

# Struktur-Reaktivitätsbeziehungen in der Hydrierung von Acrolein an Gold/Träger-Katalysatoren

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigt durch den

Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

von Herrn Dipl.-Phys. Christian Mohr  
geboren am 06.10.1972 in Lutherstadt Wittenberg

Referenten:

1. Prof. Dr. Hartmut Fieß
2. Prof. Dr. Peter Claus

eingereicht am: 05.04.2002

Tag der Verteidigung: 31.05.2002

für Silvana

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>Aufgabenstellung</b>	<b>3</b>
<b>Aufbau der Arbeit</b>	<b>5</b>
<b>1 Grundlagen</b>	<b>7</b>
1.1 Die Form kleiner Metallpartikel . . . . .	7
1.1.1 Das Gibbs-Wulff-Modell . . . . .	7
1.1.2 Das Wulff-Kaichew-Modell . . . . .	8
1.1.3 Realstruktur von Metallpartikeln . . . . .	9
1.1.4 Epitaktisches Wachstum von Metallpartikeln . . . . .	12
1.1.5 Elektronische Eigenschaften kleiner Teilchen . . . . .	12
1.2 Heterogen katalysierte Selektivhydrierungen . . . . .	13
1.2.1 Allgemeine Definitionen . . . . .	13
1.2.2 Die Hydrierung $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigter Aldehyde . . . . .	15
1.2.3 Die Hydrierung von Acrolein . . . . .	17
1.2.4 Die Wechselwirkung von Adsorbaten mit Metalloberflächen . . . . .	17
1.2.5 Das Problem der Struktursensitivität . . . . .	20
1.3 Gold als Katalysator . . . . .	24
1.3.1 Adsorption an Goldoberflächen . . . . .	24
1.3.2 CO-Oxidation an Gold . . . . .	24
1.3.3 Gold als Hydrierkatalysator . . . . .	26
<b>2 Experimentelle Methoden</b>	<b>29</b>
2.1 Elektronenmikroskopie . . . . .	29
2.1.1 Wesentliche Grundlagen . . . . .	29
2.1.2 Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	32
2.1.3 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) . . . . .	33
2.1.4 Verfahren der Bildauswertung . . . . .	34
2.1.5 Analytische Elektronenmikroskopie . . . . .	35

---

2.1.6	Elektronenmikroskopische Probenpräparation . . . . .	36
2.2	Metallgehaltsbestimmung mittels optischer Emissionsspektroskopie . . . . .	36
2.3	Physisorption . . . . .	37
2.3.1	Bestimmung der spezifischen Oberflächen . . . . .	37
2.3.2	Porengröße und -verteilung . . . . .	37
2.4	Durchführung der Hydrierexperimente . . . . .	38
2.4.1	Versuchsaufbau und Funktionsweise . . . . .	38
2.4.2	Kopplung Reaktorsystem-Computer . . . . .	40
2.4.3	Durchführung der Experimente . . . . .	41
2.4.4	Datenverarbeitung und Visualisierung . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Herstellung der Proben</b>	<b>43</b>
3.0.5	Imprägnierung ( $T$ bzw. $I$ ) . . . . .	43
3.0.6	Fällung ( $DP$ bzw. $F$ ) . . . . .	44
3.0.7	Sol-Gel-Verfahren ( $SG$ ) . . . . .	44
3.0.8	Weitere Vorbehandlungsschritte . . . . .	44
3.0.9	Aufbringung eines Zweitmetalls . . . . .	44
3.0.10	Probenbezeichnung . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Resultate der experimentellen Untersuchungen</b>	<b>47</b>
4.1	Intrinsische Selektivität von Gold . . . . .	47
4.1.1	Motivation . . . . .	47
4.1.2	Elektronenmikroskopische Charakterisierung . . . . .	47
4.1.3	Acroleinhydrierung . . . . .	48
4.1.4	Zusammenfassung . . . . .	49
4.2	Struktursensitivität . . . . .	50
4.2.1	Motivation . . . . .	50
4.2.2	Voruntersuchungen . . . . .	50
4.2.3	Partikelgrößenvariation bei Fällung . . . . .	51
4.2.4	Acroleinhydrierung . . . . .	52
4.2.5	Zusammenfassung . . . . .	55
4.3	Einfluß der Realstruktur . . . . .	56
4.3.1	Motivation . . . . .	56
4.3.2	Meßprinzip . . . . .	56
4.3.3	Welche Partikelgestalten treten auf? . . . . .	58
4.3.4	Einfluß der Realstruktur auf die Reaktivität in der Acroleinhydrierung	60
4.3.5	Zusammenfassung . . . . .	61
4.4	Struktursensitivität für Partikelgrößen $< 2$ nm . . . . .	64
4.4.1	Motivation . . . . .	64

4.4.2	Partikelgrößenvariation . . . . .	64
4.4.3	Partikelgrößenbestimmung und Acroleinhydrierung . . . . .	64
4.4.4	Weitere Charakterisierung . . . . .	67
4.4.5	Zusammenfassung . . . . .	68
4.5	Untersuchungen auf Titandioxid-Trägern . . . . .	69
4.5.1	Motivation . . . . .	69
4.5.2	Die verwendeten Träger . . . . .	69
4.5.3	Der Einfluß der Art des Trägers . . . . .	69
4.5.4	Struktursensitivität auf Titandioxid . . . . .	71
4.5.5	Zusammenfassung . . . . .	73
4.6	Einfluß eines Zweitmetalls . . . . .	74
4.6.1	Motivation . . . . .	74
4.6.2	Allgemeine Überlegungen . . . . .	74
4.6.3	Die untersuchten Systeme . . . . .	76
4.6.4	Formaler Indium-Bedeckungsgrad . . . . .	77
4.6.5	Nachweis des Indiums . . . . .	78
4.6.6	Acroleinhydrierung . . . . .	81
4.6.7	Zusammenfassung . . . . .	83
4.7	Untersuchungen auf $ZnO$ . . . . .	85
4.7.1	Geordnetes Wachstum auf pulverförmigen Trägern? . . . . .	85
4.7.2	Elektronenmikroskopische Charakterisierung . . . . .	85
4.7.3	Acroleinhydrierung . . . . .	87
4.7.4	Zusammenfassung . . . . .	89
4.8	Zweitmetalleinfluß bei Gold auf $ZnO$ . . . . .	90
4.8.1	Motivation . . . . .	90
4.8.2	$Au/ZnO-T R300$ als Modellsystem . . . . .	90
4.8.3	Verteilung des Indiums . . . . .	91
4.8.4	HRTEM-Untersuchungen . . . . .	91
4.8.5	Acroleinhydrierung . . . . .	93
4.8.6	Vergleich der Katalysatoren vor und nach der Reaktion . . . . .	95
4.8.7	Zusammenfassung . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>99</b>
5.1	Gold als Hydrierkatalysator? . . . . .	99
5.2	Struktursensitivität . . . . .	100
5.3	Realstruktur der Goldpartikel und Reaktivität . . . . .	101
5.4	Gold/Titandioxid-Katalysatoren . . . . .	104
5.5	Einfluß eines Zweitmetalls . . . . .	106
5.6	Geordnetes Wachstum von Goldpartikeln . . . . .	108

---

5.7	Studien an Modellkatalysatoren . . . . .	108
5.8	Struktur-Reaktivitäts-Modell . . . . .	113
5.9	Veränderung des Katalysators während der Reaktion . . . . .	115
5.10	Vergleich von Gold- und Silberkatalysatoren . . . . .	116
5.11	Elektronische Modellvorstellungen . . . . .	116
5.11.1	Warum ist Gold überhaupt als Hydrierkatalysator aktiv? . . . . .	116
5.11.2	Warum ist Gold selektiver als konventionelle Hydrierkatalysatoren? . . . . .	118
5.11.3	Konsequenzen aus dem HOMO-LUMO-Modell . . . . .	118
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>123</b>
	<b>A Experimentelle Daten</b>	<b>135</b>
A.1	Probenherstellung . . . . .	135
A.1.1	Trägerherstellung . . . . .	135
A.1.2	Herstellung der monometallischen Katalysatoren . . . . .	135
A.1.3	Zweitmetallzugabe . . . . .	138
A.2	Resultate der $N_2$ -Physisorptionsmessungen . . . . .	139
A.3	TEM: Partikelgrößen, Dispersität, Bedeckungsgrad . . . . .	141
A.4	HRTEM: Bestimmung der Partikelgestalt einzelner Goldpartikel . . . . .	143
A.5	Meßwerte der Acroleinhydrierung . . . . .	144
A.5.1	Auswertung der Gaschromatogramme . . . . .	144
A.5.2	Acroleinhydrierung: Meßwerte . . . . .	145
A.5.3	Acroleinhydrierung: Korrigierte Meßwerte . . . . .	148
A.5.4	Ausbeuten, spezifische Ausbeuten . . . . .	152
A.6	Stofftransportphänomene . . . . .	154
A.6.1	Allgemeines . . . . .	154
A.6.2	Formale Prüfung eines möglichen Stofftransporteinflusses . . . . .	155
	<b>B Eigene Publikationen</b>	<b>159</b>
	Veröffentlichungen . . . . .	159
	Tagungsbeiträge . . . . .	160
	<b>Dank</b>	<b>163</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>165</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>167</b>

# Tabellenverzeichnis

1.1	Namensgebung bei der Hydrierung von Acrolein. . . . .	17
1.2	Kennzeichen von idealen sowie realistischeren Metallpartikelmodellen. . . . .	24
2.1	Definitionen der diskreten Mittelwerte $d_{Au}$ . Dabei sind $d_i$ die einzelnen diskreten Messwerte und $n_i$ deren Häufigkeiten. . . . .	35
3.1	Übersicht aller im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben. . . . .	45
4.1	Übersicht der Ergebnisse der Acroleinhydrierung sowie der elektronenmikroskopisch bestimmten Partikeldurchmesser. . . . .	49
4.2	Übersicht der bei verschiedenen pH-Werten hergestellten Katalysatoren, deren via TEM ermittelte Partikeldurchmesser und daraus abgeschätzte Dispersitäten. . . . .	52
4.3	Ergebnisse der Acroleinhydrierung der bei unterschiedlichen pH-Werten hergestellten Katalysatoren $Au/ZrO_2$ . . . . .	54
4.4	Ergebnisse der Acroleinhydrierung an den auf verschiedene Weise reduzierten Varianten von $Au/ZrO_2-DP22$ . . . . .	62
4.5	Übersicht der verwendeten Varianten der Trägerherstellung . . . . .	65
4.6	Zusammenfassung der verwendeten Katalysatoren, die Massenverhältnisse In: Au, die molaren Konzentrationsverhältnisse und elektronenmikroskopisch bestimmte mittlere Partikeldurchmesser. . . . .	76
4.7	Verwendete Werte für die Berechnung des formalen Bedeckungsgrades (in Monolagen, ML) der Goldpartikel durch Indium. . . . .	77
4.8	Unterschiede der molaren Indiumanteile für verschiedene Proben. 81	
4.9	Aktivitäten in der Acroleinhydrierung an Katalysatoren auf monoklinem Zirkonoxid . . . . .	81
4.10	Gemessene Netzebenenabstände, deren Zuordnung und das theoretische Verhältnis $d_{ZnO}/d_{Au(111)}$ zum Netzebenenabstand von $Au(111)$ . . . . .	87
4.11	Verteilung des Indiums auf den Oberflächenplätzen der kuboktaedrischen Goldpartikel. . . . .	93
4.12	Ergebnisse der Acroleinhydrierung an verschiedenen ZnO-Katalysatoren. . . . .	95

---

A.1	Details der Trägerherstellung. . . . .	136
A.2	Massen des eingesetzten Trägers, theoretischer Goldgehalt, Masse der Vorläuferverbindungen und eingestellter pH-Wert für die Herstellung monometallischer Katalysatoren mittels Deposition-Precipitation (DP). . . . .	137
A.3	Eingesetzte Massen der monometallischen Katalysatoren für die Herstellung bimetallischer Au-In-Katalysatoren mittels "Incipient Wetness", Massen der Indium-Vorläuferverbindung, Volumina des Lösungsmittles $H_2O$ , Vorbehandlungsbedingungen und theoretische sowie experimentell via ICP-OES bestimmte Indiumgehalte. . . . .	138
A.4	Übersicht der Resultate der $N_2$ -Physisorptionsmessungen. . . . .	139
A.5	Aus TEM bestimmte mittlere Goldpartikeldurchmesser und abgeleitete Dispersitäten. . . . .	143
A.6	Darstellung der mit Hilfe von HRTEM bestimmten relativen Anteile der verschiedenen möglichen Partikelgestalten der Goldpartikel. Unterteilt wurde in einkristalline Partikel (SC), einkristalline Partikel mit planarem Defekt (ST) und Vielfachzwillinge (MTP). . . . .	143
A.7	Übersicht der bei der gaschromatographischen Analyse identifizierten Substanzen sowie deren Retentionszeiten und Korrekturfaktoren $f_i$ bzw. $f_j$ . . . . .	144
A.8	Darstellung der unkorrigierten Meßwerte der Acroleinhydrierung. . . . .	145
A.9	Meßwerte der Acroleinhydrierung bei korrigierter Blindreaktion des Reaktors. . . . .	149
A.10	Ausbeuten $A_i$ ( $A_i = X * S_i$ ) für ausgewählte Katalysatoren und Temperaturen. . . . .	152
A.11	Site-Time-Yields $STY_i$ ( $STY_i = TOF * S_i$ ) für ausgewählte Katalysatoren . . . . .	153
A.12	Verwendete Stoffgrößen zur Abschätzung eines möglichen Einflusses von Stofftransportphänomenen. . . . .	157

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der <i>Wulffschen</i> Konstruktion und der <i>Wulff-Kaichew-</i> Konstruktion. . . . .	8
1.2	Kugelmodelle möglicher Partikelgestalten von Metallpartikeln. . . . .	11
1.3	Allgemeines vereinfachtes Reaktionsschema der Hydrierung $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigter Aldehyde. Nicht eingezeichnet sind weitere, prinzipiell mögliche Folgereaktionen zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. . . . .	15
1.4	Die verschiedenen mögliche Adsorptionskonfigurationen von Acrolein. . . . .	18
1.5	Schema der elektronischen Wechselwirkungen bei der Adsorption eines Moleküls auf einer Metalloberfläche. . . . .	19
1.6	Mögliche Formen der Struktursensitivität. . . . .	21
1.7	Abhängigkeit der relativen Anteile der unterschiedlicher Oberflächenplätze von der Partikelgröße. . . . .	22
1.8	Erzeugung unterschiedlicher Facettierungsgrade. . . . .	23
2.1	Demonstration verschiedener Abbildungsmechanismen. . . . .	31
2.2	Prinzipieller Verlauf der Adsorptionsisothermen. . . . .	38
2.3	Prinzipschema der Hydrierapparatur . . . . .	39
4.1	Repräsentative TEM-Abbildungen und daraus ermittelte Partikelgrößenverteilungen von <i>Au/SiO<sub>2</sub>-I</i> sowie <i>Pt/ZrO<sub>2</sub>-I</i> . . . . .	48
4.2	Repräsentative TEM-Hellfeldabbildung der Probe <i>Au/ZrO<sub>2</sub>-DP24</i> , Fällung bei pH=9. . . . .	51
4.3	Partikelgrößenverteilungen der Proben <i>Au/ZrO<sub>2</sub>-DP22</i> und <i>Au/ZrO<sub>2</sub>-DP24</i> . . . . .	53
4.4	Abhängigkeit der TOF vom oberflächengemittelten Partikeldurchmesser $d_{Au}$ für <i>Au/ZrO<sub>2</sub>-DP24</i> , <i>Au/ZrO<sub>2</sub>-DP23</i> , <i>Au/ZrO<sub>2</sub>-DP22</i> . . . . .	54
4.5	Übersicht elektronenmikroskopischer Abbildungen der verschiedenen Partikelgestalten. . . . .	57
4.6	Repräsentative HRTEM-Abbildungen einzelner Goldpartikel sowie separate Größenverteilungen einkristalliner Partikel (SC), einkristalliner Partikel mit planarem Defekt (ST) und von Vielfachzwillingen (MTP's) der Probe <i>Au/ZrO<sub>2</sub>-DP24</i> sowie <i>Au/ZrO<sub>2</sub>-DP22</i> . . . . .	59

4.7	Separate Größenverteilungen der einzelnen Partikelgestalten nach Variation der Reduktionstemperatur bei $Au/ZrO_2-DP22$ . . . . .	61
4.8	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluß der Partikelgestalt auf die katalytischen Eigenschaften von Goldpartikeln auf monoklinem Zirkonoxid. . . . .	62
4.9	Repräsentative TEM-Abbildungen der Proben $Au/ZrO_2-F1$ und $Au/ZrO_2-DP1$ . . . . .	65
4.10	Elektronenmikroskopisch ermittelte Partikelgrößenverteilungen und die Ergebnisse der Acroleinhydrierung. . . . .	66
4.11	HRTEM-Abbildungen verschiedener Goldpartikel der Probe $Au/ZrO_2-DP1$ . . . . .	67
4.12	Repräsentative TEM-Abbildung von $Au/TiO_2-DP$ sowie separate Größenverteilungen einkristalliner Partikel (SC), einkristalliner Partikel mit planarem Defekt (ST) und Multiply Twinned Particles (MTP's) . . . . .	70
4.13	HRTEM-Abbildung der Probe $Au/TiO_2-DP$ . . . . .	71
4.14	Ergebnisse der Acroleinhydrierung: $Au/TiO_2-DP$ und $Au/ZrO_2-DP24$ . . . . .	71
4.15	Repräsentative TEM-Abbildungen und daraus ermittelte Partikelgrößenverteilungen von $Au/TiO_2-SG$ und $Au/TiO_2-I$ . . . . .	72
4.16	Ergebnisse der Acroleinhydrierung: $Au/TiO_2-I$ und $Au/TiO_2-DP$ . . . . .	73
4.17	Ergebnisse der Acroleinhydrierung: $Au/TiO_2-I$ , $Au/TiO_2-DP$ und $Au/TiO_2-SG$ . . . . .	73
4.18	Binäres Phasendiagramm für das System Gold-Indium . . . . .	75
4.19	Ausschnitt des EDX-Spektrums von $Au-In/ZrO_2-DP22-2$ . . . . .	78
4.20	Molare Verhältnisse $\frac{In}{In+Au}$ für einzelne bimetallische Partikel bei zwei verschiedenen Indiumbeladungen auf $Au-In/ZrO_2-DP22-1$ und $Au-In/ZrO_2-DP22-2$ . . . . .	80
4.21	Molare Verhältnisse $\frac{In}{In+Au}$ für einzelne Partikel bei $Au-In/ZrO_2^{am}-DP$ . . . . .	80
4.22	Der Einfluß des Indiums auf die Acroleinhydrierung bei $Au-In/ZrO_2$ für verschiedene Indiumgehalte. . . . .	82
4.23	Ergebnisse der Acroleinhydrierung an $Au/ZrO_2^{am}-DP$ und $Au-In/ZrO_2^{am}-DP1$ . . . . .	83
4.24	Ergebnisse der Acroleinhydrierung: $Au/TiO_2-I$ und $Au-In/TiO_2-I$ . . . . .	83
4.25	Hellfeld-TEM-Abbildung der Probe $Au/ZnO-T R300$ . . . . .	86
4.26	HRTEM-Abbildung eines repräsentativen einkristallinen Goldpartikels der Probe $Au/ZnO-T R300$ sowie separate Größenverteilungen einkristalliner Partikel (SC), einkristalliner Partikel mit planarem Defekt (ST) und Vielfachzwillinge (MTP). . . . .	86
4.27	Die Grenzfläche von Au auf ZnO für $Au/ZnO-T R300$ . Von oben nach unten: Orientierung der Netzebene $Au\{111\}$ bezüglich $ZnO\{102\}$ , $ZnO\{101\}$ , $ZnO\{002\}$ und $ZnO\{100\}$ . . . . .	88
4.28	Ergebnisse der Acroleinhydrierung an $AuZnO-T R300$ . Dargestellt ist die Zeitabhängigkeit von Umsatz $X_{Ac}$ und den Selektivitäten $S_i$ der auftretenden Produkte. . . . .	89

4.29	Ausschnitt eines repräsentativen EDX-Spektrums eines einzelnen Gold-Indium-Partikels der Probe <i>Au-In/ZnO-T R300</i> und gemessene molare Verhältnisse $\frac{In}{In+Au}$ für verschiedene bimetallische Partikel. . . . .	91
4.30	Änderung der Netzebenenabstände eines bimetallischen Partikels der Probe <i>Au-In/ZnO-T R300</i> für verschiedene atomare Lagen parallel zur Partikeloberfläche	92
4.31	Repräsentative HRTEM-Abbildungen der selektiven Anlagerung des Indiums an Goldpartikel auf ZnO sowie die Kennzeichnung der identifizierten Spezies. .	94
4.32	Zusammenstellung der Ergebnisse der Acroleinhydrierung. . . . .	95
4.33	Hüllenartige Ablagerungen um die Goldpartikel: TEM-Übersichtsabbildung sowie HRTEM-Abbildung eines einzelnen Partikels der Probe <i>Au/ZnO-I R300</i> . .	96
5.1	Schematische Darstellung der selektiven Anlagerung des Indiums auf den Flächen eines kuboktaederischen Goldpartikels auf einer planaren Trägeroberfläche ( <i>ZnO</i> ). . . . .	109
A.1	Exemplarische Zusammenstellung der für die Auswertung der $N_2$ -Physisorption verwendeten Kurven für monoklines <i>ZrO<sub>2</sub></i> . . . . .	140

## Symbole

$A_i...$	Ausbeute des Produktes i
$d...$	Gold-Partikeldurchmesser
$d_{Au}...$	mittlerer Gold-Partikeldurchmesser
$d_{Au}^{Log\ Normal} ...$	Mittelwert einer logarithmischen Normalverteilung
$d_{Au}^{OF-gemittelt} ...$	oberflächengemittelter Partikeldurchmesser
$D...$	Dispersität
$H_2/Ac$	molares Verhältnis Wasserstoff/Acrolein
$\dot{n}_i...$	Stoffmengenstrom der Substanz i
$OF...$	Oberfläche
$S_{BET}...$	spezifische (Träger-)Oberfläche
$S_j...$	Selektivität des Produktes i
$STY_j...$	spezifische Ausbeute (Site-Time-Yield ) des Produktes i
$\sigma_{i,Träger,interface}...$	freie OF-Energie der Fläche i, des Trägers, der Grenzfläche
$TOF...$	Turnover Frequency
$W/F_{Ac,0}...$	modifizierte Verweilzeit
$\omega...$	mittlere quadratische Abweichung
$X_{Ac}...$	Acrolein-Umsatz

## Abkürzungen

Ac...	Acrolein
AyOH...	Allylalkohol
BJH...	Mesoporenbestimmung nach Barrett, Joiner, Halenda
DOS...	Zustandsdichte (Density of States)
DP...	Deposition-Precipitation
EDX...	Energy Dispersive X-ray Analysis
F...	simultane Fällung
GC...	Gaschromatograph(ie)
GV...	(Partikel-)Größenverteilung
HK...	Mikroporenbestimmung nach Horvath, Kavazoe
HRTEM...	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
I...	Imprägnierung
KWS...	$C_2$ , $C_3$ -Kohlenwasserstoffe
MTP...	Vielfachverzwilligte Partikel
n-PrOH...	n-Propanol
PA...	Propionaldehyd
SAED...	Selected Area Electron Diffraction
SC...	einkristalline Partikel
SG...	Sol-Gel-Verfahren
ST...	Partikel mit einfachem planarem Defekt
TEM...	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD...	Röntgendiffraktometrie

# Einleitung

Ein idealer Katalysator ist eine Substanz, welche die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht und dabei selbst nicht verbraucht wird. Seine Wirkung besteht im Prinzip darin, daß er die Aktivierungsenergie der Reaktion herabsetzt [1]. Dieser Effekt kann so stark sein, daß diese Reaktion überhaupt erst in Anwesenheit eines Katalysators möglich wird. Oft existieren verschiedene Reaktionswege mit unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Durch die Anwesenheit eines Katalysators ist es möglich, einen Reaktionsweg "auszuwählen", und damit die Reaktion im gewünschten Sinne selektiv zu steuern.

Heterogene Katalysatoren wirken nicht in derselben Phase wie die Reaktanden<sup>1</sup>, sondern stellen eine Oberfläche bereit, auf der die Reaktion erfolgen kann. Sie sind, im Gegensatz zu homogenen Katalysatoren<sup>2</sup>, in einem weiten Temperaturbereich nutzbar und können leicht wieder vom Produkt getrennt werden. Über 90 % aller industriellen Verfahren werden auf diese Weise betrieben [2]. Oft werden dafür Metallpartikel auf Trägern verwendet. Der Träger dient primär dazu, eine Agglomeration der Metallpartikel zu verhindern<sup>3</sup>. Besonderes Kennzeichen dieser Metallpartikel ist deren geringe Abmessung. Bei einer typischen Größe von etwa 1 bis 10 Nanometern beträgt die Anzahl der Atome nur noch etwa 100...20000 und das Verhältnis Oberfläche zu Volumen ist groß. In diesem Übergangsbereich zwischen Festkörper und einzelnen Atomen können sich physikalische und chemische Eigenschaften deutlich von denen des ausgedehnten Festkörpers unterscheiden. Das ist von großer Bedeutung für die katalytische Wirksamkeit von Metall/Träger-Katalysatoren, die eng mit dem Adsorptionsverhalten der reagierenden Stoffe auf der Oberfläche der Metallpartikel verbunden ist. Daher spielt die Struktur dieser Oberfläche für die Katalyse eine herausragende Rolle. Das Ziel vieler Untersuchungen besteht darin herauszufinden, wie die katalytischen Eigenschaften solcher Systeme von deren mikroskopischer (Oberflächen-) Struktur abhängen und wie diese gezielt gesteuert werden können. Durch die Entwicklung neuer und verbesserter Charakterisierungsmethoden ist man diesem Ziel in den letzten Jahren schon nähergerückt, trotzdem ist man von einem umfassenden Verständnis der bei der heterogenen Katalyse ablaufenden Prozesse noch weit entfernt [3].

Eine geeignete Reaktion, an der sowohl prinzipielle Mechanismen untersucht werden kön-

---

<sup>1</sup>Zumeist liegt der Katalysator in fester und die Reaktanden in flüssiger bzw. gasförmiger Phase vor.

<sup>2</sup>Katalysator und Reaktanden liegen hier in derselben Phase vor.

<sup>3</sup>Eine durchaus mögliche Beteiligung des Trägers an der Katalyse soll zunächst ausgeschlossen werden.

nen, die aber auch von technischem Interesse ist, stellt die Gasphasenhydrierung von  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aldehyden dar [4]. Als Hauptprodukte entstehen der gesättigte Aldehyd und der ungesättigte Alkohol. Aus thermodynamischen<sup>4</sup> und kinetischen<sup>5</sup> Gründen ist die Reaktion zum gesättigten Aldehyd bevorzugt. Aus ökonomischen Gründen soll aber der ungesättigte Alkohol erzeugt werden, da der gesättigte Aldehyd in der chemischen Industrie durch Hydroformylierung von Olefinen erzeugt wird [6]. Bedarf an ungesättigten Alkoholen besteht in der Feinchemie [7] sowie auf dem Riechstoff- und Arzneimittelsektor [8].

Als besonders schwierig zu realisieren gilt dabei die Hydrierung von Acrolein, dem kurzketigsten  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aldehyd, zu Allylalkohol, da hier keine raumerfüllenden Substituenten an der C=C-Bindung vorhanden sind [5]. Zur technischen Erzeugung von Allylalkohol haben sich eine Reihe verschiedener Verfahren etabliert. Verbreitet sind die alkalische Hydrolyse von Allylchlorid mit Natronlauge oder auch ein mehrstufiges Verfahren, bei dem Propen nach dem Vinylacetat-Verfahren mit Essigsäure und Sauerstoff in Allylacetat umgewandelt und anschließend hydrolysiert wird. Möglich ist auch die Isomerisierung von Propylenoxid [2]. All diese Verfahren sind aber entweder sehr aufwendig oder beinhalten den Einsatz bzw. die Erzeugung umweltschädigender Stoffe. Daher ist es aus ökonomischen und ökologischen Gründen wünschenswert, den Allylalkohol direkt aus Acrolein durch Hydrierung der Carbonylgruppe herzustellen. Eine notwendige Voraussetzung dafür ist allerdings die Erzeugung des ungesättigten Alkohols mit ausreichend hohen Selektivitäten. Das kann mit Hilfe von herkömmlichen Hydrierkatalysatoren nicht realisiert werden, da diese fast ausschließlich den gesättigten Aldehyd liefern [5].

Überraschenderweise bewirken jedoch monometallische Silber-Katalysatoren die selektive Gewinnung von Allylalkohol ([9], [10]). Dies bildete die Motivation, auch das Potential von Gold für die Acrolein-Hydrierung zu evaluieren. Wegen seiner Reaktionsträgheit hat Gold bislang in der Katalysatorforschung oder gar chemischen Technik nur geringe Beachtung als Katalysator erlangt. Schließlich wird in Abwesenheit eines Trägermaterials an reinen Goldoberflächen im allgemeinen weder  $H_2$  noch  $CO$  oder  $O_2$  in größerem Umfang adsorbiert [11]. Durch die Arbeiten von Haruta et al. [12] zur Tieftemperaturoxidation von  $CO$  an Gold/Träger-Katalysatoren angeregt, wurde in den letzten Jahren bereits die Eignung von Gold für eine Vielzahl von Reaktionen (z.B. Propenoxidation, Wasser-Gas-Shift bzw. Methanolsynthese etc.) nachgewiesen [11].

Über die Eigenschaften von Gold als Hydrierkatalysator ist bisher allerdings erst wenig bekannt. Es gab aber vor Beginn der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit experimentelle Hinweise, die darauf hindeuteten, daß Goldkatalysatoren erfolgreich für Reaktionen eingesetzt werden könnten, bei denen eher die Produktselektivitäten als die Aktivitäten im Vordergrund stehen [13].

---

<sup>4</sup>Die Reaktionsenthalpie der (unerwünschten) Aufspaltung der C=C-Doppelbindung ist um etwa 35  $kJ\ mol^{-1}$  stärker negativ [5].

<sup>5</sup>Die C=C (olefinische) Doppelbindung ist im Vergleich zur C=O (carbonylischen) Doppelbindung reaktiver.

# Aufgabenstellung

Generell gibt es verschiedene Strategien zur Erforschung der Wirkungsweise von Katalysatoren. Eine mögliche Herangehensweise besteht darin, zunächst von stark vereinfachenden Modellsystemen, wie etwa einkristallinen planaren Oberflächen, auszugehen. Deren Eigenschaften können mit leistungsstarken Methoden der *Surface Science* sehr exakt untersucht werden [14]. Nun wird schrittweise der Abstraktionsgrad dieser Modelle verringert, in dem zunächst zum Beispiel dünne Filme verwendet und in einem weiteren Schritt Metallpartikel auf planaren oxidischen Trägern untersucht werden. Auf diese methodisch sehr saubere Weise bedarf es allerdings eines sehr hohen materiellen und zeitlichen Aufwandes, bis man die Wirkungsweise eines realen Katalysators auch nur ansatzweise versteht. Zudem ist oft ungewiss, ob beim Übergang zu weniger gut definierten Systemen die Übertragung der gewonnenen Modellvorstellungen nicht durch zusätzliche, ungewollte Effekte überlagert wird [15].

In dieser Arbeit soll ein alternativer Ansatz verfolgt werden. Ausgehend von Goldkatalysatoren auf Basis pulverförmiger Träger, die damit einem technischen Katalysator schon sehr nahe kommen, soll systematisch der Einfluß verschiedener struktureller Parameter, nach Möglichkeit getrennt voneinander, untersucht werden. Dies umfaßt die Einbeziehung von Gold-Partikelgröße, deren Abrundungs- bzw. Facettierungsgrad, der Partikelgestalt, des Einflusses von unterschiedlichen Trägern bzw. Trägermodifikationen, möglichem epitaktischem Wachstum sowie der Zugabe einer zweiten metallischen Komponente.

Zur Charakterisierung der Gold-Katalysatoren soll primär die Transmissionselektronenmikroskopie zum Einsatz kommen, da diese Methode sehr leistungsfähig ist, wenn eine lokale Strukturaufklärung nichtplanarer, pulverförmiger Proben in Verbindung mit der Untersuchung von Nanopartikeln gewünscht wird.

Als Testreaktion wurde die Gasphasenhydrierung des kurzkettigsten  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aldehyds Acrolein gewählt. Die Fragestellung der Untersuchungen war dabei, ob Acrolein an Gold-Katalysatoren zu Allylalkohol hydriert werden kann und in welcher Weise die Reaktivität (Aktivität, Selektivität) mit der Struktur der Katalysatoren korreliert. Weiterhin war von Interesse, ob durch gezielte Manipulation der Katalysatorstruktur bzw. Zusammensetzung eine Steigerung der Selektivität zum Zielprodukt Allylalkohol in dieser Parallelreaktion möglich ist.

# Aufbau der Arbeit

In Abschnitt 4.1 wird auf grundlegende Untersuchungen eingegangen, in denen die Leistungsfähigkeit von Gold/Träger-Katalysatoren in der Acroleinhydrierung evaluiert wird. Dargestellt sind hier ebenfalls vergleichende Experimente an einem Platin-Referenzkatalysator.

In Abschnitt 4.2 wird das Problem der Struktursensitivität am Beispiel des Katalysatorsystems Gold/Zirkonoxid untersucht.

In Abschnitt 4.3 sind Experimente beschrieben, mit deren Hilfe die verschiedenen Faktoren, die die Struktursensitivität der Goldpartikel beeinflussen, analysiert werden können. Detailliert wird der Einfluß von vielfachverzwilligten Partikeln untersucht.

Abschnitt 4.4 widmet sich ebenfalls der Struktursensitivität, hier insbesondere in einem Bereich sehr kleiner Goldpartikel ( $< 2$  nm) in Verbindung mit dem Einsatz selbst hergestellter Zirkonoxid-Träger.

Abschnitt 4.5 beschäftigt sich mit der Frage des Einflusses der Trägerart auf die Reaktivität von Gold/Träger-Katalysatoren. Außerdem wird untersucht, ob die Acroleinhydrierung für Gold/Titandioxid struktursensitiv ist.

In Abschnitt 4.6 werden Experimente beschrieben, in denen untersucht wird, ob und in welcher Weise sich die Reaktivität bei Zugabe eines Zweitmetalls (Indium) ändert. Zudem wird die Charakterisierung der bimetalischen Katalysatoren mit Hilfe analytischer Elektronenmikroskopie beschrieben.

In Abschnitt 4.7.1 wird auf die Besonderheiten von Katalysatoren bei Verwendung eines Zinkoxidträgers eingegangen. Außerdem wird ein möglicher spezifischer Einfluß dieses Trägers auf die Reaktivität in der Acroleinhydrierung untersucht.

In den in Abschnitt 4.8 dargestellten Experimenten werden die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Abschnitten gezielt kombiniert. Es wird gezeigt, warum Gold/Zinkoxid ein geeignetes Modellsystem ist, um die Abhängigkeit der Reaktivitäten von der Struktur der Gold-

partikeloberfläche sehr detailliert zu untersuchen. Weiterhin wird demonstriert, daß durch die Zugabe von Indium zu einem Gold-Katalysator bimetallische Partikel hergestellt werden können, deren Struktur sehr genau charakterisiert werden kann. Untersucht werden weiterhin die Zusammenhänge zwischen Indiumzugabe und der Erhöhung der Allylalkohol-Selektivitäten.

In der Diskussion wird systematisch dargestellt, welchen Einfluß verschiedene strukturelle Parameter auf die Reaktivität ausüben. Ausgehend von den experimentellen Befunden wird ein Modell entwickelt, mit dem diese erklärt werden können.

# Kapitel 1

## Grundlagen

### 1.1 Die Form kleiner Metallpartikel

#### 1.1.1 Das Gibbs-Wulff-Modell

Unter den Bedingungen thermodynamischen Gleichgewichts zwischen einem freien kristallinen Metallpartikel und umgebender Gasphase kann dessen Gleichgewichtsform aus der sogenannten *Wulffschen Konstruktion* abgeleitet werden [16]. Das dafür zu lösende Variationsproblem ist die Minimierung der freien Oberflächenenergie (bei konstanter Oberfläche), dessen Lösung der *Wulffsche Satz* darstellt [17]:

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{const.} \quad (1.1)$$

Dabei ist  $h_i$  die Zentralsdistanz der  $i$ -ten Fläche, gemessen zum Schnittpunkt der Lote aller Begrenzungsflächen und  $\sigma_i$  die zugehörige freie Oberflächenenergie (Abbildung 1.1 links). Für ein Metall mit kubisch-flächenzentriertem (fcc-) Gitter ergibt sich daraus als Gleichgewichtsform bei  $0K$  ein *Wulffsches Polyeder*. Die Gleichgewichtsform wird in diesem Modell vorwiegend durch die Flächen kleinster Oberflächenenergien gebildet. Das sind die (111)-Flächen, gefolgt von den (100)-Flächen. Die aus der *Wulffsche Konstruktion* resultierende Gleichgewichtsform für freie Goldpartikel ist ein Kuboktaeder (Abbildung 1.2 A). Das Verhältnis der Oberflächenenergien der exponierten Flächen beträgt in diesem Fall 15% ( $\sigma_{100}/\sigma_{111} = \frac{2}{\sqrt{3}}$ ). Für geringfügige Abweichungen davon resultieren leicht modifizierte Kuboktaederformen. Eine Übersicht der verschiedenen Varianten in Abhängigkeit vom Verhältnis der Oberflächenenergien wurde von Flüeli und Borel angegeben [18]. Eine Abnahme der Anisotropie und damit ein steigender Abrundungsgrad (im thermodynamischen Gleichgewicht) wird tendenziell für ansteigende Temperaturen erwartet [19]. Dies konnte für Goldpartikel im  $\mu m$ -Größenbereich auch experimentell bestätigt werden [20].

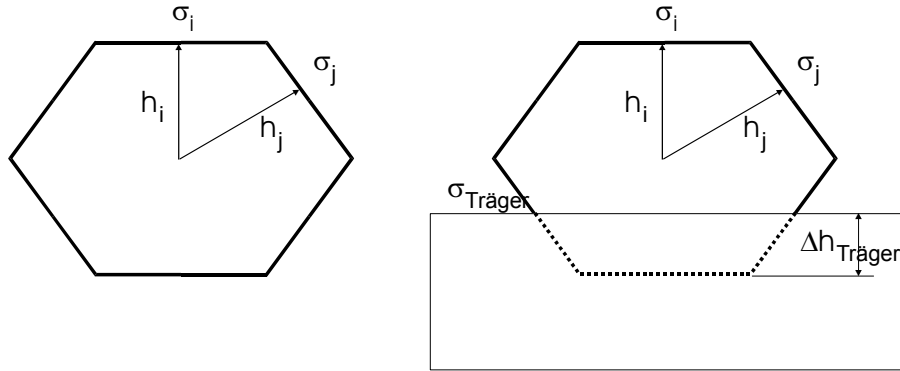


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der *Wulffschen* Konstruktion (links) und der *Wulff-Kaichew*-Konstruktion (rechts).

### 1.1.2 Das Wulff-Kaichew-Modell

Im Falle von Partikeln auf Trägern wird das *Wulffsche* Modell durch den zusätzlichen Einfluß einer Adhäsionsenergie  $E_{Adhäsion}$  modifiziert [21]. In dieser sogenannten *Wulff-Kaichew*-Konstruktion ist das *Wulffsche* Polyeder an der Grenzfläche zum Träger abgeschnitten (Abbildung 1.1 rechts). Es gilt die folgende Beziehung:

$$\frac{\Delta h_{Träger}}{h_i} = \frac{E_{Adhäsion}}{\sigma_i} \quad (1.2)$$

Dabei ist  $E_{Adhäsion} = \sigma_{Metall(i)} + \sigma_{Träger} - \sigma_{interface}$ . Für  $E_{Adhäsion} = 0$  verschwindet die Abschneidung  $\Delta h_{Träger}$  und man erhält wieder das *Wulffsche* Polyeder. Mit zunehmender Partikel-Träger-Wechselwirkung, also steigender  $E_{Adhäsion}$ , ändert sich die Partikelmorphologie: Es kommt zu einer Abflachung. Solange allerdings

$$\sigma_{interface} + \sigma_{Metal} \geq \sigma_{Träger} \quad (1.3)$$

gilt, kann von einem dreidimensionalen Partikelwachstum ("Volmer-Weber-Wachstum") ausgegangen werden [21]. Für steigende Temperaturen und Partikelgrößen wird, ebenso wie bei freien Partikeln, tendenziell eine Abnahme der Anisotropie und damit verbunden eine zunehmende Abrundung der Partikel erwartet. Zudem ist das Ausmaß des resultierenden Abrundungsgrades auch stark von der Wechselwirkung Partikel-Träger abhängig. Die Stärke der Wechselwirkung Partikel-Träger ( $\sigma_{interface}$ ) kann im Prinzip durch Ermittlung der Abweichung von der idealen Gestalt experimentell ermittelt werden. Geeignet dafür sind rastertunnel-, transmissionselektronen- oder rasterelektronenmikroskopische Methoden. Die Oberflächenenergie ( $\sigma_{Träger}$ ) ist allerdings nicht nur von der Art des Trägers, sondern auch vom Typ der exponierten Trägeroberfläche abhängig. Sobald man pulverförmige Träger ver-

wendet, die im allgemeinen eine Vielzahl exponierter Kristallitoberflächen aufweisen, haben solche Messungen daher nur eingeschränkte Aussagekraft.

### 1.1.3 Realstruktur von Metallpartikeln

Für kleine Partikel im Größenbereich unterhalb von etwa 10 nm kann der Einfluß von Ecken und Kanten nicht mehr vernachlässigt werden. Solche Ecken- und Kantenplätze besitzen niedrigere Koordinationszahlen (Anzahl nächster Nachbarn) und damit höhere Konfigurationsenergien. Daher kann die Gleichgewichtsform für hinreichend kleine Dimensionen deutlich abweichen [22]. Die Oberflächenenergie kann außerdem durch Adsorbate verringert werden. Es existiert also eine Abhängigkeit vom Druck bzw. der Art von Adsorbaten in der umgebenen Gasphase. Neben möglicher Oberflächenrekonstruktion [23] ist auch eine Beeinflussung der Partikelform durch Änderung der Oberflächenanisotropie möglich. Man erwartet, daß letzteres im Falle von Gold wegen dessen relativer Inertheit, d.h. einer schwachen Wechselwirkung mit Adsorbaten, eine weitaus geringere Rolle spielt als etwa bei Nickel oder Palladium [14].

Bei realen Systemen sind die idealisierenden Voraussetzungen des thermodynamischen Gleichgewichts aufgrund der Bedingungen während des Wachstums (Einfluß der Wachstumskinetik) oder erhöhten Drücken bzw. Temperaturen meist nicht erfüllt. Im Folgenden werden mögliche Abweichungen gegenüber einem idealen Partikel beschrieben, die unter solchen Umständen zusätzlich auftreten können. Unter dem Begriff *Realstruktur* sollen bei Nanopartikeln folgende Phänomene verstanden werden:

- Punktdefekte
- Stapelfehler
- Zwillingsgrenzen
- Vielfachzwillinge

Aufgrund der katalyseorientierten Aufgabenstellung soll bei Volumendefekten besonderes Augenmerk auf deren Auswirkungen auf die daraus resultierende Struktur der Partikeloberfläche gelegt werden.

**Punktdefekte** sind nulldimensionale Defekte. Möglich sind atomare Fehlstellen, Anlagerung von zusätzlichen Atomen auf der Oberfläche oder Atome auf Zwischengitterplätzen. Mit Hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) ist eine direkte Identifizierung zwar prinzipiell möglich [24], aber aufgrund der im Vergleich zu Proben mit größeren planaren, kristallinen Bereichen ungünstigeren Abbildungsbedingungen nur sehr schwer realisierbar [25].

**Stapelfehler** sind flächenhafte Defekte, die zwei Kristallbereiche voneinander trennen, die zwar parallel sind, in deren Übergangsgebiet aber eine Gitterebene gegenüber der idealen Anordnung verschoben ist. Für kubisch flächenzentrierte Kristalle etwa kann sich die Stapelfolge

aufeinanderfolgender atomarer Schichten von A-B-C-A-B-C-A-B-C zu A-B-C-A-B-A-B-A-B-C verschieben.

**Zwillingsgrenzen** sind Verwachsungen zwischen zwei Kristallbereichen der gleichen Struktur mit einem bestimmten Orientierungsunterschied. Eine Störung der Kristallstruktur ist nur entlang der Verwachsungsfläche, der sogenannten Zwillingsgrenze, gegeben. Daher stellen Zwillingsgrenzen ebenfalls flächenhafte Defekte dar. Eine (111)-Zwillingsenebene einer kubisch dichtesten Kugelpackung besitzt die (spiegelbildliche) Stapelfolge: A-B-C-A-B-C-B-A-C-B-A. Diese Art von Defekten tritt bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Teilchengrößen und -systemen häufig auf. Vereinfachend sollen im Folgenden alle Metallpartikel mit planarem Defekt als "Single Twinned Particles" (abgekürzt: ST) bezeichnet werden, um sie von perfekt einkristallinen Partikeln ("Single crystalline Partikels", SC) abzugrenzen.

### Vielfachzwillinge (MTP's)

Bereits seit 1957 wurden für kristalline Materialien reduzierter Größe experimentell komplexe Strukturen mit fünfzähliger Symmetrieachse gefunden, die von der Gitterstruktur idealer Einkristalle deutlich abweichen. Verstärkte Forschungsaktivitäten in diesem Bereich begannen nach 1966 mit der Entwicklung leistungsstarker Elektronenmikroskope, insbesondere an Gold- und Silberpartikeldepositen. Eine Zusammenfassung dieser historischen Untersuchungen ist in einem Übersichtsartikel von Hofmeister [22] dargestellt. Durch eine Vielzahl von Untersuchungen, insbesondere durch HRTEM einschließlich umfangreicher Bildkontrastsimulationen ([26], [27], [28]), ist die Kristallstruktur dieser vielfachverzwillingten Teilchen (engl. "Multiply Twinned Particles"<sup>1</sup>, abgekürzt MTP's) mittlerweile gut verstanden. Bevorzugt ist deren Auftreten bei Kristallen mit kubisch flächenzentriertem (fcc-) oder Diamantgitter, die eine kleine Zwillingsgrenzenenergie besitzen. Folgende Eigenschaften sind charakteristisch:

- MTP's sind zusammengesetzt aus tetraedrischen Bausteinen, die miteinander durch entsprechende Zwillingsgrenzen verbunden sind.
- Diese, die Tetraeder begrenzenden, planaren Zwillingsgrenzen schließen einen Winkel von  $\approx 2\pi/5$  ( $70,53^\circ$  für fcc-Gitter) ein, was eine zirkulare Anordnung dieser Bausteine um eine fünfzählige Symmetrieachse ermöglicht.

Diese Anforderungen an MTP's werden durch zwei unterschiedliche Partikelgeometrien erfüllt, von Dekaedern (Abbildung 1.2 B) und Ikosaedern (Abbildung 1.2 C). Das Ikosaeder ergibt sich durch entsprechende Verknüpfung von 20 Tetraedern, begrenzt von 20 Dreiecksflächen. Das Dekaaeder (pentagonale Bipyramide) erhält man durch Verknüpfung von 5 Tetraedern, begrenzt von 10 Dreiecksflächen. Im Gegensatz zum Ikosaeder besitzt das Dekaaeder nicht sechs sondern nur eine fünfzählige Symmetrieachse.

Diese einfachen Modellkörper gewährleisten allerdings keine vollständige Raumauffüllung, wenn man eine perfekte fcc-Struktur zu Grunde legt. Um die verbleibenden Lücken zwischen

<sup>1</sup>auch: "five-fold twinned particles"

den Tetraedern zu füllen, ist der Einbau von inhomogenen Verzerrungen nötig. Alternativ kann diese Konstruktion auch durch eine homogene Verzerrung des gesamten Gitters beschrieben werden. Damit würde aus dem Tetraeder mit fcc-Kristallstruktur im Falle des Dekaeders ein irreguläres Tetraeder mit raumzentriert-orthorhombischem Gitter und im Falle des Ikosaeders ein irreguläres Tetraeder mit rhomboedrischem Gitter. Allerdings wurden bei Gold-Systemen eher inhomogene Verzerrungen beobachtet [29].

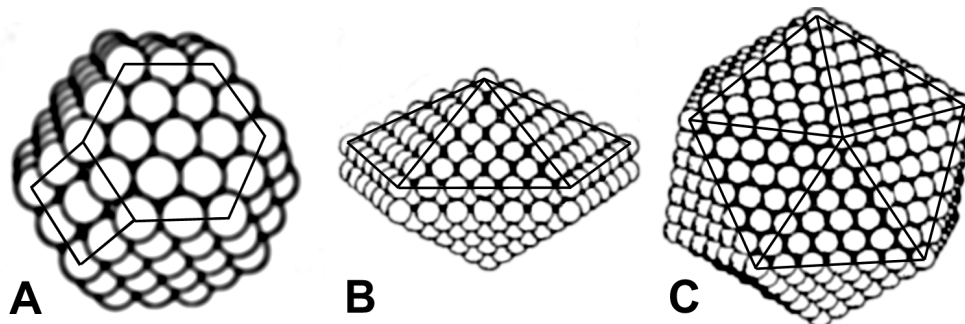


Abbildung 1.2: Kugelmodelle möglicher Partikelgestalten von Metallpartikeln. Zur besseren Übersicht sind die relevanten Flächen eingezeichnet. A: Kuboktaeder (Viereckflächen  $\{100\}$ , Sechseckflächen  $\{111\}$ ), B: Dekaeder, C: Ikosaeder.

Trotz der Notwendigkeit des Einbaus von Verzerrungen und der damit verbundenen zusätzlichen Deformationsenergien sind solche Konstruktionen unter realen Bedingungen stabil, da (im Falle eines fcc-Gitters) alle Begrenzungsflächen durch die energetisch günstigsten  $\{111\}$ -Oberflächen gebildet werden, so daß die Unterschiede der Gesamtenergie nur gering sind. Für kleinste Partikel besitzen Ikosaeder sogar die kleinere Gesamtenergie, sie stellen hier also die Gleichgewichtsform dar<sup>2</sup>. Der durch die Verzerrungen hervorgerufene Beitrag zur Gesamtenergie ist für kleine Teilchen noch relativ gering, wächst aber mit zunehmendem Durchmesser und kann oberhalb eines kritischen Wertes, der meist mit einigen 10 Nanometern angegeben wird [22], nicht mehr durch den Gewinn an Oberflächenenergie kompensiert werden. MTP's treten also, von einigen eher exotischen Ausnahmen abgesehen [31], nur bei Partikeln im Nanometer-Größenbereich auf.

Experimentell wird oft das gleichzeitige Auftreten sowohl von einkristallinen Partikeln als auch von MTP's beobachtet ([22], [32]). Es gibt bisher allerdings nur wenige systematische Untersuchungen darüber, wie der Anteil von MTP's gezielt gesteuert werden kann. Nach Doraiswamy und Marks [33] haben sowohl Vorbehandlungstemperatur, Partikelgröße als auch umgebende Gasatmosphäre einen Einfluß. Die Art des Trägers (und damit die Stärke der Partikel-Träger-Wechselwirkung) spielt ebenso eine wichtige Rolle. Allgemeingültige Aussagen zum Auftreten von MTP's sind aufgrund des komplexen Zusammenspiels der verschiedenen Faktoren nur schwer abzuleiten.

<sup>2</sup>Aus molekuladynamischen Simulationsrechnungen für freie Partikel ergibt sich eine obere Grenze von etwa  $2\text{ nm}$  [30].

### 1.1.4 Epitaktisches Wachstum von Metallpartikeln

Epitaxie ist orientierte Keimbildung und orientiertes Wachstum einer Gastspezies auf einer kristallinen Wirtsfläche [34]. Der Wirtskristall ist hier der Träger und die Gastspezies das Gold.

Falls sich die Gitterabstände von Wirtskristall und Gastspezies um weniger als etwa 5...7% unterscheiden, ist ein phasengleiches Wachstum ohne zusätzliche Baufehler bzw. Defekte möglich ("Pseudomorphie"). Ist die Abweichung größer, wird dem wachsenden Partikel zunächst die Gitterkonstante des Trägers aufgeprägt. Dies führt zu Gitterverspannungen, verbunden mit einer partikelhöhenabhängigen Verspannungsenergie, die mit zunehmender Höhe ansteigt. Ab einem kritischen Wert (2...3 Monolagen) ist die elastische Verspannung energetisch ungünstiger, es resultieren entweder elastische Relaxationen mit einem kontinuierlichen Übergang der Gitterkonstanten oder die Bildung von Versetzungen.

Die Besonderheit des epitaktischen Wachstums von Partikeln ist deren einheitliche Orientierung zum Träger [35]. Von Bedeutung ist dies oft für Modellsysteme, bestehend aus Metallpartikeln auf ausgedehnten planaren Trägern. Im Zusammenhang mit der Untersuchung von Partikeln auf pulverförmigen Trägern spielen solche Effekte eher eine untergeordnete Rolle. Charakteristisch ist bei diesen die Exposition einer Vielzahl von verschiedenen Kristallitflächen, also nicht nur der energetisch günstigsten. Falls hier epitaktisches Wachstum auf bestimmten Oberflächen auftritt, sind dabei ermittelte Orientierungsbeziehungen immer unter Einbeziehung der relativen Häufigkeiten des Auftretens der verschiedenen exponierten Kristallitflächen zu bewerten.

Epitaktisches und insbesondere pseudomorphes Wachstum führt zu einer stärkeren Wechselwirkung Gastspezies-Träger und damit zu temperaturstabileren Systemen [34]. Es gibt außerdem experimentelle Hinweise darauf, daß bei epitaktischem Wachstum das Auftreten von MTP's bei fcc-Metallen weitgehend verhindert wird [19].

### 1.1.5 Elektronische Eigenschaften kleiner Teilchen

Wenn die Größe von Metallpartikeln reduziert wird, hat das Auswirkungen auf die Struktur des Valenzbandes des Metalls [16]:

- Das Band wird schmaler.
- Die Zustandsdichte (density of states, DOS) nahe des Fermi-niveaus nimmt ab.
- Der Schwerpunkt des Bandes verschiebt sich zu höheren Energiewerten.

Wie Simulationsrechnungen zeigen, sind diese Effekte auf eine Verringerung der mittleren Koordinationszahl an der Partikeloberfläche zurückzuführen. Mit der Abnahme der (mittleren) Koordinationszahl sowie der Verschiebung der mittleren Energie des Valenzbandes zu

kleineren Werten ist meist eine Zunahme der Adsorptionsenergien verbunden. Bislang existieren allerdings recht wenige verlässliche Meßergebnisse. Als Beispiel sei die CO-Adsorption an Pd genannt, bei der experimentell bestimmte Zunahmen der Adsorptionsenergie mit abnehmender Koordinationszahl zudem durch entsprechende Simulationsrechnungen untermauert werden konnten. Eine allgemeine Übersicht theoretischer und experimenteller Befunde ist in der Übersichtsarbeit von Henry [16] dargestellt. In Abschnitt 1.3 sind einige Erkenntnisse bezüglich der CO-Oxidation an Goldpartikeln aufgeführt.

## 1.2 Heterogen katalysierte Selektivhydrierungen

### 1.2.1 Allgemeine Definitionen

Die **Aktivität** eines Katalysators unter definierten Versuchsbedingungen (Temperatur, Druck, Katalysatormasse und -volumen, molarer Stoffstrom) kann aus kinetischen Messungen über den Umsatz aus Gleichung 1.4 ermittelt werden. Der Umsatz  $X_i$  eines Eduktes  $i$  ergibt sich als Änderung der Stoffmengenströme des eingesetzten Eduktes zwischen Reaktoreingang  $\dot{n}_i^0$  und Reaktorausgang  $\dot{n}_i$  [36]:

$$X_i = \frac{\dot{n}_i^0 - \dot{n}_i}{\dot{n}_i^0} \quad (1.4)$$

Ein direkter Vergleich verschiedener Katalysatoren anhand ihrer Umsätze bei identischen Versuchsbedingungen ist nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich, da mit einem Vergleich (zeitabhängiger) Umsätze die Abhängigkeiten der Aktivität von der Masse des Katalysators bzw. der metallischen Komponente sowie der zugänglichen Katalysatoroberfläche nicht erfaßt werden. Oft ist es günstig, anstelle des Umsatzes eine "massenspezifische Aktivität"  $\tilde{r}_i$  (übliche Einheit:  $\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{Kat}} \text{h}}$ ) zu verwenden. Diese bezieht sich auf die gesamte Masse des Katalysatorpulvers  $m_{\text{Kat}}$ :

$$\tilde{r}_i = \frac{d X_i}{d \left( \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{n}_i^0} \right)} \quad (1.5)$$

Im Bereich linearer Abhängigkeit des Umsatzes von  $\frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{n}_i^0}$  gilt  $\tilde{r}_i = \frac{X_i}{\left( \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{n}_i^0} \right)}$ . Bei einem Vergleich mehrerer Katalysatoren mit unterschiedlichen Metallgehalten ist die spezifische Aktivität  $r_i$  (übliche Einheit:  $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{\text{Me}} \text{s}}$ ) zu verwenden, die sich auf die Masse des katalytisch aktiven Metalls  $m_{\text{Me}}$  bzw. den Metallgehalt  $\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{Kat}}}$  bezieht:

$$r_i = \tilde{r}_i * \frac{1}{\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{Kat}}}} \quad (1.6)$$

Dabei bleiben allerdings Partikelgrößeneffekte unberücksichtigt. Idealerweise sollte daher die Aktivität auf die Anzahl der katalytisch aktiven Oberflächenplätze (= *Aktivzentren*) bezogen werden. Das Hauptproblem stellt dabei die Bestimmung der Zahl der Aktivzentren dar. Da deren Zusammensetzung meist nicht exakt bekannt ist<sup>3</sup>, wird oft vereinfachend angenommen, daß alle Oberflächenplätze der katalytisch aktiven Phase Aktivzentren seien, so daß die gesamte zugängliche Metalloberfläche als Bezugsgröße dient. Diese "flächenspezifische Aktivität" wird als Turnover Frequency (*TOF*) bezeichnet und besitzt die Dimension  $s^{-1}$ :

$$TOF = \frac{r_i}{n_{OF}} \quad (1.7)$$

Dabei bezeichnet  $n_{OF}$  die Anzahl der Metallatome an der Oberfläche (in  $\frac{\mu mol}{g_{Me}}$ ) und ergibt sich aus der Gesamtzahl der Metallatome  $n_{Gesamt}$  und der Dispersität<sup>4</sup>  $D$  der katalytisch aktiven Metallkomponente<sup>5</sup>:

$$n_{OF} = n_{Gesamt} * D \quad (1.8)$$

Auf die experimentelle Erfassung der Dispersität wird im Abschnitt 2.1 näher eingegangen. Die quantitative Ableitung der Dispersität aus der mittleren Partikelgröße ist im Anhang (S. 141ff.) dargestellt. Mit der molaren Masse  $M_{Me}$  gilt  $n_{Gesamt} = \frac{m_{Me}}{M_{Me}}$  und damit:

$$TOF = \frac{r_i}{\frac{m_{Me}}{M_{Me}} * D} \quad (1.9)$$

Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Reaktionen ist die Fragestellung, ob ein bestimmtes Produkt bei konkurrierenden Reaktionsrichtungen erzeugt werden kann, zumeist wichtiger als die Problematik maximaler Aktivitäten. Die **Selektivität**  $S_j$  des Produktes  $j$  beschreibt den Stoffmengenanteil dieses Produkts an der umgesetzten Eduktmenge:

$$S_j = \frac{\dot{n}_j}{\dot{n}_i - \dot{n}_i} \quad (1.10)$$

Eine weitere wichtige Größe ist die **Ausbeute**  $A_j$  eines Produktes  $j$ , definiert als Verhältnis des Stoffmengenstroms des gebildeten Produkts zum Stoffmengenstrom des Edukts:

$$A_j = \frac{\dot{n}_j}{\dot{n}_i} = S_j * X_i \quad (1.11)$$

Wenn statt des Umsatzes  $X_j$  die *TOF* verwendet wird, gelangt man zur Ausbeute pro Aktivzentrum (engl.: **Site Time Yield**, *STY<sub>j</sub>* [36]). Dies ist ein Maß für die erzeugte Menge

<sup>3</sup>Die Identifizierung der Aktivzentren ist das Ziel vieler Untersuchungen auf dem Gebiet der Katalyse.

<sup>4</sup>Die Dispersität  $D$  eines Partikels beschreibt das Verhältnis aus Anzahl der Atome auf der Oberfläche zur Gesamtzahl der Atome.

<sup>5</sup>Man nimmt vereinfachend an, daß allein das Metall katalytisch aktiv ist.

eines Produktes  $j$  pro Aktivzentrum und Zeit:

$$STY_j = S_j * TOF_i \quad (1.12)$$

### 1.2.2 Die Hydrierung $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigter Aldehyde

Ein vereinfachtes allgemeines Reaktionsschema der Hydrierung  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Aldehyde ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Dabei steht "R" als Abkürzung für Substituenten an der C=C-Doppelbindung. Charakteristisch ist das gleichzeitige Vorhandensein einer C=C-Doppelbindung und einer C=O-Doppelbindung, die beide hydriert werden können.

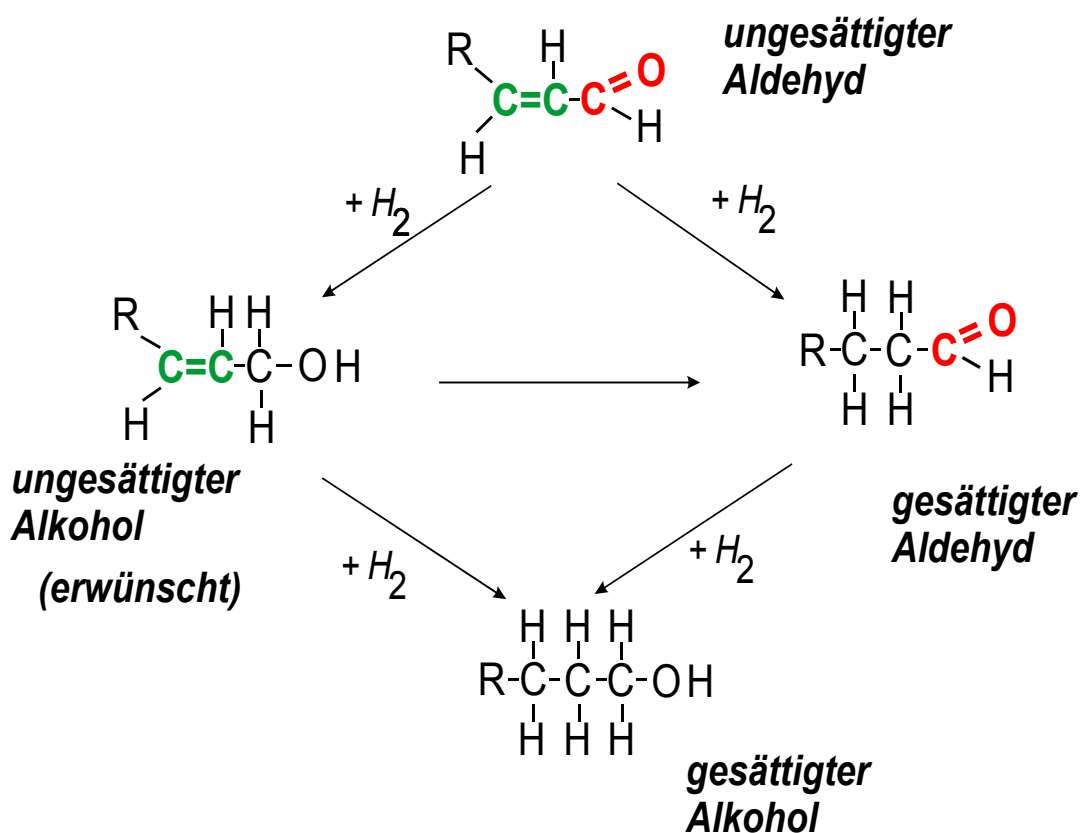


Abbildung 1.3: Allgemeines vereinfachtes Reaktionsschema der Hydrierung  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Aldehyde. Nicht eingezeichnet sind weitere, prinzipiell mögliche Folgereaktionen zu kurzketten Kohlenwasserstoffen.

Die Selektivitätsproblematik ist hier von weitaus größerer Bedeutung als eine Optimierung der Aktivitäten. Die erwünschten ungesättigten Alkohole resultieren aus der exklusiven Hydrierung der C=O-Gruppe. An konventionellen Hydrierkatalysatoren (Pt, Ru, Ni etc.) wird aber hauptsächlich der gesättigte Aldehyd erzeugt (unerwünscht, da durch Olefin-Hydroformylierung industriell herstellbar) oder eine Folgehydrierung zum gesättigten Alkohol bewirkt. Eine Vielzahl von Untersuchungen, meist an diesen typischen Hydriermetallen,

beschäftigt sich mit dem intramolekularen Selektivitätsverhalten in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren (z.B. [4], [5]). Die allgemeinen Aussagen, die sich aus diesen Studien ergeben, sind im Folgenden zusammengefaßt. Die Selektivitäten zum ungesättigten Alkohol sind generell höher:

- mit zunehmender Größe der Substituenten (R) des terminalen C-Atoms an der C=C-Gruppe, also beispielsweise in der Reihenfolge Zimtaldehyd, Crotonaldehyd und Acrolein ( $R = C_6H_5$ ,  $CH_3$  und  $H$ ). Dieses Verhalten kann durch erhöhte Pauli-Repulsion erklärt werden. Dadurch wird die Adsorption über diese funktionelle Gruppe und demzufolge auch dessen Hydrierung unterdrückt. ([5], [37]).
- in der Reihenfolge  $Ag > Ir > Ru > Pt > Ru > Rh \gg Pd$  ([5], [9], [37], [38], [39])
- mit steigender Partikelgröße. Als Grund wird zum einen die Ausnutzung sterischer Zwänge auf der Metalloberfläche während der Adsorption angegeben ([5], [40]). Zum anderen wurde daraus geschlossen, daß an dichtgepackten Oberflächen (z.B. Pt(111)) verstärkt die Carbonylgruppe hydriert wird [41]. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß die Hydrierung von 3-Methyl-Crotonaldehyd (Prenal) sowohl an einer Pt(110)-Oberfläche [42] als auch an einer Pt(553)-Oberfläche [43], die aus (111)-Terrassen und Stufen besteht, geringere Ausbeuten des ungesättigten Alkohols und höhere Ausbeuten des gesättigten Aldehyds als an Pt(111) ergab.
- auf geeigneten Trägern (z.B.  $TiO_2$  oder Graphit im Vergleich zu  $SiO_2$ ). Hier werden oft elektronische Einflüsse (Elektronentransfer Metall- $TiO_2$ ) diskutiert [5].
- durch den Einfluß von starken Metall-Träger-Wechselwirkungen (*Strong metal-support interactions*, SMSI) bei leicht reduzierbaren Trägern wie etwa  $TiO_2$  [44]. Als Hauptursache wird die oft beobachtete Ablagerung von partiell reduzierten Trägerspezies auf der Metalloberfläche angesehen, durch die an der neu entstehenden Grenzfläche zwischen Metall und Träger spezielle, besonders selektiv wirkende Aktivzentren generiert werden sollen. Nach Vannice [45] kann der Sauerstoff der Carbonylgruppe an der Grenzfläche Metall-Träger ( $Ti^{3+}$  oder Sauerstoff-Fehlstellen) aktiviert werden.
- durch geeignete Modifikation des monometallischen Basiskatalysators mit einem Zweitmetall. Dies ist ein oft verwendeter Ansatz in der Katalyse, um Selektivitäten und Aktivitäten zu beeinflussen. Die Zugabe der Zweitmetall-Vorläuferverbindung meist elektropositiverer Elemente (z.B. Eisen) oder p-Elektronenelemente (z.B. Zinn) kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Entweder wird das Zweitmetallsalz zum Basiskatalysator im Reaktionsgemisch zugegeben (insbesondere bei Flüssigphasenreaktionen) oder durch Anwendung von ex-situ-Techniken aufgebracht. Oft werden auch beide metallische Komponenten simultan hergestellt. Geeignete bimetallische Systeme sind zum Beispiel  $Rh-Sn/SiO_2$  ([4], [40]),  $Ru-Sn/Al_2O_3$  [46] oder  $Ag-Cd/SiO_2$  [47].

Trotz des großen Umfangs an Untersuchungen zur Entwicklung geeigneter Katalysatorsysteme zur selektiven Hydrierung  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Aldehyde zu ungesättigten Alkoholen sind allerdings viele grundlegende Details noch nicht vollständig verstanden ([4], [5], [48])

### 1.2.3 Die Hydrierung von Acrolein

Als Resultat der Hydrierung von Acrolein (systematischer Name: Propenal) können folgende Reaktionsprodukte gebildet werden (Abbildung 1.3 mit  $R=H$  und Tabelle 1.1): Allylalkohol (Propenol, durch Hydrierung der  $C=O$ -Gruppe), Propionaldehyd (Propanal, durch Hydrierung der  $C=C$ -Gruppe und/oder Isomerisierung von Allylalkohol), n-Propanol (durch Folgereaktion von Allylalkohol und/oder Propionaldehyd) sowie  $C_2$ ,  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe (durch Decarbonylierung von Acrolein und Propionaldehyd oder Dehydratisierung von Allylalkohol). Der Anteil von n-Propanol und  $C_2$ ,  $C_3$ -Kohlenwasserstoffen kann durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen oft vermindert werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden in allen Tabellen und Abbildungen die in Tabelle 1.1 eingeführten Abkürzungen der Reaktanden verwendet.

Tabelle 1.1: Namensgebung bei der Hydrierung von Acrolein.

allgemeine Bezeichnung	systematischer Name	Trivialname	Abkürzung
ungesättigter Aldehyd	Propenal	Acrolein	AC
ungesättigter Alkohol	Propenol	Allylalkohol	AyOH
gesättigter Aldehyd	Propanal	Propionaldehyd	PA
gesättigter Alkohol	n-Propanol	-	n-PrOH

Die Erzeugung von Allylalkohol durch selektive Hydrierung von Acrolein als kurzkettigstem  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aldehyd gilt, wegen des bereits erwähnten starken Einflusses von Substituenten an der  $C=C$ -Gruppe auf die intramolekulare Selektivität, als die am schwierigsten zu realisierende unter diesen Reaktionen. Damit ist es auch nicht überraschend, daß die Selektivitäten zum ungesättigten Alkohol an konventionellen Hydrierkatalysatoren generell sehr niedrig sind [48]. Eine Ausnahme stellen Katalysatoren aus Silber-Nanopartikeln dar, die in der Arbeitsgruppe Claus entwickelt wurden und bei denen Allylalkohol-Selektivitäten über 50% gemessen wurden ([9], [10]).

### 1.2.4 Die Wechselwirkung von Adsorbaten mit Metalloberflächen

#### Allgemeine Aspekte

Damit ein organisches Molekül wie Acrolein hydriert werden kann, ist seine Adsorption auf der Katalysatoroberfläche notwendig [37]. Solche Adsorptionsstellen stellen im allgemeinen die Aktivzentren dar. Es existieren eine ganze Reihe prinzipiell möglicher unterschiedlicher

Adsorptionskonfigurationen des Acroleins an solchen Zentren, die sich hauptsächlich darin unterscheiden, ob die C=C-Gruppe, die C=O-Gruppe oder beide am Adsorptionsprozeß beteiligt sind. Eine Übersicht wurde von Claus [4] angegeben und ist in Abbildung 1.4 dargestellt. Für die Hydrierung der C=O-Gruppe ist auf jeden Fall eine Adsorptionskonfiguration unter Beteiligung der C=O-Gruppe notwendig.

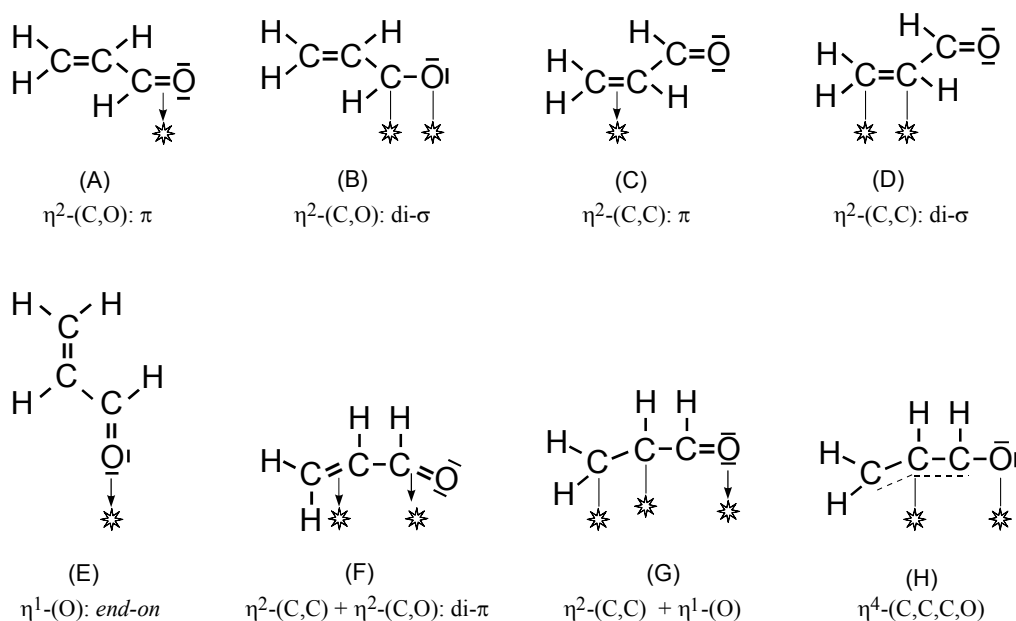


Abbildung 1.4: Die verschiedenen, prinzipiell möglichen Adsorptionskonfigurationen von Acrolein nach Claus [4]. Die Sterne stellen die Adsorptionsstellen auf der Katalysatoroberfläche dar.

## Elektronisches Modell

Die zugänglichen Adsorptionskonfigurationen des Acrolein hängen von der elektronischen und geometrischen Struktur der Aktivzentren ab. Die elektronische Struktur einer katalytisch aktiven Metalloberfläche kann vereinfacht durch die ausschließliche Betrachtung des höchsten besetzten Bandes (engl.: highest occupied molecular orbital, HOMO oder auch Valenzband) sowie des niedrigsten unbesetzten Bandes (engl.: lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) beschrieben werden.

Die Adsorption eines Moleküls in einem solchen Modell ist nach van Santen et al. [49] in Abbildung 1.5 schematisch dargestellt. Die Wechselwirkung zwischen Metalloberfläche und Adsorbat wird durch verschiedene Ladungstransfermechanismen realisiert:

- Elektronenübertragung (Donation), d.h. eine Besetzung der freien Zustände des Metalls durch angeregte Zustände der Elektronen des Adsorbats.
- Elektronenrückübertragung (Backdonation), d.h. eine Besetzung der freien Zustände des Adsorbats durch angeregte Zustände der Elektronen des Metalls.

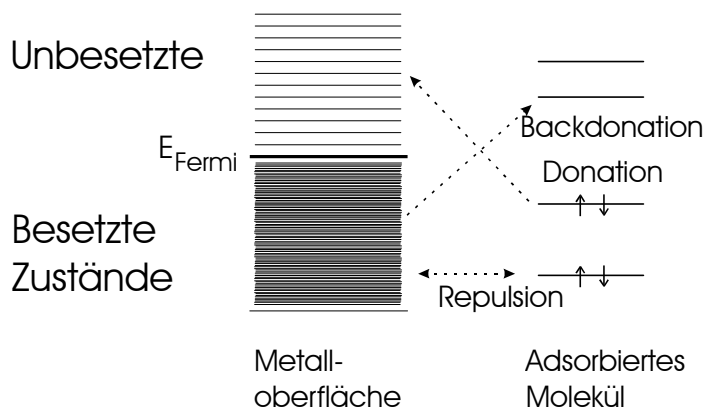


Abbildung 1.5: Schema der elektronischen Wechselwirkungen bei der Adsorption eines Moleküls auf einer Metalloberfläche nach van Santen et al. [49].

- Repulsion, verursacht durch das Paulische Ausschlußprinzip. Dieses besagt, daß zwei Elektronen mit dem gleichen Spin nicht den gleichen elektronischen Zustand besetzen dürfen.

Während die Repulsion eine Abstoßung bewirkt, rufen die beiden anderen Wechselwirkungen eine Anziehung hervor. Der gesamte Adsorptionsprozeß ist dann als komplexes Zusammenspiel zwischen diesen unterschiedlichen Kräften zu verstehen.

Delbecq and Sautet [50] verwendeten dieses Modell in ihren "extended Hückel"- Simulationen über das Adsorptionsverhalten von Acrolein auf verschiedenen Oberflächenplätzen von Pt und Pd. Die Resultate wurden unter der Annahme berechnet, daß die Adsorption von Acrolein ein konkurrierender Prozeß zwischen der Adsorption der C=C und der C=O Gruppe (mit verschiedenen Adsorptionskonfigurationen) ist, die eine bevorzugte Hydrierung der adsorbierten funktionellen Gruppe bewirkt. Obwohl die Simulationen für sehr spezielle Systeme durchgeführt wurden, geben die Autoren einige generelle Trends an:

- Eine zunehmende Repulsion, verursacht z.B. durch eine Verbreiterung des Valenzbandes, verringert die Bindungsenergie der C=C-Bindung und bewirkt damit eine verringerte Wahrscheinlichkeit der Adsorption dieser C=C-Gruppe.
- Eine stärkere Elektronenrückübertragung in  $\pi_{CO}$ -Orbitale und verringerte Elektronenübertragung aus  $\pi_{CC}$ -Orbitalen, wie sie bei einem Elektronentransfer vorkommt, sollte die Wahrscheinlichkeit der C=O-Adsorption erhöhen und die der C=C-Adsorption verringern.
- Eine verringerte Repulsion, verursacht z.B. durch eine Verringerung der Koordinationszahl beim Übergang von Pt(111) zu Pt(100), sollte zu einer höheren Wahrscheinlichkeit der Adsorption in einer  $\eta_4(C, C, C, O)$ -Konfiguration führen. Dies würde dann in einer höheren Wahrscheinlichkeit der C=C-Adsorption bzw. -hydrierung sowie einem höheren Anteil an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen resultieren. Werden die Dimensionen so

weit verkleinert, daß Quanteneffekte eine Rolle spielen, resultiert daraus eine Diskretisierung der Zustände im Valenzband. Dadurch nimmt die Repulsion ebenfalls ab, was wiederum zu einer geringeren Adsorption bzw. Hydrierung der C=O-Gruppe führt. Allerdings ist zu beachten, daß von Claus [4] ein Reaktionsmechanismus angegeben wurde, bei dem, ausgehend von den Adsorptionskonfigurationen (G) und (H) aus Abbildung 1.4,  $\pi$ -allyl- bzw. Sauerstoff- $\pi$ -allyladsorbierte Oberflächenverbindungen entstehen. Aus diesen kann in einem zweiten Reaktionsschritt sowohl der gesättigte Aldehyd als auch der ungesättigte Alkohol gebildet werden.

Nicht berücksichtigt wurden bei diesen Untersuchungen Bedeckungsgradeffekte (=Einfluß der Acrolein-, Wasserstoffdrücke), die einen starken zusätzlichen Einfluß haben können.

### 1.2.5 Das Problem der Struktursensitivität

Im Folgenden sollen einige grundlegende Vorstellungen der heterogenen Katalyse erläutert werden, mit denen die aus der Messung abgeleiteten Größen Aktivität und Selektivität erklärt werden können. Vereinfachend wird zunächst angenommen, daß allein die Metallpartikel katalytisch aktiv sind. Der Trägers soll also völlig inert sein und ausschließlich eine dispersitätsstabilisierende Wirkung auf die Partikelgröße haben.

Aus ökonomischen Gründen ist eine möglichst hohe Aktivität pro Masse des eingesetzten Metalls erwünscht. Die katalytische Reaktion findet aber nur an der Metallpartikel-Oberfläche statt. Eine zunehmende Verringerung der Partikelgröße bewirkt eine Zunahme der Dispersität, also des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen. Daher scheint es zunächst grundsätzlich sinnvoll, möglichst kleine Metallpartikel (im Nanometer-Größenbereich) zu verwenden, bei denen ein Großteil der Metallatome an der Oberfläche liegt. Diese Strategie ist allerdings nur erfolgreich, wenn die auf die aktive Metalloberfläche bezogene Aktivität (also die *TOF*) nicht auch selbst von der Partikelgröße abhängt. Prinzipiell mögliche Varianten einer solchen "Struktursensitivität" sind in Abbildung 1.6 dargestellt [51].

"Strukturunempfindlich" sind Reaktionen, bei denen die *TOF* partikelgrößenunabhängig ist. Da der katalytische Prozeß die Adsorption von Reaktanden an der Katalysatoroberfläche erfordert, wird Strukturunempfindlichkeit gewöhnlich dadurch erklärt, daß alle Oberflächentome gleichmäßig aktiv seien [51]. Im Gegensatz dazu werden Reaktionen, bei denen sich die *TOF* mit der Partikelgröße ändert, als "struktursensitiv" bezeichnet. Anhand der verschiedenen Kurvenverläufe in Abbildung 1.6 kann eine Einteilung in sympathetische Struktursensitivität (Kurve (2)), antipathetische Struktursensitivität (Kurve (3)) sowie Struktursensitivität mit Maximum bei einer mittleren Partikelgröße erfolgen (Kurve (4)).

All diese Überlegungen gelten in analoger Weise für die Selektivitäten, eine direkte Interpretation dieser Meßwerte ist hier allerdings komplizierter, da die Selektivitäten zusätzlich auch noch von den Aktivitäten abhängen können.

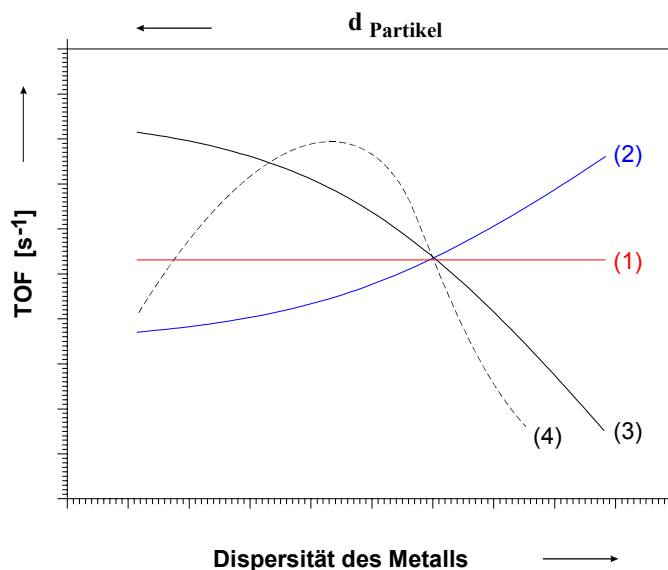


Abbildung 1.6: Mögliche Formen der Struktursensitivität: Zunahme der TOF mit steigender Dispersität/ fallender Partikelgröße (2); Zunahme der TOF mit steigender Partikelgröße (3); Maximum der TOF für bestimmte Werte der Partikelgröße (4). Zum Vergleich ist außerdem der Verlauf bei Strukturunempfindlichkeit (1) angegeben.

Historisch bedingt, wurde Struktursensitivität entweder auf den Einfluß "elektronischer" oder "geometrischer Faktoren" zurückgeführt [51]. Da die elektronische Struktur auf der Metallpartikel-Oberfläche aber über die Koordinationszahl direkt mit der lokalen Anordnung der Atome auf der Partikeloberfläche zusammenhängt, also von Partikelgröße und -form (siehe Abschnitt 1.1.5) abhängig ist, sind elektronische Effekte direkt mit der atomaren Geometrie der Oberfläche verknüpft. Eine vollständige getrennte Diskussion dieser beiden Faktoren ist daher nicht sinnvoll.

Struktursensitivität kann auf einfache Weise mit dem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten der Reaktanden an unterschiedlichen Oberflächenplätzen der Metallpartikel erklärt werden, wenn man annimmt, daß sich der relative Anteil bestimmter Oberflächenplätze (z.B. von Ecken, Kanten, Flächen o.a.) im katalytisch relevanten Partikelgrößenbereich von etwa 1...10 nm ändert [51]. Als Beispiel ist in Abbildung 1.7 die Partikelgrößenabhängigkeit der unterschiedlichen Oberflächenplätze für Gold-Kuboktaeder auf Grundlage des Modells von van Hardefeld und Hartog [52] dargestellt. In diesem Modell wäre beispielsweise eine sympathetische Struktursensitivität (Kurve (2) aus Abbildung 1.6) durch eine erhöhte Aktivität von Oberflächenplätzen niedriger Koordination (Kanten, Ecken) erklärbar.

Auch durch die Einbeziehung von Partikel-Träger-Wechselwirkungen, die zu einer Partikelabplattung führen können (siehe S. 8), ändert sich an dieser Aussage qualitativ nichts, solange pulverförmige Träger verwendet werden, bei denen gewöhnlich eine Vielzahl verschiedener Orientierungen zwischen Partikel und Träger auftreten. Ein solcher Effekt hat nur bei

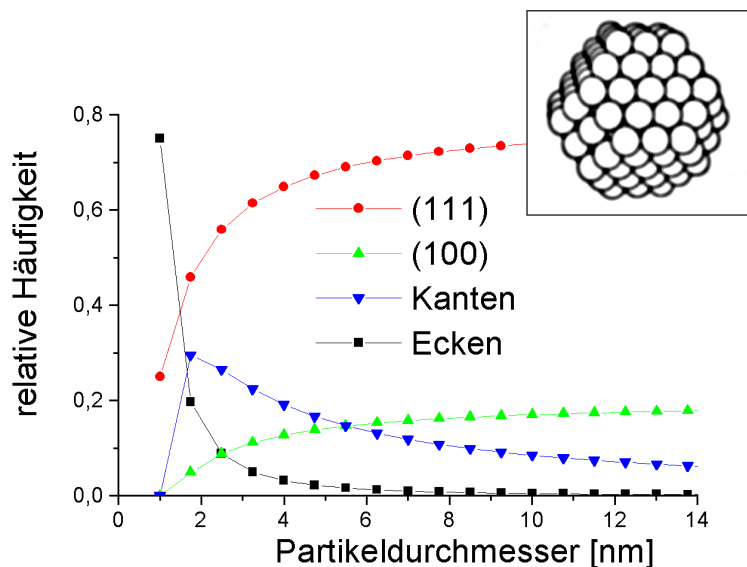


Abbildung 1.7: Abhängigkeit der relativen Anteile der unterschiedlicher Oberflächenplätze von der Partikelgröße für Gold nach van Hardefeld und Hartog [52].

einem Partikelwachstum in bestimmten Vorzugsorientierungen (epitaktisches Wachstum auf planaren Substraten) einen statistisch relevanten Einfluß.

Wie in Abschnitt 1.1 bereits kurz erwähnt wurde, ist für eine realistische Beschreibung von Metallpartikeln unter Reaktionsbedingungen (Temperatur oberhalb Raumtemperatur, Druck im MPa-Bereich) ein gewisser Abrundungsgrad der Partikel einzubeziehen. Welche Auswirkungen das auf die exponierten Kristallitflächen eines fcc-Kuboktaeders hat, ist in Abbildung 1.8 schematisch dargestellt. Eine zunehmende Abrundung ist zunächst mit dem Auftreten zusätzlicher höher indizierter  $\{311\}$ ,  $\{110\}$ - und  $\{210\}$ -Flächen verbunden.

Bei noch stärkerer Abrundung können weitere hochindizierte Flächen ( $\{411\}$ ,  $\{211\}$ ) hinzukommen. Diese treten aus geometrischen Gründen aber erst bei größeren Partikeldurchmessern ( $\gtrsim 6\text{ nm}$ , hier nicht dargestellt) auf [53]. Ebenfalls aus geometrischen Gründen ist in diesem Modell die Konstruktion abgerundeter Partikel für Durchmesser  $\lesssim 2\text{ nm}$  nicht möglich [54]. In diesem Bereich wären nach diesem Modell die Partikel also immer facettiert.

Bei fcc-Kuboktaedern haben die Ecken eine Koordinationszahl von 6, die Kanten eine Koordinationszahl von 7. Dieselben Koordinationszahlen besitzen auch eine ganze Reihe von Atomen in den hochindizierten Oberflächen der abgerundeten Partikel. Die in diesen "rauen" Oberflächen auftretenden Stufen und Kanten besitzen damit eine Elektronenstruktur, die mit der von Kanten idealer Kuboktaeder vergleichbar ist (siehe Abschnitt 1.1.5, S. 12). Ihr relativer Oberflächenanteil kann für abgerundete Partikel mit steigender Partikelgröße zunehmen [54]. Das hat weitreichende Folgen für die Interpretation partikelgrößenabhängiger Effekte. Aus einer Änderung der Partikelgröße kann nicht ohne weiteres die gerichtete Änderung des relativen Oberflächenanteils bestimmter Oberflächen abgeleitet werden! Während

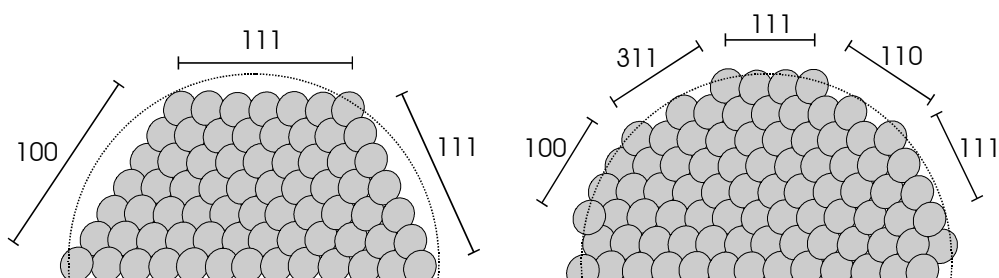


Abbildung 1.8: Erzeugung unterschiedlicher Facettierungsgrade, skizziert nach den von Schlosser [53] und Drechsler [54] vorgeschlagenen Partikelmodellen. Dargestellt sind Teile eines fcc-Kuboktaeders in  $[110]$ -Orientierung, links ein ideal facettiertes Kuboktaeder, rechts eine stärker abgerundete Variante. Zur besseren Orientierung ist zusätzlich der Umriß einer Kugel eingezeichnet.

etwa bei idealen Kuboktaedern der relative Anteil an  $(111)$ -Flächen mit steigender Partikelgröße zunimmt, kann er bei stärker abgerundeten Partikeln durchaus sinken. In Tabelle 1.2 sind die verschiedenen Modelle zur Beschreibung von idealen und realistischeren Metallpartikeln zusammengefaßt.

Häufig wird Struktursensitivität mit dem Vorhandensein von Aktivzentren erklärt, die aus mehreren Oberflächenatomen in einer bestimmten Geometrie bestehen ([52], [51]). Besonders geeignet sollen sogenannte  $B_5$ -sites sein, für die besonders hohe Adsorptionsenergien berechnet wurden [53]. Leider ist es in der Realkatalyse sehr schwierig, diese Vorstellungen direkt nachzuweisen, so daß oft erst Untersuchungen an Modellsystemen in Verbindung mit Simulationsrechnungen endgültige Klarheit bringen können, wie erst kürzlich für die Ammoniak-Synthese an  $Ru/MgAl_2O_4$  gezeigt werden konnte [55].

An dieser Stelle sei noch einmal betont, daß auch bei struktursensitiven Reaktionen keinesfalls ausgeschlossen ist, daß mehrere oder alle Oberflächenplätze katalytisch aktiv sind, allerdings sollten diese dann unterschiedliche Aktivitäten bzw. Selektivitäten bewirken.

Trotz dieser Schwierigkeiten ist es das Ziel vieler katalytischer Untersuchungen, Aktivzentren zu identifizieren, an denen die Reaktion von Reaktanden stattfindet bzw. in die gewünschte Richtung gesteuert werden kann. Damit würde sich ein Weg eröffnen, über gezielte Manipulation der strukturellen Eigenschaften des Katalysatorsystems dessen Leistungsfähigkeit zu erhöhen.

Tabelle 1.2: Kennzeichen von idealen sowie realistischeren Metallpartikelmodellen.

Parameter		ideales Modell	realistischere Modelle
Partikelgestalt	allgemein	Kuboktaeder	Kuboktaeder, Dekaeder, Ikosaeder
	Kennzeichen	fcc-Struktur	Zwillingsdefekte, Verzerrungen
Abrundungsgrad	allgemein	ideal facettiert	(teilweise) abgerundet
	Kennzeichen	(111), (100), Ecken, Kanten	(111), (100), (110), (210), (311)...

## 1.3 Gold als Katalysator

Gold hat bislang vor allem wegen seiner Reaktionsträgheit in der Katalysatorforschung oder gar chemischen Technik nur wenig Beachtung als Katalysator erlangt. Erst die Entdeckung von Haruta und Mitarbeitern, daß an Goldpartikeln auf oxidischen Trägern die Oxidation von CO schon bei Raumtemperatur und darunter stattfinden kann, wenn es nur gelingt, die Goldpartikel im Nanometer-Größenbereich herzustellen [12], führte zu verstärkten Forschungsaktivitäten. So wurde in der Folgezeit die Eignung von Goldkatalysatoren für eine ganze Reihe von Reaktionen untersucht, wie beispielsweise Propenoxidation ([56], [56]), Wasser-Gas-Shift-Reaktion bzw. Methanolsynthese ([57], [58]) oder auch die Hydrochlorierung von Acetylen zu Vinylchlorid [11]. Einige umfangreiche Übersichtsartikel über die dabei in den letzten Jahren erzielten Erkenntnisse erschienen erst kürzlich von Bond und Thompson ([59], [11]). Daher sollen an dieser Stelle nur jene Aspekte aufgeführt werden, die für die vorliegende Arbeit von Relevanz sein könnten.

### 1.3.1 Adsorption an Goldoberflächen

Die Inertheit von Gold wird gewöhnlich auf dessen Elektronenstruktur zurückgeführt, d.h. auf das komplett gefüllte d-Band ( $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$ ). So adsorbiert an sauberen Goldoberflächen weder CO noch  $O_2$  oder  $H_2$  in einem Temperaturbereich bis etwa  $200^\circ\text{C}$  ([60], [61]).

Durch Verringerung der Goldpartikelgröße oder durch Einbringen von Defekten kann allerdings die Chemisorption von CO und  $O_2$  schon bei Raumtemperatur erreicht werden [12]. Das Adsorptionsverhalten von  $H_2$  ist bisher weit weniger untersucht worden. Es gibt aber Hinweise auf eine verstärkte Adsorption durch Verringerung der Goldpartikelgröße [62].

### 1.3.2 CO-Oxidation an Gold

Die mit Abstand häufigsten Untersuchungen zur katalytischen Wirkung von Gold-Katalysatoren wurden in der Oxidation von CO durchgeführt. Folgende experimentellen Befunde können als gesichert angesehen werden [11]:

- Höchste Aktivitäten werden erreicht für Goldpartikel mit Durchmessern unter  $5\text{ nm}$ , maximale Werte werden meist für etwa  $2\text{--}3\text{ nm}$  berichtet.
- Die Art des verwendeten Trägers ist bedeutsam. Während etwa auf  $TiO_2$  oder Eisenoxid höchste Aktivitäten erzielt werden, scheinen  $SiO_2$  oder  $Al_2O_3$  weniger geeignet zu sein.
- Als wichtig wird auch die Art der Präparation angesehen. Eine Herstellung der Goldpartikel über Fällungsreaktionen ist gegenüber traditionellen Methoden wie Imprägnierung besser geeignet.
- Außerdem spielt die Art (Kalzination und/oder Reduktion) und Dauer der Probenvorbehandlung eine entscheidende Rolle.

Die Vielzahl unterschiedlichster und scheinbar oft auch widersprüchlicher Untersuchungen legt nahe, daß an unterschiedlichen Katalysatorsystemen auch unterschiedliche Reaktionsmechanismen auftreten können. Gesichert scheint nur, daß die aktive CO-Spezies als schwach gebundenes Adsorbat mit der Goldoberfläche wechselwirkt. Die Aktivierung des Sauerstoffs wird als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen, auch wenn nicht klar ist, wie dessen Aktivierung realisiert wird. Diskutiert werden folgende Hypothesen [59]:

- *Einfluß der Partikelgröße.* Die Adsorptionsenergien von  $O_2$  und  $CO$  an Ecken und Kanten nimmt zu. Da mit fallendem Partikeldurchmesser der Anteil von Ecken und Kanten auf der Goldpartikeloberfläche zunehmen soll, würde das die Zunahme der Aktivität für sinkende Partikelgrößen erklären. In diesem Zusammenhang müßte eigentlich auch die Form der Goldpartikel diskutiert werden (besonders der Facettierungsgrad). An dieser Stelle fehlen allerdings noch systematische Untersuchungen. Sehr interessante Experimente wurden von Valden und Goodman [63] an Goldpartikeln durchgeführt, die unter UHV-Bedingungen auf  $TiO_2(110)$  hergestellt wurden. Sie konnten zeigen, daß die spezifische Aktivität der Au-Cluster von deren Größe im Bereich  $1\text{--}6\text{ nm}$  abhängt. Durch eine Kombination von Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie wurden Partikelgrößen und Aktivitäten mit den elektronischen Eigenschaften einzelner Partikel korreliert. Das Aktivitätsmaximum bei etwa  $3,5\text{ nm}$  wurde mit dem Beginn der Ausbildung einer Bandlücke, also einem Metall-Halbleiter-Übergang, bei derselben Clustergröße in Verbindung gebracht.
- *Partikelgestalt der Goldpartikel.* Für  $Au/Mg(OH)_2$  wurde dessen hohe Aktivität mit dem bevorzugten Auftreten ikosaedrischer Goldpartikel (eine mögliche Form von MTP's) gegenüber Partikeln mit kuboktaederischer Gestalt erklärt [64].
- *Lokale Änderung des Gitterabstandes.* Simulationsrechnungen sagen voraus, daß eine Aktivitätssteigerung auch durch eine Gitteraufweitung (an Stufen oder durch spezifische Wechselwirkung mit dem Träger, etwa epitaktisches Wachstum) und die damit

verbundene Erhöhung der Adsorptionsenergie für  $CO$  und  $O_2$  realisiert werden könnte [65].

- *Elektronischer Zustand des Goldes.* Von einigen Autoren wird ein entscheidender Einfluß des Oxidationszustandes des Goldes propagiert. Allerdings sind die experimentellen Befunde dazu bisher sehr widersprüchlich. In Abhängigkeit von der Vorbehandlung wurden sowohl  $Au^0$ ,  $Au^+$  als auch  $Au^{3+}$ -Spezies identifiziert und als Aktivzentren postuliert. Bond hat in seinem Reaktionsmodell eine synergistisch wirkende Kombination dieser verschiedenen Spezies vorgeschlagen [59].
- *Einfluß des Trägers.* Viele der Träger, mit denen hohe Aktivitäten realisiert werden können (z.B.  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ), sind durch  $H_2$  oder  $CO$  partiell reduzierbar. Die Aktivierung des Sauerstoffs wird daher mit dem Auftreten von Anionen-Leerstellen  $\square_{\bar{O}}$  in Verbindung gebracht [66]. Diese Art der Sauerstoff-Chemisorption scheint für  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$  unter normalen Vorbehandlungsbedingungen unwahrscheinlich. Damit könnte die geringere Aktivität auf diesen Trägern erklärt werden. Ebenso plausibel wäre die geringere Aktivität größerer Partikel; hier ist die (mittlere) Entfernung zum Träger zu groß und die notwendige Oberflächendiffusion des Sauerstoffs zum Gold ist zu langsam.
- *Einfluß der Grenzfläche Goldpartikel-Träger.* Diese Hypothese wird vor allem von der Haruta-Gruppe vertreten [67] und betrifft ebenfalls die Aktivierung des Sauerstoffs auf vielen Trägersystemen (z.B.  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ). Als Nachweis spezifischer Aktivzentren an der Grenzfläche<sup>6</sup> wird ein Experiment aus der Vannice-Gruppe angesehen, in dem gezeigt werden konnte, daß sowohl die Deposition von Goldpartikeln auf  $TiO_2(110)$ , als auch von  $TiO_x$  auf einer Goldoberfläche in der CO-Oxidation aktiv war [68].

Warum wurde diese Thematik so ausführlich dargestellt? Schließlich ist nicht ohne weiteres ersichtlich, daß Überlegungen für eine Oxidationsreaktion auch auf eine Hydrierung am selben Katalysator übertragen werden kann. Eine sinnvolle Strategie sollte es aber sein, die hier diskutierten Hypothesen als Ausgangspunkt bzw. Anregung für die eigenen Untersuchungen zu wählen.

### 1.3.3 Gold als Hydrierkatalysator

Die starke Fokussierung auf die Untersuchung von Oxidationsreaktionen, verursacht durch die spektakulären Entdeckungen von Haruta, haben lange Zeit die Einsatzmöglichkeiten von Gold für Hydrierungen überdeckt, obwohl es auch auf diesem Gebiet einige vielversprechende Ansätze gibt [11]. Die Besonderheit der Untersuchung dieser Reaktionen ist weniger die Suche nach maximalen Aktivitäten sondern die Steuerung intramolekularer Selektivitäten [6].

<sup>6</sup>Haruta spricht hier etwas exakter von der *Berührungslinie* (engl. *Perimeter Interface*) zwischen Gold und Träger, also dem äußeren Teil der Grenzfläche. Im Rahmen dieser Arbeit soll aber dafür generell der Begriff *Grenzfläche* verwendet werden.

Die ersten Studien an Goldkatalysatoren wurden von Bond und Mitarbeitern bereits in den 70er Jahren veröffentlicht. Für die Hydrierung von 1,3-Butadien wurde eine Goldvorläuferverbindung über Imprägnierung auf  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$  aufgebracht und anschließend kalziniert bzw. reduziert. Später wurden diese Experimente von Shibata auf zirkonoxidbasierende Systeme, die durch Oxidation der entsprechenden  $Au-Zr$ -Legierung hergestellt wurden, erweitert ([69], [13]). All diese Studien zeigten nahezu 100% Selektivität zu Butenen, was sonst nur mit dem industriell eingesetzten Pd-Katalysator gelingt, der allerdings immer noch der deutlich aktivere ist. Experimente von Claus et al. an Mikrostrukturreaktoren (mit  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  und  $ZrO_2$ -Schichten bedeckte mikrostrukturierte Al-Wafer, bei denen das Gold über Imprägnierung aufgebracht wurde) konnten diese Ergebnisse bestätigen (Selektivitäten  $> 95\%$  bei Umsätzen von 10...30%) [6].

Von Jia et al. [70] wurden erst kürzlich Untersuchungen veröffentlicht, in denen gezeigt wurde, daß  $Au/Al_2O_3$ -Katalysatoren in einem Temperaturbereich 40...250°C Ethin mit 100% Selektivität zu Ethen hydrieren können. Im Gegensatz dazu wird an kommerziellen Pd-Katalysatoren immer auch ein gewisser Anteil an Ethan erzeugt, der nur durch Zusatz von Zweitmetallen bzw. Additiven vermindert werden kann.

Auf dem Gebiet der Hydrierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde wurden bisher nur sehr wenige Untersuchungen durchgeführt. Diese beschäftigen sich hauptsächlich mit der Hydrierung von Crotonaldehyd. In der Arbeitsgruppe Claus wurden dazu Untersuchungen an einem auf  $SiO_2$  basierenden, durch Imprägnierung hergestellten Goldkatalysator durchgeführt [6]. Die erreichten Selektivitäten zum ungesättigten Alkohol in der Gasphasenreaktion waren 40% (260°C, Umsatz 8%, eingesetzte Katalysatormasse: 0,206g, Goldgehalt 1,6%, mittlere Partikelgröße  $d_{Au} = 3,9\text{ nm}$ ).

Im Gegensatz dazu wurde von Bailie und Hutchings [71] für dieselbe Reaktion an einem  $Au/SiO_2$ -Katalysator kein ungesättigter Alkohol gefunden, sondern der gesättigte Alkohol als Hauptprodukt (250°C, Selektivität  $> 97\%$ ). Der Umsatz stieg von 11% auf 22% mit zunehmender Reaktionsdauer (180 min) an. Deutlich bessere Resultate werden von diesen Autoren für  $Au/ZnO$  (Selektivität zum ungesättigten Alkohol: 52%, Umsatz 9%, berechneter Goldgehalt 5 wt%) und  $Au/ZrO_2$  (Selektivität zum ungesättigten Alkohol: 38%, Umsatz 12%, berechneter Goldgehalt 5 wt%) angegeben. Dieser deutliche Selektivitätsanstieg wurde durch das Vorhandensein von Aktivzentren an der Grenzfläche Gold-Träger erklärt, an denen die erwünschte Adsorption der C=O-Gruppe stattfinden soll. Diese speziellen Aktivzentren würden wegen einer erhöhten Goldpartikelgröße auf  $SiO_2$  nicht mehr zugänglich sein. Außerdem wird in dieser Arbeit über eine weitere Erhöhung der Selektivitäten zum ungesättigten Alkohol durch Zugabe eines schwefelhaltigen Additivs während der Reaktion berichtet.

Die Hydrierung von Crotonaldehyd wurde ebenfalls von Shibata et al. [69] an  $ZrO_2$ -basierenden Gold-Katalysatoren untersucht. Während ein durch Imprägnierung hergestelltes System inaktiv war, lieferte der aus einer amorphen  $Au-Zr$ -Legierung hergestellte Katalysator sehr gute Ergebnisse (Selektivität zum ungesättigten Alkohol: ca. 60%, Umsatz 10%,

Goldgehalt 2 wt%). Diese Crotylalkohol-Selektivitäten liegen nur wenig unterhalb der an *Rh-Sn/SiO<sub>2</sub>* erreichten Spitzenwerte<sup>7</sup> von 75% [72]. Aufgrund dieses Befundes war es naheliegend, auch die mögliche Eignung von Goldpartikeln für die Hydrierung von Acrolein zu untersuchen, über die in dieser Arbeit berichtet werden soll. Es sollte an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß diese Arbeit von Shibata et al., bei der dieselben Katalysatoren außerdem für die Hydrierung von 2-Methylprop-2-enal und But-3-en-2-on eingesetzt wurden (allerdings mit deutlich geringeren Selektivitäten der Produkte der C=O-Hydrierung), die einzige bekannte Veröffentlichung über die Hydrierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde an Gold zu Beginn der dieser Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen (1998) war.

---

<sup>7</sup>Summe aus *trans*- und *cis*-Crotylalkohol.

# Kapitel 2

## Experimentelle Methoden

### 2.1 Elektronenmikroskopie

Obwohl mit Methoden wie EXAFS, Röntgenbeugung oder Neutronenbeugung eine Reihe struktureller Fragestellungen geklärt werden können, bietet (neben der Rastertunnelmikroskopie) nur die Elektronenmikroskopie die Möglichkeit der direkten Untersuchung einzelner Objekte im Nanometerbereich. Im Fall der hier untersuchten pulverförmigen Trägerkatalysatoren stellt die Elektronenmikroskopie die geeignetste Methode lokal aufgelöster Struktur- und Elementaranalyse dar, die Antworten auf eine Vielzahl katalyserelevanter Fragestellungen bezüglich der Katalysatorstruktur geben kann [73].

Den Schwerpunkt der Katalysatorcharakterisierung in dieser Arbeit bildet die Transmissionselektronenmikroskopie. In diesem Abschnitt sollen die verschiedenen Methoden (konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): Hellfeld-, Dunkelfeldabbildungsmodus, Feinbereichsbeugung; hochauflösende TEM; analytische Elektronenmikroskopie) kurz beschrieben werden [74].

#### 2.1.1 Wesentliche Grundlagen

Elektronen mit Energien  $\approx 100 \text{ keV}$  besitzen einerseits hinreichend kurze Wellenlängen ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ ), können andererseits aber auch durch geeignete inhomogene magnetische Felder fokussiert werden. Damit ist eine direkte elektronenoptische Abbildung submikroskopischer Bereiche möglich.

Trifft ein Elektronenstrahl auf ein Objekt, induziert das eine Vielzahl unterschiedlicher physikalischer Wechselwirkungen. Der Bildkontrast im Transmissionselektronenmikroskop entsteht dabei, abhängig davon, ob es sich um amorphe oder kristalline Objekte handelt, durch elastische Streuung bzw. Beugung der Elektronen sowie durch eine Phasenverschiebung der Elektronenwellen.

Hochauflösende Abbildungstechniken sollen zunächst ausgeklammert werden. Die Bildkontrastentstehung an amorphen Objekten kann dann in vereinfachter Weise mit dem Teilchen-

charakter der Elektronen erklärt werden. Durch die Benutzung einer Kontrastblende werden in größerem Winkel gestreute Elektronen von der Bildebene ferngehalten. Bei amorphen Objekten, bei denen die Elektronen in alle Winkelbereiche gestreut werden (hauptsächlich in Vorwärtsrichtung), spricht man dann von Streuabsorptionskontrast. Die Intensität in der Bildebene nimmt dabei exponentiell mit dem Produkt aus lokaler Masse und Dichte des Objektes, der sogenannten Massendicke, ab. Damit kann der Helligkeitsunterschied zwischen A und B in Abbildung 2.1 erklärt werden.

Bei kristallinen Objekten geeigneter Orientierung erfolgt wegen der Wellennatur der Elektronen eine Beugung der Elektronenwelle in definierten Richtungen gemäß der *Braggschen* Gleichung:

$$2 d_N \sin \theta = n \lambda \quad (2.1)$$

Dabei bedeuten  $d_N$  der zu betrachtende Netzebenenabstand (in  $nm$ ) des Kristallgitters,  $\theta$  der Braggwinkel,  $n$  die Ordnung der Beugung (Einheit:  $-$ ) und  $\lambda$  die Elektronenwellenlänge (in  $nm$ ). Werden die abgebeugten Elektronenbündel durch die Kontrastblende von der Bildebene ferngehalten, spricht man von Beugungskontrast. Das erklärt den Helligkeitsunterschied zwischen den unterschiedlich orientierten Trägerkörnern C und D in Abbildung 2.1.

In der Hellfeldabbildung sind die eben besprochenen Kontrastmechanismen dominierend. Für eine Dunkelfeldabbildung (Abbildung 2.1 rechts) wird entweder durch Verschiebung des Elektronenstrahles oder der Kontrastblende der ungebeugte Strahl von der Bildebene ferngehalten und ausgewählte abgebeugte Strahlen zur Abbildung benutzt. Damit ist eine selektive Abbildung ausgewählter kristalliner Objektbereiche mit starkem Kontrast möglich, die entsprechend der *Braggschen* Gleichung orientiert sind. Die Position der Blende ist im Beugungsbild der Abbildung 2.1 schematisch durch einen Kreis markiert. In diesem Fall wird die selektive Abbildung geeignet orientierter Goldpartikel demonstriert. Während auf dem Trägerkorn D alle Goldpartikel durch deren einheitliche Orientierung in der Dunkelfeldabbildung hell erscheinen, ist das für einige Goldpartikel auf Trägerkorn C nicht der Fall (umrandet).

Möglich ist auch die direkte Abbildung der hinteren Brennebene, also des Beugungsbildes. Durch zusätzliches Einbringen einer Bereichsblende kann der durchstrahlte Bereich auf einen Durchmesser von etwa  $0,5 \mu m$  eingegrenzt werden (Feinbereichsbeugung, engl.: Selected Area Electron Diffraction, SAED). Die auftretenden Reflexe des Beugungsbildes enthalten Informationen über die Orientierung des Kristalls. Die Lage der Reflexe (Abstände und relative Orientierungen zueinander) erlaubt Aussagen über die Kristallstruktur bzw. -symmetrie. Weitere Erkenntnisse können im Prinzip aus den Intensitäten oder der Feinstruktur der Reflexe gewonnen werden, da technisch auch eine zusätzliche Fokussierung des Strahls möglich ist, die eine selektive Abbildung von Objektdetails im  $nm$ -Bereich ermöglicht (Convergent Beam Electron Diffraction, CBED). Diese Methode ist allerdings deutlich aufwändiger. Da die daraus ableitbaren, hier relevanten Probencharakteristika, aber auch aus Hochauflösungsabbildungen

mit oft besserer lateraler Auflösung zugänglich sind, wurde auf die Anwendung von CBED verzichtet.

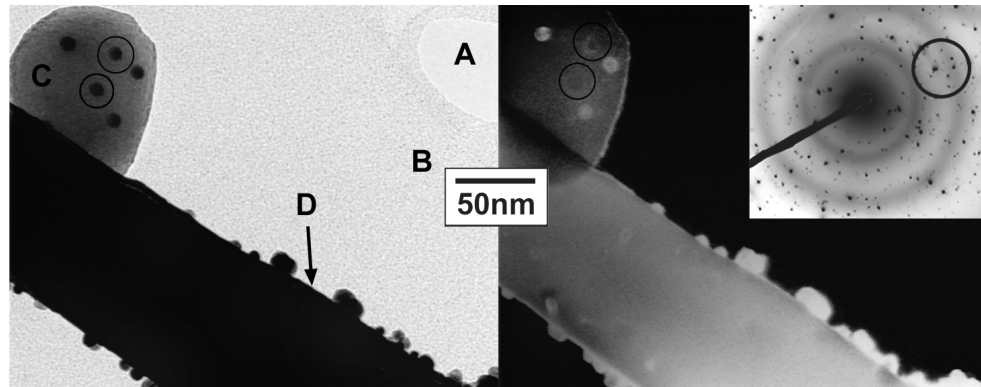


Abbildung 2.1: Demonstration verschiedener Abbildungsmechanismen, die für die konventionelle TEM von Bedeutung sind, anhand der Probe *Au/ZnO-T R300*. Neben einer Hellfeldabbildung (links) ist die Dunkelfeldabbildung (rechts) desselben Bereichs sowie die SAED-Abbildung (rechts oben) dargestellt. A: Lochbereich, B: Kohlefilm, C,D: ZnO-Träger.

Für die Entstehung des Bildkontrastes in der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) ist primär eine Verschiebung der Phase der Elektronenwelle durch Wechselwirkung mit dem Potential der durchstrahlten Probe bedeutsam. Die austretende Welle  $\omega_2$  entsteht durch Interferenz der ungeändert die Probe passierenden Welle  $\omega_0$  ( $\omega_0 = a_0 \sin \phi_0$ ) mit der phasenverschobenen Welle  $\omega_1$  ( $\omega_1 = a_0 \sin(\phi_0 + \phi_1)$ ). Für "schwache Phasenobjekte", bei denen diese Phasenverschiebung hinreichend klein ist ( $\phi_1 \ll \frac{\pi}{2}$ ), ergibt sich mit guter Näherung  $\omega_2 = \omega_0 + \omega_1$ . Das ist gleichbedeutend mit einem Phasenshift von  $\frac{\pi}{2}$ . Für ideale Linsen wäre das resultierende Bild ohne Informationsgehalt. Die mit einem Öffnungsfehler behaftete Objektivlinse bewirkt aber einen zusätzlichen Phasenshift, der wiederum die Amplitude der Welle moduliert. Auflösung und Bildkontrast sind damit in starkem Maße von der Defokussierung der Objektivlinse abhängig. Die Beschreibung des Abbildungsvorganges geschieht durch die Verwendung einer Kontrastübertragungsfunktion (CTF). Für hinreichend dünne Objekte gilt:

$$CTF = 2 \sin \left( 2\pi \left( \frac{R^4}{4} - \Delta \frac{R^2}{2} \right) \right) \quad (2.2)$$

$$\text{mit } R = r(c_S \lambda^3)^{1/4} \quad (2.3)$$

$$\text{und } \Delta = \delta z / (c_S \lambda)^{1/2} \quad (2.4)$$

Dabei ist:

$r$ ...Raumfrequenz [ $nm^{-1}$ ]

$\delta$ ...Abstand [ $nm$ ],  $\delta = 1/r$

$R$ ...normalisierte Raumfrequenz

$\delta z$ ...Defokus [ $nm$ ]

$\Delta$ ...normalisierter Defokus

$c_S$ ...sphärische Abberation [ $nm$ ]

$\lambda$ ...de Broglie Wellenlänge [ $nm$ ]

Die beste strukturelle Auflösung wird bei einem Defokus-Wert von  $\Delta = 1$  erreicht ("Scherzer-Fokus").

### 2.1.2 Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei Untersuchungen von Metallpartikeln auf Trägern in der heterogenen Katalyse soll (bei Verwendung der TOF) die Aktivität oft auf die Zahl der aktiven Oberflächenzentren der Metallpartikel bezogen werden. Die Bestimmung der absoluten Zahl dieser Aktivzentren wird gewöhnlich über die Messung der absoluten Zahl der am Metall adsorbierenden  $CO$  oder  $H_2$ -Moleküle unter Einbeziehung geeigneter Modelle realisiert. Wegen der schwachen Wechselwirkung dieser beiden Gase ist die Anwendung solcher Methoden bei Gold allerdings sehr schwierig [11]. Alternativen Zugang zur Zahl der Aktivzentren bietet indirekt die Bestimmung der mittleren Metallpartikelgröße. Bei Annahme bestimmter Partikelmodelle ist daraus eine Bestimmung der Dispersität möglich. Wenn zusätzlich die Metallbeladung bekannt ist, kann damit die TOF berechnet werden (siehe Anhang, S. A.3). Die experimentelle Bestimmung mittlerer Partikelgrößen wird meist mittels Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) durchgeführt. Hier ist man allerdings auf die Detektion von Strukturen nicht kleiner als etwa  $2\text{ nm}$  beschränkt [36]. Neuere Entwicklungen dieser Methode führten zur Debye-Funktional-Analyse (DFA, [75]). Durch Vergleich der gemessenen Spektren mit Simulationen können damit auch deutlich kleinere Strukturen detektiert werden. Allerdings sind hohe Metallbeladungen (ca. 10%) erforderlich. Außerdem wird die Struktur der Spektren durch viele Faktoren beeinflusst (Defekte, monomodale/bimodale Verteilungen etc.), so daß eine gesicherte Interpretation der DFA-Ergebnisse oft die Anwendung komplementärer Methoden erfordert, was einen routinemäßigen Einsatz deutlich erschwert. Analoges gilt für die Partikelgrößenbestimmung durch EXAFS indirekt aus der mit dieser Methode zugänglichen mittleren Koordinationszahl [76].

All diese geschilderten Nachteile treffen auf die Partikelgrößenbestimmung durch konventionelle TEM nicht zu. Neben der einfachen Probenpräparation pulverförmiger Träger (siehe Abschnitt 2.1.6) sind hier noch Goldpartikel bis etwa  $0,8..1\text{ nm}$ , abhängig vom verwendeten Träger, detektierbar. Eine Identifizierung allein anhand von Hellfeldabbildungen ist allerdings nicht generell gerechtfertigt. Mit einer Kombination von SAED sowie Hell- und Dunkelfeldabbildungen verschiedener Reflexe der selben Probenstellen können Goldpartikel auf oxidischen Trägern aber meist eindeutig identifiziert werden. Die Bestimmung von Partikelgrößen und -größenverteilungen stellt die Hauptanwendung der konventionellen TEM auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse dar.

An dieser Stelle darf nicht unerwähnt bleiben, daß wegen des lokalen Charakters der TEM

immer kritisch hinterfragt werden muß, ob die Ergebnisse der Partikelanalysen repräsentativ für die ganze Probe sind. Wenn man nur eine Katalysatoroberfläche von  $1\text{ mm}^2$  untersuchen wollte, würde das schließlich bei einer realistischen Vergrößerung von 100000-fach eine Fläche von  $100\text{ m}^2$  ergeben! Falls die Breite der Größenverteilung nicht zu groß ist, kann durch die Auswahl mehrerer unterschiedlicher Probenstellen (4 bis 5) und genügend großer Anzahl ausgezählter Partikel (etwa 400 bis 500) aber eine ausreichende Genauigkeit erzielt werden. Das kann dadurch überprüft werden, daß die Auswertung einer zusätzlichen Probenstelle die Mittelwerte und Verteilungsbreiten nicht mehr ändert.

Neben der Messung von Goldpartikelgrößen wurde in dieser Arbeit die SAED zur Phasenidentifizierung der Trägerkörner, also zur qualitativen Kristallstrukturbestimmung verwendet. Andere strukturelle Details, die durch den Einsatz konventioneller TEM aufgeklärt werden können, betreffen die Textur des Trägers (etwa seine Porenstruktur) oder die Form der Goldpartikel. Gesicherte Aussagen zum letzten Punkt sind allerdings oft nur eingeschränkt möglich, da die elektronenmikroskopische Abbildung eine zweidimensionale Projektion von dreidimensionalen Körpern darstellt. Gelingt beispielsweise die Unterscheidung von "runden" und "stäbchenförmigen" Objekten noch recht gut, ist die Frage einer möglichen Abplattung von scheinbar "runden" Partikeln deutlich schwieriger zu beantworten. Ein möglicher Ansatz stellt die Weak Beam-Dark Field-Abbildung (WBDF) dar ([26], [27]). Hier wird ausgenutzt, daß der Beugungscontrast sowohl dicken- als auch orientierungsabhängig ist. Durch Vergleich der Bildkontraste bei verschiedenen Kippwinkeln mit Simulationen kann dann die 3D-Struktur rekonstruiert werden. Leider ist diese Methode für Partikelgrößen deutlich unter  $10\text{ nm}$  nur begrenzt anwendbar. Die einzige Möglichkeit, bei den hier untersuchten Proben Aussagen über die dreidimensionale Struktur zu erhalten besteht somit darin, Partikel zu untersuchen, die auf Trägeroberflächen senkrecht zum Elektronenstrahl liegen. Durch die statistische Orientierungsverteilung der Trägerkörner wird man immer einige geeignete Partikel finden. Die Frage, ob die Trägeroberfläche, auf der das zu untersuchende Partikel sitzt, tatsächlich parallel zum Elektronenstrahl orientiert ist, kann man allerdings oft nicht eindeutig beantworten. Außerdem hängt die Höhe und 3-dimensionale Struktur der Partikel auch von der Oberflächenenergie der darunterliegenden Trägeroberfläche ab. Die Aussagekraft solcher Untersuchungen ist damit eher gering.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen mit konventioneller TEM wurden an einem JEM 100C bzw. JEM 1010 Transmissionelektronenmikroskop (JEOL Tokyo) bei einer Beschleunigungsspannung von  $100\text{ kV}$  durchgeführt. Verwendet wurde eine Wolfram- bzw.  $\text{LaB}_6$ -Kathode.

### 2.1.3 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

Bei modernen Geräten liegt die Punktauflösung unterhalb von  $0,2\text{ nm}$ . Es gelingt damit im Routinebetrieb eine Abbildung beispielsweise der (111) und (200)-Netzebenen des Goldes<sup>1</sup>. Durch diese hohe lokale Auflösung bzw. Analyse von Gitterstrukturen im Nanometerbereich erschließen sich eine Vielzahl von Anwendungen für die Elektronenmikroskopie [73]. Bezogen auf die heterogene Katalyse an Metallpartikeln sind das zum Beispiel:

- *Detektion unterschiedlicher kristalliner Phasen.* Eine Unterscheidung von Metallpartikel und Träger ist damit auch in solchen Fällen möglich, bei denen die Anwendung konventioneller TEM allein keine eindeutigen Ergebnisse liefert.
- *Charakterisierung des Trägers.* Das betrifft besonders die Bestimmung der Kristallstruktur der zumeist oxidischen Träger und deren Korngrößen. Es können aber auch qualitative Aussagen über Oberflächenrauigkeiten, das Auftreten von Poren und deren Größe gemacht werden.
- *Charakterisierung der Metallpartikel.* Bedeutsam ist hier die Bestimmung der Gestalt einzelner Partikel, die Detektion von Defekten, die Charakterisierung der Morphologie einzelner Partikel (exponierte Kristallitflächen, Oberflächenrauigkeiten) oder die Bestimmung von Orientierungsbeziehungen zwischen Metallpartikeln und Träger.
- *Lokaler Charakter von bimetallischen Systemen.* Es können Aussagen zu lokalen Inhomogenitäten von Legierungen, charakterisiert durch lokale Variation der Netzebenenabstände, getroffen werden.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fragestellungen kamen verschiedene Mikroskope zur Anwendung: ein JEM 4000EX und ein JEM 4010 (JEOL, Beschleunigungsspannung jeweils  $400\text{ kV}$ , Punktauflösung  $\approx 0,17\text{ nm}$ ).

### 2.1.4 Verfahren der Bildauswertung

Generell wurden die Aufnahme elektronenmikroskopischer Abbildungen im Mikroskop auf fotografischem Wege realisiert. Ausgewählte Bereiche wurden dann in einem zweiten Schritt mittels einer CCD-Kamera der Firma Tietz (Gauting) digitalisiert. Neben den Standard-Verfahren der qualitativen Bildbearbeitung (*Digital Micrograph*, *Photoshop*) kamen auch speziellere Filteroperationen zum Einsatz [35]. Quantitative Auswertungen wurden mittels selbst entwickelter Routinen und der Software *Scion Image* (Scion Corp.) realisiert. Die Vermessung der Partikelgrößen wurde unter der Annahme, daß deren zweidimensionale Projektion durch Ellipsen approximiert werden kann, durchgeführt. Der mittlere Durchmesser ergab sich dann

---

<sup>1</sup> $d_{111} = 0,236\text{ nm}$ ,  $d_{200} = 0,208\text{ nm}$

als Mittelwert der minimalen und maximalen Ausdehnung. Die statistische Auswertung der Partikelgrößenverteilungen geschah mit dem Programm *Origin*.

Wenn katalytische Eigenschaften mit der mittleren Partikelgröße korreliert werden sollen, ist oft die Verwendung von oberflächengemittelten Partikelgrößen sinnvoll (Tabelle 2.1). Das gilt insbesondere, wenn Partikelgrößenverteilungen eine große Breite aufweisen. In diesem Fall können sich durchmessergemittelte und oberflächengemittelte Partikelgrößen deutlich unterscheiden.

Tabelle 2.1: Definitionen der diskreten Mittelwerte  $d_{Au}$ . Dabei sind  $d_i$  die einzelnen diskreten Messwerte und  $n_i$  deren Häufigkeiten.

Bezeichnung	Bestimmung
durchmessergemittelt	$d_{Au} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$
oberflächengemittelt	$d_{Au}^{OF-gemittelt} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$

Die diskreten Verteilungen können auch durch kontinuierliche Verteilungsfunktionen, gewöhnlich unter Annahme einer Gaußverteilung oder logarithmischen Normalverteilung der Häufigkeiten, beschrieben werden. Für eine Gaußverteilung gilt:

$$\text{Häufigkeit} = \frac{1}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left[-\frac{2(d-d_{Au})^2}{w^2}\right] \quad (2.5)$$

Dabei bezeichnet  $d_{Au}$  den Mittelwert<sup>2</sup> von  $d$ . Der Parameter  $w$  ( $w = \overline{(d-d_{Au})^2}$ ) ist die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert, hier auch Standardabweichung genannt. Für logarithmische Normalverteilungen gilt [77]:

$$\text{Häufigkeit} = \frac{1}{\sqrt{2\pi d \ln w}} \exp\left[-\frac{(\ln \frac{d}{d_{Au}})^2}{2(\ln w)^2}\right] \quad (2.6)$$

### 2.1.5 Analytische Elektronenmikroskopie

Solange ausschließlich monometallische Partikel auf oxidischen Trägern Gegenstand der Untersuchungen sind, ist eine Charakterisierung mittels TEM oder HRTEM, also anhand unterschiedlicher elastischer Wechselwirkungen, meist sinnvoll und ausreichend. Treten zusätzliche Komponenten auf, stellt die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) eine geeignete Charakterisierungsmethode dar. Durch die Detektion der Intensität geeigneter spezifischer Anregungen dieses Zweitmetalls kann mit einer lateralen Auflösung von einigen Nanometern zum einen ermittelt werden, ob das Zweitmetall sich nur an Partikeln des Erstmetalls anlagert oder auch separat auf dem oxidischen Träger vorliegt (qualitative Aussage).

<sup>2</sup> Analoges gilt für  $d_{Au}^{OF-gemittelt}$  als Durchmesser eines Partikels mit der mittleren Oberfläche. Statt  $d$  ist hier  $\pi d^2$  zu verwenden.

Darüberhinaus kann die Homogenität der Zweitmetallverteilung auf den Partikeln der Erstmetallkomponente bestimmt werden (quantitative Aussage). Das Konzentrationsverhältnis  $\frac{c_A}{c_B}$  zweier Komponenten  $A$  und  $B$  leitet sich direkt aus dem Intensitätsverhältnis der elementaren Anregungen ab:

$$\frac{c_A}{c_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.7)$$

Der Korrekturfaktor  $K_{AB}$  berücksichtigt im allgemeinen Fall die Abhängigkeit von der Ordnungszahl, Absorptionseffekte sowie Fluoreszenzanregungen. Für genügend dünne Schichten ( $< 50$  nm) ist die Einbeziehung der Ordnungszahlabhängigkeit ausreichend. Diese Korrekturfaktoren sind in moderner EDX-Software bereits implementiert, so daß in vielen Fällen die Konzentrationsverhältnisse direkt bestimmt werden können. Eine manuelle Auswertung wird dadurch erleichtert, daß die Linien einer Serie in festen Intensitätsverhältnissen stehen (K-Serie:  $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 = 100 : 53 : 18 : 5$ , L-Serie:  $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 : \beta_3 : \beta_4 : \gamma_1 = 100 : 11 : 52 : 20 : 10 : 6 : 10$ ).

Alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten EDX-Analysen wurden an einem Philips CM20 FEG (Beschleunigungsspannung: 200 kV) durchgeführt. Verwendet wurde ferner ein Detektor von *Noran Instruments* (Energieauflösung  $< 130$  eV; Digital Image Scanning System: *WinDISS, point electronic GmbH*). Die Auswahl der zu untersuchenden Probenstelle und die Vermessung der Partikelgrößen geschieht hier softwaregesteuert anhand der parallel durchgeführten rastertransmissionselektronenmikroskopischen Abbildung eines größeren Bereichs.

### 2.1.6 Elektronenmikroskopische Probenpräparation

Im Gegensatz zur Präparation von massiven Proben [74] ist die Aufbereitung von pulverförmigen Proben recht einfach. Das Katalysatorpulver wird in einem unpolaren Lösungsmittel (Isopropanol) unter Schütteln bzw. im Ultraschallbad dispergiert und mittels Pipette auf ein Kupfernetz aufgebracht. Dieses Kupfernetz (Plano) ist mit einem dünnen löchrigen Kohlefilm bedeckt. Es gibt immer genügend Katalysatorkörner, die in den Loch-Bereich hineinragen, so daß die Abbildung des Kohlefilms hinsichtlich des Bildkontrastes keine Rolle spielt.

## 2.2 Metallgehaltsbestimmung mittels optischer Emissionsspektroskopie

Die Metallgehalte aller Proben wurden durch optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3000XL) bestimmt. Für die Analysen wurde das Probenpulver in einem HF/HNO<sub>3</sub>-Mikrowellenaufschluß (Mikrowelleneinheit MDS-2000, CEM) gelöst. Die in dieser Arbeit angegebenen Massenanteile sind die Mittelwerte von jeweils zwei Messungen. Diese wurden sämtlich am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof, durchgeführt.

## 2.3 Physisorption

Die Untersuchung der Textur pulverförmiger Katalysatorträger beinhaltet die Charakterisierung der spezifischen Oberfläche  $S$ , der mittleren bzw. maximalen Porendurchmesser und des spezifischen Porenvolumens. Mit Hilfe von  $N_2$ -Physisorption können diese Parameter bestimmt werden [78]. Hierfür wurde jeweils die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von hochreinem Stickstoff bei 77 K gemessen (Sorptomatic 1990, Fisons). Die eingesetzte Probenmenge betrug 0,5 bis 1,0 g. Alle Proben wurden vorher bei  $120^\circ\text{C}$  4 bis 12 Stunden unter Vakuum entgast.

### 2.3.1 Bestimmung der spezifischen Oberflächen

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus der Adsorptionsisotherme wurde standardisiert nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller durchgeführt. Dabei berechnet sich die spezifische Oberfläche  $S_{BET}$  aus:

$$\frac{p/p_0}{n_{ad}(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_{mo}C} + \frac{(C-1)p/p_0}{n_{mo}} \quad (2.8)$$

$$S_{BET} = n_{mo} S_{mo} N_L * \frac{1}{m_{Pulver}} \quad (2.9)$$

$p$ ...Dampfdruck des Adsorptivs bei der Adsorption

$p_0$ ...Sättigungsdampfdruck des reinen flüssigen Adsorptivs

$n_{mo}$ ...adsorbierte Stoffmenge  $N_2$  in einer Monoschicht [mol]

$n_{ad}$ ...gesamte adsorbierte Stoffmenge [mol]

$S_{mo}$ ...Oberflächenäquivalent eines Adsorptivs (für  $N_2$ :  $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ )

$C$ ...BET-Konstante

$N_L$ ...Avogadrozahl:  $6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$m_{Pulver}$ ...Masse des eingesetzten Pulvers

Durch Auftragung der Geradengleichung  $\frac{p/p_0}{n_{ad}(1-p/p_0)}$  gegen  $p/p_0$  erhält man bei Berechnung von Steigung und Ordinatenabschnitt im linearen Bereich  $p/p_0 = 0,05 \dots 0,3$  die adsorbierte Stoffmenge in der Monoschicht  $n_{mo}$  und damit auch  $S_{BET}$ .

### 2.3.2 Porengröße und -verteilung

Für die heterogene Katalyse ist besonders die Größe der Poren interessant. Man unterscheidet Mikroporen ( $d_P < 2 \text{ nm}$ ), Mesoporen ( $2 < d_P < 50 \text{ nm}$ ) und Makroporen ( $d_P > 50 \text{ nm}$ ). Die Art der Adsorptionsisothermen korrespondiert mit der Art der auftretenden Poren. Mikroporen besitzen eine stark ansteigende Isotherme, die in eine Sättigung einläuft. Bei Mesoporen beobachtet man aufgrund von Kapillarkondensation eine Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsisotherme. Makroporen nehmen nur sehr wenig Gas auf und

Kapillarkondensation wird erst bei sehr hohen Drücken beobachtet. Mit Hilfe eines *t-Plots* kann herausgefunden werden, ob Mikroporen oder Mesoporen auftreten. Dafür wird aus der adsorbierten Teilchenzahl eine statistische N<sub>2</sub>-Filmdicke  $t$  ( $t = \frac{\text{adsorbiertes Volumen}}{\text{Volumen in Monoschicht}} \cdot \text{Dicke eines Adsorbatlayers}$ ) berechnet. Durch Auftragen von  $t$  gegen  $p/p_0$  erhält man für eine Probe ohne Mikro- oder Mesoporen eine materialunabhängige Isotherme. Aus den Abweichungen von der Linearität kann das Mikroporenvolumen (bei kleinen  $p/p_0$ ) bzw. die spezifische Meso- und Makroporenoberfläche (bei großen  $p/p_0$ ) bestimmt werden.

Die Größenverteilung von Mesoporen wurde mit Hilfe des Modells von Barrett, Joiner und Halenda (abgekürzt mit BJH) bestimmt. Die Größenbestimmung von Mikroporen ist in der Literatur umstritten [36]. Qualitative Aussagen bezüglich der möglichen Existenz eines Porenmaximums im Mikroporenbereich wurden mit Hilfe eines t-Plots bzw. des Modells von Horvath und Kavazoe (abgekürzt mit HK), in Verbindung mit zusätzlichen TEM-Untersuchungen, getroffen.

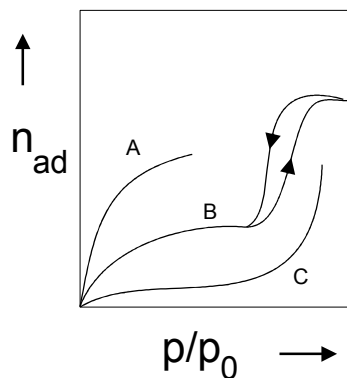


Abbildung 2.2: Prinzipieller Verlauf der Adsorptionsisothermen von Mikroporen (A), Mesoporen (B) und Makroporen (C).

## 2.4 Durchführung der Hydrierexperimente

### 2.4.1 Versuchsaufbau und Funktionsweise

Die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion wurde in einer Hydrierapparatur durchgeführt, die von Lucas und Claus beschrieben wurde [79]. In Abbildung 2.3 ist ein Prinzipschema dieses Reaktorsystems dargestellt. Er besteht im wesentlichen aus den Dosiereinrichtungen für Gase und Flüssigkeiten, Verdampfer, dem eigentlichen Strömungsrohrreaktor (Edelstahl, Innendurchmesser 6 mm), Apparateteilen für Heizung und Probenahme, Hinterdruckregler, gaschromatographischer on-line-Analytik, Schnittstellen Hardware-Steuerrechner sowie dem Steuerrechner.

Über einen Gasmengenregler (Mass Flow Controller, MFC) erfolgt die Dosierung der gereinigten Gase (Wasserstoff, Inertgas) in das Reaktorsystem. Die Gasströme gelangen danach

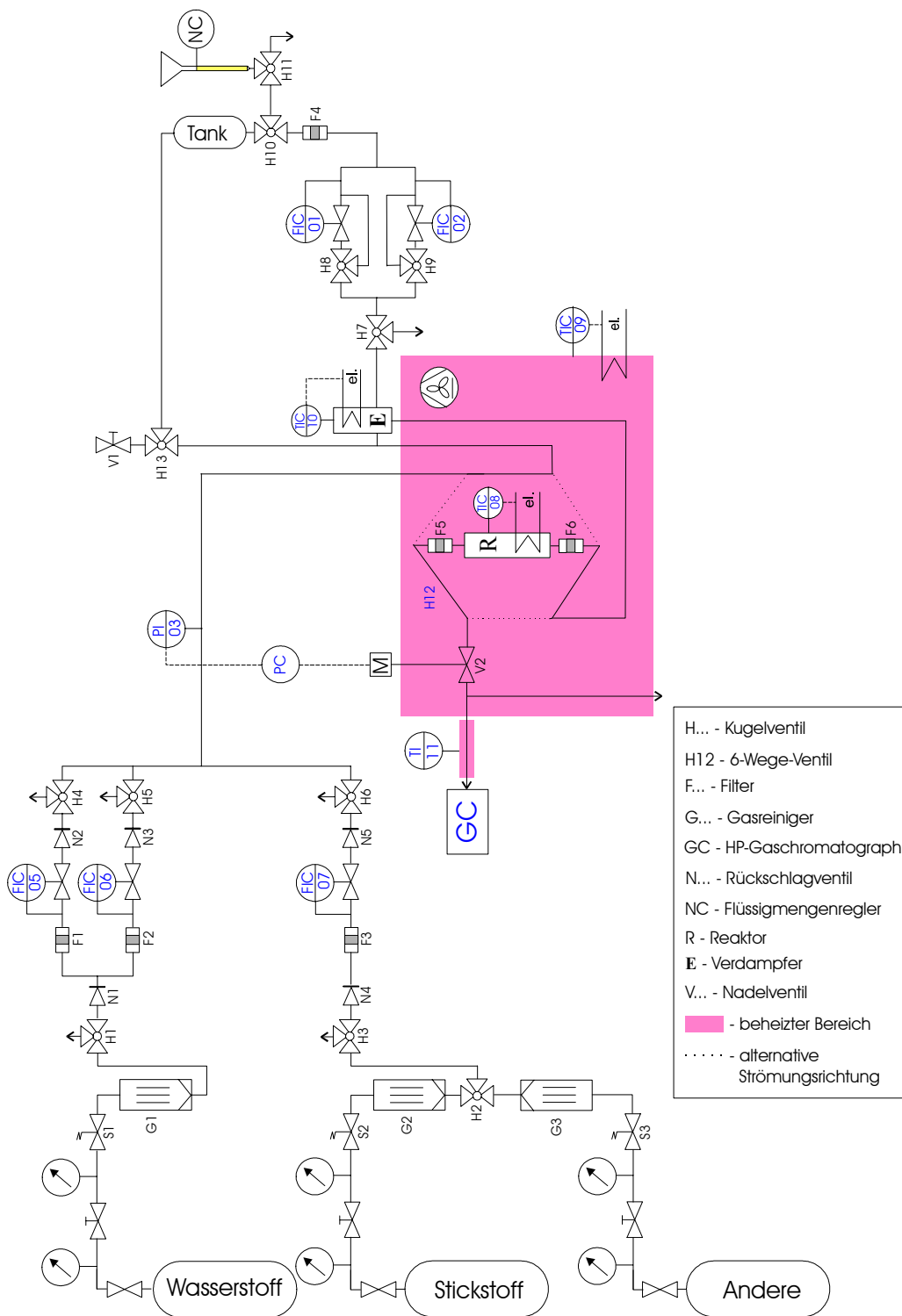


Abbildung 2.3: Prinzipschema der Hydrierapparatur nach Lucas und Claus [79].

über einen Druckmesser (PI) in den thermostatierten Teil des Reaktorsystems. Ein 6-Wege-Hahn ermöglicht die Realisierung von zwei alternativen Gaswegen: In der "Bypass"-Stellung (gestrichelte Linie in Abbildung 2.3) strömt Wasserstoff zunächst über den Strömungsreaktor in den Verdampfer. Dort mischt er sich mit dem vom Flüssigmengenregler (Liquid Flow Controller, LFC) kommenden, in die Gasphase überführten Stoffstrom des organischen Reaktanden. Danach wird die unter Druck stehende Gasmischung der Reaktionspartner in einen Hinterdruckregler auf Normaldruck entspannt. In dieser "Bypass"-Stellung kann keine katalytische Reaktion erfolgen, da die organische Komponente noch nicht über den Strömungsreaktor bzw. den Katalysator geleitet wird. Es ist jedoch nun möglich, die Einstellung des gewünschten Mischungsverhältnisses Wasserstoff/Inertgas/Acrolein durch gaschromatographische Analyse zu kontrollieren.

Im Gegensatz dazu gelangt der Gasstrom in der "Reaktions"-Stellung des 6-Wege-Hahnes zuerst in den Verdampfer und dann gemeinsam mit der verdampften organischen Komponente in den Reaktor, in dem jetzt die katalytische Reaktion erfolgen kann. Der vom LFC zum Verdampfer fließende Acrolein-Flüssigkeitsstrom wird dabei durch die Software kontrolliert.

Das durch den Druckmengenregler auf Normaldruck entspannte gasförmige Produktgemisch (oder bei "Bypass"-Schaltung die Reaktandenmischung) wird über thermostatierte Kapillarrohrleitungen on-line in die angeschlossenen Gaschromatographen injiziert.

Die temperaturprogrammierte, on-line gaschromatographische Trennung der Reaktionsprodukte und des nicht umgesetzten Edukts erfolgte mittels einer 30m langen DB-Wax-Kapillarsäule.

Gleichzeitig mit der automatischen Dosierung von Proben auf die GC-Säulen wird der GC-Integrator gestartet, die die Ergebnisse der GC-Analysen (Peakflächen und dazugehörige Retentionszeiten) an den Steuerrechner zurücksenden. Die Produktidentifizierung erfolgte zunächst einmalig durch Koinjektion authentischer Substanzen. Damit können nun die Peaks an Hand von Retentionszeit-Tabellen (siehe Anhang) identifiziert werden, die flexibel verwaltet werden können (z.B Aktualisierung der Peakzuordnung im Falle sich tendenziell ändernder Retentionszeiten).

## 2.4.2 Kopplung Reaktorsystem-Computer

Das Reaktorsystem wird durch einen konventionellen Personalcomputer gesteuert. Alle für die Durchführung des katalytischen Experiments notwendigen Parameter können durch den Computer überwacht bzw. aufgezeichnet und visualisiert sowie zu variierende Parameter (Gasströme, Druck, Temperaturen) darüberhinaus auch gesteuert werden.

Die Istwerte der einzelnen Parameter werden via A/D-Wandler-Karte in den Computer eingelesen. Die Sollwerte, die der Computer vorgibt, werden über eine D/A-Wandlerkarte an die externen Regler übermittelt. Für die Temperaturmessung ist der A/D-Wandler mit einer Multiplexerkarte verbunden, die auch eine Meßstelle zur Kaltstellenkompensation auf-

weist. Die Schaltung der GC-6-Wege-Hähne und damit die gaschromatographische Analytik der Reaktionsprodukte wird über I/O-Kanäle der D/A-Wandlerkarte gesteuert. Der zeitgleich mit der Injektion der Probe gestartete GC-Integrator sendet die Ergebnisse der GC-Analyse (Retentionszeiten und Peakflächen) via RS-232C-Schnittstelle an den Computer.

### 2.4.3 Durchführung der Experimente

Für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden folgende Prozeß-Parameter verwendet: Reaktortemperatur 180...320°C, Temperatur des thermostatisierbaren Systems: 185°C, Gesamtdruck im Reaktor: 2 MPa, Volumenstrom des Wasserstoffs: 6700 ml/h, Volumenstrom des Acroleins (flüssig): 1 ml/h (molares Verhältnis  $H_2/Ac$ : 20), Katalysatormasse: 0,2306 g. Abweichend von diesen Bedingungen wurde bei einigen Experimenten die modifizierte Verweilzeit  $W/F_{Ac,0}$  variiert, indem die Acrolein-Volumenströme in einem Bereich (1...2, 4) ml/h (für  $H_2$  entsprechend im Bereich (5400...12000) ml/h wegen der Forderung  $H_2/Ac = 20 = \text{konstant}$ ) variiert wurden.

Die Experimente wurden auf folgende Weise durchgeführt: Nach Einbau der entsprechenden Menge des Katalysators (und einem obligatorischen Lecktest) folgte dessen Vorbehandlung in strömendem Wasserstoff (1 h bei 300°C, Heizrate: 280 K/h). Parallel dazu wurde die Einleitung des Acroleins in die Apparatur einschließlich der GC-Analytik gestartet ("Bypass"-Stellung), so daß nach Ablauf der reduktiven Vorbehandlung in Wasserstoff stabile GC-Signale vorlagen. Jetzt wurde durch Umschalten in die "Reaktions"-Stellung des 6-Wege-Hahns das Reaktandengemisch durch den Reaktor geleitet. Die Messungen wurden bei Temperaturen von 240°C, 280°C und 320°C in dieser Reihenfolge durchgeführt. Da die Zeit bis zur Erreichung eines stationären Zustands des Systems (stabile Aktivität und Produktselektivitäten) von einer Vielzahl an Einflußgrößen abhängig sein kann und zudem durch unvermeidliche Schwankungen der Prozeßbedingungen ausreißerbehaftetes Datenmaterial entsteht, war es sinnvoll, die katalytischen Eigenschaften so lange zu untersuchen, bis genügend ausreißer- und trendfreies Datenmaterial gesammelt wurde. Erst wenn dies der Fall war, wurde der nächste Programmschritt abgearbeitet.

### 2.4.4 Datenverarbeitung und Visualisierung

Die Berechnung der Stoffmengenströme am Reaktorausgang aus den Primärdaten der GC-Analyse (Retentionszeiten, unkorrigierte Peakflächen) erfolgt über die Normalisierung der Peakflächen mittels molbezogener stoffspezifischer Korrekturfaktoren. Aus diesen Stoffmengenströmen wurden die katalyserelevanten phänomenologischen Größen (Umsatz  $X_{Ac}$ , Selektivitäten  $S_j$  der Reaktionsprodukte) berechnet (siehe Anhang, S.144). In die Software integriert ist eine Routine, die es erlaubt, ausgewählte Meßwerte zu gruppieren und einer statistischen Bewertung zu unterwerfen.

Damit für geringe Umsätze die Meßwerte nicht verfälscht werden, ist in solchen Fällen auch die Eigenaktivität des Reaktors einzubeziehen. Dieser Anteil steigt im allgemeinen mit Erhöhung der Reaktionstemperatur und lag bei  $320^{\circ}\text{C}$  meist in der Größenordnung 1%. In regelmäßigen Intervallen wurden diese Blindaktivitäten und -selektivitäten gemessen und die Meßwerte unter Annahme der Additivität bei der Aktivitäten von Reaktor bzw. Katalysator korrigiert (Berechnung siehe Anhang, S.148). Aufgrund des dadurch vergrößerten Meßfehlers werden die korrigierten Meßwerte generell ohne Nachkommastellen angegeben. Verursacht durch Rundungsfehler, kann daher die Summe der angegebenen Selektivitäten von 100% abweichen<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup>Größe der maximalen Abweichung: 1%.

# Kapitel 3

## Herstellung der Proben

Es existieren eine Reihe unterschiedlicher Methoden zur Herstellung von Goldpartikeln im Nanometer-Größenbereich ([80], [81], [82], [83]). Das Hauptproblem ist die Erzeugung von Metallpartikeln, die auch unter Reaktionsbedingungen noch stabil sind. Im Rahmen der heterogenen Katalyse werden die Partikel daher auf Trägern deponiert. Dies sind meist Metalloxide, die gewöhnlich in Pulverform verwendet werden, um große spezifische Oberflächen zu ermöglichen. Obwohl Methoden wie "Chemical Vapor Deposition" (CVD, [84]) oder Sol-Gel-Synthesen [85] im Labormaßstab etablierte Herstellungsmethoden darstellen, werden großtechnisch meist Imprägnier- oder Fällungstechniken angewandt.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurde das Gold (bzw. die Goldvorläuferverbindung) ebenfalls über diese industrienahe, naßchemischen Verfahren auf die Träger aufgebracht. Die verwendeten kommerziellen Träger waren  $SiO_2$  (Aerosil 200, Degussa),  $ZrO_2$  (Aldrich)  $TiO_2$  (P 25, Degussa) und  $ZnO$  (EGA Chemie). Selbst hergestellt wurde außerdem Zirkonoxid.

### 3.0.5 Imprägnierung ( $T$ bzw. $I$ )

Eine der einfachsten Methoden zur Herstellung von Goldpartikeln ist ein einfaches Tränken des Trägers ( $T$ ) in einer Lösung, die die Goldvorläuferverbindung enthält. Eine bessere Verteilung der Goldpartikel auf dem Träger ist erreichbar, wenn die Goldvorläuferverbindung (Tetrachlorgoldsäure,  $HAuCl_4$  oder Goldchlorid,  $AuCl_3$ ) durch "Incipient Wetness" ( $I$ ) aufgebracht wird [11]. In diesem Fall muß das Volumen der wäßrigen Lösung der Goldkomponente dem Porenvolumen des Trägers entsprechen.

Für einen Vergleich der katalytischen Eigenschaften des Goldes mit einem typischen hydrieraktiven Metall (Platin) wurde auf dieselbe Weise ein  $Pt/ZrO_2$ -Katalysator präpariert, für den Platinacetylacetonat ( $Pt(acac)_3$ ) als Precursor diente [86].

### 3.0.6 Fällung (*DP* bzw. *F*)

Von vielen Autoren wird berichtet, daß bei der Imprägnierung im Falle von Gold oft nur große mittlere Partikelgrößen mit breiten Größenverteilungen erzeugt werden können [84]. Außerdem ist eine Variation der Partikelgröße nur sehr eingeschränkt möglich ([12], [6]). Diese Nachteile können bei der Fällung vermieden werden. Bei solch einer Fällung wird die Abscheidung des Goldes auf dem Träger als  $Au(OH)_3$  erreicht (*DP*). Über die Variation des pH-Wertes, steuerbar durch die zugegebene Menge an Ammoniaklösung ( $NH_4OH$ ), kann die mittlere Partikelgröße in gewissen Grenzen eingestellt werden [12]. Die Fällung kann auch simultan mit der Fällung der Trägervorläuferverbindung erfolgen (*F*). Verwendet wurden als Goldvorläuferverbindungen Tetrachlorgoldsäure ( $HAuCl_4$ ) oder Goldchlorid ( $AuCl_3$ ).

### 3.0.7 Sol-Gel-Verfahren (*SG*)

Außer den bereits genannten Methoden wurde auch ein Katalysator auf Basis von  $TiO_2$  verwendet, der durch ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt worden war [87]. Als Ausgangskomponenten wurden Tetrabutoxytitanium(IV), Gold(III)acetat ( $Au(O_2CCH_3)_3$ ), Methanol sowie  $H_2O$  verwendet. Die auf diese Weise hergestellte Probe wurde mit *Au/TiO<sub>2</sub>-SG* bezeichnet.

### 3.0.8 Weitere Vorbehandlungsschritte

Die nachfolgende Temperaturbehandlung wurde im allgemeinen in gleicher, standardisierter Form bei allen durch Imprägnierung oder Fällung hergestellten Proben durchgeführt. In einem Trockenofen wurden die Präparate zunächst mehrere Stunden getrocknet. Darauf folgte die Kalzinierung in einer Strömungsapparatur an Luft (3 h, 300°C) sowie eine abschließende Reduktion im Wasserstoffstrom (3 h, 300°C). Davon abweichende Temperaturen bzw. Behandlungszeiten sind im Text bzw. in Tabelle 3.1 explizit angegeben.

### 3.0.9 Aufbringung eines Zweitmetalls

Für ausgewählte Proben wurde in einem zusätzlichen Präparationsschritt auf monometallische, reduzierte Gold-Trägersysteme eine zweite metallische Komponente (Indium) mittels "Incipient Wetness" zugegeben. Als Vorläuferverbindung kam dabei Indiumnitrat ( $In(NO_3)_3 \cdot H_2O$ ) zum Einsatz.

### 3.0.10 Probenbezeichnung

In die in dieser Arbeit verwendete Probenbezeichnung fließt zum einen die Art der metallische(n) Komponente(n) und die Art des Trägers ein, zum anderen wird die verwendete Herstellungsmethode (*T*, *I*, *DP*, *F*, *SG*) generell angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit fließen die Vorbehandlungsbedingungen nicht mit in die Namensgebung ein, falls eine

Standardvorbehandlung erfolgte. Nur im Falle der Möglichkeit einer Verwechslungsgefahr zwischen verschiedenen Proben werden abweichende (Reduktions-) Vorbehandlungsbedingungen explizit angegeben.

Tabelle 3.1: Übersicht aller im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben. Angewandt wurden die Herstellungsmethoden Imprägnierung (I), Fällung (DP), simultane Fällung von Träger und Gold (F) und Sol-Gel-Verfahren (SG). Alle Au-In-Proben wurden auf Basis der bereits reduzierten monometallischen Proben gleichen Namens mittels "Incipient Wetness" präpariert.

Au [wt%]	In [wt%]	Träger	Herstellung	Kalzination [°C]	$H_2$ -Reduktion		Katalysator
					$\vartheta$ [°C]	Zeit [h]	
1, 6	—	$SiO_2$	<i>I</i>	—	350	5	$Au/SiO_2-I^1$ [86]
—	—	$ZrO_2$	<i>I</i>	—	500	3	$Pt/ZrO_2-I^2$ [86]
2, 22	—	$ZrO_2$	<i>DP</i>	300	300	3	$Au/ZrO_2-DP22$ R300
2, 22	—	$ZrO_2$	<i>DP</i>	300	300	18	$Au/ZrO_2-DP22$ R300 18h
2, 22	—	$ZrO_2$	<i>DP</i>	300	450	3	$Au/ZrO_2-DP22$ R450
1, 60	—	$ZrO_2$	<i>DP</i>	300	300	3	$Au/ZrO_2-DP23$ R300
1, 85	—	$ZrO_2$	<i>DP</i>	300	300	3	$Au/ZrO_2-DP24$ R300
1, 2	—	$ZrO_2^{am}$	<i>DP</i>	300	300	3	$Au/ZrO_2^{am}-DP1$ [86]
1, 12	—	$ZrO_2^{am}$	<i>DP</i>	300	300	3	$Au/ZrO_2^{am}-DP9$
1, 0	—	$ZrO_2^{am}$	<i>F</i>	300	300	3	$Au/ZrO_2^{am}-F1$ [87]
3, 92	—	$ZrO_2^{am}$	<i>DP</i>	300	300	3	$Au/ZrO_2^{am}-DP12$
4, 8	—	$TiO_2$	<i>SG</i>	400	450	3	$Au/TiO_2-SG$ [87]
2, 9	—	$TiO_2$	<i>I</i>	300	300	3	$Au/TiO_2-I^1$ [87]
1, 7	—	$TiO_2$	<i>DP</i>	300	300	3	$Au/TiO_2-DP$ [87]
1, 59	—	$ZnO$	<i>I</i>	—	300	3	$Au/ZnO-T$ R300
2, 22	0, 26	$ZrO_2$	<i>I</i>	—	300	2	$Au-In/ZrO_2-DP22-1$
2, 22	0, 65	$ZrO_2$	<i>I</i>	—	300	2	$Au-In/ZrO_2-DP22-2$
—	2, 03	$ZrO_2^{am}$	<i>I</i>	300	300	2	$In/ZrO_2^{am}-I$
1, 2	0, 66	$ZrO_2^{am}$	<i>I</i>	—	300	2	$Au-In/ZrO_2^{am}-DP$
2, 9	1, 0	$TiO_2$	<i>I</i>	—	300	2	$Au-In/TiO_2-I$
1, 59	0, 13	$ZnO$	<i>I</i>	—	300	2	$Au-In/ZnO-T$ R300
100	—	—	<i>F</i>	300	300	3	$Gold-Pulver^3$

<sup>1</sup>Goldvorläuferverbindung:  $AuCl_3$

<sup>2</sup> Pt-Gehalt: 0,15 wt%

<sup>3</sup> Fällungsmittel: Hydroxylaminhydrochlorid