

Hat der Teufel die Oberfläche erfunden?

Von Katharina Al-Shamery

Oberflächenreaktionen sind für viele chemische Prozesse von großer Bedeutung. Dies reicht von Oberflächenkorrosion bis hin zu vielen großtechnisch genutzten Prozessen wie z. B. der heterogenen Katalyse. Ein Zugang zum mikroskopischen Verständnis der sehr komplexen Elementarprozesse erfolgt über die Oberflächenphotochemie. Im Folgenden wird gezeigt, wie zum Beispiel der Erdgasbestandteil Methan photochemisch aktiviert werden kann, welche Rolle Rost in der Atmosphärenchemie spielen könnte und welche Wege beschritten werden, neuartige Materialien für die Erzeugung von elektrischer Energie aus Sonnenlicht zu gewinnen.

Surface reactions play an important role in a huge number of processes ranging from surface corrosion to numerous technical applications such as heterogeneous catalysis. One possible way in order to obtain a microscopic understanding of the underlying complex fundamental processes is the use of surface photochemistry. In this paper it will be shown how methane can be photochemically activated, which role rust might have in atmospheric chemistry and how new ways are gone to develop materials for the conversion of solar light into electricity.



Um gezielt die Wechselwirkung einer gewünschten Molekülsorte mit einer hochgeordneten Oberfläche untersuchen zu können, werden Ultrahochvakuumkammern eingesetzt. In ihnen herrscht ein Vakuum, das nur noch durch das Vakuum im Weltraum übertroffen wird. So kann die Probe nicht durch unerwünschte Moleküle aus der Atmosphäre, wie z. B. Wasser, Kohlendioxid und Sauerstoff, verunreinigt werden.

Will man dem Titel eines Buches von Otto Krätz, einem leitendem Mitarbeiter des Deutschen Museums in München, glauben, ist die Menschheit bereits seit 7.000 Jahren vom rätselhaften Verhalten chemischer Reaktionen und Sachverhalte fasziniert (Otto Krätz: „7000 Jahre Chemie“, Hamburg 1999). Der richtige Durchbruch der Chemie kam Mitte des 19. Jahrhunderts. Zu der Zeit waren nur einige hundert chemische Substanzen bekannt. Auf die Entwicklung der gedanklichen Fundamente in dieser Zeit ist es zurückzuführen, dass heute Wissen über ca. 7,8 Millionen anorganischer und organischer chemischer Verbindungen existiert. Am Anfang vieler neuer, revolutionärer Entwicklungen in der Forschung und Technik auch abseits der Chemie stehen Materialien, die von findigen Chemikern hergestellt worden sind. Hier

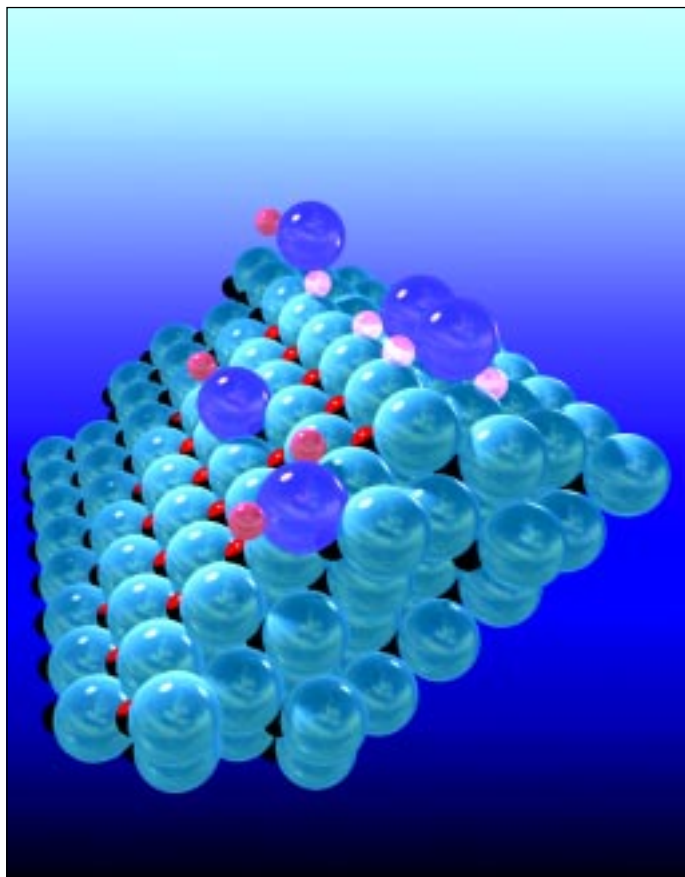
sind z.B. in jüngster Zeit Meilensteine wie z.B. Hochtemperatursupraleiter, neue Pharmazeutika oder Materialien der Nanotechnologie zu nennen.

Auch heute noch ist viel Fingerspitzengefühl und Erfahrung bei der gezielten Herstellung einer neuen Verbindung erforderlich. Der Traum eines jeden Chemikers ist es, Moleküle nach Wunsch möglichst ressourcenschonend auf einfachem Wege ohne großen Energieaufwand und ohne Erzeugung von Nebenprodukten beliebig zusammensetzen und somit neue Materialien zu erzeugen. Dafür müssen Molekülbindungen in den Ausgangsstoffen gebrochen werden. Üblicherweise kann die hierfür erforderliche Energie durch Wärme dem Reaktionsgemisch zugeführt werden. Da die Neubildung von Bindungen wieder Energie freisetzen kann, sind die Gesamtenergie-

bilanz sowie eventuell bestimmte räumliche Anordnungen der Reaktionspartner für die Reaktion wichtig für eine geeignete Wahl der Synthesetemperatur. Weitere klassische Verfahren zur Steuerung einer Reaktion erfolgen über die Wahl des Arbeitsdruckes während der Reaktion oder durch den Einsatz von Katalysatoren, wie man sie z.B. aus der Autoabgasreinigung kennt.

Unerwünschte Nebenprodukte

Das eigentliche Problem in der klassischen, chemischen Synthese ist, dass die zur Bindungsbrechung erforderliche Energie nicht allein an die gewünschte Stelle, sondern auch in andere Molekülbindungen gelangen kann. Dies ist ein Grund, warum häufig unerwünschte Nebenprodukte erzeugt werden. Wie im Einzelnen Energie in eine bestimmte chemische Bindung gelangt, ist Untersuchungsgegenstand einer Forschungsrichtung, der so genannten Moleküldynamik. Echtzeituntersuchungen auf diesem Gebiet wurden erst kürzlich (1999) mit der Vergabe des Chemienobelpreises an Ahmed Zewail gewürdigt. In Oldenburg beschäftigen wir uns im Fachbereich Chemie in der Physikalischen Chemie mit einer speziellen Richtung der Moleküldynamik, der *Oberflächenphotochemie*. Das Besondere einer Oberfläche ist, dass der Kontakt eines Moleküls mit einer Oberfläche zur Lockerung oder sogar zum Bruch von Bindungen im Molekül führen kann. Dies wird in der sogenannten heterogenen Katalyse genutzt. Beispiel für einen heterogenen Katalysator ist der bereits erwähnte Autoabgaskatalysator. Dieser besteht häufig aus kleinen Platinpartikeln, die auf einem im wesentlichen aus Aluminiumoxid bestehenden Träger aufgebracht sind. Der Kontakt von z.B. Stickoxiden im Autoabgas mit dieser Oberfläche führt dazu, dass sich die Stickoxide zunächst in ihre atomaren Bestandteile Sauerstoff und Stickstoff zerlegen. Während der atomare Sauerstoff das Kohlenmonoxid des Autoabgases zu Kohlendioxid oxidiert, verlässt der Stickstoff den Katalysator in molekularer Form. Eine Vielzahl großtechnisch genutzter Prozesse wie z.B. die Ammoniaksynthese erfolgt auf ähnliche Art und Weise. Aber auch unerwünschte Reaktionen können an Oberflächen auftreten, wie z.B. Korrosion von Werkstoffen. Dies reicht vom Rosten von Metallen bis hin zur Wechselwirkung von Zerfallsprodukten radioaktiver Abfälle mit den Wänden der Aufbewahrungsbehälter. In all den genannten Beispielen sind vielfach die detaillierten Schritte nicht bekannt. Ziel der Forschung auf dem Gebiet der Oberflächenchemie ist es nun, die Elementarprozesse an Modellsystemen von technisch relevanten Oberflächen zu erforschen. Man



Moleküle können an einer Oberfläche zersetzt werden oder in sehr unterschiedlichen, von der Oberfläche abhängigen Anordnungen auf der Oberfläche sitzen, wie hier an einem Beispiel schematisch gezeigt wird. Dies beeinflusst wiederum, welche Endprodukte in einer chemischen Reaktion gebildet werden können.

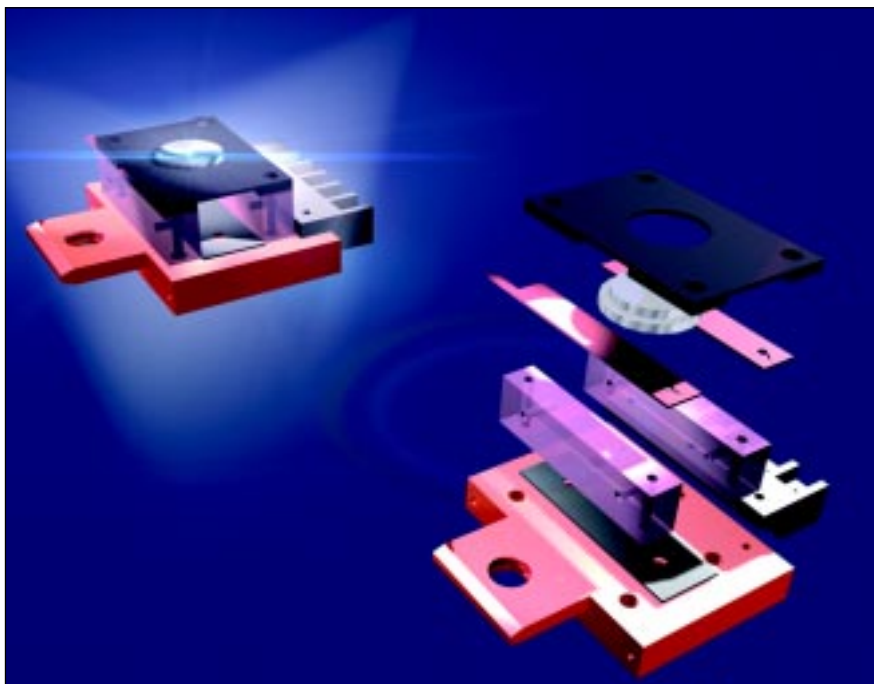
hofft, bei genauer Kenntnis der wichtigen Elementarprozesse z.B. gezielt neue Katalysatoren kreieren zu können, die möglicherweise noch effizienter und/oder selektiver für eine bestimmte Reaktion arbeiten, wie dies bereits für das Beispiel der Ammoniaksynthese u.a. erfolgreich praktiziert wurde.

Die Wechselwirkungsbeziehung von kleinen Molekülen mit Modelloberflächen für Katalysatoren ist grundlegend für unsere Untersuchungen. Zusätzlich beschäftigen wir uns mit Energieumverteilungsprozessen in heterogenen Reaktionen, die wir mittels Oberflächenphotochemie ermitteln. Eingesetzt werden Laser (laser = light amplification by stimulated emission of radiation) zur Erzeugung ultrakurzer Lichtblitze, um den Energiefluß zu starten und zu verfolgen. Der Chemienobelpreisträger Ahmed Zewail hat diese Forschungsrichtung mit dem Begriff „Femtochemie“ bezeichnet. Das Wort ist synonym mit der Zeitskala, auf der sich die fraglichen Umverteilungsprozesse abspielen. Eine „Femtosekunde“ ist eine milliardstel Sekunde. Während Licht in einer Sekunde eine Strecke zurücklegt, die dem 7,5 fachen des Erdumfangs entspricht, hat es in einer Femtosekunde nur 0,3 millionstel Meter (Mikrometer), d.h. eine Haaresbreite durchlaufen. Die in ein

Molekül mittels Laserblitz gebrachte Energie bewirkt, dass die Atomkerne in Bewegung geraten und sich z.B. soweit voneinander entfernen, dass ein Bindungsbruch eintritt. Laserchemiker möchten daher chemische Reaktionen nicht einfach mehr mit den klassischen Methoden kontrollieren, sondern die Bewegung der Atomkerne im Verlauf einer Reaktion direkt in die gewünschte Richtung lenken. Neben den laserspektroskopischen Methoden steht uns zusätzlich die *Rastertunnelmikroskopie* in Oldenburg zur Aufklärung von Elementarprozessen zur Verfügung, mit deren Hilfe man Abbildungen mit atomarer Auflösung von elektronischen Oberflächenstrukturen erhalten kann.

In jüngster Zeit wurden in unserer Gruppe so genannte nanostrukturierte Systeme untersucht. Hierbei handelt es sich um Modellsysteme für technisch relevante Katalysatoren, die aus einigen wenigen bis hin zu einigen zehntausend Metallatomen aufgebaut und auf einem wohlgeordneten Oxidträger aufgebracht worden sind. Sie kommen Katalysatoren in ihrer Struktur nahe, bieten aber durch den hohen Grad der Strukturkontrolle den unschätzbaren Vorteil, einzelne Teilschritte in einem ansonsten sehr komplexen Reaktionsgefüge gezielt charakterisieren zu können. Unsere Untersuchun-

gen haben gezeigt, dass die Größe und die Struktur der Metallpartikel dramatische Einflüsse auf die an diesen Metallpartikeln ablaufende chemischen Prozesse haben. Zielsetzung unserer Untersuchungen ist es herauszufinden, welche Partikelgröße besonders geeignet für eine bestimmte chemische Reaktion ist. Diese Information ist wichtig für Chemiker, die reale Katalysatoren präparativ herstellen. Die von ihnen eingesetzten Verfahren zur Herstellung einer bestimmten Partikelgröße sind wesentlich aufwendiger als die von uns eingesetzten Methoden. Insbesondere beschäftigen wir uns mit Fragen im Zusammenhang mit der Autoabgaskatalyse und der katalytischen Herstellung höherwertiger Kohlenwasserstoffe aus Erdgas.



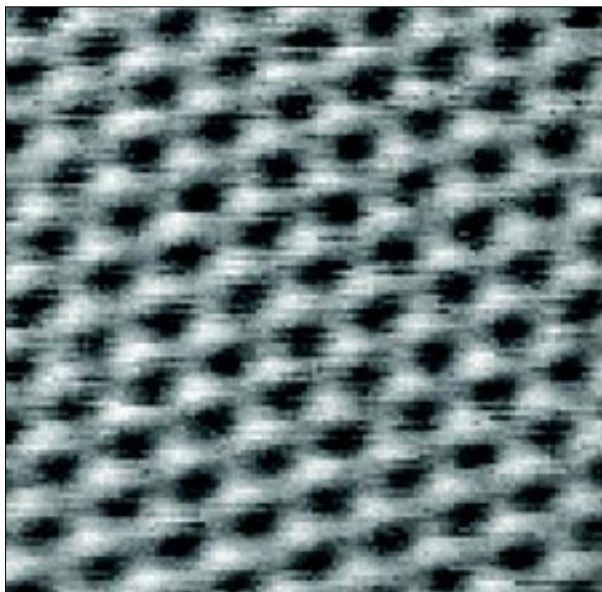
Die untersuchten einkristallinen Proben haben etwa die Größe eines Zehnpfennigstücks. Hier ist eine schematische Darstellung des Probenaufbaus zu sehen. Die Probe wird für Messungen typischerweise auf -170 °C abgekühlt und kann zum Reinigen je nach Material bis auf 1000 °C erhitzt werden.

Die so genannte Aktivierung von Methan

Ich möchte am Beispiel der Methanaktivierung ein wenig detaillierter diskutieren, wie unsere Untersuchungen aussehen. Methan ist ein wichtiger Bestandteil des Erdgases und setzt sich aus einem Kohlenstoffatom und vier Wasserstoffatomen zusammen. Die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Wasserstoffatom ist sehr stabil. Will man höhere Kohlenwasserstoffe herstellen, muss diese zunächst gebrochen werden. Selbst unter Einsatz von Katalysatoren sind Temperaturen von mindestens 900 °C für die Zersetzung erforderlich. Die Erzeugung so hoher Temperaturen ist so unwirtschaftlich, dass der wertvolle Rohstoff heutzutage größtenteils verbrannt wird. Deshalb arbeitet man weltweit fieberhaft an der so genannten Aktivierung von Methan. Eine japanische Arbeitsgruppe um Professor Matsumoto hat herausgefunden, dass Methan, das auf einer reinen Kupfer-, Platin- oder Palladiumoberfläche sitzt, mittels Laserlicht im Ultraviolett zersetzt werden kann. Jedoch ist es nicht sehr wirtschaftlich, wenn man reine Metallplatten verwendet. In der Katalyse werden, wie bereits bei der Autoabgaskatalyse erwähnt, deshalb Metalle in der Regel in Form feindispersiver Metallpartikel auf einen Träger aus z.B. dem besonders resistenten Aluminiumoxid aufgebracht. Solche nanometergroßen Metallpartikel haben eine wesentlich größere

Oberfläche im Verhältnis zum Volumen, das für die Reaktion ja nicht zur Verfügung steht. Dies war Ausgangspunkt für ein gemeinsames Forschungsprojekt mit der erwähnten japanischen Arbeitsgruppe. Es galt herauszufinden, welche Partikelgröße optimal für die photochemische Aktivierung von Methan ist. Sind die Metallpartikel sehr klein, d.h. beinhalten sie nur einige zehn Atome, bestehen sie zwar fast nur noch aus Oberfläche, doch verhalten sie sich nicht mehr wie Metalle. Auch größere Metallpartikel sehen anders aus als eine glatte Einkristallfläche. Sie weisen wesentlich mehr Kanten und Ecken auf. Das besondere an den Kanten und Ecken ist, dass die Metallatome auf diesen Plätzen weniger nächste Nachbarn haben als Metallatome in einer glatten Fläche. In der Regel ist es aber günstiger für ein Metallatom, gleichmäßig möglichst von allen Seiten mit gleichartigen Atomen umgeben zu sein (wie es im Inneren eines Metallkristalls der Fall ist). Die Bindung eines Fremdmoleküls kann daher die ursprünglich ungünstige Situation für das Metallatom an einer Oberfläche verbessern. Dies macht die prinzipielle Reaktivität von Oberflächen aus. Weiterhin hängt es davon ab, wie die Atome in der Fläche angeordnet sind, d.h. wie viele Nachbarn sie im Vergleich zu Volumenatomen haben. Auch hier gibt es verschiedene Möglichkeiten, die zu unterschiedlichen Reaktivitäten führen können. Die Situation eines Ecken- oder Kantenplatzes ist nochmals anders als der eines Flächenplatzes. Auch ist bei der Partikelgröße zu bedenken, dass ein Mindestplatzbedarf besteht, wenn ein ursprüng-

lich intaktes Molekül in zwei Teile zerfällt. Für die Reaktionsprodukte müssen zwei Nachbarplätze zur Verfügung stehen. Zur Untersuchung all dieser Fragen wurden in unserem Projekt genau definierte Größen von Palladiumpartikel auf einer wohlgeordneten Aluminiumoxidschicht unter Ultrahochvakuumbedingungen präpariert. Das Vakuum ist erforderlich, um die Probe nicht durch andere Gase wie Wasser, Stickstoff oder Sauerstoff aus der Atmosphäre zu verunreinigen. Es wird nur noch durch das Vakuum im Weltraum übertroffen. Auf die so hergestellten Partikel wurde eine definierte Menge Methan aufgebracht und in einer definierten Zeit mit Laserlicht bestrahlt. Die Reaktionsprodukte wurden dann mit diversen spektroskopischen Methoden quantitativ analysiert. Erstaunlicherweise zeigte es sich, dass bei kleinen Palladiumpartikeln Methan gar nicht mittels Laserlicht dissoziiert werden kann. Vielmehr entfernt es sich lieber von der Oberfläche, d.h. es desorbiert. Je kleiner die Palladiumpartikel waren, desto wahrscheinlicher desorbierte Methan von der Oberfläche. Erst bei Einheiten aus einigen zehntausend Palladiumatomen konnte eine effiziente Photodissoziation von Methan festgestellt werden, die mit den Ergebnissen von den reinen, glatten Metallflächen vergleichbar war. Die Ursache ist, wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht, die so genannte elektronische Struktur der Metallpartikel, die wichtig für den Aktivierungsschritt mittels Laser ist und die sich mit der Größe der Metallatome verändert. Wirtschaftlich gesehen, ist es natürlich ungünstig, dass so viele Palladiumatome pro



Bereits fortgeschrittene Chemiestudenten lernen in Oldenburg, wie man Abbildungen von Oberflächen mit atomarer Auflösung erzeugt. Hier wird die rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer Graphitoberfläche (Graphit ist ein Bestandteil von Bleistiften) gezeigt, deren Strukturen auf die Anordnung der einzelnen Kohlenstoffatome im Graphit zurückzuführen sind.

Einheit nötig sind. Deshalb untersuchen wir derzeit die Methanaktivierung an anderen Metallpartikeln wie z.B. Nickel.

Wassertröpfchen und Klimamodellierungen

Dieses und andere Projekte sind Bestandteil großer, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderter Schwerpunktprogramme, in denen die renommiertesten Arbeitsgruppen in ganz Deutschland zusammenarbeiten. Deutschland gehört zu den führenden Nationen auf dem Gebiet der Katalysatorforschung (neben den Niederlanden) und der Moleküldynamik an Oberflächen (neben der Schweiz und den USA). Nicht nur für die Katalyse sind unsere Untersuchungen interessant. Eine Arbeit zur Photochemie von Wasser auf Modellsystemen für Stäube auf Eisenoxidbasis, in anderen Worten Rost, gibt grundlegenden Aufschluss darüber, wie Staub die Atmosphärenchemie beeinflussen kann. Durch Sonneneinstrahlung werden in höheren Schichten der Erdatmosphäre Photoreaktionen der Atmosphärogase ausgelöst. Veränderungen in der Zusammensetzung der Atmosphäre z.B. durch Abgase können die komplexe Chemie verändern und haben zur Bildung des viel diskutierten Ozonlochs geführt. Bisher wurde der Einfluss von Wassertröpfchen in Wolken und Staubpartikeln in den Klimamodellierungen kaum berücksichtigt. Ergebnisse von unseren Arbeiten sind für die Klimaforschung daher bedeutend und werden im Verbund mit sechs anderen international bekannten Arbeitsgruppen in Europa durchgeführt. Andererseits kann aus der Einwirkung von Sonnenlicht auf einen Festkörper direkt auch Energie erzeugt und technisch genutzt

werden. Untersuchungen zur Solarenergieerzeugung werden in verschiedenen Arbeitsgruppen an der Universität Oldenburg durchgeführt. In Kooperation mit der Physik und weiteren Arbeitsgruppen aus dem Bereich der Chemie in Bremen und einer japanischen Arbeitsgruppe aus den Ingenieurwissenschaften wollen wir in nächster Zeit völlig neuartige Materialien bestehend aus organischen Farbstoffen und anorganischen, nanostrukturierten Halbleitern erforschen. Ähnlich, wie in der Natur das Chlorophyll Sonnenlicht aufnimmt, dienen die von uns eingesetzten synthetischen Farbstoffe, die dem Chlorophyll verwandte Bauprinzipien aufweisen, als Antenne für die Lichtaufnahme. Nach der Lichtaufnahme werden positive und negative Ladungen getrennt, um die Sonnenenergie effizient zu nutzen. Hierzu tragen die Halbleiterpartikel aktiv bei, die für den Abtransport der negativen Ladung aus dem Reaktionszentrum am Farbstoff zuständig sind. Die positiven Ladungen werden auf eine elektrochemisch aktive Lösung übertragen. Der in der Natur in der Photosynthese in Pflanzen ablaufende Prozess ist wesentlich komplexer, verläuft über eine Kaskade von Stufen und benötigt insgesamt acht Photonen (Lichtquanten). Das der Natur abgeschautete, prinzipielle Bauprinzip der genannten Materialien wurde in wegweisenden Arbeiten in den Gruppen von Prof. Gerischer und Prof. Tributsch in Berlin und in der Gruppe von Prof. Fujishima und Prof. Honda in Tokio erarbeitet und von Professor Grätzel in Lausanne an eine technische Anwendbarkeit herangeführt. In Oldenburg, Bremen und Japan wollen wir gezielt die Wechselbeziehung zwischen Strukturierung der Materialien in Abhängigkeit der verwendeten Bausteine und deren Funktionalität sowohl von

grundlegender als auch angewandter Seite untersuchen, um die wichtigen Grundprinzipien für eine möglichst effizient arbeitende Solarzelle aus den genannten Materialien herauszuarbeiten. Derartige Systeme könnten die in der Herstellung sehr teure und aufwendige Siliziumtechnologie ergänzen, die derzeit Grundstein für die Solarenergieerzeugung ist. Aber nicht nur für die Photovoltaik, sondern auch für Fragestellungen in der chemischen Sensorik sind Erkenntnisse unserer gemeinsamen Arbeiten von Nutzen. Dieses Projekt ist eins von zehn von der VW-Stiftung geförderten Projekten in einem völlig neuen Schwerpunktprogramm, das Verbundprojekte im Bereich Materialwissenschaften fördert und in dem sehr unterschiedliche Projekte, angefangen von medizinischen Anwendungen bis hin zu Vorhaben in der Physik, vertreten sind. Die Forschungsarbeiten in der Oberflächenchemie weisen also eine große Bandbreite auf. Vieles gilt es noch zu klären, zumal es wirklich kompliziert ist zu verstehen, was an einer Oberfläche im Detail abläuft. Dies hat den bekannten Wissenschaftler Wolfgang Pauli zu dem Ausspruch veranlasst, dass der Teufel die Oberfläche erfunden habe. In der Oberflächenchemie, die als Forschungsrichtung erst ca. drei Jahrzehnte existiert, hat man sich zunächst auf die grundlegenden Fragen und Möglichkeiten konzentriert. Für die nächsten Jahre sind bedeutende Durchbrüche auch für eine direkte Umsetzung in technologische Anwendungen zu erwarten, wie sie bereits in ersten Ansätzen vorhanden sind.

Die Autorin



Prof. Dr. Katharina Al-Shamery studierte Chemie an den Universitäten Göttingen und Paris. Nach ihrer Promotion an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und einem zweijährigen Forschungsaufenthalt an der Universität Oxford begann sie mit Forschungsarbeiten an der Ruhr-Universität Bochum, wo sie 1996 im Fach Physikalische Chemie habilitierte. Anschließend war sie als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fritz-Haber Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin tätig. 1998 erhielt sie einen Ruf an die Universität Ulm. Seit 1999 ist Al-Shamery Professorin im Fachbereich Chemie an der Universität Oldenburg, wo sie sich schwerpunktmäßig mit grundlegenden Fragen der Oberflächenchemie beschäftigt. Ihre Arbeiten wurden mehrfach mit wissenschaftlichen Preisen ausgezeichnet, u.a. mit dem Ernst-Haber-Bodenstein-Preis der Deutschen Bunsengesellschaft.