

Kapitel 8

Zusammenfassung

Das Verständnis der heterogenen Katalyse ist trotz langer Forschungstätigkeit bisher begrenzt. Dabei sorgt gerade die Komplexität der Katalysatoren für einen der größten Vorteile dieser Werkstoffe: durch die Mischung und Komposition der Materialien lassen sich die Selektivität und Aktivität spezifisch auf die bestehende Aufgabe hin auszurichten. In der Regel heißt das, die chemische Reaktion so zu steuern, dass *ein* Endprodukt bevorzugt hergestellt wird. Als Stellgrößen lassen sich bei heterogenen Katalysatoren hauptsächlich die Zusammensetzung und Morphologie des Substrats beziehungsweise der Partikel sowie die Beigabe von „Verunreinigungen“ nennen. Durch die Komplexität der Katalysatoren ist das Verständnis der Abläufe auf atomarer Ebene sehr schwierig. Die Anzahl der Arbeiten, bei denen die Komplexität der Modellkatalysatoren absichtlich erhöht wird, ist deshalb relativ gering, weil die Trennung der Prozesse oft nicht gelingt. Die vorliegende Arbeit hat am Beispiel eines heterogenen Modellkatalysators aus aluminiumoxidgetragenen Palladiumpartikeln gezeigt, wie einfache Reaktion auf mikroskopischer Basis an dem komplexen Modell verstanden werden können. Der Einfluss sowohl der Partikelgröße wie unterschiedlicher Reaktionsbedingungen bei der CO- und Methanol-Oxidation wurde systematisch erfasst. Spezielles Augenmerk wurde auf die Unterschiede zu Pd-Einkristallergebnissen gelegt, die Aufschluss über die Rolle der Ecken und Kanten der Partikel, des Substrats, der Übergänge oder auch der Partikelgröße geben können.

Besonders wichtig ist es ein Modellsystem zu besitzen, das experimentell zugänglich ist. Viele Oberflächenmessmethoden benötigen leitende Materialien oder niedrige Drücke, um das Signal-Rausch-Verhältnis auswertbar zu gestalten. Deshalb wurde in früheren Arbeiten die Präparation eines Modellsystem bestehend aus einem dünnen Al_2O_3 -Film auf einem NiAl-Kristall erforscht, auf den Pd-Partikel bis zur maximalen Größe einiger tausend Atome aufgedampft werden. Die Probe ist damit leitend und flach, so dass *STM*, *LEED*, *XPS*, aber auch *IR*-Spektroskopie möglich werden. Durch die Verwendung von Molekularstrahlen in einer *UHV*-Kammer werden relativ hohe Drücke auf dem Modellkatalysator realisiert, andererseits bleibt die Umgebung weitgehend im Niederdruckbereich. Die Komplexität des Modellsystems kann mit diesen Voraussetzungen nun schrittweise erhöht werden.

CO-Oxidation

Als einfachstes Reaktionssystem wurde zunächst die CO-Oxidation untersucht. Mit einem Sauerstoff- und einem CO-Effusivstrahl wurde systematisch das Verhalten bei unterschiedlichen Temperaturen und Gaszusammensetzungen vermessen. Dabei wurde das Adsorptionsverhalten durch Haftkoeffizient- und *in-situ IRAS*-Messungen analysiert, das reaktive Verhalten mit Massenspektroskopie. Dieser Themenbereich erstreckt sich sowohl auf das Gleichgewicht, das heißt bei gleich bleibender Gasatmosphäre, als auch auf Übergänge, also bei sich ändernder Gaszusammensetzung. Die Experimente wurden an verschiedenen Modellkatalysatoren durchgeführt. Es konnten dabei signifikante Unterschiede in Abhängigkeit der Partikelstruktur gefunden werden. Durch eine erhöhte Defektdichte ändert sich sowohl das Gleichgewichts- wie das transiente Verhalten erheblich. In einem weiteren Schritt wurde versucht, die Winkelverteilung der desorbierenden Moleküle aufzunehmen und daraus Schlussfolgerungen auf den Ort der Entstehung der Produkte zu schließen. All diese Messungen wurden durch mikrokinetische Simulationen unterstützt. Die Unterschiede zwischen den Partikeltypen konnte dabei durch Defektplätze erklärt werden, an die CO schwächer gebunden ist. In einer weiteren Simulation konnte die Rate der Sauerstoff-Diffusion abgeschätzt werden, deren direkte Messung sehr schwierig ist. Es ist also möglich, die Kinetik in komplexen Modellkatalysatorsystemen zu erforschen, speziell einzelne Effekte zu identifizieren und zu trennen.

Methanol-Zersetzung und -Oxidation

Auf dem Weg zur Erforschung von chemischen Reaktionen, die mehrere Teilschritte beinhalten, bietet sich das Methanol-Sauerstoff-System unter anderem deshalb an, weil es die bereits untersuchten Prozesse der CO-Oxidation enthält. Trotzdem ist das sofortige Verständnis aller Teilschritte nicht möglich. Deshalb wurde zunächst das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Methanol auf der Al_2O_3 -Oberfläche untersucht, um anschließend am vollständigen Pd/ Al_2O_3 /NiAl(110)-System die Eigenschaften von Methanol auf Pd zu ermitteln. Zur Erhöhung der Komplexität wurde zudem die Beeinflussung des Bindungsverhaltens durch gleichzeitig adsorbierte Spezies untersucht. Hauptuntersuchungspunkte waren dann die Zersetzungsschritte des adsorbierten Methanols durch Brechung der einzelnen C–H-Bindungen zu CO. Es konnte außerdem durch *TPD*-, *STM*-, *XPS*- und *IRAS*-Experimente nachgewiesen werden, dass es zum Bruch der C–O-Bindung kommen kann, wenn auch mit einer kleineren Wahrscheinlichkeit. Die Ort des Bindungsbruchs der entstehenden CH_x -Spezies ($x = 0 - 3$) konnte identifiziert werden. Die totale Oxidation von Methanol zu CO_2 wurde entsprechend den CO-Oxidationsexperimenten im Gleichgewicht und im Übergang untersucht. Die Unterschiede in der CO_2 -Produktionsrate und der CO-Oberflächenbedeckung bei der Methanol- und CO-Oxidation konnten auf die Beeinflussung der Dehydrierungsrate von Methanol durch die Anwesenheit von Sauerstoff erklärt werden. Diese Experimente wurden von mikrokinetischen Simulationen begleitet, um die Rolle der einzelnen Prozesse bewerten zu können. Es zeigt sich, dass das

Gleichgewichtsverhalten durch ein einfaches Modell verstanden werden kann, das transiente Verhalten aber nur durch zusätzliche Effekte wie zum Beispiel Inselbildung der Sauerstoffadsorbate. Das Verhalten wurde eingehend besprochen.

Ausblick

Die Analyse des Methanolverhaltens ist an diesem Punkt noch nicht abgeschlossen. Speziell die Kinetik der Dehydrierung und des C–O-Bindungsbruchs wurde bereits näher untersucht, wurde aber nicht an dieser Stelle beschrieben [167]. Auch der Einfluss von unterschiedlichen Partikelgrößen und -morphologien wird in Zukunft Untersuchungsgegenstand werden. Speziell die Frage, wo der C–O-Bindungsbruch passiert, kann damit eventuell zusätzlich belegt werden. Zu diesem Themenbereich ließen sich auch weitere *STM*- und *XPS*-Experimente vorstellen, die die Bindungsgeometrie und die Art des Bindungsplatzes genauer klären können. Ergänzt werden können die Experimente weiterhin mit mikrokinetische Studien, mit denen das transiente Verhalten der Methanol-Oxidation erklärt werden kann. Eventuell sind dazu Monte-Carlo-Simulationen nötig. Diese können zusätzlich auch den Einfluss der Ecken und Kanten, speziell aber auch den des Substrats einbinden.

Bei der Katalysatorforschung war es immer ein Ziel, die untersuchten Systeme sukzessive komplizierter zu machen. Dies bezieht sich aber nicht nur auf den Modellkatalysator, sondern auch auf die chemische Umgebung. Als Beispiel sei das System NO/CO genannt, das sich dadurch auszeichnet, dass in der Praxis (Abgaskatalysator) die Reduktion von NO bei gleichzeitiger Oxidation von CO gewünscht wird. Vor allem der Einsatz von drei Molekularstrahlen kann auch hier die Komplexität erhöhen. Am Modellkatalysator auf der anderen Seite können die Partikel modifiziert werden. So existieren bereits Experimente zu Partikeln, die aus zwei Metallen bestehen (Co und Pd). Auch andere Oxidfilme sind experimentell hergestellt worden, die sich zur Bedampfung mit Metallpartikeln eignen (Beispiel: SiO₂ auf Mo(112) [232]). Der Einfluss des Substrats speziell bei der Methanol-Oxidation kann so näher untersucht werden. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass zur Trennung der vielen verschiedenen Effekte auf komplexen Modellkatalysatoren allein qualitative Daten nicht ausreichend sind. Durch die Verwendung von definierten Molekularstrahlen werden auch quantitative Messungen und damit die Trennung der Prozesse möglich. Zusammen mit der Fähigkeit adsorbierte Zwischenprodukte ebenfalls quantitativ (mittels einer kalibrierten *IR*-Absorption) zu messen, bieten sich also in Zukunft eine große Menge an zusätzlich löslichen Fragen an.