

Präparation und Charakterisierung eines bimetallichen Modellkatalysators: Co-Pd-Nanopartikel auf Al₂O₃**

Michael Heemeier, Anders F. Carlsson,
Matthias Naschitzki, Martin Schmal,
Marcus Bäumer* und Hans-Joachim Freund

Eine wichtige Voraussetzung für Studien, die auf ein *mikroskopisches* Verständnis katalytischer Systeme abzielen, ist die Entwicklung geeigneter, wohldefinierter Modellsysteme. Dabei kommt der Anpassung eines Modellsystems an die strukturelle Komplexität der Realsysteme, der Überwindung

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Bäumer, M. Heemeier, Dr. A. F. Carlsson,
M. Naschitzki, Prof. Dr. H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Chemische Physik
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4101
E-mail: baeumer@fhi-berlin.mpg.de
Prof. Dr. M. Schmal
NUCAT-COPPE
Federal University of Rio de Janeiro (Brasilien)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Max-Planck-Gesellschaft sowie die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt. A.F.C. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. Wir danken Prof. V. Matolin (Prag), Prof. J. Nørskov (Lyngby) und Dr. T. Risse (Fritz-Haber-Institut, Berlin) für wertvolle Diskussionsbeiträge sowie K. H. Hansen (Arbeitsgruppe Prof. F. Besenbacher, Århus) für experimentelle Beiträge zu Beginn des Projektes.

des „materials gap“, eine große Bedeutung zu. Der Schwerpunkt des Interesses hat sich deshalb auch bei Trägerkatalysatoren von Einkristallen, deren Studium lediglich ein Verständnis der Adsorptions- und Reaktionseigenschaften ausgedehnter Oberflächen ermöglicht, hin zu Metallpartikeln auf Oxidträgern verschoben.^[1,2] Mit solchen Systemen lassen sich sowohl Partikelgrößeneffekte als auch Metall-Träger-Wechselwirkungen untersuchen, d. h. Faktoren, die für die katalytische Wirksamkeit gleichermaßen entscheidend sein können. Nach wie vor ist trotz Fortschritten in den letzten Jahren die definierte und reproduzierbare Präparation von Modellsystemen für komplexe Katalysatoren eine große Herausforderung.

Die vorliegende Arbeit behandelt diese Aufgabenstellung anhand von bimetallicen Katalysatoren. Derartige Systeme stellen eine außerordentlich interessante Klasse von Katalysatoren dar, da sich die katalytischen Eigenschaften eines Metalls durch Zugabe des anderen Metalls durch so genannte Liganden- oder Ensembleeffekte beeinflussen lassen.^[3] Für bimetalliche Co-Pd-Partikel konnte z. B. gezeigt werden, dass sich die Selektivität bei Fischer-Tropsch-Reaktionen gegenüber der reinen Co-Partikel deutlich steigern lässt.^[4-8] Da die Umwandlung natürlicher Ressourcen in Synthesegas und anschließend in saubere Treibstoffe durch Fischer-Tropsch-Synthesen in Zukunft immer wichtiger werden wird,^[9] kommt einem fundierten Verständnis derartiger Effekte mithilfe geeigneter Modellsysteme eine große Bedeutung zu.

Unser Ansatz basiert auf der Aufdampfung der Metalle auf einen geeigneten Oxidträger unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen. Es wurde ein dünner Aluminiumoxidfilm verwendet, der auf einer NiAl(110)-Einkristalloberfläche hergestellt wurde und der die Anwendung der Rastertunnelmikroskopie (RTM) sowie temperaturprogrammierter Desorption (TPD) gestattet.^[10] Auf diesem Film wurden kleine Pd-Co-Partikel durch sequentielles Verdampfen der beiden Metalle erzeugt. Inspiriert durch frühere Arbeiten von Henry und Mitarbeitern,^[11,12] wurden in kontrollierbarer Weise unterschiedliche Morphologien und Zusammensetzungen der Partikel generiert, wobei das unterschiedliche Nucleations- und Wachstumsverhalten der beiden Metalle auf dem Substrat genutzt wurde.

In Abbildung 1 sind solche RTM-Bilder nach alleiniger und nach gemeinsamer Verdampfung von Pd und Co zu sehen. Im Falle des reinen Pd nucleiert die Mehrzahl der Pd-Partikel an Liniendefekten des Trägers. Bei diesen in den RTM-Bildern als weiße Linien erscheinenden Defekten handelt es sich um Antiphasen- und Reflexionsdomänengrenzen des Al_2O_3 -Filmes, wie an anderer Stelle ausführlich erläutert ist.^[13] Weiterhin fällt die regelmäßige Form der Partikel auf, die einen kristallinen Aufbau der Aggregate nahe legt. Durch genauere Untersuchungen konnten wir zeigen, dass die

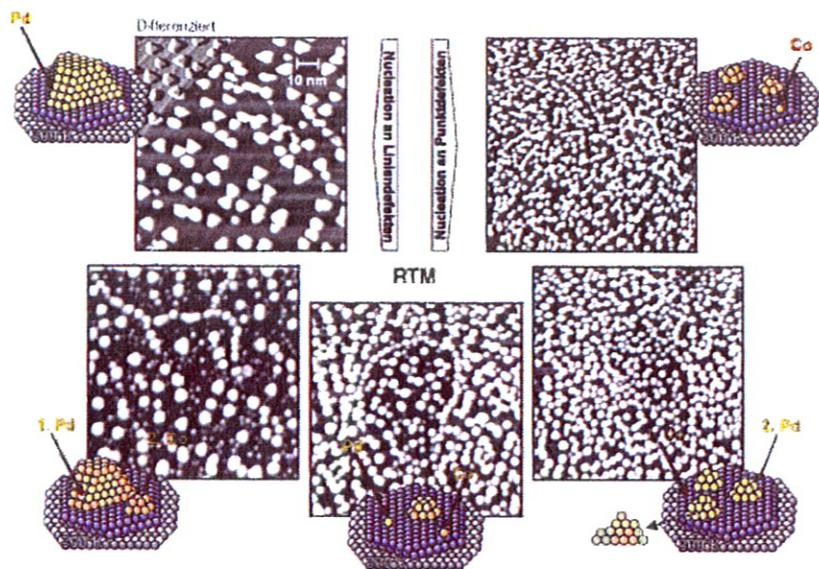


Abbildung 1. Rastertunnelmikroskopische (RTM)-Bilder (100 nm × 100 nm), die nach der alleinigen (obere Reihe) und gemeinsamen Deponierung (untere Reihe) von 2 Å Pd und 2 Å Co bei 300 K auf einen Aluminiumoxidfilm aufgenommen wurden. Bei der gemeinsamen Deponierung wurden die Metalle entweder nacheinander (links: 1. Pd/2. Co, rechts: 1. Co/2. Pd) oder gleichzeitig (Mitte) aufgedampft. Die Kugelmodelle zeigen den schematischen Aufbau der untersuchten Systeme: grau: NiAl-Substrat; blau: Al_2O_3 -film; hellblau: Defekte des Al_2O_3 -Filmes; gelb: Pd-atome; orange: Co-Atome.

exponierten Flächen hauptsächlich aus (111)-Facetten bestehen.^[14] Reines Co nucleiert dagegen überwiegend an Punktdéfekten des Trägers.^[15,16] Wie man anhand des entsprechenden RTM-Bildes in Abbildung 1 sehen kann, führt dies sowohl zu einer deutlich höheren Dichte als auch zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Partikel auf der Oberfläche. Anders als bei Pd ergeben sich keine Hinweise auf eine kristalline Ordnung der Aggregate.

Wenn man nun Pd auf eine mit Co-Partikeln bereits vorbedeckte Probe deponiert, so ist aufgrund der höheren Mobilität des Pd auf der Oberfläche des Filmes davon auszugehen, dass dieses an den Co-Partikeln nucleiert, bevor es die Liniendefekte erreichen kann. Das RTM-Bild in Abbildung 1 bestätigt diese Erwartung. Die Partikelverteilung ist hier nahezu identisch mit derjenigen des reinen Co. Daraus kann man schließen, dass die Aggregate aus einem Co-Kern und einer Pd-Hülle bestehen. Falls hingegen zuerst Pd und anschließend Co aufgedampft wird, so sollten die weniger mobilen Co-Atome sowohl die Pd-Kristallite bedecken als auch zwischen diesen nucleieren. In Übereinstimmung damit sind im entsprechenden RTM-Bild dreieckige und sechseckige Kristallite sowie eine größere Zahl kleinerer Partikel dazwischen zu erkennen.

Wir haben auch Proben untersucht, die durch gleichzeitiges Verdampfen beider Metalle hergestellt wurden. Das dazugehörige RTM-Bild (Abbildung 1, unten, Mitte) zeigt eine Situation, die im Wesentlichen zwischen den Ergebnissen für die sequentielle Verdampfung liegt. Da die Struktur dieser Partikel bislang noch ungeklärt ist, werden sie im Folgenden jedoch nicht weiter diskutiert.

Um die durch die RTM-Resultate nahe gelegten Strukturmodelle zu überprüfen, haben wir TPD-Experimente mit CO

als Sondenmolekül durchgeführt. CO bevorzugt auf den beiden Metallen unterschiedliche Adsorptionsplätze. Im Falle von Pd adsorbiert es vorzugsweise auf Dreifachmuldenplätzen, dann auf Brückenplätzen und schließlich auf terminalen Plätzen.^[17,18] Bei Co ist die Reihenfolge umgekehrt: Hier adsorbiert CO zunächst auf terminalen und dann auf höherkoordinierten Plätzen.^[19,20]

In den Abbildungen 2 und 3 sind TPD-Spektren für beide Typen bimettallischer Partikel gezeigt, d. h. für Partikel, die in der Reihenfolge 1. Pd/2. Co bzw. 1. Co/2. Pd hergestellt wurden.

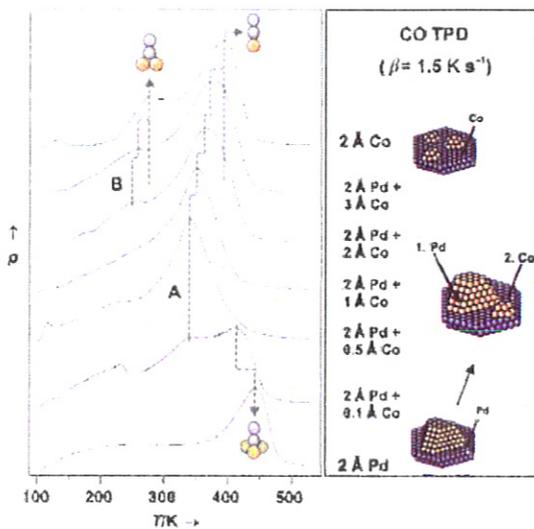


Abbildung 2. Temperaturprogrammierte CO-Desorptionsspektren von bimettallischen Pd-Co-Partikeln auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$. Die Partikel wurden hergestellt, indem zunächst 2 \AA Pd (1 \AA Pd $\approx 6.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) und anschließend verschiedene Mengen Co aufgedampft wurden. Die Spektren für reine Pd- und Co-Partikel sind zu Vergleichszwecken ebenfalls gezeigt. Vor der Aufnahme der Spektren wurden die Partikel bei 100 K mit 20 L CO dosiert ($1 \text{ L} \approx 10^{-6} \text{ Torr}$). Die Heizgeschwindigkeit betrug 1.5 K s^{-1} . Die Farbwahl der Kugelmodelle entspricht der in Abbildung 1.

den. Das unterste Spektrum in Abbildung 2 und das oberste Spektrum in Abbildung 3 entsprechen der Desorption von reinen Pd-Partikeln. Hierbei ist der Zustand bei ca. 450 K mit der Desorption von Dreifachmuldenplätzen verbunden, was mit Daten für Pd(111)-Einkristalloberflächen^[18] und IR-spektroskopischen Untersuchungen an Pd-Partikeln übereinstimmt.^[21] Die breite Schulter bei tieferen Temperaturen wird hingegen durch die graduelle Entvölkerung von Brücken- und terminalen Plätzen hervorgerufen. Im Falle der reinen Co-Partikel (oberstes Spektrum in Abbildung 2 und unterstes Spektrum in Abbildung 3) lässt sich das Spektrum auf der Basis von Einkristalldaten^[20] durch die Desorption von terminalen Plätzen bei ca. 390 K und, in geringerem Umfang, von Brückenplätzen bei ca. 280 K erklären.

Wenn wir uns nun den bimettallischen Partikeln zuwenden und hier zunächst die Reihenfolge 1. Pd/2. Co betrachten (Abbildung 2), so fällt auf, dass bereits kleine Mengen Co, aufgedampft auf einen Pd-vorbedeckten Al_2O_3 -Film, zu großen Veränderungen im TPD-Spektrum führen. Zu Beginn der Bedeckungsreihe lässt sich eine signifikante Erniedrigung der Desorptionstemperatur von Pd-Dreifachmuldenplätzen

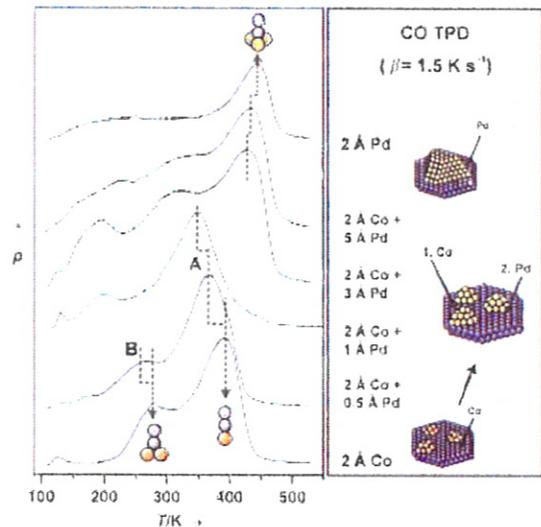


Abbildung 3. Temperaturprogrammierte CO-Desorptionsspektren von bimettallischen Pd-Co-Partikeln auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$. Die Partikel wurden hergestellt, indem zunächst 2 \AA Co (1 \AA Co $\approx 9.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) und anschließend verschiedene Mengen Pd aufgedampft wurden. Die Spektren für reine Pd- und Co-Partikel sind zu Vergleichszwecken ebenfalls gezeigt. Vor der Aufnahme der Spektren wurden die Partikel bei 100 K mit 20 L CO dosiert ($1 \text{ L} \approx 10^{-6} \text{ Torr}$). Die Heizgeschwindigkeit betrug 1.5 K s^{-1} . Die Farbwahl der Kugelmodelle entspricht der in Abbildung 1.

beobachten (ca. 25 K). Zur gleichen Zeit entwickelt sich ein neuer Zustand bei ca. 350 K , der mit steigender Co-Bedeckung dominant wird und der schließlich die Desorption von Pd-Dreifachmuldenplätzen verdrängt.

Im Prinzip können zwei Effekte für das unterschiedliche Adsorptions- und Desorptionsverhalten einer Legierungsoberfläche im Vergleich zu den reinen Metallen verantwortlich sein: elektronische und strukturelle Effekte.^[22,23] Der erste Typ, auch Ligandeneffekt genannt, liegt vor, wenn die Wechselwirkung eines Adsorbates mit einem speziellen Adsorptionsplatz durch ein zweites Metall in der Umgebung modifiziert wird. Da in bimettallischen Systemen die CO-Pd-Bindung im Allgemeinen geschwächt wird,^[23] kann die Verschiebung des Desorptionsmaximums im Pd-Spektrum zu niedrigeren Temperaturen unmittelbar durch einen Ligandeneffekt des die Pd-Kristallite teilweise bedeckenden Co erklärt werden. Der zweite Effekt, Ensembleeffekt genannt, spielt lediglich bei höherkoordinierten Plätzen, d. h. Brücken- oder Muldenplätzen, eine Rolle. Er wird beobachtet, falls ein Atom, welches an einem solchen Adsorptionsplatz beteiligt ist, durch ein anderes Atom ausgetauscht wird, sodass das ursprüngliche Ensemble verloren geht. Da dreifach koordinierte Plätze durch diesen Effekt besonders stark betroffen sein sollten, ist die frühe Unterdrückung des entsprechenden Desorptionszustandes im Pd-Spektrum nicht erstaunlich.

Mit zunehmender Co-Bedeckung (Abbildung 2) verschiebt sich der Zustand bei 350 K zu höheren Temperaturen, bis bei sehr hohen Bedeckungen das Desorptionsspektrum dem des reinen Co ähnelt. Daher ordnen wir den in den Spektren mit **A** gekennzeichneten Zustand der Desorption von CO-Molekülen zu, die terminal an die auf den Pd-Kristalliten verteilten Co-Atome gebunden sind. Hierbei kann die Verschiebung zu höheren Temperaturen dem abnehmenden Ligandeneffekt

des Pd mit steigender Co-Bedeckung zugeschrieben werden. Man beachte auch, dass der mit **B** gekennzeichnete Zustand, der auf Co-Brückenplätze hinweist, später im Spektrum erscheint, wie dies aufgrund des hier zu berücksichtigenden Ensembleeffektes zu erwarten ist.

Bislang wurde nur die Desorption von den mit Co bedeckten Pd-Kristalliten diskutiert. Im mittleren Bedeckungsbereich jedoch lässt das breite Desorptionsmaximum mit einer deutlichen Schulter bei höheren Temperaturen darauf schließen, dass die kleinen, in der RTM-Aufnahme sichtbaren Co-Partikel (Abbildung 1), die sich zwischen den Pd-Kristalliten bilden, auch in den TPD-Spektren nachgewiesen werden können.

Auch für die Verdampfungsreihenfolge 1. Co/2. Pd bestätigen die TPD-Experimente die RTM-Resultate (Abbildung 3). In diesem Fall wird ein neuer Desorptionszustand für an Co terminal gebundenes CO bei tieferer Temperatur (**A**) beobachtet, der den durch Pd modifizierten Bereichen auf den Co-Partikeln zugeordnet werden kann. Die Schulter bei der ursprünglichen Desorptionstemperatur, die im ersten Spektrum der Serie noch deutlich erkennbar ist, zeigt größere und zu diesem Zeitpunkt noch unbedeckte Co-Flächen an. Die Verschiebung des Maximums zu tieferer Temperatur kann wiederum im Rahmen eines Ligandeneffektes verstanden werden. Mit steigender Bedeckung und mithin steigendem elektronischem Einfluss des Pd verschiebt sich die Desorption zu noch tieferen Temperaturen, bis schließlich keine Desorption von reinen Co-Plätzen mehr auftritt.

Sobald eine komplette Pd-Hülle gebildet ist, d. h. bei hohen Pd-Bedeckungen, wird die Desorption von Pd-Dreifachmuldenplätzen beobachtet. Auf den ersten Blick mag es überraschend sein, dass hierfür relativ große Mengen benötigt werden. Dafür können zwei Gründe verantwortlich sein: 1) der starke Ensembleeffekt, der für diesen Platz zu erwarten ist, und 2) die im Vergleich zur anderen Verdampfungsreihenfolge kleineren und ungeordneteren Partikel, welche vermutlich intakte Dreifachmuldenplätze in geringerem Ausmaß exponieren.

Wir haben hier eine Methode zur Präparation bimetallischer Pd-Co-Nanopartikel vorgestellt. Durch gezielte Nutzung von Nucleations- und Wachstumseffekten konnten Partikel unterschiedlicher Morphologie und Zusammensetzung erhalten werden. Mittels temperaturprogrammierter Desorption von CO ließen sich die durch RTM nahe gelegten Strukturen bestätigen; ferner ließ sich zeigen, dass Ensemble- und Ligandeneffekte die Adsorptionseigenschaften der Partikel verändern.

Experimentelles

Das in dieser Arbeit verwendete UHV-System ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben.^[24] Es besteht aus einer kommerziellen Analysenkammer (Omicron) mit einem RTM/AFM-Instrument, einem Photoelektronenspektrometer nebst Röntgenröhre (XPS) sowie einer Optik zur Aufnahme von Elektronenbeugungsbildern (LEED). Ein Transfersystem verbindet die Analysenkammer mit einer kleineren Präparationskammer, die einen Pd- und Co-Verdampfer sowie Einrichtungen für die Reinigung der Probe, die Gasdosierung und TPD-Experimente enthält. Die Verdampfungsgeschwindigkeit der beiden Metallverdampfer wurde sowohl mit einer Schwingquarzwage in einer anderen Kammer geeicht als auch durch RTM überprüft. Die Angaben zur aufgedampften Menge in dieser

Arbeit sind nominelle Schichtdicken, wie sie mit der Schwingquarzwage gemessen wurden. Der NiAl(110)-Kristall wurde durch Ar⁺-Ionenbeschuss gereinigt. Bei der Präparation des Al₂O₃-Filmes wurde auf eine bereits bekannte Vorschrift zurückgegriffen.^[10,13]

Vor den TPD-Messungen wurde die auf 100 K gekühlte Probe mit CO dosiert und weniger als 1 mm vor der Eintrittsöffnung des Massenspektrometers positioniert. Die Probe wurde durch ein Wolframfilament, das auf der Rückseite des Kristalls montiert war, mittels Strahlungsheizung geheizt. Eine lineare Temperaturrampe wurde mithilfe eines Temperaturreglers und einer Endstufe (Schlichting Physikalische Instrumente) erzeugt. Die TPD-Spektren wurden während einer solchen Temperaturrampe durch gleichzeitige Messung der Temperatur und der Partialdrücke der desorbierenden Spezies aufgenommen. Blindexperimente vom reinen Oxidfilm ohne aufgedampfte Metalle zeigten Desorption kleiner Gas-mengen mit den Massen 2, 16, 18, 28, 32 und 44 unterhalb von 150 K, die durch Desorption vom Heizfilament oder vom Probenaufbau verursacht wurden (der Al₂O₃-Film adsorbiert kein CO oberhalb von 90 K^[13]); diese Signale waren mindestens eine Größenordnung kleiner als diejenigen, die von den Metallpartikeln stammen.

- [1] *Advances in Catalysis, Vol. 45* (Hrsg.: B. C. Gates, H. Knözinger), Academic Press, San Diego, 2000.
- [2] *Frontiers in Surface and Interface Science* (Hrsg.: C. B. Duke, E. W. Plummer), Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [3] J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts*, Wiley, New York, 1983.
- [4] H. Idriss, C. Diagne, J. P. Hindermann, A. Kinnemann, M. A. Barteau in *Proceedings, 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 1992, Vol. Part C* (Hrsg.: L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tetenyi), Elsevier, Budapest, 1992, S. 2119.
- [5] M. P. Kapoor, A. L. Lapidus, A. Y. Krylova, *Proceedings, 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 1992, Vol. Part C* (Hrsg.: L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tetenyi), Elsevier, Budapest, 1992, S. 2741.
- [6] W. Juszczyk, Z. Karpinski, D. Lomot, J. Pielaszek, Z. Paal, A. Y. Stakheev, *J. Catal.* 1993, 142, 617.
- [7] F. B. Noronha, M. Schmal, C. Nicot, B. Moraweck, R. Frety, *J. Catal.* 1997, 168, 42.
- [8] S. Bischoff, A. Weigt, K. Fujimoto, B. Lücke, *J. Mol. Catal. A* 1995, 95, 259.
- [9] K. Weissmermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3rd ed., VCH, Weinheim, 1997.
- [10] R. M. Jaeger, H. Kühlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach, *Surf. Sci.* 1991, 259, 235.
- [11] F. Gimenez, C. Chapon, C. R. Henry, *New J. Chem.* 1998, 22, 1289.
- [12] S. Giorgio, C. Chapon, C. R. Henry in *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, 1999, S. 1194.
- [13] M. Frank, M. Bäumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, 2, 3723.
- [14] K. H. Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Laegsgaard, M. Bäumer, H.-J. Freund, F. Besenbacher, I. Stensgaard, *Phys. Rev. Lett.* 1999, 83, 4120.
- [15] T. Hill, M. Mozaffari-Afshar, J. Schmidt, T. Risse, S. Stempel, M. Heemeier, H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* 1998, 292, 524.
- [16] M. Bäumer, M. Frank, M. Heemeier, R. Kühnemuth, S. Stempel, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* 2000, 454–456, 957.
- [17] T. Giessel, O. Schaff, C. J. Hirschmugl, V. Fernandez, K. M. Schindler, A. Theobald, S. Bao, R. Lindsay, W. Berndt, A. M. Bradshaw, D. Baddleley, A. F. Lee, R. M. Lambert, D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* 1998, 406, 90.
- [18] X. Guo, J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 6761.
- [19] J. Lahtinen, J. Vaari, K. Kauraala, E. A. Soares, M. A. Van Hove, *Surf. Sci.* 2000, 448, 269.
- [20] J. Lahtinen, J. Vaari, K. Kauraala, *Surf. Sci.* 1998, 418, 502.
- [21] K. Wolter, O. Seiferth, H. Kühlenbeck, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* 1998, 399, 190.
- [22] C. T. Campbell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41, 775.
- [23] J. A. Rodriguez, *Surf. Sci. Rep.* 1996, 24, 223.
- [24] S. Stempel, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1998.