

Kapitel 3

CO-H₂-Wechselwirkung

In diesem Kapitel werden die Messungen zur Wechselwirkung zwischen CO und Wasserstoff auf den verschiedenen Pd-Modellkatalysatoren vorgestellt und diskutiert. Dieses spezielle System hat neben der Bedeutung der elementaren Wechselwirkung der Moleküle untereinander auch Relevanz hinsichtlich der Methanolsynthese bzw. -zersetzung, wobei sich Pd-basierte Katalysatoren durch eine hohe Selektivität auszeichnen.

In den nachfolgenden Abschnitten wird zunächst die CO-Adsorption und die dissoziative Wasserstoffadsorption und -absorption behandelt, bevor die Koadsorptionsexperimente, bei denen die Gase sequentiell sowie im Gemisch dosiert wurden, diskutiert. Bei den Messungen unter UHV-Bedingungen kommen neben der SFG-Schwingungsspektroskopie zusätzlich TDS und LEED (im Falle von Pd(111)) zum Einsatz. Abschließend werden SFG-Hochdruckspektren bei Drücken von bis zu 1100 mbar und Temperaturen bis zu 550 K vorgestellt. In den jeweiligen Abschnitten werden die Einflüsse, die sich aufgrund der morphologischen Unterschiede der verwendeten Modellkatalysatoren ergeben, direkt diskutiert.

3.1 Sequentielle Dosierung

3.1.1 CO-Adsorption

Das Molekül CO adsorbiert senkrecht zur Oberfläche des Palladiums, wobei die Bindung zum Metall über das Kohlenstoffatom erfolgt. Dabei sind verschiedene Konfigurationen möglich. Auf einer (111)-Oberfläche können neben einfach koordinierten Plätzen, bei denen das CO-Molekül linear an einem Pd-Atom gebunden ist (on-top), auch zweifach und dreifach koordinierte Plätze eingenommen werden. Diese Bindungen werden nachfolgend als brückengebunden (bridge) und muldengebunden (hollow) bezeichnet (siehe Abb. 3.1). Je nach eingenommenen Adsorptionsplatz und CO-Bedeckung der Oberfläche ergeben sich unterschiedliche Schwingungsfrequenzen für die adsorbierten Moleküle. Um die Schwingungsspektren interpretieren zu können, ist ein Verständnis für die chemische Bindung des CO an Palladium notwendig. Das Modell von Blyholder [40], welches ursprünglich für die Bindung eines CO-Moleküls auf einer Ni-Oberfläche erdacht wurde, kann auch für Palladium herangezogen werden.

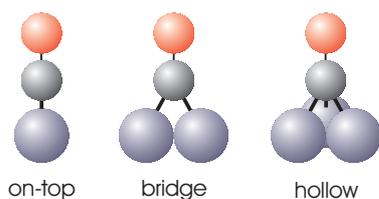


Abbildung 3.1: linear- (on-top), brücken- (bridge) und muldengebundenes (hollow) CO. Die interne CO Streckschwingungsfrequenz ist abhängig vom Adsorptionsplatz.

CO-Pd-Bindung

Die Bindung innerhalb eines freien CO-Moleküls basiert einerseits auf einer σ -Bindung eines sp_z -Hybridorbitals des Kohlenstoffs mit einem p_z -Orbital des Sauerstoffs, andererseits auf π -Bindungen der p_x - und p_y -Orbitale beider Atome. Durch diese Konfiguration bleiben ein ungepaartes Elektron im $2s$ -Orbital des Sauerstoffs und eines im sp_z -Orbital des Kohlenstoffs übrig. Letzteres kann mit dem d-Band des Palladiums eine σ -Bindung eingehen. Formal ist nun das Metallatom negativ geladen. Daher wird davon ausgegangen, dass das antibindende $2\pi^*$ -Orbital des Kohlenstoffs mit einem Elektron aus dem d-Band gefüllt wird. Dieser Rücktransfer von Ladung vom Metall ins Molekül (*back-donation*) hat einen stark bindenden Charakter für die Kohlenstoff-Metall-Bindung, jedoch wird hierdurch die interne Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atom geschwächt.

Aus diesem Grund ist die interne Schwingungsfrequenz eines gebundenen CO-Moleküls gegenüber der Gasphase zu kleineren Frequenzen hin verschoben. Darüber hinaus lassen sich die eingenommenen Adsorptionsplätze spektroskopisch differenzieren, da sich Art und Stärke der Bindung unterscheiden und damit der unterschiedlich starke Rücktransfer von Ladung die interne CO-Schwingungsfrequenz unterschiedlich stark beeinflusst. Je stärker die Bindung zum Substrat ist, desto schwächer wird die interne Molekülbindung und desto geringer ist die Schwingungsfrequenz. Als Faustregel kann angenommen werden, dass muldengebundenes CO Frequenzen von ca. $1800\text{-}1920\text{ cm}^{-1}$, brückengebundenes CO Frequenzen zwischen $1920\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ und linear gebundenes CO Frequenzen zwischen $2050\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Eine Erhöhung der CO-Bedeckung führt zu einem Verschieben zu höheren Frequenzen, was primär an zwei Effekten liegt. Einerseits hat eine höhere CO-Bedeckung eine Verringerung des Rücktransfers zur Folge, was zu einer Stärkung der internen CO-Bindung und damit zu höheren Frequenzen führt. Andererseits kommt es aufgrund der immer kleiner werdenden Abstände der Moleküle vermehrt zu einer Dipol-Dipol-Kopplung, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Schwingungsfrequenz und auch zu Intensitätszuwächsen in IRAS- und SFG-Spektren führen kann [41, 42].

CO auf Pd(111) ist eines der am besten untersuchten Systeme der Oberflächenphysik. Neben unterschiedlichen Spektroskopietechniken (IRAS, TDS, LEED, HREELS, XPS, EDX) kamen auch molekülaufösende Mikroskopiemethoden

(STM) zum Einsatz. Die wichtigsten Arbeiten veröffentlichten die Gruppen um Bradshaw [43, 44], Ertl [45, 46], Hoffmann [41], Somorjai [47], Sautet [48] und Goodman [49].

Geordnete CO-Überstrukturen auf Pd(111)

Aufgrund niedriger Diffusionsbarrieren ergeben sich selbst bei niedrigen Temperaturen (100 K) keine zufälligen sondern geordnete Adsorbatüberstrukturen, von denen es mindestens 17 bekannte gibt [50]. Jeder dieser Strukturen lässt sich ein charakteristisches Schwingungsspektrum zuordnen. Einige Adsorbatüberstrukturen mit den zugehörigen SFG-Spektren und LEED-Bildern sind in Abb. 3.2 dargestellt. Diese und andere wichtige Strukturen werden nachfolgend kurz erläutert.

Bei geringen Bedeckungen von unter 0,33 ML bildet CO keine geschlossene Adsorbatüberstruktur aus, sondern es wächst in Inseln auf, die eine innere $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aufweisen [48]. Mit zunehmender Bedeckung wachsen die Inseln, bevor sich bei einer Bedeckung von 0,33 ML die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur über die gesamte Oberfläche erstreckt. Dabei ist das CO in fcc-Muldenplätzen gebunden [47] und weist eine interne Schwingungsfrequenz um 1840 cm^{-1} auf [44]. Bei einer weiteren Erhöhung der CO-Bedeckung auf 0,5 ML ergibt sich eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur mit einer einzigen Resonanz bei 1920 cm^{-1} . Dabei wird angenommen, dass es sich bei den CO-Adsorptionsplätzen um fcc- und hcp-Muldenplätze handelt [42, 50, 51], jedoch konnte *Rose et al.* mit neuesten STM-Untersuchungen zeigen, dass neben den genannten Adsorptionsplätzen auch Domänen mit brückengebundenem CO koexistieren [48]. Bei einer CO-Bedeckung zwischen 0,5 ML und 0,63 ML gibt es eine Vielzahl geordneter Überstrukturen, bei denen das CO auf Brückenplätzen gebunden ist und Resonanzfrequenzen zwischen 1920 cm^{-1} und 1970 cm^{-1} aufweist [43]. Ab einer CO-Bedeckung von 0,63 ML tritt erstmals linear gebundenes CO zusammen mit brückengebundenem CO auf. Die höchste Bedeckung stellt die (2×2) -Struktur dar, bei der hollow- und on-top Plätze bevölkert werden. Die totale CO-Bedeckung liegt hier bei 0,75 ML. Diese geordnete Struktur ist jedoch nur dann zu erreichen, wenn die Probe in einem ausreichend hohen CO-Hintergrunddruck abgekühlt wird (hier $p_{CO} > 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) [52]. Wird dieser Wert unterschritten bzw. das CO erst bei Temperaturen unter 150 K angeboten wird, ergibt sich keine perfekte (2×2) -Struktur, sondern man erhält Strukturen, die zusätzlich noch einen Anteil an brückengebundenem CO enthalten. In einigen Publikationen wurde dieses Phänomen auf evtl. vorhandenes brückengebundenes CO an Antiphasendomänengrenzen zwischen (2×2) -Strukturen zurückgeführt [51]. Jedoch kann dies anhand der SFG-Spektren und LEED-Bilder in Abb. 3.2 ausgeschlossen werden. Vielmehr handelt es sich bei dieser imperfekten Struktur um eine Superposition von Domänen, die eine innere (2×2) -Struktur und Strukturen einer CO-Belegung von 0,68 ML aufweisen. Sowohl in dem SFG-Spektrum 3.2 e als auch dem LEED-Bild 3.2 e der imperfekten Struktur erkennt man Anteile der Spektren in 3.2 f und 3.2 d. Natürlich sind auch Antiphasendomänengrenzen vorhanden, jedoch sollten diese keinen Beitrag zum LEED-Bild enthalten, da keinerlei kurz- und langreichweitige Ordnung vorhanden ist. Diese Nichtgleichgewichtserscheinungen sind auf eine reduzierte Adsorbatmobilität bei geringeren Temperaturen (un-

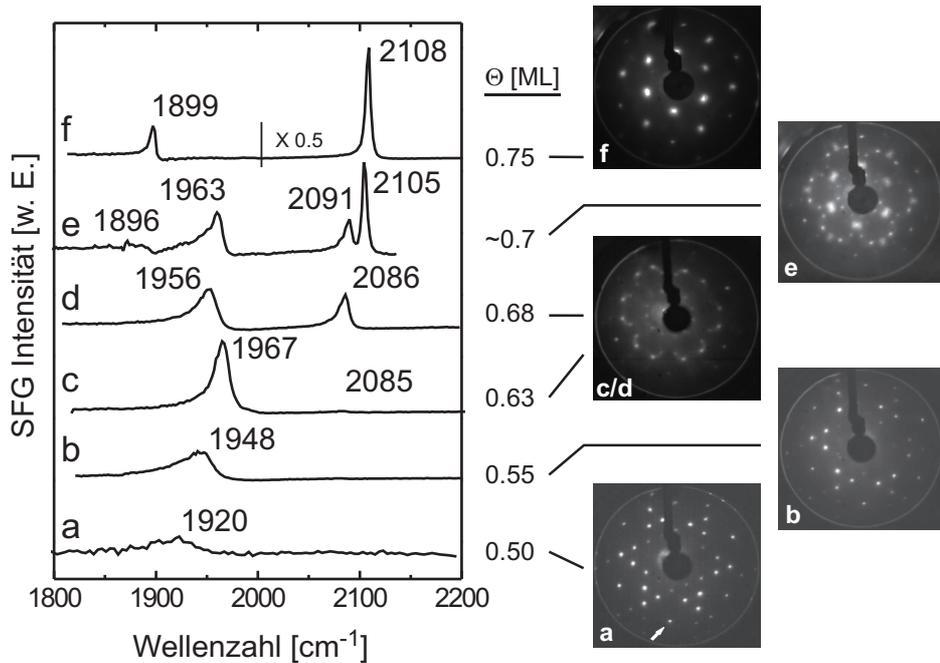


Abbildung 3.2: SFG Spektren und korrespondierende LEED-Aufnahmen von CO Strukturen auf Pd(111). Die Adsorbatstrukturen werden folgendermaßen hergestellt: a) 10^{-6} mbar bei 350 K oder 1 L CO bei 95 K, b) 10^{-6} mbar bei 250 K oder 2 L bei 95 K, c) Herunterkühlen bei 10^{-6} mbar CO von 300 K auf 190 K (Messung ohne Hintergrunddruck) oder 3-5 L CO bei 95 K, d) Herunterkühlen bei 10^{-6} mbar CO von 300 K auf 190 K (Messung mit Hintergrunddruck) e) Herunterkühlen bei 10^{-7} mbar CO von 300 K auf 90 K oder 5-10 L CO bei 95 K, f) Herunterkühlen bei $2 \cdot 10^{-6}$ mbar CO von 300 K auf 90 K. Die LEED Struktur e entspricht einer Superposition der Strukturen c, d und f. Im LEED-Bild a ist ein Pd(111)-Reflex durch einen Pfeil gekennzeichnet.

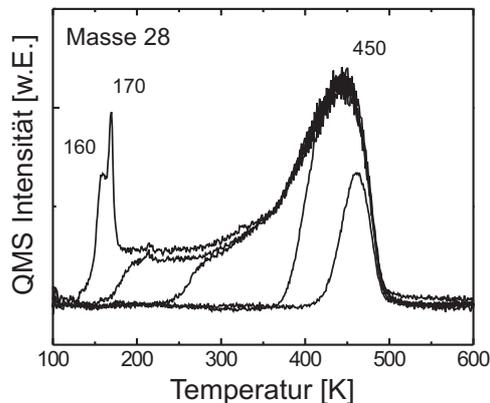


Abbildung 3.3: Thermodesorptionsspektren von CO auf Pd(111). Die zugehörigen CO-Bedeckungen betragen: 0,75 ML, 0,68 ML, 0,55 ML, 0,36 ML und 0,12 ML. Die scharfen Desorptionsspeaks bei 160 K und 170 K resultieren aus abrupten Phasenumwandlungen der (2x2)-Struktur [49].

ter 150 K) zurückzuführen. Zur Bildung einer perfekten (2x2)-Struktur wird daher bei einer Übergangstemperatur von 150 K ein relativ hoher CO-Fluss benötigt, da ansonsten die vorhandenen CO-Strukturen teilweise eingefroren werden. Diese imperfekte Überlagerung kann jedoch auch unter anderen Bedingungen (beispielsweise bei 190 K unter 10^{-3} mbar CO Hintergrunddruck sowie bei CO auf Pt in der Flüssigkeitsphase [53]) beobachtet werden, was die Labilität der (2x2)-Struktur unterstreicht.

Linienintensitäten und Bedeckungsgrad

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, können die primär relevanten Parameter wie Linienposition und -breite recht präzise durch Fitten bestimmt werden. Eingeschränkt trifft dies auch auf die Amplitude zu. Gemäß Gl. 2.12 wird die Höhe eines Peaks neben Faktoren wie den Quadraten der tatsächlichen Moleküldichte, dem dynamischen IR-Dipolmoment sowie der Raman-Hyperpolarisierbarkeit, auch durch die Breite der Resonanz bestimmt. Daher ist einerseits die Bestimmung der Amplitude von Grund auf mit einem höheren Fehler behaftet, andererseits sind gerade die in ihr beinhalteten Faktoren wie IR-Dipolmoment und Raman-Hyperpolarisierbarkeit a priori nicht bekannt. Eine Bestimmung der tatsächlichen Bedeckung bzw. des Verhältnisses der eingenommenen Adsorptionsplätze aus einer gegebenen Amplitude ist aus diesem Grund nicht trivial. Die CO-Gesamtbdeckung auf der Pd(111)-Oberfläche kann unter UHV-Bedingungen jedoch relativ leicht durch TDS-Messungen ermittelt werden, wobei die (2x2)-Struktur mit einer CO-Belegung von 0,75 ML zur Eichung dient (siehe Abb. 3.3).

Die Schwierigkeit mittels der SFG-Spektren auf die Gesamtbelegung bzw. auf das Besetzungsverhältnis der eingenommenen Adsorptionsplätze zu schlie-

Bindungsplatz	Frequenz [cm^{-1}]	IR	Raman	Faktor
CO _{gas}	2209	68	12.1	-
on-top	2132	374	641	1
bridge	1925	295	662	0,81
fcc hollow	1841	268	697	0.78
bcc hollow	1836	296	-	-

Tabelle 3.1: Berechnete Frequenzen, IR- und Ramanintensitäten eines CO-Moleküls auf verschiedenen Bindungsplätzen einer (111)-Pd-Oberfläche

ßen, tritt deutlich bei der (2x2)-Struktur in Erscheinung. Die Elementarzel-
le dieser Struktur beinhaltet ein linear gebundenes und zwei muldengebun-
dene CO-Moleküle. Dieses Besetzungsverhältnis von 2:1 steht in Diskrepanz
zu dem experimentell durch Fitten erhaltenen Amplitudenverhältnis von 1:2
bis 1:3 (hollow:on-top). In den SFG-Messungen wird demnach linear gebun-
denes CO verstärkt bzw. höher koordiniertes CO zumeist schwächer darge-
stellt, was bereits auch bei SFG-Messungen von CO auf Pt beobachtet wer-
den konnte [54–56]. Zumeist wird eine überhöhte Ramanhyperpolarisierbarkeit
für diesen Effekt verantwortlich gemacht. Hingegen besteht auch bei IRAS-
Messungen kein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen Bedeckungs-
grad und IR-Absorption, wie aus Abb. 3.4 a ersichtlich ist. Die integrierte
Absorption beider Peaks legt ein Verhältnis von 1:1,3 (hollow:on-top) nahe.
Dies ist ein Hinweis darauf, dass neben dem Raman- auch das dynamische
IR-Dipolmoment Unterschiede bezüglich des Adsorptionsplatz aufweist.

Um die genannten Thesen zu überprüfen und auch eine quantitative Analyse
der SFG-Spektren zu ermöglichen, wurden Clusterrechnungen von Thorsten
Klüner aus der Theoriegruppe der Abt. Chemische Physik durchgeführt. Da-
bei wurden die Schwingungsfrequenzen sowie die IR- und Ramanfaktoren eines
CO-Moleküls für verschiedene Bindungsplätze auf einer (111)-Oberfläche eines
Pd₂₂-Clusters berechnet. Ausführlichere Details zu den Modellen und Rechen-
methoden finden sich in [57]. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.1 zusammenge-
fasst. Aufgeführt sind die berechneten Schwingungsfrequenzen eines isolierten
CO-Moleküls an verschiedenen Bindungsplätzen sowie die jeweiligen IR- und
Raman-Momente. In der rechten Spalte sind die auf 1 normierten Produkte
(bzgl. on-top) beider Werte für die verschiedenen Bindungsplätze angegeben,
welche proportional zur SFG-Amplitude sein sollten.

Leider lassen sich die errechneten Werte weder für die IRAS- noch für die SFG-
Messungen in Übereinstimmung bringen. Bei den IRAS-Messungen müsste
sich theoretisch für die (2x2)-Struktur ein Intensitätsverhältnis von 1,4:1 (hol-
low:on-top) ergeben, das experimentell bestimmte beträgt 1:1,3. Auch bei den
SFG-Messungen, bei denen neben den IR- auch die Raman-Faktoren berück-
sichtigt werden müssen, ergeben sich keine Übereinstimmungen. Als Ergeb-
nis erhält man 1,6:1 (Experiment: 1:2 bis 1:3). Als mögliche Faktoren für
diese Abweichungen kommen verschiedene Ursachen in Betracht. Beispiels-
weise eine zu klein gewählte Pd-Clustergröße oder Auswirkungen benachbar-

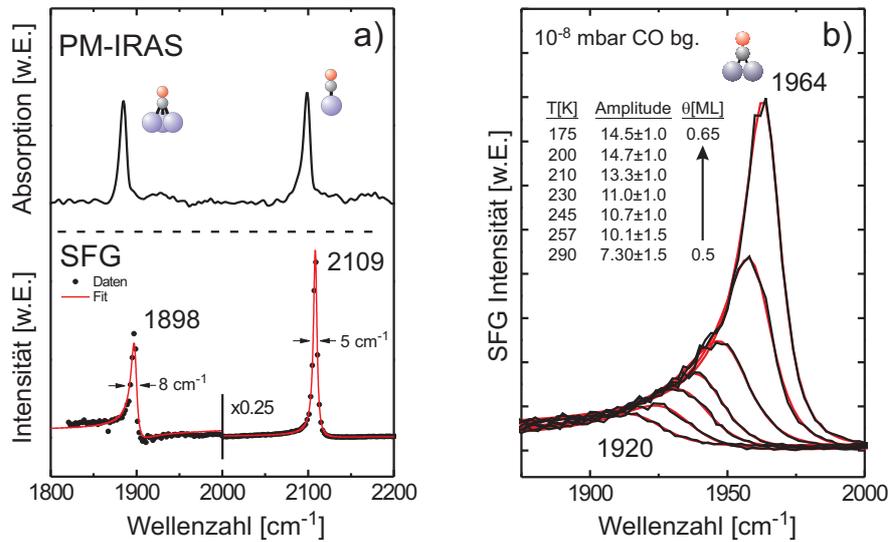


Abbildung 3.4: a) (2x2)-Struktur gemessen mit PM-IRAS und SFG. b) SFG-Spektren aufgenommen bei einem Hintergrunddruck von 10^{-8} mbar CO bei verschiedenen Temperaturen (von 290 K bis 175 K). In diesem Bereich ändert sich die effektive CO-Bedeckung nur wenig (0,5 ML bis 0,65 ML), dennoch sind starke Intensitätszuwächse zu erkennen, die auf bedeckungsabhängige (u. U. auch temperaturabhängige) IR- und Raman-Faktoren zurückzuführen sind.

ter CO-Moleküle auf die Raman- und IR-Aktivität. Gerade Letzteres kann einen großen Einfluss haben, was aus Abb. 3.4 b hervorgeht. Es wurden SFG-Spektren im Frequenzbereich von brückengebundenem CO bei einem Hintergrunddruck von 10^{-8} mbar bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Der Bedeckungsgrad ändert sich in diesem Bereich nur wenig (von 0,5 ML bis 0,65 ML), dennoch verdoppelt sich fast die Amplitude der Resonanz, was noch stärkere Auswirkungen auf die Intensität zur Folge hat. Dies bestätigt die starke Bedeckungsabhängigkeit der Faktoren.

IRAS-Messungen im gleichen CO-Bedeckungsbereich ergeben eher einen proportionalen Zusammenhang zwischen IR-Absorption und CO-Bedeckung [43, 58]. Daher lässt sich die starke Zunahme der Amplituden der Resonanzen in Abb. 3.4 vermutlich einer Bedeckungsabhängigkeit der Raman-Faktoren zuschreiben. Unklar bleibt jedoch, ob diese Verstärkung bei Strukturen, bei denen unterschiedliche Adsorptionsplätzen eingenommen werden, für alle zugehörigen Banden gleich stark ist oder ob sie selektiv auftritt. In diesem Zusammenhang sei auch erwähnt, dass ein Intensitätstransfer zwischen verschiedenen Schwingungsbanden aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkung möglich ist [59].

Zusammenfassend kann man festhalten, dass die theoretisch ermittelten Werte nicht mit den experimentellen in Übereinstimmung gebracht werden konnten, was wahrscheinlich auf bedeckungsabhängige Faktoren zurückzuführen ist. Jedoch können den unterschiedlichen Überstrukturen mit TDS-Messungen im UHV-Bereich sehr präzise Werte für die CO-Bedeckung zugeordnet werden. Teilweise lassen sich diese auch auf die Adsorptionsstrukturen unter Hochdruckbedingungen übertragen. Eine quantitative Angabe von Besetzungsverhältnissen ist jedoch mit einem großen Fehler behaftet. Es lassen sich aber auch ohne die konkrete Kenntnis der einzelnen Faktoren nicht minder wertvolle qualitative Trends bzgl. der nominellen Konzentration angeben.

CO-Adsorption auf Pd-Clustern

Der Unterschied zwischen einer Pd(111)-Oberfläche und den oxidgetragenen Pd-Nanopartikeln liegt in der Heterogenität letzterer: Einerseits ergeben sich strukturelle (morphologische) Unterschiede, andererseits auch elementspezifische durch die Anwesenheit eines Trägermaterials. Beide Aspekte sollen nachfolgend kurz vorgestellt werden und die Auswirkungen auf die CO-Adsorption bzw. SFG-Methode diskutiert werden.

Im Gegensatz zu der (111)-Oberfläche handelt es sich bei den Nanopartikeln nicht mehr um ein zweidimensionales System. Die Pd-Cluster wachsen in einer rhombisch kuboktaedrischen Form auf, was zur Folge hat, dass neben einer zur Substratoberfläche parallelen Topfacette in (111)-Geometrie auch Seitenfacetten mit (100)- und (111)-Orientierung vorkommen. Insbesondere die (100)-Facette kann je nach Adsorptionsplatz unterschiedliche CO-Schwingungsfrequenzen gegenüber den (111)-Facetten aufweisen. Da die Seitenfacetten jedoch einen steilen Winkel gegenüber dem Substrat aufweisen (55° für die (100)-Seitenfacette und 70° für die (111)-Seitenfacette), ist deren Beitrag zum Gesamtsignal geringer: Es trägt nur die Komponente zum SFG-Signal bei, die senkrecht zum NiAl(110)-Substrat steht. Die zur Substratoberfläche parallelen Komponenten können aufgrund der (ppp)-Polarisation der SFG-Konfiguration nicht angeregt werden. Außerdem wird aufgrund der Metalloberflächenauswahlregel eine zur metallischen Oberfläche parallele Komponente eines Dipols durch einen entgegengerichteten Bildipol stark gedämpft.

Aufgrund von STM-Daten und den kristallographischen Winkelbeziehungen der Facetten zueinander, wird der Anteil der Seitenfacetten an der Gesamtoberfläche auf 40% (111) und 20% (100) geschätzt. Die Topfacette hat einen Flächenanteil von 40%. Der Beitrag der Seitenfacetten zur Gesamtintensität kann unter Berücksichtigung der geometrischen Faktoren auf ca. 15% für die (100)-Facetten sowie ca. 20% für die (111)-Facetten genähert werden. Der größte Signalanteil ist demnach der Topfacette zuzuordnen. Keinesfalls dürfen bei der gegebenen Clustergröße von 6 nm die Kantenplätze sowie Stufen- und Punktdefektplätze auf den Terrassen außer acht gelassen werden, die in der obigen Modellrechnung nicht berücksichtigt wurden. Der Signalanteil dieser Defekte könnte ebenfalls einen ähnlich hohen Wert, wie die (100)-Facette aufweisen. Aufgrund der geringen Facettengrößen bzw. dem Existenz von Defekten sind zudem langreichweitige bzw. perfekte Adsorbatüberstrukturen kaum zu erwarten. Abschließend bleibt zu bemerken, dass die Cluster auf einem Al₂O₃-Film aufgewachsen sind. Die Oberfläche ist hierbei nur mit einem An-

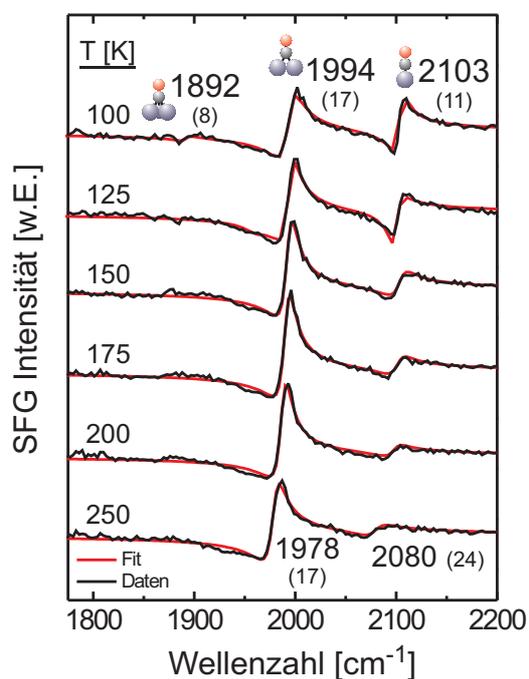


Abbildung 3.5: SFG-Heizserie von CO auf stabilisierten, bei 300 K präparierten Pd-Clustern auf Al_2O_3 mit einer mittleren Größe von 6 nm. Mit zunehmender Temperatur nimmt die on-top-Population ab, die CO-Desorption setzt ab 200 K ein. Die aus der Kurvenanpassung gewonnenen Linienpositionen sind angegeben.

teil von 20% mit Pd bedeckt [60]. Unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen (Probentemperatur 90 K bis 550 K, UHV bis 1000 mbar) findet jedoch keine CO-Adsorption auf dem Trägermaterial statt. Es leistet somit keinen Beitrag zum CO-Schwingungsspektrum.

Nachdem die wichtigsten Eigenschaften der Oberfläche diskutiert wurden, wird nun die CO-Adsorption auf den Pd-Partikeln behandelt. Abb. 3.5 zeigt die SFG-Spektren CO-gesättigter Pd-Cluster bei Temperaturen zwischen 100 K und 250 K ohne CO-Hintergrunddruck. Bevor auf die Einzelheiten der Spektren eingegangen wird, soll die im Vergleich zu den Pd(111)-Spektren auffällig asymmetrische Linienform der Resonanzen kurz erwähnt werden.

Wie in Abschnitt 2.1 bereits dargelegt, besteht das SFG-Signal primär aus zwei Anteilen: Einem Beitrag, hervorgerufen durch die adsorbierten Moleküle, und einem weiteren, sog. nicht-resonanten Anteil, der vom Symmetriebruch an der Oberfläche herrührt. Im Fall der oxidgetragenen Pd-Nanopartikel ist die effektive CO-Belegung relativ klein und der nicht-resonante Hintergrund im Vergleich zu Pd(111) groß. Da beide Anteile nun in der gleichen Größenordnung liegen, treten Interferenzeffekte, die durch unterschiedliche Phasenbeziehung hervorgerufen werden, stärker in Erscheinung. Für den im Vergleich zu Pd(111) erhöhten nicht-resonanten Hintergrund des Pd/ Al_2O_3 /NiAl(110)-Systems wird ein Interbandübergang im NiAl(110) verantwortlich gemacht, welcher mit der Pumpwellenlänge von 532 nm angeregt wird [20]. Auch bei der CO-Adsorption auf NiAl(110) erscheint der Hintergrund erhöht. Da der Hintergrund jedoch keine Abhängigkeit bezüglich der IR-Wellenlänge zeigt, kann trotzdem von einem nicht-resonanten Hintergrund ausgegangen werden, der lediglich einen erhöhten Wert aufweist und eine geänderte Phasenbezie-

lung zwischen den verschiedenen Signalanteilen bedingt. Unter der Verwendung einer anderen Wellenlänge der vis-Strahlung ergeben sich andere Liniensformen [61]. Weitere Einzelheiten darüber finden sich in [20]. Wie bereits in Kap. 2.1 dargestellt, können trotzdem die relevanten Parameter durch eine Kurvenanpassung bestimmt werden, wenngleich sie nicht mehr so einfach erkennbar sind.

Nach einer Sättigung der Oberfläche mit CO bei 100 K sind mindestens drei Peaks im SFG-Schwingungsspektrum zu erkennen. Im Vergleich zu den Pd(111)-Messungen lassen sich die Resonanzen bei 1892 cm⁻¹ und bei 2103 cm⁻¹ mulden- und linear gebundenen CO-Molekülen auf (111)-Facetten zuordnen. Des Weiteren ist eine starke Resonanz bei 1994 cm⁻¹ zu erkennen. Ein Vergleich mit Literaturdaten legt CO auf (100)-Facetten nahe, jedoch kommen zusätzlich auch Kanten- und Defektplätze in Betracht. Versuche zur CO-Adsorption auf einer defektreichen, gesputterten Pd(111)-Oberfläche zeigen eine deutliche Resonanz bei dieser Frequenz [62]. Eine genauere Analyse zeigt, dass sich etwas unterhalb dieser Resonanz noch eine weitere, aber sehr schwache befindet. Teilweise lässt auch sie sich durch eine Kurvenanpassung bestimmen und weist Frequenzen um 1940 cm⁻¹ bis 1960 cm⁻¹ auf. Sie wird regulärem brückengebundenen CO zugeschrieben, das beispielsweise bei einer solchen Temperatur in imperfekten Strukturen auf der Pd(111)-Oberfläche vorkommt (siehe Abb. 3.2 e). Der Signalanteil der (100)-Facetten sowie der Defekt- und Kantenplätzen erscheint im Vergleich zu den regulären (111)-Facetten bei Vergegenwärtigung seiner tatsächlichen Flächenanteils auf dem Nanopartikel stark überhöht. Als Erklärungsmöglichkeit hierfür wird teilweise ein Intensitätstransfer von einer niederfrequenten zu einer benachbarten höherfrequenten Resonanz aufgrund von einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung herangezogen (sog. *intensity-borrowing-effect*) [59]. Unterschiedliche dynamische IR-Dipolmomente bzw. Raman-Momente der verschiedenen Konfigurationen sind ebenfalls denkbar.

Wird die Probe aufgeheizt, kann eine Reorganisation beobachtet werden. Die Intensitätsabnahme von muldengebundenem und linear gebundenem CO geht mit einem Zuwachs an brückengebundenem CO einher. TDS-Messungen zeigen, dass in einem Temperaturbereich von 100 K bis 200 K nur eine vernachlässigbare CO-Desorption stattfindet. Obwohl in diesem Temperaturbereich eine CO-Desorption nicht völlig auszuschließen ist¹, wird dennoch lediglich eine Umorganisation der adsorbierten CO-Moleküle angenommen. Die eigentliche CO-Desorption setzt erst ab 200 K bis 250 K ein. Ab dieser Temperatur können dann auch stärkere Effekte in den SFG-Spektren sowie eine Rotverschiebung aufgrund geringerer Dipol-Dipol-Wechselwirkung in den Spektren ausgemacht werden. Die Desorptionsspektren ähneln im weiteren Verlauf denen einer Pd(111)-Oberfläche mit einem Desorptionsmaximum bei 450 K.

¹Zu beachten ist, dass bei niedrigeren Temperaturen und hohen CO-Dosierungen auch eine Adsorption auf den Tantaldrähten stattfindet. Beim Heizen der Probe während eines TD-Spektrums hat die Desorption von den Ta-Drähten im unteren Temperaturbereich einen großen Artefaktpeak zur Folge hat, welcher in allen gezeigten TDS-Spektren entfernt wurde. Völlig auszuschließen ist daher eine geringere CO-Desorption von den Pd-Teilchen im Tieftemperaturbereich nicht, jedoch kann eine größere CO-Desorption vernachlässigt werden.

3.1.2 H₂-Adsorption und -Absorption

Bevor die Koadsorptionsmessungen vorgestellt werden, sollen in diesem Abschnitt zunächst die Wasserstoffadsorption und -absorption diskutiert werden. Das Pd-H-System ist in den vergangenen Jahren experimentell und theoretisch sehr ausführlich behandelt worden, dennoch sind die genauen Adsorptionsmechanismen in der Literatur immer noch umstritten. Nachfolgend soll ein Überblick über die inzwischen akzeptierten Vorgänge während der Wasserstoffadsorption und -absorption gegeben werden. Später werden sie mit den Messungen auf dem Pd(111)-Einkristall sowie den Pd-Nanopartikeln verglichen. Unterschiede, die aus den verschiedenen kristallographischen Orientierungen der Oberflächen resultieren, sowie Einflüsse, die sich aufgrund des kleinen Volumens der Pd-Partikel ergeben, werden abschließend diskutiert.

Wasserstoff liegt in der Gasphase als zweiatomiges Molekül vor, welches einen Gleichgewichtsabstand von 0,74 Å aufweist. Die Adsorption auf der Pd-Oberfläche erfolgt nicht molekular, sondern dissoziativ [63, 64]. Theoretische *ab initio*-DFT-Rechnungen zeigen dabei für unterschiedlichste Adsorptionsgeometrien, dass für diesen Prozess keine bzw. nur sehr geringe Energiebarrieren überwunden werden müssen und dass die Reaktion exotherm ist [65–67]. Der Dissoziation kann auch ein Precursorzustand vorausgehen [67, 68]. Für die Dissoziation werden mindestens drei freie benachbarte Pd-Oberflächenatome benötigt [69]. Nach der Dissoziation nehmen die Wasserstoffatome hochkoordinierte Plätze ein, auf Pd(111) fcc-Muldenplätze, auf Pd(100) vierfach koordinierte Muldenplätze [70–72]. Bei geringen Bedeckungen und niedrigen Temperaturen bilden die Wasserstoffatome auf einer Pd(111)-Oberfläche Inseln mit einer inneren $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -1-Struktur. Wird die Belegung erhöht, erstreckt sich diese Struktur über die gesamte Oberfläche. Bei einer weiteren Erhöhung der Bedeckung bleibt die Struktur erhalten, jedoch wird die Einheitszelle mit zwei Wasserstoffatomen besetzt, bevor sich eine (1x1)-Struktur ausbildet [72, 73]. *Felter et al.* berichten darüber hinaus von einer kritischen Temperatur, bei der die geordneten Strukturen in ungeordnete übergehen [74]. Auch auf anderen Oberflächen konnten geordnete, aber auch ungeordnete Strukturen abhängig von der Temperatur und Bedeckungsgrad nachgewiesen werden [75–78]. Eine wasserstoffinduzierte Rekonstruktion wurde für eine Pd(110)-Oberfläche diskutiert [79].

Die Wasserstoffatome weisen auch bei tiefen Temperaturen eine hohe Mobilität auf der Oberfläche auf [80]. Da sie sich nicht von der Wahl des Isotops ($H_2 \leftrightarrow D_2$) unterscheidet, wird ein Tunneln als Weg zu den Nachbarplätzen ausgeschlossen [72]. Eine Diffusion der H-Atome erfolgt von fcc-Muldenplätzen über bridge-, hcp-hollow- und bridge-Plätzen zurück in fcc-Muldenplätze, was den günstigsten Weg zur Überwindung der energetischen Barrieren darstellt [71, 81].

Wasserstoff hat die einzigartige Eigenschaft, dass es nicht nur Bindungsplätze auf der Oberfläche einnehmen kann (Adsorption), sondern auch solche innerhalb des Pd-Kristalls (Absorption) [82]. Dabei ist eine Unterscheidung zwischen sog. *subsurface*-Plätzen, die sich direkt zwischen den ersten beiden oberen Palladiumatomlagen befinden, und sog. Volumenplätzen innerhalb des

Pd-Kristalls für die nachfolgende Diskussion hilfreich². Die *subsurface*-Plätze zeichnen sich gegenüber Volumenplätzen durch eine energetisch günstigere Lage aus [83]. Unklar ist hingegen, ob diese Plätze erst dann besetzt werden, wenn alle Oberflächenplätze belegt sind, oder ob diese auch schon vor Sättigung der Oberfläche besetzt werden [74]. Des Weiteren ist nicht ausreichend bekannt, welchen Einfluss die Orientierung der Oberfläche bei deren Besetzung hat. Der konkrete Mechanismus ist immer noch nicht vollständig geklärt. Vorgeschlagen werden einerseits direkte Übergänge von dreifach gebundenen Oberflächenplätzen zu achtfach koordinierten oktaedrischen *subsurface*-Plätzen [83]. Andererseits gibt es experimentelle Arbeiten, die den Übergang von Oberflächen- zu *subsurface*-Plätzen eher an Oberflächendefekten nahe legen [84]. Dies wird durch die später noch zu behandelnde leichtere Hydridbildung in der Nähe der Oberfläche bei einigen offeneren Pd-Oberflächen, beispielsweise solche mit (110)-, (100)-, (311)-Orientierung, gestützt. Die Hydridbildung wird anhand der experimentellen Daten noch ausführlicher diskutiert. Bei hohen Temperaturen und höheren Drücken können die Wasserstoffatome vollständig in das Innere des Pd-Kristalls diffundieren. Schließlich kann unter Verwendung eines sehr hohen Wasserstoffdrucks auch eine Phasenumwandlung zu einem Palladiumhydrid erfolgen, die eine komplette Rekristallisation des Palladiums zur Folge hat.

Nachfolgend werden die in dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Daten vorgestellt. Anzumerken ist hierbei, dass aufgrund der geringen Pd-H-Schwingungsfrequenzen von ca. 500 cm⁻¹ [85] keine SFG-Spektren für den Wasserstoff erhalten werden können, da das verwendete System keine IR-Strahlung in diesem Frequenzbereich bereitstellen kann³. Als einzige spektroskopische Methode unter UHV-Bedingungen verbleibt die Thermodesorptionsspektroskopie.

Abb. 3.6 zeigt die H₂-Desorptionsspektren nach Wasserstoffexpositionen unterschiedlicher Mengen bei 273 K. In allen Spektren ist ein Peak bei 295 K zu erkennen, der der rekombinativen Desorption von Wasserstoffatomen, die sich auf Oberflächen- und *subsurface*-Plätzen befinden, zugeordnet werden kann. Die angegebenen Wasserstoffmengen von wenigen L reichen bereits aus, um ein Sättigungsverhalten zu beobachten, bei dem eine Erhöhung der Wasserstoffmenge nicht zu einer Zunahme des Peaks führt. In [86] konnte unter Verwendung kleinerer Dosierungen und niedriger Temperaturen (0,07-3,45 L) ein Desorptionsverhalten zweiter Ordnung nachgewiesen werden. Ab 1,0 L bis 1,7 L tritt ebenfalls eine Sättigung ein. Die temperaturabhängige Adsorption bei kleinen Dosierungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht, jedoch ergeben sich bei ähnlichen Dosierungen (wenige L) keine gravierenden Unterschiede zu den in Abb. 3.6 gezeigten Spektren und werden daher nicht separat gezeigt. *Gdowski et al.* konnten bei höheren Dosierungen von ca. 630 L und bei höheren Temperaturen einen leichten Zuwachs des Desorptionspeaks

²Gelegentlich werden in der Literatur auch Absorptionsplätze *in der Nähe* der Oberfläche als *subsurface* bezeichnet. Dies ist vor allem bei gestuften Kristallen der Fall, da hier keine eindeutige Zuordnung zu treffen ist. Jedoch soll im Folgenden die strikte Unterscheidung angewandt werden.

³Anzumerken bleibt, dass auch mit IRAS dieser Frequenzbereich nur äußerst schwer zugänglich ist und als einzige schwingungsspektroskopische Methode HREELS verbleibt.

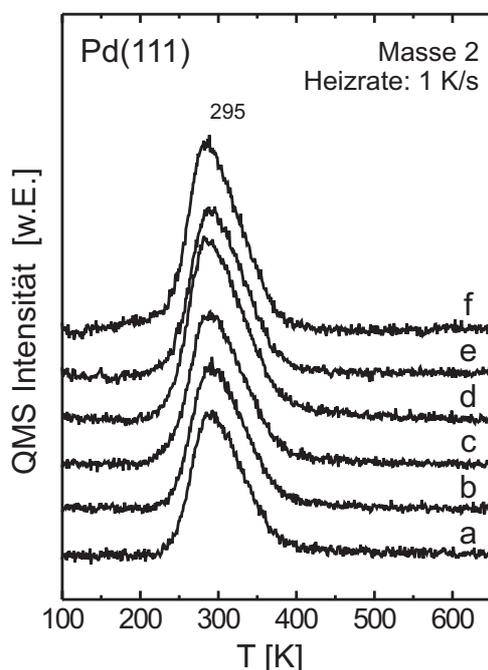


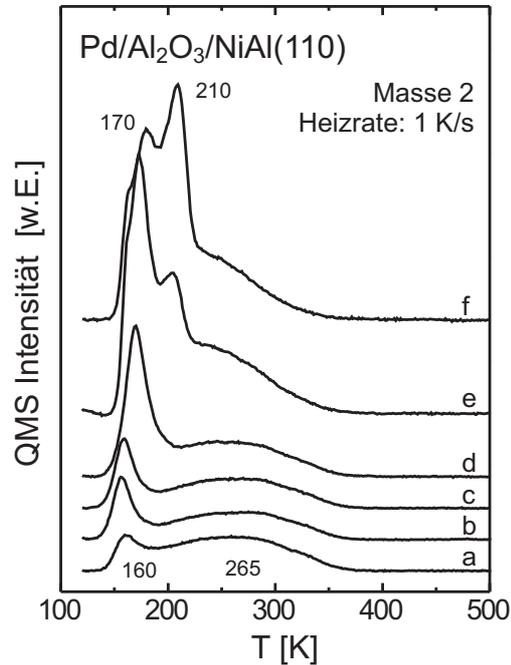
Abbildung 3.6: H_2 -Desorptionsspektren für Pd(111) bei verschiedenen Dosierungen. a) 1,2 L H_2 bei 273 K, b) 2,3 L H_2 bei 273 K, c) 4,6 L H_2 bei 273 K, d) 12 L H_2 bei 273 K, e) 4,6 L H_2 bei 273 K + 4,6 L H_2 bei 95 K, f) Herunterkühlen von 273 K auf 95 K in $2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar, was ca. 120 L H_2 entspricht.

beobachten und führten dies auf eine teilweise Lösung des Wasserstoffs in Oberflächennähe zurück, die bei hohen Dosierungen auftreten kann [86].

Die Wasserstoffdesorption nach Dosierung unterschiedlicher H_2 -Mengen bei 120 K für den Fall der oxidgetragenen Pd-Nanopartikel zeigt Abb. 3.7. Im Gegensatz zu den Einkristallmessungen kann in diesem Fall eine Doppelpeakstruktur beobachtet werden. Der etwas breitere Peak zwischen 200 K und 350 K wird analog zu den Pd(111)-Spektren der rekombinativen Desorption von Oberflächen- und *subsurface*-Wasserstoff zugeschrieben. Im direkten Vergleich erscheint das Peakmaximum im Falle der Pd-Nanopartikel weniger scharf und im Vergleich zum Pd(111) um 30 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Neben diesem ist ein weiterer, recht scharfer Peak bei ca. 160 K zu erkennen, der mit höherer Wasserstoffdosierung wächst und nicht sättigbar ist.

Ein solcher Peak kann auch für eine Pd(111)-Oberfläche nachgewiesen werden, jedoch sind hierfür sehr hohe Dosierungen (> 1000 L H_2) bei niedrigen Temperaturen (115 K) notwendig [86]. Dieser Peak wird der Zersetzung eines oberflächennahen Pd-Hydrids (*near-surface hydride*) zugeordnet. Diese Hydridphase kann auch für Pd-Einkristalloberflächen anderer Orientierungen nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist, dass die Bildung dieser Hydridphase eine starke Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung der Pd-Oberfläche aufweist und dass diese Phase bei z. T. erheblich kleineren Dosierungen auftreten kann. Beispielsweise reichen bereits 30 L H_2 bei Pd(100) [84], 10 L H_2 bei Pd(110) [79], 50 L H_2 bei Pd(311) [75, 87] und 20 L H_2 bei Pd(210) für einen in den Desorptionsspektren detektierbaren Hydridpeak aus, der in keinem der angegebenen Fälle sättigbar ist. Dass die Bildung

Abbildung 3.7: H₂-Desorptionsspektren für 6 nm große Pd-Nanopartikel auf Al₂O₃/NiAl(110). a) von 300 K auf 120 K Abkühlen bei 1·10⁻⁷ mbar H₂, entspricht ca. 250 L, b) 57 L H₂ bei 120 K, c) 115 L H₂ bei 120 K, d) 460 L H₂ bei 120 K, e) 2300 L H₂ bei 120 K, f) 5800 L H₂ bei 120 K.



des Hydrids durch Oberflächendefekte, die bei höher indizierten bzw. gestuften Oberflächen intrinsisch vorhanden sind, begünstigt wird, zeigen außerdem Messungen auf einer mit Ar⁺-Ionen gesputterten Pd(111)-Oberfläche, bei der der Hydridpeak im TDS um den Faktor 4 erhöht werden konnte [86].

Bemerkenswert ist weiterhin, dass die Zersetzungstemperatur des Hydrids unabhängig von der Art der kristallographischen Orientierung der Oberfläche ist. Dies kann als Indiz gewertet werden, dass sich diese Phase nicht direkt auf der Oberfläche bildet. Das in allen Fällen gefundene Desorptionsverhalten annähernd nullter Ordnung legt jedoch eine gewisse Nähe zur Oberfläche nahe.

Die Frage bleibt jedoch offen, wieso die Bildung dieser Phase in Kristallen mit einer offeneren bzw. defektreicheren Oberfläche begünstigt wird. Hierfür müssen die energetischen Lagen der verschiedenen Adsorptionsplätze sowie die dazwischenliegenden Barrieren beachtet werden. Die energetischen Verhältnisse sind schematisch in Abb. 3.8 dargestellt, wobei die Energieniveaus der Bindungsplätze auf der Oberfläche und in der *subsurface*-Lage sowie die Energiebarrieren zwischen diesen von der Orientierung der Oberfläche abhängen können. Die Bildung der Hydridphase setzt eine Diffusion der an der Oberfläche gebildeten Wasserstoffatome zu den Volumenplätzen während der Dosierung voraus. Gemäß Abb. 3.8 müssen hierfür mehrere Energiebarrieren überwunden werden. In den wenigen Arbeiten zur Wasserstoffadsorption auf Pd(111) wird davon ausgegangen, dass der Wasserstoff auch bei niedrigen Temperaturen Oberflächen- als auch *subsurface*-Plätze einnimmt. Anscheinend ist jedoch die Übergangsrate von *subsurface*-Plätzen zu Volumenplätzen so klein, dass während geringer Dosierungen bei niedrigen Temperaturen nur vernachlässigbare Mengen an Wasserstoff in das Volumen diffundieren. Im Ge-

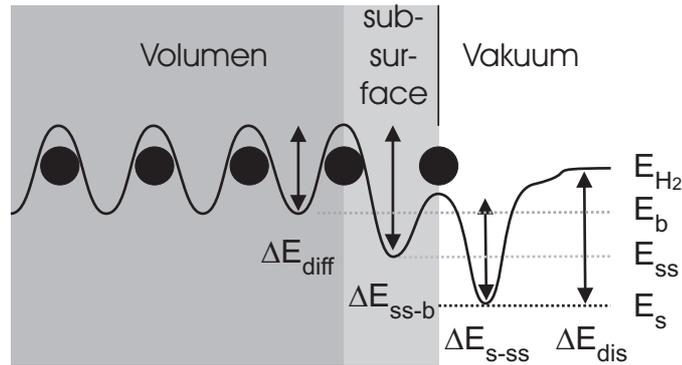


Abbildung 3.8: Energieniveaus für H-Atome auf unterschiedlichen Plätzen: E_s - Oberfläche, E_{ss} - *subsurface*, E_b - Volumen. Energiebarrieren: ΔE_{s-ss} Oberfläche-*subsurface*, ΔE_{ss-b} *subsurface*-Volumen, ΔE_{diff} Volumendiffusion.

gensatz hierzu ist die energetische Lage der *subsurface*-Plätze günstiger bzw. die Energiebarrieren zwischen *subsurface*- und Volumenplätzen für alle höher indizierten Oberflächen kleiner. Somit kann trotz der niedrigen Temperatur während der Dosierung ein oberflächennahes Pd-Hydrid gebildet werden.

Eine zweite Variante ist ebenfalls denkbar. Obwohl in der Literatur davon ausgegangen wird, dass bei Pd(111) auch bei niedrigen Temperaturen *subsurface*-Plätze belegt werden, gibt es bislang keine stichhaltigen Experimente hierzu. Einzig LEED-Studien wurden herangezogen, welche aber auch alternativ interpretiert werden können. Würde man nun davon ausgehen, dass während der Dosierung nur Oberflächenplätze eingenommen werden, wäre als ratenbestimmender Schritt auch der Übergang zwischen Oberflächen- und *subsurface*-Plätzen denkbar. Durch Defekte könnte die energetische Barriere lokal merklich herabgesetzt werden. Da auf einer gut präparierten Pd(111) Oberfläche nur eine sehr geringe Anzahl von Defekten vorliegt, wirken diese während der Dosierung als *Flaschenhalse* und die *subsurface*-Plätze werden nur sehr langsam besetzt. Die Belegung von Volumenplätzen zur weiteren Bildung eines Hydrids ist demnach stark eingeschränkt, und es werden hohe Dosen bzw. lange Dosierungszeiten benötigt. Auf gestuften Oberflächen sind die *subsurface*-Plätze leichter zu erreichen. Daher kann in einer vorgegebenen Zeit mehr Wasserstoff ins Volumen diffundieren und das oberflächennahe Pd-Hydrid bilden.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass sich eine Hydridphase in Kristallen mit gestufter Oberfläche oder hoher Defektdichte leichter bildet. Ob es sich hierbei um eine leichtere *subsurface*-Volumen- bzw. Oberflächen-*subsurface*-Diffusion handelt, ist nicht eindeutig. In jedem Fall kann im Vergleich zu einer perfekten Pd(111)-Facette von herabgesetzten Diffusionsbarrieren ins Volumen ausgegangen werden, womit auch die leichtere Bildung eines Hydrids bei Pd-Nanopartikeln erklärt werden kann: Da die Pd-Partikel einerseits (100)-Facetten, andererseits Defekte auf den Facetten sowie an den Kanten aufweisen, ist eine Hydridbildung selbst bei geringen Wasserstoffdosierungen erklärbar. Erstaunlicherweise ist dies trotz des geringen Oberflächenanteils von

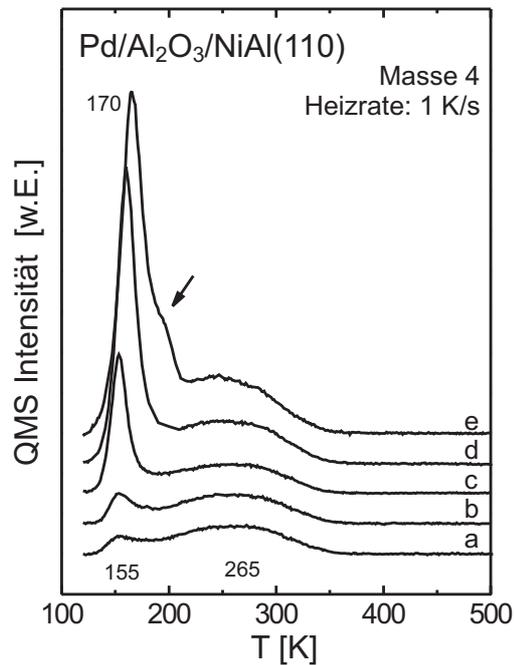


Abbildung 3.9: D₂-Desorptionsspektren für 6 nm große Pd-Nanopartikel auf Al₂O₃/NiAl(110). a) 70 L D₂ bei 120 K, b) 140 L D₂ bei 120 K, c) 550 L D₂ bei 120 K, d) 2800 L D₂ bei 120 K, e) 6900 L D₂ bei 120 K.

unter 25% der Fall. Ein weiterer interessanter Effekt ist in Abb. 3.7 e und f zu sehen. Bei extrem hohen Dosierungen wandelt sich der Hydridpeak in einen zweiten um, der eine höhere Zersetzungstemperatur aufweist und somit auf eine höhere thermische Stabilität hindeutet. Eine solche Umwandlung des Hydridpeaks wurde für Einkristalloberflächen bislang nicht beobachtet. Nur bei einer Rekonstruktion einer (110)-Oberfläche während der Desorption konnte ein Zusatzpeak, der insgesamt jedoch weitaus kleiner war, beobachtet werden. Der Peak bei ca. 210 K basiert daher eventuell auf einer Restrukturierung des Pd-Gitters. Möglicherweise kann diese neue Phase bei kleinen Pd-Aggregaten sehr viel einfacher gebildet werden, da sich die Partikel in diesem Fall weiter ausdehnen können als dies bei einem Einkristall möglich wäre. Die Auswirkungen, die sich bei der Wahl eines Isotops ergeben, werden nachfolgend behandelt.

Bei der Verwendung eines Isotops könnten zwei Effekte auf die Adsorption, Absorption und Desorption Einfluss nehmen. Wegen der kleinen Ausmaße und Masse der H-Atome sind quantenmechanische Effekte, wie beispielsweise Tunnelvorgänge zwischen Adsorptions- und Absorptionsplätzen durch vorhandene Energiebarrieren, denkbar. Aufgrund des großen Massendifferenz zwischen Wasserstoff und Deuterium sollten Unterschiede hierbei sehr deutlich hervortreten. Auf der anderen Seite wird in der Literatur von einem *inversen* Isotopeneffekt in Palladium berichtet, bei dem Deuterium schneller als Wasserstoff in das Volumen diffundiert [88, 89]. Beide Effekte könnten einerseits das Adsorptionsverhalten, andererseits auch die Hydridbildung beeinflussen.

Abb. 3.9 zeigt die Desorptionsspektren für Deuterium. Zu erkennen ist auch hier ein breiterer Peak zwischen 200 K und 350 K, der der rekombinativen

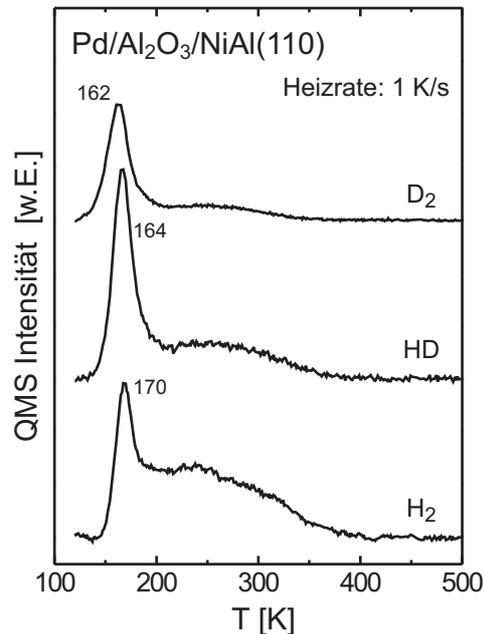


Abbildung 3.10: Experiment zum Isotopenaustausch. Zunächst werden die Pd-Nanoteilchen bei 125 K mit 57 L H₂ gesättigt. Nachfolgend werden 2700 L D₂ bei 125 K dosiert. Aufgetragen sind die Desorptionsspektren für H₂, D₂ und HD.

Desorption von Oberflächen- und *subsurface*-Deuterium zugeordnet wird. Gleichmaßen ist mit zunehmender Dosierung ein Pd-Deuterid-Peak zu erkennen, der analog zu den Wasserstoffmessungen mit zunehmender Dosierung wächst und dessen Maximum zu höheren Temperaturen schiebt. Bei 6900 L lässt sich außerdem eine Schulter bei 195 K erkennen, die die Entwicklung einer zweiten Deuteridspezies bei höheren Dosierungen nahe legt. Es fallen also keine gravierenden Unterschiede im Adsorptions- und Absorptionsverhalten zwischen Wasserstoff und Deuterium auf. Für die Hydridbildung werden lediglich etwas höhere Dosierungen benötigt. Eine langsamere Bildung der Deuteridphase wurde bereits für Pd(111) und Pd(110) beobachtet [79,90]. Ansonsten ergeben sich keine gravierenden Unterschiede zur Wasserstoffadsorption. Daher wird ein Tunneln als Weg des Massentransports ausgeschlossen. Die im Vergleich zum Wasserstoff etwas geringeren Deuteridmengen, lassen sich aufgrund den durch die erhöhte Masse herabgesetzten präexponentiellen Faktor erklären.

Bei der Koadsorption beider Isotope, tritt ein interessanter Effekt auf. Wird die Oberfläche bei 125 K mit 57 L H₂ gesättigt, erhält man einen Peak analog zu Abb. 3.7 b. Werden nachfolgend zusätzlich 2700 L D₂ bei 120 K angeboten, so könnte man entweder eine totale Durchmischung der beiden Isotope erwarten oder von einer Verdrängung des Wasserstoffs durch das Deuterium in das Volumen ausgehen, was einen Deuteriumoberflächenpeak zur Folge hätte. Wie in Abb. 3.10 zu entnehmen ist, widersprechen die gemessenen Daten beiden Möglichkeiten: Sie legen eher nahe, dass das Deuterium im Volumen absorbiert (großer Deuteridpeak im Vergleich zum Oberflächen- und *subsurface*-Peak) und der Wasserstoff sich eher an der Oberfläche befindet. Dies ist nicht einfach zu verstehen, da während der Dosierung das Deuterium am Wasserstoff vorbei in das Volumen gelangen müsste. Der genaue Mechanismus ist unklar, jedoch wird eine direkte dissoziative Absorption von Deuterium aus der Gasphase in

subsurface-Plätze ausgeschlossen. Ein ähnliches Adsorptionsverhalten wurde bei Isotopenaustauschexperimenten von *Okuyama et al.* für Pd(100) mittels EELS und TDS beobachtet [84]. Eine Erklärung für obiges Verhalten wäre die bereits erwähnte Annahme, dass die Diffusion von Oberflächenplätzen in *subsurface*- bzw. Volumenplätze über Defekte vonstatten geht, wobei die Oberflächendefekte als Flaschenhalse wirken: Wird die Oberfläche mit Wasserstoff gesättigt, sind zunächst alle Plätze mit H-Atomen belegt. Wird nun nachfolgend Deuterium dosiert, sind zwar alle Plätze an regulären Adsorptionsplätzen durch Wasserstoffatome belegt, doch in der Nähe von Defekten werden welche durch Übergang zu *subsurface*-Plätzen frei, auf denen das Deuterium dissoziativ adsorbieren und nachfolgend in das Volumen diffundieren kann. Somit kann sich innerhalb des Volumens eine höhere Deuteriumkonzentration aufbauen, als an der Oberfläche.

3.1.3 Koadsorption: CO + H₂

In diesem Kapitel werden die ersten Experimente zur Koadsorption durch sequentielles Dosieren unter UHV-Bedingungen vorgestellt. Zwar wurde dieses System für Einkristalloberflächen bereits in der Vergangenheit experimentell und theoretisch behandelt und starke Blockierungseffekte beobachtet [79, 91, 92], jedoch waren die Messungen meist auf einen engen Temperatur- bzw. CO-Belegungsbereich begrenzt. Zudem gibt es zum Koadsorptionsverhalten auf oxidgetragenen Pd-Nanoteilchen nur wenig Informationen [38].

In den nachfolgenden Messungen wird die Oberfläche zunächst mit einer bestimmte CO-Belegung präpariert und mit SFG, TDS und LEED charakterisiert. Nachfolgend wird Wasserstoff dosiert und durch wiederholte Anwendung o. g. Spektroskopietechniken eine evtl. Adsorption von Wasserstoff bzw. Veränderung in der CO-Adsorptionsstruktur gemessen.

Pd(111)

Die unteren Kurven von Abb. 3.11 a,b zeigen die SFG- und TD-Spektren sowie das LEED-Bild einer (2x2)-CO-Struktur bei 90 K, die durch Abkühlen von 300 K auf 90 K bei einem CO-Hintergrunddruck von $3 \cdot 10^{-6}$ mbar hergestellt wurde (totale Dosierung während des Abkühlens ca. 1000 L). Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 behandelt, werden die beiden Resonanzen bei 1899 cm^{-1} und 2108 cm^{-1} muldengebundenem und linear gebundenem CO zugeordnet. Die Belegung von 0,75 ML kann dem Desorptionsspektrum mit den zwei charakteristischen Peaks bei 160 K und 170 K entnommen werden. Das Wasserstoff-TDS zeigt, dass während der CO-Dosierung keine Wasserstoffadsorption aus dem Restgas stattfindet.

Bei nachfolgender Dosierung von bis zu 20 L H₂ bei 90 K ergeben sich keine Unterschiede in den SFG- und CO-TD-Spektren und keinerlei Änderungen im LEED-Bild (siehe obere Kurve in Abb. 3.11 a,b und LEED-Bild c). Zudem wird unter diesen Bedingungen keine Wasserstoffadsorption detektiert, was durch das Fehlen einer Wasserstoffdesorption im TDS bestätigt wird. Anzumerken ist, dass eine Dosierung von 2 L H₂ bei 90 K ausreichend sein sollte, um auf einer sauberen Pd(111)-Oberfläche ein H₂-Sättigungssignal zu erhalten

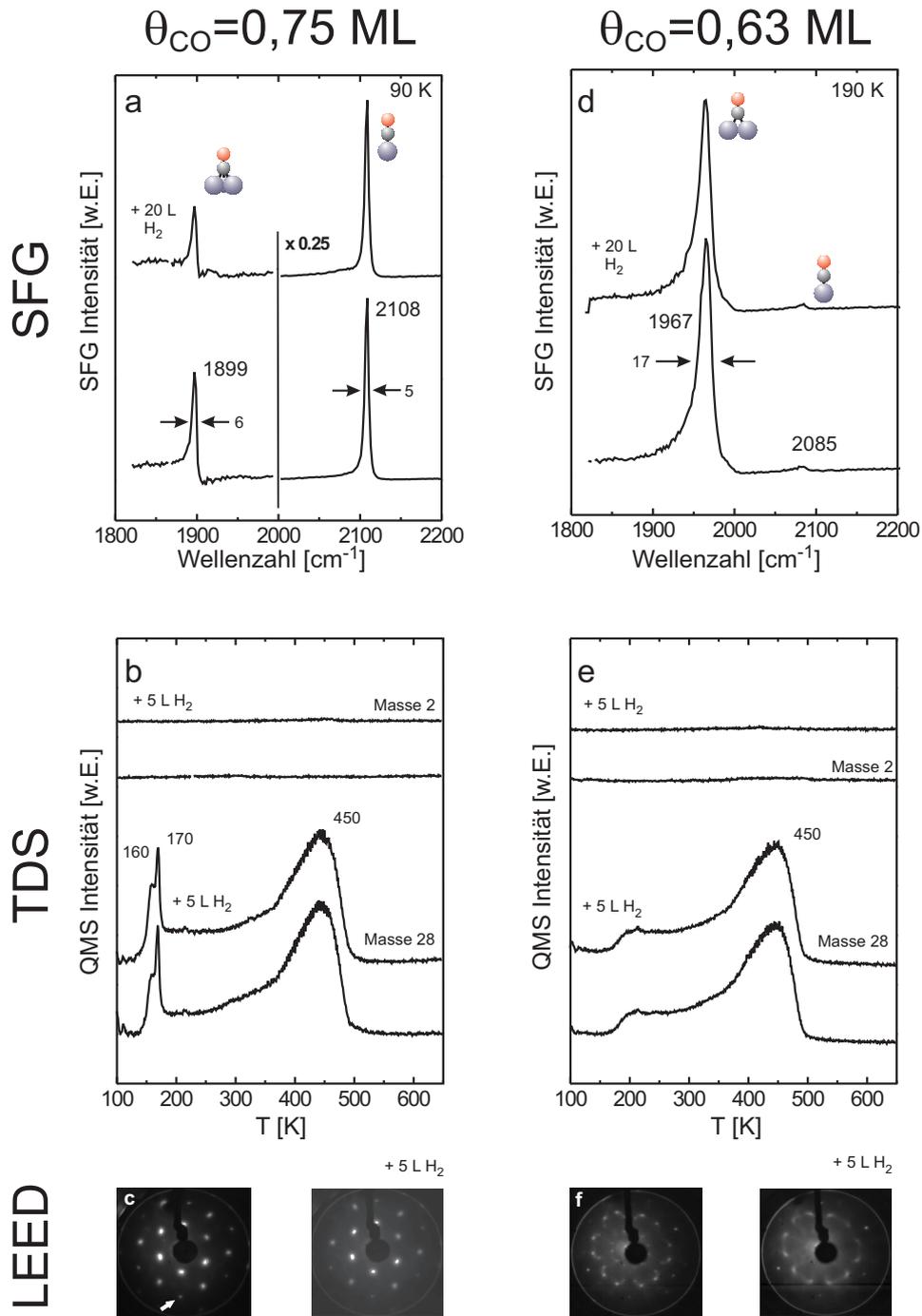
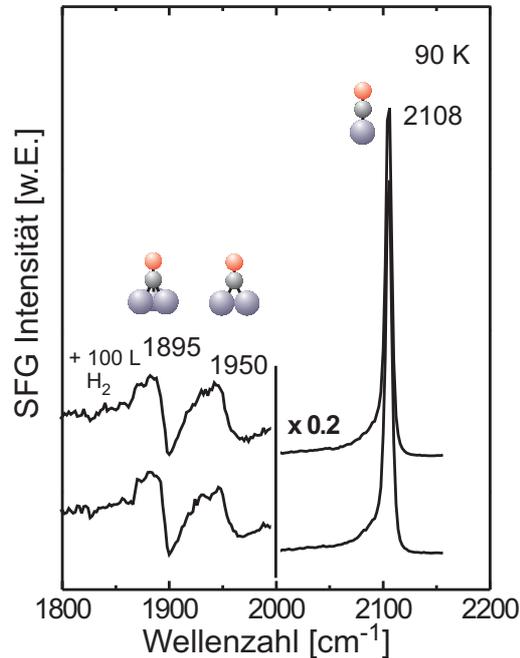


Abbildung 3.11: Sequentielle Dosierung von CO und H₂ auf Pd(111): Zunächst wurde eine 0,75 ML-CO-Struktur durch Abkühlen bei $3 \cdot 10^{-6}$ mbar CO von 300 K auf 90 K hergestellt und mittels SFG (a), TDS (b) und LEED (c) charakterisiert. Die Messungen wurden mit nachfolgender H₂-Dosierung wiederholt. Gleiche Experimente wurden auch für die 0,63 ML-CO-Struktur durchgeführt.

Abbildung 3.12:
Nichtgleichgewichtsstruktur
(Superposition von Domänen
einer effektiven CO-Bede-
gung von 0,75 ML und 0,68 ML)
mit nachfolgender Wasserstoffdo-
sierung (100 L). Es können
keine Frequenzverschiebung,
Umordnung oder Kompressi-
on der CO-Strukturen durch
den Wasserstoff beobachtet
werden.



(vgl. hierzu Abb. 3.6). Eine dissoziative Wasserstoffadsorption wird also durch die anwesende CO-Bedeckung verhindert bzw. die dafür nötigen Adsorptionsplätze blockiert.

Ähnliche Beobachtungen werden auch für niedrigere CO-Bedeckungen gemacht, beispielsweise für eine 0,63 ML- oder 0,55 ML-CO-Struktur, bei der keine Hinweise auf eine Wasserstoffadsorption im TD-Spektrum zu erkennen ist (0,63 ML: siehe Abb. 3.11; 0,55 ML: nicht gezeigt). Des Weiteren ist auch keine Reorganisation in der Adsorbatstruktur zu erkennen, was an einem unveränderten LEED-Bild sowie in den unveränderten SFG-Spektren zu erkennen ist. Auch bei den Nichtgleichgewichtsstrukturen sind keine Umordnungen bzw. Frequenzverschiebungen zu beobachten, wie aus Abb. 3.12 ersichtlich. Für eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Struktur konnten keine Koadsorptionsmessungen durchgeführt werden, da es durch die lange Messzeit bei tiefen Temperaturen zu einer CO-Adsorption aus dem Restgas kommt und dadurch eine teilweise Konversion in eine $c(4 \times 2)$ -Struktur eintritt. Daher ließ sich dieser Effekt nicht von einer möglichen Kompression der CO-Struktur durch Wasserstoff unterscheiden⁴. Jedoch berichten *Kok et al.* [92], dass auch die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Struktur eine Wasserstoffadsorption komplett verhindert. Gestützt wird dies durch neueste Experimente von *Mitsui et al.*, die belegen, dass mindestens drei freie Pd-Oberflächenplätze für eine dissoziative Wasserstoffadsorption benötigt werden, welche bei einer geschlossenen 0,33 ML-Struktur nicht

⁴Natürlich kann man CO-Strukturen niedriger Bedeckung ($\theta < 0,5$ ML) auch für längere Messzeiten stabilisieren, indem man einfach die Proben temperatur erhöht ($T > 300$ K). Jedoch liegt man dann über der H₂-Desorptionstemperatur und Koadsorptionsphänomene lassen sich nicht mehr beobachten.

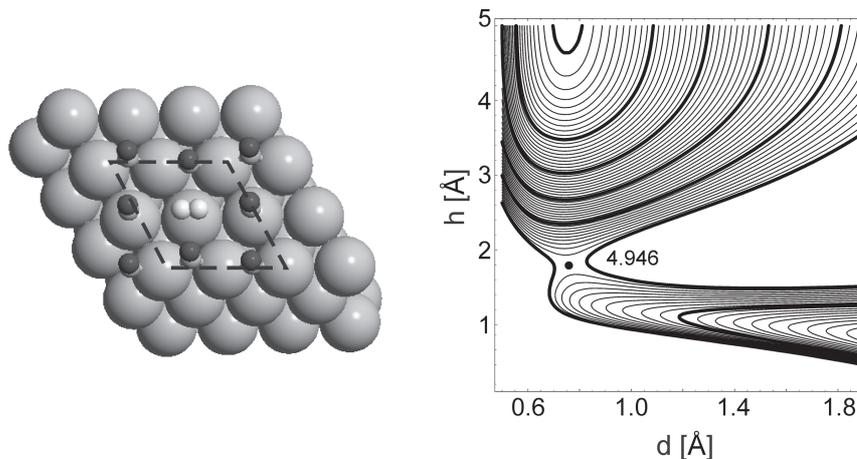


Abbildung 3.13: *links*: Pd(111)-Oberfläche mit eingezeichneter Elementarzelle der (2x2)-Überstruktur mit 3 CO-Molekülen. *rechts*: zweidimensionaler Plot für die Annäherung eines Wasserstoffmoleküls an eine Pd(111)-Oberfläche mit einer (2x2)-CO-Überstruktur. Es ergibt sich eine Energiebarriere von fast 5 eV (aus [94]).

verfügbar sind [69]. Beträgt die CO-Konzentration weniger als 0,33 ML, ist keine geschlossene Adsorbatstruktur vorhanden, sondern nur noch CO-Inseln. In den freien Lücken kann dann Wasserstoff adsorbieren. Aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen CO und Wasserstoff findet eine Segregation in getrennten Inseln statt [48, 93]. Dabei kann eine partielle Kompression der CO-Inseln zu einer inneren $c(4 \times 2)$ -Struktur beobachtet werden [48].

Die Ursachen für die Blockierung der Adsorption von Wasserstoff durch adsorbiertes CO können vielfältig sein. Beispielsweise ist es denkbar, dass die Dissoziation nur an bestimmten, aktiven Plätzen auf der Pd-Oberfläche stattfindet, die im Falle einer Vorbelegung mit CO blockiert sind. *Dong und Hafner* haben die dissoziative Adsorption auf Pd(111) mittels theoretischer Rechnungen behandelt und haben für verschiedenste Geometrien (mit Adsorption auf fcc-hollow, hcp-hollow, bridge und on-top-Plätzen und unterschiedlichsten Endzustandplätzen) die Wasserstoffadsorption und -dissoziation untersucht [67]. Bei fast allen Konfigurationen ist die Dissoziation nicht oder nur vernachlässigbar aktiviert. Bei der Betrachtung der Pd-Einheitszelle mit einer (2x2)-Überstruktur, verbleiben immer noch einige mögliche Adsorptionskonfigurationen, sofern man eine Paulirepulsion der beteiligten Moleküle vernachlässigt. Daher kann die Blockierung nicht auf die Blockierung aktiver Plätze zurückgeführt werden.

Zwei weitere Effekte sind denkbar: Einerseits ist eine direkte repulsive Wechselwirkung (Pauliabstoßung) zwischen den H_2 -Molekülen und des adsorbierten CO vorstellbar, die eine Annäherung an die Pd-Oberfläche verhindert. Andererseits ist auch eine CO-induzierte Modifikation der elektronischen Struktur der Pd-Oberfläche denkbar, die eine höhere Energiebarriere für die Adsorption

und Dissoziation zur Folge hat und damit diese verhindert.

Theoretische Rechnungen in einer Kooperation mit *R. Hirschl* ergaben für eine vorbelegte (2x2)-Struktur eine sehr hohe Barriere von fast 5 eV für die Annäherung der H₂-Moleküle an die Oberfläche (siehe Abb. 3.13 und [94]). Bei genauerer Betrachtung der zweidimensionalen Projektion der sechsdimensionalen Potentialfläche kann man erkennen, dass die abstoßende Wechselwirkung schon einige Å vor der Pd-Oberfläche einsetzt. Dies ist ein Indiz dafür, dass bereits bei diesem großen Abstand eine repulsive Pauliwechselwirkung mit den CO-Molekülorbitalen stattfindet und dass das H₂-Molekül erst gar nicht den Einflussbereich des Palladiums erreicht.

Bei geringeren CO-Belegungen kann aber auch eine Blockierung aufgrund einer modifizierten elektronischen Struktur der Pd-Oberfläche durch die auf ihr adsorbierten CO-Moleküle eine Rolle spielen (*electronic site-blocking*). Ein solcher Effekt konnte bereits für Schwefel auf Pd beobachtet werden, wobei der Schwefel selbst bei geringen Belegungen eine Adsorption von H₂ oder CO verhindert [65, 95]. Ähnliche Effekte könnten auch für dieses System eine Rolle spielen. Beispielsweise berichten *Norskov et al.*, dass die dissoziative Wasserstoffadsorption für CO-Bedeckungen unter 0,18 ML nicht aktiviert ist, dass jedoch ab einer Bedeckung von über 0,18 ML eine linear wachsende Dissoziationsbarriere zu erwarten ist [96]. Auf Ir(111) reduzierte 0,15 ML bis 0,2 ML CO die Sättigungsbelegung von Deuterium um den Faktor 4 [97].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass CO-Belegungen von 0,33 ML und höher eine dissoziative Wasserstoffadsorption verhindern. Die Ursache für die Blockierung liegt bei hohen Bedeckung in der Pauliabstoßung der beteiligten Moleküle, wobei aber auch der Einfluss der adsorbierten CO-Moleküle auf die elektronische Struktur der Pd-Oberfläche eine Rolle spielen dürfte. Eine Blockierung kann auch für Nichtgleichgewichtsstrukturen beobachtet werden. Eine wasserstoffinduzierte Umordnung der CO-Domänen kann nicht festgestellt werden.

Pd-Nanopartikel

Bei der Durchführung der gleichen Koadsorptionsexperimente auf den Pd-Nanoteilchen ergibt sich ein ähnliches Bild. Werden die Pd-Cluster zunächst mit einer bestimmten Menge CO gesättigt und nachfolgend Wasserstoff ausgesetzt, erhält man die in Abb. 3.14 gezeigte TDS-Serie. Man erkennt einen im Vergleich zur Pd(111)-Oberfläche etwas später einsetzenden CO-Desorptionsspeak bei ca. 250 K. Bei keiner der gewählten Temperaturen bzw. korrespondierenden CO-Bedeckungen kann eine Wasserstoffadsorption beobachtet werden. Aufgrund der verschiedenen Orientierungen der Facetten und der Defekte auf den Terrassen bzw. Kanten, wäre eine Adsorption denkbar gewesen. Trotzdem ist die Abschirmung des Pd-Clusters durch das adsorbierte CO auf einer solch inhomogenen Oberfläche sehr gut gewährleistet. Zu bedenken ist jedoch, dass die relative CO-Belegung selbst bei 300 K bei ca. 0,4 ML bis 0,5 ML liegen sollte und damit recht hoch ist. Ab einer Temperatur von 300 K desorbiert Wasserstoff von Pd sofort wieder, so dass keine weiteren Messungen bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden. Darüber hinaus ergeben sich ebenfalls keinerlei Frequenzverschiebungen bzw. Reorganisationen von adsor-

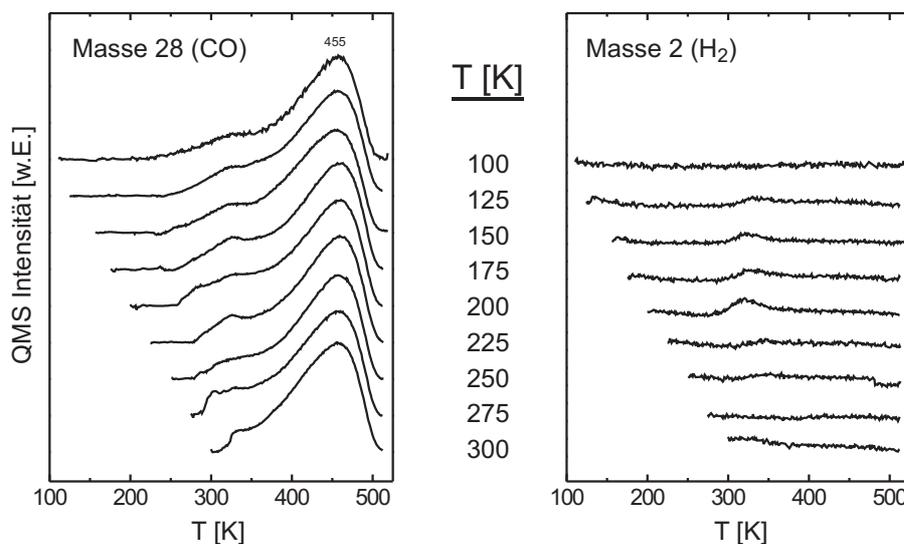


Abbildung 3.14: TDS-Spektren für die sequentielle Dosierung von CO und H₂ auf Pd-Nanopartikeln. Zunächst wurde durch Abkühlen bei $1 \cdot 10^{-6}$ mbar CO von 300 K auf die Endtemperatur eine Sättigungsbelegung CO erreicht und nachfolgend 50 L H₂ dosiert. Es erfolgt keine Wasserstoffadsorption ⁵.

bierten CO, wie man durch Vergleich von Abb. 3.5 und Abb. 3.15 erkennen kann.

3.1.4 Koadsorption: H₂ + CO

Wie im vorigen Abschnitt behandelt, ergibt sich eine starke Blockierung der H₂-Adsorption durch adsorbiertes CO auf Pd. Eine notwendige Bedingung für eine Reaktion, die einem *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus folgt, ist die Existenz beider Reaktanden auf der Oberfläche. Durch die Umkehrung der Dosierreihenfolge garantiert man daher zunächst die Anwesenheit des Wasserstoffs auf der Oberfläche, bevor nachfolgend CO dosiert wird. Dabei ergibt sich eine starke Temperaturabhängigkeit für die Adsorption für nachfolgend dosiertes CO im Falle der Pd(111)-Oberfläche. Ferner können gravierende Unterschiede zwischen der Einkristalloberfläche und den nachfolgend behandelten Pd-Nanopartikeln beobachtet werden.

Pd(111)

Wird die Pd(111)-Oberfläche bei einem H₂-Hintergrunddruck von ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar von 300 K auf 100 K abgekühlt (totale H₂-Dosierung ca. 100 L), erhält man gemäß Abschnitt 3.1.2 eine mit Wasserstoffatomen in Mulden- sowie oktaedrischen *subsurface*-Plätzen gesättigte Oberfläche. Man detektiert keiner-

⁵Die leichte H₂-Desorption bei 200 K hängt vermutlich mit einer experimentell bedingten Restgasadsorption vor der Dosierung von CO zusammen. Verglichen mit einer Wasserstoffsättigung ist diese Menge vernachlässigbar.

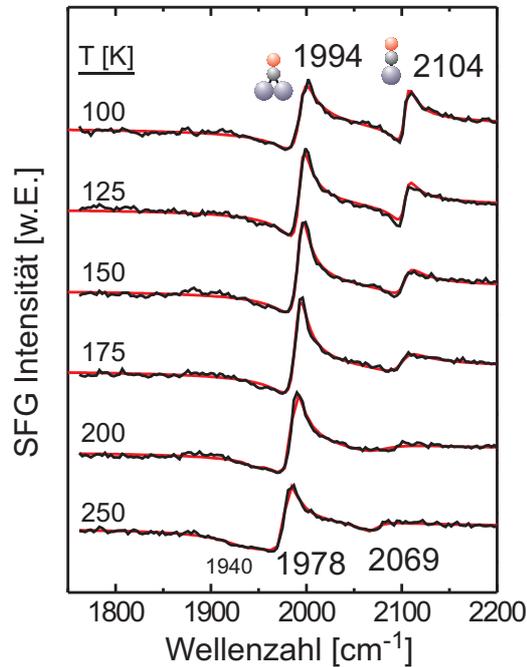


Abbildung 3.15: SFG-Spektren für eine CO-Sättigungsbelegung mit nachfolgender Dosierung von 50 L H₂ bei verschiedenen Temperaturen auf Pd-Nanopartikeln. Es ergeben sich keine Frequenzverschiebungen oder Umorientierungen im Vergleich zu Abb. 3.5.

Bei SFG-Resonanzen in der CO-Schwingungsregion und erhält ein reguläres H₂-Desorptionssignal. Das LEED-Bild gleicht dem einer unbelegten Pd(111)-Oberfläche und deutet entweder auf eine (1x1)-Überstruktur oder auf eine ungeordnete Adsorbatstruktur hin (vgl. Abb 3.16 a-c untere Kurven, linkes LEED-Bild). Das kleine CO-Desorptionssignal bei 485 K resultiert aus der Restgasadsorption während des Abkühlens bzw. des Aufheizens bei einem TDS-Lauf und wird auf unter 5% einer Monolage abgeschätzt.

Nach anschließender Dosierung von 5 L bzw. 20 L CO bei 100 K können keine Resonanzen im SFG-Spektrum detektiert werden. Auch sind keine zusätzlichen Reflexe im LEED-Bild zu beobachten, die auf eine CO-Adsorption hindeuten könnten. Das CO-Desorptionsspektrum zeigt ebenfalls nur ein kleine Erhöhung der CO-Menge ($\theta_{CO} < 10\%$ einer Monolage). Es soll angemerkt werden, dass eigentlich eine Menge von 2 L CO im Falle einer unbelegten Oberfläche ausreichend ist, um eine CO-Bedeckung von mindestens 0,6 ML zu erreichen. Bei einer Temperatur von 100 K hat demnach Wasserstoff eine starke Blockierung für nachdosiertes CO zur Folge. Dieser Blockierungseffekt des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen wurde bisher nur für die Ir(111)-Oberfläche bei 90 K beobachtet [97], jedoch existieren bislang keine Daten für Pd(111).

Bei der Wiederholung der Experimente bei einer Substrattemperatur von 150 K lassen sich starke Unterschiede im Adsorptionsverhalten beobachten. Sättigt man zunächst die Oberfläche durch Abkühlen von 300 K auf 150 K bei einem H₂-Hintergrunddruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar und dosiert nachfolgend 20 L CO, so kann man nun im SFG-Spektrum zwei Resonanzen für brückengebundenes (1966 cm^{-1}) und linear gebundenes CO (2090 cm^{-1}) erkennen. Diese Struktur entspricht einer regulären 0,65 ML-CO-Struktur, welche man

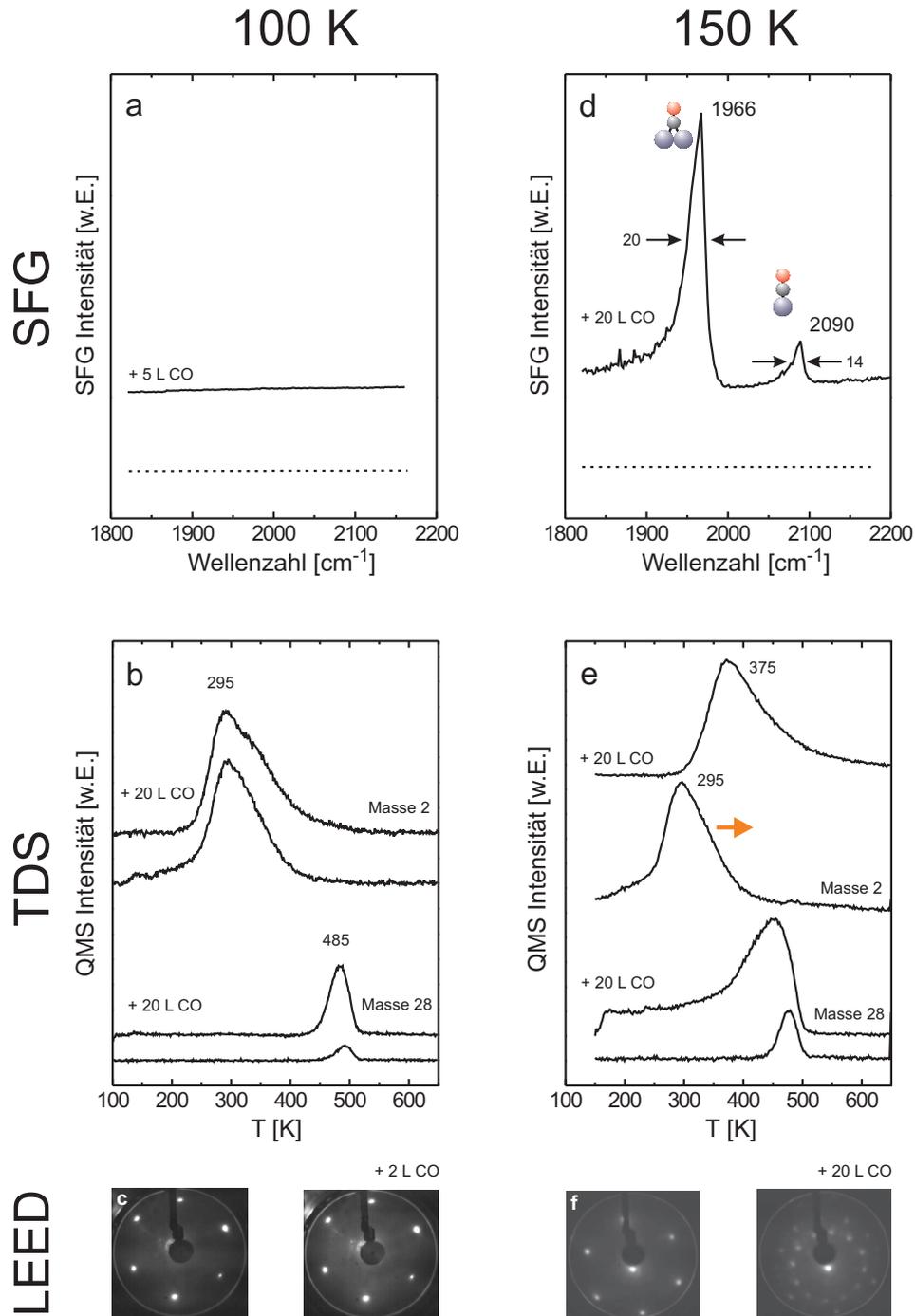


Abbildung 3.16: Sequentielle Dosierung von H_2 und CO auf Pd(111): Die Oberfläche wurde mit Wasserstoff durch Abkühlen bei $2 \cdot 10^{-7}$ mbar H_2 gesättigt und mit SFG (a), TDS (b), und LEED (c) charakterisiert (untere Kurven bzw. linkes LEED-Bild). Nach Dosierung von 5 L bzw. 20 L CO wurden die Messungen wiederholt (obere Kurven bzw. rechtes LEED-Bild). Gleiche Messungen wurde auch bei Dosierungstemperaturen von 150 K (untere Kurven bzw. linkes LEED-Bild (d-f)) und mit nachfolgender CO Dosierung durchgeführt (obere Kurven bzw. rechtes Bild).

auch durch Dosierung von 20 L auf einer unbelegten Oberfläche erhalten würde [25, 62]. Darüber hinaus erkennt man nun auch deutliche Reflexe im LEED-Bild, die auf eine geordnete CO-Überstruktur zurückzuführen sind. Die CO-Desorptionslinie in Abb. 3.16 e bestätigt eine reguläre CO-Desorption. Da sich auch die SFG-Frequenzen nicht von denen einer normalen CO-Belegung unterscheiden, wird eine Koexistenz beider Gasarten *auf* der Oberfläche ausgeschlossen. Hingegen zeigt Abb. 3.16 e sehr deutlich, dass der Wasserstoff immer noch im System ist und dies in unveränderter Menge. Allerdings erscheint der Desorptionspeak bei 375 K und ist damit um ca. 80 K zu höheren Temperaturen verschoben. Auch ist eine Schulter im Hochtemperaturbereich zu erkennen. Wäre der Wasserstoff noch in Inseln auf der Oberfläche vorhanden, würde man einen Desorptionspeak bei 295 K erwarten. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass sich der Wasserstoff nicht mehr an der Oberfläche befindet.

Dieses Verhalten kann vielmehr durch eine Verdrängung des Wasserstoffs in *subsurface*- bzw. Volumenplätze durch das CO erklärt werden. Durch diese Verdrängung kann sich eine reguläre CO-Struktur auf der Oberfläche ausbilden, die nicht durch den in *subsurface*- und Volumenplätzen lokalisierten Wasserstoff beeinflusst wird. Wird die Heizrampe während eines Desorptionsspektrums durchlaufen, kann die Wasserstoffdesorption nicht bei der regulären Temperatur einsetzen, da die für die rekombinative Desorption benötigten Oberflächenplätze noch durch CO-Moleküle besetzt sind. Erst wenn sich die CO-Menge auf ein gewisses Maß verringert hat, finden sich freie Oberflächenplätze, und die rekombinative Desorption kann einsetzen. Dieser Mechanismus des CO-induzierten Übergangs von Wasserstoff unter die Oberfläche und die dadurch bedingte Wasserstoffdesorption bei höheren Temperaturen wurde bereits für Pd-Oberflächen anderer Orientierung beobachtet [79, 85, 98–101]. In den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen setzt die H₂-Desorption erst dann ein, wenn die CO-Belegung auf unter 0,5 ML gesunken ist. Das Maximum wird bei einer effektiven CO-Belegung von ca. 0,3 ML erreicht. Die Hochtemperaturflanke in Abb. 3.16 e ist auf die Desorption jenes Wasserstoffs zurückzuführen, welcher während des Aufheizens tiefer in die Oberfläche diffundiert ist und längere Zeit für die Rückdiffusion braucht [86].

Weshalb dieser Verdrängungsmechanismus bei 150 K, aber nicht bei 100 K stattfindet und somit eine CO-Adsorption verhindert, lässt sich mit der Kinetik der Überwindung der Aktivierungsbarrieren für die Diffusion des Wasserstoffs von Oberflächen- bzw. *subsurface*-Plätzen in Volumenplätze erklären. Bei der Sättigung der Oberfläche mit Wasserstoff sind fcc-hollow- und *subsurface*-Plätze belegt. Die energetische Barriere zwischen *subsurface*- und Volumenplätzen ist recht hoch und kann innerhalb der experimentellen Dosierzeit bei 100 K nicht überwunden werden. Dieses Verhalten ist auch bei der Bildung des oberflächennahen Pd-Hydrids auf einer Pd(111)-Oberfläche aufgefallen. Zur Bildung dieses Hydrids benötigt man bei Temperaturen von 120 K sehr lange Dosierzeiten und hohe H₂-Dosen. Bei niedrigen Temperaturen verbleibt demnach der Wasserstoff auf der Oberfläche in Muldenplätzen gebunden. Alle anderen möglichen Adsorptionsplätze des COs haben antibindenden Charakter [94]. Daher ist die Adsorption des COs durch die Volumendiffusion des

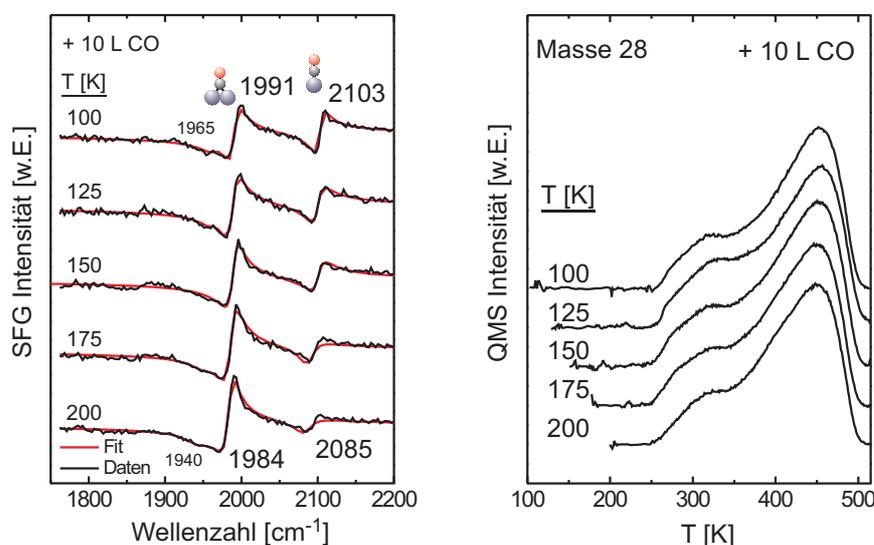


Abbildung 3.17: SFG- und CO-TD-Spektren für wasserstoffgesättigte Cluster und *nachfolgender* Dosierung von 10 L CO. Eine reguläre CO-Adsorption ist in allen Spektren zu beobachten.

Wasserstoffs limitiert.

Erst bei einer erhöhten Temperatur können durch die Energiezufuhr in das System teilweise Übergänge von H-Atomen von Oberflächenplätzen in *subsurface*- und Volumenplätze stattfinden, woraufhin CO-Moleküle die an der Oberfläche frei werdenden Plätze einnehmen können und den Migrationsprozess durch eine mögliche Absenkung der Barriere [94] oder durch eine Erhöhung der lokalen Wasserstoffkonzentration unterstützen [96]. Dieses Modell erklärt einerseits die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente bei 100 K und 150 K, bestätigt andererseits auch die wenigen veröffentlichten Arbeiten zur Koadsorption auf Pd(111) bei Dosierungstemperaturen von 220 K bzw. 300 K [92, 100]. Welchen Einfluss dabei die Orientierung der Kristalloberfläche bzw. Defekte haben, wird nach der Vorstellung der Koadsorptionsexperimente für die Pd-Nanoteilchen diskutiert.

Pd-Nanoteilchen

Die Durchführung der Koadsorptionsexperimente für die Pd-Nanoteilchen entspricht der für die Pd(111)-Oberfläche angewandten. Zunächst wird die Oberfläche mit Wasserstoff durch Abkühlen von 300 K auf die gewünschten Endtemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar gesättigt, und nachfolgend werden 10 L CO dosiert. Abb. 3.17 zeigt die SFG-Spektren sowie die CO-Desorptionsspektren nach erfolgter sequentieller Koadsorption von H₂ und CO. Im Gegensatz zu der Pd(111)-Oberfläche ist bereits eine reguläre CO-Adsorption bei Temperaturen von 100 K zu beobachten. Die Schwingungsspektren zeigen keine wasserstoffinduzierten Veränderungen und gleichen bei allen

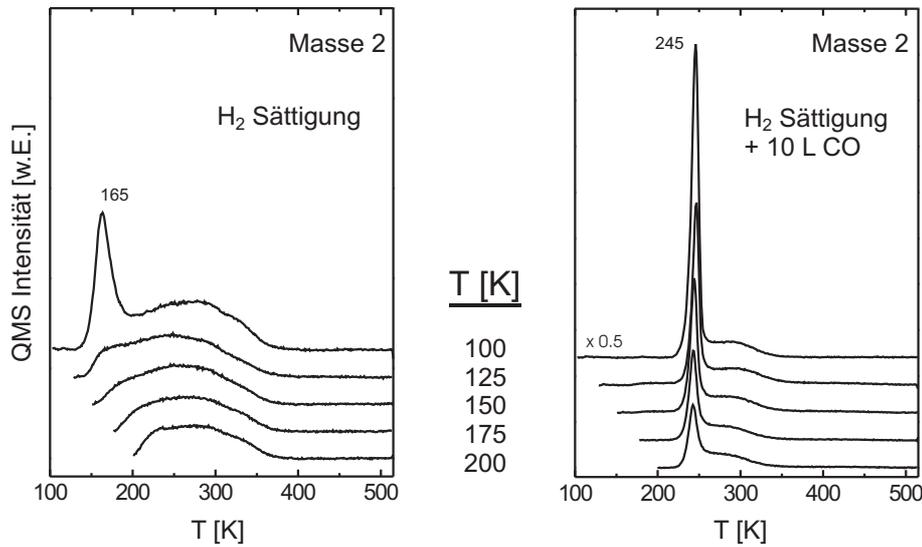


Abbildung 3.18: H₂-Desorptionsspektren für wasserstoffgesättigte Cluster *ohne* und *mit* nachfolgender Dosierung von 10 L CO. Eine starke Desorption ist bei 245 K zu beobachten.

Dosierungstemperaturen denen einer nicht H-vorbelegten Oberfläche. Auch die Desorptionsspektren lassen auf eine vollständige und reguläre CO-Adsorption schließen.

Ein äußerst interessantes Verhalten kann hingegen für den Wasserstoff beobachtet werden. Wie den in Abb. 3.18 zusammengestellten Desorptionsspektren entnommen werden kann, bleibt der adsorbierte Wasserstoff bei nachfolgender CO-Dosierung im System. Wie im Falle des Pd(111) wird er unter die Oberfläche bzw. in das Volumen des Nanoteilchens verdrängt. Erstaunlich ist hierbei, dass dies selbst bei einer Temperatur von 100 K geschieht. Dieses von der Pd(111)-Oberfläche abweichende Verhalten kann analog zur Hydridbildung auf eventuell niedrigere Diffusionsbarrieren des Wasserstoffs an (100)-Facetten sowie Defektplätzen auf den Facetten und die Existenz von Kanten zurückgeführt werden. Während im Falle der Pd(111)-Oberfläche aufgrund energetischer Barrieren keine Möglichkeit für die H-Volumendiffusion besteht, ergibt sie sich hier durch die Anwesenheit spezieller Facetten und Defektplätze. Obwohl mehr als 75% der Oberfläche aus (111)-Facetten bestehen, wird das Verhalten der Wasserstoffinkorporation demnach durch diese Minoritätsspezies bestimmt.

Aber auch das Desorptionsverhalten weist starke Unterschiede im Vergleich zu einer Pd(111)-Oberfläche auf. Bei der Betrachtung von Abb. 3.18 fällt die starke H₂-Desorption bei einer Temperatur von 245 K auf, welche an die Zersetzung eines Palladiumhydrids erinnert. Der für die Pd(111)-Oberfläche vorgeschlagene Desorptionsmechanismus, demzufolge die Wasserstoffdesorption

erst dann einsetzt, wenn einige Oberflächenplätze frei werden und damit der rekombinativen Desorption zur Verfügung stehen, kann für den Fall der Pd-Nanoteilchen nicht herangezogen werden. Bei einer Temperatur von 245 K setzt die CO-Desorption noch nicht ein (vgl. Abb. 3.17), d.h. dass auch keine zusätzlichen freien Oberflächenplätze für die Desorption zur Verfügung stehen. Ein weiteres Indiz für diese These, wird zusätzlich durch die Tatsache gestützt, dass auch bei Temperaturen von 250 K und höher keine dissoziative Wasserstoffadsorption auf CO-belegten Pd-Nanoteilchen möglich ist. Demnach muss dieses Verhalten als *Einbahnstraße* verstanden werden. Es findet unter diesen Bedingungen eine Desorption aber keine Adsorption statt, was dem mikrokinetischen Prinzip der Reversibilität widerspricht.

Als Erklärung für dieses Verhalten wird der folgende Mechanismus vorgeschlagen. Nachdem die Wasserstoffatome durch die Dosierung von CO von der Oberfläche in das Volumen verdrängt wurden, hat das Volumen des Partikels einen sehr hohen Wasserstoffgehalt. Ob es sich dabei um eine Hydridphase handelt oder nicht ist unklar. Das adsorbierte CO stabilisiert diese hohe Wasserstoffmenge bzw. erhöht die energetischen Barrieren für eine Desorption. Wird dem System während des TDS-Durchgangs Energie in Form von Wärme zugeführt, ist der innere Gasdruck ab einer gewissen Temperatur so hoch, dass diese Hydridphase instabil wird und zerfällt. Unklar ist der genaue Desorptionsmechanismus, wenn alle Oberflächenplätze für eine Desorption durch das CO blockiert sind. Drei Möglichkeiten kommen in Betracht. Die erste besteht in einer wasserstoffinduzierten Desorption eines Teils der CO-Moleküle. Die zweite Möglichkeit liegt in einem *Beiseiteschieben* der CO-Moleküle, d.h. eine Kompression der CO-Adsorbatstruktur, bei der gewissen Flächen für die Wasserstoffdesorption freiwerden. Als dritter Mechanismus ist eine Desorption an speziellen Defektplätzen denkbar. Die erste Möglichkeit ist aufgrund eines Übersprechens der verschiedenen Kanäle des QMS während der Aufnahme des Desorptionsspektrums nicht völlig auszuschließen, wird jedoch als wenig wahrscheinlich bewertet (das Artefakt wurde aus den CO-Desorptionsspektren entfernt). Aufgrund der langen Akquisitionszeit eines SFG-Spektrums kann eine Kompression der Strukturen während der Heizrampe nicht beobachtet werden. Darüber könnten zeitaufgelöste IR-Spektren Klarheit schaffen. Die dritte Möglichkeit einer Desorption an bestimmten Defektplätzen erscheint unwahrscheinlich, da das CO an Defekten zumeist stark gebunden ist und somit keine rekombinative Desorption an ihnen stattfinden kann. Außerdem sollte dann an ihnen auch eine dissoziative Adsorption möglich sein, die jedoch bei Temperaturen um 245 K nicht beobachtet werden kann.

Das stark unterschiedliche Desorptionsverhalten zwischen Pd(111) und Pd-Nanopartikeln lässt sich auf einen Partikelgrößen-Effekt (*particle-size-effect*) zurückführen, wie nachfolgend gezeigt wird. Sowohl bei der Pd(111)-Oberfläche als auch bei den oxidgetragenen Pd-Nanoteilchen wird der zuvor dosierte Wasserstoff durch nachfolgend dosiertes CO von Oberflächenplätzen in *subsurface*- und Volumenplätze verdrängt.

Im Gegensatz zu den Nanopartikeln ist beim Einkristall ein zusätzlicher Freiheitsgrad durch die Volumendiffusion gegeben. Aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen CO und Wasserstoff können die Wasserstoffatome nicht

an die Oberfläche diffundieren, solange dort die CO-Konzentration hoch ist. Da dem System während eines TDS-Durchgangs thermische Energie durch Aufheizen zugeführt wird, kann der Wasserstoff aus den *subsurface*- und oberflächennahen Volumenplätzen in tiefere Regionen des Einkristalls diffundieren. Ein Indiz für ein solches Verhalten ergibt sich aus der Hochtemperaturflanke im H₂-TDS in Abb. 3.16.

Für die Nanoteilchen ist dieser zusätzliche Freiheitsgrad aufgrund der geringen Ausmaße nicht gegeben. Der Wasserstoff ist im Teilchen gefangen. Die Oberflächenatome machen ca. 20% der Gesamtanzahl der Atome aus. Wenn man bei einer Oberflächensättigung mit Wasserstoff grob davon ausgeht, dass pro Pd-Oberflächenatom ein H-Atom vorhanden ist (und evtl. bei tiefen Dosierungstemperaturen noch ein gewisser Anteil an Volumenplätzen bereits besetzt ist, siehe Abschnitt 3.1.2), ergibt sich bei nachfolgender Verdrängung der H-Atome durch das CO von Oberflächen- in Volumenplätze eine relativ hohe Wasserstoffkonzentration innerhalb des Teilchens. Dem System wird während der TDS-Heizrampe thermische Energie zugeführt. Zu einem bestimmten Zeitpunkt ist die innere Energie des Pd-H-Systems so hoch, dass die stabilisierende Wirkung des CO nicht mehr trägt. Da sich für den Fall des Nanopartikels der Wasserstoff nicht mehr auf ein großes Kristallvolumen verteilen kann, setzt eine schlagartige Desorption ab einer gewissen Temperatur ein.

Dass es sich bei der Desorption bei 245 K bei den Nanoteilchen tatsächlich um einen Größeneffekt handelt, konnte durch eine zusätzliche Messung an einem Pd(111)-Kristall untermauert werden. Durch eine sehr hohe Wasserstoffdosierung bei 140 K (> 10000 L) konnte selbst für Pd(111) ein oberflächennahes Palladiumhydrid (*near-surface hydride*) gebildet werden. Diese Phase zeichnet sich durch eine Zersetzung mit einhergehender starker H₂-Desorption bei 170 K aus [86]. Neben dieser konnte auch die rekombinative Desorption von Oberflächen- und *subsurface*-Wasserstoff um 300 K beobachtet werden. Wird die Messung mit anschließender Nachbelegung von CO wiederholt, ist der Hydridzerfall bei 170 K nicht mehr zu beobachten. Auch konnte der für die Pd-Nanoteilchen typische Zerfallspiek bei 245 K nicht nachgewiesen werden. Die H₂-Desorption setzt erst bei Temperaturen von über 300 K mit einer starken Hochtemperaturflanke ein, wie in Abb.3.16 e gezeigt. Demnach kann sich der Wasserstoff (selbst in großen Mengen) während des Heizens in das Volumen verteilen, was die explosionsartige Desorption verhindert, die für die Nanoteilchen beobachtet wird. Ähnliche Koadsorptionsexperimente für Pd-Einkristalle mit einer (110)-Oberfläche ergeben identische Ergebnisse. Wird bei dieser Oberfläche eine Hydridphase erzeugt und anschließend die Oberfläche mit CO belegt, so ist analog zu den Pd(111)-Messungen das H₂-Desorptionsmaximum um ca. 80 K zu höheren Temperatur hin verschoben ($T_{max}=350-370$ K) und auch der Beginn der H₂-Desorption setzt erst bei Temperaturen von über 280 K ein [79, 98]. Andere Messungen von *Nyberg et al.* legen ein ähnliches Verhalten für Pd(100) nahe [85, 101]. Alle genannten Messungen demonstrieren, dass die Oberflächenstruktur keinen bzw. nur geringen Einfluss auf die Wasserstoffdesorption haben. Für das einzigartige Desorptionsverhalten des Nanoteilchens ist somit ausschließlich sein geringes Volumen verantwortlich.

3.2 Gemische

Unter realistischen Reaktionsbedingungen werden Gemische der Reaktanden einer Katalysatoroberfläche ausgesetzt, welche die Koexistenz beider Gase auf der Oberfläche zur Folge haben sollte. Inwieweit diese Bedingungen auch unter UHV- und Tieftemperaturbedingungen eintreten bzw. welches Verhalten sich speziell bei einer Temperatur von 100 K ergibt, bei der starke gegenseitige Blockierungseffekte auf der Pd(111)-Oberfläche beobachtet werden, soll im Folgenden diskutiert werden. Beide Gase wurden hierfür im Gaszuleitungssystem in einem Verhältnis von 1:1 vorgemischt und anschließend der Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen ausgesetzt.

Pd(111)

Bei einer Dosierung von 10 L eines 1:1 (CO:H₂)-Gemischs bei 100 K kann im SFG-Spektrum nur ein einziger Peak bei 1948 cm⁻¹ (brückengebundenen CO) beobachtet werden, während eine Resonanz für linear gebundenes CO nicht vorhanden ist (siehe Abb. 3.19). Da normalerweise 5 L CO ausreichen, um eine Struktur gemäß Abb. 3.2 e mit einem starken Signal linear gebundenem CO zu erhalten und diese Struktur bei der Anwendung des Gemischs nicht auftritt, kann schon jetzt von einer relativ starken Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und CO *auf* der Oberfläche ausgegangen werden. Wäre der Wasserstoff unter der Oberfläche lokalisiert bzw. wäre überhaupt kein Wasserstoff im System, käme es zu keiner Wechselwirkung, und man würde ein reguläres CO-Spektrum gemäß Abb. 3.2 e erwarten. Zwar kann durch eine Erhöhung des Gemischdrucks auf 1·10⁻⁶ mbar eine kleine on-top Resonanz detektiert werden, jedoch beträgt deren Intensität nur ca. 5% derjenigen einer üblichen 0,7 ML-Struktur. Das CO-Desorptionsspektrum in Abb. 3.19 b lässt auf eine CO Belegung von ca. 0,5 ML schließen, und das LEED-Bild zeigte eine c(4x2)-ähnliche Struktur. Darüber hinaus kann ein H₂-Desorptionsspeak bei 390 K sowie eine kleinere Erhebung um 170 K beobachtet werden. Die Menge des Wasserstoffs wird auf ca. 0,2 ML abgeschätzt (unter der Annahme das 1 L H₂ bei 90 K eine Wasserstoffbedeckung von 0,7 ML ergibt, welche als Kalibrierung diente [70]).

Offenbar können unter diesen experimentellen Bedingungen, bei denen CO und H₂ gleichzeitig die Pd-Oberfläche erreichen, neue Adsorbatstrukturen erzeugt werden, die sich durch das Fehlen bzw. eine starke Verminderung der linear gebundenen CO-Spezies auszeichnen. Unter Berücksichtigung früherer schwingungsspektroskopischer Messungen [102–104] und STM-Untersuchungen zur CO-, O₂- und H₂-Wechselwirkung auf Pd(111) [27, 48], wird das folgende Modell vorgeschlagen:

Bei der Dosierung des CO-H₂-Gemischs bei 100 K bilden sich aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung zwischen CO und Wasserstoff getrennte Inseln auf der Oberfläche. Dabei weisen die CO-Inseln eine c(4x2)-ähnliche Struktur mit brückengebundenem CO auf. Erstaunlicherweise ist die innere Struktur auf eine effektive Belegung von 0,55 ML limitiert (SFG, TDS, LEED), und es kann sich keine reguläre (2x2)-Struktur mit mulden- und linear gebundenem CO bilden. Ein ähnliches Verhalten wurde von *Rose et al.* mittels STM-Messungen beobachtet, gemäß derer eine wasserstoffinduzierte Kompression

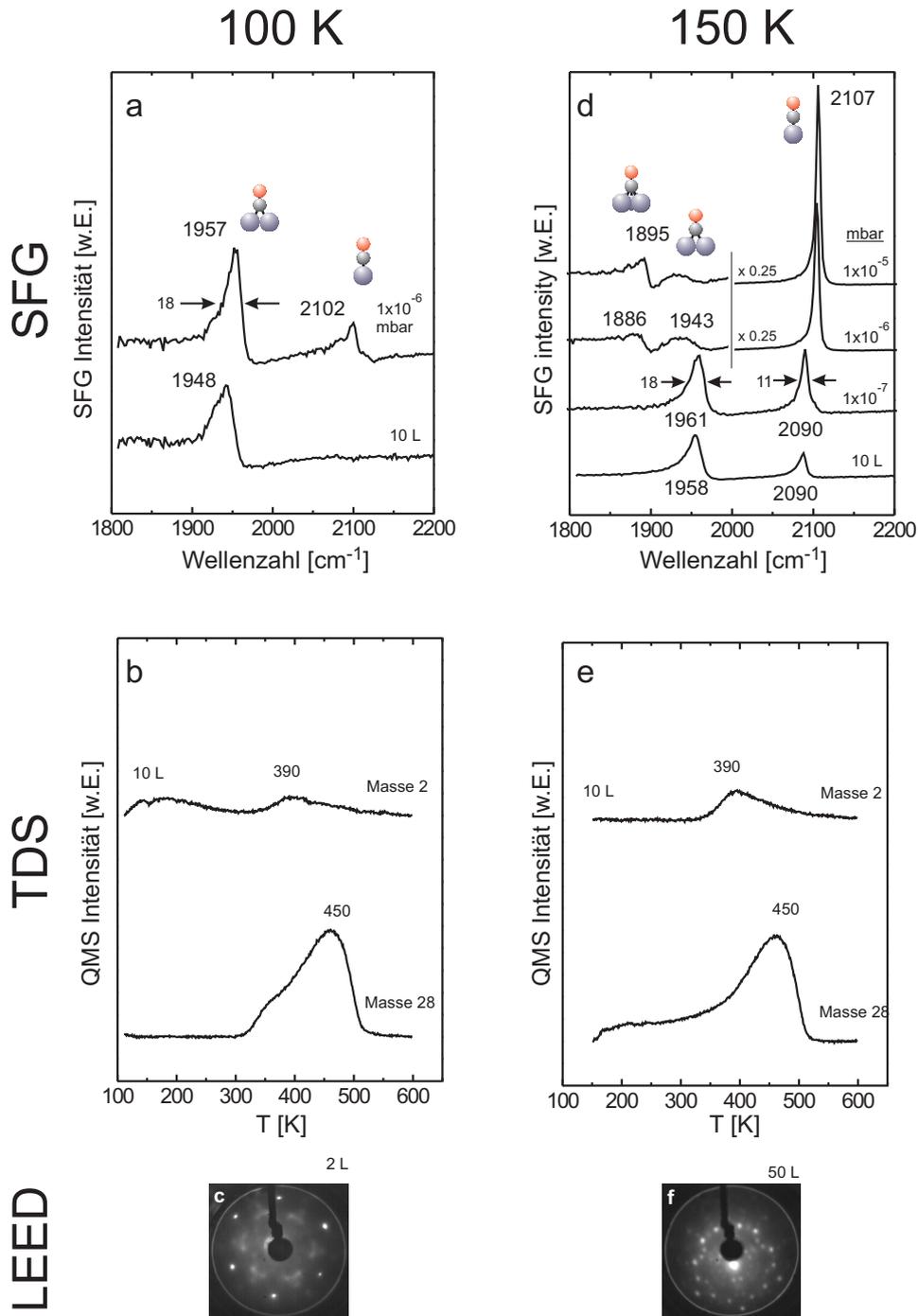


Abbildung 3.19: Adsorptionsverhalten von H₂-CO-Gemischen auf Pd(111): Verschiedene Mengen wurden bei 100 K und bei 150 K dosiert und anschließend mittels SFG, TDS und LEED untersucht. Zusätzlich wurden SFG-Spektren bei konstanten Hintergrunddrücken durchgeführt.

von CO-Inseln einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur zu einer $c(4 \times 2)$ -Struktur nicht jedoch zu der dichteren (2×2) -Struktur erfolgt. Der Wasserstoff scheint daher linear gebundenes CO zu destabilisieren bzw. die CO-Bedeckung in eine solche Konfiguration zu steuern, bei der kein linear gebundenes CO auftritt.

Eine wasserstoffinduzierte Destabilisierung linear gebundenen COs wurde auch für andere Übergangsmetalle beobachtet. Während auf Pt(111) bei Belegungen unter 0,25 ML nur linear gebundenes CO zu erwarten ist, konnte eine teilweise Konversion zu brückegebundenem CO nach einer Wasserstoffdosierung beobachtet werden [102], welche auch für Pt(335) bestätigt wurde [103]. Für Ni(111) kann eine Koexistenz von brücken- und linear gebundenem CO für Belegungen unter 0,5 ML beobachtet werden. Nach einer H_2 -Dosierung bei Drücken bis zu 10^{-3} mbar verschwand das linear gebundene CO, und es bildete sich eine komprimierte ungeordnete CO-Überstruktur [104]. EELS Messungen haben ebenfalls eine Verschiebung von on-top- zu bridge-Plätzen nach einer H_2 -Dosierung ergeben [10].

Die Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und CO, die eine Destabilisierung von linear gebundenem CO zur Folge hat, ist zunächst verwunderlich bei Vergegenwärtigung der Tatsache, dass Wasserstoff und CO getrennte Inseln bilden. Eine Fernwirkung des Wasserstoff in das Innere der CO-Inseln ist jedoch durchaus denkbar: *Rose et al.* stellten mittels STM-Messungen fest, dass die wasserstoffinduzierte Kompression von CO- (bzw. Sauerstoff)-Inseln an deren Rändern startet und nachfolgend in das Innere der Inseln führt.

Das Wasserstoff-TPD bedarf einer weiteren Präzisierung. Im obigen Modell wird davon ausgegangen, dass sich der Wasserstoff an der Oberfläche befindet. Daher würde man zunächst einen H_2 -Desorptionspeak bei ca. 300 K, der der rekombinativen Desorption von Oberflächenwasserstoff entspricht, erwarten. Der tatsächliche Peak liegt jedoch bei ca. 390 K, was eher einer in Kap. 3.1.4 behandelten Situation nahe kommt, bei der der Wasserstoff unter der Oberfläche lokalisiert ist und zunächst eine CO-Desorption abwarten müsste, bevor es zu einer Desorption kommen kann. Dieses Verhalten scheint im ersten Moment obiger Annahme von auf der Oberfläche lokalisiertem Wasserstoff zu widersprechen. Es muss hierbei jedoch die durch die TDS-Heizrampe bedingte Temperaturerhöhung berücksichtigt werden, die zur Folge hat, dass CO den an der Oberfläche gebundenen Wasserstoff in *subsurface*- und Volumenplätze verdrängt (gemäß Kap. 3.1.4) und sich dann die CO-Struktur auf die gesamte Oberfläche ausbreiten kann. Ähnliche Effekte konnten auch für Sauerstoff und Wasserstoff auf Pd(111) beobachtet werden [48].

In Kap. 3.1.4 konnte gezeigt werden, dass bei 150 K nachdosiertes CO den auf der Oberfläche vorhandenen Wasserstoff unter die Oberfläche verdrängt. Daher wurden auch bei dieser Temperatur 10 L des CO- H_2 -Gemischs dosiert und korrespondierende SFG-, TDS- und LEED-Messungen durchgeführt (Abb. 3.19 d-f). Im SFG-Spektrum sind zwei Resonanzen bei 1958 cm^{-1} und 2090 cm^{-1} zu sehen, die brücken- und nun auch linear gebundenem CO zugeordnet werden. Diese Struktur entspricht einer reinen 0,68 ML-CO-Struktur, was auch durch das TDS (ca. 0,7 ML) bestätigt wird. Außerdem ist ein kleiner Wasserstoffpeak bei 390 K zu erkennen, der der rekombinativen Desorption von *subsurface*-Wasserstoff zugeordnet wird. Scheinbar kann das sich während der

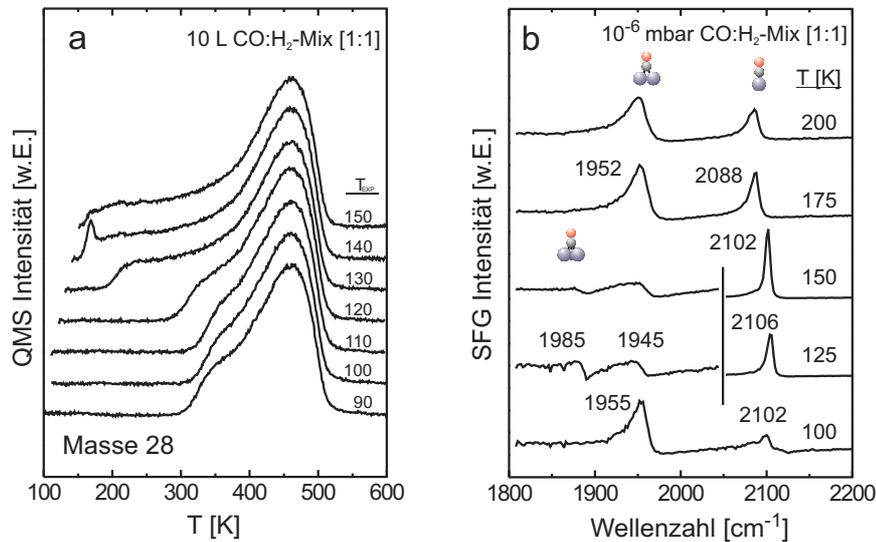


Abbildung 3.20: a) CO-TD-Spektren nach Dosierung von 10 L eines 1:1 CO-H₂-Gemischs auf Pd(111) bei verschiedenen Proben-temperaturen. b) CO-SFG-Spektren aufgenommen in einem Hintergrundsdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar 1:1-Gemisch für Temperaturen zwischen 100 K und 200 K.

Dosierung akkumulierende CO bei dieser Temperatur langsam eine geschlossene Überstruktur ausbilden und dadurch eine weitere Wasserstoffaufnahme unterbinden. Die CO-Struktur ist nicht mehr durch den Wasserstoff beeinflusst. Dies ist auch in der typischen Konversion in eine (2x2)-Überstruktur bei der Erhöhung des Hintergrundsdrucks auf $1 \cdot 10^{-5}$ mbar zu erkennen (Abb. 3.19 d).

Die bisher vorgestellten Messungen wurden entweder bei einer Temperatur von 100 K oder 150 K durchgeführt, wobei bei 100 K starke Blockierungseffekte durch den Wasserstoff zu beobachten sind, welche bei 150 K nicht mehr auftreten. Um die genaue Übergangstemperatur zu erhalten, bei der das ko- bzw. nachdosierte CO in der Lage ist, den Wasserstoff von der Oberfläche zu verdrängen, wurde eine TDS-Serie mit variabler Dosierungstemperatur durchgeführt, welche in Abb. 3.20 a zu sehen ist. Deutlich erkennt man eine eingeschränkte CO-Adsorption bei niedrigen Temperaturen (90-110 K). Zwischen 120 K und 140 K kann eine Entfaltung der CO-TD-Linie zur regulären Form beobachtet werden. Bei diesen Temperaturen wird der Wasserstoff in *subsurface*- und Volumenplätze verdrängt, wodurch auf der Oberfläche zusätzliche Areale frei werden. Außerdem besteht kein Einfluss des Wasserstoffs mehr auf die innere Struktur der CO-Inseln, so dass sich nun eine typischen (2x2)-Struktur ausbilden kann. Auch die SFG-Spektren, die bei einem Hintergrundsdruck des Gemischs von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgenommen wurden, zeigen ein ähnliches Verhalten. Die starke Unterdrückung der (2x2)-Struktur

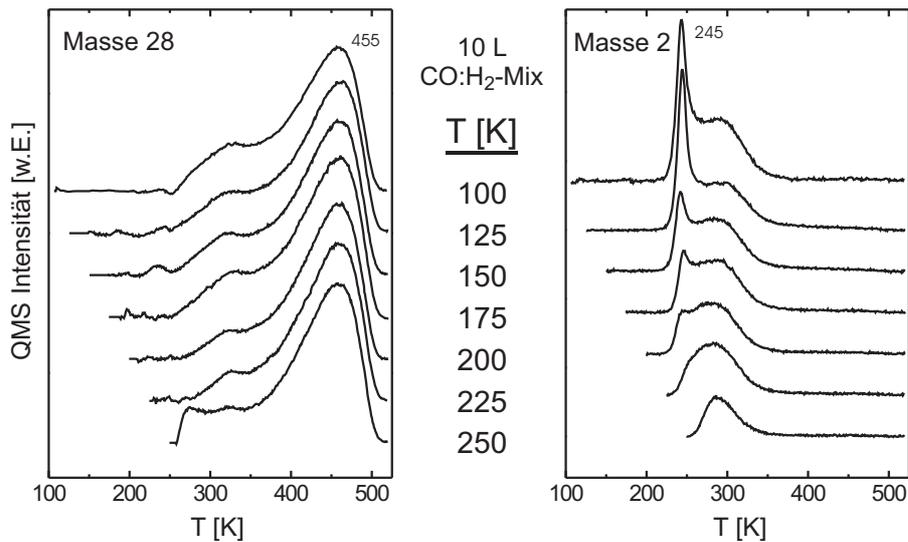


Abbildung 3.21: CO- und H₂-TD-Spektren nach Dosierung von 10 L eines 1:1 CO-H₂-Gemischs auf Pd/Al₂O₃/NiAl(110) für Proben-temperaturen zwischen 100 K und 250 K

wird bei Temperaturen zwischen 125 K und 150 K aufgehoben. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einer regulären Reorganisation in eine 0,68 ML-Struktur.

Pd-Nanoteilchen

Da bei der sequentiellen Dosierung der Gase selbst bei tiefen Temperaturen von 100 K keine wasserstoffinduzierte Blockierung der CO-Adsorption auf den Pd-Nanopartikeln beobachtet werden, ist ein Adsorptionsverhalten ähnlich zur sequentiellen Dosierung, welches in Kap. 3.1.4 vorgestellt wurde, zu erwarten. Bei der Dosierung des CO-H₂-Gemischs auf die saubere Partikeloberfläche adsorbieren zunächst beide Gase. Mit zunehmender CO-Belegung wird einerseits der auf der Oberfläche vorhandene Wasserstoff unter die Oberfläche verdrängt, andererseits auch eine weitere Wasserstoffadsorption aufgrund der Blockierung durch bereits adsorbiertes CO unterbunden. Es stellt sich daher unter diesen Bedingungen relativ rasch eine Sättigungsbelegung mit CO mit einer beschränkten Menge an *subsurface*-Wasserstoff ein, was der TDS-Serie in Abb. 3.21 zu entnehmen ist.

Interessanterweise hängt die Menge des adsorbierten Wasserstoffs von der Proben-temperatur während der Dosierung ab. Bei niedrigeren Temperaturen ist eine erhöhte Wasserstoffaufnahme zu verzeichnen. Verschiedene Effekte kommen für dieses Verhalten in Betracht. Eine Möglichkeit besteht im sog. *steering-effect* für die dissoziative H₂-Adsorption [105–108]. Demnach ist die Adsorptionswahrscheinlichkeit bei einer höheren Translations- und Rotationsenergie des H₂-Moleküls herabgesetzt. Der Grund dafür liegt in der erhöhten intrinsischen Energie des Moleküls, derentwegen sich kein Reaktionsweg auf der Energiehyperpotentialfläche mit dem gewünschten Endzustand ergibt und

eine sofortige Desorption erfolgt. Die innere Energie des Moleküls muss demnach während der Annäherung an das Substrat abgegeben werden. In den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen hat das Gas jedoch bei allen Messungen die gleiche Temperatur, der Unterschied liegt einzig in der Proben temperatur. Denkbar wäre, dass dieser Energietransfer bei niedrigeren Proben temperaturen besser gelingt und somit eine erhöhte Adsorptionswahrscheinlichkeit gegeben ist. Gegen diese These spricht allerdings, dass solche Effekte auch bei der reinen Wasserstoffadsorption eintreten müssten, was jedoch nicht beobachtet wurde.

Eine zweite und wahrscheinlichere Erklärung liegt in der herabgesetzten Mobilität der adsorbierten CO-Moleküle bei niedrigeren Temperaturen. Demnach könnte während der Dosierung des Gemischs die CO-Bedeckung nicht sofort geschlossen werden, was zur Folge hätte, dass CO-freie Areale auf dem Nanoteilchen vorhanden sind, die für eine weitere Wasserstoffadsorption zur Verfügung stehen. Die Mobilität ist weiterhin durch vorhandene Stufen und Defektplätze eingeschränkt. Dass dieser Effekt anscheinend nur bei den Partikeln auftritt und nicht auf der Einkristalloberfläche (vgl. hierzu Abb. 3.20 und Abb. 3.21), könnte ein weiteres Indiz für diese These sein.

Die ebenfalls gemessenen CO-SFG-Spektren der Gemische entsprechen denen einer reinen CO-Adsorption bzw. denen mit vordosiertem Wasserstoff bei den gegebenen Proben temperaturen (siehe Abb. 3.5). Da keine Einflüsse des Wasserstoffs zu messen sind, wird auf eine gesonderte Darstellung verzichtet.

3.3 Hochdruckadsorption

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass die unter UHV- und Tieftemperaturbedingungen untersuchten Adsorbatstrukturen teilweise stark von der Reihenfolge der Dosierung (sequentiell oder im Gemisch) sowie von der Temperatur abhängen können. Unter Reaktionsbedingungen hingegen liegen die beteiligten Moleküle im Gemisch vor, und es besteht aufgrund der erhöhten Temperatur ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption der Moleküle. Eine Übertragung der bisher vorgestellten Ergebnisse auf die Hochdruck- und Hochtemperatursituation kann demnach problematisch sein. Die SFG-Spektroskopie bietet den großen Vorteil die Adsorbatstrukturen auch unter diesen, für Standard-UHV-Spektroskopiemethoden unzugänglichen Bedingungen untersuchen zu können.

Der kommerziell meistgenutzte Katalysator zur Methanolsynthese basiert auf einem Cu/ZnO/Al₂O₃-System [9], jedoch zeichnen sich Pd-basierte Katalysatoren durch eine hohe Selektivität aus [10]. Um die CO-Adsorptionsstruktur während der CO-Hydrierung zu erhalten, wurde das CO/H₂-System bei erhöhten Druck (bis 1100 mbar) und Temperaturen bis 550 K mittels der SFG-Spektroskopie untersucht. Zwar sind diese Drücke z. T. immer noch um ein bis zwei Größenordnungen geringer als solche, die großtechnisch verwendet werden. Jedoch kann im Vergleich zu den bisher vorgestellten Messungen unter UHV-Bedingungen eine Druckerhöhung von bis zu 13 Größenordnungen realisiert werden. Darüber hinaus sind die in diesem Kapitel vorgestellten Messun-

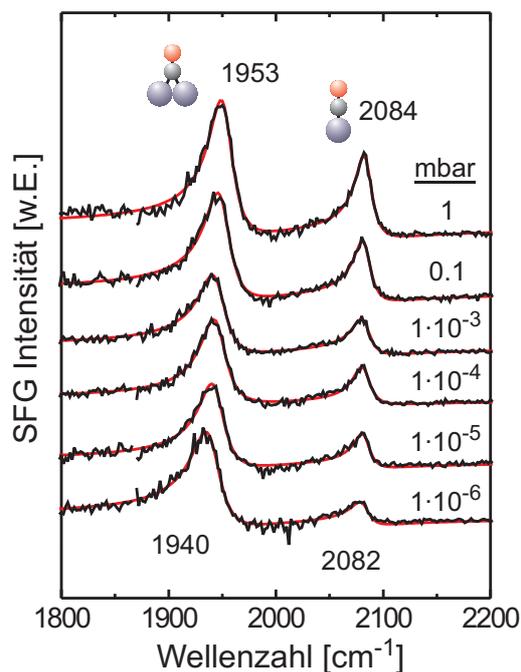


Abbildung 3.22: SFG-Spektren für Pd(111) bei einem Hintergrunddruck eines (1:10)-CO-H₂-Gemischs zwischen 10⁻⁶ mbar und 1 mbar bei 300 K.⁶

gen vergleichbar mit Reaktionsuntersuchungen unter Atmosphärendruck bei Modell- [95,109–111] und imprägnierten Katalysatoren [112].

Pd(111)

Aufgrund der unter UHV-Bedingungen beobachteten starken Blockierung der H₂-Adsorption und -Dissoziation durch adsorbiertes CO, wurde für die Hochdruckexperimente ein Mischungsverhältnis der Gase von 1:10 (CO:H₂) gewählt, um eine Wasserstoffdissoziation und -adsorption zu begünstigen.

Die SFG-Experimente zur Hochdruckadsorption auf Pd(111) wurden bei Drücken des CO-H₂-Gemischs von bis zu 55 mbar unter einer Buffergasatmosphäre von 1 bar Helium durchgeführt. Abb. 3.22 zeigt die Veränderungen der CO-Adsorbatstruktur auf Pd(111) durch die Druckerhöhung von 10⁻⁶ mbar bis auf 1 mbar bei 300 K. Bei 10⁻⁶ mbar kann eine Resonanz bei 1940 cm⁻¹ (brücken gebundenes CO) und eine bei 2082 cm⁻¹ (linear gebundenes CO) beobachtet werden, die im Vergleich zu UHV-CO-Spektren auf eine CO-Bedeckung von ca. 0,65 ML schließen lassen. Eine Erhöhung des Drucks auf 1 bar bewirkt eine Verschiebung der Peaks auf 1953 cm⁻¹ bzw. 2084 cm⁻¹ sowie eine Intensitätserhöhung des linear gebundenen COs, was sich auf eine Erhöhung der CO-Belegung auf der Oberfläche zurückführen lässt. Vergleicht man diese Spektren mit denen der reinen CO-Adsorption (vgl. hierzu Abb. 6 aus [62]), ergeben sich keine signifikanten Unterschiede in der CO-Adsorption. Der zehnfache Überschuss an Wasserstoff im Gemisch hat in diesem Falle keine Auswirkungen auf die CO-Überstruktur. Bevor auf die Frage eingegangen wird,

⁶Bei der Akquisition der Spektren, die in Abb. 3.22 und 3.23 dargestellt sind, haben Streulichtanteile ein leichtes überhöhtes SFG-Signal im Frequenzbereich unter 2000 cm⁻¹ verursacht. Es wurde daher den Daten ein linearer Untergrund im Bereich von 1800 cm⁻¹ und 2000 cm⁻¹ abgezogen.

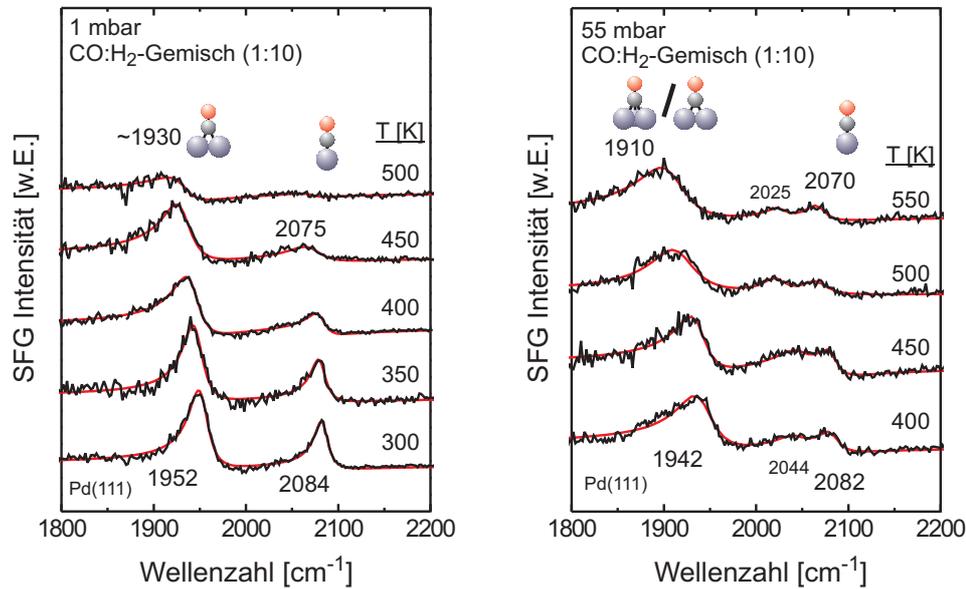


Abbildung 3.23: Hochdruck-SFG-Spektren aufgenommen bei einem Druck von 1 mbar bzw. 55 mbar für Temperaturen zwischen 300 K und 550 K

ob und inwieweit auch unter diesen Bedingungen die Wasserstoffadsorption komplett unterdrückt wird, sollen zunächst alle Hochdruckspektren vorgestellt werden.

Wird die Temperatur bei einem Hintergrunddruck von 1 mbar von 300 K auf 500 K erhöht, erkennt man sowohl eine Schwächung als auch eine Verschiebung beider Banden zu kleineren Frequenzen hin (siehe Abb. 3.23). Die Rotverschiebung der Banden von 1952 cm^{-1} und 2084 cm^{-1} nach 1930 cm^{-1} und 2075 cm^{-1} resultiert aus der Erniedrigung der effektiven CO-Belegung aufgrund der höheren Temperaturen. Die Intensitätsabnahme der on-top-Bande ist teilweise durch die Verminderung linear gebundenen COs bedingt, welche mit einer Änderung der Adsorbatstruktur einhergeht. Für brückengebundenes CO ist ebenfalls eine Intensitätsabnahme sowie eine Verbreiterung beider Peaks mit höherer Temperatur zu beobachten. Die erhöhten Peakbreiten werden auf eine reduzierte Lebensdauer der Schwingungszustände bei hohen Temperaturen zurückgeführt [41]. Ein Einfluss des Wasserstoffs ist in diesem Falle unwahrscheinlich, da eine Verbreiterung der Resonanzen auch bei Untersuchungen zur reinen CO-Adsorption auftritt. Eine Abschätzung gemäß der Heisenberg'schen Unschärferelation ergibt eine Lebensdauer der Schwingungszustände in der Größenordnung von 100 fs bis 200 fs. Die Verbreiterung der Resonanzen bedingt gemäß Gl. 2.15 eine starke Intensitätsabnahme, was extrem schwache Signale und die damit verbundenen Schwierigkeit der expe-

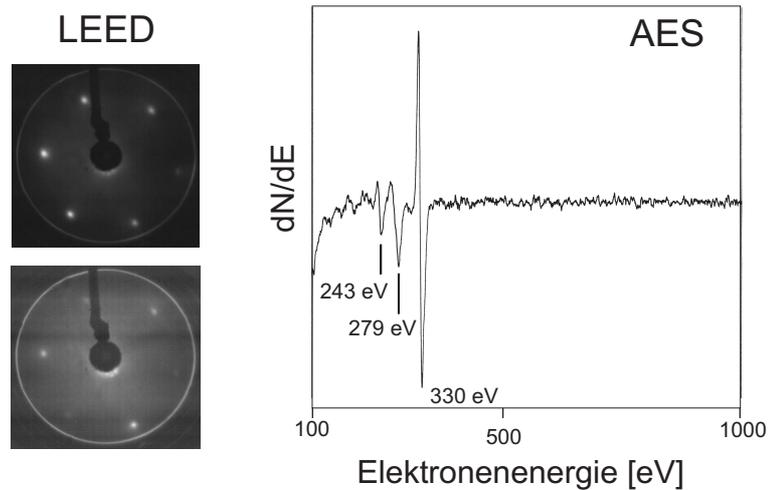


Abbildung 3.24: LEED-Bild und Auger-Spektrum des Pd(111) nach 6 h in einer CO-H₂-Atmosphäre bei einem Druck von 55 mbar und einer Temperatur von 550 K (oberes LEED Bild: nach Präparation). Es können keine Restrukturierung bzw. größere Oberflächenkontaminationen erkannt werden.

rimentellen Messbarkeit zur Folge hat.

Eine Erhöhung der Proben­temperatur bei einem Gasdruck von 55 mbar von 400 K auf 550 K geht wiederholt mit einer Rotverschiebung und einer Verbreiterung der Peaks einher (siehe Abb. 3.23 rechts). Im Vergleich zu den UHV-CO-Spektren fällt eine ungewöhnliche Adsorbatüberstruktur in den Hochdruck- und Hochtemperaturspektren (besonders für 500 K und 550 K) auf. Unter UHV-Bedingungen gibt es keine vergleichbaren CO-Strukturen, bei denen ein hollow- bzw. bridge-Peak bei ca. 1910 cm⁻¹ von einem on-top-Peak bei 2070 cm⁻¹ begleitet wird. Eine einzige Resonanz bei ca. 1910-1920 cm⁻¹ entspräche einer Bedeckung von 0,45 ML bis 0,5 ML, bei der lediglich bridge- bzw. hollow-Plätze (ohne on-top) belegt sind. Das Auftreten eines on-top-Signals spricht allerdings eher für eine effektive CO-Bedeckung von über 0,63 ML. Diese Struktur sollte dann allerdings von einem bridge-Peak bei 1960 cm⁻¹ begleitet werden. Daher kann den Hochdruckspektren der CO-Belegung lediglich ein Wert zwischen 0,45 ML und 0,65 ML zugeordnet werden. Bei einer genauen Analyse der Spektren in Abb. 3.23 fällt zudem eine kleine Signalüberhöhung zwischen 2025 cm⁻¹ und 2045 cm⁻¹ auf. Die genaue Ursache hierfür ist unklar. Als Möglichkeiten kommen eine neue CO-Spezies, welche durch eine wasserstoffinduzierte Oberflächenaufräumung oder durch Ni-Verunreinigungen gebildet wird, und eine Modifikation der CO-Schwingungsfrequenzen durch die Präsenz von Wasserstoff an der Oberfläche in Betracht. Alle Möglichkeiten werden nachfolgend diskutiert.

Eine wasserstoffinduzierte Modifikation der Oberflächenstruktur ist zwar denkbar, lässt sich aber mit den gegebenen experimentellen Möglichkeiten *in-situ* nicht nachprüfen. Dass jedoch keine irreversible Restrukturierung bzw. Auf-

rauerung der Oberfläche stattfindet, kann das in Abb. 3.24 gezeigte LEED-Bild bestätigen, welches nach 6 h in 55 mbar des Gasgemischs unter UHV-Bedingungen aufgenommen wurde. Deutlich sind die Pd(111)-Substratspots zu erkennen. Eine Aufrauung hätte weniger scharfe LEED-Spots im Vergleich zu den vor dem Experiment aufgenommen Spots zur Folge.

Um einer möglichen Ni-Kontamination der Oberfläche vorzubeugen, wurden bei allen Experimenten durchweg ultrareine Gase verwendet. Dennoch sind in ihnen immer noch geringe Spuren von Ni- und Fe-Carbonyle enthalten, die sich während der Hochdruckexperimente auf der Katalysatoroberfläche zersetzen und innerhalb kurzer Zeit die Probe komplett mit einer Ni- bzw. Fe-Schicht bedecken können. Daher wurde neben einer speziellen Reinigungskartusche der Fa. Millipore zusätzlich noch eine LN₂-Kühlfalle verwendet, die die Ni- und Fe-Carbonyl-Konzentration auf ein nicht mehr detektierbares Maß herabsetzten und eine Kontamination während der Hochdruckexperimente unterband [25, 26]. Nach den Hochdruckexperimenten konnte keine Ni-Verunreinigung im Augerspektrum detektiert werden (siehe Abb. 3.24 b). Außerdem sollten eventuelle Ni-Kontaminationen einen Peak bei etwas höheren Frequenzen verursachen. Es zeigen sich darüber hinaus auch keine anderen Kontaminationen, wenngleich eine geringe Kohlenstoffbildung während der Hochdruckexperimente aufgrund der Überlappung des Kohlenstoffpeaks mit dem Pd-Peak im AES-Spektrum nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann.

Ein Einfluss des Wasserstoffs auf die CO-Adsorbatstruktur ist ebenfalls denkbar. Zwar würde man aufgrund der in den vorigen Kapiteln vorgestellten Ergebnisse zur UHV-Adsorption von einer starken Blockierung der Wasserstoffadsorption als Folge der hohen CO-Belegung ausgehen und daher auch keine Auswirkungen auf die CO-Struktur erwarten. Aufgrund der hohen Temperaturen und der hohen Gasdrücke kann jedoch nicht mehr von einer statischen CO-Belegung ausgegangen werden, vielmehr herrscht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption der CO-Moleküle. Außerdem ergeben sich unter diesen Druckbedingungen weiterhin sehr hohe Auftreffraten, so dass auch die unter UHV-Bedingungen sehr unwahrscheinlichen Prozesse (beispielsweise eine Überwindung einer hohen energetischen Barriere) aufgrund der erhöhten Versuchszahl an Einfluss gewinnen und nicht mehr vernachlässigbar sind. Beide Faktoren können dazu beitragen, dass eine gewisse Wasserstoffadsorption und -absorption stattfindet. Isotopenaustauschexperimente belegen, dass selbst bei sehr niedrigen Temperaturen (< 200 K) innerhalb von Zeitspannen, die weit kürzer als die typischen Messzeiten für SFG-Experimente sind, ein kompletter Austausch der CO-Moleküle auf der Oberfläche stattfindet [62, 113]. Eine genaue Bestimmung der Desorptions- bzw. Austauschrate für bestimmte Temperaturen bzw. die theoretische Berechnung der CO-Sättigungsbelegung bei verschiedenen Drücken und Temperaturen ist nicht trivial. Aufgrund der TDS-Spektren kann man jedoch von einer Desorptionsrate von ca. 0,1 ML/s bis 1 ML/s bei 450 K ausgehen, welche den raschen CO-Austausch auf der Oberfläche belegt. Bei Temperaturen von 500 K und 550 K sind dementsprechend weit höhere Werte zu erwarten, die mittlere CO-Belegung beträgt dennoch um 0,5 ML.

Für die dissoziative Wasserstoffadsorption wird die Existenz zweier oder mehrerer direkt benachbarter freier Pd-Plätze vorausgesetzt. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist selbst unter den Hochtemperatur- und Hochdruckbedingungen auf der mit CO bedeckten Oberfläche sehr gering, jedoch von null verschieden. Die Auftreffrate für CO beträgt bei den Temperaturen und Drücken ca. $1-1,5 \cdot 10^{21}$ Moleküle/cm²·s (ca. 10^6 CO-Moleküle/Pd-Atom·s) und für H₂ ca. $4-5,5 \cdot 10^{22}$ Moleküle/cm²·s ($5 \cdot 10^7$ H₂-Moleküle/Pd-Atom·s). Die Auftreffrate für Wasserstoff ist demnach fast 40-mal höher als für CO. Selbst wenn man davon ausgehen würde, dass aufgrund der thermischen Fluktuation auf der CO-bedeckten Oberfläche im statistischen Mittel nur eine äußerst kleine Anzahl von freien Adsorptionsplätzen für die dissoziative H₂-Adsorption vorhanden ist (beispielsweise 1 Wasserstoffadsorptionsplatz auf 10^6 Pd-Atome), kann man infolge der hohen Auftreffrate für den Wasserstoff innerhalb der Messzeiten von einer nennenswerten Wasserstoffadsorption ausgehen. Die Wasserstoffatome werden dann durch die adsorbierten CO-Moleküle von der Oberfläche in das Volumen verdrängt. Bei hohen Temperaturen ist die Fluktuationsrate für das CO entsprechend höher, so dass eine erhöhte Anzahl von Dissoziationsplätzen für H₂ erwartet wird. Während der langen Messzeiten ist sogar ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoff in der Gasphase und der Wasserstoffsättigung im Pd-Kristall wahrscheinlich. Der Wasserstoff kann während des Dissoziations- bzw. Desorptionsprozesses auf der Oberfläche einen Einfluss auf die CO-Adsorptionsstruktur haben, was modifizierte CO-Schwingungsfrequenzen zur Folge hätte. Mit dem gegebenen experimentellen Aufbau kann zwar eine Wasserstoffadsorption und -absorption *in-situ* nicht nachgewiesen werden. Jedoch konnte nach den Hochdruckmessungen eine massive Wasserstoffdesorption beim anschließenden Erhitzen unter UHV-Bedingungen beobachtet werden, was eine starke Aufnahme von Wasserstoff während der Hochdruckmessungen beweist.

Während der Hochdruckmessungen wurde das Gas über Stunden durch das Reaktorsystem gepumpt und das Gas mittels Gaschromatographie sowie mit einem Massenspektrometer (nach den Experimenten) untersucht, um mögliche Produkte der CO-Hydrierung, beispielsweise Methanol oder Methan, zu detektieren. Neben den angegebenen Bedingungen wurden zusätzlich auch Reaktionsgasanalysen mit einem 1:3 CO-H₂-Gemisch bei einem Gesamtdruck von 1000 mbar bei 550 K über ähnlich lange Zeiträume durchgeführt. Das thermodynamische Gleichgewichtslimit für die Methanolsynthese liegt bei Temperaturen von 500 K bis 550 K bei ca. 1-0,1 mbar (unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten K_p [$K_p = p(\text{CH}_3\text{OH})/p(\text{CO}) \cdot p^2(\text{H}_2)$] in der Größenordnung von $6 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ bar⁻² für 500 K und 550 K [114, 115]). Diese Drücke liegen über der GC-Nachweisgrenze und sollten daher detektierbar sein. Jedoch weist die spezifische Aktivität (*turnover frequency* - *TOF*) bei 550 K und 1000 mbar Werte in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹ (CO/H₂ (1:4-1:2)) auf und ist damit sehr gering [10, 110, 112, 116]. Unter Berücksichtigung der kleinen effektiven Katalysatoroberfläche von 0,5 cm² kann für den Druck von Methanol oder Methan nur von einem Wert von ca. $6 \cdot 10^{-4}$ mbar nach 6 h Reaktionszeit ausgegangen werden. Da dieser Wert unter der Nachweisgrenze des Gaschromatographen liegt, wurden daher evtl. synthetisierte Produkte während der Messung in einer mit LN₂ gefüllten Kühlfalle kondensiert, nach-

folgend in ein kleineres Volumen expandiert und anschließend mit Hilfe eines Massenspektrometers analysiert. Leider konnten auch hiermit kein Methanol nachgewiesen werden und nur Spuren von CO₂ detektiert werden (Methan kann aufgrund des hohen Dampfdrucks bei 77 K nicht kondensiert werden).

Bei ähnlichen Experimenten zur CO-Hydrierung auf Pd-Folie (Fläche $\sim 8 \text{ cm}^2$) unter Verwendung einer hochdruckkompatiblen Glaszelle mit kleinem Volumen und einer Zeolith-Kühlfalle konnten ebenfalls keine Produkte nachgewiesen werden [117]. *Berlowitz und Goodman* berichten dagegen von einer Methanolsynthese auf Pd(110) bei Drücken zwischen 0,7 bar und 2,4 bar und Reaktionszeiten um 24 h, allerdings konnten kleine Ni-Kontaminationen nicht verhindert werden [110]. Unter industriell-technischen Bedingungen ist zwar der totale CO-H₂-Druck (10-25 bar) um zwei bis drei Größenordnungen höher, jedoch sind die Reaktionstemperaturen von 525 K bis 500 K sowie die Mischungsverhältnisse ($\sim 1:2$) durchaus mit denen in diesem Experiment vergleichbar. Wie man außerdem Abb. 3.22 entnehmen kann, ändert sich bei Erhöhung des Drucks um zwei bis drei Größenordnungen die Adsorptionsstruktur nur minimal. Eine Erhöhung des Drucks auf 10 bar bis 25 bar sollte daher keine gravierenden Änderungen in der Adsorbatstruktur (außer einer etwas höheren CO-Bedeckung) mit sich führen. Es könnten bei der technischen Katalyse zur Methanolgewinnung andere Effekte eine größere Rolle spielen. Der größte Unterschied liegt darin, dass im industriellen Maßstab keine Einkristalle sondern oxidgetragene, hochdisperse Katalysatoren zum Einsatz kommen. Die nanofacettierten Kristallite haben neben (111)-Oberflächen auch Kanten- und weitere Defektplätze sowie Facetten unterschiedlicher Orientierung, die aufgrund unterschiedlicher Adsorptionsgeometrien einen erhöhten Einfluss auf die Reaktivität haben könnten. Des Weiteren könnte der oxidische Träger (beispielsweise SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, ZnO, etc.) selbst aktiv zur Reaktion beitragen bzw. durch die Metall-Träger-Wechselwirkung (*metal-support-interaction*) Prozesse auf dem Metall beeinflussen. Wenngleich die exakte Rolle des Trägers für die CO-Hydrierung kontrovers diskutiert wird [114], sind starke Einflüsse auf Selektivität und Aktivität unbestritten [116,118]. Mögliche Intermediate konnten mit SIMS und IR beobachtet werden [119,120]. Einen weiteren Effekt könnte der absorbierte Wasserstoff verursachen. In den Experimenten wurde durch die Druck- und Temperaturwahl die Bildung eines β -Pd-Hydrids vermieden, die eine Rekristallisierung des Pd(111) zur Folge hätte und die Struktur zerstören würde. Beispielsweise wurden für den höchsten Wasserstoffdruck (750 mbar) mindestens eine Probertemperatur von 400 K gewählt. Unter technischen Bedingungen (25 bar, 550 K) können weit größere Mengen an Wasserstoff im Kristall gelöst sein. Eine Bildung einer Hydridphase ist daher ebenfalls möglich, was eine Strukturänderung zur Folge hätte, welche wiederum Einfluss auf die Aktivität haben könnte.

Pd-Nanopartikel

Zur besseren Vergleichbarkeit werden nachfolgend die Spektren der Hochdruckgemische (CO-H₂-Verhältnis: 1:10) denen eines äquivalenten CO-Drucks gegenüber gestellt. Abb. 3.25 zeigt die SFG-CO-Spektren für CO-Drücke zwischen 10^{-7} mbar bis 5 mbar bzw. 10^{-6} mbar bis 55 mbar für das H₂-CO-Gemisch bei 300 K. Man erkennt zunächst in allen Spektren drei Resonanzen,

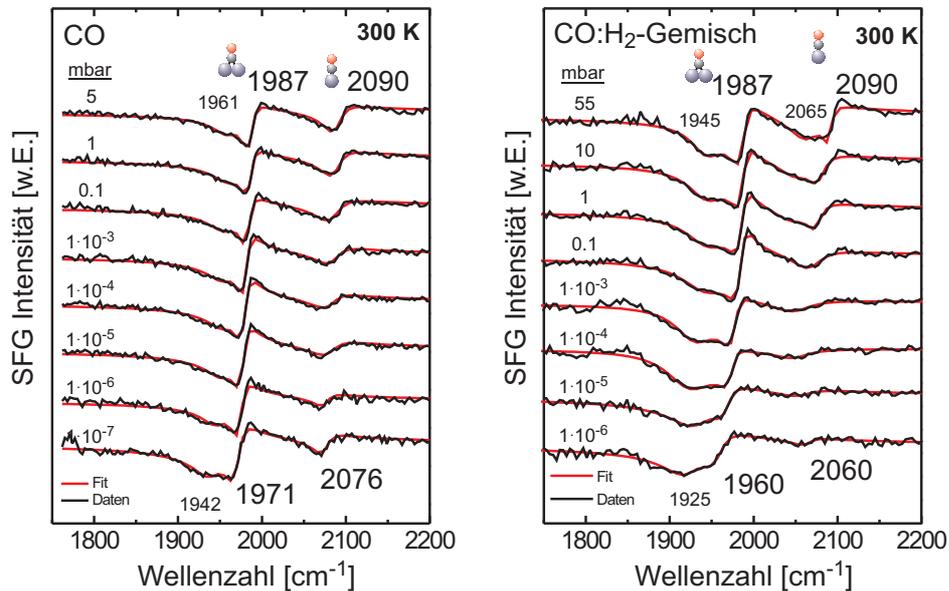


Abbildung 3.25: CO-SFG-Spektren für Pd/Al₂O₃/NiAl(110) bei 300 K und verschiedenen Drücken für reines CO und ein CO-H₂-Gemisch (1:10)

die brückengebundenem CO auf Facetten (1942 cm⁻¹) sowie Kanten bzw. Defekten (1971 cm⁻¹) und linear gebundenem CO (2076 cm⁻¹) zugeordnet werden. Mit zunehmendem Druck erhöht sich die effektive CO-Belegung, die eine Verschiebung aller Banden zu höherer Wellenzahl mit einhergehender Intensitätszunahme linear gebundener CO-Moleküle zur Folge hat. Die geringfügigen Abweichungen der Wellenzahlen könnten auf unterschiedliche Fitparameter zurückgeführt. Im direkten Vergleich zu den CO-Spektren fällt im Falle der Gemischspektren eine etwas höhere Intensität der brückengebundenen CO-Spezies auf den (111)-Facetten auf. Unter Berücksichtigung weiterer Messungen, die hier nicht gezeigt werden, lassen sich jedoch keine Aussagen über eine mögliche Destabilisierung von brückengebundenem CO auf Kanten bzw. (100)-Facetten treffen, da die Datenbasis hierfür zu gering ist. Denkbar ist auch, dass sich die Defektdichten der Präparationen an verschiedenen Tagen etwas unterscheiden. Aufgrund des Intensitätstransfers zwischen den zwei Banden ist ohnehin eine quantitative Aussage problematisch. Zudem ist bei hohen Drücken im Falle des H₂:CO-Gemisches ein besserer Fit zu erreichen, wenn man eine zusätzliche on-top Spezies annimmt (2065 cm⁻¹). Auf die mögliche Existenz einer neuen Spezies wird später eingegangen.

Wird die Temperatur von 300 K auf 500 K unter Hochdruckbedingungen (55 mbar) erhöht, so ergeben sich abgesehen von der zusätzlichen on-top-Spezies im Gemischfall unter Hochtemperaturbedingungen nur marginale Unterschie-

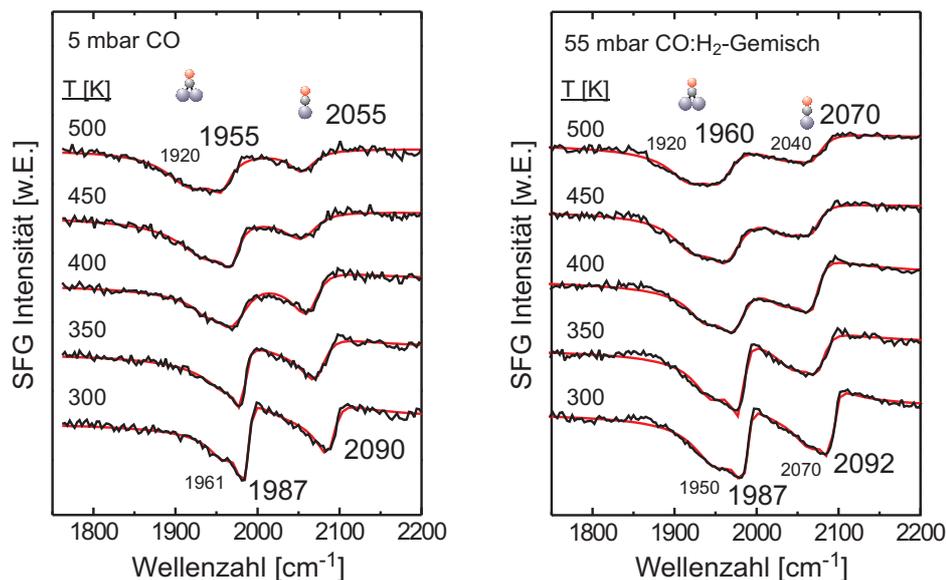


Abbildung 3.26: Hochdruck-SFG-Spektren für CO und für ein CO-H₂-Gemisch zwischen 300 K und 500 K

de in der CO-Adsorption für beide Gasarten. Es können eine Intensitätsabnahme und eine Verbreiterung der Peaks sowie eine Frequenzverschiebung für brückengebundenes CO von ca. 1987 cm^{-1} auf 1955-1960 cm^{-1} und für linear gebundenes CO von 2090 cm^{-1} auf 2055-2070 cm^{-1} beobachtet werden. Wie schon beim Pd(111) unterscheiden sich die Hochtemperatur- und Hochdruckspektren von den unter Tieftemperatur- und UHV-Bedingungen gemessenen Spektren. Die sehr geringen Frequenzen für linear gebundenes CO sind unter UHV-Bedingungen nicht zu beobachten. Die Ursache für die evtl. vorhandene, nicht so stark ausgeprägte zusätzliche on-top Spezies lässt sich wie im Falle der Pd(111)-Oberfläche nicht eindeutig bestimmen. Auch hier könnte ein Einfluss des Wasserstoffs die massgebliche Rolle spielen, jedoch können ohne weitere in-situ Messungen keinen eindeutigen Aussagen getroffen werden. Es wird vielmehr auf die Diskussion im vorigen Abschnitt verwiesen.

Analog zu den Pd(111)-Messungen wurden ebenfalls Reaktionsgasanalysen durchgeführt. Hierfür wurde ein Gasdruck von insgesamt 1100 mbar (1000 mbar H₂ und 100 mbar CO) und eine Proben temperatur von 500 K gewählt. Leider sind nach wenigen Stunden die Heiz- und Aufhängungsdrähte aus Tantal aufgrund der widrigen Bedingungen gebrochen. Bis dahin konnten keine Produkte mit dem Gaschromatographen nachgewiesen werden. Auch eine anschließende Reaktionsgasanalyse konnte keinen Methanol- bzw. Methannachweis erbringen. In Anbetracht der kleinen effektiven Pd-Oberfläche und der bereits im vorigen Abschnitt erwähnten kleinen spezifischen Aktivität, war

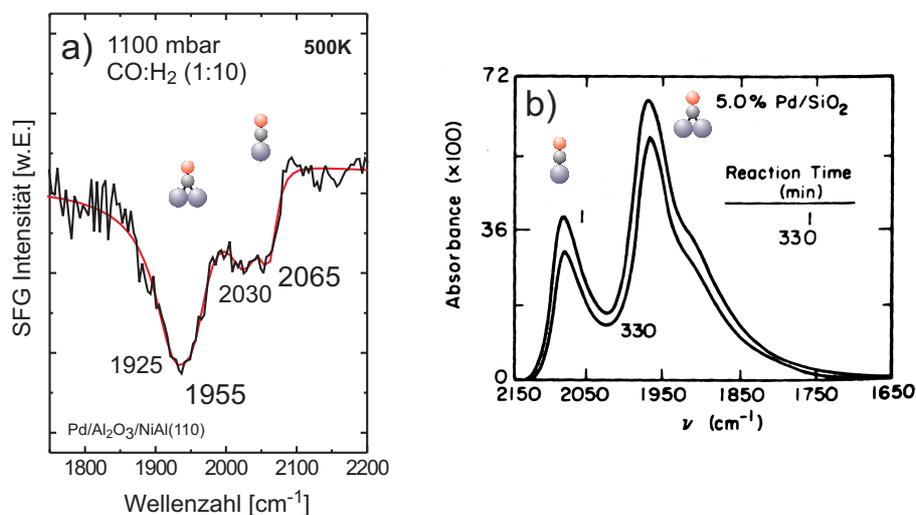


Abbildung 3.27: a) Hochdruck-SFG-Spektrum für ein 1100 mbar CO-H₂-Gemisch bei 500 K, b) CO-IR Spektrum für ein 5,0% Pd/SiO₂-Katalysator während der Methanolsynthese nach verschiedenen Zeiten (Bedingungen: T = 523 K, P = 10 atm, H₂/CO = 2,4 - aus [118])

von vorneherein nur eine sehr geringe Menge zu erwarten. Unklar bleibt, ob das Pd/Al₂O₃/NiAl(110)-System gänzlich inaktiv für die Methanolsynthese ist oder ob die Mengen nur zu gering sind, um die Produkte unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nachzuweisen.

Die Hochdruck-SFG-Spektren sind mit Schwingungsspektren, welche während der Methanolsynthese aufgenommen wurden, vergleichbar. Abb. 3.27 zeigt das unter den oben genannten Bedingungen aufgenommene SFG-Spektrum und ein IRAS-Spektrum für einen 5,0%Pd/SiO₂-Katalysator bei einer Temperatur von 523 K, einem Druck von 10 atm des Gemischs mit einem H₂:CO-Verhältnis von 2,4 [118]. In beiden Spektren ist ein größerer bridge-Peak und ein kleinerer on-top-Peak zu beobachten. Auch die Peakbreiten sind vergleichbar. Die leicht erhöhten CO-Frequenzen für den Pd/SiO₂-Katalysator sind wahrscheinlich auf den erhöhten CO-Druck zurückzuführen, wobei geringe Trägereffekte auf die CO-Schwingungsfrequenzen nicht völlig auszuschließen sind. *Hicks und Bell* konnten mit diesem und einem weiteren Pd/LaO₂-basierten Katalysator Methanol und Methan in einer kleinen Hochdruckszelle synthetisieren. Die spezifische Aktivität liegt dabei um ein bzw. zwei Größenordnungen über der eines Pd(111)-Einkristalls [118]. Einerseits sind die bereits im vorigen Abschnitt erwähnten Trägereffekte und Defektplätze bzw. verschiedene Facetten als Grund für die gesteigerte Aktivität denkbar, andererseits könnte eine leichtere Wasserstoffabsorption im Vergleich zum Pd(111) eine Rolle spielen, wie in den letzten Abschnitten dargestellt wurde.

