

Kapitel 6

Experimente zur Methanol-Oxidation

Dieses Kapitel beinhaltet den Übergang von der einfachen CO-Oxidationsreaktion zu einem komplizierteren System: der Zersetzung und Oxidation von Methanol auf dem bereits hinlänglich beschriebenen getragenen Pd-Modellsystem. Die Ergebnisse sind in [90, 166–168] nachzulesen. Unter *UHV*-Bedingungen sind bereits viele Untersuchungen an Pd-Einkristallen [140–143, 169–174] und Pd-Filmen [175] bezüglich der Wechselwirkung mit Methanol durchgeführt worden. Spezielles Augenmerk wurde dabei auf die Frage gelegt, ob Methanol über den Bruch der C–O-, C–H- oder O–H-Bindung dissoziiert. Inwieweit der C–O-Bindungsbruch überhaupt stattfindet, ist dabei bisher umstritten [91, 169, 176–178]. Theoretische Arbeiten sind ebenfalls selten [95]. Eine zusammenfassende Betrachtung von mechanistischen Aspekten der Dissoziation auf Übergangsmetalloberflächen findet sich in [91].

Da Methanol sowohl auf Al_2O_3 wie auf Palladium adsorbiert, werden diese zwei Oberflächen separat behandelt. Anschließend wird auf die reaktiven Prozesse eingegangen, das heißt Dehydrierung, Oxidation und der beobachtete Bruch der C–O-Bindung. Das vereinfachte Reaktionsschema zeigt Abbildung 6.1.

Die möglichen Reaktionswege wurden bereits eingehend experimentell untersucht. Dabei wird im Allgemeinen angenommen, dass der Hauptmechanismus die vollständige Dissoziation von Methanol zu CO ist. Als Zwischenprodukte konnten Methoxy (CH_3O) [140, 141, 170, 171, 176, 179], und vereinzelt Formaldehyd (CH_2O) und Formyl-Gruppen (CHO) nachgewiesen werden [140, 143, 180]. Es ist aber bisher noch ungeklärt wie die Reaktion vollständig beschrieben werden kann. Insbesondere bleibt die Bedeutung des C–O-Bindungsbruchs im Vergleich zur Dehydrierung in der Diskussion. Die Aktivierung der C–O-Bindung wurde von einigen Gruppen experimentell bestätigt [170, 171, 173, 176, 180, 181], was zur Bildung von CH_x -Gruppen und Kohlenstoff auf der Oberfläche führt. Die Aktivierungsenergie ist nach theoretischen Berechnungen deshalb wesentlich höher als für den C–H-Bindungsbruch, weil CH_3 und OH schwach an die Reaktionsplätze binden [95]. Die Dehydrierung scheint experimentell ohne C–O-Bindungsbruch abzulaufen [172]. Die Reaktionswahrscheinlichkeit für diesen Prozess ist in allen Fällen im Vergleich zur Dehy-

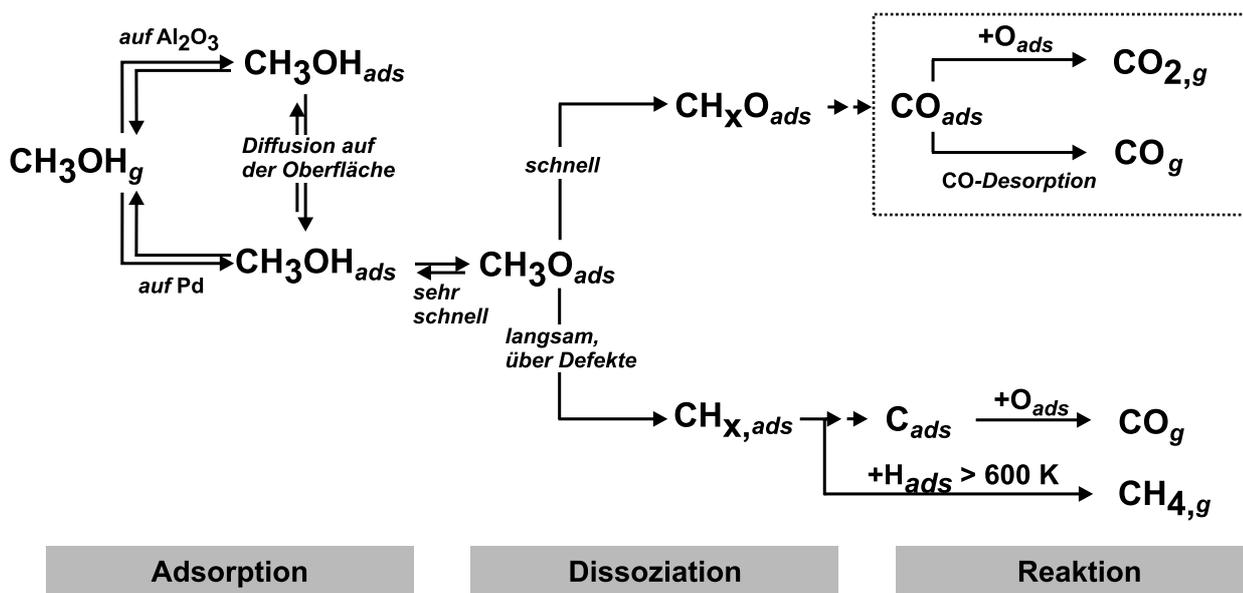


Abbildung 6.1: Diagramm der Dissoziation und Oxidation von Methanol auf dem getragenen Katalysator. Im Kasten befinden sich die bereits in Kapitel 5 behandelten Reaktionsschritte.

drierung sehr gering. Es wird angenommen, dass Defekte eine entscheidende Rolle spielen [91, 169, 176].

Wie hier in dieser Arbeit ebenfalls beschrieben, haben sich bereits einige Gruppen mit dem Einfluss von adsorbiertem Sauerstoff auf das Dissoziations- und Adsorptionsverhalten von Methanol befasst [169, 171, 175, 182, 183]. Dabei kann sich die Verteilung der Reaktionsprodukte wie die der Zwischenprodukte ändern [169, 175, 182].

Im Rahmen dieser Arbeit ist es nun von besonderem Interesse, den Einfluss eines getragenen Systems zu beobachten. Dabei ist Frage nach der Rolle von Defekten (zum Beispiel Kanten und Ecken der Partikel) auf den Bruch der C–O-Bindung hervorzuheben.

6.1 CH_3OH -Adsorption und -Desorption auf Al_2O_3

Da sich das vollständige System Pd/ Al_2O_3 /NiAl(110) durch eine hohe Komplexität auszeichnet, ist es zunächst sinnvoll mit der reinen Al_2O_3 -Oberfläche zu beginnen. In Abbildung 6.3 sind dabei Thermodesorptionsspektren und IR-Spektren gezeigt. Die Probe ist einem Methanol/Argon-Überschallstrahl entsprechend der Anleitung aus Kapitel 3.2.1 ausgesetzt worden. Unabhängige Haftkoeffizientmessungen (siehe Abbildung 6.2) bei den gleichen Bedingungen zeigen dabei, dass nahezu alle Methanolkoleküle bei 100 K an der Oberfläche haften ($S_{eff}^{\text{CH}_3\text{OH}}(\text{Al}_2\text{O}_3) \simeq 1$). Der Haftkoeffizient ist unabhängig von der momentanen Methanolbedeckung. Deshalb ist die Anzahl der an der Oberfläche haftenden Moleküle praktisch gleich der Exposition der Probe. Wegen der Bildung von Multilagen (*Kondensation*) bleibt der Haftkoeffizient auch oberhalb einer Monolage konstant.

Die TPD-Spektren in Abbildung 6.3 (a) zeigen bei niedriger Bedeckung ($0, 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) ein Maximum bei 190 K mit einer breiten Schulter bis etwa 230 K. Dieses Maximum ver-

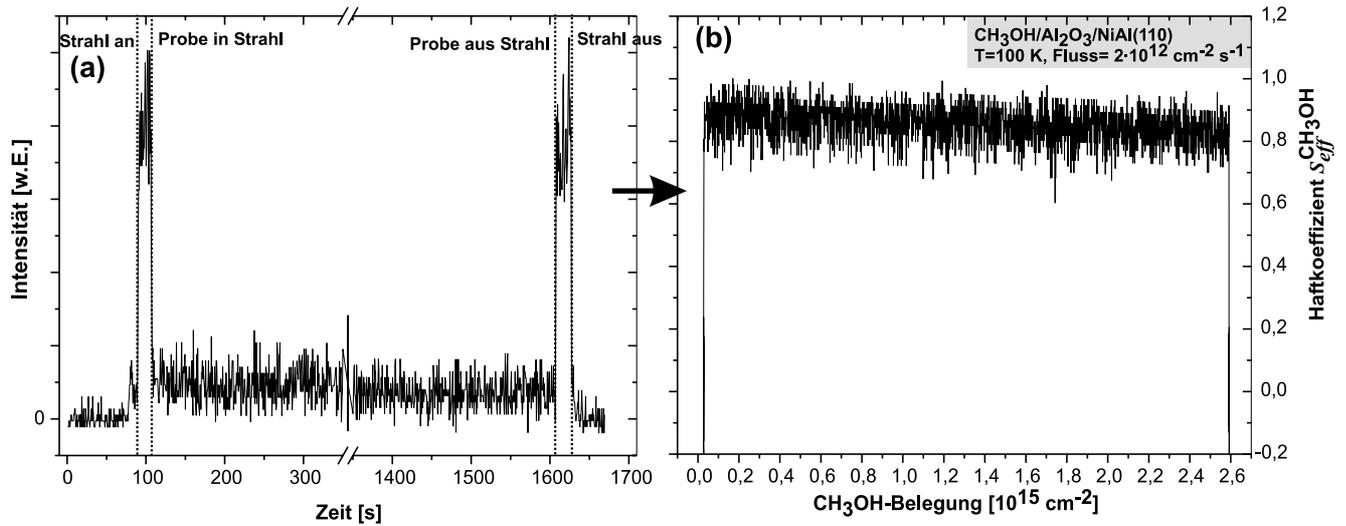


Abbildung 6.2: Typische Haftkoeffizientmessung von CH_3OH an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$. (a) Nach Anschalten des Strahls wird eine Verdeckung vor der Probe entfernt (*Shutter*). Die Adsorption von Methanol wird mit der Verdeckung Probe beendet. Aus dem Signal des nichtadsorbierenden Strahls vor und nach der Exposition der Probe lässt sich die Intensitätsänderung des Strahls ermitteln. (b) Aus dem bekannten CH_3OH -Fluss lässt sich die momentane Bedeckung berechnen, aus dem im Massenspektrometersignal „fehlenden“ Anteil der Haftkoeffizient; Methode nach King und Wells [184,185].

schiebt sich mit zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen. Ab etwa $0,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ erscheint ein zweites Maximum bei 170 K. Oberhalb von $0,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ entsteht das Multilagendesorptionsmaximum zwischen 140 – 150 K, das die Kondensation von CH_3OH anzeigt.

Die *TPD*-Spektren sind bei 31 amu aufgezeichnet worden. Diese Masse hat die höchste Intensität im Zerfallsmuster von Methanol im Massenspektrometer. Außerdem ist bei 31 amu das Hintergrundsignal bei Anwesenheit von Sauerstoff wesentlich geringer als bei 32 amu. Als Folge kann man aber nicht sicher sein, dass molekulares Methanol desorbiert. *HREELS* [139,186] und *TPD*-Messungen [138,187] an ähnlichen Oberflächen haben allerdings die molekulare Adsorption nachgewiesen. Zum anderen kann die *TPD*-Messung zeitgleich zur Kontrolle mit anderen Massen (das heißt 32 amu) vollzogen werden. Dort wird qualitativ der gleichen Verlauf beobachtet. Möglich ist weiterhin die rekombinative Desorption von Wasserstoff mit Methoxy-Gruppen. Die *TDS*-Maxima sollten in diesem Fall allerdings eine andere Form haben und bei höheren Temperaturen liegen, da es sich um Desorption 2. Ordnung handelt. Deshalb ist von molekularer Adsorption und Desorption von Methanol an der Al_2O_3 -Oberfläche bei 100 K auszugehen. Es gibt aber Berichte, dass Methanol auf Al_2O_3 auch zu Methoxy dissoziieren kann [188].

Abbildung 6.3 (b) und (c) zeigen die zugehörigen *IR*-Spektren im Bereich der C–O- und C–H-Streckschwingungen. Maxima bei 2990, 2960 und 2860 cm^{-1} im C–H-Bereich und bei 1042 cm^{-1} im C–O-Bereich sind zu erkennen. Für den C–O-Bereich ist dies konsistent mit Messungen auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [139]. Der C–H-Bereich konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht

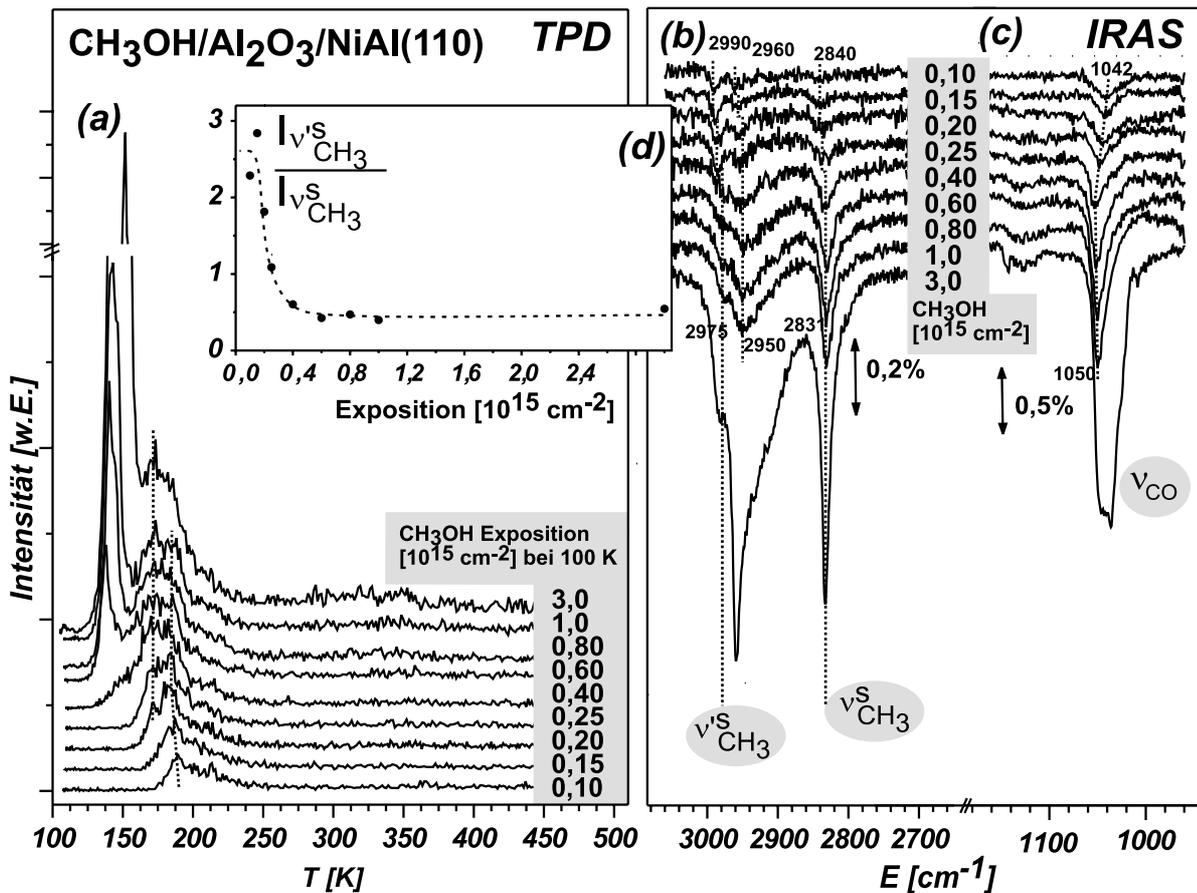


Abbildung 6.3: (a) Thermodesorptionsspektren von Methanol adsorbiert bei 100 K auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$. Die Heizrate beträgt $\beta = 1 \text{ K s}^{-1}$. (b) IR-Spektren im Bereich der C–H-Streckschwingung und (c) der C–O-Streckschwingung. Die Spektren wurden jeweils unmittelbar vor den TPD-Spektren aufgenommen; (d) Intensitätsverhältnis zwischen den Streckschwingungen $\nu'_s(\text{CH}_3)$ und $\nu_s(\text{CH}_3)$ in Abhängigkeit der Methanolbedeckung.

gemessen werden.

Trotz der geringen Qualität der TPD-Spektren lassen sich zwei Adsorptionszustände für Methanol auf Al_2O_3 identifizieren. Es ist anzunehmen, dass CH_3OH bis $0,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ hauptsächlich an Defekten adsorbiert – gefunden wurden Punkt- und Liniendefekte auf dieser Oberfläche [6]. Um diese Annahme zu rechtfertigen, muss die Diffusion von Methanol allerdings bereits bei 100 K so schnell sein, dass die Moleküle nur an den energetisch günstigsten Plätzen sitzen (siehe dazu auch Kapitel 6.2). Die Identifizierung des zweiten Maximums bei etwa 170 K wird mit Unterstützung der IR-Spektren und früherer Arbeiten bewerkstelligt [138, 139]. Dabei ist besonders auffällig, wie sich das Intensitätsverhältnis zwischen zwei Schwingungen im C–H-Bereich ändert. Abbildung 6.3 (d) zeigt diese Änderung in Abhängigkeit der Bedeckung. Sie lässt sich auf eine Orientierungsverschiebung des dynamischen Dipols der C–H-Schwingung relativ zur C–O-Achse zurückführen [144]. Man nimmt an, dass wegen der Oberflächenauswahlregeln an einem Metall daraus auch eine geänderte Orientierung des Moleküls folgt [33] – hier aufgrund des zweiten Bindungsplat-

zes, der eine andere Geometrie aufweist. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits an anderen Oberflächen beobachtet [189]. Eine bedeckungsabhängige Umorientierung der Adsorbate kann aber ebenfalls nicht ausgeschlossen werden [190].

Nach der Redhead-Formel 6.1 zur Berechnung von Aktivierungsenergien bei Desorption erster Ordnung [65] ergibt sich für die Submonolagenplätze 45 – 50 kJ/mol.

$$\frac{E_a}{k_B T_p} = \ln \left(\frac{\nu T_p}{\beta} \right) - 3,64 \quad (6.1)$$

Dabei ist ein Präexponentialfaktor von $\nu = 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ angenommen. T_p ist die Position des Maximums im *TPD*-Spektrum, β die Heizrate. Bei Messungen an Al₂O₃(0001) wurde das *TPD*-Maximum einer Methanol-Monolage bei 210 K (bei $\beta = 5 \text{ Ks}^{-1}$) [138], an α -Al₂O₃ bei 250 K ($\beta = 1,4 \text{ Ks}^{-1}$) [139] festgestellt. Die Position des Multilagenmaximums und die damit ermittelte Desorptionsbarriere von 36 – 39 kJ/mol stimmt gut mit der Verdampfungsenthalpie von flüssigem Methanol (35,21 kJ/mol [191]) überein.

6.2 CH₃OH-Adsorption und -Desorption auf getragenen Palladiumpartikeln

Die Komplexität des Systems wird nun durch das Aufbringen von Pd-Nanopartikeln erhöht. Prinzipiell werden die gleichen Experimente durchgeführt wie mit der sauberen Al₂O₃-Oberfläche: die Probe wird unterschiedlichen Mengen des CH₃OH/Ar-Überschallstrahl bei 100 K ausgesetzt, anschließend wird ein *IR*- und *TPD*-Spektrum aufgenommen. Dabei wurden Partikel des Typs I (siehe Kapitel 4.2) verwendet. Abbildung 6.4 zeigt die *IR*-Spektren im C–O-Streckschwingungsbereich in Abhängigkeit der Methanolbedeckung.

Bei kleinen Bedeckungen ist zunächst eine Absorption bei 1002 cm⁻¹ zu erkennen, die sich bei höheren Bedeckungen bis 1022 cm⁻¹ verschiebt. Dieses Maximum konnte auf der sauberen Al₂O₃-Oberfläche nicht beobachtet werden und wird deshalb auf Palladium adsorbiertem Methanol zugeordnet. Mit Schwingungsspektroskopie wurden Methanol- und Methoxy-Spezies auf verschiedenen Pd-Oberflächen beobachtet, die diese Interpretation unterstützen: molekular bei 1015 und 1025 cm⁻¹ auf Pd(110) [140] und Pd(100) [141,142]; Methoxy bei 1005, 995, und 1010 cm⁻¹ auf Pd(111) [143,192], Pd(100) [141,142] und auf Pd(110) [140]. Es ist dabei auffällig, dass bis zu einer Bedeckung von etwa $0,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ keine Absorption im Bereich von 1040 cm⁻¹ zu erkennen ist (CH₃OH/Al₂O₃). Methanol muss also rasch auf der Al₂O₃-Oberfläche diffundieren können. Außerdem muss die Adsorption auf Pd energetisch günstiger sein als auf der Al₂O₃-Oberfläche. Auf der Pd-Oberfläche adsorbiert das Molekül bis diese voll besetzt ist. Dabei kann die Sättigungsbedeckung der Partikel mit der Anzahl der Oberflächenatome verglichen werden ($0,54 \pm 0,16 \cdot 10^{15} \text{ Pd-Atome cm}^{-2}$ [82]). Das bedeutet, dass pro Pd-Atom ungefähr ein Methanol-Molekül adsorbieren kann ($\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{max,Pd}} \approx 1$). Nach vollständiger Besetzung der Partikel wird anschließend die Al₂O₃-Oberfläche mit Methanol belegt.

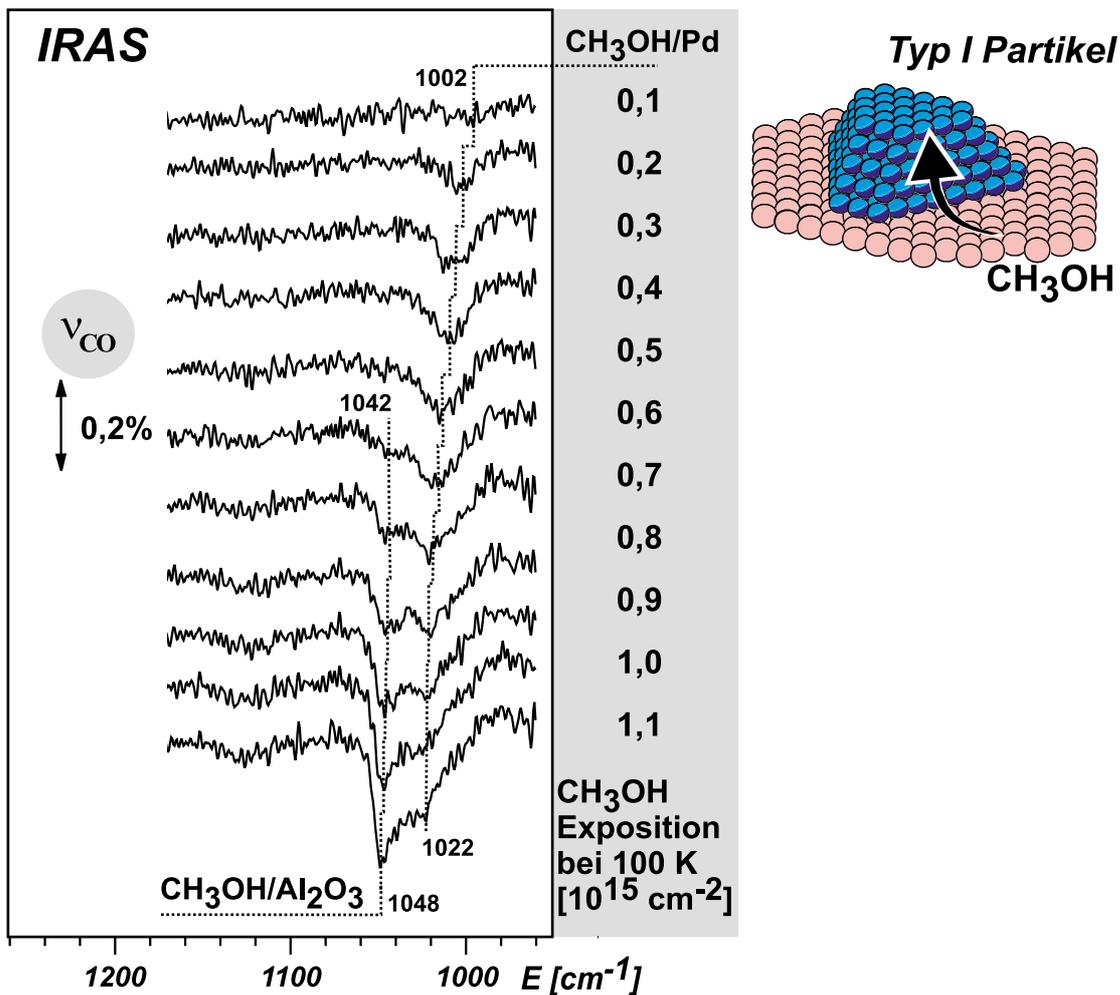


Abbildung 6.4: IR-Spektren aufgenommen während der Exposition einer Probe Pd/ Al_2O_3 /NiAl(110) mit einem Methanol-(Argon)-Überschallstrahl bei 100 K. Gezeigt ist der C–O-Streckschwingungsbereich.

Letztendlich kann allein aufgrund der IR-Spektren nicht gesagt werden, ob Methanol molekular oder dissoziativ als Methoxy adsorbiert. Dies wird in Kapitel 6.4 untersucht. Die Desorption kann mit TPD-Spektroskopie erfasst werden. Abbildung 6.5 gibt den Vergleich der TPD-Spektren der sauberen und mit Pd-Partikeln bedeckten Al_2O_3 -Oberfläche wieder.

Besonders bei geringen Bedeckungen ist der Unterschied deutlich zu erkennen: bei Anwesenheit von Pd ist die desorbierende Menge der Masse 31 amu deutlich reduziert. Bei höheren Anfangsbedeckungen hingegen ist der Unterschied deutlich geringer, wenn es auch immer noch eine Reduzierung der Gesamtmenge im Fall des Systems Pd/ Al_2O_3 /NiAl(110) gibt. Zusätzlich zu diesem Befund kann eine neu hinzugekommene schwache Schulter im Bereich oberhalb von etwa 200 K beobachtet werden.

Beide Befunde können mit Einkristallmessungen erklärt werden. Die zwei Maxima in den TPD-Spektren von Pd(100) wurden mit molekularer Desorption von Methanol

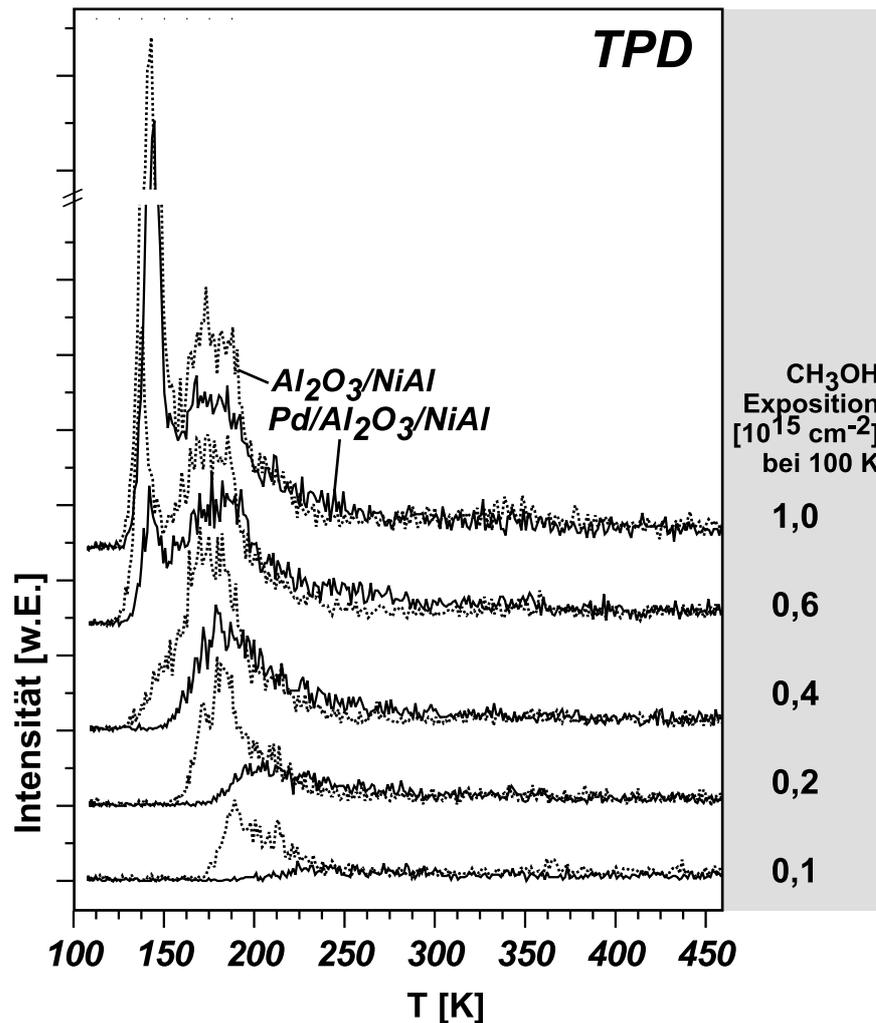


Abbildung 6.5: TPD-Spektren mit unterschiedlicher Methanol-Vorbedeckung von einer Al_2O_3 -Oberfläche (gestrichelte Linien) und $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ (durchgezogen). Adsorbiert und gemessen wurde bei 100 K.

und rekombinativer Desorption von Methoxy mit Wasserstoff interpretiert [141, 142]. Dies konnte auch für $\text{Pd}(111)$ gefunden werden [170, 174, 192]. Es sollten also Methoxy- und Methanol-Moleküle auf der Oberfläche koexistieren – zumindest während der TPD-Temperaturrampe. Diese Frage wird in Kapitel 6.4 eingehend behandelt. An diesem Punkt bleibt die Vermutung, dass das adsorbierte Methanol während der Temperaturerhöhung zunächst partiell dissoziiert, teilweise rekombinativ desorbiert, zum großen Teil aber völlig zu CO zersetzt wird. Dieser Prozess scheint bedeckungsabhängig und besonders effektiv bei geringen Anfangsbedeckungen zu sein (Wahrscheinlichkeit nahe eins), wohingegen bei hohen Anfangsbedeckungen nur ein kleiner Teil des Methanols dissoziiert. Hier sieht man zwischen 200 – 250 K eine breite Schulter, die durch die Rekombination von CH_3O und H zustande kommen könnte. Die Ursache für das Maximum bei 180 K dagegen ist wahrscheinlich molekulare Desorption von Methanol (entspricht nach Formel 6.1 $E_a = 45 - 50 \text{ kJ/mol}$). Die Befunde bei geringen Bedeckungen stehen im Gegensatz zu

den Beobachtungen an Pd(100), bei der etwa 80% der adsorbierten Methoxy-Moleküle rekombinativ desorbieren [142]. Zu beachten ist außerdem, dass ab einer Bedeckung von $0,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ molekulare Methanol-Desorption von der Al_2O_3 -Oberfläche die Identifizierung der Maxima erschwert.

6.3 Wechselwirkung mit anderen Adsorbaten

Der Adsorptionsprozess ist eng mit der Oberflächenbeschaffenheit verknüpft. Dies hat bereits der Unterschied zwischen der Al_2O_3 -Oberfläche und dem System Pd/ Al_2O_3 /NiAl(110) gezeigt. Dementsprechend können auch andere Adsorbate, die sich auf der Oberfläche befinden, das Verhalten von Methanol beeinflussen, insbesondere auch die Dissoziation. Abbildung 6.6 zeigt *TPD*- und *IR*-Spektren von unterschiedlichen Oberflächen. Zum Teil sind die Ergebnisse schon im vorigen Kapitel behandelt worden.

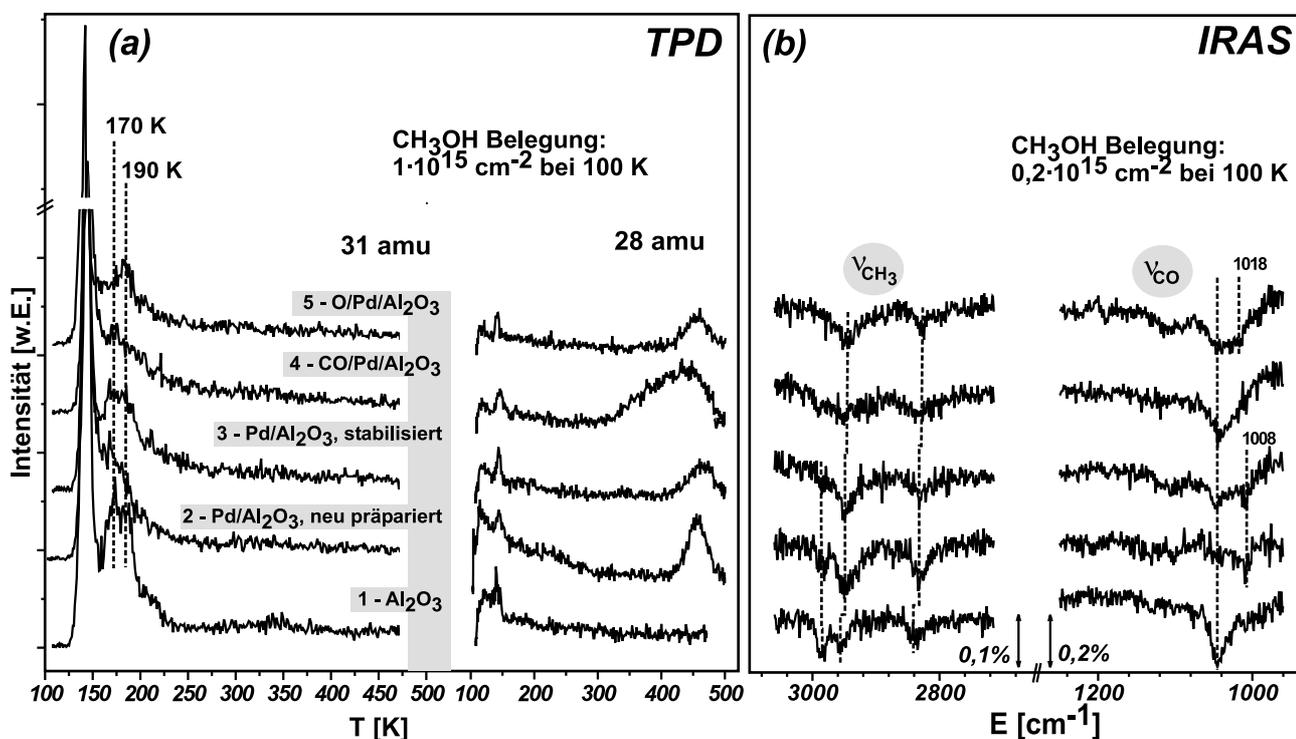


Abbildung 6.6: (a) *TPD*-Spektren von verschiedenen Oberflächen bei 31 amu (links) und 28 amu (rechts, bei beiden $\beta = 1 \text{ K s}^{-1}$). (b) Zugehörige *IR*-Spektren im Bereich der C-H₃- (links) und C-O-Streckschwingungen (rechts). Diese Spektren wurden bei 100 K aufgenommen.

Zunächst soll das bereits besprochene *TPD*-Spektrum der Al_2O_3 -Oberfläche (1) mit dem neu präparierten System Pd/ Al_2O_3 /NiAl(110) verglichen werden (2). Es sei darauf hingewiesen, dass die in Kapitel 6.2 vorgestellten und auch in (3) dargestellten Spektren von stabilisierten Partikeln stammen. Hauptunterschied bei dem nichtstabilisierten System ist eine starke Abnahme des 190 K-Maximums. In den *IR*-Spektren ist andererseits deutlich das Methoxy/Methanol-Signal bei 1008 cm^{-1} zu erkennen. Zu erklären ist das Phänomen dadurch, dass die Pd-Partikel bevorzugt an Substratdefekten nukleieren

(siehe [6, 7]). In Kapitel 6.1 ist das 190 K-Maximum mit Desorption von Oxiddefekten identifiziert worden. Diese These wird also hier unterstützt, da sich das Maximum der regulären Oxidplätze, deren Anzahl durch die aufgewachsenen Pd-Partikel nur wenig verringert ist, kaum verändert. Dieser Effekt ist auf stabilisierten Pd-Partikeln schwierig zu beobachten, weil das Desorptionsmaximum von der Pd-Oberfläche ebenfalls den Bereich um 190 K umfasst (3). Auf nicht stabilisierten Partikeln scheint deshalb die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation stark erhöht. Ein weiterer Beleg dafür ist, dass die desorbierende Menge CO (28 amu) wesentlich größer ist als bei stabilisierten Partikeln. Als Ursache kann die erhöhte Defektdichte der neu präparierten Partikel angenommen werden. Durch die Behandlung mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen (500 K, siehe Kapitel 4.3) scheinen diese ausgeheilt zu werden.

Die Spektren (4) und (5) zeigen *TPD*- und *IR*-Spektren von Pd/Al₂O₃/NiAl(110)-Systemen, die mit CO beziehungsweise O₂ (auf der Oberfläche atomar) vorbedeckt wurden. Dies geschieht bei 300 K bis zur Sättigung. Die Exposition mit Methanol sowie die Aufnahme der *IR*-Spektren wurden anschließend bei 100 K realisiert. Im Fall der CO-Belegung (4) ist die Absorption bei 1040 cm⁻¹ gut (Adsorption auf Substrat), bei etwa 1000 cm⁻¹ aber kaum erkennbar (Adsorption auf Pd). Dies legt die Hypothese nahe, dass CO die Adsorption von Methanol auf Pd behindert. Da CO bei diesen Temperaturen nicht auf der Al₂O₃-Oberfläche adsorbiert, zeigt sich dort keine Veränderung. Setzt man die Oberfläche vorher einem Sauerstofffluss aus (5), so zeigt sich ein anderes Bild. Sowohl Signale von der Pd- wie der Al₂O₃-Oberfläche sind zu erkennen. Allerdings ist das Methanol-Signal im Bereich der C–O-Streckschwingung leicht auf etwa 1018 cm⁻¹ verschoben. Dies zeigt zum einen die gleichzeitige Adsorption auf Pd an, zum anderen die mögliche Beeinflussung der Methanol-Pd-Bindung durch die Anwesenheit des Sauerstoffs. Zudem könnte die Dissoziationswahrscheinlichkeit des Methanols geändert sein, so dass die Menge an Methoxy verschieden von Fall (3) ist. Die Beeinflussung des Methanol-Adsorptionsverhaltens durch Sauerstoff ist bereits hinlänglich beschrieben: Ni(110) [193]; Pd(111) [182, 192, 194].

6.4 Methanol-Dehydrierung

Der Dehydrierungsprozess ist bisher nicht vollständig verstanden. Dies liegt vor allem daran, dass sich während der Temperaturrampen im *TDS* sowohl die Bedeckung als auch die beteiligten Bindungsplätze ändern können. Außerdem kann es zu reaktiven Prozessen kommen wie zum Beispiel der rekombinativen Desorption von Methoxy und Wasserstoff oder die Bildung von Wasserstoffinseln [195]. Aus diesem Grunde sind *IR*-Spektren unter permanenter Exposition mit dem Methanol-Überschallstrahl bei verschiedenen Temperaturen (160, 200 und 230 K, siehe Abbildung 6.7) aufgenommen worden. Zur Identifizierung der Spezies auf der Oberfläche sind die Messungen sowohl mit CH₃OH wie mit der deuterierten Variante CD₃OD vollzogen worden.

Bei 160 K zeigen Abbildungen 6.7 (a) und (b) im Bereich der C–H₃- beziehungs-

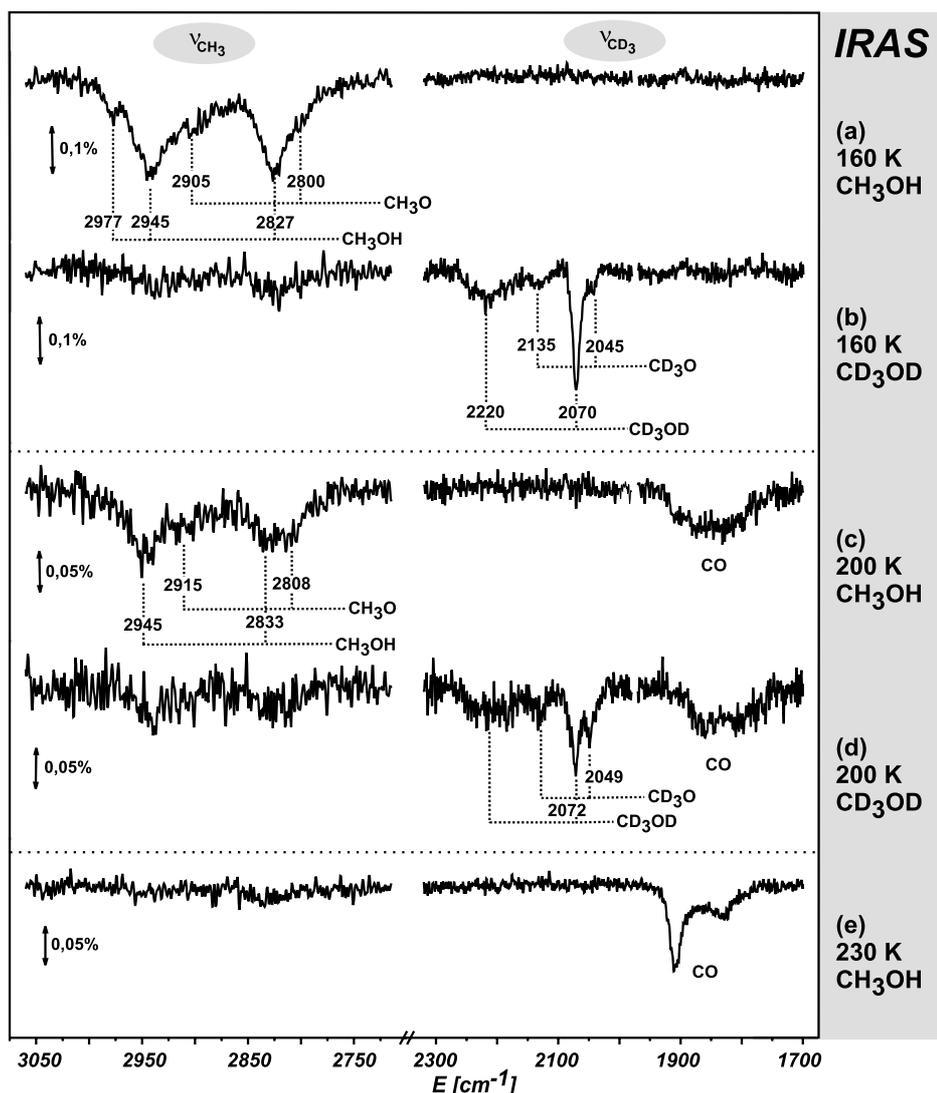


Abbildung 6.7: IR-Spektren der C–H₃- und C–D₃-Region beim System Pd/Al₂O₃/NiAl(110) bei unterschiedlichen Temperaturen mit CH₃OH- und CD₃OD-Strahl.

weise C–D₃-Schwingungen starke Absorption. Das bedeutet, dass im Gleichgewicht zwischen Desorption und Adsorption eine messbare Belegung der Oberfläche feststellbar ist. Dabei werden die C–H₃-Absorptionen wie folgt identifiziert: bei 2977 cm⁻¹ ($\nu_{CH_3}^s$), bei 2945 cm⁻¹ (Fermi-Resonanz von $\nu_{CH_3}^s$ mit einem Oberton von δ_{CH_3}) und bei 2827 cm⁻¹ ($\nu_{CH_3}^a$). Dazu kommen Schultern bei 2905 und 2800 cm⁻¹. Die Hauptmaxima werden als molekular adsorbiertes Methanol interpretiert, die Schultern als Methoxy-Gruppe. Diese These wird bei den Messungen bei höheren Temperaturen rasch verdeutlicht. Andere Arbeitsgruppen folgen der gleichen Interpretation [144, 196–198].

Anschließend wird der CH₃OH-Strahl aus-, der CD₃OD-Strahl mit dem gleichen Fluss angeschaltet. Das sich ergebende IR-Spektrum zeigt Abbildung 6.7 (b). Zu erkennen sind vier Maxima, eines weniger als bei 6.7 (a), weil die Fermi-Resonanz aufgrund der größeren Energiedifferenz – die Massen der Deuteriumatome sind hier entscheidend – zwischen den

beteiligten Schwingungen wegfällt. Die Maxima liegen hier bei 2220 und 2070 cm^{-1} , die Schultern bei 2135 und 2045 cm^{-1} . Ähnliche Werte wurden auf Ni(100) gefunden [144]. Entsprechend der obigen Interpretation werden die Schultern Methoxy-Gruppen zugeordnet.

Da der Übergang zwischen dem CH_3OH - und dem CD_3OD -Strahl mit *IR*-Spektroskopie verfolgt wurde, können insbesondere auch Aussagen über die Kinetik des Prozesses der Dehydrierung getroffen werden. Zu keinem Zeitpunkt konnten Unterschiede im Intensitätsverhältnis der Maxima festgestellt werden. Das legt die Vermutung nahe, dass sich ein schnelles Gleichgewicht zwischen Methanol und Methoxy ausbildet. Ob das Wasserstoffatom direkt zwischen den Adsorbaten oder indirekt unter Beteiligung des Palladiums ausgetauscht wird, ist dabei bisher unklar.

Werden die gleichen Experimente bei 200 K durchgeführt (siehe Abbildung 6.7 (c) und d), fällt zunächst einmal die Absorption im Bereich von CH_3OH drastisch, im Bereich von Methoxy aber nur leicht. Außerdem lässt sich CO im Bereich von etwa 1800 – 1900 cm^{-1} feststellen. Das Gleichgewicht im System Methanol/Methoxy hat sich also temperaturabhängig in Richtung Methoxy verschoben. Die vollständige Dehydrierung zu CO andererseits scheint ab einer gewissen Bedeckung aufzuhören oder sehr langsam zu sein. Anderenfalls würde die Oberfläche vollständig mit CO bedeckt und nahezu kein Methanol oder Methoxy auf der Oberfläche detektierbar sein (vergleiche Kapitel 6.3). Eine Erklärung könnte auch sein, dass die vollständige Dehydrierung zu CO bei 200 K nur an Defektplätzen möglich ist. Auch in diesem Fall wäre nur ein Teil der Oberfläche mit CO bedeckt.

Bei 230 K (Abbildung 6.7 e) lässt sich kein Methanol oder Methoxy nachweisen – nur noch CO. Das heißt, dass alle Adsorbate vollständig dissoziieren können. Insbesondere sei hier noch einmal explizit angemerkt, dass sich keine Zwischenprodukte der Dehydrierung von Methoxy zu CO detektieren lassen. Die Lebensdauer dieser Zwischenstufen scheinen also sehr kurz zu sein.

6.5 Methanol-Oxidation

Die Diskussion der vollständigen Oxidation sollte zunächst mit ein paar einleitenden Bemerkungen zu den experimentellen Umständen beginnen. Im Gegensatz zu den obigen Adsorptionsexperimenten wird hier generell bei höheren Temperaturen gearbeitet (425 – 465 K). Dies geschieht aus zwei Gründen: die Rate der CO-Oxidation soll zum einen so hoch sein, dass sie im Massenspektrometer nachweisbar wird. Dazu ist es hilfreich in einem Bereich zu arbeiten, in dem es bereits eine signifikante Desorption von CO gibt. Als zweiter Grund soll die Vergleichbarkeit mit den CO-Oxidationsexperimenten in Kapitel 5 genannt werden, da die dort untersuchten Prozesse bis auf die Adsorption von CO aus der Gasphase hier alle ebenfalls beobachtet werden (vergleiche Abbildung 6.1).

Der andere wesentliche experimentelle Unterschied zur den Adsorptionsexperimenten besteht darin, dass hier mit zwei Effusivstrahlquellen gearbeitet wird – einem Methanol-

und einem Sauerstoffstrahl (siehe Abbildung 6.8 b). Der Gesamtdruck der beiden Strahlen an der Position der Probe ist dabei:

$$p_{eff} = p_{CH_3OH} + p_{O_2} \quad \text{mit} \quad p_i = F_i \sqrt{2\pi m_i k_B T_i} \quad (6.2)$$

wobei m_i die Massen und T_i die Temperatur der Gasteilchen, F_i die Flüsse der Strahlen sind. Die Temperatur beträgt 300 K. Der Anteil an Methanol am Gesamtfluss ist wie folgt definiert:

$$x_{CH_3OH} = \frac{F_{CH_3OH}}{F_{CH_3OH} + F_{O_2}} \quad (6.3)$$

Um die Vorgehensweise bei den Experimenten zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 6.8 (a) einen typischen Verlauf. Aufgenommen wird die CO_2 -Produktionsrate. Dabei wird der Sauerstofffluss permanent aufrecht erhalten, der Methanolstrahl wird zeitweise unterbrochen, um die Oberfläche mit Sauerstoff abzusättigen. Der Gesamtdruck auf der Probe p_{eff} bleibt dabei konstant bei $2,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, wohingegen der Methanolanteil in 5 %-Schritten verringert wird. Durch diese Vorgehensweise kann einerseits das transiente Verhalten bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen, andererseits aber auch die Gleichgewichts- CO_2 -Produktion untersucht werden. Es ist dabei entscheidend, so lange zu warten, bis die CO_2 -Produktionsrate konstant ist. Dies kann bis zu 500 s dauern.

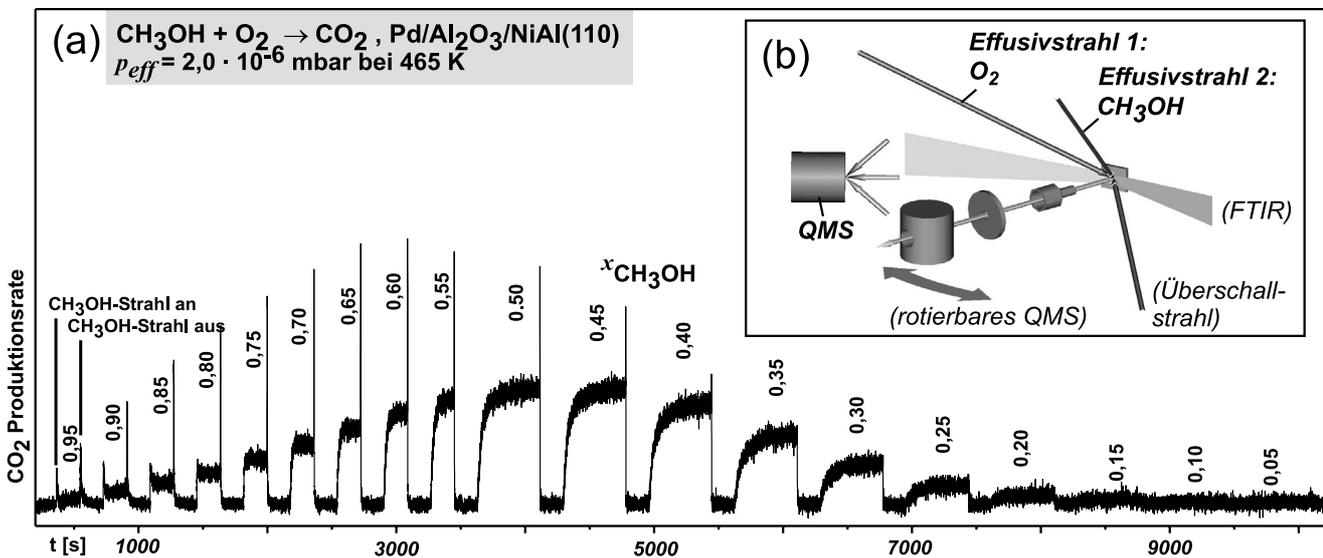


Abbildung 6.8: (a) Typisches Experiment zur simultanen Ermittlung der transienten und Gleichgewichts- CO_2 -Produktionsrate bei der Methanol-Oxidation an einer Pd/Al₂O₃/NiAl(110)-Probe; (b) Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

Während die Gleichgewichts- CO_2 -Produktionsrate aufgenommen wird, kann gleichzeitig ein *IR*-Spektrum die Adsorbate vermessen. Dies kann *in-situ* auch während des Anschaltens oder Abschaltens des Methanolstrahls getan werden. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 6.4 sind bereits bei 230 K im Gleichgewicht nur noch CO und O₂ auf der

Oberfläche in messbaren Konzentrationen vorhanden. Bei den hier verwendeten Temperaturen ($T > 400\text{ K}$) ist dies auch der Fall. Demnach können Änderungen der CO_2 -Produktionsrate im Vergleich zur CO-Oxidation aus Kapitel 5 direkt auf den Einfluss der Kinetik der Adsorption und Dissoziation von Methanol im Vergleich zur CO-Adsorption zurückgeführt werden.

6.5.1 Gleichgewichtsverhalten

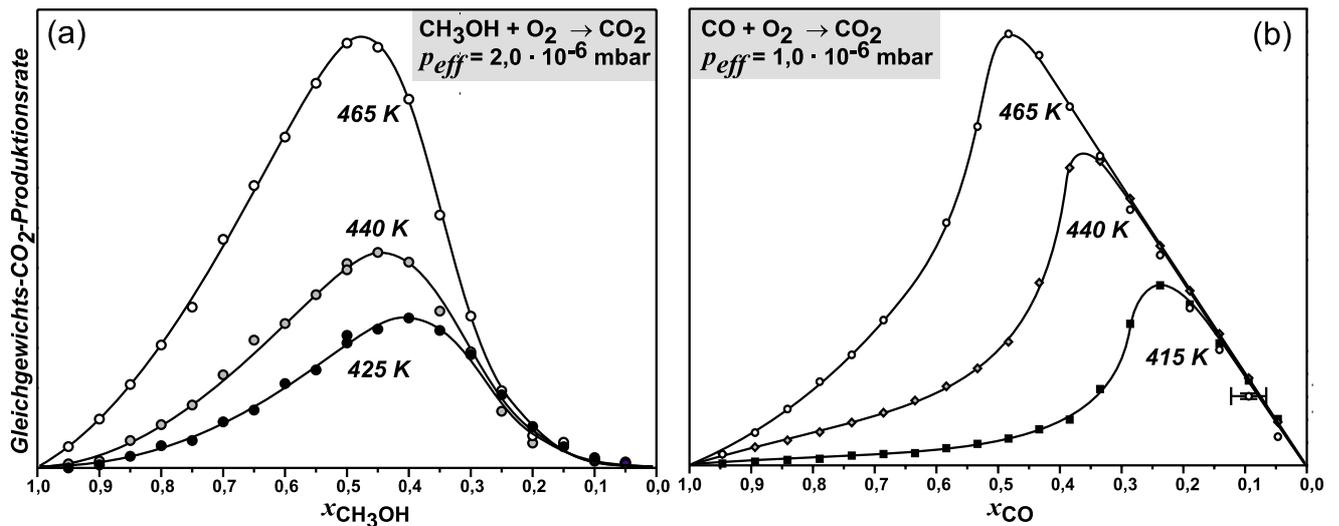


Abbildung 6.9: Gleichgewichts- CO_2 -Produktionsrate des System $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ als Funktion der Zusammensetzung der Gasatmosphäre: (a) bei Anbieten von Methanol als Funktion von $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ bei $p_{\text{eff}} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und (b) zum Vergleich bei Anbieten von CO als Funktion von x_{CO} bei $p_{\text{eff}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Das Verständnis der Methanol-Oxidation wird durch den Vergleich mit der CO-Oxidation deutlich erleichtert. Deshalb sind die Gleichgewichts- CO_2 -Produktionsraten dieser beiden Reaktionen in Abbildung 6.9 gegenüber gestellt. Bei der Methanol-Oxidation wurde dabei ein Gesamtdruck von $2,0 \cdot 10^{-6}$ mbar verwendet. Wie getrennte Experimente gezeigt haben, ist der Unterschied zu $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar bei der CO-Oxidation dabei unerheblich. Eine detaillierte Diskussion der CO-Oxidation ist in Kapitel 5 und den dort enthaltenen Referenzen nachzulesen.

Im Vergleich der beiden Gleichgewichtsdiagramme 6.9 (a) und (b) werden auf beiden Seiten ähnliche Strukturen deutlich: der Anstieg der CO_2 -Produktion mit steigendem $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ beziehungsweise x_{CO} im Bereich hoher Sauerstoffflüsse (kleines x_{CO} beziehungsweise $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$) zeigt an, dass die Oberfläche hauptsächlich mit Sauerstoff belegt ist. Allerdings ist dieser Anstieg im Fall der Methanol-Oxidation nicht linear mit der Zunahme des Methanolfusses. Auf der anderen Seite ist die nichtlineare Abnahme der CO_2 -Produktion bei kleinen Sauerstoffflüssen im Fall der CO-Oxidation deutlich stärker ausgeprägt. In diesem Bereich sind in beiden Fällen die Oberflächen im Wesentlichen mit CO bedeckt. Der dritte Unterschied bezieht sich auf die Lage der maximalen CO_2 -Produktion. Die

Temperaturabhängigkeit der Lage ($x_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{max}}(T)$) scheint weniger stark ausgeprägt zu sein als im Fall der CO-Oxidation.

Um diese Unterschiede besser verstehen zu können, besteht die Möglichkeit, im Gleichgewicht *IR*-Messungen durchzuführen. Damit kann der Grad der CO-Bedeckung untersucht werden, der Aufschluss über die dissoziierende Menge Methanol gibt (siehe Abbildung 6.10). Für die Zuordnung der Maxima in (b) siehe Kapitel 4.4.1.

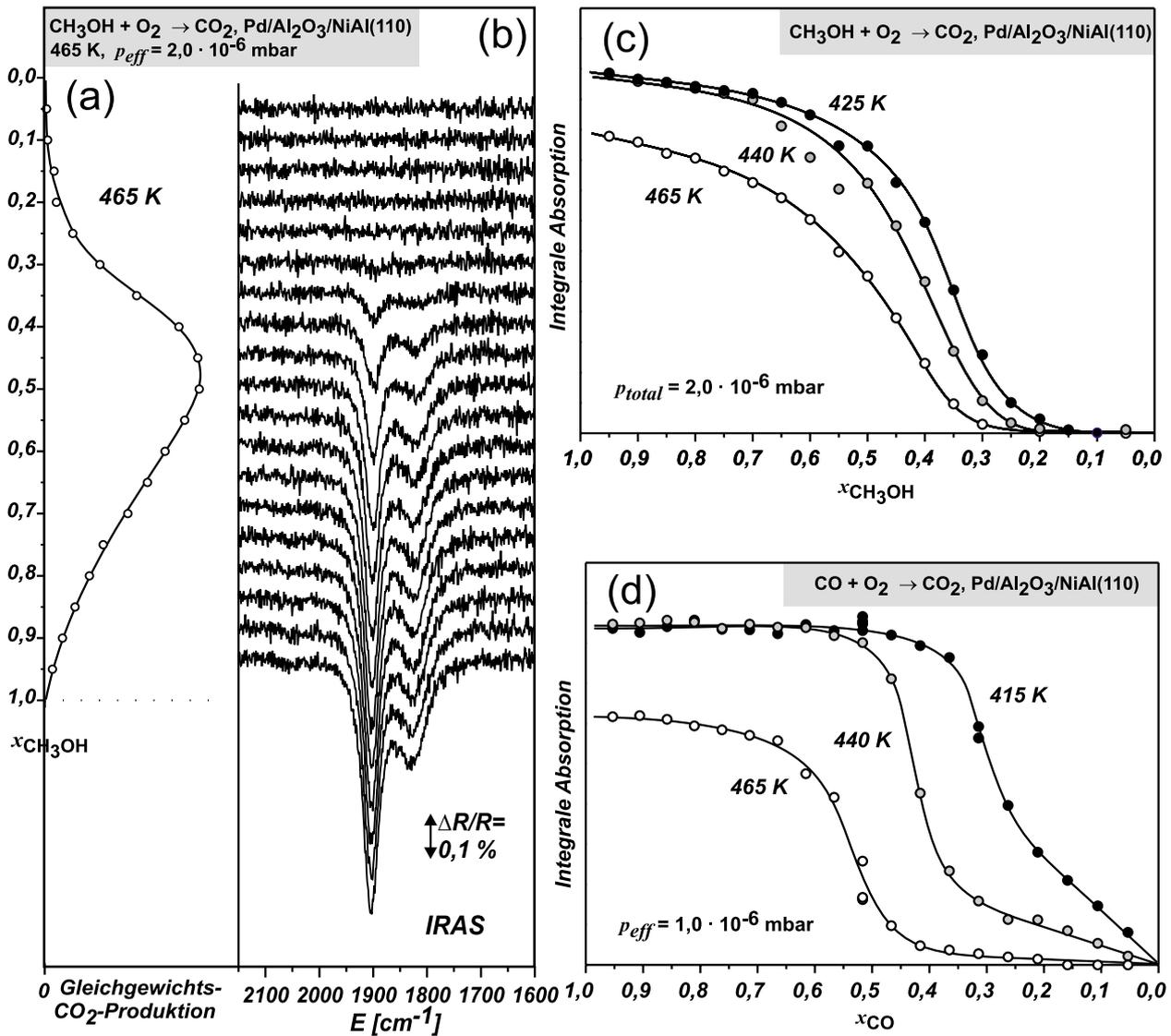


Abbildung 6.10: (a) Gleichgewichts-CO₂-Produktionsrate bei 465 K wie in Abbildung 6.9 (a) gezeigt; (b) *IR*-Spektren der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit der Strahlzusammensetzung, ebenfalls bei 465 K; (c) integrale Absorption im C–O-Bereich während der Methanol-Oxidation ($p_{\text{eff}} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ mbar) und zum Vergleich (d) bei der CO-Oxidation ($p_{\text{eff}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar).

Die wichtigsten Unterschiede zeigen sich bereits in der einfachen Betrachtung der Gesamtabsorption im Bereich der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit des CO- bezieh-

ungsweise Methanolfusses (Abbildung 6.10 c und d). Bei der CO-Oxidation ist ein linearer Anstieg der Absorption mit der Zunahme des CO-Flusses bei kleinem x_{CO} zu erkennen. Im Übergangsbereich steigt die Absorption sehr rasch an. Bei hohem x_{CO} ist der Anstieg nur noch schwach. Bei der Methanol-Oxidation ist das CO-Signal bei kleinem $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ kaum detektierbar ($x_{\text{CH}_3\text{OH}} < 0,2$). Geht man zu größeren CH_3OH -Flüssen, steigt die Absorption langsam an, ohne den scharfen Übergangsbereich, der bei der CO-Oxidation zu erkennen war. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass die Absorption nicht linear mit der Anzahl der Absorber steigt. Da hier nur qualitative Aussagen getroffen werden sollen, ist dies aber nicht von Relevanz.

Sowohl aus der Betrachtung der *IR*-Spektren wie der CO_2 -Produktionsraten folgt, dass adsorbierter Sauerstoff eine inhibierende Wirkung auf die Dehydrierung des Methanols hat. Dieser Schluss ist zu ziehen, weil bereits gezeigt wurde, dass die Adsorption von Methanol nicht oder nur wenig durch die Anwesenheit des Sauerstoffs behindert wird (siehe Kapitel 6.3). Der Mechanismus, der die Dehydrierung behindert, ist bisher ungeklärt. Es lassen sich verschiedene Wege auf molekularer Ebene vorstellen:

- Die notwendigen Plätze für die Dissoziation können durch den Sauerstoff blockiert sein. Die Reduzierung der Dehydrierungswahrscheinlichkeit durch die Anwesenheit von Sauerstoff konnte in späteren Arbeiten gezeigt werden [90]. Ähnliche Effekte konnten bereits auf anderen Oberflächen gefunden werden: auf Mo(110) [199] und auf Cu(110) [200].
- Die Aktivierungsenergie für die Dehydrierung könnte durch O modifiziert sein (siehe auch die Verschiebung der *IR*-Banden in Abbildung 6.6).
- Der adsorbierte Sauerstoff kann Inseln auf der Oberfläche bilden. Am Rand dieser Inseln kann die Reaktionswahrscheinlichkeit verändert sein. Die Bildung von Inseln konnte in [200, 201] auf Cu(110) gezeigt werden. Im Fall einer sauerstoffgesättigten Oberfläche verbleiben nur sehr wenige aktive Zentren, da die Reaktion nur an den Rändern stattfindet. Es sollte sich also ein autokatalytisches Verhalten einstellen, das heißt eine sich steigernde Dehydrierungsrate aufgrund der Zunahme der Randplätze wegen des Sauerstoffverbrauchs in der Oxidation. Bei der Besprechung der transienten Experimente wird das wieder aufgegriffen werden.

Auf der CO-reichen Seite im Gleichgewichtsdiagramm zeigt sich bei der Methanol-Oxidation eine weniger stark ausgeprägte Abnahme der CO_2 -Produktion. Die Ursache ist in der bereits beschriebenen verringerten Methanol-Adsorption (siehe Kapitel 6.3) durch die Anwesenheit von CO im Gleichgewicht zu suchen, die der gleichzeitig auftretenden Inhibierung der O_2 -Adsorption entgegen wirkt. Die resultierende geringere CO-Bedeckung im Gleichgewicht ist in Abbildung 6.10 (c) klar zu erkennen.

6.5.2 Transientes Verhalten

Um das Übergangsverhalten beim An- und Ausschalten des Methanolstrahls besser verstehen zu können, sind in Abbildung 6.11 die Transienten der CO- und der Methanol-Oxidation gegenüber gestellt. Das Verhalten bei der CO-Oxidation ist bereits eingehend in Kapitel 5 behandelt worden. Es zeichnet sich im Wesentlichen durch zwei Typen aus, je nachdem, ob die Oberfläche im Gleichgewicht hauptsächlich mit CO oder mit O bedeckt ist. Im Fall der O-Bedeckung (Abbildung 6.11 (d) unten) zeigt sich ein schneller Anstieg der CO₂-Produktionsrate aufgrund der Bevölkung eines *precursor*-Zustandes von CO, gefolgt von einem langsameren hin zur Gleichgewichtslage. Nach Ausschalten des CO-Strahls fällt die Produktion mit der Abnahme der CO-Adsorbate. Ist die CO-Bedeckung im Gleichgewicht hoch (Abbildung 6.11 (d) oben), steigt die Produktion ebenfalls zunächst rasch an. Der folgende langsamere Anstieg durchläuft allerdings ein Maximum, da die größer werdende CO-Bedeckung die Adsorption von Sauerstoff behindert. Dadurch ist die Gleichgewichts-CO₂-Produktionsrate gering. Nach Abschalten des Strahls kann durch die entstehenden CO-Lücken wieder Sauerstoff adsorbieren. Deshalb steigt die Produktionsrate zunächst wieder an, bis alles CO verbraucht ist und damit auch kein CO₂ mehr desorbieren kann. Zwischen diesen typischen Abläufen existiert noch ein drittes Verhalten, das aber hier nicht weiter besprochen werden soll – siehe dazu Kapitel 5. Wesentliche Ursache für diesen Typ sind Defekte und Inhomogenitäten der Oberfläche.

Der Vergleich mit der Methanol-Oxidation zeigt drastische Unterschiede. Abbildung 6.11 (c) zeigt unten zunächst den Fall hoher Sauerstoffbedeckung im Gleichgewicht. Im Gegensatz zur CO-Oxidation steigt die CO₂-Produktionsrate nur sehr langsam an. Insbesondere ist nicht der sofortige Anstieg zu erkennen, der im Fall von CO auf die Anwesenheit eines *precursor*-Zustandes zurück geführt wurde. Der Anstieg bis hin zum Gleichgewicht ist typischerweise eine Größenordnung langsamer als bei der CO-Oxidation. Nach Ausschalten des Strahls hingegen fällt die CO₂-Produktionsrate in beiden Reaktionssystemen ähnlich ab, sowohl qualitativ wie quantitativ. Die Oberflächenbedeckungen mit CO scheinen also ähnlich (klein) zu sein.

Unter CH₃OH-reichen Bedingungen (Abbildung 6.11 (c) oben) zeigt sich ebenfalls der Hauptunterschied beim Einschalten des Strahls. Das Anfangsmaximum ist im Vergleich zur CO-Oxidation wesentlich schwächer ausgeprägt. Das Maximum am Ende – in etwa so stark wie im Fall des CO-Strahls – weist auf eine hohe CO-Bedeckung im Gleichgewicht hin. Es sei darauf hingewiesen, dass das Auftreten des Anfangsmaximums nicht mehr streng an das des Endmaximums gekoppelt ist (dies ist bei der CO-Oxidation zu beobachten). Vielmehr kann das Maximum zu Beginn nur bei sehr hohem $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ gefunden werden. Ein Übergangsverhalten zwischen den zwei typischen Verläufen konnte nicht gemessen werden. Vor allem das Minimum nach Ausschalten des CO-Strahls mit anschließendem Maximum tritt bei keinem Mischungsverhältnis auf.

Die bisher erzielten Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass sich die Kinetik der CO-Bildung auf der Oberfläche geändert hat, wohingegen der Gleichgewichtszustand gegenüber der CO-Oxidation im Wesentlichen gleich bleibt. Aus diesem Grund kann

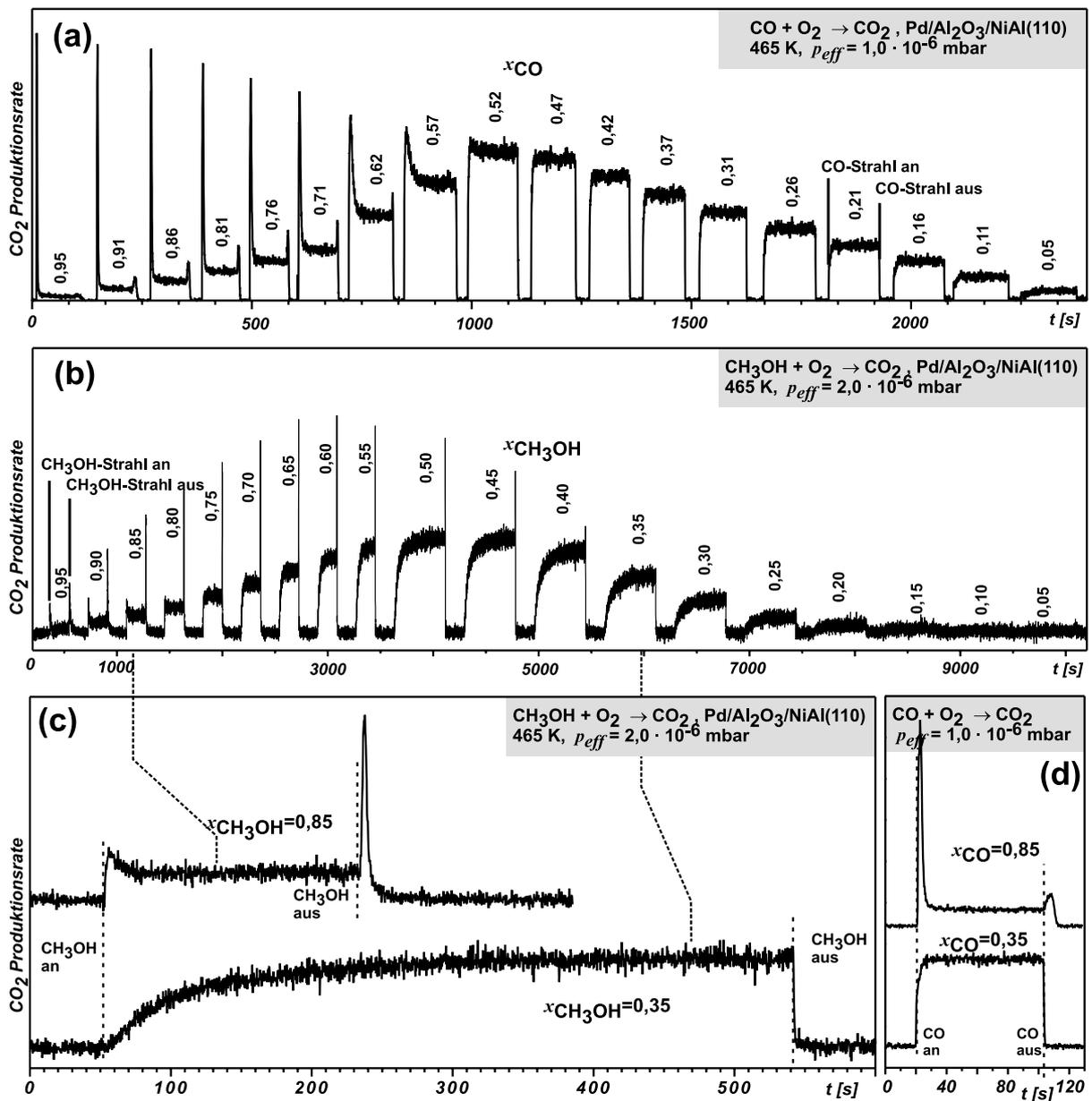


Abbildung 6.11: (a) Transiente CO₂-Produktionsrate bei der CO-Oxidation an Pd des Typs I am System Pd/Al₂O₃/NiAl(110) im Vergleich zur (b) transienten CO₂-Rate bei der Methanol-Oxidation; (c) zur Veranschaulichung der typischen Verläufe sind zwei charakteristische Transienten der Methanol-Oxidation vergrößert dargestellt – wiederum zum Vergleich sind in (d) die entsprechenden der CO-Oxidation herausgehoben.

während des Anschaltens des CH₃OH-Strahls die IR-Spektroskopie genutzt werden, um den Anstieg der CO-Bedeckung zu messen. Abbildung 6.12 zeigt dies.

Als Beispiel ist ein Mischungsverhältnis von $x_{CH_3OH} = 0,50$ gewählt worden, weil dort sowohl der sehr langsame Anstieg der CO₂-Produktionsrate als auch das für die hohe CO-Belegung im Gleichgewicht charakteristische Maximum nach Abschalten des Strahls zu erkennen ist. Zum Vergleich wird ebenfalls das umgekehrte Experiment in Abbildung 6.12

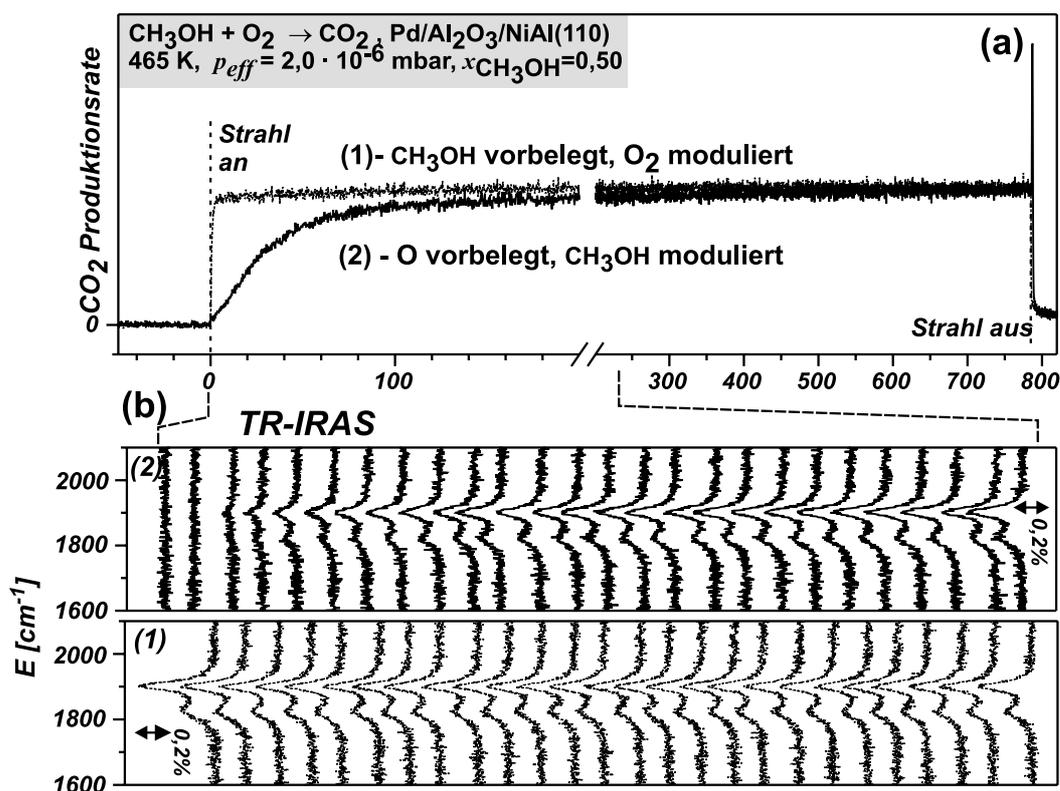


Abbildung 6.12: (a) Transiente CO_2 -Produktionsrate und (b) zugehörige *IR*-Spektren im Bereich der C–O-Streckschwingung während der Methanol-Oxidation auf $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$. (1) mit kontinuierlichem Methanol- und moduliertem O-Strahl beziehungsweise (2) umgekehrt mit kontinuierlichem Sauerstoff- und moduliertem Methanol-Strahl.

dargestellt: ausgehend von einer CO-gesättigten Oberfläche (hoher Methanolfluss) wird er Sauerstoffstrahl zu- und abgeschaltet. Die *IR*-Spektren für beide Fälle sind in Abbildung 6.12 (b) gezeichnet. Die langsame Zunahme des CO-Signals im Fall des modulierten Methanolstrahls wie die rasche Abnahme im Fall des veränderlichen O-Strahls zu Beginn der Messung unterstützt die bisherige Argumentationslinie. Die Kinetik der Prozesse kann anhand der Messung ermittelt werden; dazu dient als Verdeutlichung der Vorgehensweise Abbildung 6.13.

Die Gesamtabsorption (Abbildung 6.13 a) steigt, wie schon mehrfach beschrieben, nicht linear mit der CO-Bedeckung. Aus diesem Grund sind Kalibrierungsmessungen (Abbildung 6.13 b) mit definierten Mengen CO gemacht worden, anhand derer die Gesamtintensität im Bereich der C–O-Streckschwingung mit der CO-Bedeckung, die durch Haftkoeffizientmessungen bekannt ist, verglichen werden kann. Kalibriert wurde bei einer Proben temperatur von 300 K und unter der Annahme einer Sättigungsbedeckung von $\theta_{\text{CO}}^{\text{max}} = 0,5$. Wie bei anderen Systemen auch [33], steigt die Absorption zunächst rasch mit der Bedeckung. Bis zur Maximalbedeckung erhöht sich die Absorption anschließend wesentlich langsamer. Abbildung 6.13 (c) zeigt die zeitliche Entwicklung der Bedeckungen nach Anschalten des CH_3OH - beziehungsweise des O-Strahls. Außerdem kann die zeitliche Ableitung der Bedeckung, das heißt die Bedeckungsänderung $d\theta_{\text{CO}}/dt$, berechnet werden

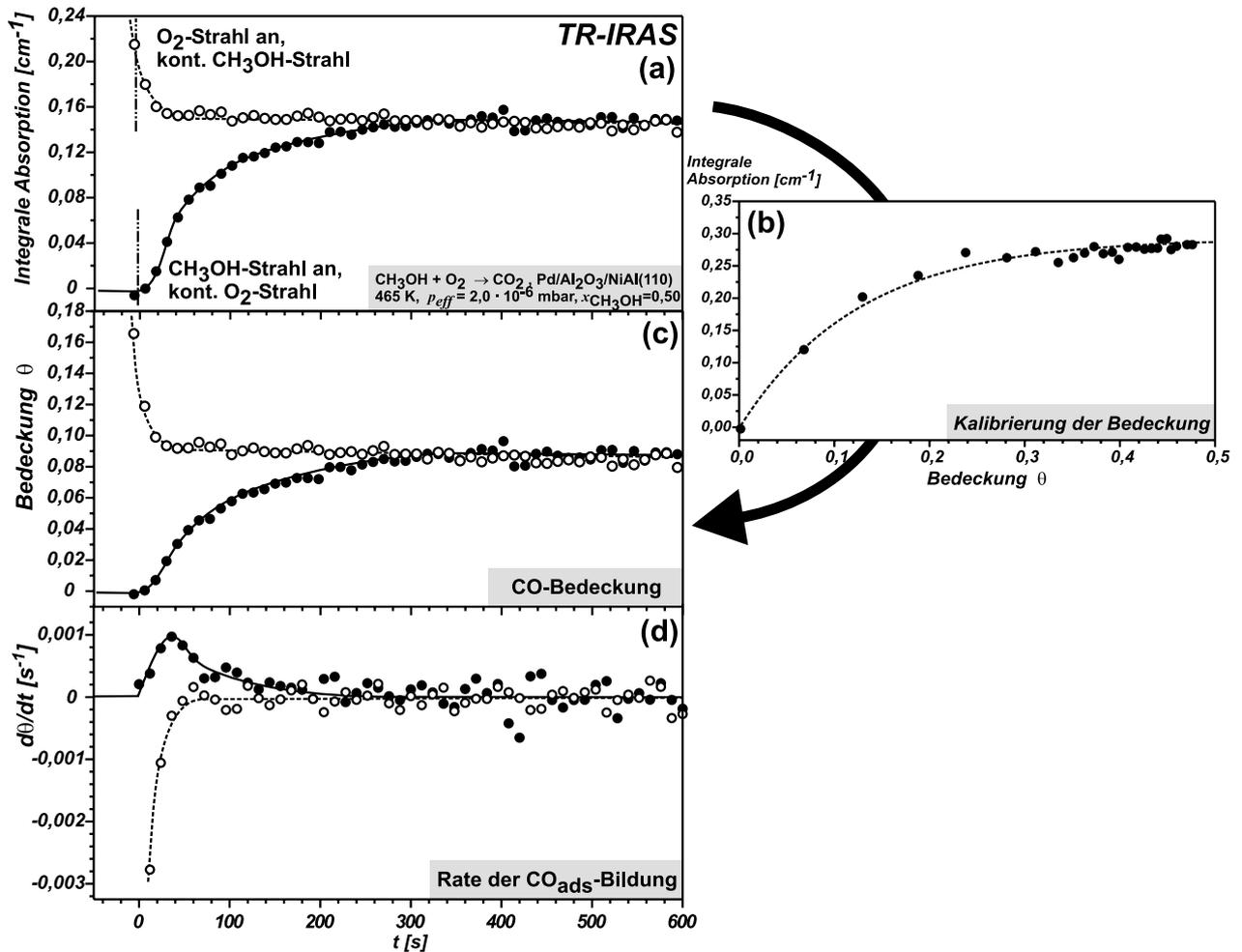


Abbildung 6.13: (a) Gesamtabsorption im C–O-Streckschwingungsbereich während des Anschaltvorgangs des transienten Experimentes aus Abbildung 6.12. Offene Kreise ○: kontinuierlicher Methanol- und modulierter O-Strahl; gefüllte Kreise ●: kontinuierlicher Sauerstoff- und modulierter CH₃OH-Strahl; (b) Kalibrierungskurve der Absorptionsintensität in Bezug auf die CO-Bedeckung; (c) Gesamtbedeckung mit CO aus (a) umgerechnet mittels (b) und (d) zeitliche Entwicklung (Ableitung von c) der CO-Bedeckung nach Anschalten eines Strahls.

(siehe Abbildung 6.13 d).

Das transiente Verhalten der CO-Bedeckung zeigt das gleiche Verhalten wie die CO₂-Produktionsrate. Von einer CO-bedeckten Oberfläche startend steigt die Rate der CO-Bildung steil an; das Gleichgewicht ($d\theta_{\text{CO}}/dt = 0$) wird schnell erreicht. Wird mit einer sauerstoffbedeckten Oberfläche begonnen, zeigt sich zunächst nur eine sehr kleine Bildungsrate. Diese steigt aber mit der Abnahme der O-Bedeckung. Das ist im Einklang mit den Beobachtungen bei der CO₂-Produktionsrate, bei der zu Beginn keine messbare Rate vorlag (siehe Abbildung 6.11). Die starke Inhibierung der Dehydrierung durch die Anwesenheit von Sauerstoff zeigt sich also sowohl in den IR- wie CO₂-Produktionsmessungen. Diese Inhibierung kann auch bei hohen Methanolflüssen dazu führen, dass das Anfangsmaximum wesentlich schwächer ausgeprägt ist als bei der CO-Oxidation.

Die Details und die Mechanismen des Inhibierungseffekt sind bisher ungeklärt. Als mögliche Ursachen wurden bereits Sauerstoffinselbildung und die Bildung von Kohlenstoff an der Oberfläche angesprochen. Dies wird im Kapitel 7.3 noch einmal eingehend im Rahmen der Simulation dieser Experimente angesprochen. Allerdings ist bereits die Tatsache, dass die CO_2 -Produktion und die CO-Bildung zu Beginn langsam ist, ein Indiz dafür, dass die Anzahl der aktiven Zentren für die Dehydrierung nicht entscheidend ab-, sondern eher zunimmt. In weiterführenden Experimenten konnte gezeigt werden [167], dass die Rate der Dehydrierung nur wenig von der C-Bedeckung der Oberfläche abhängt. Wie im Folgenden gezeigt werden wird (Kapitel 6.6), bildet sich der Kohlenstoff an Defekten [90,166]. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Dehydrierung vornehmlich an regulären Pd(111)-Plätzen vonstatten geht. Außerdem lässt sich das Fehlen des dritten Transiententypen zwischen der Sauerstoff- und CO-reichen Phase im Fall der Methanol-Oxidation auf die Blockierung der Defektplätze durch Kohlenstoff zurückführen.

6.6 Bruch der C–O-Bindung

Bevor der Bruch der C–O-Bindung behandelt werden kann, muss zur Wiederholung die Struktur der Pd-Partikel eingehend erläutert werden, da die spezifischen Oberflächenplätze eine wichtige Rolle spielen werden. Wie in Kapitel 4.2 gezeigt, bilden die Deponate des Typs I dreidimensionale, weitgehend defektfreie Pd-Partikel auf der Al_2O_3 -Oberfläche. Die etwa 3000 Atome pro Partikel sitzen zu 20 % an der Oberfläche. Der größte Teil dieser Oberfläche weist eine (111)-Geometrie auf, ein kleiner Teil ist in (100)-Richtung orientiert. Allerdings sollte angemerkt werden, dass durch die geringe Größe der Partikel viele Oberflächenatome in Eck- oder Kantenlagen sitzen. Auf der Deckfacette beträgt dieser Anteil etwa ein Drittel aller Atome. Außerdem sind Stufen innerhalb der Facetten möglich, die diesen Anteil weiter erhöhen. Für Details siehe [82].

TPD- und *IR*-Messungen

Wie bereits erwähnt, ist die Dehydrierung von Methanol zunächst zu Methoxy und anschließend zu CO der bei weitem wichtigste Reaktionskanal oberhalb einer Temperatur von 200 K. Das entstehende CO desorbiert in einem breiten *TPD*-Maximum bei 480 K. Zusätzlich zu diesem Prozess gibt es Hinweise in *TPD*- und *IR*-Messungen auf die Möglichkeit des Bruchs der C–O-Bindung. Abbildung 6.14 zeigt zusammengefasst diese Experimente.

Bei Beobachtung einer Probe, die einem Methanol-Strahl für einen langen Zeitraum und einer großen Menge ausgesetzt wird, zeigen sich deutliche Veränderungen in den *IR*-Spektren im Lauf der Zeit. Beispielhaft sind die Messungen bei 440 K und einer Gesamtexposition von 12000 L Methanol in Abbildung 6.14 (a) gezeigt. Die rasche Dehydrierung von CH_3OH führt, wie schon beschrieben, zu einem schnellen Gleichgewicht der CO-Bildung und -Desorption. Die CO-Bedeckung ist dabei nahe der Sättigungsbedeckung von $\theta_{\text{CO}}^{\text{max}} = 0,5$. Dies wird deutlich an der Lage und Intensität der CO-Streckschwingung

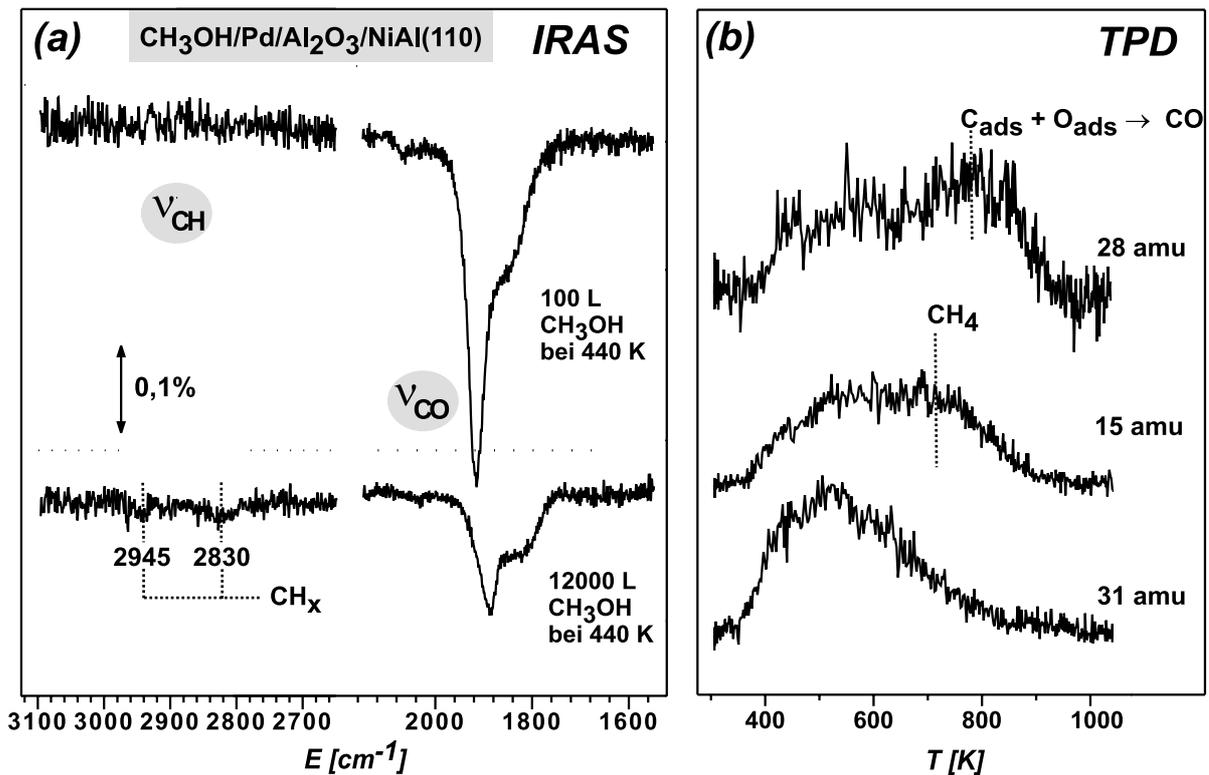


Abbildung 6.14: (a) *IR*-Spektren während der Methanol-Exposition direkt nach einer neuen Probenpräparation und nach hoher Methanolexposition bei 440 K; (b) *TPD*-Spektren bei den Massen 15, 28 und 31 amu nach Exposition der Probe mit 12000 L Methanol bei 440 K.

bei 1900 cm^{-1} sowie der Schulter bei 1830 cm^{-1} . Mit Steigerung der Methanolexposition verringert sich die Absorption deutlich. Dies wird damit erklärt, dass der entstehende Kohlenstoff Oberflächenplätze belegt, die nun nicht mehr zur Adsorption von CO zur Verfügung stehen. Allerdings ist ein zweiter Mechanismus erkennbar, wenn der C–H-Streckschwingungsbereich beobachtet wird. Da bei 440 K die Gleichgewichtsbedeckungen an Methanol beziehungsweise Methoxy verschwindend gering sind, zeigen die *IR*-Spektren bei einer neu präparierten Probe im Bereich dieser Schwingungen keine Absorption. Mit zunehmender Kohlenstoffbedeckung entstehen allerdings schwache Banden im Bereich der C–H-Streckschwingungen. Es bilden sich also auf der Oberfläche auch Kohlenwasserstoffe. Die Positionen der Banden liegen bei 2945 cm^{-1} und 2830 cm^{-1} , wobei in der Literatur für CH_3 auf Pd Werte von 2887 cm^{-1} , 2976 cm^{-1} [122] und 2920 cm^{-1} [202] zu finden sind. Es wurde zudem gezeigt, dass Kohlenwasserstoffe, die aus der Dissoziation von Methanol auf Pd entstanden sind, bis etwa 500 K stabil auf der Oberfläche sein können [176].

Diese Annahmen werden durch die *TPD*-Messungen in Abbildung 6.14 (b) bekräftigt. Die Maxima bei 600 und 800 K der Masse 15 amu zeigen die Desorption von Kohlenwasserstoffen, das Maximum bei 800 K der Masse 28 amu (CO) die bekannte rekombinative Desorption von Kohlenstoff und Sauerstoff [203]. Die hohen Hintergrundsignale und die Maxima bei 500 K lassen sich im Übrigen durch die Desorption von Methanol (oder Me-

thoxy) vom Probenhalter erklären. Dies ist anhand der Maxima im *TPD*-Spektrum bei Masse 31 amu ersichtlich. Es sollte an dieser Stelle noch einmal hervorgehoben werden, dass der C–O-Bindungsbruch bei der Exposition der Probe mit CO nicht gefunden werden konnte [147]. Der akkumulierte Kohlenstoff kann demnach nicht durch die Zersetzung von CO entstehen. Vielmehr muss der Bindungsbruch während der Dehydrierung erfolgen.

Mit der *IR*-Spektroskopie steht ein Hilfsmittel zur Verfügung, dass uns in die Lage versetzt, nicht nur die Entstehung von Kohlenstoff indirekt über die Abnahme des CO-Signals nachweisen zu können, sondern auch die Bindungsplätze, an denen dies passiert. Hilfreich sind dabei vor allem die riesigen Datensammlungen über CO als Testmolekül auf unterschiedlichen Oberflächen, speziell auf Palladium. Im folgenden Experiment wird die Oberfläche zunächst mit CO bei 300 K belegt (20 L) und anschließend zur Aufnahme eines *IR*-Spektrums auf 100 K abgekühlt (damit wird die Auflösung besser). Dieser Vorgang wird sowohl mit einer neu präparierten Probe wie mit einer, die 7000 L Methanol ($2,5 \cdot 10^{18}$ Moleküle cm^{-2}) bei 440 K Methanol ausgesetzt war, durchgeführt. Die beiden Spektren und deren Differenz zeigt Abbildung 6.15.

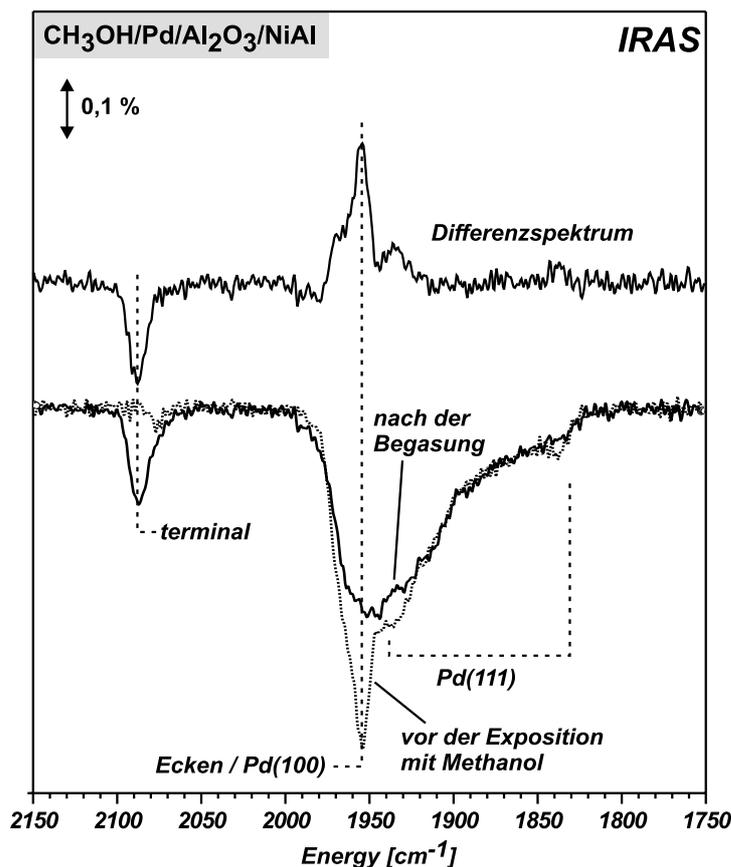


Abbildung 6.15: *IR*-Spektren des C–O-Streckschwingungsbereichs nach Sättigung der Probe Pd/Al₂O₃/NiAl(110) mit CO bei 300 K (20 L), aufgenommen bei 100 K; gestrichelte Linie: mit neu präparierter Probe; durchgezogene: nach Exposition mit 7000 L Methanol bei 440 K; oben: Differenzspektrum der beiden anderen.

Die ursprüngliche Oberfläche zeigt ein scharfes Maximum bei 1960 cm^{-1} . Eine wei-

tere Absorption fängt bei etwa 1930 cm^{-1} an und erstreckt sich bis 1840 cm^{-1} . Zudem findet sich ein schwaches Maximum bei etwa 2075 cm^{-1} . Wie bereits besprochen (Kapitel 4.4.1), wird die breite Bande zwischen $1930 - 1840\text{ cm}^{-1}$ muldengebundenen CO auf Pd(111) zugeordnet, die Absorption bei 2075 cm^{-1} CO, welches terminal auf Pd(111) beziehungsweise an Defekte gebunden ist. Das Maximum bei 1960 cm^{-1} wurde in früheren Arbeiten sowohl brückengebundenen CO auf Pd(100) wie CO, das an den Ecken und Kanten der Partikel sitzt, zugeordnet [89, 136, 204]. Da die (100)-Facetten relativ zum NiAl(100)-Substrat stark geneigt sind, wird die Absorption der gebundenen CO-Moleküle aufgrund der Bilddipolbildung im Metall gering sein (siehe Kapitel 2.1.1). Das Maximum ist bedeckungsabhängig und verändert seine Lage zwischen $1950 - 2000\text{ cm}^{-1}$. Wegen der geringen Defektdichte der Partikel des Typs I ist deshalb zu vermuten, dass die Absorption im Bereich bei 1960 cm^{-1} durch kanten- und eckengebundenes CO entsteht.

Wird das gleiche Experiment nach Exposition der Probe mit großen Methanolmengen durchgeführt, ändert sich das IR-Spektrum deutlich. Das Maximum bei 1960 cm^{-1} verschwindet fast vollständig, wobei ein zusätzliches Signal bei 2085 cm^{-1} entsteht. Die anderen Bereiche, speziell der den muldengebundenen CO zugeordnete, bleibt unverändert (siehe auch das Differenzspektrum in Abbildung 6.15). Es ist deshalb zu schließen, dass der entstehende Kohlenstoff hauptsächlich Einfluss auf das CO-Adsorptionsverhalten an den Ecken und Kanten hat. Dies kann sich sowohl in einer geänderten Bindungsenergie wie -geometrie äußern. Möglich wäre es, dass das CO in terminal gebundene Zustände geht oder die Bindungsenergie deutlich abgesenkt ist. Genauere Zuordnungen des Kohlenstoffs, speziell dessen Bindungsgeometrie sind anhand dieser Daten nicht möglich. Theoretische Rechnungen an Pd-Partikeln zeigen ähnliche Adsorptionsenergien für Oberflächen- wie *Subsurface*-Zustände [87, 205]. In der Arbeit wird ein mit den hier vorgestellten Experimenten vergleichbarer Einfluss des Kohlenstoffs auf das Adsorptionsverhalten von CO vorausgesagt.

An dieser Stelle sollte noch einmal auf die Effekte verwiesen werden, die die IR-Absorptionsmaxima beeinflussen können. Als wichtigster sei hier die Dipolkopplung genannt. Dadurch gibt die Intensität der Absorption nicht direkt die Anzahl der Absorber wieder. Außerdem können energetisch nah benachbarte Schwingungen so wechselwirken, dass die Schwingung mit höherer Schwingungsenergie Intensität von der niedrigeren „geliehen“ bekommt. Dies ist speziell bei den Defektplätzen möglich, da sich die Absorptionsbereiche überlappen und die Anzahl der Defektplätze deshalb eventuell überschätzt werden. Die IR- und TPD-Experimente zeigen zusammenfassend also zumindest, wie diese Defektplätze durch Kohlenstoff blockiert oder modifiziert werden.

XPS-Messungen

Bisher sind durch die IR-Messungen direkt nur CH_x -Spezies nachgewiesen worden. Die TPD-Messungen zeigen zwar ein rekombinatives Maximum bei 800 K, das typisch für elementar adsorbierten Kohlenstoff ist, allerdings gibt es dabei immer noch die Möglichkeit, dass dieser erst während der Temperaturrampe entsteht. Mit Hilfe von XPS-Messungen,

die dem gleichen Ablauf folgten wie die obigen *IR*-Experimente, kann ein weiterer Beleg für die Kohlenstoffentstehung gefunden werden. Abbildung 6.16 zeigt die Ergebnisse.

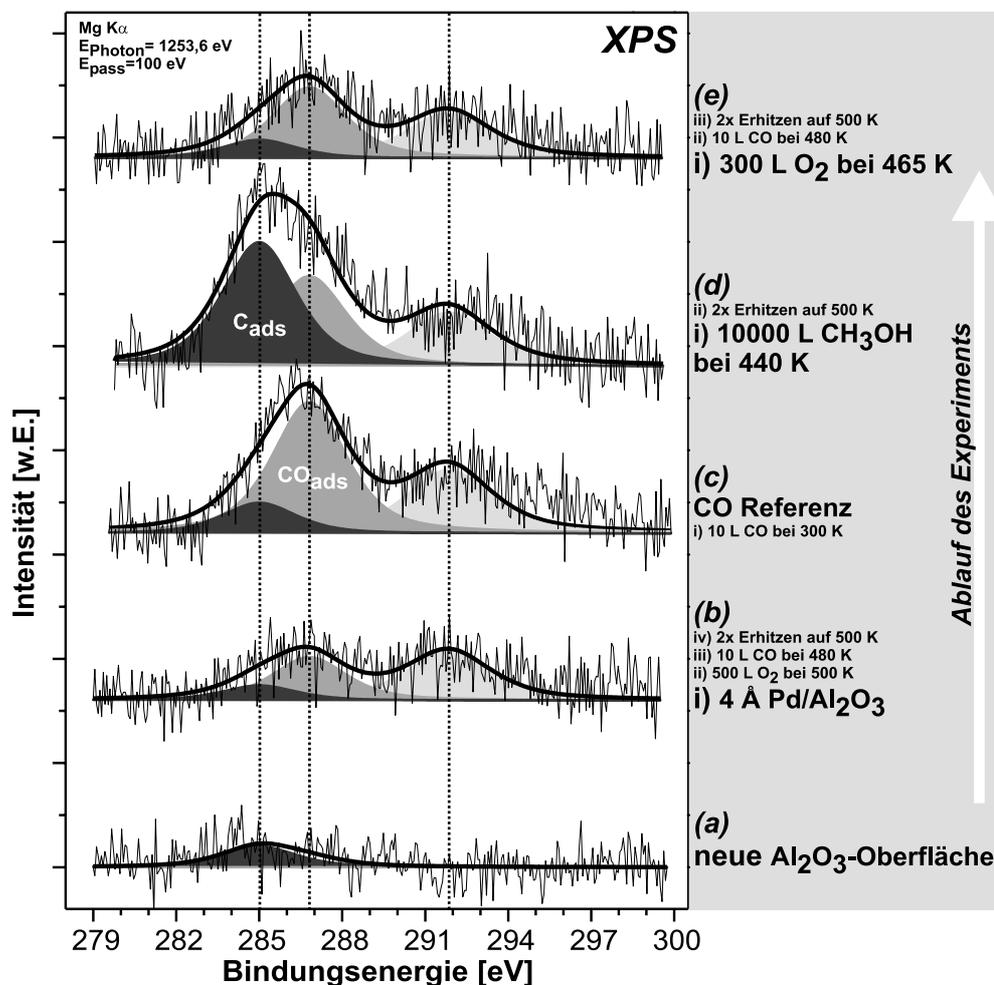


Abbildung 6.16: XPS-Spektren der C1s-Region, aufgenommen bei 300 K. (a) nach Präparation einer Al₂O₃-Oberfläche; (b) nach Aufdampfen von 4 Å Pd; (c) Referenzspektrum mit einer gesättigten CO-Oberfläche; (d) nach Exponieren mit 7000 L CH₃OH bei 440 K und (e) nach Exponieren mit 10 L Sauerstoff bei 480 K. Das genaue experimentelle Vorgehen ist rechts beschrieben.

Auf der frisch präparierten Al₂O₃-Oberfläche ist nur eine geringe Menge am atomarem Kohlenstoff im C1s-Bereich zu erkennen (Abbildung 6.16 a). Dies ändert sich nicht, wenn Palladium aufgedampft wird (6.16 b). Allerdings kann CO aus dem Restgas der Kammer während des Probentransfers, der typischerweise etwa 10 Minuten dauert, auf den Partikeln adsorbieren. Dadurch entstehen die Maxima bei 287 eV und eine Satellitenstruktur bei 292 eV (siehe [165, 174, 206]). Als Referenz für das CO-Signal ist die Probe zusätzlich noch einmal bei 300 K mit CO gesättigt worden (6.16 c). Abbildung 6.16 (d) zeigt nach

Exponieren der Probe mit 7000 L Methanol bei 440 K ein großes zusätzliches Signal bei 285 eV. Durch Vergleich mit Einkristalldaten kann dieses mit Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffen identifiziert werden ([170] und dort enthaltene Referenzen). Dieser Kohlenstoff kann bereits mit kleinen Mengen Sauerstoff (300 L bei 465 K) nahezu vollständig entfernt werden (Abbildung 6.16 e). Es kann also auch hier gezeigt werden, dass Methanol nicht nur in CO und Wasserstoff zerfällt. Wegen der Breite der Maxima kann allerdings nicht gesagt werden, ob CH_x -Spezies oder atomarer Kohlenstoff entsteht. Außerdem ist die Lage der Kohlenstoffatome (an der Oberfläche oder *subsurface*) nicht geklärt.

STM-Messungen

Zur Charakterisierung des Modellkatalysators wurden umfangreiche Experimente durchgeführt [6, 207, 208] – unter anderem auch mit Hilfe von *STM*-Messungen. Es stellt sich deshalb die Frage, ob die Anlagerung von Kohlenstoff speziell an den Ecken und Kanten der Pd-Partikel, dort zu erkennen ist. Abbildung 6.17 zeigt Aufnahmen vor und nach der Exposition mit Methanol.

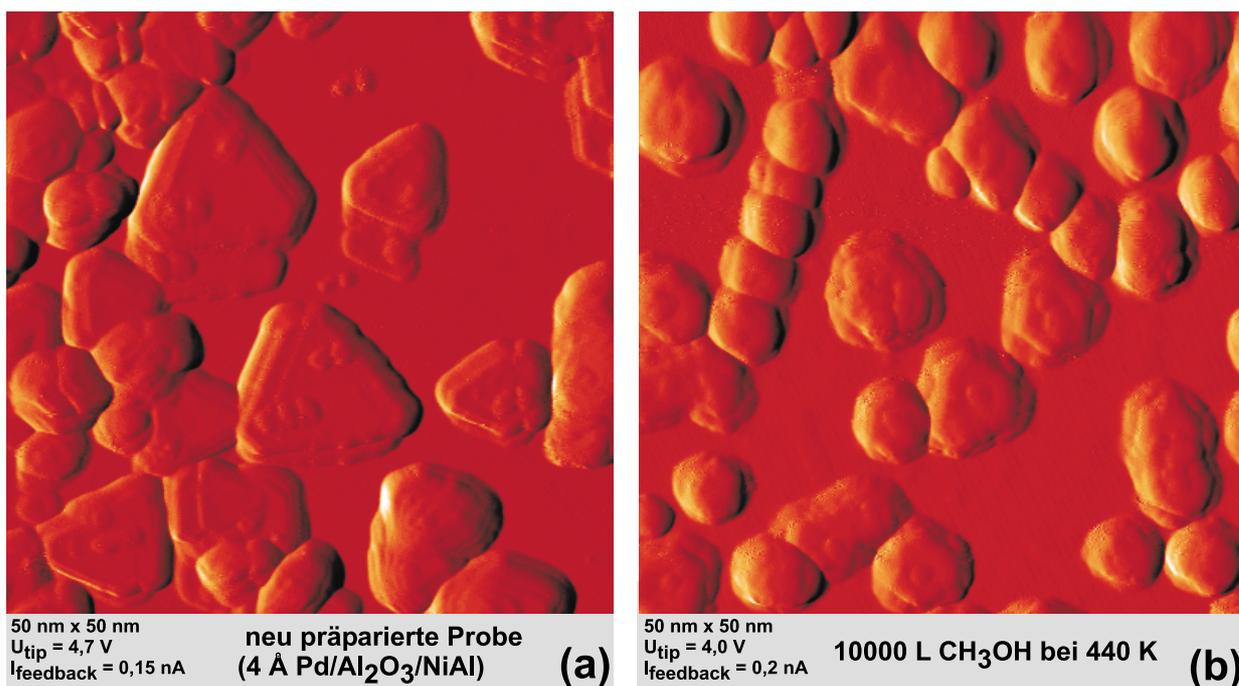


Abbildung 6.17: (a) *STM*-Aufnahme einer neu präparierten Probe; (b) nach Exponieren der Probe mit 10000 L CH_3OH bei 440 K und anschließender Reinigung (Erhitzen). Der Ausschnitt beträgt bei beiden Bildern $50 \times 50 \text{ nm}^2$.

Der experimentelle Ablauf ist identisch mit den Methoden bei der *IR*- und *XP*-Spektroskopie. Nach der Präparation einer Probe Pd/Al₂O₃/NiAl(110) des Typs I wird sowohl vor wie nach der Stabilisierung eine *STM*-Aufnahme gemacht (Abbildung 6.17 (a) vor der Stabilisierung). Anschließend wird die Probe einem großen Methanolfluss bei hohen Temperaturen ausgesetzt. Die Oberfläche wird durch Erhitzen von adsorbiertem CO gereinigt,

bevor am Ende ein weiteres *STM*-Bild aufgenommen wird (Abbildung 6.17 b).

Die neu präparierte Probe zeigt die bereits eingehend in Kapitel 4.2 besprochenen Charakteristika. Vor allem die dreieckige Gestalt der Partikel mit der kristallinen Grundstruktur wird deutlich. Allerdings lassen sich vereinzelt auf den Deckfacetten zusätzliche Stufen erkennen, die die Anzahl der Eck- und Kantenplätze erhöht. Die Aufnahmen nach der Stabilisierung werden dadurch erschwert, dass die Dicke der Oxidschicht durch die Zugabe von Sauerstoff wächst [81], was die Auflösung zumeist verringert [64]. Zusätzlich ist die geometrische Interpretation bei einem Oxidschichtsystem dadurch erschwert, dass die Elektronen sowohl aus dem Oxid wie aus dem Metall in die Spitze des Mikroskops tunneln können [116]. In Abbildung 6.17 (b) ist dies zum Teil zu erkennen. Diese Aufnahme zeigt die Probe nach Exponieren mit 10000 L Methanol und anschließender Reinigung der Oberfläche von adsorbiertem CO durch Erhitzen auf 500 K. Auch bei einer großflächigen Betrachtung der Probe konnten keine dreieckigen Partikel mehr gefunden werden. Insgesamt scheinen die Ecken und Kanten der Partikel ungeordneter als bei einer neuen Probe. Dies könnte ein weiterer Beleg dafür sein, dass der Kohlenstoff primär an Defekten der Partikel entsteht. Im *STM*-Bild stellt sich dies durch eine scheinbar verringerte Höhe dar, die durch die geringere Zustandsdichte des Kohlenstoff zustande kommen könnte. Dadurch lassen sich eventuell auch weniger Stufen und Defekte auf der Deckfacette erkennen. Die Al_2O_3 -Oberfläche sieht hingegen unverändert aus.

Die *STM*-Experimente sollten nur als Ergänzung betrachtet werden. Die Hauptargumente für die Entstehung von Kohlenstoff wurden aus den *TPD*-, *IR*- und *XPS*-Experimenten gewonnen. Die angeführten Messungen konnten klar zeigen, dass während der Dehydrierung von Methanol auch der Bruch der C–O-Bindung möglich ist. Ob die Endprodukte allerdings Kohlenstoff oder immer CH_x -Spezies sind, ist mit Sicherheit nicht zu sagen. Viele Indizien sprechen für beide Arten, mit einem Schwergewicht auf atomarem Kohlenstoff. Besonders interessant ist neben der Identifikation des Entstehungsortes für Kohlenstoff auch die Frage, ob Aussagen über die Kinetik sowohl der Dehydrierung wie des C–O-Bindungsbruchs gemacht werden können. Die letzte Frage wurde bereits in späteren Arbeiten beantwortet [167]. Dabei konnte kein wesentlicher Einfluss von Kohlenstoff auf die Rate der Dehydrierung gefunden werden. Unter der Annahme, dass Kohlenstoff hauptsächlich auf den Kanten sitzt, legt das die Schlussfolgerung nahe, dass die Dehydrierung im Wesentlichen an regulären Pd(111)-Plätze stattfindet. Die Rate des C–O-Bindungsbruchs ist zu Beginn sehr hoch und verringert sich anschließend rasch. Dies weist darauf hin, dass die Oberflächenplätze für die weitere Dissoziation blockiert werden. Für einen Ausblick auf zukünftige Experimente siehe Kapitel 8.