



Nobelpreis 2007 Chemie

Vortrag im Rahmen des Hauptseminars SS08

10.07.2008

Christian Paßlick

Inhalt

- Motivation
- Haber-Bosch-Prozess
- Abgasreinigung
- Zusammenfassung



Motivation

Gerhard Ertl:

- * 10. Oktober 1936 in Stuttgart-Bad Cannstatt
- Deutscher Physiker und Oberflächenchemiker
- 1986-2004 Direktor der Abteilung Physikalische Chemie des Fritz-Haber-Institutes in Berlin
- 2007 Nobelpreis für Chemie für „Studien über chemische Prozesse auf Festkörperoberflächen“

Motivation

Chemische Prozesse auf Festkörperoberflächen:

- Stickstoff-Dünger durch Haber-Bosch-Prozess
- Katalysator
- CVD für Halbleiter-Schichten in Mikroelektronik
- Wasserstoff-Brennstoffzelle
- Korrosion z.B. bei Flugzeugen

→ Oberflächenchemie spielt große Rolle in vielen wirtschaftlichen Bereichen

Haber-Bosch-Prozess

- Katalysereaktion: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
- Katalysator aus Fe-Partikeln
- Aus Studien bekannt:
geschwindigkeitsbestimmender Prozess ist Chemisorption von Stickstoff
- Mechanismus und Reaktion waren aber unklar
- Ertl forschte am idealisierten System "reine und gleichmäßige Oberfläche in Vakuumkammer"
- Gasmengen kontrolliert einpumpbar

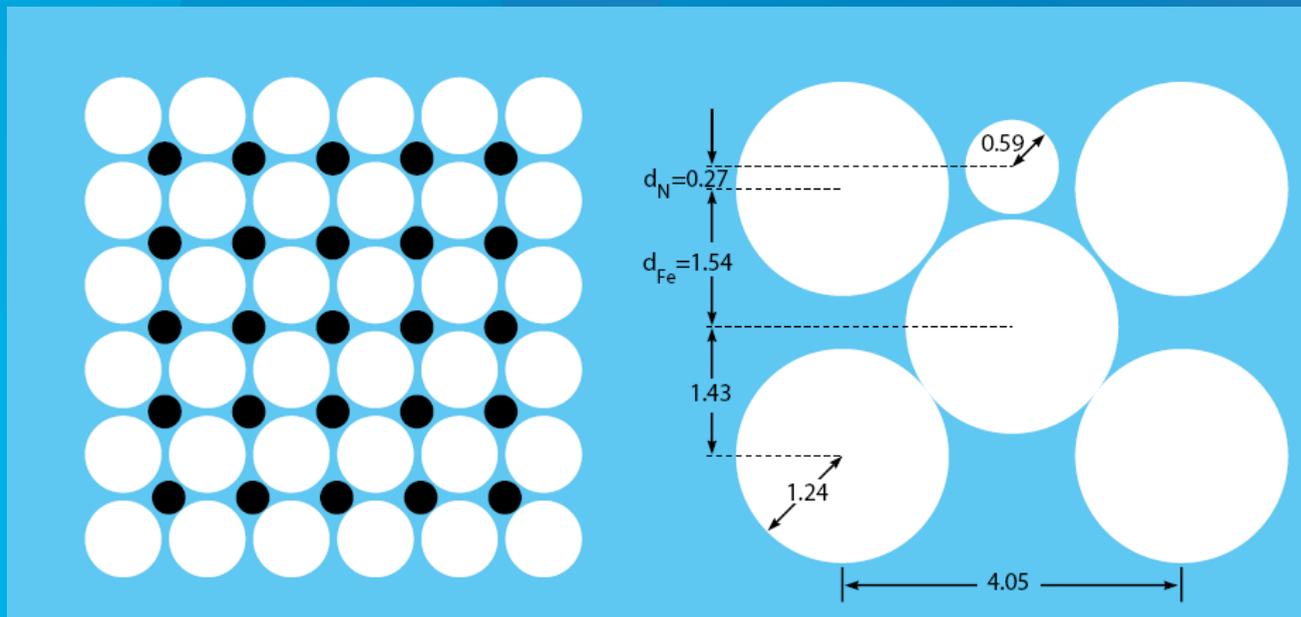
Haber-Bosch-Prozess

Entwicklung eines Modellsystems:

- Adsorption von H- u. N-Molekülen auf Substrat:
 - Hatte Ertl für H schon auf Platin, Nickel mittels LEED erforscht
 - bis 1981 kontrovers, ob N auf OF dissoziiert, da 3-fach Bindung des N-Moleküls eine der stärksten chemischen Bindungen
 - Ertl hat mit Photoelektronenspektroskopie (PES) atomaren Stickstoff auf Eisen-OF gefunden
→ daraus Strukturmodell für FE-N entwickelt (Imbihl et al. 1982)

Haber-Bosch-Prozess

Strukturmodell für Eisen-Stickstoff-System: (Imbihl et al. 1982)



Haber-Bosch-Prozess

- 1982: N-Adsorptionskinetik von Ertl detailliert charakterisiert:
 - Formation von atomarem N mit kleiner Aktivierungsenergie und kleinem Vorfaktor der den Prozess verlangsamt
 - fand, dass Aktivierungsenergie von Kristallebenen abhängt und auf den 3 Hauptebenen (111), (110), (100) eine Reaktion immer auftritt
 - mit höherer OF-Bedeckung steigt Barriere: kinetischer Unterschied zwischen Kristallebenen wächst an

Haber-Bosch-Prozess

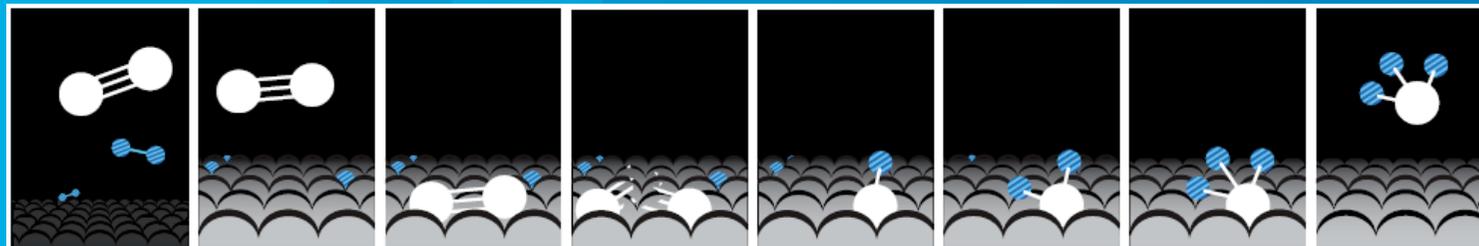
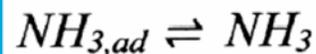
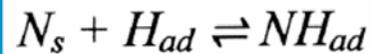
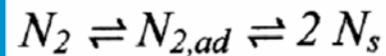
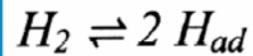
- 1979: analysierte die OF-Zusammensetzung eines kommerziellen Katalysators mit AES:
 - bei best. Prozess-Bedingungen komplexe Zusammensetzung erkennbar
 - unter der Grenze dominieren Eisen und Kalium auf OF
 - über Adsorptionsmessung sichtbar, dass bei Reaktionskammeröffnung nur atomares adsorbiertes N auf OF bleibt
 - AES zur Analyse der N-Bedeckung bei unterschiedl. Drücken während der Reaktion

Haber-Bosch-Prozess

- Ergebnis: Hochdruckdaten konsistent zu Modellrechnungen bei Niedrigdrücken
- Zusammenhang zwischen beobachteten elementaren Prozessen und der makroskopisch gemessenen Reaktionskinetik
- aus allen Ergebnissen entwickelte Ertl ein Modellsystem und den Katalyse-Reaktionsmechanismus

Haber-Bosch-Prozess

Von Ertl bestätigter Reaktionsmechanismus:



10.07.2008

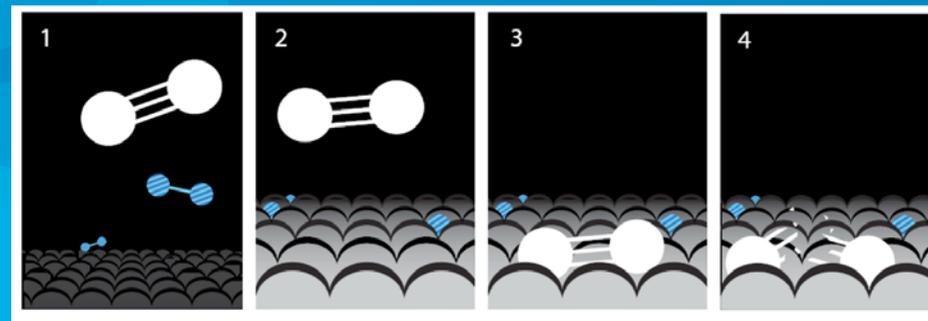
Hauptseminar SS 08

11

Haber-Bosch-Prozess

Ertl's Modellsystem:

- N trifft auf Fe-Oberfläche und bleibt als Molekül haften (1-3)
- N-Bindung löst sich und bindet an Fe (4)
- H-Moleküle teilen sich und bleiben in atomarer Form auf Oberfläche (1-2)



Haber-Bosch-Prozess

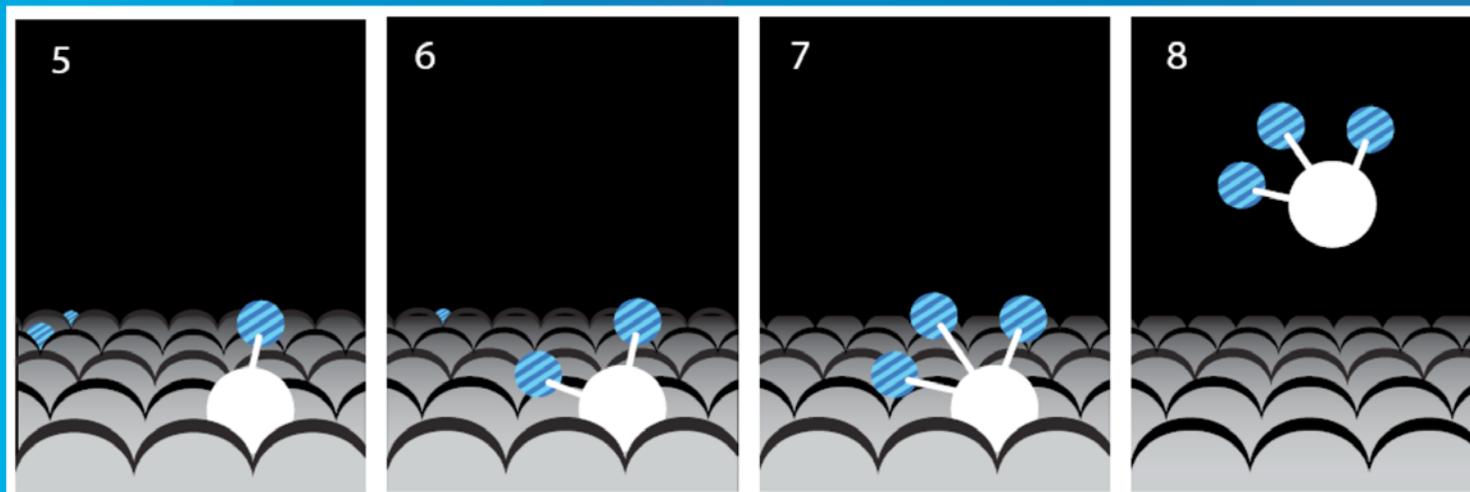
- durch N-Konzentrationsmessung erkannt, dass bei größerer H-Zufuhr die N-Atomanzahl auf OF zurückgeht
- Reaktion zwischen H und **atomarem N**
- N-Atombindungsspaltung so langsam, dass man darauffolgende schnelle Schritte nur ungenau messen kann
- Ertl studierte Reaktion rückwärts (reversibler Prozess unter niedrigem Druck favorisiert)

Haber-Bosch-Prozess

- NH_3 adsorbiert auf Eisen mit $E < \frac{75\text{kJ}}{\text{mol}}$
(klein genug für kompl. Desorption bei $T > 400^\circ\text{C}$)
- Adsorbiertes NH_3 kann auf OF dissoziieren
- Präsenz von NH_2 nur über Co-Adsorption von NH_3 und D_2 spektroskopisch messbar
- Reaktion:
$$\text{NH}_{3,ad} \rightleftharpoons \text{NH}_{2,ad} + \text{H}_{ad} / \text{D}_{ad}$$
- Charakterisation mit UPS, SIMS, HREELS
→ Reaktionsmechanismus im E-Diagramm wiedergebar

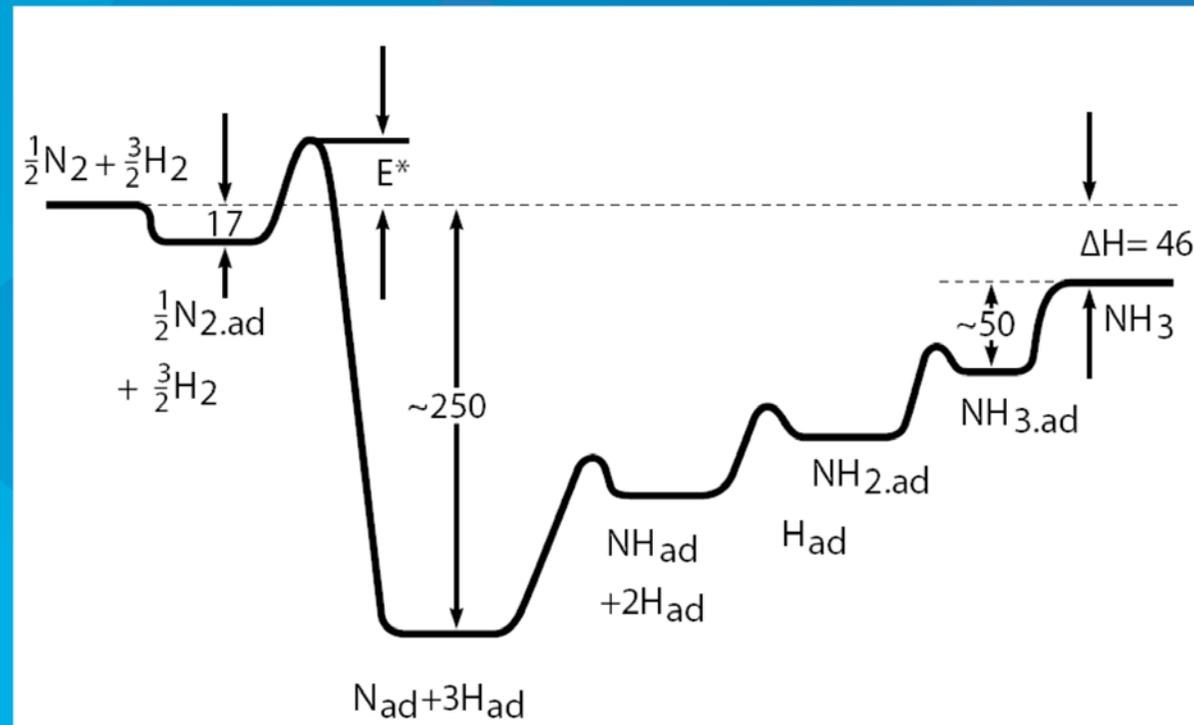
Haber-Bosch-Prozess

- Reaktionsgeschwindigkeit der letzten Reaktion über Deuterium bestimmbar



Haber-Bosch-Prozess

Energiediagramm für Reaktion von N₂ und H₂ zu NH₃:



Haber-Bosch-Prozess

Geschwindigkeitserhöhung:

- empirisch gefunden: Kalium-Ionen beschleunigen Katalyse
 - Ertl fand, dass K bei Prozess auf OF bleibt
 - Mit K haben N-Moleküle höhere Adsorptionsenergie (10 auf 15kJ/mol) → schnellere Spaltung
 - Grund: K gibt Elektronen an Nachbar-Fe-Atome ab
- Modellverfahren wie man exp. Methoden zum Studium praktischer Dinge einsetzen kann

Haber-Bosch-Prozess

Ertl's Vorgehensweise:

- 1.) Identifizierte die wichtigen Eigenschaften der Reaktion im industriellen Kontext
- 2.) Zeigte wie und in welcher Weise Modellsysteme wichtig für Verständnis der komplexeren praktischen Situation sind
- 3.) Isolierte elementare Schritte und fokussierte Studium: strukturelle, energetische u. kinetische Charakterisation mit Messmethoden

Haber-Bosch-Prozess

Zusammenfassung:

- Ertl hat molekulare Reaktion geklärt und demonstriert wie man Mechanismen eines generellen Katalyseprozesses "entwirrt"
- speziell für Haber-Bosch-Prozess: makroskopische Kinetik der NH_3 -Produktion mit Kinetik der einzelnen Reaktionsschritte unter idealen Bedingungen verbindbar

Abgasreinigung

- für einige heterogene Katalyse-Reaktionen beschreibt makroskopische Kinetik am Anfang oszillierende Reaktionsrate
 - nicht lineares dynamisches Verhalten
 - Herausforderung für Ertl: Studie für andere klassische Katalyse-Reaktionen: Oxidation von CO auf Platin
- Frage: Was ist der molekulare Mechanismus hinter der nicht-linearen Kinetik?

Abgasreinigung

- Ertl kombinierte
 - Hochdruck-Insitu Methoden zur Adsorptionsbedeckung
 - FTIR für Informationen über OF-adsorbierte Interaktionen
 - XRD zur Bestimmung des Katalysatorzustandes

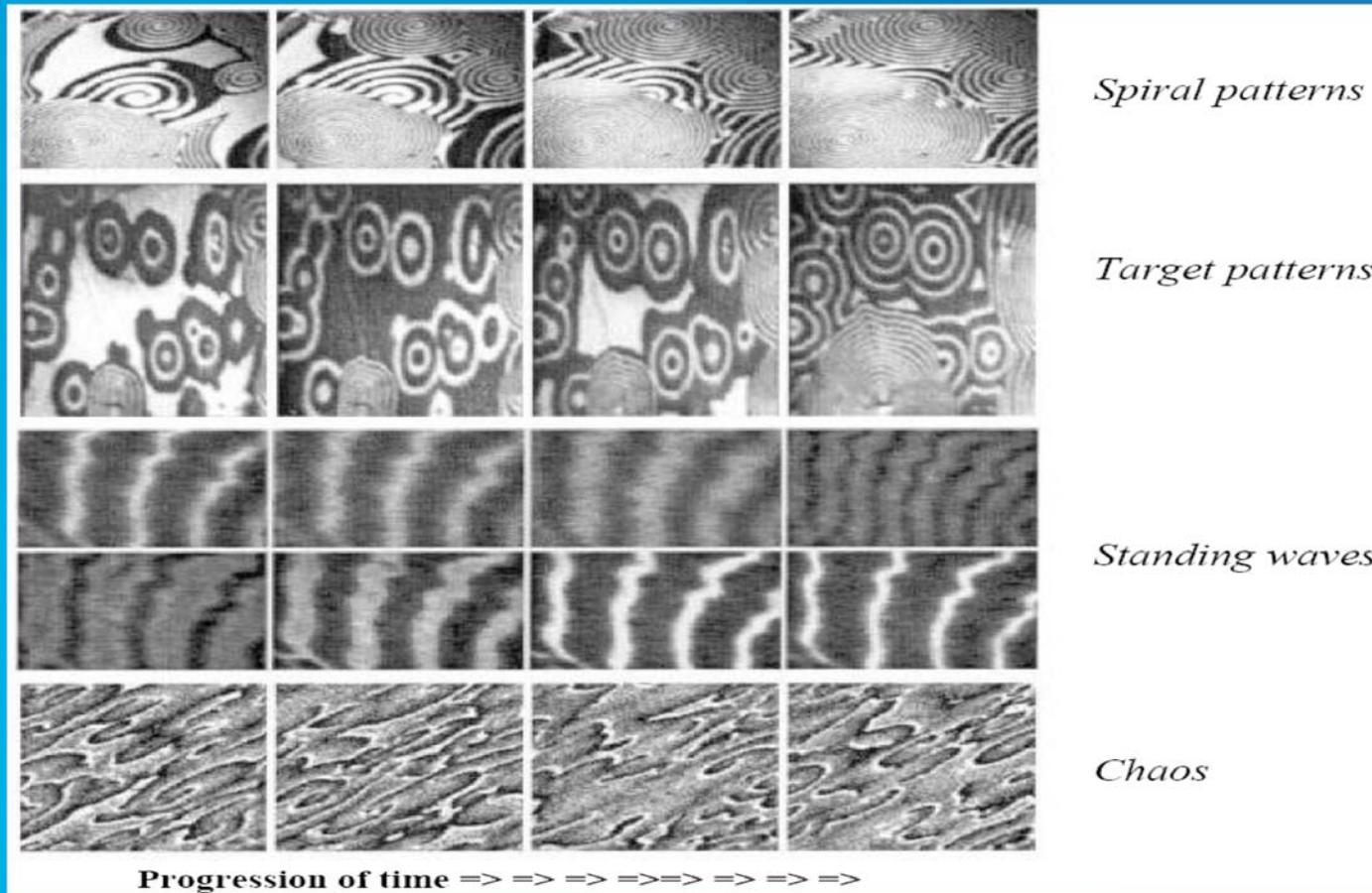
Abgasreinigung

- für Oszillationen muss Energieeingang kontrolliert werden können und möglichst klein sein
- LEED zeigt die strukturellen Änderungen
- PEEM (Photo-Emissions-Elektronen-Mikroskopie) zeigt Austrittsarbeit mit hoher Genauigkeit

Abgasreinigung

- CO auf Pt führt zu OF-Rekonstruktionen für (100) und (110) Richtung, um OF-Spannung zu reduzieren
- CO adsorbiert besser auf unmodifizierter OF
- bei best. Bedeckung ist Adsorptionsenergie-differenz so, dass sich Rekonstruktion umkehrt
 - jetzt wird Oxid O₂ mehr chemisorbiert
 - Katalyserate steigt → kleinere Bedeckung → wieder Möglichkeit für OF-Rekonstruktionen
 - Oszillierendes Verhalten (CO, O₂)

Abgasreinigung



10.07.2008

Hauptseminar SS 08

24

Abgasreinigung



10.07.2008

Hauptseminar SS 08

25

Zusammenfassung

- generelle Methode für wichtige Probleme in der OF-Wissenschaft
- Anwendung für unbeantwortete Fragen zum Verhalten von Molekülen auf OF
- Suchen der besten Methode, um Problem mit bester Genauigkeit direkt zu lösen
- experimentelle Ergebnisse zu logischen Schlussfolgerungen führen

Literaturverzeichnis

- [1] http://www.kva.se/KVA_Root/files/newspics/DOC_2007101083648_2858294438_pop_ke_ty_07.pdf
- [2] http://www.kva.se/KVA_Root/files/newspics/DOC_200710108376_2858294438_sciback_ke_en_07.pdf
- [3] G. Ertl: Elementarprozesse an Gas/Metall-Grenzflächen, Angew. Chem. 88 (1976) Heft13, S.423-456
- [4] G. Ertl: Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse, Angew. Chem. 102 (1990), S.1258-1266

Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!