

Kapitel 1

Einleitung

Ziel der Optimierung von katalytischen Prozessen ist die Steigerung von Aktivität und Selektivität. Hierbei stehen sich zwei fundamentale Ansätze gegenüber. Beim empirischen Ansatz werden in großen Versuchsreihen eine hohe Anzahl von Bedingungen nach der *Versuch und Irrtum-Methode* variiert. Der Erfolg dieser Methode basiert primär auf Zufall bzw. dem Gespür der Versuchsleiter, die tiefer gehenden Zusammenhänge bzw. Mechanismen während der Reaktionen bleiben jedoch weitestgehend unerforscht. Der zweite Ansatz folgt dem Ziel, ein Verständnis für die molekularen Abläufe während der chemischen Reaktionen zu entwickeln und aufgrund dessen einen Prozess zu optimieren. Darüber hinaus lassen sich die gewonnenen Erkenntnisse über die fundamentalen Wechselwirkungen auch auf andere Systeme übertragen.

Gerade bei der *heterogenen Katalyse* werden chemische Reaktionen von einer Vielzahl unterschiedlicher Parameter beeinflusst, wodurch sich die Untersuchung der molekularen Abläufe als äußerst komplex gestaltet. Für eine Trennung der einzelnen Reaktionsschritte und deren Wechselwirkung, ist daher zunächst eine massive Reduktion der freien Parameter sinnvoll. In der Oberflächenchemie und -physik wird als Ausgangspunkt zunächst die Adsorption einzelner Gase auf gut charakterisierten Einkristalloberflächen studiert [1,2]. Dies erfolgt zumeist unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV), um einerseits die Vielzahl oberflächensensitiver, elektronenbasierter Spektroskopietechniken einsetzen zu können und um andererseits eine Kontamination der Oberfläche durch Adsorption von Fremdmolekülen während der Messzeit zu minimieren. Um die hohe Bedeckung der Gase auf der Oberfläche zu simulieren, werden die Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Hierbei stellt sich natürlich die Frage, inwieweit sich die in solchen Idealsystemen gewonnene Ergebnisse auf industriell-technische Bedingungen übertragen lassen. Diese Arbeit verfolgt das Ziel, eine Brücke zwischen dem o. g. Idealsystem zu einem realistischeren Szenario zu schlagen, indem die nachfolgend genannten Parameter systematisch dem Realsystem angenähert und die Auswirkungen untersucht werden.

Struktur. Bei der realen heterogenen Katalyse kommen keine Einkristalloberflächen zum Einsatz, sondern vielmehr hoch disperse Edelmetalle auf porösen Oxiden (z.B. Al_2O_3). Die deponierten Metallcluster haben dabei zumeist eine Größe von nur wenigen Nanometern, was im Vergleich zu einem

ausgedehnten Kristall eine veränderte elektronische Struktur zur Folge haben kann. Des Weiteren weist die Oberfläche der Partikel Facetten verschiedener kristallographischer Orientierungen auf. Ferner kann die Existenz von Defektplätze außerordentlichen Einfluss auf die Reaktion nehmen [3]. Die Heterogenität des Systems kann sich auch in Effekten wie der Metall-Träger-Wechselwirkung widerspiegeln. Bei den deponierten Metallen handelt es sich oft auch um Legierungen bzw. es werden spezielle Verunreinigungen (Promotoren) zur Steigerung der Effizienz eingesetzt. Um dieser strukturellen Komplexität Rechnung zu tragen, werden in dieser Arbeit neben Messungen an einer Pd(111)-Einkristallobersfläche auch Untersuchungen an Al_2O_3 -getragenen Pd-Nanopartikeln durchgeführt. Dieses System wird in der Abteilung Chemische Physik am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft ausführlich mit den unterschiedlichsten Mikroskopie- und Spektroskopietechniken erforscht [4–7]. Es stehen daher bereits schon eine Vielzahl von Arbeiten und detailliertes Wissen über dieses System zur Verfügung.

Molekulare Komplexität. Unter Realbedingungen sind meist eine Vielzahl von Reaktanden im System vorhanden, deren Wechselwirkungen untereinander und mit der Oberfläche des Katalysators vielfältig sein können. Daher wird neben der Adsorption der einzelnen Spezies besonderes Augenmerk auf die Koadsorption und Reaktion der beteiligten Moleküle geworfen.

Druck und Temperatur. Die Drücke unter UHV-Bedingungen sind z. T. mehr als 15 Größenordnungen von denen der industriell-technischen Katalyse entfernt. Außerdem sind die Temperaturen im Idealsystem meist zu niedrig für eine Reaktion. Mit der Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie (engl. *Sum-Frequency-Generation-Spectroscopy*, kurz: SFG) steht eine schwingungsspektroskopische Methode zur Verfügung, die aufgrund eines optischen nicht-linearen Effekts zweiter Ordnung die Akquisition von oberflächensensitiven Schwingungsspektren sowohl unter UHV- als auch unter Atmosphärendruckbedingungen (bis 1 bar) ermöglicht [8]. Darüber hinaus werden auch Messungen mit der hochdruckkompatiblen Photoelektronenspektroskopie (HP-XPS) vorgestellt, die komplementäre Informationen bereitstellt. Zudem kommen weitere Standardtechniken der Oberflächenphysik unter UHV-Bedingungen zum Einsatz.

Die wichtigsten Voraussetzung für einen Schritt hin zu einem realistischeren Szenario der heterogenen Katalyse sind demnach gegeben. In dieser Arbeit steht die Untersuchung zweier Systeme im Vordergrund. Als erstes wird die Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H_2) auf der Oberflächen eines Pd(111)-Einkristalls sowie auf Al_2O_3 -getragenen Pd-Nanopartikeln in einem Druckbereich von 10^{-10} bis 10^3 mbar und einem Temperaturbereich von 100 K bis 550 K untersucht. Dieses System ist für die CO-Hydrierung und Methanolsynthese von großer Bedeutung. Zwar basiert der kommerziell meistgenutzte Katalysator zur Methanolsynthese auf einem Cu/ZnO/ Al_2O_3 -System [9], jedoch zeichnen sich Pd-basierte Katalysatoren durch eine höhere Selektivität aus [10].

Als zweites System wurde die Wechselwirkung zwischen Methanol und den verschiedenen Modellkatalysatoren untersucht. Neben einer Adsorption ist auch eine Zersetzung des Methanols auf Palladium zu verzeichnen. Die Dehydrierung zu CO und H₂ ist besonders im Hinblick auf die Wasserstoffherzeugung aus Methanol (Reformierung) für Brennstoffzellen von Interesse. Außerdem werden aufgrund der mikroskopischen Reversibilität die gleichen Elementarschritte wie bei der CO-Hydrierung durchlaufen.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Grundlagen der SFG-Spektroskopie, der apparative Aufbau und das Lasersystem sowie die Präparation, Eigenschaften und Charakteristika der verwendeten Pd-Modellkatalysatoren vorgestellt (Kapitel 2). Kapitel 3 widmet sich der Wechselwirkung zwischen CO und H₂ auf Pd(111) und den Al₂O₃-getragenen Pd-Nanopartikeln. Hierbei wird zunächst die Koadsorption beider Gasarten unter UHV- und Tieftemperaturbedingungen durch sequentielle Dosierung und Anwendungen von Gemischen untersucht, bevor die Hochdruckadsorption unter reaktionsähnlichen Bedingungen behandelt wird. In Kapitel 4 wird auf die Adsorption, Zersetzung und vollständige Oxidation von Methanol auf den verschiedenen Pd-Modellkatalysatoren eingegangen. Die Anwendbarkeit der Pd-Modellkatalysatoren sowie der SFG-Spektroskopie auf andere Systeme wird in Kapitel 5, in dem Experimente zur Ethenhydrierung sowie zum Eiswachstum auf Pd(111) vorgestellt werden, ausgeführt. Abschließend wird in Kapitel 6 eine Zusammenfassung gegeben.

