

CHEMIE

Die faszinierende Welt der Katalyse

WIE CHEMIKER STÖRRISCHE MOLEKÜLE AUF TRAB BRINGEN.

VON HERBERT OVER UND
ARI P. SEITSONEN

Seit jeher beschäftigt sich die Chemie mit der Synthese neuer Verbindungen. Ziel dabei ist es, dem Produkt besondere Eigenschaften zu verleihen. Bei dieser „Synthese von Eigenschaften“ spielt die Katalyse eine herausragende Rolle, da rund 80% aller technisch relevanten Substanzen auf der Basis katalytischer Prozesse hergestellt werden. Während die effizientesten Katalysatoren immer noch mit ingenieurmäßiger Intuition (*trial and error*-Methode) gefunden werden, sind in Zukunft noch leistungsfähigere Katalysatoren nur durch den Einsatz auf atomarer Skala maßgeschneiderter Materialien zu realisieren; Stichwort: rationales Katalysatordesign. Es bedarf also der eingehenden Beschreibung katalytischer Reaktionen auf der atomaren Ebene, um diesem Ziel näher zu kommen. Die von uns an der Hitachi des Leibniz-Rechenzentrums durchgeführten Rechnungen basieren auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT). In den letzten Jahren haben wir uns eingehend mit einfachen katalysierten Reaktionen auf RuO_2 beschäftigt.

Was ist eigentlich Katalyse?

Ein einfacher Vergleich aus dem Umfeld der Biologie soll den Begriff der Katalyse ein wenig karikieren. Einen störrischen Esel zum Laufen zu bringen erfordert viel Zeit und Energie. Der Esel lässt sich jedoch möglicherweise überli-

sten, indem man ihm eine Mohrrübe, die an einer Angel befestigt ist, vor die Nase hält. Die – erfolglosen – Versuche des Esels, die Mohrrübe zu erreichen, führen letztendlich zu einer – erfolgreichen – Stimulation seines Bewegungsdrangs. Dabei bleibt die Mohrrübe während des gesamten Vorgangs unverzehrt.

Überträgt man diese Situation auf chemische Reaktionen, so gelangt man sehr schnell zu der Definition eines Katalysators. Nach Wilhelm Ostwald (1907) ist ein Katalysator ein Stoff (im nebenstehenden Bild die Mohrrübe), der eine Reaktion beschleunigt, ohne dabei verbraucht zu werden.

Dabei darf der Katalysator durchaus aktiv in die Reaktion eingreifen. Er muss lediglich nach vollendeter Reaktion wieder unverändert vorliegen. Um wesentliche Einsichten in die elementaren Prozesse an einem Katalysator zu erhalten, sollte die gewählte Reaktion möglichst einfach sein, wie z.B. die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid (CO) zu Kohlenstoffdioxid (CO_2). Sie ist eine stark exotherme Reaktion, bei der 280 kJ/mol an Energie (Wärme) frei werden.

Dennoch läuft die Reaktion in der Gasphase nicht ab (CO verhält sich wie ein störrischer Esel), da es eine große Aktivierungsbarriere von etwa 220 kJ/mol gibt. Damit dennoch die CO -Oxidationsreaktion

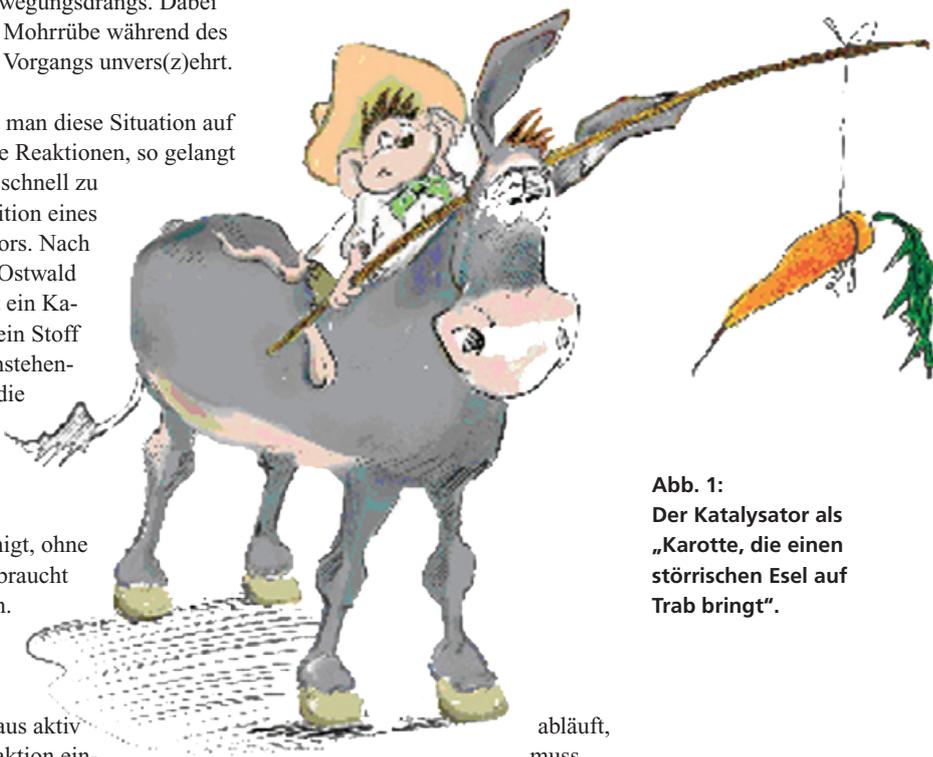


Abb. 1:
Der Katalysator als
„Karotte, die einen
störrischen Esel auf
Trab bringt“.

abläuft, muss zunächst die interne Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung aufgebrochen oder zumindest gelockert werden. Dazu ist der Einsatz eines Katalysators – z.B. Rhodium (Rh), Palladium (Pd) oder Platin (Pt) – notwendig. Der Katalysator macht nichts anderes als die Aktivierungsbarriere herabzusetzen, nämlich von 220 kJ/mol auf 100 kJ/mol im Falle von Pt. Unter normalen Bedingungen, wie sie

etwa im Auspuff eines Autos vorliegen, kann daher das giftige CO im Abgas nahezu vollständig zum ungiftigen CO_2 oxidiert werden.

Nicht nur die reinen Metalle können gute Katalysatoren sein. Auch die Oxide der Metalle zeigen häufig eine hohe katalytische Aktivität, die meist von der des reinen Metalls abweicht. Besonders deutlich zeigt sich dies im Fall von Ruthenium (Ru). Metallisches Ru ist ein äußerst schlechter Katalysator für die CO-Oxidation. Rutheniumdioxid (RuO_2) zeigt hingegen eine erstaunlich hohe katalytische Aktivität bei der CO-Oxidation.

Rutheniumdioxid – eine Erfolgsstory

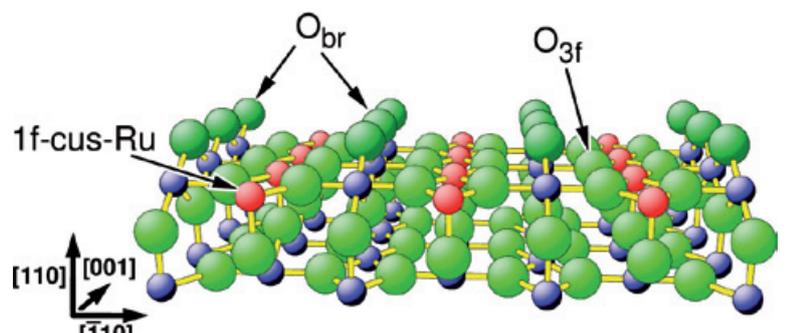
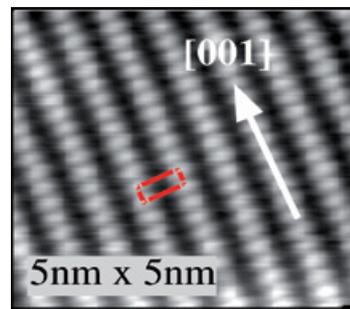
Rutheniumdioxid kristallisiert in der so genannten Rutilstruktur. Im Volumen sind die Metallatome, in Abb. 2 blaue Kugeln, von sechs nächsten Sauerstoffatomen (grüne Kugeln) umgeben. Die Sauerstoffatome hingegen sind jeweils von drei Ru-Atomen umgeben. An der Oberfläche wird die Fortsetzung dieser regelmäßigen Struktur jedoch unterbrochen. Damit besitzen die unmittelbar an der Oberfläche liegenden Atome eine andere Umgebung als jene im Volumen. Die Ruthenium-Atome sind an

Abb. 2:
Die atomare Struktur von Rutheniumdioxid entlang der (110)-Orientierung. Die grünen Bälle stellen Sauerstoff (O) dar und die kleinen roten und blauen Atome sind Ruthenium-(Ru)-Atome. Zum Vergleich ist auch eine Rastertunnelmikroskop-Aufnahme mit atomarer Auflösung dargestellt: Die Reihen von hellen Perlschnüren sind die Reihen von Sauerstoffatomen, die aus der Oberfläche herauschauen (O_{br}). Hell bedeutet im RTM-Bild, dass die Atome weiter aus der Oberfläche herauschauen.

der Oberfläche nur noch von fünf Sauerstoff-Atomen umgeben (Rucus) und ein Teil der Sauerstoffatome (Brückensauerstoff, O_{br}) nur noch von zwei Ruthenium-Atomen. Das heißt sowohl die Brückensauerstoffe als auch die cus-Ru -Atome besitzen eine freie Bindung (Valenz), die senkrecht von der Oberfläche wegzeigt und für Reaktionen mit Molekülen aus der Gasphase bereit steht. Mit den freien Valenzen, sprich ‚Bindungsarmchen‘, greifen die Oberflächenatome nach Molekülen aus der Gasphase und binden sie auf die Oberfläche (Adsorption). DFT Rechnungen an der Hitachi haben dieses einfache Bild bestätigt und verfeinert.

CO-Oxidation auf Rutheniumdioxid

In den letzten Jahren haben wir uns eingehend mit der CO-Oxidation auf RuO_2 beschäftigt. Die Untersuchungen zur CO-Oxidation auf $\text{RuO}_2(110)$ sind eine Erfolgsgeschichte, in der gerade das enge Zusammenwirken von Theorie und Experiment die entscheidenden Durchbrüche im Verständnis der



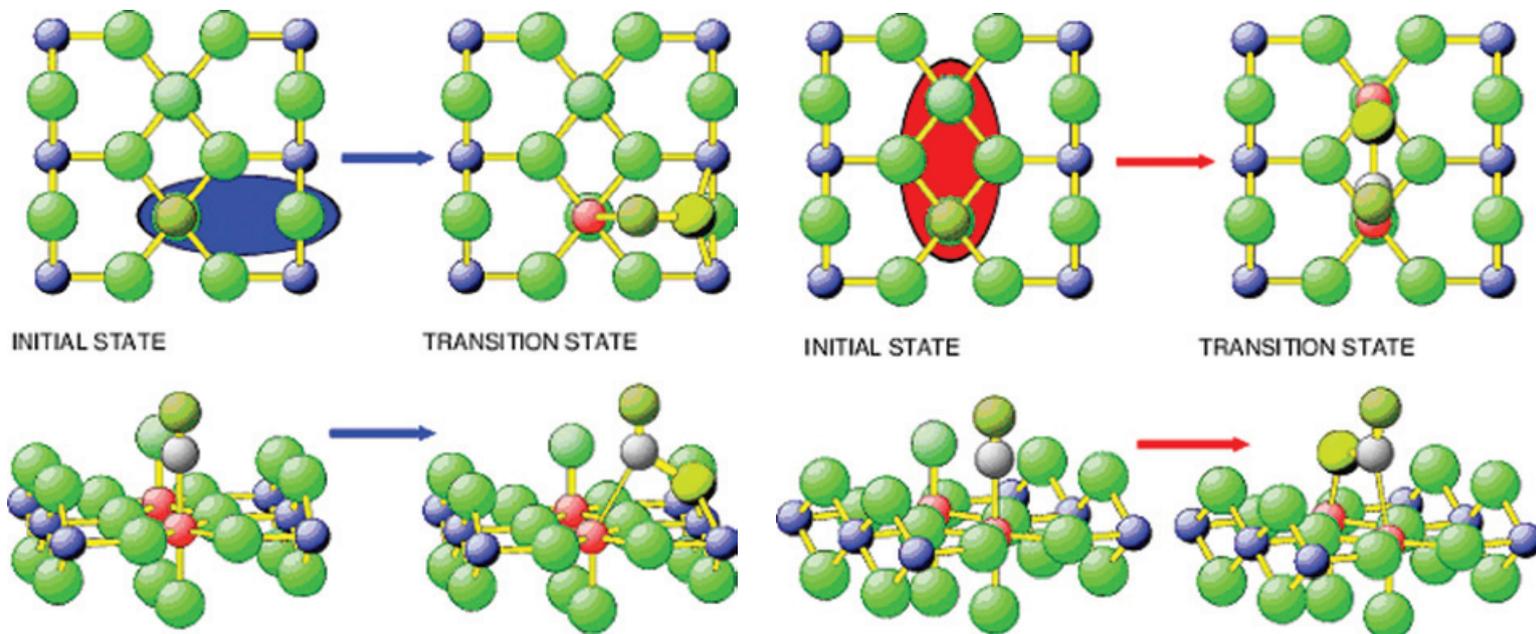
mikroskopischen Schritte auf diesem oxidischen Modellkatalysator ergeben haben. RuO_2 hat vielfältige Anwendungen in der Chemie und auch in der Elektronikindustrie. So ist RuO_2 zum Beispiel ein wichtiger Katalysator für Brennstoffzellen, in denen Methanol zu CO_2 und Wasser und die damit verbundene chemische Energie in elektrische Energie umgesetzt wird.

Oxidationsverlauf

Im Folgenden sei der Reaktionsverlauf der CO-Oxidation auf einer Rutheniumdioxid-(110)-Oberfläche näher diskutiert, wie er sich aus den DFT-Rechnungen ergibt. Zuerst adsorbieren CO und Sauerstoff aus der Gasphase auf der RuO_2 -Oberfläche auf den unterkoordinierten Ru-Atomen (rote Ru-Atome in Abb. 3). Wir betrachten nun zwei unterschiedliche Reaktionspfade:

1. Das CO-Molekül reagiert mit dem Brückensauerstoffatom oder
2. das CO-Molekül reagiert mit dem *on-top*-O-Atom.

Der Übergangszustand (*transition state*) zeigt das CO-Molekül, das sich einem Brückensauerstoffatom nähert. Bei diesem Annähern lockern sich sowohl die Bindungen des CO-Moleküls als auch die Bindungen des Brücken-Sauerstoffs zu seinen Nachbaratomen. Gleichzeitig entsteht eine anziehende Wechselwirkung zwischen dem



CO-Molekül und dem Brückensauerstoff. Es entsteht der so genannte Übergangszustand, dessen Energie um 70 kJ/mol höher liegt als die der beiden Reaktionspartner auf der Oberfläche. Die CO-Oxidation hat also eine Aktivierungsbarriere von 70 kJ/mol. Bewegt sich nun das CO-Molekül noch ein wenig weiter auf den Brückensauerstoff zu, so reagieren CO und O zu CO₂ ohne weitere Aktivierung.

On-top-Sauerstoffreaktion

Als nächstes wurde die Reaktion des *on-top*-Sauerstoffs mit CO untersucht. Dieser Reaktionspfad erscheint sehr viel versprechend zu sein, da der *on-top*-Sauerstoff um 140 kJ/mol schwächer gebunden ist als der brückegebundene Sauerstoff. DFT-Rechnungen zeigen aber, dass die Aktivierungsbarriere mit 65 kJ/mol nur unwesentlich kleiner ist als der zwischen dem CO-Molekül und dem brückegebundenen Sauerstoff.

Filmsequenzen im Internet

Molekulardynamische Rechnungen ergeben ein tieferes Verständnis der elementaren Reaktionsschritte in der CO-Oxidation auf RuO₂(110). Illustrative Filmsequenzen der katalytischen CO-Oxidation können von der Web-Seite <http://www.iki.fi/~apsi/Science/movies/> abgespielt werden. Anhand dieser Filme erkennt man sehr schön die innere Anregung von Schwingungen und Rotationen des wegfliegenden CO₂-Moleküls und wie sich der Katalysator bei der Reaktion strukturell verändert. Atome des RuO₂ verschieben sich dabei um mehrere Zehntel Ångström. Weitere Informationen und Originalarbeiten können über unsere Web-Seite www.chemie.uni-giessen.de/home/over abgerufen werden.

Optimale Nutzung des HLRB II

Für den Modellkatalysator Rutheniumdioxid konnten also die mikroskopischen Elementarschritte bei der Wechselwirkung von CO mit Sauerstoff aufgrund der DFT-Rechnungen vollständig aufgeklärt werden. Das Potential

dieses Modellkatalysators ist damit aber noch lange nicht erschöpft. RuO₂ hat gezeigt, dass es ein sehr effizienter Katalysator für die Oxidation von Ammoniak zu NO₂ ist und durchaus das Potenzial besitzt, den herkömmlichen Pt-Katalysator zu ersetzen. Diese Reaktion gilt es im Einzelnen zu verstehen und auf Anwendbarkeit in Mikrostrukturreaktoren zu prüfen. Auch bei dieser Reaktion wird es unerlässlich sein, umfangreiche DFT-Rechnungen auf dem Nachfolgerechner der Hitachi durchzuführen und damit ein effektives Zusammenspiel von Theorie und Experiment schon im Frühstadium des Projektes zu erlauben. Das bedeutet: die bereitgestellte Rechenleistung kann optimal genutzt werden.

Prof. Over ist Professor für Physikalische Chemie an der Justus Liebig Universität Gießen, Dr. Seitsonen arbeitet am Institut für Physikalische Chemie der Universität Zürich.



Abb. 3: Auf der RuO₂(110)-Oberfläche gibt es während der CO-Oxidation zwei potentiell aktive Sauerstoff-Spezies, mit der CO zu CO₂ reagieren kann. Das ist einmal der Brückensauerstoff (linke Seite), und das andere Mal der on-top-Sauerstoff (rechte Seite). DFT-Rechnungen haben die zugehörigen Übergangszustände bestimmt (transition state).