

Kapitel 4

Methanol

In diesem Kapitel wird die Wechselwirkung zwischen Methanol und den verschiedenen Pd-Modellkatalysatoren ausgeführt. Zunächst wird das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Methanol auf Pd(111), Al₂O₃ und Pd/Al₂O₃/NiAl(110) unter Tieftemperatur- und UHV-Bedingungen diskutiert. Bei erhöhten Drücken und Temperaturen gewinnt ein unter UHV-Bedingungen kaum zu beobachtender Prozess zunehmend an Bedeutung: Das Methanolmolekül kann auf Palladium dissoziieren. Hierbei gibt es prinzipiell zwei Reaktionspfade. Der dominierende der beiden führt zu einer Zersetzung des Methanols zu CO und H₂ (Dehydrierung), bei der die zentrale CO-Bindung des Methanols erhalten bleibt. Beim zweiten, weitaus unwahrscheinlicheren Reaktionsweg wird die CO-Bindung innerhalb des Methanolmoleküls aktiviert. Dieser CO-Bindungsbruch spielt unter UHV-Bedingungen aufgrund seiner geringen Wahrscheinlichkeit kaum eine Rolle, gewinnt jedoch bei erhöhten Drücken und Temperaturen zunehmend an Bedeutung, da seine Endprodukte die Katalysatoroberfläche vergiften und eine weitere Reaktion durch die Blockierung der Pd-Adsorptionsplätze verhindern. Abschließend werden Experimente zur vollständigen Methanoloxidation unter Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen vorgestellt. Dabei wird die Wirksamkeit der verwendeten Pd-Modellkatalysatoren unter Realbedingungen unter Beweis gestellt und CO als intermediäre Spezies der Reaktion auf der Katalysatoroberfläche *in-situ* identifiziert.

4.1 Methanoladsorption

Methanoladsorption auf Pd(111)

Unter UHV-Bedingungen adsorbiert Methanol auf Pd(111) bei Temperaturen von unter 200 K. In Abb. 4.1 ist eine Serie von Methanoldesorptionsspektren nach unterschiedlichen Dosierungen bei 120 K dargestellt.

Bei geringen Dosierungen ($< 0,5$ L) ist ein wachsender Peak zwischen 200 K und 190 K zu erkennen, der der Methanolmonolage zugeordnet wird. Die nur geringe Verschiebung des Peakmaximums mit zunehmender Dosierung und die Form des Desorptionspeaks deuten auf eine Desorptionsordnung nahe eins hin.

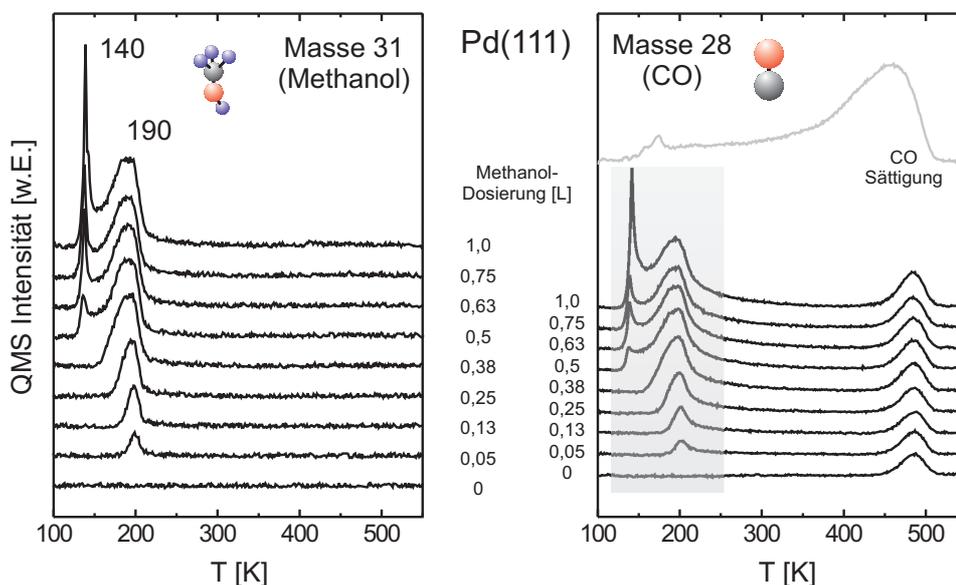


Abbildung 4.1: Desorptionsspektren von Methanol auf Pd(111) nach Dosierung unterschiedlicher Mengen bei 120 K.¹ Die grau unterlegte CO-Detektion folgt aus dem Zerfallsmuster gasförmigen Methanols und resultiert daher nicht aus einer realen CO-Desorption von Pd(111). Es ist keine Zersetzung des dosierten Methanols während des Desorptionsvorgangs auf der Pd-Oberfläche zu detektieren. Die Heizrate beträgt 1 K/s.

Ab Dosierungen von 0,5 L ist ein mit der Dosierung wachsender Multilagenpeak bei 140 K zu erkennen.

Bislang sind nur wenige Desorptionssmessungen von Methanol auf Pd(111) veröffentlicht. *Schennach et al.* detektieren ebenfalls einen Monolagenpeak bei ca. 190 K bis 200 K [123]. Dagegen berichten *Chen et al.* von einer Multilagen-desorption bei 150 K und einem Monolagenpeak bei 175 K [124]. Für Pd-Einkristalloberflächen anderer Orientierungen werden teilweise Unterschiede im Desorptionsverhalten beobachtet. Zwar berichten alle Arbeiten von ähnlichen Desorptionstemperaturen für die Multilage, jedoch ergeben sich Unterschiede im Desorptionsverhalten der Monolage. Darüber hinaus wird von einer teilweisen dissoziativen Adsorption von Methanol zu einer Methoxy-Spezies

¹Das stärkste Fragment des Zerfallsmusters (*cracking pattern*) im Massenspektrometer von Methanol liegt bei Masse 31, was zur Methanoldetektion herangezogen wird. Ein Vergleich mit der Masse 32 ergab keine qualitativen Unterschiede zum Masse 31-Signal. Weitere Publikationen belegen, dass keine direkte Desorption von CH₃O von der Pd-Oberfläche erfolgt. Insofern handelt es sich bei dem Signal bei Masse 31 um ein Produkt der Fragmentierung des Methanols innerhalb des QMS und nicht um eine tatsächliche Desorption von CH₃O von der Pd-Oberfläche [121, 122].

und H_{ads} bei geringeren Belegungen berichtet.

Christmann und Demuth beobachten für Pd(100) bei der Dosierung bis 0,3 L Methanol einen Peak mit einer Desorptionsordnung nahe zwei. Aufgrund von HREELS- und Austrittsarbeits-Messungen ($\Delta\phi$) wird dieser Peak einer Methoxy-Spezies (CH_3O) zugeordnet. Diese Spezies entsteht durch die Dissoziation der OH-Bindung des Methanols bei der Adsorption auf der Pd-Oberfläche. Während der Aufnahme des Desorptionsspektrums rekombiniert diese Spezies wieder mit dem zuvor abgespalteten Wasserstoff zu Methanol, was im Spektrum einen Peak zweiter Ordnung zur Folge hat. Werden größere Dosierungen eingesetzt, kann ein weiterer Peak mit einem Desorptionsmaximum zwischen 170 K und 180 K beobachtet werden, der eine Desorptionsordnung nahe eins aufweist. Dieser wird molekular adsorbiertem Methanol in der Monolage zugeschrieben. Ein Multilagenpeak wird bei ca. 150 K nach Dosierung von mehr als 1 L Methanol beobachtet [121,122]. *Pratt et al.* haben eine Desorption der Methanolmultilage von Pd(110) bei 143 K sowie einem Monolagenpeak bei 220 K bei einer Heizrate von 4 K/s detektiert [125]. Letzterer wird jedoch nicht einer Methoxy-Spezies, sondern ausschließlich molekular adsorbiertem Methanol zugeschrieben, was Experimente mit Isotopen nahe legen. *Gates und Kesmodel* gehen von einer kompletten und intakten Desorption des Methanols von Pd(111) während des Aufheizens aus. Eine Methoxy-Spezies wird lediglich bei einer mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche mittels EELS beobachtet ($\nu_{CO}=1040\text{ cm}^{-1}$ (Methoxy), $\nu_{CO}=1010\text{ cm}^{-1}$ (Methanol)) [126]. Dagegen gehen *Davis und Barteau* von einer Koexistenz der Methoxy-Spezies und Methanol auf der Pd(111)-Oberfläche aus, wenn Methanol bei 170 K dosiert wird [127]. Die gemessene Frequenz der internen CO-Schwingung von 1005 cm^{-1} lässt sich ihrer Ansicht nach zwar nicht für eine Differenzierung der beiden Spezies heranziehen. Aufgrund des Fehlens einer OH- bzw. OD-Bande (im Falle von CD_3OD) im Schwingungsspektrum und des Auftretens einer Pd-O-Schwingung bei höheren Temperaturen, wird jedoch von einer (Ko-)Existenz einer Methoxy-Spezies ausgegangen.

Allen genannten Arbeiten ist gemeinsam, dass der überwiegende Teil des bei tiefen Temperaturen adsorbierten Methanols während des Aufheizens molekular desorbiert. Umstritten ist lediglich, ob und in welchem Maße sich eine Methoxy-Spezies bildet und welche Bedingungen dessen Bildung begünstigen. Die in Abb. 4.1 gezeigten Desorptionsspektren sprechen eher für eine molekulare Adsorption und Desorption. Neben den TDS-Messungen können mit der SFG-Spektroskopie schwingungsspektroskopische Informationen gewonnen werden, mit Hilfe derer eine Differenzierung zwischen Methoxy und Methanol bei der Tieftemperaturadsorption denkbar ist.

Zuvor sollen die Frequenzen der relevanten Schwingungsmoden genannt werden. Die interne Schwingung der CO-Bindung innerhalb des Methanols und Methoxy (im Folgenden als CO_M benannt) weist eine Frequenz in einem Bereich zwischen 980 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} auf. Mit dem vorliegenden experimentellen Aufbau ist dieser Frequenzbereich für die SFG-Spektroskopie aufgrund zu niedriger IR-Energie nicht zugänglich. Dies gilt ebenfalls für die CH-Biegeschwingungen, welche Frequenzen um 1500 cm^{-1} aufweisen. Die höherfrequenten CH-Streckschwingungen sind jedoch detektierbar (2800 cm^{-1} bis

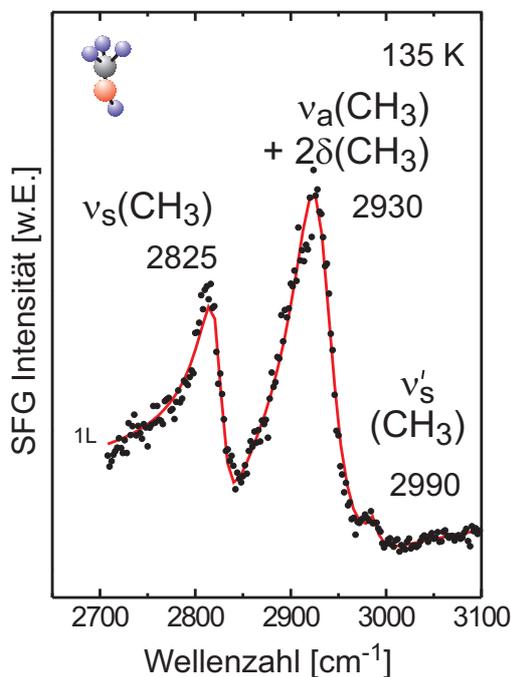


Abbildung 4.2: SFG-Spektrum im CH-Streckschwingungsbereich nach Dosierung von 1 L Methanol auf Pd(111) bei 135 K

3000 cm^{-1}). Außerdem kann adsorbiertes CO als Produkt der Methanolzerersetzung, welche in Kap. 4.2 behandelt wird, detektiert werden.

Abb. 4.2 zeigt den Frequenzbereich der CH-Streckschwingung nach einer Dosierung von 1 L Methanol bei 135 K auf Pd(111). Es sind drei Peaks zu erkennen. Der Peak bei 2825 cm^{-1} wird der total symmetrischen CH_3 -Streckschwingungsmode zugeordnet. Aufgrund der OH-Gruppe innerhalb des Methanols liegt keine C_{3v} -Symmetrie vor, sondern lediglich C_s -Symmetrie. Daher ist eine weitere symmetrische CH-Streckschwingung zu beobachten, bei der das H-Atom innerhalb der Spiegelebene des Moleküls gegenphasig zu den anderen beiden schwingt ($\nu_s=2990\text{ cm}^{-1}$). Zusätzlich ist eine asymmetrische Schwingung bei 2930 cm^{-1} zu beobachten, die von einer Fermiresonanz der CH-Biegeschwingung überlagert wird [128, 129]. Es sind keine zusätzlichen Peaks oder Schultern zu beobachten, die auf die Existenz einer zweiten Spezies hindeuten. Da sich allerdings die Frequenzen der CH-Streckschwingung zwischen der Methoxy-Spezies und Methanol nur wenig unterscheiden ($5\text{-}15\text{ cm}^{-1}$) [126], kann eine geringe Konzentration einer Methoxy-Spezies nicht völlig ausgeschlossen werden.

In der CO_{ads} -Schwingungsregion ($1700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$) können keine Resonanzen beobachtet werden, was belegt, dass während der Methanoladsorption bei tiefen Temperaturen keine Dehydrierung stattfindet. Abb. 4.1 zeigt zudem, dass beim Aufheizen während eines Desorptionsspektrums das adsorbierte Methanol komplett und intakt desorbiert. Innerhalb eines Fehlers von maximal 4% einer ML, entspricht die gemessene CO-Menge die der aus dem Restgasspektrum. Es findet demnach keine bzw. nur eine zu vernachlässigende Zersetzung zu CO und H_2 während eines Desorptionsspektrums statt. Zum besseren Ver-

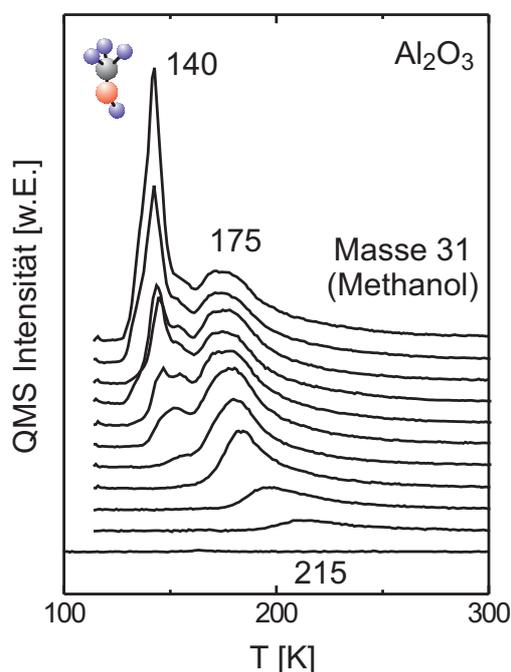


Abbildung 4.3:
Desorptionsspektren von Methanol auf Al_2O_3 . Die Dosierungen betragen 0 L, 0,05 L, 0,1 L, 0,25 L, 0,35 L, 0,43 L, 0,6 L, 0,75 L, 0,88 L, 1,0 L, 1,25 L. Die Heizrate beträgt 1 K/s.

gleich wurde ebenfalls eine CO-Sättigungsbelegung dargestellt ($\theta=0,75$ ML). Weitere Einzelheiten zur Methanolzersetzung finden sich in Kap. 4.2.

Methanoladsorption auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$

Bevor die Methanoladsorption auf den oxidgetragenen Pd-Nanopartikeln diskutiert wird, soll in diesem Abschnitt zunächst die Adsorption auf dem Al_2O_3 -Träger vorgestellt werden, da auch auf ihm bei tiefen Temperaturen eine Methanoladsorption stattfindet. In Abb. 4.3 sind die Desorptionsspektren für verschiedene Methanoldosierungen bei 120 K zu sehen. Bei geringen Dosierungen ist zunächst ein kleiner Desorptionspeak bei 215 K zu beobachten, welcher mit zunehmender Dosierung (bis 0,35 L) von einem zweiten Peak bei 175 K dominiert wird. Dieser wird der Monolagendesorption von regulären Al_2O_3 -Adsorptionsplätzen zugeschrieben, wohingegen die Hochtemperaturschulter in Abb. 4.3 von der Desorption von Defektplätzen herrührt. Bei höheren Dosierungen ($> 0,5$ L) bildet sich bei 140 K ein nicht sättigbarer Multilagenpeak heraus.

Nishimura et al. berichten von einer Monolagendesorption bei 210 K und von einer Multilagendesorption bei 150 K von Methanol auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ (bei einer Heizrate von 5 K/s). Außerdem wird eine dissoziative Adsorption des Methanols als unwahrscheinlich erachtet [130]. EELS-Messungen von *Frederick et al.* legen ebenfalls eine molekulare Adsorption nahe. Darüber hinaus wird eine Temperatur für die Monolagendesorption von ca. 250 K ermittelt [131].²

²Es sollte hierbei jedoch auf eine fehlerhafte Temperaturmessung bzw. eine fehlerhafte Interpretation in [131] hingewiesen werden. Die Desorption einer Multilage sollte unabhängig vom Substrat zwischen 140 K bis 150 K liegen, jedoch wurde ein Peak bei 200 K der Multilage zugeordnet, was nicht im Einklang mit dieser und anderen Arbeiten steht.

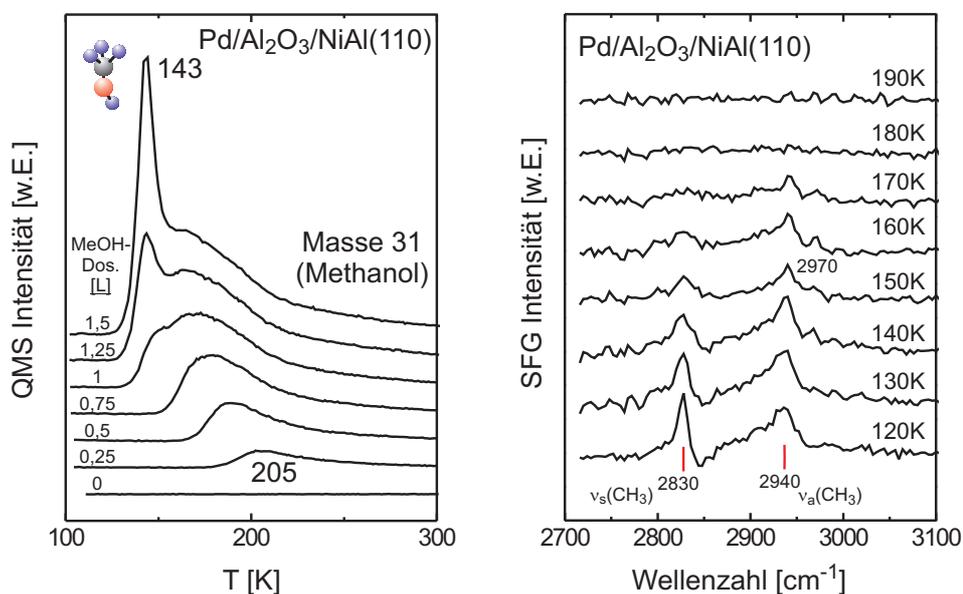


Abbildung 4.4: Links: Desorptionsspektren von Methanol auf Pd/Al₂O₃/NiAl(110) nach Dosierung unterschiedlicher Mengen bei 120 K. Die Heizrate beträgt 1 K/s. Rechts: SFG-Heizserie im Frequenzbereich der CH-Streckschwingung nach Dosierung von 5 L Methanol bei 120 K. ³

Schauerermann et al. haben ebenfalls die Methanoldesorption auf dem zu dieser Arbeit identischen Al₂O₃/NiAl(110)-System mit TDS untersucht. Im Gegensatz zu Abb. 4.3 wurde eine Doppelpeakstruktur für die Monolagensorption beobachtet. Ein Peak bei 170 K wurde der Desorption von regulären Al₂O₃-Adsorptionsplätzen und ein weiterer bei 190 K der Desorption von Defektplätzen zugeordnet [129]. Ein Desorptionpeak bei 190 K kann in Abb. 4.3 nicht beobachtet werden, was auf eine bessere Filmstruktur im vorliegenden Fall hindeutet. In beiden Fällen ist jedoch eine Hochtemperaturschulter bei ca. 220 K zu erkennen, die ebenfalls der Adsorption an Defektplätzen zugeordnet wird.

Methanoldesorption auf Pd/Al₂O₃/NiAl(110)

Die Heterogenität des Pd/Al₂O₃/NiAl(110)-Systems sollte sich auch in den Spektren zur Methanoldesorption widerspiegeln. Das Desorptionsverhalten weist auch die Eigenschaften beider zuvor behandelten Systeme, Al₂O₃ und Pd(111), auf. Bei geringen Dosierungen ergibt sich ein einziger Desorptionsschulter bei 205 K. Mit Erhöhung der Methanoldosierung wird eine Verschiebung des

³Da der nichtresonante Untergrund in den SFG-Spektren im Bereich zwischen 2700 cm⁻¹ und 3200 cm⁻¹ nicht konstant ist, wurde für die CH-SFG-Spektren eine unbelegte Oberfläche als Referenz festgelegt. Die SFG-Spektren in Abb. 4.4 und 4.10 entsprechen daher Differenzspektren, was eine veränderte Linienform zur Folge hat.

Monolagenpeaks zu 170 K beobachtet, bevor sich ein Multilagenpeak bei 142 K herausbildet. Aufgrund der unterschiedlichen Desorptionstemperaturen und der hohen Mobilität des Methanols auf der Oberfläche, wird zunächst von einer Adsorption auf den Al_2O_3 -Defektplätzen und den Pd-Partikeln ausgegangen, bevor diese bei höheren Dosierungen voll belegt sind. Anschließend werden reguläre Al_2O_3 -Plätze eingenommen, was ebenfalls in [129] angenommen wurde. Korrespondierende Schwingungsspektren sind in Abb. 4.4 dargestellt. Hierbei wurde die Oberfläche bei 120 K mit 1 L Methanol belegt und nachfolgend der CH-Bereich temperaturabhängig vermessen. Die zunächst bei 2830 cm^{-1} und 2940 cm^{-1} cm detektierten Banden werden mit zunehmender Temperatur gedämpft, bevor sie ab 180 K nicht mehr aufzulösen sind. Eine spektrale Differenzierung der Adsorption auf Al_2O_3 und den Pd-Nanoteilchen kann aufgrund der geringen Frequenzunterschiede sowie der begrenzten Auflösung und Qualität der Spektren nicht erfolgen. Weiterhin lassen sich auch keine zusätzlichen Resonanzen beobachten, die auf eine Methoxy-Bildung hindeuten.

Eine interessante Eigenart weist das Pd/ Al_2O_3 /NiAl(110)-System im Vergleich zu Pd(111) und Al_2O_3 auf: Für die Sättigung des Monolagenpeaks wird eine doppelt so hohe Dosierung benötigt. Reichen für Pd(111) und Al_2O_3 noch ca. 0,5 L für eine komplette Monolagenbedeckung aus, bildet sich im vorliegenden Fall erst nach einer Dosierung von 1 L ein Multilagenpeak heraus.

Prinzipiell können zwei Erklärungsmöglichkeiten für dieses Verhalten herangezogen werden. Denkbar ist einerseits, dass tatsächlich doppelt so viele Methanolmoleküle auf der Oberfläche des Pd/NiAl(110)/ Al_2O_3 -Systems gebunden sind und daher eine doppelt so hohe Dosierung für die Sättigung der Monolage benötigt wird. Als zweite Möglichkeit kommt ein verminderter Haftkoeffizient für die Methanoladsorption in Betracht. Beide Möglichkeiten sollen nachfolgend diskutiert werden.

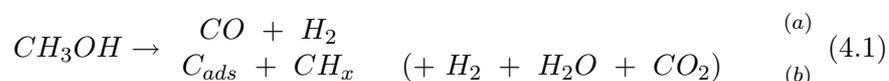
Die aufgrund der aufgedampften dreidimensionalen Pd-Partikel um 25% vergrößerte Substratoberfläche sollte unter Voraussetzung gleicher Packungsdichten des Methanols auf Pd und Al_2O_3 auch nur einen um 25% vergrößerten Monolagenpeak zur Folge haben. Zwar ergibt sich bei einem direkten, quantitativen Vergleich der Spektren für die Al_2O_3 - bzw. Pd(111)-Oberfläche und des Pd/ Al_2O_3 /NiAl(110)-Systems eine Erhöhung des Monolagenpeaks um 30%. Dieser Wert ist aufgrund schlechter Vergleichbarkeit von Desorptionsspektren, welche an verschiedenen Tagen gemessen werden, mit einem recht hohen Fehler behaftet. Auszuschließen ist jedoch eine effektive Verdopplung der Methanolmenge für das Clustersystem. Ginge man dennoch von einer Verdopplung der Methanolmenge auf der Oberfläche aus, müsste dies eine stark erhöhte Methanoldichte im Vergleich zur Pd(111)- oder Al_2O_3 -Oberfläche zur Folge haben. Dies ist jedoch nur dann vorstellbar, wenn man von einer starken Verkipfung der Methanolmoleküle auf der Pd(111)- und Al_2O_3 -Oberfläche mit einer damit verbundenen geringeren Packungsdichte auf dem Substrat ausgeht, welche auf dem Clustersystem nicht mehr vorhanden sein dürfte. Bereits für die Pd(111)- und Al_2O_3 -Oberfläche geht man jedoch von einer hohen Packungsdichte mit nahezu senkrechter Geometrie aus. Insgesamt erscheint diese Variante aufgrund der genannten Argumente als nicht sehr wahrscheinlich.

Die zweite mögliche Erklärung ist ein herabgesetzter Haftkoeffizienten für das

Methanol während der Dosierung. Bei den verwendeten geringen Temperaturen geht man in der Literatur von einem Haftkoeffizienten von nahezu eins aus. Wenn man eine relativ hohe (substratunabhängige) Packungsdichte voraussetzt (beispielsweise $6 \cdot 10^{-14} / \text{cm}^2$ für Methanol auf Pd(110) [121]) ergibt sich innerhalb des Fehlers auch ein hoher Haftkoeffizient für Pd(111) und Al_2O_3 . Dieser erscheint für das Pd/ Al_2O_3 /NiAl(110)-System für die Bildung einer Monolage herabgesetzt. Für die Multilage ergibt sich wieder ein höherer Wert (vergleichbar mit Pd(111) und Al_2O_3), was die letzten drei Kurven in Abb. 4.4 implizieren. Eine Erklärungsmöglichkeit für ein solches Verhalten könnte die Modifikation der Al_2O_3 -Oberfläche durch die Pd-Nanopartikel sein. In Kap. 2.3 wurde bereits erwähnt, dass die bei 300 K präparierten Pd-Nanoteilchen bevorzugt an Liniendefektplätzen nukleieren und deren Anzahl somit herabgesetzt ist. Setzt man nun voraus, dass die Methanoladsorption ebenfalls bevorzugt an diesen Defekten stattfindet und ein Inselwachstum vorliegt, könnte man aufgrund der herabgesetzten Zahl der Liniendefekte von einem geringeren Haftkoeffizienten ausgehen. Eine Bedingung hierfür ist jedoch die Existenz eines schwach gebundenen Precursorzustands, der auch eine Methanoldesorption bei niedrigen Temperaturen ermöglicht. Dieser hätte zur Folge, dass innerhalb einer gewissen Verbleibzeit des Methanolkörpers auf der Oberfläche ein Defektplatz bzw. ein bereits adsorbiertes Methanolkörper gefunden werden muss, ansonsten erfolgt eine Desorption. Sind nun weniger Nukleationszentren für die Methanoladsorption vorhanden, könnte dies den herabgesetzten Haftkoeffizienten erklären. Zur Untermauerung dieser Annahme können jedoch keinerlei experimentelle Daten herangezogen werden. Demnach bleibt die Ursache für dieses Verhalten offen.

4.2 Methanolersetzung

Wie eingangs erwähnt, bestehen neben der Desorption auch verschiedene Kanäle der Methanolersetzung. Diese treten im Vergleich zur Desorption nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit auf, so dass diese unter den bisher vorgestellten Bedingungen nicht in Erscheinung getreten sind. Unter Reaktionsbedingungen kann jedoch aufgrund des erhöhten Methanoldrucks und der damit verbundenen erhöhten Auftreffrate sowie der höheren Temperaturen eine Zersetzung detektiert werden. Dabei existieren prinzipiell zwei Reaktionspfade. Bei einem bleibt die zentrale CO_M -Bindung intakt und nur die periphere OH- und die CH-Bindungen werden aktiviert. Als Produkte entstehen hierbei CO und H_2 (gemäß Gl. 4.1 (a)). Der zweite Reaktionspfad zeichnet sich durch den Bruch der zentralen C-O-Bindung aus. Auf der Pd-Oberfläche verbleibt dann eine CH_x -Spezies, welche entweder mit Wasserstoff zu Methan reagieren kann oder weiter zu Kohlenstoff dehydrieren kann. Der restliche bei der Reaktion entstehende Wasserstoff und Sauerstoff kann als H_2 , CO_2 oder Wasser desorbieren (siehe Gl. 4.1 (b)). Die Bildung dieser Kohlenstoffspezies (CH_x mit $x=0-3$) kann eine Vergiftung der Pd-Oberfläche zur Folge haben, die eine weitere Methanoladsorption verhindert.



Obwohl es relativ viele Veröffentlichungen zur Methanolzerersetzung gibt, werden die genauen Mechanismen noch diskutiert. Nahezu alle Autoren gehen davon aus, dass die Dehydrierung des Methanols zu CO und H₂ über eine Methoxy-Spezies (CH₃O) abläuft, die anschließend schrittweise zu CH₂O, CHO und CO dehydriert wird. Der zweite Mechanismus, bei dem die zentrale CO-Bindung aktiviert wird, ist hingegen umstritten. Einige Autoren können unter UHV-Bedingungen keine Aktivierung der CO_M-Bindung beobachten [126, 132]. Die Ergebnisse anderer Arbeiten, bei denen sie im sehr geringen Maße nachgewiesen wird, sind zudem teilweise widersprüchlich, und es werden verschiedene Modelle vorgeschlagen.

Einerseits wird eine Aktivierung der CO_M-Bindung auf Pd an Defekten bzw. Stufen in Betracht gezogen [92, 121, 122, 133, 134]. Diese These wird durch Messungen von *Schauer mann et al.* gestützt, die einen bevorzugten CO_M-Bindungsbruch an Kanten von oxidgetragenen Pd-Nanopartikeln nahe legen [135, 136]. Andererseits deuten XPS-, SIMS- und TPD-Messungen der Gruppe um *Winograd* auf einen anderen Mechanismus hin. Aufgrund von bedeckungs- und temperaturabhängigen XPS-, SIMS- und TPD-Messungen zur CO_M-Aktivierung, haben die Autoren einen sog. *bimolekularen* Mechanismus vorgeschlagen, demzufolge zwei benachbarte Methanolmoleküle derart miteinander reagieren, dass eine Methoxy-Spezies sowie eine Methyl-Gruppe (und H₂O) auf der Oberfläche gebildet werden. Eine CO_M-Aktivierung findet diesem Modell nach nur bei einer hohen Oberflächenkonzentration von nahezu einer Monolage Methanol statt [124, 137, 138]. Hingegen ergaben Isotopenaustauschexperimente von *Guo et al.* keine Hinweise auf die Aktivierung der zentralen CO-Bindung des Methanolmoleküls auf Pd(111). Hierfür wurden verschiedene Dosierungen und Proben Temperaturen zwischen 87 K und 245 K gewählt [132].

Eine Erklärungsmöglichkeit für die voneinander abweichenden Ergebnisse der Gruppen könnte die unterschiedliche Kinetik der verschiedenen Reaktionspfade sein. Sowohl die schnelle Dehydrierung (Reaktionspfad 1) als auch die CO_M-Aktivierung (Reaktionspfad 2) können auf einer atomar glatten Oberfläche stattfinden, letztere jedoch bei einer sehr geringen Rate. Diese ist für die schwere Detektierbarkeit des CO_M-Bindungsbruchs unter UHV-Bedingungen verantwortlich. Bei höheren Methanoldrücken bzw. höheren Temperaturen sollten demnach nachweisbare Mengen einer Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche detektierbar sein.

Um die Zersetzungsmechanismen zu untersuchen und obige Modelle zu überprüfen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Methanolzerersetzung auf Pd(111) sowie auf den oxidgetragenen Pd-Nanoteilchen bei Methanoldrücken zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ mbar und 100 mbar und bei Temperaturen zwischen 300 K und 550 K untersucht. Neben den am Fritz-Haber-Institut gemessenen SFG-Spektren werden auch (Hochdruck-) XPS-Messungen an Pd(111) diskutiert, die aus einer Kooperation mit dem *Boreskov Institut (Novosibirsk, Russland)* entstanden sind. Die XPS-Spektren wurden dabei von *V. V. Kaichev et al.* ohne meine direkte Mitwirkung aufgenommen und quantitativ ausgewertet. Diese beiden komplementären Spektroskopietechniken sind sowohl unter UHV- als auch unter Hochdruckbedingungen einsetzbar. Mit ihnen können oberflächen-sensitive Information zur Methanolzerersetzung *in-situ* gewonnen werden. Alle

gezeigten XPS-Spektren wurden bei einer Photonenenergie von 1486,6 eV (Al K_{α}) aufgenommen. Im Falle der oxidgetragenen Pd-Nanopartikel wurden lediglich SFG-Messungen durchgeführt.

Methanolersetzung bei $5 \cdot 10^{-7}$ mbar

In Abb. 4.5 sind XPS- und SFG-Spektren zur Methanolersetzung auf Pd(111) bei einer Proben temperatur von 300 K und einem Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar in Intervallen von 30 bzw. 60 Minuten dargestellt. Abb. 4.5 a zeigt die Schwingungsregion für adsorbiertes CO als Produkt der Methanolersetzung. In den SFG-Spektren kann eine Resonanz bei 1929 cm^{-1} beobachtet werden. Aufgrund der bereits in Kapitel 3.1.1 vorgestellten Messungen und der darin zitierten Literatur wird dieser Peak brückengebundenem CO einer (lokalen) CO-Belegung von ca. 0,5 ML zugeschrieben. Es wurden keine CH-Schwingungssignale ($2600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$) detektiert, was auf die Abwesenheit bzw. auf eine sehr geringe Konzentration von adsorbierten Methanol, Methoxy oder CH_x -Spezies schließen lässt. Die SFG-Spektren implizieren einen sofortigen Aufbau einer CO-Bedeckung, die sich innerhalb der Messzeit von 210 min nicht ändert. Da eine CO-Bedeckung von 0,5 ML der Sättigungsbelegung bei 300 K auf Pd(111) entspricht, wurden keine höheren CO-Belegungen beobachtet.

Korrespondierende C1s-XPS-Messungen wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt. In Abb. 4.5 b ist eine Überlagerung zweier Peaks zu beobachten. Mittels Kurvenanpassung unter Verwendung asymmetrischer *Doniach-Sanjic*-Funktionen [140], deren Verwendung aufgrund der Bindung mit einem metallischen Substrat notwendig ist, und einem *Shirley*-Hintergrund [141] können die Bindungsenergien sowie die absoluten Konzentrationen ermittelt werden.⁴ Abb. 4.5 c zeigt die aus der Fit-Anpassung erhaltene Kurve, wobei deren Anteile als durchgezogene Linien und die Messwerte als Punkte dargestellt sind. Die ermittelten Werte für die Konzentration der beiden Spezies wurden zusätzlich in Abb. 4.5 d gegen die Zeit bzw. die Dosierung aufgetragen.

Der Peak bei 285,6 eV bleibt während der Messzeit nahezu konstant. Aufgrund seiner Bindungsenergie kann er einer CH_xO -Spezies ($x=0\text{-}4$), d.h. Methanol, einer Methoxy-Spezies (CH_3O), sowie CH_2O , CHO und CO zugeordnet werden. Die quantitative Analyse ergibt eine Bedeckung von ca. 0,5 ML. Da eine identische Belegung für CO in den SFG-Spektren zu beobachten ist, wird der bei 285,6 eV detektierte Peak adsorbiertem CO zugeordnet, was im Einklang mit früheren Studien steht: Bei Temperaturen von über 150 K führt die dissoziative Adsorption von Methanol zur Bildung einer Methoxy-Spezies, welche zwischen 250 K und 300 K weiter zu CO und H_2 zersetzt wird. Beispielsweise wurden die der Methoxy-Spezies zugeordneten Peaks in EELS-Spektren, welche durch Dosierung von Methanol auf Pd(111) und Pd(110) zwischen 200 K und 250 K generiert wurden, bei einer Erhöhung der Temperatur auf 300 K nicht mehr beobachtet. Wurde Methanol direkt bei 300 K angeboten, konnten lediglich CO-Peaks detektiert werden [126, 127, 142]. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens des Photoelektronen-Spektrometers kann nicht zwischen

⁴Zur Mengenkalisierung wurde eine $\text{CO}(2 \times 2)$ -Überstruktur als Eichung herangezogen. Für eine frisch präparierte Pd-Oberfläche war die Menge an Kohlenstoff unter dem Sensitivitätsniveau des Spektrometers [26].

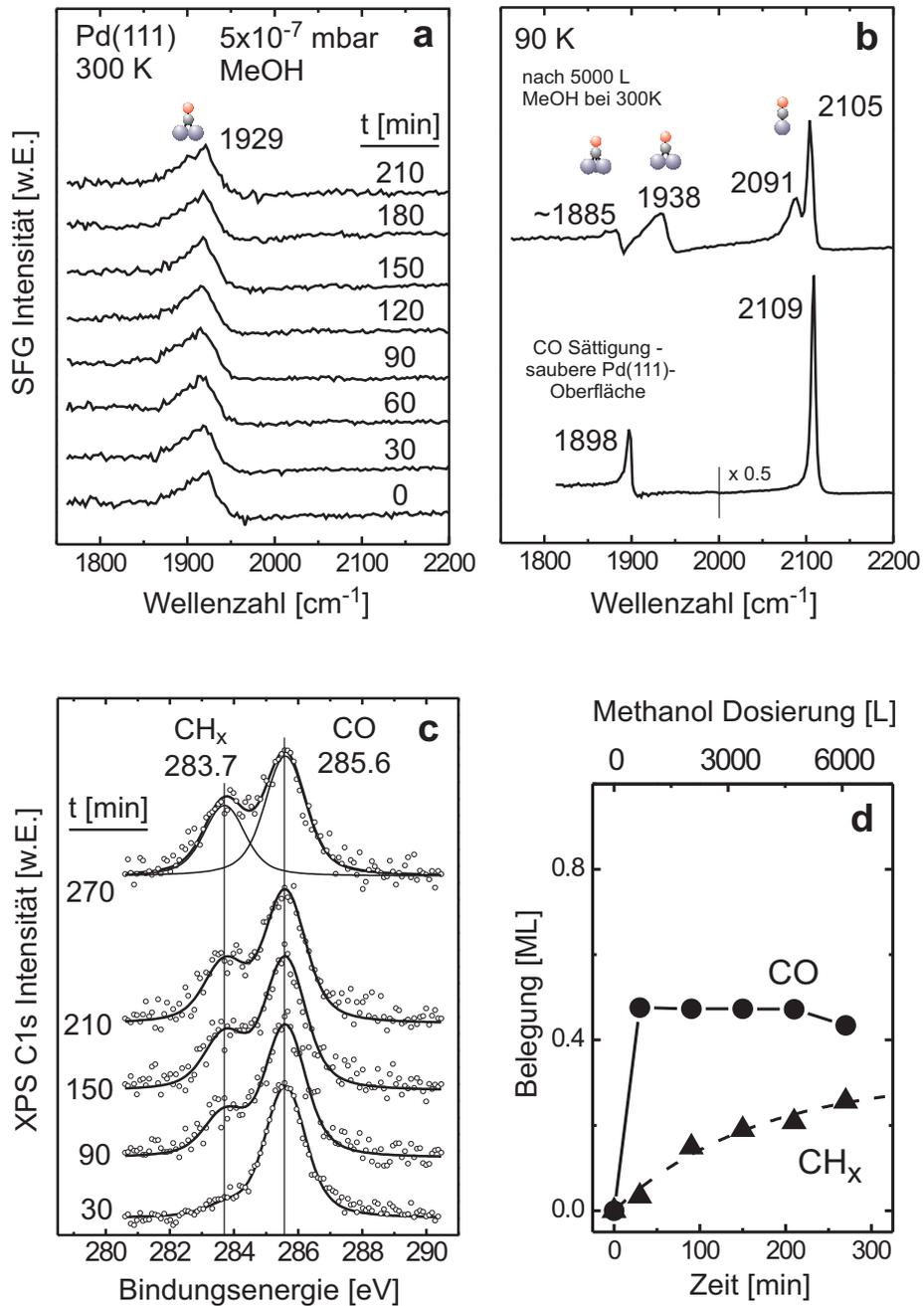


Abbildung 4.5: SFG- und XPS-C1s-Spektren (a+c) aufgenommen bei einem Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar Methanol bei 300 K. Die quantitative Analyse der XPS-Spektren ist in (d) dargestellt, die CO-Adsorption bei 100 K vor und nach der Methanol-dosierung in (b). Die gestrichelte Linie in (d) basiert auf der Annahme einer Kinetik erster Ordnung, nach dem die CH_x -Rate proportional zu den freien Oberflächenplätzen ist. (XPS-Daten (c) von [139])

brücken- und muldengebundenem CO unterschieden werden. Hochauflösende XPS-Studien legen eine Koexistenz beider Spezies bei 300 K nahe [51].

Die zweite in Abb. 4.5 c detektierte Komponente bei 283,7 eV nimmt mit der Zeit zu. Aufgrund der Bindungsenergie, welche im typischen Bereich für Kohlenstoff bzw. für Fragmente von Kohlenwasserstoffen auf Übergangsmetall-oberflächen liegt [143, 144], wird sie einer CH_x -Spezies ($x = 0-3$) zugeordnet. Aufgrund der quantitativen Analyse der XPS-Daten wird die Konzentration dieser Spezies nach 210 Minuten (entsprechend einer Dosierung von 5000 L Methanol) bei 300 K auf ca. 0,2 ML abgeschätzt. Offensichtlich hat diese Menge keinen Einfluss auf die CO-Adsorbatstruktur während der Methanolexposition. Der Aufenthaltsort dieser Kohlenstoffspezies kann durch einen Oberflächenstrukturtest mittels CO-Adsorption bei niedrigen Temperaturen eingegrenzt werden.

Hierfür wurde vor und nach der Methanoldosierung die CO-Adsorption bei 100 K studiert (Abb. 4.5 d). Kühlt man eine saubere Pd(111)-Oberfläche in $3 \cdot 10^{-6}$ mbar CO bis auf 100 K ab, so erhält man gemäß Kap. 3.1.1 eine perfekte (2x2)-CO-Überstruktur. Wiederholt man diese Messung nach einer Methanolexposition von ca. 5000 L bei 300 K, ist nur noch eine Überlagerung einer (2x2)-Struktur mit einer, deren lokale Belegung ca. 0,65 ML beträgt, zu beobachten. Da die Probe bei hinreichend hohem CO-Hintergrunddruck abgekühlt wurde, ist eine Nichtgleichgewichtsstruktur aufgrund eines zu niedrigen Gasdrucks, wie in Kap. 3.1.1 vorgestellt, während des Abkühlens ausgeschlossen. Vielmehr deutet die Abnahme des hollow-Peaks sowie die Existenz einer zusätzlichen Adsorbatüberstruktur, die nur brücken- und lineargebundenen CO beinhaltet, auf die Bindung der Kohlenstoffspezies an dreifach koordinierte Muldenplätze hin. Die CH_x -Spezies in diesen Adsorptionsplätzen verhindert lokal eine (2x2)-Überstruktur mit mulden- und brückengebundenem CO und steuert das Adsorbat in eine Konfiguration, bei der kein dreifach gebundenes CO vorhanden ist, was bei der 0,65 ML-Struktur der Fall ist. Eine irreversible Restrukturierung der Oberfläche ist ausgeschlossen, da keine CO-Resonanzen um 1990 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} auftreten, welche charakteristisch für Oberflächendefekte sind [25, 62].

Die bevorzugte Bindung der CH_x -Spezies an Muldenplätze könnte zudem auch Hinweise auf deren Stöchiometrie geben. Theoretische Rechnungen belegen, dass CH_x -Fragmente ($x = 0-3$) bevorzugt in tetraedischer Geometrie zur Pd-Oberfläche binden [145, 146]. C bzw. CH ist demnach bevorzugt an Muldenplätze, CH_2 an Brückenplätze und CH_3 linear an on-top-Plätze gebunden. Daher impliziert die in Abb. 4.5 d beobachtete Blockierung der Muldenplätze die Existenz von Kohlenstoffatomen und/oder einer CH-Spezies. Dies wird zusätzlich durch SFG-Messungen, bei denen keine Resonanzen im CH-Bereich detektiert werden konnten, und XPS-Daten aus der Literatur gestützt: Die C1s-Bindungsenergie beträgt 283,7 eV für isolierte Kohlenstoffatome, die in dreifach gebundenen Muldenplätzen lokalisiert sind [144].

In der Literatur ist die Stabilität der bei der Methanolersetzung erzeugten Methylfragmente (CH_3) umstritten. Einerseits berichten *Rebholz et al.*, dass sie bis 500 K stabil seien [133, 147, 148]. Messungen von *Chen et al.* berichten ebenfalls von einer Stabilität bis 400 K, bevor die Methylgruppe bei weiterer

Temperaturerhöhung vollständig zu CH_2 , CH und schließlich zu C dehydriert [124]. Im Gegensatz hierzu berichten *Solymsi et al.* von einer vollständigen Dehydrierung der CH_3 -Spezies (welche durch die Zersetzung von CH_3I auf $\text{Pd}(100)$ bei 250 K erzeugt wird) bereits ab Temperaturen von 300 K [149,150]. Bei diesen Temperaturen ergeben sich keine spektroskopischen Hinweise auf CH -Fragmente [151,152]

In Anbetracht dieser widersprüchlichen Veröffentlichungen und in dieser Arbeit durchgeführten Messungen, kann keine eindeutige Aussage über die Beschaffenheit der CH_x -Spezies getroffen werden. Zwar ergeben sich gewichtige Hinweise auf eine vollständige Dehydrierung der Methylfragmente zu atomaren Kohlenstoff. Da ein direkter Nachweis hier jedoch nicht erbracht werden kann, wird diese Spezies weiterhin als CH_x benannt.

Korrespondierende Messungen zur Methanolzerersetzung auf $\text{Pd}(111)$ wurden auch bei einer Probertemperatur von 400 K durchgeführt (vgl. Abb. 4.6). In den SFG-Spektren ist nur eine sehr schwache Resonanz zwischen 1860 cm^{-1} und 1890 cm^{-1} zu erkennen, welche charakteristisch für muldengebundenes CO bei CO -Belegungen geringer als 0,3 ML ist. In den XPS-Spektren können ebenfalls zwei Peaks bei 285,6 eV und 284,0 eV beobachtet werden, die in analoger Weise CO und CH_x zugeordnet werden. Die totale CO -Bedeckung bleibt während der Messzeit konstant und beträgt gemäß der quantitativen Analyse der XPS-Spektren ca. 0,2 ML, was im Einklang mit den SFG-Messungen steht (vgl. Abb. 4.6 a+d). Die CH_x -Konzentration wächst nach einer Expositionsdauer von 270 min (was einer Dosierung von 6000 L entspricht) kontinuierlich bis auf 0,75 ML an. Der nach den Methanolexperimenten durchgeführte Test der Oberflächenstruktur mit Hilfe der CO -Adsorption, ergab erneut eine partielle Blockierung von Muldenplätzen durch die CH_x -Spezies auf der Oberfläche. Überraschenderweise hat die recht hohe CH_x -Konzentration von 0,5-0,6 ML nur einen geringen Einfluss auf die CO -Adsorption, obwohl man eine massive Blockierung der CO -Adsorption aufgrund der hohen CH_x -Konzentration erwarten würde. Zusätzlich fällt eine geringfügig erhöhte Bindungsenergie des $\text{C}1\text{s}$ -Peaks in den XPS-Spektren auf (300 K: 283,7 eV, 400 K: 284,0 eV), die auf eine veränderte Form dieser CH_x -Spezies hindeutet. Beide Effekte hängen vermutlich damit zusammen, dass die CH_x -Spezies völlig dehydriert ist und somit ausschließlich Kohlenstoff vorliegt. Dieser kann aufgrund der erhöhten Temperatur partiell in *subsurface*-Bindungsplätze diffundieren. Theoretische Rechnungen ergeben für Kohlenstoff, welcher an fcc-Oberflächenplätzen bzw. oktaedrischen *subsurface*-Plätzen gebunden ist, annähernd isoenergetische Niveaus [153]. Unter der Annahme, dass ein Teil des generierten Kohlenstoffs diese Plätze einnimmt, kann man die beobachtete CO -Adsorption verstehen. Die höhere Temperatur von 400 K und die lange Dauer der Experimente sollten den Diffusionsprozess begünstigen. Auch die verschobene XPS-Bindungsenergie des Kohlenstoffpeaks deutet auf die Modifikation der Bindung hin. In diesem Zusammenhang sollte angemerkt werden, dass Blindversuche ergeben, dass die Kohlenstoffbildung nicht photoinduziert ist (die zwei obersten Kurven in Abb. 4.6 c entsprechen einer Dosierung von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar Methanol bei 400 K nach 270 und 330 min ohne vorherige Röntgenstrahlung. Ein Vergleich ergibt eine vollständige Übereinstimmung mit den Spektren, die bei konstantem

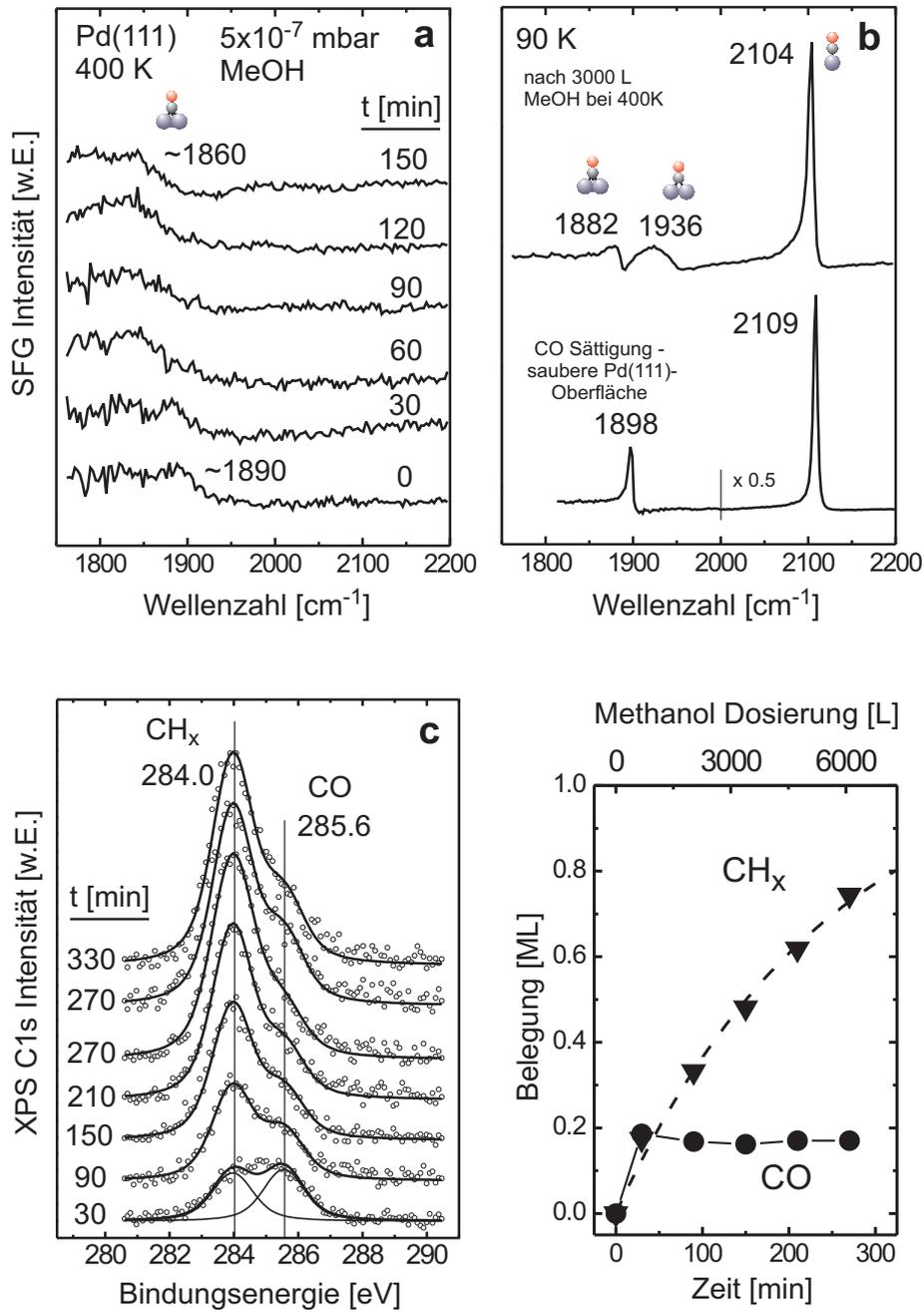


Abbildung 4.6: SFG- und XPS-C1s-Spektren (a+c) aufgenommen bei einem Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar Methanol bei 400 K. Bei den beiden nach 270 min und 330 min gemessenen XPS-Spektren war die Probe zuvor keiner Röntgenstrahlung ausgesetzt. Die quantitative Analyse der XPS-Spektren ist in (d) dargestellt, die CO-Adsorption bei 100 K vor und nach der Methanoldosierung in (b). (XPS-Daten (c) von [139])

Röntgenfluss aufgenommen wurden).

Interessanterweise ist die Rate der Kohlenstoffbildung anfangs bei 300 K und 400 K relativ hoch ($\sim 1,7 \cdot 10^{-3}$ ML/min bei 300 K, $\sim 5,7 \cdot 10^{-3}$ ML/min bei 400 K) und nimmt im weiteren Verlauf der Messung ab. Ein ähnlicher Effekt wird für die Methanolzersetzung auf oxidgetragenen Pd-Nanoteilchen beobachtet [136]. Als Erklärung hierfür wird eine rasche Zersetzung auf den Partikelkanten und Defekten, welche dann durch CH_x blockiert werden, und eine langsamere Methanolzersetzung auf den (111)-Facetten herangezogen. Nachfolgend soll ein alternatives Erklärungsmodell für das Verhalten auf der Pd(111)-Oberfläche vorgestellt werden. Dieses basiert nicht auf einen defektinduzierten Mechanismus, sondern es wird vorgeschlagen, dass die anfänglich hohe Rate der CH_x -Bildung mit der hohen Anzahl zur Verfügung stehender Pd-Oberflächenplätze zusammenhängt. Für die Methanolzersetzung werden (mehrere) freie Pd-Plätze benötigt, die mit ansteigender Exposition zunehmend durch gebildete CH_x -Spezies vergiftet werden und so nicht mehr zur einer weiteren Zersetzung beitragen können. Die gestrichelten Linien in Abb. 4.5 d und Abb. 4.6 d sind gefittete Kurven gemäß eines simplen Modells erster Ordnung, bei der die Rate der CH_x -Bildung proportional zur Anzahl der Dissoziationsplätze ($[\ast]$) ist. Unter der Annahme einer Abhängigkeit nullter Ordnung für das Methanol (die Methanolmenge nimmt im Laufe des Experiments nicht ab), folgt für die Konzentration der Kohlenstoffspezies:

$$[\text{CH}_x]_t = [\ast]_{t=0} \cdot (1 - e^{-krt}). \quad (4.2)$$

Die mittels Gl. 4.2 gefitteten Kurven modellieren die Daten relativ gut, ohne dass auf einen defektinduzierten Mechanismus zurückgegriffen werden muss. Natürlich könnten die vorhandenen Defekte auch in diesem Fall die größte Aktivität bzgl. der Aktivierung der CO_M -Bindung haben, jedoch sollten diese aufgrund ihrer geringen Dichte nicht ins Gewicht fallen und dürften dann außerdem innerhalb kurzer Zeit vergiftet sein.

Pd/Al₂O₃/NiAl(110)

Abb. 4.7 a zeigt die SFG-Spektren der CO-Region in Abhängigkeit von der Dauer der Methanolexposition. In Analogie zu den Messungen auf Pd(111) ist auch hier bereits im ersten Spektrum eine voll ausgebildete CO-Belegung der Pd-Nanopartikel zu erkennen, was die rasche Dehydrierung des Methanols auf den Pd-Nanoteilchen unter diesen Bedingungen demonstriert. Es sind zwei Banden zu erkennen, welche zweifach koordiniertem CO (1920 cm^{-1} bis 1950 cm^{-1}) und einfach koordiniertem CO (2065 cm^{-1}) auf Pd zugeordnet werden. Ein identisches Schwingungsspektrum erhält man bei dieser Temperatur auch mit einer Sättigungsbelegung CO (ohne CO-Hintergrunddruck). Eine genauere Analyse des bridge-Peaks ergibt eine Überlagerung zweier Peaks, die eine Frequenzdifferenz von ca. 30 cm^{-1} aufweisen. Analog zu den Messungen zur reinen CO-Adsorption, werden diese beiden Peaks brückengebundenem CO auf regulären (111)-Facetten sowie auf (100)-Facetten und Kanten- bzw. Defektplätzen zugeordnet. Mit zunehmender Exposition erscheint die CO-Belegung nahezu unverändert, was ebenfalls bereits bei den Messungen auf Pd(111) beobachtet wurde. Eine geringere Akkumulierung von Kohlenstoff bzw. einer

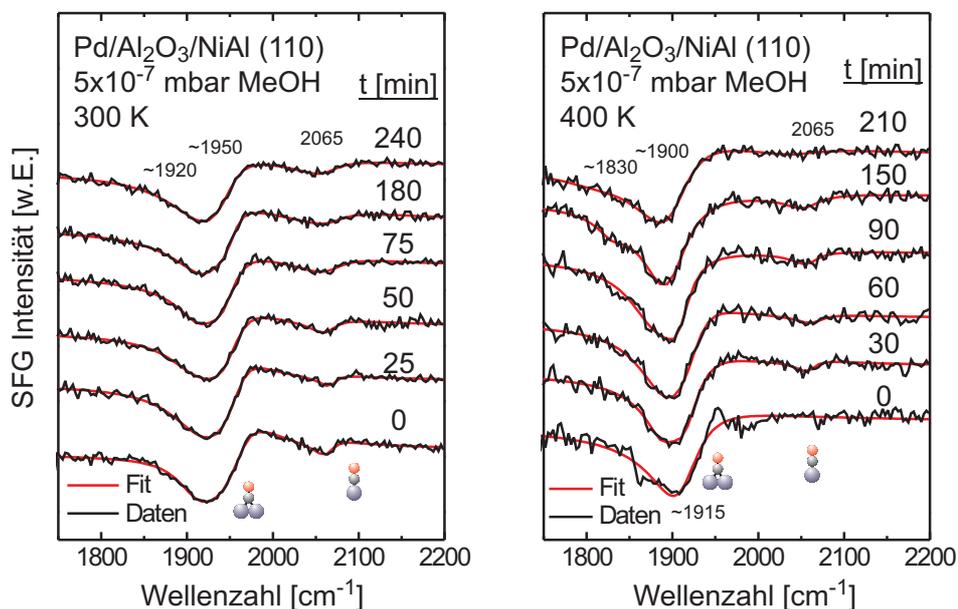


Abbildung 4.7: SFG-Spektren aufgenommen bei einem Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar Methanol bei 300 K und 400 K

Kohlenstoffspezies, die aufgrund der kleinen Konzentration bzw. der möglichen *subsurface*-Bindung die CO-Adsorption nicht beeinflusst, ist wahrscheinlich, kann jedoch aufgrund fehlender XPS-Messungen nicht überprüft und quantifiziert werden.

Wird die Messreihe bei einer Proben temperatur von 400 K wiederholt, so beobachtet man ebenfalls einen sofortigen Aufbau einer CO-Belegung. Zu erkennen sind eine sehr schwache Resonanz bei ca. 2060 cm^{-1} (linear gebundenes CO) und ein breiter, stärker ausgeprägter Peak zwischen 1800 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} . Eine Kurvenanpassung der Resonanz weist auf eine Superposition zweier Peaks hin, wobei der eine eine Frequenz zwischen 1900 cm^{-1} und 1915 cm^{-1} und der andere eine Frequenz um 1830 cm^{-1} aufweist. Aufgrund früherer Messungen zur CO-Adsorption auf Pd-Nanopartikeln und Einkristalloberflächen, wird die Resonanz um 1830 cm^{-1} muldengebundenem CO auf (111)-Facetten und die Resonanz um 1900 cm^{-1} der CO-Adsorption auf Kantenplätzen sowie auf (100)-Facetten in zweifacher Koordinierung zugeordnet [38, 44, 154].

Mit zunehmender Methanoldosierung ist eine leichte Verschiebung der CO-Resonanzen zu verzeichnen, was auf eine geringe Abnahme der tatsächlichen CO-Belegung hindeutet. Ob es sich hierbei ausschließlich um eine Abnahme der CO-Konzentration auf den (100)-Facetten und Kanten des Partikels handelt oder ob auch die CO-Konzentration auf den (111)-Facetten im gleichen Maße abnimmt, ist aufgrund der schlechten Signalqualität nicht eindeutig zu

entscheiden. Nach den Messungen zur Methanolzerersetzung bei einem Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar wurde die Oberfläche mittels CO-Adsorption bei niedrigen Temperaturen untersucht, um evtl. vorhandene Kohlenstoffverunreinigungen auf der Oberfläche indirekt nachzuweisen. Verglichen mit einer unkontaminierten Oberfläche konnten jedoch keine gravierenden Unterschiede in der CO-Adsorption festgestellt werden. Eine Blockierung konnte nicht detektiert werden. Eine geringfügige Umordnung wie im Fall der Pd(111)-Oberfläche ist nicht auszuschließen, jedoch für die Pd-Nanopartikel nicht messbar, da von vorne herein die Adsorbatstruktur aus CO-hollow-, bridge- als auch on-top-CO besteht.

Ähnliche Messungen wurden von *Schauer mann et al.* auf den oxidgetragenen Pd-Nanoteilchen bei einer erhöhten Proben temperatur von 440 K durchgeführt [136]. In den zeitaufgelösten IRAS-Spektren ist ebenfalls eine Komponente bei 1900 cm^{-1} und eine weitere bei 1810 cm^{-1} zu beobachten⁵. Mit zunehmender Messzeit ist eine stärkere Dämpfung des Peaks bei 1900 cm^{-1} zu erkennen und eine etwas schwächere für die IR-Absorption um 1800 cm^{-1} . Der in [136] veröffentlichten Spektrenserie ist auch eine Verminderung der CO-Belegung auf den regulären (111)-Facettenplätzen zu entnehmen. Nach einer Methanolexposition von rund 7000 L wurde die kontaminierte Oberfläche mittels CO-Adsorption charakterisiert. Es wurde eine verstärkte Kohlenstoffakkumulierung an Kantenplätzen und (100)-Facetten beobachtet, was im Zusammenhang mit den zeitaufgelösten Spektren als Beweis für eine erheblich gesteigerte Aktivität an diesen Plätzen gewertet wurde.

Hierbei bleibt anzumerken, dass die Probe aus messtechnischen Gründen nach der Methanolexposition und vor der darauffolgenden CO-Dosierung auf 465 K geheizt wurde. Dies sollte sowohl eine verstärkte Oberflächendiffusion als auch eine verstärkte *subsurface*- bzw. Volumendiffusion von Oberflächen-Kohlenstoff in das Innere des Partikels nach sich ziehen. Bei der Charakterisierung der Oberfläche mittels CO-Adsorption wurde nach der Methanolexposition eine nahezu reguläre IR-Absorption für CO gebunden auf den (111)-Facetten beobachtet, wobei die *in-situ* gemessenen CO-Spektren eine Abnahme der CO-Konzentration auf diesen Plätzen hindeuten. Auch ist bei den in [136] durchgeführten XPS-Messungen nach der Methanolexposition ein großer Kohlenstoffpeak zu erkennen, dessen Größe mit dem CO-Peak nach einer CO-Sättigung bei 300 K vergleichbar ist. Geht man von einer ausschließlichen Lokalisierung des Kohlenstoffs an Kanten und Defekten sowie (100)-Facetten aus, sollte dieser Peak kleiner sein. Daher kann auch hier von einer substantiellen Kohlenstoffakkumulierung in *subsurface*- und Volumenplätzen ausgegangen werden. Die Kohlenstoffdiffusion kann dabei bereits während des Experiments erfolgen, was die Messungen auf Pd(111) bei 400 K nahe legen. Das Erhitzen der Probe nach der Methanoldosierung führt höchstwahrscheinlich zu einer partiellen Oberflächenreinigung. Dass danach immer noch alle Defektplätze mit Kohlenstoff kontaminiert sind, könnte an einer verstärkten Bindung an diesen liegen. Die erhöhte Kohlenstoffdiffusion bei höheren Temperaturen könnte auch einen Strukturtest mittels CO-Adsorption nach einer Temperung be-

⁵Die marginale Verschiebung der CO-Peaks zu geringeren Wellenzahlen ist in der höheren Proben temperatur begründet, welche eine geringere CO-Belegung zur Folge hat.

einflussen. Abschließend kann festgehalten werden, dass die Annahme einer ausschließlich Aktivierung des Methanols an Defektplätzen, wie beispielsweise in [132] vorgeschlagen wurde, im Lichte der zuvor dargelegten Ergebnisse zum Zersetzungsverhalten auf Pd(111) nicht haltbar ist. Die Möglichkeit einer gesteigerten Aktivität gegenüber atomar perfekten Facetten bleibt jedoch unbestritten, kann jedoch ohne genauere XPS-Analysen nicht quantifiziert werden.

Methanolzerersetzung bei 0,1 bis 50 mbar

Pd(111)

SFG- und XPS-Spektren zur Methanolzerersetzung bei 0,1 mbar sind in Abb. 4.8 zusammengestellt. In den SFG-Spektren sind bei einem Hintergrunddruck von 0,1 mbar Methanol zwei Resonanzen im CO_{ads} -Schwingungsbereich zu erkennen. Der Peak zwischen 1920 cm^{-1} und 1930 cm^{-1} wird brückengebundenem CO zugeordnet. Die schwache Resonanz bei 2065 cm^{-1} deutet auf eine sehr geringe Konzentration von linear gebundenem CO hin. Obwohl unter UHV-Bedingungen die Kombination aus niederfrequentem ($< 1950\text{ cm}^{-1}$) brückengebundenen CO und on-top-CO nicht auftritt, ist ein ähnliches Phänomen bereits bei der Hochdruckadsorption von CO auf Pd(111) aufgetreten, jedoch dann nur bei höheren Temperaturen. Auch wenn dieser Peak nicht vollständig erklärt werden kann, mag die hohe CH_x -Konzentration dafür verantwortlich sein, obwohl auch wasserstoffinduzierte Effekte eine Rolle spielen könnten (siehe Kap. 3.3).

In den XPS-Spektren (Abb. 4.8 b) sind drei Peaks bei 287,6 eV, 285,6 eV und 283,8 eV zu beobachten. Der erste Peak wird dem Gasphasensignal des Methanols zugeordnet, welches in den XPS-Spektren typischerweise bei Drücken von mehr als 10^{-2} mbar in Erscheinung tritt, während die anderen beiden Peaks adsorbiertem CO (285,6 eV) und CH_x (283,8 eV) als Produkte der Methanoldehydrierung bzw. -zerersetzung zugeordnet werden. Die Konzentration der CH_x -Spezies beträgt bereits nach 30 min ca. 1 ML (Abb. 4.8 d). Obwohl sich die CH_x -Konzentration mit der Zeit kaum verändert und die Oberfläche gesättigt erscheint, ist eine leichte Verminderung in der CO-Belegung zu beobachten (von 0,45 ML auf 0,37 ML), was auf eine schleichende Vergiftung der CO-Adsorptionsplätze hindeuten könnte. Allerdings belegt die immer noch hohe CO-Belegung der Oberfläche, dass ein Großteil der Oberfläche frei von den Kohlenstoffkontaminationen ist.

Wird nachfolgend die Gasphase entfernt und die Probe unter UHV-Bedingungen untersucht, ergeben sich bis auf das Verschwinden des Methanolpeaks der Gasphase keine Veränderung in den XPS-Spektren. Ein Heizen auf 400 K hat eine kleinere Verschiebung der C1s-Bindungsenergie der Kohlenstoffspezies zur Folge, und der CO-Peak nimmt aufgrund thermischer Desorption z. T. ab. Während die *in-situ* gemessene CO-Adsorptionsstruktur keine Beeinträchtigung durch die zunehmende Kohlenstoffvergiftung aufweist, können nach der Reaktion bei tiefen Temperaturen starke Auswirkungen auf die CO-Adsorption beobachtet werden. Wird die kontaminierte Probe bei einem CO-Hintergrunddruck von $3 \cdot 10^{-6}$ mbar auf 100 K abgekühlt, ist nur noch ein Peak bei 1924 cm^{-1} zu detektieren. Geht man von einem vernachlässigbaren Einfluss des Kohlenstoffs auf die CO-Schwingungsfrequenzen aus, könnte man den

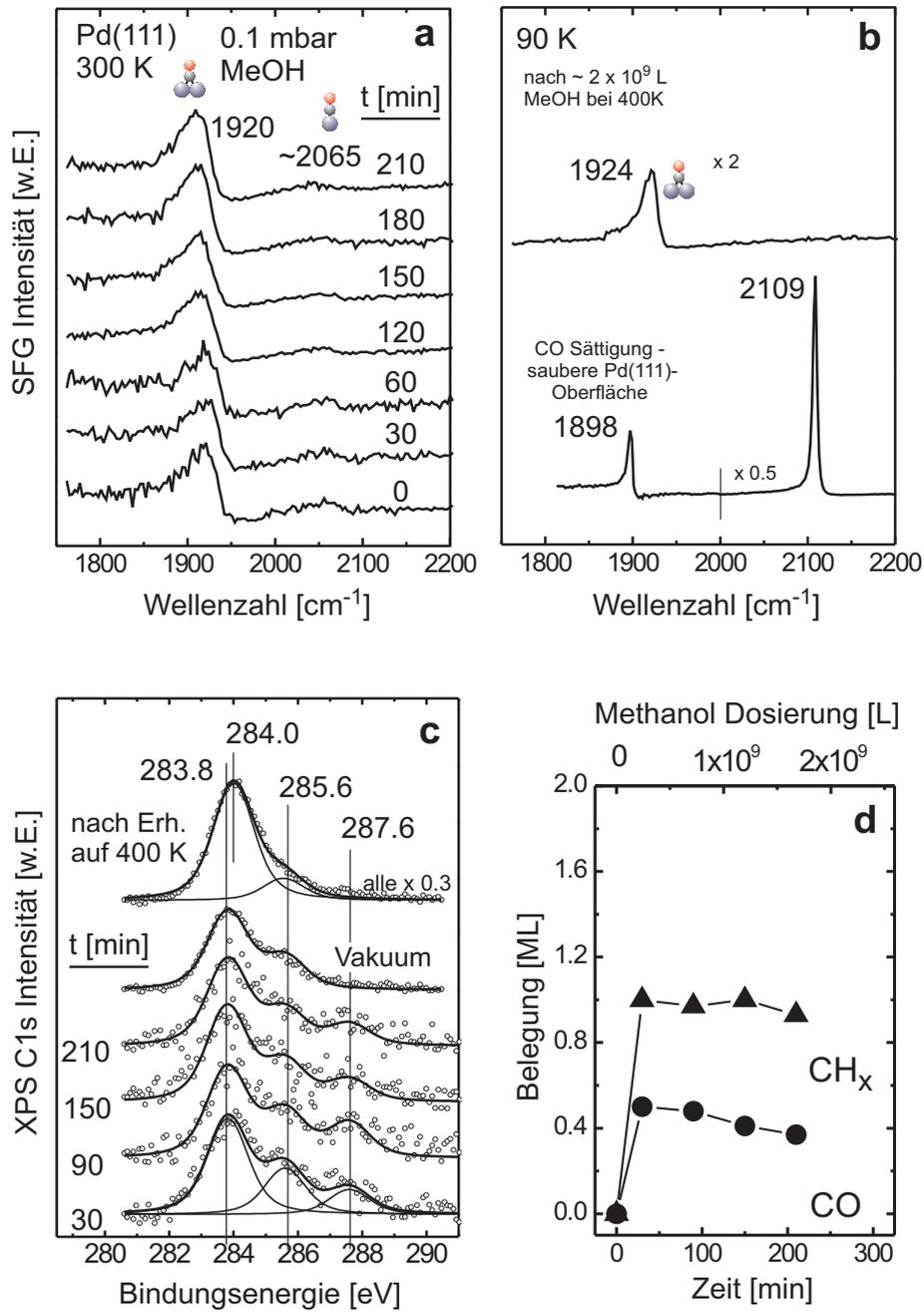


Abbildung 4.8: SFG- und XPS-C1s-Spektren (a+c) aufgenommen bei einem Hintergrunddruck von 0,1 mbar Methanol bei 300 K. Die quantitative Analyse der XPS-Spektren ist in (d) dargestellt, die CO-Adsorption bei 100 K vor und nach der Methanol-dosierung in (b). (XPS-Daten (c) von [139])

Peak brückengebundenem CO mit einer lokalen Belegung von 0,5 ML zuzuordnen. Die vollständige Unterdrückung einer regulären (2x2)-CO-Überstruktur impliziert wiederholt eine Vergiftung der Muldenplätze. Weiterhin ist auch ein destabilisierender Einfluss auf on-top gebundenes CO denkbar, was bereits für CO auf einer kohlenstoffverunreinigten Ni(100)-Oberfläche nachgewiesen wurde [155].

In den korrespondierenden SFG-Spektren bei 400 K ist anfangs noch eine schwache Resonanz bei etwa 1800 cm^{-1} (entspricht einer CO-Belegung kleiner als 0,3 ML) zu erkennen, welche bei den darauf folgenden Spektren nicht mehr aufzulösen ist. Auch die Photoelektronenspektren ergeben unter diesen Bedingungen eine sofortige Bildung von 1,5 ML CH_x (284,0 eV) und eine kontante CO-Belegung um 0,3 ML (285,6 eV), was einen gewissen Anteil nicht kontaminierter Pd-Oberflächenatome nahe legt. Nach den Hochdruckexperimenten wurde die Oberfläche mit XPS sowie SFG unter UHV-Bedingungen charakterisiert. Die CO-Adsorption ist durch die Kohlenstoffkontamination stark eingeschränkt, und es kann keine deutliche Resonanz aufgelöst werden (Abb. 4.9 b). Nur eine sehr breite Erhebung im niedrigen Frequenzbereich ist zu erahnen. Wird die Probe auf 600 K geheizt, verschwindet das adsorbierte CO, und die Kohlenstoffspezies bleibt unverändert vorhanden, die Bindungsenergie verschiebt sich jedoch um 0,2 eV, was eine Veränderung in der chemischen Bindung nahelegt (Abb. 4.9 c).

Weiterhin wurde die chemische Stabilität der Kohlenstoffspezies bzgl. Sauerstoff untersucht. Nach den Hochdruckexperimenten bei 300 K und 400 K wurde die kontaminierte Oberfläche einer Atmosphäre von 10^{-2} mbar O_2 bei 300 K ausgesetzt. Nachfolgende XPS-Messungen konnten keine Abnahme der CH_x - und CO-bezogenen C1s-Peaks detektieren. Entweder sind die für die Sauerstoffadsorption nötigen Adsorptionsplätze durch die hohe CO/ CH_x -Belegung blockiert, oder die thermische Energie bei 300 K reicht für eine Reaktion nicht aus [156]. Wird selbiges Verfahren bei 400 K angewandt, so verschwinden sofort sämtliche Kohlenstoffspezies (CO und CH_x) von der Oberfläche. Wird die kontaminierte Oberfläche bei 465 K mit 1000 L O_2 begast, so wird ein großer Teil der zuvor blockierten Oberfläche gereinigt und eine partielle CO-Adsorption ist nun möglich (Abb. 4.9 b).

Pd/Al₂O₃/NiAl(110)

Ähnliche Experimente zur Methanolzersetzung wurden für die Al_2O_3 -getragenen Pd-Modellkatalysatoren durchgeführt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden ähnliche Bedingungen wie für die Messungen an Pd(111) gewählt. Das SFG-Spektrum der Pd-Nanopartikel im CO_{ads} -Frequenzbereich bei einem Hintergrunddruck von 0,1 mbar Methanol und einer Temperatur von 300 K ist in Abb. 4.10 dargestellt. Es sind zwei Banden bei 1930 cm^{-1} und 1960 cm^{-1} zu erkennen, welche mit zunehmender Dosierung nur leicht zu geringeren Frequenzen hin verschieben. Im Gegensatz zu den Spektren bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar ist keine on-top Bande vorhanden, was auf eine geringfügige Modifikation der Oberfläche hindeutet. In Analogie zur Pd(111)-Oberfläche ist bei 300 K keine vollständige Deaktivierung der Oberfläche zu beobachten, was die Existenz der bridge-Banden in beiden Fällen belegt.

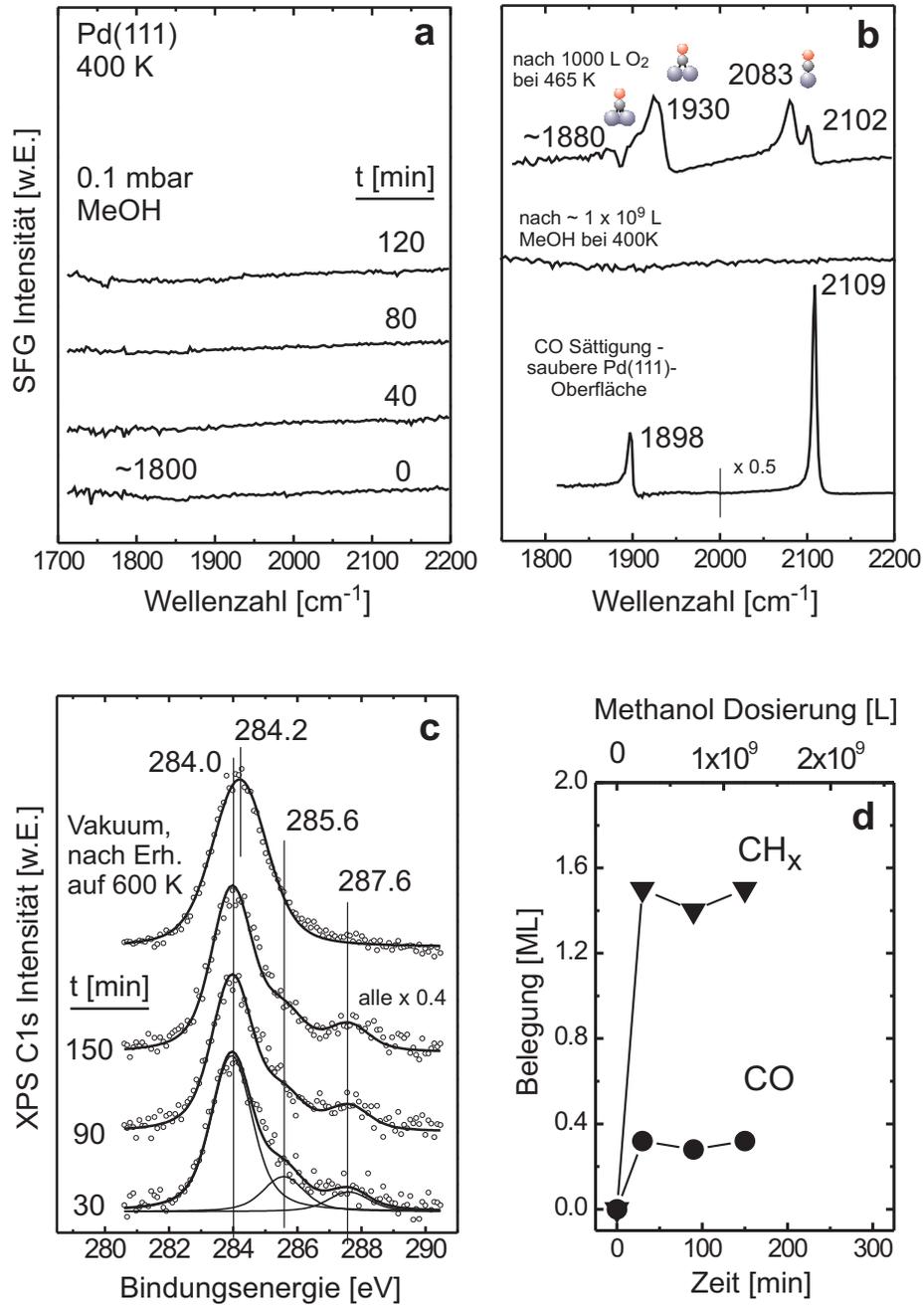


Abbildung 4.9: SFG- und XPS-C1s-Spektren (a+c) aufgenommen bei einem Hintergrunddruck von 0,1 mbar Methanol bei 400 K. Die quantitative Analyse der XPS-Spektren ist in (d) dargestellt, die CO-Adsorption bei 100 K vor und nach der Methanol-dosierung sowie nach einer Reinigung mit 1000 L O₂ bei 465 K in (b). (XPS-Daten (c) von [139])

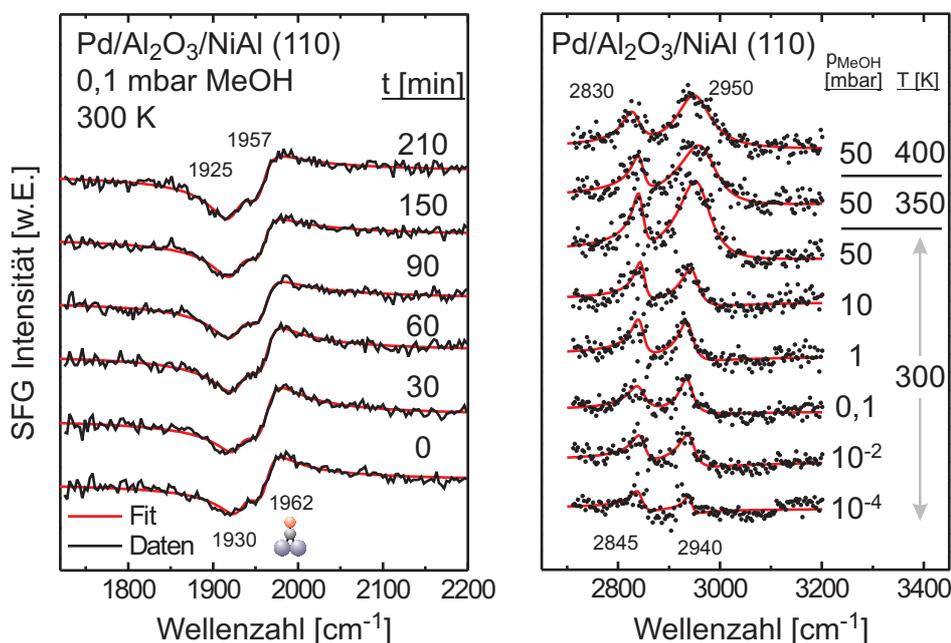


Abbildung 4.10: *links*: SFG-Spektren im Frequenzbereich der CO-Schwingung aufgenommen bei einem Hintergrunddruck von 0,1 mbar Methanol bei 300 K. *rechts*: SFG-Spektren im Frequenzbereich der CH-Schwingung, aufgenommen bei Drücken zwischen 10⁻⁴ mbar und 50 mbar und Temperaturen zwischen 300 K und 400 K.

Im Frequenzbereich der CH-Streckschwingung sind im Gegensatz zu den Messungen an Pd(111) bei einem Methanoldruck von mehr als 10⁻⁴ mbar zwei Resonanzen bei 2840 cm⁻¹ und 2945 cm⁻¹ zu beobachten. Deren Ursprung liegt nicht in möglicherweise erzeugten CH_x-Fragmenten, da sie nach einem Abpumpen der Methanolatmosphäre verschwinden. Sie werden daher molekular adsorbierten Methanol zugeordnet, was weiter durch die Existenz zweier Banden (antisymmetrische und symmetrische Normalmode der CH₃-Schwingung) und durch die Frequenzen der detektierten Peaks gestützt wird. Mit zunehmendem Druck werden beide Banden stärker und sind selbst bei höheren Temperaturen um 400 K noch deutlich zu detektieren. Beide Banden können ebenfalls auf dem reinen Al₂O₃/NiAl(110)-Substrat (ohne Pd-Nanopartikel) beobachtet werden. Da diese jedoch nicht auf der Pd(111)-Oberfläche beobachtet werden können, wird davon ausgegangen, dass die Methanoladsorption unter Hochdruckbedingungen ausschließlich auf dem Oxidträger erfolgt.

Nach den Hochdruckexperimenten wurde die CO-Adsorption auf der Oberfläche unter UHV-Bedingungen untersucht. Neben einer geringen on-top-Kon-

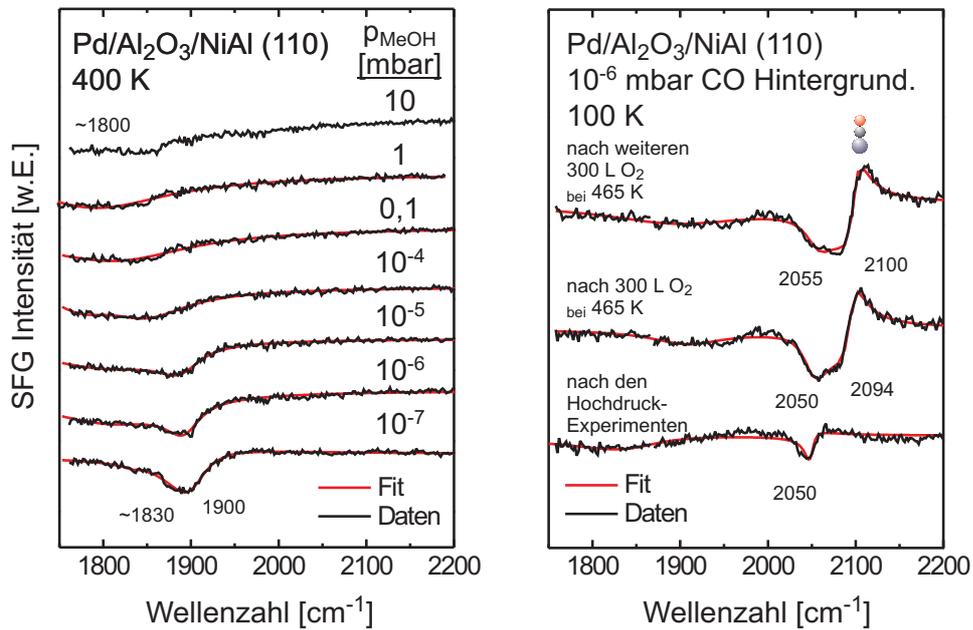


Abbildung 4.11: *links*: SFG-Spektren aufgenommen bei einem Hintergrunddruck von 0,1 mbar Methanol bei 400 K. *rechts*: CO-Adsorption bei 100 K und einem CO-Hintergrunddruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar vor und nach der Methanoldosierung sowie nach diversen Reinigungsschritten mit 300 L O₂ bei 465 K.

zentration sind auch Banden, die brückengebundenem CO zugeordnet werden, zu sehen. Im Vergleich zu den Spektren zur regulären CO-Adsorption sind jedoch die bridge-Peaks zu geringeren Frequenzen hin verschoben, was auf eine partielle Blockierung durch Kohlenstoffadsorbate hindeutet.

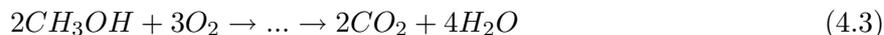
Bei der Wiederholung der Experimente bei einer Proben temperatur von 400 K ist im ersten Spektrum der SFG-Serie noch eine schwache Resonanz um 1900 cm^{-1} zu erkennen, welche in den nachfolgenden Spektren nicht mehr zu beobachten ist (nicht gezeigt). Die Vergiftung der Katalysatoroberfläche ist folglich zu schnell für die Akquisition der Spektren. Um den Prozess zu verlangsamen wurde eine Druckserie bei 400 K durchgeführt. Die Dosierung erhöht sich mit jedem Spektrum um den Faktor zehn. Bei einem Hintergrunddruck von 10^{-7} mbar Methanol sind anfangs noch zwei Resonanzen bei 1830 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} zu erkennen, welche CO auf hollow-Plätzen der (111)-Facetten sowie CO auf (100)-, Kanten- und Defektplätzen zugeordnet werden. Mit zunehmendem Druck verschwinden beide Resonanzen und der überlagernde Peak verschiebt sich zu geringeren Wellenzahlen, was auf eine geringere CO-Belegung hindeutet. Schließlich ist bei 10 mbar Methanol nur noch ein sehr schwaches und breites Signal zu erahnen.

Die Vergiftung der Oberfläche kann auch mit dem strukturellen Test mit der CO-Adsorption untersucht werden. Wird die Probe bei einem Hintergrunddruck von $3 \cdot 10^{-6}$ mbar auf 100 K abgekühlt und ein SFG-Spektrum ohne CO-Hintergrunddruck aufgenommen, so sind keine Resonanzen aufzulösen. Nur bei einem Hintergrunddruck von 10^{-6} mbar ist eine kleine Resonanz bei 2050 cm^{-1} zu erkennen (siehe Abb. 4.11). Der Ursprung dieser Resonanz ist nicht eindeutig festzulegen, da diese Frequenz nicht im regulären Schwingungsspektrum vorkommt. Die Schwingungsfrequenz ist zu gering für eine CO-Adsorption auf atomaren Kohlenstoff. IRAS-Studien für CO auf Graphit legen Frequenzen um 2140 cm^{-1} nahe [157]. Nur bei höheren Drücken von bis zu 10^{-4} mbar CO bei 100 K ergibt sich eine Resonanz bei 2120 cm^{-1} , die sich solch einer Spezies zuordnen ließe (nicht gezeigt). Denkbar ist auch eine durch die Adsorption der Kohlenstoffatome veränderte on-top-Frequenz auf Pd. Eine genaue Zuordnung ist jedoch nicht möglich.

Wie für den Fall der Pd(111)-Oberfläche kann auch die mit Kohlenstoff kontaminierte Oberfläche der Pd-Nanoteilchen partiell mit Sauerstoff gereinigt werden, wie in Abb. 4.11 demonstriert wird. Nach einer Dosierung von 300 L bzw. 600 L Sauerstoff bei einer Temperatur von 465 K wird der Kohlenstoff teilweise oxidiert und CO kann auf freigewordenen on-top-Plätzen adsorbieren.

4.3 Methanoxidation

Abschließend werden einige Messungen zur vollständigen Methanoxidation unter Hochdruckbedingungen vorgestellt. Gemäß



kann Methanol mit Sauerstoff zu CO_2 und H_2O reagieren.

Der vollständigen Oxidation des Methanols gehen jedoch sehr viele komplexe Zwischenreaktionen voraus, welche nachfolgend kurz benannt werden sollen. Die Adsorption beider Reaktanden auf dem Katalysator stellt hierbei eine notwendige Bedingung dar. Dabei kann die OH-Bindung des Methanols brechen, wobei eine auf der Oberfläche adsorbierte Methoxy-Spezies und ein Wasserstoffatom entstehen. Die Methoxy-Spezies kann nachfolgend schrittweise zu CH_2O , CHO und schließlich zu CO dehydrieren. Wie in Kap. 4.2 behandelt, kann es auch zu einem CO_M -Bindungsbruch kommen, wodurch adsorbierte CH_x -Fragmente auf der Oberfläche gebildet werden. Diese können entweder mit Wasserstoff zu Methan reagieren oder weiter zu atomarem Kohlenstoff dehydrieren. Sauerstoff adsorbiert dissoziativ auf der Pd-Oberfläche. Dabei kann er mit CO zu CO_2 bzw. mit Kohlenstoff zu CO reagieren. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Reaktion mit Wasserstoff zu einer OH-Gruppe, welche abermals mit Wasserstoff zu Wasser reagieren kann. Die Produkte CO_2 und H_2O desorbieren aufgrund der hohen Proben temperatur. Bei anderen Zwischenprodukten kann es einen Wettbewerb zwischen Desorption und Zersetzung geben, beispielsweise kann Formaldehyd (CH_2O) desorbieren oder weiter dehydrieren. Neben der Bildung einer Formiat-Spezies (CO_2H) sind auch weitere komplexere Reaktionen vorstellbar, die jedoch nicht weiter ausgeführt werden sollen.

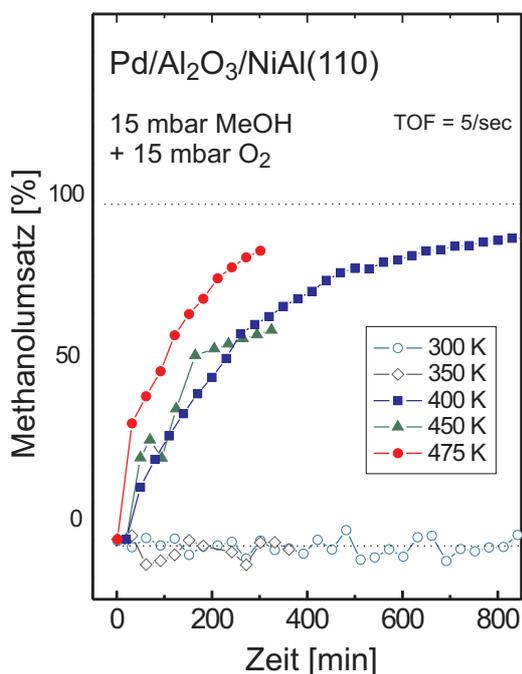


Abbildung 4.12: Umsatz der Methanols in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Erst bei Temperaturen von über 400 K ist ein Methanolumsatz zu beobachten.

Obige Zusammenfassung demonstriert, dass die vollständige Oxidation von Methanol aufgrund der Vielzahl von Reaktionsschritten eine hohe Komplexität aufweist. Bisherige Arbeiten befassten sich hierbei im Wesentlichen mit der Adsorption, Dissoziation und Reaktion von Methanol auf Pd unter dem Einfluss von ko- bzw. vordosierten Sauerstoff. Es konnten dabei einige der oben genannten Zwischen- bzw. Endprodukte identifiziert werden [134, 148, 158–161]. Anzumerken bleibt, dass die Experimente zumeist unter UHV- und Tieftemperaturbedingungen mittels sequentieller Dosierung durchgeführt wurden, was einer starken Nichtgleichgewichtssituation entspricht. Einzig Molekularstrahl-experimente erlauben dabei Aussagen über die Reaktionen in einer Gleichgewichtssituation bei erhöhten Temperaturen, jedoch liegen hierbei die Partialdrücke der Reaktanden immer noch in einem Bereich um 10^{-5} mbar. Nachfolgend werden Experimente zur Oxidation von Methanol unter Hochtemperatur- (bis 450 K) und Hochdruckbedingungen (bis 30 mbar) vorgestellt. Mittels Gaschromatographie kann der Umsatz der Reaktion quantitativ erfasst werden. Gleichzeitig *in-situ* gemessene SFG-Spektren erlauben die Identifikation von Intermediaten bzw. Produkten auf der Oberfläche des Katalysators.

Hierfür wurden in das Reaktorsystem 15 mbar Sauerstoff, 15 mbar Methanol und 1050 mbar Helium als Trägergas eingeleitet. Das Gasgemisch wurde nachfolgend im Reaktorsystem ständig umgewälzt. Bei Katalysatortemperaturen von 300 K und 350 K ist keine (makroskopische) Oxidation des Methanols festzustellen, wie aus Abb. 4.12 ersichtlich ist. Erst ab Temperaturen von 400 K und höher ist ein rascher Umsatz des Methanols zu beobachten. Für den nicht zu beobachtenden Methanolumsatz bei niedrigen Temperaturen kann nicht allein die eingeschränkte Kinetik der Reaktion aufgrund der niedrigen Temperaturen verantwortlich gemacht werden. Die gleichzeitig gemessenen

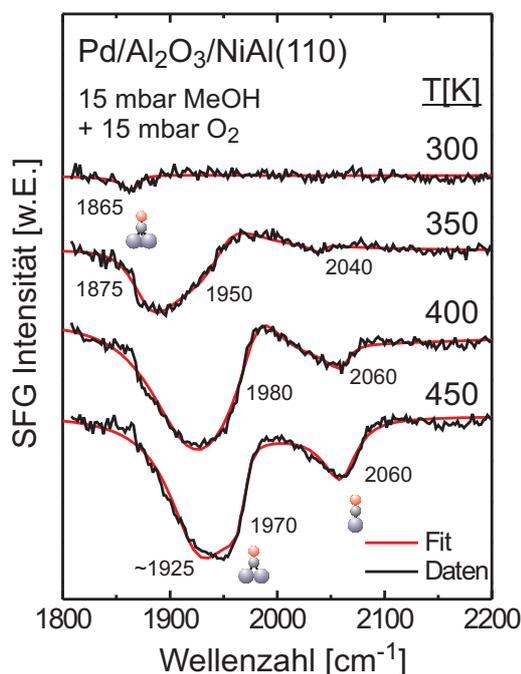


Abbildung 4.13: Umsatz der Methanoloxidation pro Pd-Oberflächenatom. Nach ca. 500 min ist das Methanol nahezu vollständig umgesetzt. Als Produkte werden CO_2 und H_2O detektiert.

SFG-Spektren bei 300 K und 350 K ergeben keine reguläre (vgl. Kap. 4.2), sondern nur eine sehr stark verminderte CO-Belegung der Pd-Nanoteilchen. Eine vollständige Dehydrierung des Methanols bzw. Methoxys zu CO ist jedoch eine Voraussetzung für die vollständige Oxidation. Anscheinend findet diese im Beisein von Sauerstoff bei Temperaturen von 300 K bis 350 K nur stark eingeschränkt statt, obwohl sie sich bei der Dosierung reinen Methanols selbst bei 300 K innerhalb weniger Sekunden einstellt (vgl. Kap. 4.2).

Mehrere Gründe sind für ein solches Verhalten denkbar. Beispielsweise könnte eine Blockierung von Adsorptionsplätzen durch Sauerstoff eine Rolle spielen. Eine eingeschränkte Methanoladsorption auf einer mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche legen TDS-Messungen nahe [129,162]. Dem entgegen spricht das reguläre Methanoladsorptions- und zersetzungsverhalten bei 400 K: Obwohl sich bei dieser Temperatur die Belegung mit Sauerstoff nicht ändert, ist trotzdem eine Methanoladsorption mit anschließender Zersetzung und Oxidation zu beobachten. Andere Spezies, die sich aufgrund der Anwesenheit von Sauerstoff bilden, könnten ebenfalls einen blockierenden Effekt haben. So wurde vereinzelt die Bildung von Formaldehyd bzw. einer Formiat-Spezies bei niedrigen Temperaturen beobachtet, welche die Zersetzung zu CO stark einschränken [58]. Eine massive Vergiftung des Katalysators mit Kohlenstoff oder CH_x bei Temperaturen von 300 K ist nicht zu erwarten, was Experimente zur reinen Methanoladsorption in Kap. 4.2 sowie mit Koadsorptionsexperimenten gezeigt wurde [134].

Bei Temperaturen von 400 K und darüber ist eine schnelle Reaktion zu beobachten, was am Methanolumsatz in Abb. 4.12 zu erkennen ist. Aber auch in den SFG-Spektren lassen sich nun deutliche Veränderungen beobachten. Es sind

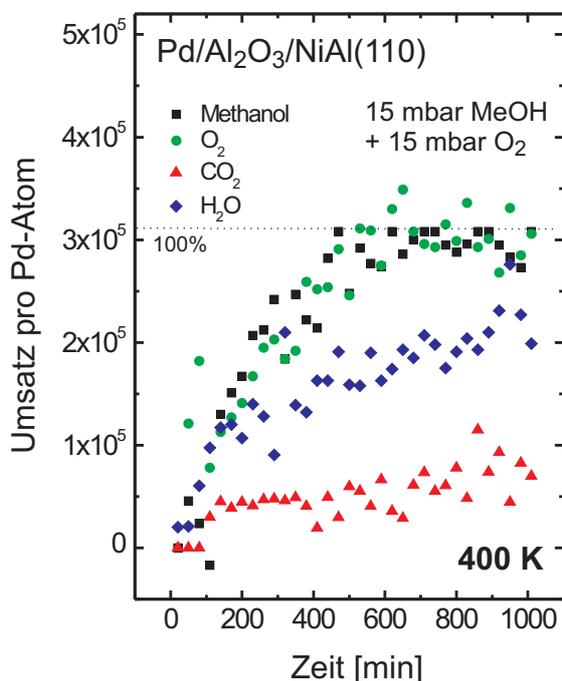


Abbildung 4.14: Umsatz der Methanoloxidation pro Pd-Oberflächenatom. Nach ca. 500 min ist das Methanol nahezu vollständig umgesetzt. Als Produkte werden CO₂ und H₂O detektiert.

zwei intensive Banden bei 1970-1980 cm⁻¹ und bei 2060 cm⁻¹ zu beobachten, die brückengebundenem CO und on-top CO zuzuordnen sind. Die Spektren bei 400 K und bei 450 K entsprechen denen einer kompletten Sättigung der Oberfläche mit CO bei den jeweiligen Temperaturen. Interessanterweise sind keinerlei Veränderung aufgrund der Präsenz von Sauerstoff, Methanol oder anderen Zwischenprodukte zu erkennen. Aufgrund der stark ausgeprägten und regulären CO-Resonanzen, wird von einer hohen Verweilzeit der CO-Moleküle auf der Oberfläche ausgegangen. Daraus wird gefolgert, dass die CO-Oxidation der eigentliche ratenbestimmende Schritt der Methanoloxidation ist. Dass das CO wirklich nur ein Intermediat und kein Endprodukt ist, kann durch simultane Gaschromatographie-Messungen bewiesen werden (Abb. 4.14). In diesem Diagramm sind der Methanol- und Sauerstoffumsatz sowie die CO₂- und H₂O-Generation aufgetragen. Innerhalb einer Zeitdauer von Stunden erkennt man eine nahezu vollständige Konversion der Reaktanden. Neben den genannten Produkten ist jedoch auch eine geringere Formaldehydbildung sowohl mittels Gaschromatographie als auch mit IRAS zu beobachten, was auf Desorption dieser Spezies während der Dehydrierung unter diesen Bedingungen hindeutet.

Sowohl Pd(111) als auch die Al₂O₃-getragenen Pd-Nanopartikel, wiesen bei den Messungen unter den geschilderten Bedingungen eine bemerkenswerte Langzeitstabilität auf. So konnte eine hohe Aktivität unter Reaktionsbedingungen von mehr als einer Woche aufrechterhalten werden. Dies unterstreicht die Wirksamkeit der Systeme und rechtfertigt, diese als Modellkatalysatoren zu bezeichnen.

