

Moleküle auf komplexen Festkörperoberflächen

Auf dem Weg zum Modellkatalysator

H.-J. Freund
M. Baerns
H. Hamann
H. Kühlenbeck
H. Papp
V. Staemmler
H. Neddermeyer

Aufgrund der enormen apparativen Entwicklungen auf dem Gebiet der Oberflächenphysik und -chemie ist es heute möglich geworden, die Wechselwirkung einzelner Atome oder Moleküle mit Festkörperoberflächen zu studieren. Bei der Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche kommt es sowohl zu Änderungen der geometrischen Anordnung der Atome im Molekül wie auch an der Festkörperoberfläche und damit einhergehend zu einer Umverteilung der Elektronen im System. Auch wenn die Änderungen der geometrischen und elektronischen Struktur nicht immer groß sind, so reichen sie doch oft aus, die Reaktivität des Moleküls so zu ändern, daß neue chemische Reaktionen ablaufen. Gleichfalls können Reaktionen, die bei Abwesenheit der Ober-

An der Ruhr-Universität Bochum hat sich eine Gruppe von Chemikern und Physikern (DFG-Forschergruppe Modellkat) zusammengeschlossen, die es sich zum Ziel gesetzt hat, das Adsorptions- und Reaktionsverhalten von reinen Oxiden und von durch Metalldeponaten modifizierten Oxiden zu untersuchen.

fläche nur sehr langsam oder unter Anwendung hoher Temperaturen ablaufen, im Kontakt mit der Oberfläche beschleunigt und energieschonender durchgeführt werden.

Die Industrie, im besonderen die chemische Industrie, nutzt diese Möglichkeiten seit langem, um durch Zusatz sogenannter „Katalysatoren“ unzählige neue Substanzen mit unerwartet hohen Ausbeuten zu synthetisieren. Mehr als 80% aller industriellen chemischen Prozesse werden durch Katalysatoren beeinflusst. Schätzungen für die USA besagen, daß im Jahr 1994 der Wert der katalytisch hergestellten Produkte etwa 4,2 Billionen Dollar erreichen wird, während die Katalysatoren „nur“ 7,3 Milliarden Dollar kosten, also ein mehr als 500 facher Produktionswert erwirtschaftet wird.

Es ist bekannt, daß katalytische Reaktionen seit einigen Jahren dazu benutzt werden, die Schadstoffe aus den Abgasen zu entfernen, die beim Kraftverkehr anfallen. Hierbei ist nicht nur die Oxidation von Kohlenmonoxid CO zu Kohlendioxid CO₂ gewünscht, sondern insbesondere auch die Umsetzung der Stickoxide wie

NO zu ungefährlicheren Substanzen. Weitaus länger sind Katalysatoren schon bei großtechnischen Verfahren in der chemischen Industrie in Gebrauch. Das bekannteste Beispiel ist die Haber-Bosch-Synthese von Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff zur Herstellung von Grundstoffen für Düngemittel und Sprengstoffe. Der zum Einsatz kommende Katalysator basiert auf einer Mischung von Oxiden, die zu einer relativ komplexen Oberflächenstruktur führt, wobei die entscheidende Komponente das Eisenoxid darstellt. Im aktiven Zustand liegen an der Oberfläche Bereiche reinen Eisenmetalls neben Bereichen aus Oxiden verschiedener Elemente wie Aluminium, Kalium und Calcium vor, wobei das detaillierte Zusammenspiel der verschiedenen Bestandteile noch unklar ist. Bei diesem Prozeß konnte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Mechanismus der Reaktion erst mit Hilfe von oberflächenanalytischen Verfahren weitgehend geklärt werden. Diese Untersuchungen wurden bisher nur an möglichst einfachen, wohlstrukturierten Eisen-Einkristall-Substraten durchgeführt. Dabei zeig-

Prof. Dr. Hans-Joachim Freund, Prof. Dr. Manfred Baerns, Dr. Heiko Hamann, Dr. Helmut Kühlenbeck, Prof. Dr. Helmut Papp, Prof. Dr. Volker Staemmler, Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum; Prof. Dr. Henning Neddermeyer, Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum

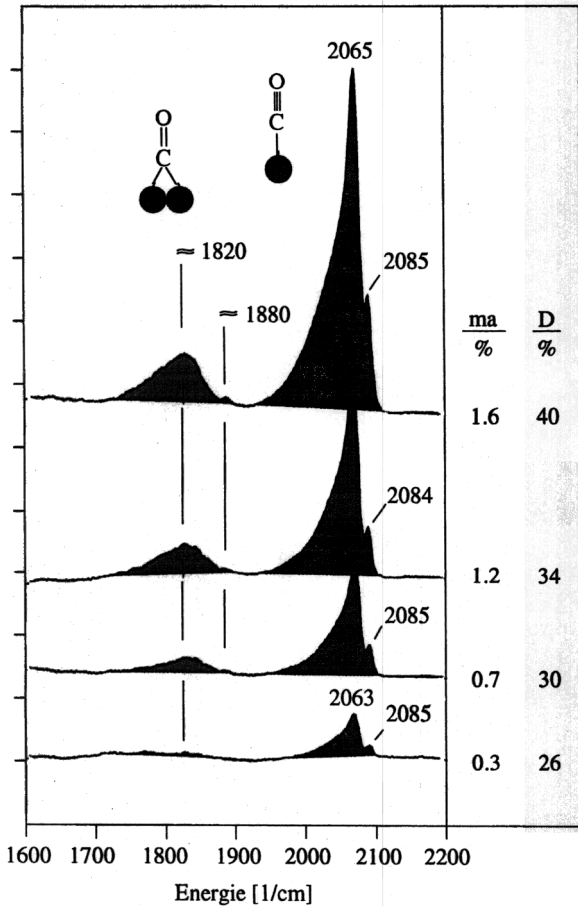


Abb. 1: Infrarotspektren eines Pt/Al₂O₃ Realkatalysators nach Adsorption (Sättigungsbelegung) von Kohlenmonoxid (CO). Gezeigt ist der Energiebereich der CO Streckfrequenzen. Von unten nach oben erhöht sich die Menge an deponiertem Pt (Angabe in Massenprozent) sowie die Feinverteilung (D). Grün markiert: brückengebundenes CO; rot markiert: einfach koordiniertes CO.

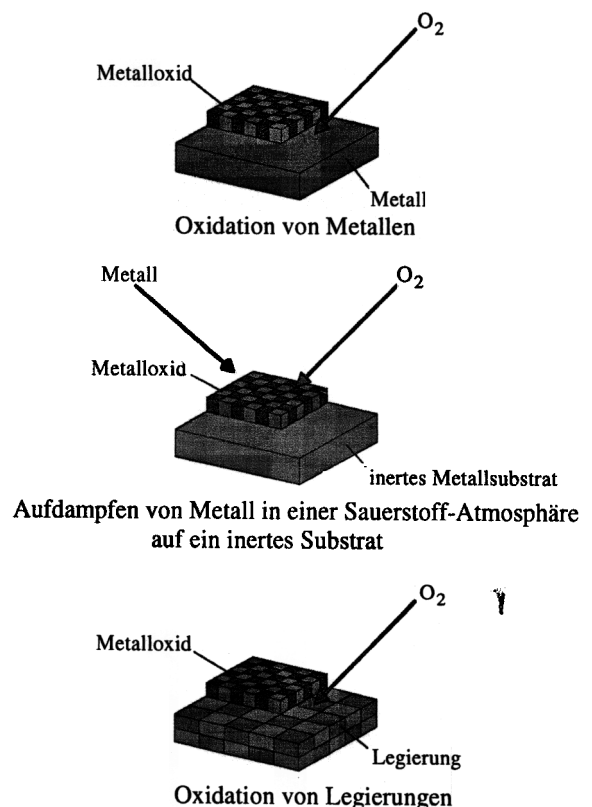
te sich, daß die Adsorption und nachfolgende Dissoziation von molekularem, elementarem Stickstoff der die Geschwindigkeit der Ammoniakbildung bestimmende Schritt ist. Welchen Einfluß das Oxid auf den gesamten Reaktionsmechanismus hat, wurde bisher viel weniger häufig an Modellsystemen untersucht.

Der reale Katalysator

Die in der Industrie benutzten Katalysatoren bestehen im allgemeinen aus mehreren Bestandteilen:

1. Einem Trägermaterial für die weiteren Komponenten; dies sind Oxide wie Aluminiumoxid Al₂O₃, Zinkoxid ZnO, Magnesiumoxid MgO, Titanoxid TiO₂, u.a., die selbst keine katalytische Aktivität zeigen,
2. einem Anteil von Oxiden der Alkali- oder Erdalkalimetalle wie Kaliumoxid oder Calciumoxid. Die Metalle in diesen Verbindungen geben besonders leicht Elektronen ab.
3. Einem Metall, das die eigentlich katalytisch wirksame Komponente dar-

Abb. 2: Präparationsmethoden zur Herstellung epitaktischer Oxidfilme (schematisch).



stellt. Hier ist die Auswahl an Stoffen sehr groß, sowohl die sogenannten Übergangsmetalle (wie Kupfer, Zink,...), sowie die seltenen Erdmetalle (wie Lanthan, Cer,...), insbesondere die Metalle der achten Nebengruppe im Periodensystem der Elemente (u.a. der Eisengruppe Eisen, Cobalt, Nickel oder der Platingruppe Osmium, Iridium, Platin) oder auch Rhodium kommen in Betracht.

Man kann Modellsysteme schaffen, die von ihrer Struktur her näher an denen der aktiven Katalysatoren liegen als die Systeme, die auf reinen Metallen aufbauen. Zwei Beispiele sollen im folgenden erläutert werden: Eines, bei dem eine Oxidoberfläche so durch Deposition von Metallen verändert wird, daß in den adsorbierten Molekülen Bindungen soweit gelockert werden, daß die Moleküle dissoziieren und sich neue Reaktionsmöglichkeiten eröffnen, und ein zweites, bei dem die Reaktivität von reinen Oxiden in Abhängigkeit von ihrer Oberflächenstruktur beleuchtet wird.

Aluminiumoxid gehört zu den wichtigsten Trägermaterialien für heterogene

Katalysatoren. Auf solchen Trägermaterialien werden häufig Metalle in Form kleiner Teilchen (sog. Cluster) aufgebracht.

Auch wenn man im allgemeinen davon ausgeht, daß die kleinen Metallteilchen die katalytisch aktive Komponente darstellen, während der Träger selbst keine katalytische Aktivität zeigt, kann es dennoch auch zu einer starken Metall-Träger-Wechselwirkung kommen, bei der beiden Bestandteilen Bedeutung zukommt. Nun ist für die Wirksamkeit eines Katalysators nicht nur die chemische Zusammensetzung von Bedeutung, sondern auch die Korngröße (und damit die Oberfläche) der Teilchen, die Verteilung (und damit das Zusammenspiel) der einzelnen Bestandteile und auch das Herstellungsverfahren (und damit die Beschaffenheit der Oberfläche). Strukturelle Aussagen über diese Eigenschaften an den technisch relevanten Systemen direkt zu erhalten, ist außerordentlich schwierig. Zur Charakterisierung eines Katalysators verwendet man daher häufig sein Verhalten bei der Adsorption eines einfachen, kleinen Moleküls wie z.B. CO, das man gut infrarotspektroskopisch nachweisen kann. Abbildung 1 zeigt eine Serie von Infrarot-Spektren (siehe Kasten) eines mit CO beladenen realen Katalysators. Variiert wurde die Beladung mit Platin (Angabe in Massenprozent ma%), die man aus einer Wägung bestimmt, und die Feinverteilung D des Platins, die man aus der Menge des adsorbierten Gases bestimmen kann. Diese Dispersion D spiegelt die dem CO ausgesetzte aktive Oberfläche des Platins wider. Die Adsorptionseigenschaften des Katalysators gegenüber CO erkennt man sehr schön und differenziert im Spektrum, das im Bereich der sogenannten CO-Streckschwingungen aufgenommen worden ist. Man findet verschiedene Strukturen, die darauf hindeuten, daß CO in verschiedenen Bindungskonfigurationen vorliegt. Liegt die Streckfrequenz näher an der Schwingungsfrequenz des freien Moleküls, so ist das CO-Molekül über das Kohlenstoffatom linear an ein Pt-Atom gebunden. Kleinere Streckfrequenzen deuten auf mehrfach koordinierte CO-Moleküle hin. Das relative Gewicht der verschiedenen Koordinationen ändert sich mit der Platinverteilung.

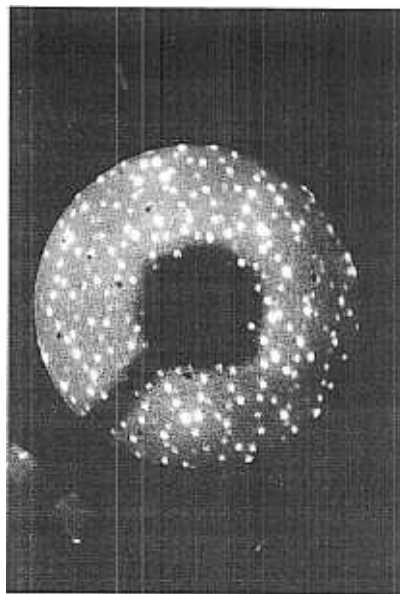


Abb. 3: Strukturelle Charakterisierung einer geordneten dünnen Al_2O_3 Schicht auf einem $\text{NiAl}(110)$ Substrat mit Hilfe eines Elektronenbeugungsdiagramms.

Das Modell

Das Modellieren eines solchen Systems läuft in mehreren Schritten ab. Der erste Schritt ist die Herstellung einer dünnen wohlgeordneten, epitaktischen Al_2O_3 Schicht. Diese Schicht darf nur wenige Atomlagen „dick“ sein, weil sich ein Al_2O_3 -Volumeneinkristall als Isolator unter Elektronenbeschuss bzw. Elektronenemission aufladen und damit die Messungen verfälschen würde. Unter epitaktischen Schichten versteht man einkristalline Filme, deren Struktur durch geeignete Substrate aufgeprägt wird. Wie man solche Schichten herstellen kann, sieht man aus der schematischen Darstellung in Abb. 2: Die einfachste Möglichkeit besteht in der Oxidation des metallischen Substrats unter Ausbildung einer Oxidschicht. Eine weitere Technik besteht im Aufdampfen eines Metalls bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff auf ein chemisch inertes, aber von der Gitterkonstanten her zum Oxid passendes Substrat. Das dritte Verfahren (im Fall des Al_2O_3 angewandt) basiert auf der Oxidation eines Legierungseinkristalls (hier aus Nickel und Aluminium NiAl).

Alle Experimente (einschließlich der Präparation der Oxidschicht) müssen unter sogenannten Ultrahochvakuumbedin-

gungen, einer speziellen Experimentiertechnik ausgeführt werden. Die Probe darf nur dem Gas ausgesetzt werden, dessen Adsorptionsverhalten man untersuchen will. Das erfordert eine Entfernung der Luft in der Experimentierkammer bis zu einem Druck von ca. 10^{-14} bar, d.h. auf den 100billionsten Teil des normalen Luftdrucks. Ein solcher Druck herrscht z.B. im Weltraum zwischen den Sonnensystemen.

Die präparierte Oxidschicht muß im zweiten Schritt mit oberflächenanalytischen Methoden genau charakterisiert werden. Dabei spielen Elektronen als Informationsträger eine entscheidende Rolle. Der Grund liegt darin, daß Elektronen so stark mit der kondensierten Materie wechselwirken, daß sie sich nur wenige Angström ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm} = 1 \text{ ZehnMilliardstel Meter}$, Größenordnung eines Atomdurchmessers) ohne Stöße darin bewegen können. Löst man zum Beispiel mit Licht über den sogenannten photoelektrischen Effekt Elektronen aus einem Festkörper aus (Photoelektronenspektroskopie), dann kann das Licht zwar je nach den Absorptionseigenschaften des Kristalls mehr oder weniger weit eindringen, die Elektronen stammen aber nur aus den obersten wenigen Oberflächenschichten. Ähnliches gilt, wenn man die Elektronen von außen auf den Kristall schießt, sie an dem Festkörper „streut“. Auch in diesem Fall findet die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Festkörper nur in den äußersten Atomlagen statt. Elastische Streuung ermöglicht die Strukturbestimmung (Elektronenbeugungsdiagramm), inelastische Streuung von Elektronen (das bedeutet eine Änderung der Energie der Elektronen) kann uns Information über die elektronischen und vibronischen Anregungen in der Oberfläche liefern. Für diesen zweiten Zweck werden entweder die gestreuten oder durch Licht ausgelösten Elektronen mittels eines Elektronenspektrometers hinsichtlich ihrer Energie analysiert (siehe Kasten). Die Differenz zur bekannten Energie der Primärelektronen bzw. der Energie des Lichtes ist dann für die Anregung in der Oberfläche verbraucht worden.

Eine weitere wichtige Methode zur Strukturbestimmung an Oberflächen, die

bereits ausführlich in RUBIN 1/91 vorgestellt wurde, ist die Rastertunnelmikroskopie.

Bei der Oxidation von NiAl entsteht eine geschlossene, nur 5 Å dicke Oxidschicht, die mehrere tausend Angström weit sehr gut geordnet ist, wie das scharfe Elektronenbeugungsdiagramm in Abb. 3 und die mit einem Rastertunnelmikroskop gewonnene Aufnahme in Abb. 4a zeigen. Daß diese Oxidschicht aber auch sogenannte Defekte, d.h. Baufehler im regulären Aufbau des Oberflächengitters aufweist, sieht man in Abb. 4b, einem Ausschnitt eines Rastertunnelbildes, auf dem zwei Bereiche der Oxidschicht mit unterschiedlicher Wachstumsrichtung zusammenstoßen.

Ein sehr stark vereinfachtes Modell der Schicht in den Bereichen, in denen keine Baufehler auftreten, zeigt Abb. 5. Die Schicht besteht aus zwei Aluminium- und zwei Sauerstoffschichten, wobei die Aluminiumionen auf zwei verschiedene Plätze verteilt sind. Ein Teil der Aluminiumionen ist von vier Sauerstoffionen, ein anderer Teil von sechs Sauerstoffionen umgeben. Unter der Aluminiumoxidschicht beginnt das NiAl, wobei sich die Struktur der unmittelbar an das Oxid grenzenden NiAl-Schicht von der des NiAl-Volumens unterscheidet. Das bei der Oxidation des Aluminiums freigesetzte Nickel löst sich bei der hohen Temperatur, die man benötigt, um das Aluminiumoxid zu ordnen, im Volumen des NiAl. Das NiAl eignet sich aufgrund seines hohen Schmelzpunktes sehr gut für diese Experimente. Bei dem Versuch, reines Aluminium zu oxidieren und das entstehende Oxid zu ordnen, würde die Behandlung bei hoher Temperatur zum Schmelzen des Substrates führen.

Auf dem Weg zur Modellierung des Pt/Al₂O₃ Katalysatorsystems haben wir mit der Al₂O₃ Schicht auf NiAl einen Träger erzeugt, und wir müssen nun im dritten Schritt dessen chemische Reaktivität untersuchen. Die reine Oxidoberfläche erweist sich als recht inert. Zum Beispiel kann man CO nur bei Kühlung mit flüssigem Helium adsorbieren. Das Molekül hat im Adsorbat sehr ähnliche Eigenschaften wie in der Gasphase, und man spricht von einem Physisorbat, weil die Moleküle

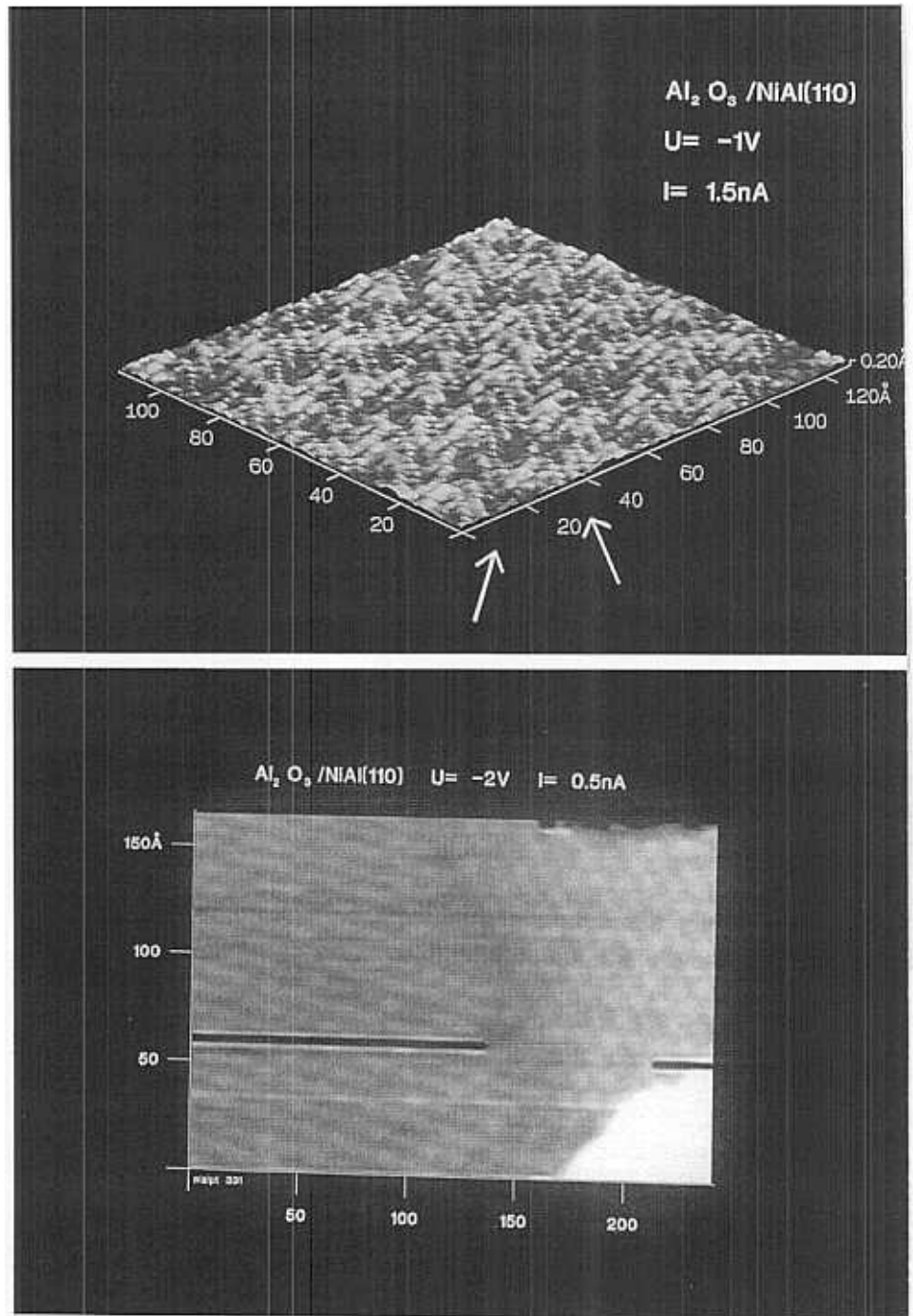


Abb. 4: Rastertunnelmikroskopie-Aufnahmen einer dünnen Al₂O₃ Schicht auf NiAl(110) Substrat.

a) gut geordnete Oxidschicht

b) „Nahtstelle“ zweier Domänen unterschiedlicher Oxidorientierungen

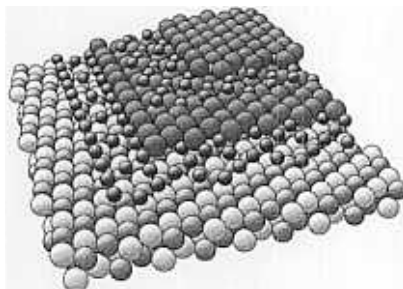


Abb. 5: Schematisches Bild der Struktur des Al₂O₃ Films.

Kugeln: blau: Al im NiAl; lila: Al im Al₂O₃; gelb: Ni; grün: O

keine chemische Bindung zur Unterlage eingehen.

Interessant wird die Sache im vierten Schritt der Modellierung, wenn wir beginnen, die Aluminiumoxidunterlage mit Platin zu bedampfen. Stoppt man die Bedampfung, bevor eine geschlossene Schicht von Platin auf das Oxid gedampft wurde, bildet sich eine interessante Struktur aus. Abbildung 6 zeigt ein mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie erzeugtes Bild von der etwa zu einem Drittel mit Metall bedeckten Oxidschicht. Die Aluminiumoxidschicht erweist sich als gleichmäßig bedeckt mit Inseln, die etwa 15 Å Durchmesser haben. Es ist bisher nicht möglich gewesen, die innere atomare Struktur der Inseln aufzulösen. Wahr-

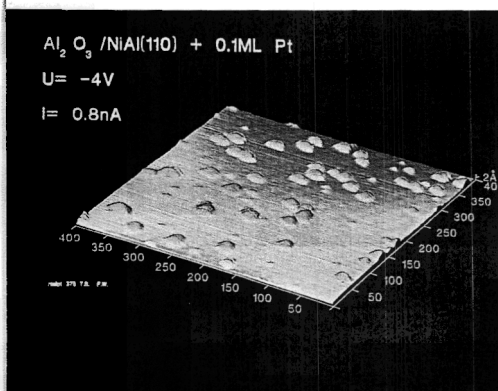


Abb. 6: Rastertunnelmikroskopie-Aufnahmen einer Pt-Bedeckung von im Mittel 1 Å Dicke auf einer dünnen Al_2O_3 -Schicht.

scheinlich enthalten die Inseln aber nur einige wenige Platinatome.

Im letzten und wichtigsten Schritt muß das chemische Reaktionsverhalten dieses Systems geklärt werden und dies erweist sich als außerordentlich ausgeprägt. Man stellt fest, daß auf dieser Oberfläche CO – das ist das Molekül mit der größten Bindungsenergie überhaupt – schon unterhalb Raumtemperatur dissoziiert. Diese Beobachtung ist sehr ungewöhnlich, da es noch keine Beobachtung an anderen Platin-Träger-Systemen gibt, bei denen man eine ähnliche Reaktivität gefunden hätte. Es könnte sehr gut sein, daß die Aktivität nicht von den Inseln ausgeht, sondern daß es die Randschichten der Inseln sind, bei denen Metallatome und Atome des Trägermaterials kooperativ wirksam sind. Weitere Experimente werden hier

$\text{CO} / x \text{ Å Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3(111) / \text{NiAl}(110)$

Pt-Bedeckung |

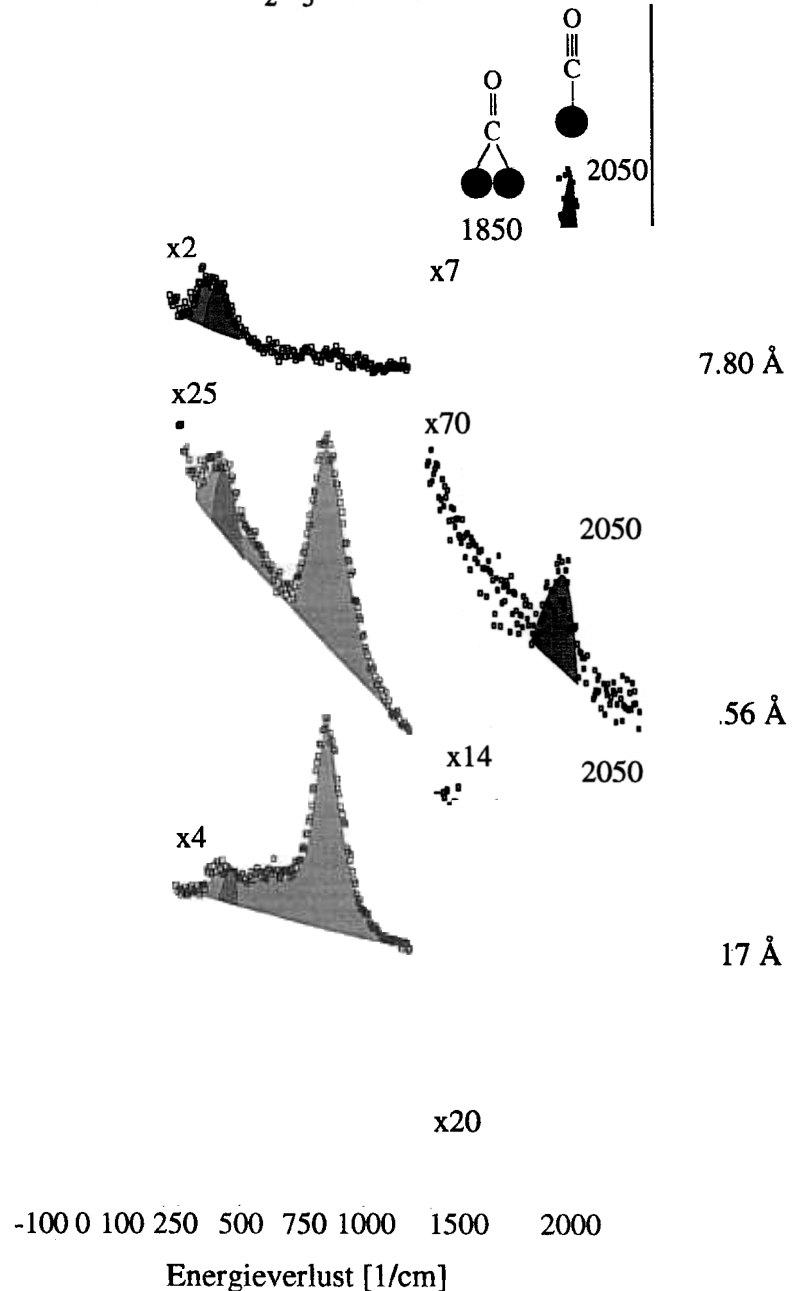


Abb. 7: Elektronenenergieverlustspektren von verschiedenen Platindeponaten auf einer dünnen Al_2O_3 -Schicht.

Aufschluß bringen müssen. Die ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Metalldeponat und Träger in diesem Fall deutet sich auch dadurch an, daß bei Temperaturerhöhung das Metall in die Oxidschicht hineinwandert. Bei Aufdampfen von mehr und mehr Platin bilden sich gleichmäßige Metallschichten aus, ein Verhalten, das man auch als Benetzung bezeichnet. Betrachtet man die Schwingungsspektren von adsorbiertem CO bei Temperaturen unterhalb der Dissozia-

tionstemperatur, so stellt man Ähnlichkeiten zu den realen Katalysatorsystemen fest. Abbildung 7 zeigt Elektronenenergieverlustspektren (siehe Kasten) des Modellsystems, die ähnliche Information wie ein Infrarotspektrum liefern, aber wegen der viel kleineren Anzahl der adsorbierten CO-Moleküle gegenüber Abb.1 deutlich verrauschter sind. Die Menge an aufgedampftem Platin wurde variiert. Im Bereich der CO-Streckfrequenzen zeigen sich für verschieden große Pt-Bedeckun-

gen eine bzw. zwei Banden. Man findet über einen größeren Pt-Bedeckungsreich eine Frequenz (rot), die im Bereich der linearen CO-Adsorption liegt. Erst bei hohen Pt-Bedeckungen findet man eine zusätzliche Frequenz (grün), die mehrfach koordiniertem CO zugeordnet werden muß. Die blau unterlegten Banden rühren von den Gitterschwingungen der Oxidschicht her. Die rot unterlegte Bande in diesem Bereich kann der Schwingung des gesamten CO-Moleküls gegen die Unterlage zugeordnet werden.

Das Modellsystem verhält sich also sehr ähnlich wie der reale Katalysator. Man kann nun beginnen, den Mechanismus der am realen Katalysator ablaufenden Reaktionen (an Pt/Al₂O₃ z.B. die Dehydrogenierung oder Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen) zu klären und den Modellkatalysator so zu modifizieren, daß die Reaktion schneller abläuft. Der letzte Schritt wäre dann die Übertragung der Ergebnisse auf den Realkatalysator.

Andere Metalle als Platin, zum Beispiel Silber, verhalten sich bei Aufdampfen auf das Aluminiumoxid deutlich anders. Abbildung 8 zeigt ein mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie erzeugtes Bild eines Silberdeponats. Anders als beim Platin benetzt Silber die Oberfläche nicht vollständig. Vielmehr koagulierte das Silber in große Silberinseln. Interessanterweise sammeln sich die Inseln an Defekten auf der Aluminiumoxidschicht.

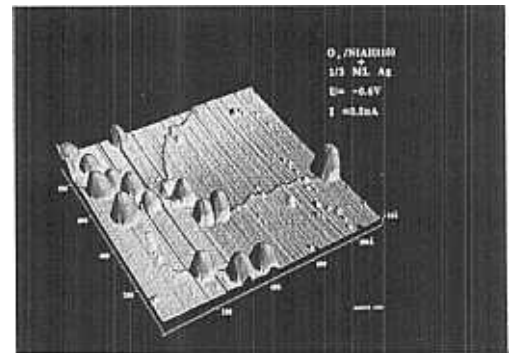
Einfluß der Struktur

Im zweiten Beispiel wollen wir versuchen darzustellen, daß allein schon die Oberflächenstruktur eines Oxides Einfluß auf die Reaktivität haben kann.

Nicht immer ist das reine Oxidsubstrat chemisch so inert wie das Aluminiumoxid. Nickeloxid gehört zu den strukturell besonders einfachen Oxiden. Es kristallisiert in einer sogenannten Kochsalzstruktur, wie in Abb. 9 schematisch gezeigt. Die Oberflächen solcher Substanzen können durch Spalten des Kristalls zum Beispiel mit einer Rasierklinge erzeugt werden. Man kann sich vorstellen, daß je nach Richtung des Spaltens unterschiedliche Oberflächenstrukturen entstehen können. Die Kennzeich-

Abb. 8: Rastertunnelbild eines Silberdeponats (ca. 0,3 Monolagen) auf einer dünnen Al₂O₃ Schicht.

nung der Oberflächen wird in der Festkörperphysik meist durch Zahlentripel (in Abb. 9 [100] bzw. [111]) vorgenommen. Ohne weiter auf die Bedeutung dieser Zahlen einzugehen, merken wir uns, daß beim Spalten eines NiO-Kristalls spontan nur Flächen mit einer (100)-Orientierung entstehen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß sich genauso viele positive Ni-Kationen wie negative O-Anionen in der obersten Lage befinden, die Ladungen sich also gegenseitig aufheben. Die Oberflächen mit (100)-Orientierung sind unpolar und energetisch die stabilsten Flächen. Andere Oberflächenorientierungen wie zum Beispiel die (111)-Orientierung sind instabil und daher auch chemisch besonders reaktiv. In Abb. 9 erkennt man, daß bei dieser Orientierung die oberste Lage immer nur aus einer Ionensorte, also entweder Ni oder O, besteht. Die Ladung in der Oberfläche hebt sich dadurch nicht wie bei der (100)-Orientierung auf, die Oberfläche ist polar und dies führt zu der erwähnten Instabilität. Alle Vorgänge, die zu einer Reduktion der

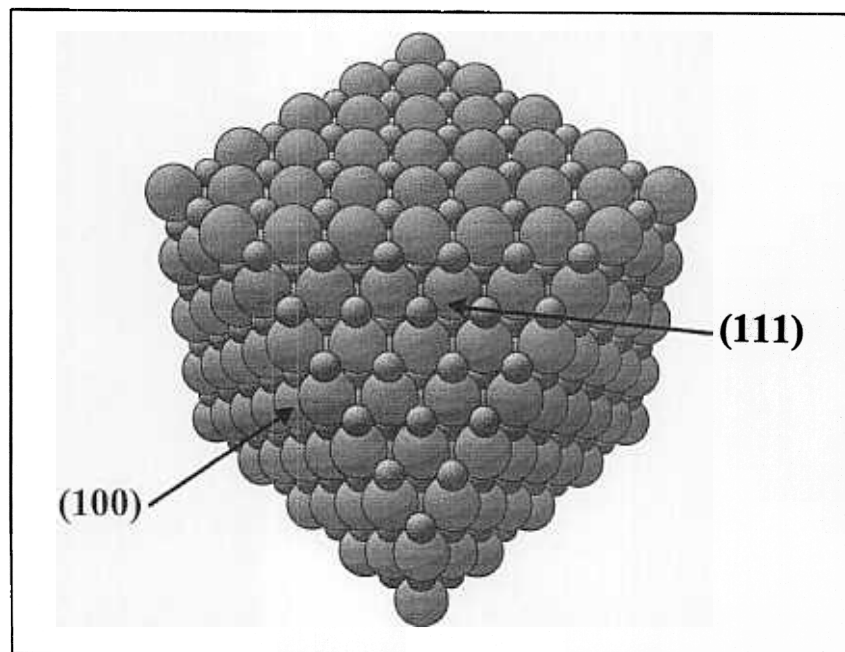


Ladung in der Oberfläche führen können, tragen somit zur Stabilisierung bei. Man hat die Vorstellung entwickelt, daß die durch Stabilisierung freiwerdende Energie dann zum Antrieb chemischer Reaktionen genutzt werden kann.

Es ist für die Klärung der katalytischen Wirkung von NiO wichtig, diese Arbeitshypothese experimentell zu prüfen. Dies gelingt aber nicht unter Benutzung von NiO-Einkristallproben, weil sich die instabilen (111)-Oberflächen nicht herstellen lassen. Eine Möglichkeit, solche Oberflächen experimentell zugänglich zu machen, ist die Züchtung dünner, epitaktischer Oxidschichten, ähnlich wie im Fall des Al₂O₃. Man oxidiert dabei die Oberfläche eines Ni-Metalleinkristalls, der so

Abb. 9: Nickeloxid Kristallstruktur.

Die unpolare NiO(100)-Oberfläche begrenzt den Kubus. Die polare NiO(111)-Oberfläche ist durch Abschneiden einer Ecke sichtbar gemacht. Kugeln: blau: Ni; grün: O.



ausgerichtet und durchgeschnitten wurde, daß die Schnittfläche die gewünschte Orientierung aufweist. Man kann NiO-Filme sowohl mit (100)- als auch mit (111)-Orientierung herstellen. Die Schichten sind 5–50 Å dick und wohlgeordnet, wie man Elektronenbeugungsdiagrammen entnehmen kann.

Genau wie oben im ersten Beispiel beim Al_2O_3 kann man die Oberfläche charakterisieren. Dabei wurde für die eigentlich als inert angenommene stabile (100)-Oberfläche gefunden, daß beim Vorliegen kleinster Spuren von Wasser in der Meßapparatur die Wassermoleküle in Hydroxyl OH und Wasserstoff H dissoziieren. Wenn man jetzt die strukturelle Qualität der NiO(100)-Oberfläche sukzessive verbessert, d.h. Baufehler sukzessive ausmerzt, stellt man fest, daß auf einer nahezu idealen NiO(100)-Oberfläche unter den gewählten Bedingungen gar keine Hydroxylgruppenbildung aus Wasser mehr zu beobachten ist. Offenbar sind die Defekte für die Reaktion des Wassers auf der Oberfläche verantwortlich. Abbildung 10 zeigt einige typische Baufehler einer NiO-Oberfläche: Es kann sich um fehlende Atome (Ni oder O) handeln, um Stufen oder ganze Facetten zwischen zwei Terrassen. Ein Vergleich zwischen der Struktur der Facetten in Abb. 10 und der Struktur der reinen (111)-orientierten Oberfläche in Abb. 9 zeigt die Ähnlichkeit der Strukturen auf und läßt vermuten, daß man das Adsorptionsverhalten der Facette durch das Studium der reinen (111)-Oberfläche möglicherweise verstehen kann. Jetzt löst sich auch das Rätsel, daß man die zu Beginn dieses Kapitels als instabil bezeichnete (111)-Oberfläche doch durch Oxidation von Ni herstellen kann: Schon bei der Präparation wird das stets in Spuren vorhandene Wasser adsorbiert, es dissoziiert, und die OH-Moleküle stabilisieren die Oberflächen.

Die Hydroxylgruppen kann man durch Heizen des Oxides entfernen, wodurch eine Oberfläche entsteht, die chemisch außerordentlich reaktiv ist und deren Struktur erst in allerletzter Zeit einer Aufklärung näher gebracht worden ist: Die Oberfläche verändert ihre geometrische Struktur (siehe Abb. 10). Man nennt solche Prozesse Rekonstruktionen, und sie

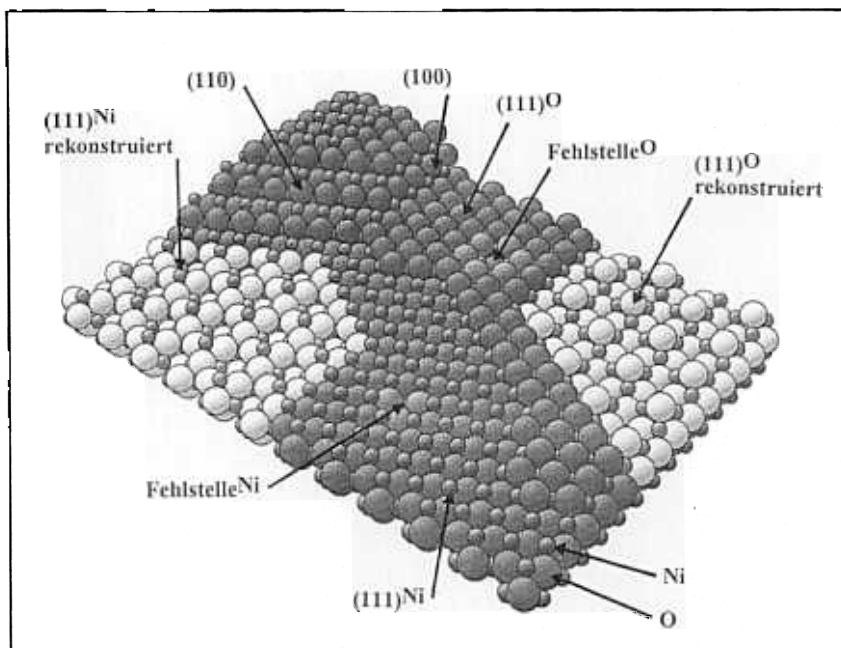


Abb. 10: Schematische Darstellung verschiedener Möglichkeiten der Oberflächenstruktur einer vorwiegend (111) orientierten NiO Oberfläche. Rekonstruierte Bereiche sind gelb gekennzeichnet, Fehlstellen sind rot gekennzeichnet. $((111))^{\text{Ni}}$ bedeutet: Ni terminierte (111)-Oberfläche, alle anderen Bezeichnungen sind analog.

spielen bei der Reaktivität von Festkörperoberflächen ganz allgemein eine wichtige Rolle. Auch ohne die Struktur der rekonstruierten Oberfläche genau zu diskutieren, stellen wir fest, daß ihre chemische Reaktivität bemerkenswert ist. Zwei Beispiele seien genannt: Die rekonstruierte Oberfläche kann im Umkehrschritt sofort Wasser dissoziieren und sich dabei wieder in die nichtrekonstruierte, hydroxylgruppenbedeckte Oberfläche umwandeln. Die andere diskutierte Oberfläche (100) kann Wasser überhaupt nicht dissoziativ an sich binden. Stickoxid NO adsorbiert auf der (100) Oberfläche als Molekül, auf der rekonstruierten Fläche wandelt es sich sofort in NO_2 um, ein Reaktionsschritt, der auch bei technisch wichtigen Katalysen, wie etwa der DeNOX-Reaktion zwischen NO und Ammoniak zu Wasser und Stickstoff, Bedeutung hat.

Man kann sich nun gut vorstellen, welche Rolle die oben diskutierten Reaktionsschritte haben könnten: Eine Katalysatorprobe besteht in der Regel aus einem polykristallinen Pulver, das häufig aus einem Lösungsmittel ausgefällt worden ist. Die Mikrokristallite exponieren die verschiedenen Kristallflächen, also zum Beispiel die (100)- und die den (111)-Oberflächen ähnlichen Facetten. Da Wasser all-

gegenwärtig ist, werden die (111)-Oberflächen mit Hydroxylgruppen bedeckt und stabilisiert sein. Erst eine Temperaturbehandlung führt zur Desorption der Hydroxylgruppen und damit zur Aktivierung des Katalysators, den man dann bei einer optimalen Temperatur mit hoher Effizienz betreiben kann. Durch spezielle Präparationsmethoden, sogenannte topotaktische Zersetzung, können NiO-Katalysatoren aus Nickelhydroxid durch Entwässerung hergestellt werden, die bestimmte kristallographische Oberflächenorientierungen bevorzugt exponieren. Es zeigt sich dabei, daß solche Präparate mit vorwiegender (111)-Orientierung deutlich erhöhte Reaktivitäten zeigen, insbesondere dann, wenn man die Proben durch Tempern bei höheren Temperaturen von Wasserspuren befreit.

Theoretische Beschreibung

Um Oberflächenreaktionen im Detail verstehen zu lernen, ist es außerordentlich wichtig, den Mechanismus der chemischen Bindung zwischen Substratoberfläche und Adsorbatmolekül zu kennen. Dies ist ohne eine enge Verbindung von

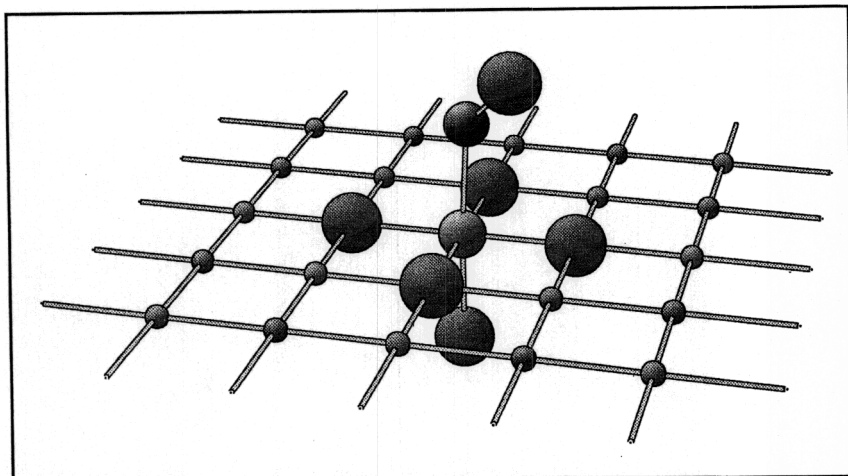


Abb. 11: Schematische Darstellung der Struktur der NO-Bindung an eine NiO(100)-Oberfläche, die durch einen NiO₅-Cluster, eingebettet in ein Feld von Punktladungen, theoretisch beschrieben wird.

Experiment und Theorie nicht zu leisten. Die theoretische Chemie verfügt heute über das notwendige Instrumentarium, ab-initio, d.h. nur von den Prinzipien der Quantenmechanik ausgehend, die elek-

tronische Struktur von Adsorbaten zu beschreiben. Für das System NO/NiO(100) wurden sogenannte Clusterrechnungen durchgeführt. Dabei wird das Substrat durch eine Gruppe von sechs Atomen (5

Sauerstoffatome und 1 Nickelatom) beschrieben, die in einen Halbraum von reinen Punktladungen eingebettet ist. Dadurch trägt man der Erfahrung Rechnung, daß die Wechselwirkung des Moleküls nur mit einem kleinen Bereich der Oberfläche stattfindet. Andererseits erfaßt man den Einfluß des Ionenkristalls durch Einbettung in ein Gitter von Punktladungen. Nähert man nun an dieses System ein NO-Molekül an und fragt nach der energetisch günstigsten Adsorptionsgeometrie, so findet man ein Ergebnis, das in Abb.11 zusammengefaßt ist. NO bindet über das Stickstoffatom an das Ni-Ion in einem Abstand von 2,5 Å. Die Molekülachse ist wegen des ungepaarten Elektrons auf dem NO-Molekül gegen die Oberflächennormale abgewinkelt, für die weiteren Reaktionen (z. B. mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser) ein wichtiges sterisches Detail. Die chemische Bindung ist relativ schwach. Mit diesem allein auf theoretischen Überlegungen basierenden

Elektronen-spektroskopie und Elektronenbeugung

Elektronen haben in kondensierter Materie in Abhängigkeit von ihrer Bewegungsenergie eine extrem kurze mittlere freie Weglänge von einigen bis zu einigen zehn Angström. Hierbei versteht man unter mittlerer freier Weglänge die Strecke, die ein Elektron zurücklegen kann, ohne seine Energie vollständig an die Umgebung abgegeben zu haben. Das bedeutet, Elektronen, die von einer kondensierten Phase reflektiert werden, sind höchstens um den halben Wert der mittleren freien Weglänge in die Probe eingedrungen und enthalten dadurch ein besonders hohes Maß an Information über die Oberfläche. Elektronen, die ohne Verlust an Energie an der Probe gebeugt werden, können dann zur Strukturbestimmung der Oberfläche mit Hilfe von sogenannten Elektronenbeugungsdiagrammen herangezogen werden. Ab-

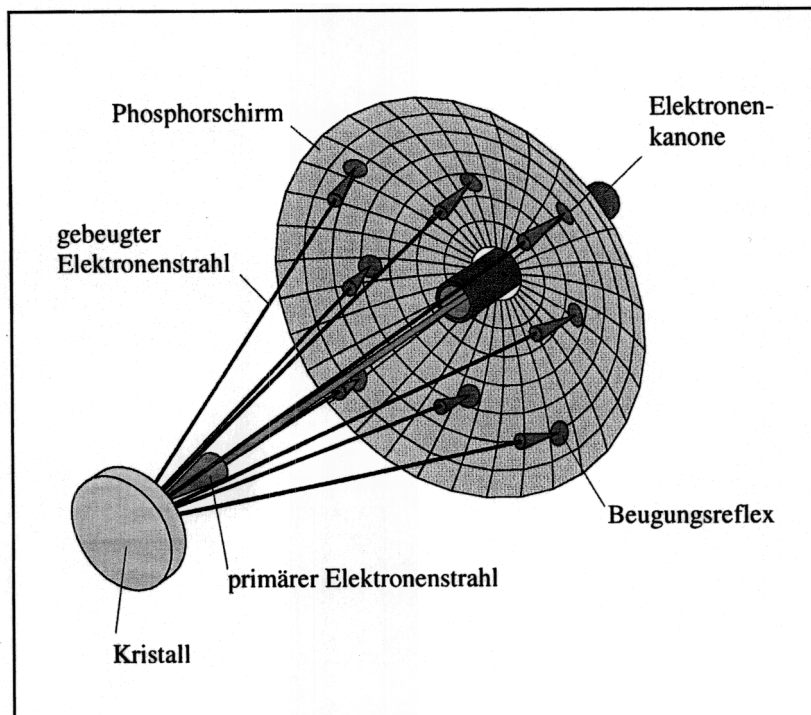


Abb. A1: Schematische Darstellung des Elektronenbeugungsexperiments.

bildung A1 zeigt den schematischen Aufbau: Die Elektronen werden aus einem beheizten Filament in der Elektronenkanone emittiert und unter senkrechtem Einfall auf die Probe beschleu-

nigt. Typischerweise liegt die Energie bei 70 eV, was nach de Broglie einer Wellenlänge von ca. 2 Å entspricht. Damit ist die Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterabstände,

Modell erfaßt man praktisch alle bisherigen experimentellen Beobachtungen, hat darüber hinaus aber durch genaue numerische quantenchemische Rechnungen die Möglichkeit, die Bindung im Detail zu analysieren und verschiedene Beiträge zur Bindungsenergie zu diskutieren. Damit wird die Grundlage für ein Verständnis auch der Bindungsverhältnisse in anderen

Adsorbaten auf unterschiedlichen Oxidsubstraten gelegt.

Studien dieser Art zeigen, daß man mit oberflächenanalytischen experimentellen Untersuchungen in Kombination mit der Theorie elementare Schritte von Oberflächenreaktionen auf reinen Oxidoberflächen, die bei der heterogenen Katalyse eine Rolle spielen, klären kann. ■

Danksagung:

Unsere Arbeiten wurden durch eine Reihe von Forschungsförderungsinstitutionen unterstützt. Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, der Europäischen Gemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, sowie einer Reihe von Stiftungen für die Gewährung von Stipendien an unsere Mitarbeiter. Die meisten farbigen Abbildungen wurden dankenswerterweise von Herrn Daniel Cappus angefertigt.

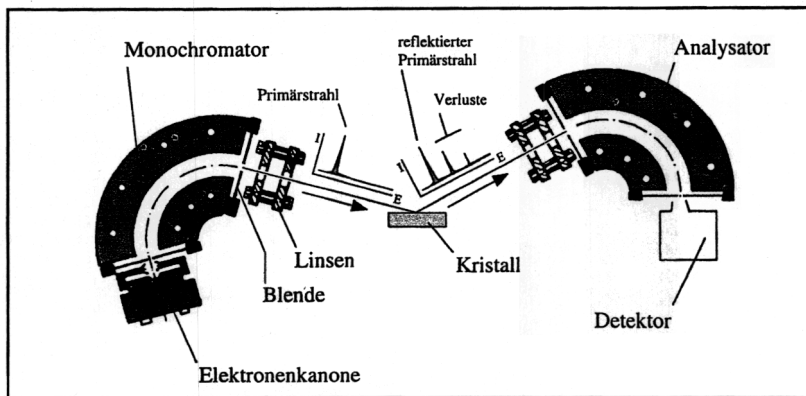


Abb. A2: Schematische Darstellung eines Elektronenenergieverlustspektrometers. Der Elektronenmonochromator liefert einen Primärstrahl mit kleiner Energiebreite. Nach Streuung am Kristall findet man neben dem reflektierten Primärstrahl Verlustbanden, deren Energie mit dem Analysator bestimmt werden.

und es tritt Beugung ein. Die gebeugten Elektronen werden nach Passieren einiger konzentrischer feinmaschiger Gitter auf einem Phosphorschirm abgebildet. Schematisch ist das Entstehen eines Beugungsbildes angedeutet. Durch relativ aufwendige Auswertungen kann man aus dem Beugungsbild dann die geometrische Struktur der

Oberfläche bestimmen.

Elektronen, die definierte Energieverluste erlitten haben, müssen diese ebenfalls in der Oberfläche abgegeben haben. Mittels eines elektrostatischen Analysators („Halber Kugelkondensator“) kann die Energie der reflektierten Elektronen bestimmt werden. Abbildung A2 zeigt eine schematische experi-

mentelle Anordnung: Elektronen werden zunächst durch einen Monochromator zu einer energetisch schmalen Verteilung geformt. Die Energiebreite liegt im günstigsten Fall bei einigen Millielektronenvolt. Nach der Streuung an der Probe werden die Elektronen dann ebenfalls in einem elektrostatischen Analysator energieanalysiert. Man erhält ein sogenanntes Elektronenenergieverlustspektrum. Dabei kann man Verluste von einigen Millielektronenvolt, die der Anregung von sehr niederenergetischen Schwingungen entsprechen, bis hin zu einigen eV, die mit der Anregung von Elektronenübergängen verbunden sind, nachweisen. Schwingungsenergien und Elektronenübergänge können zu Identifizierung von adsorbierten Molekülen genutzt werden.

Eine weitere elektronenspektroskopische Methode ist die sogenannte Rastertunnelmikroskopie, die bereits in einem früheren RUBIN-Heft (1/91, S. 2) ausführlich diskutiert wurde.

Literatur:

- „Adsorption on ordered surfaces of ionic solids and thin films“ (H.-J. Freund, E. Umbach, Eds.), Springer Series in Surface Science Vol. 33, Springer, Heidelberg (1993)
- H.-J. FREUND, B. DILLMANN, D. EHRLICH, M. HAßEL, R.M. JAEGER, H. KUHNENBECK, C.A. VENTRICE, F. WINKELMANN, S. WOHLRAB, C. XU, TH. BERTRAMS, A. BRODDE, H. NEDDERMEYER: Adsorption and reaction of molecules on surfaces of metal-metal oxide systems, *J. Mol. Catal.* 143, 82 (1993)
- D. CAPPUS, D. EHRLICH, B. DILLMANN, C. XU, C.A. VENTRICE, K. AL-SHAMERY, H. KUHNENBECK, H.-J. FREUND: Hydroxyl groups on oxide surfaces: NiO(100), NiO(111), and Cr₂O₃(111), *Chem. Phys.* 177, 533 (1993)
- H. KUHNENBECK, H.-J. FREUND: „Surface Science Studies of Molecular Adsorbates on Solid Surfaces: A Series of Case Studies“ in „Metal-Ligand-Interactions: From Atoms to Clusters to Surfaces“ (Eds. D.R. Salahub, N. Russo), NATO Advanced Study Institute Series Vol. 378, p. 37, Kluwer Academic Publishers (1992)
- M. BAERNS, H. BORCHERT, R. KALTHOFF, P. KÄGNER, F. MAJUNKE, S. TRAUTMANN, A. ZEIN: Catalytic gas-phase oxidation of fluorene, anthracene and phenanthrene to quinones and dicarboxylic anhydrides, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72, 57 (1991)
- S. TRAUTMANN, A. AUROUX, M. BAERNS: In situ Infrared spectroscopic and catalytic studies on the oxidation of ethane over supported palladium catalysts, *J. Catal.* 136, 613 (1992)
- J. LEBARS, J.C. VEDRINE, A. AUROUX, S. TRAUTMANN, M. BAERNS: Role of surface acidity on vanadia/silica catalysts used in the oxidative dehydrogenation of ethane, *Appl. Catalysis A*: 88, 179 (1992)
- H. NEDDERMEYER: Rastertunnelmikroskopie an reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen, *Chemie in unserer Zeit* 26, 18 (1992)
- A. BRODDE, E. HARAZIM, R. KLIESE, B. RÖTTGER, H. NEDDERMEYER: Scanning tunneling microscopy of the initial stages of metal condensation on semiconductor surfaces, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 95, 1434 (1991)
- H. NEDDERMEYER: STM studies of nucleation and the initial stages of film growth, *CRC Critical Reviews in Solid State & Materials* 16, 309 (1990)
- M. PÖHLCHEN, V. STAEMMLER: Ab initio calculations for the adsorption of small molecules on metal oxide surfaces. I. Cluster calculations for carbon monoxide CO on nickel oxide NiO(100), *J. Chem. Phys.* 97, 2583 (1992)
- A. FREITAG, V. STAEMMLER, D. CAPPUS, C.A. VENTRICE JR., K. AL-SHAMERY, H. KUHNENBECK, H.-J. FREUND: Electronic surface states of NiO(100), *Chem. Phys. Lett.* 210, 10 (1993)

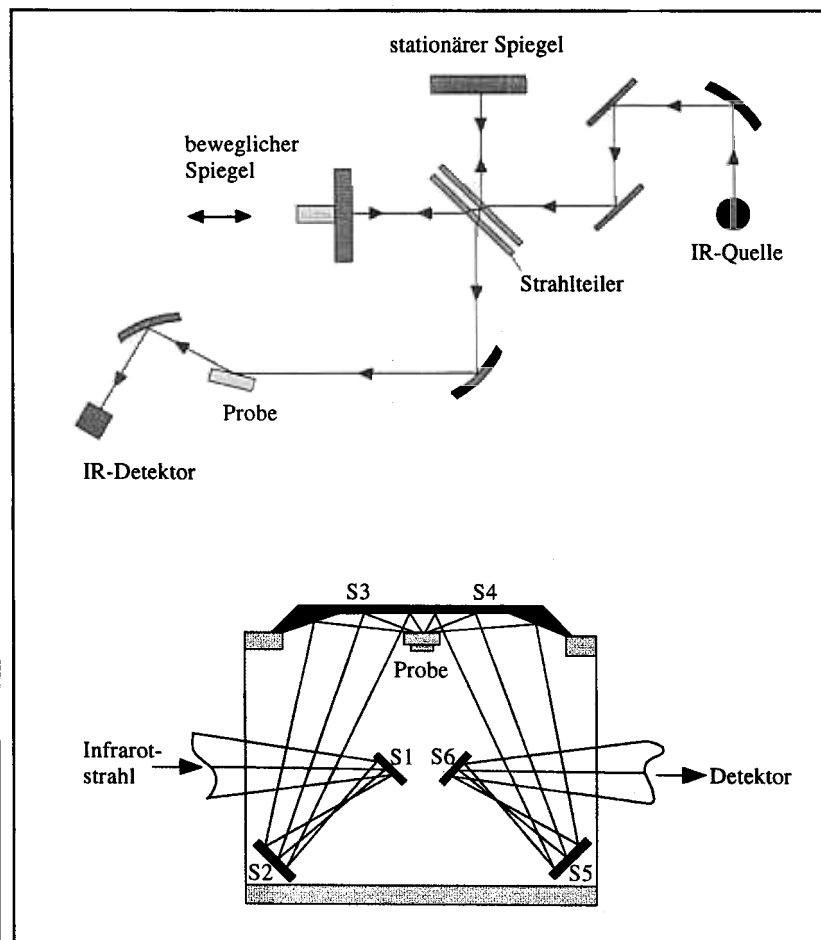


Abb. B1: Infrarotspektrometer auf der Basis eines Interferometers (oben). Der untere Teil des Bildes zeigt den Probenraum für die Messung der diffusen Reflexion, die häufig bei Katalysatorproben eingesetzt wird.

Infrarotspektroskopie

Bei der Infrarotspektroskopie bestrahlt man die im allgemeinen pulverförmige Probe mit infrarotem Licht. Die Probe absorbiert diejenigen Wellenlängen, die Schwingungen im Substrat bzw. in den adsorbierten Molekülen anzuregen in der Lage sind. Abbildung B1 stellt den Aufbau eines Infrarotspektrometers schematisch dar: Infrarotes Licht wird von einem beheizten Keramikstab erzeugt und durch ein sogenanntes Interferometer auf die Probe und schließlich auf den Detektor abgebildet. Das Interferometer dient zur Auswahl der Wellenlängen. Es besteht aus einem Strahlteiler, einem stationären und einem beweglichen Spiegel. Je

nach Position des beweglichen Spiegels bringt man unterschiedliche Wellenlängen auf die Probe. Die Absorption als Funktion der Wellenlänge wird von einem Detektor und einem Computer registriert. Für Oberflächenuntersuchungen an Katalysatorproben hat sich eine spezielle Probenbeleuchtung bewährt: Abbildung B2 zeigt eine sogenannte DRIFT (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform) Zelle. Dabei wird das diffus von der Probe reflektierte Signal über eine spezielle Spiegelanordnung (S4/S5) gesammelt und auf den Detektor abgebildet. Dadurch gelingt es, den Beitrag der Eigenabsorption des Katalysatormaterials zum Signal zu minimieren und somit adsorbierte Spezies empfindlicher nachzuweisen.