

Kurzbericht zum Forschungsaufenthalt an der Politecnico di Milano 2020

Prediction of Morphological Changes of Catalyst Materials under Reacting Conditions by Applied Ab Initio Thermodynamics

Jörn Henning Matthies

joern.matthies@icvt.uni-stuttgart.de

Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart

Im Rahmen des Stipendiums zur Förderung des internationalen Austauschs von NachwuchswissenschaftlerInnen der ProcessNet-Fachgruppe Reaktionstechnik durfte ich drei Monate im Frühjahr 2020 an der Politecnico di Milano verbringen, um Veränderungen nanoskaliger Katalysatoren mittels DFT Simulationen zu untersuchen.

Die Politecnico di Milano wurde im Jahre 1863 gegründet und befindet sich in Mailand, dem industrielle Zentrum Italiens. Die Politecnico di Milano oder auch PoliMi gehört mit über 40000 Studierenden und diversen Studiengängen in den Geistes- und Naturwissenschaften zu einer der führenden Hochschulen Europas im Bereich Ingenieurwissenschaften, Architektur und Design.

Während des 3-monatigen Aufenthaltes in der Forschungsgruppe von Professor Matteo Maestri im Department für Chemische Reaktionstechnik wurden in meinem Projekt zu dem Thema „Prediction of Morphological Changes of Catalyst Materials under Reacting Conditions by Applied Ab Initio Thermodynamics“ DFT Berechnungen und die allgemeine Vorgehensweise der von Maestri et al. entwickelten Ableitung von Reaktionsraten ausgehend von First-Principle-Methods [1] erlernt und umgesetzt.

Bei der heterogenen Katalyse von gasförmigen Reaktanden kommt es im Laufe der Zeit zu Veränderungen der katalytischen Oberfläche. Infolge von langen Zeiträumen, aufwendigen Verfahren zur Charakterisierung der Oberflächen u.a.m. sind klassische Versuchsreihen zum Charakterisieren der Katalysatoren mit hohem Aufwand verbunden. Dazu kommen Unsicherheiten, ob bei der Anwendung von ex-situ Untersuchungen des Katalysators dieser durch die veränderten Umgebungsbedingungen selbst verändert wird.

Maestri et al. konnten a priori zeigen, welche Oberflächenstruktur Katalysatorpartikel unter dem Einfluss von veränderten Gasatmosphären langfristig, also im thermodynamischen Gleichgewicht, annehmen. Sie zeigten

sowohl simulativ als auch experimentell, dass anfangs gleichartige Katalysatorpartikel sich über die Länge einer Katalysatorschüttung durch den Einfluss der Reaktion in der Oberflächenbeschaffenheit drastisch unterscheiden können. Dies hat großen Einfluss auf Selektivität und Umsatz der katalysierten Reaktion. Der Katalysator kann also nicht als statisch angesehen werden, sondern interagiert dynamisch mit der Gasphase, wenn auch mit langen Zeitkonstanten.

Um die Oberflächenstruktur von Katalysatorpartikeln unter dem Einfluss einer Gasatmosphäre im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmen zu können, werden die Gesamtenergien aller relevanten Oberflächenstrukturen mit und ohne adsorbierten Gasmolekülen mittels DFT-Methoden berechnet. Diese Energien werden genutzt, um kontinuierliche Energieverläufe in Abhängigkeit des Zustandes der Gasatmosphäre ausdrücken zu können. Diese Energieverläufe definieren die Form des Katalysatorpartikels, die durch Minimierung der Gesamtenergie entsteht.

Im betrachteten Fall wurden nanoskalige Platinkatalysatorpartikel zur Anwendung in der Propandehydrierung bei Reaktions- und Oxidationsbedingungen untersucht. Da die Katalysatorpartikel nicht nur in reduzierter Form vorliegen, wurden zusätzlich Platinoxide und die Bildung von volatilem Platindioxid betrachtet.

Die DFT-Berechnungen wurden mit Hilfe des Quantum ESPRESSO Framework [2, 3] und der Toolbox Atomic Simulation Environment durchgeführt. Beginnend mit Berechnungen von Platinbulkmaterial wurden die Voraussetzungen für die weiteren Simulationen geschaffen. In ersten Vorarbeiten wurde eine Parameterstudie durchgeführt und die Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen, um für alle folgenden Berechnungen eine gute Konvergenz und ausreichende Genauigkeit der Simulation zu garantieren.

Mit dem validierten Parametersatz wurde die Oberflächenenergie des Platins berechnet. Diese Simulationen

wurden für alle relevanten Schnitte (Facetten) des Kristallgitters, die bei reduziertem Platin auftreten, durchgeführt. Durch günstigere und ungünstigere Konfigurationen der Oberflächenatome ergaben sich unterschiedliche Oberflächenenergien.

Der Einfluss der Reaktionsatmosphäre auf den Platinkatalysator wurde durch Wasserstoff, Sauerstoff und Propan abgebildet. Diese wurden als adsorbierte Atome in der energetisch optimalen Position (niedrigste Bindungsenergie) auf der Platinoberfläche platziert und mittels DFT die Energie des Systems berechnet. Durch die Wechselwirkung zwischen Platinatomen und adsorbierten Atomen verändert sich die Oberflächenenergie. Dies wurde für verschiedene Bedeckungsgrade der Platinoberfläche von einem adsorbierten Atom pro Oberflächenatom bis einem adsorbierten Atom pro zehn Oberflächenatome berechnet. Da es sich bei der Veränderung der Katalysatormorphologie um sehr langsame Abläufe handelt, wurde angenommen, dass die an die Platinoberfläche gebundenen Atome jederzeit im Gleichgewicht mit der Gasatmosphäre stehen. Das chemische Potential der Gasphase wird in der Berechnung der Oberflächenenergie mit adsorbierten Atomen einbezogen, so kann für jede Reaktionsbedingung abhängig von Temperatur, Druck und Konzentration eine spezifische Oberflächenenergie pro Facette bestimmt werden. Diese Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Gasphase bewirkt eine Veränderung der Partikelform bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

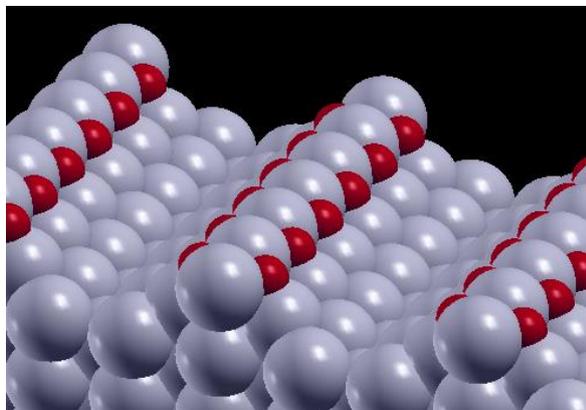


Abbildung 1: Ausschnitt einer Platinoberfläche (grau) und adsorbierten Sauerstoffatomen (rot). In diesem Sonderfall ist eine Oberflächenrekonstruktion gezeigt, welche bei sehr starken Wechselwirkungen zwischen Metall und Adsorbat auftreten kann.

Die berechneten Oberflächenenergien für ein chemisches Potential der Gasphase wurden schließlich mittels Wulff Konstruktion in eine Partikelform überführt. Bei der Wulff Konstruktion werden die relativen Unterschiede in den Oberflächenenergien genutzt, um die Oberflächengröße einer Facette durch den Abstand zum Mittelpunkt des Kristalls unter Berücksichtigung der zugrundeliegenden Kristallstruktur zu berechnen. Die

Form der Partikel ist dabei vom Durchmesser des Partikels unabhängig. Es wird außerdem angenommen, dass die Partikel eine symmetrische Form besitzen. [4]

Daraus ergeben sich die in Abbildung 2 gezeigten Partikelstrukturen für a) Vakuum, b) eine 10% Wasserstoffatmosphäre und c) eine 5% Sauerstoffatmosphäre. Diese Konzentrationen repräsentieren beispielhaft Gaskonzentrationen unter Reaktions- und Regenerationsbedingungen. Für das Platinpartikel ohne Gasatmosphäre ergibt sich eine annähernd runde Form, da die Facetten ähnliche Oberflächenenergien aufweisen. Für die Platinpartikel, die einer Gasatmosphäre ausgesetzt sind, ist eine deutliche Veränderung der exponierten Flächen zu erkennen. Hier hat die Wechselwirkung des Platins mit den adsorbierten Atomen Einfluss auf die Oberflächenenergie. Oberflächen mit herabgesetzter Energie sind thermodynamisch stabiler, werden stärker exponiert und dadurch vergrößert. Dies hat wiederum einen signifikanten Einfluss die Rate von Reaktionen, die selektiv an diesen Facetten stattfinden.

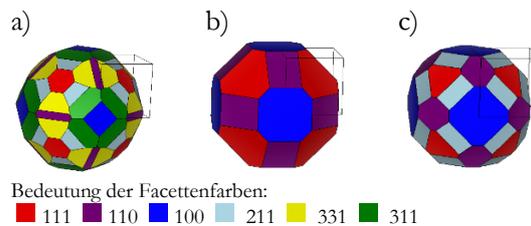


Abbildung 2: Gleichgewichtsform von reduzierten Platinpartikeln bei a) Vakuum, b) 10% Wasserstoffatmosphäre und c) 5% Sauerstoffatmosphäre

Im Falle von Sauerstoff findet bei einem ausreichend hohen chemischen Potential eine Transformation zu PtO und bei weiterer Erhöhung des chemischen Potentials, z.B. durch Erhöhung des Partialdrucks, zu PtO₂ statt. Durch die Oxidbildung verändert sich die Gitterstruktur des Platinpartikels, wodurch sich die exponierbaren Oberflächen des Partikels verändern. Da die untersuchten Bedingungen für eine Regeneration mit 5% Sauerstoff im Bereich der Platinoxidbildung liegt und bei nanoskaligen Platinpartikeln eine Teiloxidation wahrscheinlich ist, wurden zusätzlich Untersuchungen von PtO und PtO₂ Strukturen begonnen, konnten jedoch im zeitlichen Rahmen des Forschungsaufenthalts nicht beendet werden. Diese Arbeiten werden in enger Kooperation mit der Forschungsgruppe Maestri auch nach Ende der Forschungsreise fortgesetzt.

Die Ergebnisse, die aus den Berechnungen der Oberflächenenergien gewonnen wurden, sind nicht zeitabhängig, da es sich um Gleichgewichtszustände idealisierter Platinpartikel handelt. Die Veränderungen der Katalysatorstruktur haben mitunter sehr lange Zeitskalen, da es sich um Transportprozesse im Feststoff handelt. In diesen Zeiträumen, befinden sich die Katalysatoren entgegen der getroffenen Annahme nicht im Gleichgewichtszustand. Je nach betrachtetem Prozess können diese

Veränderungen länger als die Lebenszeit des Katalysators dauern. Dies kann die DFT nicht abbilden. Es soll daher basierend auf den DFT Berechnungen der Phasenfeldansatz verwendet werden. Dies ist ein Verfahren zur numerischen Simulation von Transportvorgängen, bei denen zwei oder mehr Phasen, in diesem Fall Feststoff und Gasphase, beschrieben werden.



Abbildung 3: Arbeitsgruppe von Prof. Maestri 2018

Diese Methode schließt die thermodynamische Beschreibung der Oberflächen unter Berücksichtigung der kristallinen Ordnungsparameter mit ein. Da es sich bei der Phasenfeldmethode um eine transiente Methodik handelt, würde den Ergebnissen der durchgeführten DFT-Berechnungen eine zeitliche Komponente hinzugefügt. Dabei sind für die Genauigkeit der Phasenfeldmethode die eingesetzten Parameter entscheidend. Entgegen dem üblichen empirischen Ansatz für die Festlegung der Parameter, die die Transportprozesse im Phasenfeldansatz beschreiben, sollen die Ergebnisse der DFT Berechnungen dieser Arbeit genutzt werden, um a priori die Phasenfeldfunktion zu bestimmen. Gleichzeitig dienen die Gleichgewichtsformen aus der Wulff Konstruktion dazu die ins Gleichgewicht relaxierten Partikelformen des Phasenfeldansatz zu validieren. Auch diese

Arbeiten werden im Anschluss an meinen Aufenthalt in Mailand gemeinsam mit der Forschungsgruppe Maestri weiterverfolgt.

Neben den Forschungstätigkeiten blieb für mich genügend Zeit die Stadt Mailand und die Umgebung des Campus Bovisa zu erkunden. Der Forschungsaufenthalt hat meine Erwartungen so-

wohl im fachlichen als auch im persönlichen Bereich weit übertroffen. Meinen schnellen Fortschritt, den ich in der Arbeit mit DFT Methoden in den drei Monaten erleben durfte, und die spannenden Ergebnisse wären ohne einen persönlichen Aufenthalt vor Ort an der Politecnico di Milano nicht möglich gewesen. Neben meinem Gastgeber Prof. Matteo Maestri möchte ich besonders Dr. Raffaele Cheula und Dr. Zhaobin Ding für ihre große Hilfe danken, da sie mich jederzeit in allen Themen durch Rat und anregende Diskussionen unterstützt haben. Mein Dank gilt auch der ProcessNet-Fachgruppe Reaktionstechnik für die großzügige finanzielle Unterstützung und auch, dass sie durch das Stipendium den ersten Anstoß für diesen Forschungsaufenthalt gegeben haben.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Cheula *et al.*, Catal. Sci. Technol. **8**, 3493-3503 (2018) DOI: 10.1039/C8CY00583D
- [2] P. Giannozzi *et al.*, J.Phys.:Condens.Matter **21**, 395502 (2009) DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
- [3] P. Giannozzi *et al.*, J.Phys.:Condens.Matter **29**, 465901 (2017) DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79
- [4] Wulff, G., Crystalline Materials **34**(1), 449-530 (1901) DOI: 10.1524/zkri.1901.34.1.449