

# Trends in der Bindungsstärke von Oberflächenspezies auf Nanopartikeln: Wie verändert sich die Adsorptionsenergie mit der Partikelgröße?\*

Matthias Peter, Jose Manuel Flores Camacho, Serguey Adamovski, Luis K. Ono, Karl-Heinz Dostert, Casey P. O'Brien, Beatriz Roldan Cuenya, Svetlana Schauerma<sup>n</sup>\* und Hans-Joachim Freund

Wie stark bindet ein Molekül oder ein Atom an ein Metallnanopartikel und wie ändert sich die Bindungsenergie mit der Partikelgröße? Diese Fragen stehen sowohl im Zentrum vieler fundamentaler und praktischer Probleme in der heterogenen Katalyse als auch angewandter Prozesse in den Materialwissenschaften. Besonders die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Übergangsmetallnanopartikeln ist von großer Bedeutung für eine Vielzahl industriell und ökologisch wichtiger Prozesse wie die CO-Oxidation in Abgaskatalysatoren und die Methanverbrennung. Das Verständnis des Effektes, der durch die Begrenzung von Materie im Nanometerbereich verursacht wird, ist eine aktuelle wissenschaftliche Herausforderung mit dem Ziel der rationalen Planung neuer katalytischer und funktioneller Materialien. Es trägt zudem zum fundamentalen Verständnis der Bindung von Reaktanten an Oberflächen und deren Reaktionen über verschiedene Zwischenprodukte zu den Produkten bei.

Die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Palladiumoberflächen wurde auf Einkristalloberflächen<sup>[1–11]</sup> und auf wohldefinierten Modellsystemen, bestehend aus Pd-Nanopartikeln auf Oxidträgern,<sup>[12–18]</sup> untersucht. Derzeit ist ein detailliertes Verständnis der Sauerstoffwechselwirkung mit Palladium vorhanden, die aus einem komplexen Wechselspiel verschiedener Prozesse besteht: Chemisorption,<sup>[1–5,8,9]</sup> Sauerstoffdiffusion in die oberen und tiefer liegenden Pd-Schichten,<sup>[2,3,5,10]</sup> die Bildung von Oberflächenoxiden,<sup>[6,19]</sup> Umfaccetierung,<sup>[2,11]</sup> Partikelrekonstruktion<sup>[12,13]</sup> sowie die Bildung

von PdO<sup>[6,18]</sup> finden statt. Die Prozesse, die zu Sauerstoffdiffusion führen, sowie Oxidbildung und strukturelle Veränderung der Partikel werden typischerweise bei höheren Bedeckungen von chemisorbiertem Sauerstoff und Temperaturen über 300 K beobachtet. Trotz des umfassenden Verständnisses der Oberflächenchemie des Sauerstoff-Palladium-Systems fehlen quantitative Studien über die Bindungsenergien von Sauerstoff auf Pd-Nanopartikeln, was eben durch diese Vielfaltigkeit der Oberflächenchemie verursacht wird. Um die Bindungsenergie mit konventionellen, desorptionsbasierten Methoden wie z.B. temperaturprogrammierter Desorption (TPD) zu messen, muss das O-Pd-System auf 900–1000 K geheizt werden, um Sauerstoff zu desorbieren. Dies führt oft zu Sauerstoffdiffusion in die unteren Pd-Schichten und zusätzlich zu einer strukturellen Veränderung der Pd-Partikel. Zusammen mit den Einschränkungen, die durch das kinetische Modellieren von TPD-Daten verursacht werden, erschweren diese Nebenprozesse die quantitative Bestimmung der Sauerstoffbindungsenergien auf Pd-Nanopartikeln durch desorptionsbasierte Methoden, was zu einer starken Streuung der verfügbaren Daten in der Literatur führt. Eine Möglichkeit, diese Probleme zu überwinden, ist eine direkte kalorimetrische Messung von Adsorptionseenthalpien unter isothermen Bedingungen. Derzeit sind solche Informationen über die Abhängigkeit zwischen der Sauerstoffbindungsenergie und dem Adsorptionsplatz sowie der Größe des Metallnanopartikels nicht verfügbar.

Hier wird über die ersten kalorimetrischen Messungen von Sauerstoffbindungsenergien auf Pd-Nanopartikeln als Funktion der Partikelgröße berichtet. Außerdem werden die Ergebnisse mit denen auf einem Pd(111)-Einkristall verglichen. Die Bindungsenergien wurden auf wohldefinierten Pd-Nanopartikeln erhalten, die auf einem dünnen Oxidfilm im Ultrahochvakuum (UHV) aufgebracht wurden. Wir verwendeten ein kürzlich entwickeltes UHV-Einkristall-Adsorptionskalorimeter (SCAC), das auf der Verwendung von Molekularstrahltechniken beruht,<sup>[20]</sup> in Verbindung mit Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS). Damit wurden die Effekte, welche die reduzierte räumliche Ausdehnung der Pd-Nanopartikel auf die Bindungsstärke mit Sauerstoff hat, untersucht. Ergänzend wurden TPD-Experimente durchgeführt, um eine Verbindung zwischen isothermen kalorimetrischen Studien und den herkömmlichen, desorptionsbasierten Methoden herzustellen. Wir zeigen, dass hauptsächlich zwei strukturelle Faktoren die Sauerstoffbindungsenergie auf Pd beeinflussen: Die lokale Struktur des

[\*] Dipl.-Chem. M. Peter, Dr. J. M. Flores Camacho,<sup>[†]</sup> Dr. S. Adamovski, Dipl.-Chem. K.-H. Dostert, Dr. C. P. O'Brien, Dr. S. Schauerma<sup>n</sup>, Prof. Dr. H.-J. Freund

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: schauerma<sup>n</sup>@fhi-berlin.mpg.de

Dr. L. K. Ono, Prof. Dr. B. Roldan Cuenya  
University of Central Florida, Department of Physics  
4000 Central Florida Blvd., Orlando, FL 32816 (USA)

[†] Aktuelle Adresse: Instituto de Investigación en Comunicación Óptica-UASLP  
Av. Karakorum 1470, 78210 San Luis Potosi (Mexiko)

[\*\*] Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie Charles T. Campbell (UW) und Farzad Behafarid (UCF) für nützliche Diskussionen. L.K.O. und B.R.C. danken der US National Science Foundation (NSF CHE-1213182) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209476> zu finden.

Adsorptionsplatzes und die Partikelgröße. Ein direkter experimenteller Beweis zeigt, dass zum einen die Änderung des Adsorptionsplatzes von einer vielfach gebundenen Position auf einer ausgedehnten Einkristalloberfläche zu einem Kantenplatz auf einem Pd-Nanopartikel in einem starken Anstieg der Sauerstoffbindungsenergie resultiert. Zudem führt die Reduktion der Partikelgröße zu einem ausgeprägten Abfall der Sauerstoffbindungsenergie bei gleichem Adsorptionsplatz. Diese zwei entgegenwirkenden Trends führen zu einer nicht-monotonen Abhängigkeit der Sauerstoffadsorptionsenergie von der Partikelgröße.

Die Modelloberflächen, die für diese kalorimetrische Studie verwendet wurden, bestehen aus Pd-Nanopartikeln auf wohldefinierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberflächen, aufgebracht auf Pt(111)-Kristallen (Details zur Preparation und strukturellen Charakterisierung durch Rastertunnelmikroskopie (STM) sind in Lit. [18] und Tabelle 1 zu finden).<sup>[21]</sup> Vier Trägersysteme mit den Pd-Bedeckungen 0.6 Å, 1.5 Å, 4 Å und 7 Å mit der jeweiligen durchschnittlichen Anzahl an Pd-Atomen von 220, 430, 720 und 4760 pro Partikel wurden präpariert. Die STM-Daten zeigen, dass die Partikel kristallin sind und eine hexagonale Form mit flachen Facetten parallel zur Oberflä-

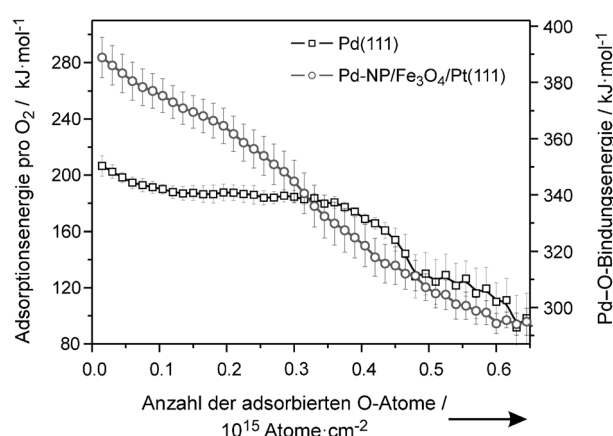
**Tabelle 1:** Anhand von STM-Ergebnissen bestimmte strukturelle Daten der Pd/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Modellkatalysatoren.<sup>[18]</sup>

Nominelle Pd-Depositionsdicke [Å]	0.6	1.5	4	7
Partikeldichte [Partikel $\text{cm}^{-2}$ ]	$1.9 \times 10^{12}$	$2.4 \times 10^{12}$	$3.8 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{12}$
Pd-Atome pro Partikel	≈ 220	≈ 430	≈ 720	≈ 4760
Pd-Partikel-Durchmesser [nm] <sup>[a]</sup>	≈ 2	≈ 3	≈ 4	≈ 7–8
Oberflächenatome [Atome $\text{cm}^{-2}$ ] <sup>[a]</sup>	$2.7 \times 10^{14}$	$5.3 \times 10^{14}$	$12 \times 10^{14}$	$(9\text{--}11) \times 10^{14}$
Oberflächenatome pro Partikel <sup>[b]</sup>	142	220	320	900–1100
O-Atome, die im ersten Puls pro Pd-Partikel adsorbiert werden und somit zur Anfangsadsorptionsenergie beitragen	7	9	7	26

[a] Durchschnittswert. [b] Schätzwert.

che aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass die Partikel in die (111)-Richtung wachsen und ihre Oberflächen aus (111)- und (100)-Facetten bestehen. Alle Pd-Partikel wachsen dreidimensional, wie durch die mittlere Anzahl der Pd-Atome pro Partikel und die Clusterform in den STM-Bildern bewiesen wird. Diese Beobachtung schließt die Möglichkeit starker Metall-Träger-Wechselwirkungen für dieses System aus. Für die TPD-Messungen wurden Pd-Nanopartikel (Pd-Bedeckung 4 Å Pd) auf einen dünnen (4 nm)  $\text{SiO}_2$ -Film aufgedampft, der wiederum auf Si(111) aufgebracht wurde (Details in den Hintergrundinformationen).<sup>[31]</sup> In diesen Experimenten wurde  $\text{SiO}_2$  anstelle von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  verwendet, um die thermische Zersetzung des Oxids bei hohen Temperaturen zu vermeiden.

Die Mikrokolorimetriedaten in Abbildung 1 zeigen die Sauerstoffbindungsenergie in Abhängigkeit der auf der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffspezies für Pd(111) und ca. 4 nm Pd-Partikel. Die Bindungsenergie des bei 300 K dissoziativ adsorbierenden Sauerstoffs wurde mit einer Haftkoeffizientmessung nach der Methode von King und Wells<sup>[22]</sup> kombiniert, wodurch eine quantitative Bestimmung

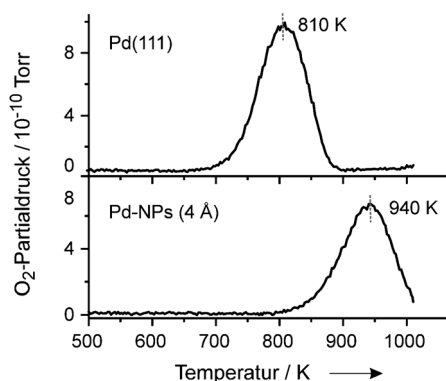


**Abbildung 1.** Differenzielle Adsorptionswärme pro Mol  $\text{O}_2$  und Pd-O-Bindungsenergie (rechte Achse) aufgetragen als Funktion der Anzahl adsorbierter O-Atome. Gezeigt sind die Daten auf Pd(111) und auf ca. 4 nm Pd-Nanopartikeln (nominale Depositionsdicke 4 Å) auf einem  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(111)$ -Träger. Die Adsorptionswärmen wurden bei 300 K gemessen. Die gezeigten Werte sind Mittelwerte aus vier bis sechs unabhängigen Messungen auf frisch präparierten Oberflächen. Die Fehlerbalken wurden als Standardabweichung des Mittelwerts berechnet.

der adsorbierten Sauerstoffatome möglich war. Ergänzend hierzu wurde sichergestellt, dass  $\text{O}_2$  bei diesen Temperaturen nicht auf dem Oxidträger adsorbiert. Beide Modelloberflächen zeigen eine sehr starke Bedeckungsabhängigkeit der Sauerstoffbindungsenergien. Auf Pd(111) ist die Bindungsenergie für die kleinste Bedeckung ca. 205 kJ mol<sup>-1</sup> und fällt auf ca. 100 kJ mol<sup>-1</sup> in der Nähe der Sättigungsbedeckung ab.<sup>[23]</sup> Zwei Faktoren könnten die kleiner werdende Adsorptionsenergie mit steigender Bedeckung verursachen: Die interatomare Abstoßung der benachbarten O-Atome und die Änderung der elektronischen Struktur der Pd-Atome mit steigender Sauerstoffbedeckung. Eine qualitativ ähnlich starke Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Sauerstoffbedeckung wurde für ca. 4 nm Pd-Nanopartikel und für die anderen untersuchten Trägersysteme (nicht gezeigt) beobachtet. Es besteht ein deutlicher Unterschied zwischen der Anfangsadsorptionsenergie auf den Pd-Partikeln und der auf Pd(111). Während Sauerstoff mit ca. 205 kJ mol<sup>-1</sup> auf adsorbatfreiem Pd(111) adsorbiert, steigt die Anfangsbindungsenergie auf ca. 275 kJ mol<sup>-1</sup> auf den adsorbatfreien Pd-Nanopartikeln an. Im Durchschnitt tragen nur etwa 7 O-Atome pro Pd-Nanopartikel (mit 320 Pd-Oberflächenatomen) zur Anfangsbindungsenergie bei, und somit können wir diesen Energiebeitrag als einen Grenzfall für die Wechselwirkung eines einzelnen Sauerstoffatoms mit adsorbatfreien Nanopartikeln betrachten. Zudem finden weder Sauerstoffdiffusion noch die Bildung von Oberflächenoxiden bei dieser Temperatur und den niedrigen Sauerstoffbedeckungen statt. Wir betonen die starke Bedeckungsabhängigkeit der Sauerstoffbindungsenergie. Diese Abhängigkeit ist insbesondere auf den Nanopartikeln sehr ausgeprägt, auf denen die Sauerstoffbindungsenergie je nach Bedeckung zwischen 275 kJ mol<sup>-1</sup> und 100 kJ mol<sup>-1</sup> liegt. Beim Vergleich der Adsorptionsenergien auf verschiedenen Pd-Oberflächen

ist es wichtig, dass die Sauerstoffbedeckungen die gleichen sind. Dies ist entscheidend, um eventuell auftretende Einflüsse auf die Bindungsenergie, die durch die strukturellen oder elektronischen Eigenschaften der Oberflächen auftreten, von der starken Bedeckungsabhängigkeit der Bindungsenergie zu trennen.

Ein qualitativ ähnlicher Trend der  $O_2$ -Adsorptionsenergie auf Pd(111) im Vergleich zu Pd-Nanopartikeln ähnlicher Größe (Pd-Bedeckung 4 Å resultierend in einer Partikelgröße von ca. 4.5 nm) wurde auch aus den TPD-Experimenten hergeleitet. Abbildung 2 zeigt die Sauerstoffsensitivität auf Pd-

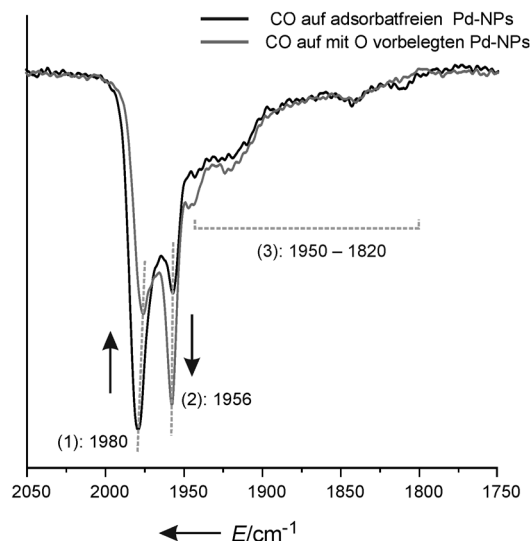


**Abbildung 2.**  $O_2$ -TPD-Spektren von auf Pd(111) und Pd-Nanopartikeln auf  $SiO_2/Si(111)$ -Träger mit einer nominellen Pd-Depositionsdicke von 4 Å. Die Signale entsprechen der Desorption von etwa  $0.1 \times 10^{15}$  O-Atome  $cm^{-2}$ .

(111) und Pd-Nanopartikeln nach Bedampfung mit Sauerstoff bei 300 K. Der Anstieg der Desorptionstemperatur von 810 K auf Pd(111) auf 940 K auf 4 Å Pd-Nanopartikeln entspricht einem Energieunterschied von ca.  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  unter Verwendung der Redhead-Analyse für Prozesse zweiter Ordnung und eines Arrhenius-Faktors von  $2.6 \times 10^{13} \text{ ML}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ML = Monolage).<sup>[24]</sup> Diese berechnete Energiedifferenz ist etwas niedriger als die Energiedifferenz von ca.  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die in den SCAC-Messungen für dieselbe O-Bedeckung ( $0.1 \times 10^{15}$  O Atome  $cm^{-2}$ ) beobachtet wurde. Die Diskrepanz kann entweder auf die strukturellen Unterschiede der auf verschiedenen Trägern aufgetragenen Pd-Nanopartikel zurückzuführen sein oder auf die kinetische Modellierung des Desorptionsprozesses, die bei der Analyse der TPD-Daten verwendet wurde.

Der Energiebeitrag, der mit SCAC auf Pd(111) bei niedrigen Bedeckungen gefunden wurde ( $205 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei einer Bedeckung von  $0.01 \times 10^{15}$  O Atome  $cm^{-2}$ ), ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von 210 bis  $230 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Sauerstoff-Adsorptionsenergien bei niedrigen Bedeckungen.<sup>[1,3,5,8]</sup> Demgegenüber ist eine ähnlich hohe Adsorptionsenergie, wie sie auf den Pd-Nanopartikeln gemessen wurde ( $275 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei einer Bedeckung von  $0.01 \times 10^{15}$  O Atome  $cm^{-2}$ ), weder für Pd-Oberflächen mit niedrigen Miller-Indizes noch für gestufte Pd-Kristalle aus TPD-Studien bekannt. Die mit TPD-Studien gefundenen Werte liegen typischerweise zwischen 190 und  $230 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[1,3,5,10]</sup> Somit muss diese hohe Adsorptionsenergie mit einer strukturellen

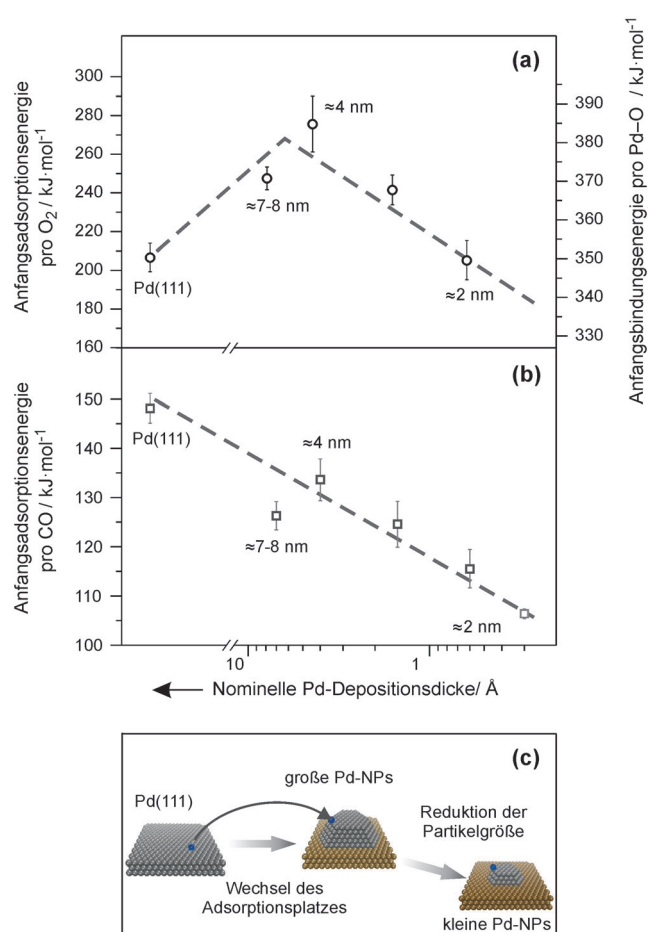
Eigenschaft der Pd-Nanopartikel zusammenhängen, die selbst auf den Stufenkanten von Pd-Oberflächen mit hohen Miller-Indizes nicht gefunden werden kann. Solche Adsorptionsplätze auf Pd-Nanopartikeln könnten die niedrig koordinierten Oberflächenplätze (Kanten, Ecken) sein. In STM-Studien auf trägerfixierten Pd-Nanopartikeln wurde gezeigt, dass Sauerstoff zuerst auf Kanten und Ecken adsorbiert, was darauf hinweist, dass dies die stärksten Adsorptionsplätze auf Pd-Nanopartikeln sind.<sup>[16]</sup> Um die Plausibilität dieser Erklärung zu prüfen, führten wir CO-Titrationsexperimente durch, mit denen der bevorzugte Adsorptionsplatz von Sauerstoff auf Pd-Nanopartikeln bestimmt werden kann. IRAS-Ergebnisse aus der Literatur zeigen, dass CO ein geeignetes Molekül ist, um zwischen verschiedenen Adsorptionsplätzen auf Pd-Nanopartikeln zu unterscheiden. Dies macht die unabhängige Identifizierung von regulären Adsorptionsplätzen auf der (111)-Facette und niedrig koordinierten Adsorptionsplätzen auf z.B. Kanten und Ecken möglich.<sup>[25]</sup> Abbildung 3 zeigt IRAS-Spektren bei 120 K nach dem Bedampfen



**Abbildung 3.** IRAS-Spektren von CO auf Pd-Nanopartikeln (nominelle Depositionsdicke 4 Å) auf  $Fe_3O_4/Pt(111)$ -Träger. Die schwarze Kurve zeigt das Spektrum auf der adsorbierfreien Oberfläche, die graue Kurve die mit ca.  $1 \times 10^{14}$  O-Atomen vorbelegte Probe.

mit  $8 \times 10^{14}$  CO Molekülen  $cm^{-2}$  bei 300 K: Zum einen auf sauberen Pd-Nanopartikeln (schwarze Kurve) und zum anderen auf derselben Probe nach dem Aufbringen von ca.  $1 \times 10^{14}$  O-Atome  $cm^{-2}$  bei 300 K, um eine niedrige Bedeckung mit Sauerstoffatomen zu erreichen (graue Kurve). Das CO-Spektrum auf sauberen Pd-Nanopartikeln zeigt eine intensive Adsorptionsbande bei  $1980 \text{ cm}^{-1}$  [(1) in Abbildung 3]. Zusätzlich kann man eine Bande mit niedriger Intensität bei  $1956 \text{ cm}^{-1}$  (2) zusammen mit einer breiten Schulter bei  $1950\text{--}1820 \text{ cm}^{-1}$  (3) erkennen. Für Pd-Partikel ähnlicher Größe wurden die Banden zwischen  $1820$  und  $1970 \text{ cm}^{-1}$  adsorbiertem CO auf Brückenplätzen und Muldenplätzen hauptsächlich der (111)-Facette zugeordnet. Die starke Adsorptionsbande bei  $1980 \text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der Adsorption von CO an niedrig koordinierten Oberflächenplätzen (Kanten/Ecken)

und an (100)-Facetten.<sup>[25]</sup> Da diese Facetten stark geneigt sind, wird ausgehend von der Oberflächenauswahlregel erwartet, dass der Beitrag der (100)-Facetten stark unterdrückt ist.<sup>[26]</sup> Man beachte, dass die relativen Intensitäten der verschiedenen Banden aufgrund von Dipol-Kopplungseffekten nicht den relativen Anteil der zugehörigen Oberflächenspezies widerspiegelt.<sup>[27]</sup> Nach der Adsorption von Sauerstoff können starke Änderungen im CO-Spektrum beobachtet werden. Die Bande bei  $1980\text{ cm}^{-1}$ , die der Adsorption auf Kantenplätzen zugeordnet wurde (1), ist stark unterdrückt, wohingegen die bei  $1956\text{ cm}^{-1}$  an Intensität zunimmt. Dies weist darauf hin, dass CO-Adsorption auf Kanten/Ecken durch adsorbierten Sauerstoff blockiert ist. Der damit verbundene Intensitätsgewinn bei  $1956\text{ cm}^{-1}$  kommt durch den reduzierten Intensitätstransfer zu höheren Frequenzen zustande. Aus diesen Beobachtungen schließen wir, dass Sauerstoff vorzugsweise an niedrig koordinierten Plätzen adsorbiert (Kanten- und Eckenplätze). Des Weiteren können wir die unerwartet hohe Anfangsadsorptionsenergie ( $275\text{ kJ mol}^{-1}$ ), die in den kalorimetrischen Experimenten auf trägerfixierten Pd-Nanopartikeln gemessen wurde, eindeutig Sauerstoffadsorption an Kanten und Ecken zuordnen. Es bleibt offen, weshalb die Kantenplätze von Pd-Nanopartikeln so stark mit adsorbiertem Sauerstoff wechselwirken. Weitere theoretische Arbeiten sind notwendig, um die mikroskopische Herkunft dieses Phänomens zu verstehen; andere Gruppen berichteten über strukturelle Änderung der Partikelkanten als wahrscheinliche Ursache.<sup>[13,16,17]</sup> Um die Abhängigkeit der Anfangsadsorptionsenergie von der Partikelgröße detaillierter zu untersuchen, wurden vier verschiedene Modellsysteme mit Pd-Bedeckungen zwischen  $0.6\text{ Å}$  und  $7\text{ Å}$  mit SCAC untersucht. Die Bedeckungsabhängigkeit der Sauerstoffadsorptionsenergie weist für alle Partikelgrößen ein qualitativ ähnliches Verhalten auf. In Abbildung 4a sind die Anfangsadsorptionswärmen gemessen auf allen Trägersystemen als Funktion der nominellen Pd-Depositionsdicke zusammen mit den auf Pd(111) gemessenen Daten gezeigt. Die Abhängigkeit der O-Adsorptionsenergie von der Partikelgröße zeigt einen klaren Trend. Sie steigt von ca.  $205\text{ kJ mol}^{-1}$  auf  $250\text{--}275\text{ kJ mol}^{-1}$  beim Wechsel des Sauerstoffs von Muldenplätzen auf Pd(111) auf die Kantenplätze großer Pd-Partikel (mit den IRAS-Daten konnte gezeigt werden, dass Sauerstoff bevorzugt an Kantenplätzen adsorbiert). Bei gleichbleibendem Adsorptionsplatz (auf Kanten/Ecken) fällt die Anfangsadsorptionsenergie jedoch stark mit kleiner werdender Partikelgröße ab; auf den kleinsten Partikeln beträgt sie  $205\text{ kJ mol}^{-1}$ . Somit hat die Verkleinerung der Partikelgröße einen entgegengesetzten Trend zur Folge, nämlich den Abfall in der Adsorptionsenergie. Dieser Effekt ist im Betrag dem vergleichbar, der durch den Wechsel des Adsorptionsplatzes bewirkt wird. Man beachte, dass die Anzahl an Sauerstoffatomen, die zur Anfangsadsorptionsenergie beitragen (Abbildung 4a; auf adsorbatfreien Pd-Nanopartikeln), typischerweise nur einige wenige O-Atome pro Partikel oder  $0.04\text{ O-Atome pro Pd-Oberflächenatom}$  beträgt (siehe Tabelle 1). Da die Zahl der Oberflächenatome wesentlich größer (zwischen 140 und 1100) als die der adsorbierten Sauerstoffatome ist, kann davon ausgegangen werden, dass die abstoßende interatomare Wechselwirkung



**Abbildung 4.** Anfangsadsorptionsenergien für  $\text{O}_2$  (a) und  $\text{CO}$  (b) als Funktion der nominellen Pd-Bedeckung auf  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}(111)$ -Proben mit den nominellen Depositionsdicken  $0.3$  (nur für  $\text{CO}$ ),  $0.6$ ,  $1.5$ ,  $4$  und  $7\text{ Å}$  und auf Pd(111). Neben den Messpunkten sind jeweils die mittleren Durchmesser der Pd-Partikel angegeben. Die gestrichelte Linie dient zur Veranschaulichung des Trends. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung des Mittelwerts. c) Die Abbildung illustriert die beiden mikroskopischen Trends, die die Bindungsenergie beeinflussen: Die lokale Konfiguration des Adsorptionsplatzes und die Partikelgröße.

zwischen den Sauerstoffatomen bei solch niedriger Bedeckung keine wesentliche Rolle spielt.

Der Trend der kleiner werdenden Adsorptionsenergie mit kleiner werdender Partikelgröße stimmt mit dem Trend überein, der zuvor für CO-Adsorption mit unseren direkten kalorimetrischen Experimenten gezeigt wurde.<sup>[28,32]</sup> Die Anfangsadsorptionsenergie für CO auf denselben Pd-Nanopartikeln (Abbildung 4b) zeigt eine starke Abnahme der Adsorptionsenergie hin zu kleinen Partikeln. Im Gegensatz zu den Ergebnissen für Sauerstoffadsorption resultiert bei CO-Adsorption der Wechsel des Adsorptionsplatzes von einem Muldenplatz auf Pd(111) zu dem am stärksten bindenden Adsorptionsplatz auf den Pd-Nanopartikeln nicht in einem Anstieg der Adsorptionsenergie. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Literaturdaten überein, in denen strukturelle Unterschiede in der Pd-Oberfläche nur einen geringen Einfluss auf die CO-Bindungsenergie haben.<sup>[29]</sup> Zwei mikroskopische Effekte können den beobachteten Abfall der An-



fangsadsorptionsenergie auf Pd-Nanopartikeln sowohl für Sauerstoff als auch für CO erklären: die Schwächung der Chemisorption und die Reduktion der Van-der-Waals(VdW)-Wechselwirkung. Der Abfall der Chemisorptionsenergie auf Pd-Partikeln wurde kürzlich in einer theoretischen Studie vorhergesagt.<sup>[29]</sup> Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen, dass sich die interatomaren Pd-Bindungslängen mit kleiner werdender Partikelgröße verkürzen.<sup>[29]</sup> Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Prinzipien des BOC-Modells überein.<sup>[30]</sup> In den kontrahierten Partikeln erwartet man aufgrund einer besseren Sättigung der Valenzelektronenschale der Substratatome eine schwächere Adsorptionsbindung und eine stärkere Bindung innerhalb des Adsorbates. Ein zweiter Grund für den Abfall der Adsorptionsenergie bei der Abscheidung eines Moleküls aus der Gasphase auf kleinere Metallpartikel ist eine mögliche Schwächung der VdW-Wechselwirkung. Diese Art von Wechselwirkung wird durch die dynamische Ladungsdichte-Umverteilung im Metall auf Landungsdichte-Fluktuationen im adsorbierten Molekül hervorgerufen. Da in kleinen Metallclustern weniger Elektronen für diese Wechselwirkung zur Verfügung stehen, wird die VdW-Anziehung geschwächt. Es wird erwartet, dass dieser Effekt eine wichtigere Rolle bei der Wechselwirkung von CO mit Pd-Clustern spielt und weniger wichtig bei der Sauerstoffadsorption ist.

Zusammenfassend haben wir erstmalig die Abhängigkeit der Sauerstoffadsorptionsenergie auf wohldefinierten Pd-Nanopartikeln mit Partikelgrößen zwischen 220 und 4800 Atomen pro Partikel und auf Pd(111)-Einkristallen mit Mikrokalorimetrie, und ergänzend dazu mit TPD-Studien, untersucht. Hauptsächlich zwei mikroskopische strukturelle Parameter kontrollieren die Sauerstoffbindungsenergie auf Pd-Nanopartikeln: Die lokale Konfiguration des Adsorptionsplatzes und die Partikelgröße. Der Wechsel der lokalen strukturellen und elektronischen Umgebung von der Muldenposition auf dem Pd(111)-Einkristall auf einen Kantenplatz eines Pd-Nanopartikels führt zu einem starken Anstieg der Sauerstoffbindungsenergie um ca. 70 kJ mol<sup>-1</sup>. Der bevorzugte Adsorptionsplatz von Sauerstoffatomen wurde spektroskopisch durch IRAS untersucht, wobei CO als Testmolekül zur Unterscheidung verschiedener Adsorptionsplätzen diente. Das Ergebnis war, dass Sauerstoffatome entweder an Kanten- oder an Eckenplätzen adsorbieren. Die unerwartet hohe Bindungsenergie von Sauerstoff auf den Partikelkanten ist weit höher als alle aus der Literatur bekannten Ergebnisse auf gestuften Einkristalloberflächen. Wenn andererseits die lokale Adsorptionskonfiguration gleich bleibt (O-Adsorption an Ecken/Kanten der Pd-Nanopartikel), führt die Verringerung der Clustergröße zu einem starken Abfall der Sauerstoffbindungsenergie von 275 kJ mol<sup>-1</sup> auf großen Clustern auf 205 kJ mol<sup>-1</sup> auf den kleinsten untersuchten Nanopartikeln. Der letztere Trend stimmt mit dem jüngst berichteten Trend für CO-Adsorption auf Pd-Partikeln überein. Die hier beobachtete abnehmende Adsorptionsenergie mit kleiner werdender Partikelgröße sowohl für CO als auch für Sauerstoff deutet auf die allgemeine Natur dieses Phänomens hin, das mit der theoretisch vorhergesagten Schwächung der Chemisorption aufgrund der Kontraktion des Gitters von Pd-Partikeln zusammenhängen könnte. Diese

beiden Effekte, welche die strukturellen Parameter auf die Sauerstoffadsorptionsenergie haben, resultieren in einem nicht-monotonen Trend – dem Anstieg der Adsorptionsenergie aufgrund von Adsorption auf niedrig koordinierten Oberflächenplätzen und dem Abfall der Adsorptionsenergie aufgrund der Partikelkontraktion. Insgesamt ist die Sauerstoffbindungsenergie auf Pd-Partikeln eine Kombination dieser beiden Trends, was zu einer nicht-monotonen Abhängigkeit der Sauerstoffadsorptionsenergie von der Partikelgröße führt.

Diese Beobachtungen heben die Komplexität des Effekts hervor, den die Begrenzung von Materie im Nanometerbereich auf die Bindungsstärken von gasförmigen Adsorbaten hat. Es ist zu erwarten, dass die damit verbundenen Effekte eine Schlüsselrolle bei der Kontrolle der Bindungsstärke von Adsorbaten auf Übergangsmetallnanopartikeln spielen und einen direkten Einfluss auf die Leistung des jeweiligen heterogenen Katalysators haben.

Eingegangen am 27. November 2012

Online veröffentlicht am 8. April 2013

**Stichwörter:** Adsorptionskalorimetrie · Bindungsstärke · Metallnanopartikel · Palladium · Sauerstoff

- [1] G. Zheng, E. I. Altman, *Surf. Sci.* **2002**, 504, 253.
- [2] A. Vlad, A. Stierle, R. Westerström, S. Blomberg, A. Mikkelsen, E. Lundgren, *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 35407.
- [3] G. Zheng, E. Altman, *Surf. Sci.* **2000**, 462, 151.
- [4] F. Li, F. Allegretti, S. Surnev, F.-P. Netzer, Y. Zhang, W.-B. Zhang, K. Reuter, *Surf. Sci.* **2012**, 604, 1813.
- [5] B. Klötzer, K. Hayek, C. Konvicka, E. Lundgren, P. Varga, *Surf. Sci.* **2001**, 482–485, 237.
- [6] J. Han, G. Zhu, D. Y. Zemlyanov, F. H. Ribeiro, *J. Catal.* **2004**, 225, 7.
- [7] T. Engel, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 373.
- [8] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E. E. Latta, *Surf. Sci.* **1977**, 65, 245.
- [9] P. Sjövall, P. Uvdal, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1998**, 16, 943.
- [10] X. Guo, A. Hoffman, J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 5787.
- [11] P. W. Davies, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **1981**, 110, 227.
- [12] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, 31, 231.
- [13] P. Nolte, A. Stierle, N. Kasper, N. Y. Jin-Phillipp, N. Jeutter, H. Dosch, *Nano Lett.* **2011**, 11, 4697.
- [14] S. L. Tait, Z. Dohnálek, C. T. Campbell, B. D. Kay, *Surf. Sci.* **2005**, 591, 90.
- [15] S. Penner, P. Bera, S. Pedersen, L. T. Ngo, J. J. W. Harris, C. T. Campbell, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 24577.
- [16] K. Højrup Hansen, Ž. Šljivančanin, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, I. Steinsgaard, *Surf. Sci.* **2002**, 505, 25.
- [17] R. Bryl, T. Olewicz, T. V. de Bocarmé, N. Kruse, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 2220.
- [18] T. Schalow, M. Laurin, B. Brandt, S. Schauer mann, S. Guimond, H. Kühlenbeck, D. E. Starr, S. K. Shaikhutdinov, J. Libuda, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7601; T. Schalow, B. Brandt, D. E. Starr, M. Laurin, S. K. Shaikhutdinov, S. Schauer mann, J. Libuda, H.-J. Freund, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1347.
- [19] E. Lundgren, G. Kresse, C. Klein, M. Borg, J. N. Andersen, M. de Santis, Y. Gauthier, C. Konvicka, M. Schmidt, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 246103.

- [20] J.-H. Fischer-Wolfarth, J. Hartmann, J. A. Farmer, J. M. Flores-Camacho, C. T. Campbell, S. Schauer mann, H.-J. Freund, *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, 82, 024102.
- [21] Die Zahl der Pd-Atome auf der Oberfläche wurde basierend auf der Zahl der Pd-Atome pro Partikel unter der Annahme hemisphärischer oder abgeschnitten-bipyramidaler Pd-Nanopartikel geschätzt. Für den Fall, dass es einen deutlichen Unterschied in der Anzahl der Pd-Atome basierend auf diesen beiden Formen gibt, wird der Bereich der mit beiden Annahmen berechneten Parameter angegeben.
- [22] D. A. King, M. G. Wells, *Surf. Sci.* **1972**, 29, 454.
- [23] Man beachte, dass in einem SCAC-Experiment keine echte Sättigung der Oberfläche erreicht werden kann, und dass das System einen quasi-stationären Zustand erreicht, wie in Lit. [20] beschrieben ist.
- [24] Siehe Lit. [10].
- [25] K. Wolter, O. Seiferth, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1998**, 399, 190.
- [26] F. M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* **1983**, 3, 107.
- [27] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* **1992**, 16, 51.
- [28] J.-H. Fischer-Wolfarth, J. A. Farmer, J. M. Flores-Camacho, A. Genest, I. V. Yudanov, N. Rösch, C. T. Campbell, S. Schauer mann, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 241416.
- [29] I. V. Yudanov, M. Metzner, A. Genest, N. Rösch, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 20269.
- [30] E. Shustorovich, H. Sellers, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, 31, 1; R. A. van Santen, G. J. Kramer, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 637.
- [31] L. K. Ono, J. R. Croy, H. Heinrich, B. Roldan Cuenya, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 16856.
- [32] Man beachte, dass die lokale Adsorptionsumgebung (Adsorption an Ecken) die gleiche für alle Pd-Nanopartikel ist und sich nur die Partikelgröße ändert.