

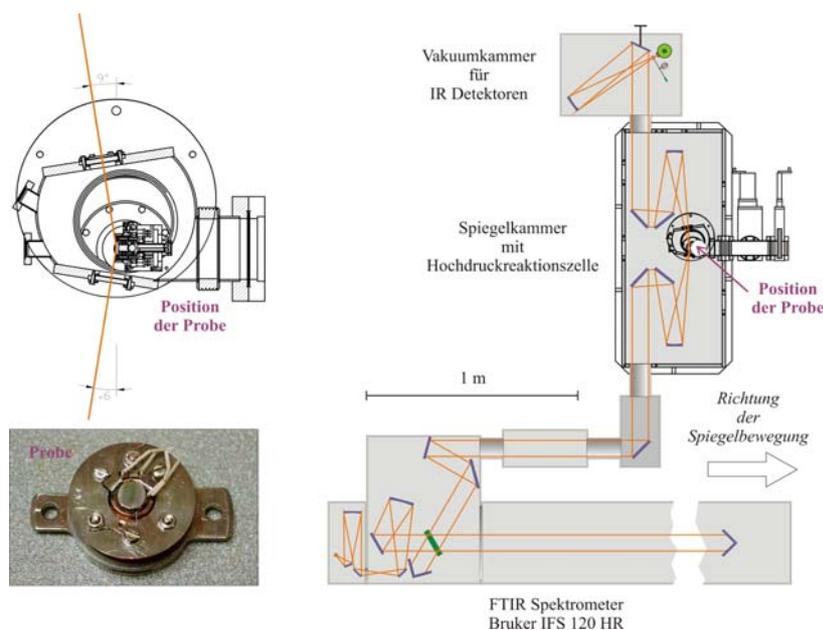
# IR Spektroskopie an Katalysatoroberflächen

## Real- und Modellkatalysatoren

Die Herstellung von circa 80% der Produkte der chemischen Industrie beruht auf heterogen katalysierten Verfahren. Die entsprechenden Katalysatoren sind Feststoffe, die unter äußerst anspruchsvollen Bedingungen (aggressive Gasmische, hohe Temperaturen und zehn bis hundertfachen Atmosphäredrücken) über mehrere tausend Stunden einen stabilen Umsatz erzielen sollen. Sie weisen meist eine komplexe Struktur auf: So befinden sich die katalytisch aktiven Zentren auf nanometer-großen Edelmetallteilchen, die auf porösen Trägermaterialien aufgebracht sind. Die Wirksamkeit und Wirtschaftlichkeit eines industriellen Katalysators wird oft durch eine solche komplexe Struktur bedingt, deren Entwicklung heute noch ein empirisch geprägter Prozess ist. Ein Verständnis der katalytischen Prozesse auf atomarer Ebene ist daher wünschenswert, um die Katalysatorentwicklung effizienter zu gestalten.

Die Struktur des Katalysators bei seiner Herstellung ist selten gleich der Struktur des aktiven Katalysators, wie sie unter Reaktionsbedingungen vorliegt. Um die Reaktionsschritte, die tatsächlich für die katalytische Aktivität verantwortlich sind, auf atomarer Ebene zu identifizieren, bedarf es, den Zustand des Katalysators unter Reaktionsbedingungen (d.h. in-situ) zu untersuchen. Ohne eine starke Vereinfachung des untersuchten Systems wäre diese Aufgabenstellung praktisch unlösbar. Daher wird der komplexe Katalysator durch einen sogenannten Modellkatalysator ersetzt.

In erster Näherung besteht der Modellkatalysator aus einem Edelmetalleinkristall der eine definierte, atomar reine Oberfläche vorweist, die zunächst unter kontrollierten Ultrahochvakuum (UHV) Bedingungen untersucht wird. Im Gegensatz zum UHV-Bereich, wo elektronische Spektroskopien zu einer Fülle an Systemeigenschaften Zugang bieten, sind unter in-situ Hochdruckreaktionsbedingungen optische Spektroskopiemethoden (IR, Raman) Mittel der Wahl.



In unseren IR spektroskopischen Arbeiten wird CO als Sondenmolekül für die in-situ Untersuchung von Modellkatalysatoroberflächen eingesetzt. Durch Adsorption von CO Molekülen an der Katalysatoroberfläche wird ihr Dipolmoment deutlich größer, sodass die Streckschwingung der C-O Bindung ( $1800-2200\text{ cm}^{-1}$ ) relativ leicht zu messen ist. Die

genaue Position des Schwingungsbands ist von der Umgebung jedes einzelnen CO Moleküls bestimmt und kann über die Adsorptionsplätze (linear- bzw. brückenadsorbiertes CO) und die chemische Beschaffenheit (Donoren wie CO, Kohlenwasserstoffe bzw. Akzeptoren wie O oder Cl) der benachbarten Molekülen Aufschluss geben. Somit bietet CO eine empfindliche chemische Sonde zur Exploration der Oberfläche, deren Informationsgehalt mittels IR Reflektions-Absorptionsspektroskopie „abgerufen“ werden kann.

### In-situ IR spektroskopische Untersuchungen zur CO Oxidation auf RuO<sub>2</sub>(110)

Mit dem Einsatz von CO als IR Sondenmolekül bieten Reaktionen, an denen CO auch als Reaktionspartner beteiligt ist, die prinzipielle Möglichkeit die räumliche Verteilung der Reaktionspartner auf der Katalysatoroberfläche unter in-situ Bedingungen spektroskopisch zu bestimmen.

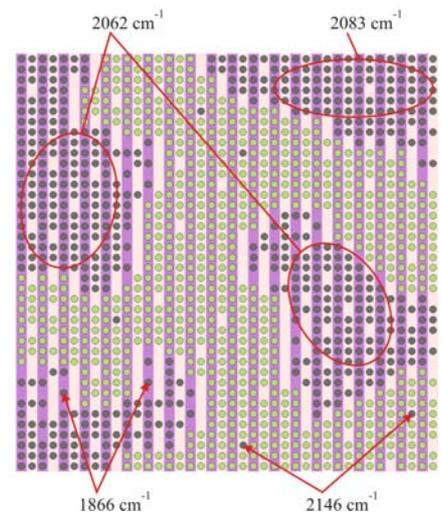
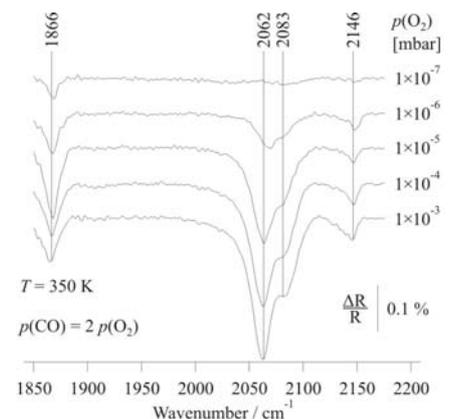
In Rahmen des oben genannten Projekts wurde die CO Oxidationsreaktion über dem Modellkatalysator RuO<sub>2</sub>(110) umfassend untersucht [1]. Der Modellkatalysator ist in diesem Fall eine dünne RuO<sub>2</sub>(110) Schicht, die epitaktisch auf einem Ru(0001) Einkristall aufgewachsen wurde.

Die unterschiedlichen CO Schwingungsbanden, die unter stationären Reaktionsbedingungen gemessen worden sind, wurden anhand der sogenannten „fingerprint“ Methode zugeordnet. Für diesen Zweck wurde für die RuO<sub>2</sub>(110) Oberfläche ein systematischer Katalog von Oberflächenstrukturen und deren charakteristischen CO Schwingungsbanden angefertigt.

Die RAIRS Experimente bei 350 K zeigen, dass die Oberfläche sowohl unter stöchiometrischen als auch oxidierenden Bedingungen im Druckbereich von 10<sup>-6</sup>-10<sup>-3</sup> mbar mit Inseln von dicht gepacktem CO Molekülen bedeckt ist, die durch IR-Banden im Bereich von 2060 bis 2080 cm<sup>-1</sup> charakterisiert sind. Außerdem beweisen die RAIR-Spektren die Existenz von dicht gepackten Sauerstoffinseln. Die Oxidation der CO-Inseln durch adsorbierten Sauerstoff geht sehr langsam von statten, da die Aktivierungsenergie für dessen Diffusion mit 1.2 eV vergleichsweise hoch ist.

Eine weitere Anwendung von Studien dieser Art war die Untersuchung von CO Oxidation auf einer modifizierten Form des RuO<sub>2</sub>(110) Modellkatalysators [2]. Die RuO<sub>2</sub>(110) Struktur wurde durch Substitution mit Chloratomen gezielt verändert, um sie unter den anspruchsvollen Bedingungen der HCl Oxidation zusätzlich zu stabilisieren. In der Industrie wurde ein solcher Katalysator von der Firma Sumitomo Chemical patentiert und in dem Oxidationsprozess von HCl (Deacon Prozess) eingesetzt. IR spektroskopische Messungen zeigen, dass die Chloratome ihre Bindungsplätze auf der Oberfläche entsprechend der Stöchiometrie des Gasgemisches ändern, was die Aktivität des Katalysators stark beeinflussen kann.

[1] A. Farkas, G. Ch. Mellau, and H. Over, **Novel Insight in the CO Oxidation on RuO<sub>2</sub>(110) by in Situ Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy**, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 14341.



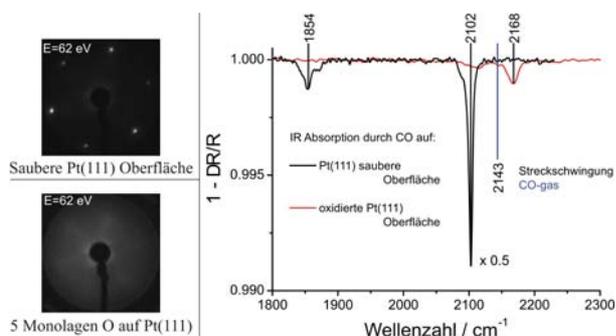
- [2] J. P. Hofmann, S. Zweidinger, A. P. Seitsonen, A. Farkas, M. Knapp, E. Lundgren, J. N. Andersen, and H. Over, **Dynamic response of chlorine atoms on a RuO<sub>2</sub>(110) model catalyst surface**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, in press, DOI: 10.1039/c0cp01126f.

## In-situ IR spektroskopische Untersuchungen zur elektrochemischen Promotierung von CO Oxidation (NEMCA Effekt)

Der NEMCA-Effekt (Nonfaradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) ist ein bisher nur unzureichend verstandener katalytischer Effekt im Grenzbereich zwischen Oberflächen- und Festkörperelektrochemie, mit einem potentiell breiten Anwendungsspektrum. Der Effekt beschreibt das Verhalten von metallischen Katalysatoren, welche auf einem ionenleitenden Substrat, z. B. einer oxidischen Keramik geträgert sind. Durch Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen Metall und Substrat kann sowohl die Aktivität als auch die Selektivität des Katalysators gesteuert werden. Obwohl der Effekt seit 1981 bekannt ist [3], sind die molekularen Prozesse, denen er unterliegt noch nicht befriedigend geklärt. Die kombinierte Expertise der Arbeitsgruppen Janek und Over in den Bereichen Elektrochemie und Oberflächenchemie bot Anlass für die Untersuchung des NEMCA Effekts im Rahmen dieses gemeinsamen Projekts.

Das Modellsystem für die Untersuchung des NEMCA Effekts stellt eine einkristalline Pt(111) Schicht dar, welche auf einem stabilisiertem Zirkondioxidsubstrat, das als Festkörperelektrolyt dient, aufgedampft wurde. Die Pt-Schicht stellt die Arbeitselektrode dieser Festkörperzelle dar, an der die katalytische CO Oxidation stattfinden wird, während die an der hinteren Seite des Substrats aufgebrachte Gegenelektrode zur elektrischen Polarisation der Zelle dient. Die einkristallinen Pt -Schichten wurden mittels gepulster Laserverdampfung (PLD) von Mitarbeitern der AG Janek hergestellt. Diese hoch strukturierten Pt-Sichten sind für IR Reflektionsspektroskopie ideal geeignet.

Die Schwingungsbanden der CO Moleküle, die an diesen modellhaften Pt(111) Elektroden adsorbiert sind, werden eine Fülle an Information über die Struktur der Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen liefern. So wird man neben rein strukturellen (Anwesenheit von Terrassen, Rauigkeit der Oberfläche) auch chemisch relevante Information erhalten können. Ein Beispiel dafür wäre der Nachweis verschiedener Sauerstoffspezies, z. B. von chemisorbiertem bzw. oxidischem Sauerstoff. Diese Art von Information, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen fast ausschließlich mit optischen Spektroskopen gewonnen werden kann, wird eine Schlüsselrolle in dem mechanistischen Verständnis des NEMCA Effekts leisten können.



Die IR-spektroskopische Untersuchung eines Platinoxidfilms ist in der Abbildung exemplarisch gezeigt. Wird eine Pt(111) Oberfläche der Wirkung von atomarem Sauerstoff, der aus einer thermischen Spaltungsquelle („Cracker“) stammt, ausgesetzt, so kann man

kontrolliert eine Platinoxidschicht aufwachsen lassen (Abb. links). Da CO Moleküle, die an einer Oxidoberfläche adsorbiert sind, mit höherer Frequenz als in der Gasphase schwingen können, ist ein Nachweis solcher Oberflächenoxide mittels IR Spektroskopie eindeutig (Abb. rechts).

[3] M. Stoukides, C. G. Vayenas, *J. Catal.*, **1981**, 70, 137-146.