

Heterogene Katalyse und oberflächen-sensitive Analytik

Weit mehr als die Hälfte aller Produkte der chemischen Industrie werden auf dem Wege der heterogenen Katalyse gewonnen. Der Bogen der Anwendung heterogener Katalysatoren spannt sich von der Nahrungs- und Düngemittelindustrie („Hydrierung“) und der Erdölraffination („Cracken“) bis zum Umweltschutz (Abgasentgiftung). Der Erforschung der bei der Katalyse ablaufenden Vorgänge – mit dem Ziel, Katalysatorsysteme zu optimieren – wird daher größte Aufmerksamkeit gewidmet.

Das Phänomen der Katalyse allgemein beruht darauf, daß ein bestimmter Stoff – der Katalysator – die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion beeinflussen kann, er selbst geht während des Reaktionsverlaufs eine Zwischenverbindung mit einem (oder mehreren) der Reaktanden ein, entläßt danach das Produkt und steht so erneut zur Verfügung.

Ein Katalysator vermag den zeitlichen Ablauf einer Reaktion zu steuern, jedoch nicht Reaktionen in Gang zu bringen, die aus thermodynamischen Gründen nicht möglich wären. Je nachdem, ob die Edukte und der Katalysator in der gleichen Phase vorliegen oder nicht, spricht man von homogener oder heterogener Katalyse.

Nahezu alle heute eingesetzten Katalysatoren sind durch die Methode des „evolutorischen Optimierens“ durch zahlreiche zeitraubende Einzelexperimente gefunden worden. In einigen Fäl-

len haben bestimmte Zusätze zum Katalysator – Promotoren genannt – eine Aktivitätssteigerung zur Folge. Die Entwicklung tendiert jedoch dahin, die Elementarschritte der Reaktion auf der Katalysatoroberfläche aufzuklären und deren gezielte Beeinflussung zu studieren, um daraus Information zum Maßschneidern („materials tailoring“) geeigneter Systeme zu gewinnen.

Oberflächenanalytik

Noch bis vor wenigen Jahren beschränkte sich die Informationsgewinnung über die Vorgänge bei der heterogenen Katalyse auf indirekte Methoden, wie etwa Aufnahme formaler Reaktionskinetiken und Adsorptionsthermen oder Bestimmung der Oberfläche, der Mikrostruktur und der Volumenzusammensetzung eines Katalysators. Der Informationsgehalt dieser Methoden erlaubt nur in beschränktem Maße Voraussagen bezüglich der gezielten Variation von Katalysatorsystemen, da die Elementarschritte der heterogenen Katalyse

- Adsorption
 - Oberflächen-Migration
 - reaktive und nichtreaktive Wechselwirkungen
 - Desorption der Produkte
- sich durch Beobachtung der Spezies in der Gasphase oder der Volumenstruktur des Katalysators prinzipiell nicht erfassen lassen [1].

Die direkte Problemlösung scheint erst durch die konsequente Kombination oberflächensensitiver Methoden [2, 3] mit der genauen Kenntnis der oberflächenphysikalischen Phänomene (Chemisorption, zweidimensionale Strukturbildung, Oberflächenmigration) [4] möglich zu sein, weil nur so eine verlässliche Information über den Mechanismus der katalysierten Reaktion zugänglich wird.

Als Sonden- oder Informationsträger kommen dabei geladene und ungeladene Teilchen, aber auch ein auf das spezielle Problem zugeschnittenes Fenster des elektromagnetischen Spektrums infrage.

Studien im Ultrahochvakuum

„Reale“ Oberflächen gestatten durch die zahlreichen nur schwer kontrollierbaren Parameter wie etwa

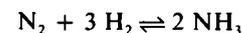
- kristallographische Orientierung
 - Strukturdefekte
 - Einfluß von Minoritätskomponenten (Promotoren, Katalysatorgiften)
- keine saubere Separierung der einzelnen Phänomene.

Eine notwendige Vereinfachung ist hier in den Studien an definierten, unter Edelgasionenbeschuß (Sputtern) gereinigten Einkristalloberflächen im Ultrahochvakuum ($< 10^{-9}$ mbar) zu sehen. Das UHV ist mit Hilfe von Turbomolekular-, Ionengerter- sowie Titansublimationspumpen experimentelles Allgemeingut. Diese aufwendigen experimentellen Bedingungen gestatten es, über längere Zeiten reine Probenoberflächen zu erzeugen und aufrechtzuerhalten und so unkontrollierbare Einflüsse (z. B. Restgas) auszuschalten. Auf diese Weise werden heute elementare Studien an Einkristalloberflächen von ca. 1 cm^2 Größe mit einem Verunreinigungsgrad ~ 1 Prozent (bezogen auf die Zahl der Substratome) durchgeführt, wobei zur Probenpräparation auch die Spaltung von Einkristallen im UHV, Gasphasenepitaxie sowie thermische bzw. Felddesorption der Kontaminanten und Sputtern mit Alkali- oder Edelgasionen Anwendung finden.

Nachfolgend soll an einigen Beispielen gezeigt werden, daß oberflächensensitive zusammen mit klassischen Methoden ein detailliertes Studium der den katalytischen Prozessen zugrunde liegenden Phänomene gestatten (die Methoden sind anderenorts ausführlich beschrieben und bewertet [2, 3, 5]).

Zum Mechanismus der Ammoniaksynthese

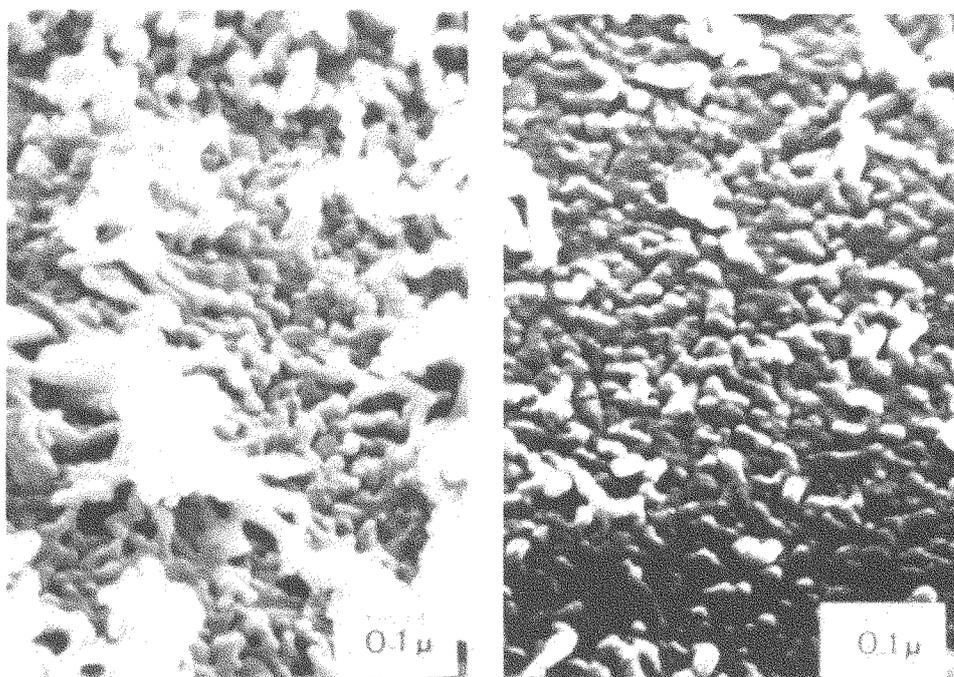
Zu Beginn des Jahrhunderts gelang dem deutschen Chemiker *Fritz Haber* durch Wahl eines geeigneten Katalysators (Osmium) unter Anwendung von Hochdruckbedingungen die Hydrierung des Stickstoffmoleküls im Labormaßstab:



Dieses zunächst im Bereich der Grundlagenforschung angesiedelte Experiment wurde innerhalb weniger Jahre mit durchschlagendem Erfolg in die chemische Großtechnologie (BASF,



a)



b)

Bild 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines industriell verwendeten Ammoniak-Katalysators; a) vor Reduktion; b) nach Reduktion weist er ein Netzwerk von Poren auf, das die Oberfläche und damit die Aktivität des Katalysators erhöht.

Oppau) übertragen. 1910 gelang es *Alwin Mittasch* bei der BASF, nach systematischer Erprobung von tausenden (!) von Rezepten einen betriebssicheren, relativ billigen „promotierten“ Eisenkatalysator zu entwickeln, der in praktisch unveränderter Form bis heute weltweit angewandt wird. Dieser Katalysator wird durch Zusammenschmelzen von Magnetit („Fe₃O₄“) mit geringem Zuschlag an Aluminium-, Kalium- und Calciumoxid hergestellt. Er weist in situ (reduzierende Arbeitsbedingungen) ein Netzwerk an Teilchen und Poren auf, was zu einer starken Vergrößerung der Oberfläche führt (*Bild 1*). Der Aluminiumoxidzusatz verhindert das Zusammensintern der Netzwerke (und so der Eisenpartikel) und wirkt somit als struktureller Promotor.

Für die Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung des Ammoniak-katalysators wurde die Augerelektronenspektroskopie herangezogen. Bei dieser

Methode wird zunächst durch geeignete Anregung (z. B. Elektronenbeschuss mit Energien von einigen Tausend eV) ein Rumpfniveau des betreffenden Oberflächenatoms ionisiert. Das so erhaltene Loch wird durch Nachfällen eines Elektrons aus einer höheren Schale aufgefüllt, wobei die überschüssige Energie entweder durch Emission eines Röntgenquants freigesetzt oder auf ein weiteres Elektron übertragen wird, das den Atomverband verläßt. Da die kinetische Energie der so emittierten Augerelektronen für jedes Element auf wenige zehntel Nanometer beschränkt ist, sind Oberflächenanalysen möglich. Detektiert wird die differentielle Energieverteilung der emittierten Sekundärelektronen, wobei durch die relativ unproblematische Fokussierbarkeit des Primärelektronenstrahls kleine ($\sim 10^{-4}$ cm²) Oberflächenabschnitte erfaßt werden können.

Die Analyse der Katalysatoroberfläche ergab eine starke Anreicherung der

Promotoren (K, Al) an der Oberfläche im Vergleich zur Volumenzusammensetzung [6].

Von Interesse ist es nun, den chemischen Zustand, in dem sich die oberflächenexponierten Atome befinden, zu charakterisieren. Man bedient sich dabei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Hierbei werden Elektronen aus inneren Schalen durch monochromatische elektromagnetische Strahlung zum Austritt aus dem Festkörper angeregt. Die Energiespektren der ausgelösten Elektronen enthalten nun die Information über den Valenzzustand des betreffenden Atoms.

Es zeigt sich, daß das Eisen unter den Arbeitsbedingungen des Katalysators vollständig zum metallischen Zustand reduziert wird, während die übrigen Kationen keine Veränderungen erfahren.

Zur Untersuchung der lateralen Verteilung der Elementzusammensetzung der Oberfläche bedient man sich der Scanning-Auger-Technik: Der Primärelektronenstrahl tastet die Oberfläche ab. Stellt man den Analysator für die ausgelösten Augerelektronen auf die Energie eines bestimmten Elements ein, so kann man dessen laterale Verteilung z. B. als Helligkeitsverteilung auf einem Oszilloskop darstellen.

Bei der Inspektion der so erhaltenen Karten der Elementverteilung („Auger-maps“, *Bild 2*) eines typischen Oberflächenbereichs des Ammoniak-katalysators im reduzierten und nichtreduzierten Zustand lassen sich folgende Aussagen machen:

- Aluminiumoxid ist relativ gleichmäßig über die Eisenpartikel verteilt.
- Calciumoxid segregiert in getrennte abgeschlossene Bezirke, sein – übrigen

nur geringer – Beitrag zur Aktivitätssteigerung beruht wohl auf einer Stabilisierung der Mikrostruktur.

- Die Reduktion führt zu einer uniformen Verteilung der Kalium-Sauerstoff-Schicht über den Eisenteilchen. Sie bedeckt bis zu 50 Prozent der Eisenfläche und bildet mit dieser das katalytisch aktive System.

Bei weiterführenden Untersuchungen an Einkristallen im UHV steht man vor dem Problem der sogenannten „pressure gap“, d. h. zwischen dem Einsatzbereich der oberflächensensitiven Methoden (< 1 mbar) und dem Arbeitsdruck in der chemischen Großindustrie (einige Hundert bar) besteht eine so große Differenz, daß es fraglich ist, inwieweit Aussagen übertragen werden können.

Nun erwies sich jedoch an Eisen gebundener Stickstoff in vacuo bis 450°C als stabil gegen Desorption. Somit kann die Oberflächenanalyse nach der Exposition des Katalysators unter Reaktionsbedingungen und Abpumpen der Reaktanden stattfinden. Mit Hilfe derartiger Experimente konnte entschieden werden, daß die stufenweise Hydrierung des Stickstoffs (Bild 3 und 4) über die atomare Spezies verläuft. Diese Resultate werden u. a. gestützt durch die Photoelektronenspektroskopie im UV-Bereich (UPS), die durch Anregung von Elektronenemission die Unterscheidung zwischen $\text{N}_{2\text{ad}}$ und N_{ad} gestattet. Besonders deutlich tritt der Unterschied zwischen den beiden Spezies bei schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (Elektronenverlustspektroskopie HREELS) hervor.

Die energetischen Verhältnisse der dissoziativen Stickstoffadsorption auf Eisen sind Bild 4 zu entnehmen. Die Stärke der Metallstickstoffbindung liegt im Bereich zwischen der N-N-Doppel- und der N-N-Dreifachbindung.

Die angesprochenen [6] und zahlreiche weitere Befunde zeigen:

- Die stufenweise Hydrierung geschieht über die atomar gebundene Spezies (N_{ad} , H_{ad}).
- Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Dissoziation des Stickstoffmoleküls.
- Die Kalium-Sauerstoff-Schicht erweist sich als elektronischer Promotor, der die Elektronendichte im Eisensubstrat erhöht.

Diese Elektroneninjektion in das Substrat verstärkt die Metall- π -Rückbindung zum Stickstoffmolekül. Damit einher geht die Verminderung der Aktivierungsenergie für die Dissoziation in atomaren Stickstoff. Ein weiterer Effekt der Elektronenübertragung auf das Metall ist die raschere Desorption des nicht zur π -Rückbindung befähigten Produkts Ammoniak, so daß die katalytisch reakti-

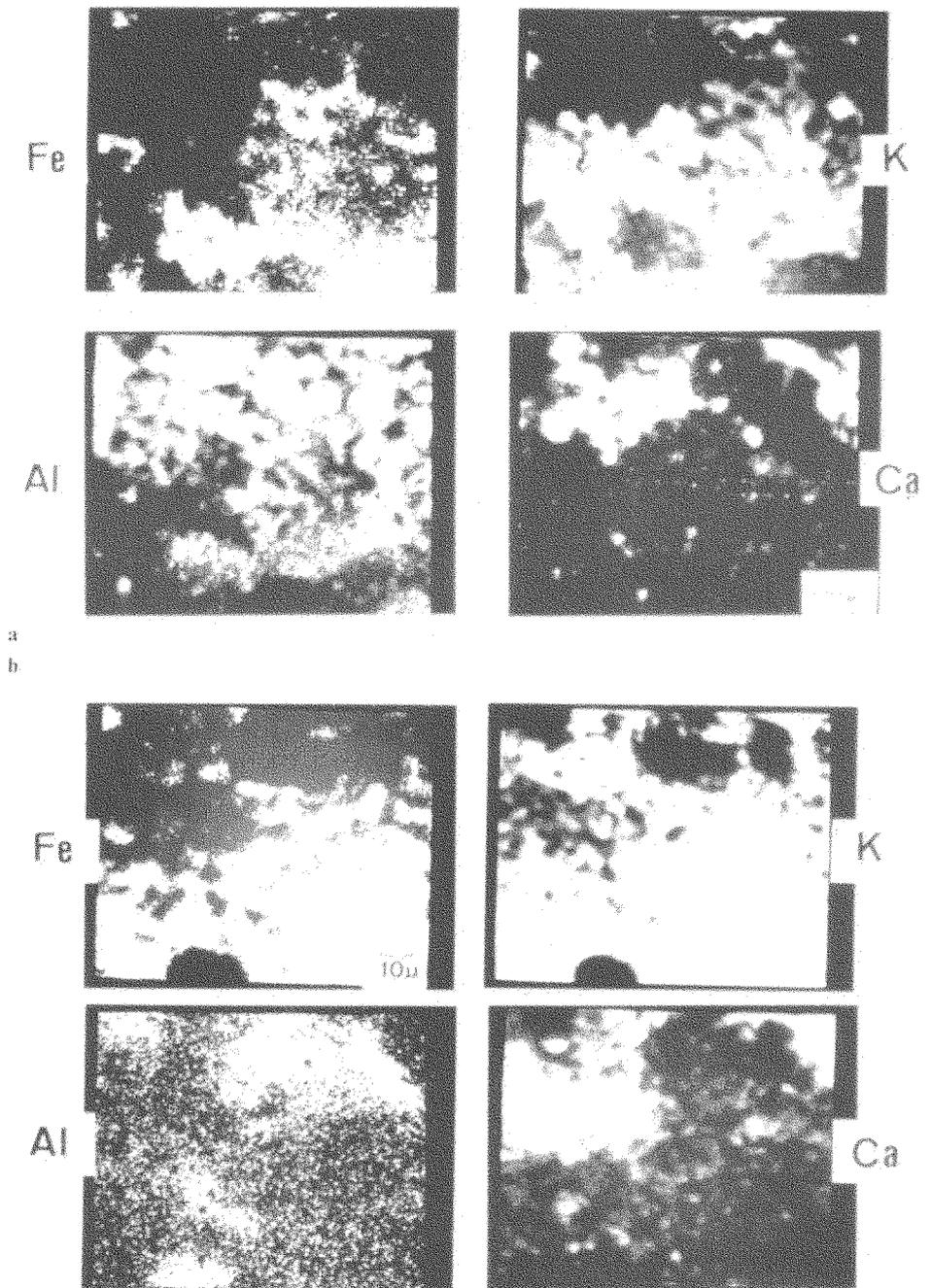


Bild 2: „Augermaps“ eines Oberflächenbereichs des Katalysators vor (a) und nach (b) der Reduktion. Gezeigt sind die Elemente Fe, K, Al und Ca.

ven Zentren schneller wieder zur Verfügung stehen.

Somit führte die Anwendung neuer oberflächensensitiver Methoden zu einem Verständnis der Wirkungsweise der zunächst durch Probieren aufgefundenen Promotoren.

Zum Mechanismus der CO-Oxidation

Im Hinblick auf die Diskussion um die Abgasentgiftung ist die katalytische CO-Oxidation von aktueller Bedeutung

[7]. Diese Reaktion, mit der sich schon Langmuir 1922 auseinandergesetzt hat, wurde bevorzugt an den Übergangsmetallen der achten Nebengruppe des Periodensystems studiert. Auch hier konnte der Mechanismus einer schrittweisen Klärung zugeführt werden.

Zunächst ließ sich zeigen, daß CO auf reinen Oberflächen nicht dissoziativ adsorbiert. Vergleicht man die Adsorptionsenergie auf Nickel mit der Dissoziationsenergie der Carbonylverbindung $\text{Ni}(\text{CO})_4$, so stellt man fest, daß sich beide Werte ähneln. Diese Tatsache kann als Indiz dafür gewertet werden, daß die in der Komplexchemie entwickelten Bin-

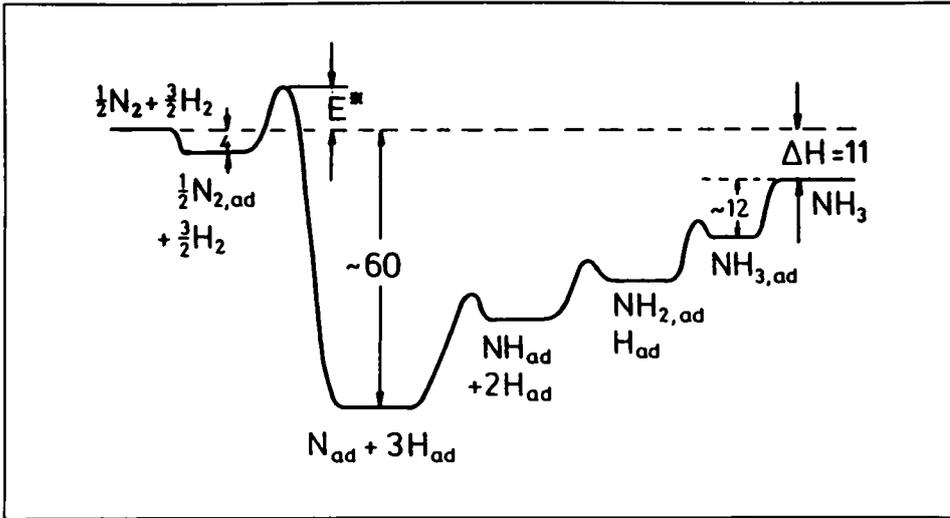
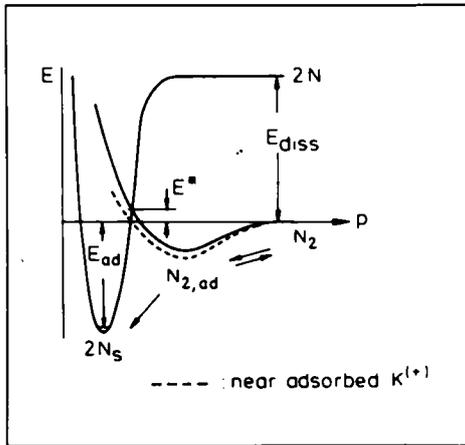


Bild 3: Energetik der stufenweisen Hydrierung von adsorbiertem Stickstoff zu Ammoniak.

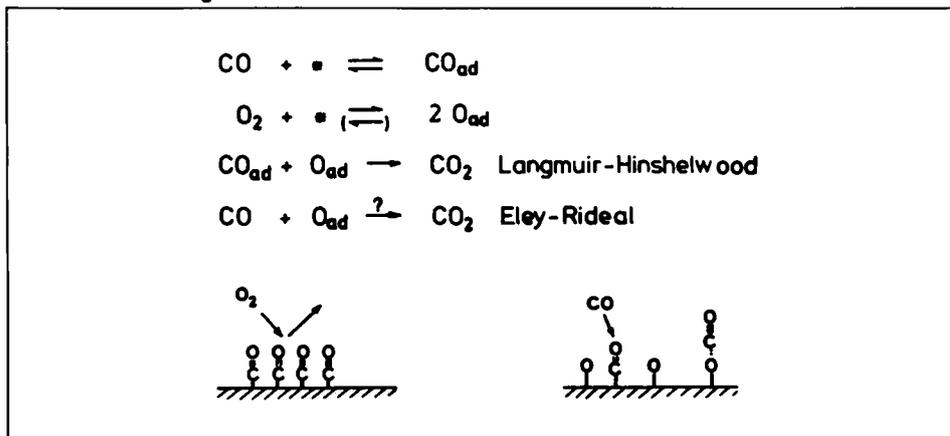
dungsvorstellungen auf die Oberflächenbindung übertragbar sind. Aufschlüsse über den Elektronenübergang zwischen Adsorbens und Adsorptiv bei der CO-Adsorption auf Platinmetallen erhält man unseres Erachtens durch das Studium der Austrittsarbeit reiner und CO-bedeckter Flächen. Unter Austrittsarbeit

Bild 4: Schematisches Potentialdiagramm der dissoziativen Stickstoffadsorption



versteht man die Energie, die nötig ist, ein Elektron aus dem Fermi-Niveau des metallischen Elektronengases ins Vakuum zu befördern. (Dies geschieht z. B. bequem mit einer auf Lord Kelvin zurückgehenden Schwingkondensator-Methode, deren Prinzip darin besteht, die Adsorption von Spezies auf einer nichtinerten Kondensatorplatte als Variation der Kondensatorkapazität zu erfassen). Diese Größe reagiert natürlich empfindlich darauf, ob die Elektronen auf diesem Wege adsorbatinduzierte Oberflächendipole an der Phasengrenze sehen. Untersucht man die Frequenz der C-O-Streckschwingung von CO_{ad}, so stellt man fest, daß diese zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Dies paßt zum Donor-Akzeptor-Modell der CO-Metall-Bindung aus der Komplexchemie. Es kommt zu einem Elektronenübergang vom CO zum Metall über das 5σ-Orbital, jedoch findet in stärkerem Maße Rückbindung aus metallischen d-Zuständen in ein antibindendes π*-Molekülorbital statt. UPS-Studien haben dieses Konzept ebenso bestätigt wie hochauflösende Elektronenverlustschwingungsspek-

Bild 5: Mögliche Mechanismen der CO-Oxidation



trooskopie (HREELS). Letztere Methode liefert schwingungsspektroskopische Daten über den Adsorbatkomplex. Hieraus lassen sich, wie schon erwähnt, Informationen über Bindungsverhältnisse, aber auch über die Art der Koordination ableiten. Sauerstoff hingegen adsorbiert auf Übergangsmetallen dissoziativ. Ist eine Platinoberfläche bereits mit CO belegt, so kommt die Reaktion (CO₂-Bildung) nur schwer in Gang, da das präadsorbierte CO die Sauerstoffadsorption inhibiert.

Umgekehrt erfolgt, ausgehend von einer O-bedeckten Fläche, CO₂-Bildung, wenn CO angeboten wird („unsymmetrisches Verhalten“). Dieses Verhalten konnte durch Analyse der jeweiligen Oberflächenstrukturen erklärt werden. Man bedient sich dazu der Beugung niederenergetischer (und somit nicht tief eindringender) Elektronen (LEED = low energy electron diffraction). Gemäß der de Broglie-Beziehung besitzen langsame Elektronen (kinetische Energie ca. 150 eV) eine Materiewellenlänge von etwa 0,1 nm, so daß es sich um ideale Beugungsobjekte für atomare Strukturen handelt [3, 4].

Läßt man einen monoenergetischen Elektronenstrahl auf eine Einkristalloberfläche treffen, so erhält man aus dem Beugungsmuster der elastisch zurückgestreuten Elektronen Informationen über die Oberflächenstruktur. Bilden nun adsorbierte Teilchen eine geordnete zweidimensionale Phase auf der Oberfläche aus, so erscheinen im Beugungsbild zusätzliche Reflexe („extra spots“), aus deren Lage und Intensität die Struktur der Adsorptionsschicht ermittelt werden kann.

Es zeigte sich, daß CO auf Platin eine relativ dicht gepackte, Sauerstoff hingegen eine offene Struktur ausbildet.

Für die CO₂-Bildung sind zwei Mechanismen möglich (Bild 5): Beide Reaktionspartner befinden sich auf der Oberfläche (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus), oder adsorbierter Sauerstoff reagiert mit aus der Gasphase auftretendem CO (Eley-Rideal-Mechanismus).

Gegen letzteren Reaktionsweg spricht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Katalysatortemperaturen, bei denen CO zu desorbieren beginnt, abnimmt, was nach dem Eley-Rideal-Mechanismus erst bei beginnender Sauerstoffdesorption bei wesentlich höherer Temperatur der Fall sein sollte.

Die endgültige Entscheidung zugunsten des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus fiel durch Molekularstrahlexperimente [1, 8], die Aufschlüsse über die gemeinsame Verweilzeit beider Reaktante auf der Katalysatoroberfläche lieferten.

Kinetische Oszillationen der CO₂-Bildungsrate

Unter gewissen Temperatur- und Druckbedingungen treten bei manchen Systemen kinetische Instabilitäten in der CO₂-Bildungsrate auf, die sowohl chaotischen wie regulären Charakter tragen können. Derartige Phänomene sind auch bei industriellen Reaktionen bekannt, jedoch werden sie dort – im Gegensatz zur Grundlagenforschung – sorgsam vermieden, da sie oft mit destruktivem Verlauf verbunden sind.

Unter UHV-Bedingungen gelang es erst vor kurzem, kinetische Oszillationen einzustellen [9, 10]. Es zeigt sich, daß die Pt(100)-Fläche besonders zur Oszillation geeignet ist. Die oberste Atomlage dieser Fläche hat normalerweise nicht die quadratische (1×1)-Atomanordnung des Grundgitters, sondern rekonstruiert zu einer hexagonalen Anordnung (hex). Ist der Kristall jedoch zu mehr als fünf Prozent mit CO bedeckt, so wird die Rekonstruktion lokal teilweise aufgehoben. Das adsorbierte CO baut eine Überstruktur über die (1×1)-Phase auf (c(2×2)). Bild 6 zeigt die beiden Strukturen. Der Sauerstoffkoeffizient auf der einen Phase (hex) ist gegenüber dem auf der anderen (1×1 bzw. c(2×2)) vernachlässigbar klein. Dies führt dazu, daß eine ursprünglich CO-bedeckte (1×1)-Fläche Sauerstoff aufnimmt, durch Reaktion zu CO₂ an Adsorbat verarmt und sich in die rekonstruierte hex-Phase umwandelt. Auf dieser findet keine Sauerstoffadsorption statt; es baut sich erneut eine CO-Bedeckung auf. Überschreitet diese einen kritischen Wert, so erfolgt Phasenumwandlung zur 1×1-Struktur, erneute Abreaktion usw. Durch Scanning-LEED

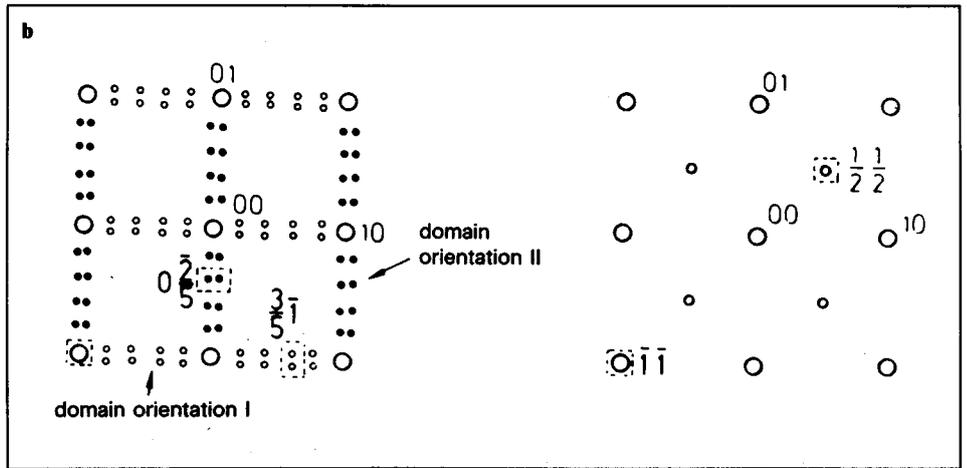
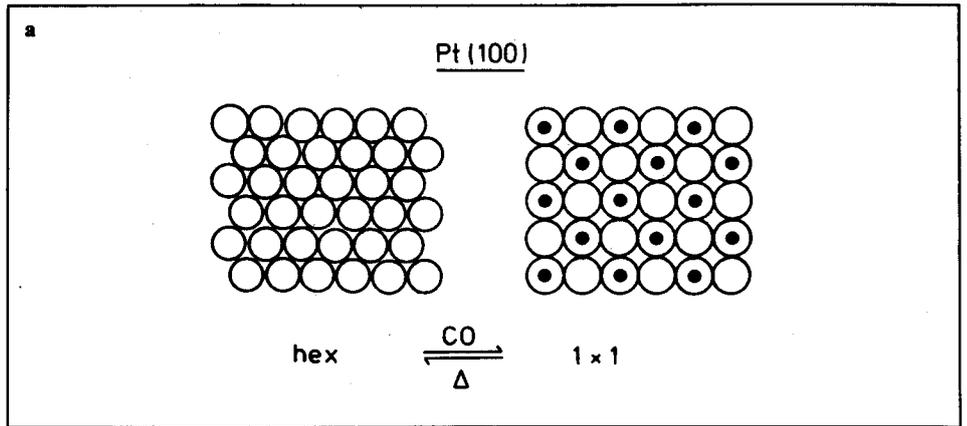


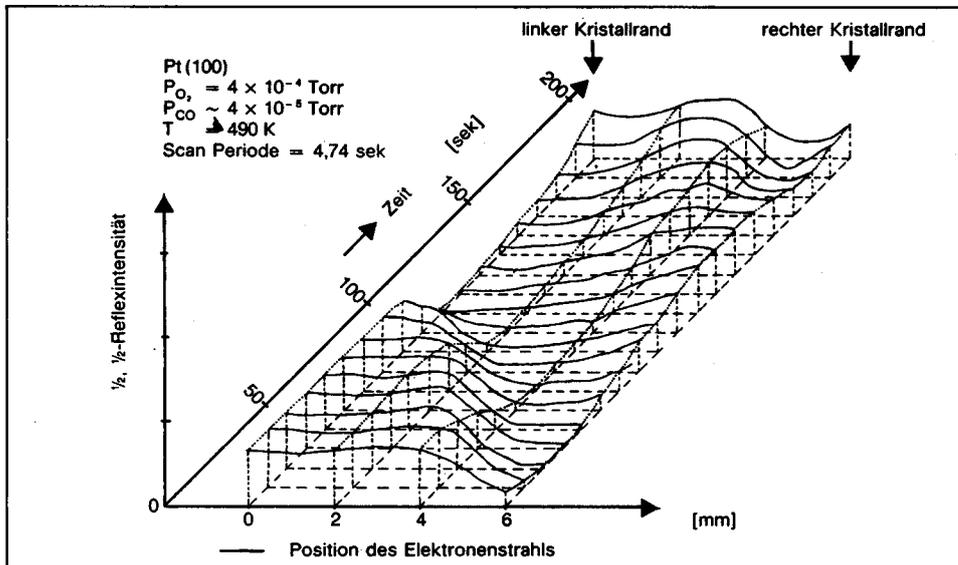
Bild 6: a) die Oberflächenstrukturen einer Platin (100)-Fläche ohne und mit adsorbiertem CO; b) die zugehörigen LEED-Bilder, links die hex-Phase, rechts die (1×1)-Phase mit den Reflexen der CO-Überstruktur

kann der Kristall in definierten zeitlichen Abständen abgetastet werden, wobei der Strahl der Primärelektronen z. B. durch magnetische Ablenkung den Einkristall abtastet. Bild 7 stellt die zeitliche Entwicklung eines solchen Linienscans dar. Aufgetragen ist die Intensität der CO-Überstruktur. Man erkennt ein wellen-

förmiges „Abräumen“ des adsorbierten Kohlenmonoxids durch Sauerstoff.

Die Mechanismen, die zu einer derartigen Selbstorganisation der Oberfläche führen, sind momentan Gegenstand weiterer Untersuchungen. Wir hoffen belegt zu haben, daß die modernen Methoden der „surface science“ der angewandten Katalyse wie auch der Grundlagenforschung neue Impulse zu geben imstande sind.

Bild 7: Zeitliche Entwicklung eines LEED-Linienscans über die Katalysatorfläche



Literatur:

[1] Ertl, G.: Chemistry and Physics of Solid Surfaces, Vol. 3 (Hrsg. R. Vanselow und W. England). CRC Press, Boca Raton, Fla. 1982, S. 19
 [2] Mroß, W. D.: Chem.-Ing.-Tech. 54 (1982) S. 33-40
 [3] Ertl, G., Küppers, J.: Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 1974
 [4] Schwankner, R., Eiswirth, M.: Themen zur Festkörperchemie – Modellvorstellungen und Anwendungsaspekte. Aulis Verlag, Köln 1984
 [5] Somorjai, G. A.: Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Berlin (West) 2-6 July 1984, Vol. 1 S. 113-147, Frankfurt 1984
 [6] Ertl, G.: Nachr. Chem. Techn. Lab. 31 (1983) S. 178-182
 [7] Koberstein, E.: ChiuZ 18 (1984) S. 37-45
 [8] Engel, T., Ertl, G.: J. Chem. Phys. 69 (1978) S. 1267-1281
 [9] Cox, M. P., Ertl, G., Imbihl, R., Rüstig, J.: Surf. Sci. 134 (1983) S. 517-533
 [10] Ertl, G., Norton, P. R., Rüstig, J.: Rev. Letters 49 (1982) S. 177-180