

Kapitel 8

Reaktionen

8.1 Einführung

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit war der Aufbau einer für die in-situ-Schwingungsspektroskopie geeigneten Meßapparatur, die die Aufnahme von SFG-Spektren während Reaktionsabläufen und deren Verfolgen mittels der Gaschromatographie ermöglichen sollte. In diesem Sinne wurden die Ethylen- und die CO-Hydrierung untersucht. Das Ziel der simultanen SFG-Messung und Gasphasenanalyse konnte erreicht werden. Es war jedoch für beide Reaktionen nicht möglich, eine eindeutige Korrelation der Meßdaten beider Methoden zu erzielen. Im folgenden sollen die Ursachen dafür und die Ergebnisse diskutiert werden.

8.2 C₂H₄-Hydrierung auf Pd(111)

8.2.1 Testmessungen an C₂H₄/Pd(111)

Das System Ethylen (Ethen) auf Pd(111) wurde nach Literaturangaben mehrfach mit schwingungsspektroskopischen Methoden untersucht, es existieren Arbeiten von Tysoe et al. [207, 208, 209, 210], Gates und Kesmodel [211, 212, 213] und anderen [214, 215, 216]. In unserer Abteilung wurden außerdem umfangreiche Untersuchungen am System C₂H₄/Pd/Al₂O₃/NiAl(110) durchgeführt [217, 162, 163]. Die C₂H₄-Adsorption auf Metalloberflächen kann je nach Substrat und dessen Temperatur zu unterschiedlichen Oberflächenspezies führen [163]. Für das System Pd/Al₂O₃/NiAl(110) existiert folgende Modellvorstellung, siehe Abbildung 8.1 [217, 163]: Bei der C₂H₄-Dosierung bei tiefen Temperaturen bilden sich das schwach adsorbierte sog. π -gebundene Ethylen und – auf kleineren Partikeln in geringerem Umfang – das sog. di- σ -gebundene Ethylen. Heizt man die Oberfläche auf 300 K, desorbiert das π -gebundene Ethylen, während das di- σ -gebundene nahe der Raumtemperatur entweder desorbiert oder sich unter Abspaltung von Wasserstoff in Ethylidin (C₂H₃) umwandelt, das sich letztlich bei noch höheren Temperaturen völlig zersetzt. Da mit der Partikelgröße der Anteil anfänglich di- σ -gebundenen Ethylens zunimmt, entsteht für größere Teilchen beim Heizen mehr Wasserstoff.

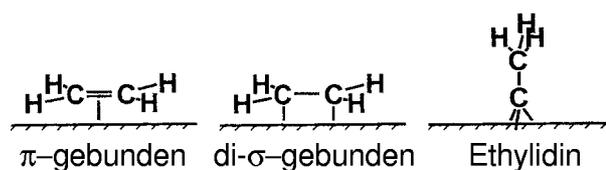


Abbildung 8.1: Nach der Adsorption von Ethylen auftretende Oberflächenspezies.

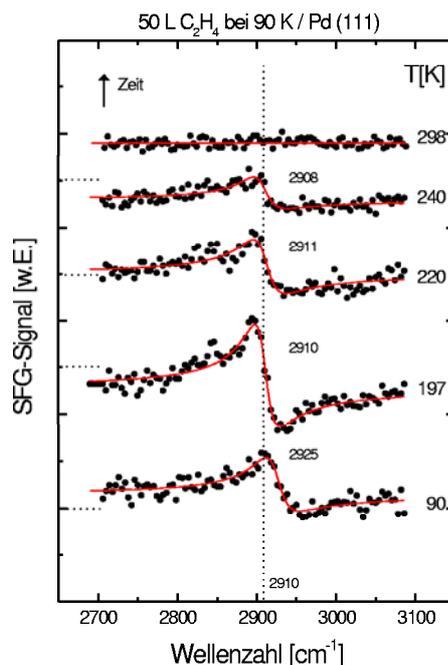


Abbildung 8.2: Heizserie von 50 L C_2H_4 auf Pd(111). Die durchgezogenen Kurven sind Ergebnis einer Kurvenanpassung, die angegebenen Zahlenwerte sind die dort ermittelten Resonanzfrequenzen.

Für den Pd(111)-Einkristall wurde in TPD-Messungen gefunden [210], daß der Großteil (>84 %) des bei 170 K adsorbierten Ethylens molekular desorbiert. Dies wurde auch aus EELS-Messungen, in denen eine bei 150 K adsorbierte C_2H_4 -Belegung auf 300 K geheizt wurde, geschlossen [211].

Vor der gleichzeitigen Anwendung von SFG-Spektroskopie und Gasphasenanalyse wurden SFG-Testmessungen am System $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Pd}(111)$ durchgeführt. In Abbildung 8.2 sind die Spektren einer Heizserie abgedruckt. Die Pd(111)-Oberfläche wurde mit 50 L C_2H_4 ¹ bei einer Temperatur von 90 K gesättigt, danach die unterste Meßkurve aufgenommen. Es fand sich ein schwaches resonantes Signal bei etwa 2925 cm^{-1} , welches durch Interferenz mit dem nichtresonanten Hintergrund eine eher dispersionskurvenartige Linienform hat. Beim Heizen auf 197 K ergab sich eine Signalvergrößerung mit einer Rotverschiebung auf

¹Die angegebenen Drücke und Expositionen in diesem Abschnitt sind – wie auch sonst in dieser Arbeit – „wie abgelesen“, d.h. nicht mit der Sensitivität der Ionisationsvakuummeter korrigiert. Alle in diesem Abschnitt dosierten Belegungen sind aber groß genug für eine Sättigung der Pd(111)-Oberfläche mit Ethylen.

2910 cm^{-1} , beim weiteren Heizen auf 220 K, dann 240 K v.a. eine Signalreduktion. Bei 298 K war kein resonantes Signal mehr zu erkennen.

Die in Abbildung 8.2 beobachtete Ethylen-Frequenz von $2910\text{--}2925\text{ cm}^{-1}$ stimmt mit der Frequenz des di- σ -gebundenen Ethylens auf Pd/Al₂O₃/NiAl(110) (etwa 2920 cm^{-1} für größere Partikel [163]) und mit der in einer neueren Arbeit an 5 L C₂H₄ auf Pd(111) bei 80 K mittels IRAS gemessenen von 2914 cm^{-1} [207] gut überein. Es findet sich jedoch eine Diskrepanz zur in älteren EELS-Messungen erhaltenen Frequenz von 2990 cm^{-1} [211, 214]. Die Autoren von [207] führen diese auf eine dortige, unbeabsichtigte Koadsorption von Wasserstoff aus dem Restgas zurück. Wie sie beobachteten und wie auch in unserer Abteilung in TPD-Messungen an C₂H₄/Pd/Al₂O₃/NiAl(110) gefunden wurde [217], induziert koadsorbiertes Wasserstoff eine bevorzugte Bildung von π -gebundenem Ethylen, das eine höhere CH-Streckschwingungsfrequenz aufweist (3012 cm^{-1} bei H-Koadsorption [207], ca. 2967 cm^{-1} auf Pd/Al₂O₃/NiAl(110) [163]).

Demnach ist es gerechtfertigt, die in den SFG-Spektren der Abbildung 8.2 detektierte Resonanz tatsächlich di- σ -gebundenem Ethylen zuzuordnen. Damit ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den SFG-Spektren von C₂H₄ auf Pt(111) [218], in denen bei 200 K Oberflächentemperatur für die gleiche Spezies eine Frequenz von 2904 cm^{-1} gemessen wurde. Die dort nur schwach sichtbare, π -gebundenem Ethylen zugeordnete Bande ist hier nicht zu sehen, obwohl diese Spezies auch auf Pd(111) präsent sein sollte. Das schwächere Signal dieser Spezies hängt zum einen mit ihrer gegenüber di- σ -gebundenem Ethylen vermutlich kleineren Konzentration zusammen, zum anderen mit ihrer SFG-Signalstärke, die – das Molekül ist gegenüber der Gasphase nur wenig verzerrt und adsorbiert liegend – sehr klein sein sollte. Cremer et al. [218] ordneten für C₂H₄/Pt(111) eine der hier in gemittelten und geglätteten Spektren auszumachenden ähnliche Einbuchtung bei 3010 cm^{-1} dieser Spezies zu (s. Abb. 8.3). Als ebenfalls sehr schwach stellte sich das Signal des Ethylidins heraus, das nach dem Heizen auf 300 K zu einem kleinen Teil auf der Oberfläche zurückbleiben sollte. In der gezeigten Heizserie ist es nicht auszumachen, und auch bei einer längerwährenden Exposition der Oberfläche bei Raumtemperatur ist nur ein minimaler Sprung im Spektrum bei ca. $2870\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$ zu sehen (s.u.). Dies steht im Gegensatz zu der sehr großen Signalstärke des Ethylidins auf Pt(111), mag aber v.a. eine Folge davon sein, daß adsorbiertes C₂H₄ von Pd(111) zum größten Teil intakt desorbiert. Vermutlich wäre mit einem verbesserten Verfahren zur Präparation dieser Spezies auf Pd(111) ein größeres Signal zu erzielen.² Nach dem Heizen auf 300 K konnte das di- σ -gebundene Ethylen auf der Pd(111)-Oberfläche auch nach erneutem Abkühlen nicht mehr detektiert werden.

In Abbildung 8.4 ist eine Heizserie gezeigt, bei der die Pd(111)-Oberfläche zuerst mit 100 L C₂H₄ belegt worden war. Es ergab sich wiederum ein Signal bei der schon vorher beobachteten Frequenz. Nach dem Einlassen eines Hintergrunddrucks von 2×10^{-6} mbar änderte sich das Spektrum praktisch nicht. Ein folgendes Heizen der Probe auf 147 K, dann 187 K bewirkte wie oben eine Vergrößerung und eine leichte Rotverschiebung der

²Inzwischen ist mit dem SFG-Aufbau in diesem Frequenzbereich in der Tat ein stärkeres Ethylidin-Signal gefunden worden [145].

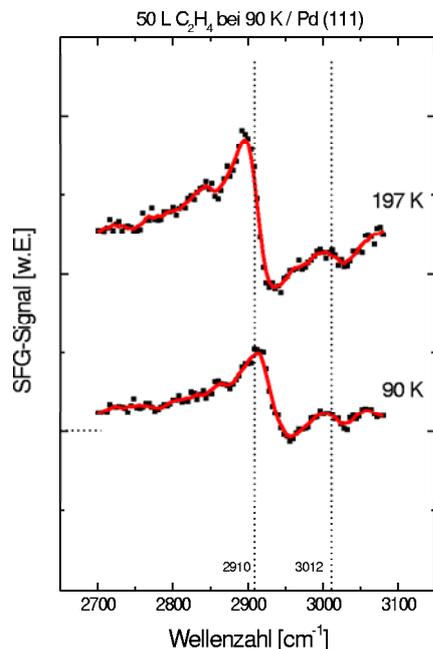


Abbildung 8.3: C₂H₄-Heizserie. Es wurden mehrere nacheinander bei 90 K bzw. 197 K aufgenommene Spektren gemittelt (Punkte) und nochmals einer Glättung unterzogen (durchgezogene Linien). Die in den Spektren auszumachenden Resonanzen ähneln denen für C₂H₄/Pt(111) an einer Mischung aus π -gebundenem und di- σ -gebundenem Ethylen gemessenen [218].

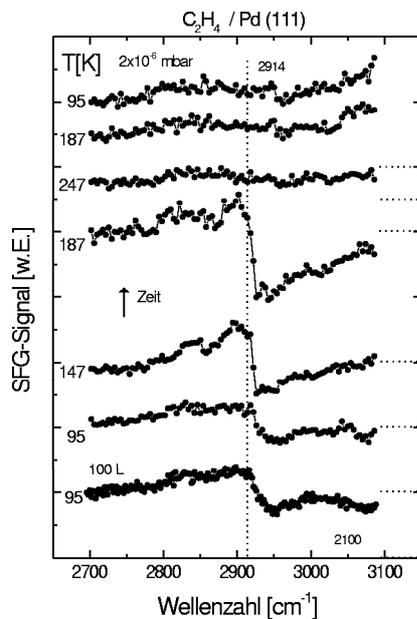


Abbildung 8.4: C₂H₄-Heizserie. Nach dem Wiederabkühlen im Hintergrunddruck ist kein Signal mehr zu detektieren. Eine weiteres Heizen zur erneuten Reinigung der Oberfläche wurde jedoch nicht vorgenommen.

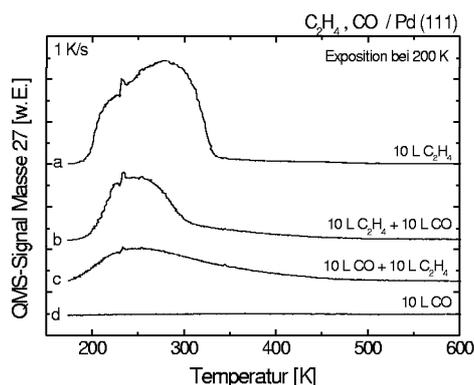


Abbildung 8.5: TPD-Spektren der Ethylen- und CO-Adsorption, gemessen auf Masse 27, nur auf Ethylen sensitiv. Gezeigt sind Kurven ohne und mit Koadsorption des anderen Gases, in beiden Reihenfolgen. Der Sprung bei ca. 240 K ist ein vom Temperaturregler verursachter Artefakt.

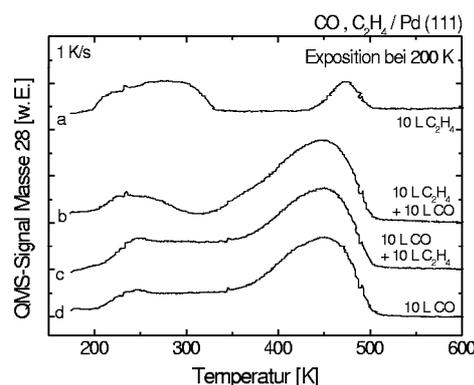


Abbildung 8.6: Wie links, jedoch auf Masse 28, so daß beide Moleküle ein Signal im Spektrum liefern. Wie an der obersten Kurve zu erkennen ist, ergibt sich auch ohne Dosierung ein Signal von aus dem Restgas adsorbiertem CO.

Resonanz. Bei 247 K war kein Signal mehr zu erkennen, und auch ein nachfolgendes Wiederabkühlen in demselben Hintergrunddruck ergab keine Rückbildung. Zu diesem Verhalten wurden keine weiteren, systematischen Untersuchungen angestellt, jedoch ist wahrscheinlich, daß durch die fortwährende Nachbelegung im Hintergrunddruck eine Akkumulation signalschwacher Dehydrierungsprodukte stattfand, die hier nicht wieder durch Heizen auf höhere Temperaturen beseitigt wurden und die Oberfläche blockierten. In TPD-Messungen fand sich im Einklang mit [210], daß auch vielfaches Wiederbelegen mit Ethylen zu keiner Änderung der Spektren, wie z.B. der sichtbaren Abnahme der Adsorptionskapazität, führte. Dies ist durch die Auflösung des bei der nur in kleinem Umfang ablaufenden Dehydrierung anfallenden Kohlenstoffs im Bulk des Kristalls zu erklären, die beim Heizen im Rahmen der TPD-Experimente (bis über 600 K) stattfindet [210, 219]. Da die Vermutung bestand, daß die insgesamt schlechte Detektierbarkeit der Ethylenpezies in einer Adsorption von CO aus dem Restgas und einer damit einhergehenden Blockierung der Oberfläche für die Ethylenadsorption begründet sein könnte, wurden TPD-Spektren aufgenommen, bei denen die Pd(111)-Oberfläche in verschiedener Weise mit Ethylen und CO belegt worden war. Diese finden sich in den Abbildungen 8.5/8.6. In der linken Abbildung wurde das Signal des QMS bei der Masse 27, in der rechten das bei der Masse 28 aufgetragen. Ersteres ist im wesentlichen auf das Ethylen-Crackingprodukt C_2H_3 , letzteres sowohl auf C_2H_4 als auch auf CO sensitiv. Adsorbiert man 10 L Ethylen auf Pd(111) bei einer Temperatur von 200 K (8.5a), erhält man das aus der Literatur bekannte TPD-Spektrum [210] mit einem breiten Desorptionsverlauf; in der entsprechenden Kurve in der rechten Abbildung 8.6a ist außerdem noch eine Restdesorption von CO unterhalb 500 K zu beobachten. Die Kurven 8.5d/8.6d wurden nach der Adsorption von 10 L CO aufgenommen und zeigen eine alleinige CO-Desorption mit dem gewöhnlichen Verlauf. Die mittleren Kurven b und c zeigen, daß eine wechselseitige Beeinflussung der

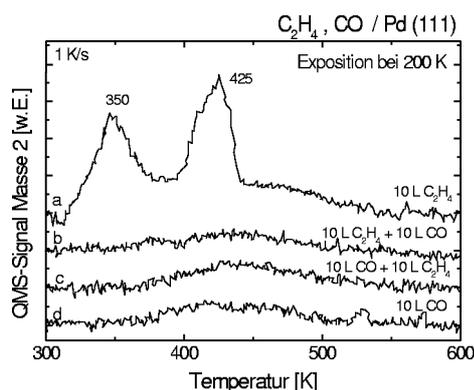


Abbildung 8.7: Wie Abbildungen 8.5/8.6. Es wurde das Wasserstoffsignal auf Masse 2 gemessen. Nur bei reiner Ethylenexposition ergibt sich eine Desorption von Wasserstoff. Die breite, bei etwa 430 K zentrierte Grundlinienaufwölbung aller vier Meßkurven wird nicht einer Wasserstoffdesorption, sondern einem gelegentlich beobachteten Übersprechen des CO-Desorptionssignals zugeordnet.

Adsorbate existiert. Wird im Anschluß an die Belegung mit 10 L C_2H_4 mit 10 L CO nachbelegt, ergibt sich insgesamt eine Signalabnahme des Ethylens. Besonders sind die später desorbierenden, stärker gebundenen Ethylenspezies betroffen, die scheinbar durch die stärker gebundenen CO-Spezies verdrängt werden. Im umgekehrten Fall der auf die Belegung mit 10 L CO folgenden C_2H_4 -Adsorption desorbiert das Ethylen in einem breiten Temperaturbereich (Kurve 8.5c), während die CO-Desorption weniger beeinflußt scheint, obwohl für die tiefen Temperaturen natürlich auch ein Beitrag der C_2H_4 -Moleküle zum Masse 28-Signal vorliegt (Kurve 8.6c). Es ist demnach denkbar, daß eine CO-Adsorption aus dem Restgas mit der Zeit eine Verschlechterung des C_2H_4 -Signals zur Folge hat. Solche Effekte sind bei Hochdruckuntersuchungen von Bedeutung („Vergiftung“). Außer den Massen 27 und 28 wurde bei der Aufnahme der TPD-Spektren Wasserstoff auf der Masse 2 mitdetektiert. Diese Meßkurven sind in Abbildung 8.7 abgedruckt. Nur bei der ausschließlich mit Ethylen belegten Oberfläche erfolgt eine Wasserstoffdesorption in zwei Desorptionspeaks bei ca. 350 K und ca. 425 K. Das Desorptionsspektrum entspricht etwa dem in der Literatur bekannten [208], wobei die Wasserstoffentwicklung aus der Ethylendehydrierung resultiert. Demnach wirkt CO in diesem Experiment als Gift für die Dehydrierung durch den Pd(111)-Modellkatalysator.

8.2.2 Untersuchungen der Aktivität mittels der Gaschromatographie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Reaktivitätsuntersuchungen der Ethylenhydrierung an den mit der SFG-Spektroskopie untersuchten Pd-Modellkatalysatoren durchgeführt. Die Reaktanden Ethylen und Wasserstoff wurden in der als Reaktor verwendeten Hochdruckzelle mit einer Umwälzpumpe zirkuliert und die Gasphase während der Reaktion mit dem Gaschromatographen analysiert. Abbildung 8.8 zeigt das Ergebnis für ein Gasgemisch aus 50 mbar Ethylen, 215 mbar Wasserstoff (Reaktanden) und 770 mbar

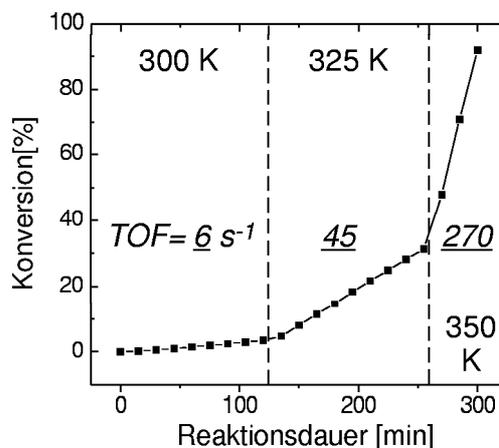


Abbildung 8.8: C₂H₄–Hydrierung. Dargestellt ist die Konversion als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen. Angegeben ist die Zahl der pro Sekunde und Pd–Oberflächenatom entstehenden Ethanmoleküle (TOF).

He (Puffergas), als Katalysator kamen 3.5 nm große Pd–Nanopartikel/Al₂O₃/NiAl(110) zum Einsatz. Die Hintergrundaktivität von Al₂O₃/NiAl(110) betrug nur 0.2 % des Wertes *mit* Pd und war damit vernachlässigbar. Die Ethylenkonversion (verbrauchte Menge in %) ist als Funktion der Zeit für drei verschiedene Katalysatortemperaturen aufgetragen (300 K, 325 K und 350 K). Bei jeder Temperatur war die Zahl der pro Sekunde und Pd–Oberflächenatom entstehenden Ethanmoleküle (*turnover frequency*, TOF) relativ konstant (z.B. über 2 h bei 300 K), „*steady state*“-Werte sind im Diagramm angegeben. TOF, Reaktionsordnungen (Ethylen: -0.3, Wasserstoff: 1) und die scheinbare Aktivierungsenergie (etwa 50–60 kJ/mol) ähnelten den von naßchemisch präparierten Pulverkatalysatoren bekannten Werten [215, 220]. Bei der Untersuchung der Teilchengrößenabhängigkeit (2–6 nm) und dem Vergleich mit der Pd(111)–Einkristalloberfläche bzw. einer Pd–Folie ergab sich für alle Katalysatoren bei 300 K eine TOF von ca. 6 s⁻¹, was die Strukturinsensitivität der Reaktion bestätigt.

8.2.3 SFG–Messungen während der C₂H₄–Hydrierung

Die im Zusammenhang und gleichzeitig mit der C₂H₄–Hydrierung aufgenommenen SFG–Spektren finden sich in Abbildung 8.9. Zuerst wurde die Pd(111)–Oberfläche bei 95 K mit Ethylen gesättigt. Es ergab sich ein Signal bei der Frequenz des di–σ–gebundenen Ethylens von etwa 2910 cm⁻¹ (Kurve a), nach dem Heizen auf 200 K die schon beobachtete Vergrößerung und Rotverschiebung (Kurve b), bei 298 K das bekannte Spektrum ohne sichtbare Resonanz (Kurve c). Für das Hochdruckexperiment wurde der flüssige Stickstoff aus dem Kühlfinger ausgeblasen (Dauer ca. 30 min), danach erneut ein SFG–Spektrum aufgenommen (Kurve d). In diesem zeigte sich bei etwa 2870–2880 cm⁻¹ ein sehr kleines Signal in Form einer Stufe, welches vermutlich von Ethylidin stammt, da es auch bei der Adsorption von Ethylen bei 300 K beobachtet wurde. Hier kann jedoch nur eine kleine

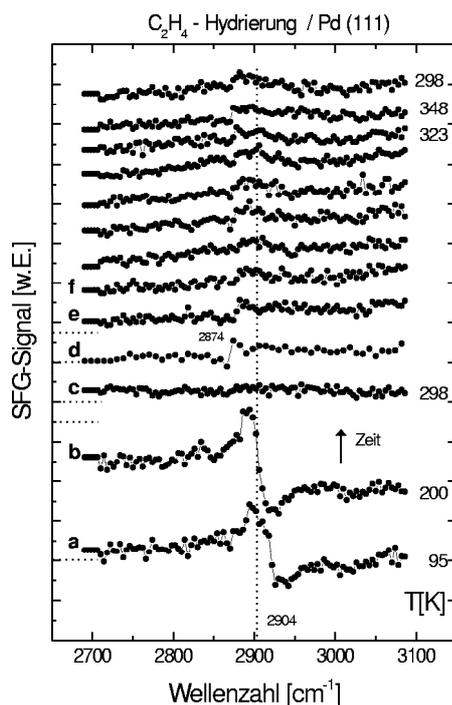


Abbildung 8.9: C_2H_4 -Hydrierung. a,b,c) Sättigungsbelegung bei 95 K, d) Auftauen des Kühlfingers e) 5 mbar C_2H_4 , 960 mbar He, f) + 5 mbar H_2 . Alle anderen Spektren wurden ohne weitere Eingriffe gemessen.

Konzentration vorliegen. Grund für das Auftreten erst nach dem Auftauen des Kühlfingers mag sein, daß diese Spezies eine längere Zeit benötigt, um sich bei 298 K in detektierbarer Menge zu bilden und daß mglw. eine Nachbelegung durch Ethylen-Desorption vom sich aufwärmenden Kühlfinger stattfand. Jedoch ging das Signal nach Einlassen von 5 mbar Ethylen und 960 mbar Helium weiter zurück, noch stärker nach Hinzufügen von 5 mbar Wasserstoff. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von Beebe und Yates [215], die bei gleichen Mengen Wasserstoff und Ethylen in der Gasphase kein Ethylidin auf der Oberfläche von Pd/ Al_2O_3 detektieren konnten. Die weiteren Meßkurven wurden während der laufenden Reaktion bei den angegebenen Temperaturen aufgenommen. Insgesamt kann in Kenntnis der Testmessungen aus Abschnitt 8.2.1 festgestellt werden, daß keine großen Mengen di- σ -Ethylen auf der Oberfläche vorhanden waren, Aussagen über die Anwesenheit weiterer Spezies machen zu können, bleibt zukünftigen Untersuchungen vorbehalten. Der Ablauf der Reaktion war wie gewöhnlich, was die mit dem Gaschromatographen gemessenen Parameter angeht. Demnach findet die C_2H_4 -Hydrierung auch ohne große Konzentrationen der signalstärkeren Spezies statt, die demnach v.a. als „Zuschauerpezies“ anzusehen sind, während die Hydrierung primär über das schwach gebundene und schlecht detektierbare π -gebundene Ethylen abläuft [218].

Nach dem Abpumpen des Reaktionsgemisches wurde eine Readsorption von CO versucht. Die zugehörigen Spektren finden sich in Abbildung 8.10. Bei 300 K und 1×10^{-5} mbar CO-Hintergrunddruck ergab sich eine für diese Temperatur leicht rotverschobene CO-Resonanz im hollow-Bereich. Beim Abkühlen auf 200 K war ein immer noch rotverschobener

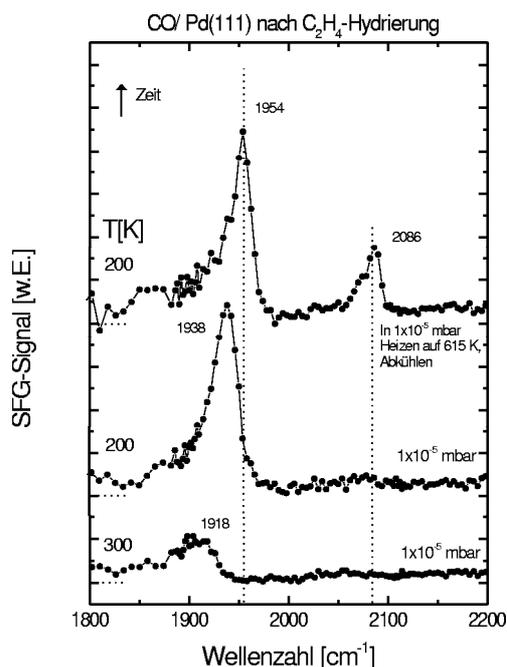


Abbildung 8.10: Nach der C_2H_4 -Hydrierung wurde CO dosiert. Nach dem Heizen auf 615 K ergibt sich ein 200 K-Spektrum wie bei der reinen CO-Adsorption.

benes Signal bei 1938 cm^{-1} zu detektierten, das sonst bei der CO-Adsorption unter diesen Bedingungen beobachtete on-top-Signal fehlte ganz. Nach dem Hydrierungsexperiment lag demnach eine kleinere Anzahl für die CO-Adsorption zur Verfügung stehender Plätze vor, mglw. mit einer bevorzugten Blockierung der zur on-top-Resonanz beitragenden Plätze. Als Verunreinigungen kommen letztlich Zersetzungsprodukte des Ethylens und/oder Wasserstoff aus der Gasphase in Frage. Nach dem im Anschluß an die Aufnahme dieses Spektrums vorgenommenen Heizen auf 615 K und dem erneuten Abkühlen auf 200 K erhielt man wieder das gewöhnliche 200 K-Spektrum. Demnach führte die Hydrierung zu keiner permanenten Modifikation der Oberfläche.

8.3 CO-Hydrierung auf Pd-Modellkatalysatoren

8.3.1 CO-Hydrierung auf Pd(111)

Während die Ethylenhydrierung wegen der kleinen Signalstärke der auf Pd(111) adsorbierten Spezies mit der SFG-Spektroskopie nur schlecht verfolgt werden konnte, sollte diese Einschränkung bei der Hydrierung des signalstärkeren CO kleiner sein. Daher lag es nahe, diese Reaktion zu untersuchen. Abbildung 8.11a zeigt die während der Dosierung der Reaktanden CO und H_2 und des Puffergases³ Helium gemessenen Spektren in der CO-Streckschwingungsregion. Nach dem Einlassen von 5 mbar CO bei einer

³Die Umwälzpumpe arbeitet erst bei ca. 1 bar Gasdruck, so daß die Hochdruckzelle mit dem Edelgas Helium bis zu diesem Druck aufgefüllt wird.

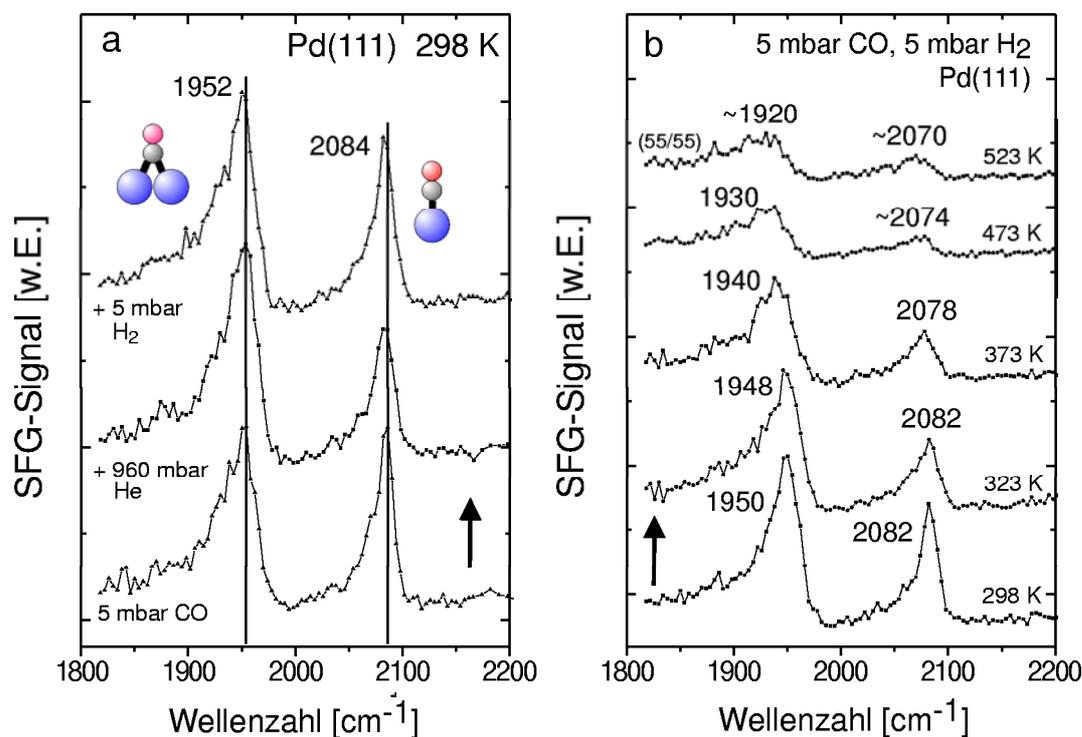


Abbildung 8.11: Während der CO-Hydrierung aufgenommene SFG-Spektren. a) Dosierung der Gase, b) SFG-Spektren bei schrittweiser Temperaturerhöhung. CO- und H₂-Druck waren jeweils 5 mbar, nur im 523 K-Spektrum wurden jeweils 55 mbar verwendet.

Probentemperatur von 298 K ergab sich das typische Spektrum mit bridge- und on-top-Resonanz bei 1952 cm⁻¹ bzw. 2084 cm⁻¹. Die folgende Dosierung von 960 mbar He und 5 mbar H₂ führte nur zu kleineren Änderungen. Während der nun ablaufenden CO-Hydrierung wurden kontinuierlich SFG-Spektren aufgenommen, unter schrittweiser Erhöhung der Oberflächentemperatur. Die Meßkurven ähneln den entsprechenden, nur im CO-Hintergrunddruck aufgenommenen und zeigen das gewöhnliche Verhalten bei temperaturbedingter Abnahme der CO-Bedeckung. Demnach hat der Wasserstoff hier keinen starken Einfluß auf die Besetzung der CO-Adsorptionsplätze, vermutlich, da bei der ungefähren CO-Bedeckung von 0.5 ML–0.6 ML genügend Plätze für die Wasserstoffadsorption und -dissoziation freibleiben sollten [221, 222]. Auffällig ist im 523 K-Spektrum, das nach der Erhöhung von CO- und Wasserstoffdruck auf jeweils 55 mbar aufgenommen wurde, ein in Anbetracht der niedrigen Frequenz der hollow-Resonanz verhältnismäßig großes on-top-Signal. Bspw. lag in der Abkühlserie der Abbildung 5.4 bei der gleichen hollow-Frequenz von 1920 cm⁻¹ (bei einer Bedeckung von ca. 0.5 ML) kein on-top-Signal vor. Dies könnte wiederum auf eine Aufräuhung oder eine zunehmende Verunreinigung der Oberfläche mit Kohlenstoff aus der mglw. stattfindenden CO-Dissoziation zurückzuführen sein. Abermals läßt sich jedoch eine Beeinflussung durch geringe Nickelverunreinigungen nicht ausschließen. Während des Experiments ließen sich keine Produkte der Hydrierungsreaktion detektieren.

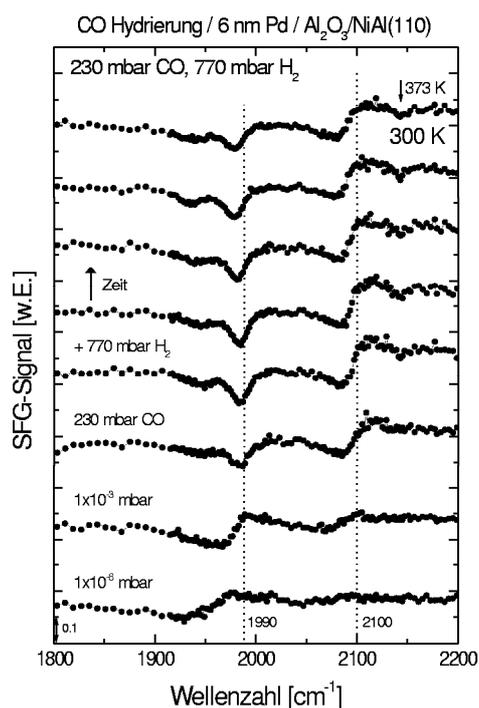


Abbildung 8.12: CO-Hydrierung auf Pd/Al₂O₃/NiAl(110). Gezeigt sind Gasdosierung und Beginn der Reaktion.

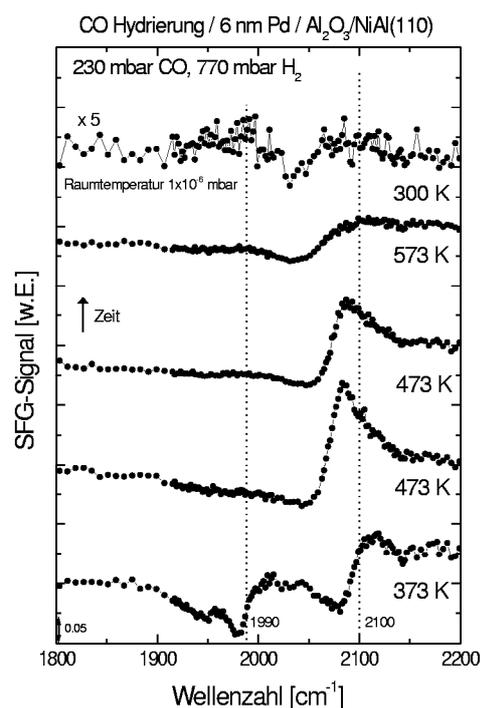


Abbildung 8.13: Fortsetzung der Meßreihe in der Abbildung links. Die Probertemperatur wurde schrittweise erhöht.

8.3.2 CO-Hydrierung auf Pd/Al₂O₃/NiAl(110)

Auch an dem System Pd/Al₂O₃/NiAl(110) wurde die CO-Hydrierung mittels der SFG-Spektroskopie untersucht. Die zugehörigen Spektren finden sich in den Abbildungen 8.12/8.13. In der linken Abbildung sind die während des Einlassens der Reaktanden und des Reaktionsbeginns bei 300 K, dann 373 K Katalysatortemperatur aufgenommenen Spektren abgedruckt. Die Reaktion wurde bei Partialdrücken von 230 mbar CO und 770 mbar H₂ durchgeführt. Alle Spektren zeigen eine große Ähnlichkeit mit den CO-Hochdruckspektren ohne Wasserstoff (vgl. Kapitel 6) und demonstrieren das schon für den Einkristall unter ähnlichen Bedingungen festgestellte Fehlen einer Beeinflussung der CO-Adsorption durch Wasserstoff in der Gasphase. Beim Heizen der Probe auf 473 K (Abbildung rechts) ergab sich eine schlagartige Änderung: Im Spektrum war nur noch ein sehr großes on-top-Signal zu messen. Dies ist v.a. auf die in Kapitel 6 behandelte, rein thermische Modifikation der hier unstabilisiert verwendeten Nanopartikel zurückzuführen, mglw. im Zusammenspiel mit den schon in Abschnitt 6.9 besprochenen, bei hohem CO-Druck ablaufenden Prozessen. Weiteres Heizen führte zu einer Abnahme des on-top-Signals, nach dem Abkühlen auf 300 K und Evakuieren auf einen Hintergrunderdruck von 1×10⁻⁶ mbar war insgesamt nur noch ein kleines Signal zu detektieren, welches seinem Verlauf nach an den in Abschnitt 6.9 besprochenen „verbrauchten“ Zustand des Modellkatalysators erinnert. Auch während dieses Experiments ließen sich mit dem Gaschromatographen keine Produkte nachweisen.

8.3.3 Zusammenfassung

Die beiden untersuchten Hydrierungsreaktionen stellten sich, was die mit dem SFG-Experiment bzw. mit dem Gaschromatographen gewonnenen Informationen betrifft, als komplementär heraus. Die C_2H_4 -Reaktion ließ sich sehr gut mit dem verwendeten GC verfolgen und lief wie gewöhnlich ab. Im SFG-Experiment war die hauptsächlich an der Hydrierung beteiligte Spezies (π -gebundenes Ethylen) nicht nachzuweisen, was in ihrer prinzipiell kleinen Signalstärke (s.o.) begründet ist. Versuche, die anderen Spezies mit einer größeren Empfindlichkeit nachzuweisen, sind im Gange. Die CO-Hydrierung dagegen ließ sich im Bereich der CO-Streckschwingung mit dem SFG-Spektrometer ohne Probleme verfolgen, jedoch konnten mit dem GC keine Produkte nachgewiesen werden. Unter den Bedingungen des durchgeführten Experiments waren jedoch nur kleine Produktkonzentrationen zu erwarten, die nicht weit oberhalb der Nachweisgrenze des benutzten GC lagen. Hier müßten weitere Experimente unter Optimierung des Reaktionsgemisches folgen, weiterhin käme der Einsatz eines empfindlicheren Nachweises in Frage, z.B. in Form eines GC/MS-Systems (Gaschromatograph mit Massenspektrometer als Detektor).