

Hydrierung an Metalloberflächen: Warum sind Nanoteilchen aktiver als Einkristalle?***

Aidan M. Doyle, Shamil K. Shaikhutdinov,*
S. David Jackson und Hans-Joachim Freund

Platin, Rhodium und Palladium sind hoch aktive Katalysatoren für die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.^[1] Der von Horiuti und Polanyi^[2] 1934 erstmals vorgeschlagene Reaktionsmechanismus umfasst vier Schritte: a) Wasserstoffadsorption auf der Metalloberfläche, b) Alkenadsorption, c) Wasserstoffaddition an das Alken und d) Desorption des Reaktionsproduktes (des Alkans). Technische Hydrierungskatalysatoren sind so komplex, dass es nicht einfach möglich ist, Reaktionsmechanismen auf molekularem Niveau zu untersuchen. Für solche Untersuchungen werden daher Modellsysteme mit geringerer Komplexität gewählt, z.B. Metalleinkristalle oder trägerfixierte Metallnanoteilchen auf Oxidfilmen.^[3–8] Insbesondere mechanistische Untersuchungen zur Strukturempfindlichkeit der Hydrierung wurden mehrheitlich an Metalleinkristallen durchgeführt.^[3] Dabei erwies sich die Hydrierung von Alkenen als im Wesentlichen strukturunempfindliche Reaktion.

Wir zeigen hier, dass Alkene unter Vakuumbedingungen auf Pd-Nanoteilchen hoch effizient hydriert werden, diese Reaktion unter den gegebenen Bedingungen aber auf Pd-Einkristalloberflächen nicht abläuft. Eine Schlüsselrolle bei diesem Prozess kommt schwach gebundenem Wasserstoff unter der äußeren Oberfläche zu. Dieser schwach gebundene Wasserstoff existiert auf dem Einkristall wie auch auf den Nanoteilchen mit unterschiedlichen Bindungsenergien. Er ist allerdings nur auf den Nanoteilchen – aufgrund ihrer geringen Größe – für die Reaktion durch Diffusion zugänglich. In Palladium-Einkristallen diffundiert der Wasserstoff so tief in das Kristallvolumen, dass er für die Reaktion an der Oberfläche nicht mehr zur Verfügung steht.

Wir haben die Reaktion von Ethen und unterschiedlichen Pentenisomeren zum einen auf Pd(111)-Einkristalloberflächen, zum anderen an Pd-Nanoteilchen auf einem dünnen Aluminiumoxidfilm untersucht (Abbildung 1). Die Teilchen haben einen Durchmesser von ungefähr 5 nm und werden zu 90 % von (111)-Facetten^[8] begrenzt (ca. 10 % sind (100)-Facetten). Die Experimente wurden unter Ultrahochvakuumbedingungen mit sauberen wohldefinierten Proben ausge-

[*] Dr. Sh. K. Shaikhutdinov, Dr. A. M. Doyle, Prof. H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4105
E-mail: shaikhutdinov@fhi-berlin.mpg.de

Prof. S. D. Jackson
Department of Chemistry, University of Glasgow
Glasgow, G12 8QQ (Großbritannien)

[**] Wir bedanken uns für die Unterstützung durch das vom britischen Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) und Johnson Matthey gegründete Athena-Projekt.

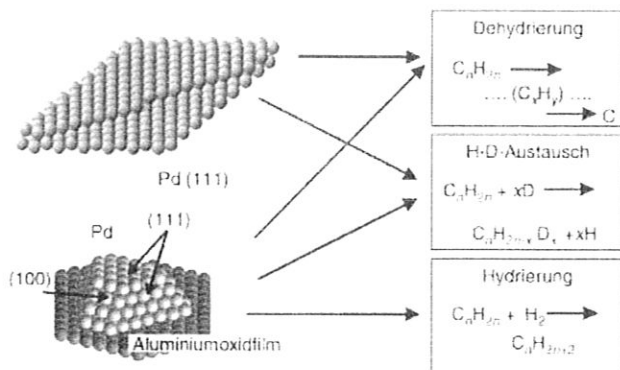


Abbildung 1. Reaktion von Alkenen auf Pd(111)-Einkristalloberflächen (oben) und auf gut facettierten Pd-Nanoteilchen auf einem Aluminiumoxidfilm (unten).

führt. Mit Temperatur-programmierter Desorption (TPD) wurde eine Reihe von Kohlenwasserstoffreaktionen, darunter Dehydrierung und H-D-Austausch, am Einkristall und an den Nanoteilchen untersucht. Eine Hydrierung wurde nur an den Nanoteilchen beobachtet.

Das Adsorptionsverhalten leichter Alkene wie Ethen an Pd-Einkristalloberflächen und Trägerkatalysatoren ist intensiv untersucht worden,^[9,10] entsprechende Untersuchungen an höheren Alkenen sind seltener beschrieben.^[11–14] Madix und Mitarbeiter untersuchten die Adsorption von Alkenen und Dienen auf sauberen und Wasserstoff-belegten Pd(111)- und Pd(100)-Oberflächen mit TPD.^[11,12] Nachgewiesen wurde H-D-Austausch, aber keine Alkenbildung.

In unserer Arbeitsgruppe wurde die Reaktion von Ethen, 1-Penten sowie *trans*- und *cis*-2-Penten auf Pd(111) und auf trägerfixierten Nanoteilchen untersucht.^[15–17] Hier fassen wir die wichtigsten Resultate für *trans*-2-Penten (im Folgenden „Penten“ genannt) zusammen, Details werden Gegenstand einer weiteren Publikation sein.

Die TPD-Spektren für Penten nach Adsorption auf Pd(111) und den trägerfixierten Nanoteilchen belegen, dass das Molekül unterhalb von 280 K undissoziiert desorbiert (Abbildung 2). In Anlehnung an Studien zur Adsorption und Reaktion anderer Alkene^[9–12] wird die Desorption bei 130 K einer kondensierten Schicht, die bei ca. 170 K dem π -gebundenen Molekül und die bei ca. 260 K dem σ -gebundenen Pentenmolekül zugeordnet. Bei höherer Temperatur werden die Moleküle stufenweise dehydriert, wie an der bis 800 K reichenden Wasserstoffentwicklung zu erkennen ist (Ethen: bis 500 K). Die Wasserstoffdesorption von den Pd-Nanoteilchen erfolgt bei deutlich niedrigerer Temperatur (um ca. 100 K) als die Desorption von den Pd(111)-Einkristalloberflächen. Penten desorbiert von beiden Systemen bei etwa der gleichen Temperatur. Ähnlich ist die Situation bei der Ethen-Adsorption: Auch hier liegt die Wasserstoffdesorption um 30 K niedriger (Nanoteilchen: ca. 300 K, Pd(111)-Oberfläche: 350 K). Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die Alkenhydrierung auf Nanopartikeln leichter erfolgen kann als auf einer Pd(111)-Oberfläche.

Bei der Adsorption von Penten auf einer mit D_2 vorgelegten Pd(111)-Oberfläche tritt eine neue Wasserstoffde-

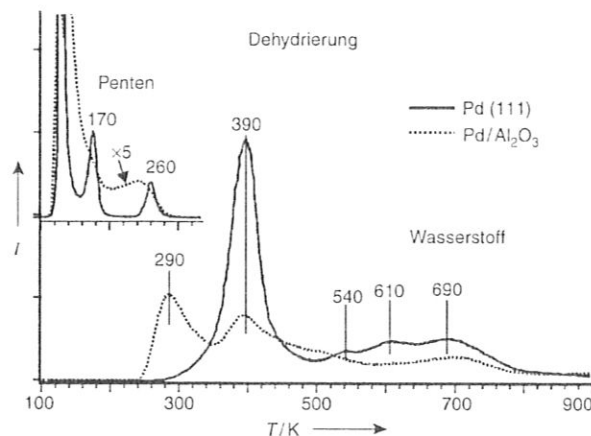


Abbildung 2. TPD-Spektren nach der Adsorption von 1 L Penten bei 100 K.

sorption bei 330 K auf, wohingegen die Desorption bei $T > 390$ K vermindert wird (Abbildung 3). Grund hierfür ist ein H-D-Austausch zwischen adsorbierten D-Atomen und einer teilhydrierten Alkenspezies auf Pd(111)-Oberflächen.^[12]

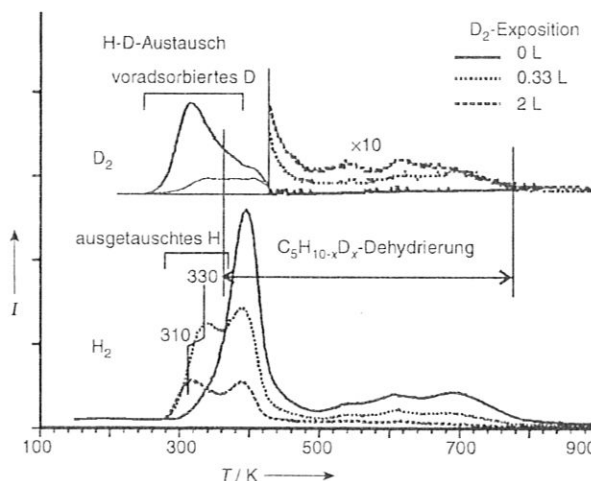


Abbildung 3. H_2 - und D_2 -TPD-Spektren nach Adsorption von Penten auf einer mit unterschiedlichen Mengen D_2 vorgelegten Pd(111)-Oberfläche. Es wurde zunächst bei 200 K adsorbiert, danach wurde Penten (1 L) bei 100 K nachadsorbiert.

Dabei werden H-Atome und deuterierte Pentylspezies wie C_5H_9D oder $C_5H_8D_2$ gebildet. Die deuterierten Pentenmoleküle desorbieren bei ca. 260 K (so wie unmarkiertes Penten) oder werden bei Erwärmung dehydriert, wobei D_2 bei 400–800 K freigesetzt wird. Die von Penten freigesetzten H-Atome rekombinieren oder tauschen mit Deuterium aus und desorbieren als H_2 oder HD bei 310–330 K (Abbildung 3).

Bei Erhöhung des D_2 -Angebots wird die Bildung und anschließende Dehydrierung der $C_5H_{10-x}D_x$ -Spezies graduell unterdrückt, wobei die Menge an desorbiertem H_2 oberhalb von 400 K abnimmt. Demgegenüber nimmt der H-D-Austausch mit steigendem D_2 -Angebot zu. Daher erhöht sich die

Menge an D_2 , die durch Dehydrierung der $C_5H_{10-x}D_x$ -Oberflächenspezies oberhalb 400 K erzeugt wird, mit steigender D_2 -Bedeckung (Abbildung 3).

Parallel dazu wird die Desorption des intakten C_5H_{10} -Moleküls bei 170 K (die bereits früher π -gebundenem Penten zugeordnet wurde) bei D_2 -vorbelegter Oberfläche erhöht (nicht gezeigt). Das bedeutet, dass voradsorbiertes D_2 die Penten-Desorption aus dem π -gebundenen Zustand unterstützt, aber sowohl die Bildung des σ -gebundenen Zustands als auch die nachfolgende Dehydrierung reduziert. Eine Desorption von Pentan, dem Produkt einer Pentenhydrierung (oder von Ethan bei Versuchen mit Ethen), wurde bei Experimenten auf Pd(111)-Oberflächen in keinem Fall beobachtet.

Bei Belegung von Pd-Nanoteilchen wird ein ähnliches Dehydrierungsverhalten festgestellt. Anders als bei den Oberflächenexperimenten beobachtet man allerdings die Bildung von deuteriertem Pentan, $C_5H_{10}D_2$ (Abbildung 4a) (und von $C_2H_4D_2$ bei Versuchen mit Ethen^[15]). Dies belegt eindeutig, dass die Hydrierung nur auf den Pd-Nanoteilchen, aber nicht auf Pd(111)-Einkristalloberflächen erfolgt (und ebenso nicht auf Pd(100)-Oberflächen^[11]).

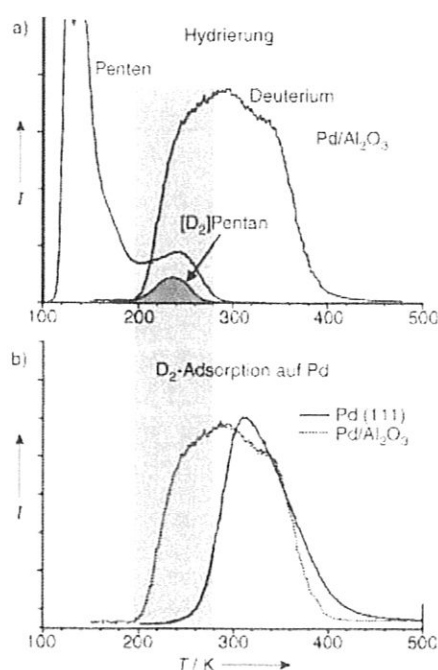


Abbildung 4. a) TPD-Spektren der Desorption von Penten und Wasserstoff nach Adsorption der reinen Substanzen sowie Pentan-TPD-Spektrum nach einem Coadsorptionsexperiment auf Pd-Nanoteilchen. b) Vergleich der D_2 -TPD-Spektren für Pd-Einkristallsubstrate und Pd-Nanoteilchen (1.3 L bei 200 K in beiden Fällen).

Es liegt nahe, bei Pd-Nanoteilchen diese Beobachtung mit der Gegenwart von niedrigkoordinierten Pd-Atomen, wie sie an Kanten und Ecken der Nanoteilchen vorliegen, in Verbindung zu bringen. Um diese Hypothese zu testen, haben wir aufgeraute Pd(111)-Oberflächen untersucht, aber auch in diesem Fall keine Hydrierungsaktivität gefunden.

Daraus ist zu schließen, dass die Oberflächenrauigkeit allein nicht ausreicht, um die für die Hydrierung maßgeblichen aktiven Zentren zu erzeugen.

Das Fehlen einer Hydrierungsaktivität auf Pd-Einkristalloberflächen wurde bereits in der Literatur diskutiert.^[12] Insbesondere wurde auf den Unterschied zu Pt-Einkristalloberflächen hingewiesen, die unter vergleichbaren Bedingungen Hydrierungsaktivität aufweisen.^[18–20] Als Erklärung wurde die unterschiedliche Stärke der Metall-Wasserstoff-Bindung herangezogen. Sehr unterschiedliche Reaktionsmechanismen hielt man dagegen für unwahrscheinlich.^[12] Um zu verstehen, warum Pd-Nanoteilchen Hydrierungsreaktionen vermitteln, haben wir daher die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Pd näher untersucht.

H_2 adsorbiert dissoziativ auf Pd, wobei die gebildeten H-Atome in die Lage unterhalb der Oberfläche sowie in das Volumen des Metalls diffundieren und Zwischengitterplätze einnehmen.^[21–24] Wird einer Pd-Einkristalloberfläche H_2 oberhalb von 200 K angeboten, so diffundieren die H-Atome so tief in das Volumen, dass während der Aufzeichnung eines TPD-Spektrums nicht die gesamte Menge an Wasserstoff freigesetzt werden kann. In Nanoteilchen dagegen ist die Diffusionslänge durch die Größe des Teilchens begrenzt, sodass der gesamte Wasserstoff wieder abgegeben wird.

Abbildung 4b zeigt D_2 -TPD-Spektren für eine Pd(111)-Einkristalloberfläche und für Pd-Nanoteilchen. Das breite Signal bei Desorption von den Nanoteilchen kann in drei Komponenten entfaltet werden, die Maximaltemperaturen bei ca. 340, 280 und 240 K entsprechen.^[15] In einer früheren Studie haben wir das Signal bei höheren Temperaturen Wasserstoffdesorptionen direkt von Oberflächenplätzen zugeordnet, wohingegen die Signale bei Temperaturen unterhalb von 300 K zu Adsorptionszuständen gehören, bei denen die H-Atome Plätze unterhalb der Oberfläche einnehmen.^[15] Bei Desorption von der Pd(111)-Oberfläche beobachtet man nur ein einziges Signal, obwohl sowohl Oberflächenplätze als auch Plätze unterhalb der Oberfläche besetzt sind.^[24] Es wird vermutet, dass dies auf die geringe Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen zurückzuführen ist.^[25]

Die TPD-Spektren in Abbildung 4b belegen, dass Nanoteilchen eine beträchtliche Menge an Wasserstoffatomen enthalten, die schwächer gebunden sind als auf und in Pd(111)-Einkristallen. Andererseits wird molekulares Penten von Einkristallen und Nanoteilchen praktisch gleich stark gebunden (Abbildung 2). Dies lässt darauf schließen, dass die Unterschiede in der Hydrierungsaktivität auf den Unterschieden im Adsorptionsverhalten des Wasserstoffs beruhen. Eine sehr ähnliche Situation liegt bei Experimenten mit Ethen vor.^[15] Der schwach gebundene Wasserstoff, der von Plätzen unterhalb der Oberfläche herrührt, muss somit eine Schlüsselrolle für die Hydrierungsaktivität spielen. Abbildung 4a veranschaulicht die Situation; gezeigt sind dort die TPD-Spektren von molekularem Penten, Deuterium nach Adsorption der reinen Substanzen und dem Hydrierungsprodukt $[D_2]$ Pentan, wie man es nach einem Coadsorptionsexperiment beobachtet hat. Es wird deutlich, dass Pentan nur in dem Temperaturbereich gebildet wird, in dem die TPD-Spektren von Penten und D_2 überlappen. Eine

solche Überlappung existiert praktisch nicht für die Situation auf der Pd(111)-Einkristalloberfläche, sodass hier auch keine Hydrierungsaktivität beobachtet wird. Abbildung 4b zeigt weiterhin, dass der aktive Wasserstoffzustand mit demjenigen Pentenzustand überlappt, der σ -gebundenem Penten zuzuordnen ist. Da dieser σ -gebundene Zustand über die Bildung einer teilhydrierten Pentylspezies den H-D-Austausch vermittelt, liegt der Schluss nahe, dass die Hydrierung mechanistisch über die weitere Addition eines Wasserstoffatoms an die Pentylspezies erfolgt.

Im Unterschied dazu findet man bei der Ethen-Adsorption die Überlappung der TPD-Zustände im Bereich des π -gebundenen Ethenmoleküls.^[15] Dies ist in Einklang mit der Vorstellung, dass bei der Ethenhydrierung die π -gebundene Spezies aktiv ist.^[9,10] Anhand der Überlappung der TPD-Spektren sollte daher die aktive Spezies bei der Hydrierung identifiziert werden können.

Interessant erscheint ein Vergleich der Hydrierungschemie von Ethen und *trans*-2-Penten auf Pd-Einkristall(111)-Oberflächen und Pd-Nanoteilchen: Während bei beiden Pd-Systemen H-D-Austausch stattfindet, liefern nur die Pd-Nanoteilchen die entsprechenden vollhydrierten Produkte Ethan und Pentan unter den hier untersuchten Bedingungen. Es konnte gezeigt werden, dass schwach gebundenen Wasserstoffspezies eine Schlüsselrolle bei der Hydrierungsreaktion zukommt. Auf Nanoteilchen sind diese Spezies wegen der geringen Größe der Teilchen weitaus besser verfügbar als auf Metalleinkristallen, was die weitaus größere Hydrierungsaktivität von Nanoteilchen unter Vakuumbedingungen erklärt. Es wird vermutet, dass unter Umgebungsbedingungen eine Hydrierung auch auf Pd(111) auftritt, da sich bei höherem Druck eine höhere Besetzung von Wasserstoffzuständen unterhalb der Oberfläche und im Volumen einstellt.

Experimentelles

Die Experimente wurden in einer Ultrahochvakuumkammer (Basisdruck $< 10^{-10}$ mbar) durchgeführt, die mit einem LEED-Instrument, einem Auger-Spektrometer und einem differentiell gepumpten Quadrupolmassenspektrometer ausgestattet war. Der Pd(111)-Einkristall (Goodfellow) wurde an zwei parallele Ta-Drähte punktgeschweißt, um die Probe durch Widerstandsheizung reinigen und tempern zu können. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen, das an der Rückseite der Kristalle angeschweißt war. Auger-Spektroskopie sowie Sauerstoffadsorption bei 300 K und Kontrolle der CO/CO₂-TPD-Spektren bei nachfolgendem Heizen wurden genutzt, um den Kristall zu säubern und die Sauberkeit zu kontrollieren.

Der dünne Aluminiumoxidfilm wurde durch Oxidation einer gesäuberten NiAl(110)-Oberfläche nach Literaturangaben präpariert.^[8] Auf dem reinen Aluminiumoxidfilm wurde keine Alkandehydrierung beobachtet.

Palladium (99.99%, Goodfellow) wurde aus einem kommerziellen Verdampfer (Focus EFM3) verdampft. Die Form der Pd-Nanoteilchen, die auf dem Al₂O₃/NiAl(110)-Filmen wachsen, wurde in früheren Arbeiten durch STM und andere Methoden charakterisiert.^[8]

Die Gase (in Langmuir; 1 L = 10^{-6} mbars) wurden durch einen gerichteten Gasdosierer zugeführt. D₂ (99.9%, isopenrein 99.5%) wurde wie von AGA geliefert verwendet. *trans*-2-Penten (99%, Fluka) wurde vor dem Einsatz durch Ausfrier-Auftau-Zyklen gerei-

nigt. Die Heizgeschwindigkeit bei der Aufnahme der TPD-Spektren betrug 5 K s⁻¹.

- [1] G. Webb in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 20 (Hrsg.: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper), Elsevier, Amsterdam, 1978, S. 1.
- [2] J. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164.
- [3] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- [4] D. W. Goodman, *Surf. Rev. Lett.* **1995**, *2*, 9.
- [5] C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *27*, 1.
- [6] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231.
- [7] H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 452.
- [8] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 127.
- [9] N. Sheppard, C. De La Cruz, *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 1.
- [10] N. Sheppard, C. De La Cruz, *Adv. Catal.* **1998**, *42*, 181.
- [11] X.-C. Guo, R. J. Madix, *J. Catal.* **1995**, *155*, 336.
- [12] N. Vasquez, Jr., R. J. Madix, *J. Catal.* **1998**, *178*, 234.
- [13] J. C. Bertolini, A. Cassuto, Y. Jugnet, J. Massardier, B. Tardy, G. Tourillon, *Surf. Sci.* **1996**, *349*, 88.
- [14] N. A. Thornburg, I. M. Abdelrehim, D. P. Land, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8894.
- [15] Sh. Shaikhutdinov, M. Heemeier, M. Bäumer, T. Lear, D. Lennon, R. J. Oldman, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *J. Catal.* **2001**, *200*, 330.
- [16] Sh. Shaikhutdinov, M. Frank, M. Bäumer, S. D. Jackson, R. J. Oldman, J. C. Hemminger, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2002**, *80*, 115.
- [17] A. M. Doyle, Sh. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] D. Godbey, F. Zaera, R. Yeates, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1986**, *167*, 150.
- [19] P. S. Cremer, X. Su, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16302.
- [20] F. Zaera, D. Chrysostomou, *Surf. Sci.* **2000**, *457*, 89.
- [21] K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.* **1988**, *9*, 1.
- [22] U. Muschiol, P. K. Schmidt, K. Christmann, *Surf. Sci.* **1998**, *395*, 182.
- [23] H. Okuyama, W. Siga, N. Tagaki, M. Nishijima, T. Aruga, *Surf. Sci.* **1998**, *401*, 344.
- [24] G. E. Gdowski, T. E. Felner, R. H. Stulen, *Surf. Sci.* **1987**, *181*, L147.
- [25] M. S. Daw, S. M. Foiles, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 2128.