

Katalytische Aktivität und Vergiftung spezifischer aktiver Zentren von Metall-Nanopartikeln auf Trägern**

Swetlana Schaueremann, Jens Hoffmann, Viktor Johánek, Jens Hartmann, Jörg Libuda* und Hans-Joachim Freund

Heterogene Katalysatoren bestehen im Allgemeinen aus aktiven Partikeln von einigen Nanometern Größe, die feinverteilt auf einem inerten Trägermaterial vorliegen (getragene Nanopartikel). Man nimmt an, dass das besondere Reaktionsverhalten solcher Oberflächen auf die gleichzeitige Präsenz verschiedener aktiver Reaktionszentren zurückzuführen ist. Tatsächlich ist das Wissen über die molekulare Reaktionskinetik an solchen Systemen jedoch sehr beschränkt (siehe z. B. Lit. [1, 2]).

Wir stellen nun einen ersten experimentellen Nachweis der unterschiedlichen katalytischen Aktivität von verschiedenen auf getragenen Nanopartikeln koexistierenden Reaktionszentren vor. Unsere Modellreaktion war die Zersetzung von Methanol auf wohlgeordneten Pd-Kristalliten. Dieses Reaktionssystem zeichnet sich dadurch aus, dass zwei konkurrierende Reaktionspfade existieren (Abbildung 1): die rasche

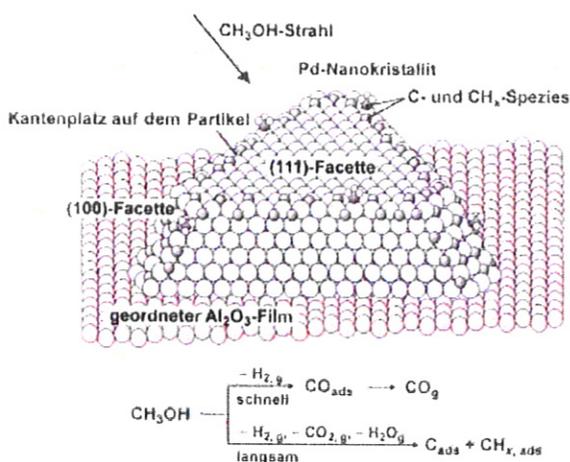


Abbildung 1. Modellhafte Darstellung der Pd-Nanopartikel und der Blockierung von Defektplätzen durch bei der Methanolzersetzung erzeugte Kohlenstoffspezies.

Dehydrierung unter Bildung von CO, die die Umsetzung dominiert,^[3, 4] und der langsamere C-O-Bindungsbruch, der zur Bildung von Kohlenstoff- und CH_x-Adsorbatspezies führt,^[4-6] wobei sich die Geschwindigkeit des ersten Pfades als unabhängig von der Kohlenstoffbedeckung des Katalysators erwies, während die des zweiten mit zunehmender

[*] Dr. J. Libuda, Dipl.-Chem. S. Schaueremann, Dipl.-Phys. J. Hoffmann, Dr. V. Johánek, Dipl.-Ing. J. Hartmann, Prof. Dr. H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4309
E-mail: libuda@fhi-berlin.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die Max-Planck-Gesellschaft und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm 1091) gefördert.

Bedeckung rasch abnahm. Da wir außerdem herausfanden, dass die Kohlenstoff- und Kohlenwasserstoffspezies auf geordneten Pd-Kristalliten bevorzugt Defektplätze, wie Kanten und Stufen, blockieren (Abbildung 1), folgern wir, dass die Defektplätze hinsichtlich des Bruchs der C-O-Bindung erheblich aktiver sind als reguläre Plätze, nicht aber hinsichtlich der Dehydrierung. Diese detaillierten Aussagen über das Reaktionsverhalten wurden durch die Kombination zweier Experimententypen möglich:

1) Wir setzten Modellträgerkatalysatoren ein, die sich gegenüber Realkatalysatoren durch eine reduzierte und kontrollierbare Komplexität auszeichnen und für die meisten experimentellen Methoden der Oberflächenchemie leicht zugänglich sind (siehe z. B. Lit. [1, 2, 7, 8]). Die Modelloberfläche ist ein wohlgeordneter Al₂O₃-Film, der auf einem NiAl(110)-Einkristall präpariert wird.^[9] Auf diesem Modellträger lässt man Pd-Partikel unter genau kontrollierten Bedingungen im Ultrahochvakuum (UHV) aufwachsen. Die geometrische und elektronische Struktur dieser Partikel ist bereits eingehend charakterisiert worden.^[10-14] Kurz zusammengefasst handelt es sich bei diesen Pd-Aggregaten um wohlgeordnete Kristallite mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 6 nm. Die Kristallite wachsen in (111)-Orientierung und exponieren vornehmlich (111)-Facetten sowie einen geringen Anteil an (100)-Facetten. Abbildung 2a zeigt ein STM-Bild (STM: Scanning Tunneling Microscopy) der

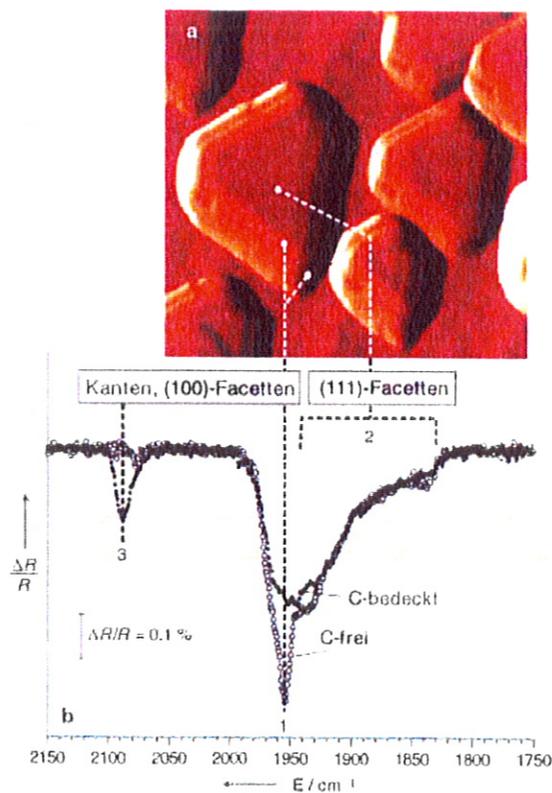


Abbildung 2. a) STM-Bild der bei 300 K deponierten Pd-Partikel auf Al₂O₃/NiAl(110) (20 nm × 20 nm); aus Lit. [17]. b) RAI-R-Spektren von CO adsorbiert auf Pd/Al₂O₃/NiAl(110) (Probentemperatur: 100 K, nach CO-Dosierung bei 300 K). R = Reflektivität. Offene Symbole: direkt nach der Präparation; gefüllte Symbole: nach längerer Methanol-Dosierung bei 440 K.

Pd-Partikel, Abbildung 1 ein schematisches Strukturmodell. Weitere Details hinsichtlich der Struktur finden sich in Lit. [13].

2) An diesen Modelloberflächen wurden kinetische Messungen mit Molekülstrahltechniken (siehe z.B. Lit. [2, 15, 16]) durchgeführt. Diese machen besonders gut detaillierte Informationen zur Kinetik zugänglich, z.B. durch vielfältige Methoden zur Modulierung der Reaktantenflüsse, durch exakte Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeiten oder durch kollisionsfreie Detektion der Reaktionsprodukte. Zur Durchführung solcher Experimente an Modellträgerkatalysatoren setzen wir ein spezielles Molekülstrahlensystem ein, das es ermöglicht, bis zu drei Strahlen auf der Probenoberfläche zu kreuzen und zugleich zeitaufgelöste Oberflächen-IR-Spektroskopie (TR-RAIRS: Time-Resolved Reflection–Absorption IR Spectroscopy) sowie Gasphasendetektion (winkelaufgelöst und winkelintegriert) zu betreiben.^[17] Nachdem wir kürzlich die Kinetik der CO-Oxidation an Modellträgerkatalysatoren auf diese Art untersucht haben,^[18, 19] präsentieren wir hier Ergebnisse zur Methanolzersetzung als erstes Beispiel für ein komplexeres Reaktionssystem.

Methanol adsorbiert zunächst molekular auf Pd, kann aber bereits bei tiefen Temperaturen unter Bildung von Methoxygruppen, die bis etwa 200 K stabil sind, dissoziieren. Bei höheren Temperaturen verläuft die Zersetzung entlang zweier konkurrierender Reaktionswege. Die Dehydrierung ist der dominierende Reaktionspfad und führt zur raschen Bildung von CO. In Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der CO-Bildung und -Desorption (d.h. von der Oberflächentemperatur) stellt sich ein stationärer Zustand ein, der durch eine hohe CO-Bedeckung charakterisiert sein kann. Diese CO-Bedeckung kann in situ über TR-RAIR-Spektroskopie verfolgt werden (IR bei 440 K: $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1900, 1840 \text{ cm}^{-1}$).

Der konkurrierende Reaktionsweg ist die langsame Bildung von Kohlenstoff/Kohlenwasserstoffspezies als Folge des C-O-Bindungsbruchs, wie durch zwei Beobachtungen belegt wird: 1) Schwache IR-Banden im CH-Streckschwingungsbereich ($\bar{\nu} = 2945, 2830 \text{ cm}^{-1}$) deuten auf das Vorliegen von CH_x -Spezies hin. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass solche Kohlenwasserstoffspezies bis zu Temperaturen von 500 K stabil sein können.^[5] 2) In einem TPD-Experiment (TPD: Temperature-Programmed Desorption) ließ sich die Desorption von Kohlenwasserstoffen ($M_t = 15, 700 \text{ K}$) und die von rekombiniertem CO ($M_t = 28, 800 \text{ K}$) nachweisen. Letztere ist charakteristisch für das Vorliegen von adsorbiertem atomarem Kohlenstoff.^[20]

Entscheidend ist die Beobachtung, dass bei CO-Exposition des Katalysators unter identischen Bedingungen kein Kohlenstoff gebildet wird.^[18] Hieraus folgt direkt, dass der gebildete Kohlenstoff nicht aus der Zersetzung von adsorbiertem CO stammt, sondern tatsächlich direkt aus dem Brechen der C-O-Bindung während der Methanoldehydrierung.

Die als nächstes interessierende Frage, wo die gebildeten Kohlenstoffspezies auf den Pd-Nanoteilchen lokalisiert sind, untersuchten wir mit der RAIR-Spektroskopie und mit CO als Testmolekül. Die Spektren für die Pd-Partikel direkt nach der Präparation (C-frei) sowie für die nach längerer Methanol-Exposition sind in Abbildung 2b dargestellt.

Das Spektrum der Probe direkt nach der Präparation (Abbildung 2b, offene Symbole) wird dominiert durch eine

Absorption bei 1960 cm^{-1} (1) mit einer breiten Schulter bei niedrigeren Wellenzahlen (2, $1930\text{--}1840 \text{ cm}^{-1}$) und zeigt daneben ein schwaches Absorptionssignal bei 2080 cm^{-1} (3). Bereits früher war die Absorption zwischen 1930 und 1840 cm^{-1} (2) adsorbiertem CO an Brücken- und Muldenplätzen vorwiegend auf Pd(111) zugeordnet worden, das Signal bei 2080 cm^{-1} (3) on-top adsorbiertem CO.^[11, 12] Ein genauer Vergleich mit diesen Arbeiten zeigt, dass die dominierende Bande bei 1960 cm^{-1} (1) aus der Überlagerung der Absorptionen von an Defektplätzen (z.B. Teilchenkanten und -stufen) adsorbiertem CO und von verbrückt an (100)-Facetten gebundenem CO herrührt.^[11, 12] Wegen des geringen Anteils der (100)-Facetten und deren Kippung zur Oberflächennormalen können wir aber davon ausgehen, dass der Beitrag dieser Facetten vergleichsweise klein ist (als Folge der Oberflächenauswahlregel erwarten wir eine Abschwächung der IR-Absorption für an kleinen, gekippten Facetten adsorbiertes CO, siehe z.B. Lit. [21]). Aus diesen Argumenten folgt, dass die Absorptionsbande bei 1960 cm^{-1} zum größten Teil an Defektplätzen adsorbiertem CO zuzuordnen ist und hier insbesondere der Adsorption an den Kantenplätzen der Kristallite (siehe Abbildung 1). Allerdings sei darauf hingewiesen, dass die Signale starken Dipolkopplungseffekten unterliegen. Daher spiegeln die relativen Signalintensitäten nicht direkt die relativen Häufigkeiten der entsprechenden Plätze wider, sondern das Defektsignal bei höherer Frequenz kann auf Kosten des regulären Signals bei niedrigerer Frequenz an Intensität gewinnen.^[22]

Nach längerer Methanol-Dosierung beobachteten wir charakteristische Veränderungen des CO-Absorptionsspektrums (Abbildung 2b, gefüllte Symbole). Das Defektsignal bei 1960 cm^{-1} (1) wurde nahezu vollständig unterdrückt, während das Absorptionssignal im On-top-Bereich (3, 2090 cm^{-1}) deutlich an Intensität gewann. Die übrigen Teile des Absorptionsspektrums, insbesondere der Bereich unterhalb von 1950 cm^{-1} (reguläre Facetten), blieben nahezu unverändert. Obwohl die oben erwähnte Dipolkopplung eine genaue Quantifizierung verhindert, lässt sich aus diesen Beobachtungen doch schließen, dass die durch den C-O-Bindungsbruch erzeugten Kohlenstoffspezies insbesondere die Adsorption an Defektplätzen der Pd-Partikel (d.h. an Kanten- und Stufenplätzen) beeinflussen. Hieraus folgt, dass die bei der Methanolzersetzung gebildeten Kohlenstoffspezies bevorzugt an diesen Defektplätzen adsorbieren.

Im nächsten Schritt untersuchten wir die Auswirkung der Kohlenstoffanlagerung auf die Kinetik beider Reaktionswege. Das durch die Kohlenstoffbildung verursachte langsame Absinken der CO-Adsorptionskapazität kann in situ durch TR-RAIR-Spektroskopie verfolgt werden. Zur Quantifizierung des durch Kohlenstoff bedeckten Oberflächenanteils kalibrierten wir die integrale CO-Absorption als Funktion der Bedeckung (θ_{CO} : Anteil der Pd-Oberflächenplätze, die durch CO bedeckt sind; auch hier ist zu beachten, dass es für RAIRS aufgrund der Dipolkopplung keinen einfachen Zusammenhang zwischen Absorption und Bedeckung gibt^[21]), indem wir eine Haftkoeffizientmessung und ein TR-RAIRS-Experiment kombinierten. Mittels der erhaltenen Kalibrierungskurve bestimmten wir den durch Kohlenstoff bedeckten Anteil der Oberfläche als Funktion der

Methanol-Expositionszeit ($\theta_C(t) = \theta_{CO}(0) - \theta_{CO}(t)$, $\theta_{CO}(0)$: Anfangsbedeckung durch CO). Wir erhielten eine anfänglich rasche Kohlenstoffbildung, deren Geschwindigkeit aber mit zunehmender Kohlenstoffbedeckung rasch abnahm (Abbildung 3; die berechneten Geschwindigkeiten der Kohlenstoffbildung, $r_C = d(\theta_{CO}(0) - \theta_{CO}(t))/dt$, sind ebenfalls angegeben). Aus dieser Beobachtung können wir direkt schließen, dass der C-O-Bindungsbruch mit hoher Geschwindigkeit nur an den Defektplätzen erfolgt, die ihrerseits während der fortschreitenden Reaktion blockiert werden, nicht aber an den regulären Facettenplätzen.

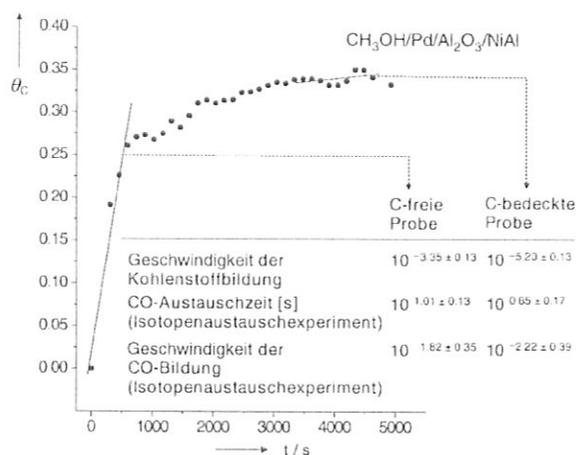


Abbildung 3. Abgeschätzte Kohlenstoff-Bedeckung als Funktion der Methanol-Expositionszeit t (ermittelt aus TR-RAIR-Spektren, Oberflächentemperatur 440 K, $\theta_C = \theta_{CO}(0) - \theta_{CO}(t)$ pro Monolage) sowie berechnete Geschwindigkeiten (in Monolagen pro Sekunde) für die Kohlenstoff-(C-O-Bindungsbruch) und die CO-Bildung (Dehydrierung).

Als nächstes schloss sich die Frage an, ob die Kinetik der konkurrierenden Reaktion, d. h. der Dehydrierung, durch die Kohlenstoffbildung ähnlich beeinflusst wird. Aus experimentellen Gründen^[23] bestimmten wir die Geschwindigkeit der Dehydrierung über ein Isotopenaustauschexperiment, kombiniert mit einer Detektion durch TR-RAIR-Spektroskopie. Hierzu schalteten wir zwischen $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$ - und $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ -Strahlen gleicher Intensität um und folgten dem Austausch zwischen den jeweiligen Dehydrierungsprodukten ^{12}CO und ^{13}CO (IR bei 440 K: $\bar{\nu}(^{12}\text{C}=\text{O}) = 1900, 1840 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\nu}(^{13}\text{C}=\text{O}) = 1860, 1800 \text{ cm}^{-1}$). Auf diese Weise war die Zeitkonstante τ_{CO} für den CO-Austausch auf dem C-freien und auf dem partiell C-bedeckten Katalysator zugänglich. Des Weiteren ermittelten wir wie oben dargestellt die stationären CO-Bedeckungen, um daraus die entsprechenden Geschwindigkeiten für die CO-Bildung (oder Methanol-Dehydrierung), $r_{CO} = \theta_{CO} \tau_{CO}^{-1}$, zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 zusammengefasst.

Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit des C-O-Bindungsbruchs mit zunehmender Kohlenstoffbedeckung drastisch abnahm, während die des CO-Austauschs nahezu unverändert blieb. Die leichte Abnahme der Dehydrierungsgeschwindigkeit spiegelt lediglich die Abnahme der kohlenstofffreien Pd-Oberfläche wider. Eine quantitative Betrachtung zeigt, dass das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Dehydrierung und C-O-Bindungsbruch, r_{CO}/r_C , von etwa 30

auf der C-freien Probe auf etwa 1000 auf der partiell C-bedeckten Probe ansteigt.

Uns ist es somit erstmals gelungen, die unterschiedliche katalytische Aktivität von auf einem wohldefinierten Modellkatalysator koexistierenden Reaktionszentren direkt zu beweisen. Durch Kombination von Molekülstrahlmethoden mit der TR-RAIR-Spektroskopie konnten wir zeigen, dass bei der Methanolzersetzung an wohlgeordneten Pd-Kristalliten zwei Reaktionswege miteinander konkurrieren: Rasche Dehydrierung führt zur Bildung von CO und langsamer C-O-Bindungsbruch zur Erzeugung von Kohlenstoff/Kohlenwasserstoffspezies. Mit CO als Testmolekül ließ sich nachweisen, dass der C-O-Bindungsbruch bevorzugt an Defektplätzen (Kanten und Stufen) der Partikel erfolgt, die Dehydrierung dagegen nicht.

Experimentelles

Für die Messungen in der UHV-Molekülstrahlapparatur wurden ein CH_3OH -Strahl (Merck, >99,8%) und ein $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ -Strahl (Cambridge Isotope Laboratories, >99%) über Effusivstrahlquellen basierend auf Multikanalplatten erzeugt. Alle Experimente mit Methanolstrahlen wurden bei einer Oberflächentemperatur von 440 K und einer Strahlintensität von 5.3×10^{14} Molekülen pro cm^2 und s durchgeführt.

Die in Abbildung 2 gezeigten RAIR-Spektren (Probentemperatur während der Messung: 100 K; jeweils nach Sättigung der Oberfläche mit CO bei 300 K) wurden vor und nach der Einwirkung einer Methanol-Dosis von 2.5×10^{15} Molekülen pro cm^2 aufgenommen. Die in Abbildung 3 angegebenen Geschwindigkeiten für die partiell C-bedeckte Probe wurden für ähnliche Methanol-Dosierungen erhalten. Für die Isotopenaustauschexperimente wurden die Strahlen über computergesteuerte Shutter moduliert, die sich jeweils in der zweiten von zwei differenziellen Pumpstufen der Strahlquellen befinden. Die für die Bedeckungskalibrierung verwendete Haftkoeffizientenmessung wurde unter Verwendung eines Quadrupolmassenspektrometers (ABB Extrel) und eines in einer Überschallexpansion erzeugten CO-Strahls durchgeführt (2.2×10^{13} Moleküle pro cm^2 und s, Oberflächentemperatur: 300 K). Die IR-Spektren wurden mit einem Vakuum-FTIR-Spektrometer (Bruker IFS 66v) mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen.

Der Aluminiumoxidfilm wurde durch Ionenbeschuss und anschließendes Ausheilen eines NiAl(110)-Einkristalls, gefolgt von einer Oxidations- und Ausheilprozedur, die im Detail in Lit. [9] beschrieben ist, erzeugt. Reinheit und Ordnungsgrad des Films wurden mittels LEED (Low Energy Electron Diffraction) und AES (Auger Electron Spectroscopy) kontrolliert. Vor dem Experiment wurde Pd (Reinheit >99,9%; Pd-Bedeckung: 2.7×10^{15} Atome pro cm^2 , Probentemperatur: 300 K) unter Verwendung einer Elektronenstrahlverdampferquelle (Focus, EFM 3) deponiert. Der Pd-Fluss wurde über eine Schwingquarzwage kalibriert. Nach der Präparation wurden die Pd-Partikel wie in Lit. [13, 24] beschrieben durch Sauerstoff- und CO-Behandlung stabilisiert.

- [1] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* **2000**, *39*, 25, zit. Lit.
- [2] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231, zit. Lit.
- [3] G. A. Kok, A. Noordermeer, B. E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* **1983**, *135*, 65.
- [4] R. P. Holroyd, M. Bowker, *Surf. Sci.* **1997**, *377*–379, 786.
- [5] M. Rebholz, N. Kruse, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 7745.
- [6] J.-J. Chen, Z.-C. Jiang, Y. Zhou, B. R. Chakraborty, N. Winograd, *Surf. Sci.* **1995**, *328*, 248.
- [7] H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 452, zit. Lit.
- [8] K. Hayek, B. Jenewein, B. Klotzer, W. Reichl, *Top. Catal.* **2001**, *12*, 25, zit. Lit.
- [9] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, T. Bertrams, H. Neddermeyer, K. Müller, *Surf. Sci.* **1994**, *318*, 61.

- [10] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 127.
- [11] K. Wolter, O. Seiferth, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1998**, *399*, 190.
- [12] M. Frank, M. Bäumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4265.
- [13] I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, M. Heemeier, M. Bäumer, J. Libuda, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 5.
- [14] S. Shaikhutdinov, M. Frank, M. Bäumer, S. D. Jackson, R. Oldman, J. C. Hemminger, H.-J. Freund, *Catal. Lett.*, im Druck.
- [15] M. P. D'Evelyn, R. J. Madix, *Surf. Sci. Rep.* **1984**, *3*, 413.
- [16] M. Asscher, G. A. Somorjai in *Atomic and Molecular Beam Methods, Vol. 2* (Hrsg.: G. Scoles), Oxford University Press, Oxford, **1988**, S. 489.
- [17] J. Libuda, I. Meusel, J. Hartmann, H.-J. Freund, *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 4395.
- [18] J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, L. Piccolo, C. R. Henry, H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4669.
- [19] I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, J. Libuda, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3567.
- [20] V. Matolin, M. Rebholz, N. Kruse, *Surf. Sci.* **1991**, *245*, 233.
- [21] F. M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* **1983**, *3*, 107.
- [22] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* **1992**, *16*, 51.
- [23] Wegen des Fragmentierungsmusters von CH_3OH , das wie CO m/z 28 als ein Hauptfragment liefert, und der niedrigen Reaktionswahrscheinlichkeiten ist eine direkte quadrupolmassenspektrometrische Messung der Reaktionswahrscheinlichkeiten nicht möglich.
- [24] S. Shaikhutdinov, M. Heemeier, J. Hoffmann, I. Meusel, B. Richter, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck, J. Libuda, H.-J. Freund, R. Oldman, S. D. Jackson, C. Konvicka, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* **2002**, *501*, 270.