

MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Jahrbuch 1999

Sonderdruck

HERAUSGEGEBEN VON DER GENERALVERWALTUNG
DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT · MÜNCHEN
VERLAG VANDENHOECK & RUPRECHT · GÖTTINGEN

Chemische Physik (H.-J. Freund)

Aktueller Forschungsschwerpunkt

Struktur und Reaktivität kleiner Metallpartikel auf Oxidoberflächen

Einleitung. – Trotz ihrer herausragenden Bedeutung, die von der Umwelttechnologie bis hin zur Führung industrieller chemischer Prozesse reicht, stehen wir erst am Anfang eines mikroskopischen Verständnisses heterogen katalysierter Prozesse (an Grenzflächen katalysierter, d. h. durch die Grenzfläche beschleunigter oder in eine gewünschte Richtung gelenkter Reaktionen). Betrachten wir insbesondere den wichtigen Bereich der Trägerkatalysatoren – dies sind Katalysatorsysteme, bei denen die katalytisch aktive Komponente fein verteilt auf einem oberflächenreichen, häufig oxidischen Trägermaterial vorliegt und sich oft gegenüber dem reinen Material durch eine stark veränderte Reaktivität auszeichnet – so werden die Gründe hierfür schnell deutlich: Zum einen macht die komplexe Struktur dieser Systeme, d. h. die Vielfalt unterschiedlicher Adsorptionsplätze und katalytisch aktiver Zentren, die Zuordnung makroskopischer Effekte zu bestimmten mikroskopischen Prozessen in vielen Fällen unmöglich. Zum anderen stehen wir dem Problem gegenüber, daß viele moderne und aussagekräftige experimentelle Methoden aus dem Bereich der Oberflächenforschung auf diese porösen und elektrisch nichtleitenden Proben nicht angewendet werden können.

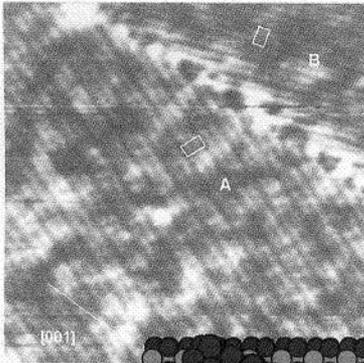
Welche Möglichkeiten bleiben, diese Schwierigkeiten zu umgehen? Eine erfolgversprechende Strategie besteht darin, Modellsysteme zu entwickeln, die auf der einen Seite eine wohldefinierte Struktur aufweisen, auf der anderen Seite aber das Potential bieten, die Komplexität realer Ka-

talysatoren in gezielter und kontrollierter Weise zu modellieren. An ein solches Modellsystem müssen wir weiterhin den Anspruch stellen, daß es für die aufschlußreichsten oberflächenphysikalischen und -chemischen Untersuchungsmethoden zugänglich ist. Dies bedeutet in der Praxis, daß das System eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweisen sollte, da viele Experimente elektrisch geladene Teilchen als Sonden verwenden und die Ergebnisse durch elektrische Aufladungserscheinungen beeinflusst werden. Ferner setzen Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie eine geringe Oberflächenrauigkeit und Beugungsverfahren einen gewissen Ordnungsgrad voraus.

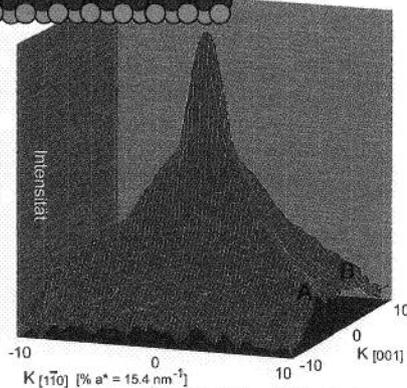
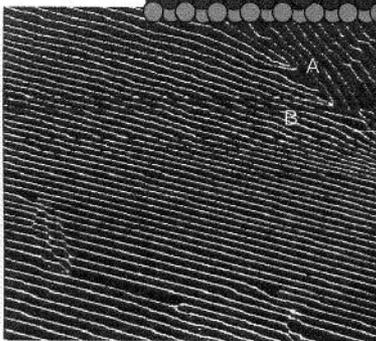
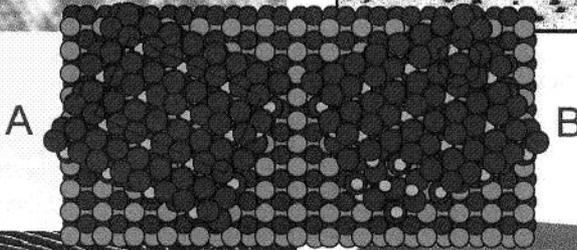
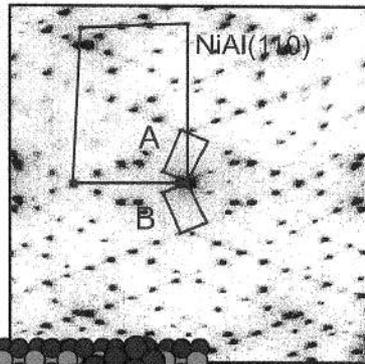
Wir haben in den letzten Jahren eine Reihe solcher Systeme charakterisiert, die auf dünnen Oxidfilmen basieren und in einfacher Weise, getragen auf Metalleinkristallen, hergestellt werden können. Diese Systeme erfüllen alle vorher genannten Anforderungen, und die Bandbreite der so präparierbaren geordneten Oxidoberflächen reicht von Übergangsmetalloxiden bis hin zu Aluminiumoxid und Siliziumoxid (letztere stellen die in Katalysatoren meistverwendeten Trägermaterialien dar). In einem zweiten Schritt wird dann die katalytisch aktive Komponente aufgebracht. Dabei handelt es sich in den meisten Fällen um ein Edelmetall in Form kleiner Partikel, deren Größe im Bereich weniger Nanometer liegt. Die besonderen Eigenschaften dieser ‚Nanopartikel‘ sowie deren Zusammenwirken mit der Oxidoberfläche sind dabei für die von der reinen Metalloberfläche abweichende Reaktivität des Katalysators entscheidend. Im einzelnen sind die möglichen Ursachen für das unterschiedliche Verhalten vielfältig. Sie reichen von der speziellen Morphologie der Partikel und den durch diese Morphologie zur Verfügung stehenden Adsorptionsplät-

Modellträgermaterial: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$

a - STM (30 nm×30 nm)



b - SPA-LEED



c - STM (500 nm×500 nm)

d - SPA-LEED, (00)-Reflex

zen über die veränderte elektronische Struktur sehr kleiner Aggregate bis hin zu Einflüssen durch Adsorptionseffekte auf dem Trägermaterial und charakteristischen diffusionsvermittelten kinetischen Effekten auf kleinen Teilchen. Trotz des sich hier bietenden Potentials ist infolge der vorher diskutierten Problematik bei Untersuchungen an Realkatalysatoren im Detail aber nur wenig über die Bedeutung dieser Faktoren bekannt,

und die für die gewünschte Reaktion optimierten Systeme werden durch rein empirische Vergleichsverfahren ermittelt.

Die Strategie, die wir nun anhand der Modellsysteme verfolgen und die einen direkteren Zugang zu diesen mikroskopischen Zusammenhängen ermöglicht, setzt mehrere miteinander verknüpfte Schritte voraus: Zunächst ist eine eingehende Charakterisierung der strukturellen und Ad-

Abb. 1: Rastertunnelmikroskopische Abbildungen (STM, Scanning Tunneling Microscopy) und hochauflösende Elektronenbeugungsaufnahmen (SPA-LEED, Spot-Profile Analysis Low Energy Electron Diffraction) des Aluminiumoxidfilms, präpariert auf einem NiAl-Legierungskristall, (a, b) sowie dessen dominierender Defektstruktur (c, d). In der Mitte ist ein schematisches Strukturmodell gezeigt (A und B bezeichnen die beiden möglichen Orientierungen des Oxidfilms).

sorptionseigenschaften der Oxidoberfläche notwendig. Dies ermöglicht dann im zweiten Schritt das Verständnis des Metall/Oxid-Systems nach Aufbringen der aktiven Komponente und – wie anhand eines Beispiels später dargestellt wird – gegebenenfalls eine gezielte Beeinflussung der strukturellen Eigenschaften. Im dritten und entscheidenden Schritt werden schließlich bestimmte Eigenschaften des Systems in Abhängigkeit von dessen nun wohlbekannter Struktur betrachtet und mit dieser in Verbindung gebracht; dies können unter anderem z. B. Fragen des Adsorptionsverhaltens, der elektronischen Struktur der Metallteilchen oder der Aktivität im Hinblick auf eine bestimmte Reaktion sein.

Da die meisten oberflächenphysikalischen Experimente nur begrenzte Informationen hinsichtlich bestimmter Fragestellungen zur geometrischen oder elektronischen Struktur liefern oder nur in Kombination mit anderen Untersuchungen zu eindeutigen Aussagen führen, erweist es sich dabei in den meisten Fällen als notwendig, eine Reihe verschiedener Methoden anzuwenden. Diese Vorgehensweise soll im Folgenden anhand eines konkreten Beispiels vorgestellt werden, des Systems Rhodium (als einem häufig eingesetzten, katalytisch aktiven Metall) auf einem Aluminiumoxidträger (einem der wichtigsten Trägermaterialien). Dabei stehen zunächst die größenabhängigen strukturellen Eigenschaften der Metallteilchen im Vordergrund. Diese sollen dann mit dem Verhalten bei einer einfachen Dissoziationsreaktion in Zusammenhang gebracht werden.

Trägerkatalysator-Modelle - Struktur. – Bevor wir Struktur und Wachstum der Metallpartikel betrachten, ist zunächst ein Verständnis der Eigenschaften der Oxidoberfläche notwendig. Einige wichtige Resultate zur Struktur des Aluminiumoxidfilms

sind in **Abbildung 1** zusammengefaßt: Der Oxidfilm wird durch Oxidation eines NiAl-Legierungskristalls hergestellt, wobei ein wenige Atomlagen dicker Aluminiumoxidfilm entsteht (der Grund für die Verwendung eines Legierungskristalls besteht dabei in der Möglichkeit, bei hohen Präparationstemperaturen zu arbeiten, wodurch ein sehr viel höherer Ordnungsgrad erreicht werden kann). In der Mitte der Abbildung 1 ist ein schematisches Strukturmodell gezeigt (Sauerstoffionen sind rot dargestellt, Aluminiumionen blau), wie es aufgrund einer Reihe von Ergebnissen zur elektronischen und geometrischen Struktur des Films vorgeschlagen wurde. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften des Systems bildet der Oxidfilm zwei gegenüber dem Legierungssubstrat gedrehte Domänen aus (in Abb. 1 als Domänen A und B bezeichnet).

Die zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften solcher Oberflächen geeigneten Methoden lassen sich im allgemeinen in zwei Gruppen unterteilen: (1) Mikroskopische Methoden, die ein direktes räumliches Abbild einer bestimmten Eigenschaft der Oberfläche liefern (Abb. 1a zeigt als Beispiel eine rastertunnelmikroskopische Aufnahme der beiden Oxiddomänen, STM: Scanning Tunneling Microscopy), sowie (2) Beugungsmethoden, die auf Interferenzerscheinungen bei der Wechselwirkung mit Atom-, Elektronen- oder Röntgenstrahlen basieren und so die Periodizität der Oberfläche ausnutzen (Abb. 1a zeigt eine Elektronenbeugungsaufnahme, LEED: Low Energy Electron Diffraction).

Die Geometrie der Elementarzelle (der elementaren regulären Baueinheit des Films) können wir aus beiden Messungen ableiten. Für das Wachstum der Metallpartikel erweisen sich aber gerade die sogenannten Defekte, d. h. die Abweichungen von

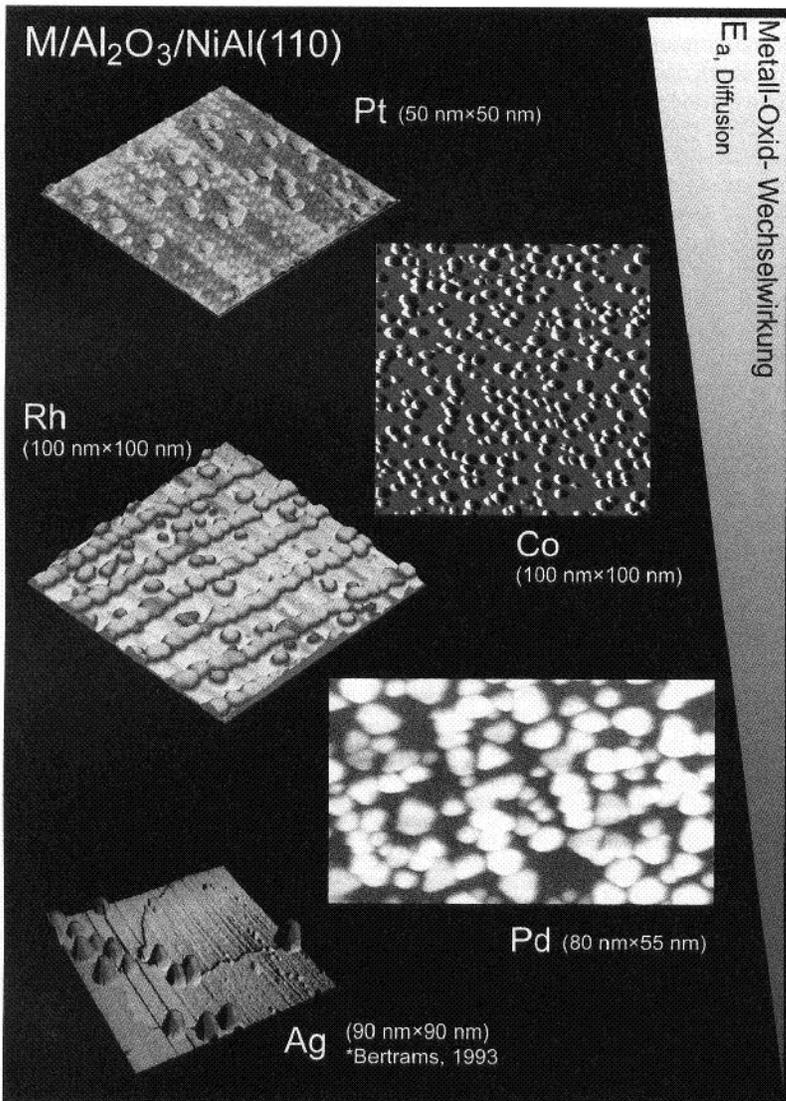


Abb. 2: Vergleich der Wachstumseigenschaften verschiedener Metalle (Pt, Rh, Co, Pd, Ag) auf dem Aluminiumoxidfilm. Alle Metalle wurden bei einer Oberflächentemperatur von 300 K deponiert.

dieser regulären Struktur, als außerordentlich wichtig. Auch solche Defektstrukturen lassen sich mit beiden oben genannten Methoden charakterisieren. Abbildung 1 c zeigt eine rastertunnelmikroskopische Abbildung eines großen Bereichs der Oxidoberfläche. Die hellen Streifen stellen Grenzen zwischen sogenannten Antiphasendomänen dar, Bereichen von

gegeneinander in charakteristischer Weise verschobenen Oxidflächen. Diese eindimensionalen Strukturen stellen bevorzugte Adsorptionsbereiche dar, an denen unter geeigneten Bedingungen das Wachstum der Metallpartikel, d. h. der als Nukleation bezeichnete erste Schritt der Bildung kleinster stabiler Aggregate, beginnt. Die räumliche Korrelation, die Ab-

stände und die Orientierung dieser Defektstrukturen, wird im Beugungsbild durch das Intensitätsprofil der Reflexe wiedergegeben (siehe Abb. 1 d). Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Methoden, der diese komplementär und in vielen Fällen eine Kombination wünschenswert macht, besteht dabei darin, daß über die Mikroskopie lokale Details der Struktur zugänglich sind, während Beugungsmethoden im allgemeinen unmittelbar Mittelwerte über makroskopische Probenbereiche liefern.

Nachdem nun mit dem Aluminiumoxidfilm ein geeignetes Trägersystem gefunden und hinsichtlich seiner Oberflächeneigenschaften verstanden ist, besteht der nächste Schritt der Entwicklung des Modellkatalysatorsystems in der Präparation der Metallteilchen. Um störende Kontaminationen auszuschließen, werden diese durch Adsorption von Metallatomen unter Ultrahochvakuumbedingungen hergestellt (als Ultrahochvakuum bezeichnet man Drücke im Bereich von 10^{-8} Pa; unter solchen Bedingungen können wir ungewünschte Adsorptionseffekte über den für die meisten Experimente ausreichenden Zeitraum von einigen Stunden ausschließen).

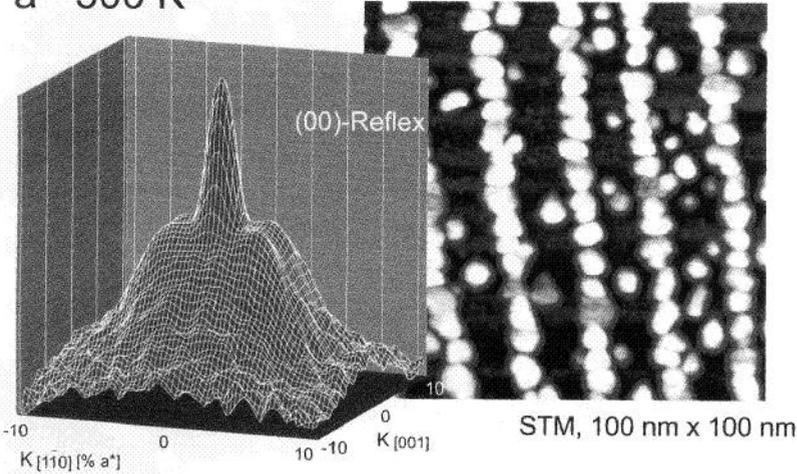
Die gezielte Herstellung einer Modelloberfläche mit bestimmter Teilchengröße, -verteilung, -struktur oder -dichte erfordert dabei eine genaue Kontrolle der Präparationsparameter (das heißt z. B. der Oberflächentemperatur und Depositionsrate) sowie eine gute Kenntnis des spezifischen Verhaltens der jeweiligen Oxid-Metall-Kombination. Einige Beispiele für das unterschiedliche Adsorptionsverhalten verschiedener Metalle sind in **Abbildung 2** dargestellt. Dabei nimmt die Wechselwirkung des Metalls mit der Oxidoberfläche und damit die die Beweglichkeit der Metallatome bestimmende Diffusionsbarrie-

re vom System Ag/Aluminiumoxid über Pd, Rh und Co bis hin zum Pt/Aluminiumoxid zu. Die schwache Wechselwirkung der Ag-Adatome resultiert in einer großen Mobilität, d. h. in einer großen Diffusionslänge. Die Adatome können daher die am stärksten bevorzugten Adsorptionsplätze erreichen, d. h. in diesem Falle die atomaren Stufen des Oxidfilmes. Hier findet dann der Nukleationsschritt statt, so daß wir schließlich entlang dieser Stufen eine bevorzugte Anordnung der Ag-Partikel beobachten. Im Gegensatz hierzu führt die sehr viel größere Barriere für die Diffusion von Pt-Adatomen zu einer stark eingeschränkten Mobilität. Bei der gleichen Oberflächentemperatur erreichen hier die Adatome weder die Stufen noch die Domänengrenzen, sondern nukleieren auf den Oxidomänen selbst (genauere Untersuchungen haben dabei gezeigt, daß auch hier bevorzugte Adsorptionplätze eine entscheidende Rolle spielen). Auf diese Weise entsteht eine sehr hohe Dichte zunächst eine Atomlage umfassender, später dreidimensionaler (d. h. mehrere Lagen aufweisender) Inseln.

Die Bildung einer chemischen Bindung der Metalladatome zu den anderen Metallatomen stellt im allgemeinen einen gegenüber der schwächeren Wechselwirkung mit der Oxidoberfläche stark begünstigten Prozeß dar. Sobald eine hinreichende Anzahl von Metallaggregaten gebildet ist, werden daher weitere adsorbierte Metallatome bevorzugt an die bereits vorhandenen Inseln angelagert und ergeben so ein in den meisten Fällen dreidimensionales (d. h. mehrere Atomlagen umfassendes) Wachstum der Aggregate unter nur geringer Veränderung der Inseldichte. Die anfängliche Nukleationsphase bestimmt also die Inseldichte, aber über die räumliche Verteilung der Partikel auch deren späteres Wachs-

Rh/Al₂O₃/NiAl(110)

a - 300 K



b - 100 K

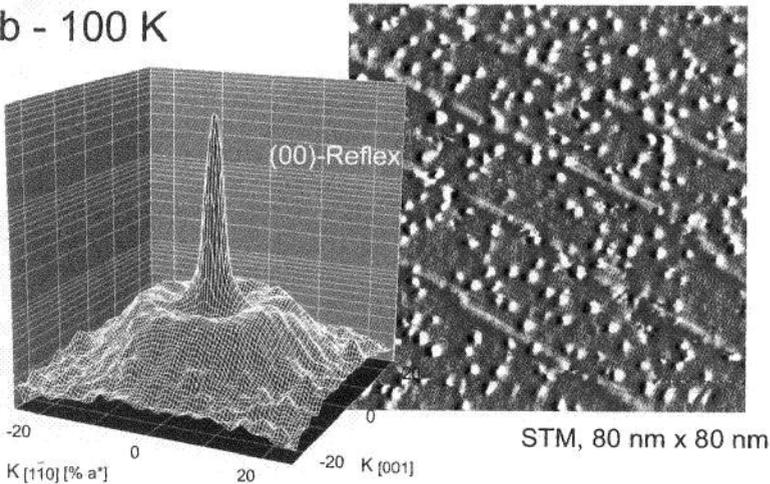


Abb. 3: Hochaufgelöste LEED-Intensitätsprofile und rastertunnelmikroskopische Abbildungen für Rhodium (Rh), deponiert auf dem Aluminiumoxidfilm (Al₂O₃) bei Oberflächentemperaturen von (a) 300 K bzw. (b) 100 K. (K[110] bzw. K[001] bezeichnen die Kristallachsen-Orientierungen.)

tum und damit beispielsweise die Größenverteilung. Eine Kontrolle dieser Nukleationsphase gestattet es uns daher, Einfluß auf diese Parameter zu nehmen. Dies ist in besonders einfacher Weise für die Metalle im Bereich mittlerer Wechselwirkung möglich, da wir hier durch Variation der Oberflächentemperatur gezielt bestimmte Typen von Nukleations-

plätzen ‚aktivieren‘ bzw. ‚deaktivieren‘ können. Auf diese Weise ist es möglich, die entstehenden Inseln zu beeinflussen und so die mittlere Inselgröße in weiten Grenzen, typischerweise im Bereich von einigen Atomen bis hin zu vielen 1000 Atomen, zu variieren.

Ein Beispiel für ein solches System stellt das Wachstum von Rhodi-

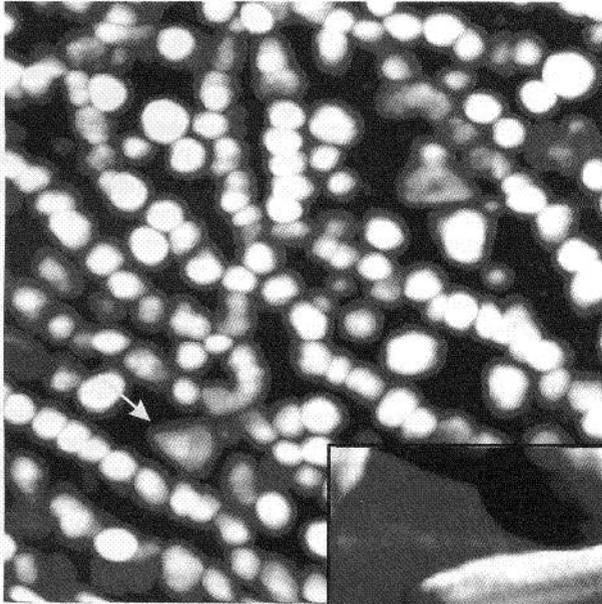
um dar (s. **Abb. 3**). Wird das Metall bei einer Oberflächentemperatur von 300 K deponiert (**Abb. 3 a**), so reicht die Mobilität der Adatome aus, die vorher beschriebenen Antiphasen-Domänengrenzen zu erreichen. Die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang dieser führt zu bevorzugter Nukleation und so zur Anordnung der Rh-Aggregate entlang der Defektstrukturen. Die anisotrope Intensitätsverteilung des abgebildeten Elektronenbeugungsreflexes ist mit diesem Bild konsistent (Abstand und Ausrichtung der seitlichen Intensitätsmaxima repräsentieren den Abstand und die Ausrichtung der Inselreihen, die in diesem Falle durch die Domänengrenzen vorgegeben sind) und zeigt, daß der im Rastertunnelmikroskop abgebildete Bereich in der Tat für die Probenoberfläche repräsentativ ist. Die Struktur der so erhaltenen großen, dreidimensionalen Aggregate soll im folgenden noch näher untersucht werden. Betrachten wir aber zunächst ein entsprechendes Wachstumsexperiment bei niedrigerer Oberflächentemperatur: Adsorbieren wir die Rh-Atome bei einer Temperatur von 100 K (s. **Abb. 3 b**), so können wir die Nukleationsaktivität zusätzlicher Zentren zwischen den Domänengrenzen ‚einschalten‘, d. h. die thermische Energie reicht nun nicht mehr aus, die hier eingefangenen Atome wieder zu mobilisieren. Das Resultat ist eine hohe Partikeldichte ohne signifikante Bevorzugung der Domänengrenzen, da die Rh-Adatome jetzt mit hoher Wahrscheinlichkeit von diesen Aggregaten eingefangen werden, bevor sie die Domänengrenzen erreichen können (s. STM-Abbildung in **Abb. 3 b**; das ebenfalls dargestellte rotationssymmetrische Elektronenbeugungs-Reflexprofil bestätigt die isotrope, d. h. ungerichtete Inselverteilung). Wir erhalten auf diese Weise eine hohe Dichte kleiner Metallpartikel, die bei

kleinen Bedeckungen zunächst in Form einatomlagiger Inseln vorliegen, bei höheren Bedeckungen aber schließlich mehrere Atomlagen ausbilden.

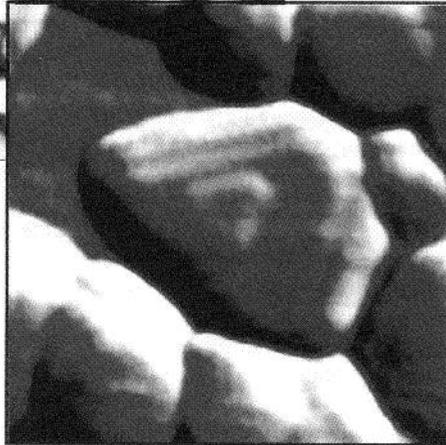
Neben diesen Informationen über Partikelgröße, -dichte und Wachstumsmodus, lassen sich aber noch weitere Aussagen über die Struktur der einzelnen Metallaggregate gewinnen. Hierzu betrachten wir die in **Abbildung 4** gezeigte rastertunnelmikroskopische Aufnahme größerer, bei 300 K erzeugter Rh-Partikel. Entsprechend **Abbildung 3** ist die bevorzugte Anordnung der Metallteilchen entlang der eindimensionalen Defektstrukturen zu erkennen. In der vergrößerten Darstellung des in der Übersichtsaufnahme markierten Teilchens weist dessen charakteristische Form auf eine kristalline Struktur hin. Die allgemeine Morphologie, die die auf diesen Kristalliten zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze bestimmt, ist in einem schematischen Modell in **Abbildung 4** skizziert: Der größte Teil der Oberfläche wird durch sogenannte (111)-orientierte Flächen (erkennbar an der hexagonalen Anordnung der Oberflächenatome) gebildet, die die energetisch bevorzugte Oberflächenstruktur, d. h. die mit der geringsten Oberflächenenergie, darstellt. Daneben finden wir kleine Bereiche anderer Orientierung sowie einige gestufte Bereiche.

Generell beobachtet man für verschiedene andere Metalle ein in vielen Aspekten ähnliches Wachstumsverhalten. Im Falle des Pd-Wachstums ist es in neuen rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen darüber hinaus gelungen, Ober- und Seitenflächen dieser Kristallite in reiner und adsorbatbedeckter Form mit atomarer Auflösung abzubilden. Zusätzlich zu diesen oberflächenspezifischen Untersuchungen ist mittels hochauflösender Transmissionselek-

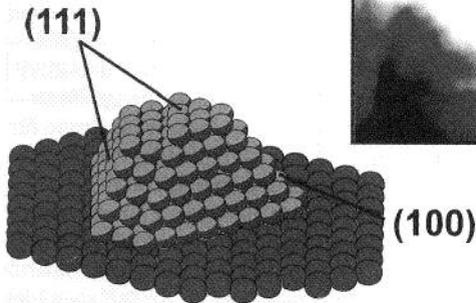
Rh/Al₂O₃/NiAl(110)



100 nm x 100 nm



19 nm x 19 nm



tronenmikroskopie auch die innere Struktur einzelner Metallpartikel zugänglich. So konnte mittels dieser Methode für Pd- und Pt-Aggregate auf dem Al₂O₃-Modellträger die im Größenbereich um wenige Nanometer einsetzende partikelgrößenabhängige Gitterkontraktion bestimmt werden, ein Effekt, von dem erwartet wird,

daß er Aktivitäten gegenüber bestimmten Reaktionen wesentlich beeinflussen kann.

Trägerkatalysator-Modelle - Reaktivität. - Durch kombinierte Anwendung verschiedener struktursensitiver Methoden stehen uns nun also eine Reihe von Systemen zur Verfügung, bei denen wir gezielt struktu-

Abb. 4: STM-Abbildungen und schematisches Modell der bei einer Oberflächentemperatur von 300 K gebildeten Rhodium-Partikel. Die untere Abbildung zeigt eine Vergrößerung der in der Übersichtsaufnahme markierten Insel.

relle Parameter wie Teilchengröße, -dichte und -verteilung und Teilchenform in weiten Grenzen beeinflussen oder gezielt einstellen können. Der nächste und entscheidende Schritt besteht nun darin, diese Information mit den spezifischen Eigenschaften der Metallteilchen zu korrelieren.

Für solche Zusammenhänge gibt es mittlerweile eine ganze Reihe von Beispielen, die von größen- und strukturabhängigen Veränderungen elektronischer Eigenschaften und von Adsorptionseigenschaften bis hin zu veränderten magnetischen Eigenschaften und der Beeinflussung der Photochemie reichen. Hier soll dieses Vorgehen anhand eines Beispiels näher illustriert werden, das einen Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität betrifft: der Teilchengrößenabhängigkeit der Dissoziationsaktivität der vorher betrachteten Rh-Partikel gegenüber adsorbiertem CO (CO stellt eines der bestbekanntesten Testmoleküle in der Oberflächenchemie dar). Als Hintergrund hierzu sei erwähnt, daß für CO auf dichtgepackten Einkristallflächen keine Dissoziation beobachtet wird. Hinsichtlich der Dissoziationsaktivität kleiner Aggregate findet man in der Literatur widersprüchliche Resultate. Um dem Ursprung dieses unterschiedlichen Verhaltens nachzugehen, können wir zunächst eine Reihe von Rh-Deponaten herstellen, bei denen wir die mittlere Inselgröße zwischen wenigen zehn und etwa 10000 Atomen variieren. Wachstumseigenschaften und Struktur der Aggregate haben wir ja bereits vorher eingehend betrachtet. Auf diesen Systemen wird nun zunächst CO bei niedrigen Temperaturen in molekularer Form adsorbiert. Bei Erwärmen kann das Adsorbat entweder in molekularer Form desorbieren oder unter Bildung atomaren Kohlenstoffs und Sauerstoffs dissoziieren. Das Verhältnis, in dem beide Prozesse auftreten, hängt von deren

Kinetik ab (d. h. beispielsweise von den Aktivierungsbarrieren der Reaktionen) und damit gegebenenfalls von der Struktur der den Prozeß katalysierenden Metalloberfläche. Für unser Rh-Modellsystem ist der Anteil des aus dem Dissoziationsprozeß hervorgehenden atomaren Kohlenstoffs als Funktion der Partikelgröße in **Abbildung 5** dargestellt (die jeweiligen Anteile wurden dabei anhand von Photoelektronenspektren ermittelt). Wir finden das zunächst überraschende Ergebnis, daß die Dissoziationswahrscheinlichkeit ein Maximum bei einer mittleren Inselgröße von etwa 200 Atomen zeigt, für größere oder kleine Partikel scheint der Dissoziationsschritt gegenüber der Desorption deutlich benachteiligt zu sein.

Können wir ein solches Verhalten anhand der uns bekannten Struktur der Metallpartikel verstehen? Aus Einkristalluntersuchungen ist bekannt, daß die CO-Dissoziation Stufenplätze oder ähnliche Defekte erfordert. Große Metallaggregate neigen aber, wie wir vorher gesehen haben, in starkem Maße dazu, geordnete und dichtgepackte Kristallflächen auszubilden, so daß die sinkende Aktivität mit steigender Teilchengröße zu erwarten ist. Ein möglicher Grund für die geringe Aktivität kleinster Metallaggregate besteht darin, daß diese zunächst, wie aus den vorher diskutierten rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen hervorgeht, nur eine Atomlage aufweisen, so daß auch hier wenige dissoziationsaktive Zentren zu erwarten sind. Eine weiterer möglicher Faktor ist darin zu suchen, daß die Adsorption der atomaren Dissoziationsprodukte ein großes Ensemble von Metallatomen voraussetzt und daher auf kleinsten Aggregaten benachteiligt sein kann.

Gehen wir zu größeren Aggregaten über, so werden rasch weitere Atomlagen aufgebaut. Es entstehen

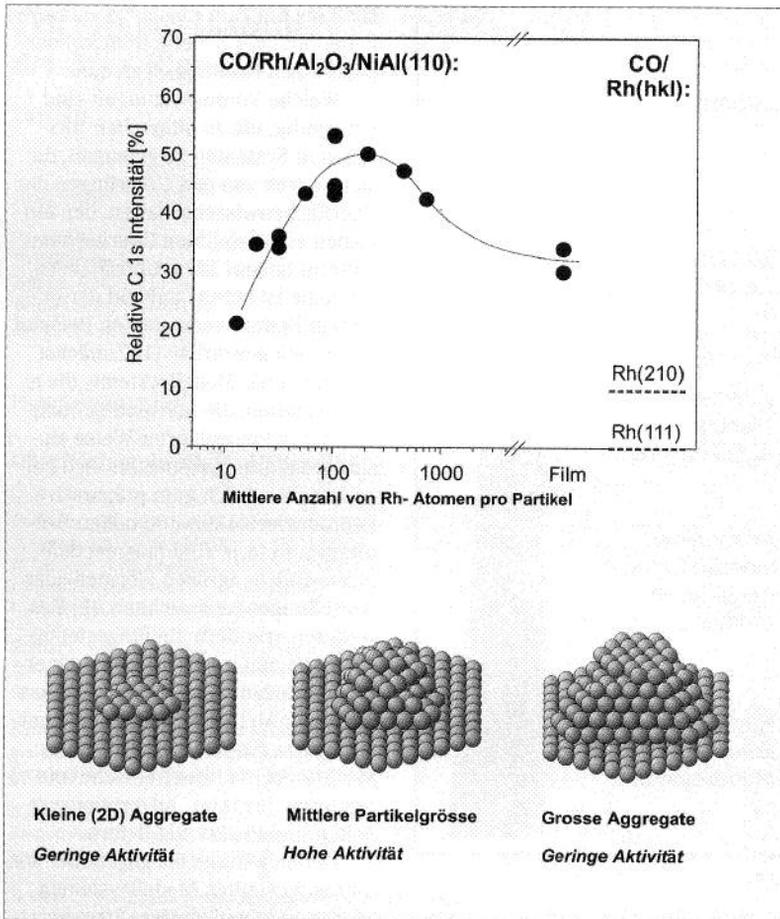


Abb. 5: Abhängigkeit der CO-Dissoziationsaktivität ($\text{CO} \Rightarrow \text{C} + \text{O}$) von der Partikelgröße für Rhodiumaggregate auf dem Aluminiumoxidfilm (Substrat: NiAl (110)). Der Dissoziationsprozeß wurde mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht, wobei als quantitatives Maß für den auf der Oberfläche entstehenden atomaren Kohlenstoff die Intensität der C 1s-Ionisierung verwendet wurde. Die Dissoziationsaktivität (Anteil des atomaren Kohlenstoffs bezogen auf die Intensität des ursprünglich vorhandenen CO) durchläuft ein Maximum bei einer Partikelgröße von ca. 200 Rh-Atomen.

dreidimensionale Partikel, die aber zunächst noch keine wohlgeordneten Kristallflächen ausbilden. Eine Restrukturierung unter Bildung regulärer Kristallite wird dabei möglicherweise durch die Wechselwirkung mit dem Oxidsubstrat behindert. Somit stellt diese Situation diejenige mit der höchsten Dichte von Stufen und damit von dissoziationsaktiven Zentren dar. Wir können also zusammenfassen, daß, wenn wir ein System erzeugen wollen, das den Dissoziations-schritt favorisiert, es empfehlenswert ist, mittlere Partikelgrößen bzw. irregulär strukturierte Partikel zu stabili-

sieren; eine Reduzierung der Dissoziationsreaktion ist bei Erzeugung höchster Dispersionen, d. h. kleinster Metallpartikel oder für große, geordnete Kristallite, zu erwarten.

Ausblick. - In diesem Beitrag haben wir den Weg eines Katalysator-Modellsystems von der Entwicklung eines Modellträgermaterials über die Charakterisierung der katalytisch aktiven Komponente bis hin zu einer einfachen Reaktion verfolgt. Die sich ergebenden Fragestellungen sind repräsentativ für eine in vielen Bereichen der Oberflächenchemie und -physik rasch fortschreitenden Ent-

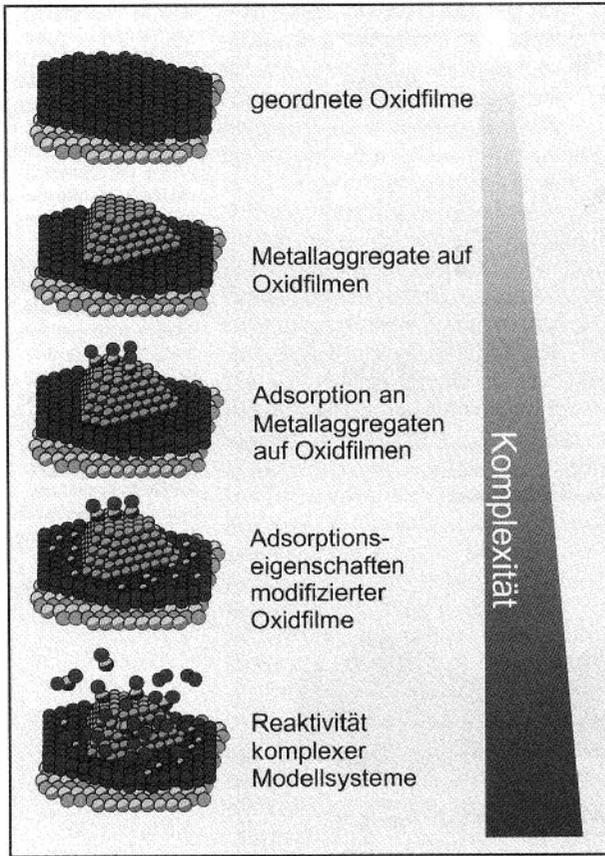


Abb. 6: Entwicklung der Modellsysteme und Fragestellungen im Bereich der Modellkatalyse.

wicklung zu immer komplexeren Systemen.

Innerhalb weniger Jahre hat sich der Interessenschwerpunkt von einfachen Metalloberflächen über oxidische Oberflächen zu oxidgetragenen Metallpartikeln sowie deren Adsorptionseigenschaften verschoben (s. **Abb. 6**).

Neuere Projekte, zu denen zum Teil erste Ergebnisse vorliegen, reichen von den Adsorptionseigenschaften modifizierter Oxidoberflä-

chen bis hin zum Koadsorptionsverhalten und der Kinetik in mehrkomponentigen Reaktionssystemen.

Welche Voraussetzungen sind notwendig, um zu sinnvollen Aussagen in Systemen zu gelangen, die sich so weit von den Ursprüngen der Oberflächenwissenschaften, den einfachen einkristallinen Oberflächen, entfernt haben? Die grundsätzliche Strategie ist bereits anhand der in diesem Beitrag vorgestellten Beispiele deutlich geworden: (1) Zunächst benötigen wir Modellsysteme, die es uns gestatten, die notwendige Komplexität in kontrollierter Weise einzuführen, d. h. Systeme, die sich beispielsweise durch gute präparative Reproduzierbarkeit und hohen Ordnungsgrad (d. h. zum Beispiel definierte Teilchengrößen, -formen oder -verteilungen) auszeichnen. (2) Des weiteren erfordern die Fragestellungen den kombinierten Einsatz einer großen Anzahl verschiedener experimenteller Methoden, die komplementäre Aussagen über verschiedene Strukturregime, elektronische und vibrationische Struktur, Adsorptionsverhalten und Reaktivität liefern.

Halten wir uns die gegenüber den hier vorgestellten Modellsystemen noch weit kompliziertere Struktur und Zusammensetzung realer Katalysatoren vor Augen, deren besondere Eigenschaften in vielen Fällen auf mehreren aktiven Komponenten sowie unterschiedlichen Promotoren in Wechselwirkung mit einem Gasgemisch, das aus vielen Komponenten besteht, beruhen, so wird deutlich, daß wir erst am Anfang dieser Entwicklung stehen (*Libuda, Frank, Stempel, Bäumer, Freund*).