

Photochemie von Methan auf Pd/Al₂O₃-Modellkatalysatoren: Kontrolle der Photochemie auf Übergangsmetalloberflächen**

Kazuo Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto, Margarethe Kampling, Katharina Al-Shamery und Hans-Joachim Freund*

Professor Manfred Baerns zum 65. Geburtstag gewidmet

Nanostrukturierte Übergangsmetallpartikel spielen eine wichtige Rolle unter den katalytisch aktiven Substanzen und haben viele einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften. Diese hängen von der Größe und der Struktur der Partikel ab.^[1-3] Beispielsweise ändern sich die elektronische Struktur von Pd-Partikeln und die Wechselwirkung mit Adsorbaten wie CO drastisch mit der Teilchengröße.^[4, 5] Die Teilchengröße und damit die geometrische und elektronische

Struktur der Partikel können durch die Wachstumsbedingungen wie Abscheidungsgeschwindigkeit und Oberflächentemperatur kontrolliert werden.^[6] Es ist somit von großem Interesse, ob Oberflächen(photo)reaktionen durch Manipulation der elektronischen und geometrischen Struktur der Metallpartikel kontrolliert werden können.

Aufgrund der ökonomischen und ökologischen Wichtigkeit der effizienteren Nutzung von Erdgas wurde die thermische Aktivierung der C-H-Bindungen von Methan intensiv untersucht. Insbesondere die Umsetzung zu Methanol und anderen Kohlenwasserstoffen ist von großem Interesse.^[7] Bezüglich der photochemischen Aktivierung wurde kürzlich entdeckt, daß auf Pt(111)- und Pd(111)-Einkristalloberflächen adsorbiertes Methan mit 193-nm-ArF-Excimer-Laserlicht (6.4 eV) dissoziiert werden kann,^[8-10] obwohl Methan in der Gasphase nur Licht kürzerer Wellenlängen als 145 nm (8.55 eV) absorbiert.^[11] Diese starke Verschiebung von mehr als 2.1 eV ist überraschend, wenn man berücksichtigt, daß die Energie der Bindung an die Oberfläche nur 230–250 meV beträgt. Bisherigen Experimenten zufolge spielen die elektronischen Zustände der Metalloberfläche eine wichtige Rolle bei der Anregung von Methan.^[9, 12] Es unterscheiden sich Photoreaktionseffizienz und photoinduzierte Dynamik bei Pd(111) und Pt(111) als Ergebnis der Unterschiede in der elektronischen Oberflächenstruktur.^[10]

Kann Methan auch auf Übergangsmetallclustern photo-dissoziiert werden? Wie hängt dann die Photochemie von der Clustergröße ab? Dies sind Fragen, mit denen wir uns im folgenden beschäftigen wollen. Wir benutzten für die Untersuchungen einen gut charakterisierten Modellkatalysator aus Pd-Clustern verschiedener Größe, die auf einem epitaktisch gewachsenen Al₂O₃-Film auf NiAl(110) deponiert waren.^[13-15] Es konnte gezeigt werden, daß die Adsorptionszustände und die Photoreaktionen (bei $\lambda = 193$ nm) von Methan stark von der Clustergröße abhängen.

Die Experimente wurden in einer Edelstahl-Ultrahochvakuum(UHV)-Kammer durchgeführt, die mit SPA-LEED (Spot Profile Analysis-Low Energy Electron Diffraction), AES- (Auger-Elektronen-Spektroskopie), XPS- (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie), XAES- (Röntgen-Auger-Elektronen-Spektroskopie) und TPD-Detektoren (temperaturprogrammierte Desorption) ausgestattet war. Der Basisdruck während der Experimente war kleiner 5×10^{-11} mbar.^[16] Die NiAl(110)-terminierte Einkristalloberfläche wurde mit konventionellen Methoden gereinigt. Ein epitaktischer Al₂O₃-Film von 5 Å Dicke wurde durch Oxidation des NiAl-Kristalls in 6×10^{-6} mbar Sauerstoffatmosphäre bei 500 K und Ausheilen bei 1100 K erhalten. Für die Experimente wurde die Probe mit flüssigem Helium auf 40 K gekühlt. Die Laserbestrahlung wurde mit einem Breitband-Excimer-Laser ($\lambda = 193$ nm) mit einer Energiedichte von 2.5 mJ cm^{-2} pro Puls bei einer Wiederholrate von 4 Hz durchgeführt.

Pd-Atome wurden in einem kommerziellen Ofen durch Elektronenbeschuß von einem Pd-Draht verdampft. Sie wurden bei Raumtemperatur (300 K) auf dem Al₂O₃-Film abgeschieden und wuchsen dort als dreidimensionale Cluster auf, die vorwiegend (111)-Terrassen bilden.^[15] Die Cluster, die in dieser Studie untersucht wurden, hatten mittlere Durch-

[*] Prof. Dr. H.-J. Freund, Dip.-Phys. M. Kampling, Prof. Dr. K. Al-Shamery
Fritz-Haber Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, D-14195 Berlin
Fax: (+ 49) 30-8413-4101
E-mail: freund@fhi-berlin.mpg.de
Dr. K. Watanabe, Prof. Dr. Y. Matsumoto
Institute for Molecular Science, Okazaki, 444-8585 (Japan)
und
The Graduate University for Advanced Studies, Hayama, Kanagawa, 240-0193 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch einen NEDO International Joint Research Grant on Photon and Electron Controlled Surface Processes unterstützt.

messer von $37 \pm 16 \text{ \AA}$ (abgeschiedene Pd-Schicht von $1.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$ nach Schwingquarzwagenmessung), $49 \pm 10 \text{ \AA}$ (Pd-Schicht von $2.1 \pm 0.4 \text{ \AA}$), $65 \pm 10 \text{ \AA}$ (Pd-Schicht von $3.5 \pm 0.7 \text{ \AA}$) und $73 \pm 10 \text{ \AA}$ (Pd-Schicht von $7 \pm 1.4 \text{ \AA}$), wie durch SPA-LEED-Messungen bestimmt wurde.

Abbildung 1 zeigt die TPD-Spektren für deuteriertes Methan (m/z 20, CD_4) von Pd-Clustern belegt mit $0.5 \text{ L}^{[17]}$ CD_4 bei 40 K. Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die mittlere Dicke der abgeschiedenen Pd-Schicht. Die Tempe-

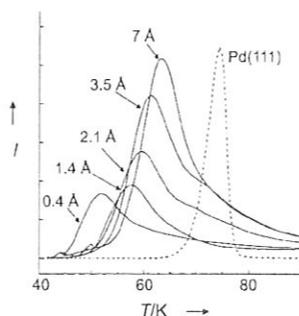


Abbildung 1. Serie von CD_4 -TPD-Spektren (m/z 20; durchgezogene Linien) von Pd-Clustern unterschiedlicher Größe auf einem dünnen, epitaktisch gewachsenen Al_2O_3 -Film auf $\text{NiAl}(110)$. Die Probe wurde mit 0.5 L CD_4 bei 40 K belegt. Die Desorptionsmaxima sind bedingt durch molekulare Desorption, $\text{CD}_4(\text{ads}) \rightarrow \text{CD}_4(\text{g})$. Die Zahlen bezeichnen die mittlere Pd-Schichtdicke als Maß für die Clustergröße (siehe Text). Die gestrichelte Linie entspricht einem TPD-Spektrum einer Pd(111)-Einkristalloberfläche nach Belegung mit 0.6 L CD_4 in einer anderen Skala. Es wurden unterschiedliche Aufheizgeschwindigkeiten verwendet: 0.5 K s^{-1} für die Cluster und 0.4 K s^{-1} für den Pd(111)-Einkristall.

ratur, bei der das Maximum der Desorptionsgeschwindigkeit liegt, steigt mit der Clustergröße an (von 52 K für eine 0.4-\AA -Pd-Schicht auf 64 K für eine 7-\AA -Pd-Schicht), d. h., daß die Wechselwirkung von Methan mit den großen Clustern stärker ist. Die gestrichelte Linie entspricht dem TPD-Spektrum einer Pd(111)-Einkristalloberfläche, die mit 0.6 L CD_4 bedeckt ist.^[18] Die Halbwertsbreiten der Banden in den Desorptionsspektren der Pd-Cluster sind größer als die der Bande der Pd(111)-Einkristalloberfläche. Außerdem haben die Banden lange Ausläufer zu hohen Temperaturen. Dies kommt wahrscheinlich von der Clustergrößenverteilung und der Inhomogenität der Clusteroberflächen im Vergleich zur wohlgeordneten Pd(111)-Einkristalloberfläche. Es wurde allerdings wie auf dem Einkristall keine dissoziative, sondern nur molekulare Adsorption beobachtet.

Atome und Moleküle mit einer geschlossenen Schale wie Edelgase und Methan adsorbieren aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkung, die durch eine dynamische Antwort der Metallelektronen auf Ladungsdichtefluktuations im Adsorbat hervorgerufen wird, sehr schwach auf Metalloberflächen. Es ist bereits gezeigt worden, daß sich die Elektronendichte an der Fermi-Kante, welche für die Wechselwirkung hauptsächlich relevant ist, in dem hier untersuchten Größenbereich stark mit der Clustergröße ändert.^[4] Der Anstieg der Temperatur, bei der das Maximum der Desorptionsgeschwindigkeit auftritt, kann somit leicht verstanden werden, da die großen Cluster mehr Elektronen für die dynamische Wechselwirkung bereithalten.

Abbildung 2 zeigt die TPD-Spektren von CD_3H (m/z 19) nach 193-nm-ArF-Laserbestrahlung (1.5×10^{19} Photonen pro cm^2) der CD_4 -bedeckten Clusterpräparate.^[19] Bei den 2.1-

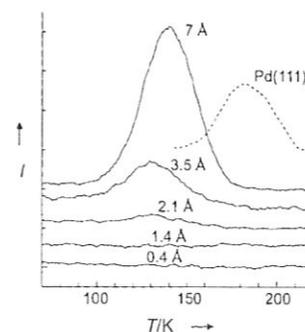


Abbildung 2. Serie von CD_3H -TPD-Spektren (m/z 19; durchgezogene Linien) von mit 0.5 L CD_4 belegten Pd-Clustern unterschiedlicher Größe nach Laserbestrahlung mit 1.5×10^{19} Photonen pro cm^2 bei $\lambda = 193 \text{ nm}$. Die Desorptionsmaxima stammen von der rekombinativen Desorption von $\text{CD}_3(\text{ads}) + \text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{CD}_3\text{H}(\text{g})$. Die Zahlen bezeichnen die mittlere Pd-Schichtdicke als Maß für die Clustergröße (siehe Text). Die gestrichelte Linie entspricht einem TPD-Spektrum einer Pd(111)-Einkristalloberfläche nach Belegung mit 1.1 L CD_4 in einer anderen Skala. Es wurden unterschiedliche Aufheizgeschwindigkeiten verwendet: 0.5 K s^{-1} für die Cluster und 0.9 K s^{-1} für den Pd(111)-Einkristall.

3.5- und 7-\AA -Pd-Präparaten ist ein zweites Desorptionsmaximum bei 140 K zu erkennen, das ohne Bestrahlung nicht vorhanden ist. Dieses Maximum kann man einer rekombinativen Desorption von Methyl (CD_3) und Wasserstoff (H) zuordnen,^[20] d. h., daß Methan auf den Clustern mit Licht der Wellenlänge 193 nm photodissoziiert werden kann. Der Wasserstoff auf der Oberfläche stammt aus dem Restgas in der Kammer; da das Pd sehr gut Wasserstoff bindet, ist trotz des geringen Restgasdruckes viel Wasserstoff auf den Clustern vorhanden. Keine anderen Reaktionsprodukte außer denen der rekombinativen Desorption von $\text{CD}_3 + \text{H/D}$ und $\text{H/D} + \text{H/D}$ wurden in den TPD-Spektren nach Bestrahlung beobachtet.

In Abbildung 3 a ist der relative Anteil β an rekombinativ desorbierendem CD_3H ($\beta = B/A_0$, B = integrierte Fläche unter der CD_3H -Desorptionskurve nach der Bestrahlung, A_0 = integrierte Fläche unter der CD_4 -Desorptionskurve vor der Bestrahlung) als Funktion der mittleren Pd-Schichtdicke c aufgetragen. Diese Darstellung zeigt, daß die Photodissoziation nur auftritt, wenn die Clustergröße einen bestimmten Grenzwert überschreitet (mittlerer Clusterdurchmesser zwischen 37 und 49 Å). Jenseits dieses Grenzwertes steigt der relative Anteil an photodissoziiertem Methan mit der Clustergröße.

Die Methanbedeckung wird nicht nur durch Photodissoziation, sondern auch durch Photodesorption verringert. Abbildung 3 b zeigt eine Auftragung der relativen Abnahme der CD_4 -Bedeckung α ($\alpha = 1 - A/A_0$, A_0 = integrierte Fläche unter der CD_4 -Desorptionskurve vor der Bestrahlung, A = integrierte Fläche unter der CD_4 -Desorptionskurve nach der Bestrahlung mit 1.5×10^{19} Photonen pro cm^2) als Funktion der mittleren Pd-Schichtdicke.^[21] Die relative Abnahme der CD_4 -Bedeckung steigt bei kleiner werdender Clustergröße an. Die geringe Abnahme bei den großen Clustern ($\geq 40 \text{ \AA}$) läßt auf

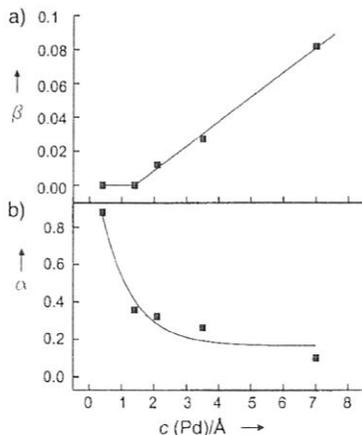


Abbildung 3. a) Darstellung des relativen Anteils β der CD_3H -Desorption ($\beta = B/A_0$, $B =$ integrierte Fläche unter der CD_3H -Desorptionskurve nach der Laserbestrahlung, $A_0 =$ integrierte Fläche unter der CD_3 -Desorptionskurve vor der Bestrahlung) als Funktion der mittleren Pd-Schichtdicke c ; b) Darstellung der relativen Abnahme der CD_3 -Bedeckung α ($\alpha = 1 - A/A_0$, $A_0 =$ integrierte Fläche unter der CD_3 -Desorptionskurve vor der Bestrahlung, $A =$ integrierte Fläche unter der CD_3 -Desorptionskurve nach der Bestrahlung mit $1,5 \times 10^{19}$ Photonen pro cm^2 bei 193 nm) als Funktion der mittleren Pd-Schichtdicke c . Mittlere Pd-Schichtdicken von 1,4, 2,1, 3,5 und 7 Å entsprechen mittleren Clustergrößen von 37, 49, 65 bzw. 73 Å (SPA-LEED-Messungen).

einen starken Vergiftungseffekt durch Methyladsorbate schließen, die die Photoanregung löschen, wie bereits in Einkristallexperimenten festgestellt wurde.^[22] Die Abnahme bei den kleinen Clustern ist hauptsächlich durch Photodesorption verursacht, da keine Photodissoziation beobachtet werden konnte. Bei sehr kleinen Clustergrößen kann – angesichts der geringen Temperatur, bei der das Desorptionsmaximum liegt – thermisch induzierte Desorption eine Rolle spielen.

Warum kann Methan nach Adsorption auf den Pd-Clustern und auf der Pd(111)-Einkristalloberfläche mit 193-nm-Photonen angeregt werden, obwohl dies in der Gasphase nicht möglich ist? Anders als bei vielen Beispielen der Oberflächenphotochemie an Metalloberflächen konnte durch Messung des polarisationsabhängigen Wirkungsquerschnitts gezeigt werden, daß Methan auf Pt(111)- und Pd(111)-Oberflächen durch eine direkte elektronische Anregung innerhalb des Adsorbat-Substrat-Komplexes aktiviert wird.^[10] Da die Stärke der Wechselwirkung von Methan mit den Pd-Clustern ähnlich ist wie die mit der Pd(111)-Einkristalloberfläche, kann man den gleichen Anregungsmechanismus für das Methan/Pd-Cluster-System annehmen.

Der angeregte Zustand des Methan/Pd-Cluster-Systems ist wahrscheinlich ein Ladungs-Transfer-Zustand $\text{CH}_4^{\delta+} - \text{M}^{\delta-}$ ($\text{M} =$ Metall, $0 < \delta < 1$), in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ab-initio-Rechnungen für CH_4/Pt_n -^[23] und CH_4/Pd_n -Cluster^[24] ($n = 1 - 10$). Akinaga et al.^[23, 24] berechneten die angeregten Zustände der Clusterniveaus für optimierte Grundzustandskonfigurationen. Der verantwortliche angeregte Zustand für die Dissoziation zu $\text{CH}_3 + \text{H}$ wird durch eine Mischung des antibindenden Rydberg-Zustandes von Methan (10 eV oberhalb des HOMO von Methan in der Gasphase) mit unbesetzten elektronischen Zuständen des Metalls gebildet. Die Anregungsenergie für die Photodisso-

ziation wird mit zunehmender Zahl der Metallatome pro Cluster bis auf 10 auf ca. 7 eV verringert. Die Anregungsenergie hängt stark von der Clustergröße ab, da die Delokalisierung der Elektronen im Metall eine wichtige Rolle für die Stabilisierung des Ladungs-Transfer-Zustandes spielt.^[23]

Ein anderer Weg, den Anregungsmechanismus zu verstehen, wurde kürzlich durch Slab-LDA-Rechnungen (Rechnungen mit periodischen Randbedingungen in der Lokale-Dichte-Näherung (LDA)) für das System $\text{CH}_4/\text{Pd}(111)$ aufgezeigt. Die Gleichgewichtshöhe z zwischen der Pd-Oberflächenebene und dem C-Kern wurde zu 3 Å berechnet.^[25] Wenn ein kompletter Ladungstransfer zum Substrat im angeregten Zustand von Methan angenommen wird, wird der angeregte Zustand durch die Bildladungskräfte um 1,9 eV stabilisiert.^[26] Das Ionisationspotential des physisorbierten Methans sollte dann um 1,9 eV zuzüglich der Austrittsarbeit von Pd(111) herabgesetzt sein. Nimmt man eine Austrittsarbeit von 5,6 eV^[27] und ein Gasphasenionisationspotential von 12,6 eV^[28] an, erhält man eine Anregungsenergie für den kompletten Ladungstransfer von 5,1 eV, der mit einem 6,4-eV-Photon durchaus erreicht werden könnte. Innerhalb dieses Modells kann die höhere Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation von Methan auf den größeren Clustern mit einem größeren Bildladungspotential aufgrund der stärkeren Wechselwirkung mit Methan erklärt werden.

Die Adsorptionszustände, die Photodissoziation und die Photodesorption von Methan bei $\lambda = 193$ nm auf Pd-Clustern unterschiedlicher Größe auf dünnen epitaktischen Al_2O_3 -Filmen weisen eine starke Größenabhängigkeit und große Unterschiede zu den Verhältnissen auf einer Pd(111)-Einkristalloberfläche auf. Diese Ergebnisse zeigen, daß Metallcluster unterschiedlicher Größe und Form einen einzigartigen Weg bieten, um photochemische und thermische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen auf Metalloberflächen zu kontrollieren.

- [1] H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 452–475.
- [2] C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *27*, 1–111.
- [3] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231–326.
- [4] A. Sandell, J. Libuda, P. Brühwiler, S. Andersson, A. J. Maxwell, M. Bäumer, N. Mårtensson, H.-J. Freund, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, *14*, 1546–1551.
- [5] K. Wolter, O. Seiferth, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1998**, *399*, 190–198.
- [6] M. Bäumer, J. Libuda, A. Sandell, H.-J. Freund, G. Graw, T. Bertrams, H. Neddermeyer, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1381–1386.
- [7] H. D. Gesser, N. R. Hunter, C. B. Prakash, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 235–244.
- [8] Y. A. Gruzdkov, K. Watanabe, K. Sawabe, Y. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 243–247.
- [9] Y. Matsumoto, Y. A. Gruzdkov, K. Watanabe, K. Sawabe, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4775–4778.
- [10] K. Watanabe, Y. Matsumoto, *Surf. Sci.* **1997**, *390*, 250–255.
- [11] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 3*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1966**, S. 527.

- [12] K. Watanabe, K. Sawabe, Y. Matsumoto, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 1751–1754.
- [13] R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach, *Surf. Sci.* **1991**, *259*, 235–252.
- [14] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, T. Bertrams, H. Neddermeyer, K. Müller, *Surf. Sci.* **1994**, *318*, 61–73.
- [15] M. Bäumer, J. Libuda, H.-J. Freund in *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films* (Hrsg.: R. M. Lambert, G. Pacchioni), Kluwer, Dordrecht, **1997**, S. 61.
- [16] M. Menges, B. Baumeister, K. Al-Shamery, H.-J. Freund, C. Fischer, P. Andresen, *Surf. Sci.* **1994**, *316*, 103–111.
- [17] 1 Langmuir (Symbol L) entspricht 1×10^{-6} sTorr = 1.33×10^{-6} smbar.
- [18] Bei dieser Bedeckung wird eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Überstruktur von CD₄ auf Pd(111) beobachtet.^[10]
- [19] Die typische Bestrahlungsbedingung war 2.5 mJcm⁻² pro Puls bei 4 Hz Wiederholrate und Einfall der Strahlung normal zur Oberfläche.
- [20] Die Messung wurde bei *m/z* 19 (CD₃H) statt bei *m/z* 20 (CD₄) durchgeführt, um die Desorption von anderen Teilen als der Probenoberfläche zu vermeiden. Wegen der hohen Wasserstoffabsorption von Palladium adsorbiert restliches H₂ aus der UHV-Kammer dissoziativ auf den Pd-Clustern und bildet sogar bei Drücken unterhalb 10⁻¹⁰ mbar Wasserstoffadsorbate während des Experimentes. Dies ermöglicht die hintergrundfreie Messung der rekombinativen Desorption von CD₃(ads) + H(ads) → CD₃H(g).
- [21] Diese Abbildung zeigt das Verhältnis zwischen umgesetztem und nichtumgesetztem Methan nach Sättigung der Reaktion.
- [22] J. Yoshinobu, H. Ogasawara, M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 2176–2179.
- [23] Y. Akinaga, T. Taketsugu, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 415–424.
- [24] Y. Akinaga, T. Taketsugu, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 11010–11017.
- [25] D. R. Jennison, persönliche Mitteilung.
- [26] D. R. Jennison, E. B. Stechel, A. R. Burns, Y. S. Li, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1995**, *101*, 22–30.
- [27] „Work function of Pd“: *Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, FL, **1997–1998**.
- [28] Der Bindungsenergie des HOMO von CH₄ auf Pt(111) zufolge wird die Ionisierungsenergie nicht wesentlich durch die Adsorption beeinflusst (D. J. Alberas-Sloan, J. M. White, *Surf. Sci.* **1997**, *365*, 212–228).