

# Einleitung

Die Charakterisierung technischer Katalysatoren unter realen Bedingungen gestaltet sich aufgrund ihrer hohen Komplexität und der begrenzten Anzahl von anwendbaren Messmethoden als schwierig. Messbar ist in erster Linie die Kinetik in Form von Reaktionsraten als Funktion von Druck und Temperatur, die aber wenig über den Reaktionsmechanismus verrät. Um ein Verständnis der elementaren Reaktionsschritte (Adsorption, Dissoziation, Diffusion, Reaktion) zu gewinnen, sind in der Vergangenheit meist Modellsysteme in Form von Einkristallen des Katalysatormaterials unter UHV-Bedingungen untersucht worden. Dieser Ansatz wird in der Literatur häufig als *surface science approach* bezeichnet [1]. Ultrahochvakuum ist in diesem Zusammenhang in zweierlei Hinsicht wichtig: Zum einen arbeiten viele oberflächensensitive Messmethoden (LEED, XPS, UPS, Augerspektroskopie etc.) mit gebeugten oder emittierten Elektronen, deren freie Weglänge erst im Vakuum groß genug wird, um sie zu detektieren. Zum anderen garantiert eine UHV-Umgebung die Reinheit der Probenoberfläche, so dass chemisch wohldefinierte Adsorbatsysteme präpariert und untersucht werden können. Die Verwendung von Einkristallen dient der Reduktion der Komplexität des Systems und erleichtert die Nutzung von Beugungsmethoden (LEED, Heliumstreuung etc.).

Diese UHV-Experimente liefern Informationen über Oberflächenstruktur, Adsorptionsplätze und -energien, sowie über Aktivierungsenergien und Elementarschritte der Reaktion. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit der Realkatalyse erfolgt durch Extrapolation, d.h. durch die Vorhersage der Kinetik als Funktion von Druck und Temperatur. In solche mikrokinetischen Modellierungen fließen neben den Elementarschritten experimentell zugängliche Daten wie Haftkoeffizienten, Bindungsenergien, präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien für Oberflächenreaktionen, Bindungsgeometrien, Schwingungsenergien und Dichten von aktiven Zentren ein [2]. Ein Beispiel für die erfolgreiche Anwendung dieses Verfahrens ist die Methanolsynthese [3]. Dabei bedeutet „erfolgreich“, dass mit dem postulierten Reaktionsmechanismus korrekte Reaktionsraten vorausgesagt werden. Ein eindeutiger Beweis des Reaktionsmodells ist auf diese Weise prinzipiell nicht möglich.

Die Voraussagen aus den Experimenten an Einkristallen im UHV verlieren ihre Gültigkeit, wenn sich entweder die Prozesse auf dem Einkristall selbst beim Übergang zu höheren Drücken ändern, oder wenn der Einkristall an sich aufgrund seiner fehlenden strukturellen Komplexität und der Abwesenheit eines Trägermaterials ein schlechtes Modell für den realen Katalysator darstellt. Diese Problematik bezeichnet man im ersten Fall als *pressure*

*gap* (Drucklücke), im zweiten Fall als *materials gap* (Materiallücke).

Da in mikrokinetischen Modellrechnungen der einzige Einfluss des Drucks die Änderung der Bedeckungsgrade ist, wird häufig argumentiert, hoher Druck lasse sich in UHV-Experimenten gut durch tiefe Temperaturen simulieren. Hintergrund ist, dass der Bedeckungsgrad  $\sigma$  von der Auftreffrate  $F$  und der Verweilzeit  $\tau$  eines Moleküls abhängt. Für geringe Bedeckungsgrade erhält man [4]:

$$\sigma = F \tau = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi M R T}} \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right),$$

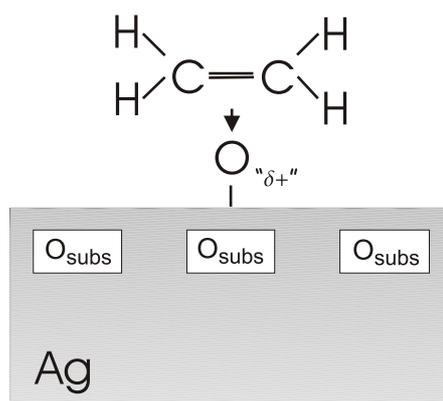
wobei  $\Delta H_{ads}$  die Adsorptionenthalpie,  $M$  die Masse des betrachteten Adsorbatmoleküls (in kg/mol),  $N_A$  die Avogadrozahl und  $R$  die Gaskonstante ist. Die Bedeckung steigt mit dem Druck  $p$ , der die Auftreffrate erhöht und sinkt mit der Temperatur, die die Verweilzeit verkürzt. Um den Bedeckungsgrad zu steigern, kann man also entweder den Druck erhöhen oder die Temperatur senken. In der Tat haben eine Reihe von STM-Studien bei Atmosphärendruck Adsorbatphasen gefunden, die bereits aus UHV-Experimenten bei tiefen Temperaturen bekannt waren: CO auf Pt(111) bildet sowohl bei Raumtemperatur als auch in UHV bei 170 K eine  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Struktur [5, 6], H führt auf Cu(110) für Drücke  $p > 2$  mbar zu einer  $(1 \times 2)$ -„missing-row“-Rekonstruktion, die im UHV auch für  $T < 250$  K beobachtet wird [6]. Diese Äquivalenz von niedriger Temperatur im UHV und höherer Temperatur bei hohem Druck ist allerdings nicht mehr gegeben, wenn aktivierte Prozesse eine Rolle spielen: Dann ist die Hochdruckphase im UHV bei niedrigen Temperaturen kinetisch gehemmt. Ein Beispiel ist die Bildung der  $O(1 \times 1)$ -Überstruktur auf Ru(0001), die in Teil II dieser Arbeit untersucht wird.

Der Übergang zu hohen Drücken kann zu weiteren Effekten führen, die sich im UHV nicht simulieren lassen. Die folgenden Beispiele sollen einen Überblick geben. Neben der Bildung von neuen, im UHV kinetisch gehemmten Adsorbatphasen können auch völlig neue Oberflächenspezies stabilisiert werden. In diesem Zusammenhang wurde auf Grund von SFG-Spektren die Bildung von Platin-Carbonyl-Clustern auf Pt(111) bei CO-Drücken  $p > 15$  mbar diskutiert [7]<sup>1</sup>.

Bei hohen Drücken können Nebenreaktionen an Bedeutung gewinnen, die im UHV keine Rolle spielen. Dazu zählt z.B. die Anreicherung von Katalysatorgiften auf der Oberfläche. Ein solcher Prozess scheint auf z.B. auf der RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche stattzufinden, wie in Teil II dieser Arbeit gezeigt wird.

Zu den Hochdruckphänomenen, die sich nur auf die Adsorbate auswirken, kommen Modifikationen des Katalysators selbst. Als besonders relevant für die Katalyse sind die Bildung von Oxidfilmen (vgl. Teil II) und die Besetzung von Bindungsplätzen im Volumen durch das Adsorbat (*subsurface*-Plätze). Es wird z.B. angenommen, dass *subsurface*-Sauerstoff eine wesentliche Rolle für die katalytische Aktivität und Selektivität bei der Ethylen-Epoxidation auf Silber spielt [9]. Abb. 1 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus: Bei hohen Drücken bildet sich *subsurface*-Sauerstoff, der den an der Oberfläche

<sup>1</sup>Neuere Studien kommen zu anderen Ergebnissen [8, 5, 6].

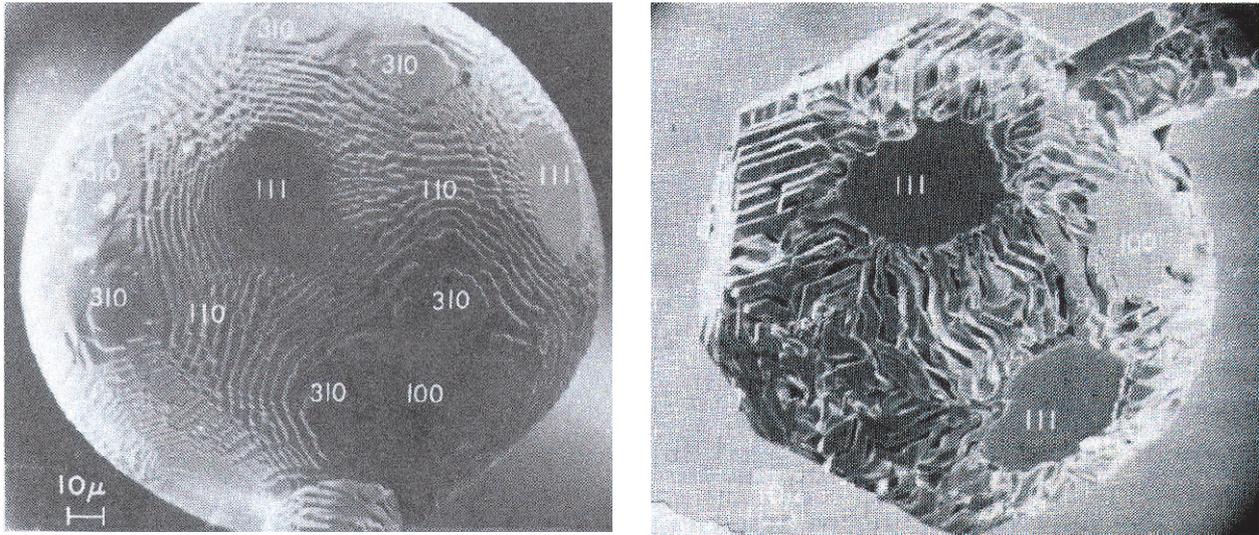


**Abbildung 1:** Vorgeschlagene Rolle von *subsurface*-Sauerstoff bei der Ethylen-Epoxidation auf Silber. Der *subsurface*-Sauerstoff führt zu einer positiven Polarisation des Oberflächen-Sauerstoffs und ermöglicht dessen Reaktion mit der Doppelbindung des Ethylenmoleküls [9].

gebundenen Sauerstoff polarisiert. Dieser polarisierte Sauerstoff ist in der Lage, die Doppelbindung des Ethylenmoleküls anzugreifen, ohne dass es zur Totaloxidation kommt.

In Anwesenheit einer Gasatmosphäre kann es auch zu Rekonstruktionen der Oberfläche kommen, die zum Teil schon im UHV beobachtet werden, z.B. bei der Aufhebung der „missing row“ Rekonstruktion der Pt(110)-Oberfläche nach CO-Adsorption [10, 11]. Unter realistischen Reaktionsbedingungen werden noch ausgeprägtere Veränderungen der Oberfläche beobachtet. Abb. 2 zeigt zwei Platin-Einkristall-Kugeln nach Einsatz als Katalysator in zwei verschiedenen Reaktionen: Die linke Kugel wurde in der CO-Oxidation eingesetzt (2 h, 900° C, 50% CO bei 1 bar), die rechte in der Propanoxidation (2 h, 800° C, 2 %  $\text{C}_3\text{H}_8$  bei 1 bar). Wie die Bilder zeigen, kommt es während der Reaktion zu erheblichen Veränderungen der Oberflächenmorphologie, je nach Gasatmosphäre sind manche Oberflächenorientierungen stabiler als andere. Phänomene wie diese werden als „Katalytisches Ätzen“ bezeichnet. Dabei spielt die Bildung flüchtiger Verbindungen des Katalysators eine große Rolle, und die ausgebildeten Strukturen sind keine Gleichgewichtsstrukturen [12].

Die vorliegende Arbeit ist der Überbrückung des *pressure gap* gewidmet. Ziel war es, zwar weiterhin mit Einkristallen zu arbeiten, dabei aber den Übergang von UHV-Bedingungen zu Drücken bis 1 bar zu untersuchen. Dazu wurde ein Experiment aufgebaut, das die Präparation und Charakterisierung der Proben unter UHV-Bedingungen ermöglicht und über ein Rastertunnelmikroskop für variablen Druck verfügt. Der Aufbau wird im ersten Teil dieser Arbeit erläutert. Die Rastertunnelmikroskopie ist für ein solches Experiment besonders geeignet, weil sie selbst unter quasi-realkatalytischen Bedingungen Informationen auf atomarer Skala liefert. So können die an der Reaktion beteiligten Spezies aufgelöst und aktive Zentren (*active sites*) unter realistischen Reaktionsbedingungen identifiziert werden. Auch Informationen über Morphologieänderungen oder chemische Modifikationen (z.B. Oxidation) der Katalysatoroberfläche können auf einer atomaren



**Abbildung 2:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen katalytisch geätzter Platin-Einkristall-Kugeln: Die linke Kugel wurde zur CO-Oxidation, die rechte zur Propanoxidation verwendet [12].

Skala studiert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Sauerstoffadsorption auf der reinen und der oxidierten Ru(0001)-Oberfläche bei hohen Drücken untersucht. Dieses System wurde gewählt, weil bei Ruthenium die Problematik des „pressure gap“ besonders augenfällig ist: Ruthenium ist für viele Reaktionen katalytisch aktiv. Insbesondere für die CO-Oxidation ist Ruthenium bei Normaldruck ein exzellenter Katalysator, sogar der beste unter den Platinmetallen. Unter UHV-Bedingungen hingegen findet man eine im Vergleich zu den anderen Platinmetallen besonders niedrige katalytische Aktivität. Als Ursache wird nach neueren Erkenntnissen die Bildung eines Oxidfilms angenommen, der den eigentlichen Katalysator darstellt [13]. Das neu aufgebaute Rastertunnelmikroskop erlaubt es erstmals, Vorhersagen aus den UHV-Experimenten bei hohen Drücken zu überprüfen und Gründe für Abweichungen aufzuweisen.