

# Subsurface-gesteuerte CO<sub>2</sub>-Selektivität von PdZn-Oberflächenlegierungen in der H<sub>2</sub>-Erzeugung durch Methanoldampfreformierung\*\*

Christoph Rameshan, Werner Stadlmayr, Christian Weilach, Simon Penner, Harald Lorenz, Michael Hävecker, Raoul Blume, Tulio Rocha, Detre Teschner, Axel Knop-Gericke, Robert Schlögl, Norbert Memmel, Dmitry Zemlyanov, Günther Rupprechter und Bernhard Klötzer\*

Eine Grundvoraussetzung für den Einsatz von Polymerelektrolytmembran(PEM)-Brennstoffzellen zur Erzeugung elektrischer Energie ist die Verfügbarkeit einer effizienten Quelle für reinen Wasserstoff. Um technische Schwierigkeiten und Sicherheitsrisiken zu vermeiden, die mit der Lagerung und dem Transport von H<sub>2</sub> verbunden sind, gibt es Überlegungen, Methanol als leicht transportablen Energieträger hoher Energiedichte einzusetzen, sowohl für die stationäre als auch die mobile („on-board“) Wasserstoffproduktion. Methanol kann durch katalytische Dampfreformierung zu Wasserstoff umgesetzt werden [Gl. (1)].



Die Reaktion muss allerdings mit hoher Selektivität erfolgen, um das unerwünschte Nebenprodukt Kohlenmonoxid (CO) zu vermeiden (CO vergiftet den Brennstoffzellen-Katalysator). Für die Methanoldampfreformierung (methanol steam reforming; MSR) steht eine Reihe selektiver Kataly-

satoren zur Verfügung. Neben ausgereiften Kupfer-Katalysatoren sind reduzierte Formen von Pd/ZnO, Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vielversprechende Kandidaten.<sup>[1]</sup> Die aktiven Phasen dieser Katalysatoren sind PdZn-, PdGa- und PdIn-Legierungen bzw. intermetallische Verbindungen, die durch partielle Reduktion des oxidischen Trägers und anschließendes Legieren mit Pd während einer reduktiven Katalysatoraktivierung gebildet werden (auf nicht reduzierbaren Trägeroxiden aufgebracht (reines) Pd erzeugt hingegen vorwiegend CO und H<sub>2</sub>). PdZn/ZnO-Katalysatoren vereinen nun die Vorteile ausgezeichneter CO<sub>2</sub>-Selektivität und hoher thermischer Stabilität in besonderem Maße.<sup>[2]</sup> Die tatsächlich erreichte Selektivität hängt dabei stark von den exakten experimentellen Parametern der Katalysatorsynthese, oxidativen und reduktiven Vorbehandlungen, Temperschriften sowie den jeweiligen Reaktionsbedingungen ab. Daher ist die Formulierung von Struktur-Selektivitäts-Beziehungen für technische (industrielle) Katalysatoren schwierig, und es ist meist unbekannt, warum zwei nur marginal unterschiedliche Vorbehandlungen ein und desselben Katalysators zu unterschiedlichen Reformierselektivitäten führen.

Durch die Verwendung von katalytisch aktiven Modellsystemen, im vorliegenden Fall von im Ultrahochvakuum (UHV) hergestellten PdZn-Oberflächenlegierungen, sowie durch umfangreiche spektroskopische Analyse der Legierungsstruktur, der lokalen Zusammensetzung und der katalytischen Aktivität, kann gezeigt werden, dass die CO<sub>2</sub>-Selektivität einer 1:1-Oberflächenlegierung von PdZn vor allem durch die „Subsurface“-Atomlagen bestimmt wird – also durch jene Atomlagen, die unmittelbar unter den katalytisch wirksamen Oberflächenatomen liegen. Während eine „mehrlagige“ (ca. 5 Monolagen dicke) oberflächennahe PdZn-1:1-Legierung eine hohe CO<sub>2</sub>-Selektivität aufweist, erzeugt eine „Monolage“ einer PdZn-1:1-Legierung (mit naturgemäß höherer Pd-Koordination) ausschließlich CO und H<sub>2</sub>, ungeachtet der identischen Oberflächenzusammensetzung. Dies kann durch spezifische Unterschiede in der elektronischen und geometrischen Struktur der beiden Legierungstypen erklärt werden, die mit synchrotronbasierter In-situ-Röntgen-Photoelektronenspektroskopie unter Druckbedingungen nahe am Normaldruck (AP-XPS), Streuung niederenergetischer Ionen (LEIS), Auger-Elektronenspektroskopie (AES), polarisationsmodulierter IR-Reflexions/Absorptions-Spektroskopie (PM-IRAS) und kinetischen Testmessungen in einer Vollglas-Reaktionszelle (Arbeitsbereich 10<sup>-10</sup> bis 1000 mbar) nachgewiesen wurden. Die Ergebnisse

[\*] W. Stadlmayr, Dr. S. Penner, H. Lorenz, Prof. N. Memmel, Dr. B. Klötzer  
Institut für Physikalische Chemie, Universität Innsbruck  
Innrain 52A, 6020 Innsbruck (Österreich)  
Fax: (+43) 512-507-2925  
E-Mail: Bernhard.Kloetzer@uibk.ac.at  
Homepage: <http://www.uibk.ac.at/physchem/>  
C. Weilach, Prof. G. Rupprechter  
Institut für Materialchemie, Technische Universität Wien  
Veterinärplatz 1, 1210 Wien (Österreich)  
Dr. D. Zemlyanov  
Birck Nanotechnology Center, Purdue University  
1205 West State Street, West Lafayette, IN 47907-2057 (USA)  
C. Rameshan, Dr. M. Hävecker, Dr. R. Blume, Dr. T. Rocha,  
Dr. D. Teschner, Dr. A. Knop-Gericke, Prof. R. Schlögl  
Abteilung für Anorganische Chemie  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Fonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung (FWF, Österreich; P208920-N19) und die TU Wien (IP-VSFG) unterstützt. C.R. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Forschungsstipendium. Die Experimente am HZB/BESSY II wurden durch das EU-Programm RII3-CT-2004-506008, Proposal No. 2008\_2\_80336 ermöglicht. Die Autoren danken den Mitarbeitern am HZB/BESSY II für Unterstützung bei den In-situ-XPS-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905815> zu finden.

verdeutlichen einen ausgeprägten Einfluss der Zusammensetzung der Subsurface-Lagen auf die elektronische und geometrische Struktur der obersten Atomlage, welche wiederum die einzigartige bifunktionelle Aktivität der PdZn-„Multilagen“-Legierung bestimmt, nämlich die bevorzugte Umwandlung von Methanol zu Formaldehyd und die Aktivierung von Wasser in Form von ZnOH-Spezies.

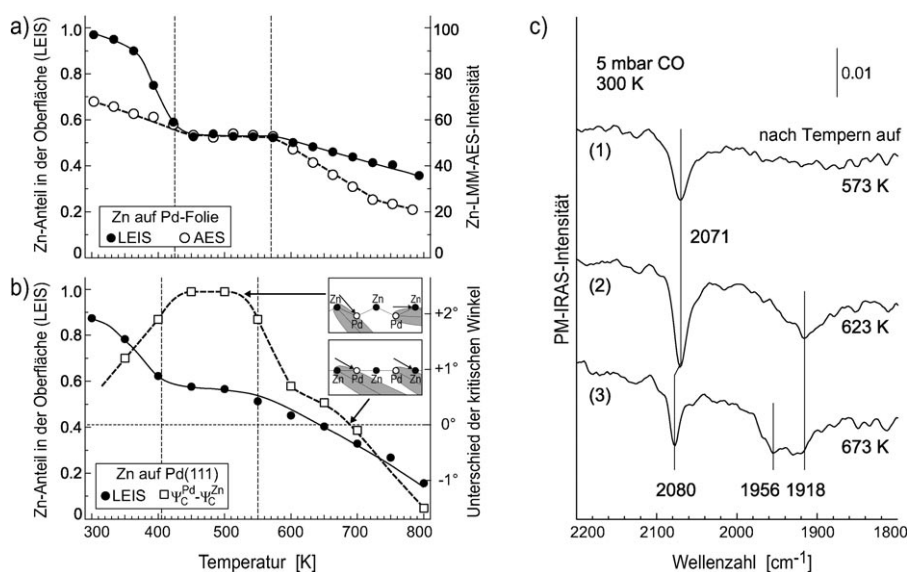
In den letzten Jahren wurden PdZn-Oberflächenlegierungen, die durch UHV-Verdampfung von Zn auf einen Pd(111)-Einkristall hergestellt wurden, von mehreren Arbeitsgruppen untersucht.<sup>[3–7]</sup> Aufbauend auf diesen Arbeiten wurde eine Methode zur Herstellung von definierten PdZn-Legierungsoberflächen mit Zusammensetzung 1:1 auf einem Pd-Substrat entwickelt, die sich nur in der Zusammensetzung der Subsurface-Lagen unterscheiden. Der Einfachheit halber werden die beiden Legierungen fortan als Multilagen- und Monolagenlegierung bezeichnet. Beide Arten der Legierung weisen auf Pd(111) eine  $p(2 \times 1)$ -Struktur mit einer Oberflächenzusammensetzung von Pd/Zn = 1:1 auf, wie durch Elektronenbeugung (LEED) nachgewiesen werden konnte (vgl. Schema S5 in den Hintergrundinformationen).

Die PdZn-1:1-Multilagenlegierung wurde durch Aufdampfen von 2 oder mehr Monolagen (ML) Zn bei 300 K oder darunter auf Pd(111) bzw. Pd-Folie, gefolgt von 10 min Tempern im Ultrahochvakuum bei 500 K hergestellt. Die LEIS-Daten in Abbildung 1a zeigen eine konstante Oberflächenzusammensetzung von Pd/Zn = 1:1 für Temperaturniveaus zwischen 430 K und 570 K an. Dieses Stabilitäts-

fenster ist auch aus den AES-Daten von Zn auf Pd-Folie in Abbildung 1a ersichtlich. XPS-Tiefenprofile (zugänglich durch Variieren der kinetischen Energie der erzeugten Photoelektronen im Bereich 100 bis 900 eV; siehe Schema S1) zeigten, dass die Pd/Zn-Zusammensetzung der Multilagenlegierung bis zu einer Tiefe von ca. 5 ML konstant ist.

Die PdZn-Monolagenlegierung wurde ebenfalls durch Aufdampfen von Zn auf Pd hergestellt, jedoch wurde der anschließende Tempersschritt im UHV bei 630 K durchgeführt. Während gemäß LEIS die Oberflächenzusammensetzung von ca. 1:1 erhalten bleibt, verdeutlichen die AES-Spektren, dass die Zn-Konzentration in den Subsurface-Lagen deutlich abnimmt (Abbildung 1a). Die in Abbildung 1a dargestellten Messwerte wurden durch Aufdampfen von Zn auf Pd-Folie erhalten. Abgesehen von einer geringen Temperaturverschiebung des Multilagen-Stabilitätsfensters von 20 K, entsprechen die gezeigten Daten jedoch sehr gut äquivalenten LEIS-Messungen an Zn-Filmen auf einem Pd(111)-Einkristall (Abbildung 1b). Beide Pd-Substrate verhalten sich bezüglich thermisch induzierter Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung offensichtlich sehr ähnlich, was auch durch Vergleich der XPS-Pd3d- und Valenzbandspektren während des UHV-Tempers von mehreren ML Zn auf Pd(111) bzw. Pd-Folie untermauert werden konnte (Schema S2). Die charakteristischen Änderungen der Spektren beim Übergang von einer Zn-reichen zu einer Zn-armen Umgebung von Pd waren im wesentlichen identisch (vgl. Multilagen-Spektren bei 500 K und Monolagen-Spektren bei 630 K), d.h., bei gleicher Tempertemperatur wurde für beide Substrate das (fast) gleiche Spektrum erhalten.

Durch die veränderte Subsurface-Zusammensetzung wird eine Änderung der atomaren Rauigkeit (Korrugation) der obersten Atomlage hervorgerufen, wie mittels winkelaufgelöster Ionenstreu-Spektroskopie (ICISS) nachgewiesen werden konnte. Wie Abbildung 1b zeigt, ist für die Multilagenlegierung bei 500 K der kritische Winkel  $\psi_c$  für die Rückstreuung von Zn-Atomen um ca.  $2.5^\circ$  kleiner als jener für Pd-Atome (Details zur Streugeometrie und zur Definition des kritischen Winkels sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen). Dies deutet auf eine (raue) korrigierte Oberfläche hin, in der die Zn-Atome ca.  $0.25 \text{ \AA}$  über den Pd-Atomen positioniert sind.<sup>[7]</sup> Im Unterschied dazu ist nach Tempern bei 630 K oder darüber die Differenz der kritischen Winkel nahezu null oder negativ, was bedeutet, dass die Korrugation der Oberfläche verschwindet bzw. sich sogar umkehrt. Diese Beobachtung bestätigt Vorhersagen



**Abbildung 1.** a) Zn-Anteil der Oberfläche des Modellkatalysators (ermittelt durch LEIS, ●) und die Peak-zu-Peak-Intensität der (differenzierten)  $\text{Zn-L}_{3}\text{M}_{45}\text{M}_{45}-(1\text{G})$ -Auger-Signale (○), jeweils in Abhängigkeit von der Tempertemperatur. Am Beginn des Experiments wurden 3 ML Zn auf Pd-Folie bei 300 K Substrattemperatur aufgedampft. b) ●: Zn-Anteil der Oberfläche von Zn-Filmen (ermittelt durch LEIS) auf einem Pd(111)-Einkristall (entnommen aus Lit. [7]). □: Differenz der kritischen Winkel für die Rückstreuung von Ne-Ionen (5 keV) an Pd- und Zn-Atomen. Der Einschub zeigt die Seitenansicht einer korrigierten (rauen) und einer nichtkorrigierten (glatten)  $(2 \times 1)$ -PdZn-Oberfläche. Die kritischen Winkel für die einsetzende Rückstreuung werden durch Pfeile und Schattenkegel illustriert. Zur Verdeutlichung wurde die Korrugation stark übertrieben gezeichnet. c) 1) PM-IRAS-Spektren von CO, adsorbiert auf der 1:1-PdZn-Multilagenlegierung, bei 5 mbar und 300 K. Spektren (2) und (3) wurden nach Tempern auf 623 und 673 K aufgenommen.

von Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen an Zn-Filmen auf Pd(111), die eine „Zn-außen/Pd-innen“-Struktur für 2-ML-Filme und eine invertierte „Zn-innen/Pd-außen“-Struktur für 1-ML-Filme ergaben.<sup>[5]</sup>

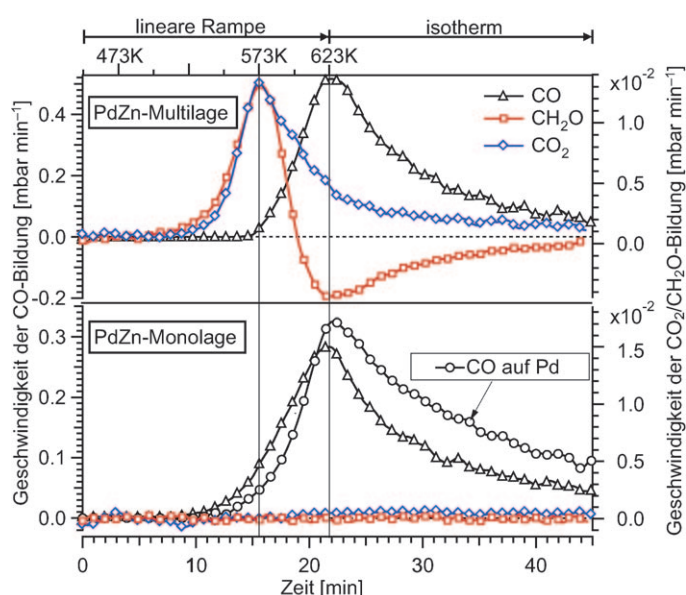
Die strukturelle Homogenität der Pd/Zn-1:1-Oberflächenlegierung wurde mittels PM-IRAS unter Verwendung von CO als Sondenmolekül untersucht. Spektrum (1) in Abbildung 1c, das bei einem CO-Druck von 5 mbar und einer Temperatur von 300 K aufgenommen wurde, zeigt eine einzelne scharfe Bande bei  $2070\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für terminales CO, das „on-top“ auf einzelnen Pd-Atomen adsorbiert ist. Dies verdeutlicht die strukturelle Homogenität der Oberfläche der Multilagenlegierung, da möglicherweise verbliebene Pd-Inseln ansonsten zusätzliche Banden von verbrücktem (bei  $1955\text{ cm}^{-1}$ ) und terminalem CO ( $2085\text{ cm}^{-1}$ ) hervorrufen würden.<sup>[8]</sup> Die Lage der on-top-CO-Bande bei  $2070\text{ cm}^{-1}$  stimmt sehr gut mit jener auf PdZn/ZnO-Pulverkatalysatoren überein.<sup>[9]</sup> Die Differenz von  $-15\text{ cm}^{-1}$  zwischen on-top-CO auf Pd(111) und PdZn rührt von einem Ladungstransfer von Zn zu Pd her (ebenso über DFT vorausgesagt<sup>[10]</sup>), der zu einer verstärkten Rückbindung (Erhöhung der CO-Adsorptionsenergie) und damit zu einer Schwächung der internen C-O-Bindung führt, was die Verschiebung der Schwingungsbande zu niedrigeren Wellenzahlen erklärt.<sup>[11]</sup>

Die weiteren Spektren in Abbildung 1c illustrieren den Effekt von höheren Temperaturen. Übereinstimmend mit DFT-Rechnungen<sup>[11]</sup> enthält das Spektrum der Monolagenlegierung bei 623 K aufgrund der verringerten Zn-Koordination der obersten Atomlage zusätzliche Banden für verbrücktes CO bei  $1920\text{ cm}^{-1}$ . Die Intensitätszunahme der on-top-Bande wird wahrscheinlich durch die beschriebene Veränderung der Oberflächenkorruption hervorgerufen. Höhere Temperaturen als 623 K resultieren in Spektren mit erhöhtem Anteil von CO/Pd(111), d. h. in Banden für verbrücktes (bei  $1955\text{ cm}^{-1}$ ) und terminal gebundenes CO ( $2085\text{ cm}^{-1}$ ).

Da sich die Multilagen- und Monolagenlegierungen nur hinsichtlich der Zusammensetzung und Koordinationsgeometrie der Subsurface-Lagen unterscheiden, stellen sie ein ausgezeichnetes Modellsystem zur Untersuchung des Einflusses eines elektronischen „Ligandeneffekts“ auf die katalytische Selektivität dar.

Die katalytische Aktivität und Selektivität der Mono- und Multilagen-PdZn-Oberflächenlegierungen in der Methanoldampfpreformierung wurden durch temperaturprogrammierte Reaktion in einer UHV-kompatiblen Hochdruckzelle untersucht, die als Zirkulations-Batchreaktor unter annähernd technischen Bedingungen betrieben wird. Die obere Hälfte von Abbildung 2 zeigt, dass Methanol mit Wasser an der PdZn-1:1-Multilagenlegierung bis zu einer Reaktionstemperatur von 573 K zu  $\text{CO}_2$  und Formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) umgesetzt wird.

Wie erwähnt liegt das obere Ende des Stabilitätsfensters der Multilagenlegierung bei 573 K. Demzufolge wird bei Temperaturen über 573 K aufgrund der sukzessiven Umwandlung der Multi- in die Monolagenlegierung Formaldehyd zunehmend verbraucht („negative“ Bildungsgeschwindigkeit) und zu CO dehydriert. Die Durchführung der MSR-



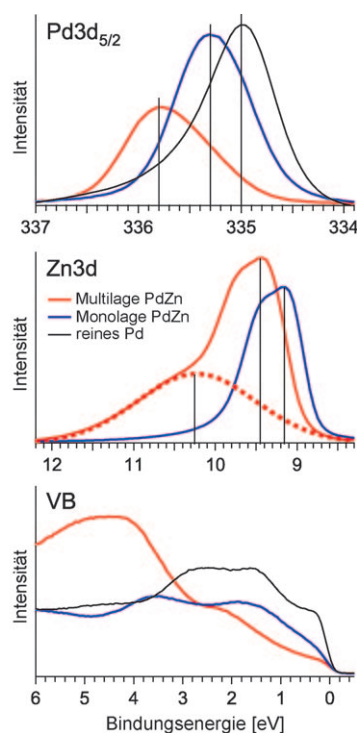
**Abbildung 2.** Temperaturprogrammierte Methanoldampfpreformierung an der PdZn-1:1-Multilagenlegierung auf Pd-Folie (oberes Diagramm), an einer „Zn-armen“ PdZn-Monolagenlegierung und an einer (reinen) Pd-Folie (unteres Diagramm). Reaktionsbedingungen: 12 mbar Methanol, 24 mbar Wasser, 977 mbar He; lineare Temperaturrampe ( $9,0\text{ K min}^{-1}$ ) bis 623 K, anschließend isotherme Reaktion für 24 min. Die Verlangsamung der CO-Bildung im isothermen Bereich wird durch den sukzessiven Verbrauch von Methanol und durch Kohlenstoff-Vergiftung der Katalysatoroberfläche hervorgerufen. Analoge Experimente bei 0,12 mbar/0,24 mbar Methanol/Wasser (d. h. unter den für AP-XPS verwendeten Gasdrücken) zeigen dieselben Trends (Schema S3). Die Massenbilanz der Reaktion, insbesondere die stöchiometrische Bildung von Wasserstoff, wurde durch massenspektrometrische Analyse verifiziert.

Reaktion auf der Monolagenlegierung bestätigt diese Schlussfolgerung. Ähnlich einer reinen Pd-Oberfläche zeigt die Monolagenlegierung auch bei Reaktionstemperaturen unter 623 K keinerlei  $\text{CO}_2$ -Selektivität (Abbildung 2, unteres Diagramm). Trotz der faktisch identischen Zusammensetzung von PdZn=1:1 der Multi- und Monolagen-Oberflächenlegierungen ist ihre Selektivität deutlich verschieden. Dies kann in der Folge durch den Einfluss der Subsurface-Zusammensetzung auf die elektronische und geometrische Struktur der obersten, „aktiven“ Atomlage erklärt werden.

Es wird weiters angemerkt, dass das Pd/Zn-Verhältnis, das nach Reaktionsunterbrechung oder nach Reaktionsende über LEIS/AES ermittelt wurde, den Werten in Abbildung 1 (bei den jeweiligen Temperaturen) entspricht. Dies bedeutet, dass die thermischen Veränderungen der Subsurface-Zusammensetzung nur in geringem Ausmaß durch die Reaktionsmischung beeinflusst werden. Leider konnten bislang durch In-situ-PM-IRAS-Spektren keine Reaktionsintermediate wie z. B.  $\text{CH}_2\text{O}$  eindeutig nachgewiesen werden.

Die In-situ-XPS-Spektren in Abbildung 3 (Pd3d, Zn3d, Valenzband), die während des Ablaufs der katalytischen Reaktion gemessen wurden, verdeutlichen die elektronischen Unterschiede zwischen der Mono- und Multilagenlegierung. Das Maximum des Pd3d-Peaks der Multilagenlegierung liegt bei 335,8 eV, während sich das Peakmaximum für die Monolagenlegierung bei 335,3 eV befindet. Die höhere Intensität





**Abbildung 3.** AP-XPS-Spektren (Pd3d-, Zn3d- und Valenzbandregionen), aufgenommen in situ während der MSR-Reaktion an der PdZn-1:1-Multilagen- (rote Kurven) und -Monolagenlegierung (blaue Kurven). Spektren von reinem Pd sind zu Vergleichszwecken angegeben (schwarze Kurven). Die oxidierte ZnOH-Komponente wird durch die rote gestrichelte Linie verdeutlicht (mittleres Diagramm). Um für alle XP-Spektren die gleiche Informationstiefe zu erreichen, wurden Pd3d-Spektren mit einer Photonenenergie von 650 eV angeregt, die Zn3d- und Valenzbandbereiche mit 120 eV. Reaktionsbedingungen: 0.12 mbar Methanol, 0.24 mbar Wasser, 553 K. Alle Spektren zeigen ungeglättete Rohdaten.

des Pd3d-Signals der Monolagenlegierung und die gleichzeitige Abnahme des Zn3d-Signals spiegeln den Zn-verarmten Charakter der Subsurface-Region dieser Oberfläche wider.

In den Valenzbandspektren lässt sich ein weiterer signifikanter Unterschied erkennen. Während das Valenzband der Multilagenlegierung sehr ähnlich dem von Kupfer ist, d.h. eine deutlich reduzierte Elektronendichte zwischen 2 eV und 0 eV aufweist, entspricht das Valenzbandspektrum der Monolagenlegierung, ungeachtet der 1:1-Oberflächenzusammensetzung, eher dem einer modifizierten Pd-Oberfläche mit einer erhöhten Zustandsdichte nahe der Fermi-Kante und in Richtung Kante verschobenen Pd4d-Signalen. Es erfolgt also eine Annäherung an das Valenzbandspektrum von reinem Pd. Der wichtigste Unterschied ist jedoch in den unter Reaktionsbedingungen (d.h. in Gegenwart von Wasser) aufgenommenen Zn3d-Spektren ersichtlich. Während auf der Multilagenlegierung Wasser über eine ZnOH-Spezies aktiviert wird – erkennbar durch die Schulter bei 10.25 eV (rot gestrichelte Kurvenanpassung in Abbildung 3, mittleres Diagramm) –, ist diese Spezies unter identischen Bedingungen auf der Monolagenlegierung (blaue Kurve) nicht nachweisbar. Somit wird auf der Monolagenlegierung Wasser nicht aktiviert, und das aus Methanol gebildete Formaldehyd

wird nicht weiter zu CO<sub>2</sub> umgesetzt, sondern vielmehr zum unerwünschten CO dehydriert.

Die Ergebnisse der Pd3d- und Valenzbandspektren werden durch entsprechende C1s-Spektren (siehe Schema S4) untermauert. C1s-Peaks von CH<sub>2</sub>O oder verwandten Oxygenaten wurden bis zu einer Temperatur von 505 K beobachtet, d.h. in Gegenwart der Multilagenlegierung. Für Temperaturen um 570 K und darüber wurde das CH<sub>2</sub>O an der Oberfläche jedoch durch CO ersetzt (infolge der Umwandlung in die Monolagenlegierung). Eine detaillierte Auswertung des O1s-Signals wird durch die starke Überlagerung mit dem Pd3p-XPS-Signal verhindert.

Die vorliegenden Daten zeigen in klarer Weise, dass sich sowohl die geometrische als auch die elektronische Struktur der Mono- und Multilagenlegierung stark voneinander unterscheiden. Die CO<sub>2</sub>-selektive Multilagenlegierung ist durch eine stark verringerte Zustandsdichte an der Fermi-Kante und tiefliegende Pd4d-Niveaus charakterisiert, sowie durch das Vorhandensein von PdZn-Ensembles mit einer „Zn-außen/Pd-innen“-Struktur, die dann als „bifunktionelle“ aktive Zentren für die effiziente Aktivierung von Wasser dienen und die Dehydrierung von Methanol zu CH<sub>2</sub>O steuern. Der ausgeprägte strukturelle und elektronische Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der obersten aktiven Atomlage wird durch die Zusammensetzung der zweiten und tieferer Lagen gesteuert, hervorgerufen durch Veränderungen der Zn-Koordination der Pd- und Zn-Oberflächenatome.

Die möglichen Wechselwirkungen verschiedener Formaldehydspezies mit unterschiedlicher Adsorptionsgeometrie mit OH(ads) oder O(ads) machen eine Vielzahl potenzieller Reaktionsmechanismen der CO<sub>2</sub>-Bildung denkbar. So wurde beispielsweise Dioxomethylen als mögliches Intermediat vorgeschlagen.<sup>[12–14]</sup> Da jedoch keine eindeutigen spektroskopischen Daten zu Reaktionsintermediaten vorliegen, können derzeit nur Vorschläge zu Adsorptionsgeometrien und Reaktionsmechanismen gemacht werden (vgl. Schema S5). Die Aufklärung des exakten molekularen Reaktionsmechanismus ist nach wie vor eine Herausforderung für Theorie und Experiment.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass durch spektroskopische In-situ-Oberflächenanalyse eines Modellkatalysators unter UHV- und mbar-Reaktionsbedingungen die unterschiedliche CO<sub>2</sub>-Selektivität von PdZn-Mono- und Multilagenlegierungen mit der Oberflächenzusammensetzung Pd/Zn = 1:1 in der Methanoldampfpreformierung erklärt werden kann. Dabei steuern die Subsurface-Atomlagen die elektronische und geometrische Struktur (elektronische Zustandsdichte, Korrugation) der äußersten, katalytisch aktiven Atomlage und beeinflussen dadurch entscheidend die chemischen Prozesse an der Oberfläche. Die Eigenschaften der aktiven Zentren werden durch die isolierte Betrachtung der unmittelbar beteiligten Atome nicht ausreichend beschrieben, vielmehr ist zusätzlich die Berücksichtigung benachbarter Zentren erforderlich. Dies schränkt die Anwendbarkeit des Ein-Zentren-Konzepts ein, zumindest für Systeme mit ausgedehnter elektronischer Struktur wie PdZn. Weiterführende Untersuchungen sollen zeigen, ob das nun erkannte Konzept auf Oxid-gestützte PdZn-Nanopartikel übertragen werden kann.

Eingegangen am 16. Oktober 2009,  
veränderte Fassung am 24. November 2009  
Online veröffentlicht am 29. März 2010

**Stichwörter:** Heterogene Katalyse ·  
Methanoldampfreformierung · Oberflächen · PdZn-Legierung ·  
Wasser-Aktivierung

- 
- [1] a) A. Szizybalski, F. Girgsdies, A. Rabis, Y. Wang, M. Niederberger, T. Ressler, *J. Catal.* **2005**, 233, 297; b) N. Iwasa, N. Takezawa, *Top. Catal.* **2006**, 22, 215.
- [2] S. Penner, B. Jenewein, H. Gabasch, B. Klötzer, D. Wang, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, K. Hayek, *J. Catal.* **2006**, 241, 14.
- [3] A. Bayer, K. Flechtner, R. Denecke, H.-P. Steinrück, K. H. Neyman, N. Rösch, *Surf. Sci.* **2005**, 600, 78.
- [4] H. Gabasch, S. Penner, B. Jenewein, B. Klötzer, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, K. Hayek, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11391.
- [5] G. Weirum, M. Kratzer, H.-P. Koch, A. Tamtögl, J. Killmann, I. Bako, A. Winkler, S. Surnev, F. P. Netzer, R. Schennach, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 9788.
- [6] E. Jeroro, J. M. Vohs, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10199.
- [7] W. Stadlmayr, S. Penner, B. Klötzer, N. Memmel, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 251.
- [8] a) G. Rupprechter, H. Unterhalt, M. Morkel, P. Galletto, L. Hu, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2002**, 502–503, 109; b) G. Rupprechter, *Adv. Catal.* **2007**, 51, 133.
- [9] T. Conant, A. M. Karim, V. Lebarbier, Y. Wang, F. Girgsdies, R. Schlögl, A. Datye, *J. Catal.* **2008**, 257, 64.
- [10] K. Neyman, K. H. Lim, Z.-X. Chen, L. V. Moskaleva, A. Bayer, A. Reindl, D. Borgmann, R. Denecke, H.-P. Steinrück, N. Rösch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3470.
- [11] I. Bakó, R. Schennach, G. Palinkas, *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, 100, 052067.
- [12] Z.-M. Hu, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 14.
- [13] N. Takezawa, N. Iwasa, *Catal. Today* **1997**, 36, 45.
- [14] K. Takahashi, N. Takezawa, H. Kobayashi, *Appl. Catal.* **1982**, 2, 363.
-