

Oberflächengebundene Intermediate verursachen Teilchengrößeneinflüsse bei der Hydrierung von Alkenen auf Palladium**

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

Die Reaktionen linearer Alkene mit Metalloberflächen sind bereits anhand von unterschiedlich komplexen Modellkatalysatorsystemen studiert worden – von Einkristallen bis zu trägerfixierten Metallnanoteilchen auf geordneten Oxidfilmen.^[1–15] Diese mehrheitlich mit Ethen ausgeführten Studien haben angedeutet, dass die Alkenhydrierung nicht strukturfempfindlich ist. Demnach hängt die Reaktion lediglich von der Zahl der Metallatome auf der Oberfläche ab und nicht von der kristallographischen Ausrichtung der Partikelflächen und der Teilchengröße. Es ist schwierig, diese Größeneinflüsse in realen katalytischen Systemen zu studieren, da die mittlere Teilchengröße und -verteilung nicht genau gesteuert werden kann.

Hier berichten wir über den Einfluss der Teilchengröße auf die Reaktivität von Ethen und *trans*-2-Penten an Pd/Al₂O₃-Modellkatalysatoren mit definierter Teilchengröße. Unter Verwendung der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) haben wir ermittelt, dass die Alkenadsorption ein platzspezifisches Verhalten aufweist. Dies folgt aus Reaktionen, die separat auf Flächen und an niedrig koordinierten Metallatomen, wie sie an Kanten und Ecken auftreten, ablaufen. Bei der Hydrierung von Penten an einer mit Wasserstoff belegten Oberfläche wird ein starker Teilchengrößeneinfluss (innerhalb des Bereichs 1–5 nm) beobachtet, während die Hydrierung von Ethen nicht größenabhängig ist. Diese Effekte werden durch die Reaktionen erklärt, die über di- σ -gebundenes Penten, das bevorzugt auf den Terrassenplätzen großer Partikel gebunden ist, und π -gebundenes Ethen ablaufen.

Die Morphologie des Pd-Modellsystems ist in unserer Arbeitsgruppe intensiv mit Rastertunnelmikroskopie studiert worden.^[9,16] Auf dünne Aluminiumoxidfilme auf NiAl(110)-Einkristallen wurden aus der Gasphase Pd-Nanopartikel abgeschieden (siehe *Experimentelles*). Die durchschnittliche Teilchengröße kann durch die Menge an trägerfixiertem Pd abgeschätzt und im Bereich 1–5 nm bei einer engen Teilchengrößenverteilung (20% Abweichung) gezielt variiert werden^[16] (siehe Lit. [9]). Um Effekte von Morphologiever-

änderungen auf Pd-Partikeln während der TPD-Messungen auszuschließen, wurden die Proben vor den Adsorptionsexperimenten bei 500 K getempert.

TPD-Spektren haben gezeigt, dass Ethen ausgehend von mindestens zwei unterschiedlichen Zuständen desorbiert.^[9,10] Schwach gebundenes Ethen (π -Bindungsmodus) desorbiert unterhalb 200 K, während der Hochtemperatur(HT)-Zustand bei ca. 300 K auf di- σ -gebundene Moleküle zurückgeht; in Übereinstimmung mit Rechnungen sind di- σ -gebundene Alkene (Ethen, Buten-Isomere) demnach stärker an die Pd(111)-Oberfläche gebunden.^[8,1,17] Ein ähnliches Desorptionsverhalten wird für verschiedene Penten-Isomere beobachtet.^[18,1,9] Schwach gebundenes Penten in einem π -Bindungsmodus desorbiert bei ca. 170 K. Folglich entspricht der HT-Zustand bei ca. 230 K di- σ -gebundenen Molekülen. Mehrere Wasserstoffsignale in den TPD-Spektren belegen, dass die Alkenmoleküle bei erhöhter Temperatur eine schrittweise Dehydrierung durchlaufen.

Die Sättigung der Pd-Oberfläche mit Deuterium unterdrückt die Adsorption von di- σ -gebundenem Alken und begünstigt den π -Bindungsmodus.^[9,12,15] Die Desorption von C₂H_{4-x}D_x und C₅H_{10-x}D_x für Ethen bzw. *trans*-2-Penten von Pd-Partikeln oder Pd(111) zeigt, dass ein H-D-Austausch stattfindet. Die deuterierten Moleküle desorbieren bei vergleichbaren Temperaturen wie der HT-Zustand im Fall D-freier Palladiumoberflächen.^[19] Dies impliziert, dass di- σ -gebundene Alkene zügig H-Atome gegen auf der Oberfläche vorhandene D-Atome austauschen, wobei teilhydrierte Spezies wie Ethyl und Pentyl durchlaufen werden. Die deuterierten Alkene desorbieren und tragen somit zum HT-Signal der TPD-Spektren bei. Diese Erklärung des beobachteten H-D-Austauschs ist in Übereinstimmung mit Resultaten, über die bereits Vasquez und Madix^[20] für 1-Hexen auf Pd(111) und Sekitani et al.^[21] für Ethen auf Pd(110) berichtet haben. Stacchiola und Tysoe^[13] haben vor kurzem auf der Grundlage IR-spektroskopischer Untersuchungen für Propen auf Pd(111) eine η^1 -Allylspezies vorgeschlagen. Prinzipiell könnten adsorbierte Allylgruppen (insbesondere π -Allylspezies) in einem dynamischen Gleichgewicht mit di- σ -gebundenen Spezies auch zu einem H-D-Austausch führen. Zaera und Chrysostomou^[22] widerlegten diesen Mechanismus jedoch zumindest für Pt(111), und belegten weiterhin, dass die teilhydrierte Spezies (2-Propyl) sowohl am Austausch als auch an der Hydrierung beteiligt ist.

Abbildung 1 zeigt die TPD-Spektren für *trans*-2-Penten, das auf D₂-gesättigten Partikeln mit Pd-Bedeckungen unterschiedlicher Nennstärke adsorbiert wurde. Die Desorption von [D₁]Penten (C₅H₉D₁) und [D₂]Pentan (C₅H₁₀D₂) bei 200–250 K bestätigt, dass der H-D-Austausch und die Hydrierung unter diesen Bedingungen auftreten (Abbildung 1a,b). Weil Pentan bereits bei einer viel niedrigeren Temperatur desorbiert, muss die Desorption von [D_x]Pentan während des TPD-Experiments reaktionskontrolliert sein. Um es noch einmal zu betonen: Die obigen Analysen beziehen sich auf Temperaturen, bei denen di- σ -gebundenes Penten desorbiert. Folglich zeigen die Resultate, dass die Hydrierung durch Addition von H/D an di- σ -gebundenes Penten unter Bildung einer Pentylspezies abläuft, die zu D-substituiertem di- σ -gebunde-

[*] Dr. A. M. Doyle, Dr. S. K. Shaikhutdinov, 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

[**] Wir bedanken uns für die Unterstützung durch das ATHENA-Projekt, das vom Engineering & Physical Sciences Research Council (EPSRC) Großbritanniens und Johnson Matthey finanziert wird. Weiterhin danken wir Prof. S. D. Jackson für fruchtbare Diskussionen.

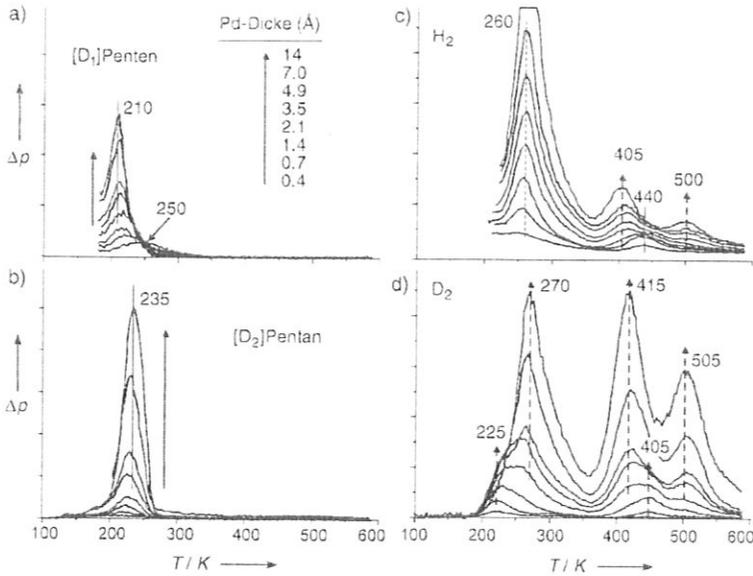


Abbildung 1. TPD-Spektren von 1 L *trans*-2-Penten, das bei 100 K auf Pd/Al₂O₃/NiAl(110) (bei 200 K gesättigt mit D₂) adsorbiert wurde, in Abhängigkeit von der Nennstärke der Palladiumbedeckungen. Desorptionssignale für [D₁]Penten (a), [D₂]Pentan (b), H₂ (c) und D₂ (d) sind gezeigt.

nem Penten umgewandelt werden kann oder durch weitere H/D-Anlagerung zu Pentan reagiert.

Abbildung 1 a,b zeigt, dass sich die Desorptionstemperaturen für [D₁]Penten und [D₂]Pentan kontinuierlich ändern, wenn die Pd-Bedeckung von 0,4 Å auf 14 Å erhöht wird. Dieser Teilchengrößeneinfluss kann anhand der Signale für H₂ und D₂ genauer untersucht werden (Abbildung 1 c,d). Für die niedrigste Pd-Bedeckung wird eine kleine Menge von desorptionskontrolliert freigesetztem D₂ bei 225 K detektiert, und bei 450 K wird ein einzelnes, reaktionskontrolliertes D₂-Signal beobachtet. Erhöhung der Teilchengröße führt zu zusätzlichen D₂-Signalen bei 415 K und 505 K, die für die größte Pd-Bedeckung sehr stark sind, sodass das Signal bei 450 K nur als Schulter bei mittleren Pd-Bedeckungen gesehen wird; ähnliches wurde für das H₂-Signal gefunden. Für die kleinsten Partikel wurden Maxima bei 260 und 440 K ermittelt, die Signale bei 260, 405 und 500 K überwiegen für die höchste Pd-Bedeckung. Bei mittleren Pd-Bedeckungen sind beide Signalgruppen mit entsprechend gewichteten Faktoren vorhanden. Mit anderen Worten, die Dehydrierung der D-ausgetauschten Pentene verläuft unabhängig an zwei verschiedenartigen Positionen.

Die Partikel enthalten sowohl niedrig koordinierte Positionen (Kanten oder Ecken) als auch geordnete Terrassenplätze auf Flächen. Offensichtlich bestehen die kleinen Partikel hauptsächlich aus niedrig koordinierten Atomen, während auf den größeren Partikeln vorwiegend Terrassenplätze vorliegen. Folglich entsprechen die H₂-Signale bei 260 und 440 K sowie die D₂-Signale bei 225 und 450 K den Dehydrierungen von H/D-haltigen Molekülen auf niedrig koordinierten Atomen. Die Signale bei 260 K (270 K für D₂), 405 (415) K und 500 (505) K bei höherer Pd-Bedeckung resultieren dagegen aus der Dehydrierung auf den (111)-Flächen der großen Pd-Partikel.

Diese Platzspezifität der Reaktionen von Penten auf Pd-Partikeln wird durch den Zusammenhang zwischen Hydrieraktivität und Partikelgröße weiter gestützt (Abbildung 2 a). Die Aktivität wurde durch Integration der TPD-Signale für die Desorption von [D₂]Pentan pro Pd-Oberfläche (ermittelt durch STM) bestimmt.^[9] Das Diagramm zeigt deutlich, dass die Aktivität zwischen 1,5 und 4,5 nm um den Faktor 4 ansteigt. Diese Zunahme korreliert gut mit dem Verhältnis der Terrassenplätze zur Gesamtoberfläche der Pd-Nanopartikel (Abbildung 2 a): *trans*-2-Penten wird bevorzugt an Terrassen hydriert. Dieses Resultat stützt auch die Feststellung, dass die Hydrierung von Penten über di-σ-gebundene Intermediate verläuft. In der Tat tritt die Adsorption im Di-σ-Bindungsmodus vorzugsweise an flachen Oberflächen auf, die für größere Partikel charakteristisch sind.^[9] Die Aktivitätszunahme mit steigender Partikelgröße zeigt also, dass die Hydrierung von *trans*-2-Penten strukturempfindlich ist.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 2 b die [D₂]Ethan-Produktion bei der Hydrierung von C₂D₄, die in ähnlicher Weise bestimmt wurde. Wir beobachteten nur eine geringfügige Abnahme der Aktivität zwischen 1

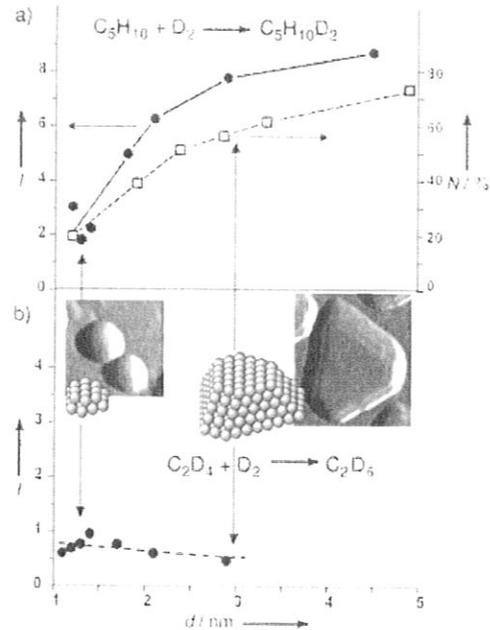


Abbildung 2. a, b) Integrale [D₂]Alkan-Desorptionssignale pro Pd-Oberfläche als Funktion der Nanoteilchengröße (●) und das Verhältnis der Terrassenplätze (□) zur Gesamtzahl der Oberflächenatome auf den Partikeln (N) mit gleichem Seitenverhältnis (Höhe/Durchmesser). Die Einschübe in (b) zeigen typische STM-Abbildungen von Pd-Nanopartikeln^[9] (mit Kontrast entsprechend einer Beleuchtung von rechts) und schematische Darstellungen ihrer Struktur.

und 3,5 nm, was auf eine nicht strukturempfindliche Reaktion hindeutet. Der Unterschied in der Größenabhängigkeit ist für Ethen und Penten erheblich, obgleich der Di-σ-Zustand für beide Alkene auf Terrassen vorteilhaft ist und man folglich ein ähnliches Verhalten erwarten würde. Jedoch haben Neu-

rock und van Santen^[8] durch Cluster- und DFT-Rechnungen gezeigt, dass sich eher π -gebundenes als di- σ -gebundenes Ethen zu einer Ethylgruppe (und weiter zu Ethan) umwandelt, wenn es mit höher Bedeckung auf einer H-bedeckten Pd(111)-Oberfläche adsorbiert wird. Dies ist mit experimentellen Daten im Einklang, die zeigen, dass π -gebundenes Ethen die aktive Spezies in der Hydrierung von Ethen ist,^[1,6,14] und erklärt, warum die Hydrierung von Ethen nicht strukturempfindlich ist.

Unseres Wissens liegen für Penten keine entsprechenden Rechnungen vor. Jedoch sollten Propen und größere Kohlenwasserstoffe in einer weniger verzerrten Struktur (π -gebunden) in einer zweiten Schicht^[13,22] auf den am stärksten gebundenen Di- σ -Spezies adsorbieren – die π -gebundenen Spezies wären möglicherweise nicht im direkten Kontakt mit der Pd-Oberfläche. Folglich erscheint es plausibel, dass π -gebundenes Penten auf der H(D)-bedeckten Pd-Oberfläche unverehrt desorbiert und die Hydrierung nur über di- σ -gebundenes Penten verläuft, während sich sowohl π - als auch di- σ -gebundenes Ethen in Ethyl-Zwischenprodukte umwandeln.

Wir haben gezeigt, dass *trans*-2-Penten platzspezifisch reagiert, je nachdem ob es an Flächen oder an niedrig koordinierten Positionen wie Kanten und Ecken adsorbiert ist. Im untersuchten Modellsystem wurde bei der Hydrierung von Penten ein starker Teilchengrößeneinfluss beobachtet, während die Hydrierung von Ethen nicht strukturempfindlich ist. Die Resultate werden dadurch erklärt, dass die Hydrierung über di- σ -gebundenes Penten auf den Terrassenplätzen der großen Partikel verläuft, für Ethen hingegen eine π -gebundene Spezies bevorzugt wird. Zweifellos bleibt die Frage, inwieweit diese Resultate auf Hochdruckbedingungen extrapoliert werden können, die Ergebnisse unserer früheren Experimente mit Ethen unter nahezu atmosphärischem Druck stimmen jedoch gut mit den Resultaten der TPD-Messungen überein.^[23]

Experimentelles

Die Experimente wurden in einer UHV-Kammer (mit einem Basisdruck $< 10^{-10}$ mbar) durchgeführt, die für LEED- und Auger-Spektroskopie ausgestattet und mit einem differentiell gepumpten Quadrupolmassenspektrometer für TPD-Experimente verbunden ist. Dünne Aluminiumoxidfilme wurden auf einem sauberem NiAl(110)-Einkristall aufgebracht wie in Lit. [16] beschrieben. Palladium (99.99%) wurde aus einem Verdampfer (Focus EFM3) auf den Aluminiumoxidfilm aufgedampft. An die Probe wurde eine Bremsspannung angelegt, um zu verhindern, dass Metallionen in Richtung der Probe beschleunigt werden und Kristallisationszentren auf der Oberfläche bilden. Die Abscheidungsgeschwindigkeit wurde mithilfe einer Quarzmikrowaage auf 1 \AA min^{-1} eingestellt. Die Menge an trägerfixiertem Pd ist im Text als Nennstärke angegeben.

Alle Gaseinwirkungen (gemessen in Langmuir, $1 \text{ L} = 10^{-6}$ Torr) erfolgten mit einem kalibrierten Gasdosierer. Deuterium (99.9%, Isotopengehalt 99.5%) und C_2H_4 (99.5%) wurden von AGA Gas, *trans*-2-Penten (99%) wurde von Fluka und C_2D_2 (Isotopengehalt 99%) von Isotec geliefert. *trans*-2-Penten wurde vor der Aufnahme durch mehrere Ausfrierzyklen gereinigt. Um die Empfindlichkeit zu erhöhen, verwendeten wir Signale für Molekülfragmente^[24] der Kohlenwasserstoffe: 56 amu für $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_1$ und 45 amu für $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$. Diese Signale geben die Desorption der entsprechenden Moleküle vollauf wieder. Für die Reaktionen mit deuteriertem Ethen nutzten wir die Molekülsignale.

Die TPD-Spektren wurden nicht auf die Empfindlichkeit der Ionisierungsanzeige korrigiert. In allen TPD-Experimenten wurde Deuterium bei 200 K und Penten bei 100 K adsorbiert. Mithilfe eines Regelsystems mit Rückführung wurde ein linearer Temperaturanstieg mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K s^{-1} eingestellt. Für jede Pd-Probe wurde ein neuer Aluminiumoxidfilm erzeugt. Die reinen Aluminiumoxidfilme zeigten keine Reaktivität gegenüber Ethen oder Penten.

Pd wurde bei 90 K aufgebracht, 30 min bei 500 K in O_2 oxidiert und mit CO bei 300 K reduziert bis kein CO_2 mehr gebildet wurde. Die Adsorption von Alken oder Wasserstoff alleine auf diesen Pd/ Al_2O_3 -Proben ähnelt im Wesentlichen derjenigen im unbehandelten System. Es wurde bereits nachgewiesen, dass beide Systeme bei der Adsorption und Oxidation von CO ein identisches Verhalten zeigen.^[25]

- [1] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- [2] D. R. Rainer, D. W. Goodman, *J. Mol. Catal. A* 1998, 131, 259.
- [3] M. Frank, M. Bäumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, 2, 3723.
- [4] F. Zaera, *Prog. Surf. Sci.* 2001, 69, 1.
- [5] S. T. Ceyer, *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 737.
- [6] N. Sheppard, C. De La Cruz, *Adv. Catal.* 1996, 41, 1; N. Sheppard, C. De La Cruz, *Adv. Catal.* 1998, 42, 181.
- [7] J. A. Gates, L. L. Kesmodel, *Surf. Sci.* 1983, 124, 68.
- [8] M. Neurock, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 11127.
- [9] S. K. Shaikhutdinov, M. Heemeier, M. Bäumer, T. Lear, D. Lennon, R. J. Oldman, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *J. Catal.* 2001, 200, 350.
- [10] S. K. Shaikhutdinov, M. Frank, M. Bäumer, S. D. Jackson, R. J. Oldman, J. C. Hemminger, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* 2002, 80, 115.
- [11] D. Stacchiola, S. Azad, L. Burkholder, W. T. Tysoe, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 11233.
- [12] D. Stacchiola, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* 2003, 540, L600.
- [13] D. Stacchiola, L. Burkholder, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* 2003, 542, 129.
- [14] P. S. Cremer, G. A. Somorjai, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995, 91, 3671.
- [15] M. Sock, A. Eicher, S. Surnev, J. N. Andersen, B. Klötzer, K. Hayek, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, *Surf. Sci.* 2003, 545, 122.
- [16] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* 1999, 29, 127.
- [17] A. Valcarcel, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Delbecq, P. Sautet, *Surf. Sci.* 2004, 549, 121.
- [18] A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* 2003, 115, 5398; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 5240.
- [19] A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *J. Catal.* 2004, 123, 444.
- [20] N. Vasquez, Jr., R. J. Madix, *J. Catal.* 1998, 178, 234.
- [21] T. Sekitani, T. Takaoka, M. Fujisawa, M. Nishijima, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 8462.
- [22] F. Zaera, D. Chrysostomou, *Surf. Sci.* 2000, 457, 89.
- [23] H.-J. Freund, M. Bäumer, J. Libuda, T. Risse, G. Rupprechter, S. Shaikhutdinov, *J. Catal.* 2003, 216, 223.
- [24] <http://webbook.nist.gov>
- [25] S. K. Shaikhutdinov, M. Heemeier, J. Hoffman, I. Meusel, B. Richter, M. Bäumer, H. Kuhlneck, J. Libuda, H.-J. Freund, R. J. Oldman, S. D. Jackson, C. Konvicka, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* 2002, 501, 270.