

MODELLE FÜR HETEROGENE KATALYSATOREN

Wie viel Komplexität ist notwendig?

Ferdinand Schöningh

Paderborn · München · Wien · Zürich

EINLEITUNG

Heterogene Katalysatoren sind komplexe Materialsysteme, die aus mehreren Komponenten bestehen. Klassische Modelle für heterogene Katalysatoren sind Metalleinkristalle. Den Grund für diese Wahl kann man sich leicht anhand von Abbildung 1 klarmachen. Es zeigt rastertunnelmikroskopische Bilder von Pd-Nanoteilchen, die durch Aufdampfen von Pd-Metaldampf auf einen dünnen Aluminiumoxidfilm präpariert wurden. Man erkennt, dass es sich um kleine Einkristalle mit wohldefinierten Facetten handeln muss, schon durch Betrachtung des Bildes mit einem größeren Ausschnitt^[1]. Ein höher aufgelöstes Bild eines einzelnen Teilchens zeigt atomare Auflösung auf der oberen (111) Facette und bestätigt dies. Genau solche Beobachtungen waren es, die in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts (damals anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Studien) die Entwicklung der Oberflächenwissenschaften vorangetrieben haben, auch um die Frage nach den Elementarschritten chemischer Reaktionen an Oberflächen in ihrer Bedeutung für die Katalyse zu erforschen. Der 2007 an Gerhard Ertl verliehene Nobelpreis legt Zeugnis von der Bedeutung der über diese Modellstudien erlangten Erkenntnisse ab^[2]. Man fragt sich dann natürlich, ob sich nicht weitere Aktivitäten in dieser Richtung erübrigen. Bei genauerer Betrachtung wird dann aber klar, dass Einkri-

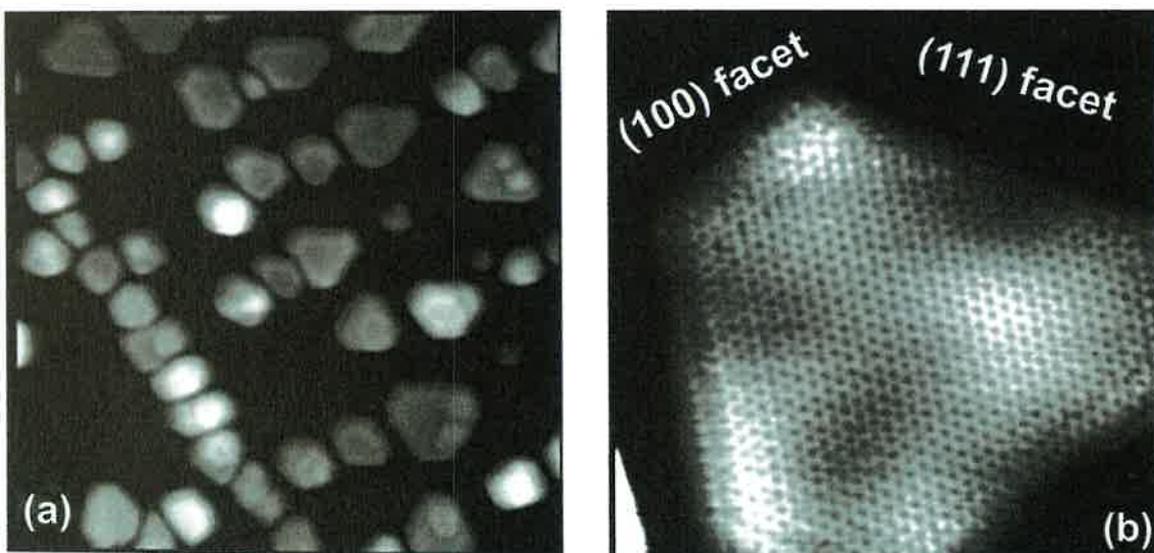


Abbildung 1: Rastertunnelmikroskopische Bilder von Pd-Partikeln, die auf einem Modellaluminiumoxid aufgewachsen wurden in unterschiedlicher Vergrößerung[1].

stalle als Modelle einige wichtige, sogar fundamentale Aspekte der Komplexität katalytischer Systeme nicht abdecken können. Hierzu zählen zum einen die begrenzte Größe von Nanoteilchen und zum anderen die Grenzfläche zwischen Nanoteilchen und Trägermaterial (oft ein Oxid), ganz abgesehen von den Veränderungen, die unter Reaktionsbedingungen eintreten können^[3]. All diese Faktoren bestimmen in entscheidender Weise die Reaktivität des Systems, und man kann nur die Hoffnung haben, dass man durch Einbeziehung von wenigen Faktoren einen Großteil der Komplexität des Systems zumindest im statischen Grenzfall ausreichend in den zu präparierenden Systemen modellieren kann. Dies soll an zwei Beispielen im Folgenden exemplarisch dargestellt werden.

Das erste Beispiel behandelt eine scheinbar einfache Reaktion, nämlich die Hydrierung einer C-C-Doppelbindung auf einem Pd-Katalysator, im zweiten Beispiel beschäftigen wir uns mit der Frage, warum kleine, etwa 2-3 nm große Au-Teilchen auf einem Titanoxid oder Eisenoxidträger eine so hohe Aktivität für die bei Raumtemperatur an diesen Systemen stattfindende katalytische CO Oxidation besitzen, wohingegen Au-Einkristalle völlig inaktiv sind.

cis-BUTEN HYDRIERUNG AN GETRÄGERTEN Pd-NANOTEILCHEN^[4-8]

Der Mechanismus für die Hydrierung einer C-C-Doppelbindung an einer Oberfläche wurde schon vor ca. 70 Jahren von Michael Polanyi und seinem japanischen Postdoc, Juro Horiuti, vorgeschlagen^[9]. Dieser Vorschlag, der in Abbildung 2 für cis-2-Buten skizziert ist, hat bis heute Gültigkeit, wenn er auch ursprünglich für die Hydrierung von Ethylen formuliert wurde. Dabei wird zunächst ein Wasserstoffatom (bzw. Deuteriumatom) an die Doppelbindung addiert und die sich bildende Butyl-Spezies an die Oberfläche gebunden. Diese kann nun ein zweites Wasserstoffatom aufnehmen und dann als Butan von der Oberfläche desorbieren oder sie kann wieder Wasserstoff an die Oberfläche abgeben und unter Isomerisierung von cis-2-Buten zum trans-2-Buten – als dem stabileren Isomer – von der Oberfläche desorbieren. Da sich die beiden Reaktionsprodukte in ihrer Masse unterscheiden, kann die Selektivität der Reaktion massenspektrometrisch verfolgt werden. Es gibt noch einen

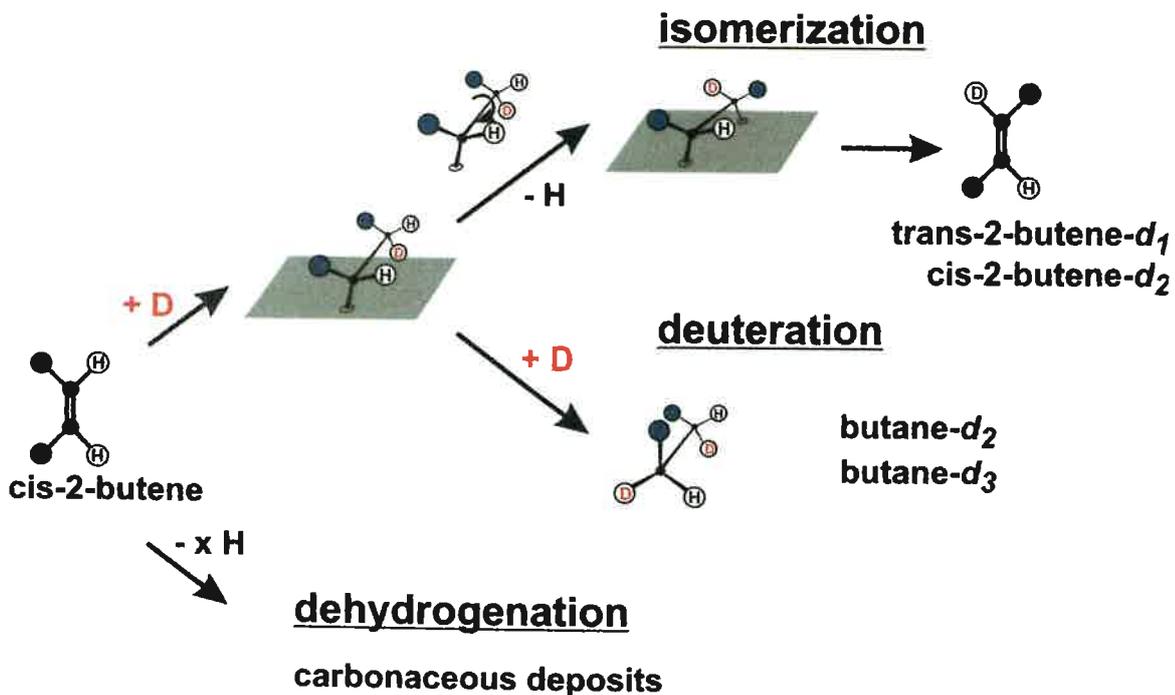


Abbildung 2: Schematische Darstellung des nach J. Horiuti und M. Polanyi benannten Mechanismus der Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen^[9, 10].

dritten Reaktionskanal, bei dem das Edukt an der Oberfläche zerfällt und es zu Kohlenstoff- bzw. Kohlenwasserstofffragmentablagerungen kommt^[10]. Diese Ablagerungen sind wesentliche Voraussetzung für eine kontinuierliche Hydrierungsaktivität. Verschiedene Forschungsgruppen haben in der Vergangenheit intensive Versuche unternommen, die verschiedenen Zweige dieser Reaktion an Pt Einkristallen zu untersuchen und den Mechanismus zu verifizieren. Die Schlussfolgerung war, dass die Kohlenstoffablagerungen zur Blockade der Oberflächenadsorptionsplätze für Wasserstoff und Kohlenwasserstoff führen und sich daher negativ auf die Aktivität auswirken sollten. Wir haben nun dieselbe Reaktion an Pd(111) Einkristallen und getragenen Pd Nanoteilchen untersucht und einige interessante Beobachtungen machen können: am Einkristall beobachtet man sowohl die Isomerisierungsreaktion wie auch die Kohlenstoffabscheidung, aber praktisch vernachlässigbare Aktivität, die zur Hydrierung führt^[8]. Dagegen findet man an den oxid-getragenen Nanoteilchen, die zu mehr als 80 % von Pd(111) Facetten begrenzt werden, alle drei Reaktionskanäle aktiv, allerdings nur dann, wenn man auf den Pd Nanoteilchen vor der Hydrierung Kohlenstoff abscheidet^[4-7]. Es stellt sich also die Frage nach den Gründen für dieses Verhalten. Doyle et al.^[8] fanden erste Hinweise in thermischen Desorptionsspektren an getragenen Pd-Nanoteilchen, dass der in Nanoteilchen absorbierte Wasserstoff für die Hydrierungsaktivität verantwortlich ist.

Der direkte Nachweis und die quantitative Unterscheidung von adsorbiertem und absorbiertem Wasserstoff gelangen mit Hilfe der sogenannten resonanten Kernreaktionsanalyse^[6]. Das Prinzip beruht auf der resonanten Kernreaktion von ^{15}N mit ^1H , die zur Emission von γ -Quanten führt, deren Intensität direkt proportional zur Menge des Wasserstoffs ist. Bringt man die beladenen Pd-Teilchen mit ^{15}N -Isotopen zur Reaktion, so führen nur die Oberflächenwasserstoffatome zur Emission von γ -Quanten, weil der absorbierte Wasserstoff nicht reagieren kann, da die ^{15}N -Isotopen beim Durchtritt durch die Teilchenoberfläche Energie verlieren und damit nicht mehr die Resonanzbedingung für die Reaktion erfüllen. Führt man dagegen das Experiment mit ^{15}N -Isotopen durch, die auf höhere Energie beschleunigt werden, reagiert der Oberflächenwasserstoff nicht, dagegen aber diejenigen Wasserstoffanteile, die unter der Oberfläche absorbiert sind, nachdem die Projektile auf Resonanzenergie abgebremst wurden. Die in Abbildung 3a zusammengestellten Daten zur Wasserstoffkonzentration lassen sich in zwei Komponenten zerlegen, deren Abhängigkeit von der Wasserstoffbeladung in Abbildung 3b dargestellt ist. Offensichtlich geht die Oberflächenwasserstoffkonzentration erwartungsgemäß in Sättigung, während die absorbierte Menge zunimmt. Dies legt ein Experiment zum Mechanismus nahe, auf dessen Basis man entschei-

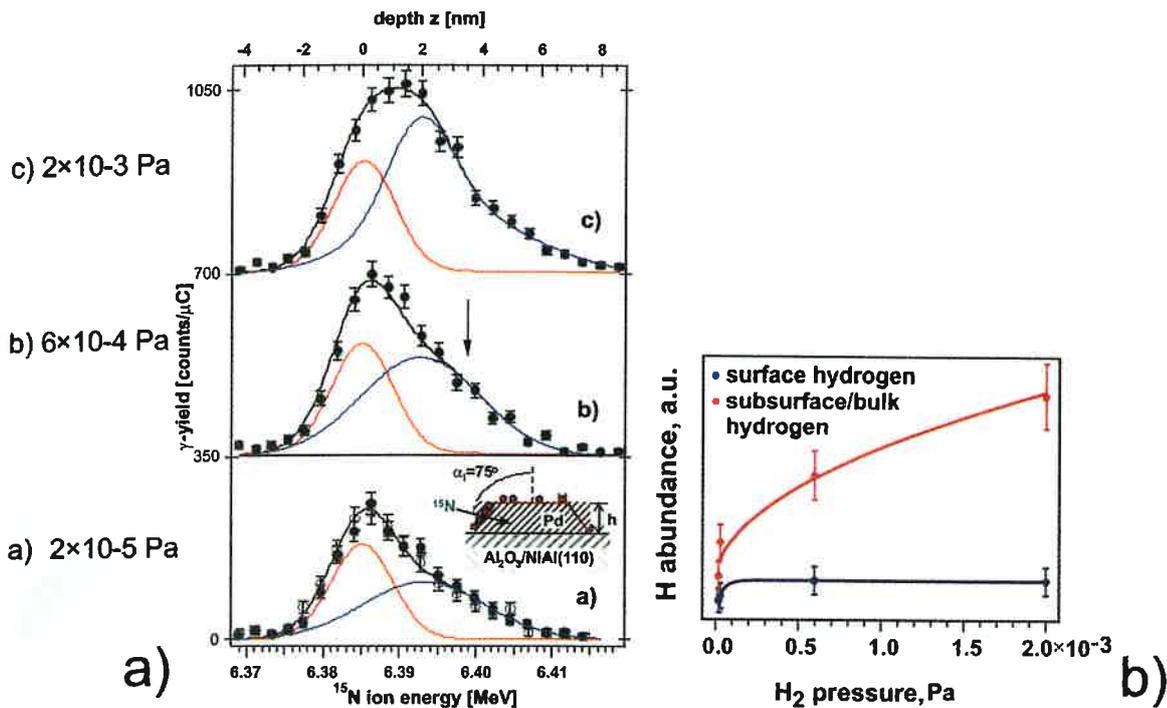


Abbildung 3: Qualitative Bestimmung des adsorbierten und absorbierten Wasserstoffs auf oxidgetragenen Pd-Partikeln mit Hilfe der resonanten Kernreaktionsanalyse; a): bei verschiedenen Drücken aufgenommene Profile, die sich mit zwei Komponenten, die dem adsorbierten und absorbierten Wasserstoff entsprechen, anpassen lassen; b): Darstellung der Wasserstoffmengen als Funktion des Drucks für die beiden Anteile[6].

den kann, ob der absorbierte Wasserstoff wirklich in die Hydrierung involviert ist.

Dieses Experiment wurde in einer Molekularstrahlapparatur von Frau Dr. Schauer mann in meiner Arbeitsgruppe durchgeführt^[6]. Dabei wurde die Probe zunächst mit dem Kohlenwasserstoff belegt, und dann wurde Deuterium bei zwei Drücken dosiert. Diese beiden Drücke liegen in einem Bereich, in dem die Oberflächenspezies Sättigungsbelegung aufweist, der absorbierte Wasserstoff sich dagegen in unterschiedlichen Konzentrationen im Teilchen anreichert. Es gelingt nun, mit einem entsprechend geführten Experiment die Reaktionsrate der Produkte der beiden Reaktionszweige unter Reaktionsbedingungen zu bestimmen. Es zeigt sich, dass sich die Rate der Isomerisierungsreaktion nicht ändert, wohingegen im Hydrierungskanal klare Änderungen zu beobachten sind. Mit der zweiten Beobachtung war ein klarer Hinweis darauf gefunden, dass der im Teilchen aufgenommene Wasserstoff die Hydrierungsrate beeinflusst, und es bestand die Notwendigkeit, eine mikroskopische Erklärung für diesen Befund abzuleiten. Dies gelingt, wenn

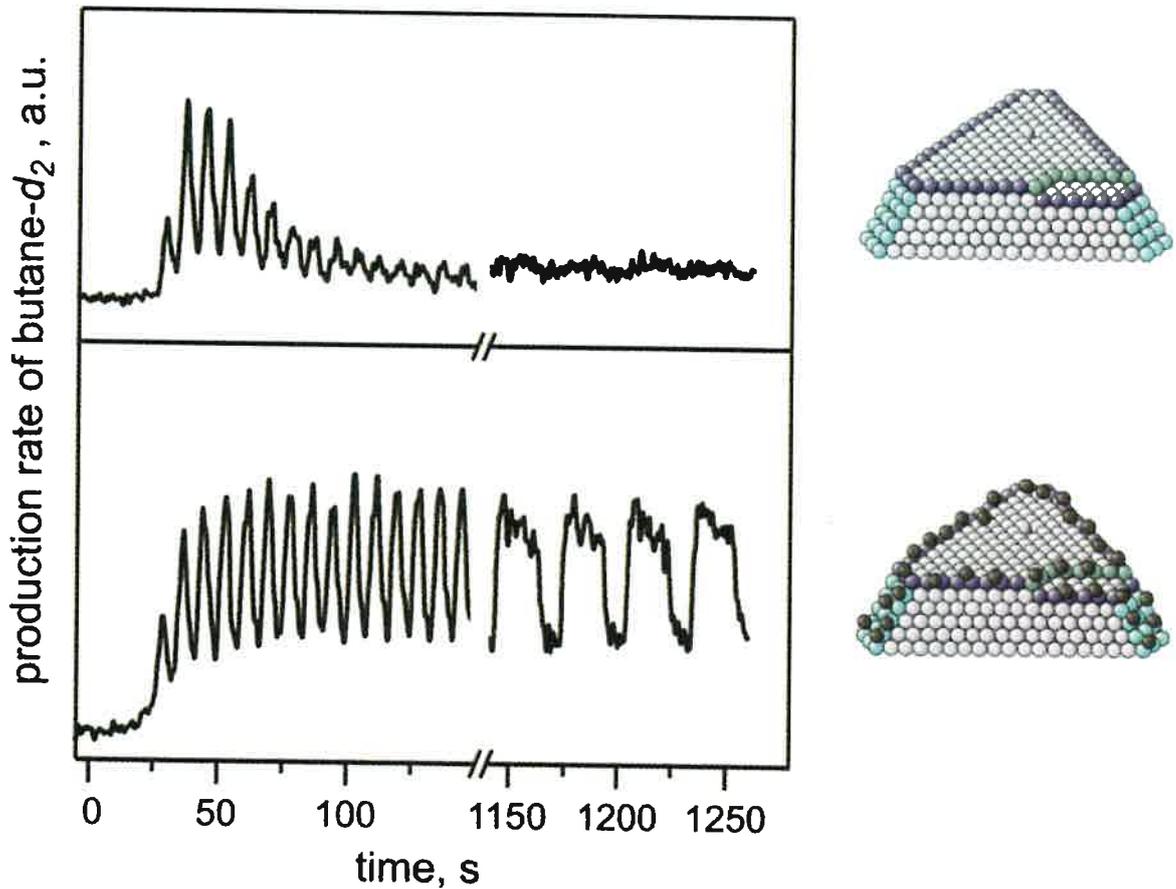


Abbildung 4: Ergebnisse von Molekularstrahlexperimenten zur cis-2-Buten Hydrierung an reinen (oben) und Kohlenstoff-vorbedeckten (unten) getragenen Pd-Partikeln[7].

man sich dem Einfluss der Kohlenstoff- und Kohlenwasserstoff-Ablagerungen widmet. In Abbildung 4 sind zwei Beobachtungen gegenübergestellt:

Die erste Beobachtung spricht dafür, dass der Oberflächenwasserstoff, wie vom Mechanismus verlangt, die Isomerisierung bestimmt^[7]. In einem Molekularstrahlexperiment mit einer gepulsten Quelle (daher die Schwankungen in den Raten!) werden frisch präparierte getragene Pd-Partikel – im Vergleich zu Pd-Partikeln, auf denen vorher Kohlenstoff abgeschieden wurde – eingesetzt und die Hydrierungsrate bestimmt. Während die Hydrierungsrate im ersten Fall nach zwei Minuten auf sehr kleine Werte abgefallen ist, beobachtet man bei den kohlenstoffbelegten Teilchen fortwährende Hydrierungsaktivität. Offenbar trägt der abgelagerte Kohlenstoff zu dieser hohen Aktivität bei. Wie, ist hier die Frage. Scheidet man Kohlenstoff- oder Kohlenwasserstofffragmente auf Pd Nanoteilchen ab, so kann man mittels infrarot-spektroskopisch assistierten Titrationsexperimenten an Proben vor und nach Kohlenstoffbelegung heraus-

finden, welche Plätze von Kohlenstoff besetzt sind^[5]. Es zeigt sich, dass die Ecken und Kanten der Teilchen mit Kohlenstoff belegt sind und nicht die Terrassen. Damit erniedrigt der Kohlenstoff sozusagen die Oberflächenspannung der strukturell flexiblen Teilchen, so dass etwa die Teilchenkontraktion, die man typischer Weise beobachtet, unterdrückt wird, und Wasserstoff leichter in das Teilcheninnere diffundieren kann. Es liegt also nahe, in der Diffusionskontrolle zwischen adsorbiertem und absorbiertem Wasserstoff die Gründe zu suchen^[4]. Weitere kinetische Messungen^[4] und auch Dichtefunktionalrechnungen^[11] zeigen, dass dies in der Tat der Fall ist und wir nun in der Lage sind, auf der Basis der Modellexperimente Beobachtungen an technischen Katalysatoren auf atomarer Skala zu verstehen. Damit belegt diese Studie auch die Eingangsbemerkung, dass es eine Reihe von Aspekten gibt, die sich mit Experimenten an Einkristallen nicht beschreiben lassen. Im vorliegenden Fall ist es das endliche Volumen des Teilchens, das im Gegensatz zum Einkristall die Diffusion des Wasserstoffs ins Volumen verhindert und so im Bereich unterhalb der Oberfläche bindet. Ein weiterer Aspekt ist die höhere strukturelle Flexibilität der Nanoteilchen im Gegensatz zum Einkristall. Dichtefunktionalrechnungen an endlichen Clustern und an Einkristallen selbst, und auch Experimente an gestuften Einkristallen zeigen, dass die laterale Fixierung (im Gegensatz zur Richtung senkrecht zur Oberfläche) beim Einkristall die gewünschten Effekte nicht erlaubt bzw. beschreiben kann^[11].

Im zweiten Beispiel wird der Einfluss des Oxidsubstrats adressiert, um zu zeigen, welchen Einfluss dieses auf die Morphologie und Struktur von Nanoteilchen an der heterogenen Gas-Festkörpergrenzfläche haben kann.

DER EINFLUSS DES LADUNGSTRANSFERS AUF DIE AKTIVITÄT GETRAGENER Au-NANO-TEILCHEN IN DER CO-OXIDATION

In den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts ist es Masatake Haruta gelungen, eine völlig unerwartete hohe Aktivität von kleinen, auf einem reduzierbaren Oxid verankerten Au-Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 3 nm nachzuweisen^[12]. Diese Beobachtung löste eine sehr intensive Suche, insbesondere bei den Arbeitsgruppen, die sich mit Modellkatalyse beschäftigen, nach den Ursachen aus. Die Gruppe um Wayne Goodman legte die ersten aussagekräftigen Daten vor, die in Abbildung 5 zusammengefasst sind^[13]:

Rastertunnelmikroskopische Untersuchung an Au-Deponaten auf $\text{TiO}_2(110)$ Oberflächen (links im Bild) zeigten eine auffällige Morphologie, die sich in der Ausbildung von zwei-Atomlagen dicken „Floß“-artigen Au Inseln äußerten, deren Aktivität für die CO-Oxidation (CO_2 -Bildung) stark anstieg, wenn ihre Größe unterhalb 3-4 nm rangierte (rechts im Bild). Die Aktivität konnte noch

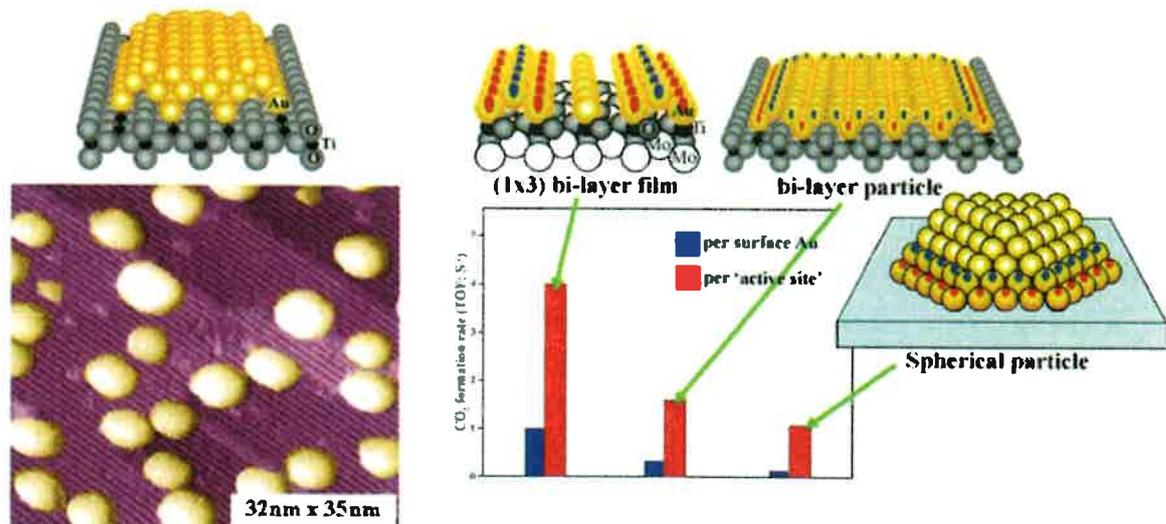


Abbildung 5: Ergebnisse an Modellkatalysatoren, die durch Aufbringen von Au-Partikeln auf verschiedenen Titandioxid-basierten Trägern erzeugt wurden. Links: STM-Bilder von Au-Partikeln auf $\text{TiO}_2(110)$, Rechts: Oxidationsraten von CO auf den schematisch dargestellten Systemen im Vergleich^[13].

weiter gesteigert werden, wenn man von Volumen-Kristallen als Trägern, wie TiO_2 , zu dünnen Oxidfilmen überging, die ihrerseits auf einem wohlgeordneten Metalleinkristall durch epitaktisches Wachstum erzeugt wurden. Im Fall (links im Balkendiagramm) einer Doppellage von Au auf einem TiO_2 -Film auf Molybdän, beobachtet man die höchste spezifische Aktivität. Auch in der Folgezeit publizierte transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Katalysatoren, die in der Realkatalyse eingesetzt werden, legten eine direkte Verbindung von katalytischer Aktivität und einer „Floß“-artigen Morphologie relativ kleiner Teilchen nahe. Wesentlich dafür war die Verwendung von aberrationskorrigierten Mikroskopen^[14], da nur deren erhöhte Auflösung und Kontrastfähigkeit den Nachweis dieser Teilchen möglich machte. Einerseits waren dies interessante Beobachtungen, die den eindeutigen Zusammenhang zwischen Morphologie und Reaktivität aufzeigten^[15], andererseits warfen diese auch eine schwerwiegende Frage auf, die sich aus einer von Pacchioni und Landmann et al. publizierten theoretischen Arbeit ergab^[16]:

Wie in Abbildung 6 dargestellt, ergibt sich eine völlig unterschiedliche Morphologie eines Au_{20} -Clusters, wenn man ihn auf die (100)-Oberfläche eines

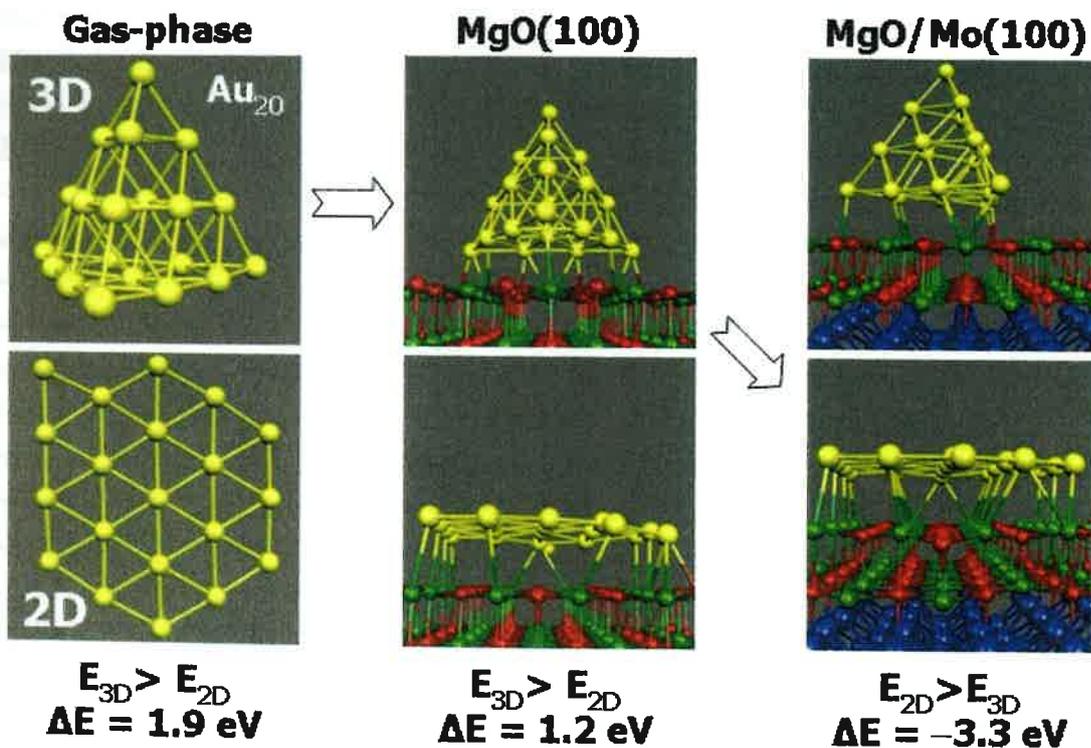
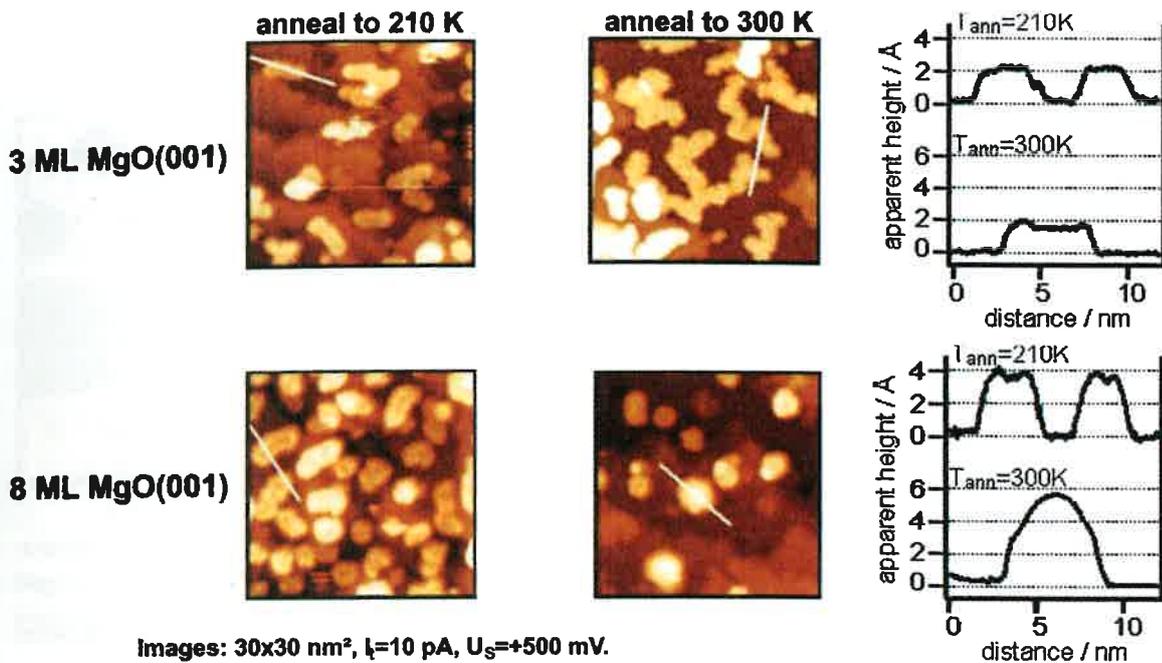


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen an Au_{20} in der Gasphase, nach Aufbringen auf einem $\text{MgO}(100)$ Volumeneinkristall und auf einen 2-Lagen dicken $\text{MgO}(100)$ Film, der auf einem $\text{Mo}(100)$ Substrat aufgebracht wurde^[16].

MgO-Vakuumeinkristalls ablegt, im Vergleich zu einem nur zwei Lagen dicken MgO(100)-Films auf einer Molybdän-Unterlage in (100)-Orientierung. Man wusste, dass Au_{20} in der Gasphase die links oben (Abbildung 6) angedeutete atomare drei-dimensionale Struktur aufweist. Diese bleibt auch bei Ablage auf einer MgO(100) Oberfläche, wenn man die Gesamtenergie des Systems nach Geometrieoptimierung zum Kriterium macht, als stabilste Struktur erhalten. Anders verhält es sich, wenn man Au_{20} mit einem dünnen MgO Film wechselwirken lässt. Auf der Basis derselben Kriterien liegt Au_{20} dann in seiner stabilsten Struktur als zwei-dimensionales „Floß“ vor. Der Grund für diese Morphologieänderung liegt in dem möglichen Elektronenübertrag von der MgO-Mo Grenzfläche auf das stark elektronegative Au. Damit der Au Cluster effizient Elektronen aufnehmen kann, optimiert er die Benetzung der Oberfläche mit dem Metall. Ganz offensichtlich hängt die Effizienz des Elektronenübertrags von verschiedenen Faktoren, wie etwa dem Ionisierungspotential der Elektronen an der Oxid-Metall-Grenzfläche sowie der Elektronegativität des getragenen Metallclusters, ab. Ein weiterer Faktor, auf dessen Begründung wir noch zurückkommen werden, ist die polaronische Verzerrung der dünnen Oxidschicht^[17, 18].

Nun können wir uns wieder der oben angedeuteten Frage zuwenden. Es wurde theoretisch vorhergesagt, und wir werden uns im Folgenden noch der experimentellen Spezifikation widmen, dass ein Elektronenübertrag von Substrat auf das Metall-Nanoteilchen die Morphologieänderung hervorruft. Die Quelle der Elektronen ist bei einem dünnen Film klar als die Grenzflächen zwischen Oxidfilm und Substrat identifizierbar, aber was und wo ist die Elektronenquelle im Falle eines Oxidvolumen-Kristalls?

Dieser Frage wollen wir im verbleibenden Teil des Kapitels nachgehen und uns aber zunächst um die experimentelle Verifikation der oben diskutierten theoretischen Vorhersage kümmern. Wie in Abbildung 7 dargestellt, wurden zwei Proben mit drei und acht Lagen MgO in (100)-Orientierung auf einem Ag(100)-Substrat aufgewachsen^[19]. Auf diese Substrate wird Au bei tiefer Temperatur aufgedampft und die Morphologie der Au Teilchen mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht. Auf dem 3-Lagen Film erkennt man in den Höhenprofilen rechts, dass die Au Inseln alle zwei-dimensional ausgebildet sind, wohingegen auf dem 8-Lagen Film, der schon in guter Näherung die Situation eines MgO(100) Volumen-Einkristalls repräsentiert, die Inseln drei-dimensionale Morphologie aufweisen. Offensichtlich bestätigt sich damit die theoretische Vorhersage, die oben beschrieben wurde. Ein weiterer Gesichtspunkt verdient allerdings Aufmerksamkeit. Offenbar kann man sowohl durch den 3-Lagen Film als auch 8-Lagen Film Tunnelbilder aufnehmen, so dass sich sofort die Frage stellt, warum mit nur 5 Lagen mehr als bei dem 3-Lagen Film



Images: $30 \times 30 \text{ nm}^2$, $I_t = 10 \text{ pA}$, $U_s = +500 \text{ mV}$.

Abbildung 7: Rastertunnelmikroskopische Bilder und Höhenprofile (rechts) von Au-Inseln auf MgO(100)-Filmen unterschiedlicher Dicke, die auf einer Ag(100)-Unterlage aufgewachsen wurden [18, 19].

bereits eine adäquate Repräsentation der Volumensituation stattfindet, obwohl Elektronentunneln und damit Elektronenübertrag möglich ist. Eine anschauliche Betrachtung, die zum Verständnis der Situation führt, findet man in Abbildung 8^[16]. Hier sind die Energiebeiträge, die den Elektronenübertrag steuern, zusammengestellt. Es wird dazu das Beispiel eines einzelnen Au Atoms betrachtet. Zunächst denkt man, dass ein Elektron vom Oxid-Substrat ionisiert wird. Dieser Teilprozess wird durch das Ionisierungspotential der Grenzfläche, das wiederum von der gewählten Materialkombination abhängt, bestimmt. Der zweite Teilprozess wäre die Übertragung dieses Elektrons auf das auf dem MgO Film adsorbierte Au Atom. Dieser wird durch die hohe Elektronenaffinität des Au Atoms bestimmt. Die energetische Stabilisierung erfolgt nun auf unterschiedliche Weise. Zunächst kann die durch das übertragene Elektron erzeugte Bildladung im Metallsubstrat zur Stabilisierung beitragen. Diese wird für den dünneren Film größer sein als für den dickeren Film. Es kommt aber ein entscheidender Gesichtspunkt hinzu, den man nur für den dünnen Film findet. Dabei handelt es sich um die bereits erwähnte, aber nicht näher erläuterte polaronische Verzerrung des Oxids. Dazu eine kurze Erläuterung: Oxide, und insbesondere MgO, haben häufig „harte“, das heißt relativ hochenergetische Phononen. Für einen nur 8-Lagen dicken Film muss man ein dem Volu-

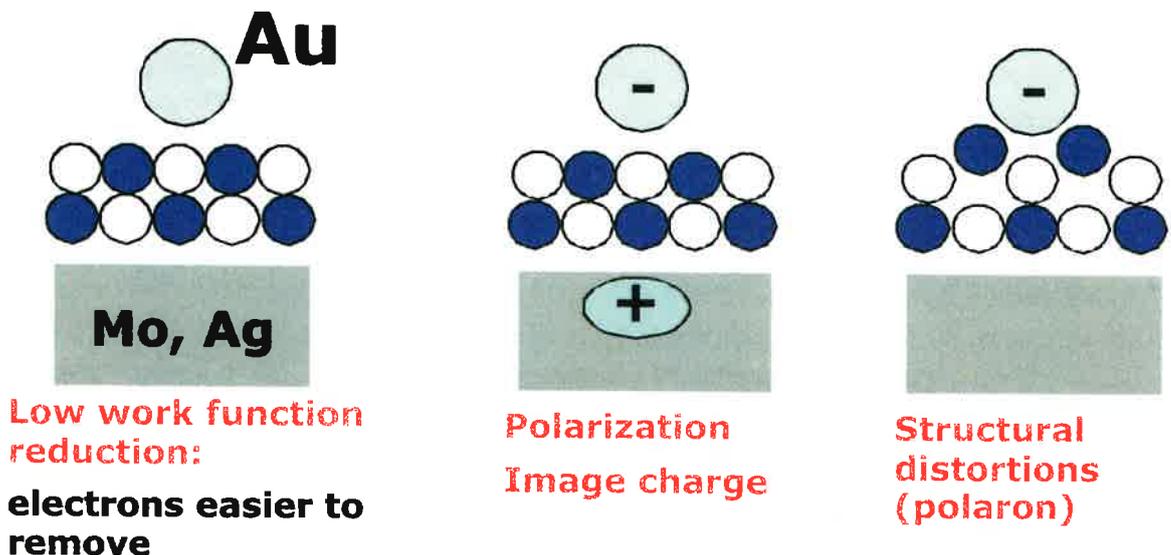


Abbildung 8: Schematische Darstellung der in dem Ladungsübertrag an Au-Atomen auf dünnen Oxidfilmen involvierten Prozesse[17, 18].

men-Kristall ähnliches Phononenspektrum erwarten. Dagegen wird dies für einen nur zwei oder drei Lagen dicken Film bereits sehr viel „weicher“. Es kostet also weniger Energie, den Film zu verzerren. Daher kann der dünne Film auf die übertragene Ladung durch Verzerrung des Gitters, insbesondere durch Herausdrücken der Mg-Ionen reagieren und strukturell einrasten. Damit „gräbt“ sich sozusagen die Ladung ihr eigenes „Grab“ und wird stabilisiert. Nachdem wir nun für ein Au-Atom eine Erklärung gefunden haben, wollen wir in Abbildung 9^[20, 21] den Elektronenübertrag für diesen Fall ebenfalls experimentell verifizieren. Hier sind drei Rastertunnelbilder für Au-Atome auf einem 3-Lagen MgO-Film, für Au-Atome direkt auf dem Metallsubstrat und für Pd-Atome auf dem 3-Lagen MgO-Film gezeigt. Man erkennt für Au-Atome auf dem Metallsubstrat sowie für Pd-Atome auf dem MgO-Film eine regellose Anordnung der Atome, die charakteristisch für Spezies, die einem regellosen Diffusionsprozess unterliegen, ist. Dies ist typisch für neutrale Metallatome. Die Au-Atome auf dem 3-Lagen Film zeigen dagegen eine andere räumliche Verteilung, die typisch für geladene Spezies ist: Die Atome halten Abstand voneinander, wie man es von geladenen Spezies erwartet, und sie benetzen die Oberfläche. Ähnliches kennt man auch von Alkaliatomen auf Übergangsmetalloberflächen, wobei der Ladungsübertrag zu positiv geladenen Alkaliionen^[22] und nicht wie hier zu negativ geladenen Au-Atomen führt.

Diese Befunde zeigen zwei Dinge deutlich: Es kommt zu dem beschriebenen Ladungsübertrag bei Au und, ob der Ladungstransfer stattfindet oder nicht,

STM images

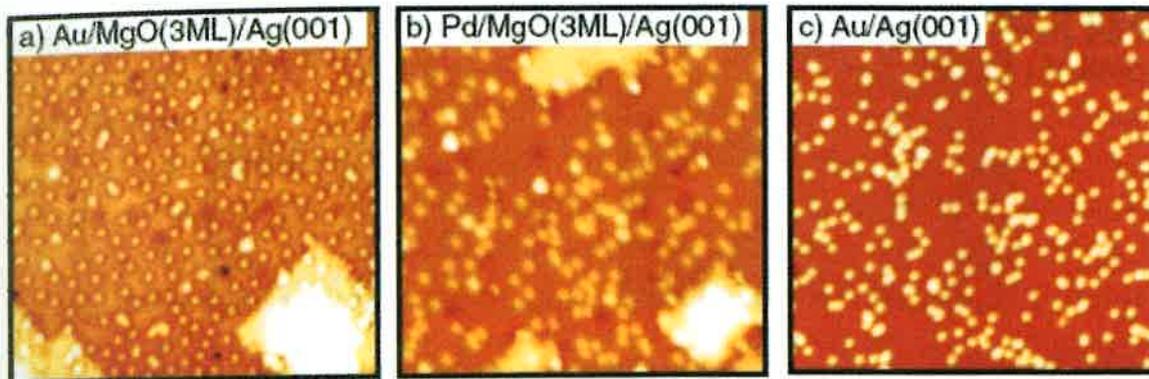


Abbildung 9: Rastertunnelmikroskopische Bilder von Au-Atomen auf einem dünnen (3 Lagen) MgO(100)-Film im Vergleich zu Pd-Atomen auf der gleichen Unterlage und Au-Atomen auf einer metallischen Ag(001)-Einkristallunterlage[21].

hängt von der Materialkombination ab. Pd-Atome verhalten sich anders als Au. Dies bedeutet auch, dass man durch geeignetes Maßschneidern der Systeme vorherbestimmen kann, ob Ladungstransfer stattfindet oder nicht. Da die Ladung auch die chemische Reaktivität bestimmt, können sich auch hier Möglichkeiten für das Maßschneidern von Katalysatoren bieten, die aber noch ausgelotet werden müssen.

Wir sind nun an einem Punkt angelangt, an dem wir klar sehen, dass man auf dünnen Filmen, gerade bei Au einen Ladungstransfer erwarten müsste, dass dieser aber bei Volumen-Einkristallen nicht einfach zu erklären wäre. Es stellt sich also in der Tat die Frage, wie die eingangs gezeigten aktiven „Floß“-Strukturen auf Volumenoxiden zustande kommen. Eine mögliche Erklärung^[23-25] diskutieren wir im Folgenden anhand von Abbildung 10^[23], bei dem Au auf ein CaO(100) Substrat aufgedampft wurde. Der Grund für die Wahl von CaO anstelle von MgO hat mit dem Wachstum der beiden Materialien auf dem hier gewählten Metallsubstrat Molybdän zu tun. CaO(100) wächst mit einer sehr viel geringeren Dichte an Korngrenzen und dies ist, aus Gründen, auf deren Erläuterung ich hier verzichte, für die durchgeführte Untersuchung von Vorteil. Die Idee ist recht einfach: Wenn man ein Gitter aus zweiwertigen Kationen und Sauerstoffanionen mit Kationen eines Metalls dotiert, das auch leicht (energetisch!) höhere Oxidationsstufen als zwei annehmen kann, dann müssten diese als Elektronenquelle zur Aufladung von adsorbierten Spezies an der Oberfläche in Frage kommen, solange sich im Volumen keine Elektronenfallen befinden, die alternativ bedient werden müssten. Dabei könnten diese Elek-

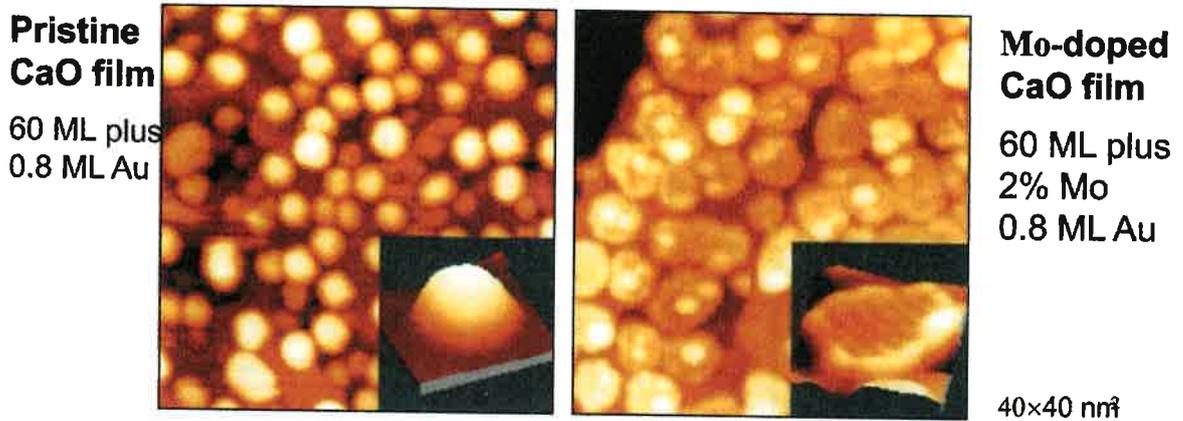


Abbildung 10: Rastertunnelmikroskopische Bilder von Au-Partikeln auf dicken, reinen CaO(100) (links) und auf dicken, mit Mo dotierten CaO(100)-Filmen (rechts). Die kleinen Bilder zeigen in höherer Auflösung die Morphologie der Partikel[23].

tronenquellen auch im Inneren liegen, solange die elektronische Struktur des Systems, d. h. die Bandlücke, entsprechende Eigenschaften aufweist. Genau dies wird auch beobachtet und ist in Abbildung 10 dargestellt. Für reines CaO beobachtet man drei-dimensionales Au Wachstum, wie erwartet. Dotiert man jedoch das CaO, auch deutlich unterhalb der Oberfläche, so dass das Dotierungsmaterial keinen direkten Kontakt mit der Oberfläche hat, mit Mo, so führt dies zur perfekten Substitution der CaO Ionen, da Mo leicht als Mo^{2+} in das Gitter eingebaut werden kann. Molybdän kann aber auch höhere Oxidationsstufen, wie Mo^{3+} , Mo^{4+} oder Mo^{6+} annehmen und die zusätzlich freigesetzten Elektronen auf das adsorbierte Au übertragen. Dies führt dann zu dem in Abbildung 10 klar sichtbaren zwei-dimensionalen Wachstum der Au Nanoteilchen. Erzeugt man durch Ko-Dotierung mit Li im Volumen Elektronenfallen, so werden die Elektronen dorthin transferiert, und man findet wieder drei-dimensionales Wachstum^[25].

Zusammenfassend haben wir über Modellkatalysator-Studien eine mögliche Erklärung für die schwer verständliche Beobachtung des „Floß“-artigen Wachstums gefunden. Dies wäre ohne die kontrollierte Variation der Komplexität sicherlich so nicht möglich gewesen.

AUSBLICK

Diese beiden Fallstudien sollten zeigen, wie man Modellkatalysator-Studien nutzen kann, um komplexe Phänomene in der heterogenen Katalyse zu analysieren und zu verstehen. Das erste Beispiel zur Hydrierung regt dazu an, in einem weiteren Schritt die Hydrierung unter enantio-spezifischer Kontrolle, eine wichtige Richtung der pharmazeutischen Chemie, an Nanoteilchen zu studieren. Das zweite Beispiel zeigt über den „Umweg“ des Studiums dünner Filme, eine Möglichkeit auf, durch Dotierung Katalysatoren hinsichtlich des Ladungszustandes und der Morphologie maßzuschneidern. Darüber hinaus eröffnen sich aber auch andere Möglichkeiten, die über die Kontrolle von Metallnanoteilchen hinausgehen. Wenn man bedenkt, dass O_2 ein recht guter Elektronenakzeptor ist, kann man sich gut vorstellen, wie man durch Dotierung Sauerstoff auf Oxiden in Oxidationsreaktionen aktivieren könnte. Daneben könnte man durch Ko-Adsorption elektronegativer Spezies den Ladungstransfer zur Oberfläche kontrollieren.

Zusammenfassend hoffe ich gezeigt zu haben, dass Modellstudien ihren Platz in der Katalysatorforschung haben.

DANKSAGUNG

Meinen Mitarbeitern und Kollegen, deren Namen in den Literaturziten genannt sind, bin ich zu größtem Dank verpflichtet. Sie haben die Resultate, auf denen dieser Vortrag basiert, unter großem Einsatz erzielt. Darüberhinaus danke ich der Max-Planck-Gesellschaft, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung.