

Kapitel 1

Einleitung

Die Komplexität der Natur stellt eine enorme Herausforderung für die Grundlagenforschung dar. Die Unzahl von Wechselwirkungskombinationen zwischen unterschiedlichen Materialien lässt die Trennung und Quantifizierung *einzelner* Prozesse fast unmöglich machen. Deshalb werden Modellsysteme entwickelt, mit denen sukzessive die Komplexität erhöht wird, gleichzeitig aber alle Parameter kontrollierbar bleiben. Zusätzlich zu diesem Ansatz hilft das kombinierte Fachwissen von Physikern und Chemikern dabei die Prozesse zu verstehen. Mit diesem Ansatz bieten sich also vielfältige Möglichkeiten sowohl für die anwendungsnahe wie grundlagenorientierte Forschung.

Als Beispiel für ein solches Grenzgebiet sei die Katalyse genannt. Seit der Antike ist alkoholische Gärung bekannt, das heißt die Gewinnung von Ethanol aus Zucker – freilich ohne das heutige Wissen, dass der Prozess durch Enzyme gesteuert wird. Erst im ausgehenden 18. Jahrhundert begann aus ökonomischen und wissenschaftlichen Motiven heraus die systematische Erforschung von katalytischen Prozessen.

Katalytische Vorgänge können drei entscheidende Vorteile haben:

- Sie machen einen chemischen Prozess bei niedrigeren Temperaturen möglich, das heißt sie senken die Aktivierungsenergie. Dies ist speziell für die technische Umsetzung wichtig.
- Sie lenken eine chemische Reaktion in eine gewünschte Richtung. Die Zusammensetzung der Produkte ändert sich, insbesondere können unerwünschte Nebenprodukte unterdrückt werden. Im Zuge der steigenden Kosten für die Entsorgung von Abfall sollte dieser Punkt nicht unterschätzt werden.
- Sie erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Prozess läuft dadurch praktisch erst ab, auch wenn er ohne Katalysator vorher schon energetisch möglich gewesen wäre.

Insbesondere wird das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Produkten und Edukten in der Regel *nicht* verändert.

Die im umgangssprachlichen Gebrauch verwendete Formulierung *Katalysator* bezieht sich auf den Autoabgaskatalysator. Heute werden praktisch alle kommerziell erhältlichen

Chemikalien auf katalytischem Weg hergestellt, was den enormen Forschungsaufwand in der Industrie und Grundlagenforschung begründet.

Das bereits erwähnte Beispiel des Autokatalysators kann repräsentativ für die sogenannten *Heterogenkatalysatoren* heran gezogen werden. Dabei handelt es sich um Katalysatoren, die in einer anderen Phase vorliegen als die eigentlichen Reaktionspartner, in diesem Fall feste keramikgetragene Metallpartikel, die für die drei Wege der Abgasreinigung sorgen:

- Die Oxidation des Atemgifts Kohlenmonoxid (CO) zu Kohlendioxid (CO₂),
- die Reduktion von Stickstoffmonoxid (NO) zu Stickstoff (N₂) und Sauerstoff (O₂) und
- die vollständige Oxidation von Kohlenwasserstoffen (C_xH_yR) im Wesentlichen zu CO₂ und Wasser (H₂O).

Daneben existiert die Klasse der *Homogenkatalysatoren*. Hier liegen der Katalysator wie die Reaktionspartner in der gleichen Phase vor. Oft werden als dritte Kategorie *Biokatalysatoren* genannt, die bei Vorgängen in biologischen Systemen eine Rolle spielen (wie die bereits erwähnten Enzyme), wenngleich sie prinzipiell in anderen Kategorien eingeordnet werden könnten und lediglich wegen ihres Umfeldes und der Kinetik der Prozesse separiert werden.

Die Prozesse auf atomarer Ebene, die bei der Katalyse ablaufen, sind bisher weitgehend unverstanden, auch wenn es eine lange und erfolgreiche Geschichte der Erforschung gibt. Das Hauptproblem liegt in der Komplexität kommerzieller Katalysatoren, die in langen Versuchsreihen optimiert worden sind. Offenbar bestimmen gerade diese komplexen Aufbauten die Güte der Reaktionsbeeinflussung, was die grundlagenorientierte Erforschung erschwert. Abbildung 1.1 zeigt einen Autoabgaskatalysator, der in der Struktur typisch auch für andere kommerzielle Katalysatoren ist [1–5].

Die Reaktionsprozesse laufen dabei an Metallpartikeln mit einer breiten Größenverteilung (1 – 20 nm) auf oxidischem Substrat ab. Dabei wird die dem Gas ausgesetzte Oberfläche durch zwei Effekte vergrößert: (a) das Substrat wird in sehr dünnen Kanälen aufgebracht, die honigwabenartig aufeinander gestapelt werden; (b) durch die Imprägnierungstechnik entsteht außerdem ein keramisches poredurchsetztes Substrat (ø 10 – 100 nm). Auch innerhalb dieser Poren können Metallpartikel mit der Gasphase interagieren. Die Untersuchung eines solchen Systems ist nicht einfach. Die wichtigsten Gründe seien hier kurz aufgelistet:

- Die Poren und ihr Inneres sind für praktisch alle Untersuchungsmethoden unzugänglich, die Aussagen über mikroskopisches Verhalten liefern. Die wichtigsten Verfahren sind oberflächensensitiv, so dass die Rauigkeit die Messung an den meist dispersal aufgetragenen Katalysatoren behindert.

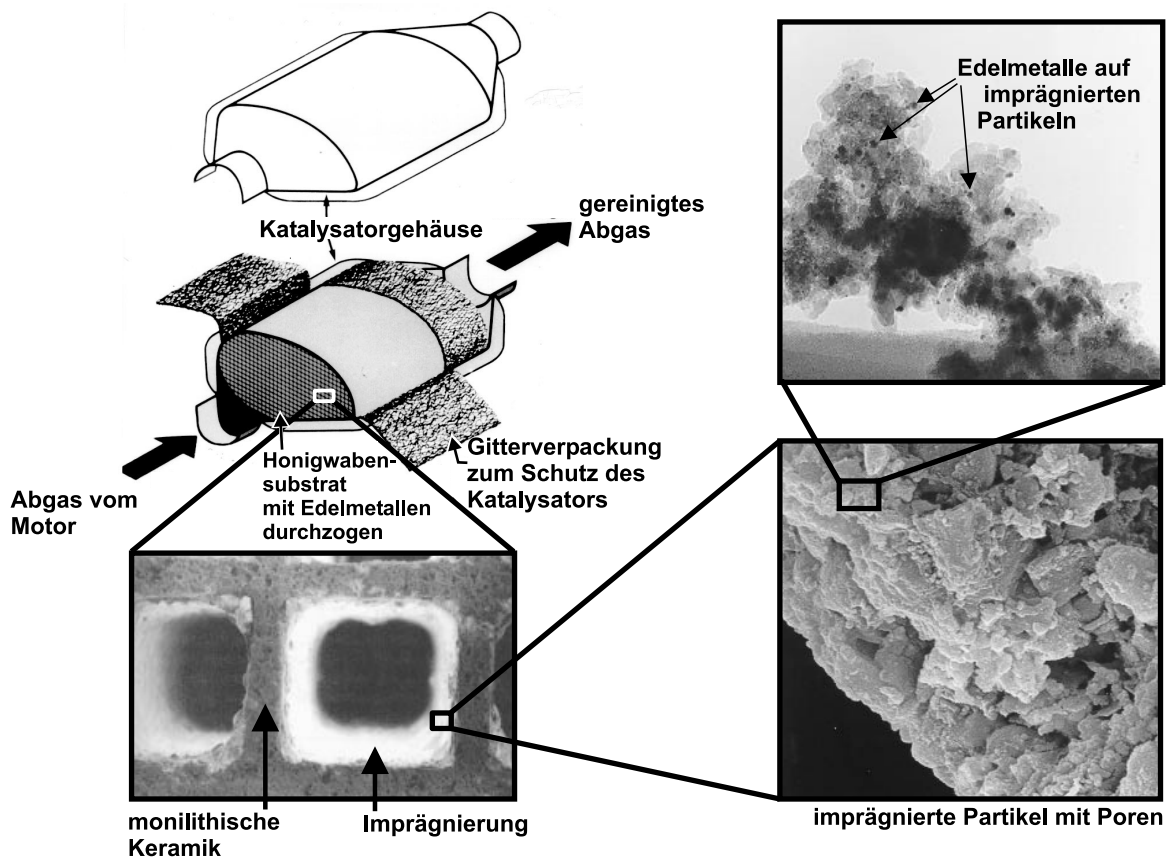


Abbildung 1.1: Aufschnitt eines Abgaskatalysators. Zur besseren Erläuterung des Systems sind die entscheidenden Komponenten vergrößert dargestellt.

- Kommerzielle Katalysatoren bestehen häufig aus einem komplexen Stoffgemisch. Am Beispiel des Abgaskatalysators sieht man, dass neben dem keramischen Substrat Metallpartikel eine Rolle spielen. Dabei ist aber nicht nur ein Element beteiligt, sondern mehrere, zumeist Übergangsmetalle (Pd, Rh, Pt). Die Struktur, Größenverteilung und Zusammensetzung ist nicht bekannt oder so unterschiedlich, dass eine systematische Untersuchung des Einflusses eines dieser Parameter an realen Katalysatoren sehr schwierig ist. Die ersten beiden Punkte werden unter dem Stichwort *Materiallücke* zusammen gefasst, der die Tatsache beschreibt, dass die Grundlagenforschung sich zumeist mit Systemen beschäftigt, die in gleicher Weise nicht kommerziell verwendet werden. Trotzdem sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass es ein Bestreben dieser Arbeit ist, langsam die Komplexität des Realkatalysators vollständig zu erfassen.
- Um grundlegende Phänomene zu untersuchen, ist es meist hilfreich, zu einfachen Bedingungen zu gehen und sukzessive zusätzliche Parameter zu bereits bekannten Systemen „zuzuschalten“. Ein solcher Effekt ist der Umgebungsgasdruck. Durch hohe Drücke steigt zum einen die Bedeckung der Adsorbate, zum anderen auch der Druck in der Umgebung. Dies führt bei optischen Messmethoden in der Regel

zu zusätzlicher Absorption, beim Nachweis von Reaktionsprodukten (zum Beispiel mit Gaschromatografie) zu hohen Hintergrundsignalen. Deshalb ist es oft sinnvoll, Messungen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchzuführen. Da aber die Eigenschaften des Katalysators von den Druckbedingungen abhängen können, ist eine Vergleichbarkeit mit kommerziellen Katalysatoren nicht immer gegeben. Dieses Problem bezeichnet man als *Drucklücke*. Als Ausweg aus diesem Dilemma wird häufig die Temperatur der Probe soweit verringert, dass auch bei geringen Drücken die Bedeckungsverhältnisse der Realkatalysatoren erreicht werden. Die Verringerung der Temperatur kann aber auch andere Prozessparameter ändern, so dass es prinzipiell sinnvoller erscheint, Messmethoden einzusetzen, die bei anwendungsnahen Konditionen auswertbare Daten liefern.

- Ein zusätzliches, häufig nicht beachtetes Problem sind Verunreinigungen in der Gasphase. Diese Spuren von Gasen, die im eigentlich Reaktionsprozess nicht enthalten sein sollten, aber aus produktionstechnischen Gründen praktisch immer im Prozessgas vorhanden sind (zum Beispiel Wasser), können über einen langen Zeitraum hinweg die Eigenschaften des Katalysators verändern. Dieser Effekt wird zuweilen als *Komplexitätslücke* bezeichnet.

Wie bereits besprochen, bestehen Heterogenkatalysatoren häufig aus oxidisch getragenen Metallpartikeln. In der Grundlagenforschung werden aber weitgehend metallische Einkristalloberflächen untersucht. Deshalb wurden in den letzten Jahren Modellsysteme entwickelt, die die im folgenden aufgelisteten Unterschiede zu überwinden helfen [6–9]. Es handelt sich dabei um eine dünne oxidische Schicht auf einer Metallunterlage. Auf diese werden Metallpartikel aufgedampft.

- Durch die dreidimensionale Gestalt der Partikel finden sich dort verschiedenartige Bindungsplätze, insbesondere Stufen- und Eckplätze, aber auch Defekte. Dies versucht man in einem anderen Ansatz mit hochindizierte Einkristalloberflächen zu modellieren, allerdings fehlt in diesem Fall die Anwesenheit von grundsätzlich verschiedenen Oberflächen wie (100) und (111) in unmittelbarer Nachbarschaft [10,11].
- Aufgrund der geringen Größe der Metallpartikel kann sich die elektronische Struktur sowohl im Volumen wie an der Oberfläche ändern. Die Bindungseigenschaften von Adsorbaten hängen aber von der Wechselwirkung mit den Metallatomen zusammen, so dass im Endeffekt auch die Reaktivität bei Partikeln größenabhängig sein kann [12–15].
- Am Übergang vom Metall zum Oxid existieren spezielle Bindungsplätze, die nicht mit Einkristallexperimenten erforscht werden können. Besonders sollten die geänderten Flussbedingungen diffundierender Adsorbate an diesen Stellen beachtet werden.
- Adsorbate können zwischen Metall und Oxid hin- und herdiffundieren. Insbesondere sind die Adsorptionseigenschaften am Oxid anders als am Metall, so dass Adsorbate

in die Nähe einer Oberfläche kommen können, an der bei Einkristallexperimenten keine Adsorption feststellbar ist [11–13, 16, 17].

- Der dreidimensionale Partikel besitzt unterschiedliche Oberflächenterminierungen. Auch dort kann es zu verschiedenen Adsorbatbedeckungen oder auch Bindungsenergien kommen. Diffusion zwischen Facetten ist möglich [11, 17].

Diese Einflüsse sollen am System von Palladiumpartikeln auf einer Aluminiumoxidoberfläche beispielhaft anhand der Methanol-Oxidation untersucht werden. Dieser Prozess ist aus technischer Sicht in mehreren Aspekten von Relevanz. Zunächst einmal ist diese Reaktion ein erstes, einfaches Beispiel für eine komplexe Katalyse mit einem organischen Molekül (siehe zum Beispiel den Autoabgaskatalysator). Prominent ist zudem der umgekehrte Prozess, das heißt die Herstellung von Methanol aus Erdgas (siehe Tabelle 1.1).

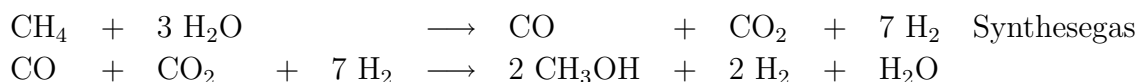


Tabelle 1.1: kommerzielle Methanolsynthese

Industriell wird Methanol aus drei Gründen benötigt: (a) als Treibstoff, insbesondere in den USA; (b) als Grundstoff für die Herstellung von Formaldehyden, Olefinen und anderen Chemikalien und (c) als Wasserstoffspeicher bei der Verwendung in Brennstoffzellen. Die 2001 hergestellte Menge beträgt rund 21 Millionen Tonnen [18]. Als Katalysator bei der Methanolsynthese werden im gängigen Verfahren (ICI Niedrigdruck Methanolprozess *LPM*) kleine Aluminiumoxidkugeln mit Zinkoxid- und Kupferoxidpartikeln verwendet. Typischerweise liegen die Reaktionsbedingungen bei 470 – 560 K und Drücken bis zu 100 bar [19]. Ein anderes Verfahren benutzt Zinkoxid auf Chromoxidträgern bei 200 bar und 650 K, also bei technisch aufwändigeren Bedingungen.

In dieser Arbeit wird dagegen mit einer Aluminiumoxidoberfläche gearbeitet, auf die Palladium-Partikel aufgewachsen werden. Systeme mit Pd und Al₂O₃ zeichnen sich dabei durch eine hohe Aktivität bei der Synthese von Methanol aus (zum Beispiel [20–23]). Die Oberfläche wird durch Oxidieren eines Nickelaluminiumkristalls (NiAl) hergestellt, um die experimentell günstige Voraussetzung zu nutzen, mit einer metallischen Unterlage zu arbeiten. Dadurch kann sich die Oxidschicht nicht aufladen, was bei einigen oberflächensensitiven Messmethoden wie Tunnelmikroskopie und Elektronenstreuung hinderlich wäre. Trotzdem ist die Terminierung und somit das chemische Verhalten das einer Al₂O₃-Oberfläche [24].

Die direkte Vergleichbarkeit mit den industriellen Katalysatoren ist damit nicht gegeben. Allerdings ist das Ziel dieser Arbeit auch hauptsächlich, mikrokinetische Reaktionsstudien zu unternehmen, das heißt elementare Prozesse durch die oben genannten Einflüsse eines getragenen Partikelsystems zu identifizieren und zu quantifizieren. Zu diesem Zweck wurde ein Experiment erdacht [25], mit dem mittels Molekularstrahlen

schnell den Druck der Reaktanden auf der Probe verändert werden kann. Daneben besitzen Molekularstrahlen den Vorteil des geringen Umgebungsdrucks und Einfachstreubedingungen [26–32]. Adsorbierte Moleküle können mittels Infrarotspektroskopie gemessen werden; die Reaktionsprodukte werden mit einem stationären und einem schwenkbaren Quadrupolmassenspektrometer nachgewiesen. Das schwenkbare Spektrometer hat dabei die Funktion verschiedene Reaktionsorte beziehungsweise Winkelverteilungen desorbierender Spezies zu identifizieren. Dies wird innerhalb dieser Arbeit am Beispiel der CO-Oxidation am System getragener Palladiumpartikel demonstriert. Experimente wurden zur Methanoladsorption und -desorption durchgeführt, um das Bindungsverhalten auf den Pd-Partikeln und der Al_2O_3 -Oberfläche zu untersuchen. Die Oxidation von Methanol wurde zwischen 425 – 465 K bei Drücken von $2,0 \cdot 10^{-6}$ mbar durchgeführt, wobei sowohl transientes, das heißt zeitlich veränderliches Verhalten bei Druckvariationen, sowie Gleichgewichtsverhalten untersucht wurden. Besonderes Augenmerk wurde auf die verschiedenen Reaktionswege gelegt, insbesondere den möglichen Bruch der C–O-Bindung. Dies konnte unter anderem mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*XPS*) nachgewiesen werden. Ein Großteil der Experimente wurden sowohl mit etwa 5 nm großen, defektarmen Pd-Partikeln wie mit etwa 2 nm großen, defektreichen durchgeführt.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde versucht anhand der gewonnen Messdaten die Reaktionskinetik zu simulieren. Die CO-Oxidation wurde zum einen an kleinen wie großen Partikeln mit Hilfe eines Mean-Field-Ansatzes modelliert. Zum anderen wurde die Produktion von CO_2 von einem getragenen Partikel mit einem Monte-Carlo-Verfahren simuliert. Die Mean-Field-Simulation wurden auf die Methanol-Oxidation ausgedehnt, wobei die Ergebnisse der CO-Oxidation als Grundlage verwendet werden konnten.