

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde systematisch die Wechselwirkung zwischen CO und H₂ sowie die Methanoladsorption, -zersetzung und die vollständige Methanoloxidation sowohl auf Pd(111) als auch auf Al₂O₃-getragenen Pd-Nanopartikeln unter UHV- bis Atmosphärendruckbedingungen in einem weiten Temperaturbereich von 100 K bis 550 K untersucht. Als komplementäre, hochdruckkompatible Spektroskopietechniken kamen hierbei SFG und HP-XPS zum Einsatz. Der Reaktionsverlauf unter Hochdruckbedingungen wurde mittels Gaschromatographie quantitativ verfolgt. Unter UHV-Bedingungen wurden obige Spektroskopien durch TDS-, LEED- und AES-Messungen ergänzt. Weiterhin wurden Teilaspekte der Ethenadsorption bzw. -hydrierung und des Eiswachstums beleuchtet.

CO und H₂

Bei der sequentiellen Dosierung der beiden Gase wurde im Falle einer CO-Vorbelegung sowohl bei Pd(111) als auch bei den Al₂O₃-getragenen Pd-Nanopartikeln eine starke Blockierung der dissoziativen Wasserstoffadsorption beobachtet. Bei der Umkehrung der Dosierreihenfolge ergaben sich gravierende Unterschiede zwischen den beiden Systemen, obwohl die Oberfläche der Pd-Nanopartikel zu mehr als 75 % aus (111)-Facetten besteht.

Diese Unterschiede lassen sich einerseits auf die Struktur, andererseits auf das begrenzte Volumen der Pd-Nanopartikel zurückführen. Der strukturelle Effekt macht sich bereits bei der Adsorption und Absorption von Wasserstoff bemerkbar. Minoritätsspezies, wie Defekte, Kantenplätze und die (100)-Facetten, begünstigen die Bildung einer Pd-Hydrid-Phase innerhalb des Nanopartikels durch eine herabgesetzte energetische Barriere für die Wasserstoffdiffusion von der Oberfläche ins Volumen. Erhöhte Barrieren bei Pd(111)-Oberflächen schränken einerseits die Bildung dieser Hydridphase massiv ein, andererseits sind sie auch indirekt für die Blockierung der CO-Adsorption bei einer wasserstoffgesättigten Oberfläche bei 100 K verantwortlich. Wie temperaturabhängige Messungen belegten, kann der Wasserstoff erst bei Temperaturen von 130 K von der Pd(111)-Oberfläche ins Volumen verdrängt werden und sich nachfolgend eine reguläre CO-Adsorbatstruktur ausbilden. Aufgrund der begünstigten Wasserstoffdiffusion ins Innere des Partikels ist für die Pd-Nanopartikel selbst bei Temperaturen von 90 K keine Blockierung der CO-Adsorption zu beobachten.

Ein Partikelgrößeneffekt tritt bei der Desorption der einzelnen Spezies im Koadsorbatsystem in Erscheinung. Die adsorbierten CO-Moleküle verhindern im Falle der Pd(111)-Oberfläche die rekombinative Desorption der unter der Oberfläche lokalisierten Wasserstoffatome. Bei einer Temperaturerhöhung diffundieren diese in das Volumen. Erst nach der Desorption der CO-Moleküle stehen Oberflächenplätze für die rekombinative Wasserstoffdesorption zur Verfügung. Bei den Pd-Nanopartikeln ist dieser zusätzliche Freiheitsgrad wegen ihres begrenzten Volumens nicht gegeben. Die Instabilität der Hydridphase mit zunehmender Temperatur ist für einen explosionsartigen Zerfall verantwortlich, die Desorption des Wasserstoffs erfolgt dann selbst *durch* eine CO-Adsorbatschicht.

Unter Hochdruckbedingungen sind CO-Adsorbatstrukturen zu beobachten, die unter UHV-Bedingung nicht auftreten. Trotz der hohen effektiven CO-Belegung auf der Oberfläche ist aufgrund des dynamischen Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption dennoch von einer Sättigung des Pd-Kristalls mit Wasserstoff auszugehen.

Methanol

Die Adsorption und Desorption von Methanol wurde unter Tieftemperatur- und UHV-Bedingungen mittels TDS und SFG und die Zersetzung des Methanols bei Drücken von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar und 0,1 mbar und Temperaturen von 300 K und 400 K mittels SFG und XPS (nur Pd(111)) untersucht. Dabei konnten zwei konkurrierende Reaktionspfade, die Dehydrierung zu CO und H₂ sowie die Aktivierung der zentralen CO-Bindung des Methanolemoleküls, beobachtet werden. Im Gegensatz zu früheren UHV-Untersuchungen wurde unter diesen Bedingungen eine hohe Aktivität bzgl. des CO-Bindungsbruchs detektiert. Die CH_x-Generationsrate erhöhte sich bei Verwendung von 0,1 mbar beträchtlich und führte bei 300 K zu einer eingeschränkten, bei 400 K zu einer kompletten Deaktivierung der Oberfläche. XPS- und SFG-Messungen legen eine vollständige Dehydrierung der CH_x-Spezies nahe. Es ergaben sich Hinweise auf eine partielle *subsurface*-Diffusion des Kohlenstoffs. Die kontaminierten Oberflächen können teilweise mit Sauerstoff regeneriert werden. Die vollständige Methanoloxidation zu CO₂ und H₂O wurde unter Hochdruckbedingungen mittels Gaschromatographie und SFG verfolgt. Dabei konnte CO als intermediäre Spezies identifiziert werden.

Ethen und H₂O

Bei der Ethenadsorption auf Pd(111) konnte unter UHV-Bedingungen spektroskopisch zwischen verschiedenen Bindungszuständen differenziert werden. Die Hydrierungsreaktion konnte sowohl unter UHV- als auch unter Hochdruckbedingungen beobachtet werden. Die Pd-Hydridphase im Falle der Pd-Nanopartikel führte dabei zu einem verstärkten Ethanumsatz. Eine Identifikation von Ethen- bzw. Ethylidin-Spezies unter Reaktionsbedingungen war nicht möglich.

Die Bildung einer ferroelektrischen Eisschicht konnte erfolgreich auf einer Pd(111)-Oberfläche reproduziert werden. Ferner wurde ein nur vernachlässigbarer Einfluss auf die Schwingungsspektren von CO auf Pd(111) durch koadsorbiertes Eis beobachtet. Dies steht im Kontrast zu Messungen an Pt(111), bei denen eine Rotverschiebung beobachtet wurde.

Fazit

Mit den vorliegenden Messungen konnte die Anwendbarkeit der SFG-Spektroskopie erfolgreich auf verschiedene Systeme in einem mehr als 13 Größenordnungen umfassenden Druckbereich demonstriert werden. Die Kombination mit anderen komplementären, z. T. hochdruckkompatiblen Techniken, die Anwendung dieser auf komplexe Oberflächen und die Untersuchung von Ko-adsorptionssystemen ermöglicht die Zugänglichkeit realkatalytischer Prozesse auf molekularer Ebene.

