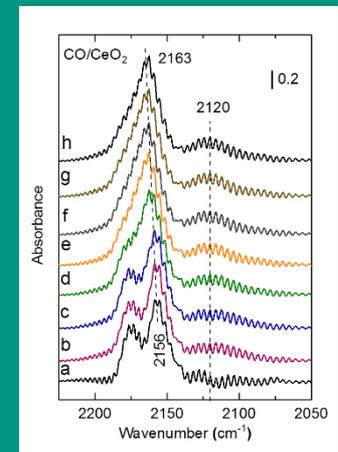
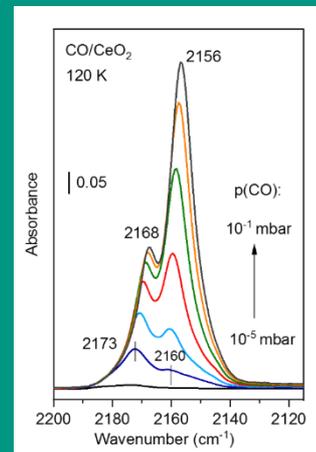
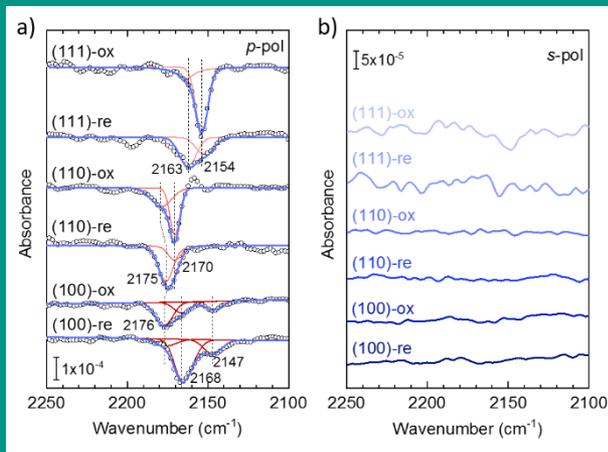
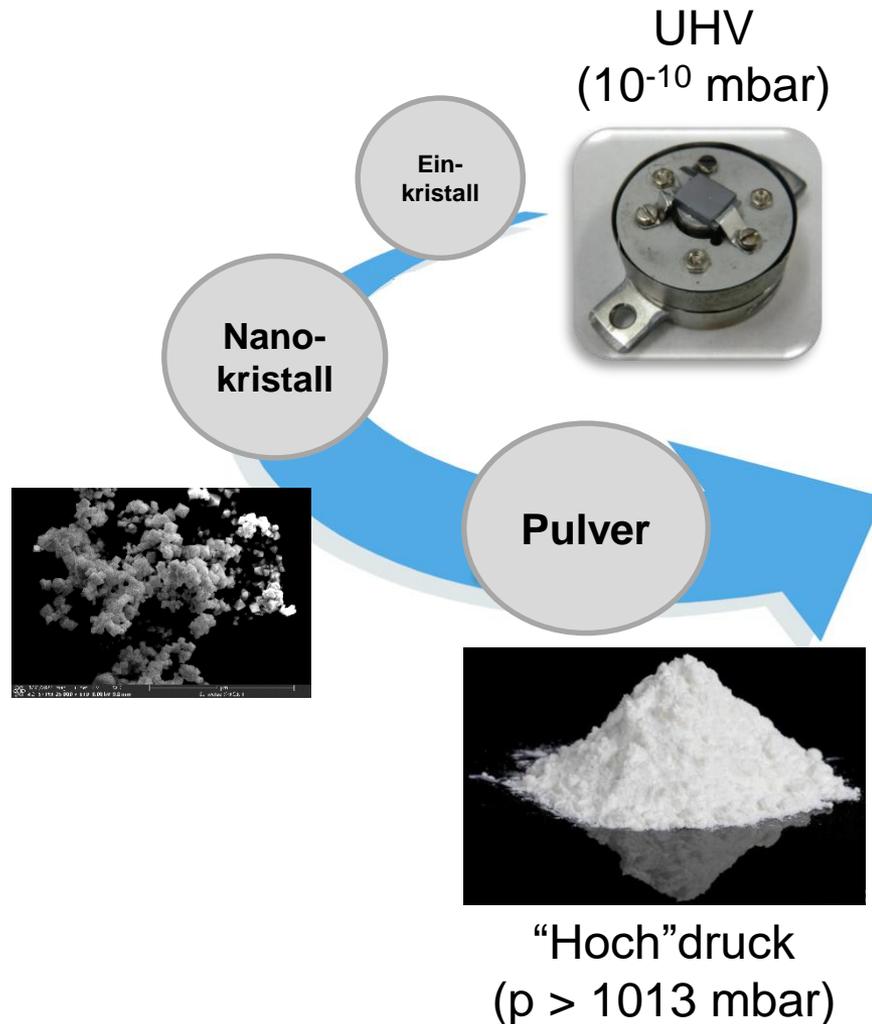


# Überwindung der Druck- und Materiallücke – eine kombinierte UHV, *in-situ* und *operando* Studie mittels Infrarot Spektroskopie

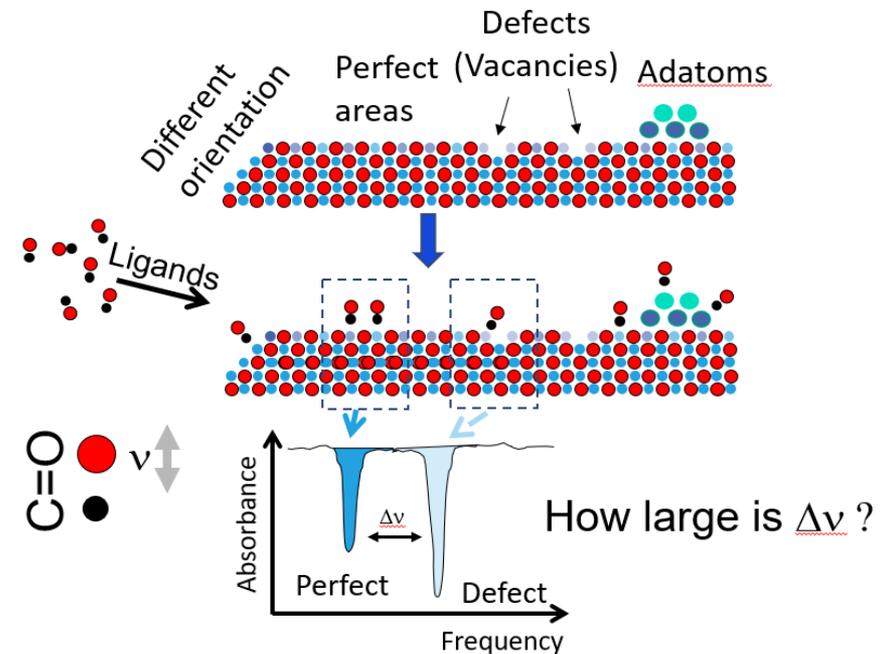
Dr. Eric Sauter, 20. Juni 2023, Bruker Anwendertreffen



# Druck- und Materialücke



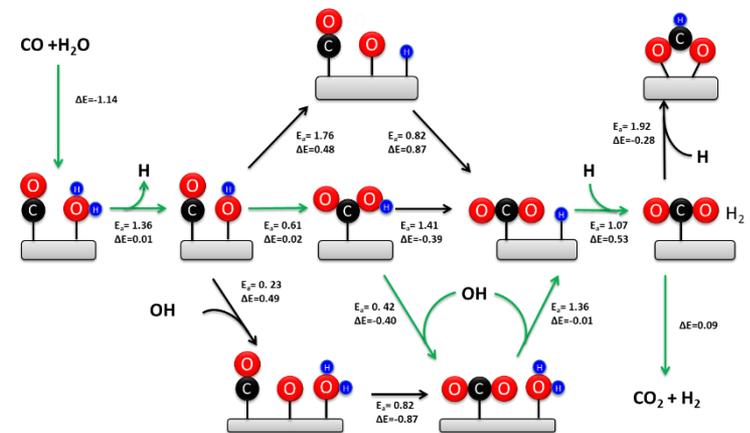
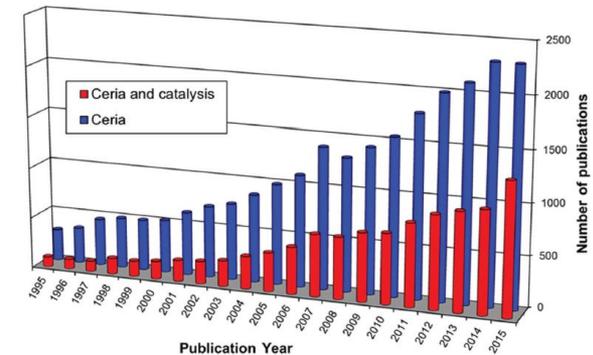
## Benötigt eine universelle Methode Surface Ligand Infrared Spectroscopy



Charakterisierung von Oberflächen (oxidischer) durch Oberflächenadsorbate (z.B. CO)

# Cerioxid – katalytisches Wundermaterial

- Metalloxide ( $\text{CeO}_2$ ) spielen eine große Rolle in der heterogenen Katalyse
  - Als aktive Spezies und Support Material
  
- Ceroxid ist ein hochkomplexes Material
  - Sauerstoffschwamm/-Speicher
  - Stabile Oxidationsstufen ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ )
  
- Wichtig in der Industrie für
  - Wassergas-Shift Reaktion
  - $\text{H}_2$ -cracking
  - Verbrennungsmotoren



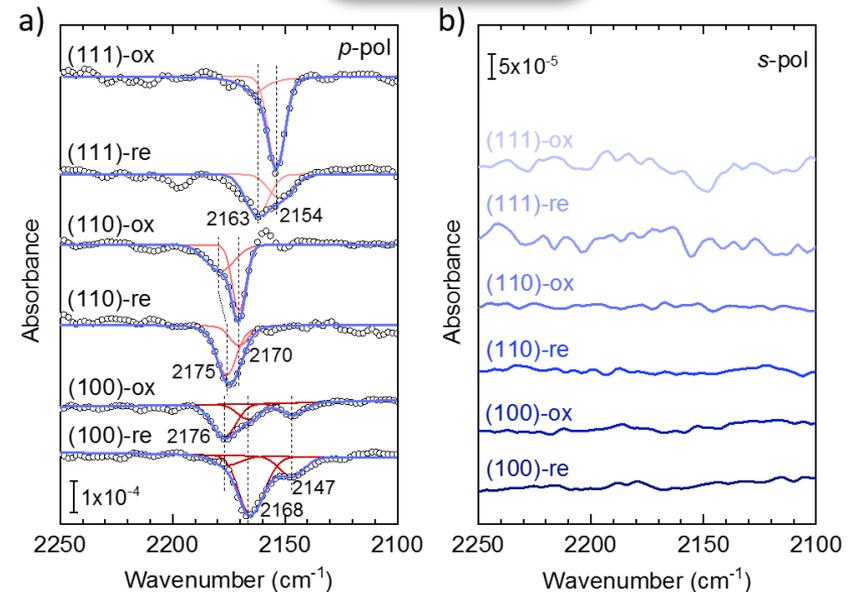
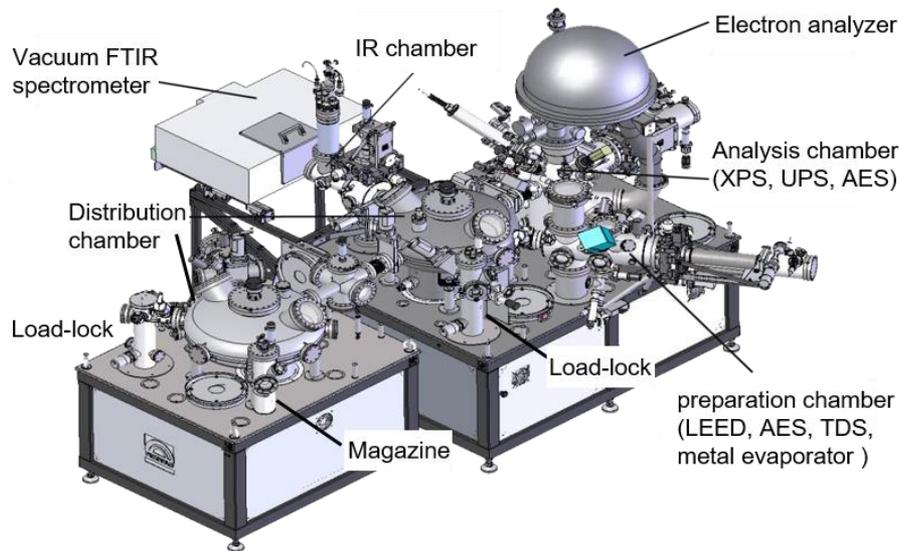
doi:10.1021/ja0768237

# Ultrahochvakuum – ein schwieriger Start

- Spezialangefertigte IR Kammer (Prevac) in Kombination mit einem Individuell angefertigtem Vertex 80v (Bruker) Spektrometer



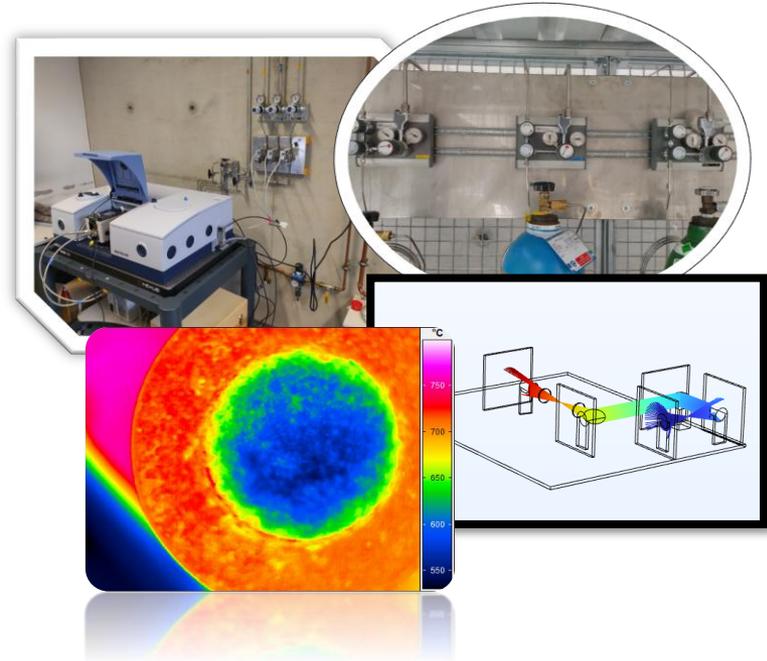
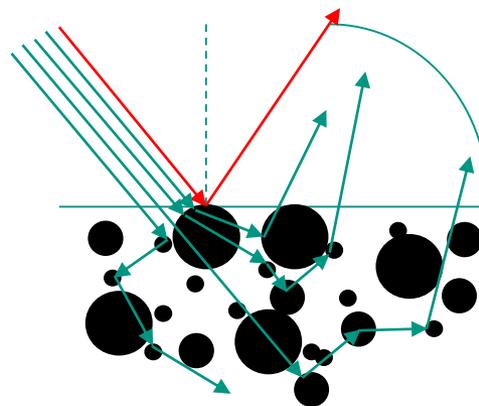
(111)  
(110)  
(100)



- Reflektions- und Transmissionsmessungen im UHV ( $p < 10^{-10}$  mbar) und bei variablen Temperaturen (50-1000 K).

# Operando – scheinbar “einfach”

- Erweiterung durch einen DRIFTS Aufbau (Bruker + Harrick)

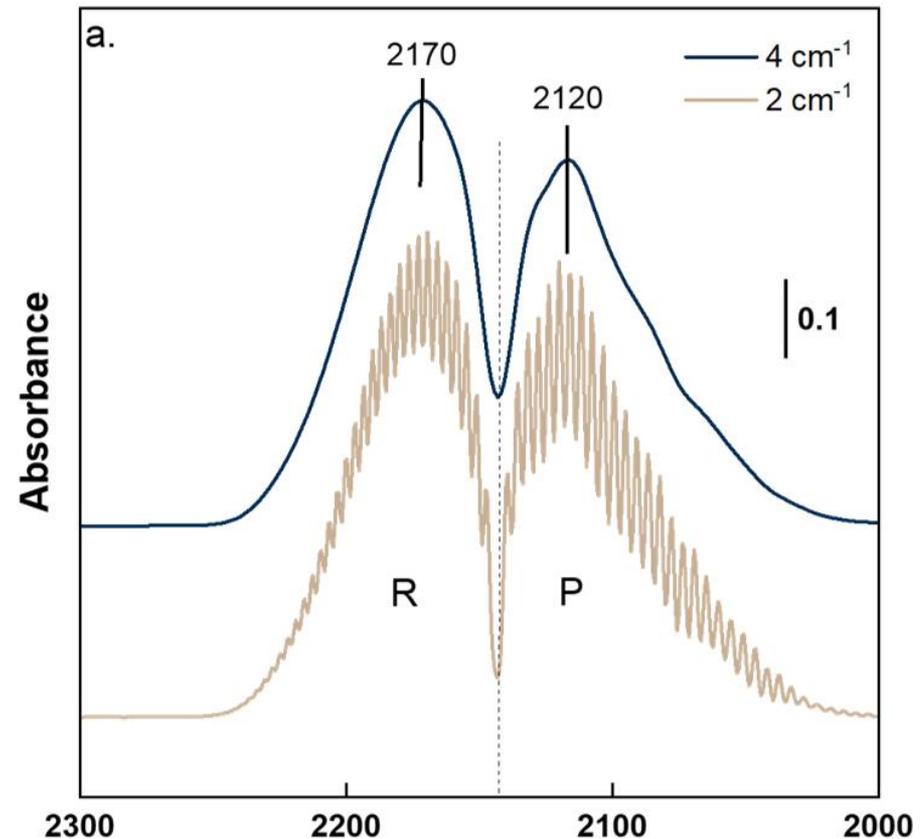


Ausgestattet mit flüssig Stickstoff-Kühlung (150-700 K) und variabler Gasatmosphäre (CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, etc.)

- Einfache Messungen, komplexe Analytik

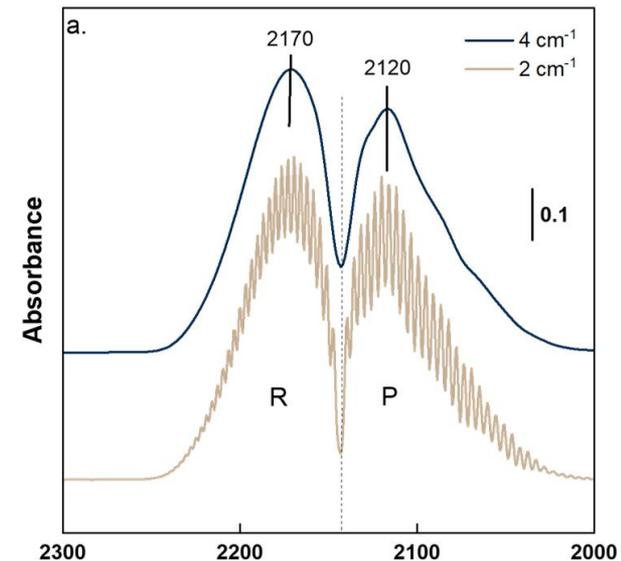
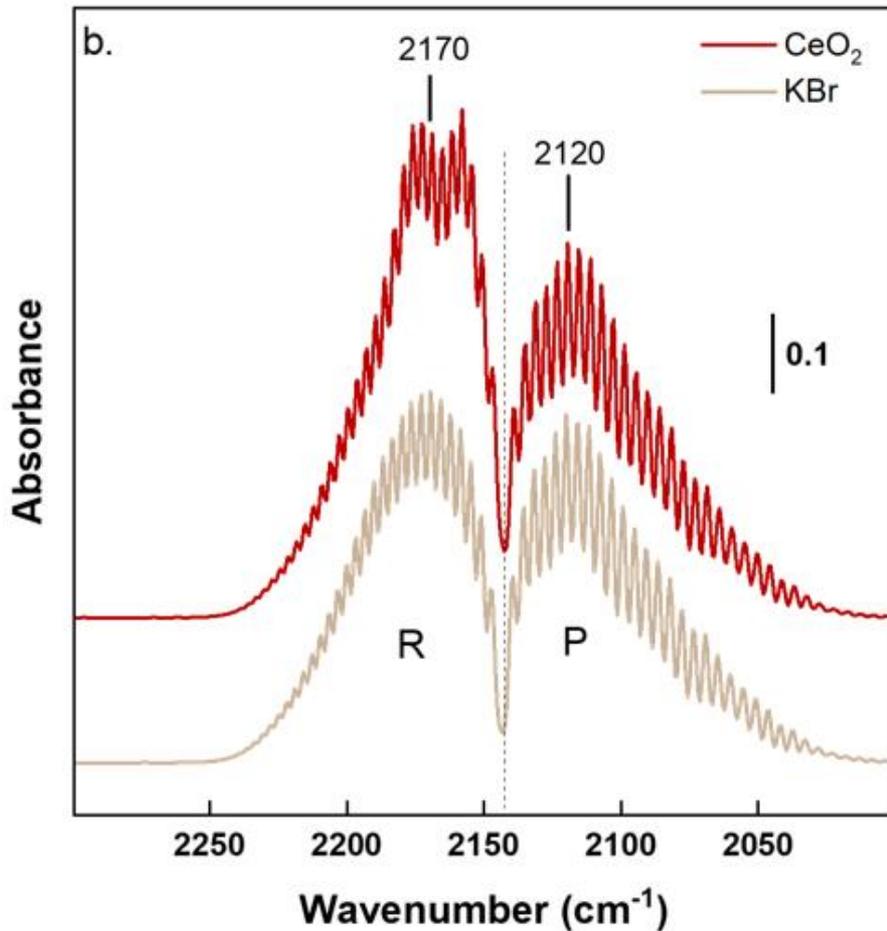
# Operando Spektren – Wenn das Gas im Weg ist

- Zwei breite Banden bei 2170 und 2120  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar aufgrund von  $\text{CO}_{(g)}$
- Erhöhung der Auflösung macht die Rotationsbanden sichtbar



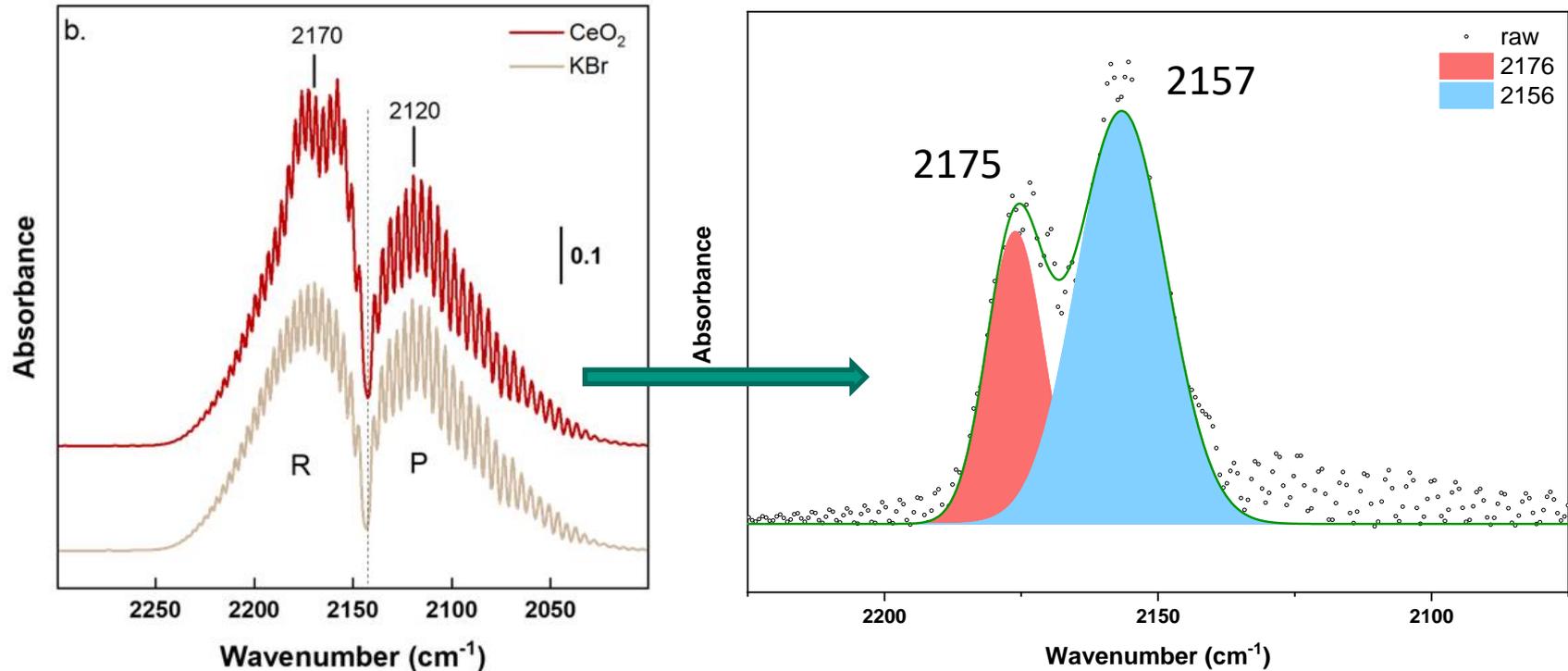
- Mehr als 55 Banden im Abstand von 3.6  $\text{cm}^{-1}$ 
  - Sehr scharf, keine Oberflächenspezies

# Operando Spektren – Wenn das Gas im Weg ist



- *Operando* DRIFTS Daten
  - Adsorbate fast vollständig verdeckt
- Aber UHV Daten zeigen Adsorption

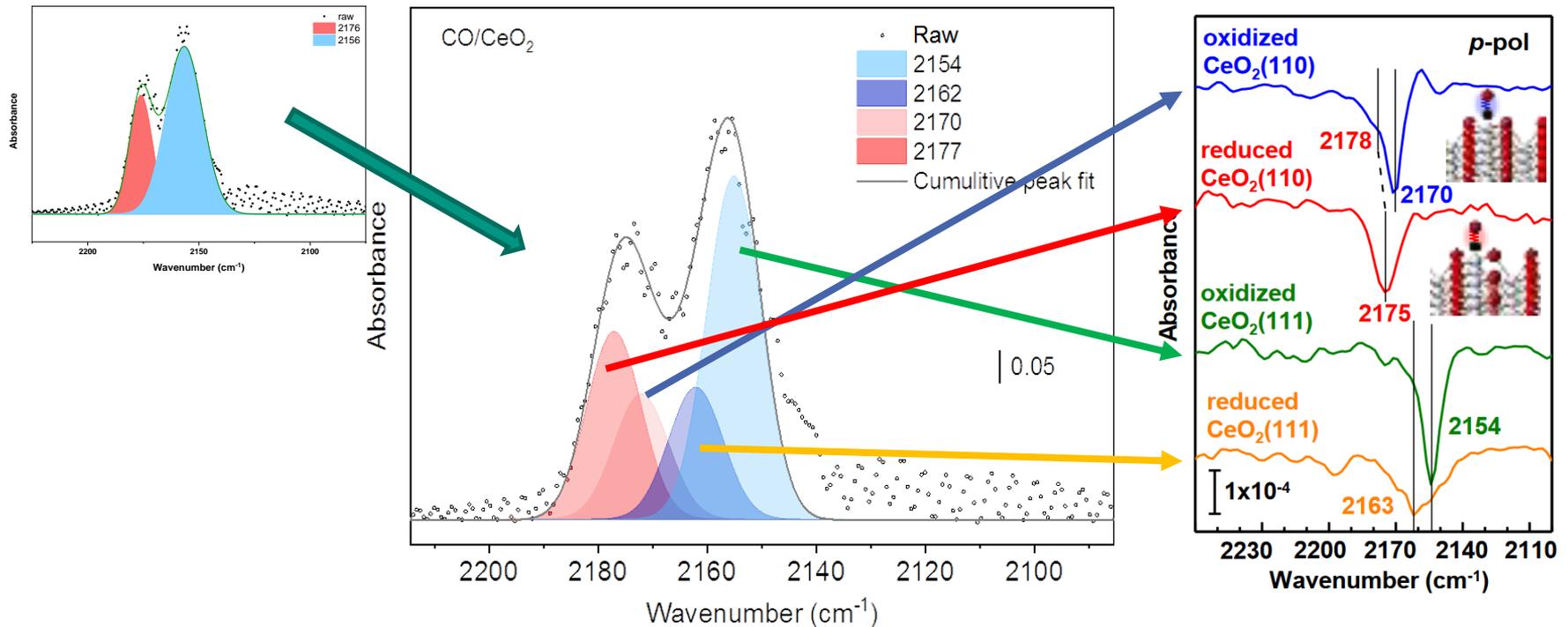
# Das Geheimnis unter der Gasphase



Differenz-DRIFT-Spektrum bei einem CO-Druck von 1 bar bei 295 K, nach Normalisierung und Anwendung des Normalisierungs-/Subtraktionsverfahrens

2 Banden zugehörig zu der CeO<sub>2</sub> (111)/(110) Facette.

# Das Geheimnis unter der Gasphase

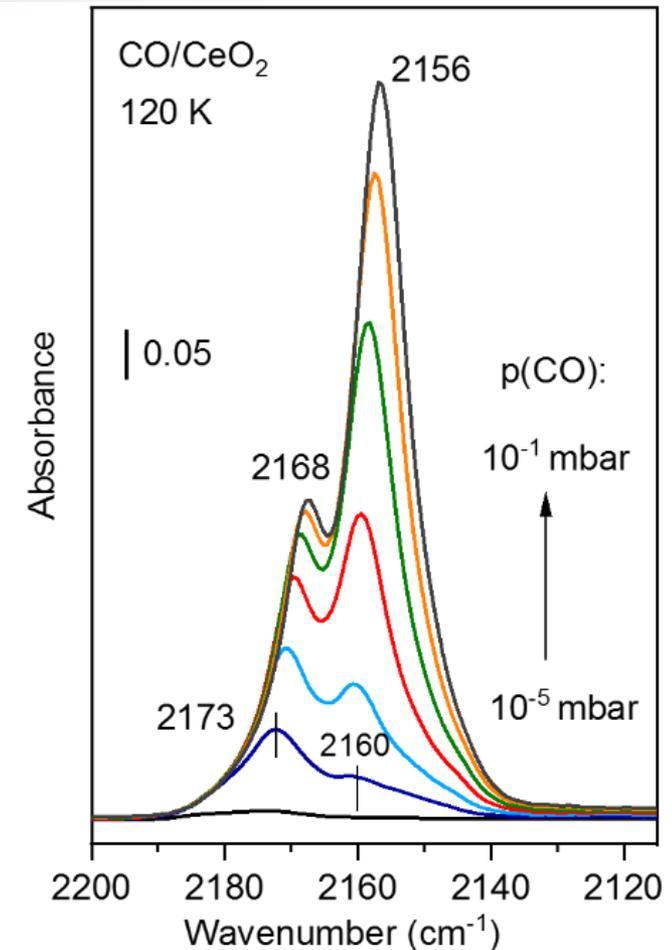
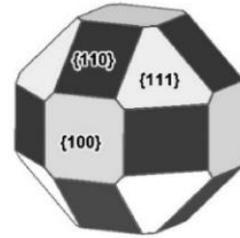


Differenz-DRIFT-Spektrum (gepunktete Linie) von an CeO<sub>2</sub>-Nanopartikeln adsorbiertem CO, aufgenommen bei einem CO-Druck von 1 bar bei 295 K, nach Normalisierung und Anwendung des Normalisierungs-/Subtraktionsverfahrens

2 Banden bei je 2175 und 2157 cm<sup>-1</sup>, zugehörig zu der CeO<sub>2</sub> (111)/(110) Facette.

# Struktur durch Druckerhöhung

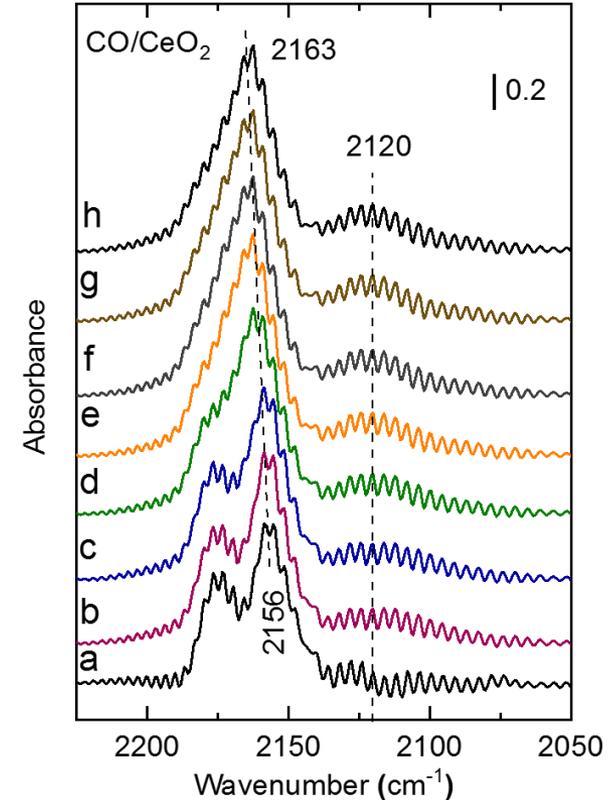
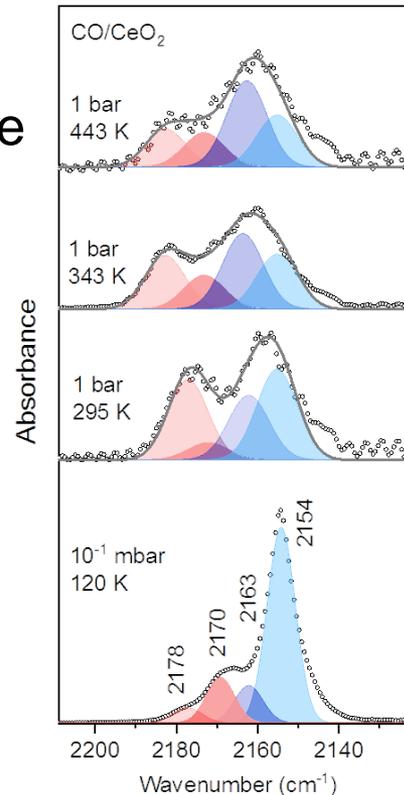
- Polykristallines  $\text{CeO}_2$ 
  - Gereinigt, gesintert
  - (111)/(110)/(100) Facetten
    - (111) Dominiert, thermodynamisch stabilste Oberfläche
  
- Niedrige Drücke, niedrige Temperaturen
  - Zwei Banden (111)/(110)
    - $2175 > 2158$
  
- Höhere Drücke
  - Zwei Banden (111)/(110)
    - $2156 > 2168$



In situ -FTIRS Daten für CO Adsorption auf CeO<sub>2</sub> Nanopartikeln im Hoch-/Feinvakuum

# Kombination der Studien

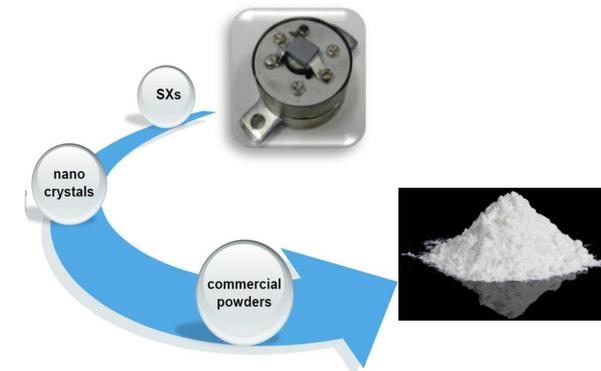
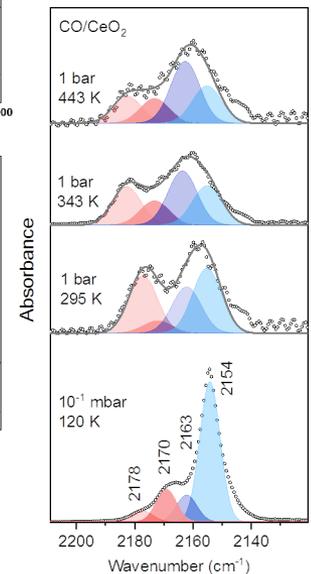
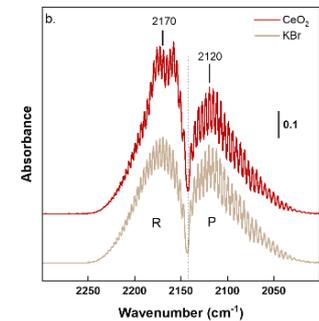
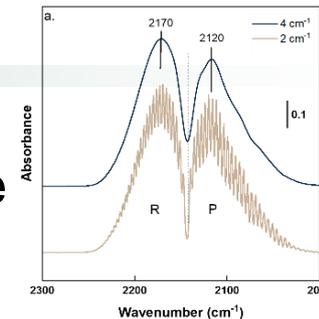
- Niedrige Temperatur, Drücke
  - Oxidiertes  $\text{CeO}_2$ 
    - (2154 & 2170  $\text{cm}^{-1}$ )
  
- Erhöhung von Druck und Temperatur
  - Reduziertes  $\text{CeO}_2$ 
    - (2163 & 2178  $\text{cm}^{-1}$ )



- Reduktion bei 295 K (1 atm CO) über Zeit
- Detektion des elektronischen Übergangs zugehörig zu reduziertem  $\text{Ce}^{3+}$  (2120  $\text{cm}^{-1}$ )

# Zusammenfassung

- Überwindung der Druck- und der Materiallücke mittels Referenzdaten und Gasphasensimulation
- Studieren der Interaktion von Metalloxiden mit Kohlenmonoxid über einen großen Druck- und Temperaturbereich
- Eindeutige Identifizierung der verschiedenen Facetten sowie der oxidierten und reduzierten Oberflächen in operando
- Entwickeln einer neuen Methode zur Evaluation von Pulverdaten zu entwickeln durch Kombination von in situ und operando Daten.



# Anerkennung

- Lachlan Caulfield
- Shuan Chen
- Alexei Nefedov
- Stefan Heissler
- Yuemin Wang
- Hicham Idriss
- Christof Wöll



Deutsche Forschungsgemeinschaft  
(DFG – German Research Foundation)  
SFB1441–Project-ID426888090

**Vielen Dank für die  
Aufmerksamkeit**