Auflösung bleibt eine klare Herausforderung bei dieser Messtechnik.^[26] Weitere Untersuchungen von katalytischen Prozessen unter Reaktionsbedingungen werden sicherlich noch mehr Informationen über Oberflächenwechselwirkungen in diesen Systemen preisgeben. Insgesamt scheint klar, dass HPSTM-Techniken gut geeignet sind für die Untersuchung von Fest-Gas- und Fest-flüssig-Grenzflächen, vor allem weil sie reversible Änderungen unter Bedingungen realer chemischer Reaktionen erfassen können.

4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie bei Normaldruck (AP-XPS)

Die Ausnutzung des Photoelektroneneffekts zur Erzeugung von Emissionsspektren mittels Röntgenstrahlen ist klassischerweise eine Ultrahochvakuumtechnik. Die emittierten Elektronen werden dabei schneller absorbiert, als dass sie an einer Phasengrenzfläche freigesetzt werden. In den letzten Jahren ermöglichten Fortschritte in der Vakuum- und Analysetechnik in Verbindung mit Synchrotron-Röntgenphotonenquellen hoher Flussdichte die Entwicklung spezialisierter XPS-Systeme, die bei höheren Drücken betrieben

werden können. Leistungsstarke differenzielle Pumpensysteme zwischen der Probe und dem Analysator sorgen dafür, dass die gasförmigen Reaktanten nur in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche Normaldruckbedingungen unterliegen (Abbildung 10). Zum Beispiel sind mit der Synchrotron-Einrich-

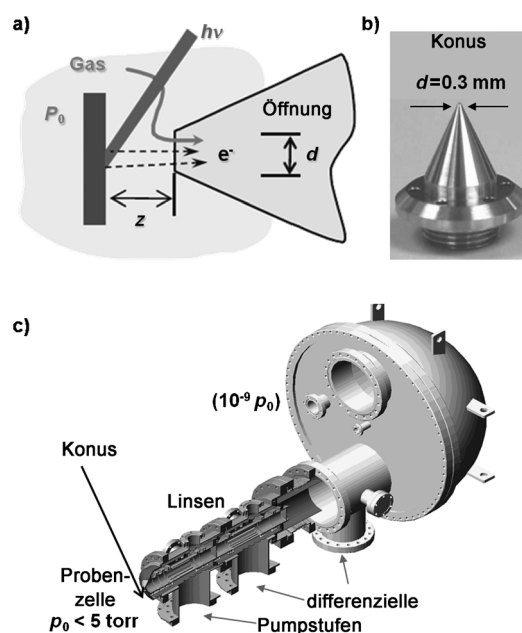


Abbildung 10. a) Typische Aperturgeometrie für AP-XPS-Experimente; b) Aperturkegel; c) Querschnitt der Apparatur mit elektrostatischer Linse, Differenzialpumpe und Energieanalytator.

tung, an der die nachfolgend beschriebenen Experimente durchgeführt wurden (Advanced Light Source, Berkeley, CA, USA), Gasdrücke bis etwa 5 Torr möglich. In diesem Druckbereich laufen etliche heterogen-katalytische Reaktionen ab (z. B. mit $\text{NO} + \text{CO}$ oder $\text{CO} + \text{H}_2$), deren Untersuchung durch In-situ-XPS somit wichtige mechanistische Einblicke auf molekularer Ebene ermöglicht.

Bei der klassischen XPS werden die Rumpfelektronen der Elemente gewöhnlich mittels $\text{Al}_{\text{K}\alpha}$ - oder $\text{Mg}_{\text{K}\alpha}$ -Röntgenstrahlung angeregt, und die freigesetzten Photoelektronen wandern anschließend im Vakuum zu einem Elektronenenergieanalytator. Die charakteristische Eindringtiefe hängt von der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen ab und beträgt bei laborüblichen Strahlungsquellen zwischen 8 und 20 Å für die meisten Übergangsmetalle. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons wird durch das element-spezifische Energieniveau der Rumpforbitale des zu untersuchenden Atoms festgelegt, sodass bei einer festen Frequenz der Strahlungsquelle auch die Eindringtiefe fixiert ist. Allerdings lässt sich bei Synchrotronstrahlungsquellen die Energie der einfallenden Röntgenstrahlen und damit auch die kinetische Energie der emittierten Elektronen und die Probeneindringtiefe in einem beträchtlichen Bereich variieren. Auf diese Weise können die Elementzusammensetzung und die chemische Zusammensetzung der Oberfläche bei Eindringtiefen zwischen 6 und 30 Å untersucht und kartographiert werden. Dass die Messungen bei den typischen Temperatur-

und Druckbedingungen katalytisch relevanter Reaktionen vorgenommen werden können, macht die erhaltenen Informationen besonders nützlich.

In jüngster Zeit wurde AP-XPS genutzt, um eine Reihe von Fragen hinsichtlich der Beschaffenheit von Oberflächen unter praktischen Katalysebedingungen zu klären. Etliche Beispiele aus unserer Arbeitsgruppe illustrieren, welche Vorteile diese Technik bietet.

Rhodium wird als Katalysator für die CO-Oxidation eingesetzt, über die Beschaffenheit der Katalysatoroberflächen unter Reaktionsbedingungen war bisher jedoch wenig bekannt. Durch Verwendung größenkontrollierter Rhodium-Nanopartikel in Verbindung mit AP-XPS konnte eine Reihe von Fragen zu diversen Strukturabhängigkeiten und zur möglichen Beteiligung von Rh_2O_3 untersucht werden. AP-XPS-Messungen an Rhodium-Nanopartikeln mit Größen zwischen 2 und 11 nm offenbarten eine ausgeprägte Korrelation der Partikelgröße mit der chemischen Zusammensetzung des Rhodiums auf der Oberfläche. Unter Reaktionsbedingungen steuern kleine Rhodium-Nanopartikel (2 nm) den größten Anteil an RhO_x zur Oberflächenstruktur bei, während große Rhodium-Nanopartikel (11 nm) vorwiegend im metallischen Zustand vorliegen (Abbildung 11). Mit anderen Worten: Bei einem gegebenen Sauerstoff-Partialdruck ist die RhO_x -Phase bei Nanopartikeln im Vergleich zum massiven Material thermodynamisch stark begünstigt. Ergänzende

katalytische Untersuchungen zeigten, dass kleine (oxidierte) Rhodium-Nanopartikel deutlich aktiver sind als große Rhodium-Nanopartikel. So ist die Umsatzfrequenz pro Oberflächenplatz bei den kleinen Rhodium-Nanopartikeln um den Faktor 10 größer als bei den größeren Rhodium-Nanopartikeln. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis wurde ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Aktivierungsenergie beobachtet.^[27]

Wie im Zusammenhang mit In-situ-STM-Experimenten an Einkristallen bereits diskutiert wurde, sind die Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem Adsorbat bei heterogen katalysierten Reaktionen von intrinsischer Bedeutung. In ähnlicher Weise sollten diese Wechselwirkungen auch eine entscheidende Rolle bei der Ermittlung der chemischen und strukturellen Stabilität von Katalysatornanopartikeln spielen. Insbesondere bei Dimetallnanopartikeln stellen sich die Zusammensetzung und die Architektur der Nanopartikel als Variablen heraus, die das katalytische Verhalten entscheidend beeinflussen. Die räumliche Verteilung der Atome im Inneren des Festkörpers wird in erster Linie von der Keimbildung und der Wachstumsgeschwindigkeit des Dimetallnanopartikels bestimmt. Demgegenüber kann die Zusammensetzung der Oberfläche als sehr dynamisch angesehen werden, wobei die dynamischen Änderungen von thermodynamischen und kinetischen Faktoren abhängen. Vor allem das Zusammenspiel zwischen der freien Oberflächenenergie und der Adsorptionswärme der reaktiven Gasmoleküle kann diese Faktoren beeinflussen und zu unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionsmechanismen führen. AP-XPS ist zurzeit die einzige spektroskopische Technik, um dieses Verhalten katalytischer Dimetallnanopartikel bei katalytisch relevanten Gasphasendrücken zu untersuchen. Neben der Oberflächenstruktur kann AP-XPS auch die Wechselwirkung von Adsorbaten mit dem Trägermetall und mit anderen adsorbierten Spezies abtasten, sodass ein vollständiges Bild von der Oberfläche auf atomarer und molekularer Ebene erhältlich ist.

RhPd-Legierungen werden häufig in Dreizeigekatalysatoren (TWC) zur Reduktion von NO und simultanen Oxidation von CO eingesetzt. Entsprechende RhPd-Dimetallnanopartikel werden als vielversprechende Kandidaten für die nächste Generation von Dreizeigekatalysatoren gesehen, allerdings sind das Phasenverhalten und die Stabilität dieser Partikel unter Reaktionsbedingungen bisher kaum verstanden. Um näheren Einblick zu gewinnen, wurden 15 nm große Nanopartikel der Zusammensetzung $\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x$ ($x = 0.2-0.8$) mit kolloidchemischen Methoden synthetisiert und mit AP-XPS unter katalytischen Reaktionsbedingungen untersucht. Durch Feinabstimmung der einfallenden Röntgenstrahlen konnte eine Tiefenprofilanalyse durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt und verdeutlichen die atomare und chemische Zusammensetzung der Nanopartikel als Funktion der Eindringtiefe in das Nanopartikelmaterial (ca. 1.5 nm). In Abwesenheit reaktiver Gase weisen die $\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Nanopartikel zunächst einen Rh-angereicherten Mantel auf (97 At.-% Rh für die $\text{Rh}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Nanopartikel). 1.5 nm unterhalb der Oberfläche ist das Stoffmengenverhältnis $n(\text{Rh}):n(\text{Pd})$ in allen Fällen gleich der nominalen Zusammensetzung des Festkörpers (d.h. bei $\text{Rh}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ -

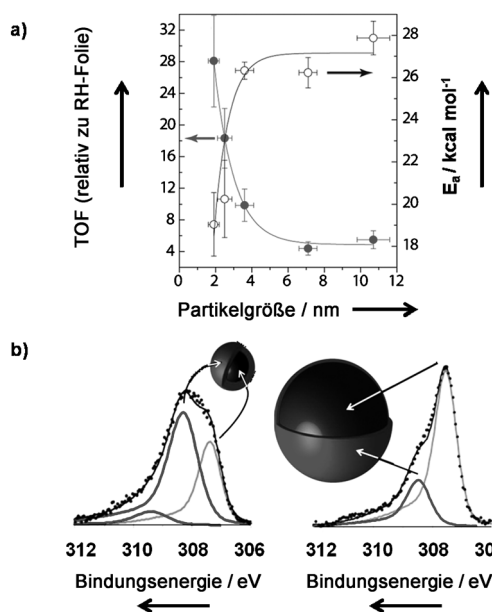


Abbildung 11. CO-Oxidation: a) Abhängigkeit der Umsatzfrequenz (TOF) relativ zu Rh-Folie (●) und der effektiven Aktivierungsenergie (○) von der Größe der Rh-Nanopartikel. b) XPS-Spektren für 2 nm (links) und 7 nm große Rh-Nanopartikel (rechts) im oxidierten (hellgrau) und reduzierten Zustand (dunkelgrau). Das Katalysator-Screening wurde bei 50 Torr O_2 und 20 Torr CO (690 Torr He) bei 200 °C durchgeführt. Die effektive Aktivierungsenergie wurde zwischen 150 und 200 °C ermittelt. AP-XPS-Spektren wurden bei einer Gasphasenzusammensetzung von 100 mTorr O_2 und 40 mTorr CO bei 200 °C gemessen. Die kinetische Energie der Rh-3d-Photoelektronen beträgt etwa 200 eV. Die Oxidschalen sind anhand der AP-XPS-Ergebnisse maßstabstreu gezeichnet.

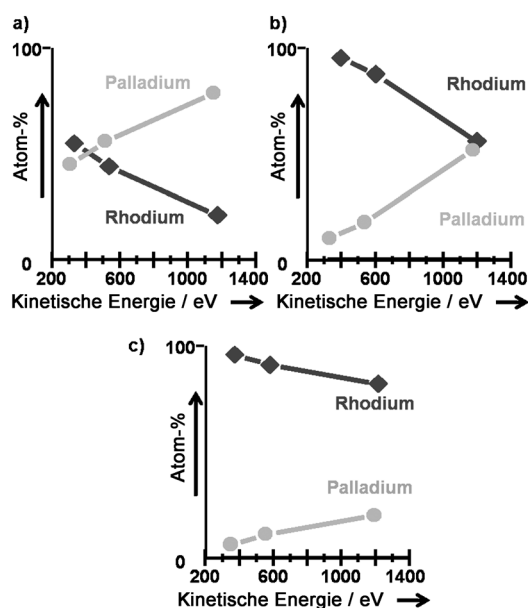


Abbildung 12. Zusammensetzung von Rh_xPd_{1-x} -Nanopartikeln ($x=0.2$ – 0.8) bei 25°C im Vakuum ($<1 \times 10^{-8}$ Torr) als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen für a) $Rh_{0.2}Pd_{0.8}$, b) $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ und c) $Rh_{0.8}Pd_{0.2}$. Die Messungen erfolgten bei kinetischen Energien von 350, 575 und 1200 eV, entsprechend Sondierungstiefen von 0,7, 1,0 bzw. 1,6 nm unterhalb der Oberfläche der 15 nm großen Nanopartikel.

Nanopartikeln 50 At.-% Rh). Die Dimetallnanopartikel wurden einer oxidierenden Atmosphäre (NO , O_2), einer reduzierenden Atmosphäre (H_2) oder einer katalytischen Mischung (äquimolare NO/CO -Mischung) ausgesetzt und mittels AP-XPS bei ca. 0.1 Torr untersucht. Unter katalytischen Bedingungen (NO/CO 1:1) und bei Temperaturen unterhalb von 300°C wurde in allen Fällen eine merkliche Anreicherung von Palladium an der Partikeloberfläche beobachtet. Eine noch höhere Anreicherung von Palladium wurde in Gegenwart von reduzierendem Gas festgestellt (60% mehr Pd als im Vakuum). Wurden die Nanopartikel einem oxidierenden Gas ausgesetzt (NO oder O_2), segregierte Rh wieder hin zur Partikeloberfläche, während Pd in das Volumeninnere wanderte (Abbildung 13). Auf diese Weise konnte die Oberflächenzusammensetzung des Metalls durch wiederholtes Wechseln zwischen reduzierenden und oxidierenden Gasen zyklisch verändert werden – was abermals verdeutlicht, wie wichtig es ist, solche Systeme *unter Reaktionsbedingungen* zu untersuchen. In diesem Zusammenhang sollte auch erwähnt werden, dass die ursprüngliche Oberflächenzusammensetzung der Metalle durch Abkühlen auf Raumtemperatur oder durch Vakuum wiederhergestellt werden kann.

Die Ergebnisse der AP-XPS-Studien können leicht verstanden werden, indem man das Zusammenspiel zwischen der freien Oberflächenenergie der Metalle und der Adsorptionswärme der reaktiven Gasmoleküle betrachtet. In Gegenwart reduzierender Gase oder in Abwesenheit von Adsorbaten liegen vorwiegend blanke Metalloberflächen vor, die für Rh thermodynamisch ungünstiger sind. Wird hingegen die Oberfläche einem reaktiven Gasgemisch ausgesetzt, so kommt die Tatsache zum tragen, dass NO eine höhere Adsorptionswärme an der Rh-Oberfläche aufweist und die Bil-

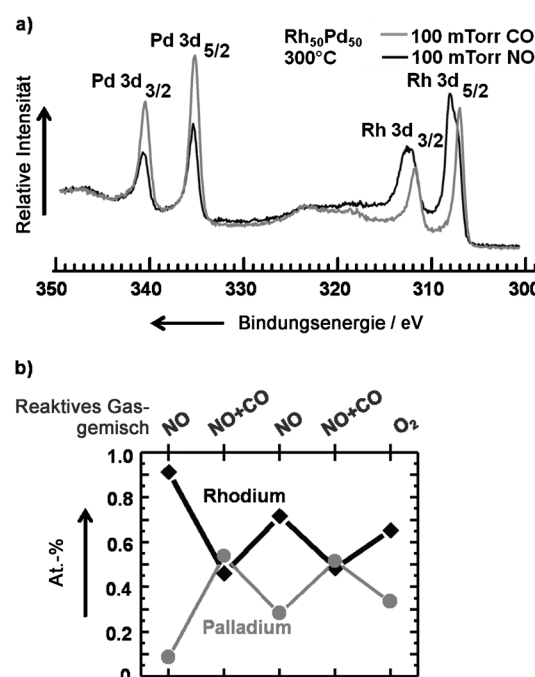


Abbildung 13. a) Typische XPS-Spektren der Rh-3d- und Pd-3d-Rumpforbitale bei Nanopartikeln der Zusammensetzung $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ (ca. 15 nm) bei 0.1 Torr NO (schwarz) und 0.1 Torr CO (grau) bei 300°C . b) At.-% Rh (schwarz) und Pd (grau) in oxidierender Atmosphäre (0.1 Torr NO oder O_2) und in reaktiver Atmosphäre (je 0.1 Torr NO und CO) bei 300°C . Die Energie der Röntgenstrahlung zur Anregung der Photoelektronenemission beträgt 645 eV für die Rh-3d- und Pd-3d-Rumpforbitale.

dung von Rh_2O_3 gegenüber der Bildung von PdO begünstigt ist.^[28,29]

Bezüglich der Katalyse wird ein synergistischer Effekt beobachtet, insofern die RhPd -Dimetallnanopartikel eine bessere Katalysatorleistung zeigen als reine Pd- oder Rh-Nanopartikel. Die höchste Reaktivität wurde bei Nanopartikeln mit nominal 20 At.-% Pd erzielt, bei denen sich das meiste Rh in den Oberflächenregionen befindet, um dort die NO -Dissoziation zu bewirken, während noch genügend Pd-Zentren für die CO -Bindung übrigbleiben. Mittels AP-XPS an RhPd -Dimetallnanostrukturen ist es also gelungen, die kinetisch stabilen Nanopartikelstrukturen unter reaktiven Gasatmosphären zu bestimmen und Möglichkeiten für ein gezieltes Einstellen von Partikelstabilitäten und Oberflächenreaktivitäten aufzuzeigen. Ein ähnlicher, wenn auch etwas schwächerer Effekt, wurde auch bei RhPt -Partikeln beobachtet, während PtPd keine derartigen Umwandlungen eingeht. All diese Beobachtungen sind völlig im Einklang damit, dass die Segregation auf dem Wechselspiel zwischen Oberflächenenergien und Adsorptionswärmen der reaktiven Gasmoleküle beruht – Pd ist in beiden Fällen begünstigt und wird daher stets an der Oberfläche angereichert.^[28] AP-XPS wurde außerdem für Studien der AuPd -Katalyse genutzt,^[30] insbesondere in Bezug auf die CO -Oxidation.^[31]

Auch andere Arbeitsgruppen haben über AP-XPS-Untersuchungen an Modelloberflächen berichtet. So wurde die Methanoxidation an elementarem Cu bei unterschiedlichen Zusammensetzungen der Reaktionspartner bei einem Ge-

samtdruck von 0.6 mbar und 400 °C untersucht.^[32] Die AP-XPS-Spektren zeigten einen Zusammenhang zwischen der Selektivität für die Formaldehydbildung und dem Vorliegen von Oxidspezies knapp unterhalb der Oberfläche des metallischen Kupfers auf. Hierzu wurden zwei Experimente ausgeführt, wobei im einen Fall die Valenzzustände mit den Sauerstoff-Rumpfniveaus verglichen wurden und im anderen Fall unterschiedliche Photonenenergien genutzt wurden, um das Tiefenprofil der oxidischen Phase abzubilden.^[32] In ähnlicher Weise untersuchten Kondah et al. die Adsorption von NO an der Oberfläche eines Pt(111)-Einkristalls mittels AP-XPS. Ihre Ergebnisse offenbarten unterschiedliche Bindungsgeometrien von NO bei Drücken oberhalb und unterhalb von 10^{-6} Torr sowie eine irreversible Adsorption von NO bei höheren Drücken.^[33]

Insgesamt ist die AP-XPS eine leistungsfähige Methode zur Bestimmung der chemischen und Elementzusammensetzung von Oberflächen. Sie eignet sich insbesondere zur Untersuchung des Verhaltens von Katalysatorsystemen in unterschiedlichen aktiven Zuständen unter Reaktionsbedingungen, z.B. zum Nachweis von Oxidspezies oder um die Oberflächenzusammensetzung von Dimetallmaterialien zu ermitteln.

5. Röntgenabsorptionsspektroskopien (EXAFS/NEXAFS)

Zwei weitere Techniken, die sich zur Untersuchung von katalytischen Prozessen auf Oberflächen unter Reaktionsbedingungen eignen, sind die EXAFS- und NEXAFS-Spektroskopie, die auf dem Photoelektroneneffekt basieren und mittels Synchrotronstrahlung ausgeführt werden können. Beide Techniken basieren auf den gleichen spektralen Phänomenen, werden aber zur Gewinnung unterschiedlicher Arten von Informationen eingesetzt. In beiden Fällen misst man die Energieabhängigkeit des Photoabsorptionskoeffizienten, wie er durch das Beer'sche Gesetz beschrieben wird. Folglich sind die Techniken sehr elementspezifisch: Die einfallenden Photonen werden als Ergebnis von Elektronenenergieübergängen, die für die Rumpfniveaus eines bestimmten chemischen Elements charakteristisch sind, absorbiert. Der gewöhnlichste Übergang ist die einfache Ionisierung eines Rumpforbitals. Hierbei kann es aber im Bereich nahe dieser Ionisierungsschwelle (oder „Kante“) auch zu dipolerlaubten Übergängen von Rumpfniveaus in Rydberg-Zustände oder antibindende Orbitale kommen, die dann das namensgebende „Nahkanten“-Spektrum erzeugen.^[34] Dieser Bereich des Spektrums wie auch die Absorptionskante selbst liefern Informationen über die chemische Umgebung, z.B. den formalen Oxidationszustand, die Symmetrie oder die lokale Ladungsverteilung. Photoelektronen, die vollständig vom Atom emittiert werden, können Rückstreuereffekten mit Elektronenwolken benachbarter Atome unterliegen. Diese Streueffekte sind es, die als Oszillationen beobachtet werden, die die „erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur“ auf der Hochenergie-Seite der Ionisationsschwelle darstellen. Da diese Rückstreuereffekte von Nachbaratomen des Absorberatoms stammen, liefern die EXAFS-Spektren Informationen

zur lokalen Umgebung des untersuchten Atoms, z. B. über die Zahl und Art der koordinierten Atome und den Abständen zu den Nachbaratomen.^[35]

Die Messung der Photoabsorption wird im Allgemeinen so ausgeführt, dass die Transmission der relevanten elektromagnetischen Welle gegen die einfallende Intensität aufgezeichnet wird. Direkte Röntgenabsorptionsmessungen sind mit dieser Transmissionsmethode möglich, in manchen Fällen, insbesondere bei verdünnten Proben und zur Gewinnung oberflächensensitiver Informationen, können aber indirekte Methoden vorteilhafter sein. Zu nennen sind die Röntgenfluoreszenzspektroskopie, die Auger-Elektronenemissionsspektroskopie und die Messung der Gesamtelektronenausbeute, die zur indirekten Beobachtung der Röntgenabsorption verwendet werden (Abbildung 14).

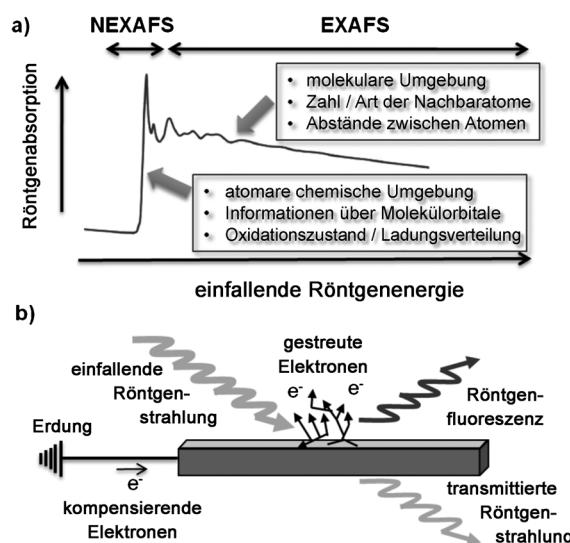


Abbildung 14. a) Typisches Röntgenabsorptionsspektrum mit Beiträgen aus dem NEXAFS- und EXAFS-Bereich. b) Schematische Darstellung der möglichen Signale für die Detektion von Röntgenabsorptionsspektren (NEXAFS und EXAFS).

Je nachdem, welche Detektionsmethode verwendet wird, ergeben sich zwei wichtige Konsequenzen: 1) bezüglich der Eindringtiefe in die zu untersuchende Probe (da die einfallenden Röntgenstrahlen beliebig tief in die Probe eindringen können, ist es nicht möglich, spezifische Bereiche innerhalb einer Probe zu untersuchen) und 2) bezüglich der Möglichkeit, In-situ-Messungen durchzuführen – beides sind Faktoren, die für unsere vorliegende Diskussion bedeutsam sind. Die indirekten Untersuchungsmethoden beruhen darauf, dass die Emission eines Photoelektrons aus einem Rumpforbital ein „Loch“ hinterlässt, in das Elektronen höherer Energie zurückfallen können und dabei Röntgenfluoreszenz oder ein Auger-Elektron emittieren.^[36] Welcher dieser beiden Effekte dominiert, hängt von der Absorptionskante ab (die Auger-Emission dominiert bei Atomen mit kleiner Ordnungszahl ($Z < 30$), während bei größeren Atomen die Röntgenfluoreszenz überwiegt).^[37] Röntgenfluoreszenzstrahlen werden von anderen Atomen nur schwach absorbiert und können deshalb gut aus der Probe austreten. Die Fluoreszenzdetek-

tion gilt deshalb als „Bulk“-Messung. Ein weiterer Vorteil der Röntgenfluoreszenzspektroskopie besteht darin, dass die Probe auch in einer Flüssigkeit oder eine Hochdruckgasphase vorliegen kann, da Röntgenstrahlen, anders als z. B. Elektronen,^[38] solche Phasen durchdringen können. Anders ist die Situation bei der Auger-Emission – oder realistischer der Auger-Emission in Kombination mit sekundären Rückstreuungselektronen, bezeichnet als Methode der Gesamtelektronenausbeute (TEY) –, wo die Emissionstiefe der Elektronen zu Spektren führt, die relativ empfindlich von Oberflächenphänomenen abhängen.^[34] Wie wir anhand der folgenden Beispiele sehen werden, können diese Elektronen entweder 1) aus oberflächennahen Bereichen gesammelt werden (bevor sie durch Streueffekte absorbiert werden) oder 2) mithilfe eines elektrischen Schaltkreises gemessen werden. Die zweite Methode beruht darauf, dass bei der Emission von Elektronen aus der Probe ein Kompensationsstrom zwischen der Probe und der Erdung fließt (der mit einem Pikoamperemeter messbar ist).

5.1. Nahkantenröntgenabsorptionsfeinstruktur (NEXAFS)

Vor kurzem berichteten wir über TEY-Messungen durch Detektion des Kompensationsstroms zwischen Probe und Erdung zur Aufnahme von NEXAFS-Spektren von Co- und PtCo-Nanopartikeln in einer oxidierenden und reduzierenden Atmosphäre bei Atmosphärendruck.^[39] Durch die Messung des TEY-Stroms lässt sich eine inhärente Einschränkung umgehen, die mit der Detektion von emittierten Elektronen verbunden ist. Hier kommt es nämlich zu inelastischen Streuungen, wenn es sich bei der zu untersuchenden Oberfläche um eine verborgene Grenzfläche handelt, wie es z. B. bei Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen der Fall ist. Der Atmosphärendruckreaktor, den wir in den hier beschriebenen Experimenten eingesetzt haben, ist in Abbildung 15 dargestellt.

Der Reaktor ist durch eine Si_3N_4 -Membran, durch die die Röntgenstrahlung einfällt, vom UHV-System abgesperrt. Der Metallnanopartikel-Katalysator wird als Langmuir-Blodgett-Film auf einer elektrisch leitfähigen Goldfolie abgeschieden. Entscheidend ist, dass die Nanopartikelschicht auf der Goldfolie aus ca. 4 nm großen Partikeln besteht und somit vergleichbar mit der Emissionstiefe der TEY-Elektronen ist. Damit ist sichergestellt, dass die Messung des Kompensationsstroms von Elektronen in die Probe die tatsächlich erzeugten TEY-Elektronen wiedergibt. Diese Probe wird anschließend einige Millimeter vor der Fensteröffnung in der Reaktionszelle platziert, um so jegliche Absorption durch die Gasphase zu minimieren. Mithilfe dieser Messanordnung konnten NEXAFS-Spektren der Co-L-Kante speziell präparierter Co- und $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ -Nanopartikel mit einer Partikelgröße von 4 nm aufgenommen werden (Abbildung 16a). Durch Vergleich mit bekannten Referenzzuständen von Cobalt konnte der Anteil an Co und Co^{2+} bei beiden Arten von Nanopartikeln in einer oxidierenden Gasatmosphäre bei einem Druck von 1 bar bestimmt werden.

Wie Abbildung 16b zeigt, verringert die Gegenwart von Platin die Oxidationsanfälligkeit im Vergleich zu reinen Co-

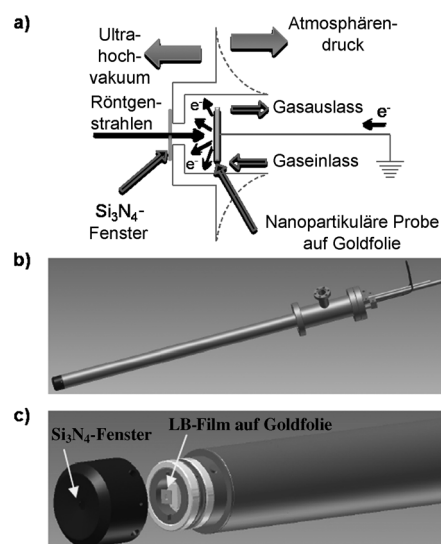


Abbildung 15. a) Konfiguration einer In-situ-NEXAFS-Gasflusszelle; b, c) In-situ-NEXAFS-Zelle mit Darstellungen des Probenhalters für den Langmuir-Blodgett-Nanopartikelfilm und des Röntgenstrahlfensters.

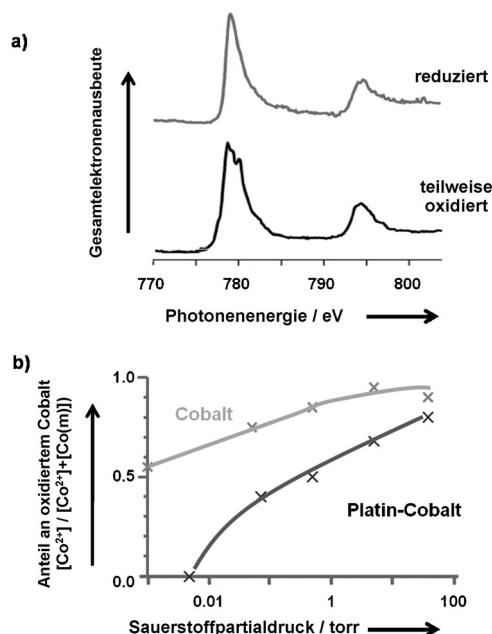


Abbildung 16. a) Typische Co-L-NEXAFS-Spektren eines Modellkatalysators bestehend aus 4 nm großen CoPt-Nanopartikeln im vollständig reduzierten und partiell oxidierten Zustand. b) Anteil der Co^{2+} -Ionen als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks gemäß In-situ-NEXAFS-Spektren. PtCo-Dimetallpartikel sind im Vergleich zu reinen Co-Partikeln beständiger gegen Oxidation. Co(m) bezeichnet metallisches Cobalt.

Nanopartikeln. Eine In-situ-Reduktion in H_2 zeigt außerdem, dass die PtCo-Nanopartikel deutlich leichter reduziert werden als die reinen Co-Nanopartikel. In beiden Fällen liefert die Untersuchung des Oxidationszustandes und der Oxidationsbeständigkeit dieser Katalysatoren wichtige Einblicke in typische Cobalt-katalysierte Prozesse wie die CO-Oxidation und die Fischer-Tropsch-Synthese. Ein sehr ähnlicher experimenteller Aufbau wurde auch von anderen Forschungs-

gruppen zur Untersuchung des Oxidationszustandes von Cobalt-Nanopartikeln verschiedener Partikelgröße in unterschiedlichen Reaktivgasatmosphären verwendet.^[40]

TEY-NEXAFS-Spektren lassen sich auch erhalten, indem man eine Kollektorplatte in unmittelbarer Umgebung der Probe zur Sammlung der emittierten Elektronen positioniert. Ein solcher Aufbau wurde von Schlögl et al. zur Untersuchung der Methanoloxidation an einer Kupfer-Folie^[41] und später an einem Co(0001)-Einkristall^[42] unter Reaktionsbedingungen verwendet. Auf diese Weise ließen sich das Ausmaß der Oxidation innerhalb der Metallstruktur bestimmen und die Ergebnisse komplementärer katalytischer Messungen erklären. Der Aufbau wurde außerdem genutzt, um die Adsorption und Hydrierung von Acrolein an Silber zu untersuchen.^[43] Mithilfe von Nanopartikelmodellkatalysatoren und orientierten Einkristallen konnten in dieser Studie Symmetrierauswahlregeln der NEXAFS-Spektroskopie ausgenutzt werden, die für den Fall der Einkristalle zu einer Intensitätsabhängigkeit vom Photoneinfallswinkel führten.^[44] Dies ermöglichte eine Bestimmung der Orientierung der Oberflächenspezies unter Reaktionsbedingungen (0.01 mbar Acrolein in 7.5 mbar H₂).^[43] Dies ist ein abermaliges Beispiel dafür, wie die Aufnahme von Spektren unter Reaktionsbedingungen wertvolle Einblicke in den Einfluss der Katalysatorstruktur und des Gasdrucks auf die Adsorption von Reaktanten und die Selektivität einer Reaktion haben kann, in diesem Fall der Reaktion von Acrolein zu Propionaldehyd. Die Ergebnisse demonstrieren außerdem, wie nützlich der Bereich niederenergetischer Röntgenstrahlung für die Untersuchung von Reaktanten und Katalysatormaterialien ist – die Nahkantenfeinstrukturen von C-, N- und O-Atomen sind allesamt sehr empfindlich für die lokale Molekülstruktur und -bindung.

Es können auch andere Nachweistechiken zur Aufnahme der NEXAFS-Spektren unter Reaktionsbedingungen verwendet werden. Zum Beispiel wurde die Absorption zwischen einfallenden und transmittierten Röntgenstrahlen für die Rh/Al₂O₃-katalysierte Partialoxidation von Methan gemessen,^[45] wobei in diesem Fall zusätzlich die Transmission aufgezeichnet wurde, um eine zweidimensionale Karte des Katalysatorbetts zu erhalten. Bokhoven et al. detektierten die Fluoreszenzausbeute, um Informationen über den kontrovers diskutierten Mechanismus der Gold-katalysierten CO-Oxidation zu gewinnen.^[46] Die Reaktion wurde stufenweise in unterschiedlichen Reaktivgasatmosphären durchgeführt, und die Autoren konnten zeigen, dass der Sauerstoff durch den Ladungstransfer von d-Elektronen der katalytisch aktiven Goldpartikel aktiviert wird.

5.2. Erweiterte Röntgenabsorptionfeinstruktur (EXAFS)

Die EXAFS-Spektroskopie wird verhältnismäßig häufig für die Untersuchung katalytischer Prozesse unter Reaktionsbedingungen genutzt, vielleicht wegen der Tatsache, dass die dabei auftretende höherenergetische Röntgenabsorptionsstrahlung eine Vielzahl von Reaktor- und Fenstermaterialien durchdringen kann. In den meisten Fällen wird die EXAFS-Spektroskopie im Transmissionsmodus durchge-

führt. Insbesondere ist EXAFS eine exzellente Methode zur Ermittlung der Koordinationszahl und der Bindungsumgebung (einschließlich des Oxidationszustandes). In vielen Fällen wird EXAFS mit einer gaschromatographischen oder massenspektrometrischen Analyse zur Echtzeitüberwachung von Strömungsreaktoren kombiniert. Ein Beispiel ist die Untersuchung der Kupfer-katalysierten Methanoloxidation in einem Kapillar-Quarzreaktor.^[47] Die Echtzeitaufnahme von Spektren wird oft als quick-EXAFS oder QEXAFS bezeichnet. In ähnlicher Weise konnte mithilfe von EXAFS-Studien, die an der Europäischen Synchrotronstrahlungsanlage in Grenoble unter Reaktionsbedingungen ausgeführt wurden, nachgewiesen werden, dass die Selektivität für die Bildung von N₂ oder N₂O bei der Reduktion von NO₂ von der An- oder Abwesenheit oxidierter Oberflächenzentren des Rh-Katalysators abhängt.^[48] An der gleichen Anlage wurden kürzlich auch EXAFS-Spektren bei Gasdrücken von bis zu 18 bar zur Untersuchung der Cobalt-katalysierten Fischer-Tropsch-Synthese aufgenommen, einer Reaktion von erheblicher industrieller Bedeutung.^[49] Das weitere wurden auch Flüssigphasenreaktionen^[50] und sogar Oxidationsreaktionen in überkritischem CO₂ bei 150 bar^[51] untersucht.

Die oben beschriebenen EXAFS-Messungen wurden allesamt im Transmissionsmodus ausgeführt, es ist aber prinzipiell möglich, die indirekten Methoden, die wir im Zusammenhang mit NEXAFS vorgestellt haben, auch zur Aufnahme von EXAFS-Spektren einzusetzen. Tatsächlich wurde in einem früheren Beispiel einer In-situ-EXAFS-Messung (Bestimmung des katalytisch aktiven Zustands bei der Kupfer-katalysierten Methanolsynthese) eine Form der TEY-Messung eingesetzt.^[52,53] In dieser Studie wurden die emittierten Elektronen zur Ionisierung von Heliumgas (das dem Reaktivgas zugesetzt war) verwendet, um so eine Ionisierungskaskade zwischen der Probe und einer unter hoher Vorspannung stehenden Anode auszulösen – das Gas verstärkt auf diese Weise das TEY-Signal statt es abzuschwächen. Kürzlich wurden EXAFS-Spektren eines Pd-Nanopartikelkatalysators in einem Batchreaktor mittels Fluoreszenzdetektion durch Kapton-Fenster aufgenommen.^[54,55] In diesem Beispiel wurde die Suzuki-Kupplung in flüssiger Phase untersucht, die typischerweise mit geringen Mengen des Pd-Katalysators ausgeführt wird. Die Detektion der Fluoreszenzausbeute bietet hier deutliche Vorteile für den Nachweis solcher geringer Mengen, die im Transmissionsmodus kaum erfassbar sind. Weitere Einzelheiten zur Anwendung der EXAFS-Spektroskopie unter katalytisch relevanten Reaktionsbedingungen sind an anderer Stelle beschrieben.^[56]

Unsere Forschungsgruppe entwickelte kürzlich eine Messzelle für die In-situ-EXAFS-Spektroskopie am ALS-Synchrotron. Die beheizbare Reaktionszelle ermöglicht die Aufnahme von hochenergetischen Röntgennahkantenabsorptionsspektren sowohl im Transmissionsmodus als auch im Fluoreszenzdetektionsmodus und kann daher für die simultane Erfassung von chemischen Elementen hoher und niedriger Konzentration eingesetzt werden. In aktuellen Studien nutzen wir diese Messeinrichtung zur Untersuchung dendrimergestützter Katalysatoren in flüssiger Phase mit spezifisch maßgeschneiderten Nanopartikeln, die das Potential zur Heterogenisierung einer homogenen Katalyse durch Verän-

dern der Eigenschaften niedrig koordinierter Metallzentren haben.^[57] In diesem Fall ist eine Charakterisierung des katalytisch aktiven Materials unter Reaktionsbedingungen unerlässlich, um die Arbeitsweise des Katalysators besser zu verstehen.

Insgesamt unterstreichen die obigen Beispiele zur Anwendung röntgenabsorptionsspektroskopischer Methoden erneut, wie verschiedenartig die Strukturen, Zusammensetzungen und Dynamiken an Phasengrenzflächen auf molekularer Ebene sein können, wenn eine betreffende Reaktion unter realistischen Umgebungsbedingungen untersucht wird.

6. Andere In-situ-Techniken

Neben den oben beschriebenen Techniken wurde eine Vielzahl weiterer, oft komplementärer Techniken für die Untersuchung von Oberflächen unter Reaktionsbedingungen entwickelt. Beispiele sind die In-situ-Kleinwinkelröntgenstreuung/Röntgenbeugung unter streifendem Einfall ($\text{Pd}_8\text{Ni}_{92}$ (110)-Flächen in H_2 und Butadien/ H_2 -Normaldruckatmosphären bei 500 K),^[58] die Infrarot-Reflexionsabsorptionsspektroskopie mit Polarisationsmodulation (kristalline AuPd (100)-Flächen unter Normaldruckbereich bei erhöhten Temperaturen)^[59] und die MikroRaman-Spektroskopie (Ni/YSZ -Elektrokatalysatoren für Festoxid-Brennstoffzellen unter Arbeitsgasbedingungen und bei 1000 K).^[60] Auch die In-situ-Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde zur Untersuchung von Zwischenprodukten bei einer Vielzahl von katalytischen Reaktionen eingesetzt.^[61] Eine sehr interessante Technik ist die Umgebungstransmissionselektronenmikroskopie (E-TEM), die in herkömmlicher Ausführung auf Ultrahochvakuumanwendungen beschränkt ist, aber dank Fortschritten in der Vakuumtechnik inzwischen auch mit druck- und temperaturkontrollierten Atmosphären kompatibel ist.^[62] TEM bietet die Möglichkeit der Bildgebung und Spektroskopie in einem Instrument, was viele neue Einblicke in das Verhalten von katalytisch aktiven, verborgenen Phasengrenzflächen bieten kann. Diese Möglichkeit der simultanen Bildgebung/Spektroskopie wurde an Reaktivgasen unter Normaldruck bei Temperaturen bis zu 1200 °C demonstriert, wobei nur geringe Verluste an Kontrast und Auflösung auftraten.^[63] Bisher untersuchte Beispiele betreffen die Stabilität von MgO -Nanowürfeln gegen Wasserdampf (0.4 Torr),^[64] das Redoxverhalten von Ceroxid-basierten Katalysatoren in Wasserstoff (0.5 Torr) bei hohen Temperaturen^[65] und reversible Morphologieänderungen von Pt-Nanopartikeln beim Wechsel zwischen oxidierenden und reduzierenden Gasumgebungen.^[66] Des Weiteren wurde die Entwicklung der Struktur und Morphologie von Katalysatornanopartikeln unter fast-katalytischen nasschemischen Reaktionsbedingungen am Beispiel eines CoRu/TiO_2 -Hydrierungspolymerisationskatalysators untersucht.^[67]

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Entwicklung der hier vorgestellten Techniken hat die Untersuchungen von verborgenen Phasengrenzflächen unter

Reaktionsbedingungen ermöglicht und schon jetzt Einblicke in neue, bisher unbekannte umgebungsinduzierte Oberflächenphänomene mit Bezug auf Adsorbat- und Oberflächenstrukturen, Elementzusammensetzungen und Dynamiken gewährt. Die reversible Natur vieler dieser Phänomene verdeutlicht, wie wichtig die Untersuchung solcher Effekte unter Reaktionsbedingungen ist, zumal oft erhebliche Abweichungen zu beobachten sind, sobald man sich von diesen Bedingungen entfernt. Durch die kombinierte Verwendung von Modellkatalysatoren und In-situ-Techniken scheint das letztendliche Ziel erreichbar, ein „molekulares“ Bild eines Reaktionsmechanismus zu erhalten. Mit fortschreitender Instrumentierung wird es zweifellos noch viel zu entdecken geben, und wir werden in der Lage sein, Oberflächenphänomene bei noch höheren Drücken sowohl an Gas-fest-Grenzflächen als auch an Flüssig-fest-Oberflächen auf molekularer Ebene aufzuklären.

Eingegangen am 27. Dezember 2010

Online veröffentlicht am 27. Mai 2011

Übersetzt von Dr. Harald Schwarz, Leipzig

- [1] D. W. Goodman, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 523.
- [2] G. A. Somorjai, J. Y. Park, *Top. Catal.* **2008**, 49, 126.
- [3] G. A. Somorjai, J. Y. Park, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9212.
- [4] X. D. Zhu, H. Suhr, Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 3047.
- [5] Y. R. Shen, *Nature* **1989**, 337, 519.
- [6] P. S. Cremer, X. Su, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2942.
- [7] X. Su, K. Kung, J. Lahtinen, R. Shen, G. Somorjai, *Catal. Lett.* **1998**, 54, 9.
- [8] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3097.
- [9] H. Unterhalt, G. Rupprechter, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 356.
- [10] O. Mermut, D. C. Phillips, R. L. York, K. R. McCrea, R. S. Ward, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3598.
- [11] J. Kim, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3150.
- [12] L. Dreesen, Y. Sartenaer, C. Humbert, A. A. Mani, C. Méthivier, C.-M. Pradier, P. A. Thiry, A. Peremans, *ChemPhysChem* **2004**, 5, 1719.
- [13] L. Fu, G. Ma, E. C. Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5405.
- [14] T. M. Nobre, H. de Sousa e Silva, R. P. M. Furriel, F. A. Leone, P. B. Miranda, M. E. D. Zaniquelli, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 7491.
- [15] H. Asanuma, H. Noguchi, K. Uosaki, H.-Z. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8016.
- [16] B. J. McIntyre, M. B. Salmeron, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **1992**, 14, 263.
- [17] M. Montano, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **2006**, 600, 1809.
- [18] E. Kruse Vestergaard, P. Thosttrup, T. An, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 259601.
- [19] D. C. Tang, K. S. Hwang, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 13300.
- [20] L. Österlund, P. B. Rasmussen, P. Thosttrup, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 460.
- [21] J. Frenken, B. Hendriksen, *MRS Bull.* **2007**, 32, 1015.
- [22] F. Tao, D. Tang, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, 79, 084101.

- [23] F. Tao, S. Dag, L. W. Wang, Z. Liu, D. R. Butcher, H. Bluhm, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Science* **2010**, 327, 850.
- [24] R. Helbig, A. Dakkouri, M. Dietterle, D. Kolb, *Festkörperprobleme, Bd. 36*, Springer, Berlin, **1996**, S. 1.
- [25] B. Hulsken, R. Van Hameren, J. W. Gerritsen, T. Khoury, P. Thordarson, M. J. Crossley, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, J. El-emans, S. Speller, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 285.
- [26] J. A. A. W. Elemans, *Mater. Today* **2009**, 12, 34.
- [27] M. E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, J. Y. Park, Y. Li, H. Bluhm, K. M. Bratlie, T. Zhang, G. A. Somorjai, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8893.
- [28] F. Tao, M. E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, F. Aksoy, S. Aloni, V. Altoe, S. Alayoglu, J. R. Renzas, C.-K. Tsung, Z. Zhu, Z. Liu, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8697.
- [29] F. Tao, M. E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, J. R. Renzas, Z. Liu, J. Y. Chung, B. S. Mun, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Science* **2008**, 322, 932.
- [30] S. Alayoglu, F. Tao, V. Altoe, C. Specht, Z. Zhu, F. Aksoy, D. R. Butcher, R. J. Renzas, Z. Liu, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **2011**, 141, 633.
- [31] A. M. Venezia, L. F. Liotta, G. Pantaleo, V. La Parola, G. Deganello, A. Beck, Z. Koppány, K. Frey, D. Horváth, L. Guzzi, *Appl. Catal. A* **2003**, 251, 359.
- [32] H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, R. Schlögl, D. Teschner, V. I. Bukhtiyarov, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 14340.
- [33] T. Shimada, B. S. Mun, I. F. Nakai, A. Banno, H. Abe, Y. Iwasawa, T. Ohta, H. Kondoh, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 17030.
- [34] J. Stöhr, *NEXAFS, Bd. 25*, Springer, Heidelberg, **1992**.
- [35] B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Heidelberg, **1986**.
- [36] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.
- [37] M. O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, 8, 307.
- [38] W. A. Dench, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York, **1993**.
- [39] F. Zheng, S. Alayoglu, J. Guo, V. Pushkarev, Y. Li, P. Glans, J. Chen, G. Somorjai, *Nano Lett.* **2011**, 11, 847.
- [40] T. Herranz, X. Deng, A. Cabot, J. Guo, M. Salmeron, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 10721.
- [41] A. Knop-Gericke, M. Hävecker, T. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2000**, 10, 187.
- [42] S. Zafeirotos, T. Dintzer, D. Teschner, R. Blume, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *J. Catal.* **2010**, 269, 309.
- [43] M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, B. Steinhauer, A. Scheybal, M. Hävecker, D. Wang, R. Födisch, D. Hönicke, A. Wootsch, R. Schlögl, P. Claus, *J. Catal.* **2005**, 234, 37.
- [44] J. Stöhr, D. A. Outka, *Phys. Rev. B* **1987**, 36, 7891.
- [45] J.-D. Grunwaldt, S. Hannemann, C. G. Schroer, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8674.
- [46] J. A. van Bokhoven, C. Louis, J. T. Miller, M. Tromp, O. V. Safonova, P. Glatzel, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4651.
- [47] J.-D. Grunwaldt, B. S. Clausen, *Top. Catal.* **2002**, 18, 37.
- [48] M. A. Newton, A. J. Dent, S. Diaz-Moreno, S. G. Fiddy, J. Evans, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2699; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2587.
- [49] M. Rønning, N. E. Tsakoumis, A. Voronov, R. E. Johnsen, P. Norby, W. van Beek, Ø. Borg, E. Rytter, A. Holmen, *Catal. Today* **2010**, 155, 289.
- [50] C. Keresszegi, J. D. Grunwaldt, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **2004**, 222, 268.
- [51] J. D. Grunwaldt, M. Caravati, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 9916.
- [52] G. D. Moggridge, T. Rayment, R. M. Ormerod, M. A. Morris, R. M. Lambert, *Nature* **1992**, 358, 658.
- [53] G. D. Moggridge, S. L. M. Schroeder, R. M. Lambert, T. Rayment, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1995**, 97, 28.
- [54] P. J. Ellis, I. J. S. Fairlamb, S. F. J. Hackett, K. Wilson, A. F. Lee, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1820.
- [55] A. F. Lee, P. J. Ellis, I. J. S. Fairlamb, K. Wilson, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10473.
- [56] J. Evans, A. Puig-Molina, M. Tromp, *MRS Bull.* **2007**, 32, 1038.
- [57] C. A. Witham, W. Y. Huang, C. K. Tsung, J. N. Kuhn, G. A. Somorjai, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 36.
- [58] M. C. Saint-Lager, A. Bailly, P. Dolle, R. Baudoing-Savois, P. Taunier, S. Garaudee, S. Cuccaro, S. Douillet, O. Geaymond, G. Perroux, O. Tissot, J. S. Micha, O. Ulrich, F. Rieutord, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 083902.
- [59] F. Gao, Y. Wang, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 14993.
- [60] M. B. Pomfret, J. C. Owrutsky, R. A. Walker, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 17305.
- [61] T. Blasco, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4685.
- [62] E. D. Boyes, P. L. Gai, *Ultramicroscopy* **1997**, 67, 219.
- [63] J. F. Creemer, S. Helveg, G. H. Hoveling, S. Ullmann, A. M. Molenbroek, P. M. Sarro, H. W. Zandbergen, *Ultramicroscopy* **2008**, 108, 993.
- [64] M. Gajdardziska-Josifovska, R. Sharma, *Microsc. Microanal.* **2005**, 11, 524.
- [65] P. A. Crozier, R. Wang, R. Sharma, *Ultramicroscopy* **2008**, 108, 1432.
- [66] M. Cabié, S. Giorgio, C. R. Henry, M. R. Axet, K. Philippot, B. Chaudret, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 2160.
- [67] P. L. Gai, *Microsc. Microanal.* **2002**, 8, 21.