Chemie

Ultradünne Oxidschichten auf Metallsubstraten: eine interessante Materialkombination

Freund, Hans-Joachim; Nilius, Niklas; Risse, Thomas; Shaikhutdinov, Shamil; Sterrer, Martin

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin Abteilung – Chemische Physik

Korrespondierender Autor E-Mail: freund@fhi-berlin.mpg.de

Zusammenfassung

Die Eigenschaften ultradünner Oxidfilme auf Metallsubstraten lassen sich unter Benutzung einfacher Konzepte, die man schon lange aus der Halbleiterphysik kennt, hinsichtlich ihres Einflusses auf die elektronische Struktur von Adsorbaten beschreiben. Es wird an zwei Beispielen gezeigt, welche Konsequenzen dies für das Verständnis der chemischen Reaktivität hat. Die Beispiele wurden aus dem Bereich der heterogenen Katalyse gewählt und zeigen, wie man unter Umständen solche Systeme für bestimmte Reaktionen maßschneidern könnte.

Abstract

Properties of metal substrate supported oxide films are described on the basis of simple concepts known from semiconductor physics, in particular, with respect to the way these systems influence the electronic structure of species adsorbed onto them. We discuss consequences on the reactivity of the specific system. The examples have been chosen from the field of heterogeneous catalysis and demonstrate how one may be able to design systems for particular chemical reactions.

Disperse Metallkatalysatoren bestehen häufig aus einem morphologisch komplexen Mischoxidträger auf dem wenige Nanometer große Metallteilchen verankert werden, die die katalytische Aktivität des Materials bestimmen [1]. Die Präparation geschieht fast immer durch Fällung aus einer Lösung. Die gebildeten Strukturen sind uneinheitlich und komplex und werden meistens anhand ihrer chemischen Reaktivität und strukturell über elektronenmikroskopische Methoden sowie Röntgenbeugung global charakterisiert. Für die katalytische Aktivität der Systeme ist ihre Oberflächenstruktur entscheidend. Es erweist sich als schwierig solche komplexe Strukturen mit Methoden der Oberflächenphysik zu untersuchen, auch weil die Träger häufig Isolatoren sind, sodass man keine Methoden anwenden kann, die Elektronen oder Ionen als Informationsträger verwenden. Einen Ausweg bietet die Einführung dünner, wohlgeordneter Oxidfilme als Modellträger auf metallischen Einkristallsubstraten, die sich auch unter den experimentellen Bedingungen der Oberflächenphysik als Träger nutzen lassen [2–5]. Diese Systeme erlauben es, die Komplexität der dispersen Realkatalysatoren abzubilden und in Modellform zu untersuchen.

Im Rahmen der Beiträge des Fritz-Haber-Instituts zu den Jahrbüchern der Max-Planck-Gesellschaft [A, B] wurde bereits darüber berichtet. Offensichtlich sollen die Oxidfilme im Fall der Modellkatalysatoren das Volumen des Oxidfestkörpers repräsentieren. Die Dicke der Oxidfilme stellt daher einen entscheidenden Parameter dar, den es zu kontrollieren gilt. Die Frage ist natürlich: Welchen Einfluss hat das Metallsubstrat unter dem Oxidfilm auf die elektronischen Eigenschaften der Oxidoberfläche und auf adsorbierte Spezies? Die Antwort ist einfach: Es hängt vom System ab [6–8]! Der Sachverhalt

kann leicht klar gemacht werden. Man stelle sich vor, ein Elektron aus dem Metallsubstrat oder aus der Metall-Oxid-Grenzschicht auf eine adsorbierte Spezies übertragen zu wollen, weil ja die Schicht wenige Atomlagen dünn ist und Elektronen ohne weiteres durch die Oxidschicht tunneln könnten. Welche physikalischen Größen bestimmen diesen Prozess [9]? Zum einen die Ionisierungsenergie, die für ein Elektron an der Grenzschicht zwischen Metall und Oxid aufgebracht werden muss, und zum anderen die Elektronenaffinität der adsorbierten Spezies, die möglicherweise beim Elektronenübertrag gewonnen werden kann. Führt die Bilanz der beiden Teilenergien zu einem Energiegewinn, so ist ein solcher Elektronentransfer prinzipiell möglich. Dies ist aber nur ein Teil der vollständigen Beschreibung. Die Energiebilanz wird nämlich nicht wesentlich von der Dicke der Oxidschicht abhängig sein. Nun könnte man argumentieren, dass ja bei zunehmender Schichtdicke des Oxids die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell abnimmt. Dies ist richtig, aber es würde einige Beobachtungen – die wir weiter unten beschreiben wollen – nicht erklären. Leicht verständlich ist zum Beispiel, dass bei einer Schichtdicke von mehreren Nanometern kein Ladungsübertrag mehr beobachtbar ist. Zum Beispiel würde man nicht verstehen können warum man einen Ladungsübertrag bei Schichtdicken von zwei bis drei Atomlagen findet, bei acht bis zehn Atomlagen aber nicht. Der Grund dafür liegt in der strukturellen Flexibilität der ultradünnen Filme. Je dicker die Schicht wird, desto geometrisch starrer wird sie. Dies bedeutet, dass es bei ganz dünnen Oxidschichten zu einem zusätzlichen Stabilisierungseffekt für die übertragene Ladung kommt. Das Gitter der dünnen Schicht kann sich sozusagen als Antwort auf die übertragene Ladung verzerren und sie damit stabilisieren. Man spricht von einer polaronischen Stabilisierung. Die dicke Oxidschicht ist dazu nicht in der Lage. Solche Effekte sind aus der Physik der Halbleiter-Metall-Wechselwirkung lange bekannt.

Was hat das alles mit Katalysatoren zu tun? Zunächst einmal weiß man nun, wie dick eine Oxidschicht ungefähr werden muss, um das Volumen des Oxids abzubilden und Modellkatalysatoren zu repräsentieren. Zum anderen kann man diese Eigenschaften aber auch nutzen um neuartige Systeme herzustellen, die sich durch besondere chemische Eigenschaften auszeichnen. Um dies einzuschätzen muss man sich lediglich klar machen, dass Kationen, Neutralteilchen oder Anionen ein und derselben Spezies gänzlich unterschiedliche chemische Reaktionen eingehen [C]. Wenn es also gelingt, durch die richtige Wahl der Materialien – die genutzt werden, um ein solches Schichtsystem aufzubauen – die Energetik so zu lenken, dass sich unter Reaktionsbedingungen bestimmte Ladungszustände ausbilden, dann kann man daran denken, einen Katalysator für eine bestimmt Reaktion "maßzuschneidern". Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass die Energetik unter Reaktionsbedingungen durch das chemische Potenzial der Gasphase festgelegt wird. Dies bedeutet, dass neben den aufgeführten Energiebeiträgen auch noch die Konzentration der beteiligten Reaktionspartner in der Gasphase – d. h. "über" dem Festkörper – durch ihren Beitrag zur freien Enthalpie eine Rolle spielt. Im Folgenden wird an zwei Beispielen gezeigt, wie das oben beschriebene Szenario experimentell realisiert und zur Lösung von Fragen im Zusammenhang mit der Katalyse genutzt werden kann.

Goldteilchen auf Magnesiumoxidschichten

Auf Masatake Haruta geht die Kenntnis zurück, dass kleine, nicht mehr als 3–4 Nanometer große, auf Titanoxid verankerte Goldteilchen eine außerordentlich hohe katalytische Aktivität für eine Reihe interessanter chemischer Reaktionen haben [10]. So katalysieren kleine Goldteilchen die CO-Oxidation schon bei, oder sogar unterhalb Raumtemperatur. Ein Befund der erstaunlich ist, weil Gold nicht gerade für seine hohe chemische Aktivität bekannt ist; ein Grund warum man Gold zu den Edelmetallen zählt.

Diese Entdeckung der katalytischen Aktivität von Gold in Form kleiner Teilchen hat zu vielen nachfolgenden Untersuchungen geführt, die zum Ziel hatten, den Grund für die hohe katalytische Aktivität zu finden. Es hat Fortschritte gegeben, aber vollkommen geklärt ist das Problem noch immer nicht [11–13]. Eine Teilfrage betrifft den Ladungszustand der Goldteilchen, eine andere den Ort der Reaktion auf den Goldteilchen. Es ist vorstellbar, dass alle Goldatome des Teilchens gleich reaktiv sind oder aber ganz bestimmte Plätze des Goldteilchens besonders reaktiv sind. So könnten etwa die Atome am Rand der Goldteilchen – die für Moleküle aus der Gasphase zugänglich sind, sich aber durch ihren direkten Kontakt mit dem Trägeroxid von den anderen Goldatomen unterscheiden – eine besondere Rolle spielen. Um dieser Frage nachzugehen wurden systematisch Goldteilchen unterschiedlicher Größe, beginnend vom einzelnen Atom bis hin zum Goldcluster mit 70 Atomen und großen Goldinseln, auf einem drei Lagen dicken MgO(001)-Film, der auf einem Ag(001)-Einkristall präpariert wurde, untersucht. Die Dicke des Oxidfilms wurde so gewählt, dass Elektronen vom Metallsubstrat durch die Oxidschicht auf die Goldteilchen übertragen werden können. Im Rastertunnelbild macht sich dies zum Beispiel für adsorbierte Goldatome sofort bemerkbar.



Abb. 1: Rastertunnelbilder (STM) von *a*) Au (Bedeckung 2,9 % einer Monolage), *b*) Pd (Bedeckung 2,3 % einer Monolage) auf drei Lagen MgO(001) auf Ag(001) sowie *c*) Au auf Ag(001) (Bedeckung 2,9 % einer Monolage). Urheber: Fritz-Haber-Institut

In Abbildung 1 sind drei Rastertunnelbilder zu erkennen [14], die bei tiefer Temperatur (5 K) aufgenommen wurden. Abbildung 1(a) zeigt einzelne Au-Atome auf einer (001)-Terrasse des MgO-Films. Rechts daneben – im Teilbild 1(b) sind auf dem gleichen MgO(001)/Ag(001)-Film Palladium(Pd)-Atome abgeschieden worden und abgebildet. Man erkennt sofort die andersartige räumliche Anordnung der Au-Atome im Vergleich zur Anordnung der Pd-Atome. Au-Atome, die auf einer Ag(001)-Oberfläche direkt, also ohne den isolierenden MgO(001)-Film abgeschieden wurden, sind in Abbildung 1(c) zu erkennen. Von der letzteren Situation weiß man, dass die Atome statistisch über die Oberfläche verteilt sein sollten, was sich in einer relativ breiten Verteilung von Abständen zwischen den Atomen zeigen sollte und auch zeigt. Ganz ähnlich ist die Situation im Teilbild 1(b), das auch ein statistisch bestimmtes Abstandsbild von neutralen Atomen aufweist. Natürlich sind die Diffusionsparameter für einen MgO(001)/Ag(001)-Film andere als für die reine Ag(001)-Oberfläche, aber die Zufälligkeit der Abstände ist gleich. Im Teilbild 1(a) hingegen fällt auf, dass die Abstände nicht zufällig verteilt sind. Kleine Abstände fehlen fast völlig. Augenscheinlich versuchen die Au-Atome auf dem MgO(001)/Ag(001)-Film Abstand zu halten. Der Grund ist ganz einfach. Die Goldatome sind negativ aufgeladen und stoßen sich ab. Dieser Effekt hat auch Konsequenzen für Metallteilchen die sich bei höherer Bedeckung bilden. In diesem Regime findet man eine für Metalle auf Oxiden normalerweise nicht anzutreffenden Situation – der dünne MgO(001)-Film wird von Au benetzt. Bei Angebot von mehr Gold bilden sich zweidimensionale Inseln aus, die über Raumtemperatur hinaus stabil sind [15]. Bringt man Au dagegen auf einem dicken MgO-Film oder auf einem MgO-Volumeneinkristall auf, so bilden sich dreidimensionale Teilchen aus, wie man sie üblicherweise für die meisten Metalle auf Oxiden findet. Interessanterweise sind die Pd-Atome auf dem gleichen MgO(001)/Ag(001)-Film unter

identischen Bedingungen (Abb. 1(b)) offenbar nicht negativ geladen. Sie verhalten sich so, als wäre das Metall unter der dünnen MgO-Schicht nicht vorhanden. Bringt man mehr Pd auf, so bilden sich dann auch entsprechend dreidimensionale Teilchen aus. Man sieht also das in der Einleitung skizzierte Szenario widergespiegelt: Gold hat eine hohe Elektronenaffinität und gewinnt beim Elektronenübertrag aus dem Substrat an Energie, wobei es durch den dünnen Film polaronisch stabilisiert wird, während Pd eine nicht genügend hohe Elektronenaffinität besitzt, um den Prozess energetisch günstig zu gestalten. Schon in Abbildung 1 erkennt man neben den einzelnen Atomen auch kleine Au-Aggregate. Für deren Bildung gibt es eine kleine, endliche Wahrscheinlichkeit, die mit steigender Au-Bedeckung zunimmt.



Abb. 2: Rastertunnelbilder von Au-Atomen und Clustern auf zwei Lagen MgO(001) auf Ag(001). Die Pfeile zeigen die kristallographischen Orientierungen auf der (001)-Oberfläche an und markieren Dimere, die in verschiedenen Richtungen orientiert sind. Die anderen Symbole markieren lineare und zweidimensionale Cluster. Teilbilder A bis H zeigen Detailbilder verschiedener Cluster. Zusätzlich sind die Anlagerungsenergien für verschiedene Cluster auf einem MgO-Einkristall (schwarze Symbole) und auf einem zweilagigen MgO-Film (orange und blaue Symbole) gezeigt.

Urheber: Fritz-Haber-Institut

In **Abbildung 2** ist eine etwas höhere Au-Bedeckung in einem Rastertunnelbild gezeigt [16]. Aggregate verschiedener Geometrie sind durch Pfeile markiert und in den Teilbildern A bis H einzeln dargestellt. Es handelt sich um Au-Cluster der angegebenen Stöchiometrien Au_n mit n = 1-7. In den Teilbildern B und C sind zwei Au_2 -Isomere gezeigt, wobei das Isomere in Teilbild B mit seiner Achse senkrecht zur MgO(001)-Oberfläche orientiert ist, während das zweite in Teilbild C mit seiner Achse parallel zur MgO(001)-Oberfläche angeordnet ist. Nun ist die Frage offenbar gerechtfertigt: Wie kommt man aus dem STM-Bild zu einer Stöchiometrie und zu einer Orientierungsangabe? In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich mit theoretischen Rechnungen hilfreich, auf die noch einzugehen sein wird. Es gibt aber auch experimentelle Möglichkeiten, die hier nicht unerwähnt bleiben sollen. Man kann durch Manipulation der Aggregate im STM und durch Vergleich mit Referenzclustern im selben Bild die Teilchen durch Spannungspulse zerlegen und auch wieder synthetisieren und so zu einer Vorstellung über die Stöchiometrie kommen [17]. Im mit DFT (Dichte-Funktional-Theorie) markierten Teilbild der Abbildung 2 sind Ergebnisse von entsprechenden Rechnungen dargestellt. Es handelt sich um die Anlagerungsenergien für Goldcluster mit der angegebenen Stöchiometrie, wobei die erste Spalte die Anlagerungsenergien vom einzelnen Atom auf der MgO-Oberfläche zum Dimer auf der Oberfläche usw. zeigt. Schematisch sind verschiedene Isomere angedeutet. Die schwarzen Symbole und Schemata beziehen sich auf Rechnungen für die entsprechenden Cluster nicht auf einem dünnen Film, sondern auf dem Volumeneinkristall. Man erkennt deutlich, dass die Anlagerungsenergien auf dem Volumeneinkristall stark oszillieren und dreidimensionale Strukturen dominieren, wohingegen auf dem dünnen Film (blaue und orange Symbole und Schemata) die Oszillationen der Anlagerungsenergien sehr viel geringer ausfallen und die Geometrien der energetisch günstigsten Isomere entweder ein- oder zweidimensional sind. Beides ist eine Konsequenz des Elektronenübertrags vom Substrat, den man auf dem Volumeneinkristall nicht beobachtet, und die Gründe können im Detail anhand der Rechnungen angegeben werden. Dies auszuführen würde aber den Rahmen dieses Berichts sprengen und es wird auf die Literatur verwiesen [16].



Abb. 3: Rastertunnelbilder und Rastertunnelspektren eines Au_{18} -Clusters. Obere Reihe: Topographische STM-Bilder bei unterschiedlicher Tunnelspannung. Untere Reihe: Leitfähigkeitsbilder, aufgenommen bei den angegebenen Spannungen. Diese entsprechen den Maxima in den darunter dargestellten Tunnelspektren. Die Spektren wurden an zwei verschiedenen Positionen auf dem Cluster (Punkte im linken Bild der oberen Reihe) aufgenommen.

Urheber: Fritz-Haber-Institut

An einem Beispiel für einen größeren zweidimensionalen Cluster soll dagegen die elektronische Struktur der Goldcluster kurz beleuchtet werden. In **Abbildung 3** sind wiederum Rastertunnelbilder eines Au₁₈-Clusters gezeigt (Teilbilder der oberen Reihe) [18]. Diese wurden mit verschiedenen Tunnelspannungen aufgenommen. (Zur Erinnerung: bei der Rastertunnelmikroskopie führt man eine Metallspitze bis auf einige 10^{-10} m an ein Objekt heran und misst bei einer bestimmten angelegten Spannung den durch den Tunnelkontakt fließenden Strom.) Man findet, dass sich die STM-Bilder für verschiedene Spannungen sehr deutlich unterscheiden. Dies ist eine Konsequenz der Quantenstruktur der elektronischen Zustände der Cluster. Die beobachteten Muster spiegeln die Knoten der Wellenfunktionen des zweidimensionalen Elektronengases (gebildet aus den 6*s* Elektronen der Goldatome) in einer Atomanordnung, wie sie schematisch im mittleren Bild der oberen Reihe von STM-Bildern gezeigt ist, wider. Der Cluster hat eine asymmetrische Geometrie, bedingt durch das Au-Atom rechts außen. Würde man dieses entfernen erhielte man einen symmetrischen Au₁₇-Cluster. Eine detaillierte

Untersuchung der elektronischen Struktur des Clusters ist mit der sogenannten Rastertunnelspektroskopie möglich, bei der man die Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung gegen die Tunnelspannung aufträgt. Derartige Tunnelspektren sind im unteren Teil der Abbildung 3 für Au₁₈ dargestellt. Zusätzlich sind noch sogenannte Leitfähigkeitsbilder für die angegebenen Tunnelspannungen aufgezeichnet und den Maxima in den Tunnelspektren zugeordnet. Die den Maxima in den Tunnelspektren zugehörigen Spannungen zeigen die energetische Lage der elektronischen Zustände des Clusters an. Man erkennt deutlich die Lage der Knoten in den, der räumlichen Elektronendichteverteilungen in etwa entsprechenden, Leitfähigkeitsbildern. Die durch das achtzehnte Au-Atom hervorgerufene Asymmetrie wird sehr deutlich. Aufgrund des Knotenverhaltens wird auch verständlich, warum man bei unterschiedlicher Positionierung der Spitze (eingezeichnete Punkte) bei der Aufnahme der Tunnelspektren nicht immer alle Maxima deutlich ausgeprägt erkennt. Wenn man die Spitze in einem Knotenbereich positioniert, fließt dort kein Strom, sodass in der Ableitung kein Maximum aufscheinen kann. Die Tunnelspektren können sowohl für die besetzten Zustände (negative Spannungen) als auch für die unbesetzten Zustände aufgenommen werden. Dadurch gelingt es, wiederum im Vergleich mit Modellrechnungen und Symmetriebetrachtungen die Zahl der Elektronen auf dem Cluster "abzuzählen". Bei Au₁₈ ergibt sich eine Ladung von vier zusätzlichen Elektronen, sodass die korrekte Beschreibung des Systems mit Au₁₈ (planar) angegeben werden kann. Nun zum Abschluss dieses Abschnitts noch einige Bemerkungen zu der oben aufgeworfenen Frage, welche Atome des Clusters besonders geeignet wären, Moleküle zu binden, und damit möglicherweise besonders stark zur Reaktivität beitragen.



STM Leitfähigkeitsbilder (10 nm × 10 nm)

Abb. 4: Leitfähigkeitsbilder einer größeren Au-Insel auf zwei Lagen MgO(001)/Ag(001) bei verschiedenen Tunnelspannungen in der Nähe der Fermienergie.

Urheber: Fritz-Haber-Institut

In **Abbildung 4** sind Leitfähigkeitsbilder für eine große Au-Insel von mehr als 100 Atomen in energetischer Nähe ($\pm 0,5$ eV) zur Fermienergie gezeigt. Die Bilder können vollständig über Modellrechnungen an eine zweidimensionale Insel mit Ecken und Kinken simuliert und beschrieben werden (schematisch eingezeichnet). Es zeigt sich, dass sowohl für die besetzten als auch für die unbesetzten Zustände die Ladung aufnehmende Zustandsdichte am Rand des Clusters und insbesondere an den Kinken lokalisiert ist. Dies sind die Stellen, an denen Akzeptor-Moleküle wie CO und O₂ binden werden, weil die Au-Atome an diesen Plätzen am wenigsten in ihren Valenzen abgesättigt sind. Dies kann für CO nachgewiesen werden. Man könnte sich also ein Szenario vorstellen, wobei die Moleküle an den Rand des Clusters binden, O_2 entweder direkt oder nach Dissoziation mit dem co-adsorbierten CO zu CO_2 reagiert.

Damit soll dieses Beispiel verlassen werden und ein weiteres Beispiel diskutiert werden, bei dem nicht adsorbierte Metallcluster die Akteure sind, sondern der Oxidfilm selbst.

Hochreaktiver FeO(111)-Film auf Pt(111): CO-Oxidation

"Strong Metal Support Interaction (SMSI)" (Starke Metall-Träger-Wechselwirkung) tritt bei bestimmten Katalysatorsystemen auf, bei denen sich stark mit einem reduzierbaren Oxidsubstrat (z. B. Titandioxid) wechselwirkende Metalle, wie etwa Pd oder Pt, nach Temperaturbehandlung mit einem dünnen Oxidfilm, der vom Träger auf die Metallteilchen wandert, überziehen. Dieser Oxidüberzug führt zu einer drastischen Deaktivierung des Katalysators [1, 19, 20]. Es sind bereits viele Versuche – auch an Modellsystemen – unternommen worden, die Natur des auf die Metallpartikel wandernden Oxids im Falle des Systems Pd/TiO₂ aufzuklären. Bisher nicht mit endgültigem Erfolg. Vor kurzem ist es nun gelungen ein System zu präparieren, bei dem es zu einem solchen SMSI-Effekt kommt und man aber die Natur des wandernden Oxids genau kennt [21–23]. Es handelt sich um das System Pt/Fe₃O₄(111)/ Pt(111). Dabei wurde ein mehrere Nanometer dicker Fe₃O₄-Film auf einem Pt-Einkristall aufgewachsen, auf dem wiederum durch Aufdampfen Pt-Nanopartikel verankert wurden.



Abb. 5: Rastertunnelbilder von Pt-Nanoteilchen auf $Fe_3O_4(111)/Pt(111)$ bei verschiedener Temperatur (obere Reihe). In der unteren Serie ist das bei 850 K getemperte System (Bild rechts in der oberen Reihe) in höheren Auflösungsstufen dargestellt. Oben rechts: Thermische Desorptionsspektren von CO nach Tempern des Systems $Pt/Fe_3O_4(111)/Pt(111)$ bei 300 K (schwarz), 600 K (grün) und 850 K (rot). Unten rechts: Schematische Darstellung des Systems $Pt/Fe_3O_4(111)/Pt(111)$ nach Tempern auf 850 K. Adsorptionenergien (W_{adh}) für die Pt-Cluster auf der Fe $_3O_4$ -Oberfläche sind im Vergleich zu anderen Systemen angegeben.

Urheber: Fritz-Haber-Institut

Abbildung 5 zeigt einige STM-Bilder des Systems. Die beiden Bilder oben links zeigen als hellere Bereiche die bei 300 K kleinen runden und dann die durch scharfe Kanten charakterisierten, größeren Pt-Nanoteilchen nach Tempern bei 600 K. Die oben rechts gezeigten thermischen Desorptionsspektren von CO, bei denen mithilfe eines Massenspektrometers die Menge desorbierender CO-Moleküle

als Funktion einer kontinuierlichen Temperaturerhöhung registriert werden, zeigen an, wie sich die Sättigungsbelegung von CO als Funktion der thermischen Behandlung der Probe verändert. Man erkennt, dass nach Tempern auf 850 K die Sättigungsbelegung mit CO sehr stark abgenommen hat; ein klassischer SMS-I-Effekt! Schaut man sich das System in diesem Zustand genauer mit dem Rastertunnelmikroskop an (Teilbild unten links), so findet man wohl strukturierte und facettierte Nanoteilchen. Darüber hinaus weisen die Detailausschnitte höherer Auflösung eine atomare Korrugation auf, die nicht von Pt-Atomen im Teilchen herrühren kann. Ein Vergleich mit Daten aus der Literatur (siehe weiter unten) zeigt, dass es sich um einen zweilagigen FeO(111)-Film handelt, der offenbar vom Fe₃O₄-Substrat auf die Pt-Nanoteilchen gewandert ist. Eine zusammenfassende schematische Darstellung der Situation ist unten rechts in Abbildung 5 gegeben. Zusätzlich angegeben sind noch die Adsorptionsenergie des Systems (W_{adh}) im Vergleich zu ähnlichen Systemen [24, 25], die auf gleiche Weise präpariert wurden, die aber den SMSI-Effekt nicht zeigen. Der höhere Wert der Adsorptionswärme von Pt auf Fe₃O₄ ist wahrscheinlich die Triebkraft für das Auftreten des Effekts. Da man nun weiß, dass es sich bei dem Oxidüberzug um einen FeO(111)-Film handelt, kann man versuchen das Problem auf ein einfacheres Modellsystem zurückzuführen. Dies wäre in diesem Fall die Untersuchung eines FeO(111)-Films auf einem Pt(111)-Einkristall, dessen Struktur aus der Literatur bekannt und in Abbildung 6 dargestellt ist.



Abb. 6: Rastertunnelbilder und Strukturmodelle eines zweilagigen FeO-Films auf Pt(111). Die Angaben entstammen folgenden Publikationen [26–30].

Urheber: Fritz-Haber-Institut

Auf der linken Seite sind zwei STM-Bilder sowie ein Elektronenbeugungsdiagramm (LEED) dargestellt. Das große STM-Bild zeigt mehrere durch Stufen voneinander getrennte Terrassen mit einer Struktur, die auf ein Moiré-Gitter zurückzuführen ist. Man erkennt die Moiré-Struktur auch in dem kleineren, höher aufgelösten STM-Bild durch die dunklen Bereiche. Dem überlagert ist die atomare Struktur des Films nun deutlich zu erkennen. Mittels Photoelektronenbeugung und Beugung langsamer Elektronen wurde die Struktur bereits vor mehreren Jahren aufgeklärt [26–30]. Sie ist im rechten Teil der Abbildung 6 in Seitenansicht (oben) und in der perspektivischen Draufsicht (unten) gezeigt. Durch die fehlende Gitteranpassung zwischen FeO und Pt (siehe angegebene Werte) kommt es zu einer großen Einheitszelle, die auch noch um einen Winkel gegen das Pt-Substrat verdreht ist. Dies ist eine typische Situation für die Ausbildung eines Moiré-Gitters und zeigt, dass man in diesem Fall die Struktur des wandernden Oxidfilms sehr genau kennt. Während die Untersuchungen bisher immer im Ultrahochvakuum durchgeführt wurden, war es nun interessant zu prüfen wie sich das System unter Reaktionsbedingungen bei Atmosphärendruck und einer einfachen Reaktion, wie etwa der CO-Oxidation verhält.





Abb. 7: Reaktivitätsdaten zur CO_2 -Produktion aus CO und O_2 über FeO(111)/Pt(111). Unten: Abbildung des verwendeten Reaktors mit herausgezogener Probe.

Urheber: Fritz-Haber-Institut

Dies ist in Abbildung 7 dargestellt. Unten sieht man eine Fotografie des Reaktors, der direkt aus dem Ultrahochvakuum mit dem präparierten System beschickt werden kann. Die Reaktion wird bei eingestelltem Mengenverhältnis der Reaktanden durchgeführt und mittels eines Gaschromatographen quantitativ ausgewertet [23]. Es wurde ein Mengenverhältnis von zwei Teilen CO (40 mbar) und einem Teil Sauerstoff (20 mbar) eingesetzt, wobei die Differenz zu einer Atmosphäre mit Helium als Inertgas aufgefüllt wurde. Im linken Diagramm wird die Menge an produziertem CO₂ als Funktion der Zeit dargestellt, wobei die Temperatur des Systems über den dargestellten Zeitraum zwischen 300 K und 470 K linear mit 1 K pro Minute erhöht wurde. Offenbar zündet die Reaktion bei einer Temperatur von etwa 430 K. Im rechten Diagramm ist die Ausbeute an CO₂ als Funktion der Zeit bei 450 K für den FeO(111)/Pt(111)-Film den entsprechenden Daten für reines Pt oder reines Fe₃O₄ gegenübergestellt. Dieser Vergleich zeigt eine um mehr als eine Größenordnung erhöhte Reaktivität des FeO-Films. Dies ist ein außerordentlich ungewöhnliches Ergebnis! Normalerweise führt die Beobachtung von SMSI-Effekten zu stark reduzierten Reaktivitäten, wohingegen man in diesem Fall eine stark erhöhte Reaktivität beobachtet. Weitere ähnliche Untersuchungen, auch als Funktion verschiedener möglicher relativer Mengenverhältnisse von CO und O2, sowie detaillierte STM-Untersuchungen (teilweise unter Gasdruck) und umfangreiche theoretische Modellrechnungen ergeben ein interessantes Szenario für die Reaktivität dieses Systems.



Abb. 8: Schematische Darstellung des Formierungsablaufs des aktiven FeO_2 -Films unter sauerstoffreichen Bedingungen sowie der Deaktivierung unter sauerstoffarmen Bedingungen. Der letzte Schritt ist die Wiederherstellung des benetzenden FeO(111)/Pt(111)-Films durch Tempern bei 850 K.

Urheber: Fritz-Haber-Institut

Dieses Szenario ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Unter sauerstoffreichen Bedingungen bei Temperaturen oberhalb von 430 K strukturiert sich der Film unter Aufnahme von Sauerstoff von einem zweilagigen FeO-Film zu einem dreilagigen OFeO- oder FeO₂-Film um (schematisch gezeigt, rote Kugeln: Fe; grüne Kugeln: O). Dies kann sowohl experimentell durch Kombination verschiedener Methoden nachgewiesen und auch durch Modellrechnungen plausibel gemacht werden. Die dabei relevanten physikalischen Prozesse sind von ganz ähnlicher Natur, wie sie sowohl in der Einleitung als auch im Zusammenhang mit dem ersten Beispiel an den Goldclustern diskutiert wurden: Im vorliegenden Fall ist das Adsorbat nicht ein Metallnanoteilchen oder Metallatom sondern ein Sauerstoffmolekül O2. Wenn O2 adsorbiert, kann es zu einem Elektronenübertrag von der Metall-Oxid-Grenzschicht auf das O₂ kommen, sofern die Energiebilanz es erlaubt. Dies, so zeigen die Rechnungen, ist aufgrund der hohen Elektronenaffinität von O2 in einem transienten Zustand hier der Fall. Die polaronische Verzerrung ist so stark, dass das unter dem adsorbierten Sauerstoffmolekülion sitzende Eisenatom seine Position mit dem über ihm angesiedelten Sauerstoffatom der Schicht vertauscht und es dann zur Dissoziation des O₂-Moleküls kommt. Die Sauerstoffatome lagern sich in den Film ein und lagern ihn mit zunehmender Sauerstoffkonzentration komplett in einen FeO₂-Film um. Dieser oxidiert im Sinne eines Eley-Rideal-Mechanismus das mit der FeO₂-Oberfläche stoßende CO zu CO₂. Die Reaktivität bleibt aufrechterhalten, solange der Sauerstoffpartialdruck hoch genug ist und die Temperatur bei etwa 430 K liegt. Bei sauerstoffarmen Bedingungen und dieser Temperatur zerfällt dagegen der Film in kleine Eisenoxidpartikel, die eine geringe Reaktivität aufweisen. Welche Rolle Defekte im Film dabei spielen ist noch gänzlich unklar. Ist der Film einmal aufgebrochen, muss man wieder auf 850 K erwärmen, um die Eisenoxidpartikel quantitativ in die Ausgangssituation zu überführen, d. h. in einen vollständig benetzenden zweilagigen FeO-Film. Mit diesem Film kann dann ein neuer Zyklus im Sinne von Abbildung 8 begonnen werden. Man kann also auch hier die katalytischen Erscheinungen auf derselben Basis von elementaren physikalischen Vorgängen erklären wie im ersten Beispiel, obwohl es sich um ein scheinbar vollkommen anderes Phänomen handelt. Bei oberflächlicher Betrachtung mag es so vorkommen, als ob es sich hier um ein neues Verständnis eines katalytischen Vorgangs handelt.

Eine genauere Betrachtung führt dann aber zu der Überzeugung, dass genau dieses Konzept bereits in den fünfziger und sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts vorgeschlagen wurde, aber nie zu einer Überprüfung gelangte, weil die kontrollierbaren Präparations- und Charakterisierungsmethoden nicht vorhanden waren. Ein Zitat aus einem Übersichtsartikel des berühmten russischen Forschers Feodor Vol'kenshtein aus dem Jahre 1966 [31] zeigt dies: "… the semiconductor film arises as a result of oxidation of a metal, and its thickness can often be controlled to some extent … By varying the thickness … it is possible to … control..the adsorption capacity, the catalytic activity, and the selectivity … It would be interesting to study the adsorption and catalytic properties of a semiconducting film on a metal, and their changes, during growth of the film." Dieses Zitat spricht für sich selbst.

Zusammenfassung und Ausblick

Offenbar sind ultradünne Oxidfilme auf Metallsubstraten eine interessante und vielversprechende Materialkombination. Es ist möglich die elektronischen Eigenschaften auf der Grundlage bekannter Konzepte aus der Halbleiterphysik zu verstehen und dies zu nutzen, um durch die Präparation von Modellsystemen und deren Charakterisierung Aufschlüsse über elementare Fragen in der Katalyse zu erlangen. Dies wurde an zwei scheinbar gänzlich unterschiedlichen Beispielen demonstriert. Beim ersten Beispiel ging es um die Frage der reaktiven Zentren an kleinen Goldclustern, beim zweiten um eine außerordentlich hohe Reaktivität eines zu erwartenden nicht reaktiven Systems. Beide Beispiele konnten anhand einfacher Betrachtungen zum Elektronentransfer diskutiert werden und es ist möglich, dass sich hieraus noch weitergehende Konsequenzen ergeben. In der Tat, man könnte durch gezielte Variation der Materialkombinationen Systeme schaffen, die zu Elektronentransferreaktionen nur bei ganz bestimmten Molekülen mit den richtigen Elektronenaffinitäten führen und so nur diese Moleküle zur Reaktion bringen würden. Vielleicht wird sich dies als eine fruchtbare, neue (alte) Leitlinie für das "Maßschneidern" bestimmter Katalysatorsysteme erweisen. Wichtig für die Umsetzung dieser offenbar alten Ideen ist die Verfügbarkeit geeigneter Methoden. Die Entwicklung eines geeigneten Methodenrepertoires ist daher ein außerordentlich wichtiges Anliegen experimenteller Forschung.

Literaturhinweise

- [1] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.): *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd Edition. Volume 1–8, Wiley (2008).
- [2] H.-J. Freund, D. W. Goodman: Ultrathin oxide films. Volume 3, Chapter 4.5, Page: 1309–1338, (2008); Wiley.
- [3] H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck, V. Staemmler: Oxide surfaces.
 Reports on Progress in Physics 59, 283–347 (1996).
- [4] H.-J. Freund: *Adsorption of gases on complex solid surfaces.* Angewandte Chemie International Edition 36, 452–475 (1997).
- [5] H.-J. Freund: Clusters and islands on oxides: From
 - *Clusters and islands on oxides: From catalysis via electronics and magnetism to optics.* Surface Science **500**, 271–299 (2002).

- [6] H.-J. Freund: Metal-supported ultra-thin oxide film systems as designable catalysts and catalyst support. Surface Science 601, 1438–1442 (2007).
- [7] H.-J. Freund, G. Pacchioni: Oxide ultra-thin films on metals: New materials for the design of supported metal catalysts. Chemical Society Reviews 37, 2224–2242 (2008).
- [8] N. Nilius: Properties of oxide thin films and their adsorption behavior studied by scanning tunneling microscopy and conductance spectroscopy. Surface Science Reports 64, 595–659 (2009).
- [9] L. Giordano, U. Martinez, S. Sicolo, G. Pacchioni: Observable consequences of formation of Au anions from deposition of Au atoms on ultrathin oxide films. Journal of Chemical Physics 127, 144713 (2007).
- [10] M. Haruta: *Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides*. CATTECH 6, 102–115 (2002).
- [11] R. Meyer, C. Lemire, Sh. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund: Surface Chemistry of Catalysis by Gold. Gold Bulletin 37, 72–124 (2004).
- [12] G. J. Hutchings, M. Brust, H. Schmidbaur: Gold-an introductory perspective.
 Chemical Society Reviews Volume 37, 1759–1765, (2008).
- [13] T. Risse, S. Shaikhutdinov, N. Nilius, M. Sterrer, H.-J. Freund: Gold supported on thin oxide films: From single atoms to nanoparticles. Accounts of Chemical Research 41, 949–956 (2008).
- [14] M. Sterrer, T. Risse, U. Martinez Pozzoni, L. Giordano, M. Heyde, H.-P. Rust, G. Pacchioni, H.-J. Freund: *Control of the charge state of metal atoms on thin MgO films.* Physical Review Letters 98, 096107 (2007).
- [15] M. Sterrer, T. Risse, M. Heyde, H.-P. Rust, H.-J. Freund: *Crossover from three-dimensional to two-dimensional geometries of Au nanostructures on thin MgO(001) films: A confirmation of theoretical predictions.* Physical Review Letters 98, 206103 (2007).
- [16] V. Simic-Milosevic, M. Heyde, X. Lin, T. König, H.-P. Rust, M. Sterrer, T. Risse, N. Nilius, H.-J. Freund, L. Giordano, G. Pacchioni: *Charge-induced formation of linear Au clusters on thin MgO films: scanning tunneling microscopy and density-functional theory study.* Physical Review B 78, 235429 (2008).
- [17] V. Simic-Milosevic, M. Heyde, N. Nilius, T. König, H.-P. Rust, M. Sterrer, T. Risse, H.-J. Freund, L. Giordano, G. Pacchioni: *Au dimers on thin MgO(001) films: Flat and charged or upright and neutral?* Journal of the American Chemical Society 130, 7814–7815 (2008).
- [18] X. Lin, N. Nilius, H.-J. Freund, M. Walter, P. Frondelius, H. Honkola, H. Häkkinen: *Quantum well states in two-dimensional gold clusters on MgO thin films*. Physical Review Letters **102**, 206801 (2009).
- [19] F. C. M. J. M. van Delft, A. D. van Langefeld, B. E. Nieuwenhuys: *Correlation of nucleation- and growth modes with wetting, alloy segregation, catalyst preparation and strong-metal support interaction.* Solid State Ionics 16, 233–240 (1985).

- [20] A. K. Datye, D. J. Smith: Direct observation of the surfaces of small metal crystallites: rhodium supported on titania. Langmuir 4, 827–830 (1988).
- [21] Z.-H. Qin, M. Lewandowski, Y.-N. Sun, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund: Morphology and CO adsorption on platinum supported on thin $Fe_3O_4(111)$ films. Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 134019 (2009).
- [22] Z.-H. Qin, M. Lewandowski, Y.-N. Sun, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund: Encapsulation of Pt nanoparticles as a result of strong metal-support interaction with $Fe_3O_4(111)$. The Journal of Physical Chemistry C **112**, 10209–10213 (2008).
- [23] Y.-N. Sun, Z.-H. Qin, M. Lewandowski, E. Carrasco, M. Sterrer, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund: Monolayer iron oxide film on platinum promotes low temperature CO oxidation. Journal of Catalysis 266, 359–368 (2009).
- [24] T. Schalow, B. Brandt, D. E. Starr, M. Laurin, S. K. Shaikhutdinov, S. Schauermann, J. Libuda, H.-J. Freund: *Size-dependent oxidation mechanism of supported Pd nanoparticles*. Angewandte Chemie International Edition 45, 3693–3697 (2006).
- [25] K. H. Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Laegsgaard, M. Bäumer, H.-J. Freund, F. Besenbacher, I. Stensgaard:

Palladium nanocrystals on Al_2O_3 : Structure and adhesion energy. Physical Review Letters **83**, 4120–4123 (1999).

- [26] G. H. Vurens, M. Salmeron, G. A. Somojai: *Structure, composition and chemisorption studies of thin ordered iron oxide films on platinum (111).* Surface Science 201, 129–144 (1988).
- [27] G. H. Vurens, V. Maurice, M. Salmeron, G. A. Somorjai: Growth, structure and chemical properties of FeO overlayers on Pt(100) and Pt(111). Surface Science 268, 170–178 (1992).
- [28] W. Weiss, A. Barbieri, M. A. van Hove, G. A. Somorjai: Surface structure determination of an oxide film grown on a foreign substrate: Fe₃O₄ multilayer on Pt(111) identified by low energy electron diffraction. Physical Review Letters 71, 1848–1851 (1993).
- [29] H. C. Galloway, J. J. Benitez, M. Salmeron: *The structure of monolayer films of FeO on Pt(111)*. Surface Science 298, 127–133 (1993).
- [30] M. Ritter, W. Ranke, W. Weis: Growth and structure of ultrathin FeO films on Pt(111) studied by STM and LEED. Physical Review B 57, 7240–7251 (1998).
- [31] F. F. Vol'kenshtein: *Experiment and the electronic theory of catalysis.* Russian Chemical Reviews **35**, 537–546 (1966).

Weiterführende Links

- [A] MPG-Jahrbuch 2000: "Dynamik ultraschneller photoinduzierter Oberflächenreaktionen" http://www.mpg.de/pdf/jahrbuch_2000/jahrbuch2000_509_517.pdf
- [B] MPG-Jahrbuch 2005: "Spektroskopie an Modellkatalysatoren unter Atmosphärendruck" http://www.mpg.de/bilderBerichteDokumente/dokumentation/jahrbuch/2005/fritz_haber_institut/ forschungsSchwerpunkt/index.html
- [C] MPG-Jahrbuch 2009: "Aufklärung der Struktur von Metallclustern durch Schwingungsspektroskopie" http://www.mpg.de/bilderBerichteDokumente/dokumentation/jahrbuch/2009/fritz_haber_institut/ forschungsSchwerpunkt1/index.html