

Einfluss von Kohlenstoffablagerungen auf die Wasserstoffverteilung in Pd-Nanopartikeln und deren Reaktivität in der Olefinhydrierung**

Markus Wilde,* Katsuyuki Fukutani, Wiebke Ludwig, Björn Brandt, Jan-Henrik Fischer, Swetlana Schauermann* und Hans-Joachim Freund

Der Japanischen Katalysegesellschaft zum 50. Gründungsjubiläum gewidmet

Die Anreicherung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen durch Zersetzung von Reaktanten nimmt erheblichen Einfluss auf die Aktivität und die Selektivität übergangsmetallkatalysierter Kohlenwasserstoffreaktionen.^[1] Der mikroskopische Mechanismus dieser kohlenstoffinduzierten Reaktivitätsveränderungen wurde kürzlich durch oberflächenanalytische Methoden ergründet, an Beispielen der selektiven Alkinhydrierung^[2] und der Isomerisierung und Hydrierung von Alkenen.^[3] Es wurde gezeigt, dass eine dauerhafte katalytische Aktivität in der Doppelbindungshydrierung nur dann besteht, wenn coadsorbierte, stark dehydrierte Kohlenstoffablagerungen vorhanden sind.^[3] Die exakte Rolle dieser Kohlenstoffspezies in der Aufrechterhaltung der Hydrieraktivität blieb jedoch unbekannt.

Die Olefinhydrierung steht in engem Zusammenhang mit dem Bindungszustand der Wasserstoffatome am Metallkatalysator. Die tradierte Auffassung, dass lediglich an der Oberfläche adsorbieter Wasserstoff an der Hydrierung beteiligt sei,^[1] wurde erstmals von Ceyer et al.^[4] in Frage gestellt. Jüngste Studien mit oxidgetragenen Nanopartikeln^[5,6] offenbarten, dass schwach gebundener, adsorbiert Wasserstoff die entscheidende Rolle für die Alkenhydrierung spielt. Bei niedrigem H₂-Druck zeigten Pd-Cluster starke Hydrierungsaktivität, die am Einkristall nicht zu beobachten war, was der einzigartigen Fähigkeit der kleinvolumigen Partikel zugeschrieben wurde, eine größere Zahl adsorbiert Wasserstoffatome nahe der Oberfläche bereitzuhalten. Dennoch blieb die Beteiligung des im Volumen absorbierten Wasser-

stoffs an der Olefinhydrierung umstritten, weil die unter isothermen Reaktionsbedingungen anwesenden H-Spezies experimentell nicht nachzuweisen waren.

Erst kürzlich gelang es durch die Messung von Wasserstofftiefenprofilen mittels ¹H(¹⁵N,αγ)¹²C-Kernreaktionsanalyse (NRA), näheren Einblick in den Mechanismus zu gewinnen. Oberflächenadsorbiert und volumenabsorbiert Wasserstoff auf bzw. in oxidgetragenen Pd-Nanopartikeln wurden getrennt voneinander detektiert, wobei der erstmalige Nachweis erheblicher Wasserstoffabsorption im Volumen metallischer Cluster unter niedrigen Druckbedingungen gelang.^[7] Die hier vorliegende Studie kombiniert die NRA-Wasserstofftiefenprofilanalyse an Pd-Nanopartikeln mit transienten Molekularstrahl-Reaktivitätsmessungen, um zwei eng verwandte Fragen zu beantworten: 1) Welche Rolle spielen die verschiedenen Wasserstoffspezies in der Hydrierung der olefinischen Doppelbindung, und 2) wie beeinflussen die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen die Wasserstoffverteilung in den Pd-Nanopartikeln, um die dauerhafte katalytische Aktivität hervorzurufen?

Als Resultat erhielten wir den ersten direkten experimentellen Beweis, dass die Olefinhydrierung die Gegenwart des im Volumen der Pd-Partikel absorbierten Wasserstoffs erfordert. Es wird ferner gezeigt, dass selbst niedrige Kohlenstoffbedeckungen im Submonolagenbereich die Wasserstoffverteilung in den Pd-Partikeln signifikant verändern. Wir schreiben die dauerhafte Hydrierungsaktivität in Anwesenheit der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen der Erleichterung der Wasserstoffdiffusion von der Oberfläche in das Volumen der Pd-Partikel zu, was die Regenerierung der zur Hydrierung notwendigen absorbierten H-Atome unter Reaktionsbedingungen ermöglicht.

Unser experimenteller Ansatz ist in Abbildung 1 illustriert. Es wurden wohldefinierte Pd-Modellkatalysatoren verwendet, die *in situ* unter Ultrahochvakuum auf dünnen epitaktischen Oxidfilmen präpariert wurden.^[8] Die katalytische Aktivität der Pd-Cluster in der Reaktion von *cis*-2-Buten mit D₂ wurde bei konstanter Temperatur mittels reaktiver Streuung von Molekularstrahlen (MS) untersucht (Abbildung 1a). Unter identischen Bedingungen wurden ergänzend hochauflösende H-Tiefenprofilmessungen mit NRA in streifendem Ioneneinfall durchgeführt, womit oberflächenadsorbiertes H von im Inneren der Pd-Cluster absorbiertem H unterschieden wird (Abbildung 1b).^[7] Zwei sehr ähnliche Modellkatalysatoren wurden für diese Studie verwendet: Pd-Partikel auf einem Fe₃O₄/Pt(111)-Film in den Reaktivitätsmessungen und Pd-Cluster auf einem Al₂O₃/NiAl(110)-Mo-

[*] Dr. M. Wilde, Prof. Dr. K. Fukutani

Institute of Industrial Science, University of Tokyo
4-6-1 Komaba, Meguro-ku, 153-8505 Tokyo (Japan)

E-Mail: wilde@iis.u-tokyo.ac.jp

Dipl.-Chem. W. Ludwig, Dipl.-Chem. B. Brandt,
Dipl.-Phys. J.-H. Fischer, Dr. S. Schauermann, Prof. Dr. H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: schauermann@fhi-berlin.mpg.de

[**] Für finanzielle Unterstützung danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Engineering & Physical Research Council (EPSRC) und Johnson Matthey im Rahmen des Athena-Projekts sowie dem Cluster of Excellence UNICAT der Deutschen Forschungsgemeinschaft, koordiniert durch die Technische Universität Berlin. Wir danken H. Matsuzaki und C. Nakano (MALT-Tandembeschleuniger) für ihre technische Unterstützung und S. K. Shaikhutdinov für hilfreiche Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801923> zu finden.

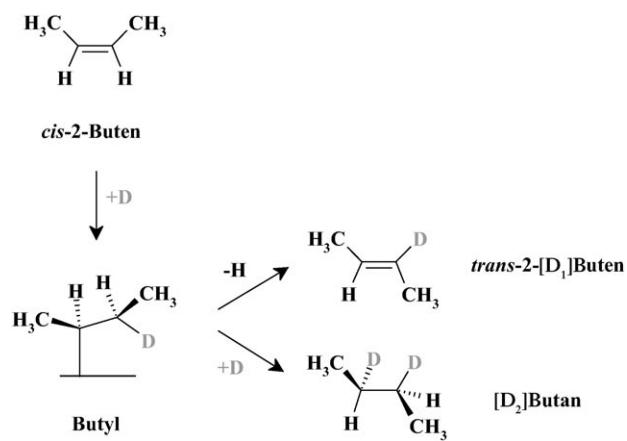


Abbildung 1. a) Schema des UHV-Molekularstrahlexperiments für die reaktionskinetischen Messungen. b) Streifende Ioneneinfallsgemometrie der NRA-H-Tiefenprofilanalyse der Pd-Nanocluster. c) Rastertunnelmikroskopische Abbildung der Pd/Fe₃O₄- und Pd/Al₂O₃-Katalysatoren.

dellsubstrat in der H-Tiefenprofilanalyse. Die mikroskopische Struktur und die Morphologie beider Katalysatoren wurden bereits im Detail beschrieben.^[8-10] In beiden Fällen liegen dreidimensionale Pd-Partikel mit wohldefinierter kristalliner Struktur und vergleichbarer mittlerer Partikelgröße vor (ca. 6 nm bei Pd/Al₂O₃/NiAl(110) und 7 nm beim Pd/Fe₃O₄/Pt(111)-Katalysator; Abbildung 1c). Es sei betont, dass die entscheidenden reaktiven Eigenschaften beider Katalysatoren durch die Pd-Nanocluster und nicht durch die Substrate bestimmt werden. Beide Oxide erwiesen sich als inaktiv gegenüber der H₂-Dissoziation zu atomarem Wasserstoff und verhalten sich demnach vollständig inert in der Alkenumsetzung. Des Weiteren beeinflusst in unserem Fall die Natur des Substrats nicht die Eigenschaften der trägerfixierten Pd-Cluster gegenüber der dissoziativen H₂-Adsorption bzw. H₂-Absorption, was durch nahezu identische Peakpositionen und Intensitätsverhältnisse zwischen den oberflächengebundenen und volumenabsorbierten Wasserstoffzuständen in thermischen Desorptionsspektren belegt ist. Dies weist den Pd/Al₂O₃-Katalysator in der H-Tiefenprofilanalyse als einen angemessenen Stellvertreter für das Pd/Fe₃O₄-Modellsystem aus, welches für die Reaktivitätsmessungen verwendet wurde (siehe die Hintergrundinformationen).

Alkenreaktionen mit H₂ werden im Allgemeinen durch den Horiuti-Polanyi-Mechanismus beschrieben,^[11] in dessen Verlauf eine Reihe sukzessiver Hydrierungs-Dehydrierungs-Schritte erfolgt, wie in Schema 1 am Beispiel von *cis*-2-Buten gezeigt. Eine erste Halb-Deuterierung bildet adsorbierte Butylspezies, die das gemeinsame Reaktionszwischenprodukt für die darauffolgend mögliche *cis-trans*-Isomerisierung (verbunden mit H-D-Austausch) oder Hydrierung ist.^[1,12] Das Butylintermediat kann entweder eine β -Wasserstoff-Eliminierung durchlaufen, um *trans*-2-[D₁]Buten zu bilden, oder ein zweites Deuteriumatom aufnehmen, wobei [D₂]Butan entsteht. Des Weiteren besteht die Möglichkeit zur Dehydrierung des adsorbierten Alkens zu anderen kohlenstoffhaltigen Oberflächenspezies.^[1,12]

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse von Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten für die Hydrierung und die *cis*-



Schema 1.

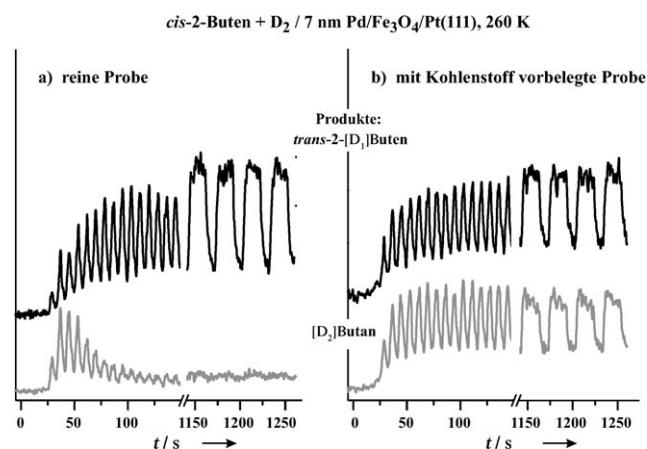


Abbildung 2. Zeitliche Entwicklung der Hauptreaktionsprodukte der Isomerisierung (trans-2-[D₁]Buten) und Hydrierung ([D₂]Butan) von *cis*-2-Buten bei 260 K über dem anfänglich D₂-gesättigten reinen (a) und mit Kohlenstoff vorbelegten (b) Pd/Fe₃O₄/Pt(111)-Modellkatalysator.

trans-Isomerisierung von *cis*-2-Buten über anfänglich reinen und mit Kohlenstoff vorbedeckten Pd-Partikeln. Der Katalysator wurde zunächst bis zur Sättigung der Pd-Partikel mit D einem kontinuierlichen D₂-Strahl ausgesetzt, worauf zusätzlich eine Sequenz von *cis*-2-Buten-Pulsen aus einer zweiten, unabhängigen Strahlquelle initiiert wurde. Auf den anfänglich reinen Partikeln (Abbildung 2a) zeigen beide Reaktionswege eine kurze Induktionszeit,^[3] auf die eine Periode hoher Aktivität folgt. Jedoch dauert lediglich die *cis-trans*-Isomerisierung über längere Zeiträume hinweg an, während die Hydrierung rasch langsamer wird und vollständig anhält. Über dem Katalysator, der vor der Reaktion mit Kohlenstoff belegt wurde (Abbildung 2b), wird hingegen im stationären Zustand nicht nur die Isomerisierung, sondern auch die Hydrierung aufrechterhalten. Dieses bemerkenswerte Verhalten demonstriert deutlich die fördernde Rolle des Kohlenstoffs für die dauerhafte Hydrierungsaktivität des Pd-Katalysators.

Diese Beobachtungen werfen zwei wichtige Fragen auf:
1) Warum ist auf den zu Beginn reinen Pd-Partikeln die Hydrierung unter stationären Reaktionsbedingungen selektiv

unterdrückt, und 2) welche Rolle spielt der Kohlenstoff in der Induzierung der andauernden Hydrierungsaktivität?

Die dauerhafte Isomerisierungsaktivität auf den anfänglich reinen Pd-Partikeln zeigt, dass unter stationären Reaktionsbedingungen sowohl das Butylintermediat als auch adsorbiertes D an der Oberfläche verfügbar ist. Die selektiv verschwindende Hydrierungsaktivität bedeutet daher, dass dieser Reaktionsweg nicht allein vom offenbar vorhandenen Oberflächen-D abhängig sein kann. Es scheint vielmehr, als ob die zweite Halb-Hydrierung des Butyls zu Butan die Gegenwart einer bestimmten Art von D-Atomen erforderte, die zu Beginn der Reaktion in den D-gesättigten Pd-Partikeln vorhanden ist, aber im stationären Zustand nicht regeneriert werden kann.

Um die exakte Natur dieser besonderen D/H-Spezies zu klären, bestimmten wir die Häufigkeit der oberflächenadsorbierten und der volumenabsorbierten H-Atome bei unterschiedlichen H₂-Drücken mittels NRA und untersuchten parallel in MS-Experimenten die transiente Kinetik beider Reaktionswege als Antwort auf Änderungen des D₂-Drucks.

Abbildung 3a zeigt NRA-Anregungskurven für die Pd-Cluster auf einem Al₂O₃-Träger im H₂-Druckbereich von 1 × 10⁻⁷ bis 2 × 10⁻⁵ mbar bei 94 K. Jede der Kurven, die als Fal-

tung die jeweilige H-Tiefenverteilung enthält, lässt sich in zwei Komponenten zerlegen, die dem oberflächenadsorbierten^[7,13–15] und dem volumenabsorbierten H entsprechen (Abbildung 3b).^[16] Die Bedeckung des Oberflächenwasserstoffs sättigt zuerst bei einem H₂-Druck unterhalb von 1 × 10⁻⁶ mbar, während die Konzentration des Cluster-absorbierten H zumindest bis 2 × 10⁻⁵ mbar stark druckabhängig bleibt. Die viel frühere Sättigung der H-Bedeckung an der Oberfläche resultiert aus der im Vergleich zur Absorptionssenthalpie in den Clustern (ca. 0.28 eV bei H/Pd < 0.2 und ca. 0.1 eV/H-Atom bei H/Pd > 0.5)^[7] größeren Adsorptionsenergie (ca. 0.5 eV/H-Atom),^[17] was bedeutet, dass der in den Clustern absorbierte Wasserstoff wesentlich schwächer gebunden ist als der an der Oberfläche. Man beachte, dass die Mengen des im Volumen absorbierten Wasserstoffs im Vergleich zur H-Sättigungsbedeckung an der Oberfläche sehr beträchtlich sind und dass selbst kleine Änderungen des H₂-Drucks die Zahl der volumenabsorbierten H-Atome um Beiträge ändern können, die der Zahl der oberflächenadsorbierten H-Atome entspricht.

Die ergänzenden Reaktivitätsmessungen am mit Kohlenstoff vorbelegten Pd/Fe₃O₄/Pt(111)-Katalysator sind in Abbildung 4 dargestellt. Der Modellkatalysator wurde bis zum Erreichen des stationären Zustands mit D₂ und cis-2-Buten vorbelegt, dann wurde der D₂-Strahl für 100 s abgeschaltet, bis verschwindende Reaktionsgeschwindigkeiten die Erschöpfung des D-Reservoirs auf bzw. in den Pd-Partikeln anzeigen. Nach erneuter Inbetriebnahme des D₂-Strahls wurde die Entstehung der Isomerisierungs- (trans-2-[D₁]Buten) und der Hydrierungsprodukte ([D₂]Butan) zeitaufgelöst verfolgt. Dieses Experiment wurde bei unterschiedlichen D₂-Drücken (4 × 10⁻⁶ bzw. 2 × 10⁻⁶ mbar), aber bei konstantem cis-2-Buten/D₂-Verhältnis von 2 × 10⁻³

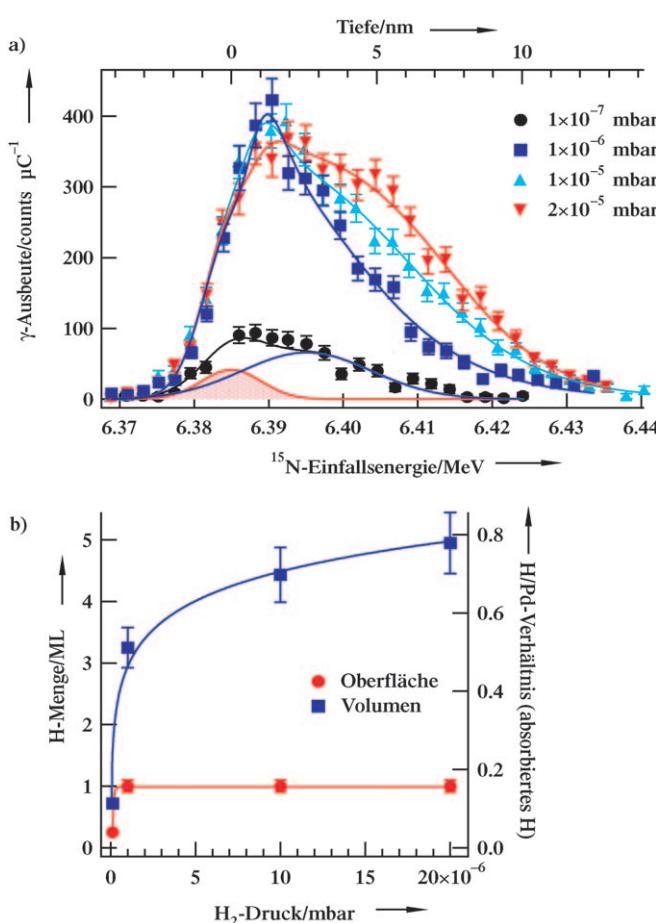


Abbildung 3. a) NRA-Anregungskurven von H in Pd-Nanoclustern auf einem Al₂O₃-Träger bei unterschiedlichen H₂-Drücken bei 94 K. b) Abhängigkeit von oberflächenadsorbiertem und volumenabsorbiertem Wasserstoff vom H₂-Druck.

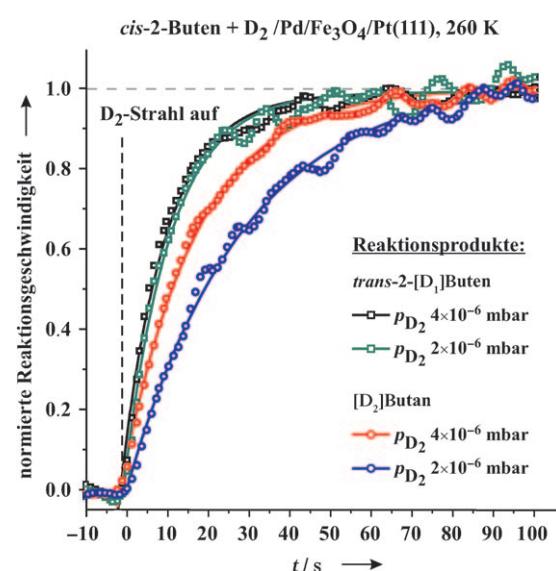


Abbildung 4. Zeitlicher Verlauf der normierten Reaktionsgeschwindigkeiten der Isomerisierung (zu trans-2-[D₁]Buten) sowie Hydrierung (zu [D₂]Butan) in der Reaktion cis-2-Buten + D₂ nach vorübergehender Unterbrechung des D₂-Strahls. Die Messungen erfolgten bei 260 K an dem mit C vorbehandelten Pd/Fe₃O₄/Pt(111)-Katalysator bei unterschiedlichen D₂-Drücken (2 × 10⁻⁶ bzw. 4 × 10⁻⁶ mbar).

durchgeführt. In beiden Fällen kehrten alle Reaktionsgeschwindigkeiten zu exakt denselben Niveaus zurück, die sie vor der Unterbrechung des D_2 -Strahls im stationären Zustand innehatten. Die Transienten der Reaktionsprodukte und deren D_2 -Druckabhängigkeit sind für die beiden Reaktionswege jedoch deutlich unterschiedlich. Unabhängig vom D_2 -Druck erreicht die Isomerisierungsgeschwindigkeit das Niveau des stationären Zustands mit einer sehr kleinen Zeitkonstante von $\tau_{\text{char}} = 11.0 \pm 0.3$ bzw. 11.4 ± 0.3 s. Im Unterschied dazu entwickelt sich die Hydrierungsgeschwindigkeit erheblich langsamer und zeigt eine ausgeprägte Druckabhängigkeit mit charakteristischen Zeitkonstanten von 18.3 ± 0.3 s bei 4×10^{-6} mbar bzw. 28.3 ± 0.5 s bei 2×10^{-6} mbar D_2 . Die zeitliche Entwicklung beider Reaktionsprodukte spiegelt die Bildungsgeschwindigkeit der atomaren D-Spezies auf und in den Pd-Clustern wider, welche sich auf der mit überschüssigen Kohlenwasserstoffen bedeckten Oberfläche nur langsam ansammeln, weil die D_2 -Dissoziation behindert ist.

Die rasche und druckunabhängige Nachbildung des Isomerisierungsprodukts legt nahe, dass dieser Reaktionsweg an die Bedeckung der Oberflächen-D-Atome gekoppelt ist, denn diese reichern sich zuerst an und sättigen aufgrund der hohen Adsorptionswärme bei niedrigerem Druck als im Volumen absorbiertes D. Die Druckabhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit hingegen weist die am zweiten Halbschritt der Hydrierung beteiligte D-Spezies als stark abhängig vom D_2 -Druck aus. Im Hinblick auf die NRA-Befunde (Abbildung 3) deutet dies darauf hin, dass der zweite Schritt der Hydrierungsreaktion die volumenabsorbierte H(D)-Spezies erfordert. Man beachte ferner, dass die zur Hydrierung notwendige D-Spezies nicht oberflächenadsorbiertes D sein kann, weil in diesem Fall die Bildung von [D₂]Butan ebenso druckunabhängig sein sollte wie die des Isomerisierungsprodukts *trans*-2-Buten. Die im Vergleich zur Isomerisierungsgeschwindigkeit erheblich langsamere Wiederherstellung der Hydrierungsgeschwindigkeit folgt aus der Tatsache, dass die D-Atome unter Überwindung einer Aktivierungsbarriere von der Oberfläche ins Volumen der Cluster diffundieren müssen, während die D_2 -Dissoziation an der Oberfläche spontan erfolgt.^[18]

Nach der Identifizierung der an der Hydrierung beteiligten H(D)-Atome sind nun die Beobachtungen in Abbildung 2 erklärbar. Auf bzw. in den zu Beginn reinen Pd-Partikeln sind nach der Sättigung mit D_2 vor der Olefindosierung die Wasserstoffzustände sowohl an der Oberfläche als auch im Volumen der Cluster populiert, was zu anfänglich hohen Umsätzen in beiden Reaktionswegen führt. Nach längerer Olefindosierung nimmt die Hydrierungsaktivität selektiv ab, weil die D-Spezies im Volumen erschöpft und nicht regenerierbar sind. Das Unvermögen zur Nachbildung des volumenabsorbierten D während der Olefindosierung mag daran liegen, dass die D-Atome an der Oberfläche in der Reaktion mit den Kohlenwasserstoffen verbraucht werden noch bevor sie ins Innere der Pd-Partikel diffundieren können. Scheinbar ist die D-Diffusion ins Clustervolumen in Konkurrenz mit der Isomerisierungsreaktion so ineffizient, dass die Hydrierungsgeschwindigkeit auf null sinkt.

Es sollte betont werden, dass die entscheidende Rolle des volumenabsorbierten Wasserstoffs für die Hydrierung nicht notwendigerweise bedeutet, dass diese Spezies direkt an der zweiten Halb-Hydrierung beteiligt ist. Alternativ ist denkbar, dass absorbiertes H lediglich die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche und/oder den Adsorptionszustand des Oberflächen-H verändert, so dass dessen Reaktivität mit der Alkylspezies zum Alkan zunimmt. Das Verständnis des mikroskopischen Mechanismus dieses Prozesses bedarf weiterer (ggf. theoretischer) Untersuchungen.

Die dauerhafte Hydrierungsaktivität des mit C vorbelegten Katalysators legt nahe, dass diese Oberfläche im stationären Zustand die Regenierung des volumenabsorbierten D selbst in Konkurrenz mit der Isomerisierungsreaktion gestattet. Dies bedeutet höchstwahrscheinlich, dass die coadsorbierten Kohlenstoffspezies die D-Diffusion von der Oberfläche in das Partikelvolumen erleichtern.

Weitere experimentelle Anhaltspunkte bestärken diesen Schluss. Abbildung 5 vergleicht die Wasserstofftiefenverteilung in reinen und in mit C belegten Pd-Partikeln. Nach jeder

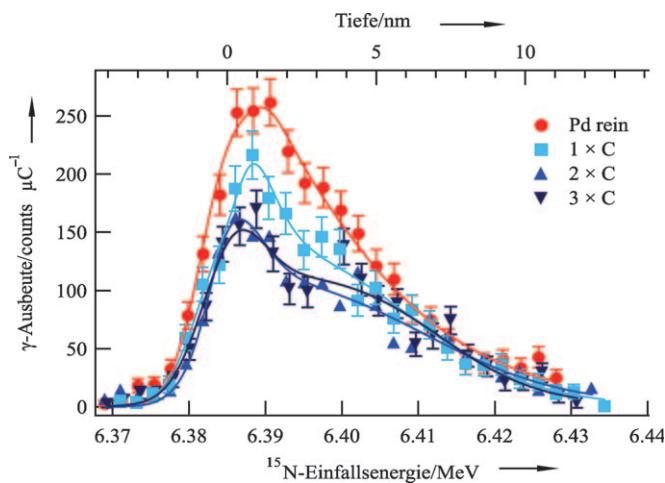


Abbildung 5. NRA-Anregungskurven zur Darstellung der durch sukzessive C-Deposition veränderten H-Tiefenverteilung im Pd/Al₂O₃/NiAl-(110)-Modellkatalysator unter Bedingungen der *cis*-2-Buten-Umsetzung (260 K, 4×10^{-6} mbar H₂). Die C-Depositionszyklen sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Deposition einer Submonolagenmenge Kohlenstoffs^[3] nimmt die Menge der H-Spezies auf und dicht unter der Oberfläche ab, während die absorbierte H-Konzentration im tieferen Volumen der Cluster davon unbeeinflusst bleibt. Tiefenprofilmessungen bei 94 K (nicht gezeigt) ergaben, dass die Sättigungsbedeckung des Oberflächen-H und die H-Konzentration tief im Inneren der Cluster auf den reinen und den partiell C-bedeckten Partikeln identisch ist, sodass C ausschließlich die H-Konzentration dicht unterhalb der Oberfläche verringert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit jüngeren theoretischen Studien, die eine Kohlenstoffdiffusion unter die Pd-Clusteroberfläche für wahrscheinlich befinden.^[19] Der Einfluss des Kohlenstoffs ist demnach nicht eine sterische Blockade der Pd-Partikeloberfläche für die H-Adsorption, sondern lediglich eine energetische Destabilisierung

des adsorbierten H durch Schwächung der H-Metall-Bindung, sodass die H-Bedeckung unter stationären Reaktionsbedingungen ($T=260$ K) gegenüber den reinen Pd-Partikeln leicht verringert ist. Die C-Deponate erhöhen also die Menge des volumenabsorbierten Deuteriums nicht, was stark darauf hindeutet, dass die dauerhafte Hydrierungsaktivität eher durch die Beschleunigung der D-Diffusion in das Partikelvolumen hervorgerufen wird. Die Erleichterung der H(D)-Diffusion ins Volumen durch coadsorbierten Kohlenstoff ist zweifach begründbar. Erstens führt die Verringerung der H-Adsorptionsenergie zu einer deutlichen Verkleinerung der Aktivierungsbarriere für den H-Übergang von der Oberfläche ins Volumen.^[18] Alternativ können Cluster-absorbierete C-Spezies Pd-Gitterverzerrungen verursachen, sodass die Permeabilität der Oberfläche für H(D) zunimmt.

Zusammenfassend ist hiermit erstmals experimentell demonstriert, dass die Hydrierung der olefinischen Doppelbindung die Gegenwart von schwach gebundenem, im Volumen der Pd-Partikel absorbiertem Wasserstoff erfordert. Kohlenstoffablagerungen beeinflussen die H-Tiefenverteilung und rufen dauerhafte Hydrierungsaktivität hervor. Wir schreiben die Förderung der andauernden Hydrierungsaktivität durch die kohlenstoffhaltigen Deponate der Erleichterung der Wasserstoffdiffusion von der Oberfläche ins Volumen der Pd-Partikel zu, was eine effiziente Regenerierung der volumenabsorbierten H-Atome ermöglicht.

Diese Studie belegt die herausragende Bedeutung von modifizierenden Ablagerungen, wie sie auf katalytisch aktiven Oberflächen unter Reaktionsbedingungen stets vorhanden sind. Verwandten Effekten kommt vermutlich eine Schlüsselrolle für die Selektivität aller Kohlenwasserstoffreaktionen an Übergangsmetallkatalysatoren zu.

Eingegangen am 24. April 2008,
veränderte Fassung am 14. Juli 2008
Online veröffentlicht am 16. September 2008

Stichwörter: Buten · Hydrierungen · Kernreaktionsanalyse · Tiefenprofilanalyse · Wasserstoff

- [1] G. C. Bond, *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*, Springer, New York, **2005**.
- [2] D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, *Science* **2008**, *320*, 86.
- [3] B. Brandt, J.-H. Fischer, W. Ludwig, S. Schauermann, J. Libuda, F. Zaera, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11408.
- [4] S. P. Daley, A. L. Utz, T. R. Trautman, S. T. Ceyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6001.
- [5] A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5240.
- [6] A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 629.
- [7] M. Wilde, K. Fukutani, M. Naschitzki, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 113412.
- [8] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 127.
- [9] M. Frank, M. Bäumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4265.
- [10] T. Schalow, M. Laurin, B. Brandt, S. Schauermann, S. Guimond, H. Kuhlenbeck, D. E. Starr, S. K. Shaikhutdinov, J. Libuda, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7601.
- [11] J. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164.
- [12] F. Zaera, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2651.
- [13] K. Fukutani, A. Itoh, M. Wilde, M. Matsumoto, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 116101.
- [14] M. Wilde, M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Aruga, *Surf. Sci.* **2001**, *482–485*, 346.
- [15] M. Wilde, K. Fukutani, S. Koh, K. Sawano, Y. Shiraki, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 023503.
- [16] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [17] K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.* **1988**, *9*, 1.
- [18] M. Wilde, K. Fukutani, *Phys. Rev. B*, im Druck.
- [19] I. V. Yudanov, K. M. Neyman, N. Rösch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 116.