

THEORETISCHE CHEMIE

Quantenmechanische Modellierung heterogener Katalysatoren

NEBEN HÖCHSTLEISTUNGSRECHNERN UND HOCH OPTIMIRTER SOFTWARE SPIELT DIE MODELLBILDUNG ALS DRITTER FAKTOR EINE WESENTLICHE ROLLE BEI RECHNERGESTÜTZTEN SIMULATIONEN HETEROGENER KATALYSATOREN.

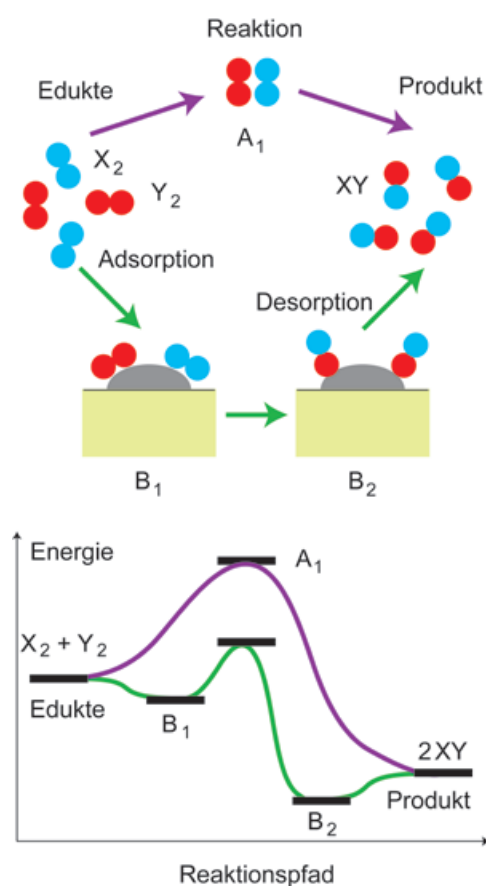


Abb. 1. Wirkung eines heterogenen Katalysators

VON NOTKER RÖSCH UND SVEN KRÜGER

Bei der Synthese nahezu aller Produkte der chemischen Industrie werden Reaktionen eingesetzt, die nur bei Anwesenheit eines Katalysators ablaufen, obwohl die Produkte thermodyna-

misch stabiler sind als die Ausgangsstoffe. Bildlich gesprochen bewegt sich das System insgesamt zwar „bergab“, muss aber zunächst einen energetisch hoch liegenden ungünstigen Zwischenzustand durchlaufen, wodurch die Stoffumwandlung von alleine praktisch nicht oder nur viel zu langsam vonstatten gehen würde. Durch die Anwesenheit eines Katalysators wird die vom System zu durchquerende „Energilandschaft“ so verformt, dass der höchstgelegene Pass entlang des Reaktionsweges eine niedrigere Höhe aufweist (Abb. 1). Katalysatoren sind aber nicht nur für die chemische Produktion von essentieller Bedeutung, sie spielen auch eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Medikamenten oder in der Umweltchemie (Abgaskatalyse, Abfallentsorgung, Wasseraufbereitung).

Obwohl das Verständnis der heterogenen Katalyse in den letzten Jahrzehnten enorm zugenommen hat, werden auch heute noch Katalysatoren hauptsächlich auf der Basis von Erfahrung und durch schrittweise Verbesserung entwickelt. Nur wenige katalytische Reaktionen sind in allen Einzelschritten genau verstanden, was eine Voraussetzung dafür ist, die entsprechenden Katalysatoren zielgerichtet verbessern zu können. Daher setzt man neben Experimenten zunehmend

rechnergestützte Simulationen ein, um katalytische Reaktionen auf atomarem Niveau zu verstehen. Entsprechend genaue Rechnungen mit quantenmechanischen Methoden sind sehr aufwändig und daher weitgehend auf den Einsatz von Höchstleistungsrechnern und speziell optimierter Software angewiesen. Um die Komplexität dieser Simulationsaufgabe zu erfassen, werfen wir einen kurzen Blick auf Aufbau und Funktion typischer Katalysatoren.

In der Regel umfassen heterogene Katalysatoren mehrere Komponenten. Besonders häufig sind Katalysatoren auf der Basis von Metallen, Legierungen oder Metalloxiden. In vielen Fällen steigern geringe Spuren von Fremdatomen (sog. Promotoren) die katalytische Effizienz. Aus Kostengründen nutzt man metallische Katalysatoren in feinsten Verteilung (dünne Filme oder Partikel mit charakteristischen Dimensionen von Mikrometern und weniger!) auf einem Träger, z.B. Keramik (Abb. 2). Denn nur Atome einer wenige Atomlagen umfassenden Oberflächenregion sind katalytisch aktiv.

In Abgaskatalysatoren für Autos werden beispielsweise mehrere Metalle (Palladium, Rhodium, Platin) gemeinsam verwendet, um unerwünschte Stickoxide in die

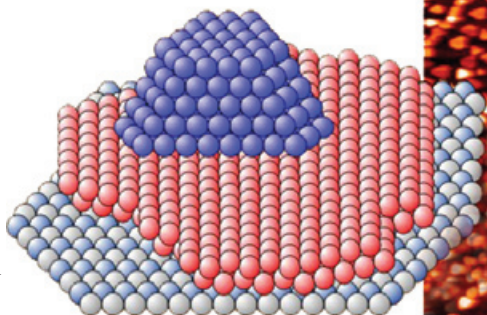
harmlosen Gase Sauerstoff und Stickstoff, Kohlenmonoxid in Kohlendioxid sowie Kohlenwasserstoffe in kleinere Moleküle umzusetzen. Andere Katalysatoren enthalten als wirksame chemische Einheiten Säuregruppen oder strukturelle Besonderheiten des inaktiven Grundmaterials, wie Kristallfehler oder Ecken und Kanten auf Oxid- oder Metalloberflächen.

Die Funktion eines heterogenen Katalysators ist in Abb. 1 für eine exemplarische Reaktion $X_2 + Y_2 = 2 XY$ schematisch zusammengefasst. X_2 und Y_2 stellen dabei die Ausgangsstoffe (Edukte) und XY das gewünschte Produkt dar. Während die direkte Reaktion der Ausgangsstoffe nur langsam über eine energetische Barriere abläuft (Weg A) führt die Bindung der Edukte an den Katalysator sowie die dort stattfindende Umsetzung zu einem zwar komplizierteren, aber energetisch weniger aufwendigen Reaktionsweg (Weg B). Der Katalysator ebnet über geeignete Zwischenschritte den Reaktionsweg. Dabei kommt der Chemie der am Katalysator gebundenen Zwischenprodukte eine entscheidende Bedeutung zu.

Aufgabe einer rechnerischen Modellierung ist es, den Katalysator selbst sowie die chemische Umwandlung der Edukte über mögliche Intermediate zu den Produkten strukturell und energetisch zu charakterisieren. Mit anderen Worten: der Reaktionsweg des Systems ist auf atomarem Niveau zu beschreiben – eine Anforderung, die so detailliert von Experimenten nicht geleistet werden kann.

Modelle auf atomarer Skala

Für Moleküle und Kristalle existieren genaue und effiziente quantenmechanische Methoden zur Berechnung der



Struktur und der elektronischen Eigenschaften. Moleküle mit 50–100 Atomen lassen sich so gut beschreiben. Bei Festkörpern erleichtert eine streng kristallin geordnete Struktur die Simulation. Heterogene Katalysatoren sind vom Umfang her Festkörpern vergleichbar, zeigen aber auf atomarer Ebene kaum eine regelmäßige Ordnung. Daher ist die rechnerische Simulation heterogener Katalysatoren sehr aufwendig.

Eine direkte rechnerische Umsetzung würde selbst die Möglichkeiten heutiger Höchstleistungsrechner weit übersteigen. Für eine genaue und realitätsnahe Lösung derartiger Simulationen bedarf es deshalb neben leistungsfähiger Hardware und hoch optimierter Software vor allem einer geeigneten Modellbildung. Dieser oft unterschätzte Aspekt von Simulationen soll nachfolgend beispielhaft für metallbasierte heterogene Katalysatoren veranschaulicht werden.

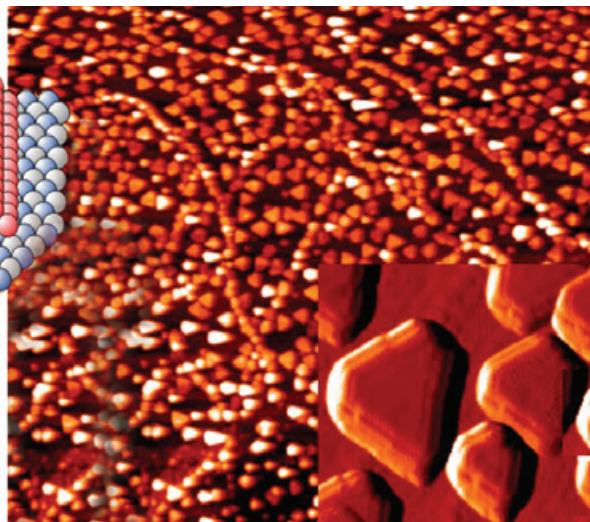
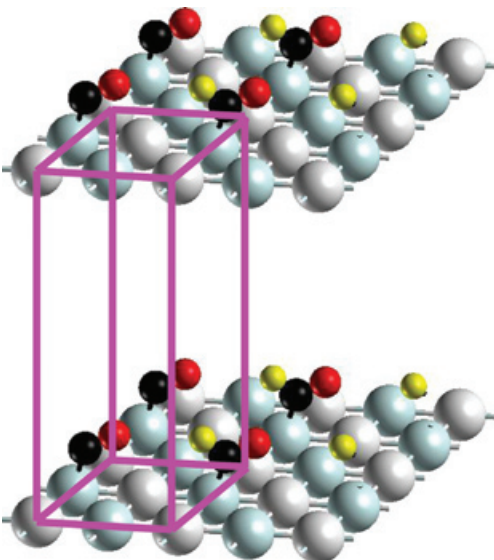


Abb. 2: Tunnelmikroskop-aufnahmen eines Katalysators aus Palladiumpartikeln auf Aluminiumoxidfilm auf NiAl-Legierung (Einschub rechts: einzelne Metallpartikel in höherer Auflösung) sowie Clustermodell eines einzelnen getragenen Metallpartikels (links). Zur Verfügung gestellt von Bäumer, Libuda und Freund (FHI Berlin).

Eine einfache Anpassung an effiziente Rechenmethoden für kristalline Festkörper besteht in der Einführung künstlicher Regelmäßigkeit in Modellen. Während ein Kristall aus Einheiten (Einheitszellen) besteht, die sich in allen drei Raumrichtungen (praktisch) unendlich oft wiederholen, sind seine Oberflächen, auf denen chemische Reaktionen ablaufen, höchstens in zwei Dimensionen geordnet. Dies lässt sich umgehen, indem man Festkörperoberflächen durch unendliche Stapel von Schichten modelliert, wodurch man ein effizient zu berechnendes Modell erhält, das auch in der dritten Dimension periodisch ist (Abb. 3). Der Rechenaufwand für derartige Superzellenmodelle wächst mit der Zahl der Atome in der wiederholten Kristalleinheit. Superzellenmodelle stellen Oberflächen von Katalysatoren als unendlich ausgedehnte Oberflächen von relativ dünnen Schichten (aus 5-20 Atomlagen) dar und idealisieren damit die gewöhnlich nur im Bereich von wenigen interatomaren Abständen geordnete Oberflächenstruktur realer Katalysatoren.

Superzellenmodelle wurden von uns sehr erfolgreich eingesetzt, um die Umsetzung von Methanol zu Kohlendioxid und Wasserstoff mittels eines Palladiumkatalysators, geträgert auf Zinkoxid (Pd/ZnO),

Abb. 3: Superzellenmodell (mit eingezeichneter Einheitszelle) für Formyl CHO auf einer Monolage der Legierung PdZn.

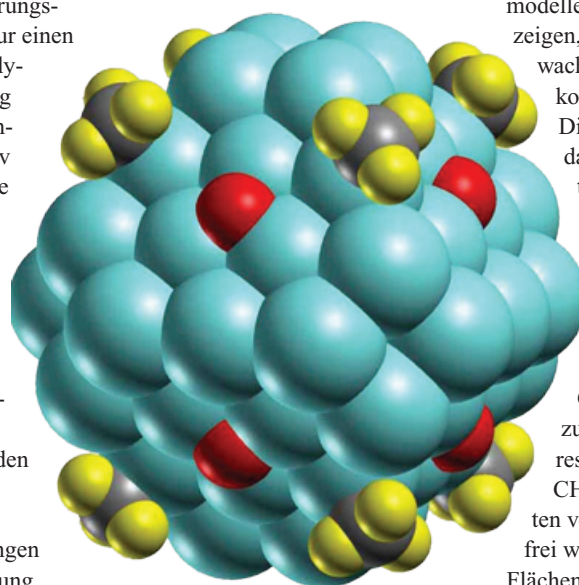
zu verstehen (Abb. 3). Mittels dieser sog. Reformierungsreaktion erzeugt man Wasserstoff „vor Ort“ zum Betrieb einer Brennstoffzelle. Bisher wurden dafür Cu/ZnO-Katalysatoren eingesetzt, die sich jedoch bei höheren Betriebstemperaturen zersetzen.

Abb. 4: Dissoziation von Methoxid CH_3O auf einem Nanoclustermodell aus 85 Pd-Atomen; Methylgruppen CH_3 auf Kanten adsorbiert, Sauerstoff (rot) auf den Flächen.

In einer zweiten Modellierungsstrategie berechnet man nur einen sehr kleinen Teil des Katalysators, etwa die Umgebung einer aktiven Stelle, gleichsam wie ein Molekül. Naiv angewendet würden solche „Cluster“-Modelle zu Artefakten führen, denn sie vernachlässigen wichtige Effekte der Festkörperumgebung, etwa bei ionischen Trägern den Einfluss langreichweitiger elektrostatischer Felder. Ferner werden beim „Ausschneiden“ des Modells aus dem realen System chemische Bindungen gebrochen. Durch Einbettung des Clustermodells in vereinfachte Modelle der Umgebung lassen sich die genannten Artefakte beheben, so dass genaue lokale Modelle auf atomarem Niveau entstehen. Hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit sind Supercellen- und Clustermodelle komplementär.

Eingebettete Clustermodelle eignen sich besonders, um Metallteilchen in nanoporösen Aluminosilikaten (Zeolithe) zu beschreiben, deren Einheitszellen mehrere hundert Atome umfassen. Mit ihnen beschreibt man auch die Eigenschaften einzelner Metallpartikel auf oxidischen Trägern (Abb. 2), insbesondere um deren Wachstum und Eigenschaften auf Trägermaterialien zu untersuchen. In einer Reihe von Arbeiten konnten wir für das oft verwendete Trägermaterial Magnesiumoxid zeigen, dass Metallatome und kleine Metallcluster mit wenigen Atomen auf

einer idealen Kristalloberfläche nur schwach binden, stärker dagegen auf Fehlstellen an Oberflächen. Entgegen einer weit verbreiteten Ansicht ergaben die Rechnungen, dass auf Fehlstellen verankerte Metallatome nicht automatisch bevorzugte Keimstellen für das Wachstum von



Metallclustern sind. Simulationen zeigten außerdem, dass die Bindung etwas grösserer Metallteilchen an das Trägermaterial kaum noch davon abhängt, ob sie auf einer idealen oder defektbehafteten Stelle sitzen.

Schließlich sei noch eine kürzlich von uns entwickelte Modellstrategie auf der Basis von Nanoclustern erwähnt. Derartige Modelle sind besonders geeignet, um Metallpartikel zu beschreiben, die von ebenen Facetten begrenzt sind, deren Kanten oft nur wenige Nanometer lang sind. Wie Schichtmodelle die Translationssymmetrie, so nutzt die Strategie regulärer Nanocluster Rotationsymmetrien zur Reduktion des Rechenaufwandes (Abb. 4), etwa durch Einsatz von Kuboktaedern oder Oktaedern aus 100 und mehr Atomen. Während bei Kristallmodellen eine Reaktion in jeder

der unendlich vielen Einheitszellen synchron abläuft, so geschieht dies bei Nanoclustermodellen auf symmetrieäquivalenten Oberflächenfacetten. Bei traditionellen Clustermodellen hängt die Bindungsstärke eines adsorbierten Moleküles stark von der Clustergröße ab; dagegen konnten wir für Nanoclustermodelle mit regulären Facetten zeigen, dass diese Eigenschaft mit wachsender Clustergröße rasch konvergiert.

Diese Nanocluster eignen sich daher sehr gut, um Katalysatorparteilchen zu modellieren.

Wir setzten Nanoclustermodelle erstmals erfolgreich ein, um die katalytische Spaltung der C-O-Bindung in Methoxid CH_3O an Palladiumteilchen zu beschreiben. Die dabei resultierenden Methylgruppen CH_3 binden bevorzugt an Kanten von Nanopartikeln, während frei werdende Sauerstoffatome die Flächen des Partikels bevorzugen.

Ein wesentlicher Unterschied experimenteller und rechnerischer Studien zu heterogenen Katalysatoren besteht darin, dass im Experiment ein nicht genau spezifiziertes System analysiert werden muss, um Strukturen und Vorgänge zu verstehen. Umgekehrt erlaubt eine Simulation an Modellen mit wohl definierten Strukturen und Bindungsverhältnissen Schlüsse auf das Verhalten realer Systeme. Damit ergänzen sich beide Ansätze sehr vorteilhaft, was schlussendlich zu einem genaueren Verständnis komplexer katalytischer Prozesse führt.

Prof. Dr. Notker Rösch und Dr. Sven Krüger arbeiten am Department Chemie, Theoretische Chemie, der Technischen Universität München in Garching.

