

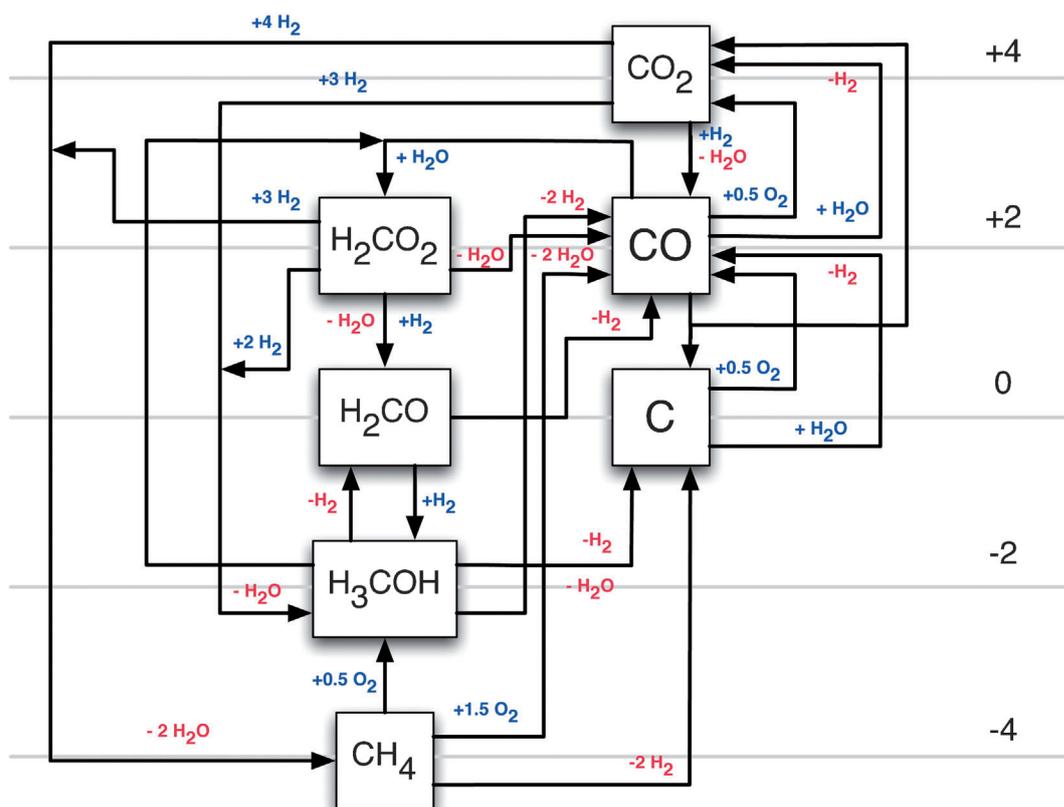
Die CO-Oxidation als Modellreaktion für heterogene Prozesse

Hans-Joachim Freund,* Gerard Meijer,* Matthias Scheffler,* Robert Schlögl* und Martin Wolf*

Stichwörter:

CO-Oxidation · Heterogene Katalyse · Metallcluster · Modellsysteme · Oberflächenchemie

Gerhard Ertl zum 75. Geburtstag gewidmet, sowie dem Fritz-Haber-Institut zum 100-jährigen Bestehen



Die CO-Oxidation, obwohl eine scheinbar einfache chemische Reaktion, dient als ein Modell, welches die Vielfalt und Attraktivität der heterogenen Katalyse offenbart. Das Fritz-Haber-Institut ist ein Ort, an dem ein multidisziplinärer Forschungsansatz zum Studium einer solchen heterogenen Reaktion innerhalb eines Instituts entwickelt und umgesetzt werden kann. Dabei ist die Forschung am Institut primär durch Neugier getrieben, was sich auch in den fünf Abschnitten dieses Aufsatzes widerspiegelt. Wir nutzen dabei mikroskopische Konzepte, um die Wechselwirkung einfacher Moleküle mit wohldefinierten Materialien wie Clustern in der Gasphase oder festen Oberflächen zu untersuchen. Dieser Ansatz erfordert nicht selten die Entwicklung von neuen Methoden, Werkzeugen und Materialien zur Verifizierung dieser Konzepte, und dies ermöglicht eine methodologisch solide, breit aufgestellte Herangehensweise als ein Markenzeichen des Instituts.

1. Einleitung

Heterogene Katalyse ist die Wissenschaft und technologische Anwendung der Umwandlung von Molekülen mithilfe eines funktionalisierten Festkörpers (dem „Katalysator“), um das Energieprofil und den Reaktionspfad eines chemischen Prozesses zu kontrollieren. Auf diese Weise können die Effizienz und die Selektivität der Reaktion gesteuert werden.

Im Jahre 1926 schrieb H. S. Taylor in seinem vierten Bericht über die Natur der „Kontaktkatalyse“:^[1] „Wir sehen uns zu der Schlussfolgerung gezwungen, dass wir wenig bis nichts wissen in Bezug auf den Effekt, den solche herausgehobene Atome auf die angreifenden Reaktanten ausüben. ... Das generelle Problem der Aktivierung (von Reaktanten) ist von solch fundamentaler Wichtigkeit, dass jeder Chemiker in der Welt es im Kopf behalten sollte, um darauf gefasst zu sein, seinen Teil zu dessen Lösung beizutragen.“

Seitdem hat sich unser Verständnis weiterentwickelt und aus den „herausgehobenen Atomen“ wurde der gegenwärtige Begriff des „aktiven Zentrums“. Der enorme Fortschritt im fundamentalen Verständnis basiert zu einem erheblichen Teil auf dem Verständnis der CO-Oxidation als Beispielreaktion für heterogene Prozesse. Die CO-Oxidation ist eine der bestuntersuchten heterogenen Reaktionen und kann daher als Referenzsystem verstanden werden. Jedoch sind noch immer nicht alle Aspekte dieser scheinbar einfachen Reaktion in hinreichender Tiefe untersucht, um ein vollständiges Bild zu erhalten.

Dieser Aufsatz versucht nicht, die CO-Oxidation durch eine umfassende Übersicht der diesbezüglichen Literatur darzustellen. Vielmehr soll am Beispiel der Entwicklung eines vertieften Einblicks in eine scheinbar simple Reaktion die Herausbildung eines generellen Verständnisses heterogener Reaktionen dargelegt werden. Weiterhin zeigt dieser Aufsatz die enge Beziehung zwischen der Entwicklung neuer experimenteller und theoretischer Methoden einerseits und der Einsicht in die mikroskopischen Details einer chemischen

Reaktion andererseits auf. Auf eine kurze Beschreibung der Entwicklung verschiedener Forschungsansätze in diesem Feld folgt

eine Einleitung über die chemische Relevanz der CO-Oxidation und ihrer Rolle als Beispielreaktion für die Aufklärung heterogener Prozesse. Anschließend folgt eine Auswahl von aktuellen Fragestellungen der CO-Oxidations-Chemie anhand einzelner Beispiele interdisziplinärer Forschungsprojekte am Fritz-Haber-Institut in Berlin. Diese Auswahl beleuchtet verschiedene in der Einleitung aufgeführte Punkte und soll den Stand der Forschung zum Verständnis der Reaktion an einer Vielzahl von Systemen und Bedingungen verdeutlichen; ausgehend von isolierten Molekülclustern über metallische Systeme verschiedener Struktur bis hin zu Reaktionen auf komplexen Oxiden unter Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen. Einige dieser Systeme erweisen sich in ihrer Funktionalität als überraschend komplex, obwohl sie auf den ersten Blick konventionell erscheinen. Ihre Reaktivität für CO und Sauerstoff offenbart diese Komplexität, und dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass sich die CO-Oxidation von einer Modellreaktion zu einer chemischen Sonde für Oberflächeneigenschaften entwickelt.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	10243
2. Spektroskopische Charakterisierung und Reaktionen an Gasphasen-Clustern	10248
3. Ultraschnelle Reaktionsdynamik induziert durch Femtosekunden-Laseranregung	10253
4. CO-Oxidation an trägerfixierten Modellkatalysatoren	10257
5. CO-Oxidation als Sondenreaktion in der industriellen Katalyse	10262
6. Get Real! Die CO-Oxidation bei realistischen Temperaturen und Drücken	10267
7. Fazit und Ausblick	10271

[*] Prof. H.-J. Freund, Prof. G. Meijer, Prof. M. Scheffler, Prof. R. Schlögl, Prof. M. Wolf
 Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
 Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
 E-Mail: freund@fhi-berlin.mpg.de

1.1. Forschungsaspekte der CO-Oxidation

Aufgrund der Giftigkeit von CO, welches in der petrochemischen Industrie in großen Mengen anfällt, wurde sehr früh verstärkt nach Strategien zur Oxidation bei niedrigen Temperaturen mithilfe von reaktiven Sauerstoffspezies geforscht. Verschiedene Studien im Ersten Weltkrieg untersuchten zunächst Ozon und verschiedene Katalysatoren wie Ag, MnO₂ und PbO. Ein Übersichtsartikel^[2] hierzu dokumentiert die geringe Reaktivität von atomarem Sauerstoff und betont, dass Spuren von Feuchtigkeit für eine effektive



Hans-Joachim Freund, geboren 1951, studierte Physik und Chemie an der Universität zu Köln und promovierte dort 1978. Nach einem Postdoktorat an der University of Pennsylvania nahm er 1983 eine Professur an der Universität Erlangen-Nürnberg an und wechselte 1987 als Lehrstuhlinhaber an die Ruhr-Universität Bochum. 1995 wurde er wissenschaftliches Mitglied und Direktor am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin, wo er heute die Abteilung für Chemische Physik leitet. Er ist Honorarprofessor an verschiedenen Universitäten und erhielt mehrere nationale und internationale Auszeichnungen. Seine Forschungen gelten der Oberflächenchemie von Oxiden, Nanopartikeln und Modellkatalysatoren.



Gerard Meijer, geboren 1962, studierte Physik an der Universität Nimwegen, Niederlande, und promovierte dort 1988 über die Spektroskopie kleiner Moleküle in der Gasphase. Nach einem Postdoktorat bei IBM in San José (Charakterisierung von Fullerenen) wurde er 1995 Professor in Nimwegen, wo er sich mit Cavity-Ring-Down-Spektroskopie befasste und experimentelle Methoden für die Abbremsung und den Eingang neutraler polarer Moleküle entwickelte. Als Direktor des FOM-Instituts für Plasmaphysik in Nieuwegein (2000–2003) war er maßgeblich an der Entwicklung von Freie-Elektronen-Lasern für die strukturelle Charakterisierung von Gasphasenclustern und Biomolekülen beteiligt. Seit 2002 ist er Leiter der Abteilung für Molekülphysik am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin.



Matthias Scheffler, geboren 1951, studierte Physik an der Technischen Universität Berlin und promovierte dort 1978. Nach neunjähriger Tätigkeit an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig trat er 1988 beim Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin als Gründungsdirektor der Abteilung Theorie ein. Seine Forschungen gelten dem Verständnis der grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften von Oberflächen, Grenzflächen, Clustern, Nanostrukturen und Festkörpern. Hierzu entwickelte er verschiedene Methoden der Ab-initio-Elektronenstrukturtheorie und statistischen Mechanik.

Reaktion benötigt werden. Diese Bedingung wird auch heute noch häufig bei hohen Reaktivitäten beobachtet.^[3]

Der Reaktionsmechanismus wurde viel später erst an Edelmetallen in allen Einzelheiten studiert und der zweifelsfreie Nachweis für den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus erbracht.^[4] Ein wichtiger Faktor hierbei ist die Verfügbarkeit von Reaktionszentren, an denen sich beide Reaktanten in unmittelbarer Nähe befinden, da die Reaktanten auch stark an reaktive Oberflächen binden können, wobei es zur Ausbildung von Inseln^[5] mit reaktiven Grenzflächen und Poren dazwischen kommen kann. Die entsprechenden Adsorptions- und Reaktionsmessungen^[4] sind Grundlagen der quantitativen Oberflächenchemie und dienen noch heute als Bezugspunkt für Methodenentwicklungen. Die jeweiligen Werte gelten nicht nur für ausgedehnte Einkristalle, sondern ebenfalls für Oxid-geträgerte Nanopartikel, welche unter wohldefinierten Bedingungen^[6] präpariert wurden. Die Annahme, dass das Reaktionsprodukt CO₂ sich inert verhält und keinen Einfluss auf die Reaktion hat, gilt, solange keine reduzierenden Spezies coadsorbiert werden, die das chemische Potential des Sauerstoffs neutralisieren. In diesem Fall wird CO₂ chemisorbiert,^[7] wie es für viele die Hydrierung von CO₂ betreffende Reaktionen in Gegenwart von CO beschrieben wurde, beispielsweise für die Methanol-Synthese.

Das Wachstum der petrochemischen Industrie erforderte die Entfernung von CO aus großen Gasströmen. Trägerfixierte Edelmetallkatalysatoren wurden und werden hierzu eingesetzt. Während ihres Gebrauchs wurde das Auftreten von kinetischen Oszillationen bei außer Kontrolle geratenen Reaktoren beobachtet. Verschiedene Erklärungen von Struktursensitivität gepaart mit einer Restrukturierung des Katalysators bis hin zu periodischem Hin- und Herschalten des Katalysators zwischen metallischen und oxidischen Zuständen wurden als Ursachen diskutiert.^[8] Durch die Verwendung wohldefinierter Einkristalloberflächen und moderater Reaktionsbedingungen konnte in kontrollierten In-situ-Studien^[9] gezeigt werden, dass Metall-Oxid-Übergänge im Fall der verwendeten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden können. Vielmehr sind subtile strukturelle und dynamische Phänomene^[10] von Oberflächen-Rekonstruktionen bis zur Population von Zuständen unter der Oberfläche an der Reaktion beteiligt. Diese Erkenntnisse führten zur Entdeckung der nichtlinearen dynamischen Natur von Oberflächenreaktionen^[11] und zur Entwicklung eines ganz neuen Forschungsfeldes^[12] der nichtlinearen Dynamik in der Oberflächenchemie. Hieran lässt sich der prototypische Charakter der CO-Oxidation als Modellreaktion erkennen.

Die Oxidation von CO wird ebenfalls beobachtet, wenn CO in Wasser gelöst wird und OH als Oxidationsmittel wirkt. Diese Reaktion ist in der Elektrochemie^[13] von Bedeutung, beispielsweise wenn Brennstoffzellen bei niedriger Betriebstemperatur durch CO-Vergiftung inhibiert werden. Sie kann außerdem genutzt werden um die Anzahl der aktiven Zentren für elektrochemische Umwandlungen^[14] in situ zu bestimmen, sogar im Falle komplexer polykristalliner Trägersysteme. Das Ziel, Spuren von CO durch Oxidation zu CO₂ aus Wasserstoffgas zu beseitigen, ist Triebkraft für einen äußerst bedeutenden Forschungsbereich der CO-Katalyse, der Anwendung von Goldnanopartikeln^[15] für die CO-Oxidation

bei Raumtemperatur oder darunter. In diesem Forschungsfeld werden auch andere Anwendungen von Goldnanoteilchen betrachtet, wobei CO als universelles Sondenmolekül^[16] zur Charakterisierung einer Vielzahl von katalytischen Systemen herangezogen wird.

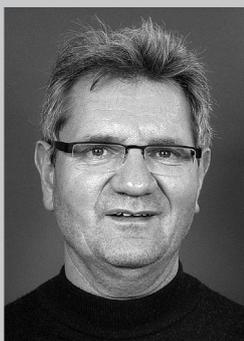
Ein noch immer sehr kontroverses Forschungsfeld befasst sich mit der Natur der reaktiven Katalysatoroberfläche. Beim Einsatz von Sauerstoff als Reaktant ist neben der Oxidation adsorbierter CO-Moleküle ebenfalls die Oxidation von metallischen Zentren denkbar, an die der aktivierte Sauerstoff bindet. Im Zuge der Untersuchung der dynamischen Reaktion von Metallkatalysatoren auf die CO-Oxidation bei milden Bedingungen wurde die Bildung von Oxidphasen klar ausgeschlossen. Betrachtet man jedoch atmosphärische Druckverhältnisse,^[17] ist die Situation weniger eindeutig. Insbesondere wird der Begriff „Oxid“ von verschiedenen Autoren in unterschiedlichem Zusammenhang verwendet und kann daher alles zwischen einer stark chemisorbierten Adsorbatlage und einer kristallographisch identifizierbaren separaten Phase beinhalten. Ein Übersichtsartikel schließt eindeutig die Beteiligung von Oxiden an industriellen Katalysatoren aus.^[18] Dies steht im Gegensatz zu einer Reihe von Studien am RuO₂-System, welche in ähnlich klaren Worten^[19] die hohe Effizienz der Oxidphase hervorheben. Die Existenz einer wohldefinierten Oberflächenstruktur und qualitativ hochwertigen Reaktivitätsdaten stimulierte intensive theo-

retische Aktivitäten, die Reaktivität des RuO₂-Systems aus Ab-initio-Rechnungen vorherzusagen. Hier diente wiederum die CO-Oxidation als Modellsystem für die Entwicklung von Methoden, welche die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften der Oberfläche, statistischer Mechanik und damit verbundener Reaktivitäten aus Ab-initio-Rechnungen^[20] ohne experimentelle Parameter erlauben. Diese Ergebnisse sagen eine maximale Reaktivität in einem Bereich des Ru-O-Phasendiagramms voraus, in dem ein dynamisches Zusammenspiel der Oberflächenphasen auftritt. Vergegenwärtigt man sich die Komplexität der Reaktivität auf elementaren Metall-Einkristalloberflächen, kontrolliert durch die Konkurrenz um Adsorptionszentren, so ist diese Erkenntnis in Bezug auf ein Oxidsystem nicht allzu überraschend. Die Komplexität dieses Systems hat eine noch andauernde Debatte entfacht.^[18,21] Sorgfältige Experimente, welche die Kopplung von Oberflächenchemie und Prozessen unter der Oberfläche bei erhöhtem chemischen Potential^[22] betrachten, können verbunden mit theoretischen Ab-initio-Studien^[20] erklären, dass die verschiedenen Positionen in der Fachliteratur in Wirklichkeit nicht kontrovers sind, sondern vielmehr verschiedene Aspekte eines umfassenden Bildes von Katalyse darstellen, welches für die variierenden chemischen Potentiale in verschiedenen Experimenten zu einer komplexen Reaktivität führt. Ein großer Teil der vermeintlichen Kontroverse ist durch den Gebrauch des Wortes „Oxid“ bedingt. Im Zwischenbereich zwischen einer Adsorbatphase von Sauerstoffatomen, die sich strikt an der äußeren Oberfläche aufhalten, und einem Oxid, welches mit kristallographischen Methoden charakterisiert werden kann, existieren verschiedene kinetisch stabilisierte Zustände von Metall und Sauerstoff, die eine erhöhte katalytische Aktivität besitzen. Die verschiedenen Gründe für diese Aktivitätserhöhung werden in den Abschnitten 5 und 6 eingehend diskutiert.

Diese Beispiele dokumentieren sowohl ein detailliertes Verständnis und Kontrolle der CO-Reaktion als auch die noch unklare Materialsituation unter Reaktionsbedingungen. Dieses fehlende Verständnis rührt von fundamentalen Zusammenhängen von Dynamik und Reaktivität her, die erst bei erhöhtem chemischem Potential zu beachten sind. Wir beobachten eine unerwartet starke Abhängigkeit der Stöchiometrie und Geometrie einer Katalysatoroberfläche vom chemischen Potential der Reaktanten (resultierend aus Zusammensetzung, Temperatur und Druck). Offensichtlich sind noch immer nicht alle Facetten dieser scheinbar einfachen Reaktion in einem ausreichend weiten Parameterraum untersucht worden, um ein vollständiges Bild der dynamischen Wechselwirkung zwischen Reaktant und Substrat zu erhalten.

1.2. Die chemische Relevanz der CO-Oxidation

Für einen Chemiker, der an der Herstellung bedeutend komplexerer Moleküle interessiert ist, erscheint die einfache Reaktion



Robert Schlögl, geboren 1954, studierte Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München und promovierte dort 1982. Nach Postdoktoraten in Cambridge und Basel habilitierte er bei Prof. G. Ertl in Berlin. 1989 erhielt er einen Ruf an die Universität Frankfurt, und seit 1994 ist er Direktor der Abteilung für Anorganische Chemie am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin. Seine Forschungen gelten der heterogenen Katalyse mit dem Ziel, die funktionelle In-situ-Analyse mit der Entwicklung nanochemischer Konzepte zu verknüpfen. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf Forschungen zur nachhaltigen Energieversorgung. Aktuell beteiligt er sich am Aufbau eines Max-Planck-Instituts für Chemische Energieumwandlung in Mülheim.



Martin Wolf, geboren 1961, studierte Physik an der Freien Universität Berlin und promovierte dort 1991 bei Gerhard Ertl. Nach einem Postdoktorat in Austin, Texas, bei Mike White gründete er eine Arbeitsgruppe für Femtosekunden-Oberflächenspektroskopie am Fritz-Haber-Institut und war außerdem Gastwissenschaftler bei IBM Yorktown Heights bei Tony Heinz. Im Jahr 2000 übernahm er einen Lehrstuhl für Experimentelle Physik an der FU Berlin. Seit 2008 ist er Direktor der Abteilung für Physikalische Chemie am Fritz-Haber-Institut. Seine Forschungen gelten der Dynamik von Elementarprozessen an Oberflächen, Grenzflächen und in Festkörpern, einschließlich der ultraschnellen Dynamik in korrelierten Materialien, Elektronentransfer durch Grenzflächen, Photochemie und Schwingungsspektroskopie an Grenzflächen.

zunächst wenig aufregend. Bedenkt man jedoch, dass für diese Reaktion drei Teilchen unter sehr spezifischen energetischen und geometrischen Bedingungen wechselwirken müssen, damit die Reaktion homogen abläuft, so wird das Verstehen des Reaktionspfades schon eher interessant. Des Weiteren ist die Reaktion aufgrund der elektronischen Struktur der Reaktanten spinverboten, wie in Abschnitt 6 noch diskutiert werden wird. Mithilfe eines Katalysators kann die Reaktion über die Sauerstoffaktivierung in der Nähe von chemisorbierten CO-Molekülen stattfinden, wobei die räumlich-zeitlich entkoppelte Kombination zum Produkt CO₂ ermöglicht wird. Dadurch ergibt sich die Herausforderung, die zugrundeliegenden Elementarprozesse auf atomarer Ebene zu untersuchen und den gesamten Reaktionsverlauf einschließlich seiner Komplexität unter Reaktionsbedingungen zu verstehen.

CO ist ein Redox-Amphoter und hierdurch ein wertvoller C₁-Baustein für Synthesereaktionen. Diese Eigenschaft wird im Gleichgewicht der Wassergasreaktion am deutlichsten:



Beide Richtungen dieser Reaktion sind von großer praktischer Bedeutung, sowohl bei der Wasserstoffherzeugung als auch bei der Entfernung von Wasser bei der CO₂-Reduktion, beispielsweise in der Methanol-Synthese. Zukünftig wird die Umkehrung der Wassergasreaktion für die chemische Nutzbarmachung von CO₂^[23] an Bedeutung gewinnen.

Abbildung 1 gibt einen Überblick an C₁-Reaktionen im ternären System C₁/H/O, jedoch ohne Reaktionen, die C-C-

Bindungsbildung beinhalten. Die formale Oxidationsstufe des Kohlenstoffes ist rechts gekennzeichnet. Aus dieser Zusammenstellung wird deutlich, dass CO ein äußerst wichtiger Baustein im System der C₁-Reaktionen ist. In der Abbildung sind sowohl Gasphasenspezies als auch Adsorbate angegeben, wobei die oberflächengebundenen Spezies andere Isomerstrukturen einnehmen können als in der Gasphase. Es wird deutlich, dass man nach der Oxidation von CO in Gegenwart von Wasser oder Wasserstoff ein komplexes Reaktionssystem erhält, selbst Spuren von H₂/H₂O sind in Hochdruck-Modellstudien relevant. Gleichwohl die Chemie des Systems als sehr komplex anerkannt werden muss, wird klar, dass die Wahl der CO-Oxidation als Vorbild-Modellreaktion durch den Ausschluss vieler Nebenreaktionen, die ihrerseits eine gründliche mechanistische Analyse verkomplizieren würden, motiviert ist. Die Extrapolation der Ergebnisse solcher Studien auf Reaktionsbedingungen, in denen alle Komponenten des Systems aus Abbildung 1 anwesend sein können, kann ein gefährliches Unterfangen sein, wenn nur unvollständige Messwerte verfügbar sind. Eine solche Situation ist typisch für „Hochdruck“-Experimente der CO-Oxidation, in denen die anderen Komponenten häufig als Verunreinigungen vorhanden sein können. Solche Experimente, die zwischen Oberflächenchemie und technischen Bedingungen verbrückend wirken, erfordern daher die größte Aufmerksamkeit, um die Bedingungen vergleichbar zu halten.

Unter Hochdruckbedingungen wird die Reaktionsgeschwindigkeit auch durch starke Effekte des Stoff- und Energietransports in verschiedenen Raumdimensionen beeinflusst.^[24] Dies verbietet es, einfach Ergebnisse atomistischer Studien zu extrapolieren, indem man die Relativität einzelner Moleküle mit Beobachtungen katalytischer Prozesse unter realen Bedingungen korreliert. Durch verschiedene Maßnahmen können die Effekte von Transportbeschränkungen in makroskopischen Dimensionen minimiert werden, sie können jedoch nicht aus dem kinetischen Prozessgefüge entfernt werden. Dies führt zum Vorhandensein von „Lücken“ zwischen atomistischen Studien, die auf zweidimensionale Reaktionen beschränkt sind, und Beobachtungen unter industriellen Bedingungen. Manchmal werden diese Lücken bezüglich Reaktionsparametern und Materialkomposition fälschlicherweise als Lücken zwischen Oberflächenforschung und Katalyseforschung verallgemeinert. In beiden Gebieten wird der Einfluss von Transportprozessen in verschiedenen Dimensionen von Raum und Zeit sorgfältig untersucht. Es ist ein Gebiet aktueller Forschung, Transportphänomene in „Multiskalen“-Modellierung katalytischer Reaktio-

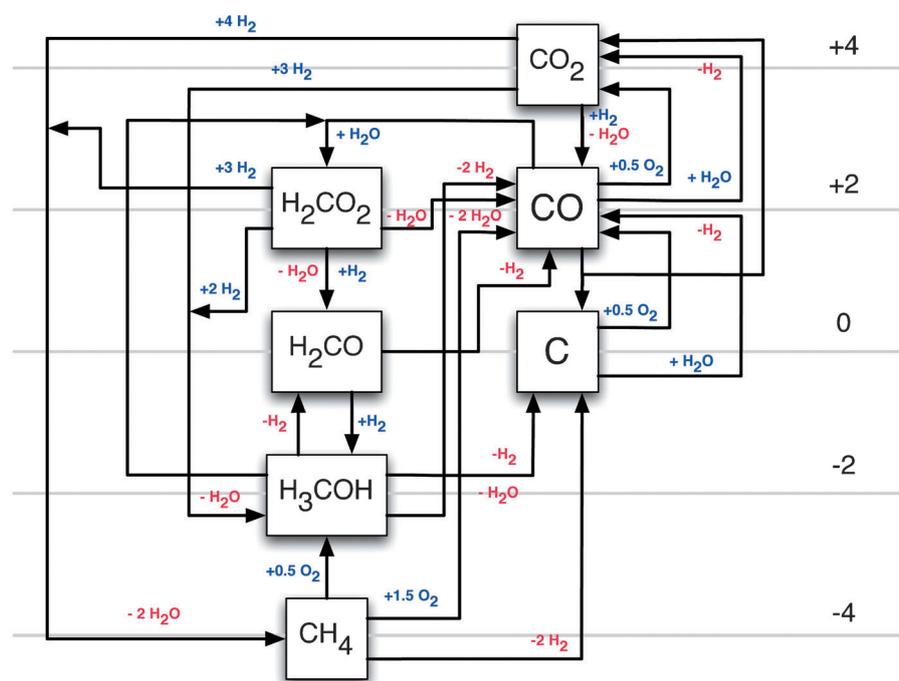


Abbildung 1. Ausgewählte Reaktionen im ternären System C₁/H/O. Die große Anzahl der Reaktionen, an denen C-C-Bindungen beteiligt sind, wurde nicht berücksichtigt. Die formale Oxidationsstufe des beteiligten Kohlenstoffes ist an den Waagerechten am rechten Rand gekennzeichnet. Spezies in blauer Schrift werden bei der Reaktion hinzugefügt, rote Spezies werden bei der Reaktion freigesetzt.

nen einzuschließen.^[25] Das Unvermögen, dies in der Vergangenheit zu tun, wurde durch verschiedene Anpassungsverfahren verdeckt, die zu unphysikalischen Werten von bestimmten Modellparametern führten. In den berühmten „bridging the gap“-Studien zur Ammoniak-Synthese sind diese Probleme in verschiedenen Parametern versteckt, wobei jedoch stets klar dargestellt wurde, dass die quantitative Vorhersage von Anwendungsdaten nicht das Ziel der Übung war.^[26] Die mechanistische Überbrückung von fast 10 Größenordnungen des Drucks mit einem Fehler von unter einer Größenordnung wird als ausreichender Beweis angesehen, dass die entscheidenden Schritte des Reaktionsmechanismus korrekt beschrieben wurden. Diese Betrachtungsweise ist jedoch nicht adäquat für verzweigte Reaktionspfade, die heute noch nicht mit einer solchen Methodologie beschrieben werden können. Hierdurch ergibt sich ein starker Anreiz, Konzepte chemischer Reaktionen zwischen verschiedenen Parameterbereichen mithilfe von Ab-initio-Modellierung zu beschreiben und methodisch zu verbessern.

Die verschiedenen Anwendungen von CO in der reduktiven heterogenen Katalyse wie der Fischer-Tropsch-Chemie sowie die reichhaltige Koordinationschemie von CO in der homogenen Katalyse, die in Hydroformylierungsreaktionen genutzt wird, werden hier nicht betrachtet. Es ist jedoch klar, dass das detaillierte Verständnis der CO-Oxidation eine wichtige Zutat zum Verständnis vieler relevanter Reaktionen ist, die weit über die häufig erwähnte Reinigung von Autoabgasen hinausgehen.

Des Weiteren wirkt CO vergiftend in vielen katalytischen Reaktionen mit Beteiligung von aktiven Übergangsmetallzentren, da es sehr stark an solche Zentren bindet, die unbesetzte elektronische d-Zustände aufweisen. Aus diesem Grund ist die CO-Verminderung bei unvollständigen Verbrennungsprozessen ein entscheidendes Ziel. CO ist giftig für lebende Organismen und kann nicht in die Umwelt entlassen werden. In unbeweglichen Quellen der Kohlenstoffverbrennung wie Hochöfen oder Kohlekraftwerken werden aufwändige Prozesse zur CO-Verminderung (Brennstoffeinsparung) genutzt, um die chemische Energie zurückzugewinnen. In beweglichen Quellen wie Autos ist es wichtig, die CO-Emission unter allen Betriebsbedingungen zu minimieren. Dies wird im Abgaskatalysator durch CO-Oxidation und Reaktion von CO mit NO erreicht:



Es ist offensichtlich, dass diese Reaktion ohne die Hilfe eines Katalysators, welcher die Reaktion wie oben angegeben steuert, nur schwer verwirklicht werden kann.

1.3. Die CO-Oxidation als Sondenreaktion

Die CO-Oxidation kann als Sondenreaktion eingesetzt werden, um entweder den Verlauf der Reaktion selbst oder die Natur des Katalysators aufzuklären. Für beide Forschungsansätze bilden die sorgfältig untersuchten Adsorptionseigenschaften von CO auf atomar wohldefinierten Oberflächen die quantitative Basis.^[27] Adsorptionsgeometrien,

Adsorptionseenthalpien und verschiedenste spektroskopische Informationen, die über die letzten Jahre gesammelt wurden, bilden eine Referenzbibliothek, um auch komplexere Systeme als erweiterte Metall-Einkristalloberflächen zu studieren. Des Weiteren unterstützt die hohe Qualität der experimentellen Daten die Entwicklung der theoretischen Oberflächenforschung, indem Referenzdaten für die Methodenentwicklung und den Vergleich von Rechenverfahren zur Verfügung standen. Die Entwicklung akkurater Ab-initio-Rechnungen und Multiskalen-Modellierung erlaubt Vorhersagen für Bereiche von Druck und Temperatur, die experimentell schwer zugänglich sind.^[28,29]

Ein grundlegender Vorteil der CO-Oxidation als Sondenreaktion ist die Tatsache, dass es nur einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und ein einziges Reaktionsprodukt gibt. Auf Metallen interagiert das Produkt CO₂ viel schwächer mit der Oberfläche, als das Edukt CO. Hierdurch wird die Aufnahme und Interpretation von Reaktionsdaten zu einer leichten Aufgabe. Die Tatsache, dass die Reaktion über eine weite Spanne von 13 Druck-Größenordnungen auftritt,^[30] erlaubt weiterhin sehr aufschlussreiche Studien eines Katalysators in einem breiten Bereich von Versuchsbedingungen.

Die Gleichungen (4)–(6) beschreiben die relevanten kinetischen Schritte des gesamten Prozesses.



Nur Gleichung (4) ist hier ein Elementarschritt, die anderen Reaktionen sind zusammengesetzte Reaktionen, wobei die komplexen Details der Dynamik von dissoziativer Sauerstoffadsorption und der Bildung von CO₂ sowie seiner Freisetzung in die Gasphase unberücksichtigt bleiben.

Bei Drücken unter 10⁻³ mbar kann die Reaktion nicht nur mit integralen Methoden, sondern auch mit Raum- und Zeitauflösung untersucht werden.^[31] Diese Studien, als deren Wegbereiter G. Ertl zu nennen ist, bieten fundamentale Einblicke in die Dynamik chemischer Reaktionen und in die Phänomene der Selbstorganisation chemischer Reaktionen.^[12,32] Das Zusammenspiel der Blockierung aktiver Zentren durch die starke Adsorption von Reaktanten und die Freigabe dieser Zentren durch die Bewegung von Reaktionsfronten über homogene Teile der Oberfläche ergeben den komplexen Verlauf einer simplen Reaktion. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit wird moduliert durch makroskopische Kopplungsphänomene, die zu instabiler Kinetik oder in seltenen Fällen zu regelmäßiger kinetischer Oszillation führen. Ein eleganter Ansatz ist die Charakterisierung der Bildung von räumlich-zeitlichen Mustern auf Einkristalloberflächen oder polykristallinen Facetten und deren kinetischen Phasengrenzen durch In-situ-Beobachtung mit einem Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM).^[33]

Mit dem weiten Bereich der verfügbaren experimentellen Studien und einem recht weit entwickelten theoretischen Bild des Verlaufs der CO-Oxidationsreaktion ist es auch möglich,

den Gebrauch der CO-Oxidation als Sonde auf das Gebiet der Dynamik chemischer Prozesse auszuweiten. In solchen Studien wird die Dynamik des Energieflusses zwischen reagierenden Spezies und dem Katalysator anhand der Elementarprozesse mit zeitlicher Auflösung untersucht. Diese treten typischerweise im ultraschnellen Zeitbereich (Femto- oder Pikosekunden) auf.

Viele Katalysatoren gehen in Kontakt mit den Reaktanten strukturelle und chemische Transformationen ein, besonders bei höheren Drücken. Es ist möglich, dass Metall-zu-Oxid-Übergänge auftreten und dass substöchiometrische Verbindungen die katalytische Aktivität eines chemisch simplen Katalysators kontrollieren. Das markante Beispiel von Ruthenium (und seinen Oxiden) wurde ausgiebig untersucht, wobei die CO-Oxidation als Modellreaktion diente.^[34] Die kombinierte Anwendung von verschiedensten experimentellen und theoretischen Werkzeugen hat zu einem recht vollständigen Bild dessen geführt, wie eine katalytische Reaktion die Struktur und Chemie einer Element-Oberfläche verändern kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die für den Chemiker nur bedingt interessante Reaktion der katalytischen CO-Oxidation viele Facetten offenbart, die es lohnend erscheinen lassen, sie im Kontext einer größeren Gruppe von Themen der heterogenen Katalyse zu studieren. Der grundsätzliche Wert dieser Studien ist in einer soliden Grundlage von exakt erfassten Fakten über die chemischen und physikalischen Aspekte einer chemischen Reaktion zu sehen, die exemplarische Informationen über heterogene Prozesse in sich trägt. Derzeit ist bereits detailliertes Wissen über diese Reaktion und deren Kontrolle zusammengetragen, jedoch existieren noch immer offene Fragen auf der Materialseite. Die dynamische Natur von aktiven Katalysatoren verlangt sehr wohl Untersuchungen sowohl des aktiven Materials als auch des Reaktionsmechanismus. Ruthenium als Katalysator wird im Folgenden noch diskutiert und ist ein gutes Beispiel für den skizzierten wissenschaftlichen Ansatz. Wir zeigen, dass die chemische Dynamik des Systems Rückkopplungen zwischen Oberflächenreaktivität und der reaktionsinduzierten Modifikation der Katalysatoroberfläche ermöglicht. Der häufig genutzte Ansatz, die Materialwissenschaft von Oberflächenprozessen zu entkoppeln, indem niedrige Drücke und Temperaturen eingesetzt werden, behandelt eher einen Grenzfall und ist nicht repräsentativ für einen technischen Katalysator, wo Reaktionsbedingungen und Nanostrukturierung vorteilhafte Bedingungen für Rückkopplungen erschaffen, die zwischen Reaktanten- und Katalysator-Chemie operieren. Was ebenfalls nicht detailliert beachtet wurde, ist die atomistische Dynamik der Reaktion. Die Kopplung von elektronischen Anregungen und Kernbewegung zwischen Oberfläche und Adsorbat sowie die Dynamik der zugrundeliegenden Elementarprozesse im Grund- und angeregten Zustand sind meist ebenso nicht im Blickfeld „chemischer“ Betrachtungen, aber dennoch essentiell für ein fundamentales Verständnis der Reaktion.

Dieser Aufsatz präsentiert einen interdisziplinären Forschungsansatz zu verschiedenen Aspekten der CO-Oxidation, der am Fritz-Haber-Institut in Berlin umgesetzt wird. Anstatt einen vollständigen Überblick zu bieten, zeigen wir, wie

komplementäre Ansätze tiefgreifende Einsichten zu dieser Modellreaktion liefern können, indem ausgewählte Methoden über eine Vielzahl von Materialien und Reaktionsbedingungen eingesetzt werden. Die folgenden Fallstudien zeigen den aktuellen Stand bezüglich des Verständnisses der CO-Oxidation an einer Vielzahl von Systemen, ausgehend von Molekülclustern über metallische Systeme hin zu komplexen Oxiden. Beginnend mit spektroskopischen Untersuchungen von isolierten Systemen in der Gasphase in Abschnitt 2 und Studien zur ultraschnellen Dynamik des Energietransfers in Abschnitt 3, wird die Reaktion auf wohldefinierten trägerfixierten Modellkatalysatoren aufgeklärt (Abschnitt 4). Der Einsatz der CO-Oxidation als Sondenreaktion in der Katalyse unter Anwendungsbedingungen wird in Abschnitt 5 für reale Systeme mit komplexen Strukturen demonstriert. Theoretische Studien der CO-Oxidationsreaktion unter realistischen Bedingungen von Druck und Temperatur und im Gleichgewichtszustand werden in Abschnitt 6 diskutiert. Aus diesen Beispielen wird ersichtlich, zu welchem Grad das Verständnis einer heterogenen Reaktion gelangen kann und wie viele detaillierte Einblicke in die Struktur der reaktiven Oberfläche mit der CO-Oxidation als Werkzeug erzielt werden können.

2. Spektroskopische Charakterisierung und Reaktionen an Gasphasen-Clustern

Metallcluster können als Modell für die Oberfläche von Materialien betrachtet werden, obwohl im Allgemeinen die durchschnittliche atomare Koordination des Clusters viel niedriger als an der Festkörperoberfläche ist. Daher funktionieren diese Analogie am besten für niedrig koordinierte Oberflächenpositionen wie an Ecken und Stufen, sowie für Adsorbat-Atome. Im klassischen Bild der aktiven Zentren, eingeführt von H. S. Taylor,^[35] werden diese Positionen als am relevantesten für heterogen katalysierte Reaktionen angesehen. Auf der anderen Seite, wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind kleine Metallpartikel selbst von unmittelbarem Interesse für katalytische Anwendungen. Hohe Dispersion führt zu einer Erhöhung der Aktivität durch die Maximierung der aktiven Fläche, und qualitativ entstehen auch neue chemische Eigenschaften für nanostrukturierte Partikel und Cluster.^[36] Ein markantes Beispiel für sehr unterschiedliches Verhalten von Nanopartikeln im Vergleich zum größeren Volumen wurde für Gold beobachtet;^[37] in seiner makroskopischen Form ist Gold für seine Inertheit bekannt, während es in hochdisperser Form in der Lage ist, bei niedriger Temperatur Oxidationen zu katalysieren, z. B. die selektive Epoxidierung von Alkenen.^[3,38] Die Aktivität dieser Goldpartikel hängt entscheidend vom Trägermaterial ab, und die Interaktion kann auch Ladungstransfer zwischen Träger und Metallteilchen beinhalten.

Diese Erkenntnisse haben intensive Untersuchungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Übergangsmetallclustern – und Goldclustern insbesondere – in der Gasphase ausgelöst. Zwei wichtige Ziele dieser Forschung sind 1) die Beziehung zwischen den Strukturen der Cluster und ihrem Verhalten zu verstehen, und 2) die auf der Clus-

teroberfläche auftretende Chemie zu untersuchen. Im Prinzip können beide Aspekte durch Schwingungsspektroskopie untersucht werden. Herkömmliche Methoden der Absorptionsspektroskopie sind jedoch nur schwer anwendbar, da die Cluster in der Gasphase unter sehr verdünnten Bedingungen in Molekularstrahlen oder Ionenfallen untersucht werden müssen; in der konventionellen Absorptionsspektroskopie wird die Wirkung der Probe auf das Licht aufgenommen, und es wird eine ausreichend große linienintegrierte Dichte der Partikel (in Partikel/cm²) benötigt, um ein Signal zu messen. Die Alternative ist, die Wirkung des Lichts auf die Probe zu erfassen, in diesem Fall ist eine ausreichend große Anzahl von Photonen/cm², d.h. eine ausreichende Energiedichte notwendig, um ein Signal zu beobachten. Die Wirkung des Lichtes auf die Probe kann z.B. seine Ionisation oder Fragmentierung sein, und die entstehenden Ionen oder ionischen Fragmente können massenselektiv detektiert werden. Diese „Aktion-Spektroskopie“ hat somit eine hohe Empfindlichkeit und ist selektiv für Clustergrößen. Der springende Punkt der „Aktion-Spektroskopie“ im Infrarot(IR)-Bereich ist jedoch der Bedarf an Lasern, die über einen weiten Bereich mit einer ausreichenden Energiedichte einstellbar sind, um Prozesse zu induzieren, die oft die Absorption von mehreren Photonen benötigen. In den letzten zwei Jahrzehnten ergaben sich durch die Anwendung von IR-Freie-Elektronen-Lasern (FEL) neue Möglichkeiten, Schwingungsspektren von Gasphasen-Clustern aufzunehmen, sowohl für eine Reihe von Metall-Karbid- und Oxid-Clustern sowie Cluster von Übergangsmetallatomen, als auch für Komplexe dieser Cluster mit kleinen Molekülen.^[39]

2.1. Strukturelle Charakterisierung von Übergangsmetalclustern

Die strukturelle Charakterisierung metallischer Cluster hat stark von der Einführung des FEL als IR-Lichtquelle profitiert. Hier hat insbesondere die Fern-IR-Spektroskopie von der an der Felix-Anlage^[40] verfügbaren Energiedichte im langwelligen Bereich profitiert, die den Zugang zu Moden mit niedriger IR-Intensität ermöglicht, wie z.B. Metall-Metall-Schwingungen. Darüber hinaus ermöglicht die Spektroskopie in der Gasphase den Nachweis niederfrequenter Moden, die im Falle der trägerfixierten oder eingebetteten Cluster häufig von Substrat-Banden überdeckt werden.

Zum Nachweis der Absorption von Fern-IR-Photonen kann die „Messenger-Methode“ verwendet werden, wobei durch Absorption eines oder mehrerer IR-Photonen ein schwach gebundener Ligand aus dem Cluster-Komplex verdampft wird. Die Grundannahme hinter der Anwendung dieser Boten-Methode ist, dass ausschließlich der Metallcluster als Chromophor wirkt, während die schwach gebundenen atomaren oder molekularen Liganden in der Tat nur als Boten wirken und nicht die strukturellen Eigenschaften des Clusters stören. Dies trifft für die meisten Übergangsmetall-Cluster-Komplexe mit Edelgasliganden zu, da gerichtete Bindungen meist zu erheblichen Hindernissen für die Isomerisierung führen. Tatsächlich wurde im Falle der kationischen Vanadium-Cluster ein vernachlässigbarer Einfluss des Edelgasatoms auf die IR-Spektren festgestellt.^[41] Expe-

rimentell wurde beobachtet, dass für Komplexe von V_n^+ mit Ar, Kr oder Xe die Band-Positionen der IR-Spektren im wesentlichen identisch sind. Allerdings können in Komplexen von einem Cluster mit mehreren Argon-Atomen leichte Verschiebungen der Banden in der Größenordnung von 1–2 cm⁻¹ pro Ar-Atom beobachtet werden. Für späte Übergangsmetalle wie Co, wo Edelgasatome stärker gebunden sind, lassen sich erhebliche Veränderungen in den IR-Spektren beobachten, abhängig von der Anzahl der an den Cluster gebundenen Edelgasatome.^[42] Die Bindung von Kr-Atomen in kleinen Goldclustern wurde im Detail theoretisch untersucht und wird im Folgenden erörtert.

In Kombination mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ermöglichen experimentelle IR-(multiple)-Photonendissoziations(IR-(M)PD)-Spektren in vielen Fällen eine eindeutige Bestimmung der Clusterstruktur. Zunächst von kationischen Clustern der Gruppe-5-Metalle (V, Nb, Ta)^[43,44] ausgehend, wurden diese Studien seither für kationische Cluster der in der heterogenen Katalyse relevanten späten Übergangsmetalle^[42,45,46] und auch für neutrale Cluster erweitert.^[44,47–49] Für bestimmte Gruppen war es sogar möglich, Isomer-spezifische IR-Spektren durch Ausnutzen der unterschiedlichen Ionisierungsenergien, d.h. durch selektive Ionisation der Cluster-Edelgas-Komplexe aus einem einzigen Isomer in der Nähe der Schwelle zu erhalten.^[49]

Ein großes Problem bei diesen Untersuchungen ist der Bedarf an ausreichenden theoretischen Beschreibungen der Cluster. Dies ist immer noch, vor allem für größere Cluster der späten Übergangsmetalle, eine anspruchsvolle Aufgabe aufgrund ihrer elektronischen Konfiguration mit unvollständig gefüllter d-Schale und der großen Zahl der möglichen Isomere. Wir hoffen, dass die Verfügbarkeit von experimentellen Daten bezüglich der Schwingungseigenschaften von Metallclustern die weiteren Berechnungen und die Entwicklung von theoretischen Methoden befördern kann, was zu einem verbesserten Verständnis der Strukturen und Dynamik dieser Spezies führt. Die Schwierigkeiten der heute verfügbaren quantenchemischen Methoden werden z.B. für Rhodium-Cluster deutlich. Für Rh₈-Cluster wurde bisher eine kubische Struktur vorausgesagt, und auch für größere Rh-Cluster wurde der Würfel als Strukturmotiv der Modelle beibehalten.^[50] Berechnungen von Wang und Johnson^[51] legen offene quadratische und kubische Strukturen nahe, durch Behandlung von Elektronenaustausch-Korrelation innerhalb der DFT mit der Verwendung von semi-lokalen Näherungen. Diese Effekte können durch den Einsatz von Hybrid-Funktionalen, die einen Teil der exakten Austauschenergie einschließen, reduziert werden.^[51,52] In der Tat identifiziert eine globale Suche der Potenzialenergiefläche mithilfe des Becken-Hopping-Ansatzes gekoppelt mit DFT-Rechnungen einen leicht verzerrten Würfel als globales Minimum, wenn die häufig angewendete generalisierte Gradienten-Näherung verwendet wird, wie sie z.B. in dem reinen Perdew-Becke-Ernzerhof(PBE)-Funktional^[53a] umgesetzt ist. Wenn ein Teil des Hartree-Fock-Austauschs in das Hybrid-PBE1-Funktional integriert^[53a,b] ist, wird ein ganz anderes Ergebnis erzielt. Das kubische Isomer wird in diesem Fall 0.92 eV über dem Grundzustand gefunden, der eine doppelt überdachte Oktaeder-Struktur besitzt.^[45] Abbildung 2 zeigt,

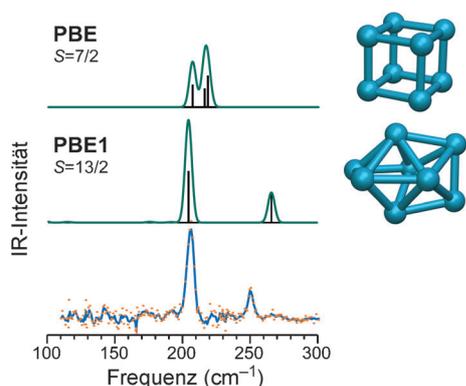


Abbildung 2. Experimentelles Fern-IR-Spektrum von Rh_8^+ (unten) verglichen mit IR-Spektren für die globale Minimumstruktur, erhalten entweder durch ein reines Funktional (PBE) oder einschließlich des exakten Austauschterms via Hybrid-Funktional (PBE1). (Aus Lit. [45].)

dass das dicht gepackte doppelt überdachte Oktaeder dem experimentellen Spektrum entspricht, während die kubische Struktur ein ganz anderes Spektrum aufweist. Die doppelt überdachte Oktaeder-Struktur ist denen anderer 8-atomiger Metallcluster sehr ähnlich, z. B. der Übergangsmetalle der 5. Hauptgruppe^[43b,d,44] oder von Cobalt.^[42]

Ähnliche Schwierigkeiten treten erfahrungsgemäß für Goldcluster auf, wenn semi-lokale DFT-Rechnungen zur Überschätzung der Stabilität der planaren Cluster führen.^[54a] Experimentelle Informationen über die Strukturen geladener Goldcluster waren in der Vergangenheit beispielsweise aus Messungen ihrer Ionenbeweglichkeiten,^[54b,55] aus Elektronenbeugung an gefangenen Ionen^[56,57] oder aus Anion-Photoelektronenspektroskopie^[58,59] verfügbar, und zwischen einfach geladenen kationischen und anionischen Goldclustern wurden erhebliche Strukturunterschiede identifiziert.^[54c] Die Größe, bei der die anfänglich ebenen Cluster beginnen, 3D-Strukturen zu bilden, hängt stark vom Ladungszustand ab. Anhand der Informationen aus der Schwingungsspektroskopie der neutralen Goldcluster^[48] ist inzwischen ein vollständiges Bild von der Abhängigkeit der Strukturen vom Ladungszustand möglich. Diese Abhängigkeit der Strukturen vom Ladungszustand ist in Abbildung 3a für die Goldcluster mit sieben Atomen dargestellt. In diesem Fall ist die Struktur für alle drei untersuchten Zustände unterschiedlich, obwohl eigentlich nur wenig Umlagerung zwischen der neutralen und der anionischen Form stattfindet. Mit einem Anstieg der Elektronendichte nimmt die durchschnittliche Koordination der Goldatome ab, und es bilden sich offenere Strukturen. Für größere anionischen Goldcluster, d. h. Au_{19} und Au_{20} , wurden tetraedrische Strukturen gefunden,^[54c,58,59] und die IR-Spektren identifizieren diese Geometrien eindeutig auch für die neutrale Cluster (siehe Abbildung 3b).^[48]

2.2. Bindung von Kr-Atomen an kleinen Goldclustern

Wenn Kr als Boten-Atom in IR-MPD-Experimenten auf neutralen Goldclustern verwendet wird, zeigt sich, dass eine teilweise kovalente Au-Kr-Bindung gebildet wird. Mit einer

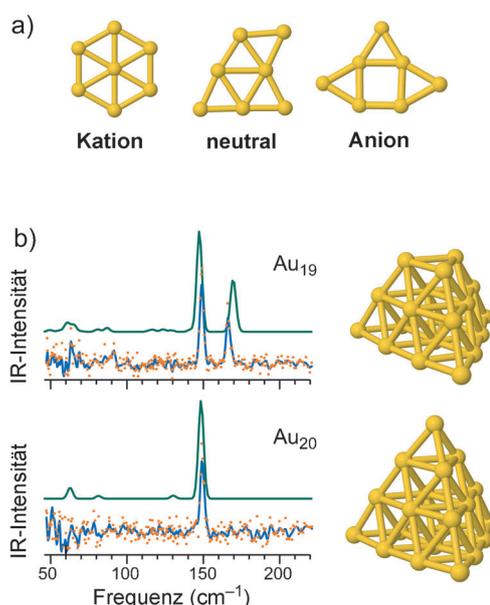


Abbildung 3. a) Die Strukturen siebenkerniger Goldcluster variieren für unterschiedliche Ladungszustände. b) Vergleich experimentell erhaltenen und berechneter IR-Spektren für Au_{19} und Au_{20} . (Aus Lit. [48].)

Bindungsenergie von wenigen Zehntel eV (0.1–0.2 eV pro Au-Kr Bindung nach DFT-GGA, 0.2–0.3 eV nach MP2 und CCSD (T)) sind diese Bindungen relativ schwach. Dennoch bedeutet dies, dass 1) die Kr-Atome an einer bestimmten Bindungsstelle bei endlichen Temperaturen lokalisiert sind, dass 2) das Schwingungsspektrum von jedem der Au_nKr_m -Cluster sich sehr von dem der reinen Au_n -Cluster unterscheiden kann, und dass 3) die Energieverteilung der Au_nKr_m -Isomere sich von derjenigen der reinen Au_n -Isomere unterscheiden kann.^[60a] Der Einfluss der Kr-Atome ist besonders deutlich für die Schwingungsmoden des Dimers, die IR-aktiv wird, wenn ein oder zwei Kr-Atome gebunden sind. Generell wirken sich die kovalent gebundenen Kr-Atome in mehrerer Hinsicht auf das Schwingungsspektrum aus: durch eine Veränderung der relativen Linienintensitäten, durch die Aktivierung von im reinen Cluster IR-inaktiven Moden (wegen Symmetrie-Absenkung) und durch das Auftreten von neuen Moden im niedrigen Frequenzbereich des Spektrums (30 bis 100 cm^{-1}), die die Bewegung der Au und Kr-Atome beinhalten.

Die Freie-Energie-Oberfläche von Goldclustern mit einer bestimmten Größe ist in der Region zwischen den verschiedenen lokalen Minima relativ flach, und oft finden sich viele Isomere in einem engen Energiebereich. Eine Veränderung der relativen Energie von Isomeren bei der Komplexbildung tritt z. B. für Au_3 auf; der reine Cluster existiert in zwei Isomeren, einem stumpfwinkligen und einem spitzwinkligen Dreieck, mit einem Energieunterschied von ca. 0.1 eV. Daher wird nur das Isomer mit der niedrigsten Energie erwartet in einem System im Gleichgewicht bei ca. 100 K. Wenn ein oder zwei Kr-Atome gebunden sind, wird die gesamte Bindungsenergie der beiden Isomere fast gleich, weil Kr stärker an das weniger stabile Isomer bindet, und das gemessene IR-MPD-Spektrum von Au_3Kr_2 kann in der Tat nur dann vollständig

erklärt werden, wenn das Vorhandensein beider Isomere angenommen wird. Für Au_4 werden zwei Isomere gefunden, die in ihrer Energie fast identisch sind, und der Energieunterschied wird noch kleiner, wenn ein Kr gebunden ist. Auch in diesem Fall wird gefolgert, dass beide Isomere zum beobachteten IR-MPD-Spektrum beitragen.

Für Cluster größer als Au_4 ist die Stärke der kovalenten Au-Kr-Bindung reduziert, während die Van-der-Waals-Wechselwirkung stärker wird. Bei endlicher Temperatur ist Kr dann eher um den Cluster delokalisiert, und sein Einfluss auf das Schwingungsspektrum ist vernachlässigbar. Diese Interpretation wird durch die Betrachtung des endlichen Temperaturspektrums ermöglicht, das man aus einer temperaturgeregelten Moleküldynamiksimulation erhält, d. h. wenn man über die Analyse des harmonischen Spektrums mit Kr, lokalisiert an einer schwachen Bindungsstelle, hinausgeht. Aus diesen Simulationen lernen wir auch, dass reine Goldcluster interne Umwandlungen bei so niedrigen Temperaturen wie 100 K eingehen können. Neutrales Au_7 beispielsweise kann durch einen Bindungsbruch des internen Rhombus (siehe Abbildung 3a) über die Struktur des Anions im Grundzustand (welcher einen Sattelpunkt für den neutralen Cluster darstellt) umlagern und letztendlich eine Bindung entsprechend der entgegengesetzten Diagonale des Rhombus bilden. Diese Umwandlung, welche in der thermostatisierten Moleküldynamik-Trajektorie des Clusters auftritt, findet sich im theoretischen endlichen Temperaturspektrum und könnte die beobachtete Verbreiterung und Auftrennung des Peaks mit der höchsten Frequenz im IR-MPD-Spektrum von Au_7 erklären.^[60b] Weiterhin kann Au_{14} als dreieckiges Prisma betrachtet werden, umgeben von einem planaren Ring, der nur lose an das Prisma gebunden ist. Seine Freie-Energie-Oberfläche ist so flach, dass die Moleküldynamik-Trajektorie bei tiefen Temperaturen nur eine Bewegung des inneren Prismas relativ zum Ring aufweist.^[60b]

2.3. Wechselwirkung einzelner CO-Moleküle mit Übergangsmetalclustern

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist CO ein typisches Sondenmolekül in der Untersuchung von Oberflächenplätzen, und seine Oxidation wird als Modellreaktion für komplexere (katalytische) Oxidationsreaktionen eingesetzt. Auch für Clustersysteme wurden derartige katalytische Oxidationszyklen beschrieben.^[61,62] Unsere Absicht ist es, ein detailliertes Verständnis der Wechselwirkung von CO mit Übergangsmetallen zu erlangen und zu untersuchen, wie diese von Metall, Clustergröße und Ladungszustand abhängt.

Die Reaktion von CO mit einer Übergangsmetalloberfläche kann zu zwei fundamental unterschiedlichen Produkten führen: einem molekularen Adsorbat oder einem Produkt seiner Dissoziation, d. h. separaten atomaren O- und C-Spezies. Das Schicksal des CO-Moleküls hängt stark vom Metall, seiner Oberflächenstruktur und den Reaktionsbedingungen ab. Schwingungsspektroskopie bietet eine günstige Methode, um zwischen diesen zwei Reaktionskanälen nicht nur auf ausgedehnten Oberflächen, sondern auch auf isolierten Clusterkomplexen zu unterscheiden. Beim Betrachten dieser

Clusterkomplexe von CO bei niedrigen Bedeckungen scheint es zwischen kleinen Clustern und ausgedehnten Oberflächen wenig Unterschiede zu geben.^[63] Der Übergang von dissoziativer zu molekularer Adsorption folgt einer diagonalen Linie durch das Periodensystem, die schon von Brodén für die Bindung von CO an Metalloberflächen bei Umgebungstemperaturen beschrieben wurde (Abbildung 4).^[64] Frühe Übergangsmetalle wie V, Nb oder Ta binden CO dissoziativ, während an späten Übergangsmetallen ausschließlich als molekularer Ligand bindet. Nur für neutrales Wolfram wurde ein größenabhängiges Bindungsverhalten beobachtet. Für Cluster, die 5, 7, 8, 9 oder 11 W-Atome beinhalten, lässt das Aussehen der $\nu(\text{CO})$ -Bande die Gegenwart eines intakten CO-Moleküls als Ligand vermuten, während für größere W-Cluster eine solche Bande nicht auftritt, was eine dissoziative Bindung andeutet, wie sie auch auf W-Oberflächen gefunden wird.^[65] Wolfram ist der einzige Fall, in dem ein anscheinender Clustergrößeneffekt auftritt, und es ist bemerkenswert, dass für die Metalle, wo Cluster mit verschiedenen Ladungszuständen studiert werden, keine fundamentalen Unterschiede im Bindungsverhalten von CO beobachtet werden.

21 Sc	22 Ti	23 V C	24 Cr	25 Mn	26 Fe N	27 Co ANC	28 Ni NC	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb N	42 Mo	43 Tc	44 Ru A C	45 Rh ANC	46 Pd A C	47 Ag NC	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta N	74 W N	75 Re C	76 Os	77 Ir N	78 Pt ANC	79 Au ANC	80 Hg

Abbildung 4. Überblick über das Bindungsverhalten von CO an Übergangsmetalclustern, bestimmt aus IR-MPD-Spektroskopie in der Gasphase. Orangefarbene Felder markieren Elemente, in denen keine $\nu(\text{CO})$ -Bande beobachtet wird, d. h. wo CO dissoziativ an den Cluster bindet. Für die blau markierten Elemente deuten die $\nu(\text{CO})$ -Banden auf aufrecht gebundene CO-Moleküle hin. Die blau/grünen Felder markieren Metalle, wo zusätzlich zu den aufrecht gebundenen auch CO-Liganden in höherer Koordinationskonfiguration gefunden wurden. Experimente wurden für Cluster in verschiedenen Ladungszuständen durchgeführt: anionisch (A), neutral (N) oder kationisch (C). (Aus Lit. [63].)

Für die Bindung von CO an Metalloberflächen kann der Übergang von dissoziativer zu molekularer Bindung durch die Tatsache verstanden werden, dass eine Bewegung nach links im Periodensystem einen Anstieg des Fermi-Niveaus und der Diffusität der d-Orbitale zur Folge hat. Dies führt zu einer höheren Elektronendichte im antibindenden 2π -Orbital der C-O-Bindung und letztendlich zur Dissoziation.^[66] Quantenmechanische Berechnungen geben diesen Trend wieder,^[67,68] welcher qualitativ auch für Cluster in der Gasphase zutreffen scheint. Dieses Bild ist jedoch zu sehr vereinfacht, da das Fermi-Niveau die Austrittsarbeit bestimmt, welche dem Ionisationspotential (IP) eines isolierten Clusters entspricht. Es ist allgemein bekannt, dass Cluster ausgeprägte größenabhängige Variationen in ihrem IP zeigen, welches innerhalb dieses Modells der Größenunabhängigkeit von $\nu(\text{CO})$ für CO-Adsorption auf neutralen Clustern widerspricht.

Ein wichtiger Aspekt in der Betrachtung von adsorbierten CO-Molekülen ist die starke Empfindlichkeit der Frequenz der internen CO-Streckschwingung $\nu(\text{CO})$ von 1) der Elektronendichte des Metallzentrums und von 2) der Bindungsgeometrie des CO-Moleküls. Diese Empfindlichkeit und die hohe Oszillatorstärke von CO-Liganden, die Schwingungsspektroskopie auch bei sehr niedriger Bedeckung ermöglicht, sind die Gründe für die breite Anwendung von CO-Adsorbaten für die Sondierung der Eigenschaften von Metalloberflächen oder fein dispergierten Metallen über $\nu(\text{CO})$.^[69]

Die Bindung von CO an Übergangsmetalle wird allgemein mit dem Blyholder-Modell der $\text{M} \leftarrow \text{C}$ σ -Hinbindung und der $\text{M} \rightarrow \text{C}$ π -Rückbindung beschrieben.^[70] Da der Anteil der Rückbindung mit der Besetzung der $\text{M}(\text{d})$ -Orbitale zusammenhängt, ist die interne CO-Bindungsstärke, und damit die $\nu(\text{CO})$ -Frequenz, von der Ladung des Metallzentrums abhängig. Analog dazu führt die Wechselwirkung eines CO-Moleküls mit mehreren Metallatomen zu einer effizienteren $\text{M} \rightarrow \text{C}$ π -Rückbindung und einer signifikanten Schwächung der CO-Bindung, was typischerweise mit einer Abnahme der $\nu(\text{CO})$ -Frequenz um 100–150 cm^{-1} pro zusätzlicher Metall-C-Bindung einhergeht. Diese Verschiebungen der $\nu(\text{CO})$ -Frequenz ermöglichen die Identifizierung der Gegenwart von CO-Liganden in aufrechter (μ^1), verbrückender (μ^2) oder überkappender (μ^3) Konfiguration. Eine ausgeprägte Clustergrößenabhängigkeit der Bindungsgeometrie von CO wurde für einzelne CO-Moleküle an kationischen, neutralen oder anionischen Rhodiumclustern gefunden (Abbildung 5).^[71] Bei niedriger Bedeckung, d. h. mit nur einem einzelnen CO-Liganden am Cluster gebunden, wird für die 3d-Übergangsmetalle nur μ^1 -CO beobachtet, während CO in höherer Koordination an 4d- und frühe 5d-Übergangsmetalle binden kann (Abbildung 4). Für späte 5d-Elemente (Ir, Pt) wird die

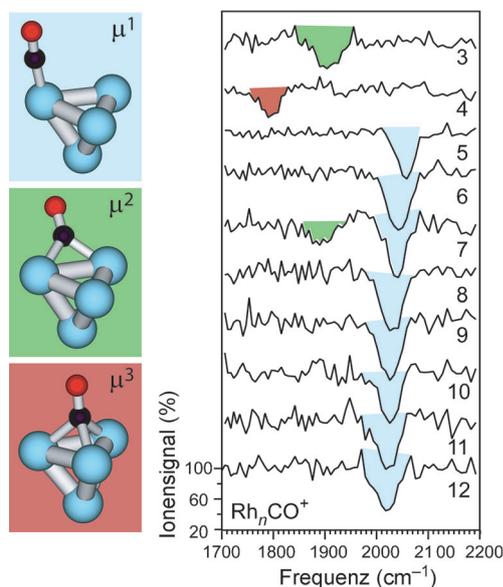


Abbildung 5. IR-Absorptionsbanden von CO, gebunden an kationische Rhodiumcluster verschiedener Größen. Die meisten Rh-Cluster binden CO aufrecht in μ^1 -Geometrie, während für kleinere Cluster auch verbrückende (μ^2) und Flächen-überkappende (μ^3) Bindungsgeometrien beobachtet werden.

μ^1 -Konfiguration aufgrund relativistischer Effekte wieder stabiler.^[63,72a] Dieses Verhalten ist generell sehr ähnlich zu den Beobachtungen auf ausgedehnten Oberflächen.

In der Gasphase können Metallcluster-Komplexe in verschiedenen Ladungszuständen hergestellt werden, und die Ladungs-Abhängigkeit von $\nu(\text{CO})$ ist direkt beobachtbar (Abbildung 6). Die Ladungs- und Clustergrößen-Abhängigkeit von $\nu(\text{CO})$ kann modelliert werden mit der Annahme, dass die Ladung des Clusters gleichmäßig über alle Oberflächen-Metallatome im Cluster verteilt ist.^[72b] Die Teilladung an der CO-Bindungsstelle wird durch die $\text{M}(\delta)$ -Besetzung wiedergegeben und führt zu einer Veränderung der Besetzung des antibindenden $\text{CO}(2\pi)$ -Orbitals, wodurch die C-O-Bindungsstärke beeinflusst wird. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 6 stammen aus einem quantitativen Modell, welches den Einfluss einer verdünnten Ladung abbildet. Das Modell beschreibt erfolgreich die Größenabhängigkeit von $\nu(\text{CO})$ für die CO-Komplexe von Rhodium-, Cobalt- und Nickel-Clustern. Im Falle der geladenen Cluster stimmen die asymptotischen Werte $\nu_\infty(\text{CO})$ für $n \rightarrow \infty$ jedoch nicht genau mit denen für neutrale Cluster überein. Dies ist ein Hinweis für eine partiell an der Bindungsstelle lokalisierte Ladung. Des Weiteren liegen die $\nu(\text{CO})$ -Werte und die asymptotischen $\nu_\infty(\text{CO})$ -Werte signifikant unter den $\nu(\text{CO})$ -Werten für die Adsorption von CO auf ausgedehnten Oberflächen (bei niedrigster Bedeckung). Dies liegt vermutlich an der niedrigeren Koordination der Cluster-Atome im Vergleich zur ausgedehnten Oberfläche.

Die Schwingungsdaten für CO, welches an freien Clustern in der Gasphase adsorbiert ist, kann mit den Schwingungsdaten von CO-Adsorbaten auf einem Substrat verglichen werden, um die Elektronendichte auf den abgeschiedenen Metallpartikeln zu bestimmen. Quantitative Informationen

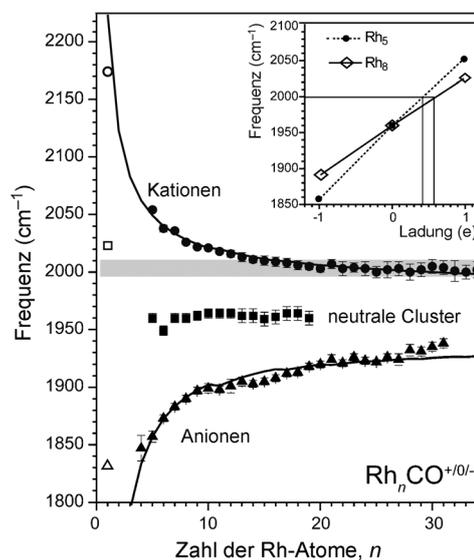


Abbildung 6. Effekt der Clusterladung und -größe auf die CO-Streckschwingung für an Rhodiumcluster gebundenes CO.^[71,72b] Die Werte für $\nu(\text{CO})$ auf ausgedehnten Oberflächen bei niedriger CO-Bedeckung sind mit dem grauen Balken angedeutet. Der Ausschnitt zeigt einen Vergleich mit Werten von $\nu(\text{CO})$ für ähnlich große, auf hochgeordnetem Al_2O_3 fixierten Clustern (horizontale Linie).^[73]

über den Ladungstransfer zwischen Metallcluster und Substrat, z. B. von Defektzentren, können auf diese Weise abgeleitet werden. In solch einem Vergleich muss man sich jedoch bewusst sein, dass Strukturen von trägerfixierten Clustern sich von solchen in der Gasphase unterscheiden können, und dass aufgrund einer starken Abhängigkeit von $\nu(\text{CO})$ von der Oberflächenbedeckung ein Vergleich nur für ähnliche Bedeckungen gemacht werden kann, d. h. bei niedrigster Bedeckung. Zusätzlich kann die CO-Adsorption selbst Veränderungen in der Ladungsverteilung zwischen Metall und Substrat verursachen.^[74] Für abgeschiedene Rh-Cluster auf einem hochgeordneten Al_2O_3 -Film^[73] weist der Vergleich mit Daten der Gasphase auf eine signifikante positive Ladung des abgeschiedenen Clusters von etwa +0.4 bis +0.6 e hin.^[71] Ein ähnlicher Ansatz wurde verwendet, um die Ladung kleiner Goldcluster auf defektreichen und defektfreien MgO-Substraten zu bestimmen.^[75]

Schließlich kann die CO-Bindung auch durch coadsorbierte Spezies verändert werden. Beispielsweise wurde Wasserstoff/CO-Coadsorption auf Übergangsmetallclustern aufgrund der Relevanz dieses Systems in der Fischer-Tropsch-Synthese im Detail studiert. Auf den meisten Übergangsmetallclustern bindet Wasserstoff dissoziativ.^[76] Die Wasserstoffbedeckung kann die CO-Bindung auf verschiedene Art beeinflussen. Zum Beispiel kann die Blockierung von Adsorptionsplätzen zu molekularer CO-Adsorption auf solchen Metallen führen, die CO normalerweise dissoziieren würden, wie beim Vanadium beobachtet.^[77] Eher unauffälligere Veränderungen resultieren aus der Elektronenlokalisierung an M-H- σ -Bindungen, wodurch weniger Elektronendichte für die Rückbindung im $\text{CO}(2\pi)$ -Orbital zur Verfügung steht. Für Cobaltcluster wird eine fast lineare Verschiebung von $\nu(\text{CO})$ in Abhängigkeit von der H-Bedeckung mit einer Stärkung der C-O-Bindung bei zunehmender H-Bedeckung beobachtet. Ein Vergleich dieser Verschiebung mit den $\nu(\text{CO})$ -Messungen für verschieden geladene Cluster (siehe oben) ermöglicht die Quantifizierung des Elektronentransfers zu coadsorbierten H-Liganden. Für Cluster mit vier bis zwanzig Co-Atomen reicht dieser von 0.09 bis 0.25 Elektronen pro H-Atom, abhängig von der Clustergröße.^[78] Da $\nu(\text{CO})$ von der relativen Bedeckung abhängt, d. h. vom Verhältnis der coadsorbierten H-Atome zur Anzahl der Oberflächenatome, kann dieses Konzept der Sondierung von lokalisierten Elektronen für größere Partikel erweitert und möglicherweise auch auf ausgedehnte Oberflächen angewendet werden.

Ein ähnliches Beispiel, das die Wichtigkeit von Liganden-Coadsorptions-Effekten aufzeigt, ist die Adsorption von CO und O_2 auf freien Goldclustern, welches wir im Zusammenhang der katalytischen CO-Oxidation theoretisch untersucht haben. Neutrale Goldcluster wurden in einer Gasphase modelliert, mit variablen Kompositionen von CO und O_2 im Temperaturbereich von 100–600 K mithilfe von DFT-Rechnungen in Verbindung mit der thermodynamischen Ab-initio-Technik.^[79] Vergleicht man CO- und O_2 -Adsorption, haben Goldcluster eine deutliche Präferenz, stärker CO als O_2 zu binden. Sind jedoch beide Liganden gleichzeitig in der Gasphase vorhanden, die den Cluster enthält, findet ein kooperativer Adsorptionseffekt statt, und die bevorzugten Produkte sind solche, die sowohl CO als auch O_2 enthalten. Unter

diesen Produkten finden sich solche, die stabile Spezies wie CO_2 und CO_3 als adsorbierte Liganden enthalten. Diese Cluster-plus-Adsorbat-Strukturen sind denkbare Intermediate in der katalytischen CO-Oxidation.

3. Ultraschnelle Reaktionsdynamik induziert durch Femtosekunden-Laseranregung

Während sich der vorhergehende Abschnitt detailliert mit der Struktur wohldefinierter Modellsysteme befasst hat, werden wir nun die Reaktionsdynamik und die Rolle von Energie- und Ladungstransfer zwischen Reaktanten und Metallsubstrat betrachten. Chemische Reaktionen laufen normalerweise im elektronischen Grundzustand ab, wobei Reaktionsbarrieren durch thermische Aktivierung überwunden werden. Ausnahmen von dieser Regel sind photoinduzierte oder elektronenstimulierte Prozesse, wobei die Aktivierung durch elektronische Anregung vermittelt und in einem elektronisch angeregten Zustand eine Kernbewegung entlang des Reaktionspfades initiiert wird. Beispiele sind photochemische Prozesse und chemische Reaktionen, die durch Elektronenanlagerung oder Ladungstransfer induziert werden. Ein Schlüsselkonzept chemischer Reaktionsdynamik basiert auf der Born-Oppenheimer(BO)-Näherung, bei der angenommen wird, dass die Elektronen der Kernbewegung instantan folgen und die Reaktion sich adiabatisch auf einer Born-Oppenheimer-Potentialenergiefläche (PES) abspielt.^[80] Dabei werden nicht-adiabatische Kopplungseffekte zwischen Kernbewegung und elektronischen Freiheitsgraden vernachlässigt. Diese Näherung ist jedoch nur gültig, wenn der beteiligte elektronische Zustand und die PES sich nicht signifikant annähern. Im Falle konischer Überschneidungen führt die Überkreuzung zweier PES bei einer bestimmten Kernkonfiguration zur Kopplung zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen und zum Zusammenbruch der BO-Näherung in der Nähe der Überschneidung.^[81] Eine ähnliche Situation liegt an Metalloberflächen vor, wo ein Kontinuum von Elektron-Loch-Paar-Anregungen im Metall zu einer Vielzahl von dicht beieinander liegenden PES führt, welche sich um die Energie einer Elektron-Loch-Anregung unterscheiden. Daher kann für chemische Reaktionen oder Adsorptions-/Desorptionsprozesse auf Metalloberflächen, die von solchen elektronischen Anregungen im Substrat begleitet werden, erwartet werden, dass ein Zusammenbruch der BO-Näherung und eine Kopplung der elektronischen und Kernfreiheitsgrade stattfinden.^[82] Beispiele für solche nicht-adiabatischen Prozesse sind die Emission so genannter Exoelektronen und Chemilumineszenz während der Oxidation von Alkalimetallen (verursacht durch die Überschussenergie, welche in Lichtemission umgewandelt wird) oder die Streuung von hoch-schwingungsangeregten Molekülen an Metalloberflächen.^[83] Weitere Beispiele nicht-adiabatischer Effekte an Metalloberflächen schließen Schwingungsrelaxation chemisorbierter Moleküle und Energiedissipation in dissoziativer Adsorption ein. Die überschüssige Energie wird hierbei von den Reaktanten in elektronische Anregung übertragen (z. B. Photonen und Exoelektronen sowie Elektronen-Loch-Paare und Plasmonen im Substrat). Heiße Elektronen, die im

Substrat angeregt sind, können als „chemischer Stromfluss“ über die Schottky-Barriere zwischen einem dünnen Metallfilm und einem n-dotierten halbleitenden Substrat detektiert werden.^[84]

Ausgehend von einem wohldefinierten Zustand von adsorbierten Molekülen (oder Atomen) auf einer Metalloberfläche, können solche nicht-adiabatischen Reaktionsdynamiken auch mithilfe von Femtosekunden(fs)-Laseranregung induziert werden.^[85] Abbildung 7 illustriert schematisch die möglichen Pfade des Energieflusses in der Femtochemie an einer Metalloberfläche.^[86] Hierbei generiert die Absorption eines intensiven fs-Laserpulses eine transiente Nichtgleichgewichtsverteilung heißer Elektronen, wodurch die Elektronentemperatur die Gittertemperatur im fs-Bereich um einige tausend Kelvin übersteigt. Nicht-adiabatische Kopplung dieser transienten Elektronenverteilung an die Schwingungsfreiheitsgrade des Adsorbats kann Prozesse wie Desorption oder Reaktion mit coadsorbierten Spezies induzieren.^[87] Die Verteilung heißer Elektronen auf der Metall-

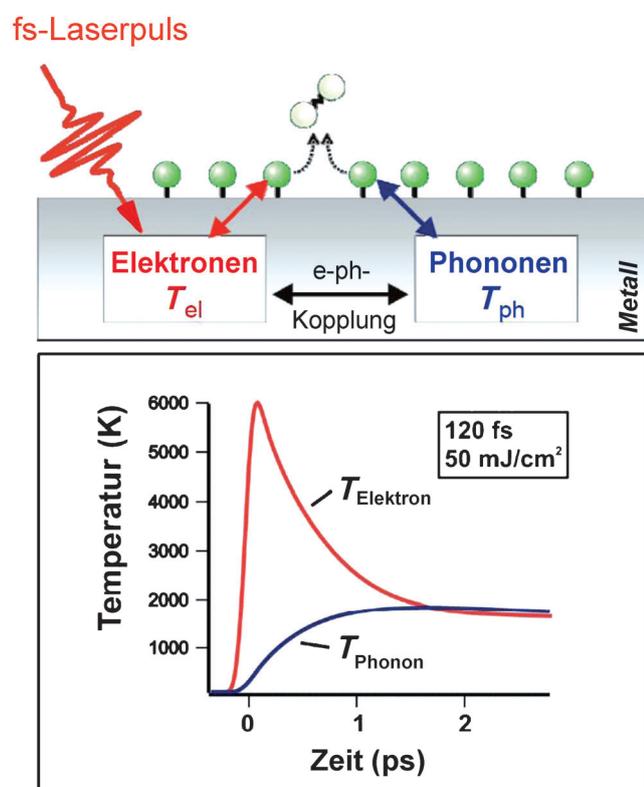


Abbildung 7. Oberflächen-Femtochemie an einer Metalloberfläche. Oben: Schematisches Diagramm des Energieflusses nach Femtosekunden(fs)-Laser-Anregung. Ein fs-Laserpuls regt das elektronische System des Substrats an, welches dann durch Elektronen-Phononen-Kopplung mit den Gitterphononen auf der Pikosekunden(ps)-Zeitskala ins Gleichgewicht kommt. Oberflächenreaktionen können entweder durch nicht-adiabatische Kopplung mit der Verteilung der photoangeregten heißen Elektronen, charakterisiert durch die Elektronentemperatur T_{el} , getrieben sein, oder durch die Aktivierung mit Gitterphononen mit der Temperatur T_{ph} . Unten: Temperaturtransienten für ein Ru-Metallsubstrat für das Elektronen- und Phononen-Wärmebad, jeweils mit den Temperaturen T_{el} und T_{ph} , berechnet mit dem Zwei-Temperaturen-Modell für Parameter des anregenden Laserpulses von 120 fs und 50 mJ cm^{-2} bei 800 nm Mittelwellenlänge.

oberfläche kühlt anschließend ab durch Diffusion ins Volumen und durch Elektronen-Phononen(e-ph)-Kopplung an das Kristallgitter. Hierdurch wird die Phonontemperatur erhöht, was auch zur thermischen Aktivierung chemischer Reaktionen von Adsorbaten führen kann. Man beachte, dass die direkte Photoanregung des Adsorbats in (optisch) dünnen atomaren oder molekularen Schichten vernachlässigbar ist.

Ein wesentlicher Punkt bei der Femtochemie an Metalloberflächen ist, dass innerhalb einer Zeitspanne kürzer als die e-ph-Kopplungszeit sowohl das Elektronen- als auch das Phononen-Wärmebad weit außerhalb des Gleichgewichtszustandes sind (d. h., das elektronische System ist hochangeregt und liefert „heiße“ Elektronen, während das Gitter vergleichsweise „kalt“ ist).^[82] Dies bietet die Möglichkeit, innerhalb dieser Zeitspanne (typischerweise 1 ps) eine nicht-adiabatische Reaktionsdynamik zu induzieren und zu untersuchen sowie solche Prozesse von Reaktionen nahe am Gleichgewicht zu trennen, welche thermisch induziert sind und innerhalb der BO-Näherung beschrieben werden können. Da Oberflächen-Femtochemie durch eine impulsive Laseranregung induziert wird, können verschiedenste Methoden der zeitaufgelösten Laserspektroskopie genutzt werden, um die Dynamik der zugrundeliegenden Elementarprozesse zu studieren und die Mechanismen und Zeitskalen des Energieflusses zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden zu identifizieren. Die zeitliche Entwicklung der elektronischen Struktur und e-ph-Kopplung kann beispielsweise durch zeitaufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie festgestellt werden,^[88,89] während die Schwingungsdynamik der Reaktanten während der Reaktion durch Summenfrequenzgenerations-Spektroskopie analysiert werden kann.^[90]

3.1. Femtosekunden-Laser-induzierte CO-Oxidation an Ru(001)

Im Folgenden diskutieren wir die fs-Laser-induzierte CO-Oxidation an Ru(001) als ein Beispiel für nicht-adiabatische Reaktionsdynamiken an einer Metalloberfläche. Die CO-Oxidation an Ru- und Ru-Oxid-Oberflächen hat als wichtiges Modellsystem für die heterogene Katalyse einige Aufmerksamkeit erfahren. Unter technischen Bedingungen findet die CO-Oxidation an einer Oxidoberfläche statt^[19] (welche bei höheren Temperaturen und Sauerstoffdrücken thermodynamisch bevorzugt ist),^[20] während unter Ultrahochvakuumbedingungen die metallische elementare Ru-Oberfläche thermodynamisch stabil ist. Hier konzentrieren wir uns auf die wohldefinierte $(2 \times 1)\text{-O/Ru(0001)}$ -Oberfläche, auf welcher CO bei 100 K bis zur Sättigung coadsorbiert wurde (für Details siehe Lit. [91]). Es ist wichtig zu bemerken, dass sich in diesem System aufgrund der bemerkenswert hohen Ru-O-Bindungsstärke (4.9 eV/Molekül) thermisch kein CO_2 bilden kann (d. h. durch Aufheizen der Oberfläche). Wenn unter solchen Bedingungen CO_2 -Bildung durch fs-Laser-Anregung induziert werden kann, wird daher ein neuer Reaktionspfad eröffnet, welcher unter Gleichgewichtsbedingungen nicht zugänglich ist.

Abbildung 8 verdeutlicht sowohl die Desorption von CO als auch die Bildung von CO_2 , die durch fs-Laser-Anregung auf der CO/O/Ru(001) -Oberfläche induziert werden.^[91] Die

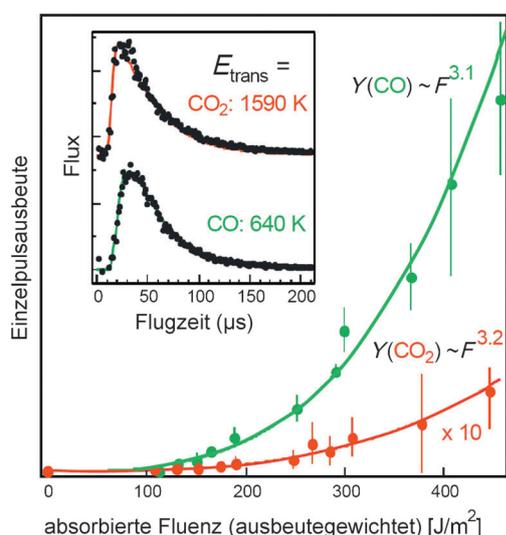


Abbildung 8. Femtosekunden-Laser-induzierte Desorption und Oxidation von CO auf einer (2×1) -O/Ru(001)-Oberfläche: Die Einzelpulsausbeuten der desorbierenden Produkte CO und CO_2 sind nichtlinear abhängig von der absorbierten Fluenz des 800-nm, 110-fs-Laserpulses. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die angepasste Kurve gemäß eines Kraftgesetzes F^n mit dem Exponenten $n \approx 3$. Einschub: Flugzeitverteilungen zeigen eine signifikant höhere Translationsenergie für die CO_2 -Moleküle verglichen mit der Desorption von CO. (Aus Lit. [91].)

Einzelpuls-Ausbeute von CO und CO_2 steigt nichtlinear mit der absorbierten Laser-Fluenz ($Y \approx F^3$), mit einem Verhältnis zwischen CO-Desorption und Oxidation von $Y(\text{CO})/Y(\text{CO}_2) \approx 35$. Die nichtlineare Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der Laser-Fluenz stimmt mit einem Substrat-vermittelten Anregungsmechanismus überein, wie er im Folgenden diskutiert wird. Flugzeitspektren (Abbildung 8, Einschub) zeigen, dass die Translationsenergie der CO_2 -Produkte ($E_{\text{trans}} = 1590 \text{ K}$) beträchtlich höher ist als für die Desorption von molekularem CO ($E_{\text{trans}} = 640 \text{ K}$). Die beobachteten Unterschiede der Translationsenergien der Reaktionsprodukte können verschiedene Ursachen haben. Einerseits kann ein anderer Anregungsmechanismus (phononen- versus elektronenvermittelt) zu einem anderen Energietransfer in die Translationsfreiheitsgrade der desorbierenden Produkte führen (weil andere elektronische Zustände beteiligt sind). Andererseits kann eine Barriere auf der Grundzustands-PES für die CO + O-Reaktion die Dynamik und Energieaufteilung für die CO_2 -Bildungsreaktion beherrschen. Bevor diese Frage jedoch geklärt werden kann, muss der Anregungsmechanismus für die CO-Desorption und -Oxidation bekannt sein.

Ein direkter Weg, Einsichten in die Dynamiken des zugrundeliegenden Anregungsmechanismus zu erlangen und zwischen elektronen- und phononenvermittelten Reaktionspfaden zu unterscheiden, ist durch Zwei-Puls-Korrelationsmessungen gegeben, welche die unterschiedliche Rückmeldezeit des elektronischen und phononischen Systems des Metallsubstrates bei fs-Laseranregung ausnutzt (siehe Abbildung 7). In diesen Experimenten wird die adsorbatbedeckte Oberfläche von zwei kreuzpolarisierten Pulsen nahezu

gleicher Intensität angeregt und die Reaktionsausbeute als Funktion der Puls-Puls-Verzögerung gemessen.^[87,91] Aufgrund der nichtlinearen Fluenzabhängigkeit der Reaktionsausbeute (siehe Abbildung 8), wird die Breite der Zwei-Puls-Korrelation entscheidend vom Anregungspfad abhängen. Eine schmale Halbwertsbreite (FWHM) in der Größenordnung der e-ph-Kopplungszeit ist ein klarer Hinweis auf einen Anregungsmechanismus, bei dem die transiente Verteilung der heißen Elektronen nicht-adiabatisch an das Adsorbat koppelt, da aufgrund des kombinierten Effekts beider Anregungspulse nur für Puls-Puls-Verzögerungen kürzer als die e-ph-Gleichgewichtszeit die Elektronentemperatur signifikant erhöht wird.^[87] Im Unterschied dazu verläuft ein phononenvermittelter Prozess aufgrund der signifikant längeren Energiespeicherungszeit des Gitters verglichen mit dem elektronischen System und der langsameren Kopplungszeit des Phononenbads an die Reaktionskoordinate typischerweise auf einer viel langsameren Zeitskala von mehreren zehn Pikosekunden. Hierbei ist zu bemerken, dass auf diesen Zeitskalen die elektronisch angeregten Zustände des Adsorbat-Substrat-Komplexes relaxiert sind und das elektronische und phononische System äquilibriert ist. Daher wird die Reaktion elektronisch adiabatisch auf der PES des elektronischen Grundzustandes verlaufen. Wir können den letzteren Prozess daher auch als „thermisch aktivierte“ Reaktion bezeichnen, da auf den entsprechenden Zeitskalen die verschiedenen Untersysteme von Elektronen, Phononen und Adsorbatschwingungen weitgehend äquilibrieren.

Abbildung 9 zeigt das Ergebnis zweier solcher Zwei-Puls-Korrelationsmessungen für das System CO/O/Ru(001). Es ist bemerkenswert, dass die für die CO-Desorption und -Oxidation gemessenen Energietransferzeiten sich fast um eine Größenordnung unterscheiden. Die für die CO_2 -Bildung erhaltene ultraschnelle Korrelationszeit von 3 ps FWHM ist typisch für einen Reaktionsmechanismus, der auf nicht-adiabatischer Kopplung zu heißen Elektronen basiert, während die viel langsamere Zeit von 20 ps für die CO-Desorption für

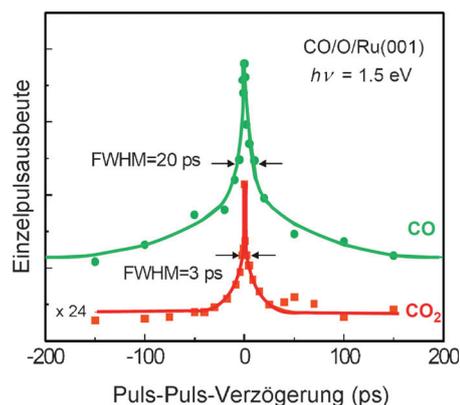


Abbildung 9. Zwei-Puls-Korrelationsmessung der fs-Laser-induzierten CO-Desorption und -Oxidation auf einer CO/O/Ru(001)-Oberfläche (800-nm, 110-fs-Laserpulse, ca. 250 mJ cm^{-2} absorbierte Fluenz). Die Halbwertsbreiten (FWHM) deuten darauf hin, dass die CO_2 -Bildung durch einen von heißen Elektronen induzierten Prozess ausgelöst wird, während die CO-Desorption durch Phononen im Quasigleichgewicht mit dem elektronischen System thermisch aktiviert ist. (Aus Lit. [91].)

einen thermisch aktivierten Prozess durch Kopplung an die Phononen spricht.

Eine quantitative Analyse des Anregungsmechanismus und eine theoretische Beschreibung des Energietransfers vom Laser-angeregten Substrat zu den Reaktanten in der Adsorbatlage kann mithilfe eines Modells erreicht werden, welches auf Reibungskopplung zwischen dem Elektronen- und/oder Phononen-Wärmebad und einem die Adsorbatbewegung repräsentierenden harmonischen Oszillator (Reaktionskoordinate) basiert. Details zu diesem Vorgehen finden sich in Lit. [92]. Für die CO-Oxidation lassen sich sowohl die Zwei-Puls-Korrelationsdaten als auch die Fluenz-Abhängigkeit gut reproduzieren unter der Annahme eines Modells mit rein elektronischer Kopplung (elektronischer Reibung) mit einer ultraschnellen Kopplungszeit von 0.5 ps und einer Aktivierungsenergie von 1.8 eV. Demgegenüber lässt sich der CO-Desorptionsprozess mit einer Aktivierungsenergie von 0.83 eV, die aus der thermischen Desorptionsspektroskopie erhalten wurde, und einer Kopplungszeit von wenigen ps an das Wärmebad der Phononen beschreiben. Daher lässt sich die fs-Laser-induzierte CO-Desorption als „thermischer“ Prozess betrachten. Diese quantitative Analyse bestätigt daher vollständig die Schlussfolgerung über den Anregungsmechanismus für beide Prozesse, die von der qualitativen Betrachtung der Zwei-Puls-Korrelationsmessungen erhalten wurde.

Weitere Einsichten in den Mechanismus der CO-Oxidation können aus Isotopeneffekten gewonnen werden. Für einen elektronengesteuerten Mechanismus führt die kurze Lebenszeit elektronischer Anregungen auf Metalloberflächen zu einer Konkurrenz zwischen der massenabhängigen Beschleunigung auf der PES des angeregten Zustandes und der Relaxation zurück zum Grundzustand. Die Beobachtung eines Isotopieffekts bestätigt nicht nur, dass ein bestimmter Oberflächenprozess elektronenvermittelt ist, sondern ermöglicht auch, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in einer bimolekularen Reaktion wie der fs-Laser-induzierten Reaktion von CO + O zu bestimmen. Bei der Verwendung einer 50:50-Mischung von ^{16}O und ^{18}O zur Präparation eines $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}/\text{CO}$ -Coadsorptionssystems wurde ein bemerkenswert starker Isotopeneffekt gefunden (mit einem Ausbeuteverhältnis von $Y(^{16}\text{OCO}):Y(^{18}\text{OCO}) \approx 2.2$). Dagegen ergab die Isotopensubstitution des CO-Reaktanten ein Ausbeuteverhältnis von nahezu eins. Diese Ergebnisse zeigen klar, dass die Aktivierung der Ru-O-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der CO-Oxidation auf Ru(001) ist. Weiterhin identifizieren Elektronentemperatur-abhängige DFT-Rechnungen^[91,93] für eine (2×1) -O/Ru(001)-Struktur einen ca. 1.8 eV über dem Fermi-Niveau lokalisierten unbesetzten elektronischen Zustand, welcher antibindend bezüglich der Ru-O-Bindung ist. Mit steigender Elektronentemperatur wird dieser Zustand teilweise besetzt, sodass sich der Ru-O-Gleichgewichtsabstand erhöht. Diese Schwächung der Ru-O-Bindung impliziert einen mikroskopischen Mechanismus der elektronenvermittelten Aktivierung in der Reaktion CO + O auf Ruthenium.

Nachdem der Mechanismus der CO-Oxidation bei der Oberflächen-Femtochemie auf Ruthenium identifiziert ist, werden wir uns nun mit der Frage befassen, wie schnell die

Reaktion in Echtzeit abläuft und wie die Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade der Produkte verteilt wird. Das zuvor diskutierte Reibungsmodell ermöglicht eine quantitative Beschreibung der Kopplung zwischen elektronischem System oder den Phononen des Substrats und einer eindimensionalen (1D) Adsorbat-Koordinate, welche mit der Reaktionskoordinate zusammenhängt.^[88] Das Modell wurde ursprünglich entwickelt, um die fs-Laser-induzierte Desorption von zweiatomigen Molekülen entlang der Koordinate des Massenschwerpunktes zu beschreiben, was sich auf ein 1D-Problem reduzieren lässt. Die Oxidationsreaktion CO + O findet jedoch eindeutig auf einer multidimensionalen PES statt, und es ist daher nicht unmittelbar klar, warum ein eindimensionales Modell für eine solche assoziative Desorptionsreaktion anwendbar sein sollte. Nichtsdestotrotz konnte das 1D-Modell erfolgreich auf die Oxidation CO + O^[91] und auf die Rekombination H + H auf Ru(001) angewendet werden.^[94] Zu beachten ist auch, dass das Reibungsmodell die zeitliche Entwicklung von Adsorbattemperaturen angibt, welche jedoch nicht mit der Zeit verwechselt werden sollte, die zur Vollendung der Reaktion benötigt wird, da diese auf einer komplexen Bewegung auf der multidimensionalen PES beruhen kann.

3.2. Multidimensionale Dynamik

Um tiefer in diese Fragen einzudringen, ist eine detaillierte Analyse der multidimensionalen Reaktionsdynamiken erforderlich. Aus experimenteller Sicht verlangt dies die Messung der Energieverteilung in den Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden der desorbierenden Reaktionsprodukte. Von der theoretischen Seite her muss eine solche Analyse die multidimensionale Dynamik unter dem Einfluss der nicht-adiabatischen Kopplung zum Laser-angeregten elektronischen und phononischen System des Substrats erfassen. Bisher konnte eine solch vollständige Analyse nur für die assoziative Desorptionsreaktion von Wasserstoff (H + H \rightarrow H₂) auf Ru(001) durchgeführt werden.^[95,96] Wir fassen daher die wesentlichen Erkenntnisse dieser Studie kurz zusammen und diskutieren diese im Kontext der Oxidationsreaktion CO + O.

Die fs-Laser-induzierte assoziative Desorption von Wasserstoff, d. h. die Rekombination zweier Wasserstoffatome auf Ru(001), wird durch elektronische Reibung (analog zur CO-Oxidation auf Ru)^[95] vermittelt. Die Dynamik dieser Reaktion wurde durch rovibronische zustandsselektive Detektion und Ab-initio-Modelle eingehend studiert.^[96] Die desorbierenden Wasserstoffmoleküle weisen eher eine niedrige Anregung der Schwingungsfreiheitsgrade auf (im Vergleich zur Translation) und noch weniger in der Rotation. So wird die Energie hauptsächlich in die Translationsfreiheitsgrade verteilt, mit einem Verhältnis der Energie zwischen Translation, Schwingung und Rotation entsprechend 5.4:1.3:1. Eine Erklärung für die bedeutend höhere Translationsenergie verglichen zur Schwingung wurde von Luntz et al. mithilfe von Moleküldynamikrechnungen mit elektronischer Reibung gefunden.^[95b] Die elektronischen Reibungskoeffizienten wurden aus zeitabhängigen DFT-Rechnungen erhalten. Für

eine gegebene Laserfluenz (daher auch die zeitliche Entwicklung der Elektronentemperatur) wurden klassische Trajektorien in einer Moleküldynamiksimulation auf einer 2D-PES ausgeführt, die den interatomaren Abstand d (d.h. die H-H-Bindungslänge) und den Abstand des Masseschwerpunkts von der Oberfläche, z , beinhaltet. Durch Auswertung einer angemessenen Anzahl von Trajektorien, welche zur erfolgreichen Desorption führen, konnten die experimentellen Ergebnisse (Zwei-Puls-Korrelation, nichtlineare Fluenzabhängigkeit und Isotopeneffekte) mit bemerkenswert guter Übereinstimmung reproduziert werden.

Abbildung 10 (oben) zeigt eine Beispieltrajektorie für die Bildung eines H_2 -Moleküls in Überlagerung mit dem 2D-Konturdiagramm der PES. Die Auswertung einzelner Trajektorien zeigt, dass die Reibungskopplung zu den Laserangeregten heißen Elektronen zunächst zu einer bevorzugten Anregung der Schwingungscoordinate führt, jedoch der rasche Energieaustausch zwischen der d - und der z -Coordinate entlang der Trajektorie auf dem Weg zur Desorption zu einer „Thermalisierung“ der beiden Freiheitsgrade führt. Die experimentell festgestellte stark verschiedene Energieverteilung in den Translations- und Schwingungsfreiheitsgraden wird vornehmlich durch die Topologie der PES im Grundzustand verursacht, insbesondere durch eine kleine Barriere im Ausgangskanal der Translation. Der Unterschied in der Energieverteilung wird daher nicht durch eine bevorzugte

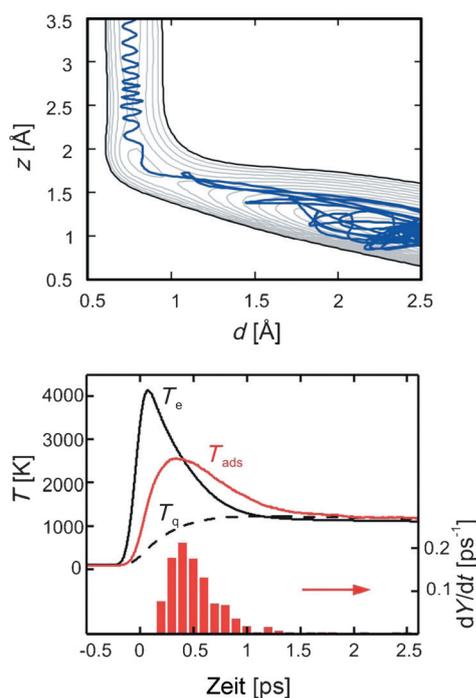


Abbildung 10. Dynamiken der Oberflächenfemtochemie, simuliert mittels Moleküldynamik mit elektronischer Reibung für die Reaktion von $H + H \rightarrow H_2$ auf Ru(001). Das obere Diagramm zeigt eine typische Trajektorie auf einer 2C-„Ellenbogen“-PES (d : interatomarer H-H-Abstand; z : Abstand vom Masseschwerpunkt zur Oberfläche, Konturdiagramm der 2D-PES mit 0.1-eV-Energieintervallen). Das untere Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung der Elektronen-, Gitter- und Adsorbattemperaturen sowie die Desorptionseigenschaft als Funktion der Zeit nach dem Anregungspuls. (Aus Lit. [95b].)

Reibungskopplung an die eine oder andere Coordinate verursacht, sondern durch die Dynamik im Grundzustand. Betrachtet man die kurze Lebenszeit des angeregten Zustandes auf Metalloberflächen, scheint es höchstwahrscheinlich, dass die beobachteten Unterschiede der Translationsenergien von CO und CO_2 aus der Reaktion $CO + O$ ebenfalls durch die Dynamik auf der jeweiligen Grundzustands-PES kontrolliert werden. Die fehlende Information bezüglich der Schwingungs- und Rotationsanregung der desorbierenden CO_2 -Moleküle hindert uns jedoch daran, weitere Schlussfolgerungen über die Topologie der entsprechenden Grundzustands-PES zu ziehen.

Die Analyse solcher Trajektorien ermöglicht Schlussfolgerungen zur Geschwindigkeit und Zeitskala, auf der die Reaktion verläuft, wie in Abbildung 10 (unten) gezeigt. Hier zeigt ein Histogramm der erfolgreichen Desorptionseignisse als Funktion der Zeit nach der Anregung, dass die Reaktion nach einer charakteristischen Zeitspanne von 0.5 ps (im Fall der Wasserstoff-Bildung auf Ru(001)) vollständig abgeschlossen ist. Da die Elektronen mit einer endlichen Kopplungszeit mit der Adsorbatcoordinate wechselwirken, verläuft die Reaktion deutlich verzögert und findet vorwiegend auf der PES des elektronischen Grundzustandes statt, welche die Dynamik der Reaktionsprodukte kontrolliert.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt gezeigt, dass chemische Reaktionen an Metalloberflächen durch elektronische nicht-adiabatische Kopplung mit elektronischen Anregungen im Substrat induziert werden können. Im Fall der CO-Oxidation auf der metallischen Ru(001)-Oberfläche können die elektronischen Anregungen eine Reaktion aktivieren, welche unter Gleichgewichtsbedingungen nicht abläuft. Femtosekunden-Laseranregung kann solche Reaktionen, die durch elektronische Anregung und nicht-adiabatische Kopplung auf einer Subpikometer-Zeitskala vermittelt sind, ultraschnell auslösen. Die Dynamik der Reaktion und Energieverteilung der Reaktionsprodukte sind jedoch durch die im Grundzustand ausgeübten Kräfte bestimmt.

4. CO-Oxidation an trägerfixierten Modellkatalysatoren

Technisch eingesetzte disperse Metallkatalysatoren bestehen aus Metallnanopartikeln, welche die katalytische Aktivität bestimmen, und einem morphologisch komplexen Oxidträger, an dem sie verankert sind.^[96,97] Die Präparation findet fast immer über Imprägnierung aus der Lösung statt. Die so entstehenden Partikel sind nicht homogen bezüglich Größe und räumlicher Verteilung, und sie werden üblicherweise mit Elektronenmikroskopie und über ihre chemische Reaktivität charakterisiert. Die katalytische Aktivität wird durch die Oberflächenstruktur des Systems bestimmt, welche über die Techniken der Oberflächenphysik nur schwer zugänglich ist, da die meisten Trägermaterialien Isolatoren sind. Hierdurch sind Techniken mit Elektronen und Ionen als Informationsträger ungeeignet.^[98,99] Der Einsatz dünner, hochgeordneter Oxidfilme als Trägermaterialien, welche sich während der Messung nicht aufladen, bietet eine ideale Lösung dieses Problems und erlaubt es uns, etwas von der

Komplexität der technisch eingesetzten dispersen Metallkatalysatoren einzufangen, während wir die Methoden der Oberflächenforschung zum Einsatz bringen können, um Oberflächen auf atomarer Ebene zu untersuchen.

Es gibt zwei Arten von Modellsystemen. Im ersten Fall wird ein disperses trägerfixiertes Metall auf einem Oxidträger modelliert.^[6,98–103] Diese erste Art basiert darauf, das Volumen eines Oxidträgers mit Dünnschichttechniken zu simulieren. Bei der zweiten Klasse von Modellsystemen benutzt man die Schichtdicke der Oxidfilme und die Oxid-Metall-Grenzschicht, um die elektronische Struktur des Systems zu kontrollieren.^[101,102] Damit kann z. B. der Ladungszustand eines Metallatoms oder eines Nanopartikels oder, durch das chemische Potential der Gasphase, der Film selbst beeinflusst werden, sodass man zu einer katalytisch aktiven Phase kommt. Die Phänomene, die man auf dieser zweiten Klasse von Materialien beobachtet, werden durch die Flexibilität, die das Gitter eines dünnen Films im Vergleich zum makroskopischen Material aufweist, bestimmt, wodurch ein neuer Weg zum Katalysator-Design beschritten werden kann.

Wir konzentrieren uns hier auf den letzteren Fall, für den die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat auf dem Film und der Metall-Oxidträger-Grenzfläche die Eigenschaften bestimmt.^[102]

Um die Situation im Sinne einfacher physikalischer Modelle zu analysieren, muss man beispielsweise die Größen betrachten, die den Elektronentransfer vom Metallsubstrat durch den Film bestimmen.^[37] Einerseits muss man das Ionisationspotential für die Anregung eines Elektrons der Metalloxidgrenzfläche betrachten, das im Allgemeinen nicht einfach der Austrittsarbeit des Metalls entspricht, da es durch die Gegenwart einer Oxid-Lage erheblich verändert wird. Andererseits muss man die Elektronenaffinität der auf der Oxidoberfläche adsorbierten Spezies berücksichtigen, welche wiederum durch Wechselwirkungen mit der Oxidoberfläche beeinflusst werden kann. Wenn die Energiebilanz zwischen diesen Größen zu einem Energiegewinn führt, dann ist der Elektronentransfer prinzipiell möglich. Dies ist jedoch nur ein Teil der korrekten Beschreibung, da es nicht offensichtlich ist, wie die Größe(n) von der Filmdicke abhängen, weil die Energiebilanz für sehr dünne Filme nur schwach von der Filmdicke abhängt! Im Falle von Filmen mit mehreren Nanometern Dicke geht die Tunnelwahrscheinlichkeit natürlich gegen null. Aber warum würde ein Oxidfilm mit drei Lagen sich von einem solchen mit acht Lagen bezüglich der Tunnelwahrscheinlichkeit unterscheiden? Dies hängt mit der erhöhten Gitterflexibilität von sehr dünnen Filmen zusammen, welche sich sehr rasch mit dem dicker werdenden Film ändert, und sich schnell dem Phononenverhalten des Kristalls oder einer das Volumen terminierenden Oberfläche annähert. Anders ausgedrückt hat ein dünner Film die Fähigkeit, die durch Elektronentransfer akkumulierte Ladung durch Gitterverzerrung zu stabilisieren, eine Eigenschaft, die ein dicker Film nicht aufweist. Dieses Phänomen wird auch als polaronische Verzerrung bezeichnet und ist aus der Physik der Metall- und Halbleiterkontakte bekannt. Man kann dies nutzen, um Materialkombinationen von dünnen Oxidfilmen auf Metallen zu wählen, um Systeme mit spezifischen elektronischen Eigenschaften bezüglich Elektronentransfer zu

erhalten. Dies kann dann zu spezifischer chemischer Reaktivität führen. Vergleicht man beispielsweise Kationen, Anionen und neutrale Teilchen der gleichen Spezies, so zeigen sie unterschiedliches chemisches Verhalten und können verschiedene chemische Reaktionen eingehen! Wenn wir also erfolgreich spezifische Trägersysteme entwerfen, die die Bildung spezifischer Ladungszustände begünstigen, könnten wir an einen Punkt gelangen, an dem wir Katalysatoren für spezifische Reaktionen maßschneidern. Unter Reaktionsbedingungen muss man natürlich die Gegenwart der Gasphase ebenfalls berücksichtigen, wenn man den Elektronentransfer durch Materialdesign zu kontrollieren versucht, da die Gasphase das chemische Potenzial des Katalysators bestimmt.

Die im Folgenden beschriebenen Beispiele befassen sich mit zwei speziellen Fragen: einerseits mit dem Ladungszustand von Metallclustern auf Oxidfilmen und andererseits mit der Frage der starken Metall-Träger-Wechselwirkung, bei der dünne Oxidfilme Nanopartikel überziehen und deren Reaktivität verändern.

4.1. Au-Partikel auf Magnesiumoxidschichten

Schon M. Haruta^[100] zeigte, dass kleine Goldpartikel von 3–4 nm Größe auf Titandioxid eine hohe katalytische Aktivität für eine Vielzahl interessanter chemischer Reaktionen aufweisen. Solche Systeme katalysieren überraschenderweise (da Au nicht für seine hohe chemische Reaktivität bekannt ist) CO-Oxidationen schon bei Raumtemperatur oder sogar bei tieferen Temperaturen. Die Beobachtungen von Haruta hatten viele Studien mit Gold zur Folge, mit dem Ziel, die Gründe für diese hohe chemische Reaktivität zu enthüllen. Trotz vieler Fortschritte wurde dieses Rätsel bisher nicht vollständig gelöst.^[37,101,102] Eine offene Frage betrifft den Ladungszustand der Au-Partikel und seinen Einfluss auf die Reaktivität. Eine andere Frage bezieht sich auf die reaktiven Zentren der Au-Partikel. Man könnte die gleiche Reaktivität für alle Au-Atome auf dem Partikel erwarten, oder aber von spezifischen Zentren ausgehen, die allein für die Reaktivität verantwortlich sind. Beispielsweise könnten Au-Atome an der Partikelkante, die im Kontakt mit dem Oxidsubstrat stehen, aber dennoch von der Gasphase aus zugänglich sind, mögliche Kandidaten für solche Zentren sein. Um der Lösung näher zu kommen, wurden Proben mit Partikeln verschiedener Größen präpariert, beginnend bei einzelnen Au-Atomen bis hin zu Clustern mit 70 oder mehr Atomen auf dreilagigen MgO(100)-Filmen.

Der MgO-Film wächst epitaktisch auf einer Ag(001)-Oberfläche und bedeckt diese vollständig. Seine Schichtdicke wurde so gewählt, dass Elektronen von der MgO/Ag-Grenzfläche zu den adsorbierten Au-Partikeln gelangen können. Dieser Ladungstransfer wird an der Verteilung einzelner Au-Atome auf einem solchen MgO(100)-Film sichtbar (Abbildung 11 a).^[103] Die Au-Atome vermeiden den Kontakt untereinander aufgrund der negativen Ladung, die zur Abstoßung zwischen den Atomen führt und somit zu einem Benetzen der Oberfläche. Wird mehr Gold aufgedampft, bildet sich eine Vielzahl von Au-Aggregaten (Abbildung 11 b).^[104] Die gezeigten Strukturen sind entweder Atome (als Pfeile

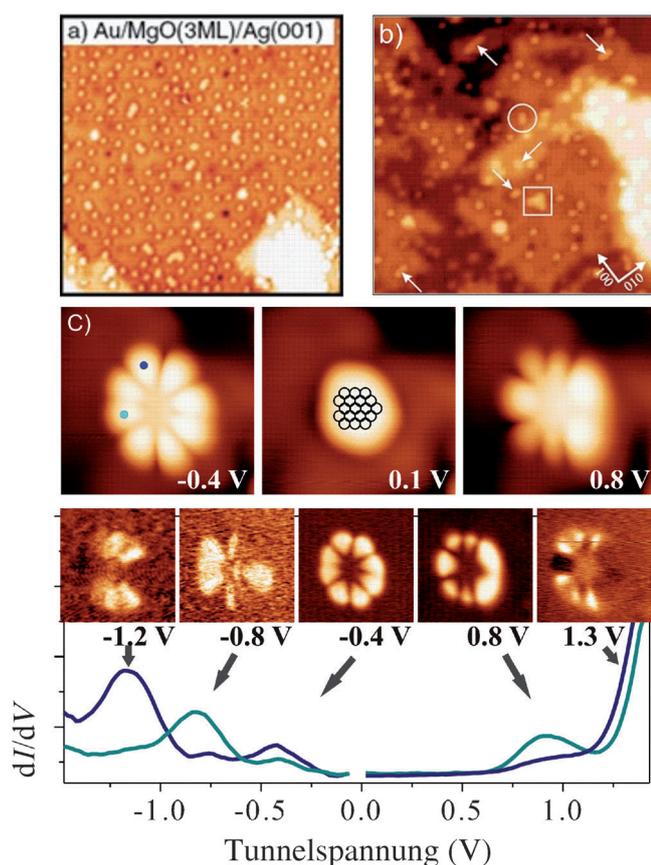


Abbildung 11. Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen von a) Au-Atomen auf einem dreilagigen MgO(100)-Film auf Ag(100)^[106] und b) Au-Clustern verschiedener Größe und Geometrie auf einem dreilagigen MgO(100)-Film auf Ag(100). Die Substratorientierung ist durch die Miller-Indizes angezeigt, und Atome (Pfeile), eindimensionale Aggregate (Kreis) und zweidimensionale Aggregate (Quadrate) sind in den Bildern markiert.^[106] c) Serie von Bildern von Au₁₈ bei drei verschiedenen Tunnelspannungen sowie Tunnelspektren von Au₁₈ von -2.0 eV bis $+2.0$ eV, aufgenommen auf zwei verschiedenen, farblich markierten Spitzenpositionen (siehe Bild bei -0.4 eV). Für die beobachteten Maxima und den Beginn des Leitungsbandes wurden Leitfähigkeitsaufnahmen gemacht.^[107]

angedeutet), eindimensionale (Kreise) oder zweidimensionale (Quadrate) flache Objekte. Dies spiegelt die Benetzung der Oberfläche wider, welche bei zunehmender Bedeckung beobachtet wird und auch bei Raumtemperatur stabilisiert werden kann.^[105] Wären die Experimente auf einem dicken MgO(100)-Film durchgeführt worden, wären stattdessen dreidimensionale Objekte gewachsen, wie es für Metallwachstum auf Oxiden üblich ist. Dünne Oxidfilme können offenbar als Abstandhalter für das Wachstum von ideal flachen Metall-Isolator-Strukturen in kleinsten Abmessungen genutzt werden. Es ist jedoch wichtig zu bemerken und daran zu erinnern, dass diese Aussage stark vom System abhängt. Hätten wir Pd anstelle von Au auf den MgO-Film aufgebracht, hätten wir letztendlich das Wachstum von dreidimensionalen Objekten beobachtet, wobei zu Beginn des Aufdampfens neutrale Pd-Atome in einer unregelmäßigen diffusionskontrollierten räumlichen Verteilung vorgelegen hätten.^[103,106] Daher ist die allgemeine Aussage, die sich häufig

in der Literatur^[106] findet, dass dünne Filme nicht als Modell für makroskopische Oxidmaterialien dienen können, sehr irreführend, da dies stark vom untersuchten System abhängt.

Wie oben erwähnt, wurden Cluster verschiedener Größe systematisch untersucht. Vorrangig wurden lineare Au₁- bis Au₇-Cluster und zweidimensionale Au₁₀- und Au₂₀-Cluster betrachtet.^[113,108] Einige Beispiele wurden genauer studiert. Abbildung 11 c enthält STM-Aufnahmen eines flachen Au₁₈-Clusters,^[114] die bei verschiedenen Spannungen aufgenommen wurden. Darunter sind die differenzierten Strom-Spannungskurven (Rastertunnelspektren) aufgeführt, für die die Spitze entsprechend der farbigen Markierungspunkte im Bild positioniert wurde. Das Aussehen der STM-Bilder hängt offensichtlich drastisch von der Spannung ab, die für die Abbildung benutzt wurde. Dies ist eine Folge der Quantenmechanik, die natürlich die elektronische Struktur solcher kleiner Objekte bestimmt. Die Wechselwirkung der ungepaarten 6s-Elektronen der Au-Atome des Clusters führt zu Elektronenwellenfunktionen des Clusters, die einem Elektronengas entsprechen, welches durch einen zweidimensionalen Potentialwall begrenzt wird. Das Potential und die Anzahl der Elektronen bestimmen die Zahl der Knoten der Elektronendichte. Der Au₁₈-Cluster ist, wie das Schema im Ausschnitt von Abbildung 11 c (Mitte) zeigt, asymmetrisch. Durch Wegnahme des Au-Atoms ganz rechts könnte man einen symmetrischen Au₁₇-Cluster erhalten. Nebenbei sei bemerkt, dass die Stöchiometrie eines vorliegenden Clusters mithilfe von Spitzen-Manipulationsmethoden bestimmt werden kann.^[109,110,115] Um die elektronische Struktur zu erfassen, betrachten wir die Rastertunnelspektren, die in Abbildung 11 c gezeigt sind. Die Maxima entsprechen den Clusterzuständen, deren Elektronenverteilung durch die Leitfähigkeitsaufnahmen oberhalb der Spektren abgebildet sind. Man kann die Position der Knotenebenen in der räumlichen Elektronenverteilung erkennen. Auch die durch das achtzehnte Atom verursachte Asymmetrie ist deutlich erkennbar. Aus der Position der Knoten wird klar, warum nicht alle Maxima in den Spektren, die bei unterschiedlicher Positionierung der Tunnelspitze erhalten werden, beobachtbar sind: Wenn die Spitze innerhalb einer Knotenebene positioniert wird, kann kein Strom für den spezifischen Zustand aufgenommen werden, und somit gibt es in der Ableitung kein Maximum. Tunnelspektren können sowohl für besetzte (negative Spannung) als auch für unbesetzte Zustände (positive Spannung) aufgenommen werden. Dies erlaubt es, in Kombination mit Modellrechnungen und Symmetriebetrachtungen, die Elektronen im Cluster zu „zählen“.^[111,114] Für Au₁₈ wurde eine Ladung gefunden, die vier zusätzlichen Elektronen entspricht. Daher heißt die korrekte Beschreibung des Systems Au₁₈⁴⁻ planar/MgO(100).

Derartige Betrachtungen können auf Au-Cluster jeder Größe angewendet werden. Betrachten wir nun eine größere Au-Insel mit mehr als 100 Au-Atomen in Abbildung 12 a. Es sind Leitfähigkeitsaufnahmen gezeigt.^[112] Diese Aufnahmen können durch die Berechnung von zweidimensionalen Au-Inseln mit Ecken und Kanten gut simuliert werden. Es zeigt sich, dass die Ladung vor allem an den Kanten und bevorzugt an den Ecken der Inseln lokalisiert ist. An diesen Positionen binden Akzeptormoleküle wie CO und O₂, da die Au-Atome

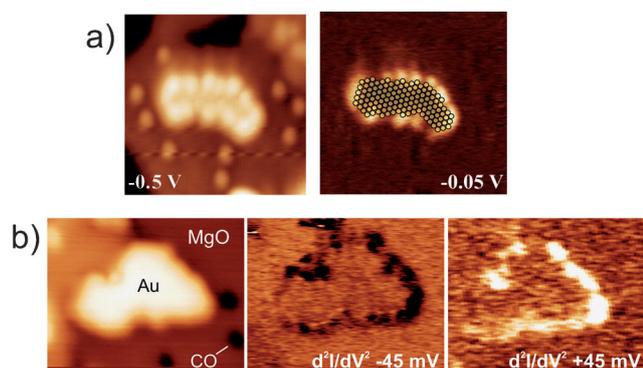


Abbildung 12. Rastertunnelaufnahmen^[119] von größeren Au-Inseln auf drei Lagen MgO(100) auf Ag(100): a) Aufnahme bei $U_s = 0.5$ eV und Leitfähigkeitsaufnahme mit Betonung der Zustände an den Kanten. Ein schematisches Atommodell der Insel ist als Überlagerung dargestellt. b) STM-Aufnahme einer beliebigen Insel nach Behandlung mit CO (links). Inelastische Tunnelaufnahme derselben Insel, aufgenommen mit der Energie der frustrierten CO-Rotorfrequenz für Verlust und Gewinn (45 meV) (Mitte + rechts).^[113]

koordinativ ungesättigt sind. Abbildung 12b liefert den experimentellen Beweis hierfür: Links gezeigt ist eine topographische Aufnahme einer zufällig gewählten Insel, die CO ausgesetzt wurde, rechts ist die gleiche Insel in einem Modus abgebildet (zweite Ableitung), der die Detektion inelastischer Verluste der Tunnelspannung erlaubt.^[120] In diesem speziellen Fall wurde die charakteristische frustrierte Rotation von adsorbiertem CO bei 45 meV Anregungsenergie für die Abbildung genutzt. In den Aufnahmen findet sich diese Vibration einerseits als Steigerung (hell) und andererseits als Abnahme (dunkel) (beide Prozesse können während des inelastischen Tunnelns vorkommen) nur am Rand der Insel und identifiziert somit eindeutig die bevorzugten Adsorptionsplätze von CO. Denkt man nun an die CO-Oxidation, so ist leicht ein Szenario vorstellbar, in dem sowohl CO- als auch O₂-Moleküle an den Clusterrändern adsorbieren und O₂ entweder direkt oder nach der Dissoziation mit dem coadsorbierten CO zu CO₂ reagiert. Mit diesem Beispiel wollen wir die Welt der trägerfixierten Metallcluster verlassen und uns der Reaktivität der dünnen Oxidfilme selbst zuwenden.

4.2. CO-Oxidation auf einem hochreaktiven FeO(111)-Film auf Pt(111)

Starke Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI; strong metal-support interactions) werden für bestimmte katalytische Systeme beobachtet, in welchen Metallpartikel (wie Pd und Pt) stark mit einem reduzierbaren Träger (wie Titandioxid) wechselwirken und nach dem Heizen bei erhöhten Temperaturen von einem dünnen Oxidfilm bedeckt werden.^[114,115,119] Derartige Systeme weisen normalerweise eine verringerte katalytische Aktivität auf. Der Oxidfilm führt zu einer starken Verminderung der Adsorptionskapazität und somit zu einer Deaktivierung des Systems. Es gab viele Versuche, die Natur des migrierenden Oxidfilms aufzuklären, auch auf Modellsystemen. Das am besten untersuchte System ist Pd/TiO₂, doch sogar in diesem Fall waren

die Versuche, die exakte Natur des Oxids zu identifizieren, nicht erfolgreich.^[116,117] Erst kürzlich konnten wir ein anderes SMSI-Modellsystem präparieren, für das wir in der Lage sind, die Natur des migrierenden Films zu bestimmen. Es handelt sich um Pt auf Fe₃O₄(111), gewachsen auf einem Pt(111)-Einkristall.^[118,119]

Abbildung 13 zeigt eine STM-Aufnahme dieses Systems nach dem Heizen auf 850 K. Nach dieser Behandlung ist die Kapazität für CO-Adsorption drastisch reduziert, was typisch für einen SMSI-Effekt ist.^[121,122] Ein genauer Blick auf die STM-Aufnahmen zeigt wohlstrukturierte und facettierte Nanopartikel. Darüber hinaus zeigen atomar aufgelöste Aufnahmen eine Korrugation, die nicht vom Pt stammt, sondern von einem hochgeordneten zweilagigen FeO-Film, der bereits ausführlich charakterisiert und in der Literatur beschrieben wurde.^[120–123] Eine schematische Abbildung der Situation ist in Abbildung 13 gezeigt, und auch die Adhäsionsarbeit von Pt auf Fe₃O₄ ist angegeben.^[121c] Ein Vergleich mit Pd auf verschiedenen Substraten zeigt, dass Pt auf dem gleichen Substrat stärker bindet als Pd.^[124,126] Diese erhöhte Adhäsionsarbeit ist vermutlich verantwortlich für das Auftreten des SMSI-Phänomens. Da der Oxidfilm identifiziert wurde, kann man nun die Komplexität des Modellsystems reduzieren, indem man die Eigenschaften der FeO-Doppellage auf einem Pt(111)-Einkristall studiert. Seine Struktur wurde detailliert untersucht und auf atomarer Ebene charakterisiert.^[128–130] Aufgrund der großen Diskrepanz zwischen

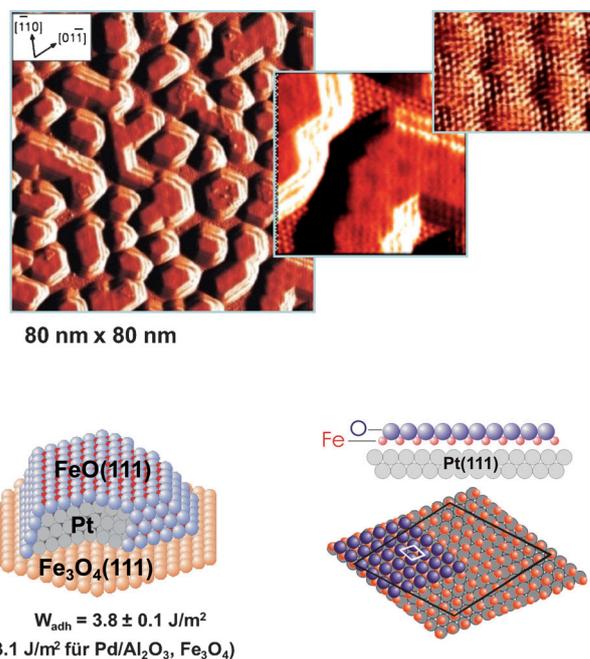


Abbildung 13. Rastertunnelaufnahmen von Pt-Nanopartikeln auf einem Fe₃O₄(111)-Film auf Pt(111) (die Filmdicke des Magnetits repräsentiert das Kristallvolumen) nach Heizen auf 850 K.^[125,126] Schematische Darstellung der gebildeten FeO-umschlossenen Pt-Nanopartikel zusammen mit der über Wulff-Kaichev-Analyse bestimmten Adhäsion (W_{adh}) im Vergleich zu den genauso bestimmten Werten für Pd auf verschiedenen Trägern.^[126,132] Schematische Darstellung des doppellagigen FeO-Films auf Pd(111) mit den bestimmten Strukturparametern.^[128,129]

der FeO-Gitterkonstante und der von Pt(111) entsteht ein Gitter mit großer Elementarzelle, welche ein typisches Moiré-Muster in der STM-Aufnahme verursacht. Dieser Film ist unreaktiv im Ultrahochvakuum.^[125] Die Situation ist jedoch eine andere, wenn man das System auf CO-Oxidation bei Umgebungsbedingungen (1 atm) in einem Reaktor^[125] mit genauer Kontrolle der relativen Anteile von Sauerstoff (ein Anteil, 20 mbar), Kohlenmonoxid (zwei Anteile, 40 mbar) und Helium als Puffergas untersucht. Steigert man die Temperatur linear mit 1 K pro Minute von 300 K auf 455 K, beginnt die CO-Oxidation bei 430 K.

Die interessante Beobachtung ist, dass dieses FeO/Pt-(111)-System bei dieser Temperatur um mehr als eine Größenordnung reaktiver ist als reines Platin. Normalerweise führt SMSI zu einer reduzierten Aktivität, während wir hier eine starke Aktivitätssteigerung beobachten. Andere Studien ähnlicher Art in Abhängigkeit anderer Gaszusammensetzungen sowie thermische Desorptionsstudien, STM-Untersuchungen und detaillierte DFT-Rechnungen decken ein interessantes Szenario auf, mit dem wir dieses Phänomen erklären können.^[125]

Dieses Szenario ist in Abbildung 14a dargestellt. Die Gasphase bestimmt das chemische Potential des Systems. Die gezeigten Elementarschritte basieren auf DFT-Rechnungen. Sauerstoff wechselwirkt mit dem zweilagigen FeO-Film auf Pt(111) durch das „Hochziehen“ eines Eisenatoms über die Sauerstofflage. Dies senkt die lokale Austrittsarbeit an der Grenzfläche und ermöglicht einen Elektronentransfer zum Sauerstoff, gefolgt von der Bildung eines transienten O_2^-

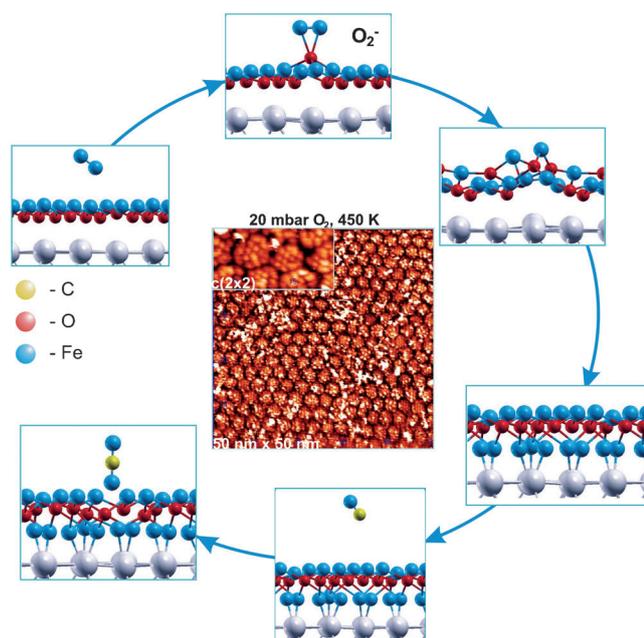


Abbildung 14. Schematische Darstellung der Ergebnisse von DFT-Rechnungen zur Simulation der Elementarschritte der FeO/Pt(111)-Wechselwirkung mit Sauerstoff zur Bildung einer reaktiven FeO_{2-x}-Intermediat-Dreifachlage und der anschließenden Oxidation von CO zu CO₂ durch diese Lage in einem Eley-Rideal-Mars-van-Krevelen-Mechanismus nach Pacchioni, Noguera et al.^[125] In der Mitte ist eine experimentelle STM-Aufnahme der in situ hergestellten FeO-Dreifachlage gezeigt.^[125]

Moleküls, das dissoziiert und zu einer höheren Sauerstoffbedeckung durch die Bildung einer lokalen O-FeO-Dreifachlage führt. Es gibt tatsächlich eine Anzahl experimenteller Beweise für das Vorhandensein einer solchen Dreifachlage. Das mittlere Feld in Abbildung 14 zeigt eine STM-Aufnahme einer solchen in situ im Mikroskop gebildeten Dreifachlage bei erhöhtem O₂-Partialdruck.^[125,128] Deren Erscheinungsbild wird insbesondere durch die Moiré-Struktur der FeO-Doppellage bestimmt und füllt 80–90% der Oberfläche aus, wie auch aus der thermischen Desorptionsspektroskopie hervorgeht. Die Bilder stimmen vollständig mit der Berechnung überein, obwohl die letztere nicht die inselartige Morphologie widerspiegelt aufgrund der unmöglich zu implementierenden Größe der Elementarzelle, ohne die aber nicht alle Details vollständig reproduzierbar sind. Wird die Dreifachlage Kohlenmonoxid ausgesetzt, so wird dieses CO über einen Eley-Rideal-Mechanismus zu CO₂ oxidiert und hinterlässt eine Sauerstofffehlstelle im Film. Bei einem ausreichend hohen Sauerstoffpartialdruck wird die Sauerstofffehlstelle wieder besetzt und die Dreifachlage wiederhergestellt. Ist die Gasphase jedoch arm an Sauerstoff, kommt die Reaktion letztendlich zum Stillstand, da die Dreifachlage zerstört wird. Wir haben experimentell nachgewiesen,^[125] dass der Eisenoxidfilm unter sauerstoffarmen Bedingungen kleine Eisenoxidpartikel bildet, wobei die darunterliegende Pt(111)-Oberfläche frei wird und dann die Reaktivität des Systems bestimmt. Durch Aufheizen der „entblößten“ Oberfläche wird die FeO-Doppellage wiederhergestellt, welche dann bei höheren Sauerstoffpartialdrücken wieder in die Dreifachlage überführt werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir in der Lage sind, die beobachteten Phänomene auf der Basis ähnlicher Prinzipien zu verstehen, wie wir sie bei den ersten Beispielen der trägerfixierten kleinen Metallcluster benutzt haben: Der Elektronentransfer zum Sauerstoff und damit der entscheidende Schritt in der Initiation dieses Prozesses wird durch die Flexibilität des dünnen Films möglich. Es lässt sich schlussfolgern, dass wir ein Konzept gefunden haben, katalytische Systeme in einem bisher nicht beachteten Licht zu betrachten. Ein genauer Blick zeigt jedoch, dass dieses Konzept schon in den späten 40er Jahren des vorigen Jahrhunderts von Cabrera und Mott^[126] zur Beschreibung von Metalloxydationen sowie in den 50er und 60er Jahren von F. Vol'kenshtein zur Erklärung der katalytischen Aktivität angewendet wurde.^[127] Ein Zitat aus einer Publikation aus dem Jahr 1966 bestätigt dies:^[7] „...die Halbleiter-(Oxid)-Schicht resultiert aus der Oxidation des Metalls, und ihre Schichtdicke kann häufig bis zu einem gewissen Grad kontrolliert werden. ... Durch Variieren der Dicke ... ist es möglich ..., die Adsorptionskapazität, die katalytische Aktivität und die Selektivität ... zu kontrollieren. Es wäre interessant, die Adsorptions- und katalytischen Eigenschaften einer Halbleiterschicht auf einem Metall zu untersuchen, sowie deren Veränderung während des Filmwachstums.“ Dieses Konzept wurde in den späten 80er Jahren von Frost^[128] wiederbelebt und anschließend von Boudart^[129] und Poncé^[130] diskutiert. Es wurde dann vergessen und nicht weiterverfolgt, vermutlich weil die Werkzeuge, mit denen man diese Systeme systematisch auf atomarer

Ebene untersuchen kann, noch nicht verfügbar waren. Diese Zeit ist nun gekommen!

Dünne Oxidfilme auf Metallsubstraten repräsentieren offenkundig eine interessante und vielversprechende Materialkombination. Es ist möglich, altbekannte Konzepte aus der Halbleiterphysik zu verwenden, um die zugrundeliegenden Prinzipien zu verstehen und mit deren Hilfe Modellsysteme zu entwerfen, um in elementare Fragen der Katalyse Einblick zu gewinnen. In beiden genannten Beispielen bestimmt der Elektronentransfer die Reaktivität. So sind auch Materialkombinationen denkbar, die den Elektronentransfer für bestimmte Moleküle begünstigen und spezifische selektive Reaktionen induzieren. Vielleicht können diese neuen (alten) Konzepte als Leitlinie verwendet werden, um Katalysatoren zu entwerfen. Es ist noch wichtig zu bemerken, dass die Verfügbarkeit der entsprechenden experimentellen Techniken extrem wichtig ist. Das Entwickeln einer Anzahl nutzbringender experimenteller Techniken zur Untersuchung katalytischer Prozesse *in situ* ist ein Kernziel der experimentellen Forschung.

5. CO-Oxidation als Sondenreaktion in der industriellen Katalyse

Technische Katalysatoren mit komplexer Struktur stellen eine analytische Herausforderung dar, wenn es um die Bestimmung der Anzahl der aktiven Zentren pro Flächeneinheit geht. Diese Größe ist jedoch eine Grundvoraussetzung für die Quantifizierung der „katalytischen Aktivität“. Mit dem Konzept der Wechselzahl steht uns ein einheitliches System für den Vergleich verschiedener Katalysatoren in einer spezifischen Reaktion zur Verfügung, vorausgesetzt wir kennen die Anzahl der aktiven Zentren pro Gewichtseinheit oder Flächeneinheit. Es ist allerdings mehr als kompliziert, die Anzahl der aktiven Zentren auf einem realen Katalysator zu bestimmen. Eine Möglichkeit, diese Größe zu erhalten, ist die Verwendung einer Sondenreaktion, die mit bekannter Kinetik auf genau solchen (oder chemisch ähnlichen) aktiven Zentren abläuft, wie sie in der gesuchten, kinetisch komplexeren Reaktion benötigt werden. Für katalytische Redoxreaktionen (Hydrierungen, Oxidationen) ist die CO-Oxidation eine geeignete Sondenreaktion. Diese ist eine Redoxreaktion, die mit einem „einfachen“ Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft und unkompliziert quantifizierbar ist, da CO₂ als einziges Reaktionsprodukt auftritt und leicht von den meisten relevanten Katalysatoroberflächen desorbiert, wobei es einige Ausnahmen gibt.^[7]

Wie in der Einleitung dargestellt wurde, ist uns aus der Oberflächenforschung^[18,21] bekannt, dass die CO-Oxidation ohne Materiallücke sowohl auf Einkristall-Modelloberflächen als auch auf realen Katalysatoren stattfinden kann. Im Falle von Pd wurde dies in zwei eingehenden Molekularstrahlstudien auf Einkristallen^[4] und auf trägerfixierten Nanopartikeln^[6] nachgewiesen. Für verschiedene Katalysatoren wird die Art der vorhandenen aktiven Zentren über die entsprechenden Aktivierungsenergien und die Anzahl der aktiven Zentren über die Umsetzung von CO verglichen. Auf diese Art werden extrinsische Testvariablen ausnormalisiert,

gesetzt den Fall, dass die Tests ohne makroskopische Transportlimitation ausgeführt werden. Der Vergleich von einkristallinem Pd und Pd-Nanopartikeln ergab einen gemeinsamen Referenzwert für die Aktivierungsenergie für die CO-Oxidation auf Pd-Metall von 135 kJ mol⁻¹.

Es ist jedoch nicht möglich, mechanistische Informationen aus derartigen Größen zu schlussfolgern, da die Aktivierungsenergie mit einem ganzen Netzwerk von Elementarschritten der Adsorption, Oberflächendiffusion und Reaktionen zusammenhängt. Dies wurde in den Molekularstrahlstudien^[4] diskutiert, gefolgt von einer auch heute noch relevanten allgemeinen Kritik bezüglich der Überinterpretation von makrokinetischen Observablen im „mechanistischen“ Sinne. In späteren Arbeiten wurde eine Reihe von messbaren Aktivierungsbarrieren für verschiedene Grenzfälle von Adsorption und Reaktion zwischen 58 kJ mol⁻¹ und 146 kJ mol⁻¹ für Pd(111) gefunden. Dies bedeutet, dass jeder Wert innerhalb dieser Grenzen zur CO-Oxidation auf metallischem Pd gehören kann. Anders kann unter gleichen Testbedingungen nur die Struktur der Oberfläche sein, die den Oxidationsmechanismus kontrolliert. Oberflächendynamiken,^[12a] die im Falle ausreichender räumlicher Kopplung zu oszillierendem Verhalten führen, können immer dann auftreten, wenn Grenzfälle der Oberflächenstruktur mit kleinen energetischen Unterschieden im thermodynamisch offenen System koexistieren.^[29] Sondenreaktionen sollten daher nicht überinterpretiert werden: Aufgrund der Kooperation von verschiedenen Elementarschritten der Sondenreaktion sind sie empfindlich für verschiedene Flächeneigenschaften, die in einer Serie von Proben variieren können.

Beachtet man diese Einschränkungen, kann man die CO-Oxidation dennoch als Sonde einsetzen, um Zentren am Katalysator zu finden, die die Koexistenz von chemisorbiertem CO und atomarem, elektrophilem Sauerstoff ermöglichen. Diese Zentren müssen daher über ein Ensemble von Atomen verfügen, die eine Elektronen-akzeptierende Lewis-Funktion für die CO-Adsorption ermöglichen, genauso wie die Stabilisierung der elektronenarmen Form von atomarem Sauerstoff (schwach gebunden), welcher CO oxidieren kann. Gute Katalysatoren für CO finden sich dort im Periodensystem, wo die Fähigkeit zur Elektronen-Rückbindung zu CO begrenzt ist und das Redoxpotential „edel“ genug ist um keine starken Metall-Oxo-Bindungen auszubilden. Dies ist der Fall für die VIII. Gruppe der Metalle, in der wir tatsächlich hochpotente Katalysatoren für die CO-Oxidation finden.

Die folgenden Beispiele von Oxid- und Metallkatalysatoren zeigen, dass derartige Zentren mit verschiedenen chemischen Substanzen realisiert werden können. Daher müssen wir einen „Material-Vorbehalt“ zu dem vorher erwähnten kinetischen Vorbehalt hinzufügen: Bei der Analyse der Ergebnisse der CO-Oxidation als Sondenreaktion sollte nicht versucht werden, auf die chemische Natur der aktiven Zentren zu schließen. Trotz dieser Beschränkungen bezüglich der atomistischen Interpretation von Sondenreaktionsdaten ist es hilfreich, solche Experimente durchzuführen, um eine aussagekräftige Methode zu finden, Katalysatoren in ihrer Leistung zu vergleichen. Diese Methode kann darüber hinaus den elektronischen Zustand von adsorbiertem Sauerstoff

unterscheiden, wenn ein Katalysator sowohl auf seine CO-Oxidationseigenschaften als auch für eine andere Sondenreaktion untersucht wird, welche eine andersartige Selektivität für die elektronische Natur des aktivierten Sauerstoffs aufweist,^[131] wie die Oxidation von Alkoholen.

Das erste Beispiel betrifft die Oxidation von Propan zu Acrylsäure über dem komplexen Oxid MoVNbTeO_{4-x} (M1-Phase).^[132] Die Reaktion verläuft über ein komplexes Netzwerk von Prozessen, die sowohl die Reaktion von nukleophilem Sauerstoff für die C-H-Aktivierung als auch von elektrophilem Sauerstoff für die Addition von Sauerstoff an den Kohlenwasserstoff einschließen.



CO und CO_2 treten zusammen als Nebenprodukte auf, was entweder auf eine Knappheit von elektrophilem Sauerstoff im System hinweist, oder darauf, dass keine Adsorptionsplätze für CO vorhanden sind, was auf einem auf 673 K erhitzten Oxid mit hohem durchschnittlichem Oxidationszustand sehr gut möglich ist. Kinetische Experimente bei Normaldruck mit hochaktivierten Katalysatoren wurden durchgeführt, indem CO anstatt Propan in das System dosiert wurde. Abbildung 15 zeigt die Ergebnisse für zwei verschiedene Katalysatorpräparationen der gleichen M1-Phase. Die Propanumsatzgeschwindigkeit ist um zwei Größenordnungen höher als die von CO, beide beim gleichen chemischen Potential von Sauerstoff gemessen. Das mögliche Blockieren von Zentren durch Wassermoleküle ist nicht verantwortlich für die schlechte CO-Oxidationsaktivität, da das Hinzufügen von 40% Wasserdampf die Reaktionsgeschwindigkeit nur leicht verändert.

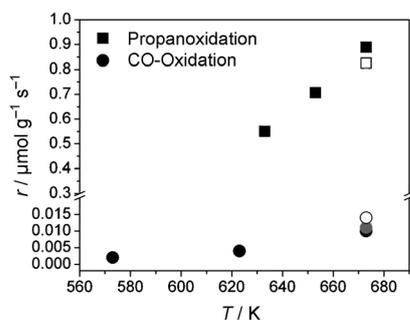


Abbildung 15. Verbrauchsgeschwindigkeiten von Propan und CO über einem polykristallinen komplexen Oxidkatalysator (MoVNbTeO_{4-x} ; M1-Phase). Für die Propanoxidation entspricht das molare Verhältnis der Reaktanten im Reaktor $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 3/6/40/51$ Vol.-%. Die Messungen wurden bei einer Kontaktzeit von $0,81 \text{ g(Kat.) s mL}^{-1}$ (schwarze Quadrate) durchgeführt. Ein anderer M1-Ansatz wurde bei 673 K und einer Kontaktzeit von $0,80 \text{ g(Kat.) s mL}^{-1}$ (offene Quadrate) vermessen. Die CO-Oxidation wurde mit der zweiten Präparation bei einer Kontaktzeit von $1,2 \text{ g(Kat.) s mL}^{-1}$ im wasserfreien Reaktionsgemisch mit $\text{CO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 3/6/0/91$ Vol.-% (schwarze Kreise) durchgeführt. Verringern der Kontaktzeit auf $0,80 \text{ g(Kat.) s mL}^{-1}$ bei 673 K führt nur zu leicht erhöhter CO-Verbrauchsgeschwindigkeit im trockenen Gemisch (graue Kreise) sowie in Gegenwart von 40 Vol.-% Dampf ($\text{CO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 3/6/40/51$, offene Kreise).

Die Propanaktivierung erfordert nukleophilen Sauerstoff.^[133] Im Zuge dieser Reaktion werden am Katalysator Defekte und somit Lewis-Zentren erzeugt, an denen elektrophiler Sauerstoff adsorbieren kann. Die wesentlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit für die CO-Oxidation erlaubt den Schluss, dass die dafür benötigten Zentren nicht Teil der ursprünglichen Katalysatorstruktur sind, da an diese kein elektrophiler Sauerstoff zu adsorbieren scheint. Elektrophiler Sauerstoff kann sich nur als Konsequenz der vorhergehenden Aktivierung von Propan bilden. Adsorption von CO wird nur an Metallzentren mit niedrigen Oxidationszuständen stattfinden, welche auf M1 in der Gegenwart von Sauerstoff nicht existieren, welcher wiederum gebraucht wird, um Propan zu aktivieren und die Zentren für elektrophilen Sauerstoff zu schaffen. Die dynamische Situation der Reaktanten, die den Zustand der Katalysatoroberfläche kontrollieren, ist offensichtlich. Dies erklärt das unerwartete Ergebnis der sehr niedrigen Reaktivität gegenüber CO von M1, ein System, welches sehr wohl nicht-aktivierte Propanmoleküle oxidieren kann. Das Sondenreaktionsexperiment bestätigt weiterhin, dass die CO-Oxidation über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus^[4] auch unter Alkanoxidationsbedingungen verläuft. Ein Eley-Rideal-Mechanismus der CO-Oxidation würde elektrophilen Sauerstoff involvieren, aber keine niedervalenten Adsorptionszentren verlangen, welche nicht mit aktiviertem Sauerstoff auf einer Oxidoberfläche koexistieren können, und könnte daher mit hoher Geschwindigkeit ablaufen.

Ein markantes Beispiel der CO-Oxidation über einer Oxidoberfläche ist der Fall RuO_2 . Gründliche Studien^[134] des Verhaltens von atomarem Sauerstoff auf metallischem Ruthenium zeigten eine komplexe Sequenz von Adsorption über die Bildung eines Gemischs^[135] unter der Oberfläche bis hin zu Oxidation des Kristalls. Die genaue Bestimmung der Struktur der UHV-Termination eines dünnen RuO_2 -Films^[34,136] führte zu Reaktionsstudien, die unter relativ milden Bedingungen ausgeführt wurden und in der „eindeutigen“ Identifikation^[19] dieser Phase als die aktivste für die CO-Oxidation gipfelten. Diese Betrachtungsweise wurde zwar zunächst experimentell bestätigt, wird jedoch von Untersuchungen bei drastischeren Bedingungen (höheren Drücken)^[17] widerlegt, was darauf hindeutet, dass eine chemisorbierte Sauerstofflage und nicht das Oxid die aktivste Phase darstellt. Die angeregte Debatte in dieser Frage führte zu der Hypothese, dass beide Standpunkte bei den jeweiligen Bedingungen zutreffend sind; die Wechselwirkung atomaren Sauerstoffs unter dem bremsenden Einfluss von CO kann zu einer Reihe von unterschiedlichen chemischen Zuständen von Ru führen. Eine Adsorbatphase wird bei zunehmendem chemischem Potential schrittweise in den Bereich unter der Metalloberfläche eindringen, was zu ungeordneten Oberflächen^[146] und schließlich zur Bildung einer dünnen RuO_2 -Schicht führt.^[137] Dies wurde durch Photoemissionsmessungen^[138] im mbar-Druckbereich und durch Photoelektronenmikroskopie^[22] experimentell bestätigt. Die höchste Aktivität für CO-Oxidationen weist die sauerstoffreiche Phase unterhalb der Oberfläche auf, welche meist mit Bereichen der RuO_2 -Phase koexistiert. Daher wird keine Auswirkung auf die CO-Oxidationsgeschwindigkeit festgestellt, wenn die

Phasengrenze von RuO₂ zur Oxidphase unterhalb der Oberfläche durchschritten wird.^[146] Es sei darauf hingewiesen, dass das gleiche Verhalten für die selektive Methanol-Oxidation^[139] gefunden wurde, wo das transiente Oberflächenoxid (TSO; transient surface oxide) als Zustand höchster Aktivität sowohl vom reinen Oxid aus als auch vom reinen Metall aus erreicht werden kann.

Die CO-Oxidation als Sondenreaktion für technische Nanopartikel-Rutheniumkatalysatoren wurde genutzt, um auf ungleichmäßigen Partikeln einen hochaktiven Zustand zu identifizieren, der möglicherweise dem TSO-Zustand ähnlich ist, und einen Zustand niedrigerer Aktivität, der einen dünnen geschlossenen RuO₂-Film beinhaltet.^[140] Es wurde eindeutig festgestellt, dass die Zusammensetzung der Reaktanten-Gasphase die Aktivität bestimmt: nicht aufgrund von Modifikationen in der Adsorbatphase, wie beim Pd^[4] diskutiert wurde, sondern als Ausdruck der chemischen Dynamik der Ru-Phase. Die ungewöhnliche Eigenschaft von RuO₂, welche die Koexistenz von zwei Phasen^[141] unterschiedlichen Oxidationszustands in ein und demselben Kristall erlaubt, wurde mit µm-Einkristallen von phasenreinem RuO₂ auf der Mesoskala nachgewiesen. Diese in Abbildung 16A gezeigten Kristalle sind inaktiv für die CO-Oxidation, solange sie nicht zum TSO-Zustand der Oberfläche reduziert werden. Es erwies sich als durchaus möglich,^[142] die makroskopische Oxidstruktur während der CO-Oxidation bei atmosphärischem Druck beizubehalten, wie durch In-situ-Röntgendiffraktometrie nachgewiesen wurde, und gleichzeitig auf bestimmten Facetten (Abbildung 16B) die Reduktion der Kristalloberfläche zu einem strukturierten (Abbildung 16C) metallischen Zustand zu beobachten.

Die Analyse von aktiviertem RuO₂ (nachgewiesen^[146] durch In-situ-XRD) enthüllt die Bildung vielfältig strukturierter Ru-reicher Oberflächen auf bestimmten Facetten, wogegen andere Orientierungen von der Anwesenheit reduzierenden Kohlenmonoxids sogar im großen Überschuss vollständig unberührt bleiben. Die Redoxdynamik kann auch zu kinetischen Oszillationen bei der CO-Oxidation unter atmosphärischem Druck führen. Abbildung 16D zeigt ein Beispiel zweier Prozesse, die mit verschiedenen Zeitskalen miteinander vernetzt sind. Ein Prozess, der die Aktivität des Katalysators vollständig blockiert, ist mit der stark exothermischen Oxidation des Katalysators zu deaktiviertem RuO₂ verbunden. Die aktive Form ist ein partiell reduzierter Zustand, wie in Abbildung 16C dargestellt. Der andere Prozess ruft schnelle Oszillationen hervor, die die Leistung des Katalysators modulieren. Diese Empfindlichkeit auf das aktuelle Potential der Gasphase und die lokale Wärmeverteilung lässt uns diesen schnellen Prozess Oberflächendynamiken zuschreiben, die vermutlich mit Änderungen der lokalen CO-Bedeckung und dem Sauerstoffgehalt des TSO-Zustands verknüpft sind. Diese Dynamiken in Analogie zu den für Pd diskutierten Oberflächendynamiken werden auch für das Entstehen der Feinstruktur der in Abbildung 16C gezeigten Facetten verantwortlich gemacht.

Die Anwendung der CO-Oxidation als Sondenreaktion für Ru-Katalysatoren hat eine ganze Reihe von Einsichten in die Komplexität von Metall-Oxid-Übergängen und deren Rolle in katalytischen Oxidationen erbracht. Die Zusam-

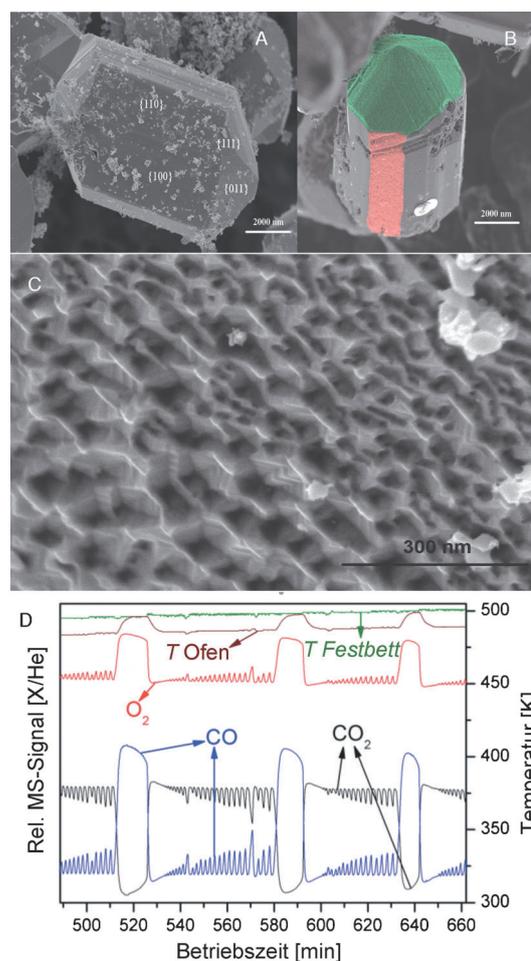


Abbildung 16. Dynamisches Verhalten von stöchiometrischem RuO₂. Für Details siehe Lit. [155]. A) Ein defektarmer RuO₂-Kristall; Oberflächenorientierung bestimmt mit EBSD. B) Nach CO-Oxidation sind einige Facetten angeraut (farbig). C) Die Mikrostruktur der angerauten Oberflächen weist einen Überschuss von Ru auf, bestimmt mit EDX. D) Reaktionsgeschwindigkeit oszilliert während CO-Oxidation; In-situ-XRD offenbart RuO₂ als Trägerphase.

menfassung der Ergebnisse bei atmosphärischem Druck und Vergleich mit Modellstudien der Oberflächenanalyse erlaubt das Ableiten^[154] des im Folgenden erläuterten Konzepts. Mit steigendem Oxidationspotential (gegeben durch Partialdrücke an der Oberfläche, Haftkoeffizienten und Wärmefluss) wird das bloße Metall zunächst durch eine Adsorbatlage bedeckt. Bei höherem Potential geht der Oberflächensauerstoff unter die Oberfläche und bildet eine feste Lösung und letztendlich den TSO-Zustand (durch das Modell der Dreifachlage^[29] näherungsweise beschrieben). In diesem Zustand ist die Oberfläche nanostrukturiert und rau. Von dort aus entwickeln sich Bereiche des Dioxids, die letztendlich mit beträchtlicher kinetischer Hinderung einen dichten Film bilden. Die höchste Aktivität scheint der Zustand zu sein, wo das TSO Sauerstoff-reich ist und beginnt, sich zum Dioxid zu ordnen. Der mit gänzlich anderer Kinetik ablaufende umgekehrte Prozess involviert eine struktur-sensitive partielle Reduktion von stöchiometrischem Dioxid zu einem gemischten Zustand von koexistierenden TSO- und Oxidfacet-

ten. Nur bei drastischem Reduktionspotential und lokaler Überhitzung wird das Dioxid in einer nukleationskontrollierten Reaktion in eine Agglomeration von Metall-Nanopartikeln umgewandelt, die eine ausreichende Zahl an Korngrenzen mit TSO-Zuständen besitzen (aus diesem Grund wirken hohe CO-Konzentrationen bei üblichen Betriebstemperaturen nicht aktivierend).

Dieses Bild der Redoxdynamik befindet sich in guter Übereinstimmung mit theoretischen Studien des Systems. Durch Kombination der Ab-initio-Behandlung des Systems mit Oberflächenthermodynamik und statistischer Mechanik^[143] wurde gezeigt, dass der aktivste Zustand der reagierenden Oberfläche an den Grenzen der stabilen Adsorptionsphasen auftritt, wo multiple Zustände bei ähnlichen Energien koexistieren können.^[144] Des Weiteren wurde gezeigt,^[29] dass nicht die intuitiv anzunehmende Reaktion von adsorbiertem CO mit terminierendem Sauerstoff (cus-Zentren) den aktivsten Reaktionspfad darstellt, sondern eher ein Coadsorptionsprozess von CO und vordissoziiertem Sauerstoff an verbrückenden Metallzentren. Dies kann in Verbindung mit der Aktivität des TSO-Zustands betrachtet werden, der auch Metallzentren enthält, die durch benachbarte, schwächer als cus-Sauerstoffspezies gebundene Sauerstoffspezies in ihrer lokalen elektronischen Struktur modifiziert sind.^[145]

Sowohl die TSO-Phase als auch das „Ertl/Oberflächenoxid“ (siehe Abbildung 21) sind dünne Heterostrukturen. Deren Funktion als kollektive Moderatoren der elektronischen Struktur von CO- und Sauerstoff-Adsorptionszentren könnte genauso wichtig sein wie der lokale elektronische Einfluss der d-Band-Verschiebung durch Mischen von Sauerstoffzuständen mit Ru-Zuständen. Selbst wenn der endgültige Effekt der Moderation der Adsorptionenthalpien der gleiche wäre, wären die Konsequenzen für das Entwerfen und Optimieren von Katalysatoren andere, wenn dünne zweidimensionale Schichten, wie auch in Abschnitt 4 dieses Aufsatzes beschrieben, sich für die Abstimmung von Adsorptionseigenschaften eignen.

Wir kehren zum Fall des Pd in der CO-Oxidation zurück. Hier beschreiben wir Experimente mit auf Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) fixierten Pd-Nanopartikeln, die für die H₂O₂-Synthese^[146] nützlich sind, im Kontrast zu auf Eisenoxid fixierten Pd-Nanopartikeln. Das letztere System ist von Interesse, da die Redoxchemie von Eisenoxid auf Nanopartikeln, die homogen durch Copräzipitation mit dem Träger zugänglich sind, verschiedene Arten von Metall-Träger-Wechselwirkungen ermöglicht. Das System Pt/Eisenoxid wurde über Modellsysteme untersucht^[121,147] und ein starker Einfluss der Metall-Träger-Wechselwirkung für die CO-Oxidation festgestellt. Auf dem analogen Pd/Eisenoxid-System wurde eine unerwartete Reduktion der Adsorptionswärme für CO mit abnehmender Partikelgröße detektiert,^[148] was die Spekulation zulässt, dass kleine Partikel in der CO-Oxidation eine höhere Aktivität aufweisen, da die Blockierung aktiver Zentren durch adsorbiertes CO verringert sein könnte.

Eine Reihe von Eisenoxiden basierend auf Hämatit (Fe₂O₃) mit einer Oberfläche von 27 m² g⁻¹ wurde durch Copräzipitation mit 2% Pd erhalten. Nach milder Reduktion (673 K) war die Oberfläche auf 163 m² g⁻¹ erhöht, wohingegen drastische Reduktion (823 K) eine Oberfläche von nur

47 m² g⁻¹ ergab. Reduktion des Pd führte zur Reduktion des Hämatit zu Magnetit (Fe₃O₄), der zu Maghemit (γ-Fe₂O₃) reoxidiert werden konnte. Mit In-situ-XRD wurde gezeigt, dass die Eigenschaften des Katalysators nicht von der Eisenoxidphase abhängen, wie schon im Fall des Rutheniumoxid erläutert wurde.

Zwei Arten von Pd-Partikeln wurden gefunden: eine kleine Zahl von dreidimensionalen Partikeln von etwa 4–6 nm Größe mit der (111)-Facette und eine große Menge von Partikeln mit etwa 1.5 nm Durchmesser, die in hochauflösender Elektronenmikroskopie (HR-TEM; high resolution transmission electron microscopy) nicht detektierbar sind. Diese Partikel treten als dünne Inseln auf. Erheblicher Aufwand wurde unternommen, um die kleinen Partikel reproduzierbar zu synthetisieren, sodass sie mit den in der Literatur^[106] beschriebenen Teilchen vergleichbar sind. Eine deutliche Erniedrigung der CO-Adsorptionsenergie (110 kJ mol⁻¹) im Vergleich zum Wert für einen Einkristall,^[4] was zu einer besseren Reaktivität führt, wird erwartet. Milde Reduktion ermöglichte überraschenderweise und nur für copräzipitierte Systeme die Präparation eines SMSI-Zustandes,^[149] in welchem das Pd von Eisenoxid überzogen wird, wie mit In-situ-XPS und TEM in Abbildung 17 dargestellt ist.

Das In-situ-XPS-Experiment bei atmosphärischem Druck bestätigt, dass die über dem Pd gewachsene Lage bei Reduktion des Eisenoxids zerstört wird. Die Reoxidation des Systems lief problemlos, jedoch ohne Wiederherstellung des SMSI-Zustandes ab. Dieser Zustand tritt nur einmal während der ursprünglichen Aktivierung des Katalysators auf. Chemische Reduktion zerstört das über dem Partikel wachsende Oxid, ändert jedoch anscheinend ebenfalls die Metall-Träger-Wechselwirkung, da die Oxidlage unter den angewendeten Bedingungen nicht wiederhergestellt wurde. Die Hellfeld-TEM zeigt eine Realraum-Aufnahme einer solchen gewachsenen Struktur. Die Aufnahme vermittelt einen guten Eindruck bezüglich der Größenverhältnisse von Träger und aktivem Partikel. Es zeigt weiterhin, dass die gewachsene Lage an allen Kanten des Trägers auftritt und es keine spezielle Struktur ist, die nur auf den Pd-Partikeln vorkommt. Es ist nachvollziehbar, dass eine Redoxreaktion des Trägers die empfindliche Oxidlage zerstören würde und dass sie nicht wieder erscheint, sobald das Material in die Eisenoxidkristalle eingebaut wurde.

Die Reaktivität von Pd/Hämatit im SMSI-Zustand wird in Abbildung 18A gezeigt. Die anfängliche stabile effektive Aktivierungsenergie von 33 kJ mol⁻¹ ist niedrig und außerhalb des Bereichs der Erwartungswerte für reines Pd, die sich von den zuvor diskutierten mechanistischen Betrachtungen ableiten. Abkühlung von 473 K zurück auf 300 K und Wiederholung des Experiments führt zur Deaktivierung nicht nur durch Sintern (was zu einer parallelen Linie in Abbildung 18A führen würde), sondern auch durch teilweisen Verlust des SMSI-Zustandes und die Erzeugung von neuen, weniger aktiven Zentren. Dieser Prozess dauert bei härteren Reaktionsbedingungen an, welche die Aktivierungsenergie von 46 kJ mol⁻¹ über 53 kJ mol⁻¹ bis 70 kJ mol⁻¹ in den erwarteten Bereich verschieben. Das Experiment von Abbildung 18A erfordert mehrere Tage kontinuierlichen Messens und zeigt deutlich die strukturelle Dynamik des

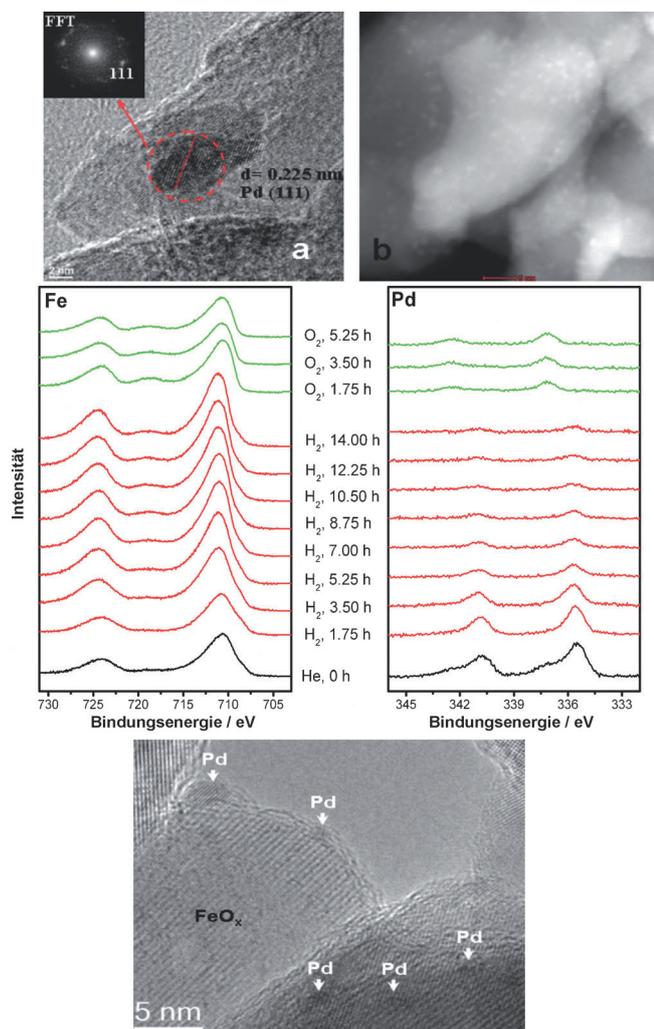


Abbildung 17. Pd-Nanopartikel auf Eisenoxiden. a,b) HR-TEM- und STEM-HAADF-Abbildungen von Pd-Nanopartikeln. Nur wenige große Pd-Partikel sind im HR-TEM sichtbar, was für viele Katalysator-Systeme typisch ist. Nur mit HAADF ist es möglich, die häufiger auftretende Spezies zu identifizieren. Die In-situ-XPS-Experimente dokumentieren den Verlust von freiem Pd während der Reduktion (rote Spur, lange Reaktionszeiten, da der Druck in der Kammer nur 1 mbar beträgt). Reoxidation (grüne Spur) erhöht die freie Pd-Oberfläche in Form des Oxids. Die untere Drift-korrigierte HR-TEM-Aufnahme deutet auf die Anwesenheit einer über den Pd-Nanopartikeln befindlichen Lage hin. Mit den XPS-Messungen kann Kohlenstoff als deren Ursache ausgeschlossen werden.

Systems auf. Da keine dieser Veränderungen reversibel waren, wird angenommen, dass wir sowohl Sinterung als auch gleichzeitige Delamination des SMSI-Zustands beobachten. Im Abbildung 18B zeigt das TEM-HAADF-Bild (high angle annular dark field detector) einer gebrauchten Probe tatsächlich Sinterung, allerdings mittleren Ausmaßes im Vergleich zu typischem Aggregationsverhalten^[150] von Pd. Der Kontrast innerhalb des Trägers zeigt die Bildung von Defekten (dunkle Stellen) nach den Redoxreaktionen des Trägers durch Veränderungen des chemischen Potentials in der Gasphase. Diese Antwort des Kristalls erfolgt nach In-situ-XRD-Beobachtungen schnell im Vergleich zu den kineti-

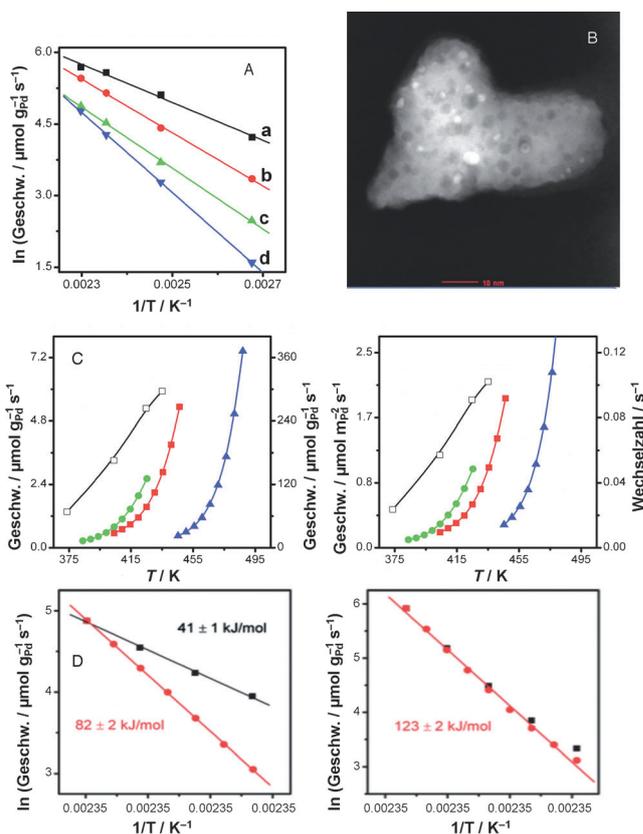


Abbildung 18. Leistung von Nano-Pd bei der CO-Oxidation: A) Messungen der Aktivierungsenergie im stationären Zustand von Pd auf Hämatit (a frisch präpariert, b nach Abkühlen auf Raumtemperatur, c nach Sauerstoff-reichem Reaktionsstrom, d nach Abkühlen auf Raumtemperatur). B) HAADF-STEM einer Probe nach Behandlung (a) in Abbildung (A). C) CO-Umsatzgeschwindigkeiten in verschiedenen Normierungen als Funktion der Temperatur bei 25% Umsatz und nach Langzeitstabilisierung (300 h); gefüllte Quadrate: Pd/H nach Reduktion bei Raumtemperatur; Kreise: Pd/Maghemit nach Reduktion bei 523 K; Dreiecke: Pd/CNT nach Reduktion bei 523 K. Die Geschwindigkeiten sind normalisiert auf das Probengewicht, die Pd-Masse (ausgehend von einem Pd-Anteil von 2.0 Gew.-% für alle Proben), die spezifische Pd-Oberfläche (abgeleitet von CO-Chemisorptionsexperimenten) und die Anzahl der Pd-Oberflächenatome (Wechselzahl), in der Annahme, dass jedes Pd-Oberflächenatom ein aktives Zentrum repräsentiert. Die Datenaufnahme mit Pd/H im SMSI-Zustand direkt nach der Reduktion bei 523 K ohne Test auf Deaktivierung ist zum Vergleich angegeben (offene Quadrate). D) Aktivierungsenergien von langzeitstabilisiertem Pd/Maghemit (523 K) und Pd/CNT: schwarz während des Heizens und rot während des Kühlens der Probe.

schen Antworten und ist demnach als dynamischer Effekt von der Oberflächenchemie entkoppelt, die von der CO-Oxidation als Sonde erfasst wird.

In Abbildung 18C werden die Geschwindigkeiten der CO-Oxidation von verschiedenen Systemen verglichen. Der SMSI-Zustand ist eindeutig der Leistungsfähigkeit anderer Systeme überlegen. Verglichen zu solchen auf nicht-reduzierbarem Kohlenstoffträger, sind die Pd-Nanopartikel auf Eisenoxid noch immer überlegen, trotz der gleichen Größenverteilung auf allen Katalysatoren (90% zwischen 1.5 und 2 nm). Die Form der Kurve repräsentiert die Temperaturabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit und ist unter-

schiedlich für den SMSI-Zustand und für alle anderen Zustände, was darauf hindeutet, dass verschiedene Bedingungen die Oberflächenkinetik bestimmen; im SMSI-Zustand und bei hohen Temperaturen scheint der Katalysator frei von blockierendem CO zu sein, welches die Aktivität von nacktem Pd bei tieferen Temperaturen stark vermindert. Die Experimente, die sehr verschiedene Absolutwerte für „katalytische Aktivität“ bei unterschiedlichen Normierungen angeben, sind vollständig reproduzierbar, da die Daten nach einer Langzeitbehandlung (60 h) aufgenommen wurden.

Die dargestellten Ergebnisse sollen die Schwierigkeiten, die Anzahl der aktiven Zentren zu bestimmen, veranschaulichen. Die Fähigkeit, diese mithilfe der CO-Oxidation zu quantifizieren, wird jedoch deutlich. Es ist offensichtlich, dass das Zurückführen der Messergebnisse auf die intrinsische Anzahl von aktiven Zentren mikrokinetische Modelle erfordert. Dieses Unterfangen ist im Hinblick auf die verschiedensten Einflüsse von Oberfläche und chemischer Dynamik, die sich in dieser einen Observablen zusammendrängen, selbst für eine simple Reaktion wie die CO-Oxidation äußerst kompliziert.

Die Systeme im Gleichgewicht ermöglichen die Bestimmung der effektiven Aktivierungsenergie für die CO-Oxidation. In Abbildung 18D zeigt sich, dass Pd/CNT während eines Temperaturzyklus das erwartete Verhalten (123 kJ mol^{-1}) aufweist, was darauf hindeutet, dass die verschiedenen Oberflächenzustände der Reaktantenblockierung in diesen makrokinetischen Experimenten ohne sichtbaren Effekt ineinander übergehen.^[4] Auf Hämatit fixiertes Pd weist eine effektive Aktivierungsenergie von 82 kJ mol^{-1} auf, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit beim Heizen signifikant höher als während des Kühlens ist. Dies impliziert den reversiblen Verlust von Zentren entweder aufgrund von Sinterung und Redispersion oder durch Abscheidung und Oxidation von Kohlenstoff bei hohen Temperaturen. Beide Prozesse könnten im Temperaturbereich unter 500 K reversibel sein. Pd auf Maghemit zeigt jedoch eine unerwartet starke Abweichung vom generellen Arrhenius-Verhalten (Abbildung 18D). Während des Heizens ist die Aktivierungsbarriere mit 42 kJ mol^{-1} nur die Hälfte der Barriere beim Kühlen, wenn der Standardwert für diese Systeme erlangt wird. Da alle diese Experimente über lange Zeiträume im stationären Zustand ausgeführt wurden, ist es offensichtlich, dass mehrere Mechanismen dynamischen Verhaltens im System Pd/Eisenoxid agieren. Die CO-Oxidation ist eine geeignete Sonde, um diese Phänomene zu erfassen, kann deren Ursprung jedoch nicht erklären. Das Zusammenspiel zwischen SMSI und Partikel-Koaleszenz ist ein Element der Dynamik, aber die partielle Reversibilität beim Ändern des chemischen Potentials ist bei diesen milden Reaktionsbedingungen unerwartet. Die Dynamik ist unabhängig von makroskopischen Veränderungen des Trägermaterials, die laut In-situ-XRD-Messungen auf schnelleren Zeitskalen von einigen Stunden ablaufen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die CO-Oxidation ein empfindliches Werkzeug für die Untersuchung der Redoxreaktivität von polykristallinen und nanostrukturierten Katalysatoren sowohl im oxidischen als auch im metallischen Zustand darstellt. Es ist wünschenswert, Experimente mit der

CO-Oxidation als Sondenreaktion mit Modellstudien mit bekanntem strukturellem und dynamischem Verhalten und mit theoretischen Reaktionsstudien (wie jeweils in den Abschnitten 4 und 6 dargestellt) zu verbinden, wenn reale katalytische Systeme analysiert werden. Der SMSI-Zustand auf Pd-Nanopartikeln war unerwartet, wobei seine Erforschung durch ähnliche Beobachtungen auf Pt-Modellsystemen motiviert ist. Die Oxidation von CO kann genutzt werden, um die Dynamik von technischen Katalysatorsystemen zu entdecken, die aus der Kopplung der Oberflächenchemie und dem chemischen Potential der Gasphase erwachsen. Die Beispiele mögen gezeigt haben, dass eine quantitative Analyse noch verfrüht ist, aber dass ein Vergleich des „Fingerabdrucks“ der Reaktivitäten der verschiedenen Systeme mit hoher „chemischer Auflösung“ von verschiedenen aktiven Zuständen erreicht werden kann. Derartige Daten können dann mit theoretischen Beschreibungen komplexer Katalysatoren verglichen werden. Dies kann Einblicke in die detaillierte Natur von aktiven Zentren gewähren, die experimentell noch immer nicht zugänglich sind, da reaktive Zentren stets die Minderheit der Spezies auf reaktiven Oberflächen darstellen. Der Ansatz, die Kinetik der CO-Oxidation in Kombination mit In-situ-Strukturanalyse zu untersuchen, behandelt die „Material-Lücke“, die durch die Analyse stationärer Zustände übersehen wird. Die Anwendung der CO-Oxidation als Sondenreaktion kann daher Antworten zum Auftreten und zur Dynamik aktiver Zentren auf realen Katalysatoren liefern, wo Spektroskopie und Oberflächenanalysetechniken nur gemittelte Informationen über aktive und adsorptive Zentren geben können. Dies ist nur möglich, weil wir die quantitativen Ergebnisse der CO-Oxidation auf Basis des konzeptionellen Verständnisses der Reaktion interpretieren können.

6. Get Real! Die CO-Oxidation bei realistischen Temperaturen und Drücken

Dieser Abschnitt konzentriert sich auf die ab initio (aus der elektronischen Struktur) berechnete Multiskalen-Modellierung^[151] der CO-Oxidation bei realistischen (T, p)-Bedingungen und die Beschreibung des stationären Zustands der Katalyse. Eine wesentliche Erkenntnis ist, dass sich die Zusammensetzung und Struktur des katalytisch aktiven Materials unter den reaktiven Bedingungen, d.h. in thermodynamisch offener Umgebung bei laufenden Oberflächenreaktionen, von denen bei niedrigen Drücken oder im thermischen Gleichgewicht unterscheiden. Im Prinzip sind derartige Materialveränderungen wohlbekannt und spiegeln sich beispielsweise in der Beobachtung wider, dass sich die Effizienz eines Katalysators typischerweise über einen makroskopischen Induktionszeitraum hinweg entwickelt. Trotz der essentiellen Bedeutung dieser Veränderungen für die elektronischen und reaktiven Eigenschaften fehlt es noch immer an einem atomistischen/mikroskopischen Verständnis. Aus experimenteller Sicht liegt dies daran, dass unter den (T, p)-Bedingungen der realen Katalyse^[20,152–156] Experimente mit atomarer Auflösung kompliziert oder (bisher) unmöglich sind. In der Theorie hängt die Schwierigkeit mit dem Mangel

an zuverlässigen Informationen über die Oberflächenstruktur und -zusammensetzung und/oder die beteiligten Zeitskalen zusammen. Letztere können im Bereich von Millisekunden oder sogar Stunden liegen.

Die CO-Oxidation ist ein stark exothermer Prozess. In der Gasphase ist die Reaktion spinverboten, da die Reaktanten den Gesamtspin $S=1$ (aufgrund des Triplett-Grundzustands von O_2) haben, aber das Reaktionsprodukt (CO_2) hat den Spin null. Für dissoziiertes O_2 , wo die einzeln adsorbierten O-Atome in einem $S=0$ -Zustand sind, kann die Reaktion jedoch ablaufen. Sie kann allerdings durch eine Energiebarriere verlangsamt sein, und um ihre Größenordnung und Relevanz zu verstehen, müssen wir wissen und beachten, an welches Material die Reaktanten adsorbieren. Offensichtlich ist es auch notwendig, dass die adsorbierten Reaktanten CO + O benachbarte Positionen besetzen, und man muss die gemessene statistische Mittelung über Raum und Zeit in Betracht ziehen, um die Wechselzahl (TOF; turnover frequency), d.h. die Anzahl der pro Quadratzentimeter der Katalysatoroberfläche und Sekunde gebildeten CO_2 -Moleküle, zu bestimmen.

Das prädiktive Modellieren der heterogenen Katalyse muss den stationären Zustand während des Betriebs beschreiben. Wie wir im Folgenden diskutieren werden, zeigt die Statistik der interferierenden Dynamiken verschiedener atomistischer Prozesse die Signifikanz von Instabilitäten und Fluktuationen: Ein Katalysator ist ein „lebendiges“ Objekt, welches selbst in seinem stationären Zustand, d.h. während des Betriebs unaufhörlichen Veränderungen unterworfen ist. Tatsächlich werden wir im Folgenden betonen, dass diese Instabilitäten und Fluktuationen entscheidend für eine Selbstheilung von lokal vergifteten Bereichen und somit für einen langzeitigen stabilen Betrieb des Katalysators sind. Bei technischen Betriebsbedingungen sind sie besonders ausgeprägt und relevant, bei anderen Bedingungen können sie völlig verborgen bleiben.

Abbildung 19 umreißt die theoretische Herausforderung. Die Grundlage eines prädiktiven Modells muss eine verlässliche Beschreibung der elektronischen Struktur sein, die z. B. den Bruch und die Bildung von Bindungen an der Katalysatoroberfläche beschreibt. Diese Theorie muss dann mit der statistischen Mechanik verbunden werden, da das Material sich unter realistischen Umweltbedingungen an der Oberfläche und eventuell auch in tieferen Lagen entscheidend verändern kann (siehe die oben diskutierte „Induktionsperiode“). Der stationäre Zustand der Katalyse resultiert aus den entsprechenden Zeit- und Räummittelwerten der statistischen Mechanik, und wir werden sehen, dass eine „eine Struktur, ein Zentrum, ein Mechanismus“-Beschreibung für ein tiefergehendes Verständnis meist nicht angebracht ist.

Es ist bekannt, dass Metalle, die einer realistischen Atmosphäre ausgesetzt sind, sich verändern. Eisen würde beispielsweise rosten. Selbst wenn derartige Veränderungen thermodynamisch bevorzugt sind, können sie sehr langsam ablaufen und auf die Oberflächenregion beschränkt sein. Die Korrosion von Metallen z.B. nach einigen Nanometern auf, weil die Dissoziation von O_2 oder die Diffusion von O oder Metallatomen das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts auf menschlichen Zeitskalen verhindern.

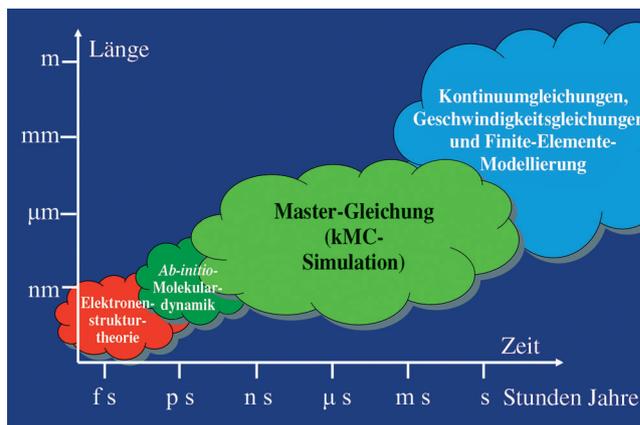


Abbildung 19. Relevante Zeit- und Längenskalen für Prozesse und Funktionen in der Materialwissenschaft, wie z. B. die heterogene Katalyse. Die Elementarprozesse des Bindungsbruchs und der Bindungsbildung zwischen Atomen und Molekülen werden durch die Elektronenstrukturtheorie beschrieben. Diese ist die Grundlage für alles Folgende. Das Wechselspiel vieler molekularer Prozesse bestimmt dann die Funktion des Katalysators, die sich nur über meso- oder makroskopische Längen- und Zeitskalen herausbildet. kMC-Simulation = kinetische Monte-Carlo-Simulation.

Enthält die Atmosphäre CO , kann die Oxidation des Metalls wegen der Reduktionsaktivität von CO (aufgrund der niedrigen Energie von CO_2) umgekehrt werden. Obwohl Katalyse offensichtlich kein Prozess des thermischen Gleichgewichts ist (eine ausführliche Diskussion folgt), ist die Betrachtung der naheliegenden thermischen Gleichgewichtsstrukturen dennoch hilfreich, da sie die Rand- oder Extrembedingungen zeigt.

Abbildung 20 zeigt als Beispiel das Phasendiagramm von Ru in einer Atmosphäre von O_2 und CO . Strenggenommen ist dies ein sogenanntes eingeschränktes thermisches Gleichgewicht, da die Gasphasenreaktion von CO und O_2 zu CO_2 nicht

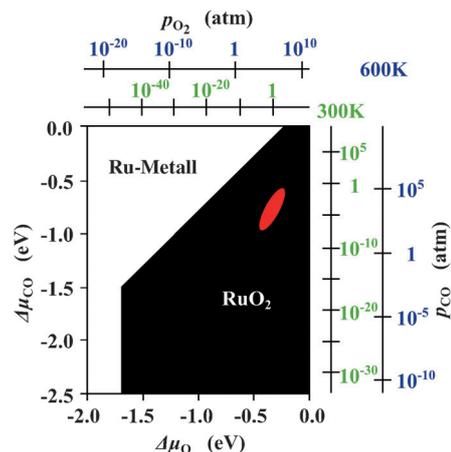


Abbildung 20. Berechnetes Phasendiagramm von Ru in einer $O_2 + CO$ Atmosphäre. Die linke und untere Achse geben die chemischen Potentiale für die Berechnung an. Die obere und rechte Achse geben die resultierenden Drücke bei zwei verschiedenen Temperaturen $T=300$ K und $T=600$ K an. Für Details siehe Lit. [157]. Der katalytisch wichtige Bereich ist rot markiert.

erlaubt ist, wie es die zuvor erwähnte Spin-Auswahlregel verlangt.

Verglichen mit anderen Übergangsmetallen ist das Oxid von Ru relativ stabil. Wir werden diesen Fall im Detail diskutieren und dann die bei anderen Metallen auftretenden Unterschiede behandeln. Interessanterweise läuft Katalyse an Ru bei (T , p)-Bedingungen ab, unter denen das makroskopische Oxid stabil ist. Dies sagt aber noch nicht viel über die Oberflächenzusammensetzung und -struktur aus. Abbildung 21 A zeigt die Struktur der Oberfläche, die von DFT-Rechnungen für niedrigen Druck vorhergesagt und tatsächlich im UHV mit STM^[22,136] gefunden wurde. Im Gegensatz zu anderen Rutil-basierten Metalloxiden ist die RuO₂(110)-Oberfläche praktisch perfekt, d. h., es gibt praktisch keine Vakanzen und andere Defekte in den Reihen der verbrückenden O-Atome und keine Adsorbate an den koordinativ ungesättigten (cus)-Ru-Positionen. Diese Situation verändert sich drastisch, wenn der Katalysator den stationären Zustand bei hohen TOF-Bedingungen erreicht. Die Oberfläche ist

dann zwar noch immer mit RuO₂ (110) verwandt, doch die verbrückenden Positionen sind nur noch zu 90% von O besetzt und die Ru_{cus}-Zentren sind nicht länger unbesetzt, sondern mit CO-Molekülen (70%) und adsorbierten O-Atomen (30%) belegt (vgl. Abbildung 21 B).

Die ausführlichen Filme der zeitlichen Veränderung der atomaren Struktur, die hinter Abbildung 21 B stehen (siehe Lit. [158]), zusammen mit einer „Empfindlichkeits-Analyse“^[160] zeigen die Bedeutung der Kinetik für das Verstehen von technischen Bedingungen von Katalyse auf: Die Adsorption von O₂ (dissoziativ) und die von CO (nicht-dissoziativ) konkurrieren um Adsorptionsplätze auf der Oberfläche, konkret die verbrückenden und cus-Positionen (vgl. Abbildung 21 A). Hier findet eine wichtige Korrelation statt, denn O₂ benötigt zwei benachbarte Plätze, während CO nur einen Platz benötigt. Nachdem die katalytische Reaktion (O^{ad} + CO^{ad} → CO₂) abgelaufen ist, werden zwei leere Plätze zurückgelassen. Diese können durch zwei O-Adsorbat-Atome (von dissoziiertem O₂) oder CO besetzt werden. Sobald ein

CO-Molekül adsorbiert ist, kann allerdings die verbleibende leere Stelle nicht mehr für die O₂-Dissoziation dienen, sondern nur ein weiteres CO-Molekül aufnehmen. Als Konsequenz bilden sich kinetisch kontrollierte nicht-zufällige Strukturen,^[159,160] wodurch einige potentiell sehr aktive Reaktionspfade blockiert werden. In der Tat kann die gesamte Oberfläche CO-reich und katalytisch inaktiv werden. Wenn, und nur wenn, der Druck richtig eingestellt ist, kann adsorbiertes CO auch mit einer hinreichend hohen Wahrscheinlichkeit desorbieren, um solche „vergifteten“ Bereiche zu heilen. Alternativ kann die Oberfläche Sauerstoff-reich werden und kann nur durch Desorption und/oder Verbrauch des Sauerstoffs von den Grenzen der Bereiche her durch chemische Reaktionen geheilt werden. Das Diagramm der berechneten TOF als Funktion der O₂- und CO-Drücke ist in Abbildung 21 C gezeigt. Es ist ebenfalls angedeutet, dass der stationäre Zustand sich von einer „O-Vergiftungs“-Oberflächenzusammensetzung hin zu einer „CO-Vergiftungs“-Oberflächenzusammensetzung ändert. Das Optimum (hohe Leistung) findet sich in der Mitte. In diesem aktiven Regime entwickelt sich die Oberfläche (lokal) von einer Sauerstoff- oder CO-reichen zu einer katalytisch hochaktiven Struktur und zurück zur „schlechten“ CO- oder O-reichen Zusammensetzung. Diese Veränderung zwischen verschiedenen (lokalen) Oberflächenstrukturen und

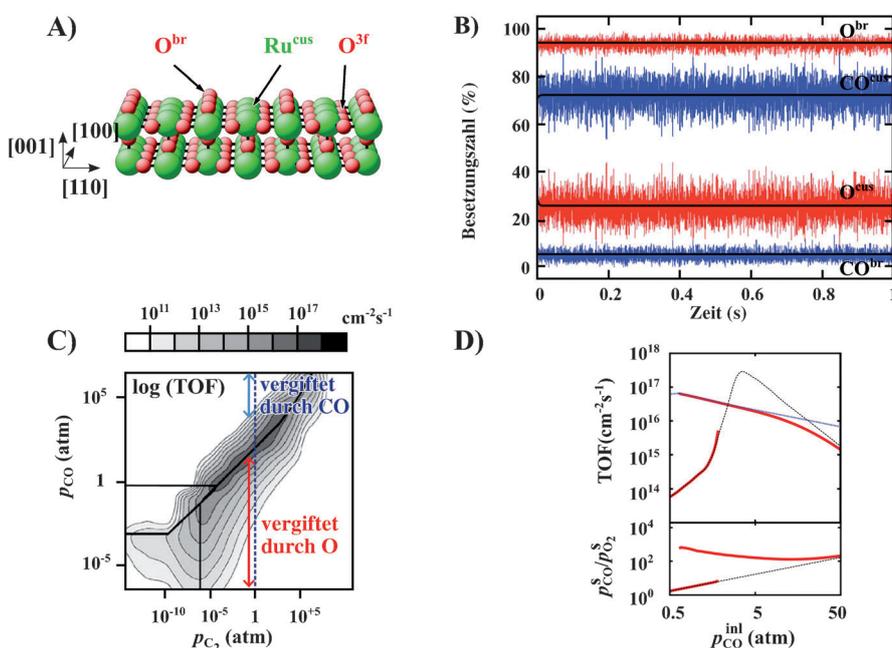


Abbildung 21. A) Oberflächenstruktur von RuO₂ (110) unter UHV-Bedingungen, wie durch DFT-Rechnungen vorhergesagt und experimentell beobachtet. Vernachlässigt man Relaxationen, ist dies die Geometrie des einfach durchgeschnittenen Volumenkristalls. Beschriftet sind verbrückende Positionen (besetzt von O^{br}), bloße Ru^{cus}-Atome (koordinativ ungesättigte Zentren (cus; coordinatively unsaturated site)) und die dreifach (3f) koordinierten O^{3f}-Atome der zweiten Lage. B) Zeitliche Entwicklung der Besetzung der zwei markanten Adsorptionsplätze, Brücke und cus, durch O-Atome und CO-Moleküle. Die angenommenen Temperatur- und Druckbedingungen ($T = 600$ K, $p_{\text{CO}} = 7$ atm, $p_{\text{O}_2} = 1$ atm) entsprechen der optimalen katalytischen Leistung. Unter diesen Bedingungen bildet sich im stationären Zustand eine kinetische Population der Oberfläche aus, in welcher O und CO um die beiden Arten von Adsorptionszentren konkurrieren. Die Fluktuationen der Besetzung innerhalb der simulierten (20×20)-Zelle sind recht stark. Man beachte die Zeitspanne für die „Induktionsperiode“ bis die Besetzungen des stationären Zustands erreicht sind, wenn von einer komplett Sauerstoff-bedeckten Oberfläche ausgegangen wird. C) Karte von berechneten TOFs bei $T = 600$ K. Die Darstellung basiert auf 400 kMC-Simulationen für verschiedene (p_{CO} , p_{O_2}) Bedingungen. D) Vergleich von intrinsischen TOFs (blaue gepunktete Linie, siehe Text) mit TOFs (rote Linie) für die CO-Oxidation auf RuO₂(110) in einem Stagnationsströmungsreaktor. Die für die nominale Einlasstemperatur von 600 K erreichten hohen TOFs sind für die meisten Drücke sehr nah an demjenigen oberen Limit, das der Massentransfer durch die Grenzfläche von Produkten über der Oberfläche (blaue Linie) setzt. Diese Beschränkung ist eine Reaktoreigenschaft und unabhängig vom eingesetzten Katalysator. (Aus Lit. [25].)

die damit einhergehende Aktivierung, Vergiftung und Heilung ist was wir als Systemchemie bezeichnen und was hinter den in Abbildung 21B sichtbaren Fluktuationen steht. Es reflektiert eine spezifische strukturelle Instabilität, die für fortgesetzte gute katalytische Leistung unverzichtbar ist.

Nebenbei sei bemerkt, dass der in Abbildung 21C gezeigte Druckbereich unrealistisch groß ist, da die Berechnungen davon ausgehen, dass das darunterliegende RuO₂-Material seine Struktur nicht ändert, außer im äußersten Oberflächenbereich. Dies ist offenbar in der Realität nicht der Fall, da das Substrat sich bei hohem CO-Druck in metallisches Ru umwandelt (vgl. Abbildung 20).

Für andere Übergangsmetalle rechts von Ru im Periodensystem deuten Berechnungen darauf hin, dass die Katalyse von qualitativ ähnlichen Mechanismen kontrolliert wird, wie oben diskutiert. Unterschiede gibt es jedoch, da für sie das Oxid kein stabiles Material bei katalytisch relevanten Bedingungen ist. Dennoch spielen Oberflächenoxide im stationären Zustand des Betriebs und als Ergebnis des Wettbewerbs von O₂ und CO-Adsorption eine bedeutende Rolle. Dies wird nun für die CO-Oxidation an Palladium kurz ausgeführt.

Abbildung 22A zeigt das berechnete Phasendiagramm von Pd in einer O₂-Atmosphäre als Funktion von Temperatur und Druck. Als allgemeines, auch auf andere Übergangsmetalle übertragbares Ergebnis sehen wir, dass ein Oberflächenoxid gebildet wird noch bevor die Umwandlung ins dreidimensionale Oxid stattfindet.^[20,161,162] Tatsächlich zeigten diese Studien auch, dass Oberflächenoxidbildung nach der Adsorption von Sauerstoff beginnt und sobald Sauerstoff auch Positionen unter der Oberfläche besetzen kann.^[162]

Unter katalytischen Bedingungen, d. h. wenn katalytische Oberflächenreaktionen ablaufen, kann sich die Oberfläche von Pd(100) verändern. Diesbezügliche Ergebnisse sind in Abbildung 22B gezeigt. Diese Simulationen wurden für zwei unterschiedliche Temperaturen durchgeführt, $T=300$ und 600 K. Eine wichtige Limitierung dieser Studie war die Fixierung des Gitters auf die Pd(100)-Struktur. Dadurch war die Bildung anderer möglicher Oberflächenoxide ausgeschlossen, was impliziert, dass Oberflächenoxide eine noch größere Rolle spielen können als durch die gezeigten Ergebnisse angedeutet. Für jede Temperatur wird der Sauerstoffdruck auf $p_{O_2} = 1$ atm gesetzt und die Simulationen für verschiedene CO-Drücke im Bereich von $p_{CO} = 10^{-5}$ – 10^5 atm durchgeführt. So werden alle möglicherweise relevanten Gasphasenbedingungen abgedeckt. Das Bild zeigt die mittlere Bedeckung von Lochpositionen (hollow sites) mit Sauerstoff im stationären Zustand.

Um eine Abschätzung für die Unsicherheiten der Ergebnisse zu bekommen, schließt Abbildung 22B auch Ergebnisse für eine Simulation mit einer 0.1 eV niedrigeren Barriere für die katalytische Reaktion $O^{\text{hollow}} + CO^{\text{bridge}} \rightarrow CO_2$ ein, wobei alle anderen Barrieren unverändert blieben: Die DFT-Rechnungen ergeben eine Reaktionsbarriere von 0.9 eV (grüne Kurven) und die modifizierte Barriere liegt bei 0.8 eV (orange Kurven). Der obere Graph in Abbildung 22B, d. h. die Simulationen bei 300 K, zeigt, dass das Oberflächenoxid für CO-Drücke bis zu $p_{CO} \approx 0.1$ atm stabil ist, d. h., unter solchen Gasphasenbedingun-

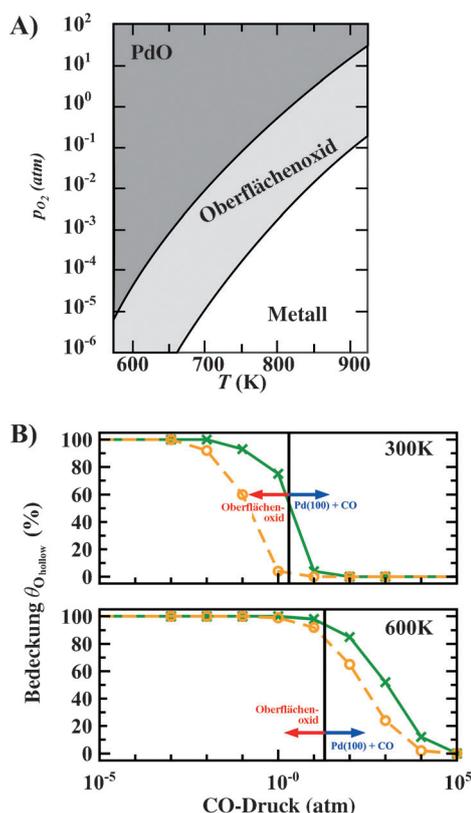


Abbildung 22. A) Der berechnete Stabilitätsbereich von Pd-Metall, Oberflächenoxid an Pd(100) und PdO bei verschiedenen T und p (Lit. [161, 162]). B) Mittlere Besetzung von Lochpositionen durch Sauerstoff als Funktion des CO-Drucks für $T=300$ K und $T=600$ K (aus Lit. [163]). Die vertikale schwarze Linie markiert die Grenze zwischen dem Oberflächenoxid und einer CO-bedeckten Oberfläche, bestimmt mit dem thermodynamischen Ansatz. Der Einfluss der Barriere für die Reaktion $O^{\text{hollow}} + CO^{\text{bridge}} \rightarrow CO_2$ ist dargestellt, indem die kMC-Simulationsergebnisse für zwei Barrierenwerte von 0.9 eV (grün) und 0.8 eV (orange) gezeigt werden, siehe Text.

gen sind 95% der Lochpositionen von O-Atomen besetzt. Wenn der CO-Druck weiter erhöht wird, sinkt die O-Besetzung der Lochpositionen, und für CO-Drücke von $p_{CO} \approx 1$ atm wird das Oberflächenoxid definitiv destabilisiert. Somit sagen die kMC-Simulationen voraus, dass bei einer Temperatur von $T=300$ K Sauerstoff-reiche Bedingungen mit $p_{CO}/p_{O_2} \approx 1:10$ benötigt werden, um das Oberflächenoxid zu stabilisieren. Der untere Teil der Abbildung 22B zeigt, wie sich die Situation mit Erhöhung der Temperatur ändert. Die Simulationsergebnisse für $T=600$ K zeigen, dass für diese erhöhte Temperatur das Oberflächenoxid nun bis zu beträchtlichen CO-Drücken stabil ist. Vergleicht man das für den Zersetzungsbeginn im Temperaturbereich $T=300$ – 600 K kritische p_{CO}/p_{O_2} -Verhältnis, zeigt die Arbeit von Rogal et al.^[163] klar eine ansteigende Stabilität des Oberflächenoxids mit ansteigender Temperatur, welche bei den höchsten untersuchten Temperaturen sehr wohl an die katalytisch relevantesten Reaktionsströme heranreichen. Des Weiteren sehen die Autoren, dass unter diesen Reaktionsströmen die simulierten TOFs für das intakte Oberflächenoxid von einer ähnlichen Größenordnung sind wie die, die von Szanyi und

Goodman^[164] für die Pd(100)-Oberfläche unter vergleichbaren Gasphasenbedingungen berichtet wurden. Während ein quantitativer Vergleich außerhalb der Aufgabenstellung dieser Diskussion liegt (und außerhalb der Genauigkeit gegenwärtiger DFT-Funktionale), bemerken wir, dass entgegen des vorherrschenden allgemeinen Vorurteils diese bestimmten Oberflächenoxide eindeutig nicht „inaktiv“ im Bezug auf die CO-Oxidation sind.

Abschließend wollen wir noch einen anderen wichtigen Aspekt, der zuvor in der Einleitung erwähnt wurde, behandeln. Dieser impliziert, dass die hohen TOFs in Abbildung 21 C in realistischen chemischen Reaktoren nicht erreicht werden können. Der Grund für diese Beschränkung ist der Wärme- und Stofftransport, besonders in der Gasphase eines realistischen Reaktors. Um diese Aspekte in quantitativer Multiskalen-Modellierung zu erfassen, müssen die bislang diskutierten Ergebnisse der statistischen Mechanik (Abbildung 21 B, C) mit einer Behandlung der Fluidynamik der makroskaligen Strömungsstrukturen im Reaktor verbunden werden. Für die CO-Oxidation auf RuO₂(110) wurde dies kürzlich von Matera und Reuter^[25] präsentiert. Für Gasphasen- und Strömungsbedingungen, die in modernen In-situ-Experimenten vorliegen, sind die Ergebnisse in Abbildung 21 D gezeigt. Die blaue gepunktete Linie im oberen Teil entspricht der TOF in Abbildung 21 C. Dies wird auch „intrinsische TOF“ genannt. Abbildung 21 D enthüllt den Einfluss von Wärme- und Stofftransportlimitationen, d.h. den Unterschied zwischen den roten Linien (extrinsische TOF) und den blauen Linien (intrinsische TOF). Des Weiteren sehen wir, dass für einen Bereich von Gasphasenbedingungen das System zwei stationäre Operationsmodi aufweist: einen Zweig niedriger Aktivität, der der intrinsischen Reaktivität entspricht, und einen Zweig hoher Aktivität, der von der Kopplung der Oberflächenchemie zum umgebenden Strömungsfeld her stammt. Solche reaktorabhängigen Effekte müssen offenbar entflochten, verstanden und kontrolliert werden, wenn man auf den Vergleich von Daten abzielt, die mit verschiedenen experimentellen Aufbauten erzielt wurden, und wenn man auf die tatsächliche Oberflächenchemie bei technisch relevanten Gasphasenbedingungen schließen will. Wir bemerken, dass die CO-Oxidationsreaktion für solche Transporteffekte anfälliger ist als andere, komplexere katalytische Reaktionen, da die intrinsische Reaktionswahrscheinlichkeit dieser unselektiven Reaktion sehr hoch ist.

7. Fazit und Ausblick

Die CO-Oxidation, obwohl eine scheinbar einfache chemische Reaktion, liefert uns ein Modell, welches die Vielfalt und Attraktivität der heterogenen Katalyse offenbart. Das Fritz-Haber-Institut (weltweit das „Fritz“ genannt) ist ein Ort, an dem ein multidisziplinärer Forschungsansatz zum Studium einer solchen heterogenen Reaktion innerhalb eines Instituts entwickelt und umgesetzt werden kann. Dabei ist die Forschung am Institut primär durch Neugier getrieben, was sich auch in den fünf Abschnitten dieses Aufsatzes widerspiegelt. Wir nutzen dabei mikroskopische Konzepte, um die

Wechselwirkung einfacher Moleküle mit wohldefinierten Materialien wie Clustern in der Gasphase oder festen Oberflächen zu untersuchen. Dieser Ansatz erfordert nicht selten die Entwicklung von neuen Methoden, Werkzeugen und Materialien zur Verifizierung dieser Konzepte, und dies ermöglicht eine methodologisch solide, breit aufgestellte Herangehensweise als Markenzeichen des Instituts.

Ein vertieftes Verständnis der CO-Oxidation konnte durch die Untersuchung einer Vielzahl von Katalysatoren und verschiedene Forschungsansätze erhalten werden. Die Fähigkeit, Materialien aus individuellen molekularen Clustern über Trägermodellsysteme bis zu stabilen Facetten unter Reaktionsbedingungen im Nanobereich herzustellen, ermöglichte es uns, den starken Einfluss der lokalen Struktur der Bindungsstelle auf die chemischen Eigenschaften zu enthüllen. Dies wird für isolierte Gasphasencluster gezeigt, wobei eine genaue Identifizierung der geometrischen und elektronischen Eigenschaften durch Vergleich von Experiment und Theorie erhalten werden kann. Der Ladungszustand des Adsorbat-Substrat-Komplexes ist ebenso wie Ladungstransferprozesse von zentraler Bedeutung für die chemische Wechselwirkung und die Aktivierung der Reaktion, beispielsweise durch elektronisch nicht-adiabatische Prozesse. Die Reaktionsdynamik in ausgedehnten Systemen wird durch konkurrierende Adsorbatphasen bestimmt, die den benötigten Platz für den kontinuierlichen Ablauf heterogener Reaktionen beschränken. Komplexe chemische Dynamiken wurden beispielsweise für Systeme gefunden, wo Volumen- und Oberflächeneigenschaften gekoppelt sind. Diese reichen von kompletter Koexistenz von Phasen über Domänen zu Strukturen unter der Oberfläche und enden bei Lagen des Trägermaterials auf dem aktiven Metall.

Es ist heute möglich, die Strategie des Einkristallansatzes, der von G. Ertl und G. Somorjai vor 40 Jahren entwickelt wurde, auszuweiten. Um dabei die zunehmende Komplexität zu berücksichtigen, müssen einige Randbedingungen, die in früheren Studien Voraussetzung waren, gelockert werden. Beispielsweise können wir nun über Studien perfekt flacher und geordneter Oberflächen mit homogenen Reaktionszentren hinausgehen und sowohl lokale als auch ausgedehnte elektronische Strukturen sowie Reaktionsdynamiken auf verschiedensten Längen- und Zeitskalen studieren. Wir können die strenge Trennung zwischen Oberfläche und Volumen lockern und Kopplungen des Bereiches nahe der Oberfläche mit den Oberflächenreaktionen erlauben und somit „realistischer“ werden. Dies wird zunehmend wichtig in der Beschreibung katalytischer Reaktionen bei endlichen Temperaturen und Drücken durch theoretische und experimentelle In-situ-Studien. Die Synthese von Modell- und Real-Katalysatoren mit verbesserter Kontrolle ihrer Eigenschaften ist ein anderer Ansatz, das Verständnis heterogener Katalyse zu entwickeln. Unter technischen Bedingungen haben wir es jedoch nicht nur ausschließlich mit Oberflächenreaktivität zu tun, sondern sehen uns auch der Herausforderung gegenüber, dass Transportphänomene die Ausbeute im Vergleich zum thermodynamischen Optimum limitieren.

Mit den verbesserten verfügbaren theoretischen und experimentellen Möglichkeiten ist ein detailliertes Verständnis

heterogener Reaktionen möglich, was zu realistischen Modellen und präziseren Einsichten in die chemische Komplexität gekoppelter Gas-Oberflächen-Reaktionen führen kann. Dies muss über das prototypische Beispiel der CO-Oxidation hinausgehend zu einem vollständigen Reaktionsschema ausgedehnt werden, wie in Abbildung 1 gezeigt. Diese Reaktionen sind nicht nur von zentraler Bedeutung für unser konzeptionelles Verständnis chemischer Reaktionen, sondern sind auch von erheblichem praktischem Wert im Kontext zukünftiger Anwendungen bei der Energiespeicherung. Für diesen Zweck werden die einfachsten und effektivsten Reaktionen benötigt, die effiziente Umwandlung von Energie in chemische Bindungen und ihre Umkehrung zu ermöglichen. Aus diesem Grund ist es von entscheidender Bedeutung, heterogene Reaktionen auf dem hier für das Beispiel der CO-Oxidation gezeigten Niveau zu verstehen.

H.J.F. dankt Thomas Risse, Niklas Nilius, Martin Sterrer, Shamil Shaikhutdinov, Markus Heyde, Helmut Kühlenbeck, Thomas Schmidt und Svetlana Schauer mann für entscheidende intellektuelle Beiträge sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. G.M. dankt Andre Fielicke für ausführliche Diskussionen. M.S. dankt Karsten Reuter, Sergey Levchenko und Luca Ghiringhelli für hilfreiche intellektuelle Beiträge sowie UniCat, einem Exzellenzcluster der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), für finanzielle Unterstützung. R.S. dankt Malte Behrens, Axel Knop-Gericke, Dansheng Su, Annette Trunschke und deren Arbeitskreisen für ihren engagierten Einsatz und intellektuellen Beitrag sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung. Verschiedene Kollaborationen mit der Technischen Universität Berlin und der Humboldt-Universität Berlin durch SFB 546 und COE UniCat trugen zum Konzept dieser Arbeit bei. M.W. dankt Christian Frischkorn für seine Beiträge und wichtige Diskussionen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung durch SFB 450. Wir danken Christin Büchner für die Übersetzung des Aufsatzes ins Deutsche.

Eingegangen am 24. Februar 2011

Online veröffentlicht am 29. September 2011

- [1] H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1926**, 30, 145.
 [2] A. B. Ray, F. O. Anderegg, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43, 967.
 [3] T. S. Kim, J. Gong, R. A. Ojifinni, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6282.
 [4] a) T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 1267; b) T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catal.* **1978**, 69, 1267; c) T. Engel, G. Ertl in *The Chemical Physics of Solid Surfaces and heterogeneous Catalysis, Vol. 4* (Hrsg.: D. A. King, J. P. Woodruff), Elsevier, Amsterdam, **1982**.
 [5] S. Akhter, J. M. White, *Surf. Sci.* **1986**, 171, 527.
 [6] J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, L. Piccolo, C. R. Henry, H. J. Freund, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 4669.
 [7] H. J. Freund, R. P. Messmer, *Surf. Sci.* **1986**, 172, 1.
 [8] D. T. Lynch, S. E. Wanke, *J. Catal.* **1984**, 88, 333.
 [9] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1578.
 [10] a) M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 54, 1725; b) G. Ertl, *Science* **1991**, 254, 1750.
 [11] S. Jakubith, H. H. Rotermund, W. Engel, A. Vonoertzen, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 3013.
 [12] a) R. Imbihl, G. Ertl, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 697; b) R. Imbihl, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 1671.
 [13] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 617.
 [14] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stab, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 2354.
 [15] a) M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, 36, 153–166; b) M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, 281, 1647.
 [16] a) G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2005**, 100, 55; b) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7896.
 [17] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Rep.* **1991**, 14, 1.
 [18] F. Gao, D. W. Goodman, *Langmuir* **2010**, 26, 16540.
 [19] Y. D. Kim, H. Over, G. Krabbes, G. Ertl, *Top. Catal.* **2001**, 14, 95.
 [20] K. Reuter, C. Stampfl, M. V. Ganduglia-Pirovano, M. Scheffler, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 352, 311.
 [21] D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **1994**, 299, 837–848.
 [22] R. Blume, M. Hävecker, S. Zafeirotos, D. Teschner, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, *J. Catal.* **2006**, 239, 354.
 [23] R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, 3, 209.
 [24] a) D. Rosenthal, F. Girgsdies, O. Timpe, R. Blume, G. Weinberg, D. Teschner, R. Schlögl, *Z. Phys. Chem.* **2009**, 233, 183; b) W. B. Kim, G. J. Rodriguez-Rivera, S. T. Evans, T. Voitl, J. J. Einspahr, P. M. Voyles, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **2005**, 235, 327; c) P. M. Couwenberg, Q. Chen, G. B. Marin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 3999.
 [25] S. Matera, K. Reuter, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 085446.
 [26] P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2502.
 [27] G. Ertl, *Reactions at Solid Surfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
 [28] J. Rogal, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 205433.
 [29] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 045433.
 [30] G. A. Somorjai, R. M. Rioux, *Catal. Today* **2005**, 100, 201–215.
 [31] Y. Suchorski, C. Spiel, D. Vogel, W. Drachsel, R. Schlögl, G. Rupprechter, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 3231.
 [32] G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3524.
 [33] S. Nettesheim, A. von Oertzen, H. H. Rotermund, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 9977.
 [34] H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl, *Science* **2000**, 287, 1474.
 [35] H. S. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1925**, 108, 105.
 [36] R. Schlögl, S. B. A. Hamid, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1628.
 [37] R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Gold Bull.* **2004**, 37, 72.
 [38] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* **1998**, 178, 566.
 [39] K. R. Asmis, A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer in *Atomic Clusters: From Gas Phase to Deposited* (Hrsg.: D. P. Woodruff), Elsevier, Amsterdam, **2007**, S. 327.
 [40] D. Oepts, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, 36, 297.
 [41] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, *Eur. Phys. J. D* **2005**, 34, 83.
 [42] R. Gehrke, P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, K. Reuter, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 034306.
 [43] a) A. Fielicke, A. Kirilyuk, C. Ratsch, J. Behler, M. Scheffler, G. von Helden, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 023401; b) C. Ratsch, A. Fielicke, A. Kirilyuk, J. Behler, G. von Helden, G. Meijer, M. Scheffler, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 124302; c) P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 234307; d) A. Fielicke, P. Gruene, M. Haertelt, D. J. Harding, G. Meijer, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 9755.

- [44] A. Fielicke, C. Ratsch, G. von Helden, G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 234306.
- [45] D. J. Harding, T. R. Walsh, S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, S. R. Mackenzie, P. Gruene, M. Haertelt, G. Meijer, A. Fielicke, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 011101.
- [46] D. J. Harding, P. Gruene, M. Haertelt, G. Meijer, A. Fielicke, S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, S. R. Mackenzie, S. Neville, T. R. Walsh, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 214304.
- [47] A. Fielicke, I. Rabin, G. Meijer, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8060.
- [48] P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, A. Fielicke, *Science* **2008**, *321*, 674.
- [49] A. Fielicke, C. Ratsch, G. von Helden, G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 091105.
- [50] Y.-C. Bae, V. Kumar, H. Osanai, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 125427.
- [51] L. L. Wang, D. D. Johnson, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23113.
- [52] Y. Sun, M. Zhang, R. Fournier, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 075435.
- [53] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865; b) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982.
- [54] a) M. P. Johansson, A. Lechtken, D. Schooss, M. M. Kappes, F. Furche, *Phys. Rev. A* **2008**, *77*, 053202; b) F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6982; c) D. Schooss, P. Weis, O. Hampe, M. M. Kappes, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2010**, *368*, 1211.
- [55] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4094.
- [56] A. Lechtken, C. Neiss, M. M. Kappes, D. Schooss, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4344.
- [57] X. Xing, B. Yoon, U. Landman, J. H. Parks, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 165423.
- [58] J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Science* **2003**, *299*, 864.
- [59] S. Bulusu, X. Li, L.-S. Wang, X. C. Zeng, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 8326.
- [60] a) L. M. Ghiringhelli, P. Gruene, J. T. Lyon, A. Fielicke, G. Meijer, M. Scheffler, unveröffentlichte Ergebnisse; b) L. M. Ghiringhelli, E. C. Beret, P. Gruene, J. T. Lyon, A. Fielicke, G. Meijer, M. Scheffler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [61] Y. Shi, K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1757.
- [62] L. D. Socaci, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10437.
- [63] A. Fielicke, P. Gruene, G. Meijer, D. M. Rayner, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1427.
- [64] G. Brodén, T. N. Rhodin, C. Brucker, R. Benbow, Z. Hurych, *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 593.
- [65] J. T. Lyon, P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, D. M. Rayner, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 184706.
- [66] S. S. Sung, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 578.
- [67] M. Gajdos, A. Eichler, J. Hafner, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 1141.
- [68] B. Hammer, J. K. Norskov, *Adv. Catal.* **2000**, *45*, 71.
- [69] N. Sheppard, T. T. Nguyen in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 5* (Hrsg.: R. E. Hester, R. J. H. Clark), Heyden, London, **1978**, S. 67.
- [70] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2772.
- [71] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard, D. M. Rayner, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14591.
- [72] a) P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, D. M. Rayner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6144; b) A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard, D. M. Rayner, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 194305.
- [73] M. Frank, M. Bäumer, R. Kühnemuth, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8569.
- [74] M. Sterrer, M. Yulikov, T. Risse, H.-J. Freund, J. Carrasco, F. Illas, C. D. Valentin, L. Giordano, G. Pacchioni, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2633.
- [75] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, B. Simard, D. M. Rayner, *J. Chem. Phys. B* **2005**, *109*, 23935.
- [76] I. Swart, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, P. Gruene, G. Meijer, A. Fielicke, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1139.
- [77] I. Swart, A. Fielicke, B. Redlich, G. Meijer, B. M. Weckhuysen, F. M. F. de Groot, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2516.
- [78] I. Swart, A. Fielicke, D. M. Rayner, G. Meijer, B. M. Weckhuysen, F. M. F. de Groot, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5317.
- [79] E. C. Beret, L. M. Ghiringhelli, M. Scheffler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [80] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875.
- [81] G. A. Worth, L. S. Cederbaum, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 127.
- [82] A. M. Wodtke, J. C. Tully, D. J. Auerbach, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *23*, 513.
- [83] T. Greber, *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *28*, 3.
- [84] H. Nienhaus, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *45*, 3.
- [85] F. Budde, T. F. Heinz, M. M. T. Loy, J. A. Misewich, F. Derougemont, H. Zacharias, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 3024.
- [86] C. Frischkorn, M. Wolf, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4207.
- [87] M. Brandbyge, P. Hedegard, T. F. Heinz, J. A. Misewich, D. M. Newns, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 6042.
- [88] M. Lisowski, P. A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. A. Stähler, C. Gahl, M. Wolf, *Appl. Phys. A* **2004**, *78*, 165.
- [89] F. Schmitt, P. Kirchmann, U. Bovensiepen, R. G. Moore, L. Rettig, M. Krenz, J.-H. Chu, N. Ru, L. Perfetti, D. H. Lu, M. Wolf, I. Fisher, Z.-X. Shen, *Science* **2008**, *321*, 1649.
- [90] M. Bonn, C. Hess, S. Funk, J. H. Miners, B. N. J. Persson, M. Wolf, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4653.
- [91] J. A. Prybyla, T. F. Heinz, J. A. Misewich, M. M. Loy, J. H. Glowina, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 1537.
- [92] S. Funk, M. Bonn, D. N. Denzler, Ch. Hess, M. Wolf, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9888.
- [93] C. Stampfl, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2008**, *54*, 2868.
- [94] a) D. N. Denzler, C. Frischkorn, C. Hess, M. Wolf, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 226102; b) D. N. Denzler, C. Frischkorn, C. Hess, M. Wolf, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14503.
- [95] a) S. Wagner, C. Frischkorn, M. Wolf, M. Rutkowski, H. Zacharias, A. C. Luntz, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 205404; b) A. C. Luntz, M. Persson, S. Wagner, C. Frischkorn, M. Wolf, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 244702.
- [96] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [97] G. Ertl, H.-J. Freund, *Phys. Today* **1999**, *52*, 32.
- [98] a) H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 452; b) H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 271; c) H.-J. Freund, H. Kühlenbeck, V. Staemmler, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 283.
- [99] H.-J. Freund, D. W. Goodman in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [100] M. Haruta, *Cattech* **2002**, *6*, 102.
- [101] T. Risse, S. Shaikhutdinov, N. Nilius, M. Sterrer, H.-J. Freund, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 949.
- [102] G. J. Hutchings, M. Brust, H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1759.
- [103] a) M. Yulikov, M. Sterrer, M. Heyde, H. P. Rust, T. Risse, H.-J. Freund, G. Pacchioni, A. Scagnelli, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 146804; b) M. Sterrer, M. Yulikov, E. Fischbach, M. Heyde, H.-P. Rust, G. Pacchioni, T. Risse, H. J. Freund, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2630; c) Lit. [74]; d) M. Sterrer, T. Risse, U. Martinez Pozzoni, L.

- Giordano, M. Heyde, H.-P. Rust, G. Pacchioni, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 096107.
- [104] V. Simic-Milosevic, M. Heyde, X. Lin, T. König, H.-P. Rust, M. Sterrer, T. Risse, N. Nilius, H.-J. Freund, L. Giordano, G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 235429.
- [105] M. Sterrer, T. Risse, M. Heyde, H.-P. Rust, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206103.
- [106] C. Freysoldt, P. Rinke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 086101.
- [107] X. Lin, N. Nilius, H. J. Freund, M. Walter, P. Frondelius, K. Honkala, H. Häkkinen, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 206801.
- [108] V. Simic-Milosevic, M. Heyde, N. Nilius, T. Koenig, H. P. Rust, M. Sterrer, T. Risse, H. J. Freund, L. Giordano, G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7814.
- [109] J. J. Schulz, R. Koch, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4597.
- [110] L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 697.
- [111] N. Nilius, M. V. Ganduglia-Pirovano, V. Brázdová, M. Kulawik, J. Sauer, H. J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 096802.
- [112] X. Lin, N. Nilius, M. Sterrer, P. Koskinen, H. Häkkinen, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 153406.
- [113] X. Lin, B. Yang, H.-M. Benia, P. Myrach, M. Yulikov, A. Aumer, M. Brown, M. Sterrer, O. Bondarchuk, E. Kieseritzky, J. Rocker, T. Risse, H. Gao, N. Nilius, H. J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7745.
- [114] F. C. M. J. M. Van Delft, B. E. Nieuwenhuys, *Solid State Ionics* **1985**, *16*, 233.
- [115] A. D. Logan, E. J. Braunschweig, A. K. Datye, D. J. Smith, *Langmuir* **1988**, *4*, 827.
- [116] O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3646.
- [117] M. Bowker, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 2359.
- [118] a) Y. N. Sun, L. Giordano, J. Goniakowski, M. Lewandowski, Z. H. Qin, C. Noguera, S. Shaikhutdinov, G. Pacchioni, H. J. Freund, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4418; b) Y. N. Sun, Z. H. Qin, M. Lewandowski, E. Carrasco, M. Sterrer, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Catal.* **2009**, *266*, 359; c) Z. H. Qin, M. Lewandowski, Y. N. Sun, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10209.
- [119] a) Z. H. Qin, M. Lewandowski, Y. N. Sun, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 134019; b) M. Lewandowski, Y. N. Sun, Z. H. Qin, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Appl. Catal. A* **2011**, *391*, 407; c) Y. N. Sun, Z. H. Qin, M. Lewandowski, S. Kaya, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Catal. Lett.* **2008**, *126*, 31.
- [120] K. H. Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Lægsgaard, M. Bäumer, H. J. Freund, F. Besenbacher, I. Stensgaard, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4120.
- [121] a) H. C. Galloway, J. J. Benítez, M. Salmeron, *Surf. Sci.* **1993**, *298*, 127; b) Y. J. Kim, C. Westphal, R. X. Ynzunza, H. C. Galloway, M. Salmeron, M. A. Van Hove, C. S. Fadley, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, R13448.
- [122] a) W. Weiss, A. Barbieri, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 1848; b) G. H. Vurens, V. Maurice, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1992**, *268*, 170; c) G. H. Vurens, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1988**, *201*, 129.
- [123] M. Ritter, W. Ranke, W. Weiss, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 7240.
- [124] T. Schalow, B. Brandt, D. E. Starr, M. Laurin, S. Shaikhutdinov, S. Schaueremann, J. Libuda, H. J. Freund, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3693.
- [125] M. Lewandowski, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2011**, in Vorbereitung.
- [126] N. Cabrera, N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **1948**, *12*, 163.
- [127] F. F. Vol'kenshtein, *Russ. Chem. Rev.* **1966**, *35*, 537.
- [128] J. C. Frost, *Nature* **1988**, *334*, 577.
- [129] M. Boudart, *Catal. Lett.* **1992**, *13*, 153.
- [130] V. Ponec, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 249.
- [131] a) T. Kim, I. E. Wachs, *J. Catal.* **2008**, *255*, 197; b) D. Kulkarni, I. E. Wachs, *Appl. Catal. A* **2002**, *237*, 121.
- [132] a) R. K. Grasselli, D. J. Buttrey, J. D. Burrington, A. Andersson, J. Holmberg, W. Ueda, J. Kubo, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, Jr., *Top. Catal.* **2006**, *38*, 7–16; b) A. Celaya Sanfiz, T. W. Hansen, A. Sakthivel, R. Schlögl, A. Knoester, H. H. Brongersma, M. H. Looi, S. B. A. Hamid, *J. Catal.* **2008**, *258*, 35; c) A. C. Sanfiz, T. W. Hansen, D. Teschner, P. Schnorch, F. Girgsdies, A. Trunschke, R. Schlögl, M. H. Looi, S. B. A. Hamid, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1912.
- [133] a) X. Rozanska, R. Fortrie, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6041; b) X. Rozanska, E. V. Kondratenko, J. Sauer, *J. Catal.* **2008**, *256*, 84–94.
- [134] a) A. Böttcher, H. Conrad, H. Niehus, *Surf. Sci.* **2000**, *452*, 125; b) A. Böttcher, H. Conrad, H. Niehus, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4779.
- [135] a) R. Blume, H. Niehus, H. Conrad, A. Böttcher, L. Aballe, L. Gregoratti, A. Barinov, M. Kiskinova, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14052; b) H. Bluhm, M. Havecker, A. Knop-Gericke, M. Kiskinova, R. Schlögl, M. Salmeron, *MRS Bull.* **2007**, *32*, 1022.
- [136] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, J. Wang, C. Fan, K. Jacobi, H. Over, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3752.
- [137] A. Böttcher, U. Starke, H. Conrad, R. Blume, H. Niehus, L. Gregoratti, B. Kaulich, A. Barinov, M. Kiskinova, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 8104.
- [138] A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, M. Havecker, R. Blume, D. Teschner, S. Zafeiratos, R. Schlögl, V. I. Bukhtiyarov, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, A. I. Nizovskii, H. Bluhm, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, *Adv. Catal.* **2009**, *52*, 213.
- [139] R. Blume, M. Hävecker, S. Zafeiratos, D. Teschner, E. Vass, P. Schnörch, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, S. Lizzit, P. Dudin, A. Barinov, M. Kiskinova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3648.
- [140] J. Assmann, V. Narkhede, L. Khodeir, E. Löffler, O. Hinrichsen, A. Birkner, H. Over, M. Muhler, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14634.
- [141] D. Rosenthal, F. Girgsdies, O. Timpe, R. Blume, G. Weinberg, D. Teschner, R. Schlögl, *Z. Phys. Chem.* **2009**, *223*, 183.
- [142] Lit. [141].
- [143] C. Stampfl, M. V. Ganduglia-Pirovano, K. Reuter, M. Scheffler, *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 368.
- [144] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 045407.
- [145] Lit. [135].
- [146] S. Abate, R. Arrigo, M. E. Schuster, S. Perathoner, G. Centi, A. Villa, D. Su, R. Schlögl, *Catal. Today* **2010**, *157*, 280.
- [147] Y. N. Sun, Z. H. Qin, M. Lewandowski, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 3099–3103.
- [148] J. H. Fischer-Wolfarth, J. A. Farmer, J. M. Flores-Camacho, A. Genest, I. V. Yudanov, N. Rosch, C. T. Campbell, S. Schaueremann, H. J. Freund, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 241416.
- [149] A. Dandekar, M. A. Vannice, *J. Catal.* **1999**, *183*, 344–354.
- [150] a) F. Atamny, A. Baiker, *Surf. Interface Anal.* **1999**, *27*, 512; b) P. Albers, J. Pietsch, S. F. Parker, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *173*, 275–286.
- [151] „Ab initio atomistic thermodynamics and statistical mechanics of surface properties and functions“: K. Reuter, C. Stampfl, M. Scheffler in *Handbook of Materials Modeling, Vol. 1* (Hrsg.: S. Yip), Springer, Berlin, **2005**.
- [152] J. Gustafson, R. Westerström, O. Balmes, A. Resta, R. van Rijn, X. Torrelles, C. T. Herbschleb, J. W. M. Frenken, E. Lundgren, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4580.
- [153] M. D. Ackermann, T. M. Pedersen, B. L. M. Hendriksen, O. Robach, S. C. Bobaru, I. Popa, C. Quiros, H. Kim, B. Hammer, S. Ferrer, J. W. M. Frenken, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 255505.
- [154] F. Tao, S. Dag, L. W. Wang, Z. Liu, D. R. Butcher, H. Bluhm, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Science* **2010**, *327*, 850.

- [155] a) Y. Lei, F. Mehmood, S. Lee, J. Greeley, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, R. J. Meyer, P. C. Redfern, D. Teschner, R. Schlögl, M. J. Pellin, L. A. Curtiss, S. Vajda, *Science* **2010**, 328, 224–228; b) D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Revay, M. Havecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, *Science* **2008**, 320, 86–89.
- [156] G. Rupprechter, H. Unterhalt, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 776.
- [157] K. Reuter, M. Scheffler, *Appl. Phys. A* **2004**, 78, 793.
- [158] Videos der Besetzung von Adsorptionszentren, die der Abbildung 21 B zugrundeliegen, sind verfügbar unter: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/movies/catalytic-CO-oxidation>.
- [159] R. M. Ziff, E. Gulari, Y. Barshad, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 2553.
- [160] H. Meskine, S. Matera, M. Scheffler, K. Reuter, H. Metiu, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 1724.
- [161] E. Lundgren, J. Gustafson, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, A. Stierle, H. Dosch, M. Todorova, J. Rogal, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 046101.
- [162] M. Todorova, W. X. Li, M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 096103.
- [163] a) J. Rogal, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 046101; b) J. Rogal, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 155410.
- [164] J. Szanyi, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2972.