

Kapitel 8

Die Messungen an $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$

Neben dem in Kapitel 1 genannten Problem der „pressure gap“ besteht zwischen der Grundlagenforschung im Bereich katalytischer Prozesse an Oberflächen und der industriell angewandten heterogenen Katalyse eine weitere Kluft, die im Allgemeinen mit dem Begriff „material gap“ bezeichnet wird. Während in der industriellen Katalyse üblicherweise Katalysatoren in Pulverform Verwendung finden, deren Oberfläche einige hundert Quadratmeter pro Gramm beträgt, und die sehr oft aus einem Metall, das sich auf einem oxidischen Trägermaterial befindet, bestehen, sind die in der Grundlagenforschung bevorzugt untersuchten Oberflächen wohlgeordnete Grenzflächen metallischer und oxidischer Einkristalle, welche Oberflächen in der Größenordnung von einem Quadratzentimeter besitzen. Die Beliebtheit metallischer Proben begründet sich insbesondere durch die bei nichtleitenden Oxideinkristallen nur unter Einschränkungen vorhandene Möglichkeit, alle auf der Messung von Elektronen beruhenden Messmethoden zur Charakterisierung der Oberfläche einsetzen zu können. Auch die Messung thermischer Effekte ist an Metallen aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit und der daraus resultierenden schnellen Homogenisierung der Temperaturverteilung im Probenkristall und an dessen Oberfläche einfacher als an oxidischen Materialien. Eine Untersuchung von pulverförmigen Katalysatoren mit den in der Grundlagenforschung eingesetzten Methoden der Oberflächenanalyse ist aus mehreren Gründen problematisch. Zum Einen benötigen Methoden zur Strukturuntersuchung wie LEED oder auch STM Oberflächen, die entweder eine langreichweitige Ordnung haben oder eine geringe

Rauhigkeit besitzen. Beides ist für Pulver nicht gegeben. Zum Anderen ist bei spektroskopischen Methoden, beispielsweise TPD, IRAS oder XPS, die Zuordnung einer gemessenen Eigenschaft eines auf dem Katalysator adsorbierten Gases zu einer strukturellen Eigenschaft des Katalysators wegen der Vielzahl der strukturellen Möglichkeiten eines Pulvers äußerst problematisch.

Um nun diese Kluft zwischen angewandter Katalyse und Grundlagenforschung zu schließen, wurden von Freund et al. [47] in den letzten Jahren eine Anzahl von Modellkatalysatoren entwickelt, welche den Methoden der Oberflächenanalytik weiterhin zugänglich sind, die darüber hinaus aber in ihrem Aufbau und ihrer Struktur den Pulverkatalysatoren sehr nahe kommen. Diese Modellkatalysatoren bestehen stets aus einer dünnen Oxidschicht, die sich auf einem metallischen Substrat befindet, und auf die Metallpartikel unterschiedlichen Materials, unterschiedlicher Größe und Struktur aufgebracht werden. Einer dieser Modellkatalysatoren ist das System $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(100)$, welches in Abschnitt 5.3 in Präparation und Struktur beschrieben ist. Dieses System wurde mit Hilfe von LEED und SPA-LEED-Messungen [20, 47] und STM-Messungen [21] charakterisiert. Die CO-Adsorption auf Nanopartikeln unterschiedlicher Größe und Form bei niedrigen CO-Belegungen wurde ebenfalls bereits mit Hilfe der Infrarotspektroskopie untersucht [100, 101]. Die hier durchgeführten Messungen erweitern diese Untersuchungen auf einen Druckbereich bis zu einigen hundert Millibar und liefern damit die Grundlage zur Untersuchung chemischer Reaktionen an diesem Modellkatalysator bei hohen Gasdrücken.

Bis zum Zeitpunkt des Entstehens dieser Arbeit existierten keinerlei Veröffentlichungen in denen an Nanopartikeln gemessene SFG-Spektren präsentiert wurden. Darüber hinaus wurde die Möglichkeit der Durchführung solcher Messungen von unterschiedlichen Seiten angezweifelt [106]. Als Hinderungsgrund wurden zunächst die geringe Zahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze und das daraus resultierende schwache Signal genannt. Darüber hinaus soll die, relativ zur Oberfläche eines reinen Einkristalls, hohe Unordnung der Oberfläche, die einerseits zur Lichtstreuung und andererseits zur undefinierten Adsorption der CO-Moleküle führt, die keine definierten SFG-Signale zulässt, die Detektion der SFG-Signale erschweren. Der Ordnungsgrad der hier präparierten Nanopartikel ist allerdings recht hoch, die Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm erzeugen charakteristische Reflexe in LEED-Untersuchungen [20]. Daher ist dieses Argument nicht zutreffend.

8.1 TPD-Messungen

Da das Ziel der hier dargestellten Messungen die Erweiterung der bereits veröffentlichten Kenntnisse über die CO-Adsorption am Modellkatalysator Pd/Al₂O₃/NiAl(110) [100] in einen Druckbereich ist, bei dem sich auf dem Modellkatalysator bereits eine Sättigungsbelegung von CO befindet, wurden im Rahmen dieser Arbeit keine TPD-Messungen an Nanopartikeln durchgeführt. Es finden sich solche in [20, 107]. TPD-Spektren wurden nur gemessen, um die Geschlossenheit des Al₂O₃-Films nach der Präparation zu überprüfen. Dazu wurden 20 L CO bei einer Temperatur von 150 K auf den Al₂O₃-Film dosiert und CO-TPD-Spektren gemessen. Die maximale CO-Desorptionstemperatur von NiAl(110) beträgt etwa 300 K [108, 109], die von Al₂O₃ nur 70 K [47]. Bei einem geschlossenen Film sollte daher kein CO detektierbar sein. Da dies stets der Fall war, ist hier kein derartiges TPD-Spektrum dargestellt.

8.2 SFG-Messungen

8.2.1 Der nichtresonante Hintergrund

Im Gegensatz zu den in den Abschnitten 6 und 7 dargestellten Messungen, hat der vom NiAl(110) erzeugte nichtresonante Hintergrund der SFG-Spektren eine, dem von der CO-Adsorbatschicht stammenden maximalen SFG-Signal, vergleichbare Intensität. Die Herstellung des Aluminiumoxids und das Aufbringen der Pd-Partikel hat auf diesen Hintergrund keinen zusätzlichen Einfluss. Abbildung 8.1 zeigt ein SFG-Spektrum einer Präparation von Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm ohne CO-Belegung. Das SFG-Signal ist konstant über den gemessenen Energiebereich. SFG-Spektren anderer Nanopartikel-Präparationen und SFG-Spektren vom reinen NiAl-Einkristall unterscheiden sich nicht signifikant von diesem Spektrum. Wie in den weiter unten gezeigten SFG-Spektren zu erkennen ist, ist trotz der hohen Signalstärke des nichtresonanten Hintergrundes sein Einfluß auf die Signalform des von der CO-Bedeckung kommenden SFG-Signal klein und daher, wie in Abschnitt 4.2.1 dargestellt, vernachlässigbar. Aus diesem Grund kann der nichtresonante Hintergrund von den erhaltenen Spektren subtrahiert werden.

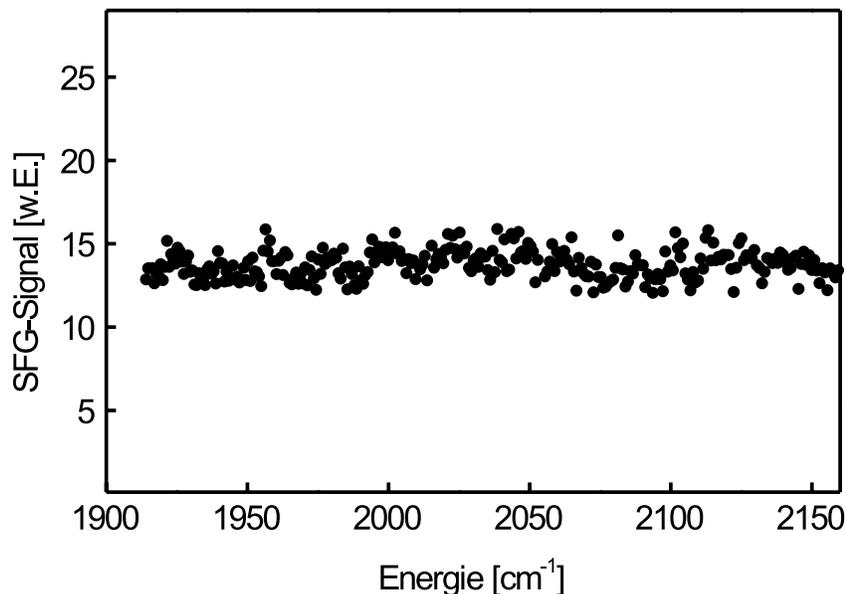


Abbildung 8.1: SFG-Spektrum des nichtresonanten Hintergrunds einer Präparation von Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm, deponiert auf Al₂O₃/NiAl(110) ohne CO-Belegung.

8.2.2 Die SFG-Messung von CO auf NiAl

Vor der Präparation des Al₂O₃ und der Nanopartikel wurde ein SFG-Spektrum einer CO-Belegung des reinen NiAl(110)-Kristalls bei einem CO-Druck von 10⁻⁷ mbar gemessen. Dieses ist in Abbildung 8.2 gezeigt. Es ist ein einzelnes Signalmaximum bei einer Energie von 2045 cm⁻¹ zu erkennen, welches dem auf den Nickelatomen ontop¹-gebundenen CO zugeordnet werden kann [110, 111]. Der nichtresonante Hintergrund, ist vergleichbar zu dem in Abbildung 8.1 gezeigten Hintergrund der vollständigen Nanopartikelpräparationen. Die Linienform des Spektrums wird nicht vom nichtresonanten Hintergrund beeinflusst. Die energetische Position des Energiemaximums liegt zwischen den weiter unten gezeigten Positionen der Energiemaxima des auf den Nanopartikeln adsorbierten CO. Ein nicht vollständig geschlossener Al₂O₃-Film sollte eine CO-Adsorption am NiAl-Kristall ermöglichen, wodurch in den Spektren stets ein Signalmaximum bei 2045 cm⁻¹ zu sehen sein müsste. Dies stellt, neben den oben be-

¹Zur Definition von ontop- und bridge-Bindung siehe Kapitel 6.

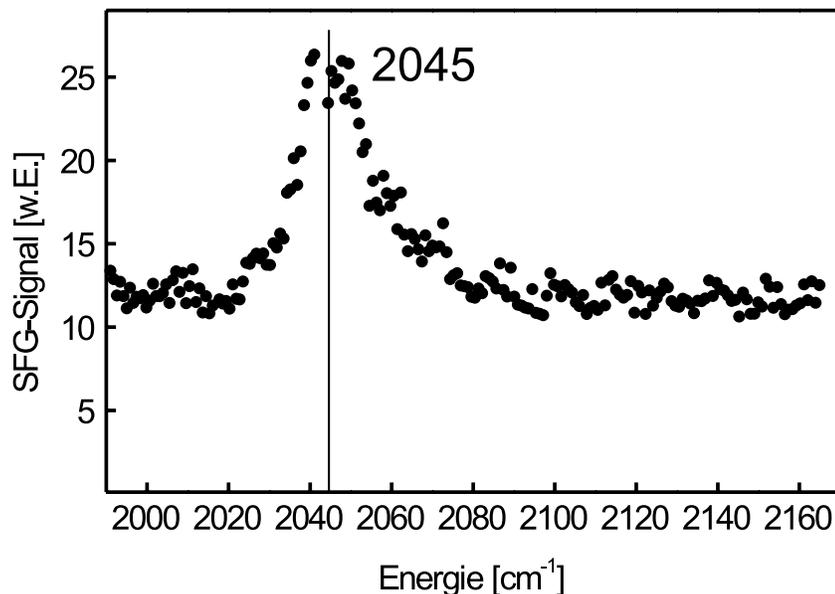


Abbildung 8.2: SFG-Spektrum von CO auf NiAl(110) bei einem CO-Druck von 10^{-7} mbar. Das Verhältnis vom CO-Signal zu dem Signal des nichtresonanten Hintergrunds beträgt etwa eins.

schriebenen TPD-Messungen, ein gutes Kriterium zur Überprüfung der Qualität des Al_2O_3 -Films während der SFG-Messungen an den Nanopartikeln dar. Da in keinem der weiter unten gezeigten SFG-Spektren ein Signalmaximum bei 2045 cm^{-1} detektiert werden konnte, kann bei allen Präparationen von einem geschlossenen Al_2O_3 -Film ausgegangen werden.

8.2.3 Die SFG-Messungen von CO auf Pd/ Al_2O_3 /NiAl

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Präparationen von Nanopartikeln näher untersucht. Es handelt sich dabei um Nanopartikel mit mittleren Durchmessern von 3 nm und 6 nm. Weitere Eigenschaften dieser Partikel sind in Abschnitt 5.3 beschrieben. Nachdem diese Nanopartikel gemäß den in Abschnitt 5.3 beschriebenen Vorgehensweisen präpariert worden sind, wurden SFG-Messungen bei unterschiedlichen CO-Drücken und Temperaturen durchgeführt. Alle hier gezeigten Messungen ha-

ben zu keiner erkennbaren Veränderung der Nanopartikel geführt, und konnten sowohl nach Druck- als auch nach Temperaturveränderungen innerhalb der bei den hier dargestellten Messungen verwendeten Bereiche reproduziert werden. Da diese Messungen die ersten an auf definierten oxidischen Trägermaterialien deponierten Nanopartikeln durchgeführten SFG-Messungen sind, die veröffentlicht werden, kann ein Vergleich der erhaltenen Spektren nur mit Daten der Infrarotspektroskopie an Nanopartikeln [100, 101, 102, 103] und Pulverkatalysatoren [104, 105], sowie Messungen an Palladiumeinkristallen [112, 113, 114, 115, 116, 117, 118] vorgenommen werden.

Messungen bei 190 K

Die SFG-Spektren, die an beiden Partikelgrößen bei einer Temperatur von 190 K gemessen wurden, sind in den Abbildungen 8.3 und 8.4 dargestellt. Die bei einem CO-Druck von 10^{-7} aufgenommenen SFG-Spektren stimmen in beiden Fällen sehr gut mit bei gleichen Bedingungen gemessenen Infrarotspektren [100] überein. In beiden Spektren lässt sich ein Signalmaximum bei etwa 1976 cm^{-1} erkennen. Dieses kann gemäß den Ergebnissen von IRAS-Messungen auf unterschiedlichen Pd-Einkristallen [113, 114, 115, 117, 118] einer bridge-gebundenen CO-Spezies zugeordnet werden. CO-Spezies mit Schwingungsenergien um 1980 cm^{-1} werden in vielen Veröffentlichungen dem an (100)- oder (110)-Facetten gebundenen CO zugeordnet [102, 103]. An Pd(100)-Einkristallen wurden bedeckungsabhängige Schwingungsenergien des bridge-gebundenen CO zwischen 1895 cm^{-1} bei niedrigen Bedeckungen und 1995 cm^{-1} bei hohen Bedeckungen gefunden [113, 116, 117]. Ähnliche Schwingungsenergien wurden auch bei an Pd(110)-Oberflächen [118] und Pd(210)-Oberflächen [117] gebundenem CO beobachtet. Da die für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen präparierten Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm keine definierte Oberflächenstruktur besitzen [20, 21], erscheint hier eine Zuordnung dieses Signalmaximums zu einer CO-Spezies, welche in einer bridge-Konfiguration an Defekt- und Kantenplätze gebunden ist, am sinnvollsten. Auch in den an Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm, welche gemäß STM-Untersuchungen [49] eine vorwiegend aus (111)-Facetten bestehende Oberfläche besitzen, gemessenen Spektren dominiert das Signalmaximum bei 1976 cm^{-1} . In IRAS-Messungen identisch präparierter Partikel bei einer CO-Sättigungsbelegung [100] wurden im Energiebereich zwischen 1940 cm^{-1} und 1990 cm^{-1} zwei CO-Spezies beobachtet. Diese wurden als bridge-gebundenes CO auf (111)-Facetten bzw. an den Kanten der Partikel identifiziert. Auf-

grund der, im Vergleich zu den zitierten IRAS-Messungen, geringeren energetischen Auflösung des verwendeten Messaufbaus können diese beiden Spezies hier nicht unterschieden werden. Ein weiteres Signalmaximum bei etwa 2110 cm^{-1} ist in beiden SFG-Spektren erkennbar, welches im Falle der kleineren Partikel relativ zur Stärke des Maximums, das auf das bridge-gebundene CO zurückzuführen ist, wesentlich deutlicher hervortritt. Dieses Signalmaximum lässt sich dem ontop-gebundenen CO zuordnen. Seine energetische Lage stimmt mit der aus IRAS-Messungen bekannten Lage des Signalmaximums des ontop-gebundenen CO auf Pd(111)-Einkristallen überein.

Erhöht man den CO-Druck von 10^{-7} mbar auf bis zu 200 mbar, ist bei den kleineren

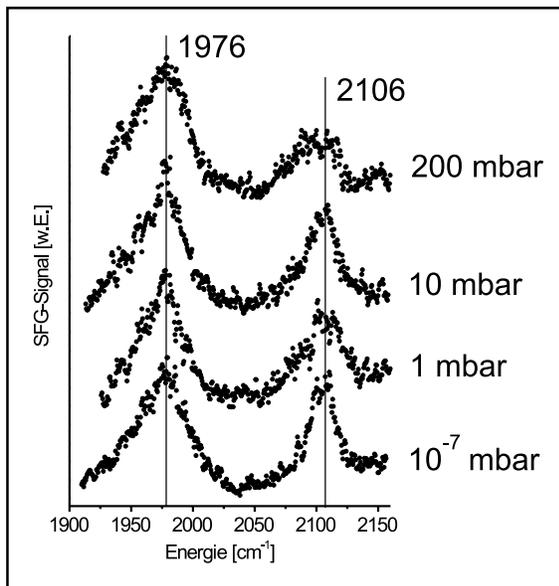


Abbildung 8.3: SFG-Spektren von CO auf Pd-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm, deponiert auf Al₂O₃/NiAl, bei verschiedenen CO-Drücken, gemessen bei einer Temperatur von 190 K.

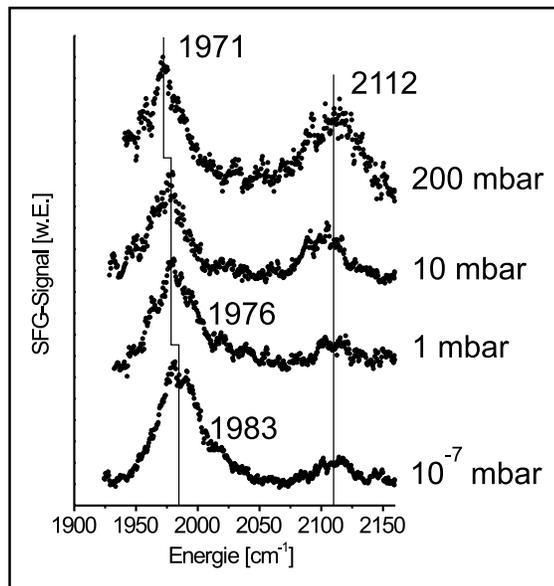


Abbildung 8.4: SFG-Spektren von CO auf Pd-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm, deponiert auf Al₂O₃/NiAl, bei verschiedenen CO-Drücken, gemessen bei einer Temperatur von 190 K.

Partikeln nur eine Verbreiterung der Linie des ontop-CO zu erkennen, die Linie des bridge-CO, wie auch das Flächenintegral der ontop-Linie verändern sich nicht signifikant. Daraus lässt sich auf eine bereits bei niedrigen Drücken vorhandene vollständige CO-Belegung der Partikel schließen. Im Falle der größeren Partikel dagegen kann durch eine Druckerhöhung die Population der ontop-Adsorptionsplätze relativ zu der der bridge-Plätze deutlich erhöht werden. Dies bedeutet, dass ohne eine Messung der

Adsorptionseigenschaften von Nanopartikeln bei hohen Drücken, wie sie hier durchgeführt wurde, keine vollständige Aussage bezüglich des Verhaltens eines Katalysators während eines chemischen Prozesses gemacht werden kann. Trotz der Übereinstimmung der energetischen Lage der Signalmaxima mit den entsprechenden Maxima auf Pd-Einkristallen, ist das Adsorptionsverhalten der Nanopartikel deutlich anders als das eines Einkristalls. So ist nach IRAS-Studien von Tüshaus et al. [112] ontop-gebundenes CO auf Pd(111)-Einkristallen nur in sehr geringem Maße bei gleichzeitigem Vorhandensein von bridge-gebundenem CO zu beobachten. Bis zu einem Druck von 13 mbar wurde dies auch von Kuhn et al. [114] bestätigt. Darüber hinaus wird von Kuhn et al. ein Phasendiagramm für die CO-Adsorption von CO auf Pd(111)-Oberflächen vorgestellt, das in Abhängigkeit von CO-Belegung und Temperatur einen Phasenübergang der CO-Adsorption von einem Zustand mittlerer CO-Belegung zu einem Zustand hoher CO-Belegung beschreibt. Dabei wird die Phase mittlerer CO-Belegung durch die Koexistenz von bridge-gebundenem CO und geringen Mengen ontop-gebundenem CO geprägt, während im Zustand hoher CO-Belegung sehr viel ontop-gebundenes CO und kein bridge-gebundenes CO existiert. Ein solcher Phasenübergang, der zu einer Verringerung des bridge-gebundenen CO führen sollte, ist in keinem der gemessenen SFG-Spektren, auch nicht in den weiter unten gezeigten SFG-Spektren, die bei höheren Temperaturen gemessen wurden, festzustellen. Für die größeren Partikel lässt sich dies nur dadurch erklären, dass selbst bei niedrigen Temperaturen und hohen CO-Drücken keine so hohe CO-Belegung der Partikel erreicht wird, wie sie zur Ausbildung eines Phasenübergangs nötig ist. Das Verhalten der kleineren Nanopartikel ist in keiner Weise mit den CO-Adsorptionseigenschaften des Pd(111)-Einkristalls zu erklären. Ähnliche Argumentationen lassen sich auch für Einkristalle anderer Orientierung vorbringen.

Alle an den Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm gemessenen SFG-Spektren stimmen sowohl was die energetische Position der Signalmaxima angeht, als auch im qualitativen Verhalten des Verhältnisses der Flächenintegrale der ontop- und bridge-Linien sehr gut mit den von Gelin et al. [104] an Pulverkatalysatoren bei CO-Drücken von bis zu 170 mbar gemessenen Infrarotspektren überein. Diese Pulverkatalysatoren bestehen aus einem Siliziumoxidträger, auf dem sich Palladium-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 7.5 nm befinden. Bei den Messungen an Pulverkatalysatoren konnte bei tiefen Temperaturen allerdings keine Verschiebung des vom bridge-gebundenen CO hervorgerufenen Signals festgestellt werden. Eine derartige, in

den hier dargestellten Spektren erkennbare, Verschiebung wird von Tüshaus et al. [112] für eine bridge-gebundene CO-Spezies auf einer Pd(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 100 K beobachtet, und mit einer Kopplung der C-O-Schwingung an eine Mode einer frustrierten Rotation der CO-Moleküle mit der Folge einer Verlagerung der C-O-Schwingungsfrequenz hin zu der für in Dreifachplätzen gebundenen CO-Molekülen charakteristischen C-O-Schwingungsfrequenz erklärt.

Messungen bei 250 K und 300 K

Aus TPD-Messungen [20, 107] und Infrarotmessungen [100, 103] ist bekannt, dass ontop-gebundenes CO unter UHV-Bedingungen bei einer Temperatur von 250 K von den Pd-Nanopartikeln desorbiert. Dies gilt sowohl für die Partikel mit einem mitt-

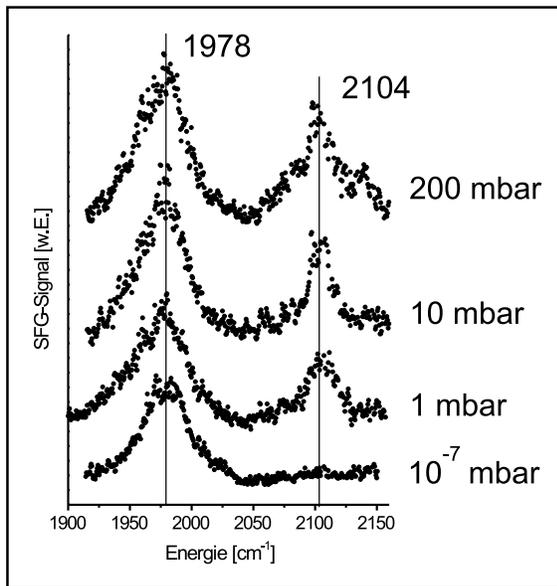


Abbildung 8.5: SFG-Spektren von CO auf Pd-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm, deponiert auf Al₂O₃/NiAl, bei verschiedenen CO-Drücken, gemessen bei einer Temperatur von 250 K.

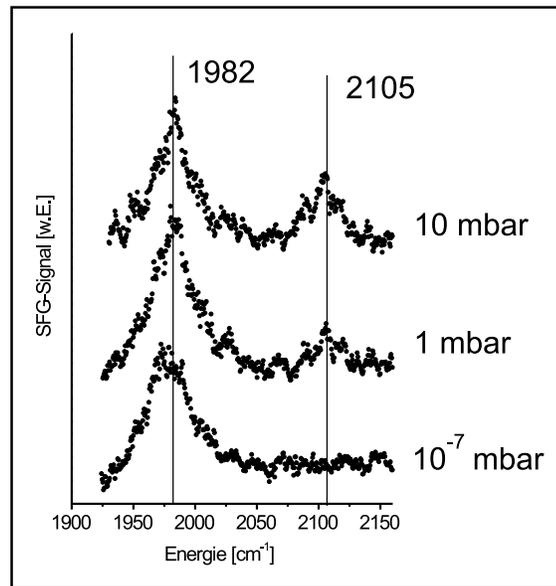


Abbildung 8.6: SFG-Spektren von CO auf Pd-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm, deponiert auf Al₂O₃/NiAl, bei verschiedenen CO-Drücken, gemessen bei einer Temperatur von 250 K.

leren Durchmesser von 3 nm als auch für die mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm. Zur Untersuchung des CO-Adsorptionsverhaltens bei Temperaturen, bei denen im UHV kein ontop-gebundenes CO mehr auf den Partikeln vorhanden ist, wurden

SFG-Messungen an beiden Partikelpräparationen bei Temperaturen von 250 K und 300 K durchgeführt. Die daraus entstandenen SFG-Spektren sind in den Abbildun-

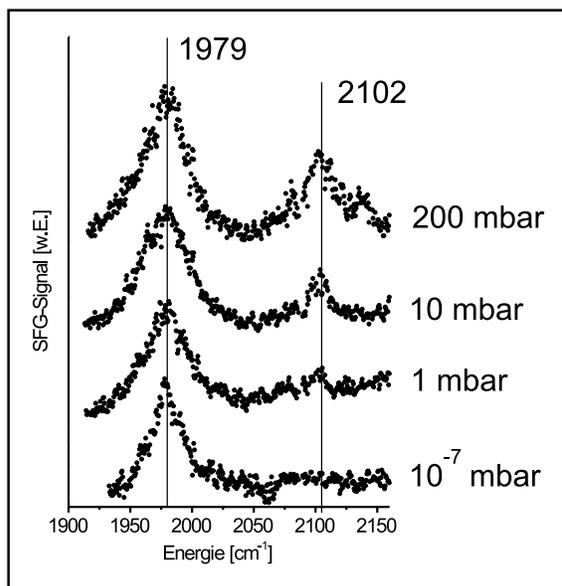


Abbildung 8.7: SFG-Spektren von CO auf Pd-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm, deponiert auf Al₂O₃/NiAl, bei verschiedenen CO-Drücken, gemessen bei einer Temperatur von 300 K.

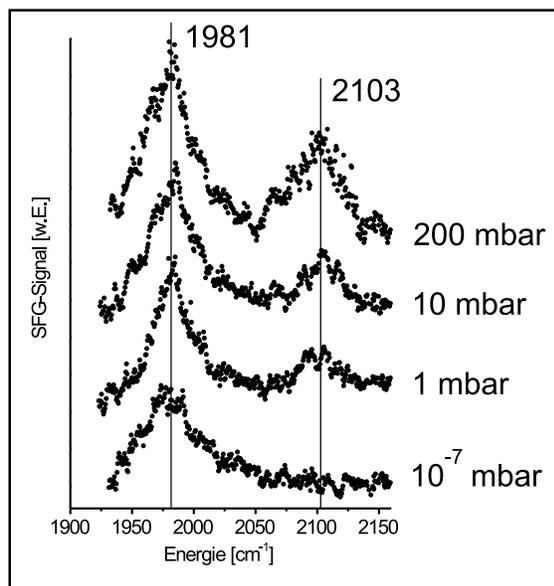


Abbildung 8.8: SFG-Spektren von CO auf Pd-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm, deponiert auf Al₂O₃/NiAl, bei verschiedenen CO-Drücken, gemessen bei einer Temperatur von 300 K.

gen 8.5, 8.6, 8.7 und 8.8 gezeigt. Bei beiden Partikelgrößen ist bei einem CO-Druck von 10^{-7} mbar und einer Temperatur von 250 K kein ontop-gebundenes CO auf den Partikeln vorhanden. Dies steht in Übereinstimmung mit IRAS-Ergebnissen [100]. Durch Erhöhen des CO-Drucks lässt sich eine schrittweise Wiederbelegung der ontop-Adsorptionsplätze erreichen. Der Grad der Belegung der ontop-Adsorptionsplätze ist im Falle der kleineren Partikel nicht nur vom CO-Druck, sondern auch von der Temperatur abhängig. Bei den größeren Partikeln hat die Temperaturdifferenz zwischen 250 K und 300 K keinen messbaren Einfluss auf den Grad der ontop-Belegung. Dies stimmt mit den von Kuhn et al. auf einem Pd(111)-Einkristall durchgeführten Messungen [114] bei einem CO-Druck von 13 mbar überein, bei denen über einen Temperaturbereich von 250 K bis 600 K keine erkennbare Veränderung des IRAS-Spektrums im Bereich des ontop-gebundenen CO vorhanden ist. Das Adsorptionsverhalten der größeren Partikel bei 300 K stimmt erneut sehr gut mit den IRAS-Messungen an den

oben erwähnten Pulverkatalysatoren [104] überein. Ein auf dem Pd(111)-Einkristall bei hoher CO-Bedeckung auftretender Phasenübergang der CO-Adsorptionseigenschaften ist, wie bereits oben erläutert, nicht zu beobachten. Auch bei Temperaturen bis zu 300 K sind somit signifikante Unterschiede des CO-Adsorptionsverhaltens sowohl zwischen Einkristall und Nanopartikeln als auch zwischen den verschiedenen großen Partikeln vorhanden.

Das Verhältnis der Flächenintegrale

Zur Quantifizierung der Unterschiede des CO-Adsorptionsverhaltens der unterschiedlich großen Nanopartikel werden in Abbildung 8.9 und 8.10 die Verhältnisse der Flächenintegrale der SFG-Linien von ontop-gebundenem CO zu bridge-gebundenem CO für die jeweilige Größe der Nanopartikel bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die Temperatur des Modellkatalysators für die CO-

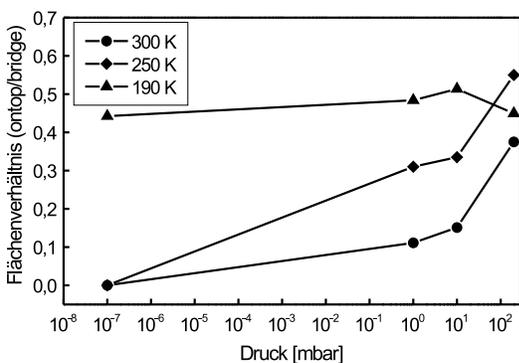


Abbildung 8.9: Das Verhältnis der Signalflächen der SFG-Signale von ontop-gebundenem CO zu bridge-gebundenem CO von Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm aufgetragen über den CO-Druck.

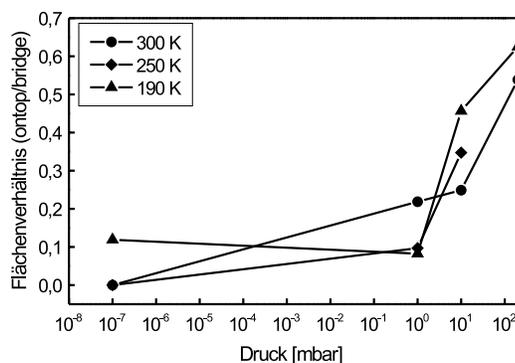


Abbildung 8.10: Das Verhältnis der Signalflächen der SFG-Signale von ontop-gebundenem CO zu bridge-gebundenem CO von Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm aufgetragen über den CO-Druck.

Adsorption im Falle der kleineren Partikel eine signifikante Rolle spielt, während das CO-Adsorptionsverhalten der größeren Partikel weitgehend temperaturunabhängig ist. Mit zunehmendem CO-Druck nähert sich das Verhältnis der Flächenintegrale bei der Partikelsorten einem Wert von etwa 0.6 an. Die CO-Adsorption in diesem CO-

Druckbereich scheint daher weder von der Temperatur noch von der Struktur der Oberfläche der Partikel abhängig zu sein. Dies widerspricht der bisherigen Auffassung, dass die innere Struktur der Nanopartikel mittels der unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften einen wesentlichen Einfluss auf katalytische Reaktionen bei hohen Gasdrücken hat.

8.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit an dem Modellkatalysatorsystem $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ gemessenen Spektren sind die ersten jemals an auf definierten oxidischen Trägermaterialien aufgebracht Metallpartikeln vergleichbarer Größe gemessenen SFG-Spektren. Es wurde das CO-Adsorptionsverhalten von Nanopartikeln unterschiedlicher Größe, einerseits mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm, andererseits einem mittleren Durchmesser von 6 nm, in einem CO-Druckbereich von 10^{-7} mbar bis zu 200 mbar untersucht. Die bei CO-Drücken von 10^{-7} mbar gemessenen SFG-Spektren stimmen sehr gut mit unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen Infrarotspektren überein. Bereits in diesem Druckbereich unterscheiden sich die CO-Adsorptionseigenschaften der Nanopartikel deutlich von den CO-Adsorptionseigenschaften, die an Pd-Einkristallen beobachtet wurden.

Auf Partikeln beider Größen sind bei einer Temperatur von 190 K in den SFG-Spektren zwei Signalmaxima, eines bei etwa 1980 cm^{-1} , ein weiteres bei 2110 cm^{-1} , zu erkennen. Diese Maxima können bridge-gebundenem und ontop-gebundenem CO zugeordnet werden. Während die energetische Position des zum bridge-gebundenen CO korrelierten Maximums auf die Bindung des CO an Defekt- und Kantenplätzen hinweist, können für das ontop-gebundene CO spezifische Bindungsorte nicht eindeutig festgelegt werden. Das Verhältnis der Menge von ontop-gebundenem CO zu der Menge von bridge-gebundenem CO, im Folgenden als Adsorptionsverhältnis bezeichnet, ist bei den kleineren Partikeln mit 0.5 bei 190 K und einem CO-Druck von 10^{-7} mbar deutlich größer als bei den größeren Partikeln, bei denen dieses Verhältnis nur 0.1 beträgt. Erhöht man den CO-Druck bis hin zu 200 mbar, so bleibt das Verhalten der kleineren Nanopartikel nahezu unverändert. Im Falle der Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm vergrößert sich dagegen das Adsorptionsverhältnis auf einen Wert von 0.6. Es wird also durch den hohen CO-Druck CO auf die ontop-Adsorptionsplätze gezwungen.

Aus TPD-Messungen ist bekannt, dass das ontop-gebundene CO bei einer Temperatur von 250 K von den Nanopartikeln desorbiert wird. Erhöht man die Proben­temperatur auf diesen oder einen darüberliegenden Wert, bei den hier durchgeführten Messungen auf 300 K, so ist bei einem CO-Druck von 10^{-7} mbar auf Nanopartikeln beider Größe nur noch bridge-gebundenes CO vorhanden. Durch Erhöhung des CO-Drucks auf bis zu 200 mbar lässt sich der ontop-Adsorptionsplatz sukzessiv wieder bevölkern und bei beiden Partikelgrößen ein Adsorptionsverhältnis zwischen 0.5 und 0.6 erreichen. Somit spielt bei hohen CO-Drücken weder die Temperatur noch die Struktur der Partikel eine wesentliche Rolle bezüglich des CO-Adsorptionsverhaltens. Sollte sich das Adsorptionsverhalten anderer Gase ähnlich verhalten, so muss eine von der Größe der Nanopartikel abhängige chemische Reaktivität nicht, wie bisher gedacht, auf die Struktur der Partikel, sondern vielmehr auf eine Nanopartikel-Substrat-Wechselwirkung, welche von der Größe der Partikel abhängt [119], zurückgeführt werden.

Die aus den SFG-Messungen an den Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm erhaltenen Ergebnisse stimmen sehr gut mit IRAS-Messungen überein, die an einem Pulverkatalysator, welcher aus einem oxidischen Träger und darauf auf­gebrachten Pd-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 7.5 nm besteht, bei CO-Gasdrücken von bis zu 170 mbar durchgeführt wurden. Alle hier gezeigten SFG-Spektren konnten auch nach mehrmaliger Temperatur- und CO-Druckveränderung, im Bereich der während der hier durchgeführten Messungen verwendeten Gasdrücke und Temperaturen, reproduziert werden. Durch die Verbindung der schwingungs­spektroskopischen Methode der SFG-Spektroskopie mit der Möglichkeit der Messung bei hohen Gasdrücken konnte so gezeigt werden, dass das Modellkatalysatorsystem Pd/Al₂O₃/NiAl(110) in einem CO-Gasdruckbereich vom UHV bis hin zu 200 mbar sich zur Untersuchung realkatalytischer Prozesse sehr gut eignet und sich so eine neue Perspektive zur Erweiterung des Wissens um diese Prozesse eröffnet. Alle hier darge­stellten Ergebnisse sind in [120] veröffentlicht.

