

JOACHIM SAUER

Struktur, Dynamik und Reaktivität von Molekülen, Clustern und festen Katalysatoren

Quantenchemie und molekulare Statistik

Unser Ziel ist, die Funktionsweise von Katalysatoren auf atomarer Ebene zu verstehen. In enger Zusammenarbeit mit experimentellen Gruppen untersuchen wir die atomare Struktur katalytisch aktiver Materialien und die bei den katalytischen Reaktionen ablaufenden Elementarprozesse. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Untersuchung von Modellsystemen: Cluster in der Gasphase und dünne Filme im Ultrahochvakuum. Wir verwenden Methoden der Computersimulation, der molekularen Statistik und der Quantenchemie. Dieser Beitrag beschreibt exemplarisch das Vorgehen für zwei verschiedene Klassen fester Katalysatoren: feste Säuren (Zeolithe) und Übergangsmetalloxide als Oxidationskatalysatoren.

Allgemeine Einführung in das Fachgebiet

Katalysatoren beschleunigen chemische Reaktionen und lenken sie zu gewünschten Produkten. In industriellen chemischen Prozessen werden meist Feststoffe als Katalysatoren verwendet, die aus verschiedenen Verbindungen bestehen und in kom-



Abb. 1

Links: Schematische Darstellung der Oberfläche eines Vanadiumoxidkatalysators (V_2O_5) auf Siliciumdioxid (SiO_2) als Träger (vgl. Abb. 1 des Beitrags Limberg). Dargestellt ist weiterhin ein Gasphasenmodell der aktiven Komponente (V_4O_{10} -Cluster) und links unten ein dünner SiO_2 -Film als Ultrahochvakuum-Modell des Trägermaterials.

oben: Dr. Joachim Sauer, Professor für Theoretische Chemie am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

plexer Weise »nano«-strukturiert sind. Die erfolgreiche Aufklärung der Katalyse an Metalloberflächen ist 2007 durch den Nobelpreis an Gerhard Ertl gewürdigt worden. Die zweite große Klasse fester Katalysatoren sind Metalloxide, insbesondere Übergangsmetalloxide. Zum Beispiel katalysiert Vanadiumoxid die Umwandlung von Methanol zu Formaldehyd. Solche Katalysatoren werden nicht in reiner Form verwendet, sondern auf ein anderes Oxid, den Träger, aufgebracht (Abb. 1). Eine der wichtigen Fragen ist, wie der Träger die katalytischen Eigenschaften beeinflusst. Geschieht das durch unterschiedliche Bindung der Moleküle an die Oberfläche, durch die Stabilisierung aktiver Teilchen unterschiedlicher Größe oder durch elektronische Wechselwirkungen zwischen Aktivkomponente und Trägermaterial?

Eine spezielle Katalysatorenklasse sind Zeolithe – nanoporöse Festkörper mit einer großen »inneren« Oberfläche. Deren Wirkung als feste Säuren ist mit einer großen Vielfalt möglicher Porenstrukturen kombiniert. Dadurch können katalytische

Reaktionen selektiv zu Produktmolekülen bestimmter Gestalt gelenkt werden (»Gestaltselektivität«). Zeolithkatalysatoren haben nicht nur eine große industrielle Bedeutung, sie sind auch attraktive Systeme für grundlegende Untersuchungen »aktiver Zentren«, die wegen der großen Oberfläche weitgehend isoliert vorliegen können.

Forschungsgebiete

■ Übergangsmetalloxide

Gemeinsam mit experimentell tätigen Gruppen untersuchen wir im Sonderforschungsbereich 546 die komplexen Strukturen von Vanadiumoxidkatalysatoren und den Einfluss verschiedener Träger auf die katalytische Aktivität (Abb. 1). Für die selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd und von Propan zu Propen haben wir die anfängliche Abspaltung eines Wasserstoffatoms von der C-H-

Bindung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt identifizieren können. Dadurch wird es möglich, die Energie der Wasserstoffanlagerung an den Katalysator als Reaktivitätsparameter zu benutzen, wenn man verschiedene Katalysatoren vergleichen möchte. Auch die Energie der Sauerstoff-Defektbildung ist dafür geeignet. Wir haben herausgefunden, dass größere Vanadiumoxidpartikel auf einer (inerten) SiO_2 -Oberfläche aktiver sind als kleinere, jedoch nur, wenn die Gesamtbelastung eine Monolage nicht übersteigt. Die Unterschiede auf Grund der Partikelgröße der aktiven Komponente liegen in der gleichen Größenordnung wie die Unterschiede, die sich für eine bestimmte Teilchengröße (z.B. Vanadiumoxid-Dimere) beim Vergleich verschiedener Trägeroxide (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) ergeben. Ein besonderer Effekt wurde für CeO_2 als Träger gefunden. CeO_2 stabilisiert Vanadium in seiner höchsten Oxidationsstufe (+5), d.h. Elektronen sind in den Ce-4f-Orbitalen stabiler als in den V-3d-Orbitalen. Die höhere Aktivität von Vanadiumoxid auf einem Ceroxidträger wurde durch temperaturprogrammierte Desorption von Formaldehyd von einer mit Methanol belegten Oberfläche eines Modellkatalysators von Freund und Mitarbeitern (Fritz-Haber-Institut) nachgewiesen.

Internet

www.chemie.hu-berlin.de/ag_sauer

Abstract

We aim at understanding the structure and reactivity of two types of solid catalysts as a function of composition and structure at the atomic level: zeolites and transition metal oxides. We make use of the techniques of quantum chemistry, computer simulation and statistical mechanics. To meet the computational challenges, we rely not only on density functional theory (DFT), but, in a »divide and conquer« strategy, combine it with a high-level quantum chemistry method for the reaction site to gain accuracy, or with a low-level force field method to make much larger systems accessible. To reduce the complexity of real world catalysts, comparison is also made with gas phase clusters and thin films in ultra-high vacuum as models for active sites on solid surfaces.

■ Struktur und Reaktivität von Oxidclustern in der Gasphase

Die stabilste der zahlreichen Modifikationen des festen Aluminiumoxids, die Korundstruktur ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), ist hochsymmetrisch: Jedes Aluminiumion ist von sechs Sauerstoffionen und jedes Sauerstoffion von drei Aluminiumionen umgeben. Wenn wir einen Nanocluster gleicher Zusammensetzung, z.B. $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$, betrachten, ändert sich die Struktur dramatisch. Nur mit dem genetischen Algorithmus von Dr. Marek Sierka konnten wir die ungewöhnliche »Pfeilspitzen«-Struktur für das $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+$ -Cluster-

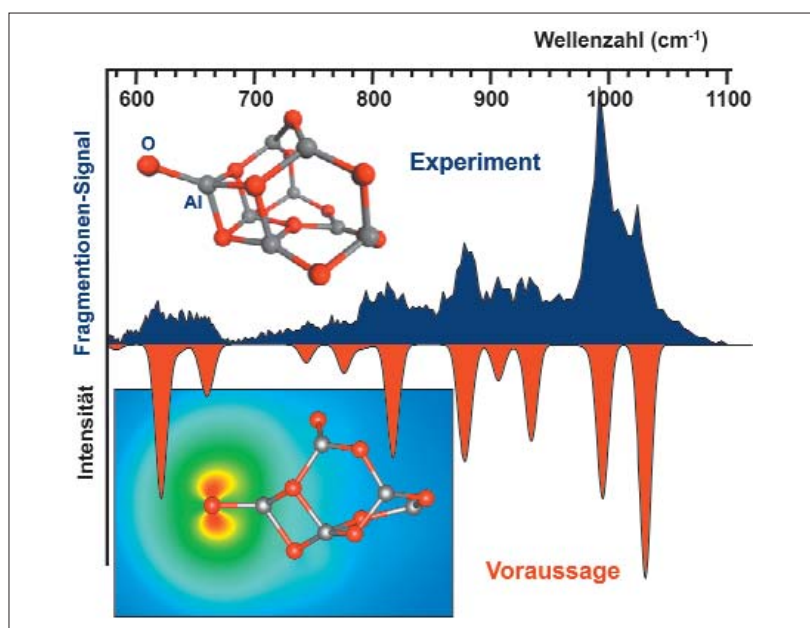
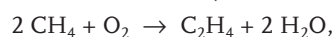


Abb. 2
»Pfeilspitzen«-Struktur für $[(Al_2O_3)_4]^+$. Der Vergleich des gemessenen Infrarot-Spektrums mit dem berechneten bestätigt die vorausgesagte Struktur. Unten rechts ist das elektrostatische Potential dargestellt.

ion finden, die durch Übereinstimmung mit dem experimentellen Infrarot-Spektrum (Asmis, Meijer u. Mitarb, FHI) bestätigt wurde (Abb. 2). Sie weist vier dreifach und sieben zweifach koordinierte O^{2-} -Ionen auf, sowie ein einfach koordiniertes terminales O^- -Radikalion, an dem sowohl die Spindichte als auch die Ladung lokalisiert ist. Das legt die Vermutung nahe, dass dieses Zentrum besonders reaktiv ist und Methan durch Wasserstoffabstraktion aktiviert, was tatsächlich durch Rechnungen vorausgesagt wurde und durch ein massenspektrometrisches Experiment (Schwarz, TU Berlin) nachgewiesen werden konnte. Diese O^- -Ionen werden auch als aktive Zentren für die oxidative Kopplung von Methan zu Äthylen vermutet,

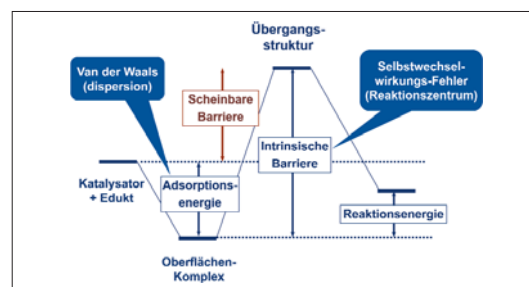


eine Reaktion, die für die Nutzung der Ressource Erdgas von erheblichem industriellem Interesse ist und die wir im Rahmen des Exzellenzclusters UNICAT für verschiedene modifizierte Magnesiumoxide sowohl als Gasphasecluster als auch als feste Katalysatoren untersuchen.

■ Chemische Genauigkeit für Reaktionen an Oberflächen: Quantenchemische Hybridverfahren

Das Energieprofil einer Oberflächenreaktion (Abb. 3) kann mittels *Dichtefunktionaltheorie* berechnet werden, wobei bei Verwendung periodischer Randbedingungen die vollständige periodische Katalysatorstruktur in die Rechnung einbezogen werden kann. Dabei treten jedoch zwei Fehlerquellen auf: Dispersionskräfte, die die Adsorptionsenergien wesentlich bestimmen, werden nur unzureichend berücksichtigt, und die unvollständige Selbstwechselwirkungskorrektur führt zu systematisch zu niedrigen Energiebarrieren. Die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) behebt beide Mängel weitgehend, ist aber wegen des höheren Rechenaufwandes nur auf Modelle begrenzter Größe anwendbar. Der letzte Schritt zur chemischen Genauigkeit wird mit der noch aufwendigeren Coupled Cluster-Theorie, genauer mit dem »CCSD(T«)-Verfahren erreicht, wofür ein noch kleineres Modell verwendet werden muss.

Abb. 3
Energieprofil einer Oberflächenreaktion



Mit Hilfe von Quantenmechanik:Quantenmechanik-Hybridverfahren, die durch Kombination dieser Methoden eine genaue Beschreibung des Reaktionszentrums mit einer weniger genauen Beschreibung der umgebenden ausgedehnten Strukturen verknüpfen, lässt sich chemische Genauigkeit bei der Behandlung chemischer Reaktionen auch in

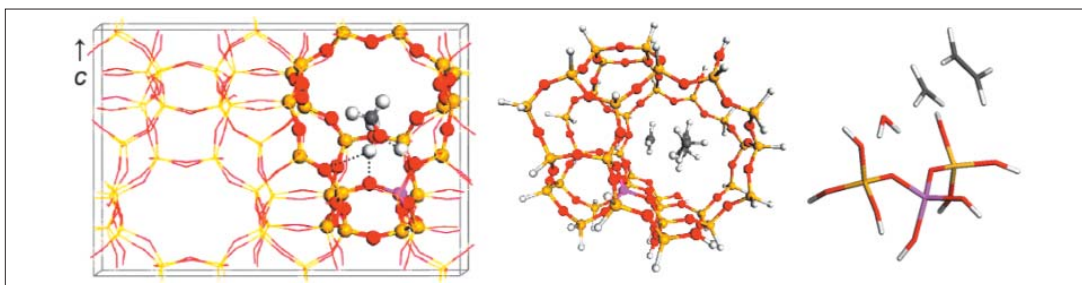


Abb. 4
Verschiedene Modelle für das System Alken/Methanol/H-ZSM-5-Zeolith.

Links: periodisches Modell für DFT-Rechnungen (291 Atome, Einheitszelle 20,2 x 20,0 x 13,5 Å).
Mitte: Größtes Modell für MP2-Rechnungen (163 Atome).
Mitte: Größtes Modell für MP2-Rechnungen (163 Atome).
Rechts: Modell für CCSD(T)-Rechnungen (34 Atome).

sehr großen Systemen erzielen. Das gilt für Enzyme ebenso wie für Metalloxydoberflächen oder Zeolithkatalysatoren. Ein Beispiel ist die Methylierung von Alkenen wachsender Länge, die zum Wesen des »Hydrocarbon Pool«-Mechanismus der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Methanol gehört. Die Entwicklung derartiger Prozesse ist durch die Notwendigkeit motiviert, Erdöl durch Erdgas als Rohstoff für Chemieprodukte zu ersetzen. Abb. 4 zeigt Modelle typischer Größe, für die quantenmechanische Rechnungen mit Verfahren unterschiedlicher Genauigkeit durchgeführt wurden, so dass die Energiebarrieren mit nahezu chemischer Genauigkeit (4 kJ/mol) bestimmt werden konnten.

Kooperationen

Mit mehreren Abteilungen des Fritz-Haber-Instituts, mit Gruppen anderer Berliner Universitäten, dem Institut für Physik (Winter) und anderen Arbeitsgruppen des Instituts für Chemie (u.a. Limberg, Rademann) besteht eine Zusammenarbeit im Exzellenzcluster UNICAT, im SFB 546 »Übergangsmetalloxyd-Aggregate« (1999–2011) und in der Internationalen Max Planck Research School »Complex Surfaces«. Sauer ist Principal Investigator von UNICAT und Koordinator des Bereiches A »Bridging the materials gap« sowie Sprecher des SFB 546.

Ausgewählte Publikationen

- J. Sauer, *Nova Acta Leopoldina NF* 2011, 110, 99–117.
- J. Sauer, in: W. Reschtilowksi, W. Hönl (Eds.), *On Catalysis* (Edition Ostwald, Vol. 2), VWB – Verlag für Wissenschaft und Bildung, Berlin 2010, 136–161.
- J. Sauer, in K. Morokuma, D. G. Musaev (Eds.), *Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim 2008, 231–244.

Prof. Dr. Joachim Sauer

Jg. 1949, nahm nach Abitur und paralleler Chemielaboranten-Ausbildung 1967 das Chemiestudium an der Humboldt-Universität auf, wo er 1974 auch promovierte. Von 1977 bis 1991 führte er an der Akademie der Wissenschaften der DDR in Adlershof quantenchemische Arbeiten zur Adsorption an SiO_2 - und Zeolithoberflächen durch (Dr. sc.-nat. 1985). Ab 1990 war er daneben bei BIOSYM Technologies in San Diego (USA) tätig, um in einem »Catalysis and Sorption Consortium« zahlreicher industrieller Anwender Modellierungssoftware zu entwickeln. Von 1992 bis 1996 leitete er die »Arbeitsgruppe Quantenchemie« der Max-Planck-Gesellschaft an der Humboldt-Universität. Zum C₄-Professor für Theoretische Chemie wurde er 1993 berufen und seit 2006 ist er auswärtiges wissenschaftliches Mitglied des Fritz-Haber-Instituts der MPG. Er ist Mitglied der Berlin-Brandenburgischen Akademie, der Nationalen Akademie Leopoldina und der Academia Europaea. 2010 verlieh ihm die Gesellschaft Deutscher Chemiker die Liebig-Denkmedaille.

Humboldt-Universität zu Berlin • Institut für Chemie

E-Mail: js@chemie.hu-berlin.de • www.chemie.hu-berlin.de/ag_sauer