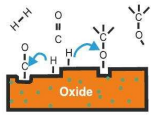
RUHR
UNIVERSITÄT
BOCHUM

RUB

SFB 558



Dichtefunktional- und Wellenfunktionsrechnungen zum Mechanismus der Methanolsynthese an ZnO

— Dissertation —

Zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Biochemie
der Ruhr-Universität Bochum

Vorgelegt von

Guido Hermann Roßmüller

Die vorliegende Arbeit ist meinen Großeltern, *Hermann und Else Schulze* gewidmet,
denen es nicht vergönnt war die Fertigstellung noch zu erleben.

"Wer ist eigentlich bei euch die arme Sau, die am Zinkoxid rum rechnen darf?"

Ein namentlich nicht genannter Teilnehmer der Arbeitstagung Theoretische Chemie in Mariapfarr 2008, zum Autor der vorliegenden Arbeit.

Danksagung

Zu aller erst möchte ich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Georg und Karin Roßmüller, für die mir zukommende Unterstützung während meines gesamten Studiums und darüber hinaus danken. Ohne diese wäre die Fertigstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Dann danke ich Herrn Prof. Dr. Christof Hättig für die Unterstützung und Anleitung während meiner Promotion.
Meinen besonderen dank gilt Herrn Dr. Jörg Koßmann, der mir nicht nur einer sehr guter Arbeitskollege war sondern darüber hinaus ein wahrer Freund. Ich danke für die unzähligen, anregenden Diskussionen sowie die zahlreichen Anmerkungen zu meiner Arbeit. Die enge Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Jörg Koßmann hat maßgeblich zum gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiter danke ich meiner Lebensgefährtin Tanja Humpohl für ihr Verständnis und die mir zukommende Unterstützung, sowie für ihre Anmerkungen, aus Sicht eines Nicht-Naturwissenschaftlers, zu meiner Arbeit.
M. Sc. Dorothee Stodt und M. Sc. Miriam Wollenhaupt danke ich für das Korrekturlesen meiner ersten Version der hier vorliegenden Dissertation.

Herrn Dr. Jörg Behler gilt mein dank für die Übernahme des Koreferats.
Herrn Dr. Holger Langer danke ich für die Unterstützung bei der Betreuung der HPC-Cluster am Lehrstuhl für Theoretische Chemie. Ich möchte mich auch bei den Kollegen und Kolleginnen am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Ruhr Universität Bochum für das freundliche Arbeitsklima während meiner Zeit am Lehrstuhl bedanken.

Meinen dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereich "Metall-Substrat-Wechselwirkung in der heterogenen Katalyse"(SFB 558) finanziell unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

2. Theorie **4**

2.1. Reaktions- und Aktivierungsenergien 4

2.2. Reaktionspfade und Übergangszustände 6

3. Methodik und Modellsystem **10**

3.1. Methodik 10

3.2. Modellsystem 11

3.3. Ergebnisse Wellenfunktion basierter Rechnungen zum Modellsystem . . 17

4. Methanolsynthese an ZnO **22**

4.1. Fehlstellen und Intermediate der Methanolsynthese 23

4.1.1. F^{++}-, F- und F^{--}-Fehlstellen 23

4.1.2. Formyl-Spezies und Formiat 34

4.1.3. Formaldehyd und Hydroxymethylen 39

4.1.4. Methoxy und Methanol 47

4.2. Reaktionswege 50

4.2.1. Adsorption von Wasserstoff 50

4.2.2. Bildung von Formiat und Formyl-Spezies 54

4.2.3. Bildung von Formaldehyd und Hydroxymethylen 59

4.2.4. Bildung von Methoxy und Methanol 73

4.3. Ergebnisse Wellenfunktion basierter Rechnungen zu Reaktionspfaden . . 79

4.4. Zusammenfassung zur Methanolsynthese an ZnO 81

5. Methanolsynthese an Cu/ZnO **88**

5.1. Adsorbate, Intermediate und Reaktionswege 90

5.1.1. Cu-Cluster 90

5.1.2. CO/CO_2 adsorbiert an Cu-Cluster 92

5.1.3. Formyl-Spezies und Formiat 98

5.1.4. Dioxomethylen, Formaldehyd und Hydroxymethly 105

5.1.5. Methoxy und Methanol 111
5.1.6. Zusammenfassung zur Methanolsynthese an Cu/ZnO 114

6. Zusammenfassung **115**

A. Anhang **118**

1. Einleitung

Methanol besitzt eine Schlüsselfunktion in der Produktion vieler Chemikalien und Materialien, die im großen Maßstab produziert werden. Die weltweite Produktionskapazität von Methanol beläuft sich auf etwa 75 Millionen Tonnen [1]. Im Jahr 2010 wurden weltweit 45,6 Millionen Tonnen [1] hergestellt. Ausgangspunkt für die Herstellung von Methanol ist heute im Allgemeinen eine Synthesgas genannte Mischung, bestehend aus CO, CO_2 und H_2, das aus fossilen Brennstoffen gewonnen wird. Abhängig von der Art der Edukte wird dafür die Kohlevergasung (feste Ausgangsstoffe) oder das Dampfreformierungs-Verfahren (flüssige oder gasförmige Ausgangsstoffe) benutzt. Die Bildung von Methanol aus Synthesegas lässt sich durch folgende Gleichungen beschreiben:

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \tag{1.1}$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \tag{1.2}$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \tag{1.3}$$

Die Ausgangsstoffe für die Herstellung von Synthesegas müssen nicht notwendigerweise fossile Brennstoffe sein, sondern können auch aus nachwachsenden Rohstoffen (Biomasse) [2] gewonnen werden. Alternativ dazu können die notwendigen Ausgangsstoffe auch aus der Elektrolyse von Wasser und atmosphärischen CO_2 oder möglichen unterirdischen CO_2-Lagerstätten, deren Einrichtung zur Verringerung der CO_2-Emissionen diskutiert werden, gewonnen werden. Aus diesen Gründen wurde Methanol als Alternative zu fossilen Brennstoffen in einer möglichen zukünftigen "Methanolwirtschaft" vorgeschlagen [3]. Bis in die 1960er Jahre wurde Methanol großtechnisch durch den sogenannten BASF-Hochdruckprozess [4] hergestellt. Die Reaktionsbedingungen für diesen Prozess liegen bei 573 bis 673 K und einem Druck im Bereich von 250 bis 350 bar. Als Katalysator für diesen Prozess wurde ZnO/Cr_2O_3 verwendet. Seit 1965 existiert mit dem ICI-Niederdruckprozess [5] ein weiteres Verfahren, welches aus Synthesegas Methanol herstellt. Der ICI-Niederdruckprozess wird bei einem deutlich moderaterem Druck, im Bereich von 50 bis 100 bar betrieben. Der verwendete Katalysator besteht aus Cu, ZnO und Al_2O_3.

Für beide Prozesse besteht keine Klarheit über den Mechanismus der Methanolsynthese, ebenso war für beide Prozesse lange Zeit nicht geklärt, ob CO oder CO_2 die primäre Kohlenstoffquelle ist. Für den Katalysator des ICI-Niederdruckprozesses zeigten Isotopenmarkierungsexperimente [6–9] das CO_2 die Kohlenstoffquelle ist. Weiter zeigten Untersuchungen [6, 10], dass die Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 1.3) eine wichtige Rolle als Nebenreaktion an diesen Katalysator spielt. Für ZnO, dass Bestandteil des Katalysators des BASF-Hochdruckprozesses ist, zeigte eine kombinierte experimentelle und theoretische Studie [11], dass CO_2 an diesem System als Katalysator-Gift wirkt. Dieselbe Studie zeigte weiter dass CO die Kohlenstoffquelle der Methanolsynthese an ZnO ist. Eine weitere wichtige Frage in Bezug auf die Katalyse ist die Art der aktiven Zentren, an denen die Synthese abläuft. Für den $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Katalysator wird die katalytische Aktivität auf ein Zusammenspiel zwischen den Cu-Partikeln und dem ZnO zurückgeführt [12–16]. Unter den katalytischen Bedingungen durchläuft die Struktur des Katalysators verschiedene Umwandlungen im Vergleich zu atmosphärischen oder UHV-Bedingungen. Die Cu-Partikel "zerfließen" auf der Oberfläche. Dies bewirkt das Eindringen von ZnO in die Grenzregionen der Cu-Partikel und die Bildung aktiver Zentren [12–18]. In der Literatur wird dieses häufig als "strong metall-support interaction" (SMSI) bezeichnet [19, 20]. Erste Hinweise auf die Art der aktiven Zentren beim ZnO lieferten Experimente an ZnO-Pulver-Katalysatoren unter UHV-Bedingungen [21]. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass nur bestimmte Bereiche der ZnO-Oberfläche katalytisch aktiv sind und nicht die gesamte Oberfläche. Aus den Ergebnissen dieser Studie wird weiter gefolgert, dass die polaren ZnO-Oberflächen hauptsächlich an der Synthese von Methanol beteiligt sind. Eine systematische Untersuchung an ZnO-Pulvern [22] mit verschiedenen Anteilen an den unterschiedlichen ZnO-Oberflächen deuten darauf hin, dass aktive Stellen auf den polaren ZnO-Oberflächen für die katalytische Aktivität von ZnO verantwortlich sind. Untersuchungen an nanokristallinem ZnO [23] weisen darauf hin, dass Sauerstoff-Fehlstellen die aktiven Zentren der Methanol-Synthese an ZnO sind. Dies konnte letztendlich durch die Ergebnisse einer kombinierten experimentellen und theoretischen Studie [11] belegt werden.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, mittels Methoden der Theoretischen Chemie mögliche Intermediate und Reaktionspfade der Methanolsynthese an ZnO, sowie die zugehörigen Bildungsenergien, Reaktionsenergien und Aktivierungsenergien und daraus ableitbare Größen wie die freien Bildungsenthalpien und freien Reaktionsenthalpien zu bestimmen. Die wesentlichen theoretischen Grundlagen dieser Arbeit werden in Kapitel 2 behandelt. In Kapitel 3 wird eine Beschreibung der verwendeten Methodik und des verwendeten Modellsystems gegeben, sowie zu der Qualität der mit DFT/PBE erhaltenen Ergebnisse.

In Kapitel 4.1 werden mögliche Intermediate der Methanolsynthese und ihre Bildungsenergien diskutiert. Kapitel 4.2 behandelt schließlich die untersuchten Reaktionspfade der Methanolsynthese an ZnO($000\overline{1}$). In Kapitel 5 werden mögliche Intermediate und Reaktionspfade der Methanolsynthese an Cu-ZnO diskutiert. Kapitel 6 beinhaltet eine abschließende Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

2. Theorie

2.1. Reaktions- und Aktivierungsenergien

Chemische Experimente werden im Allgemeinen mit makroskopischen Systemen durchgeführt, die 10^{23} oder mehr Teilchen enthalten. Quantenmechanische Rechnungen führt man hingegen an relativ kleinen Systemen durch, die einige wenige Teilchen (Atome, Moleküle) enthalten. Die Verbindung, zwischen den für mikroskopische Systeme berechneten Eigenschaften und denen von makroskopischen Systemen, ermöglicht die statistische Thermodynamik. Die zentrale Größe der statistischen Thermodynamik ist die Zustandssumme. Ähnlich der Wellenfunktion in der Quantenmechanik, die es gestattet alle Eigenschaften eines Systems zu berechnen, ermöglicht die Zustandssumme die Berechnung aller makroskopischen Funktionen eines Systems wie z.B. Enthalpie, Entropie und Gibbs-Energie [24–26]. Die Zustandssumme eines einzelnen Moleküls ist als Summe über alle möglichen Energiezustände des Moleküls ϵ_i definiert:

$$q = \sum_{i=Zustand}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \tag{2.1}$$

Existieren in dem betrachteten Molekül entartete Zustände, so führt man in obige Gleichung einen Entartungsfaktor g_i ein und summiert über alle Energieniveaus:

$$q = \sum_{i=Niveau}^{\infty} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \tag{2.2}$$

Die Größe q bezieht sich auf einen einzelnen Partikel (Atom, Molekül). Die Zustandssumme Q für eine Ansammlung von nicht wechselwirkenden Teilchen ist gegeben durch:

$$Q = q^N \quad \text{(unterscheidbare Partikel)} \tag{2.3}$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad \text{(identische Partikel)} \tag{2.4}$$

Wechselwirken die Teilchen miteinander, so muss die Zustandssumme Q über alle Energiezustände E_i des gesamten Systems berechnet werden:

$$Q = \sum_{i}^{\infty} e^{-\frac{E_i}{kT}} \tag{2.5}$$

Wie bereits erwähnt liegt die große Bedeutung der Zustandssumme darin, dass mit ihrer Hilfe thermodynamische Funktionen wie die innere Energie oder die Helmholtz-Energie berechnet werden können. Makroskopische Größen wie Druck und die Wärmekapazität bei konstantem Volumen lassen sich als Ableitung der thermodynamischen Funktionen bei konstantem Volumen bzw. Temperatur erhalten. Weitere thermodynamische Größen, die sich mit der Zustandssumme berechnen lassen, sind die Entropie und die Enthalpie. Wie aus den obigen Gleichungen deutlich wird, benötigt man zur Berechnung der Zustandssumme eines Systems alle möglichen Energiezustände dieses Systems. Im Prinzip erhält man die benötigten Energien durch lösen der Schrödingergleichung [27, 28]. Dieses Vorgehen ist jedoch nur für sehr kleine Systeme praktikabel. Für größere Systeme kann man sich der "rigid-rotor harmonic-oscillator" Näherung (RRHO) bedienen. In der RRHO werden die Elektronischen-, Schwingungs-, Rotations- und Translationsfreiheitsgrade als separierbar angenommen. Die Gesamtenergie eines Systems kann demnach als Summe dieser Terme approxmiert werden.

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_{trans} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{elec} \tag{2.6}$$

Dies impliziert, dass die betreffende Zustandssumme als Produkt von Zustandssummen der einzelnen Beiträge geschrieben werden kann:

$$q_{tot} = q_{trans} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib} \cdot q_{elec} \tag{2.7}$$

Die elektronische Zustandssumme q_{elec} beinhaltet die Summe über alle elektronischen Energiezustände des Systems. Diese stellen Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung dar und beinhalten die Grundzustandsenergie und die Energien aller möglichen angeregten Zustände. Im Allgemeinen ist der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen deutlich größer als kT, woraus folgt, dass nur der erste Term der elektronischen Zustandssumme berücksichtigt werden muss:

$$q_{elec} = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \approx g_0 e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \tag{2.8}$$

In Gl. 2.8 ist ϵ_0 zunächst die elektronische Gesamtenergie wie sie im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung [29] als Eigenwert des elektronischen Hamiltonoperators erhalten wird. In der Chemie, insbesondere bei der Betrachtung von chemischen Reaktionen, ist diese Größe für sich von untergeordnetem Interesse. Entscheidender für die Beurteilung chemischer Reaktionen ist der Energieunterschied zwischen einem Ausgangssystem (Edukt) und einem Endsystem (Produkt). Dieser Energieunterschied wird als Reaktionsenergie der betreffenden Umsetzung bezeichnet. Die dem Edukt und Produkt entsprechenden Konfigurationen stellen Minima auf der Potentialfläche (Potential Energy

Surface, PES) dar. Die Umwandlung von Edukt in Produkt kann auf der PES durch einen Pfad beschrieben werden, der die zugehörigen Minima miteinander verbindet. Der Punkt höchster Energie auf einen solchen Pfad wird als Übergangszustand der betreffenden Reaktion bezeichnet. Entlang des Pfades stellt er ein Maximum da, auf der Potentialfläche handelt es sich um einen Sattelpunkt erster Ordnung. Das bedeutet, dass er in Bezug auf die Richtung zum Produkt ein Maximum darstellt, in alle anderen Richtungen jedoch ein Minimum. Daraus folgt, dass der Gradientenvektor am Sattelpunkt verschwindet und die zugehörige Hessematrix einen negativen Eigenwert hat. Die Energiedifferenz zwischen Sattelpunkt und Minimum, welches das Edukt der betrachteten chemischen Reaktion darstellt, bezeichnet man als Aktivierungsenergie. Das Auffinden von Minima ist relativ einfach und es existieren mehrere Verfahren wie z.B. die steepest-descent-Methode [30], welche die Erniedrigung der Funktionswerte garantiert und somit die Bestimmung eines Minimums garantiert. Für die Bestimmung von Sattelpunkten erster Ordnung existiert kein Verfahren, welches das Auffinden dieser garantiert. In der Praxis werden verschiedene Verfahren verwendet, die sich grob in zwei Kategorien einteilen lassen: zum einem Verfahren die auf der Interpolation zwischen zwei Minima beruhen und zum anderem Verfahren welche nur lokale Informationen verwenden.

2.2. Reaktionspfade und Übergangszustände

In Abschnitt 2.1 wurde bereits angeführt, dass kein Verfahren existiert, welches die Auffindung von Übergangszuständen garantiert. Die Verfahren die prinzipiell in der Lage sind Übergangszustände zu finden, lassen sich grob in zwei Kategorien einordnen:

- Verfahren die auf die Interpolation zwischen zwei Minima beruhen.
- Verfahren welche nur lokale Informationen benutzen.

Interpolationsmethoden sind eher für eine qualitative Bestimmung von Reaktionspfaden und Übergangszuständen geeignet. Lokale Methoden sind aufgrund der schnelleren Konvergenz in der Nähe von stationären Punkten besser für die genauere Optimierung von Übergangsstrukturen geeignet. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ein mehrstufiges Schema benutzt, um mögliche Reaktionspfade und Übergangszustände für die Methanolsynthese an der sauerstofferminierten polaren ZnO-Oberfläche zu finden. In einem ersten Schritt wurde mittels der Growing-String-Methode ein Reaktionspfad zwischen möglichen Intermediaten des Reaktionsmechanismus berechnet. In der Growing-String-Methode [31] wird ein Reaktionspfad zwischen zwei Minima auf der PES sukzessive entwickelt (Abb. 2.1). Das Ziel dabei ist, mit relativ geringen Aufwand, eine erste

Näherung für den Minimum-Energy-Path (MEP) zu finden. Ausgehend vom aktuellen Punkt des Reaktionspfades, welcher zu Beginn der Berechnungen dem Edukt entspricht, wird ein beliebiger Punkt auf der PES zwischen dem aktuellen Punkt und dem Produkt bestimmt. Dies geschieht durch Interpolation gemäß folgender Gleichung und wird als Predictor-Schritt bezeichnet:

$$\vec{y}_{k+1} = \lambda\vec{x}_k + (1-\lambda)\vec{x}_{m+1} \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{m-k}{m+1-k} \tag{2.9}$$

Dabei bezeichnet $\vec{y}_{k+1}$ den zu bestimmenden Punkt, $\vec{x}_k$ den aktuellen Punkt des Reaktionspfades und $\vec{x}_{m+1}$ das Produkt. Mit m wird die Gesamtzahl der Punkte zwischen Edukt und Produkt bezeichnet. Dem Predictor-Schritt folgt der sogenannte Corrector-Schritt. In diesem Schritt wird eine Minimierung des im "Predictor"-Schritt ermittelten Punktes durchgeführt. Die Minimierung erfolgt in Richtung des zur Suchrichtung orthogonal projizierten Gradienten.

$$P_r \cdot \vec{g}(x) = 0 \tag{2.10}$$

Mit P_r wird der Projektionsoperator und mit $\vec{g}(x)$ der Gradient bezeichnet. Der Projektionsoperator wird ausgehend vom dyadischen Produkt des normierten Suchvektors wie folgt definiert:

$$P_r = I - (\vec{r} \cdot \vec{r}^T) = I - D_r \tag{2.11}$$

Dabei bezeichnet I die Einheitsmatrix, $\vec{r}$ den Suchvektor, $\vec{r}^T$ den transponierten Suchvektor, und D_r das dyadische Produkt. Mit erreichen des Minimums ist der nächste Punkt $\vec{x}_{k+1}$ auf dem Reaktionspfad bestimmt und das Verfahren beginnt von vorne. Aus einer Vielzahl der mittels der Growing-String-Methode berechneter Reaktionspfade wurden jene ausgewählt, welche für die betreffende Teilreaktion das geringste Maximum zeigten. Diese Pfade wurden dann mit der Nudged-Elastic-Band-Methode (NEB) [32, 33] weiter verfeinert. Die NEB-Methode ist eine sogenannte "chain-of-states"-Methode in der eine Folge von Strukturen zur Beschreibung des Reaktionspfades verwendet wird (Abb. 2.2). Diese Strukturen sind über Federkräfte miteinander verbunden die eine gleichmäßige Verteilung der Strukturen entlang des Reaktionspfades gewährleisten sollen. Eine NEB-Rechnung beginnt mit einem initialen Reaktionspfad. Dieser initiale Reaktionspfad kann eine lineare Interpolation zwischen Edukt- und Produktstruktur sein oder wie in dieser Arbeit aus einer Growing-String-Rechnung stammen. Die Strukturen des NEB werden zum MEP relaxiert. In der NEB-Methode wirken Potentialkräfte ($\vec{F}_i^{\perp}$) senkrecht zum Band und Federkräfte ($\vec{F}_i^{S\parallel}$) entlang des NEB.

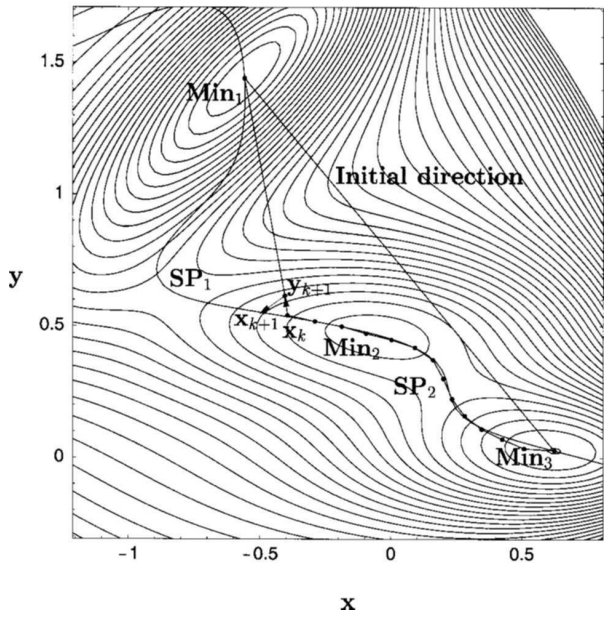


Abbildung 2.1.: Darstellung der Growning-String-Methode. Die Abbildung ist aus [31] entnommen. Gezeigt ist eine Potentialfläche mit drei Minima (Min_1, Min_2 und Min_3) sowie zwei Sattelpunkten (SP_1 und SP_2). Der Pfad wird von Min_3 nach Min_1 entwickelt. x_k kennzeichnet den aktuellen Punkt des Pfades. y_{k+1} bezeichnet den Punkt auf der Potentialfläche der durch den Predictor-Schritt erhalten wird. x_{k+1} bezeichnet den Endpunkt des Corrector-Schrittes und damit den nächsten Punkt auf dem Pfad.

Die Summe dieser Kräfte wird als NEB-Kraft ($\vec{F}_i^{NEB}$) bezeichnet.

$$\vec{F}_i^{NEB} = \vec{F}_i^{\perp} + \vec{F}_i^{S\parallel} \tag{2.12}$$

$$\vec{F}_i^{\perp} = -\nabla(\vec{R}_i) + \nabla(\vec{R}_i) \cdot \vec{t}_i \vec{t}_i^T \tag{2.13}$$

$$\vec{F}_i^{S\parallel} = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|)\vec{t}_i \tag{2.14}$$

Mit $\vec{t}_i$ wird der Tangentenvektor entlang des Pfades bezeichnet, $\vec{t}_i^T$ bezeichnet den transponierten Tangentenvektor, k steht für die Federkraft und $\vec{R}_i$ bezeichnet die i-te Struktur. Entsprechend kennzeichnet $\nabla(\vec{R}_i)$ den Gradienten. Die iterative Minimierung dieser Kraft bewirkt die Verschiebung der Strukturen hin zum MEP. Das Maximum entlang des NEB stellt einen möglichen Sattelpunkt auf der PES da. Eine effiziente Strategie für das Auffinden des Sattelpunktes ist es eine NEB-Rechnung "grob" zu optimieren und anschließend mittels einer Mode-Following-Methode, ausgehend von der energetisch höchsten Struktur den Übergangszustand zu suchen. Als Mode-Following-Methode, wurde der TRIM-Algorithmus verwendet [34]. Voraussetzung für dieses Verfahren ist eine gute Startstruktur, deren Hessematrix genau einen negativen Eigenwert hat und

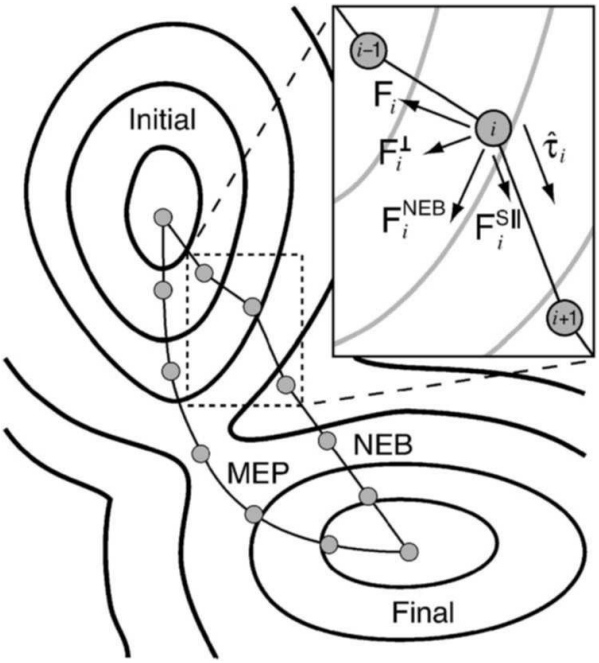


Abbildung 2.2.: Darstellung der NEB-Methode. Die Abbildung ist aus [33] entnommen. Gezeigt ist der Ausschnitt einer Potentialfläche mit zwei Minima (Initial und Final), sowie ein NEB-Pfad und der MEP, welcher durch Anwendung der NEB-Methode erreicht werden soll. In dem Ausschnit ist die NEB-Kraft ($\vec{F}_i^{NEB}$) eingezeichnet sowie alle Größen aus denen sich die NEB-Kraft berechnet.

der zugehörige Gradientenpfad muss zu dem gesuchten Übergangszustand laufen. Der TRIM-Algorithmus geht auf eine Idee von Smith [35] zurück, dass zur Optimierung eines Übergangszustandes eine Minimierung im Bild der zugehörigen PES durch zuführen sei. Dabei ist das Bild einer PES eine Funktion deren Gradienten und Hessian an jedem Punkt identisch sind zu den Originalen, mit Ausnahme der niedrigsten Eigenmoden deren Vorzeichen umgekehrt ist. Demnach ist das Minimum des Bildes gleich dem Sattelpunkt der Energiefläche und man kann diesen durch eine Minimierung im Bild der PES bestimmen.

3. Methodik und Modellsystem

3.1. Methodik

Wie bereits in Abschnitt 2.2 angeführt, wird in dieser Arbeit ein mehrstufiges Schema verwendet um Intermediate und Übergangszustände der Methanolsynthese an ZnO zu identifizieren. In einem ersten Schritt werden mögliche Edukte und Produkte einzelner Reaktionsschritte optimiert [36]. Die Optimierung erfolgt mittels DFT [37] unter Verwendung der Resolution-of-Identity-Näherung (RI) [38–40]. Als Funktional wurde das gradientenkorrigierte (GGA) Funktional von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) [41] benutzt. Für dieses Funktional zeigte Meyer [42], dass es eine akkurate Beschreibung der ZnO-Struktur liefert. Als Basis wird eine Split-Valence-Basis mit einem Satz Polarisationsfunktionen (SVP) [43] verwendet. Für die so erhaltenen Gleichgewichtsstrukturen von Edukten und Produkten werden mit der GS-NT-Methode mögliche Reaktionspfade unter den selben Rahmenbedingungen (PBE-Funktional, SVP-Basissatz) berechnet. Aus den möglichen Reaktionspfaden wurden dann jene ausgewählt, die die geringsten Barrieren zeigten. Diese Pfade wurden im nächsten Schritt mit der NEB-Methode einer weiteren Verfeinerung unterzogen. Die Maxima der NEB-Pfade stellen mögliche Übergangszustände dar und wurden in einem vierten Schritt mit dem TRIM-Algorithmus weiter optimiert, um den Übergangszustand für die Berechnung der Nullpunktschwingungsenergie (zeropoint vibrational energy, ZVPE) genauer zu lokalisieren. Sowohl für die möglichen Edukte, Produkte und Übergangszustände wurde anschließend die Hessematrix durch nummerische Ableitung der Gradienten und daraus im Rahmen der harmonischen Näherung [44] die Schwingungsfrequenzen und die Nullpunktschwingungsenergie berechnet. Die Anzahl an positiven bzw. negativen Eigenwerte der Hessematrix dienten zudem als Test, ob tatsächlich Gleichgewichtsstrukturen bzw. Übergangszustände erster Ordnung gefunden wurden. Für die Edukte und Produkte der selektierten Pfade wurden weitere Nachoptimierungen mit dem TZVPP-Basissatz [45], sowie Singlepoint-Rechnungen für die Übergangszustände durchgeführt. Alle Berechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE [46] durchgeführt.
Um eine einheitliche Darstellung der Ergebnisse zu ermöglichen, sind alle Energien als

Bildungsenergien der jeweiligen Struktur angegeben. Für die Fehlstellen (F^{++}, F und F^{--}) wird von folgenden Bildungsreaktionen ausgegangen:

$$\begin{aligned} ZnO(000\overline{1}) &\rightleftharpoons F^{++} + H_2O \\ F^{++} + H_2 &\rightleftharpoons F \\ F + H_2 &\rightleftharpoons F^{--} \end{aligned}$$

Die Bildungsenergie berechnet sich nach:

$$\Delta E_f = E_{ads} + E_{H_2O} + nE_{H_2} - E_{ideal} \tag{3.1}$$

Mit $n \in \{0; -1; -2\}$, abhängig davon, ob eine F^{++}-, F-, oder F^{--}-Fehlstelle betrachtet wird. Für Intermediate der Methanolsynthese muss zusätzlich noch CO und H_2 berücksichtigt werden, so dass sich die Bildungsenergie dieser Strukturen wie folgt berechnet:

$$\Delta E_f = E_{ads} + E_{H_2O} + nE_{H_2} - E_{CO} - mE_{H_2} - E_{ideal} \tag{3.2}$$

Mit $m \in \{1; 2\}$. Aus der elektronischen Energie und der nummerisch berechneten Nullpunktschwingungsenergie wurde die Enthalpie der einzelnen Strukturen berechnet:

$$H = E_{elektr.} + E_{ZPE} + E_{trans} + E_{rot} + p \cdot V \tag{3.3}$$

Für die Berechnung der Translations- und Rotationsenergie sowie des pV-Terms wird eine Temperatur von 500 K angenommen. Diese liegt in dem Bereich, in dem die Methanolsynthese üblicherweise betrieben wird [11, 22, 47, 48]. Zur Berechnung der Gibbs-Energie ist gemäß $G = H - TS$ die Kenntnis der Entropie notwendig. Die Entropie wurde in dieser Arbeit für einen Druck von 4.1 MPa und einem Gasgemisch bestehend aus 73% H_2, 11% CO und 16% N_2 berechnet [11]. Für Reaktionsprodukte und mögliche gasförmige Intermediate wird eine Konzentration von 1 ppm angenommen.

3.2. Modellsystem

Das in dieser Arbeit verwendete Modellsystem basiert auf dem Embedded-Cluster-Ansatz [49, 50], der das gesamte System in drei Bereiche unterteilt. Durch einen Cluster, der explizit quantenmechanisch behandelt wird, erfolgt die Beschreibung des Bereiches von eigentlichem Interesse. Dieses sind z.B. eine Adsorptionsstelle oder eine Fehlstelle als mögliches Reaktionszentrum. Sowohl die Größe als auch die Zusammensetzung dieses Cluster ist so zu wählen, dass die lokalen Eigenschaften der Oberfläche sowie die Interaktion mit Adsorbaten korrekt beschrieben werden. Dies bedeutet, dass sowohl

die chemischen Bindungen in der Oberfläche, die Ladungsverteilung und das elektrostatische Feld oberhalb der Oberfläche, sowie mögliche Modifikationen der lokalen Eigenschaften durch Adsorbate im Quanten-Cluster korrekt beschriebenen werden müssen. Der Quanten-Cluster ist in ein Punktladungsfeld eingebettet. Dieses muss das Madelung-Potential korrekt beschreiben. In dieser Arbeit werden für die Positionen der Punktladungen die Koordinaten der Gitterpunkte des betrachteten Kristall genommen. Als Ladungen wurden die formalen Ladungen der zugehörigen Ionen verwendet. An der Grenze zwischen Quanten-Cluster und Punktladungsfeld würden die Elektronen des Clusters durch positive Punktladungen unphysikalisch stark angezogen. Daher werden dort zusätzlich die fehlenden Rumpf-Elektronen der Kationen durch ein effektives Kern-Potential (ECP) [51] modelliert. Diese Region verhindert das Elektronen aus dem Quanten-Cluster in das Punktladungsfeld gezogen werden.
Ausgangspunkt des in dieser Arbeit verwendeten Modellsystems, ist ein hexagonales Punktladungsfeld aus 20 O- und Zn-Schichten, basierend auf der idealen Wurtzitstruktur von Zinkoxid. Als Parameter für die Gitterpunkte wurden die experimentellen Werte der Gitterkonstanten gewählt (a = 3.250 Å, c = 5.207 Å und u = 0.3825) [52–55]. Für die Punktladungen wurden die nominalen Ladungen von Zn^{2+} und O^{2-} verwendet. In Anlehnung an die Ergebnisse von Meyer [56] wurde eine 50%ige Bedeckung mit Wasserstoff für die sauerstoffterminierte Oberfläche angenommen. Für die Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung wurde eine Länge von 0.95 Å verwendet. Die zinkterminierte Oberfläche wurde durch zusätzliche negative Ionen mit einem Abstand von 1.04 Å zu den Zinkatomen stabilisiert. Für die zusätzlichen Ionen, sowohl auf der sauerstoffterminierten als auch auf der zinkterminierten Oberfläche, wurde eine Ladung von ± 0.9414 gewählt, um das Dipolmoment entlang der c-Achse zu kompensieren. Aus dem Zentrum dieses hexagonalen Punktladungsfeld wurde auf der Oberfläche ein halb-sphärischer Cluster (Abb. 3.1), bestehend aus 43 Zinkatomen, 44 Sauerstoffatomen und 11 Wasserstoffatomen, ausgeschnitten und durch einen gleich großen Quanten-Cluster ersetzt. Dieser wurde mit DFT beschrieben. An der Schnittstelle zwischen Quanten-Cluster und Punktladungsfeld wurden alle Kationen, deren Abstand zum Quanten-Cluster ≤ 4 Å sind durch ECP's [51] für Zink ersetzt, die die 28 Kern-Elektronen modellieren. Im Embedded-Cluster-Ansatz muss das Quantensystem hinsichtlich seiner Größe konvergiert sein. Dies bedeutet, dass bei einer Vergrößerung des Quantensystems die Änderungen einer betrachteten Größe, relativ klein ausfallen muss. Für die in dieser Arbeit untersuchten Fragen bzgl. des Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese an der polaren sauerstoffterminierten ZnO-Oberfläche wurde die Bildungsenergie von drei Fehlstellen (F^{++}, F und F^{--}) als Größe ausgewählt, bzgl. derer das Quantensystem konvergiert sein muss.

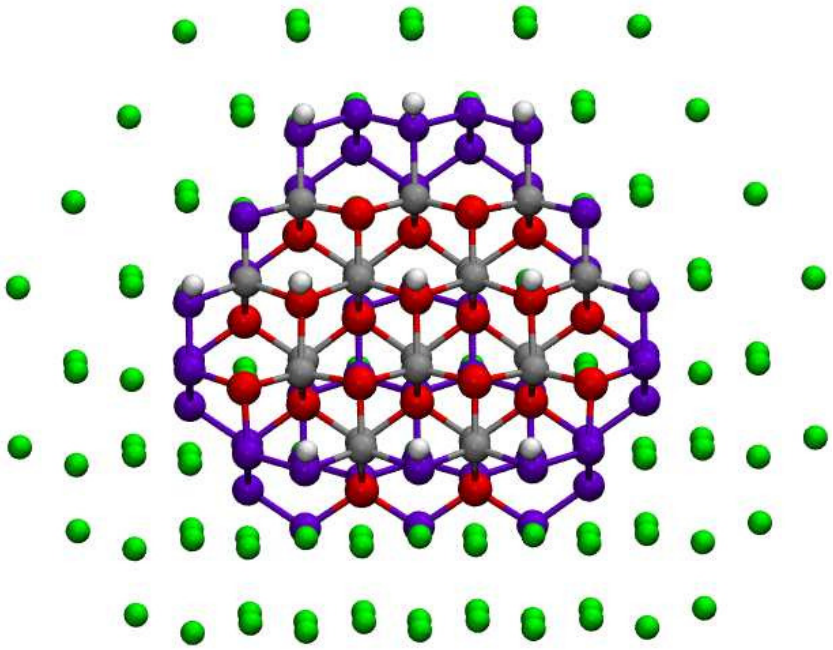


Abbildung 3.1.: Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten Quantensystem und der ECP's des Embedded-Cluster-Ansatzes. Die ECP's sind in grün dargestellt. In violett sind die Atome des Quantensystems dargestellt, deren Positionen fixiert sind. Die Atome die nicht fixiert sind, werden in weiß (Wasserstoff), rot (Sauerstoff) und grau (Zink) dargestellt.

Im Einzelnen wurden dabei folgende Reaktionen betrachtet:

$$\begin{aligned} \mathrm{ZnO}(000\overline{1}) &\rightleftharpoons \mathrm{F}^{++} + \mathrm{H_2O} \\ \mathrm{F}^{++} + \mathrm{H_2} &\rightleftharpoons \mathrm{F} \\ \mathrm{F} + \mathrm{H_2} &\rightleftharpoons \mathrm{F}^{--} \end{aligned}$$

Ausgehend von einem Modellsystem mit 20 Atomen im Quantensystem, wurden Systeme mit 98, 228 und 482 Atomen gebildet. Die zu erst genannten drei Systeme wurden geometrieoptimiert. Aus den Energien der relaxierten Strukturen wurde die jeweilige Bildungsenergie berechnet. Das System mit 482 Atomen wurde aufgrund seiner Größe und der damit verbundenen notwendigen Rechenzeit nicht optimiert. Es wurde durch symmetrische Erweiterung um das Zentrum aus der optimierten Struktur des Systems mit 228 Atomen gebildet. Diese Struktur bzw. die berechnete Bildungsenergie dient lediglich einer Abschätzung. In der Regel sollte die Vergrößerng des Quantensystems eine Abnahme der Bildungsenergie bewirken, da immer mehr Atome ihre Positionen nach Einführung der Fehlstelle relaxieren können.

Wie man der Abbildung 3.3 entnehmen kann, bewirkt die Vergrößerung der Struktur 1 um 78 Atome (Struktur 2) eine Abnahme der Bildungsenergie von 207 kJ/mol für die F-Fehlstelle und 223 kJ/mol für die F^{--}-Fehlstelle. Eine weitere Vergrößerung des Systems um 130 Atome (Struktur 3) zeigt für die F-Fehlstelle eine deutlich geringere Abnahme um 5 kJ/mol. Für die F^{--}-Fehlstelle liegt die Abnahme mit 22 kJ/mol in der Größenordnung einer Waserstoffbrückenbindung. Dieser Wert kann in Hinblick auf die Gesamtanzahl von 228 Atomen im System als gering eingestuft werden. Erweitert man das System um weitere 254 Atome (Struktur 4) so ergibt sich eine Zunahme der Bildungsenergie von 9 kJ/mol für die F-Fehlstelle bzw. 20 kJ/mol für die F^{--}-Fehlstelle. Die Bildungsenergien liegen damit in etwa auf demselben Niveau wie für Struktur 2. Wie bereits angemerkt handelt es sich bei Struktur 4 um eine nicht optimierte Struktur deren Energie lediglich einer Abschätzung dient, mit welcher Änderung der Bildungsenergie in etwa zu rechnen ist.
Für die F^{++}-Fehlstelle ergibt sich ein etwas anderes Bild. Eine Vergrößerung des Systems um 78 Atome (Struktur 2) ergibt zunächst eine Zunahme der Bildungsenergie um ≈30 kJ/mol. Dieses zunächst widersprüchlich erscheinende Ergebnis lässt sich durch genauere Betrachtung der Strukturen erklären (Abb. 3.2). In dem kleinen Modellsystem ist deutlich eine Orientierung des einzig enthaltenen Wasserstoffs zu einem Sauerstoff zu erkennen. Dieses deutet auf die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung hin. Der Abstand Wasserstoff-Sauerstoff beträgt in Struktur 1, 318 pm, im Vergleich zu Struktur 2 wo er 336 pm beträgt. In dem größeren System (Struktur 2), bestehend aus 98 Atomen, ist diese Neigung zum Sauerstoff nicht mehr zu beobachten. Die Mulliken-Ladung des Wasserstoffs zeigt in den beiden Systemen keinen großen Unterschied (0.215 in Struktur 1 und 0.227 in Struktur 2), jedoch ist die Mulliken-Ladung des Sauerstoffs im kleineren System deutlich negativer als im großen System (-1.051 in Struktur 1 und -0.706 in Struktur 2). Die deutlich negativere Mulliken-Ladung des Sauerstoffs im kleinen System deutet auf eine größere attraktive Wechselwirkung mit dem Wasserstoff hin. Die Ausbildung der H-Brücke bewirkt eine Stabilisierung des kleineren Modellsystems. Dies erklärt damit die niedrige Bildungsenergie. Zudem liegt der Betrag um den die Bildungsenergie des kleineren Systems geringer ist, in der Größenordnung von Wasserstoffbrückenbindungen dies unterstützt die vorherige Argumentation. Eine weitere Vergrößerung des Systems um 130 Atome ergibt eine Absenkung der Bildungsenergie um 19 kJ/mol was in etwa dem Wert entspricht welcher auch für die F^{--}-Fehlstelle ermittelt wurde.
Insgesamt zeigt die Vergrößerung der Struktur 2 deutlich geringere Änderungen der Bildungsenergie als die Vergrößerung der Struktur 1. Die Verwendung von Struktur 2 als Basis für die durchgeführten Untersuchungen der möglichen Reaktionswege, Edukte,

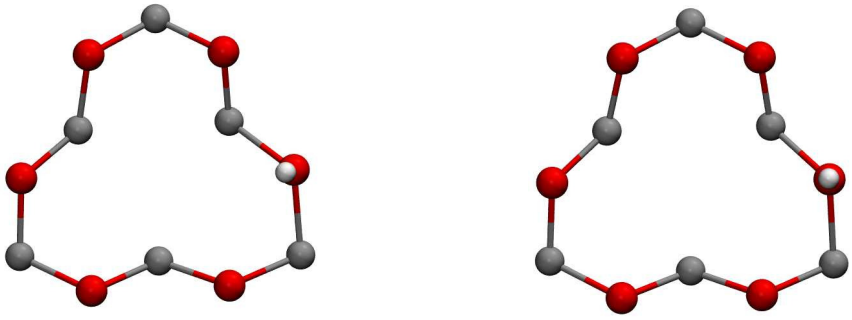


Abbildung 3.2.: links: zentraler Ausschnitt des Quantensystems bestehend aus 20 Atomen (Struktur 1). rechts: zentraler Ausschnitt des Quantensystems bestehend aus 98 Atomen (Struktur 2). Im linken Bild ist deutlich die Neigung des Wasserstoffatoms (weiß) zu einem benachbarten Sauerstoffatom (rot) zu erkennen. Die damit verbundene Wasserstoffbrücken-Bindung bewirkt eine niedrigere Bildungsenergie für die linke im Vergleich zur rechten Struktur.

Produkte und Übergangszustände ist damit ein sinnvoller Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenzeit. Aus diesem Grund bildet Struktur 2 die Basis der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Mit Blick auf die untersuchten Reaktionspfade der Methanolsynthese sei auch noch angemerkt, dass die Geometrieänderungen im ZnO-Gitter bei den einzelnen untersuchten Intermediaten viel kleiner sind als bei der Einführung von Fehlstellen und daher für die Reaktionsenergie die verbleibenden Fehler durch die beschränkte Clustergröße kleiner sind.

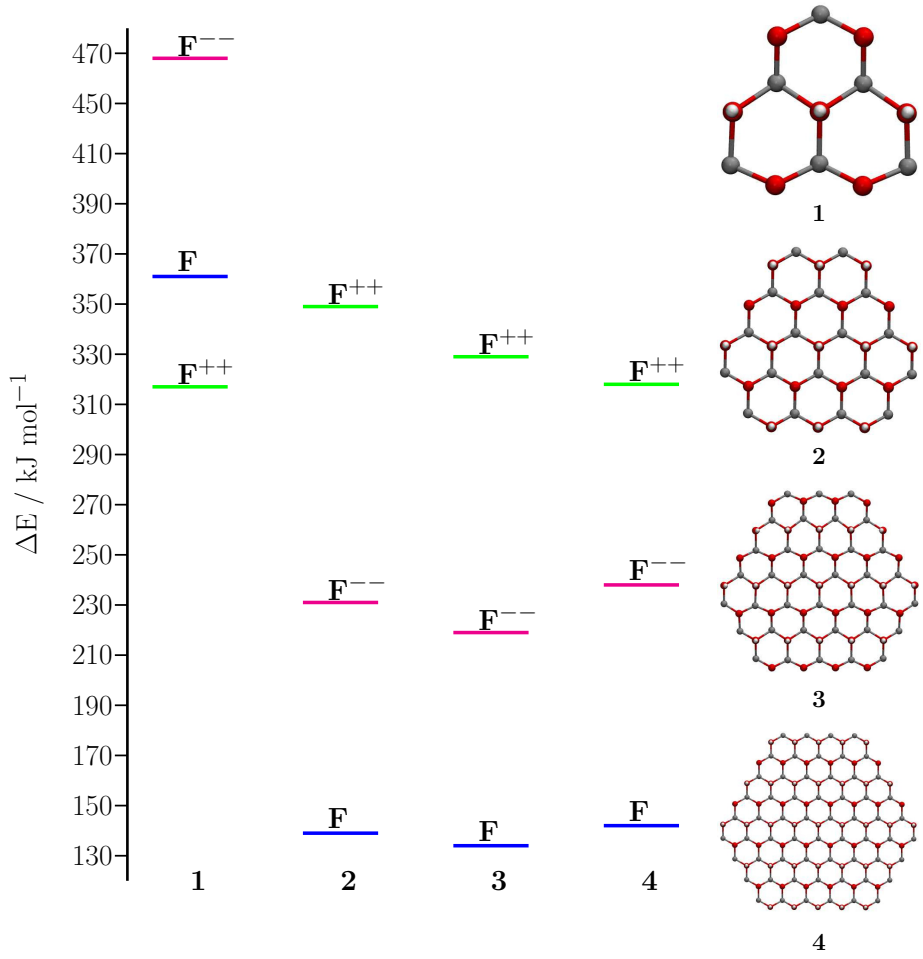


Abbildung 3.3.: Abhängigkeit der Bildungsenergie der F^{++}-, F- und F^{--}-Fehlstelle von der Größe des Quantensystems. Rechts: Ausschnitte der betrachteten Systeme (System 1, 20 Atome; System 2, 98 Atome; System 3, 228 Atome; System 4, 482 Atome).

3.3. Ergebnisse Wellenfunktion basierter Rechnungen zum Modellsystem

Um die Qualität der mit DFT/PBE erhaltenen Ergebnisse einschätzen zu können, wurde in einem ersten Schritt die Gibbs-Energie für die Bildung von Methanol aus CO_2 und H_2 in der Gasphase mit verschiedenen Methoden und Dichtefunktionalen untersucht. Im einzelnen wurden als Vertreter der Dichtefunktionaltheorie die Funktionale PBE [41], als typisches GGA-Funktional und B3LYP [57], als typisches Hybrid-Funktional verwendet. Als Vertreter wellenfunktionsbasierter Ansätze wurden HF, MP2 [58] , CCSD und CCSD(T) [59–62] verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 wiedergegeben und zum Vergleich dem experimentellen Wert [63] gegenüber gestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit Ausnahme von HF und CCSD(T) alle Methoden die Bildungsenergie überschätzen. DFT/PBE zeigt dabei die größte, während DFT/B3LYP und MP2 die geringste Abweichung aufweisen. Dies entspricht den üblichen Ergebnissen für Reaktionen mit geschlossenschaligen Produkten und Edukten. Weiter ist festzuhalten, dass MP2

Tabelle 3.1.: Gibbs-Energie für die Bildung von Methanol in der Gasphase ausgehend von CO und H_2 berechnet mit verschiedenen Methoden und QZVPP-Basissatz. Mit Δ ist die Differenz zu dem experimentellen Wert [63] angegeben. Alle Angaben in [kJ/mol].

	HF	PBE	B3LYP	MP2	CCSD	CCSD(T)	Exp.
ΔG_f	−64.81	−123.83	−97.22	−97.22	−101.01	−92.40	−94.47
Δ	−29.66	29.36	2.75	2.75	6.54	−2.07	-

und DFT/B3LYP die geringste Abweichung zu den CCSD(T)-Werten zeigen, gefolgt von den mit CCSD berechneten Gibbs-Energien. In wie weit diese Ergebnisse auch auf die Bildungsenergien von Fehlstellen auf der sauerstoffterminierten polaren ZnO-Oberfläche übertragen werden können, wurde in einem weiteren Schritt durch Berechnungen an kleinen Quanten-System mit ≈ 20 Atomen untersucht. Dieses enthält ≈ 150 zu korrelierende Elektronen. Da aber selbst für so ein relativ kleines Quanten-System Rechnungen auf dem Niveau von CCSD(T) verhältnismäßig aufwendig sind, wurde in zwei Schritten vorgegangen. Im ersten Schritt wurde mit einer "klassischen" Implementierung von MP2 und CCSD die Bildungsenergien für die kleinen Quanten-Systeme berechnet. Im zweiten Schritt wurde mittels der "Methode der Inkremente" [64–68] die Bildungsenergie auf Niveau von MP2, CCSD und schließlich CCSD(T) berechnet. Auf diese Weise konnten in der Inkrementennäherung CCSD(T)-Energien berechnet werden und gleichzeitig durch

den Vergleich der MP2- und CCSD-Energien eine Abschätzung des durch die Näherung verursachten Fehlers vorgenommen werden. In Tabelle 3.2 sind die berechneten Energien wiedergegeben.

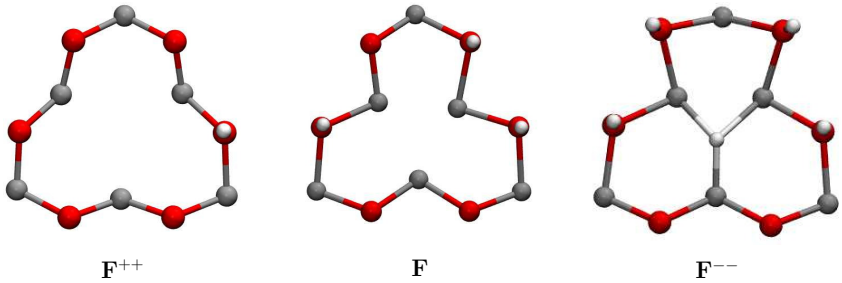


Abbildung 3.4.: Darstellung der mittels wellenfunktionsbasierter Ansätze untersuchten Fehlstellen.

Tabelle 3.2.: Bildungsenergien für die kleinen Quanten-Systeme berechnet mit DFT/PBE, DFT/B3LYP, MP2, CCSD und CCSD(T) mit TZVP-Basissatz. Bei den mit (ink) gekennzeichneten Spalten, handelt es sich um Werte die mittels der "Methode der Inkremente" berechnet wurden. Alle Ergebnisse in [kJ/mol].

	PBE	B3LYP	MP2	MP2 (ink)	CCSD	CCSD (ink)	CCSD(T) (ink)
F^{++}	268	285	328	327	345	346	343
F	295	333	382	387	381	387	382
F^{--}	384	434	520	520	513	512	506

Der Unterschied in der berechneten Bildungsenergie der F^{++}-Fehlstelle zwischen der klassischen Implementierung von MP2 und CCSD und der "Methode der Inkremente" beträgt nicht mehr als 1 kJ/mol. Dieses gilt ebenso für die Bildungsenergie der F^{--}-Fehlstelle. Einen deutlicheren Unterschied in der berechneten Bildungsenergie beobachtet man für die F-Fehlstelle. Hier beträgt der Unterschied 5 - 6 kJ/mol zwischen der klassischen Implementierung von MP2 und CCSD und der "Methode der Inkremente". Wie man Tabelle 3.3 entnehmen kann, ist dieser Unterschied in der Bildungsenergie auf den deutlich kleineren Fehler in der Korrelationsenergie für die F-Fehlstelle zurück zuführen. Während die Fehler in der Korrelationsenergie für die ideale Oberfläche, die F^{++}- und F^{--}-Fehlstelle in der selben Größenordnung liegen, ist dieser für die F-Fehlstelle deutlich geringer. Dies hat zur Folge, dass bei der Berechnung der Bildungsenergie der F^{++}- und F^{--}-Fehlstelle eine Fehlerkompensation statt findet.

Tabelle 3.3.: Differenz der Korrelationsenergie zwischen der "klassischen" Berechnung und der Berechnung mittels der "Methode der Inkremente" für MP2 und CCSD. Alle Angaben in [kJ/mol].

	MP2	CCSD
ZnO	−5.13	−7.62
F^{++}	−4.77	−6.27
F	−0.14	−1.89
F^{--}	−5.09	−8.65

Dies tritt bei der F-Fehlstelle nicht auf. Man kann Tabelle 3.2 weiter entnehmen, dass sowohl DFT/PBE als auch DFT/B3LYP die Bildungsenergie aller drei untersuchten Fehlstellen deutlich günstiger wiedergeben, als dies die wellenfunktionsbasierten Methoden tun. In wie weit diese Ergebnisse auch auf Systeme mit ≈ 100 Atomen im Quanten-System übertragbar sind, wurde in einem weiteren Schritt untersucht. Dazu wurde die Bildungsenergie der drei Fehlstellen mit DFT/PBE, DFT/B3LYP und MP2 für die größeren Quanten-Systeme berechnet (Tab.: 3.4). Dabei wurden die angegebenen Werte für CCSD und CCSD(T) angenähert. Dazu wurde die Differenz der Korrelationenergie zwischen MP2 und CCSD bzw. CCSD(T) für die kleinen Quanten-Systeme berechnet. Diese wurde als Korrektur auf die MP2-Korrelationsenergie der großen Quantensysteme addiert .

Tabelle 3.4.: Bildungsenergien für die großen Quanten-Systeme mit TZVP-Basissatz. Bei den Werten für CCSD und CCSD(T) handelt es sich um Extrapolationen basierend auf den berechneten Bildungsenergien für die kleinen Quanten-Systeme mit TZVP-Basissatz. Alle Ergebnisse in [kJ/mol].

	PBE	B3LYP	MP2	CCSD	CCSD(T)
F^{++}	294	320	355	374	371
F	72	107	153	154	148
F^{--}	168	232	302	294	290

Die CCSD und CCSD(T)-Werte stellen somit nur eine Näherung da. Dennoch ergibt sich für die großen Quanten-Systeme ein ähnliches Bild wie für die kleinen. Die Methoden DFT/PBE und DFT/B3LYP liefern eine deutlich günstigere Beschreibung der Bildung der einzelnen Fehlstellen als MP2, CCSD und CCSD(T).

Tabelle 3.5.: Bildungsenergien für die Methoden DFT/PBE, DFT/B3LYP und MP2 für eine F^{++}-Fehlstelle, eine F-Fehlstelle und eine F^{--}-Fehlstelle, berechnet mit TZVPP-Basissatz. Alle Ergebnisse in [kJ/mol].

	PBE	B3LYP	MP2
F^{++}	284	308	345
F	59	94	149
F^{--}	152	217	278

Eine Vergrößerung des Basissatzes von TZVP auf TZVPP (Tab.: 3.5) für die großen Quanten-Systeme zeigt bzgl. DFT/PBE, DFT/B3LYP und MP2 qualitativ das gleiche Bild. In Tabelle 3.6 sind die Bildungsenergien für eine Variante der idealen Oberfläche (Struktur 1 Abb. 3.5) und drei verschiedene F-Fehlstellen (Strukturen 2 - 4 Abb. 3.5) wiedergegeben. Für die Bildungsenergie der idealen Oberfläche beobachtet man verhältnismäßig geringe Unterschiede, während die Bildungsenergie für F-Fehlstellen mit einem freien Elektronenpaar in der Fehlstelle (Strukturen 2 und 3) sehr deutlich ausfallen. Für die Bildungsenergie einer F-Fehlstelle mit einem Hydrid im Zentrum (Struktur 4) fallen die Unterscheide im Vergleich zu den Strukturen 2 und 3 deutlich geringer aus. Hinzu kommt, dass MP2 die Bildung einer F-Fehlstelle mit einem Hydrid im Zentrum deutlich günstiger beschreibt, als dies von DFT/PBE und DFT/B3LYP gemacht wird. Auf Niveau von MP2 ist demnach die Bildung einer Fehlstelle mit einem Hydrid im Zentrum deutlich günstiger als die Bildung einer F-Fehlstelle mit einem freien Elektronenpaar. Insgesamt kann festghalten werden, dass DFT/PBE den Trend der Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Oxidationsstufen nicht gut wieder gibt. Die Fehlstellen sind damit zu leicht reduzierbar. Dies liegt daran, dass DFT insbesondere mit GGA-Funktionalen die Elektronen oft zu stark delokalisiert.

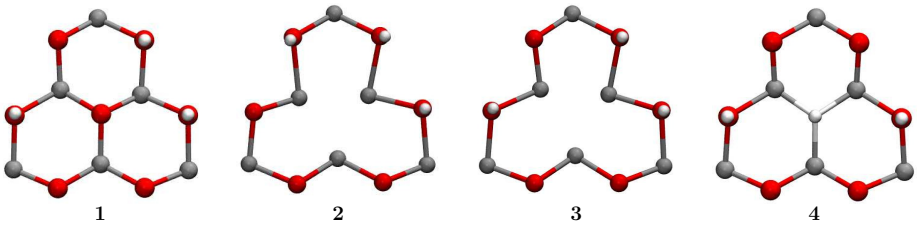


Abbildung 3.5.: Darstellung der in Tab. 3.6 betrachteten Strukturen.

Tabelle 3.6.: Bildungsenergien (TZVPP-Basissatz) für die Methoden DFT/PBE, DFT/B3LYP und MP2 für eine Variante der idealen Oberfläche (1) und drei F-Fehlstellen. Mit Δ(B3LYP-PBE), Δ(MP2-B3LYP) und Δ(MP2-B3lYP) ist die betragsmäßige Differenz der Bildungsenergie zwischen den Methoden angegeben. Alle Angaben in [kJ/mol].

	1	2	3	4
PBE	25	118	59	81
B3LYP	28	157	94	96
MP2	29	213	149	115
Δ(B3LYP-PBE)	3	39	35	15
Δ(MP2-B3LYP)	1	56	55	19
Δ(MP2-PBE)	3	95	90	34

4. Methanolsynthese an ZnO

In den nachfolgenden Abschnitten 4.1 und 4.2 werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Methanolsynthese ausgehend von CO und H_2 an der sauerstoffterminierten polaren ZnO-Oberfläche dargestellt. Der Abschnitt 4.1 behandelt die untersuchten möglichen Intermediate der Katalyse, der Abschnitt 4.2 beinhaltet die untersuchten Reaktionspfade basierend auf den Strukturen des Abschnitts 4.1. Wenn nicht anders vermerkt, stammen die in Abschnitt 4.1 angegeben Energien, Bindungslängen und Winkel aus Rechnungen mit SVP-Basissatz. Bei allen in Abschnitt 4.2 angegebenen Energien handelt es sich, wenn nicht anders vermerkt, um Energien die auf Rechnung mit dem TZVPP-Basissatz basieren zzgl. Korrekturen für die Nullpunktschwingungsenergien (ZPE) und Entropiebeiträge. Bei den in Abschnitt 4.2 diskutierten Energien handelt es sich somit um freie Aktivierungsenthalpien und Gibbs-Energien. Die in Abschnitt 4.1 und 4.2 verwendete Nummerierung der Zinkatome ist in Abbildung 4.1 wiedergegeben. Alle angegebenen Ergebnisse beziehen sich auf ein Quantensystem mit 98 Atomen (vgl. Struktur 2 Abschnitt 3.1). Aus Platzgründen wird in den folgenden Abbildungen nur ein Auschnitt um das Zentrum dieses Quantensystems gezeigt (Abb 4.1).

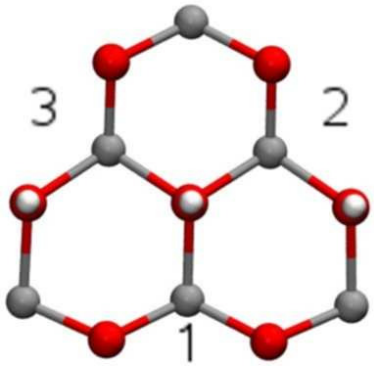


Abbildung 4.1.: Die in dieser Arbeit verwendete Nummerierung der Zinkatome und das verwendete Farbschema: Zink (grau), Sauerstoff (rot) und Wasserstoff (weiß). Gezeigt ist ein Ausschnit des 98 Atome umfassenden Quantensystems.

4.1. Fehlstellen und Intermediate der Methanolsynthese

4.1.1. F^{++}-, F- und F^{--}-Fehlstellen

Die sauerstoffterminierte polare ZnO-Oberfläche sowie die zinkterminierte polare ZnO-Oberfläche zählen zu den polaren Oberflächen vom Tasker-Typ 3 [69]. Diese beiden Oberflächen stellen die terminierenden Ebenen der Stapelung von hexagonalen Zn- und O-Schichten entlang der kristallographischen *c*-Achse da. Für diese Anordnung kann gezeigt werden [70], dass die polaren ZnO-Oberflächen nur dann stabil sind, wenn im Vergleich zu den Oxidationsstufen in der idealen Wurtzitstruktur, die sauerstoffterminierte Oberfläche um den Faktor 1/4 weniger negativ und die zinkterminierte Oberfläche um den Faktor 1/4 weniger positiv geladen ist. Drei Mechanismen sind denkbar um diese Ladungsumverteilung zu erzeugen:

- die Ladung der Oberflächen-Ionen wird von ± 2 auf $\pm 3/2$ reduziert.
- 1/4 der Oberflächen-Ionen wird entfernt.
- geladene Spezies werden adsorbiert und reduzieren so die formale Oxidationsstufe der Oberflächen-Ionen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, zeigte Meyer [56] durch die Berechnung von Phasendiagrammen für die polare sauerstoffterminierte ZnO-Oberfläche, dass sie unter den Bedingungen der technischen Katalyse im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem im Reaktionsraum enthaltenen Wasserstoff steht und es zu einer 50%-igen Bedeckung mit Wasserstoff kommt. Ausgehend von dieser Bedeckung mit Wasserstoff lassen sich für das in dieser Arbeit verwendete Modell zwei Systeme erzeugen: ein System dessen Zentrum in einer Reihe von Oberflächen-OH-Gruppen liegt (Struktur 1 Abb. 4.2) und ein System, in der das Zentrum zwischen zwei Reihen mit Oberflächen-OH-Gruppen liegt (Struktur 3 Abb. 4.2). Struktur 2 weist eine andere lokale Wasserstoffkonfiguration als Struktur 1 auf, da hier das zentrale Wasserstoffatom auf ein benachbartes Sauerstoffatom transferiert wurde. Wie man den in Tabelle 4.1 angegebenen Bindungsparametern entnehmen kann, sind die drei Zinkatome die um die zentrale OH-Gruppe bzw. um das zentrale Sauerstoffatom angeordnet sind, nicht äquivalent. In Struktur 1 ist ein Zinkatom (Zn1) an zwei O^{2-}-Ionen und eine OH-Gruppe gebunden, während die anderen beiden Zinkatome (Zn2 und Zn3) an zwei OH-Gruppen und ein O^{2-}-Ion gebunden sind. In Struktur 3 liegen genau entgegengesetzte Verhältnisse vor. In Struktur 2 ist ein Zinkatom (Zn1) an drei O^{2-}-Ionen gebunden, das zweite Zinkatom (Zn2) ist an ein O^{2-}-Ion und zwei OH-Gruppen gebunden und das dritte (Zn3) an zwei O^{2-}-Ionen und

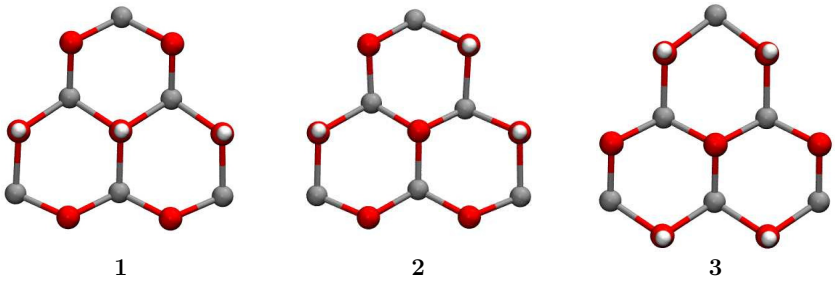


Abbildung 4.2.: Darstellung verschiedener Modellsysteme für die ZnO(000$\overline{1}$)-Oberfläche. In Struktur 1 und 2 liegt das Zentrum des Modellsystems in einer Reihe mit Oberflächen-Hydroxygruppen. In Struktur 3 liegt das Zentrum des Modellsystem zwischen den Reihen mit Oberflächen-Hydroxygruppen.

eine OH-Gruppe. Die höhere negative Ladung an den O^{2-}-Ionen im Vergleich zu den OH-Gruppen, bewirkt eine deutlich stärkere attraktive Wechselwirkung mit den Zinkatomen. Dies zeigt sich an den Zink-Sauerstoff-Bindungslängen. Während in der idealen Wurtzitstruktur die Zn-O-Bindung eine Länge von 199 pm hat, zeigt sich in den hier untersuchten Systemen eine deutliche Kontraktion der Bindung (187 pm – 195 pm) im Falle von O^{2-}-Ionen als Bindungspartner. Eine Weitung zeigt sich im Falle der Bindung zu einer OH-Gruppe (206 pm – 208 pm). Dabei hängt das Maß der Kontraktion von den weiteren Bindungspartnern des Zinkatoms ab. So zeigt sich für Zn2 in Struktur 2 eine sehr ausgeprägte Kontraktion der Zn-O Bindung auf 187 pm, während die Zn-O-Bindung für Zn1 in der selben Struktur nur verhältnismäßig schwach verkürzt ist (195 pm). Die beiden weiteren Bindungspartner von Zn2 sind OH-Gruppen, welche eine geringere negative Ladung aufweisen als O^{2-}-Ionen und somit eine geringere attraktive Wechselwirkung auf das Zinkatom ausüben. Im Fall des Zn1 sind die beiden weiteren Bindungspartner O^{2-}-Ionen, welche in etwa die selbe attraktive Wechselwirkung auf das Zinkatom ausüben. Dies führt dazu, dass dieses Zinkatom von drei Seiten gleich stark angezogen wird. Der Einfluss der Bindungspartner der Zinkatome zeigt sich auch in der Zn-O-Bindung zu einem Sauerstoff entlang der kristallograpischen *c*-Achse des Zinkoxids. Ist das Zinkatom an zwei oder drei O^{2-}-Ionen gebunden, so ist die Zn-O-Bindung zu dem Sauerstoff in der darunter liegenden Schicht aufgeweitet. Grund für diese Aufweitung ist die Kompensation der positiven Ladung am Zinkion durch die umgebenden O^{2-}-Ionen, die in der selben Ebene liegen wie das betrachtete Zinkion. Aufgrund dieser Kompensation fällt die attraktive Wechselwirkung mit dem O^{2-}-Ion in der darunter liegenden Schicht geringer aus. Um den Einfluss einer Ladung auf die drei zentralen Zinkatome zu beschreiben, wird im weiteren das Verhältnis der Fläche des von den drei Zinkatomen

aufgespannten Dreieckes, in Relation zur selben Dreiecksfläche in Struktur 1 betrachtet die im Folgenden mit A_0 bezeichnet wird. Die Dreiecksfläche wird nach dem Satz von Heron [71] wie folgt bestimmt:

$$A = \sqrt{s * (s - d(\mathrm{Zn1} - \mathrm{Zn2})) * (s - d(\mathrm{Zn2} - \mathrm{Zn3})) + (s - d(\mathrm{Zn3} - \mathrm{Zn1}))}$$

$$s = \frac{d(\mathrm{Zn1} - \mathrm{Zn2}) + d(\mathrm{Zn2} - \mathrm{Zn3}) + d(\mathrm{Zn3} - \mathrm{Zn1})}{2}$$

Wie der Tabelle 4.1 zu entnehmen ist, zeigt das Flächenverhältnis der Strukturen 2 und 3 eine deutliche Kontraktion um etwa 15% (A/A_0). Dies ist auf die im Vergleich zur OH-Gruppe in Struktur 1 stärkere attraktive Wechselwirkung durch das zentrale O^{2-}-Ion zurückzuführen. In Tabelle 4.1 sind die Bindungsparameter nochmals zusammengefasst und Werten aus der Literatur gegenübergestellt. Bei den zu den Strukturen 1, 2 und 3 in runden Klammern angegebenen Werten handelt es sich um die Abstände von Strukturen, die mit dem TZVPP-Basissatz optimiert wurden. Man erkennt, dass die Verwendung eines größeren Basissatzes keinen nennenswerten Einfluss auf die Bindungsparameter hat. Die Unterschiede betragen maximal 2 – 3 pm. Die aus der Literatur entnommenen Strukturen A und B sind bzgl. der Konnektivität vergleichbar mit der Struktur 3. Die Struktur C ist vergleichbar mit der Struktur 1. Die Unterschiede zwischen Struktur A [72] und Struktur B [73] werden in Ref. [73] damit erklärt, dass für die Erzeugung von Struktur A experimentelle Werte für die Gitterkonstanten verwendet wurden, während für Struktur B diese berechnet wurden [73]. Vergleicht man Struktur 3 mit Struktur B, so beobachtet man mit Ausnahme der Abstände Zn2-Zn3 sowie Zn2-OH und Zn3-OH eine gute Übereinstimmung der Bindungsparamter. Anzumerken ist dabei, dass in dieser Arbeit ein analoger Ansatz wie bei Fink [72] gewählt wurde (Embedded-Cluster-Ansatz, basierend auf experimentellen Werten für die Gitterkonstanten). Der Unterschied besteht lediglich im verwendeten Funktional. In dieser Arbeit wurde das PBE-Funktional verwendet, analog zu Kiss et al. [73], während Fink in Ref. [72] das Funktional BP86 [74, 75] verwendet hat. Auffällig ist weiter, dass die Zink-Sauerstoff-Bindung in den Strukturen 3, A und B weitestgehend übereinstimmen. Die Zn-OH-Abstände zeigen nur eine Übereinstimmung in den Strukturen 3 und A. In der Struktur B zeigen sie eine teils deutliche Abweichung. Die Abstände Zn1-Zn2 sowie Zn3-Zn1 in Struktur A zeigen indes eine deutliche Abweichung gegenüber den selben Abständen in den Strukturen 3 und B. Desweiteren zeigt der Abstand Zn2-Zn3 in Struktur 3 deutliche Abweichung zu den gleichen Abständen in den Strukturen A und B. Die Struktur 1 und C zeigen die größten Unterschiede in den Abständen Zn1-Zn2, Zn3-Zn1 und Zn1-OH. Alle anderen Abstände zeigen weitestgehend eine Übereinstimmung. Der Grund für diesen

deutliche Unterschiede in den Zink-Zink-Abständen zwischen den Strukturen 1 und C bleibt offen, zumal die anderen betrachteten Bindungsabstände weitestgehend ähnliche Werte zeigen.

Tabelle 4.1.: Bindungslängen in [pm] für die in Abb.: 4.2 dargestellten Strukturen der ZnO(000$\overline{1}$)-Oberfläche aus PBE/SVP-Rechnungen. In Klammern sind Ergebnisse mit PBE/TZVPP angegeben. Die Bindungslängen zur Struktur A entstammen [72] und zu den Strukturen B und C entstammen [73]. Die Bezeichnungen O_{sec} und Zn_{sec} beziehen sich auf Zink- und Sauerstoffatome in der Schicht unterhalb der Oberfläche.

Struktur	1	2	3	A [72]	B [73]	C [73]
d(Zn1-Zn2)	344 (344)	307 (305)	307 (304)	295	307	307
d(Zn2-Zn3)	328 (326)	307 (304)	321 (320)	330	329	329
d(Zn3-Zn1)	344 (344)	321 (320)	307 (304)	295	307	307
A/A_0	1.000	0.847	0.847	-	-	-
d(Zn1-O)	193 (193)	195/195/194 (195/196/194)	191 (190)	192	192	192
d(Zn1-OH)	208 (208)	-	205/205 (206/206)	204	207	213
d(Zn2-O)	190 (191)	187 (187)	192/192 (193/192)	192	192	192
d(Zn2-OH)	206 (206)	214/205 (216/206)	208 (209)	208	213	207
d(Zn3-O)	190 (191)	195/192 (195/192)	192/192 (192/192)	192	192	192
d(Zn3-OH)	206 (206)	208 (208)	208 (209)	208	213	207
d(Zn1-O_{sec})	203 (204)	213 (217)	198 (198)	-	198	204
d(Zn2-O_{sec})	197 (198)	196 (196)	203 (204)	-	204	198
d(Zn3-O_{sec})	197 (198)	204 (206)	203 (204)	-	204	198
d(O-Zn_{sec})	333 (336)	334 (341)	332 (338)	-	-	-

Ergebnisse experimenteller Studien [11, 23] deuten darauf hin, dass mit großer Wahrscheinlichkeit Sauerstoff-Fehlstellen die aktiven Zentren der Methanol-Synthese an ZnO darstellen. Auch theoretische Untersuchungen [76, 77] gehen von der Annahme aus, dass Sauerstoff-Fehlstellen die aktiven Zentren darstellen. In dieser Arbeit wurden drei mögliche Arten von Sauerstoff-Fehlstellen, F^{++}, F und F^{--}, als aktive Zentren der Methanolsynthese in Betracht gezogen. Die F^{++}-Fehlstelle erhält man durch die Entfernung eines O^{2-}-Ions und zweier Protonen aus der Oberfläche. Durch diese formale Entfernung von H_2O erhält die Fehlstelle die Oxidationstufe +II. In der vorliegen-

Tabelle 4.2.: Bildungsenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien für die F^{++}-Fehlstellen aus Abb.: 4.3. Alle Angaben in [kJ/mol].

Struktur	ΔE_f(SVP)	ΔE_f(TZVPP)	ΔH_f	ΔG_f
4	348	284	289	164
5	384	314	-	-
6	331	264	-	-
7	342	-	-	-
8	404	-	-	-

den Arbeit wurden mehrere Varianten der F^{++}-Fehlstelle untersucht (Abb. 4.3), die sich zum Einen durch die Anordnung der Oberflächen-Wasserstoffe unterscheiden, zum anderen durch die Lage der Fehlstelle bzgl. der Hydroxygruppen auf der Oberfläche. Alle untersuchten Strukturen weisen im Vergleich zur unveränderten Oberfläche eine deutliche Vergrößerung der Abstände der Zinkatome in der Fehlstelle auf (Tab.: A.2). Diese Aufweitung der Fehlstellen ist auf die fehlende Anziehung durch ein zentrales O^{2-}-Ion zurückzuführen. Die Fehlstellenfläche der Strukturen, in denen die Fehlstelle

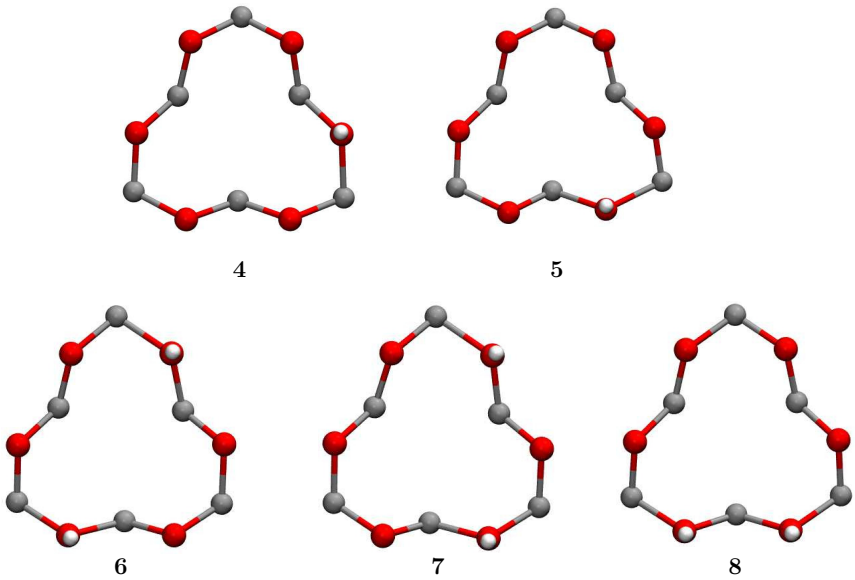


Abbildung 4.3.: Darstellung der untersuchten F^{++}-Fehlstellen. Die Strukturen 4 und 5 leiten sich von Struktur 1 aus Abb. 4.2 ab. Die Strukturen 6 - 8 leiten sich von Struktur 3 aus Abb. 4.2 ab.

in einer Reihe mit Hydroxygruppen liegt (vgl. Struktur 1 Abb. 4.2), ist um den Faktor 1.3 größer als bei der zugehörigen unveränderten Oberfläche. Bei Strukturen, bei denen

die Fehlstelle zwischen den Reihen mit Hydroxygruppen liegt (vgl. Struktur 3 Abb. 4.2), beträgt der Faktor 1.6 im Vergleich zur zugehörigen unveränderten Oberfläche. Die F^{++}-Fehlstellen welche auf die Struktur 1 zurückzuführen sind (Struktur 4 und 5), zeigen in der Bildungsenergie eine Variation von etwa 40 kJ/mol, die F^{++}-Fehlstellen, die auf die Struktur 3 zurückzuführen sind (Struktur 6 - 8), zeigen eine Variation der Bindungsenergie von etwa 73 kJ/mol. Diese Variation in der Bildungenergie ist primär auf die unterschiedliche Anordnung der Protonen auf der Oberfläche zurückzuführen. Die unterschiedliche Anordnung führt zu verschiedenen lokalen Umgebungen der einzelnen Protonen. Betrachtet man ein Proton mit einer höheren Anzahl nächster Nachbar-Protonen, so wirken auf dieses Proton aufgrund der positiven Ladung der umgebenen Protonen eine höhere Anzahl repulsiver Wechselwirkungen. In der Summe bewirkt dieses eine Erhöhung der Bildungsenergie. So hat das einzelne Proton in Struktur 4 in der näheren Umgebung nur ein Proton mit dem es in Wechselwirkung steht, während in Struktur 5 das einzelne Proton zwei direkt benachbarte Protonen hat, mit denen es in repulsiver Wechselwirkung steht. Die gleiche Argumentation ergibt sich für die Strukturen 6 und 7. Durch Entfernen eines Sauerstoffatoms von der unveränderten Oberfläche erhält man eine F-Fehlstelle. Formal lässt sich dieses auch als Entfernen eines Wassermoleküls und Hydrierung der so entstandenen F^{++}-Fehlstelle beschreiben, wie nachfolgend dargestellt:

$$\begin{aligned} ZnO(000\overline{1}) &\rightleftharpoons F^{++} + H_2O \\ F^{++} + H_2 &\rightleftharpoons F \end{aligned}$$

Durch das Entfernen eines Sauerstoffatoms bzw. eines Wassermoleküls und der anschließenden Hydrierung verbleibt ein Elektronenpaar in der Fehlstelle. Die Fehlstelle besitzt dadurch eine Ladung von -2, entsprechend einem O^{2-}-Ion in der unveränderten Oberfläche. Allerdings bewirkt das Fehlen eines Sauerstoffkerns sowie der Rumpf- und Valenzorbitale in Verbindung mit dem elektrischen Feld des freien Elektronenpaares eine Kontraktion der Zink-Zink-Abstände, was sich in einer kleineren Fehlstellenfläche widerspiegelt (siehe Tab.: A.3). Betrachtet man das Fehlstellen-Flächenverhältnis der einzelnen F-Fehlstellen, so beobachtet man für Strukturen mit einem Hydrid in der Fehlstelle (Struktur 12 und 19 in Abb.: 4.4) einen Faktor von etwa 0.88, für Strukturen ohne Hydrid in der Fehlstelle einen Faktor von 0.61. In Strukturen, bei denen die Fehlstelle zwischen zwei Reihen mit Hydroxygruppen liegt, erhält man einen Faktor von etwa 0.73 in Relation zu der zugehörigen unveränderten Oberfläche. Die geringere Kontraktion der F-Fehlstelle mit einem Hydrid im Zentrum, im Vergleich zur F-Fehlstelle ohne Hydrid im Zentrum, ist auf das Wechselspiel des stärkeren elektrischen Feldes des kompakten

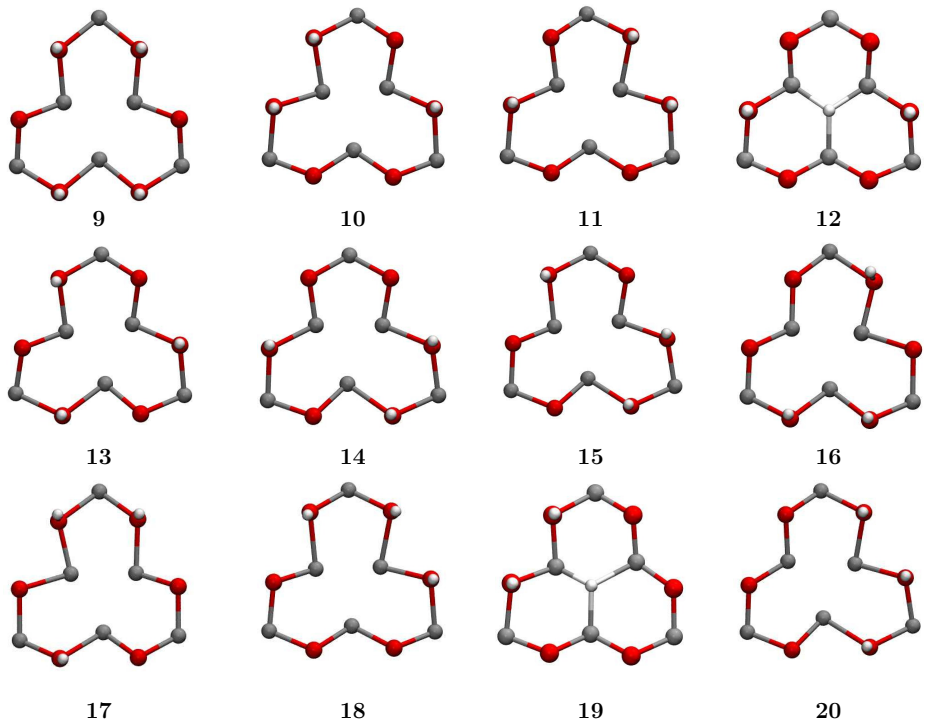


Abbildung 4.4.: Darstellung der untersuchten F-Fehlstellen. Struktur 9 leitet sich von Struktur 3 aus Abb. 4.2 ab. Die Strukturen 10 - 20 basieren auf Struktur 1 aus Abb. 4.2.

Hydridions und der Repulsion der Elektronenhülle der Zinkionen mit der Elektronenhülle des Hydridions zurückzuführen. Diese Repulsion fehlt bei der F-Fehlstelle ohne Hydridion, was zu der stärkeren Kontraktion in Kombination mit der größeren elektrischen Feldstärke des freien Elektronenpaares in der Fehlstelle beiträgt. Das Hydrid in den Strukturen 12 und 19 wird auch als "Typ II"-Hydrid bezeichnet [78–82]. In beiden Strukturen ist es nicht im Zentrum der Fehlstelle koordiniert. Im Falle von Struktur 12 betragen die Abstände zu den Zinkatomen Zn2 und Zn3, 184 pm und zu Zn1, 191 pm. In Struktur 19 beträgt der Abstand zu Zn3, 167 pm, zu Zn1, 194 pm und zu Zn2 211 pm. Grund für diese sehr deutlichen Unterschiede sind die jeweiligen lokalen Umgebungen der Zinkatome. Sowohl das Zinkatom Zn2 als auch Zn3 in Struktur 12 sind an einem Sauerstoffatom und eine OH-Gruppe gebunden, während Zn1 an zwei Sauerstoffatomen gebunden ist. Für Zn2 und Zn3 bewirkt die Bindung an eine OH-Gruppe eine geringere Kompensation der positiven Ladung was zu einer stärkeren attraktiven Wechselwirkung mit dem Hydrid führt im Vergleich zu Zn1. In Struktur 19 ist Zn3 an zwei OH-Gruppen gebunden während Zn2 und Zn1 keine benachbarten OH-Gruppen haben, dies führt

zu einer noch geringeren Kompensation der positiven Ladung an Zn3 im Vergleich zu Zn3 und Zn2 in Struktur 12. Als Ergebnis dieser geringeren Kompensation ist die attraktive Wechselwirkung mit dem Hydrid stärker, was zu einem deutlich geringeren Abstand führt. Die damit verbundene geringere Koordination mit den beiden anderen Zinkatomen macht sich auch in der deutlich niedrigeren ZnH-Streckschwingungsfrequenz bemerkbar, wie Koßmann zeigen konnte [83]. Die Bildungsenergien der untersuchten

Tabelle 4.3.: Bildungsenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien der F-Fehlstellen aus Abb.: 4.4. Alle Angaben in [kJ/mol] .

Struktur	ΔE_f(SVP)	ΔE_f(TZVPP)	ΔH_f	ΔG_f
9	122	47	-	-
10	135	60	77	-10
11	135	59	76	-11
12	136	81	91	10
13	139	60	78	-9
14	149	-	-	-
15	175	94	111	23
16	188	107	-	-
17	196	112	-	-
18	202	118	134	42
19	208	-	-	-
20	212	126	-	-

F-Fehlstellen variieren über einen Bereich von 90 kJ/mol. Strukturen, welche eine lokale Häufung von Wasserstoff auf der Oberfläche besitzen, haben eine höhere Bildungsenergie als solche, welche eine deutliche Separierung von Wasserstoff zeigen. Dieses Verhalten ist auf repulsive Wechselwirkungen der Protonen zurückzuführen die für Strukturen mit einer höheren Anzahl an nächsten Nachbarn pro Wasserstoffatom, höher ausfällt als für Strukturen mit einer geringeren Anzahl. Dies führt zu einer höheren Stabilität für zuletzt genannte Strukturen. Als Alternative zur Bildung einer F-Fehlstelle durch Hydrierung einer F^{++}-Fehlstelle, existiert die Möglichkeit der Bildung durch Reaktion von CO oder H_2 mit der Oberfläche wie nachfolgend dargestellt:

$$\begin{aligned} ZnO(000\overline{1}) + CO &\rightleftharpoons F + CO_2 \\ ZnO(000\overline{1}) + H_2 &\rightleftharpoons F + H_2O \end{aligned}$$

Für beide Reaktionswege sind für eine Auswahl von Fehlstellen die zugehörigen Bildungsenergien und Bildungsenthalpien in Tabelle 4.4 wiedergegeben. Aus den Werten ist zu

sehen, dass die Bildungsenthalpie der F-Fehlstelle deutlich vom Reaktionsweg abhängt. Die Bildung einer F-Fehlstelle durch Reaktion von CO mit der Oberfläche ist deutlich günstiger als die Hydrierung einer F^{++}-Fehlstelle oder die Reaktion von Wasserstoff mit der Oberfläche.

Tabelle 4.4.: Bildungsenergien und -enthalpien für die alternativen Reaktionspfade zur Bildung einer F-Fehlstelle (obere Hälfte: Bildung durch Reaktion der Oberfläche mit CO; untere Hälfte: Bildung durch Reaktion der Oberfläche mit H_2). Alle Angaben in [kJ/mol].

Struktur	ΔE_f(SVP)	ΔE_f(TZVPP)	ΔH_f
10	17	−47	−19
12	18	−25	−6
18	84	12	38
10	135	34	77
12	136	56	91
18	202	93	134

Durch Hydrierung einer F-Fehlstelle gelangt man zu F^{--}-Fehlstellen, entsprechend folgender Gleichung:

$$F + H_2 \rightleftharpoons F^{--}$$

Betrachtet man das Fehlstellen-Flächenverhältnis, so liegt dieses für Fehlstellen mit einem Hydridion, wie auch für Fehlstellen mit "Typ I"- und "Typ II"-Hydrid [78–82, 84–86], im Bereich von 0.84 bis 0.86. Dies ist in der selben Größenordnung wie für F-Fehlstellen mit einem Hydridion. F^{--}-Fehlstellen ohne Hydrid zeigen einen Faktor von 0.59 und damit eine geringfügig stärkere Kontraktion als F-Fehlstellen ohne Hydrid. Betrachtet man das HOMO-LUMO Gap der F^{--}-Fehlstellen, so beobachtet man eine zunehmende Aufspaltung, wenn man von Fehlstellen ohne Hydrid zu solchen mit einem Hydrid hin zu Fehlstellen mit Hydriden vom Typ-I und Typ-II geht. Dies deutet in dieser Reihe auf eine zunehmende Lokalisierung der Elektronendichte hin, welche letztendlich die höhere relative Stabilität der Fehlstellen mit Hydriden des Typ-I und Typ-II begründet. Die Bildungsenergie der untersuchten F^{--}-Fehlstellen variiert über einen Bereich von ≈ 100 kJ/mol. Energetisch am günstigsten sind Strukturen mit zwei Hydridionen in der Fehlstelle. Aus den durchgeführten Untersuchungen lässt sich ableiten, dass die F-Fehlstelle energetisch die günstigste Fehlstelle darstellt, gefolgt von der F^{--}-Fehlstelle und der F^{++}-Fehlstelle. Zum qualitativ gleichem Ergebniss kommt auch

Tabelle 4.5.: Bildungsenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den untersuchten F^{--}-Fehlstellen aus Abb.: 4.5. Alle Angaben in [kJ/mol].

Struktur	ΔE_f(SVP)	ΔE_f(TZVPP)	ΔH_f	ΔG_f
21	171	128	142	102
22	173	-	-	-
23	181	-	-	-
24	187	-	-	-
25	228	156	-	-
26	239	152	164	95
27	256	-	-	-
28	255	170	179	121
29	260	173	-	-
30	260	173	185	128
31	265	-	-	-
32	272	-	-	-
33	286	-	-	-

eine andere Studie welche ebenfalls einen Embedded-Cluster-Ansatz verwendet [72]. In [73] wird eine abweichende Stabilitätsfolge berichtet. In den dort, mittels DFT-Slab-Rechnungen durchgeführten Untersuchungen, ist die F^{--}-Fehlstelle die energetisch günstigste Fehlstelle. Allen drei durchgeführten Untersuchungen gemeinsam ist jedoch das Ergebnis, dass die F^{++}-Fehlstelle die energetisch ungünstigste Fehlstelle ist. Die Unterschiede in den Bildungsenergien der F- und F^{--}-Fehlstelle zwischen DFT-Slab-Rechnungen und dem Embedded-Cluster-Ansatz sind vermutlich auf einen Unterschied in der Beschreibung des Leitungsbandes zurückzuführen. In F^{++}- und F-Fehlstellen ist das Valenzband des ZnO komplett gefüllt und das Leitungsband leer. Die weitere Reduktion einer F-Fehlstelle führt dazu, dass die zwei zusätzlichen Elektronen das Leitungsband besetzen. Es ist bekannt, dass die Position des Leitungsbandes in DFT-Rechnungen ohne Korrektur für die Selbstwechselwirkung zu niedrig berechnet wird. Dies hat zur Folge, dass die Bindungsenergie des zusätzlichen Wasserstoffmoleküls überbewertet wird. Im Embedded-Cluster Ansatz profitiert man nun vom gegenseitigen auslöschen zweier Fehler. Zum einen wird die Bandlücke überbewertet aufgrund der begrenzten Größe des Clusters, zum anderen wird sie aus den zuvor genannten Gründen unterbewertet.

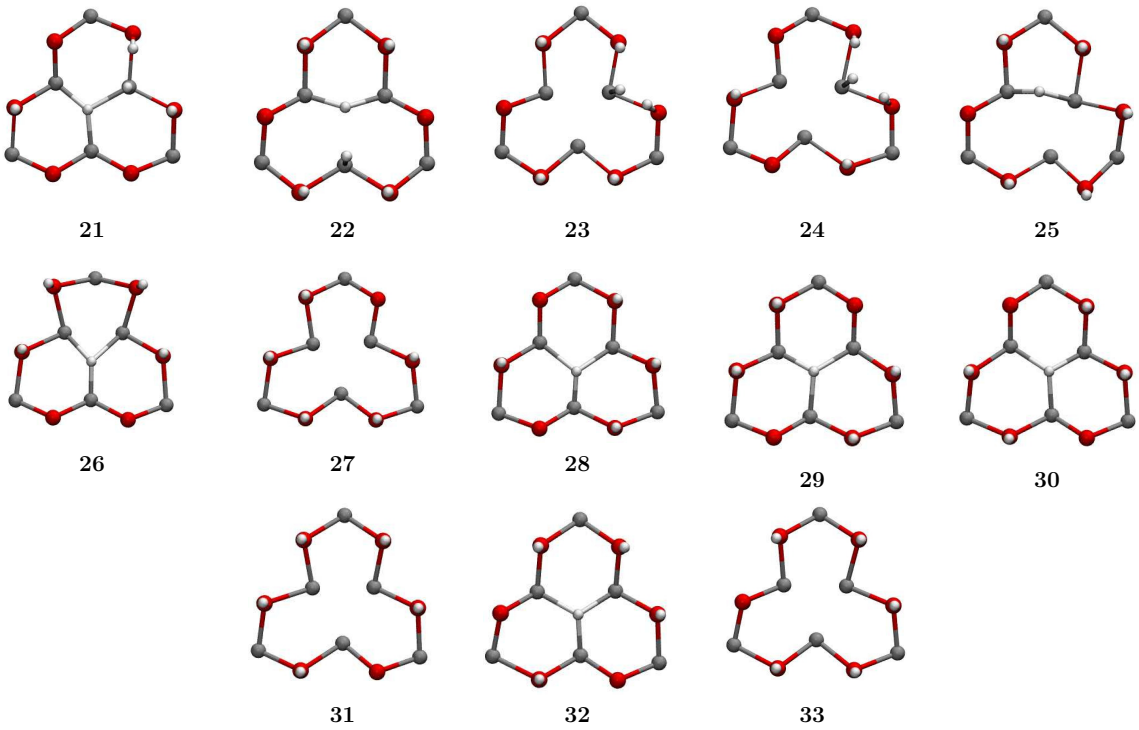


Abbildung 4.5.: Darstellung der untersuchten F^{--}-Fehlstellen. Die Strukturen 22 und 23 basieren auf Struktur 3 aus Abb. 4.2. Die Strukturen 21 und 24 - 33 leiten sich von Struktur 1 aus Abb. 4.2 ab.

4.1.2. Formyl-Spezies und Formiat

In der Literatur [11, 87] werden Formiate als mögliche Intermediate der Methanolsynthese diskutiert, die sich nach der Adsorption von CO bilden. Unterstützt wird diese Annahme durch die Beobachtung von Formiaten bei der Methanoloxidation [88] und nach der Adsorption von Methanol am $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysator [89, 90] und ZnO sowie an Au/ZnO-Nanopartikeln [91]. Formiate können während der Methanolsynthese durch Reduktion von CO_2 oder durch Insertion von CO in eine OH-Gruppe an der Oberfläche gebildet werden. Alternativ zu den Formiaten können sich Formyl-Spezies nach der Adsorption von CO bilden. Dabei wird das adsorbierte CO durch den gleichzeitigen Transfer eines Protons und eines Elektronenpaares reduziert. In dem von Kurtz [11] vorgeschlagen Mechanismus zur Methanolsynthese an ZnO-Oberflächen ist der erste Schritt nach Adsorption von CO die Bildung einer Formyl-Spezies. In dieser Arbeit wurden verschiedene Formyl-Spezies an F^{++}- und F-Fehlstellen untersucht. Bei

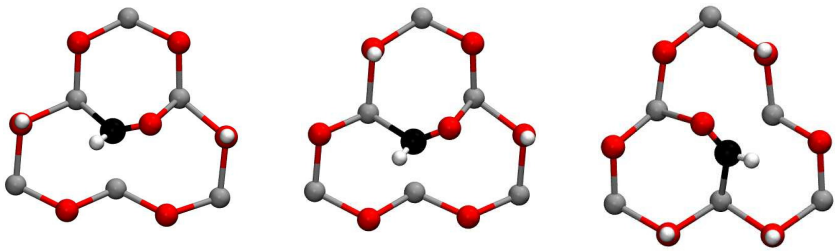


Abbildung 4.6.: Darstellung der untersuchten Formyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle.

den Strukturen 34 bis 36 in Abb. 4.6 handelt es sich um Formyl-Spezies in einer F^{++}-Fehlstelle. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung liegt in allen drei Strukturen im Bereich von 124 pm bis 126 pm und zeigt damit deutlichen Doppelbindungscharakter. Zum Vergleich, die C-O-Bindungslänge im Formaldehyd beträgt 121 pm, berechnet mit den selben Parametern. Der Kohlenstoff ist in allen drei Strukturen an ein Zinkatom in der Fehlstelle gebunden, die Bindungslänge liegt im Bereich von 206 - 210 pm. Der Abstand des Sauerstoffatoms der Formyl-Spezies zum nächsten Zinkion der Fehlstelle liegt bei den Strukturen 34 und 35 bei etwa 209 pm, bei Struktur 36 beträgt er 225 pm. Dieser deutlich größere Abstand zwischen dem Zinkion und dem Sauerstoff der Formyl-Spezies der Struktur 36 ist auf die weiteren Bindungspartner des Zinkions zurückzuführen. Im Falle der Struktur 36 ist das Zinkion an zwei O^{2-}-Ionen gebunden. In Falle von Struktur 34 und 35 ist es nur an ein O^{2-}-Ion und eine Hydroxygruppe gebunden. Dies führt

dazu, dass im Falle von Struktur 36 die positive Ladung am Zinkion stärker kompensiert wird, was zu einer schwächeren Wechselwirkung mit dem Elektronenpaar am Sauerstoff der Formyl-Spezies führt und so den größeren Abstand bedingt. Dieses erklärt auch die höhere Bildungsenergie von 171 kJ/mol im Vergleich zu den anderen beiden Strukturen. Das Fehlstellen-Flächenverhältnis aller drei Strukturen liegt nahe bei eins. Dies zeigt, dass die Fehlstelle im Vergleich zur F^{++}-Fehlstelle ohne Adsorbat verkleinert ist. Zurückzuführen ist dies auf die Bindung des Kohlenstoffs mit einem Zinkatom der Fehlstelle und der Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare am Sauerstoff mit einem weiteren Zinkatom der Fehlstelle. Dies führt zur Kompensation der positiven Ladungen an den beiden Zinkatomen, was die repulsiven Wechselwirkungen dieser untereinander mindert. Die Bildungsenergie der beiden Strukturen 34 und 35 liegt bei 132 kJ/mol und 166 kJ/mol. Der Energieunterschied ist auf die Lage eines Wasserstoffatoms der Oberfläche zurückzuführen, dass in der zweiten Struktur eine höhere Anzahl nächster Nachbarwasserstoffatome aufweist und aufgrund der positiven Ladung dieser, geringfügig stärkere repulsive Wechselwirkungen erfährt.

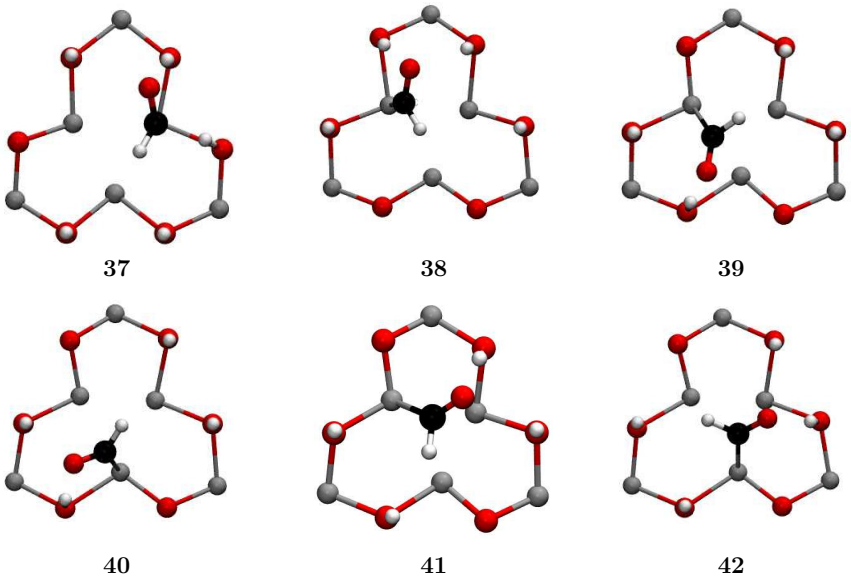
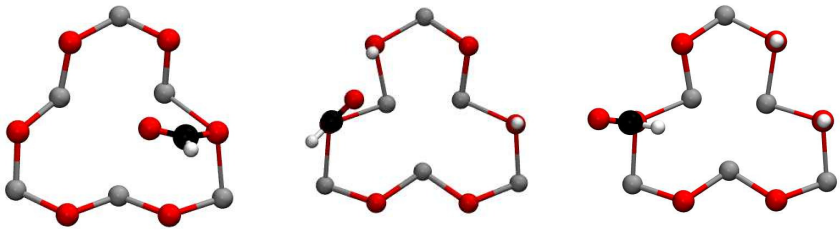


Abbildung 4.7.: Darstellung der untersuchten Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle.

Die Strukturen 37 bis 42 in Abb. 4.7 stellen Beispiele der untersuchten Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle da. Formal betrachtet entstehen sie durch Reduktion von CO an F^{--}-Fehlstellen. Die C-O-Bindung und C-H-Bindung der Strukturen ist nahezu identisch (vgl. Tab.: A.6). Die C-O-Bindungen liegen im Bereich von 125 pm bis 127 pm und zeigen damit deutlichen Doppelbindungscharakter. Die Kohlenstoff-Zink-Bindung

ist bei den Strukturen 38 bis 42 ebenfalls nahezu identisch und liegt im Bereich von 209 pm. Eine Ausnahme bildet der Kohlenstoff-Zink-Abstand mit einer Länge von 224 pm in Struktur 37. Diese deutliche Aufweitung, in Kombination mit dem geringen Abstand von 185 pm zum direkt benachbarten Proton deutet daraufhin, dass der Kohlenstoff nicht an das Zinkion der Fehlstelle gebunden ist sondern nur in schwacher polarer Wechselwirkung mit diesem und dem Proton steht. Dies zeigt sich auch durch die Orientierung des Protons hin zum Kohlenstoff. In allen fünf Strukturen bildet der Sauerstoff der Formyl-Spezies zwei Wasserstoffbrückenbindungen unterschiedlicher Länge zu Oberflächen-Hydroxygruppen aus. Die kürzere Wasserstoffbrückenbindung liegt im Bereich von 161 pm bis 172 pm, die längere im Bereich von 216 pm bis 298 pm und zeigt damit eine deutlich größere Variationsbreite. Die Struktur 38 hat mit 107 kJ/mol die zweit niedrigste Bildungsenergie der hier untersuchten Strukturen, obwohl sie in Bezug auf die Anordnung der Oberflächen-Wasserstoffatome als energetisch ungünstiger einzustufen wäre. Jedoch wird aufgrund der Bildung zweier Wasserstoffbrückenbindungen mit Hydroxygruppen der Oberfläche, mit Abständen von 163 pm und 216 pm, die Distanz der beiden beteiligten Wasserstoffatome zu den Wasserstoffatomen in der nachfolgenden Reihe von Hydroxygruppen deutlich vergrößert. Dies führt dazu, dass die repulsiven Wechselwirkungen mit diesen vermindert werden. Hinzu kommt die Kompensation der positiven Ladungen an den beiden Wasserstoffatomen durch die Wechselwirkung mit dem Sauerstoff der Formyl-Spezies. Die Strukturen 39 bis 42 sind bzgl. der Anordnung der Oberflächen-Wasserstoffatome identisch, dennoch zeigen sie teils deutliche Unterschiede in der Bildungsenergie. Für die Struktur 41 und 42 beträgt die Bildungsenergie 131 kJ/mol bzw. 139 kJ/mol, für die Struktur 39 und 40 liegt die Bildungsenergie bei 112 kJ/mol bzw. 115 kJ/mol. Die Energieunterschiede sind auf geringere Abstände des Wasserstoffatoms der Formyl-Spezies zu einem Zinkatom der Fehlstelle und den benachbarten Wasserstoffatomen der Oberfläche zurückzuführen. Die negative Partialladung am Kohlenstoffatom der Formyl-Spezies führt zu einer positiven Partialladung am Wasserstoffatom, diese steht in repulsiver Wechselwirkung mit der positiven Ladung am Zinkatom der Fehlstelle und den benachbarten Oberflächen-Wasserstoffatomen. Im Falle der Strukturen 41 und 42 beträgt der Abstand zu dem Zinkatom der Fehlstelle 256 pm und 203 pm. Für Struktur 39 und 40 liegt der Abstand bei 288 pm und 318 pm. Als Alternative zur Bildung einer Formyl-Spezies wird in der Literatur auch die Bildung von Formiat als erster Schritt der Methanolsynthese diskutiert. Abbildung 4.8 zeigt die in dieser Arbeit untersuchten Formiate an einer F^{++}- (Struktur 43) und einer F-Fehlstelle (Struktur 44 und 45). An der F^{++}-Fehlstelle liegt das Formiat bidendat gebunden vor. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen liegen bei 126 pm und 129 pm.



43 **44** **45**

Abbildung 4.8.: Die in dieser Arbeit betrachteten Formiate an einer F^{++}- (Struktur 43) und an einer F-Fehlstelle (Struktur 44 und 45).

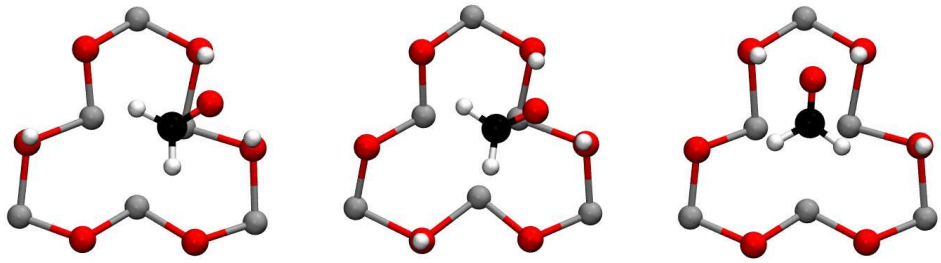
Die Bildungsenergie für die Bildung dieses Formiats beträgt 240 kJ/mol und liegt damit deutlich über den Bildungsenergien für die Bildung einer Formyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle. Die beiden untersuchten Formiate an einer F-Fehlstelle (Struktur 44 und 45) zeigen mit 25 und 29 kJ/mol nahezu identische Bildungsenergien. Dies spiegelt sich auch in den Bindungsparametern wieder. In beiden Strukturen beträgt die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zum oberflächengebundenen Sauerstoff 135 pm. Die Bindung zu dem freien Sauerstoff liegt bei 122 pm. Die Bindungen zeigen damit auch deutliche Unterschiede zu den Kohlenstoff-Sauerstoff Bindungen in einem bidendaten Formiat. Die Bildungsenergien der Formiate an einer F-Fehlstelle liegen deutlich unter denen der Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle. Auch die freie Bildungsenthalpie von Struktur 44 liegt deutlich unter den freien Bildungsenthalpien der Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle. Dies zeigt, dass Formiate an F-Fehlstellen thermodynamisch günstiger sind als Formyl-Spezies an F-Fehlstellen.

	Struktur	ΔE_f(SVP)	ΔE_f(TZVPP)	ΔH_f	ΔG_f
Formyl an F^{++}	34	132	117	130	123
	35	166	144	157	148
	36	171	-	-	-
Formyl an F	37	96	-	-	-
	38	107	69	92	118
	39	112	75	95	119
	40	115	-	-	-
	41	131	-	-	-
	42	139	97	116	136
Formiat an F^{++}	43	240	212	213	155
Formiat an F	44	29	−10	4	−12
	45	25	−13	-	-

Tabelle 4.6.: Bildungsenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den untersuchten Formyl-Spezies an einer F^{++}- (Abb. 4.6), an einer F- (Abb. 4.7) sowie die betrachteten Formiate an einer F^{++}- und F-Fehlstelle (Abb. 4.8). Alle Angaben in [kJ/mol].

4.1.3. Formaldehyd und Hydroxymethylen

In dem von Kurtz [11] vorgeschlagen Mechanismus der Methanolsynthese an ZnO-Oberflächen wurde als nächster Schritt nach der Bildung einer Formyl-Spezies die Übertragung eines Protons vorgeschlagen, wodurch Formaldehyd gebildet wird. Abb. 4.9 zeigt die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen mit einem physisorbierten Formaldehyd an einer F-Fehlstelle. Die Bindungsparameter des Formaldehyds sind in allen drei

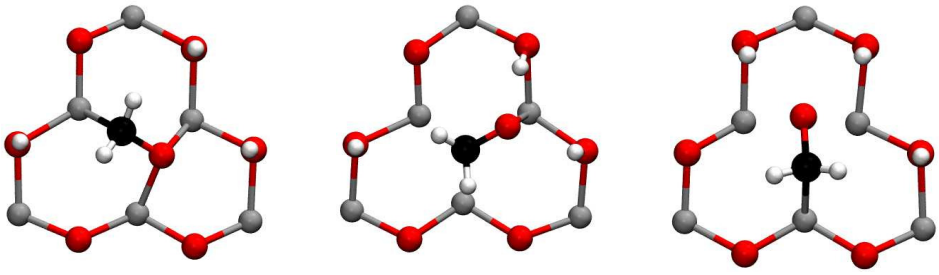


46 **47** **48**

Abbildung 4.9.: Darstellung der untersuchten physisorbierten Formaldehyde an einer F-Fehlstelle.

Strukturen nahezu identisch. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist etwa 125 pm lang. Dies deutet auf einen deutlichen Doppelbindungscharakter hin. Der H-C-H-Winkel beträgt etwa 116° und der O-C-H-Winkel liegt bei etwa 121°. Das Formaldehyd bildet in den drei Strukturen Wasserstoffbrückenbindungen zu den direkt benachbarten Oberflächen-Wasserstoffen aus, die Abstände liegen im Bereich von 181 pm bis 211 pm. Das Fehlstellen-Flächenverhältnis liegt bei 0.64 und zeigt damit nur eine geringfügige Aufweitung der Fehlstelle im Vergleich zu Strukturen ohne Adsorbat. Die Bildungsenergie der drei Strukturen beträgt 58 kJ/mol, 4 kJ/mol und 39 kJ/mol. Die Unterschiede in den Bildungsenergien sind auf die Anordnung der Oberflächen-Wasserstoffatome zurückzuführen, wie schon in Abschnitt 4.1.1 diskutiert. Die Strukturen 46 und 48 haben eine höhere Anzahl von Oberflächen-Wasserstoffen mit nächsten Nachbarn als die Struktur 47. Ausgehend von Startstrukturen, in denen das Formaldehyd nur mit einer Hydroxygruppe der Oberfläche H-Brücken bilden kann, führten Geometrieoptimierungen zu Strukturen, bei denen das Adsorbat nicht an der Fehlstelle sondern auf der angrenzenden Oberfläche in Koordination mit zwei OH-Gruppen adsorbierte. Dies deutet auf die Notwendigkeit hin, dass das Formaldehyd nur durch die Ausbildung von zwei OH-Brücken hinreichend stabilisiert wird.

Die Strukturen 49 bis 51 (Abb. 4.10) zeigen dieselbe Konnektivität wie Formaldehyd, sind aber auf Grund der Bindungslängen und Bindungswinkeln als chemisorbiertes Formaldehyd zu bezeichnen. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung liegt im Bereich von



49 **50** **51**

Abbildung 4.10.: Darstellung der betrachteten chemisorbierten Formaldehyde an F-Fehlstellen. In den Strukturen 49 und 51 ist der Carbonyl-Sauerstoff an zwei Zinkatomen der Fehlstelle koordiniert, in Struktur 50 nur mit einem.

141 pm bis 148 pm und hat damit deutlichen Einfachbindungscharakter. Die Kohlenstoff-Zink-Bindung der Strukturen 49 und 51 liegt im Bereich von 201 pm bis 204 pm. Für Struktur 50, bei der der Kohlenstoff nicht direkt an ein Zinkatom gebunden ist, beträgt der Abstand zu den beiden benachbarten Zinkatomen 217 pm und 231 pm. Der H-C-H-Winkel dieser Struktur beträgt 101°, für die beiden anderen Strukturen liegt er bei 105°. Der etwas geringere H-C-H-Winkel der Struktur 50 deutet auf ein freies Elektronenpaar am Kohlenstoff hin, welches mit den beiden Zinkatomen in der Fehlstelle in Wechselwirkung steht. In den Strukturen 50 und 51 bildet der Sauerstoff jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit Oberflächen-Wasserstoffatomen aus, mit Abständen von 176 pm und 214 pm sowie 236 pm und 239 pm. In der Struktur 49 beträgt der Abstand zu den beiden nächsten Hydroxygruppen 254 pm und 322 pm. In der Struktur 50 ist der Sauerstoff mit einem Abstand von 193 pm an ein Zinkatom der Fehlstelle gebunden, in den anderen beiden Strukturen ist der Sauerstoff an zwei Zinkatome koordiniert mit Abständen von 195 pm und 201 pm (Struktur 51) bzw. von 191 pm und 201 pm (Struktur 49). Die Strukturen 49 und 51 zeigen bzgl. der Bindungsparameter nahezu identische Werte. Die Bildungsenergie der Struktur 51 liegt jedoch bei 101 kJ/mol, die der Struktur 49 liegt bei 28 kJ/mol. Der Unterschied ist auf die Anordnung der Oberflächen-Wasserstoffe zurückzuführen und liegt in der selben Größenordnung wie für die zugrunde liegenden F-Fehlstellen (vgl. Struktur 11 und 18 Kap. 4.1.1).

Tabelle 4.7.: Bildungsenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien der untersuchten Formaldehyde. Alle Angaben in [kJ/mol].

	Struktur	ΔE_f(SVP)	ΔE_f(TZVPP)	ΔH_f	ΔG_f
CH_2O	46	4	−36	−3	−100
physisorbiert	47	39	−7	27	−72
an F-Fehlstelle	48	59	16	48	−55
CH_2O	49	28	21	53	93
chemisorbiert	50	41	-	-	-
an F-Fehlstelle	51	101	-	-	-
CH_2O	52	50	-	-	-
an	53	58	-	-	-
F^{--}-Fehlstelle	54	147	-	-	-
	55	149	-	-	-
	56	150	-	-	-

Die Bildungsenergie von Struktur 50 beträgt 41 kJ/mol und ist damit etwas höher als die von Struktur 49. Zurückzuführen ist dies auf die Lage der beiden Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom in Struktur 50. Diese liegen mit Abständen von 224 pm und 214 pm recht nahe bei zwei Zinkatomen der Fehlstelle. Die Folge davon sind leicht repulsive Wechselwirkungen welche diese Struktur energetisch ungünstiger werden lässt. Vergleicht man die Bildungsenergien der physisorbierten und chemisorbierten Formaldehyde (Tab.: 4.7) so kann man festhalten, dass Struktur 46 die energetisch günstigste und Struktur 51 die ungünstigste Variante darstellt. Für die Strukturen 47 – 50 sind die Energieunterschiede sehr gering. Selbst die mit einem höheren Basissatz berechneten Bildungsenergien zeigen Unterschiede nur in der Größenordnung einer Wasserstoffbrückenbindung. Erst die Berücksichtigung der Entropie zeigt deutlich, dass die physisorbierten Formaldehyde deutlich günstiger sind als das chemisorbierte Formaldehyd. Die Umwandlung des chemisorbierten in ein physisorbiertes Formaldehyd stellt eine exergonische Reaktion da. Dies deutet darauf hin, dass sich chemisorbiertes Formaldehyd, sofern es in der Methanol-Synthese als Intermediat auftritt, leicht in physisorbiertes Formaldehyd umwandeln kann.
Bei den Strukturen 52 und 54 bis 56 (siehe Abb.: 4.11) handelt es sich um physisorbiertes Formaldehyd an einer F^{--}-Fehlstelle. Struktur 53 (Abb. 4.11) ist ein chemisorbiertes Formaldehyd an einer F^{--}-Fehlstelle. Die Bindungsparameter des adsorbierten Formaldehyds dieser Struktur zeigen deutliche Abweichungen zu den zu erst genannten vier

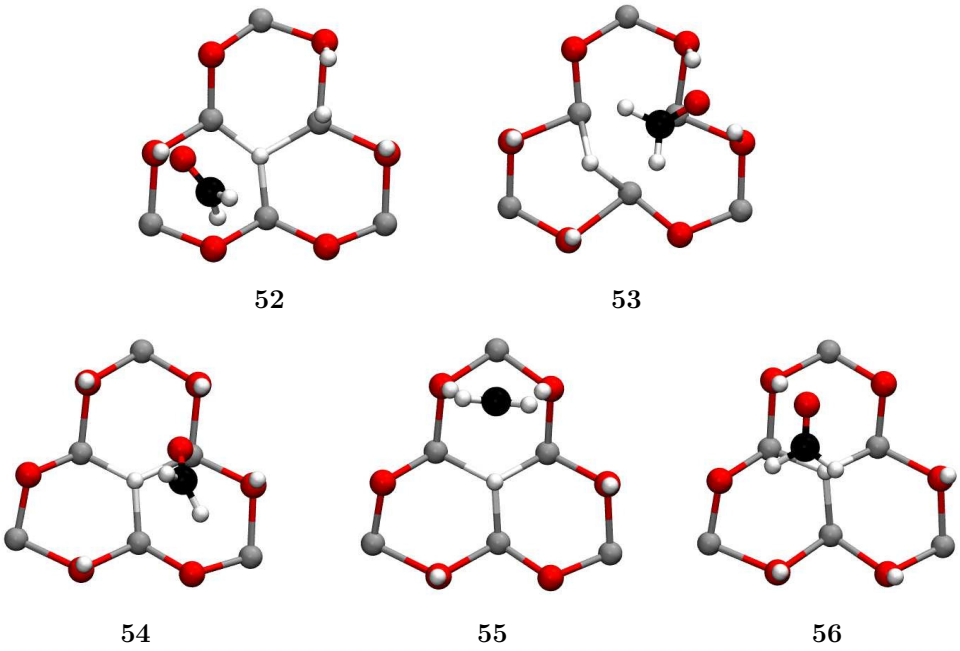


Abbildung 4.11.: Darstellung der untersuchten Formaldehyde an einer F^{--}-Fehlstelle.

Strukturen. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung beträgt 132 pm und zeigt damit eine deutliche Aufweitung. Der H-C-H-Winkel liegt bei 109° und damit im Bereich des Tetraederwinkels. Die Wasserstoffatome am Kohlenstoff ragen deutlich aus der Kohlenstoff-Sauerstoff-Ebene heraus. Der Sauerstoff bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit Oberflächenwasserstoffen, mit Längen von 155 pm und 172 pm. Der Kohlenstoff-Zink-Abstand liegt bei 214 pm und der H-C-Zn-Winkel beträgt $\approx 109°$. Insgesamt deutet dies auf eine Bindung des Kohlenstoffs mit dem Zinkatom hin. Die Bildungsenergie dieser Struktur beträgt 58 kJ/mol.
Bei den zuerst genannten vier Strukturen beobachtet man Unterschiede in der Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen, ausgehend vom Sauerstoffatom des Formaldehyds. Die Strukturen 54 und 55 haben jeweils zwei Wasserstoffbrücken vom Sauerstoffatom ausgehend. Die Sauerstoff-Wasserstoff-Abstände betragen 211 pm und 251 pm sowie 181 pm und 179 pm. Bei der Struktur 54 kann weiter von einer Wechselwirkung eines freien Elektronenpaars am Sauerstoff mit einem Zinkatom der Fehlstelle ausgegangen werden. Der Sauerstoff-Zink-Abstand beträgt 219 pm. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung in beiden Strukturen zeigt eine leichte Weitung auf 127 pm bzw. 126 pm. Die Bildungsenergie der beiden Strukturen beträgt 147 kJ/mol bzw. 149 kJ/mol. In den beiden Strukturen 52 und 56 ist der Sauerstoff des Formaldehyds nur an einem Oberflächen-Wasserstoff koordiniert mit Abständen von 163 pm bzw. 181 pm. Dafür

bildet ein Wasserstoffatom des Formaldehyds eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem Oberflächen-Sauerstoff. Die Abstände liegen bei 227 pm bzw. 179 pm. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zeigt aufgrund des Fehlens einer zweiten Wasserstoffbrücke nur eine geringe Aufweitung auf 124 pm bzw. 122 pm. Die Bildungsenergie der ersten Struktur liegt bei 149 kJ/mol, die der zweiten bei 50 kJ/mol. Die im Vergleich zu den anderen Strukturen sehr niedrige Bildungsenergie der zweiten Struktur ist darauf zurückzuführen, dass die zugrunde liegende Fehlstelle, die ein Hydrid vom Typ I und Typ II enthält, im Vergleich zu den übrigen betrachteten F^{--}-Fehlstellen äußerst stabil ist. Der Unterschied in der Bildungsenergie zwischen den Strukturen 52 und 53 im Vergleich zu den Strukturen 54 bis 56 ist primär auf die jeweils zugrunde liegende F^{--}-Fehlstelle zurückzuführen (vgl. Kap.: 4.1.1 Abb.: 4.5 und Tab.: A.4).
Durch Übertragung eines Protons von einer Oberflächen-Hydroxygruppe auf den Carbonylsauerstoff des Formaldehyds gelangt man zu Hydroxymethyl, welches in der Literatur ebenfalls als mögliches Intermediat der Methanolsynthese an ZnO diskutiert wird [77]. In Abb.: 4.12 (Strukturen 57 bis 62) sind die, in dieser Arbeit untersuchten Hydroxymethyl-Spezies an F^{++}-Fehlstellen dargestellt.

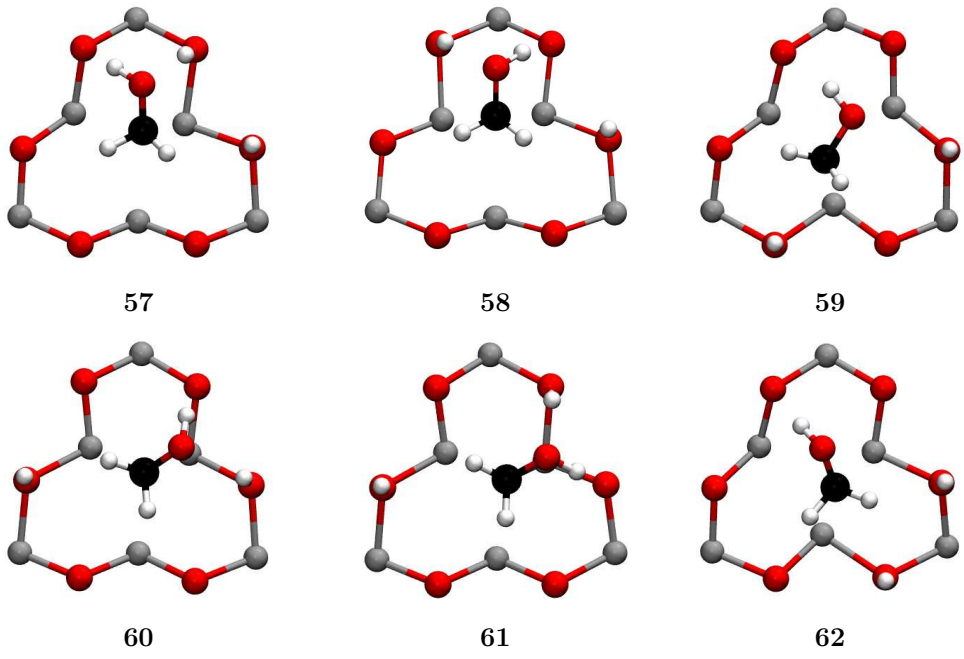


Abbildung 4.12.: Darstellung der betrachteten Hydroxymethyl-Spezies, gebunden an einer F^{++}-Fehlstelle.

Die Bildungsenergie der untersuchten Strukturen variiert über einen Bereich von etwa 90 kJ/mol. Die Strukturen 57 und 58 sowie 60 und 61 haben Bildungsenergien im Bereich von 33 bis 65 kJ/mol. Die Strukturen 59 und 62 im Bereich von 95 bis 124 kJ/mol. Zurückzuführen sind diese Unterschiede darauf, dass die zu erst genannten vier Strukturen sowohl eine Wasserstoffbrückenbindung vom Wasserstoff der Hydroxygruppe zu einem Oberflächen-Sauerstoff ausbilden, als auch eine zweite Wasserstoffbrücke vom Sauerstoffatom der Hydroxygruppe zu einem Wasserstoffatom einer Oberflächen-Hydroxygruppe. Bei den Strukturen 59 und 62 ist diese zweite Wasserstoffbrückenbindung aufgrund der höheren Distanz zur nächsten Hydroxygruppe weniger stark ausgebildet. Die Unterschiede der Bildungsenergie innerhalb dieser beiden Gruppen (57, 58, 60, 61 und 59, 62) ist primär auf die unterschiedliche Anordnung der Oberflächen-Wasserstoffe und der damit verbundenen unterschiedlichen Anzahl an nächsten Nachbarn der Wasserstoffe zurückzuführen. Die Strukturen 57 und 58 sowie 60 und 61 lassen sich durch Protonentransfer ineinander umwandeln. In allen untersuchten Strukturen zeigen die Wasserstoffe deutlich aus der Ebene der C-O-Bindung heraus. Die C-O-Bindung variiert zwischen 139 pm und 146 pm und zeigt damit deutlichen Einfachbindungscharakter. Das Fehlstellen-Flächenverhältnis variiert zwischen 0.80 und 1.00 und zeigt damit Werte im Bereich der unveränderten Oberfläche bzw. im Bereich der F-Fehlstelle. Im gesamten deutet dies auf ein freies Elektronenpaar am Kohlenstoff hin, dass mit den Zinkionen der Fehlstelle in Wechselwirkung steht, deren positive Ladung teilweise kompensiert wird und somit die Kontraktion der Fehlstelle im Vergleich zur F^{++}-Fehlstelle bewirkt.

Die Strukturen 63 bis 66 in Abb. 4.13 ähneln zwar dem zuvor beschriebenen Hydroxymethyl, sind jedoch eher als Derivate eines Halbacetals zu bezeichnen, primär wegen einer Bindung des Kohlenstoffs zu einem Oberflächen-Sauerstoff mit einer Bindungslänge im Bereich von 145 pm. Aus diesem Grund werde sie auch als sauerstofgebundenes Hydroxymethyl (O-CH_2OH) bezeichnet.

Man kann daher annehmen, dass der Kohlenstoff positiv polarisiert ist, während er beim Hydroxymethyl negativ polarisiert oder als Carbanion anzusehen ist. Die Bildungsenergie der vier Strukturen liegt im Bereich von -34 kJ/mol bis -50 kJ/mol. Bei den Strukturen 64 bis 65 bildet der Wasserstoff der Hydroxygruppe eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Sauerstoff der Oberfläche. Bei Struktur 63 bildet der Sauerstoff der Hydroxygruppe zusätzlich noch eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Wasserstoffatom der Oberfläche. Diese zusätzliche H-Brücke in Verbindung mit einer günstigeren Anordnung der Wasserstoffe auf der Oberfläche lässt diese Struktur insgesamt energetisch günstiger als die Strukturen 64 bis 66 werden. Dabei ist anzumerken,

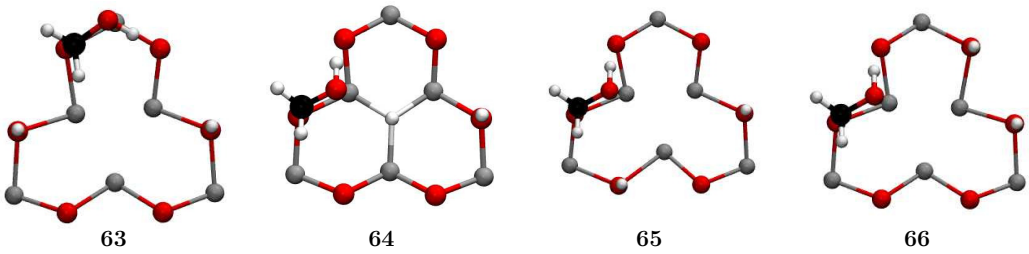


Abbildung 4.13.: Darstellung der an einer F-Fehlstelle gebundenen Halbacetale. Die Halbacetale werden auch als sauerstoffgebundenes Hydroxymethyl (O-CH_2OH) bezeichnet.

dass die Bildungsenergie über einen recht kleinen Bereich von etwa 24 kJ/mol variiert. Bei den Strukturen in Abb 4.14 handelt es sich jeweils um ein Halbacetal an einer F^{--}-Fehlstelle. Die Bindungsparameter entsprechen weitestgehend denen der zuvor beschriebenen Halbacetale an einer F-Fehlstelle. Die Reduktion der Oberfläche hat somit keinen Einfluss auf die Strukturen. Die Bildungsenergien liegen im Bereich von 71 kJ/mol bis 78 kJ/mol. Die unterschiedlichen Anordnungen der Oberflächen-Wasserstoffe haben hier genau wie bei den Halbacetalen an einer F-Fehlstelle einen deutlich geringeren Einfluss auf die Bildungsenergien als bei den anderen untersuchten Strukturen.

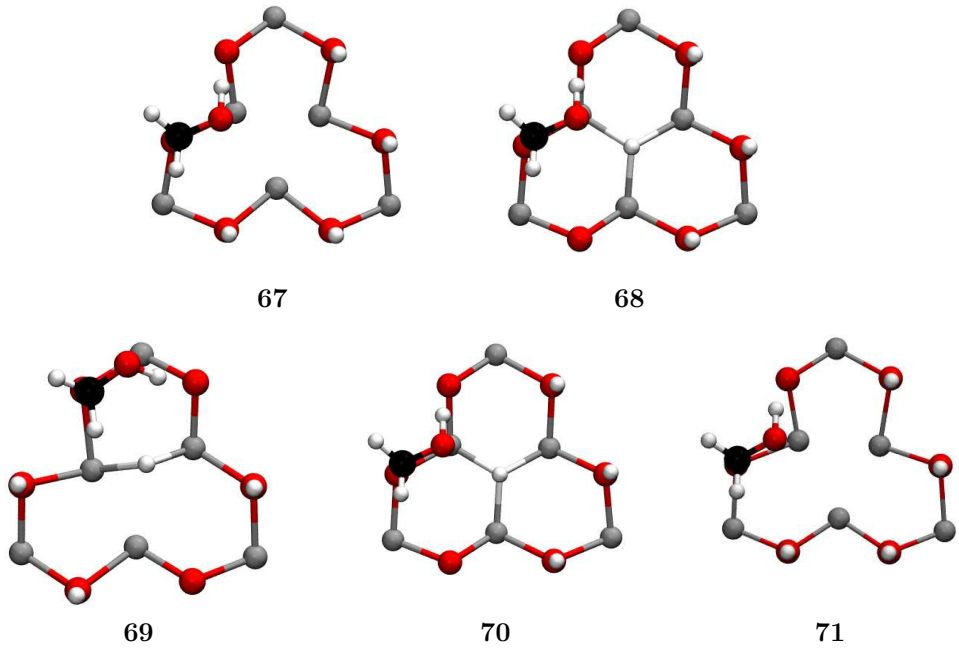


Abbildung 4.14.: Darstellung der an einer F^{--}-Fehlstelle gebundenen Halbacetale.

Tabelle 4.8.: Bildungsenergien der Hydroxymethyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle (Abb. 4.12), sowie von Halbacetalen gebunden an einer F-Fehlstelle (Abb. 4.13) und an einer F^{--}-Fehlstelle (Abb. 4.14). Alle Angaben in [kJ/mol].

	Struktur	ΔE_f(SVP)	ΔE_f(TZVPP)	ΔH_f	ΔG_f
Hydroxymethyl	57	53	33	65	104
an	58	49	-	-	-
F^{++}-Fehlstelle	59	65	63	94	129
	60	33	18	48	83
	61	54	-	-	-
	62	124	92	118	156
Halbacetale	63	−50	-	-	-
an	64	−42	-	-	-
F-Fehlstelle	65	−34	-	-	-
	66	−38	−66	−31	5
Halbacetale	67	76	-	-	-
an	68	78	-	-	-
F^{--}-Fehlstelle	69	71	-	-	-
	70	78	-	-	-
	71	76	-	-	-

4.1.4. Methoxy und Methanol

In Abbildung 4.15 sind die untersuchten Methoxy-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle dargestellt. Die Bildungsenergien liegen im Bereich von −68 kJ/mol bis −134 kJ/mol. Die Methoxy-Spezies zeigen durchweg ähnliche Bindungsverhältnisse. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung beträgt bei allen Strukturen 144 pm, die Abstände zwischen dem Sauerstoffatom des Methoxy und den Zinkatomen in der Fehlstelle liegen im Bereich von 196 pm bis 214 pm, und zeigen damit ähnliche Maße wie die Abstände des Sauerstoffatoms einer Hydroxygruppe der unveränderten Oberfläche zu den umgebenden Zinkatomen. Die Unterschiede in der Bildungsenergie beruhen, wie schon für die zuvor diskutier-

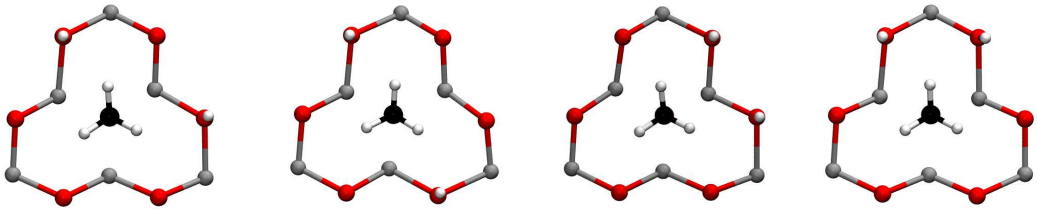


Abbildung 4.15.: Methoxy gebunden an F^{++}-Fehlstellen mit unterschiedlicher Wasserstoff-Konfiguration.

ten Adsorbens und Intermediate, auf der Anordnung der Oberflächen-Wasserstoffe bzw. deren Häufung in manchen Strukturen. Abbildung 4.16 zeigt Methanol chemisorbiert an einer F^{++}-Fehlstelle. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung liegt für alle drei Strukturen im Bereich von 144 pm bis 146 pm. Allen drei Strukturen ist gemeinsam, dass der Wassserstoff der Hydroxygruppe des Methanols eine Wasserstoffbrücken-Bindung mit einem Oberflächen-Sauerstoffatom eingeht. Die Bindungslänge liegt im Bereich von 156 pm bis 176 pm. Ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatom des Methanol koordiniert mit einem Zinkatom der Fehlstelle, der Abstand liegt dabei im Bereich von 214 pm bis 227 pm. Die Bildungsenergien liegen im Bereich von 13 kJ/mol bis 63 kJ/mol und sind somit endotherm. In Anbetracht dessen, dass die Bildungsenergien der zuvor beschriebenen Methoxy-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle exotherm sind kann davon ausgegangen werden, dass Methanol an F^{++}-Fehlstellen leicht physisorbiert oder gar unter Deprotonierung als Methoxy chemisorbiert vorliegt. In Abbildung 4.17 sind verschiedene Varianten von adsorbierten Methanol an einer F-Fehlstelle dargestellt. Strukturen, bei den der Sauerstoff der Hydroxygruppe mit zwei Oberflächen-Wasserstoffatomen H-Brücken ausbildet und eine weitere H-Brücke vom Wasserstoffatom der Hydroxygruppe mit einem Oberflächen-Sauerstoff ausgebildet wird, zeigen die niedrigste Bildungsenergie bei ver-

gleichbarer Anordnung der Oberflächen-Wasserstoffe. Die Strukturen 85 und 86 hingegen

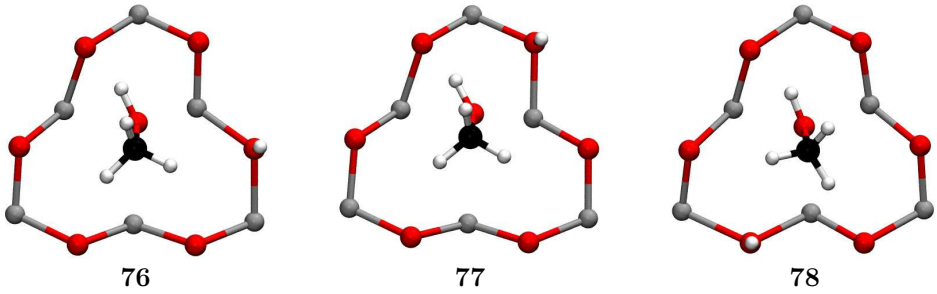


Abbildung 4.16.: Methanol adsorbiert an F^{++}-Fehlstellen mit verschiedener Wasserstoff-Konfiguration.

haben die höchste Bildungsenergie der untersuchten Strukturen. In beiden Strukturen bildet zwar der Sauerstoff der Hydroxygruppe je zwei H-Brücken zu Wasserstoffatomen auf der Oberfläche, der Wasserstoff der Hydroxygruppe weist jedoch von der Oberfläche weg und steht nicht in Wechselwirkung mit einem Oberflächen-Sauerstoffatom. Die Wechselwirkung des Sauerstoffs mit zwei H-Atomen der Oberfläche wirkt deutlich weniger stabilisierend als die Wechselwirkung des Sauerstoffatoms der Hydroxygruppe mit einem Oberflächen-Wasserstoffatom und eine weitere H-Brücke des Wasserstoffatoms der Hydroxygruppe mit einem Oberflächen-Sauerstoffatom, wie die Bildungsenergien der Strukturen 79 bis 84 zeigen.

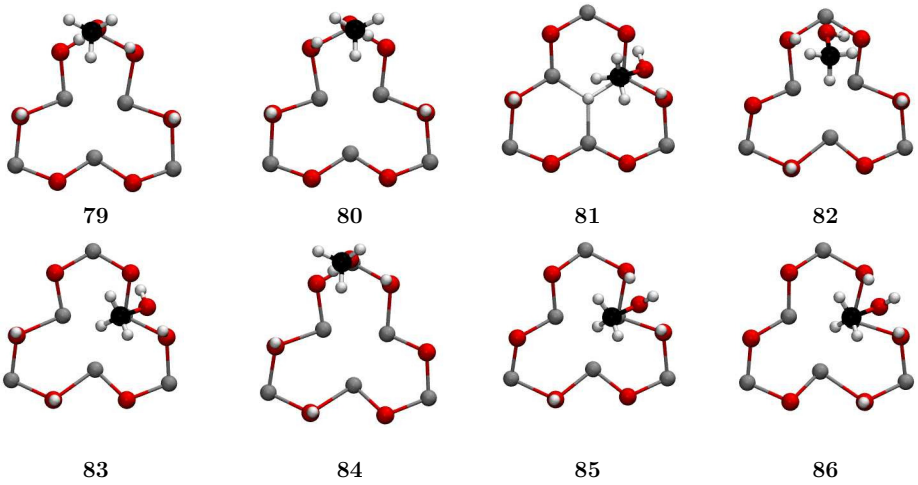


Abbildung 4.17.: Methanol adsorbiert an F-Fehlstellen mit unterschiedlicher Wasserstoff-Konfiguration.

Tabelle 4.9.: Bildungsenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien für Methoxy gebunden an F^{++}-Fehlstellen (Abb. 4.15, Strukturen 71 - 74), Methanol adsorbiert an F^{++}-Fehlstellen (Abb. 4.16, Strukturen 75 - 77) und Methanol adsorbiert an F-Fehlstellen (Abb. 4.17, Strukturen 78 - 85). Alle Angaben in [kJ/mol].

	Struktur	ΔE_f(SVP)	ΔE_f(TZVPP)	ΔH_f	ΔG_f
Methoxy	72	−135	-	-	-
an	73	−107	-	-	-
F^{++}-Fehlstellen	74	−92	−99	−66	−31
	75	−68	-	-	-
Methanol	76	13	1	33	65
an	77	40	-	-	-
F^{++}-Fehlstellen	78	63	-	-	-
Methanol	79	−156	−186	−139	−70
an	80	−156	-	-	-
F-Fehlstellen	81	−143	-	-	-
	82	−140	-	-	-
	83	−133	−170	−124	−57
	84	−105	-	-	-
	85	−80	-	-	-
	86	−44	-	-	-

4.2. Reaktionswege

4.2.1. Adsorption von Wasserstoff

Wie bereits in Kapitel 4.1.1 angeführt, zeigen Untersuchungen an nanokristallinem ZnO [23] einen Zusammenhang zwischen der Anzahl an Sauerstoff-Fehlstellen auf der Oberfläche und der katalytischen Aktivität der untersuchten Proben. Dabei zeigten Proben mit einer größeren Anzahl an Sauerstoff-Fehlstellen eine höhere katalytische Aktivität. Weiter zeigten Untersuchungen an ZnO-Pulvern [11], dass die Gegenwart von CO_2 eine inhibitorische Wirkung auf die Katalyse hat. Dies läßt sich dadurch erklären, dass CO_2 zum einen an Sauerstofffehlstellen stabile Carbonate bilden kann, welche diese aktiven Zentren blockieren [92], oder unter Reaktion zu CO die Fehlstellen auffüllt. Beides führt zur einer Veringerung der Konzentration von aktiven Zentren [93].
Über die Art der Fehlstellen (F^{++}-, F^{+}-, F-, F^{-}- oder F^{--}-Fehlstelle) gibt es keine abschließenden Aussagen. Während im "Bochumer Modell" [11] von F^{++}-Fehlstellen ausgegangen wurde, zeigen theoretische Untersuchungen [73, 93], dass unter katalytischen Bedingungen F- und F^{--}-Fehlstellen thermodynamisch die stabilsten Fehlstellen sind und die aktiven Zentren der Methanolsynthese darstellen. Ausgehend von F^{++}-Fehlstellen wurde in dieser Arbeit die schrittweise Reduktion der Fehlstellen, beginnend bei F^{++}-Fehlstellen, über F-Fehlstellen, hin zu F^{--}-Fehlstellen untersucht.
Die dissoziative Adsorption von Wasserstoff an einer F^{++}-Fehlstelle bewirkt deren Reduktion und hat als Ergebnis eine F-Fehlstelle zur Folge (Abb. 4.18 Pfad 4-F-12). Die freie Aktivierungsenthalpie für diese Reaktion liegt bei 78 kJ/mol, die Gibbs-Energie beträgt -154 kJ/mol. Im Übergangszustand ist die Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung deutlich geweitet und liegt bei 93 pm. Der Wasserstoff-Sauerstoff-Abstand beträgt 148 pm und ist damit größer als der Sauerstoff-Wasserstoff-Abstand der OH-Gruppen auf der Oberfläche (98 pm). Die Fehlstelle zeigt im Übergangszustand keine nennenswerte Kontraktion der Zink-Zink-Abstände. Diese Ergebnisse deuten insgesamt darauf hin, dass im Übergangszustand weder Elektronendichte auf die Fehlstelle übertragen wird, noch es zur Bildung einer Oberflächen-Hydroxygruppe kommt. Dennoch deutet die Orientierung des Wasserstoffmoleküls zu einem Oberflächen-Sauerstoff und die deutliche Dehnung der Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung darauf hin, dass das Wasserstoffmolekül eine deutliche Polarisierung aufweisen muss. Dies belegen auch die berechneten Mulliken-Ladungen für die beiden Wasserstoffatome. Der dem Sauerstoff zugewandte Wasserstoff hat eine Mulliken-Ladung von 0.257. Der dem Zinkatom zugewandte Wasserstoff hat eine Mulliken-Ladung von -0.237. Die Reduktion ist sowohl aus thermodynamischer Sicht als auch in Bezug auf die Aktivierungsenthalpie als sehr günstig einzustufen.

Tabelle 4.10.: Reaktionsenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den Reaktionspfaden aus Abb. 4.18 sowie zugehörige Aktivierungsenergien. Alle Angaben in [kJ/mol].

Produkt	Pfad	ΔE_R	$\Delta E_R^{\ddagger}$	ΔH_R	$\Delta H_R^{\ddagger}$	ΔG	$\Delta G_R^{\ddagger}$
F^{--}	11-A-30	114	136	108	129	138	162
F^{--}	10-B-26	92	95	87	87	104	133
F^{--}	12-C-21	47	81	52	75	92	123
F^{--}	18-D-26	33	56	30	45	53	98
F^{--}	20-E-28	44	89	38	81	72	128
F	4-F-12	−203	40	−199	32	−154	78

Unter katalytischen Bedingungen muss davon ausgegangen werden, dass F^{++}-Fehlstellen bereitwillig reduziert werden.
Neben der Reduktion einer F^{++}-Fehlstelle wurde ebenfalls die Reduktion der F-Fehlstelle zur F^{--}-Fehlstelle betrachtet. Für diese Reaktion wurden verschiedene Varianten untersucht. Die Reduktion der Struktur 12 führt zu einer F^{--}-Fehlstelle mit einem "Typ I"- und einem "Typ II"-Hydrid [78–82] (Pfad 12-C-21). Die freie Aktivierungsenthalpie für diese Reaktion liegt bei 123 kJ/mol, die Gibbs-Energie beträgt 92 kJ/mol. Im Übergangszustand beträgt der Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand 108 pm und ist damit deutlich geweitet. Der Wasserstoff-Sauerstoff-Abstand liegt bei 120 pm, die Zn-H-Abstände bei 196 pm. Im Vergleich dazu beträgt im Produkt der Zn-H-Abstand 164 pm und der Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand 179 pm. Die berechneten Mulliken-Ladungen der beiden Wasserstoffatome weisen analog zur Struktur F auf eine deutliche Polarisierung hin (0.221 und −0.305). Das Produkt ist als metastabil einzustufen, da die Rückreaktion deutlich exergonisch ist und nur eine freie Aktivierungsenthalpie von 21 kJ/mol notwendig ist. Für die Reduktion einer F-Fehlstelle ohne Hydrid in deren Zentrum (Pfad 20-E-28) wurde eine freie Gibbs-Energie von 72 kJ/mol berechnet. Die freie Aktivierungsenthalpie liegt bei 128 kJ/mol. Die Bindungsverhältnisse im Übergangszustand zeigen große Ähnlichkeit mit der Struktur C. Der Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand beträgt 108 pm, die Zn-H-Abstände liegen bei 196 pm. Der Wasserstoff-Sauerstoff-Abstand liegt bei 121 pm. Die Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung ist erneut deutlich geweitet, jedoch noch nicht dissoziiert. Da die freie Aktivierungsenthalpie für die Rückreaktion bei 57 kJ/mol liegt und diese exergonisch ist, ist auch hier das Produkt, die F^{--}-Fehlstelle, metastabil. Es ist jedoch davon auszugehen, dass es unter den Reaktionsbedingungen der Katalyse (hoher Wasserstoffpartialdruck) entsprechend

des Prinzips von Le Chatelier zur intermediären Bildung von F^{--}-Fehlstellen kommt. Die Pfade 18-D-26, 11-A-30 und 10-B-26 zeigen Variationen des Pfades 20-E-28. Dabei zeigt der Übergangszustand A im Vergleich zu den Übergangszuständen B, D und E eine vollständige Dissoziation des Wasserstoffs in ein Proton und ein Hydrid, welches an zwei Zinkatomen der Fehlstelle koordiniert ist. Die damit verbundene hohe Ähnlichkeit mit dem Produkt zeigt sich auch in der zum Vergleich recht hohen freien Aktivierungsenthalpie des Pfades 11-A-30 von 164 kJ/mol. Die Gibbs-Energie dieser Reaktion ist annähernd doppelt so hoch wie für den Pfad 20-E-28 und beträgt 138 kJ/mol. Für die Pfade 18-D-26 und 10-B-26 betragen die freien Aktivierungsenergien 98 kJ/mol und 133 kJ/mol und die Gibbs-Energien 53 kJ/mol und 104 kJ/mol. Der Pfad 18-D-26 ist damit energetisch etwas günstiger als der Pfad 20-E-28. Die Ergebnisse der Reduktion einer F-Fehlstelle zeigen eine deutliche Variation in Bezug auf die Gibbs-Energien und die freien Aktivierungsenthalpien. Den Pfaden ist jedoch gemeinsam, dass die Produkte metastabil sind. Dennoch ist die Bildung der Strukturen 30 und 26 unter katalytischen Reaktionsbedingungen, analog zu Struktur 20, in Betracht zu ziehen. Weiter sei an dieser Stelle vermerkt, dass mögliche weiterführende Reaktionen in der Methanolsynthese, welche von einer F^{--}-Fehlstelle ausgehen, energetisch teilweise deutlich günstigere Reaktionspfade aufweisen, als Reaktionen die von einer F-Fehlstelle ausgehen. Dies wird in den nachfolgenden Kapitel noch gezeigt. Aus diesem Grund sollte die F^{--}-Fehlstelle trotz der endergonischen Bildung, nicht vernachlässigt werden.

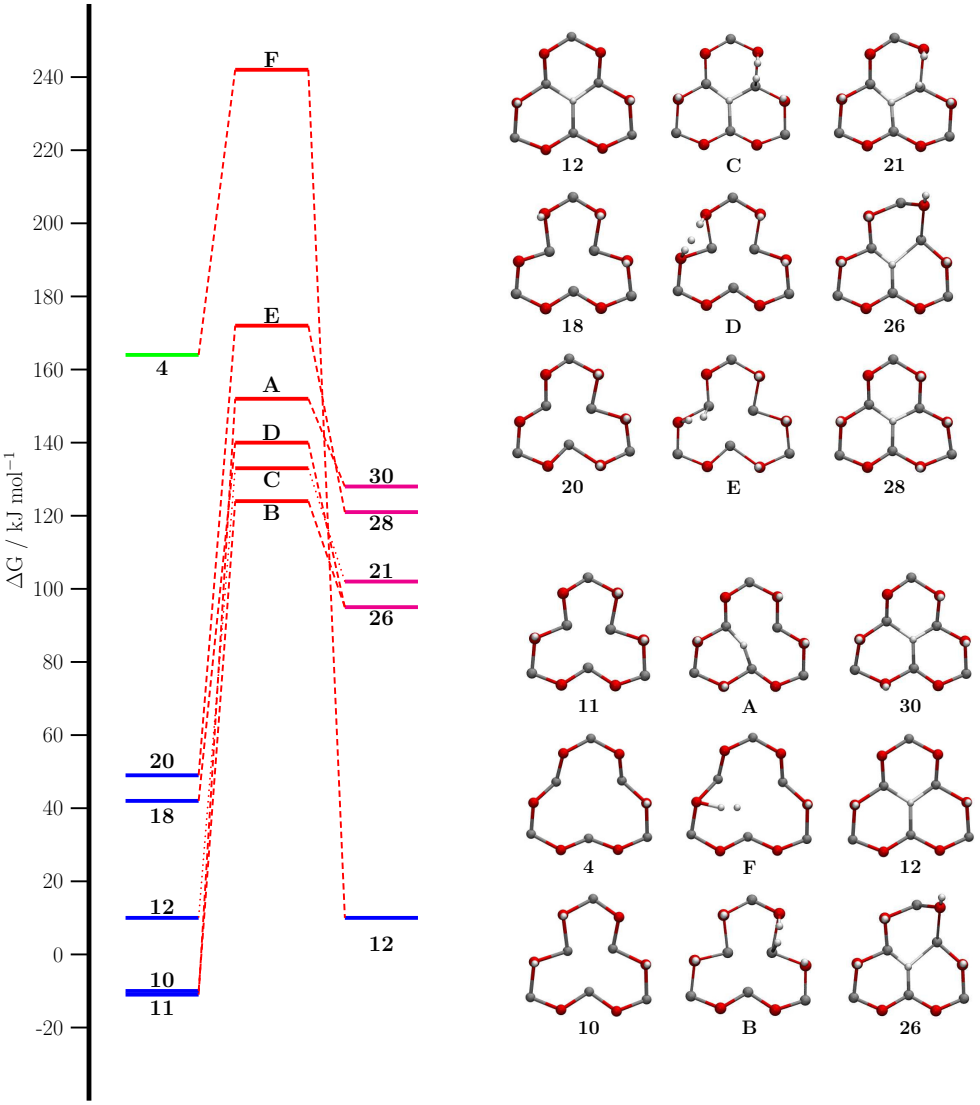


Abbildung 4.18.: Darstellung der untersuchten Reaktionspfade zur Reduktion von F^{++}- und F-Fehlstellen. F^{++}-Fehlstellen sind durch grüne Linien dargestellt, F-Fehlstellen durch blaue und F^{--}-Fehlstellen durch rosa Linien. Übergangszustände werden durch rote Linien dargestellt.

4.2.2. Bildung von Formiat und Formyl-Spezies

Im ursprünglichen "Bochumer Modell" [11] wird die Synthese von Methanol an ZnO-Oberflächen als ein Prozess beschrieben, in dem schrittweise Wasserstoff in Form von Protonen oder Hydrid auf ein physisorbiertes Kohlenstoffmonoxid übertragen wird. Als aktive Zentren der Katalyse wurden in diesem Modell F^{++}-Fehlstellen angenommen. Wie bereits im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, sind unter den Bedingungen der Katalyse F- und F^{--}-Fehlstellen thermodynamisch stabiler als F^{++}-Fehlstellen. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Literatur [73, 93]. Weiter wurde im vorherigen Kapitel gezeigt, dass F^{++}-Fehlstellen sofern sie innerhalb des katalytischen Zyklus auftreten, bereitwillig zu F-Fehlstellen reduziert werden können. Basierend auf diesen Ergebnissen müssen F- und F^{--}-Fehlstellen als aktive Zentren der Methanolsynthese in Betracht gezogen werden. Das "Bochumer Modell" muss diesbezüglich revidiert werden. In dieser Arbeit wurde deshalb als erster Schritt der Methanolsynthese die Reduktion von CO an F- und F^{--}-Fehlstellen durch den Transfer eines Protons und eines Elektronenpaares aus der Fehlstelle bzw. durch die Übertragung eines Hydrids betrachtet (Abb.4.19). Das Produkt dieser Reaktion ist eine Formyl-Spezies an einer F^{++}- bzw. F-Fehlstelle. Die Formyl-Spezies wird durch Bindungen zu Zinkatomen in der Fehlstelle stabilisiert. Als mögliche Alternative zur Bildung einer Formyl-Spezies wurde die Bildung eines monodendaten Formiats an einer F-Fehlstelle untersucht. Diese Reaktion stellt keine Reduktion des CO da. Das Kohlenstoffatom hat im CO und im Formiat die gleiche Oxidationsstufe (+II).

Für die Reduktion von CO an einer F-Fehlstelle mit einem Hydrid im Zentrum (Pfad 12-G-34) beträgt die freie Aktivierungsenthalpie 172 kJ/mol. Im zugehörigen Übergangszustand ist die Fehlstelle deutlich geweitet. Die Zn-Zn-Abstände liegen zwischen denen für die ideale Oberfläche und denen einer F^{++}-Fehlstelle. Der Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstand liegt bei 129 pm, im Produkt beträgt er 113 pm. Insgesamt deuten diese Werte darauf hin, dass im Übergangszustand das Hydrid bereits an den Kohlenstoff gebunden ist und an einem Zinkatom der Fehlstelle mit einem Abstand von 179 pm koordiniert ist. In Folge der Bindung des Hydrids an das Kohlenstoffatom, reduziert sich die Elektronenladung des Hydrids, während die des Kohlenstoff zu nimmt. Für das Hydrid wurde im Übergangszustand eine Mulliken-Ladung von -0.036 berechnet, im Edukt beträgt die Mulliken-Ladung -0.146. Für das Kohlenstoffatom beträgt die Mulliken-Ladung im Übergangszustand -0.150. In der Gasphase hat das Kohlenstoffatom im CO eine sehr geringe Partialladung (-0.008 nach Mulliken). Als Folge der Koordination des Hydrids zwischen dem Kohlenstoff und einem Zinkatom sowie der Reduzierung seiner

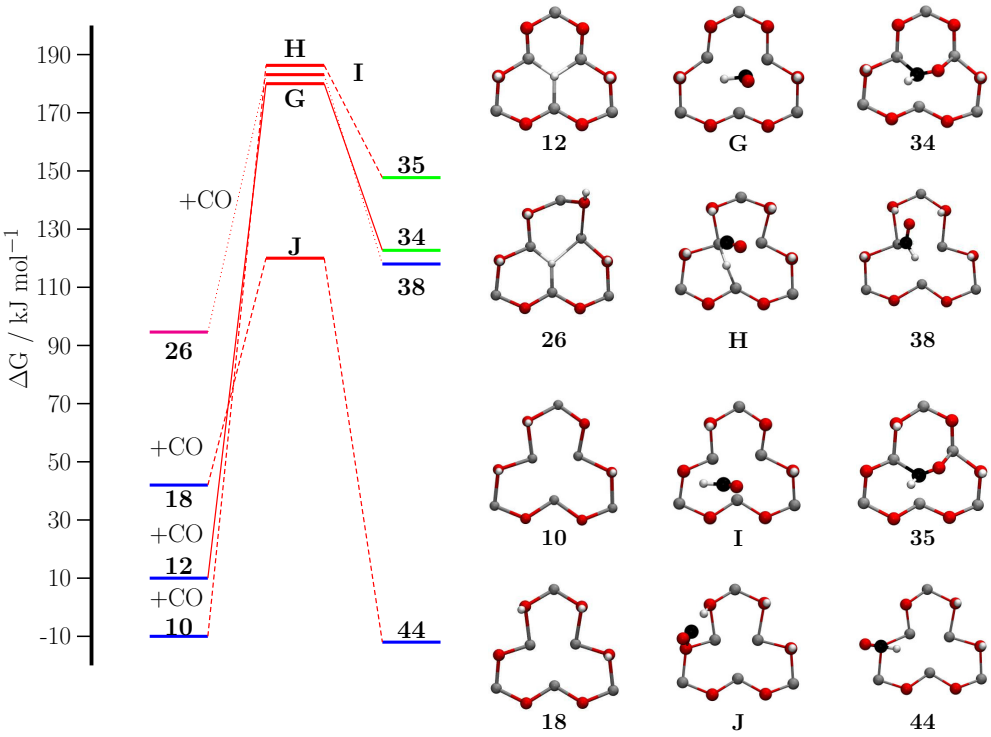


Abbildung 4.19.: Darstellung der untersuchten Reaktionspfade für die Reduktion von CO an F^{--}-Fehlstellen (rosa) und F-Fehlstellen (blau). F^{++}-Fehlstellen sind durch grüne Linien, Übergangszustände durch rote Linien dargestellt.

Ladung werden die positiven Ladungen an den Zinkatomen weniger effektiv kompensiert. Dies führt zu repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Zinkatomen, was die Aufweitung der Fehlstelle bewirkt. Im Produkt trägt der übertragene Wasserstoff eine positive Mulliken-Ladung von 0.053. Die Ausbildung der positiven Ladung am Wasserstoff im Verlauf der Reaktion führt zu repulsiven Wechselwirkungen mit dem Zinkatom, mit dem der Wasserstoff im Übergangszustand noch koordiniert war. Dadurch kommt es im weiteren Verlauf der Reaktion zu einer Änderung der Konnektivität. Der Kohlenstoff bindet an das Zinkatom, an das im Übergangszustand noch der Wasserstoff koordiniert war. Der Sauerstoff bindet an das Zinkatom, an dem zuvor der Kohlenstoff gebunden war. Der deutliche Produkt-Charakter des späten Übergangszustands spiegelt sich, entsprechend dem Hammond-Postulat [94, 95], auch in einer positiven Gibbs-Energie von 113 kJ/mol wieder.

Der Übergangszustand für die Reduktion von CO an einer F-Fehlstelle ohne Hydrid im Zentrum (Pfad 10-I-35) zeigt eine andere Charakteristik als Struktur G. In Struktur I

ist der Kohlenstoff mit Abständen von 240 und 250 pm an zwei Zinkatome der Fehlstelle koordiniert. Diese Abstände sind deutlich größer als die 204 pm der Kohlenstoff-Zink-Bindungen in Struktur G. Sowohl der Kohlenstoff als auch der Sauerstoff in der sich bildenden Formyl-Spezies tragen in Struktur I deutlich geringere Mulliken-Ladungen als in Struktur G. Der Kohlenstoff hat eine Mulliken-Ladung von -0.064. Der Sauerstoff hat eine Mulliken-Ladung von -0.042. In Struktur G betragen die Mulliken-Ladungen für den Kohlenstoff -0.150 und für den Sauerstoff -0.124. Dies deutet darauf hin, dass in Struktur I ein Großteil der Elektronendichte der Fehlstelle noch in dieser lokalisiert ist. Die ebenfalls geringe Aufweitung der Fehlstelle in Struktur I im Vergleich zum Edukt unterstützt diese Vermutung. Hätte bereits im Übergangszustand eine deutliche Oxidation der Fehlstelle statt gefunden, so würde man eine stärkere Aufweitung der Fehlstelle erwarten da die positiven Ladungen an den Zinkatomen der Fehlstelle eine geringere Kompensation erfahren würden. Dies würde zu einer Zunahme repulsiver Wechselwirkungen unter den Zinkatomen führen. Dennoch ist dem Übergangszustand des Pfades 10-I-35 ein deutlicher Produkt-Charakter zu zuschreiben, was sich auch in der positiven Gibbs-Energie von 153 kJ/mol für diese Reaktion zeigt. Die ebenfalls hohe freie Aktivierunsenthalpie von 193 kJ/mol zeigt, dass der Pfad 12-G-34 die energetisch günstigere Bildung einer Formyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle beschreibt.

Pfad 26-H-38 (Abb. 4.19) zeigt die Ergebnisse für die Reduktion von CO an einer F^{--}-Fehlstelle. Die Gibbs-Energie für diese Reaktion liegt bei 23 kJ/mol. Damit ist dieser Reaktionspfad deutlich weniger endergonisch als die Reduktion von CO an einer F-Fehlstelle. Das Hydrid der Fehlstelle hat im Übergangszustand eine deutlich geringere Mulliken-Ladung von nur noch -0.084. Im Edukt beträgt die Mulliken-Ladung -0.144. Ebenfalls nimmt die Mulliken-Ladung des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs im Übergangszustand deutlich zu ($C = -0.168$; $O = -0.051$), im Vergleich zu den Werten von CO in der Gasphase. Dies zeigt, dass im Übergangszustand Elektronendichte durch die Koordination des Kohlenstoffs mit dem Hydrid der Fehlstelle auf das CO übertragen wurde. Die Zunahme der Mulliken-Ladung am Sauerstoff liegt jedoch deutlich unter der Zunahme wie sie für Struktur G berechnet wurde. Dies unterstreicht den deutlichen Edukt-Charakter dieses frühen Übergangszustands. Ebenfalls zeigt sich das im Vergleich zu den Pfaden 12-G-34 und 10-I-35, die freie Aktivierungsenthalpie mit 88 kJ/mol deutlich niedriger ist. In Bezug auf die aufzuwendenen Energien ist der Pfad 26-H-38 deutlich günstiger als die Pfade 12-G-34 und 10-I-35.
Wie die freien Aktivierungs- und Reaktionsenthalpien zeigen, ist die Reduktion von CO an einer F^{--}-Fehlstelle deutlich günstiger als die Reduktion an einer F-Fehlstelle.

Daher muss bei der Formulierung eines Reaktionsmechanismus für die gesamte Methanolsynthese ausgehend von einer F-Fehlstelle die Reduzierung der selbigen als vorgelagerte Reaktion bei der Diskussion mit in Betracht gezogen werden. In Abb. 4.20 sind daher die Reaktionspfade ausgehend von einer F-Fehlstelle (Struktur 10) vergleichend dargestellt. Vergleicht man die Pfade 10-B-26 und 10-I-35, so stellt man fest, dass die

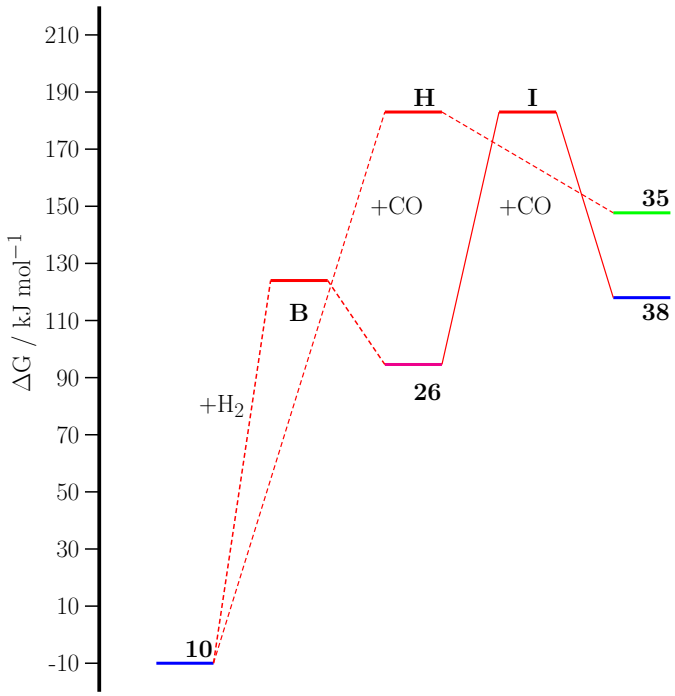


Abbildung 4.20.: Zusammenfassende Darstellung der Reduktion einer F-Fehlstelle und anschließender Bildung einer Formyl-Spezies durch Reduktion von CO und der Reduktion von CO an einer F-Fehlstelle.

Aktivierungsenthalpie für die jeweiligen Rückreaktionen in etwa gleichgroß sind und bei ≈ 30 kJ/mol liegen. Die Aktivierungsenthalpie für die Hinreaktionen zeigen hingegen einen Unterschied von ≈ 50 kJ/mol. Hinzu kommt, dass der Pfad 10-B-26 um ≈ 50 kJ/mol weniger endergonisch ist als der Pfad 10-H-35. Daraus lässt sich folgern, dass das Gleichgewicht beider Reaktionen auf der Seite des Eduktes liegt. Dies ist aber im Falle der Reaktion 10-B-26 weniger Ausgeprägt als im Vergleich zur Reaktion 10-H-35. Weiter muss beachtet werden, dass CO und H_2 um die gleichen Adsorptionsplätze konkurrieren. Dies hat zur Folge, dass man der Reduzierung der F-Fehlstelle durch Wasserstoff in Folge des hohen Wasserstoffpartialdrucks eine höhere Wahrscheinlichkeit als der Reduktion von CO zuordnen kann. Somit stellt die Reduzierung einer F-Fehlstelle zu

einer F^{--}-Fehlstelle und die anschließende Reduktion von CO an selbiger insgesamt den günstigeren Pfad dar. Der Pfad 18-J-44 zeigt die Bildung eines monodendaten Formiats. Die Gibbs-Energie für diese Reaktion beträgt −53 kJ/mol, die freie Aktivierungsenthalpie liegt bei 80 kJ/mol. Damit ist die Bildung eines monodendaten Formiats deutlich günstiger als die Reduktion von CO an einer F-Fehlstelle zu einer Formyl-Spezies. Es ist jedoch anzumerken, dass die F-Fehlstelle im Pfad 18-J-44 zu den energetisch weniger günstigen F-Fehlstellen zählt und das die Bildung von Formiat ausgehend von den Strukturen 10 bzw. 12 nicht so ausgeprägt exergonisch ist wie über den Pfad 18-J-44. Weiter ist festzuhalten, dass die Bildung einer Formyl-Spezies als auch die eines monodendaten Formiats in Konkurrenz stehen zur Hydrierung der F-Fehlstelle durch Wasserstoff. Aufgrund der hohen Wasserstoff-Partialdrücke unter denen die Methanol-Synthese betrieben wird ist die Hydrierung der F-Fehlstelle als wahrscheinlicher anzusehen ist. Als mögliche weiterführende Reaktion des monodendaten Formiats wurden die Bildung einer Formyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle und die Bildung von Dioxomethylen an einer F^{++}-Fehlstelle untersucht. Für die Bildung einer Formyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle wurde eine Barriere von ≈ 262 kJ/mol (GS-NT) ermittelt. Für die Bildung von Dioxomethylen liegt die Barriere bei≈ 286 kJ/mol (GS-NT). Diese Barrieren sind deutlich zu hoch. Zum Vergleich: die Barriere des Pfades 10-I-35 liegt bei ≈ 144 kJ/mol (GS-NT). Weiter deuten experimentelle Ergebnisse [91] darauf hin, dass auch eine Hydrierung oder Protonierung des Formiats oder der Fehlstelle ausgeschlossen werden können. Somit stellt das monodenate Formiat eine Spektator-Spezies da, die bei niedrigen Wasserstoff-Partialdrücken während der Methanol-Synthese auftreten kann.

Tabelle 4.11.: Reaktionsenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den Reaktionspfaden aus Abb. 4.19 sowie zugehörige Aktivierungsenergien. Alle Angaben in [kJ/mol].

Produkt	Pfad	ΔE_R	$\Delta E_R^{\ddagger}$	ΔH_R	$\Delta H_R^{\ddagger}$	ΔG	$\Delta G_R^{\ddagger}$
Formyl an F^{++}	12-G-34	36	101	39	96	113	172
	12-I-35	85	132	79	119	157	193
Formyl an F	26-H-38	-83	19	-72	10	23	89
Formiat an F	18-J-44	-128	20	-130	3	-53	80

4.2.3. Bildung von Formaldehyd und Hydroxymethylen

Wie in Kapitel 4.2.2 dargelegt, stellt die Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle das wahrscheinlichste der bisher betrachteten Intermediate in der Methanol-Synthese da. Das Auftreten der Formyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle als Intermediat der Methanol-Synthese ist eher unwahrscheinlich, da ihre Bildung durch Reduktion von CO an einer F-Fehlstelle deutlich ungünstiger ist als die Bildung eines monodendaten Formiats an einer F-Fehlstelle. Dennoch wurden, um ein möglichst umfassendes Bild möglicher Reaktionspfade der Methanol-Synthese an einer Fehlstelle auf der O-ZnO(000-1)-Oberfläche zu bekommen, auch für die Formyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle weiterführende Reaktionen untersucht. Ausgehend von der Formyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle (Kapitel 4.2.2 Struktur 34) wurden vier mögliche Reaktionspfade untersucht (Abb.: 4.21). Im einzelnen wurden betrachtet:

- Die Reduktion der F^{++}-Fehlstelle zu einer F-Fehlstelle durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff (Struktur 38).
- Die Reduktion des Kohlenstoffs der Formyl-Spezies und Bildung eines chemisorbierten Formaldehyds durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff (Struktur 49).
- Die Reduktion des Kohlenstoffs der Formyl-Spezies und Bildung eines physisobierten Formaldehyd durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff (Struktur 46).
- Die Übertragung eines Oberflächen-Wasserstoffs auf den Kohlenstoff unter Bildung eines chemisorbierten Formaldehyds (Struktur 87).

Für die Reduktion der F^{++}-Fehlstelle und somit die Bildung einer Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle wurde eine freie Reaktionsenthalpie von -5 kJ/mol berechnet (Pfad 34-K-38). Edukt und Produkt unterscheiden sich energetisch nur geringfügig. Zurück zuführen ist dies darauf, dass in der Edukt-Struktur die Formyl-Spezies durch die positive Ladung der Zinkatome an der Fehlstelle stabilisiert ist, was im Produkt durch ein freies Elektronenpaar in der Fehlstelle geschieht. Zu erkennen ist dies an der gleichbleibenden Fläche des von den Zinkatomen gebildeten Dreiecks. Im Edukt vollzieht sich die Kompensation der Ladungen dadurch, dass ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs mit dem benachbarten Zinkatom in Wechselwirkung tritt. Das Kohlenstoffatom ist an einem weiteren Zinkatom gebunden und das π-System der Formyl-Spezies steht in Wechselwirkung mit dem dritten Zinkatom der Fehlstelle. Dies ist an der Lage der Molekülebene der Formyl-Spezies zu erkennen. Die Bindungsparameter der Formyl-Spezies sind sowohl im Edukt als auch im Produkt nahezu identisch.

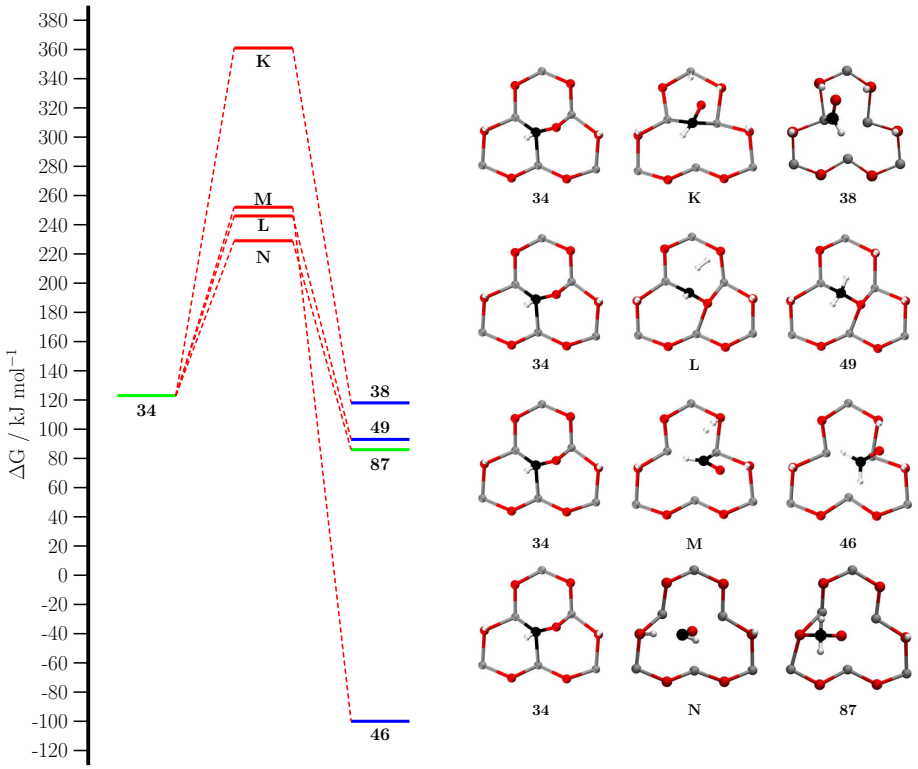


Abbildung 4.21.: Bildung von Formyl und Formaldehyd ausgehend von Formyl an einer F^{++}-Fehlstelle. F^{++}-Fehlstellen sind mit grünen Linien dargestellt, F-Fehlstellen mit blauen Linien.

Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung beträgt 125 pm im Edukt und 127 pm im Produkt, die Kohlenstoff-Zink-Bindung liegt im Edukt bei 209 pm und im Produkt bei 208 pm. Die Reduktion der Fehlstelle hat somit keinen Einfluß auf die Formyl-Spezies. Die freie Aktivierungsenthalpie für diese Reaktion liegt bei 238 kJ/mol und ist damit deutlich höher als für die Reduktion einer F^{++}-Fehlstelle ohne Adsorbat (vgl. Kapitel 4.2.1 Pfad 4-F-12). Betrachtet man den Übergangszustand (Struktur K) so beobachtet man, dass der Wasserstoff bereits vollständig dissoziiert vorliegt. Das Proton hat mit einem O^{2-}-Ion eine Hydroxgruppe gebildet, das Hydrid ist an einem Zn^{2+}-Ion gebunden. Mit dieser Trennung in ein Proton und ein Hydrid ist eine Ladungstrennung verbunden, die die hohe freie Aktivierungsenthalpie begründet. Die in Kapitel 4.2.1 untersuchte Reduktion einer F^{++}-Fehlstelle zu einer F-Fehlstelle zeigte im Übergangszustand keine Dissoziation des Wasserstoffs, sondern nur eine deutliche Dehnung der Wasserstoffbindung. Der Pfad 34-K-38 zeigt auch, dass es nicht zulässig ist aus der relativ niedrigen

Tabelle 4.12.: Reaktionssenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den Reaktionspfaden aus Abb. 4.21 sowie zugehörige Aktivierungsenergien. Alle Angaben in [kJ/mol].

Pfad	ΔE_R	$\Delta E_R^{\ddagger}$	ΔH_R	$\Delta H_R^{\ddagger}$	ΔG	$\Delta G_R^{\ddagger}$
34-K-38	-48	204	-38	199	-5	238
34-L-49	-96	71	-77	69	-30	124
34-M-46	-154	100	-133	93	-223	130
34-N-87	-51	113	-44	102	-37	107

freien Aktivierungsenergie der Reduktion einer F^{++}-Fehlstelle ohne Adsorbat darauf zu schließen, dass diese für F^{++}-Fehlstellen mit Adsorbat ähnlich niedrig ausfallen. Pfad 34-L-49 zeigt eine Reduktion des Kohlenstoffs der Formyl-Spezies durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff und Bildung einer Zn-CH_2-O-Spezies. Die Abstände der Zinkatome der Fehlstelle zeigen kaum Unterschiede zu den selben Abständen im Edukt. Der Kohlenstoff-Zink-Abstand liegt im Produkt bei 201 pm und ist damit geringfügig kürzer als im Edukt. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung liegt mit 145 pm im charakteristischen Bereich einer C-O-Einfachbindung. Der Sauerstoff ist weiter mit einem Zinkatom der Fehlstelle gebunden, mit einer Bindungslänge von 191 pm, die in der Größenordnung der Sauerstoff-Zink-Bindung in der idealen Wurtzit-Struktur liegt. Mit einem weiteren Zn-Atom steht es mit einem Abstand von 201 pm über eines seiner freien Elektronenpaare in Wechselwirkung.Insgesamt zeigen die Bindungsparameter der Zn-CH_2-O-Spezies große Ähnlichkeit mit Methoxy oder Methanol, so das man diese Spezies auch als ein vorgebildetes Methoxy/Methanol bezeichnen kann. Die Gibbs-Energie für Pfad 34-L-49 beträgt -30 kJ/mol. Damit ist diese Reaktion exergonischer als der Pfad 34-K-38. Die freie Aktivierungsenthalpie liegt bei 124 kJ/mol. Die Reaktion ist damit deutlich günstiger als die zuvor betrachtete Reduktion der F^{++}-Fehlstelle. Der Übergangszustand zeichnet sich dadurch aus, dass sowohl der Kohlenstoff als auch der Sauerstoff der Formyl-Spezies die Konnektivität des Produkts zeigen. Der Wasserstoff ist noch nicht dissoziiert. Als Variante von Pfad 34-L-49 wurde die Umlagerung der Formyl-Spezies zu einem physisorbierten Formaldehyd untersucht (Pfad 34-M-46). In diesem Fall bewirkt die dissoziative Adsorption des Wasserstoffs letztendlich eine Reduktion der Oberfläche. Der Sauerstoff des gebildeten Formaldehyds ist an zwei Wasserstoffe der Oberfläche koordiniert. Betrachtet man den Übergangszustand dieser Reaktion, so ist davon auszugehen, dass das freie Elektronenpaar in der Fehlstelle vom Kohlenstoff abstammt und nicht vom Wasserstoff kommt. Belegt wird dies

dadurch, dass im Übergangszustand die Fehlstellenfläche deutlich verkleinert ist und die Kohlenstoff-Zink-Bindung deutlich geweitet ist (228 pm) während die Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung nur geringfügig größer wurde (89 pm). Rein energetisch liegt diese Struktur nur 58 kJ/mol unterhalb der zuvor beschriebenen. Erst die Berücksichtigung entropischer Einflüsse lassen die zuletzt beschriebene Reaktion deutlich exergonischer werden als die zuvor beschriebene Reaktion. Die Gibbs-Energie liegt bei −223 kJ/mol, die freie Aktivierungsenergie beträgt 130 kJ/mol. Der Pfad 34-N-87 zeigt die Bildung eines chemisorbierten Formaldehyds durch Übertragung eines Protons von einer Oberflächen-Hydroxygruppe auf den Kohlenstoff der Formyl-Spezies. Im Produkt ist der Sauerstoff des Formaldehyds mit Abständen von 207 pm an zwei Zinkatome der Fehlstelle koordiniert. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist deutlich geweitet und zeigt mit 146 pm deutlichen Einfachbindungscharakter. Im Gegensatz zu Struktur 49, ist der Kohlenstoff in Struktur 87 an ein O-Atom mit einem Bindungsabstand von 146 pm gebunden. Der Sauerstoff der Formyl-Spezies ist im Übergangszustand bereits mit zwei Zinkatomen der Fehlstelle koordiniert. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zeigt eine leichte Aufweitung auf 130 pm und der Kohlenstoff ist deutlich zu dem Wasserstoff der benachbarten Hydroxygruppe orientiert mit einem Abstand von 168 pm. Die Reaktion ist mit einer Gibbs-Energie von −37 kJ/mol exergonisch, die freie Aktivierungsenthalpie liegt bei 107 kJ/mol. Bezogen auf Die Gibbs-Energie liegt diese Reaktion zwischen den Pfaden 34-M-38 und 34-L-49. Sie weist jedoch eine deutlich niedrigere Aktivierungsbarriere auf.

Als weiterführende Reaktion für die Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle wurden drei Möglichkeiten in Betracht gezogen (Abb.: 4.22 und 4.23). Im einzelnen sind dies:

- Die Übertragung eines Protons von der Oberfläche auf den Kohlenstoff der Formyl-Spezies unter Bildung eines physisobierten Formaldehyds (Struktur 48 und 46)
- Die Übertragung eines Protons von der Oberfläche auf den Kohlenstoff der Formyl-Spezies unter Bildung einer Zn-CH_2-O-Spezies (Struktur 49).
- Die Bildung von Hydroxymethylen (CHOH), durch Protonierung des Sauerstoffs der Formyl-Spezies (Struktur 47).

Die weitere Reduktion der Oberfläche durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff, so wie es für die Formyl-Spezies an der F^{++}-Fehlstelle untersucht wurde, wurde für die Formyl-Spezies an der F-Fehlstelle nicht in Betracht gezogen. Grund dafür war das Ergebniss (Abschnitt 4.2.1), dass schon die Reduktion einer F-Fehlstelle ohne Adsorbat

einer höheren freien Aktivierungsenthalpie bedarf als die Reduktion einer F^{++}-Fehlstelle ohne Adsorbat. Weiter zeigten die Untersuchungen zu Pfad 34-K-38, dass die freie Aktivierungsenthalpie in Anwesenheit eines Adsorbats nochmals deutlich höher liegen kann.

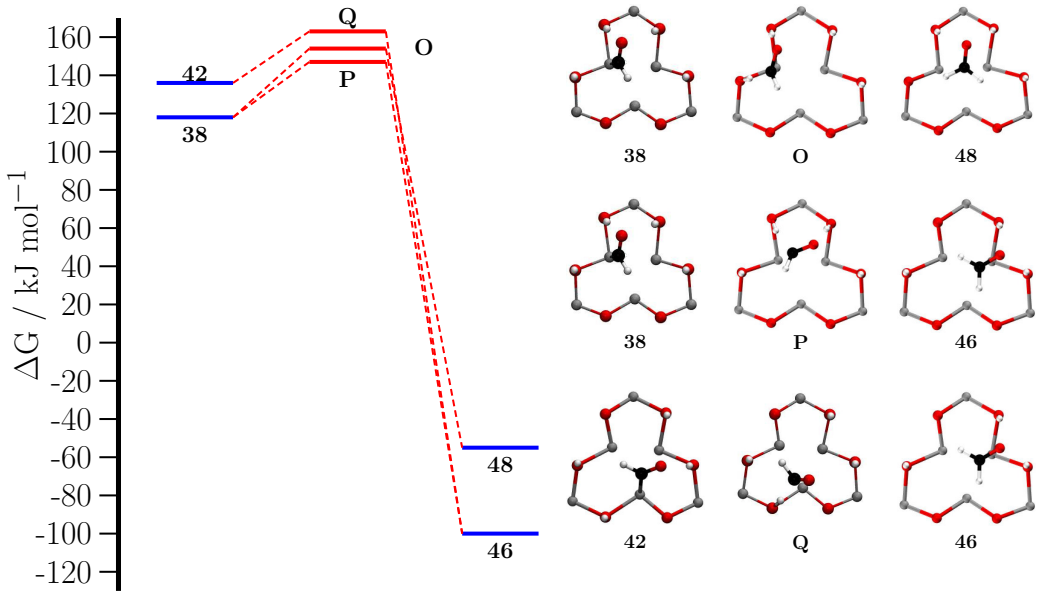


Abbildung 4.22.: Bildung von Formaldehyd ausgehend von Formyl an einer F-Fehlstelle.

Für die Bildung von physisorbierten Formaldehyd durch Übertragung eines Protons von der Oberfläche, wurden drei mögliche Reaktionspfade untersucht (Pfad 38-O-48, 38-P-46 und Pfad 42-Q-46 Abb.: 4.22). Die energetischen Unterschiede der beiden Produkte ist auf eine unterschiedliche Anordnung der Oberflächen-Wasserstoffe zurück zuführen, wie schon weiter vorne diskutiert. Die Übergangszustände liegen energetisch recht nahe bei einander, auch strukturell sind sie sich sehr ähnlich. Die Kohlenstoff-Zink-Bindung ist in allen drei Strukturen (O, P und Q) deutlich gedehnt (258 pm Struktur O, 240 pm Struktur P und 233 pm Struktur Q) im Vergleich zum Edukt (209 pm, Struktur 38 und 42). Gleiches gilt für die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung (110 pm Struktur O, 105 pm Struktur P und 107 pm Struktur Q; zum Vergleich: 98 pm in Struktur 38 und 42). In den Übergangszuständen O und P bildet der Sauerstoff der Formyl-Spezies eine H-Brücke mit einem benachbarten Proton der Oberfläche, genau so wie in den entsprechenden Edukten. In der Struktur Q fehlt diese stabilisierende Wechselwirkung. Der Reaktionspfad 42-R-49 (Abb.: 4.23) beschreibt die Bildung einer Zn-CH_2-O-Spezies, ausgehend von einer Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle. Der Übergangszustand zeigt eine hohe strukturelle Ähnlichkeit mit dem Übergangszustand

Tabelle 4.13.: Reaktionssenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den Reaktionspfaden aus Abb. 4.22 sowie zugehörige Aktivierungsenergien. Alle Angaben in [kJ/mol].

Pfad	ΔE_R	$\Delta E_R^{\ddagger}$	ΔH_R	$\Delta H_R^{\ddagger}$	ΔG	$\Delta G_R^{\ddagger}$
38-O-48	-53	38	-44	28	-173	36
38-P-46	-105	26	-95	20	-218	29
42-Q-46	-134	27	-119	19	-236	27

der Reaktion 42-Q-46. Die Kohlenstoff-Zink-Bindung ist etwas geweitet (238 pm in Struktur R im Vergleich zu 233 pm in Struktur Q). Die Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung ist identisch und der Abstand Wasserstoff-Kohlenstoff ist mit 169 pm etwas geringer als in Struktur Q (172 pm). Die Gibbs-Energie für diese Reaktion beträgt −43 kJ/mol. Die Reaktion ist damit deutlich weniger exergonisch als Reaktion 42-Q-46. Auf Grund der vergleichbaren Aktivierungsenergien sind beide Pfade als mögliche Reaktionen der Methanol-Synthese an ZnO in Betracht zu ziehen. Die Bildung von Hydroxymethylen

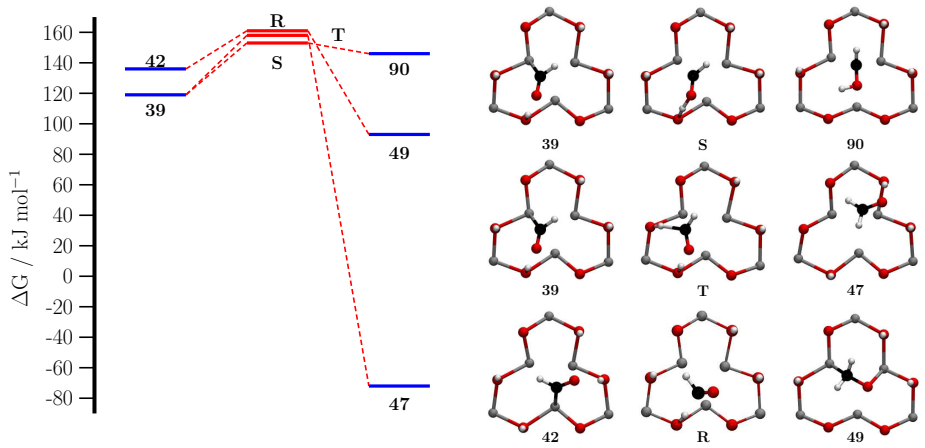


Abbildung 4.23.: Bildung von Formaldehyd ausgehend von Formyl an einer F-Fehlstelle.

durch Protonierung des Sauerstoffs der Formyl-Spezies wird durch Pfad 39-S-90 beschrieben. Im Übergangszustand ist die Kohlenstoff-Zink-Bindung leicht geweitet (211 pm in Struktur S im Vergleich zu 205 pm in Struktur 39). Die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung zeigt eine deutliche Aufweitung und beträgt 126 pm. Der Abstand des Wasserstoffs zum Sauerstoff der Formyl-Spezies hat sich von 171 pm im Edukt auf 119 pm im Übergangszustand verringert. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zeigt ebenfalls eine

Tabelle 4.14.: Reaktionssenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den Reaktionspfaden aus Abb. 4.23 sowie zugehörige Aktivierungsenergien. Alle Angaben in [kJ/mol].

Pfad	ΔE_R	$\Delta E_R^{\ddagger}$	ΔH_R	$\Delta H_R^{\ddagger}$	ΔG	$\Delta G_R^{\ddagger}$
39-S-90	6	28	16	23	27	34
39-T-47	-81	32	-68	28	-191	40
42-R-49	-76	27	-64	17	-43	25

geringe Aufweitung von 124 pm auf 131 pm. Im Produkt (Struktur 89) ist der Kohlenstoff an zwei Zinkatome in der Fehlstelle mit Bindungslängen von 119 pm und 201 pm gebunden. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung beträgt 147 pm und zeigt damit deutlichen Einfachbindungscharakter. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Bildung des Hydroxymethylen liegt bei 34 kJ/mol, die Gibbs-Energie bei 27 kJ/mol. Die Reaktion ist damit endergonisch. Der Vergleich der freien Aktivierungsenthalpien der untersuchten Reaktionen für die Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle, zeigt dass vermutlich alle Reaktionen nebeneinander ablaufen. Aus thermodynamischer Sicht stellt der Pfad 38-P-46 eine sehr günstigste Reaktion da. Auch wenn die Bildung der Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle eine endergonische Reaktion ist und somit die Formyl-Spezies metastabil ist. Die freien Aktivierungsenthalpien und Gibbs-Energien der untersuchten Reaktionen zeigen deutlich, mit Ausnahme der Bildung von Hydroxymethylen, dass die weiterführenden Reaktionen sowohl thermodynamisch als auch kinetisch sehr günstig sind und die Formyl-Spezies leicht weiter reagiert. Dies deutet darauf das die Formyl-Spezies nur ein sehr kurzlebiges Intermediat darstellt, welches daher in in situ Messungen spektroskopisch nicht zu beobachten ist [83, 96]. Aus den Untersuchungen zu den möglichen Reaktionen der Formyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle ergibt sich, dass die Bildung eines physisorbierten Formaldehyd (Struktur 46) wohl thermodynamisch deutlich günstiger ist als die Bildung einer Zn-CH_2-O-Spezies (Struktur 49). In Bezug auf die freien Aktivierungsenthalpien ist jedoch die Bildung der zuletzt genannten Struktur günstiger. Die Untersuchungen zu möglichen Reaktionen der Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle zeigen, dass die Bildung der Strukturen 46, 48, 49 und 90 in Bezug auf die freie Aktivierungsenthalpie als gleich wahrscheinlich zu betrachten sind. Thermodynamisch stellt Struktur 46 das bevorzugte Produkt da. Es stellt sich nun die Frage ob sich die Strukturen 48, 49 und 90 in die Struktur 46 umwandeln können und wie hoch die Barriere für diese Umwandlung ist. Die Umwandlung von Struktur 49 und 48 in Struktur 46 sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Der Pfad 48-V-46 stellt

eine Protonen-Transferreaktion da. Die freie Aktivierungsenthalpie für diese Reaktion liegt bei 191 kJ/mol. Im Übergangszustand hat der Sauerstoff des Formaldehyds bereits mit den selben Wasserstoffatomen eine Koordination wie im Produkt. Der wandernde Wasserstoff befindet sich zwischen zwei Sauerstoffatomen, mit einem Abstand von 195 pm zu einem Zinkatom der Fehlstelle. Die Abstände dieses Zinkatoms zu den beiden anderen Zinkatomen in der Fehlstelle, sind im Vergleich zum Edukt und Produkt, leicht kontrahiert. Dies deutet darauf, dass sich Elektronendichte aus der Fehlstelle an dem Zinkatom lokalisiert um die repulsive Wechselwirkung mit dem übertragenden Proton zu kompensieren. Diese repulsive Wechselwirkung zwischen dem Proton und dem Zn^{2+}-Ion bedingt auch die relativ hohe Aktivierungsenergie. Umwandlungen dieser Art sind daher im Reaktionsmechanismus der Methanol-Synthese als unwahrscheinlich zu betrachten. Dies schließt jedoch nicht die Möglichkeit aus, dass das Formaldehyd von der Fehlstelle desorbiert, in die Gasphase übergeht und aus dieser kommend an einer anderen F-Fehlstelle weiter reagiert. Der Pfad 49-U-46 zeigt die Umwandlung einer

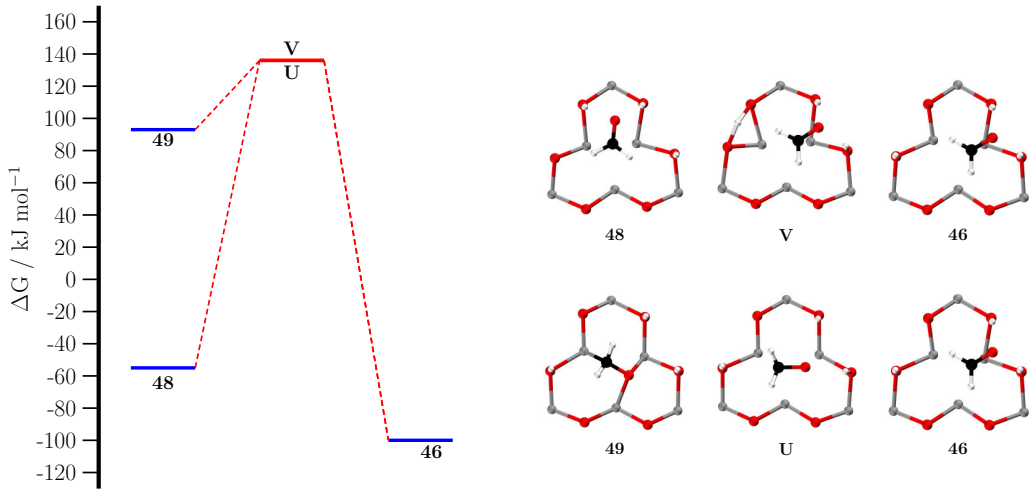


Abbildung 4.24.: Umwandlung der verschieden Formaldehyde an einer F-Fehlstelle.

Zn-CH_2-O-Spezies zu einem physisorbierten Formaldehyd. Die Reaktion entspricht einer Reduktion der Oberfläche. Elektronen werden von der Zn-CH_2-O-Spezies auf die Oberfläche übertragen. Im Übergangszustand zeigen die Abstände der Zinkatome bereits eine deutliche Kontraktion, der H-C-H-Winkel nimmt ebenfalls ab, was auf eine Lokalisierung der negativen Ladung am Kohlenstoffatom im Übergangszustand hinweist. Insgesamt zeigt der Übergangszustand noch hohe Ähnlichkeit mit dem Edukt. Die freie Aktivierungsenthalpie für diese Reaktion beträgt 43 kJ/mol. Insgesamt deutet

Tabelle 4.15.: Reaktionssenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den Reaktionspfaden aus Abb. 4.24 sowie zugehörige Aktivierungsenergien. Alle Angaben in [kJ/mol].

Pfad	ΔE_R	$\Delta E_R^{\ddagger}$	ΔH_R	$\Delta H_R^{\ddagger}$	ΔG	$\Delta G_R^{\ddagger}$
48-V-46	-52	82	-51	62	-45	191
49-U-46	-58	40	-55	38	-193	43

dies darauf, dass im Falle der Formyl-Spezies an der F^{++}-Fehlstelle, die Bildung einer Zn-CH_2-O-Spezies, durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff (34-L-49) letztendlich zu einem physisorbierten Formaldehyd (Struktur 46) führt, da dieses gegenüber der Zn-CH_2-O-Spezies, thermodynamisch begünstigt ist.
Wie aus den zuvor dargestellten Ergebnissen zu sehen ist, sind als mögliche Intermediate nach der Bildung der Formyl-Spezies an einer F^{++}- oder F-Fehlstelle in der Methanol-Synthese an ZnO physisorbiertes Formaldehyd, Zn-CH_2-O-Spezies und Hydroxymethylen in Betracht zu ziehen. Für diese Intermediate wurden die folgenden möglichen weiterführenden Reaktionen untersucht (Abb.: 4.25):

- Protonierung des Sauerstoffs des physisorbierten Formaldehyds und Bildung von Hydroxymethyl.
- Protonierung des Sauerstoffs der Zn-CH_2-O-Spezies und Bildung von Hydroxymethyl.
- Protonierung des Kohlenstoff des Hydroxymethylen und Bildung von Hydroxymethyl.

Für das gebildete Hydroxymethyl ergeben sich zwei mögliche Strukturen, die in Betracht gezogen wurden: zum einen Hydroxymethyl welches eine carbanionische Spezies enthält (Zn-CH_2OH) (Strukturen 60, 62, 57 und 59 Abb.: 4.25), zum anderen ein Halbacetal-Derivat (O-CH_2OH), in dem der Kohlenstoff an einem Sauerstoffatom am Rande der Fehlstelle gebunden ist (Struktur 66 Abb.: 4.25). Weiter wurde auch die Möglichkeit untersucht, dass das Formaldehyd nicht physisorbiert vorliegt, sondern aus der Gasphase kommend, ein Proton vom Rand der Fehlstelle abstrahiert (Pfad 15-Y-62 und 13-AA-59). Für diese Variante wurden zwei F-Fehlstellen untersucht die sich in der Anordnung der Oberflächen-Wasserstoffe unterscheiden und den schon zuvor beschriebenen Energieunterschied zeigen der auf die Anordnung der Oberflächen-Wasserstoffe zurückzuführen ist.

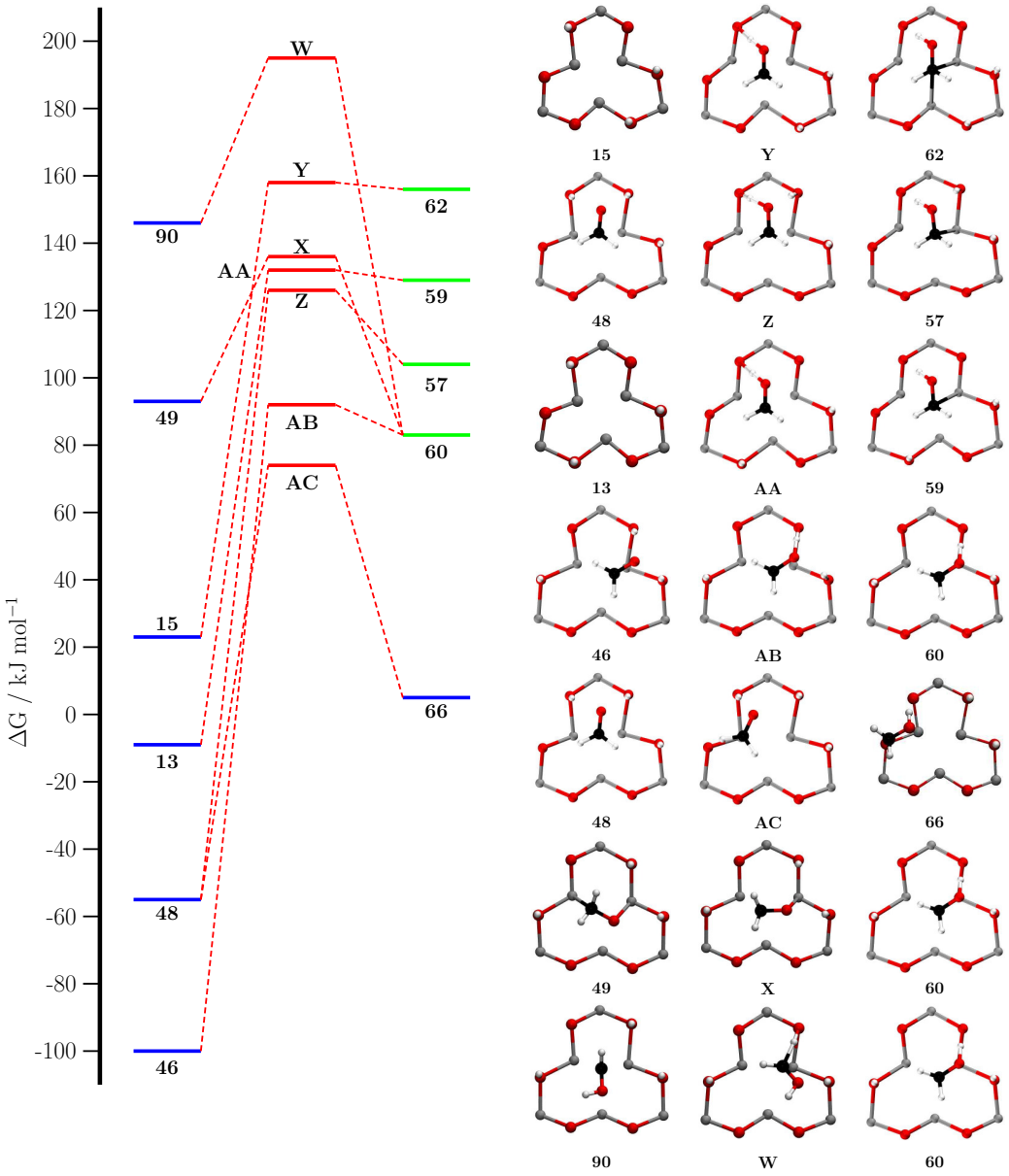


Abbildung 4.25.: Bildung von sauerstoffgebundenen Hydroxymethyl (Struktur 66) und zinkgebundenen Hydroxymethyl (Strukturen 57, 59, 60 und 62), ausgehend von Formaldehyd an einer F-Fehlstelle. F^{++}-Fehlstellen sind durch grüne Linien dargestellt, F-Fehlstellen durch blaue Linien.

Dieser Energieunterschied zeigt sich ebenfalls in den Übergangszuständen (Strukturen Y und AA) als auch in den Produkten (Strukturen 60 und 59). Die Übergangszustände sind mit Ausnahme der Oberflächen-Wasserstoffe nahezu identisch. Die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung liegt bei ≈ 107 pm, der Abstand Wasserstoff Oberflächen-Sauerstoff

liegt bei ≈ 149 pm. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist deutlich länger als im Edukt und liegt bei 133 pm. Der H-C-H-Winkel liegt bei ≈ 114°, was in etwa einem idealen Tetraederwinkel entspricht. Im Gegensatz dazu, zeigen die Übergangszustände für die Bildung von Hydroxymethyl aus physisorbierten Formaldehyd an einer F-Fehlstelle (Pfade 48-Z-57 und 46-AB-60), eine geringere Ähnlichkeit. Im Übergangzustand der Reaktion 48-Z-57 ist der Abstand vom Wasserstoff zum Oberflächen-Sauerstoff schon leicht geweitet. Im Übergangszustand der Reaktion 46-AB-60 zeigt sich genau das umgekehrte Bild. Der Abstand zwischen dem Oberflächen-Sauerstoff und dem Wasserstoff ist deutlich länger, der Abstand des Carbonyl-Sauerstoff zum Wasserstoff deutlich verkürzt. Ebenfalls zeigt der H-C-H-Winkel einen deutlich größeren Unterschied als bei den zuvor beschriebenen Übergangszuständen. Alle vier Übergangszuständen zeigen eine Rehybridisierung des Kohlenstoffatoms, was eine negative Ladung am Kohlenstoffatom anzeigt. Der Pfad 48-AC-66 stellt die Reaktion eines physisorbierten Formaldehyds zu einem Hydroxymethyl dessen Kohlenstoffatom an einem Oberflächen-Sauerstoff gebunden ist da. Das Produkt kann auch als Derivat eines Halbacetals aufgefasst werden. Der Übergangszustand dieser Reaktion zeigt bzgl. der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung und des H-C-H-Winkels keine Veränderung zum Edukt. Der Sauerstoff-Wasserstoff-Abstand zeigt eine kleine Abnahme (181 pm im Vergleich zu 210 pm).Die Bindung Wasserstoff-Oberflächen Sauerstoff zeigt eine geringe Aufweitung (100 pm im Vergleich zu 98 pm). Im Übergangszustand ist der Kohlenstoff nicht rehybridisiert. Im Produkt kehren sich die Verhältnisse genau um, die Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung beträgt 100 pm, der Abstand vom Wasserstoff zum Oberflächen-Sauerstoff beträgt 179 pm. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zeigt deutlichen Einfachbindungscharakter (Bindungslänge 140 pm). Die Bindungslänge Kohlenstoff-Oberflächen-Sauerstoff liegt bei 146 pm. Die Abstände des Oberflächen-Sauerstoffs, zu den benachbarten Zinkatomen zeigen eine deutliche Aufweitung. Im Vergleich zu den zuvor beschriebenen vier Reaktionen, bei denen eine Abnahme der formalen Oxidationsstufe statt findet, ändert sich hier die formale Oxidationsstufe der Fehlstelle nicht. Der Pfad 49-X-60 beschreibt die Bildung von Hydroxymethyl ausgehend von einer Zn-CH_2-O-Spezies. Der Übergangszustand zeigt noch eine weitestgehende Ähnlichkeit zum Edukt. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist leicht kontrahiert, ebenso die Sauerstoff-Zink-Bindung. Die freie Aktivierungsenthalpie liegt bei 43 kJ/mol, die Gibbs-Energie bei −10 kJ/mol. Die Barriere für diese Reaktion ist genauso groß wie für die Umwandlung der Zn-CH_2-O-Spezies in ein physisorbiertes Formaldehyd (vgl. Pfad 49-U-46). Ausgehend von der Formyl-Spezies an der F^{++}-Fehlstelle, zeigen die durchgeführten Untersuchungen, dass in Bezug auf die freie Aktivierungsenthalpie die Bildung der Zn-CH_2-O-Spezies die wahrscheinlichste Reak-

Tabelle 4.16.: Reaktionssenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den Reaktionspfaden aus Abb. 4.25 sowie zugehörige Aktivierungsenergien. Alle Angaben in [kJ/mol].

Pfad	ΔE_R	$\Delta E_R^\ddagger$	ΔH_R	$\Delta H_R^\ddagger$	ΔG	$\Delta G_R^\ddagger$
15-Y-62	-2	6	7	12	133	136
48-Z-57	17	32	17	18	159	22
13-AA-59	2	11	17	18	139	141
46-AB-60	54	69	51	55	183	192
48-AC-66	-82	7	-79	-1	60	129
49-X-60	-3	40	-5	38	-10	43
90-W-60	-62	68	-63	53	-64	49

tion darstellt. Für die Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle kann eine solche Aussage aufgrund ähnlicher Barrieren für die möglichen Reaktionen nicht getroffen werden. Die Ergebnisse zu den Pfaden 49-X-60 und 49-U-46 zeigen jedoch durch identische Barrieren für die Bildung von physisorbierten Formaldehyd und Hydroxymethyl, ausgehend von Zn-CH_2-O-Spezies, dass die Produktverteilung der thermodynamischen Kontrolle unterliegt. Dies hat zur Folge das die Bildung von physisorbiertem Formaldehyd wahrscheinlicher ist als die Bildung des Hydroxymethyl aus Zn-CH_2-O-Spezies. Für die Bildung von Hydroxymethyl aus Hydroxymethylen (Pfad 90-W-60) wurde eine freie Aktivierungsenthalpie von 59 kJ/mol und eine Gibbs-Energie von -64 kJ/mol berechnet. Im Übergangszustand ist der Kohlenstoff deutlich zu einem Zinkatom der Fehlstelle hin verschoben. Der zu übertragende Wasserstoff ist zum Kohlenstoff hin orientiert. Der Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstand beträgt 151 pm, die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung ist deutlich geweitet und liegt bei 117 pm. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist verkürzt und beträgt nur noch 131 pm (zum Vergleich: im Edukt beträgt sie 147 pm). Im weiteren Verlauf der Reaktion vollzieht die OH-Gruppe des Adsorbats eine Rotation um die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung. Betrachtet man die Reaktionen 39-S-47 und 90-W-60 als zusammenhängend, so ergibt sich eine Gesamtbarriere von 93 kJ/mol und eine Gibbs-Energie von -36 kJ/mol, ausgehend von einer Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle. In Bezug auf die Gesamtbarriere und möglicher alternativer Reaktionen stellt dieser Pfad den günstigsten Pfad zur Bildung von Hydroxymethyl da.
Da für die Bildung von Hydroxymethyl ausgehend von physisorbierten Formaldehyd oder aus der Gasphase kommendem Formaldehyd relative hohe freie Aktivierungsenthalpien berechnet wurden, wurde als Alternative zu diesen Pfaden noch die Möglichkeit

der weiteren Reduktion der Fehlstelle durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff untersucht (Pfad 46-AD-88 Abb.: 4.26). Zusätzlich wurde die Reduktion der Fehlstelle in der ein Hydroxymethyl gebunden ist betrachtet (Pfad 60-AE-89). Die freie

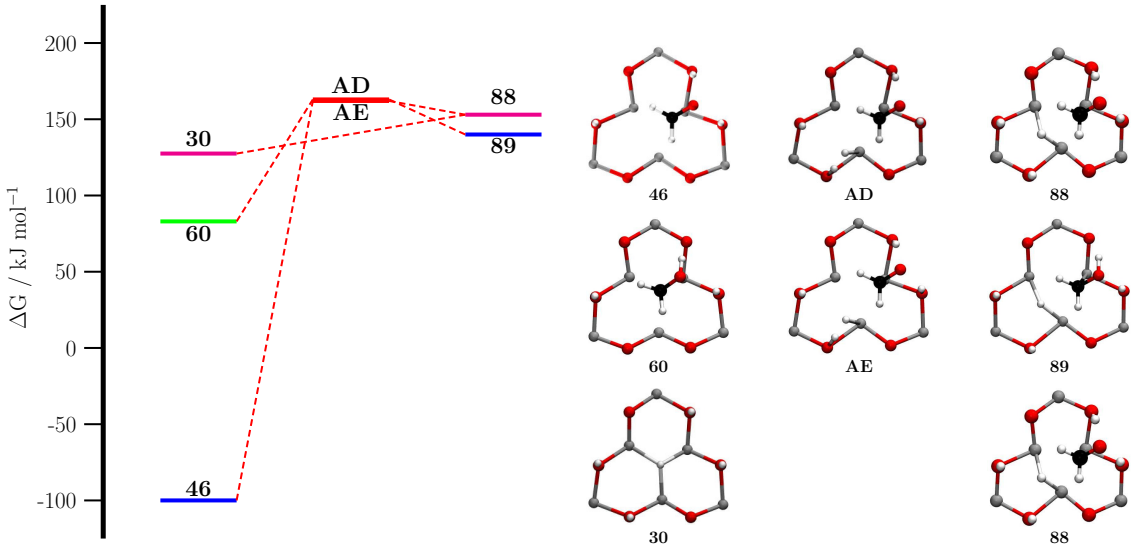


Abbildung 4.26.: Reduktion einer F-Fehlstelle mit gebundenen Hydroxymethyl und adsorbierten Formaldehyd, sowie Adsorption von Formaldehyd an einer F^{--}-Fehlstelle.

Aktivierungsenthalpie für Pfad 60-AE-89 beträgt 79 kJ/mol. Für den Pfad 46-AD-88 liegt sie bei 263 kJ/mol. Beide Reaktionen sind endergonisch, wobei die Gibbs-Energie für Pfad 60-AE-89 bei 57 kJ/mol und für Pfad 46-AD-88 bei 254 kJ/mol liegt. Die Übergangszustände beider Reaktion sind identisch. Auffällig ist das für den Pfad 60-AE-89 im Übergangszustand der Carbonyl-Sauerstoff deprotoniert vorliegt, während er im Edukt und Produkt protoniert ist. Dies deutet daraufhin, dass der Protonentransfer zwischen dem Carbonyl-Sauerstoff und einem Oberflächen-Sauerstoff verhältnismäßig leicht möglich ist, nachdem der Kohlenstoff an einem Zinkatom der Fehlstelle gebunden ist. Dies zeigt ebenfalls die Untersuchung zur Umwandlung von Struktur 88 in Struktur 89. Für diese Reaktion wurde kein Übergangszustand gefunden, d. h. die Reaktion verläuft quasi barrierelos. Dies deutet daraufhin, dass Struktur 88 sehr instabil ist. Da die Aktivierungsenthalpie für die Reduktion der Fehlstelle mit einem physisorbierten Formaldehyd ähnlich groß ist wie für die Bildung von Hydroxymethyl (ausgehend von einem physisorbierten Formaldehyd) wurde weiter, in Anlehnung an die Reaktionen 15-Y-62 und 13-AA-59, die Adsorption von Formaldehyd an einer F^{--}-Fehlstelle

Tabelle 4.17.: Reaktionssenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den Reaktionspfaden aus Abb. 4.26 sowie zugehörige Aktivierungsenergien. Alle Angaben in [kJ/mol].

Pfad	ΔE_R	$\Delta E_R^{\ddagger}$	ΔH_R	$\Delta H_R^{\ddagger}$	ΔG	$\Delta G_R^{\ddagger}$
46-AD-88	79	106	76	91	254	263
60-AE-89	1	51	11	40	57	79
30-88	-130	-	-111	-	26	-

untersucht (Pfad 30-88). Die betreffende Reaktion zeigte kein Maximum in dem berechneten Pfad, so dass die Adsorption quasi barrierelos erfolgt. Allerdings beträgt die Gibbs-Energie für diesen Prozess 73 kJ/mol Da, wie bereits erwähnt, die Reaktion der Struktur 88 zur Struktur 89 ebenfalls barrierelos erfolgt, kann davon ausgegangen werden, dass die Adsorption von Formaldehyd an einer F^{--}-Fehlstelle direkt zur Bildung von Hydroxymethyl an einer F^{--}-Fehlstelle führt.

4.2.4. Bildung von Methoxy und Methanol

Wie aus den Ergebnissen des Abschnitts 4.2.3 zu ersehen ist, stellt Formaldehyd ein stabiles Intermediat der Methanolsynthese da. Als einen möglichen weiteren Reaktionsschritt wurde bereits die Übertragung eines Wasserstoffs an den Carbonylsauerstoff des Formaldehyd unter Bildung von Hydroxymethyl im vorherigen Abschnitt diskutiert. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für die Untersuchten weiterführenden Reaktionen vom Hydroxymethyl zum Methanol dargestellt, sowie als alternativen Reaktionspfad die Hydrierung des Kohlenstoffs des Formaldehyd unter Bildung von Methoxy und die Weiterreaktion zu Methanol beschrieben.
Im Fall des Hydroxymethyls führt die Übertragung eines Protons direkt zu Methanol. Geht man von Formaldehyd aus, so führt die Übertragung eines Protons und eines Elektronenpaares zu Methoxy. Mit dieser Umwandlung geht eine Oxidation der Fehlstelle einher. In Abbildung 4.27 sind die untersuchten Pfade für die Protonenübertragung an Hydroxymethyl in einer F^{++}-Fehlstelle (Pfade: 62-AF-76, 59-AG-76 und 60-AH-76) und an einer F-Fehlstelle (Pfad: 89-AI-83) dargestellt.
Die Strukturen AH, AF und AG zeigen die Übergangszustände für die Protonenübertragung an ein Hydroxymethyl in einer F^{++}-Fehlstelle. Die Übergangszustände zeigen untereinander eine hohe strukturelle Ähnlichkeit. So ist in allen drei Strukturen das Hydroxymethyl deutlich aus seiner zentralen Lage über der Fehlstelle hin zu einer Oberflächen-Hydroxygruppe verschoben. Das Proton der Oberflächen-Hydroxygruppe ist seinerseits deutlich zum Kohlenstoffatom des Hydroxymethyl orientiert. Die OH-Gruppe des Hydroxymethyl nimmt in allen drei Strukturen eine anti-Position in Bezug auf die Wasserstoffe am Kohlenstoff ein und zeigt damit schon die Orientierung wie im Produkt (Struktur 80). Die hohe strukturelle Ähnlichkeit spiegelt sich auch in den relativ kleinen Energieunterschieden der drei Strukturen wieder. Für den Pfad 62-AF-76 wurde eine Gibbsenergie von -91 kJ/mol berechnet und eine freie Aktivierungsenergie von 65 kJ/mol. Im Übergangszustand ist die Hydroxygruppe um etwa 120° um die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung rotiert, so das sie im Übergangszustand in anti-Position zu den Wasserstoffatomen am Kohlenstoff steht. Der Wasserstoff-Sauerstoff-Abstand hat verglichen zum Edukt geringfügig abgenommen. Die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung hat die Länge einer Einfachbindung. Der Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstand liegt bei 155 pm, der Wasserstoff-Sauerstoff-Abstand bei 117 pm und ist damit deutlich länger als der normale Wasserstoff-Sauerstoff-Abstand von Oberflächen-Hydroxygruppen.
Der Übergangszustand des Pfades 59-AG-76, zeigt ein ähnliches Bild. Die Hydroxygruppe ist jedoch nicht exakt in anti-Position zu den Wasserstoffen am Kohlenstoff. Auch

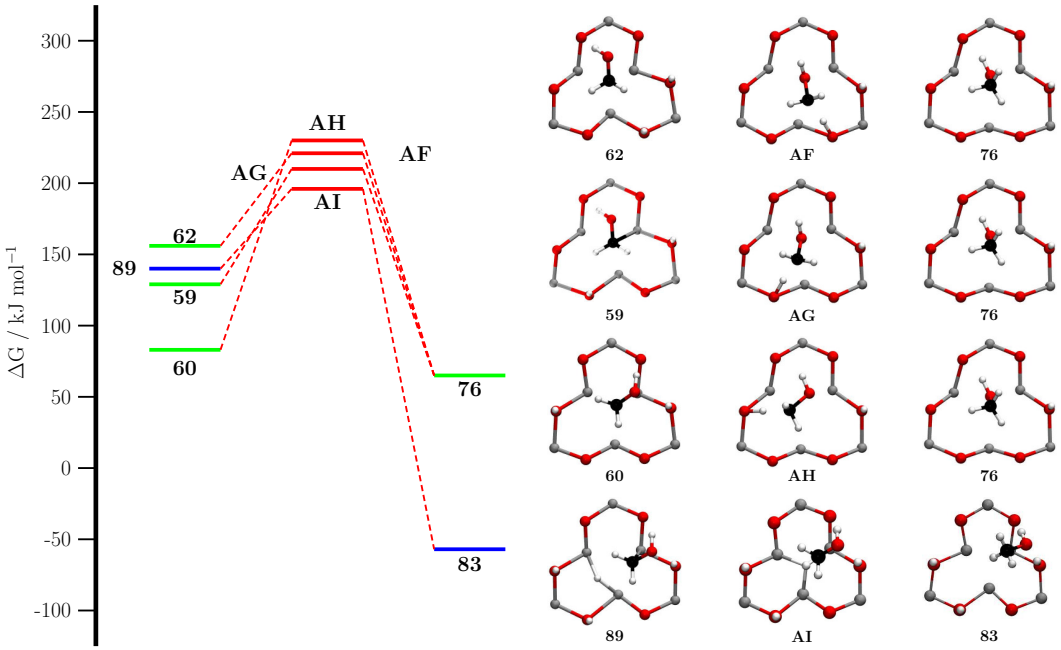


Abbildung 4.27.: Bildung von Methoxy und Methanol ausgehend von Hydroxymethyl an einer F^{++}-Fehlstelle (Strukturen 59, 60 und 62), sowie an einer F-Fehlstelle (Struktur 88).

ist der Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstand mit 150 pm etwas kleiner als bei Struktur AF, der Sauerstoff-Wasserstoff-Abstand dafür etwas größer. Der Kohlenstoff-Zink-Abstand ist mit 186 pm deutlich kleiner, als bei dem zuvor beschriebenen Übergangszustand, so dass hier von einer stärkeren attraktiven Wechselwirkung zwischen dem Zinkatom und dem Kohlenstoffatom ausgegangen werden kann. Dies erklärt die niedrigere Energie dieses Übergangszustandes bei sonst ähnlichen Strukturparametern. Die Gibbsenergie für diese Variante beträgt −64 kJ/mol, die freie Aktivierungsenergie liegt bei 81 kJ/mol.
Für Pfad 60-AH-76 wurde eine Gibbsenergie von −17 kJ/mol berechnet, und eine freie Aktivierungsenthalpie von 148 kJ/mol. Die Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung beträgt 99 pm, die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung 149 pm, und zeigt damit deutlichen Einfachbindungscharakter. Der sehr niedrige H-C-H-Winkel von 103° zeigt, zusammen mit der Aufweitung der Zink-Zink-Abstände der Fehlstelle, dass das Elektronenpaar der Fehlstelle auf den Kohlenstoff übertragen wurde und ein Carbanion vorliegt. Die drei beschriebenen Reaktionen führen zum selben Produkt, einem Methanol, chemisorbiert an einer F^{++}-Fehlstelle. Pfad 89-AI-83 zeigt die Bildung von Methanol ausgehend von einem Hydroxymethyl an einer F-Fehlstelle mit einem Hydrid im Zentrum. Die Gibbs-Energie für diese Reaktion liegt bei −197 kJ/mol und die freie Aktivierungsenthalpie

Tabelle 4.18.: Reaktionssenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den Reaktionspfaden aus Abb. 4.27 sowie zugehörige Aktivierungsenergien. Alle Angaben in [kJ/mol].

Pfad	ΔE_R	$\Delta E_R^{\ddagger}$	ΔH_R	$\Delta H_R^{\ddagger}$	ΔG	$\Delta G_R^{\ddagger}$
62-AF-76	-91	63	-86	58	-91	65
59-AG-76	-62	83	-62	71	-64	81
60-AH-76	-17	151	-16	141	-17	148
89-AI-83	-189	67	-183	56	-197	56

beträgt 56 kJ/mol. Damit ist dieser Pfad bezogen auf die freie Gibbs-Energie deutlich günstiger. Berücksichtigt man, dass die freie Aktivierungsenthalpie für die Bildung von Struktur 89 (Pfad 60-AE-89, Abschnitt 4.2.3) niedriger ist als für Pfad 60-AH-76 (das Edukt beider Pfade ist identisch), so zeigt dies, dass die Reduktion der Fehlstelle und die anschließende Übertragung von Wasserstoff auf das Hydroxymethyl insgesamt günstiger ist als die alleinige Übertragung von Wasserstoff. In Anbetracht der hohen Wasserstoff-Konzentrationen unter denen die Methanolsynthese betrieben wird, ist es auch als wahrscheinlich anzusehen, dass die Reduktion der Fehlstelle stattfindet. Für die Bildung von Methoxy bzw. Methanol, ausgehend von Formaldehyd, wurden zwei Szenarien betrachtet (Abb.: 4.28). In Pfad 48-AJ-72 ist die Bildung von Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle dargestellt. Bei dem Edukt dieser Reaktion handelt es sich um ein Formaldehyd physisorbiert an einer F-Fehlstelle. Durch Übertragung eines Elektronenpaares und eines Protons bildet sich hieraus Methoxy. Die Reaktion führt zu einer Oxidation der Fehlstelle. Die Bildung des Methoxy ist eine leicht endergonische Reaktion, mit einer Gibbs-Energie von 24 kJ/mol, die freie Aktivierungsenthalpie liegt bei 284 kJ/mol. Im Übergangszustand ist der Sauerstoff des Formaldehyds mit zwei Zinkatomen der Fehlstelle koordinierti. Die Zink-Sauerstoff-Abstände betragen 223 pm bzw. 229 pm. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist mit 133 pm etwas geweitet, kann jedoch noch als Doppelbindung betrachtet werden. Der Abstand Kohlenstoff-Wasserstoff liegt bei 161 pm, die Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung ist mit 108 pm etwas geweitet. Die beiden Wasserstoffe am Kohlenstoff liegen nicht mehr in der Ebene der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, der H-C-H-Winkel beträgt 116° Grad. Die Fehlstelle zeigt noch keine Weitung, daraus folgt, dass noch keine Elektronendichte auf das Adsorbat übertragen wurde. Aufgrund der recht hohen freien Aktivierungsenthalpie ist diese Reaktion ungünstig. Der Pfad 88-AK-83 zeigt die Bildung von Methanol an einer F-Fehlstelle, ausgehend von einem physisorbierten Formaldehyd an einer F^{--}-Fehlstelle.

Die Reaktion besteht aus der Übertragung eines Hydrids an den Kohlenstoff des Formaldehyds und der Übertragung eines Protons von einer Oberflächen-Hydroxygruppe an den Carbonyl-Sauerstoff des Formaldehyds. Die freie Aktivierungsenthalpie für diese Reaktion beträgt lediglich 7 kJ/mol, die Gibbs-Energie liegt bei −114 kJ/mol. Ausgehend von einer Zn-CH_2-O-Spezies, zeigt der Pfad 49-AL-74 die Bildung von Methoxy in einer F^{++}-Fehlstelle. Die freie Aktivierungsenthalpie für diese Reaktion beträgt 70 kJ/mol. Im Übergangszustand ist der Sauerstoff bereits mit den drei Zinkatomen der Fehlstelle koordiniert. Der Kohlenstoff ist zu einem Proton einer benachbarten Oberflächen-Hydroxygruppe geneigt, das Proton ist seinerseits deutlich zum Kohlenstoff orientiert. Die Gibbs-Energie beträgt −69 kJ/mol. In Bezug auf die Gibbs-Energie ist dieser Pfad günstiger als der Pfad 49-X-60 (Abschnitt 4.2.3), jedoch ungünstiger als der Pfad 49-U-46. Betrachtet man die freie Aktivierungsenthalpie so ist der Pfad 49-AL-74 ungünstiger im Vergleich zu den beiden Pfaden 49-U-46 und 49-X-60. Dies zeigt auch, dass es für die Zn-CH_2-O-Spezies energetisch am günstigsten ist zu physisorbierten Formaldehyd weiter zu reagieren.

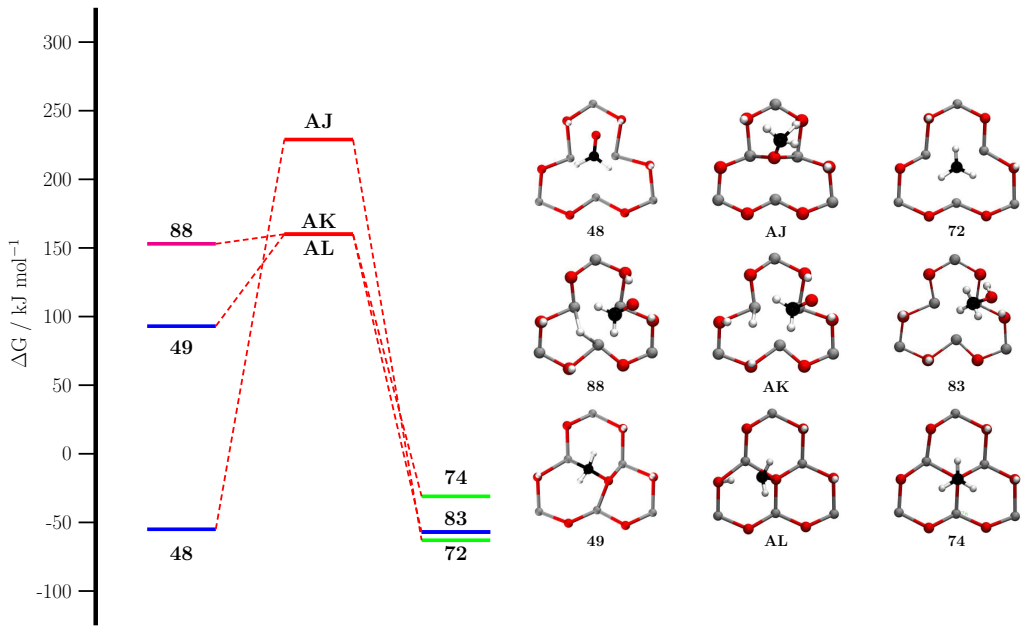


Abbildung 4.28.: Bildung von Methoxy und Methanol ausgehend von Formaldehyd an einer F-Fehlstelle (Strukturen 48 und 49) sowie an einer F^{--}-Fehlstelle (Struktur 88).

Tabelle 4.19.: Reaktionssenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den Reaktionspfaden aus Abb. 4.28 sowie zugehörige Aktivierungsenergien. Alle Angaben in [kJ/mol].

Pfad	ΔE_R	$\Delta E_R^{\ddagger}$	ΔH_R	$\Delta H_R^{\ddagger}$	ΔG	$\Delta G_R^{\ddagger}$
48-AJ-72	-	171	-155	151	-8	284
88-AK-83	-213	28	-198	22	-210	7
49-AL-74	-120	70	-119	60	-124	67

Die Ergebnisse zu den Pfaden 48-AJ-72 und 48-AL-74 deuten daraufhin, dass die Bildung von Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle eher ungünstig ist. Dennoch wurde, um ein umfassendes Bild möglicher Reaktionswege zu bekommen, die Bildung von Methanol an einer F^{++}-Fehlstelle sowie die Reduktion der Fehlstelle ausgehend von Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle untersucht. Für die Bildung von Methanol an einer F^{++}-Fehlstelle wurde der Transfer eines Protons von einer Oberflächen-Hydroxygruppe auf das Methoxy betrachtet (Abb.: 4.29 Strukturen 74 und 79). Für die Bildung von Methanol an einer F-Fehlstelle wurde zunächst die Reduktion der Oberfläche durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff betrachtet (Pfad 74-AN-83). Dies führt zu Methoxy an einer F-Fehlstelle. Die anschließende Übertragung eines Protons von der Oberfläche (Pfad 83-AM-79) ergibt schliesslich Methanol. Für die Übertragung eines Protons an ein Methoxy in der F^{++}-Fehlstelle wurde keine Barriere gefunden. Diese Reaktion ist endergonisch woraus folgt, dass die Umkehrung, also die Deprotonierung der Hydroxy-Gruppe des Methanols, thermodynamisch begünstigt ist. Dies hat zur Folge, dass das Produkt der Pfade 62-AF-76, 59-AG-76 und 60-AH-76 nicht Methanol ist sondern Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle ist. Durch Wasserstoffdissoziation gelangt man von Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle zu Methoxy an einer F-Fehlstelle (Pfad 74-AN-84). Die Gibbs-Energie dieser Reaktion beträgt 18 kJ/mol, die freie Aktivierungsenthalpie 180 kJ/mol. Im Übergangszustand ist das Wasserstoffmolekül bereits vollständig dissoziiert. Ein Wasserstoffatom hat mit einem Oberflächen-Sauerstoff eine Hydroxygruppe gebildet, dass andere Wasserstoffatom ist als Hydrid mit einem Abstand von 190 pm an ein Zinkatom der Fehlstelle gebunden. Der Wasserstoff-Sauerstoff-Abstand beträgt 158 pm und entspricht damit einem Typ-II Hydrid. Der Pfad 83-AM-79 zeigt die anschließende Bildung von Methanol durch Übertragung eines Protons. Diese Reaktion ist exergonisch und zeigt für eine reine Protonen-Übertragung eine zu erwartende, niedrige Aktivierungsenthalpie. Insgesamt zeigen diese Untersuchungen, dass der Reaktionsweg von Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle zu Methanol stark endergonisch ist.

Tabelle 4.20.: Reaktionssenergien, -enthalpien und Gibbs-Energien zu den Reaktionspfaden aus Abb. 4.29 sowie zugehörige Aktivierungsenthalpien. Alle Angaben in [kJ/mol].

Pfad	ΔE_R	$\Delta E_R^{\ddagger}$	ΔH_R	$\Delta H_R^{\ddagger}$	ΔG	$\Delta G_R^{\ddagger}$
83-AM-34	-16	104	-15	93	-13	83
74-AN-83	-71	154	-58	144	-26	180
74-76	99	-	99	-	96	-

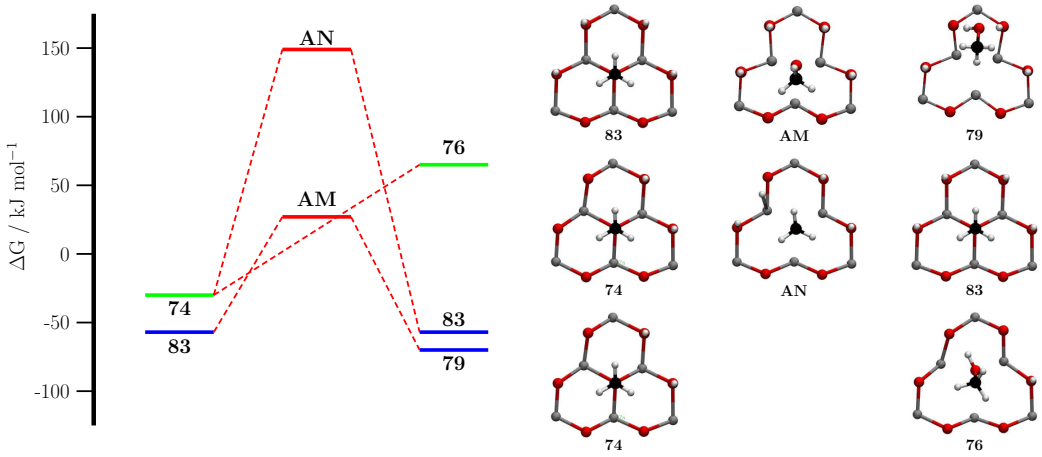


Abbildung 4.29.: Bildung von Methanol ausgehend von Methoxy an einer F-Fehlstelle (Struktur 83), sowie ausgehend von Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff (Struktur 74). Weiter ist die Bildung von Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle (Struktur 74) ausgehend von Methanol an einer F^{++}-Fehlstelle (Struktur 76) dargestellt.

4.3. Ergebnisse Wellenfunktion basierter Rechnungen zu Reaktionspfaden

Wie bereits in Abschnitt 3.3 für die Bildungsenergie verschiedener Fehlstellen diskutiert, zeigen DFT/PBE Rechnung doch erhebliche Abweichungen zu experiementellen Werten, als auch zu Werten die mit CCSD(T) berechnet wurden. Mit Blick auf die Bildungsenergie von Fehlstellen, liefert DFT/PBE nur ein qualitativ korrektes Bild. Nachfolgend werden DFT/PBE-Werte für die Reaktionsenergie und Aktivierungsenergie einiger Reaktion mit MP2-Werten verglichen. In Tabelle 4.21 sind die mittels DFT/PBE und MP2 ermittelten Reaktionsenergien und Aktivierungsenergien für eine Auswahl relevanter Reaktionspfade wiedergegeben. Im einzelnen handelt es sich um die Bildung von physisorbierten Formaldehyd, ausgehend von einer Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle (Pfade: 42-Q-46 und 38-O-48), sowie um die Bildung einer Zn-CH_2-O-Spezies (Pfad: 42-R-49). Weiter sind die Reaktionsenergien und Aktivierungsenergie für die Bildung von sauerstoffgebundenem Hydroxymethyl (Pfad: 48-AC-66), von zinkgebundenen Hydroxymethyl (Pfade: 13-AA-59 und 48-Z-57), sowie die Bildung von Methanol an einer F^{++}-Fehlstelle (Pfad: 59-AG-76) ausgehend von zinkgebundenen Hydroxymethyl, angegeben. Während die Unterschiede in der Aktivierungsenergie für die Bildung von physisorbierten und Zn-CH_2-O-Spezies (Pfade: 42-Q-46 und 42-R-49) auf Niveau von DFT/PBE noch um die 2 kJ/mol betragen, beträgt derselbe Unterschied auf Niveau von MP2 weniger als 1 kJ/mol.

Tabelle 4.21.: Gegenüberstellung der Reaktionsenergie und Aktivierungsenergie berechnet mit DFT/PBE und MP2 für eine Auswahl relevanter Reaktionspfade. Alle Ergebnisse in [kJ/mol].

	DFT/PBE				MP2			
Pfad	ΔE_R	$\Delta E_R^{\ddagger}$	ΔG_R	$\Delta G_R^{\ddagger}$	ΔE	$\Delta E_R^{\ddagger}$	ΔG_R	$\Delta G_R^{\ddagger}$
42-Q-46	−134	15	−236	27	−173	17	−276	17
42-R-49	−76	27	−43	25	−183	17	−150	16
38-O-48	−53	37	−173	36	−68	30	−188	29
48-AC-66	−82	7	60	129	−95	5	47	127
48-Z-57	17	49	159	180	−27	26	116	157
13-AA-59	2	11	139	141	7	30	143	160
59-AG-76	−62	83	−64	81	−102	42	−104	40

Betrachtet man die Bildung von zinkgebundenem Hydroxymethyl (Pfad: 48-Z-57) im Vergleich zur Bildung von sauerstoffgebundenem Hydroxymethyl (Pfad: 48-AC-66), so

stellt man fest, dass mit MP2 die Reaktionsenergie für Pfad 48-Z-57 deutlich niedriger ausfällt im Vergleich mit DFT/PBE. dennoch stellt Pfad 48-AC-66 weiter die günstigere Alternative für die Folgereaktion von physisorbierten Formaldehyd da. Allerdings beträgt die Desorbtionsenergie für das Formaldehyd in Struktur 48 auf MP2-Niveau, 63 kJ/mol. Dies ist wohl höher als die Reaktionsenergie von Pfad 48-AC-66, aber deutlich niedriger als die Aktivierungsenergie der selben Reaktion. Die Aktivierungenergie für Pfad 13-AA-59 ist auf MP2-Niveau höher als von den PBE-Rechnungen vorhergesagt entscheidender ist jedoch, dass die Unterschiede in den Reaktionsenergien geringer ausfallen als die Unterschiede in den Aktivierungsenergien für diese Reaktion. Dies hat zur Folge, dass die Rückreaktion, also die Bildung von Formaldehyd ausgehend von zinkgebundnen Hydroxymethl, weniger günstig ist als dies die DFT/PBE-Werte andeuten. Dennoch ist die Rückreaktion deutlich günstiger in Bezug auf die Aktivierungsenergie als die mögliche Reaktion zu Methanol an einer F^{++}-Fehlstelle (Pfad: 59-AG-76). Daraus folgt, dass, wenn zinkgebundenes Hydroxymethyl während der Methanolsynthese als Intermediat auftritt, es als sehr wahrscheinlich angesehen werden kann, dass es physisorbiertes Formaldehyd bildet. Insgesamt findet man jedoch, dass die Unterschiede zwischen DFT/PBE und MP2 für die Reaktions- und Aktivierungsenergien in etwa im selben Rahmen liegen wie für die Bildung und Reaktion der Fehlstellen auf ZnO. DFT/PBE gibt damit zumindest die qualitativ korrekten Ergebnisse und wichtigen Trends wider, auch wenn die systematischen Fehler des GGA-Funktionals dazu führen, dass die Fehlstellen als zu leicht reduzierbar beschrieben werden.

4.4. Zusammenfassung zur Methanolsynthese an ZnO

Wie man den Ausführungen in den vorherigen Abschnitten entnehmen kann, stellt die Reduktion von CO an F- sowie an F^{--}-Fehlstellen mögliche Reaktionswege in der Synthese von Methanol an ZnO-Oberflächen da. Die Ergebnisse zeigen, mit Blick auf die freie Aktivierungsenthalpie, dass die Reduktion von CO an einer F^{--}-Fehlstelle als günstiger zu bewerten ist. Dies bezüglich muss man allerdings auch in Betracht ziehen, dass der Reduktion von CO an einer F^{--}-Fehlstelle die Reduktion einer F-Fehlstelle voraus geht. Aber auch für diese Reaktion ist die Barriere gering. Daraus folgt, dass als Intermediate der Methanolsynthese an ZnO sowohl die Formyl-Spezies an einer F^{++}- sowie an einer F-Fehlstelle in Betracht zuziehen sind. Für die Formyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle zeigen die Untersuchungen, dass die Bildung einer Zn-CH_2-O-Spezies durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff, in Bezug auf die Aktivierungsenthalpie, die günstigste Reaktion in Richtung Methanol darstellt. Für die Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle ergibt sich ein nicht so eindeutiges Bild. In Bezug auf die Aktivierungsenthalpie muss sowohl die Bildung von Hydroxymethylen als auch die Bildung von physisorbierten Formaldehyd und Zn-CH_2-O-Spezies in Betracht gezogen werden. Betrachtet man die freie Reaktionsenthalpie stellt die Bildung von physisorbierten Formaldehyd den günstigsten Reaktionsweg da.
Für die Zn-CH_2-O-Spezies zeigen die durchgeführten Untersuchungen mehrere mögliche Reaktionswege in Richtung Methanol, diese sind vergleichend in Abb. 4.30 nochmals dargestellt. Im einzelnen handelt es sich um die Bildung von Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle, die Bildung von Hydroxymethyl und die Bildung von physisorbierten Formaldehyd. Zu sehen ist das die Bildung von Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle bezogen auf die freie Reaktionsenthalpie als durchaus günstig zu bewerten ist. Die Aktivierungsenthalpie für diese Reaktion ist jedoch ungünstiger als für die Bildung von Hydroxymethyl oder physisorbierten Formaldehyd. Die Aktivierungsenthalpien für die Bildung von Hydroxymethyl und physisorbierten Formaldehyd sind im Rahmen der Genauigkeit der durch geführten Rechnung, identisch. Daraus folgt, dass sich basierend auf den Aktivierungsenthalpien keine Präferenz für einen der beiden Reaktionwege angeben läßt. Thermodynamisch betrachtet ist die Bildung von physisorbierten Formaldehyd die deutlich exergonischere Reaktion und damit klar bevorzugt. Selbst wenn man aufgrund der identischen Aktivierungsenthalpien annehmen würde, dass sich auch Hydroxymethyl in nicht unerheblichen Maße bildet, so zeigen doch die weiterführenden Reaktionen des Hydroxymethyl, dass die Bildung des physisorbierten Formaldehyd sowohl in Bezug auf die freie Aktivierungsenergie als auch in Bezug auf die freie Reaktionsenthalpie, die

günstigste Reaktion darstellt.

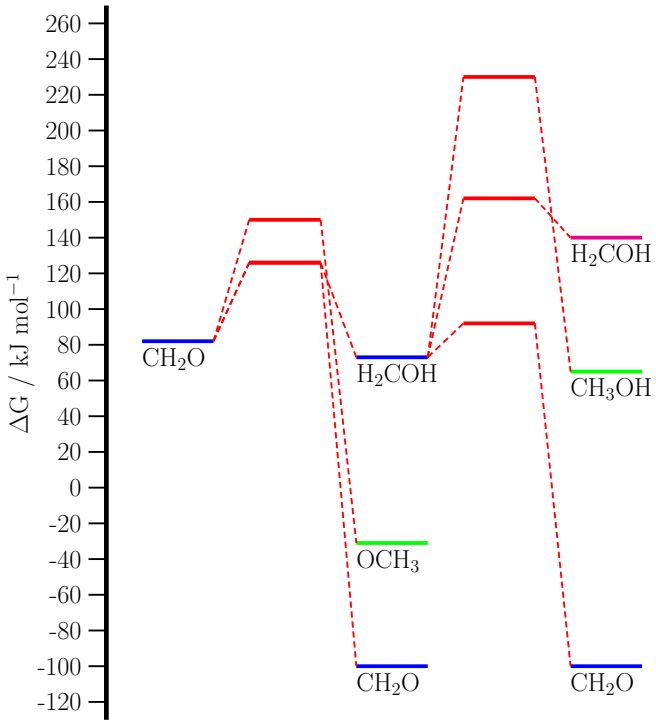


Abbildung 4.30.: Darstellung der möglichen Reaktionspfade, ausgehend von einer Zn-CH_2-O-Spezies sowie von Hydroxymethyl. F^{++}-Fehlstellen sind durch grüne Linie dargestellt, F-Fehlstellen durch blaue und F^{--}-Fehlstellen durch rosa Linien.

Somit ist festzuhalten, dass physisorbiertes Formaldehyd in allen in Frage kommenden Reaktionspfaden das stabilste Intermediat darstellt. Bei den möglichen Reaktionen des Formaldehyds hin zum Methanol, handelt es sich einmal um die Bildung von Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle, die Bildung von Hydroxymethyl und die Bildung von CH_2OH. Die Bildung von Methoxy hat mit etwa 290 kJ/mol eine mehr als doppelt so hohe Aktivierungsenthalpie wie die Bildung von Hydroxymethyl. Auch wenn die Reaktion deutlich weniger endergonisch ist als die Bildung von Hydroxymethyl und von diesem Standpunkt aus gegenüber der Bildung von Hydroxymethyl zu bevorzugen wäre, ist sie aufgrund der hohen Aktivierungsenthalpie wenn überhaupt als Nebenreaktion anzusehen. Die Bildung von Hydroxymethyl ist ebenfalls eher als unwahrscheinlich einzustufen. Zum einen wegen der Vielzahl möglicher Reaktionswege ausgehend vom Hydroxymethyl mit niedrigeren Aktivierungsenthalpien hin zu Intermediaten, die der Edukt-Seite der Methanolsynthese zuzuschreiben sind (unter anderem die Rückreaktion zu physisorbierten Formaldehyd).

Zum anderen ist die Bildung von Hydroxymethyl eher unwahrscheinlich, da die Bildung von CH_2OH insgesamt günstiger ist, sowohl in Bezug auf die Aktivierungsenthalpie als auch in Bezug auf die freie Reaktionsenthalpie. Somit stellt die Bildung von CH_2OH die günstigste weiterführende Reaktion da. Vom CH_2OH aus konnte kein realistischer Pfad hin zu Methoxy oder Methanol gefunden werden. So hat zum Beispiel die Bildung von Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle auf dem Niveau von GS-NT Rechnungen eine Aktivierungsenergie von etwa 350 kJ/mol.
Eine Alternative zur direkten Weiterreaktion des physisorbierten Formaldehyds stellt die Desorption in die Gasphase da. Für diesen Prozess ist eine Energie von 40 – 50 kJ/mol aufzuwenden, was deutlich weniger ist als die Aktivierungsenthalpie für die Bildung von CH_2OH, die bei 120 kJ/mol liegt und niedriger ist als jede andere Aktivierungsenthalpie der untersuchten Reaktionen. Hinzu kommt, dass Formaldehyd das einzige Intermediat ist, dass so auch in der Gasphase stabil ist. Für desorbiertes Formaldehyd ergeben sich die Möglichkeiten, aus der Gasphase kommend, sowohl an F-Fehlstellen wie auch an F^{--}-Fehlstellen zu reagieren. Für die Reaktion an F-Fehlstellen zeigen insbesondere die Pfade 22-Y-23 und 25-AA-26 aus Kapitel 4.2.3 einen interessanten Aspekt. Die Strukturen 23 und 26 zeigen energetisch kaum einen Unterschied zu den Übergangszuständen der Reaktionen. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei den Strukturen 23 und 26 nicht um Minima auf der PES handelt, sondern viel mehr um Plateaus. Dies führt dazu, dass man die Pfade 22-Y-23 und 25-AA-26 nicht isoliert betrachten darf sondern nur im Zusammenhang mit den möglichen weiterführenden Pfaden 23-AF-30 und 26-AG-30 (Abb.: 4.31) aus Kapitel 4.2.4 . Diese zusammenhängende Betrachtung führt vom desorbierten Formaldehyd direkt zu Methanol physisorbiert an einer F^{++}-Fehlstelle. Für physisobiertes Methanol an einer F^{++}-Fehlstelle zeigt Pfad 32-34, dass es sich barrierelos zu Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle umwandelt. Diese Reaktion ist exergonisch, was zur Folge hat, dass das Gleichgewicht auf der Seite des Produkts liegt.
Eine alternative Reaktion für das desorbierte Formaldehyd stellt die Reaktion an einer F^{--}-Fehlstelle da. Wie Pfad 7-19 zeigt, ist die Adsorption an einer F^{--}-Fehlstelle ein barriereloser endergoner Vorgang. Dies deutet in Analogie zu den Pfaden 22-Y-23 und 25-AA-26 darauf hin, dass es sich bei Struktur 19 um ein Plateau auf der PES handelt, so das auch die Reaktion 7-19 nicht isoliert zu betrachten ist, sondern im Zusammenhang mit möglichen weiterführenden Reaktionen. Zu nennen wären diesbezüglich vor allem die barrierelose Umwandlung zu Struktur 29, sowie die Reaktionen 28-AK-33 und 29-AI-31. Somit kann man ausgehend von desorbierten Formaldehyd die Reaktionspfade 7-AK-33 und 7-AI-32 formulieren (Abb.: 4.32), die zu physisobierten Methanol an einer F-Fehlstelle führen. Beide Pfade sind ausgeprägt exergonisch, was zur Folge hat,

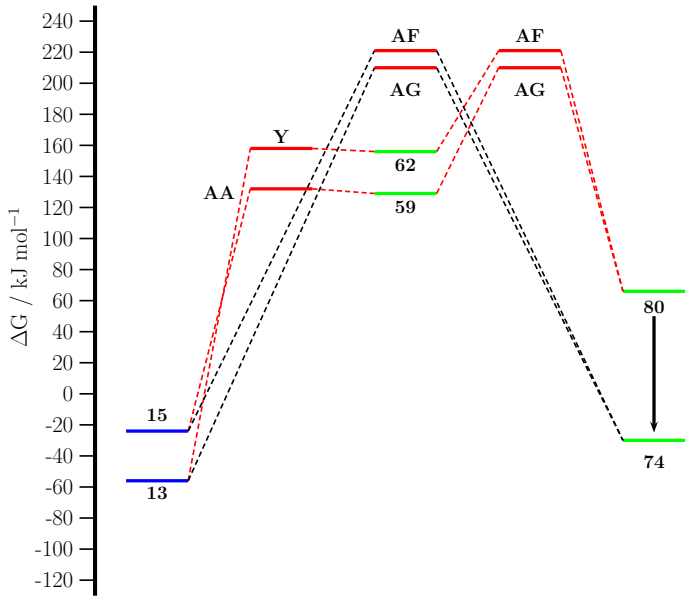


Abbildung 4.31.: Vergleichende Darstellung der Reaktion von desorbierten Formaldehyd zu Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle. Dargestellt ist einmal der Reaktionpfad über Hydroxymethyl und Methanol an einer F^{++}-Fehlstelle, sowie die Zusammenfassung der Bildung von Hydroxymethyl, Methanol und der Bildung von Methoxy zur einer Reaktion (22-AF-32 und 25-AG-32).

dass das Gleichgewicht beider Pfade auf Seiten des Methanols liegt. Weiter sind die zu überwindenden Barrieren niedriger als für die Reaktion des desorbierten Formaldehyd an einer F-Fehlstelle.

In Bezug auf die möglichen Reaktionen des desorbierten Formaldehyds an einer F-Fehlstelle darf nicht unerwähnt bleiben, dass in dieser Betrachtungsweise auch die Bildung von CH_2OH günstiger wird in Bezug auf die Aktivierungsenthalpie und somit die Bildung von CH_2OH in Konkurrenz zur Bildung von Hydroxymethyl bzw. Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle steht. Darüber hinaus wird mit der Desorbtion des Formaldehyd die F-Fehlstelle zugänglich für eine Reihe anderer Reaktionen, wie z.B. die Reduzierung durch Wasserstoff oder die Adsorption von CO und Bildung einer Formyl-Spezies. Insbesondere kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der hohen Wasserstoff-Partialdrücke unter denen die Katalyse betrieben wird, die Reduktion der Fehlstelle wahrscheinlicher ist, als die Bildung von CH_2OH, auch wenn diese energetisch günstiger ist. Dies führt aber unweigerlich zu der Erkenntniss dass das desorbierte Formaldehyd

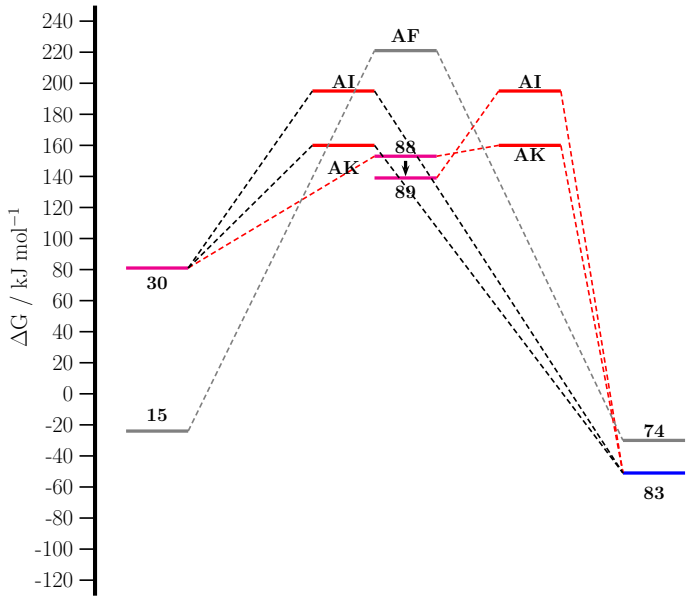


Abbildung 4.32.: Vergleichende Darstellung der Reaktion von desorbierten Formaldehyd an einer F^{--}-Fehlstelle zu Methanol an einer F-Fehlstelle. Zum Vergleich ist die Reaktion von desorbierten Formaldehyd an einer F-Fehlstelle zu Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle wiedergegeben (Dargestellt in grau, vgl. Abb.: 4.31)

an einer F^{--}-Fehlstelle weiterreagiert. Damit stellen die Pfade 7-AK-33 und 7-AI-32 die günstigsten Reaktionspfade im Kontext des gesamten Reaktionsprozesses dar. Die Bildung von CH_2OH kann als Nebenreaktion aufgefasst werden die zu einer Spektator-Spezies führt.

Insgesamt kann aus den Ergebnissen dieser Arbeit der in Abbildung 4.33 dargestellte Mechanismus der Methanolsynthese an der sauerstoffterminierten polaren ZnO-Oberfläche, ausgehend von Synthesegas, aufgestellt werden. Im ersten Schritt nach der Reduzierung einer F- zu einer F^{--}-Fehlstelle, erfolgt die Reduktion von CO zu einer Formyl-Spezies. Anschließend erfolgt die Übertragung eines Protons vom Rand der Fehlstelle. Auf diese Weise wird physisorbiertes Formaldehyd gebildet. Das gebildete physisorbierte Formaldehyd desorbiert und reagiert an einer F^{--}-Fehlstelle zu Methanol. Letztendlich stellt sich jedoch die Frage, ob der vorgeschlagene Mechanismus durch experimentelle Untersuchungen direkt oder indirekt verifiziert werden kann. Kähler [97] untersuchte mittles DRIFTS (diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy) die Adsorption von Wasserstoff an ZnO sowie die Adsorption von CO, an mit

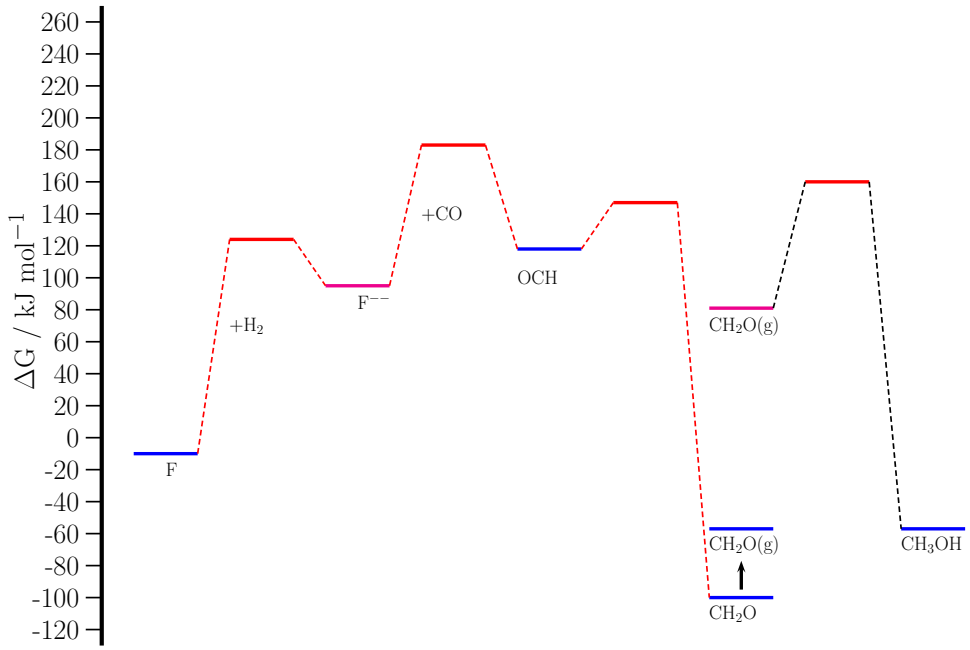


Abbildung 4.33.: Darstellung des energetisch günstigsten Mechanismus der Methanolsynthese an der sauerstoffterminierten polaren ZnO-Oberfläche. F-Fehlstellen sind durch blaue Linien dargestellt, F^{--}-Fehlstellen durch rosa Linien

Wasserstoff vor behandelten Proben von ZnO. Aus den Ergebnissen zur Adsorption von Wasserstoff folgerte er, dass diese dissoziativ erfolgt unter Bildung eines "Typ I"-Hydrids. Die in dieser Arbeit untersuchten F^{--}-Fehlstellen mit einem Hydrid im Zentrum, zeigen IR-Schwingungen, die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von Kähler sind [83]. Daraus kann gefolgert werden, dass Kähler vor der Gabe von CO, F^{--}-Fehlstellen vorliegen hatte. Nach der Gabe von CO berichtet Kähler von einer Abnahme der IR-Banden die F^{--}-Fehlstellen zugeordnet werden können und von einer Zunahme von IR-Banden, die Koßmann mit seinen Untersuchungen [83] den in dieser Arbeit betrachteten Formiaten an einer F^{++}-Fehlstelle und Methoxy-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle zuordnete. Nach erneuter Gabe von Wasserstoff beobachtete Kähler wieder IR-Banden, die F^{--}-Fehlstellen zugeordnet werden können, jedoch mit deutlich geringerer Intensität. Die IR-Banden, die den Formiat und Methoxy-Spezies zugeordnet wurden, zeigten keine Veränderung. Kähler folgerte aus seinen Untersuchungen, dass die Formiate und Methoxy-Spezies aktive Zentren auf der ZnO-Oberfläche blockierten, was die geringere Intensität der IR-Banden der F^{--}-Fehlstellen erklärt. Weiter folgerte

Kähler, dass die Formiate und Methoxy-Spezies Intermediate der Methanol-Synthese an ZnO darstellen, da Spezies mit den selben IR-Banden auch in Methanol-Oxidations-Experimenten an ZnO beobachtet wurden. Die Ergebnisse von Kähler lassen sich mit dem in dieser Arbeit entwickelten Mechanismus der Methanolsynthese an ZnO wie folgt erklären: Zu Beginn wird CO an F^{--}-Fehlstellen unter Bildung von Formyl-Spezies reduziert. Die Formyl-Spezies sind kurzlebig und reagieren leicht weiter zu Formaldehyd, weshalb sie im IR nicht beobachtet werden können. Das Formaldehyd desorbiert und reagiert an einer F^{--}-Fehlstelle direkt weiter zu Methanol an einer F-Fehlstelle, welches anschließend desorbiert. In dem Zuge wie sowohl CO als auch Formaldehyd an F^{--}-Fehlstellen reagieren, nimmt deren Konzentration ab und die Konzentration von F-Fehlstellen zu. An F-Fehlstellen reagiert CO zu Formiat. Formaldehyd reagiert entweder direkt zu Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle oder über Hydroxymethyl zu Methanol an einer F^{++}-Fehlstelle. Methanol an einer F^{++}-Fehlstelle stellt nur ein kurzlebiges Intermediat da, welches bereitwillig zu Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle reagiert. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte sind die Barrieren für Reaktionen ausgehend von Formiat deutlich zu hoch und auch die dissoziative Adsorption von Wasserstoff an einer F^{++}-Fehlstelle in der ein Methoxy gebunden ist, ist deutlich zu hoch. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den Ergebnissen von Kähler, wonach die erneute Gabe von Wasserstoff nicht zu einem Verschwinden und damit zu einer Weiterreaktion von Formiat und Methoxy führten. Allerdings zeigt dies auch, dass sowohl Formiat als auch Methoxy an einer F^{++}-Fehlstelle keine Intermediate der Methanolsynthese darstellen, sondern als Spektator-Spezies anzusehen sind.

5. Methanolsynthese an Cu/ZnO

Wie bereits in der Einleitung dargestellt, existiert seit 1969 mit dem ICI-Niederdruckverfahren eine Methode zur Synthese von Methanol aus Synthesegas, die bei deutlich moderateren Druck und Temperaturen betrieben wird, als dies im BASF-Hochdruckverfahren der Fall ist. Als Katalysator wird ein tertiäres System bestehend aus Cu, ZnO und Al_2O_3 verwendet. Ähnlich wie für ZnO wird für diesen Katalysator in der Literatur über die Art der aktiven Stellen diskutiert. So wurden unter anderem Cu^+-Ionen als aktive Zentren vorgeschlagen [98,99]. Eine andere Studie [100] berichtet über einen linearen Anstieg der katalytischen Aktivität mit Zunahme der metallischen Kupferoberfläche auf dem Katalysator, was der Annahme von Kupferionen als aktiven Zentren widerspricht. Weitere Hinweise, dass metallisches Kupfer das aktive Zentrum der Katalyse darstellt ergeben, Untersuchungen an Cu(100) [101, 102] und Cu(110)-Einkristall-Oberflächen [103] sowie an polykristallinen Cu-Filmen [104]. Diese Studien geben Hinweise darauf, dass die Synthese struktur-sensitiv verläuft und zeigen "turnover frequencies" (TOF) die vergleichbar sind mit dem industriell verwendeten Katalysator [102].
Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Ergebnisse zur Methanol-Synthese an Cu/ZnO-Katalysatoren diskutiert. Die angewandte Methodik entspricht der, die für die Untersuchungen zur Methanol-Synthese an ZnO eingesetzt wurde. Im Einzelnen wurden die Strukturen mittels DFT/PBE und dem SVP-Basissatz optimiert, mögliche Reaktionspfade wurden mittels GS-NT berechnet. Weitere Verfeinerungen wurden nicht durchgeführt. Auf diese Weise wurde ein erstes qualitatives Bild zur Methanol-Synthese an Cu/ZnO erstellt. Sofern Vergleiche zwischen Reaktionspfaden an Cu/ZnO und ZnO vorgenommen wurden, beziehen sich diese immer auf Rechnungen die mit dem SVP-Basissatz durchgeführt wurden, ohne Korrekturen bzgl. ZPE und Entropie. Aktivierungsenergien beziehen sich immer auf die Maxima der GS-NT Pfade. Dies bedeutet, dass sie nur eine Abschätzung nach oben hin darstellen. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf eine Darstellung der Strukturen und eine Diskussion der Bindungsparameter verzichtet. Ausgangspunkt der durchgeführten Untersuchungen bildet ein Cu-Cluster, bestehend aus 8 Kupferatomen auf der polaren sauerstoffterminierten ZnO Oberfläche. Diese Struktur wurde von Meyer [105] untersucht. Das hierbei eingesetzte Modellsys-

tem zeigt zu realen Systemen einige Einschränkungen. Zum einen ist der Kupfercluster um mehrere Größenordnungen kleiner als Kupfercluster auf der Oberfläche des realen Katalysators. Weiter berücksichtigt das Modellsystem nicht das Einsinken des Kupferclusters in die ZnO-Oberfläche [12–18]. Weiter wird davon ausgegangen, dass Fehlstellen auf der Oberfläche die Startpunkte für das Wachstum von Kupferclustern darstellen [106, 107]. Dies wurde im verwendeten Modell ebenfalls nicht berücksichtigt, da die durchgeführten Untersuchungen auf mögliche Reaktionspfade an Cu/ZnO abzielten und nicht einer Beschreibung des Wachstums von Kupferclustern dienen sollten. Somit läßt sich festhalten, dass das verwendete Modell die realen Gegebenheiten nur eingeschränkt beschreibt und am ehesten die Verhältnisse am Rand realer Kupfercluster beschreibt. Ziel der Untersuchungen war es jedoch auch nicht, ein Modellsystem zu entwickeln, dass alle realen Gegebenheiten perfekt nachbildet bzw. beschreiben kann, sondern einen ersten Einblick in mögliche Reaktionspfade des Cu/ZnO-Katalysators zu erhalten und Unterschiede zu den Reaktionspfaden an ZnO qualitativ zu beschreiben. Dabei eignet sich dieses Modellsystem besonders gut, um Prozesse am Rand von Cu-Clustern zu Untersuchen, also an der Grenzfläche der Cluster zum ZnO-Trägermaterial, was natürlich im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 558, der eben auf die Untersuchung der Metall-Substrat-Wechselwirkung abzielte, von Interesse ist.

5.1. Adsorbate, Intermediate und Reaktionswege

5.1.1. Cu-Cluster

In Abbildung 5.1 sind einige der untersuchten Cu-Cluster auf ZnO dargestellt und in Tabelle 5.1 die Energieunterschiede relativ zu Struktur 1 die als Bezugssystem festgelegt wurde. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, sind die Strukturen 2 und 3 im Vergleich zu Struktur 1 nur geringfügig ungünstiger während die Strukturen 4, 5 und 6 deutlich höhere Bildungsenergien zeigen. Struktur 6, die die energetisch ungünstigste Struktur ist, stellt einen oxidierten Cu-Cluster da. In den Strukturen 4, 5 und 6 sind nur fünf der insgesamt acht Cu-Atome des Clusters an Sauerstoffatome der Oberfläche gebunden. Diese Konfiguration ist deutlich ungünstiger als Cu-Cluster in denen sechs Cu-Atome des Clusters an Sauerstoffatome der Oberfläche gebunden sind. Die Bedeckung des Cu-Clusters mit zwei oder drei Wasserstoffatomen zeigt nur einen geringen Einfluss auf die Energien (vgl. Strukturen 1, 2 und 5).

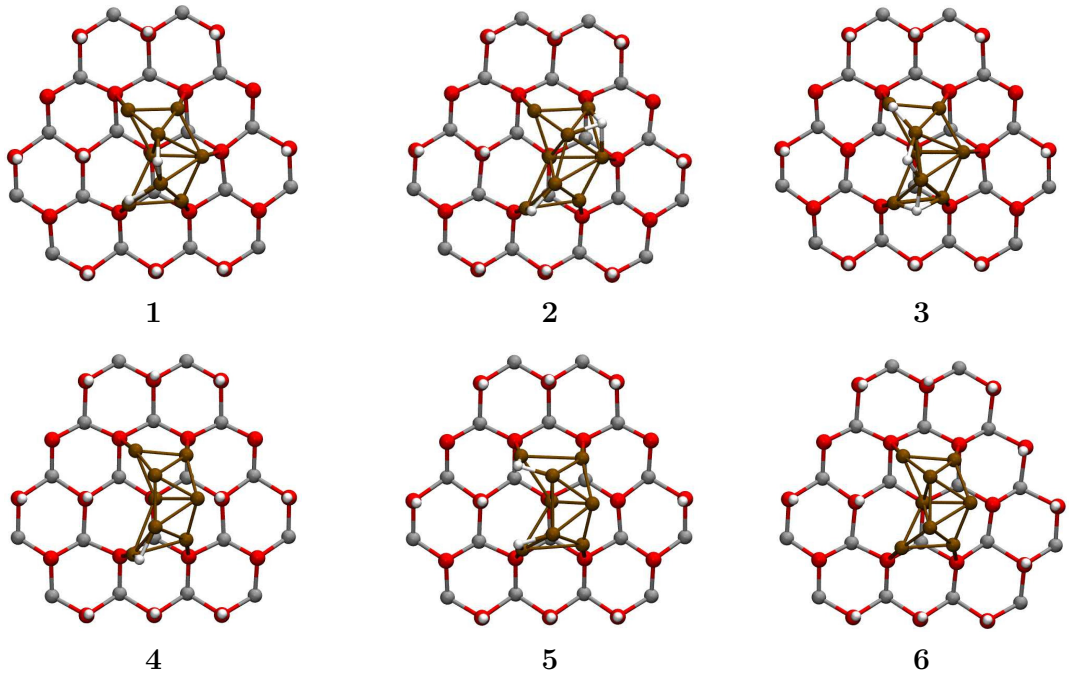


Abbildung 5.1.: Darstellung einiger der untersuchten Cu-Cluster. In den Strukturen 1 - 3 ist der Cu-Cluster mit zwei Wasserstoffatomen bedeckt, in Struktur 4 mit einem und in Struktur 5, mit drei Wasserstoffatomen. In Struktur 6 ist Cu-Cluster vollständig oxidiert.

Tabelle 5.1.: Bildungsenergien der untersuchten Cu-Cluster relativ zu Struktur 1. Alle Angaben in [kJ/mol]. In der Spalte H-Atome ist die Anzahl der Wasserstoffatome auf dem Cu-Cluster angegeben.

Struktur	ΔE_f(SVP)	H-Atome
1	0	2
2	11	2
3	10	2
4	64	1
5	63	3
6	121	0

5.1.2. CO/CO_2 adsorbiert an Cu-Cluster

Obwohl Isotopen-Markierungs-Experimente [7] zeigen das CO_2 die Kohlenstoffquelle in der Methanol-Synthese an Cu/ZnO-Katalysatoren ist, wurden in den durchgeführten Untersuchungen auch mögliche Reaktionswege ausgehend von CO betrachtet. Hintergrund für dieses Vorgehen ist das Ziel eine Antwort auf die Frage zu erhalten, warum nicht CO die Kohlenstoffquelle darstellt. In der Abbildung 5.2 sind die untersuchten Strukturen für CO adsorbiert an einem Cu-Cluster dargestellt. Die zugrunde liegenden Kupfercluster unterscheiden sich primär in der Bedeckung mit Wasserstoff. Der Kupfercluster mit einer Bedeckung von drei Wasserstoffatomen ist um 10 kJ/mol energetisch ungünstiger als der Cluster mit zwei Wasserstoffatomen. Die Strukturen 1 bis 4 zeigen eine Streuung von ≈ 40 kJ/mol in der Adsorptionsenergie. Die Struktur 1 ist mit einer Adsorptionsenergie von -154 kJ/mol die energetisch günstigste Struktur. Dies zeigt, dass eine Adsorption "on top" besonders bevorzugt ist. In den Strukturen 2 und 4 liegt das CO dreifach koordiniert am Cu-Cluster vor. In Struktur 4 ist ein Kohlenstoff-Kupfer-Abstand mit 250 pm deutlich größer als in Struktur 2 (214 pm). Die anderen beiden Abstände liegen bei 200 pm in beiden Strukturen. Zurückzuführen ist der größere Abstand in Struktur 4 auf die Bildung einer H-Brücke des Sauerstoffs mit einer Hydroxygruppe der Oberfläche. Diese H-Brücke zieht das CO von dem Cu-Cluster fort, so dass es zur einer geringen Wechselwirkung mit dem Cu-Cluster kommt, was schließlich die niedrigere Adsorptionsenergie bewirkt. Die CO-Bindungslänge von 114 pm in Struktur 3 deutet auf eine geringere Wechselwirkung mit dem Cu-Cluster hin, als dies für Struktur 1 der Fall ist, in der die CO-Bindungslänge 117 pm beträgt. Diese geringere Wechselwirkung in Struktur 3 bedingt die etwas höhere Adsorptionsenergie im Vergleich zu Struktur 1. Die Streuung der Adsorptionsenergie der Strukturen 5 bis 8 fällt mit ≈ 25 kJ/mol geringer aus als für die Strukturen 1 bis 4. Die C-O-Bindung in Struktur 8 hat eine Länge von 115 pm was darauf hindeutet, dass die Wechselwirkung mit dem Cu-Cluster eher schwach ist. Hinzu kommt die repulsive Wechselwirkung des Sauerstoffatoms des Kohlenstoffmonoxid mit einem Sauerstoffatom der Oberfläche. Diese beiden Faktoren erklären die niedrige Adsorptionsenergie von Struktur 8. Zum Vergleich: In Struktur 6 beträgt die C-O-Bindung ebenfalls 115 pm, was ebenfalls auf eine geringere Wechselwirkung mit dem Cu-Cluster hindeutet. Allerdings steht in Struktur 6 der Sauerstoff des CO nicht in repulsiver Wechselwirkung mit einem Sauerstoffatom der Oberfläche. Dies erklärt die günstigere Adsorptionsenergie im Vergleich zur Struktur 8. In Struktur 7 ist das CO dreifach koordiniert. Die C-O-Bindung hat eine Länge von 117 pm. Dies deutet auf eine stärkere Wechselwirkung mit dem Cu-Cluster hin. Dadurch wird auch die höhere

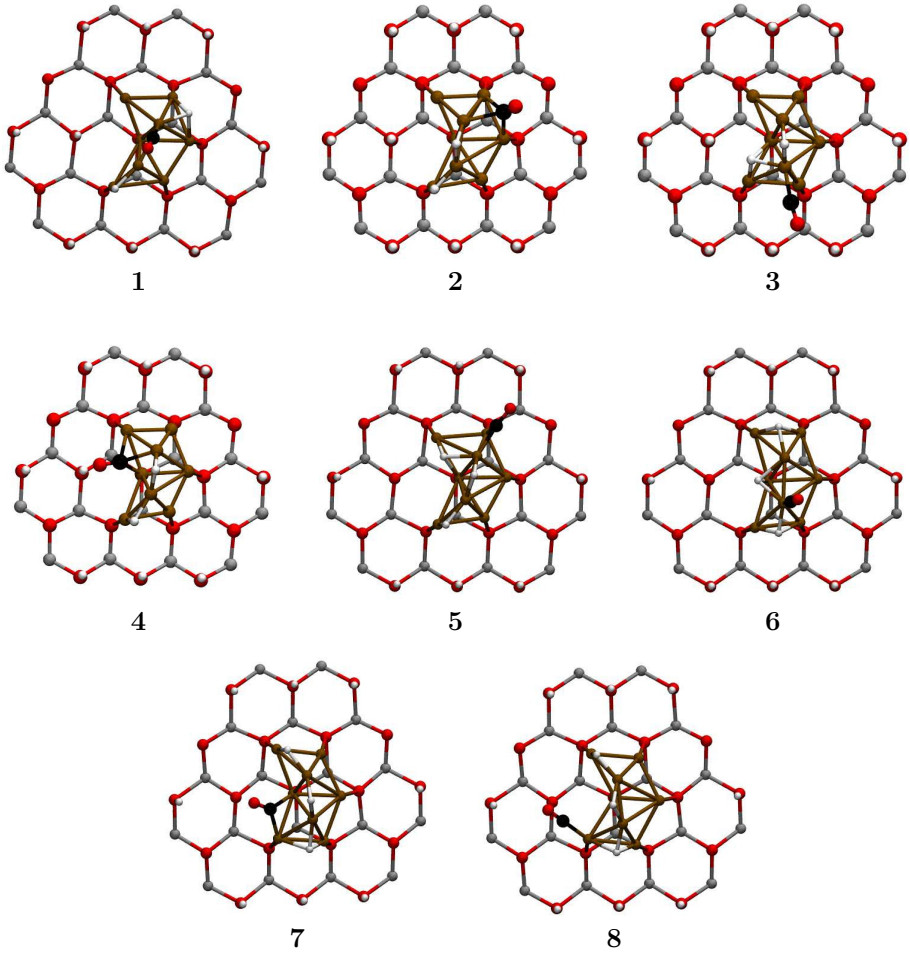


Abbildung 5.2.: Darstellung der betrachteten Cu-Cluster mit adsorbierten CO. Die zugehörigen Bildungsenergien sin in Tab. 5.2 angegeben.

Adsorptionsenergie im Vergleich zu Struktur 8 verständlich. Das die Adsorptionsenergie jedoch leicht niedriger ist als in Struktur 6 ist auf die repulsive Wechselwirkung mit einem Sauerstoffatom der Oberfläche zurück zuführen. Die C-O-Bindungslänge in Struktur 5 beträgt ebenfalls 117 pm und deutet damit ebenfalls auf eine stärkere Wechselwirkung mit dem Cu-Cluster hin. Hinzu kommt, dass in Struktur 5 das CO nicht in repulsiver Wechselwirkung mit einem Sauerstoffatom der Oberfläche steht, was insgesamt die günstigste Adsorptionsenergie der Strukturen 5 bis 8 erklärt.
Für die Adsorption von CO_2 an den exemplarischen Cu-Clustern mit Wasserstoffatomen wurden drei Szenarien untersucht. Zum einen die Physisorbtion am Cu-Cluster, die Chemisorbtion an der Oberfläche in der Nähe des Cu-Clusters und die Chemisorbtion direkt am Cu-Cluster. Für die Physisorbtion von CO_2 wurden drei Strukturen untersucht

Tabelle 5.2.: Bildungsenergien für die untersuchten Cu-Cluster mit adsorbierten CO. Angaben in [kJ/mol]. Die Strukturen sind in Abb. 5.2 wiedergegeben.

Struktur	ΔE_f
1	-155
2	-137
3	-120
4	-110
5	-139
6	-129
7	-123
8	-115

(Abb.: 5.3). Die Adsorptionsenergien liegen zwischen -28 kJ/mol und -35 kJ/mol. Dies deutet auf eine schwache Adsorption am Cu-Cluster hin. In Struktur 9 bildet das der Oberfläche zugewandte Sauerstoffatom des CO_2 eine H-Brücke mit einer Hydroxygruppe der Oberfläche, der Abstand beträgt 192 pm. Das der Oberfläche abgewandte Sauerstoffatom zeigt eine deutliche Orientierung zu den Wasserstoffatomen auf dem Cu-Cluster. Betrachtet man zum Vergleich Struktur 10, so bildet dort ein Sauerstoffatom des CO_2 ebenfalls eine H-Brücke zur einer Hydroxygruppe der Oberfläche, das zweite Sauerstoffatom steht jedoch nicht in Wechselwirkung mit den Wasserstoffatomen des Cu-Clusters. Diese fehlende Wechselwirkung erklärt die etwas niedrigere Adsorptionsenergie. Aufgrund der Ausbildung von zwei H-Brücken mit 203 und 243 pm Länge, würde man erwarten das Struktur 11 die höchste Adsorptionsenergie der drei Strukturen aufweist. Der zu erwartenden Stabilisierung wirken jedoch repulsive Wechselwirkungen der beiden Sauerstoffatome mit einem Sauerstoffatom der Oberfläche entgegen. Mit einer Adsorptiosenergie von -28 kJ/mol hat Struktur 11 jedoch in etwa die gleiche Adsorptionsenergie wie Struktur 10.

Abbildung 5.3 zeigt die beiden untersuchten Strukturen für chemisorbiertes CO_2 am Rande des Cu-Clusters (Struktur 12 und 13). Das Kohlenstoffatom bindet in beiden Strukturen an ein Sauerstoffatom der Oberfläche mit einem Bindungsabstand von 144 pm. Die C-O-Bindungen des CO_2 zeigen eine deutliche Weitung auf etwa 125 pm im Vergleich zu 117 pm in der Gasphase. Der O-C-O-Winkel liegt bei etwa 130° und zeigt eine Änderung der Hybridisierung am Kohlenstoffatom an. In der Struktur 13 bilden die Sauerstoffatome jeweils eine H-Brücke zu Hydroxygruppen der Oberfläche mit Abständen von 213 bzw. 216 pm. Sie stehen weiter in Wechselwirkungen mit jeweils einem Kupferatom des Cu-Clusters mit Abständen von 259 und 213 pm. In der Struktur

12 bildet ein Sauerstoffatom des CO_2 zwei H-Brücken zu Hydroxygruppen der Oberfläche mit Abständen von 186 und 206 pm. Der andere Sauerstoff steht in Wechselwirkung mit einem Kupferatom des Cu-Clusters mit einem Abstand von 204 pm. Diese Aufteilung der Wechselwirkungen wirkt deutlich stabilisierender, die Bildungsenergie dieser Struktur liegt bei -77 kJ/mol. Dies ist niedriger als die -40 kJ/mol für die Struktur 13. Die Strukturen 11 und 12 sind nahezu identisch. Einziger Unterschied ist, dass in Struktur 11 das CO_2 physisorbiert ist und in Struktur 12 chemisorbiert. Zu erkennen ist dies am O-C-O-Winkel sowie am Abstand zum Oberflächen-Sauerstoffatom. In Struktur 11 beträgt der O-C-O-Winkel 170° und der C-O-Abstand 251 pm. In Struktur 12 hat der O-C-O-Winkel einen Wert von 130° und der der C-O-Abstand beträgt 144 pm, damit zeigt das Kohlenstoffatom in Struktur 12 deutlich eine sp^2-Hybridisierung. Vergleicht man die Adsorptionsenergien so kann man im Falle dieser beiden Strukturen sagen, dass die Chemisorbtion energetisch begünstigt ist.

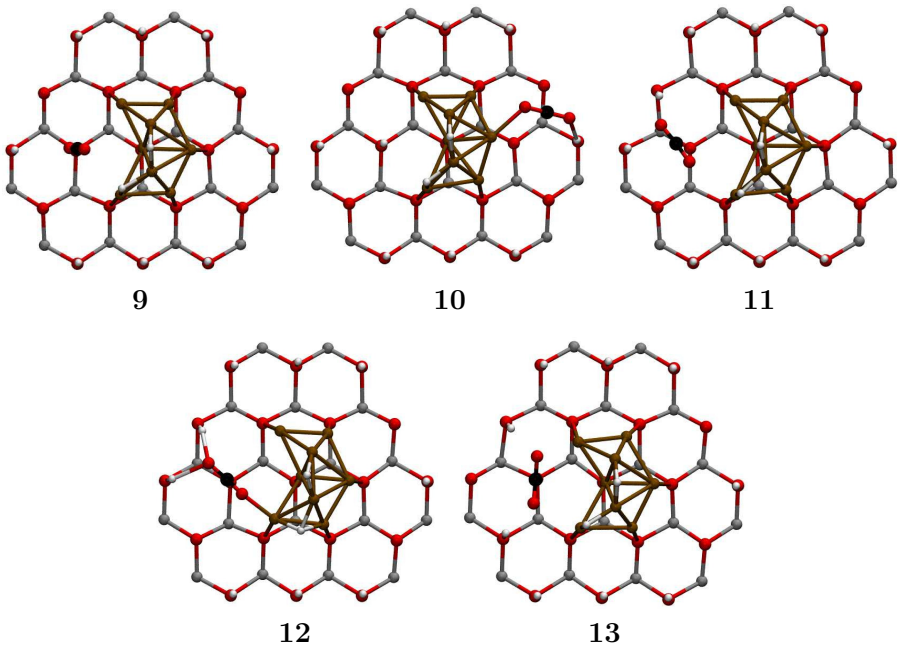


Abbildung 5.3.: Darstellung der untersuchten Cu-Cluster mit am Rand des Clusters adsorbierten CO_2. Die Bildungsenergie der abgebildeten Strukturen sind in Tab. 5.3 angegeben.

Die untersuchten Strukturen für chemisorbiertes CO_2 am Cu-Cluster (Abb.: 5.4) lassen sich in zwei Gruppen einteilen. In der ersten Gruppe (Strukturen 14, 15 und 20) ist das CO_2 bidendat über beide Sauerstoffatome an den Cluster gebunden. In der zweiten

Gruppe (Strukturen 16 - 19) erfolgt die Bindung an den Cluster monodendat über das Kohlenstoffatom des CO_2. Wie man anhand der Adsorptionsenergie sehen kann (Tab.: 5.3) ist mit Ausnahme der Struktur 20 die bidendate Adsorption energetisch deutlich der monodendaten bevorzugt. Die Struktur 20 stellt von dieser Beobachtung eine Ausnahme da, wobei anzumerken ist, dass es sich bei dieser Struktur um einen oxidierten Cu-Cluster handelt, also der Cluster nicht mit Wasserstoff bedeckt ist. Dies verdeutlicht die stabilisierende Wirkung der Reduktion des Cu-Clusters durch Wasserstoff, da abgesehen von der Wasserstoffbedeckung der Cu-Überstruktur die beiden Strukturen 15 und 20 als ähnlich zu betrachten sind. Insbesondere gilt dies im Bezug auf die Bindungsverhältnisse des CO_2. Im Falle der Struktur 16 wirkt sich eine attraktive Wechselwirkung zwischen einer Hydroxygruppe der Oberfläche und einem Hydrid-Ion am Cu-Cluster zusätzlich stabilisierend aus.

Tabelle 5.3.: Bildungsenergien der untersuchten Cu-Cluster mit chemisorbierten und physisobierten CO_2. Alle Angaben in [kJ/mol]. Bei den Strukturen 9 bis 11 handelt es sich um physisorbiertes CO_2, bei den Strukturen 12 bis 20 um chemisorbiertes CO_2.

Struktur	ΔE_f	
9	-35	physisorbiert
10	-29	physisorbiert
11	-28	physisorbiert
12	-77	chemisorbiert
13	-40	chemisorbiert
14	-148	chemisorbiert
15	-116	chemisorbiert
16	-82	chemisorbiert
17	-71	chemisorbiert
18	-71	chemisorbiert
19	-66	chemisorbiert
20	-47	chemisorbiert

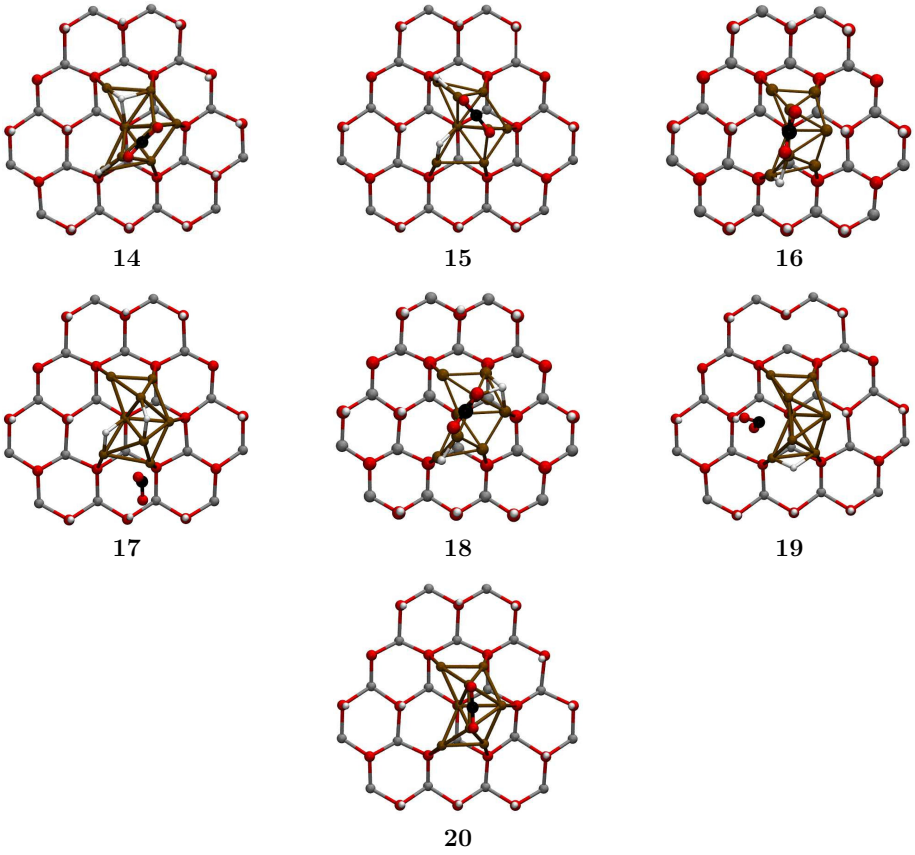


Abbildung 5.4.: Darstellung der betrachteten Cu-Cluster mit chemisorbierten CO_2. Die Bildungsenergien der dargstellten Strukturen sind in Tab. 5.3 angegeben.

5.1.3. Formyl-Spezies und Formiat

In Abbildung 5.5 sind die untersuchten Formyl-Spezies an Cu-Clustern auf der ZnO-Oberfläche dargestellt. Die C-O-Bindunglängen der Strukturen 22 und 24 bis 27 liegen im Bereich von 121 bis 123 pm, die der Strukturen 21 und 23 bei 125 bzw. 127 pm und zeigen damit eine deutliche Aufweitung. Im Falle der Struktur 23 ist dies auf eine H-Brücke mit einer Hydroxygruppe der Oberfläche zurück zuführen. Bei der Struktur 21 deutet die relative Lage der CO-Bindung zum Kupfer-Cluster auf eine π-Rückbindung in das π*-Orbital, was zu der Schwächung der CO-Bindung führt. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungslänge variiert bei den untersuchten Strukturen im Bereich von 113 bis 130 pm. Der Grad der Aufweitung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ist dabei abhängig von der Art der Koordinierung des Kohlenstoffatoms an den Kupfer-Cluster und der Möglichkeit des Wasserstoffs zur Wechselwirkung mit Kupferatomen des Clusters. So bindet der Kohlenstoff in der Struktur 25 an ein Kupferatom mit einem Abstand von 201 pm. Der O-C-Cu-Winkel beträgt 114°, der O-C-H-Winkel 119°. Der Wasserstoff am Kohlenstoff zeigt vom Kupfercluster weg und hat somit keine nennenswerte Möglichkeit der Wechselwirkung. Die C-H-Bindung beträgt 113 pm. In der Struktur 24 deuten die Verhältnisse darauf hin, dass das CO mit seinem 5σ-Orbital mit einem d-Orbital am Kupferatom wechselwirkt, welches sich 209 pm entfernt befindet. Der O-C-H-Winkel beträgt hier nur 111°, die C-H-Bindung liegt bei 130 pm, die zugehörige H-Cu-Bindung bei 167 pm.

Tabelle 5.4.: Bildungsenergien für die untersuchten Formyl-Spezies an Cu-Cluster. Alle Angaben in [kJ/mol]. Die Strukturen sind in Abb. 5.5 dargestellt.

Struktur	ΔE_f
21	-83
22	-77
23	-55
24	-53
25	-52
26	-45
27	-17

Für die Bildung einer Formyl-Spezies am Cu-Cluster wurden zwei mögliche Reaktionspfade untersucht (Abb. 5.7). Zum einen wurde die direkte Reaktion von CO aus der Gasphase mit adsorbierten Wasserstoff am Cluster betrachtet (Pfad Cu-Cluster-C-23), zum anderen wurde die Bildung einer Formyl-Spezies in zwei Reaktionschritte

zerlegt: der Adsorption von CO (Pfad Cu-Cluster-A-4) und anschließender Bildung einer Formyl-Spezies (Pfad 4-B-23 und 2-D-24). Für die Adsorption von CO wurde eine Reaktionsenergie von −110 kJ/mol berechnet. Die zugehörige Barriere liegt bei 30 kJ/mol. Für die anschließende Bildung einer Formyl-Spezies wurden zwei Varianten untersucht. Mit Reaktionsenergien von 55 kJ/mol (4-B-23) und 84 kJ/mol (2-D-24) und Barrieren von 57 kJ/mol (4-B-23) und 91 kJ/mol (2-D-24) zeigen sie deutliche Unterschiede. Beide Reaktionspfade sind jedoch endotherm. Weiter zeigen die Ergebnisse, dass die Rückreaktionen exotherm sind mit sehr niedrigen Barrieren im Bereich von 2 − 7 kJ/mol.

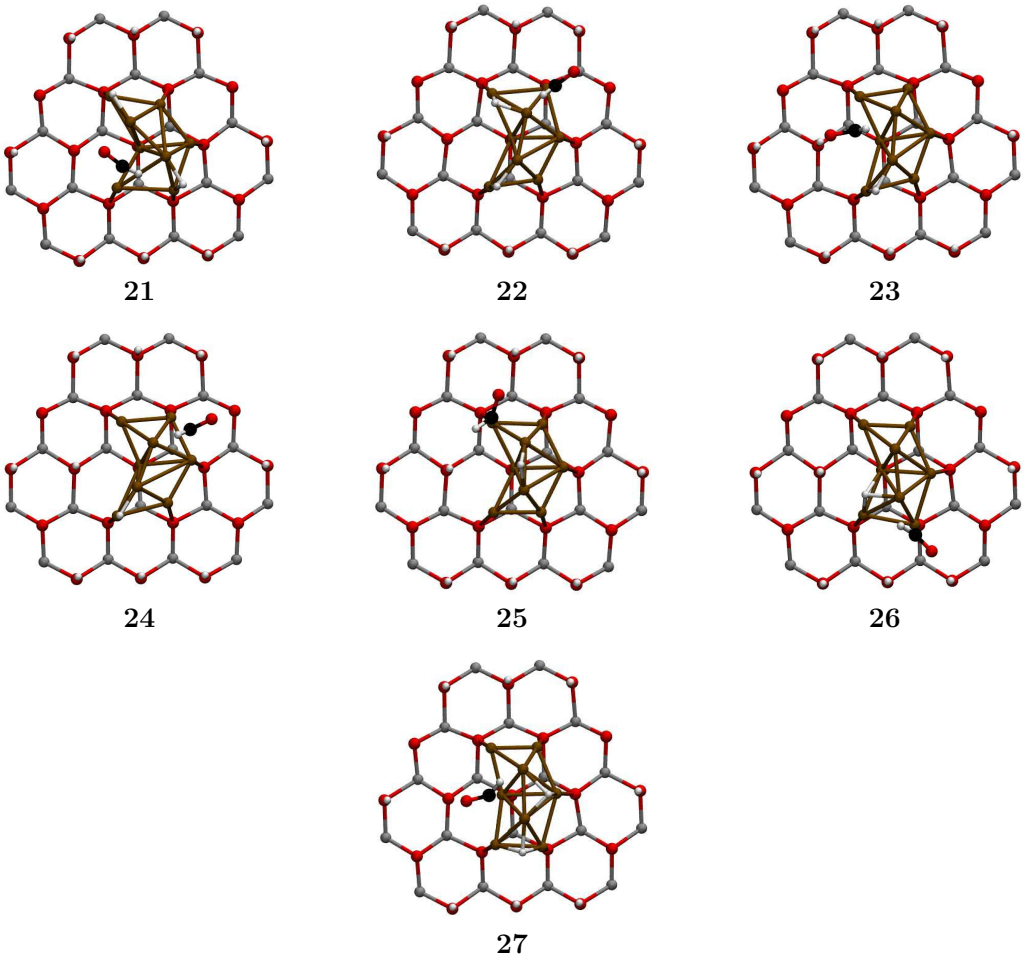


Abbildung 5.5.: Darstellung der untersuchten Formyl-Spezies an Cu-Clustern. Die Bildunsgenergien der untersuchten Strukturen sind in Tab. 5.4 wiedergegeben.

Für die Bildung einer Formyl-Spezies an Kupfer-Nanopartikeln [108] wird eine Reaktionenergie von 36 kJ/mol und eine Barriere von 39 kJ/mol angegeben. An Cu(111)-Oberflächen gibt Grabow [109] für die Bildung einer Formyl-Spezies ausgehend von präadsorbierten CO und Wasserstoff eine Reaktionssenergie von 75 kJ/mol und eine Barriere von 96 kJ/mol an. Die Werte zeigen sowohl untereinander deutliche Unterschiede, als auch zu den in dieser Arbeit berechneten Energien. Die Unterschiede zwischen den Energien an Cu(111)-Oberflächen und dem hier verwendeten Modell fallen niedriger aus, als im Vergleich zu den Energien an Kupfer-Nanopartikeln. Gemeinsam ist dennoch, dass die Bildung einer Formyl-Spezies in allen drei Modellen endotherm ist und im Falle der Kupfer-Nanopartikel und des hier verwendeten Modells die Barriere für die Rückreaktion ähnlich niedrig ausfallen. Als Alternative zur Bildung einer Formyl-Spezies wurde sowohl von Yang [108] als auch von Grabow [109] die Bildung von Hydroxymethylen betrachtet. Deren Reaktionsenergie liegt im Falle von Kupfer-Nanopartikeln bei 91 kJ/mol und im Falle von Cu(111)-Oberflächen bei 111 kJ/mol und ist damit in beiden Modellen deutlich ungünstiger als die Bildung einer Formyl-Spezies. Aus diesem Grund wurde die Bildung von Hydroxymethylen in dieser Arbeit nicht weiter in Betracht gezogen, da in Bezug auf die Bildung einer Formyl-Spezies sich ein qualitativ ähnliches Bild zu den Reaktionspfaden an Kupfer-Nanopartikeln und Cu(111)-Oberflächen ergibt. Für die direkte Reaktion von CO aus der Gasphase kommend und Bildung einer Formyl-Spezies (Pfad Cu-Cluster-C-23) beträgt die Reaktionsenergie -55 kJ/mol, die Barriere liegt bei 41 kJ/mol. Die Reaktion ist deutlich weniger exotherm wie die Adsorption von CO und durch die vergleichbaren Barrieren insgesamt als ungünstiger zu bewerten. Weiter zeigen die Ergebnisse der Bildung einer Formyl-Spezies aus adsorbierten CO, dass der Zerfall einer Formyl-Spezies zu CO und adsorbierten Wasserstoff sowohl in Bezug auf die Thermodynamik also auch auf die Kinetik sehr günstig ist. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass Formyl-Spezies sich wieder zu adsorbierten CO und Wasserstoff zersetzt, sofern mögliche Weiterreaktionen nicht deutlich günstiger sind. Zu nennen wären die Bildung von Formaldehyd (Pfad 23-E-22) oder Hydroxymethylen (Pfad 23-F-CHOH). Beide Reaktion wurden untersucht. Die Reaktionsenergie für die Bildung von Hydroxymethylen beträgt 56 kJ/mol und hat eine Barriere von 80 kJ/mol. Für die Bildung von Formaldehyd beträgt die Barriere 151 kJ/mol und die Reaktionsenergie liegt bei 15 kJ/mol. Diese Ergebnisse zeigen ein qualitativ ähnliches Bild zu den von Yang [108] angegeben Werten für die Bildung von Hydroxymethylen und Formaldehyd an Kupfer-Nanopartikeln. An Kupfer-Nanopartikeln beträgt die Reaktionsenergie für die Bildung von Hydroxymethylen 66 kJ/mol und für Formaldehyd -41 kJ/mol mit einer Barriere von 43 kJ/mol. Aus den Ergebnissen ist zu sehen, dass die

Formyl-Spezies ein instabiles Intermediat darstellt, welches sich nach seiner Bildung direkt wieder zersetzt.
In Abbildung 5.6 sind Strukturen von Adsorbaten der Summenformel HCO_2 dargestellt. Bei den Strukturen 29 und 31 handelt es sich jeweils um eine protonierte Carbonat-Spezies. Die beiden Strukturen zeigen weitestgehend ähnliche Bindungsparameter. Die Bindung des Kohlenstoffs zu dem Oberflächen-Sauerstoffatom beträgt 133 pm, die Bindung zu dem Sauerstoff der Hydroxygruppe liegt bei etwa 135 pm, die Bindung zu dem anderen Sauerstoff liegt bei 123 pm. Der freie Sauerstoff bildet H-Brücken zu einer Hydroxygruppe der Oberfläche mit einem Abstand von etwa 188 pm. Die Bildungsenergie beider Strukturen liegt bei ≈ 60 kJ/mol. Geht man von Struktur 4 aus Kapitel 5.1.2 aus, welche ein an einem Oberflächen-Sauerstoff chemisorbiertes CO_2 darstellt, so stellen die Strukturen 29 und 31 das Produkt der Protonierung des CO_2 dar.

Tabelle 5.5.: Bildungsenergien für die untersuchten Formiate und Carboxylate an Cu-Cluster. Alle Angaben in [kJ/mol]. Die Strukturen sind in Abb. 5.6 dargestellt.

Struktur	ΔE_f	
28	-28	Formiate
29	59	Carboxylat
30	-9	Formiat
31	62	Carboxylat
32	-109	Formiat
33	-156	Formiat

In Struktur 29 ist das Proton von einer Hydroxygruppe der Oberfläche übertragen worden, in Struktur 31 vom Kupfer-Cluster. Vergleicht man die Bildungsenergie so sieht man, dass dieser Protonentransfer eine endotherme Reaktion ist, mit einer Reaktionsenergie von etwa 130 kJ/mol. Somit kann festgehalten werden, dass der Protonentransfer von der Oberfläche wie auch vom Kupfer-Cluster als energetisch weniger günstig einzustufen ist. Zurückzuführen ist dies unter anderem auf eine mit der Protonierung einhergehenden Änderung der Bindungsordnung. Während in Struktur 4 aus Kapitel 5.1.2 die Bindungslänge des Kohlenstoffs zum Sauerstoffatom der Oberfläche 144 pm beträgt, so verkürzt sie sich hier auf 133 pm, während sich die Bindung zum Sauerstoffatom, welches protoniert wird, leicht weitet. Die Verkürzung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung deutet auf eine zunehmende Bindungstärke zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom hin. Dadurch wird die Elektronendichte am Sauerstoff reduziert. Diese

Reduzierung der negativen Ladung am Sauerstoffatom führt zu einer leichten Kompensation der positiven Ladung an den drei umgebenden Zinkatomen, so dass deren Repulsion leicht zunimmt. Dies ist an der Zunahme der Abstände zu erkennen, sowie daran, dass sich der Sauerstoff leicht aus der Oberfläche heraus hebt. Die Strukturen 28 und 30 zeigen jeweils eine Carboxyl-Spezies gebunden an ein Kupferatom des Clusters. Die Bindungsparameter beider Strukturen sind weitestgehend identisch. Einzig die intramolekulare H-Brücke der Struktur 28 ist mit 217 pm deutlich kürzer als die der Struktur 30. Ursache dafür ist eine weitere H-Brücke mit einer Hydroxygruppe mit einer Länge von 166 pm. Die Struktur 28 ist um etwa 20 kJ/mol energetisch günstiger als die Struktur 30. Vermutlich durch die Wechselwirkung eines freien Elektronenpaars am Sauerstoff mit einem Kupferatom des Clusters im Abstand von 201 pm. Die Strukturen 8 und 9 aus Kapitel 5.1.2 sind die Produkte der Deprotonierung der beiden Strukturen 28 und 30. Durch Vergleich der Bildungsenergien sieht man, dass der Protonentransfer auch hier eine endotherme Reaktion darstellt, allerdings mit einer deutlich niedrigeren Reaktionsenergie von 50 - 60 kJ/mol im Vergleich zu den Strukturen 29 und 31.

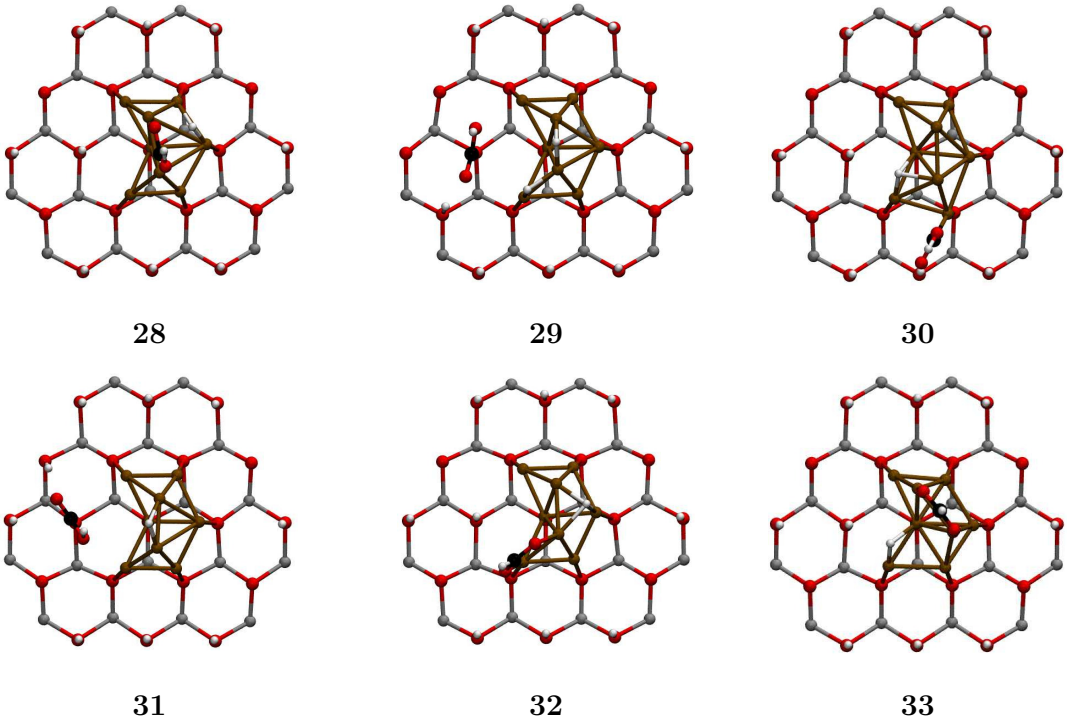


Abbildung 5.6.: Darstellung der untersuchten Formiate (Struktur 28, 30, 32 und 33) und Carboxylate (Struktur 29 und 31) an Cu-Cluster. Die zugehörigen Bildungsenergien sind in Tab. 5.5 angegeben.

Die Strukturen 32 und 33 zeigen zwei Beispiele für bidendat gebundenes Formiat am Cu-Cluster, einmal "on Top" und einmal am Rand des Clusters. Die Bindungsparameter beider Formiate sind weitestgehend identisch, jedoch unterscheiden sich die Bildungsenergien um etwa 50 kJ/mol. Zurückzuführen ist dies auf morphologische Unterschiede der beiden Cluster. Im Vergleich zu Struktur 1 aus Kapitel 5.1.2 führt die Hydrierung des Kohlenstoffs und die Bildung des Formiats zu einem deutlichen Energiegewinn im Bereich von 75 - 125 kJ/mol. Daraus folgt, dass die Formiat-Bildung aus adsorbierten CO_2 deutlich günstiger ist als der Protonentransfer auf ein Sauerstoffatom des CO_2. Dies zeigt, dass die Hydrierung des Kohlenstoffs als erster Schritt der Methanol-Synthese aus CO_2 deutlich wahrscheinlicher ist.
Für die Bildung von Formiat an einem Cu-Cluster auf der ZnO-Oberfläche wurde der Reaktionspfad ausgehend von CO_2 in der Gasphase untersucht (Abb 5.7 Pfad Cu-Cluster-G-33). Für diese Reaktion beträgt die Reaktionsenergie -156 kJ/mol. Geht man von einem präadsorbiertem CO_2 aus, so liegt die Reaktionsenergie bei -121 kJ/mol. In beiden Fällen ist die Bildung von Formiat eine stark exotherme Reaktion. Auch die niedrige Aktivierungsenergie von etwa 29 kJ/mol deutet daraufhin, dass sich Formiat bereitwillig an Kupfer-Clustern auf der ZnO-Oberfläche bindet und ein Intermediat der Synthese darstellt. Grabow [109] gibt für die Formiatbildung an Cu(111)-Oberflächen ausgehend von präadsorbierten CO_2 und Wasserstoff, eine Reaktionsenergie von -24 kJ/mol sowie eine Barriere von 84 kJ/mol an. Dies deutet darauf hin, dass an Kupfer-Oberflächen diese Reaktion schwach exergonisch verläuft. Dies steht im Einklang mit der Vermutung der unterstützenden Wirkung von ZnO auf die Kataylse beim $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysator.

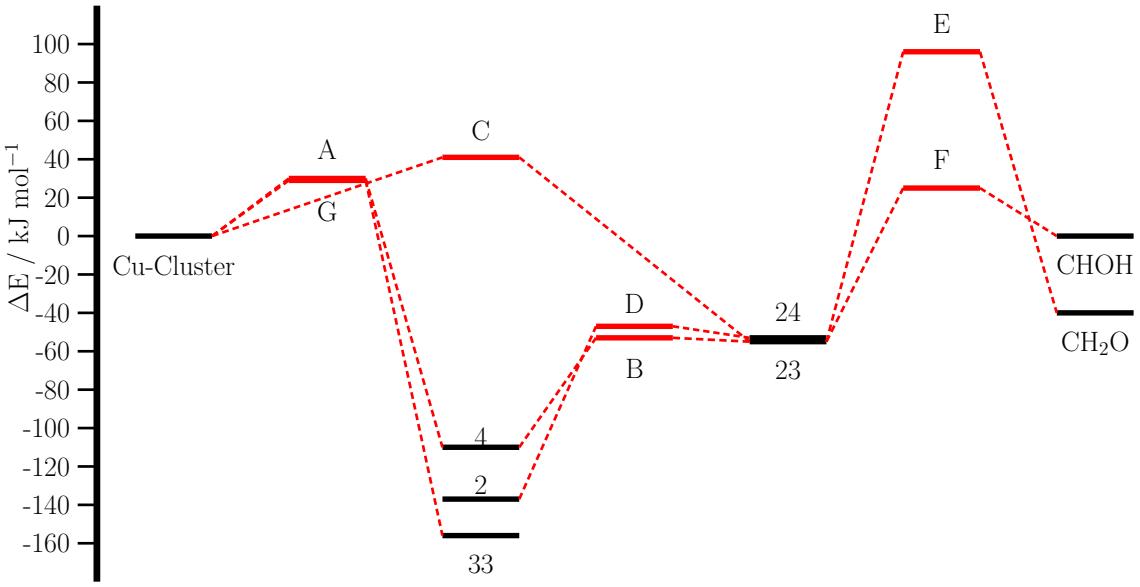


Abbildung 5.7.: Darstellung der untersuchten Reaktionspfade für die Bildung einer Formyl-Spezies ausgehend von CO und für die Bildung von Formaldehyd und Hydroxymethylen ausgehend von einer Formyl-Spezies sowie für die Bildung von Formiat, ausgehend von CO_2.

5.1.4. Dioxomethylen, Formaldehyd und Hydroxymethly

In Abbildung 5.8 ist Dioxomethylen gebunden an Cu-Cluster dargestellt. Bei Struktur 36 handelt es sich um einen oxidierten Cu-Cluster, bei den Strukturen 34 und 35 um einen reduzierten Cu-Cluster. Die Strukturen 34 und 35 zeigen nahezu identische Bindungsparameter. Die C-O-Bindung liegt bei $\approx$ 141 pm, die Cu-O-Bindung zum Kupferatom am Rand des Clusters beträgt 188 pm, die Bindung zum Kupferatom an der Spitze des Cu-Clusters liegt bei 198 pm, der O-C-O-Winkel liegt bei 110°. In der Struktur 36 ist das Dioxomethylen "on top" an den Cu-Cluster gebunden. Sowohl die beiden C-O-Bindungen, als auch die Cu-O-Bindungen sind identisch. Erstere liegt bei 137 pm und zeigt damit eine leichte Kontraktion im Vergleich zu den Strukturen 34 und 35, die zweite liegt bei 185 pm. Der O-C-O-Winkel liegt bei 120° und ist damit deutlich geweitet im Vergleich zu den Strukturen 34 und 35.

Tabelle 5.6.: Bildungsenergien für Dioxomethylen, Formaldehyd und Hydroxymethyl an Cu-Cluster. Alle Angaben in [kJ/mol].

Struktur	ΔE_f	
34	-142	Dioxomethylen
35	-138	Dioxomethylen
36	26	Dioxomethylen
37	-91	prot. Dioxomethylen
38	-57	prot. Dioxomethylen
39	-57	CH_2O an oxid. Cu-Cluster
40	-40	CH_2O an oxid. Cu-Cluster
41	-175	CH_2O an red. Cu-Cluster
42	-146	CH_2O an red. Cu-Cluster
43	-108	CH_2O an red. Cu-Cluster
44	-71	Hydroxymethyl
45	-52	Hydroxymethyl
46	-1	Hydroxymethyl

Die Strukturen 37 und 38 in Abbildung 5.8 zeigen protoniertes Dioxomethylen. Die beiden Strukturen stellen das Produkt der Protonierung der Strukturen 34 und 35 da, wobei in beiden Fällen jeweils dasselbe Proton vom Cu-Cluster übertragen wurde. Die C-O-Bindungen zeigen in Folge der Protonierung eine leichte Asymmetrie im Vergleich zu den Strukturen 34 und 35 und liegen bei 148 pm bzw. bei 136 pm. Die Bildungsenergie zeigt einen Unterschied von $\approx$ 32 kJ/mol, wobei die Bildungsenergie der beiden Strukturen 34 und 35 nahezu identisch ist. Zurück zuführen ist dies auf eine weniger

starke Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares am Hydroxy-Sauerstoff mit den benachbarten Kupferatomen in Struktur 38.

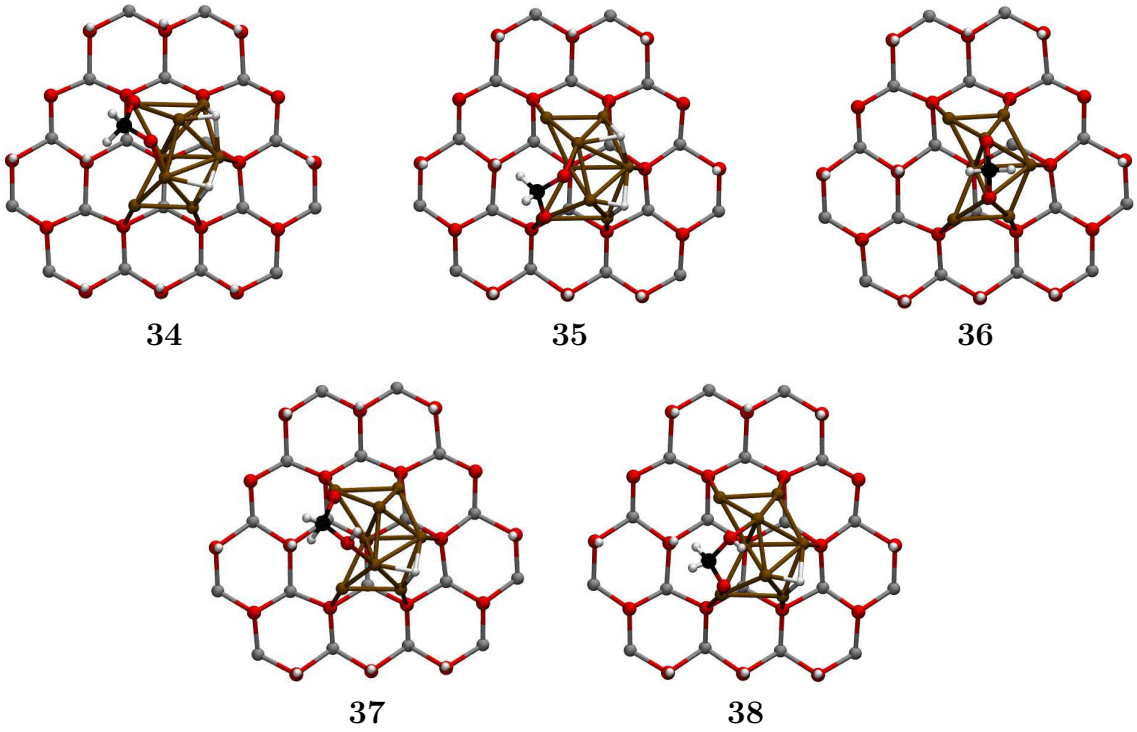


Abbildung 5.8.: Darstellung der untersuchten Strukturen von Dioxomethylen (34 bis 36) und protoniertem Dioxomethylen (37 und 38) an Cu-Clustern.

Bei den in Abbildung 5.9 dargestellten Strukturen handelt es sich um zwei mögliche Adsorptionsstrukturen für Formaldehyd an oxidierten Cu-Clustern auf der ZnO-Oberfläche. In beiden Strukturen zeigt das Formaldehyd leichte Abweichungen von der Geometrie in der Gasphase bedingt durch die Wechselwirkung mit dem Cu-Cluster. So sind die Wasserstoffatome leicht aus der Ebene der C-O-Bindung geneigt. Die C-O-Bindungslänge beträgt 131 pm und zeigt damit eine deutliche Aufweitung im Vergleich zur Gasphase. Der O-C-H-Winkel liegt bei i≈ 119°, der H-C-H-Winkel bei 115°. Die Struktur 40 bildet eine H-Brücke mit einer Oberflächen-Hydroxygruppe mit einer Länge von 164 pm. Struktur 39 zeigt zwei H-Brücken mit Oberflächen-Hydroxygruppen mit Abständen von 211 und 200 pm. Diese beiden H-Brücken stabilisieren die Struktur 39 leicht gegenüber der Struktur 40. Ansonsten sind die Bindungsverhältnisse beider Strukturen nahezu identisch.
In Abbildung 5.9 sind verschiedene Strukturen von Formaldehyd adsorbiert an reduzier-

ten Cu-Clustern dargestellt. Die Strukturen 41 und 42 stellen verschiedene Adsorptionsgeometrien am selben Cu-Cluster da. Die Geometrien der Formaldehyde sind dabei untereinander identisch und ähnlich zu den Strukturen 39 und 40. Bedingt durch die Reduktion des Cu-Clusters sind die Bildungsenergien jedoch deutlich niedriger. Untereinander zeigen die beiden Strukturen einen Energieunterschied von ≈ 30 kJ/mol der auf das Fehlen einer H-Brücke in der Struktur 42 zurückzuführen ist. Die Struktur 43 zeigt ein Formaldehyd an einem Cu-Cluster mit einer etwas geringeren Wasserstoffbedeckung als bei den beiden zuvor diskutierten Strukturen. Von der Gesamtanzahl an Wasserstoffatomen entspricht die Struktur 43 den in Abbildung 5.9 gezeigten Strukturen. Die C-O-Bindungslänge beträgt 141 pm, der H-C-O-Winkel liegt bei 110°. Dies deutet auf einen sp^3-Kohlenstoff hin der an ein Kupferatom gebunden ist. Die Kohlenstoff-Kupfer-Bindung beträgt 199 pm, der Abstand des Sauerstoffs zu den beiden direkt benachbarten Kupferatomen liegt bei 191 und 203 pm, so dass auch hier von einer Bindung zu einem der Kupferatome ausgegangen werden kann.

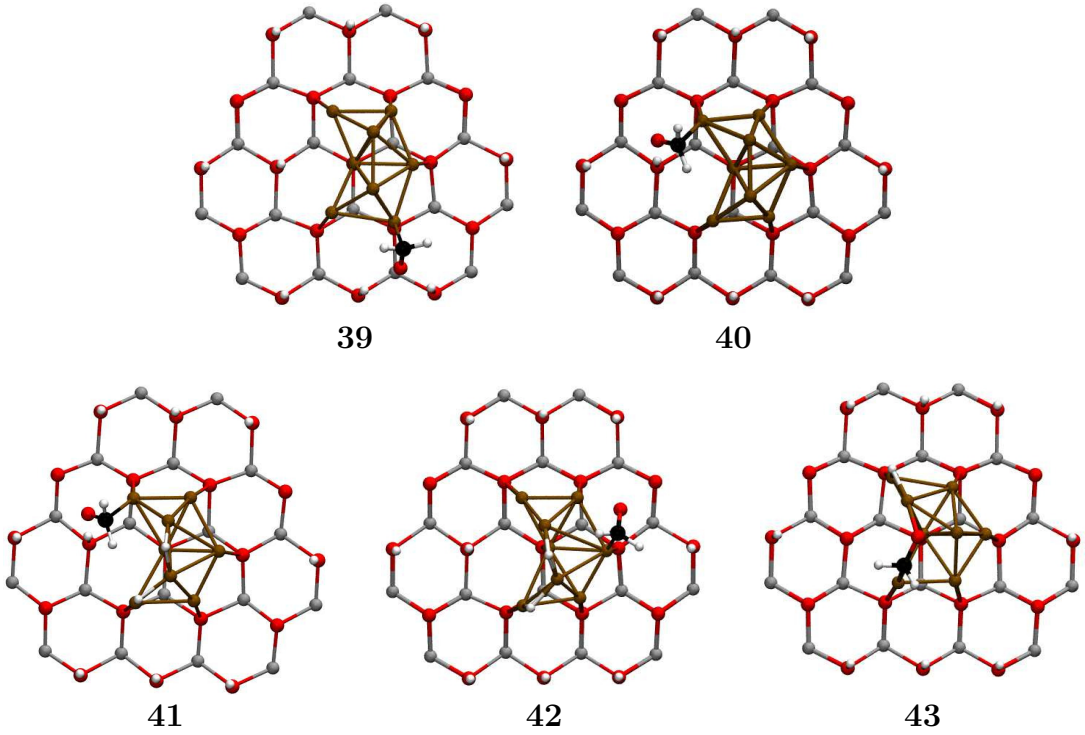


Abbildung 5.9.: Darstellung der untersuchten Strukturen zu Formaldehyd an oxidierten Cu-Clustern (39 und 40) und reduzierten Cu-Clustern (41 bis 43).

In Abbildung 5.10 sind Hydroxymethyl-Spezies am Cu-Cluster dargestellt. Die Strukturen 44 und 46 zeigen weitestgehend ähnliche Bindungsparameter. Sie unterscheiden sich in der Ausbildung einer H-Brücke in der Struktur 44 und einer etwas längeren C-O-Bindung in Struktur 46. Energetisch unterscheiden sich beide Strukturen um 70 kJ/mol. Dieser Energieunterschied liegt begründet in der H-Brücke in Struktur 44 und in der repulsiven Wechselwirkung des Sauerstoffatoms der Hydroxymethyl-Spezies zu einem Oberflächen-Sauerstoffatom im Abstand von 318 pm. Diese repulsive Wechselwirkung begründet auch die etwas längere C-O-Bindung. Die Struktur 45 ist um etwa 20 kJ/mol ungünstiger als die Struktur 44. Die Bindungsparameter sind ansonsten ähnlich. Auch hier fehlt die H-Brücke zu einem Oberflächen-Sauerstoffatom. In dieser Struktur existiert aber keine repulsive Wechselwirkung des Sauerstoffatoms der Hydroxymethyl-Spezies mit einem Oberflächen-Sauerstoffatom.

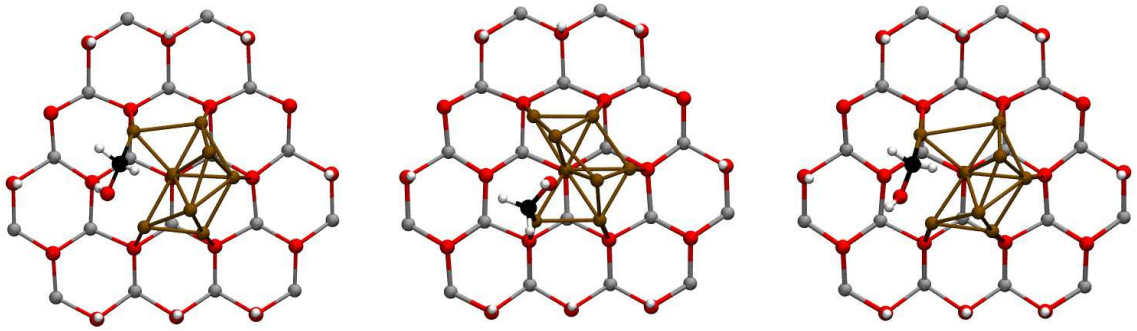


Abbildung 5.10.: Darstellung der betrachteten Hydroxymethyl-Spezies an Cu-Clustern.

Die weitere Hydrierung des Kohlenstoffatoms des Formiats führt zur Bildung von Dioxomethylen. Für diese Reaktion wurde ein Formiat an einem teilweise oxidierten Kupfer-Cluster betrachtet. Die Hydrid-Übertragung führt zu einer vollständigen Oxidation des Kupfer-Clusters. Wie zuvor schon ausgeführt, sind die oxidierten Kupfer-Cluster energetisch recht ungünstig. Dies spiegelt sich hier in der recht hohen Reaktionsenergie von 179 kJ/mol und der damit verbundenen hohen Aktivierungsenergie von 355 kJ/mol wieder (Abb 5.11 Pfad 33-H-36). Yang [108] gibt für die Bildung von Dioxomethylen an Cu-Nanopartikeln eine Reaktionsenergie von 38 kJ/mol und eine Barriere von 129 kJ/mol an. Grabow [109] hat in seiner Studie für die Bildung von Dioxomethylen eine Reaktionsenergie von 84 kJ/mol und eine Barriere von 153 kJ/mol berechnet. Diese Werte liegen deutlich unter denen in dieser Arbeit berechneten Werten. Sie zeigen dennoch ein qualitativ ähnliches Bild, in dem die Bildung von Dioxomethylen eine endotherme

Reaktion mit einer verhältnismäßig hohen Barriere ist. Die Reduktion des Produktes ist im Vergleich dazu stark exotherm mit einer Reaktionsenergie von ≈ -164 kJ/mol und einer Aktivierungsenergie von 26 kJ/mol (Pfad 36-I-34). Für die anschließende Protonierung eines Sauerstoffatoms des Dioxomethlyen wurde eine Reaktionsenergie von 50 kJ/mol berechnet. Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion liegt bei 239 kJ/mol (Pfad 34-K-37). Als Alternative zu der Reaktionsfolge aus Hydrierung des Cu-Clusters und anschließender Protonierung des Dioxomethylen wurde die direkte Protonierung des Dioxomethylen durch Adsorption von Wasserstoff untersucht. Die Reaktionsenergie für diesen Pfad (36-J-37) beträgt -114 kJ/mol, die Barriere liegt bei 41 kJ/mol. Die Reaktion ist damit in Bezug auf die Reaktionsenergie als auch in Bezug auf die Barriere ungünstiger als die Hydrierung des Cu-Clusters. Jedoch ist sie insbesondere im Hinblick auf die Barriere deutlich günstiger als die Protonierung des Dioxomethylen durch präadsorbierten Wasserstoff. Die Ergebnisse legen insbesondere die Annahme nahe, dass die Hydrierung oder Protonierung von Adsorbaten am Cu-Cluster durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff energetisch günstiger ist als die Übertragung von adsorbiertem Wasserstoff. Dies hätte zur Folge, dass bereits für die Bildung von Dioxomethylen ein günstigerer Reaktionspfad besteht als der hier untersuchte, nämlich durch Adsorption von Wasserstoff.

Ausgehend von protoniertem Dioxomethylen, wurde die Bildung einer Formaldehyd-Spezies und einer Hydroxygruppe adsorbiert am Kupfer-Cluster, als nächsten Reaktionsschritt untersucht (Pfad 37-L-CH_2O). Die Gesamtreaktionsenergie für diesen Pfad beträgt 47 kJ/mol. Der untersuchte Reaktionspfad zeigt zwei Maxima. Das erste ist der Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff Bindung zuzuordnen, als deren Resultat ein physisorbiertes Formaldehyd und eine Hydroxygruppe entsteht. Die Barriere für diesen ersten Schritt liegt bei 181 kJ/mol. Das physisorbierte Formaldehyd bindet in einem nachfolgendem Schritt an den Cu-Cluster unter Bildung einer Spezies, die als ein vorgebildetes Methoxy aufzufassen ist, ähnlich der Spezies 49, die schon an F-Fehlstellen auf der reinen ZnO-Oberfläche beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 4.2.3). Die Barriere für diesen zweiten Schritt liegt bei etwa 65 kJ/mol.

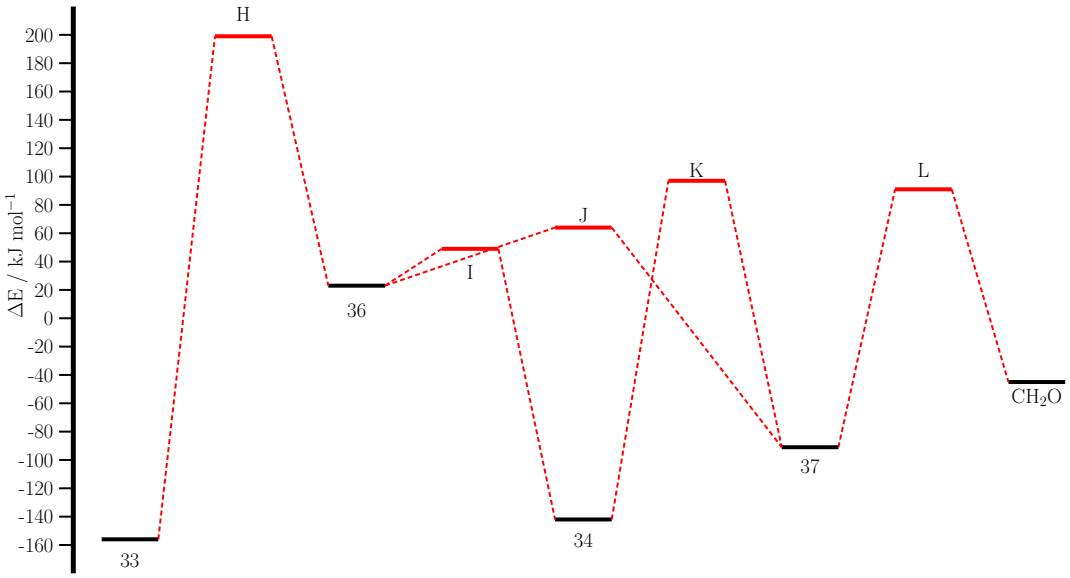


Abbildung 5.11.: Darstellung der untersuchten Reaktionspfade für die Bildung von Dioxomethylen, für die Protonierung von Dioxomethylen und für anschließende Bildung von Formaldehyd an Cu-Clustern.

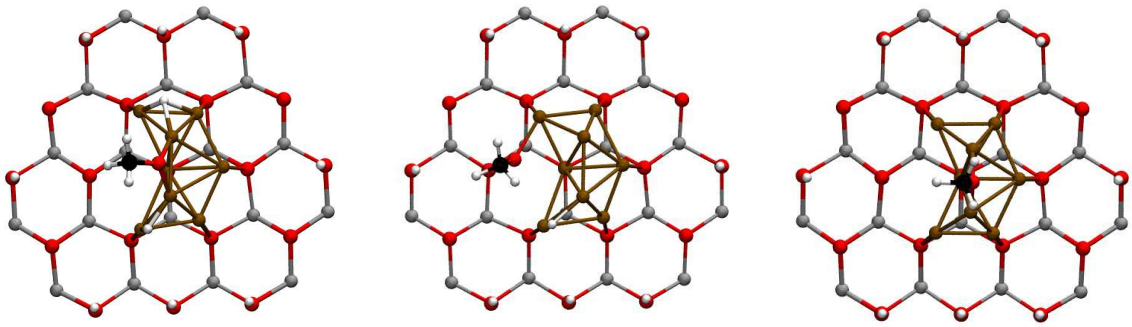
5.1.5. Methoxy und Methanol

Die Strukturen 47 bis 49 (Abb.: 5.12) zeigen Methoxy an einem Cu-Cluster. Die Strukturen unterscheiden sich in der höheren Reduktion des Cu-Clusters voneinander. Die Bindungsparameter des Methoxy sind in beiden Strukturen weitestgehend identisch. Einzig die relative Lage zum Cu-Cluster unterscheidet sich etwas. In der Struktur 47 ist das Methoxy mehr zur Oberfläche hin geneigt, während es in der Struktur 49 "on top" koordiniert ist. Energetisch liegt die Struktur 47 etwa 100 kJ/mol unterhalb der Struktur 49, was auf die Reduktion des Systems durch ein Wasserstoff-Molekül zurück zuführen ist. Die Struktur 48 zeigt ein Methoxy das am Rande eines Kupfer-Clusters koordiniert ist. Das Sauerstoffatom in dieser Struktur bildet eine H-Brücke mit einer Oberflächen-Hydroxygruppe im Abstand von 140 pm. Energetisch ist diese Struktur um ≈ 38 kJ/mol ungünstiger als die Struktur 47, bei vergleichbarer Wasserstoff-Bedeckung des Gesamtsystems.

Tabelle 5.7.: Bildungsenergien für Methoxy und Methanol an Cu-Clustern. Alle Angaben in [kJ/mol].

Struktur	ΔE_f	
47	-142	Methoxy
48	-138	Methoxy
49	26	Methoxy an oxid. Cu-Cluster
50	-91	Methanol
51	-57	Methanol
52	-57	Methanol
53	-1	Methanol

Abbildung 5.13 zeigt Methanol an verschiedenen Positionen des Cu-Clusters koordiniert. In den Strukturen 50, 52 und 53 ist der Sauerstoff des Methanol über ein freies Elektronenpaar an einem Kupferatom des Clusters koordiniert. In Struktur 51 ist der Sauerstoff an zwei Kupferatome koordiniert. Die Struktur 50 ist die energetisch günstigste Struktur, die Strukturen 51 bis 53 liegen 40 - 50 kJ/mol über dieser Struktur. Zurückzuführen ist dies auf eine starke H-Brücke mit einem Sauerstoffatom der Oberfläche. Der Abstand zu diesem Sauerstoffatom beträgt 144 pm, die O-H-Bindung selbst ist 107 pm lang und zeigt damit eine deutliche Weitung im Vergleich zu 98 pm bei den anderen drei Strukturen. Auch zeigt die C-O-Bindung eine leichte Kontraktion im Vergleich zu den anderen drei Strukturen, was auf eine größere Partialladung am Sauerstoffatom hindeutet.
In Abbildung 5.14 sind die untersuchten Reaktionspfade für die Bildung von Methoxy



47 **48** **49**

Abbildung 5.12.: Darstellung der untersuchten Methoxy-Spezies an Cu-Clustern.

und Methanol ausgehend von Formaldehyd an einem reduzierten Cu-Cluster wiedergegeben. Die Bildung von Methoxy (Pfad 41-M-48) ist demnach eine exotherme Reaktion mit einer Barriere von 97 kJ/mol. Dies deutet darauf hin, dass die Umwandlung von Formaldehyd zu Methoxy bereitwillig stattfindet. Die anschließende Bildung von Methanol (Pfad 48-N-52) ist hingegen mit einer Barriere von 75 kJ/mol eine endotherme Reaktion. Yang et al. [108] geben für die Bildung von Methoxy an Cu-Nanopartikeln eine Reaktionsenergie von -114 kJ/mol und eine Barriere von 11 kJ/mol an. Qualitativ ergibt dies ein ähnliches Bild zu der in dieser Arbeit untersuchten Bildung von Methoxy. Allerdings ist anzumerken, das Yang von einem Formaldehyd an einem oxidierten Cu-Nanopartikel ausgeht und für die Bildung von Methoxy die dissoziative Adsorption von Wasserstoff betrachtet, was zur Folge hat, dass die Werte nur bedingt vergleichbar sind mit der in dieser Arbeit untersuchten Bildung von Methoxy. Dasselbe gilt für die anschließende Bildung von Methanol, für die Yang eine Reaktionsenergie von -4 kJ/mol und eine Barriere von 85 kJ/mol an gibt. Allerdings betrachtet Yang bei dieser Reaktion ebenfalls die Bildung von Methanol durch Adsorption von Wasserstoff. Dies deutet jedoch darauf hin, dass es energetisch günstiger sein kann die Protonierung oder Hydrierung von Intermediaten durch Adsorption von Wasserstoff zu betrachten, als durch die Übertragung von absorbierten Wasserstoff, wie es für Pfad 33-H-36 in Kapitel 5.1.3 bereits vermutet wurde.

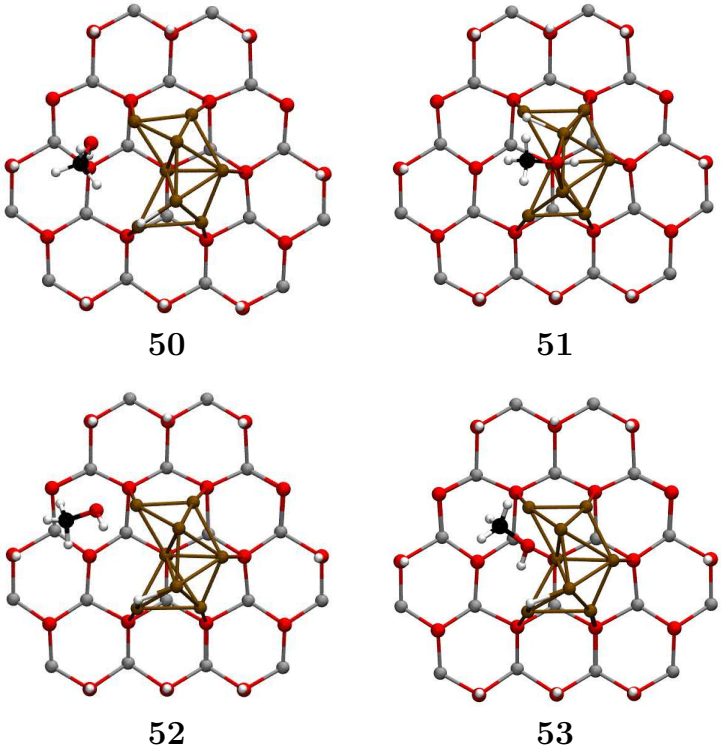


Abbildung 5.13.: Darstellung der betrachteten Strukturen zu Methanol an Cu-Cluster.

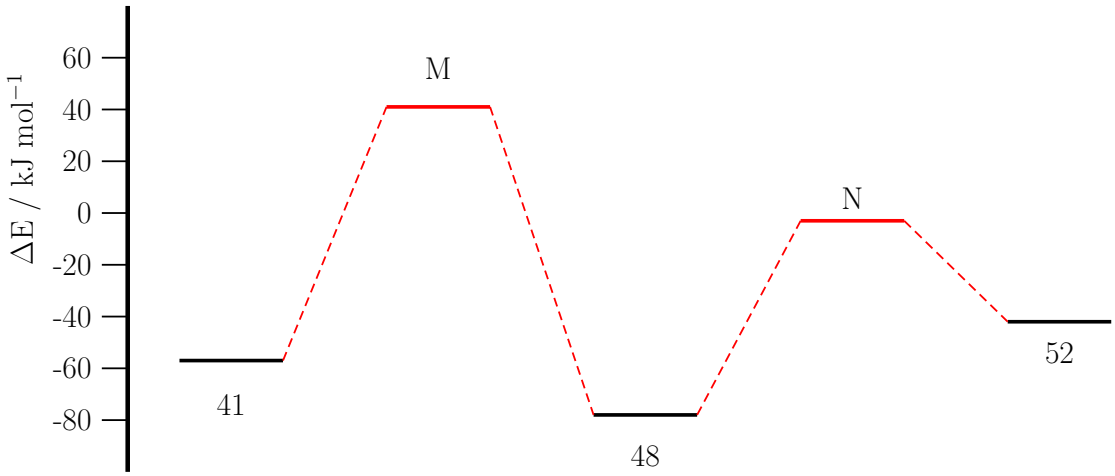


Abbildung 5.14.: Reaktionspfade für die Bildung von Methoxy und Methanol an Cu-Clustern.

5.1.6. Zusammenfassung zur Methanolsynthese an Cu/ZnO

Auch wenn das theoretische Niveau der durchgeführten Untersuchungen zur Methanol-Synthese an Cu/ZnO deutlich niedriger liegt als dies für die Untersuchungen zur Methanol-Synthese an ZnO der Fall ist, geben die Ergebnisse dennoch erste Einblicke in wichtige Aspekte des Reaktionsmechanismus an Cu/ZnO. So zeigen die Untersuchungen zur Absorption von CO und der Bildung einer Formyl-Spezies deutlich, dass die Rückreaktion, der Zerfall der Formyl-Spezies energetisch deutlich günstiger ist als die Bildung von Hydroxymethylen oder Formaldehyd. Für CO_2 zeigen die Ergebnisse, dass als erster Schritt der Methanolsynthese die Bildung eines bidendaten Formiats gegenüber der Bildung eines Carboxylats deutlich günstiger ist. Für den nächsten Schritt, der Bildung von Dioxomethylen zeigen die Untersuchung indes, dass die Übertragung eines Hydrids vom Cu-Cluster sehr ungünstig ist und als Folge dessen die Hydrid-Übertragung durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff wahrscheinlicher ist, wie dies für die Bildung von protoniertem Dioxomethylen gezeigt wurde. Die Barriere für die Bildung von Dioxomethylen durch Hydrid-Übertragung vom Cu-Cluster ist auch höher als die Barriere für die Bildung von Formaldehyd oder Hydroxymethylen ausgehend von adsorbiertem CO. Formuliert man ausgehend vom adsorbierten CO Reaktionspfade zu Formaldehyd oder Hydroxymethyl, so sind die zugehörigen Barrieren niedriger als die Barriere für die Bildung des Dioxomethylen, was als Folge doch einen Reaktionsweg ausgehend vom CO als bevorzugt erscheinen lassen würde. Dies steht allerdings im Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen [7]. Die Ergebnisse für die möglichen Reaktionspfade zur Bildung von protoniertem Dioxomethylen zeigen, dass die weitere Protonierung oder Hydrierung eines Intermediates durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff günstiger ist, als die Übertragung von absorbierten Wasserstoff vom Cu-Cluster. Dies zeigt auch der Vergleich der Reaktionsenergien und Barrieren für die Bildung von Methoxy und Methanol mit Reaktionpfaden von Yang [108]. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass Formiat, Dioxomethylen, protoniertem Dioxomethylen, Formaldehyd und Methoxy die wahrscheinlichsten Intermediate der Methanol-Synthese an Cu/ZnO sind und dass es günstiger ist, die Bildung der Intermediate im einzelnen durch dissoziative Adsorption von Wasserstoff zu beschreiben. Dies würde auch die vollständige Oxidation des Cu-Clusters vermeiden, welche ebenfalls als sehr ungünstig betrachtet werden kann, wie der untersuchte Reaktionspfad für die Bildung von Dioxomethylen zeigt.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mittels DFT/PBE und des Embedded-Cluster-Ansatzes Intermediate und Reaktionspfade der Methanol-Synthese an einem Modell der polaren sauerstoffterminierten Zinkoxid-Oberfläche untersucht. Als aktive Zentren der Katalyse wurden dabei Sauerstoff-Fehlstellen unterschiedlicher Oxidationsstufen betrachtet. Ziel war es einen geschlossenen Reaktionspfad der Methanolsynthese ausgehend von Synthesegas zu entwickeln, sowie mögliche Intermediate zu indentifizieren und chararakterisieren. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Lage der Sauerstoff-Fehlstellen relativ zu Oberflächen-Hydroxy-Gruppen, als auch die lokale Umgebung einen deutlichen Einfluss auf die Bildungsenergie haben.
Weiter zeigt sich, dass F^{++}-Fehlstellen energetisch mit Abstand die ungünstigsten und F-Fehlstellen die günstigsten Fehlstellen darstellen. Die F^{--}-Fehlstellen liegen energetisch zwischen beiden. Dies erklärt auch die Notwendigkeit des hohen Wasserstoff-Partialdrucks und Temperatur unter denen die Methanolsynthese an ZnO betrieben wird. Denn erst diese Reaktionsbedingungen ermöglichen die Bildung von F^{--}-Fehlstellen, die, wie sich herrausstellte, für die Reduktion von CO benötigt werden.
Da bekannt ist, dass CO die Kohlenstoffquelle in der Methanolsynthese an ZnO ist, wurden als erste Intermediate der Katalyse, Strukturen untersucht, die sich durch Übertragung von Wasserstoff auf CO ableiten lassen. Zu diesen Intermediaten zählen Formyl-Spezies an F^{++}- und F-Fehlstellen sowie bidendate Formiate an F^{++}-Fehlstellen und monodendate Formiate an F-Fehlstellen. Die untersuchten Intermediate und Reaktionspfade zeigen, dass die Bildung einer Formyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle ausgeschlossen werden kann. Die Bildung eines monodendaten Formiats an einer F-Fehlstelle stellt die energetisch günstigste Reaktion da. Allerdings steht diese statistisch in Konkurrenz zur Bildung einer F^{--}-Fehlstelle, deren Bildung aufgrund des hohen Wasserstoff-Partialdrucks als wahrscheinlicher angesehen wird. Dies hat zur Folge, dass der Bildung einer Formyl-Spezies an einer F^{--}-Fehlstelle eine höhere Wahrscheinlichkeit zugeschriebenen wird.
Ausgehend von einer Formyl-Spezies an einer F-Fehlstelle ergeben sich eine Reihe weiterer möglicher Intermediate die untersucht wurden. Zu nennen wären da Hydroxymethy-

len, chemisorbiertes und physisorbiertes Formaldehyd. Insbesondere die Untersuchungen zu physisorbierten und chemisorbierten Formaldehyd zeigen eindeutig, dass es entscheidend ist, nicht nur die um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierten elektronischen Energien zu betrachten, sondern auch die Enthalpie und Entropie. Erst das Einbeziehen dieser Beiträge zur Gibbs-Energie zeigte sehr deutlich, dass die Bildung von physisorbiertem Formaldehyd unter den angenommenen Bedingungen der Methanolsynthese thermodynamisch deutlich günstiger ist als die Bildung des chemisorbierten Formaldehyd. Hinzu kommt, dass die zugehörigen Übergangszustände der betrachteten Reaktionspfade energetisch sehr ähnlich sind, so dass eine Entscheidung für die eine oder andere Art von Formaldehyd, basierend auf den Aktivierungsenergien erst durch störungstheoretische Berücksichtigung der Korrelationsenergie (auf MP2-Niveau) möglich war.
Ausgehend von chemisorbiertem Formaldehyd, stellt die Bildung von Hydroxymethyl an einer F^{++}-Fehlstelle das nächste Intermediat da, dessen Bildung energetisch am günstigsten ist. Durch Übertragung eines weiteren Protons, kann sich Methanol an einer F^{++}-Fehlstelle bilden. Die untersuchten Reaktionspfade zeigen jedoch, dass Methanol an einer F^{++}-Fehlstelle bereitwillig zu einer Methoxy-Spezies an einer F^{++}-Fehlstelle weiter reagiert. Damit lässt sich ausgehend vom Hydroxymethyl ein Pfad zu einer Methoxy-Spezies formulieren der exergonisch ist. Allerdings steht dieser Pfad sowohl in Bezug auf die Reaktionsenergie als auch in Bezug auf die Aktivierungsenergie in Konkurrenz zur Bildung von physisorbiertem Formaldehyd, dessen Bildung ausgehend von Hydroxymethyl eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie aufweist und deutlich exergonischer ist. Somit stellt physisorbiertes Formaldehyd das wahrscheinlichere Intermediat der Methanolsynthese da.
Von den möglichen Reaktionen des physisorbierten Formaldehyds, ist die Bildung eines sauerstoffgebundenen Hydroxymethyls in Bezug auf die Aktivierungsenergie die günstigste Reaktion, wenn man die Möglichkeit der Desorption außer acht lässt. Von dem sauerstoffgebundenen Hydroxymethyl konnte kein Reaktionspfad hin zu Methanol mit einer akzeptablen Aktivierungsenergie gefunden werden. Ferner ist die Energie, die für die Desorption des Formaldehyds notwendig ist, niedriger als die Aktivierungsenergie für die Bildung des sauerstoffgebundenen Hydroxymethyls. Hinzu kommt, dass Formaldehyd das einzige Intermediat ist, welches in der Gasphase stabil ist. Diese Ergebnisse führten letztendlich zu Untersuchungen von Reaktionspfaden, in denen von einer Desorption von Formaldehyd an einer F-Fehlstelle und Adsorption des selbigen an einer F^{--}-Fehlstelle ausgegangen wurde. Die Untersuchungen zeigen, dass die Adsorption an einer F^{--}-Fehlstelle ein endergoner Vorgang ist. Allerdings ist die Aktivierungsenergie für die nachfolgende Bildung von Methanol an einer F-Fehlstelle sehr klein.

Um die Qualität der mit DFT/PBE erhaltenen Ergebnisse beurteilen zu können, wurde in einem ersten Schritt die Gibbs-Energie für die Bildung von Methanol aus CO_2 und H_2 in der Gasphase mit verschiedenen Methoden und Dichtefunktionalen untersucht. Im einzelnen wurden als Vertreter der Dichtefunktionaltheorie die Funktionale PBE als typisches GGA-Funktional und B3LYP als typisches Hybrid-Funktional verwendet, sowie als Vertreter wellenfunktionsbasierter Ansätze HF, MP2, CCSD und CCSD(T). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass mit Ausnahme von HF und CCSD(T), alle Methoden die Bildungsenergie überschätzen. DFT/PBE zeigt dabei eine Abweichung von 31% zum experimentellen Wert, während DFT/B3LYP und MP2 Abweichungen von 3% zeigen. CSSD(T) zeigt eine Abweichung von 2%. Um zu entscheiden ob diese Trends auch auf die untersuchten Reaktionsschritte zur Methanol-Synthese an ZnO($000\overline{1}$) übertragbar sind, wurde die Bildungsreaktion einer F^{++}-, F- und F^{--}-Fehlstelle mit einem kleinerem Quantensystem untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass auch für Reaktionschritte der Methanolsynthese, DFT/PBE eine Abweichung zu CCSD(T)-Werten von bis zu 24% aufweisen kann. MP2 zeigt im Vergleich nur Abweichungen bis zu 4% zu den CCSD(T)-Werten. DFT/PBE liefert damit nur ein qualitatives Bild der Methanolsynthese an ZnO($000\overline{1}$).
Weiter wurde in dieser Arbeit die Methanol-Synthese an Cu/ZnO betrachtet. Im Zuge dieser Untersuchungen wurden erste mögliche Reaktionspfade an einem kleinen Kupfercluster auf der ZnO-Oberfläche untersucht. Dabei wurde sowohl die Adsorption von CO_2 als auch von CO betrachtet um Hinweise zu erhalten, warum im ternären Katalysatorsystem CO_2 die Kohlenstoffquelle in der Methanol-Synthese darstellt und nicht CO. Die Untersuchungen zeigen, dass reduzierte Kupfercluster deutlich stabiler sind als Kupfercluster ohne adsorbierten Wasserstoff. Weiter deuten die Ergebnisse daraufhin, dass Formyl-Spezies an Kupfer-Clustern instabil sind und der Zerfall zu CO und Wasserstoff eine deutlich niedrigere Barriere hat als mögliche weiterführende Reaktionen wie die Bildung von Hydroxymethylen oder Formaldehyd. Die untersuchten Reaktionspfade zur Methanolsynthese ausgehend von CO_2 legen den Schluß nahe, dass es für die Bildung einzelner Intermediate günstiger ist eine Reaktion zu formulieren, die die Übertragung von Wasserstoff durch dissoziative Adsorption betrachtet, als die Übertragung von präadsorbierten Wasserstoff. Jedoch sind für ein umfassendes Bild zur Methanol-Synthese an Cu/ZnO weitere Studien notwendig, wie die Menge an untersuchten Intermediaten zur Methanolsynthese an ZnO zeigen.

A. Anhang

Tabelle A.1.: Bildungsenergien (TZVPP-Basissatz) berechnet mit den Methoden DFT/PBE, DFT/B3LYP, DFT/B2PLYP und MP2 für Intermediate und Übergangszustände der Methanolsynthese an ZnO. Alle Angaben in [kJ/mol].

Struktur	DFT/PBE	DFT/B3LYP	MP2
4	283.98	308.38	344.31
10	59.51	93.98	144.96
11	58.87	94.00	144.96
12	81.33	96.13	115.43
13	60.11	96.30	146.38
15	94.17	132.00	184.61
18	118.15	157.17	213.11
21	127.84	156.15	171.87
26	151.59	216.51	276.63
34	117.25	171.56	179.88
35	144.15	204.52	215.08
38	68.90	153.83	199.04
43	211.71	269.76	294.04
44	-10.04	59.65	102.68
45	-13.43	54.90	97.67
48	15.93	90.10	131.13
57	32.99	112.87	105.51
59	62.53	151.29	153.50
62	92.21	188.16	199.56
66	-65.75	11.96	36.00
74	-98.67	-61.09	-75.05
76	0.82	57.86	51.68
79	-185.86	-113.07	-85.25
86	66.63	117.96	102.32
AA	71.51	170.45	176.00
AC	23.39	98.17	133.50
AF	155.49	232.18	209.30
AG	145.52	220.92	195.54
AJ	186.74	301.58	304.14
AM	-66.10	62.50	95.05
C	162.46	200.81	206.35
F	323.86	368.56	385.35
G	182.65	246.56	252.26
H	170.19	267.35	310.81
I	191.88	291.64	314.73
N	230.53	271.86	274.62
O	106.66	195.17	229.24
Y	100.37	201.83	210.18
Z	65.06	167.45	157.07

Tabelle A.2.: Bindungsparameter für die untersuchten F^{++}-Fehlstellen. Alle Angaben in [pm].

Struktur	4	5	6	7	8
d(Zn1-Zn2)	391	390	392	404	402
d(Zn2-Zn3)	388	396	391	390	387
d(Zn3-Zn1)	386	371	412	399	402
A/A0	1.319	1.296	1.383	1.380	1.375
d(Zn1-O)	190/187	186	184	183	-
d(Zn1-OH)	-	205	198	200	194
d(Zn2-O)	186	187/188	185	187	183/190
d(Zn2-OH)	201	-	197	196	-
d(Zn3-O)	188/185	187/186	185/188	186	183/190
d(Zn3-OH)	-	-	-	-	-
d(Zn1-Osec)	198	190	192	191	187
d(Zn2-Osec)	191	200	191	191	199
d(Zn3-Osec)	201	201	198	199	199

Tabelle A.3.: Bindungsparameter für die untersuchten F-Fehlstellen. Alle Angaben in [pm].

Struktur	9	10	11	12	13	14
d(Zn1-Zn2)	262	280	262	323	261	268
d(Zn2-Zn3)	276	257	257	302	268	262
d(Zn3-Zn1)	262	262	280	323	261	261
A/A0	0.732	0.617	0.617	0.870	0.605	0.607
d(Zn1-O)	-	195/197	197/195	192/192	195	196
d(Zn1-OH)	210	-	-	-	220	227
d(Zn2-O)	195	198	-	190	196	194
d(Zn2-OH)	213	211	223/212	207	215	219
d(Zn3-O)	195	-	198	190	193	193
d(Zn3-OH)	213	223/212	212	207	222	214
d(Zn1-Osec)	200	208	208	202	204	204
d(Zn2-Osec)	203	204	200	198	204	204
d(Zn3-Osec)	203	200	204	198	203	203
d(Zn1-H)	-	-	-	191	-	-
d(Zn2-H)	-	-	-	184	-	-
d(Zn3-H)	-	-	-	184	-	-

Struktur	15	16	17	18	19	20
d(Zn1-Zn2)	268	254	271	264	338	254
d(Zn2-Zn3)	268	272	260	260	321	273
d(Zn3-Zn1)	255	282	269	269	300	271
A/A0	0.606	0.630	0.620	0.610	0.886	0.616
d(Zn1-O)	193	-	189	196/192	189/194	191
d(Zn1-OH)	224	219/208	215	-	-	233
d(Zn2-O)	197	-	191	-	193/187	-
d(Zn2-OH)	221	206/228	215	232/213	-	219/223
d(Zn3-O)	190	190/194	-	190	-	196/190
d(Zn3-OH)	219	-	215/223	234	212/205	-
d(Zn1-Osec)	204	201	202	208	203	205
d(Zn2-Osec)	204	201	202	200	203	200
d(Zn3-Osec)	203	205	200	204	194	208
d(Zn1-H)	-	-	-	-	194	-
d(Zn2-H)	-	-	-	-	211	-
d(Zn3-H)	-	-	-	-	167	-

Tabelle A.4.: Bindungsparameter für die untersuchten F^{--}-Fehlstellen. Alle Angaben in [pm].

Struktur	21	22	23	24	25	26	27
d(Zn1-Zn2)	311	319	260	262	251	327	268
d(Zn2-Zn3)	305	316	265	262	284	254	258
d(Zn3-Zn1)	319	319	258	256	324	319	255
A/A0	0.847	0.883	0.594	0.590	0.691	0.760	0.591
d(Zn1-O)	193/192	-	-	195	-	193/193	-
d(Zn1-OH)	-	210/210	214/210	229	213/210	-	209/211
d(Zn2-O)	-	191	-	-	-	-	196
d(Zn2-OH)	232/211	207	212/226	233/226	227/221	222/214	214
d(Zn3-O)	192	191	194	195	192	-	-
d(Zn3-OH)	206	207	213	214	209	219/216	215/212
d(Zn1-Osec)	203	203	200	204	202	207	199
d(Zn2-Osec)	328	199	211	211	204	200	203
d(Zn3-Osec)	326	198	203	204	203	200	199
d(Zn1-Hcent)	177	229	-	-	-	170	-
d(Zn2-Hcent)	196	169	-	-	-	203	-
d(Zn3-Hcent)	172	169	-	-	-	190	-
d(Zn1-H)	-	165	-	-	-	-	-
d(Zn2-H)	168	-	191	179	187	-	-
d(Zn3-H)	-	-	-	-	167	-	-
d(H-H)	164/215 254	244/221 221	185/140	162/160	258/383 263	-	-

Struktur	28	29	30	31	32	33
d(Zn1-Zn2)	307	336	298	266	300	257
d(Zn2-Zn3)	312	311	311	255	321	262
d(Zn3-Zn1)	315	298	336	262	316	266
A/A0	0.846	0.860	0.860	0.594	0.850	0.598
d(Zn1-O)	191	191	191	194	191	-
d(Zn1-OH)	208	207	207	216	208	212/209
d(Zn2-O)	-	191	-	-	-	-
d(Zn2-OH)	207/203	205	206/203	212/211	204	216/219
d(Zn3-O)	191	-	191	-	189	192
d(Zn3-OH)	205	206/203	205	216/216	208	217
d(Zn1-Osec)	196	195	195	205	196	201
d(Zn2-Osec)	194	195	193	200	194	201
d(Zn3-Osec)	197	193	195	201	195	204
d(Zn1-Hcent)	189	194	194	-	178	-
d(Zn2-Hcent)	190	200	175	-	190	-
d(Zn3-Hcent)	183	175	201	-	195	-
d(H-H)	-		-	-	-	-

Tabelle A.5.: Bindungsparameter für die untersuchten Formyl-Spezies an einer F^{++}-Fehlstellen. Alle Angaben in [pm].

Struktur	34	35	36
d(CO)	125	126	124
d(CH)	113	113	114
d(Zn1-C)	236	229	206
d(Zn2-C)	-	-	247
d(Zn3-C)	208	210	-
d(Zn1-O)	-	-	-
d(Zn2-O)	209	208	-
d(Zn3-O)	-	-	225
d(Zn1-Zn2)	362	362	317
d(Zn2-Zn3)	337	348	364
d(Zn3-Zn1)	320	301	348
A/A0	0.999	0.974	1.016
d(Zn1-O)	192/191	193/190	-
d(Zn1-OH)	-	-	208/206
d(Zn2-O)	189	191	190
d(Zn2-OH)	204	203	199
d(Zn3-O)	193	189	186
d(Zn3-OH)	210	222	189
d(Zn1-Osec)	199	200	194
d(Zn2-Osec)	199	199	193
d(Zn3-Osec)	199	197	206
d(O-Znsec)	-		

Tabelle A.6.: Bindungsparameter für die untersuchten Formyl-Spezies an einer F-Fehlstellen. Alle Angaben in [pm].

Struktur	37	38	39	40	41	42
d(CO)	125	127	126	125	126	126
d(CH)	116	115	116	115	116	116
d(Zn1-C)	-	-	-	209	-	209
d(Zn2-C)	224	-	-	-	-	-
d(Zn3-C)	-	209	210	-	208	-
d(Zn1-O)	-	-	-	-	-	277
d(Zn2-O)	-	-	-	-	274	-
d(Zn3-O)	-	-	-	-	-	-
d(Zn1-Zn2)	264	256	249	269	248	266
d(Zn2-Zn3)	268	267	283	252	277	252
d(Zn3-Zn1)	259	281	287	289	310	304
A/A0	0.607	0.624	0.644	0.631	0.660	0.660
d(Zn1-O)	-	196	195	195	195	194
d(Zn1-OH)	214/209	-	219	222	222	222
d(Zn2-O)	-	-	-	-	-	-
d(Zn2-OH)	210/227	231/212	219/213	220/214	217/212	218/213
d(Zn3-O)	194	-	197	197	195	197
d(Zn3-OH)	212	231/211	218	217	217	219
d(Zn1-Osec)	200	208	203	217	204	215
d(Zn2-Osec)	203	201	201	200	199	199
d(Zn3-Osec)	203	207	215	204	213	204
d(O-H)	172/298	163/216	161/286	168/241	169/280	274/180
d(C-H)	185	283	263	-	315	307

Tabelle A.7.: Bindungsparameter für die untersuchten Formiate an F^{++}- und F-Fehlstellen. Alle Angaben in [pm].

Struktur	43	44	45
d(CO)	126/129	121/135	122/134
d(CH)	110	111	111
d(Zn1-C)	-	-	-
d(Zn2-C)	256	-	-
d(Zn3-C)	-	-	-
d(Zn1-O)	-	-	-
d(Zn2-O)	-	-	-
d(Zn3-O)	-	-	-
d(Zn1-Zn2)	369	263	278
d(Zn2-Zn3)	342	256	255
d(Zn3-Zn1)	377	279	262
A/A0			
d(Zn1-O)	191/187	197/195	195/198
d(Zn1-OH)	-	-	-
d(Zn2-O)	226/192	-	197
d(Zn2-OH)	-	223/210	210
d(Zn3-O)	188/185	197/219	223
d(Zn3-OH)	-	-	218
d(Zn1-O_{sec})	201	210	211
d(Zn2-O_{sec})	190	201	206
d(Zn3-O_{sec})	203	205	201
d(O-Znsec)	-	-	-

Tabelle A.8.: Bindungsparameter für die untersuchten Formaldehyde an einer F-Fehlstelle. Alle Angaben in [pm].

Struktur	46	47	48	CH_2O
d(Zn1-Zn2)	266	254	269	-
d(Zn2-Zn3)	260	275	265	-
d(Zn3-Zn1)	283	284	276	-
A/A0	0.632	0.637	0.636	-
d(Zn1-O)	197/195	196	195/192	-
d(Zn1-OH)	-	214	-	-
d(Zn2-O)	-	-	-	-
d(Zn2-OH)	221/210	215/214	224/213	-
d(Zn3-O)	197	198/193	190	-
d(Zn3-OH)	211	-	227	-
d(Zn1-Osec)	206	203	205	-
d(Zn2-Osec)	198	198	199	-
d(Zn3-Osec)	202	205	202	-
d(CO)	125	124	125	121 -
d(CH)	112/112	112/112	112/112	113/113
d(OH)	190/195	181/211	187/195	-
d(Zn1-C)	332	341	347	-
d(Zn2-C)	280	283	284	-
d(Zn3-C)	333	328	286	-
d(Znsec-C)	535	536	520	-
w(OCH)	121	122	122	129
w(HCH)	116	117	115	115

Tabelle A.9.: Bindungsparameter für die untersuchten Formaldehyde an einer F-Fehlstelle. Alle Angaben in [pm].

Struktur	49	50	51	CH_2O
d(Zn1-Zn2)	316	327	309	-
d(Zn2-Zn3)	329	322	318	-
d(Zn3-Zn1)	345	288	323	-
A/A0	0.947	0.844	0.875	-
d(Zn1-O)	193/193	196/194	197/193	-
d(Zn1-OH)	-	-	-	-
d(Zn2-O)	-	-	-	-
d(Zn2-OH)	212/205	217/204	224/204	-
d(Zn3-O)	197	197	187	-
d(Zn3-OH)	213	210	226	-
d(Zn1-Osec)	211	206	215	-
d(Zn2-Osec)	193	190	193	-
d(Zn3-Osec)	207	203	200	-
d(CO)	145	141	148	121 -
d(CH)	112/112	112/112	112/111	113/113
d(OH)	322/254	176/214	239/236	-
d(O-Zn)	191/201	193	195/201	
d(Zn1-C)	279	231	204	-
d(Zn2-C)	279	270	252	-
d(Zn3-C)	201	217	268	-
d(Znsec-C)	436	427	432	-
w(OCH)	110/108	112	109	129
w(HCH)	105	101	106	115
w(ZnOZn)	108		107	
w(ZnOC)	-	107	118	

Tabelle A.10.: Bindungsparameter für die untersuchten Formaldehyde an einer F^{--}-Fehlstelle. Alle Angaben in [pm].

Struktur	52	53	54	55	56	CH_2O
d(Zn1-Zn2)	310	267	297	295	290	-
d(Zn2-Zn3)	308	285	321	321	318	-
d(Zn3-Zn1)	320	276	311	319	308	-
A/A0	0.853	0.664	0.835	0.845	0.811	-
d(Zn1-O)	193/194	195	192	191	-	-
d(Zn1-OH)	-	232	207	207	208/209	-
d(Zn2-O)	-	-	-	-	192	-
d(Zn2-OH)	229/212	220/215	209/205	203/203	208	-
d(Zn3-O)	192	194	188	188	190	-
d(Zn3-OH)	203	222	211	205	207	-
d(Zn1-Osec)	202	205	197	196	197	-
d(Zn2-Osec)	202	197	199	194	198	-
d(Zn3-Osec)	199	204	196	196	197	-
d(Zn1-Hcent)	177	175	181	187	198	-
d(Zn2-Hcent)	195	173	183	181	191	-
d(Zn3-Hcent)	174	310	179	196	180	-
d(Zn1-H)	-	-	-	-	-	-
d(Zn2-H)	168	-	-	-	-	-
d(Zn3-H)	-	-	-	-	-	-
d(H-H)	167/211/255	231/241	-	-	260	-
d(CO)	122	132	127	126	124	121 -
d(CH)	113/113	113/113	111/111	112/111	113/113	113/113
d(OH)	172	155/172	211/251	179/181	163	-
d(O-Zn)	-	261	219	-	333	-
d(Zn1-C)	-	290	357	-	402	-
d(Zn2-C)	-	214	316	-	385	-
d(Zn3-C)	-	300	428	-	293	-
d(Znsec-C)	-	474	583	-	572	-
w(OCH)	120/122	118	122/120	121	121/122	129
w(HCH)	118	109	119	118	117	115
w(ZnOZn)	-	-	-	-	-	-
w(ZnOC)	-	-	130	-	-	-
d(HO)	208	-	-	-	227	-
d(H-Znsec)	289	388	261	321	336	-

Tabelle A.11.: Bindungsparameter für die untersuchten zinkgebundenen Hydroxmethyl-Spezies (Zn-CH_2OH) an F^{++}-Fehlstellen. Alle Angaben in [pm].

Struktur	57	58	59	60	61	62
d(Zn1-Zn2)	307	331	331	318	306	282
d(Zn2-Zn3)	316	289	363	280	280	330
d(Zn3-Zn1)	357	324	325	329	330	313
A/A0	0.919	0.856	1.000	0.823	0.803	0.820-
d(Zn1-O)	191/188	190/188	196	191	189/191	192
d(Zn1-OH)	-	-	218	-	-	224
d(Zn2-O)	-	200	190	198	197	192
d(Zn2-OH)	218/213	212	204	209	220	217
d(Zn3-O)	195/187	189	193/189	192	193	192/186
d(Zn3-OH)	-	215	-	211	210	-
d(Zn1-Osec)	199	198	201	199	199	199
d(Zn2-Osec)	196	197	199	195	194	203
d(Zn3-Osec)	198	199	198	200	199	197
d(CO)	143	142	146	142	141	139
d(CH)	111/112	112/112	112/111	111/112	111/111	112/112
d(OH)	102/169	101/167	100/199/253	102/165	104/160	101/168
d(O-Zn)	-	-	208	247	249	283/300
d(Zn1-C)	300	306	205	275	283	238
d(Zn2-C)	210	220	297	228	224	225
d(Zn3-C)	270	232	264	238	251	298
d(Znsec-C)	440	438	428	436	444	446
w(OCH)	109/111	113/109	106/110	107/111	112/108	109/112
w(HCH)	104	102	105	104	107	106
w(ZnOZn)	-	-	-	-	-	-
w(ZnOC)	106	102/106	113	130	-	-
d(HO)	176	195	300	212	184	-
w(HOC)	102/105	105/101	109/104		106	115

Tabelle A.12.: Bindungsparameter für die untersuchten sauerstoffgebundenen Hydroxmethyl-Spezies (O-CH_2OH, Halbacetale) an F-Fehlstellen. Alle Angaben in [pm].

Struktur	63	64	65	66
d(Zn1-Zn2)	277	324	260	261
d(Zn2-Zn3)	256	299	261	255
d(Zn3-Zn1)	262	315	264	274
A/A0	0.611	0.851	0.598	0.604
d(Zn1-O)	195/197	192/192	195	197/195
d(Zn1-OH)	-	-	228	-
d(Zn2-O)	201	191	193	-
d(Zn2-OH)	211	206	213	225/211
d(Zn3-O)	223	197/210	201/223	205/215
d(Zn3-OH)	211	-	-	-
d(Zn1-Osec)	208	202	204	209
d(Zn2-Osec)	203	198	204	200
d(Zn3-Osec)	200	198	204	205
d(CO)	139	139	138	139
d(CH)	112/111	111/112	112/112	111/112
d(OH)	103/164	102/169	103/161	102/166
d(O-Zn)	263	244	252	250
d(OC)	145	146	146	145
w(OCH)	111/109	108/112	109/112	108/111
w(HCH)	109	111	110	110
w(OCO)	112	110	111	111
d(HO)	205	-	-	-
d(Zn1-Hcent)	-	188	-	-
d(Zn2-Hcent)	-	180	-	-
d(Zn3-Hcent)	-	182	-	-
d(H-Znsec)	-	299	-	-

Tabelle A.13.: Bindungsparameter für die untersuchten sauerstoffgebundenen Hydroxmethyl-Spezies (O-CH_2OH, Halbacetale) an F^{--}-Fehlstellen. Alle Angaben in [pm].

Struktur	67	68	69	70	71
d(Zn1-Zn2)	254	311	325	311	254
d(Zn2-Zn3)	257	308	293	309	257
d(Zn3-Zn1)	263	308	251	308	263
A/A0	0.581	0.834	0.709	0.836	0.581
d(Zn1-O)	-	191	195	191	-
d(Zn1-OH)	211/210	208	219	208	211/210
d(Zn2-O)	-	-	196	-	-
d(Zn2-OH)	216/211	206/203	208	206/203	216/211
d(Zn3-O)	202/217	197/207	241	197/207	202/217
d(Zn3-OH)	-	-	214	-	-
d(Zn1-Osec)	199	196	204	196	199
d(Zn2-Osec)	199	193	201	194	199
d(Zn3-Osec)	203	196	202	196	203
d(CO)	139	139	140	139	139
d(CH)	111/112	111/112	109	111/112	111/112
d(OH)	102/166	102/169	102/169	102/169	102/166
d(O-Zn)	253	249	264	249	253
d(OC)	145	146	144	146	145
w(OCH)	108/11	108/111	111/108	108/111	108/111
w(HCH)	110	111	109	111	110
w(OCO)	111	111	113	111	111
d(HO)	-	-	202	-	-
d(Zn1-Hcent)	-	-	267	-	-
d(Zn2-Hcent)	-	-	165	-	-
d(Zn3-Hcent)	-	-	193	-	-
d(H-Znsec)	-	-	378	-	-

Tabelle A.14.: Bindungsparameter für die untersuchten Methoxy-Spezies an F-Fehlstellen. Alle Angaben in [pm].

Struktur	71	72	73	74
d(Zn1-Zn2)	340	342	325	324
d(Zn2-Zn3)	336	350	336	349
d(Zn3-Zn1)	327	312	343	326
A/A0				
d(Zn1-O)	193/191	190	195/190	191
d(Zn1-OH)	-	209	-	-
d(Zn2-O)	193	194/190	-	187
d(Zn2-OH)	205	-	208/203	220
d(Zn3-O)	187	188	195/188	187
d(Zn3-OH)	215	211	-	221
d(Zn1-O_{sec})	203	197	203	203
d(Zn2-O_{sec})	198	204	193	197
d(Zn3-O_{sec})	197	196	204	195
d(CO)	144	144	144	144
d(CH)	111	111	111	111
d(O_{cent}-Zn1)	212	204	211	217
d(O_{cent}-Zn2)	203	212	196	202
d(O_{cent}-Zn3)	205	206	214	202

Tabelle A.15.: Bindungsparameter für Methanol adsorbiert an einer F^{++}-Fehlstelle. Alle Angaben in [pm].

Struktur	75	76	77
d(Zn1-Zn2)	371	353	352
d(Zn2-Zn3)	370	374	387
d(Zn3-Zn1)	373	374	370
A/A0			
d(Zn1-O)	190/188	188	187
d(Zn1-OH)	-	-	207
d(Zn2-O)	190	187	191/188
d(Zn2-OH)	204	213	-
d(Zn3-O)	196/186	200/185	193/188
d(Zn3-OH)	-	-	-
d(Zn1-O_{sec})	197	198	191
d(Zn2-O_{sec})	197	197	204
d(Zn3-O_{sec})	195	194	195
d(CO)	145	146	144
d(CH)	111	111	111
d(OH)	104	105	103
d(HO)	165	156	176
d(O-Zn2)	215	214	227
d(O-Zn3)	237	236	236

Tabelle A.16.: Bindungsparameter für Methanol adsorbiert an einer F-Fehlstelle. Alle Angaben in [pm].

Struktur	78	79	80	81
d(Zn1-Zn2)	264	276	320	259
d(Zn2-Zn3)	256	356	302	268
d(Zn3-Zn1)	277	264	324	264
A/A0				
d(Zn1-O)	197/195	196/197	192	195
d(Zn1-OH)	-	-	-	218
d(Zn2-O)	-	202	195	200
d(Zn2-OH)	217/211	211	204	215
d(Zn3-O)	202	-	191	193
d(Zn3-OH)	211	216/211	206	215
d(Zn1-O_{sec})	208	208	202	204
d(Zn2-O_{sec})	201	204	196	203
d(Zn3-O_{sec})	203	201	198	205
d(CO)	142	142	141	142
d(CH)	111	111	111	111
d(OH)	105	105	102	103
d(HO)	155	155	164	159
d(O-H)	195/192	199/189	173	178
d(Zn1-Hcent)	-	-	192	-
d(Zn2-Hcent)	-	-	183	-
d(Zn3-Hcent)	-	-	183	-

Tabelle A.17.: Bindungsparameter für Methanol adsorbiert an einer F-Fehlstelle. Alle Angaben in [pm].

Struktur	82	83	84	85
d(Zn1-Zn2)	260	257	251	255
d(Zn2-Zn3)	263	268	270	273
d(Zn3-Zn1)	268	266	280	269
A/A0				
d(Zn1-O)	195	193	197	192
d(Zn1-OH)	227	226	215	234
d(Zn2-O)	198	190	-	-
d(Zn2-OH)	210	214	215/216	218/221
d(Zn3-O)	194	201	198/193	197/190
d(Zn3-OH)	220	221	-	-
d(Zn1-O_{sec})	204	204	204	205
d(Zn2-O_{sec})	200	204	199	199
d(Zn3-O_{sec})	204	204	208	208
d(CO)	141	142	144	144
d(CH)	111	111	111	111
d(OH)	102	104	98	98
d(HO)	162	158	-	-
d(O-H)	171	203	180/212	184/203

Literaturverzeichnis

[1] Webseite. www.methanol.org.

[2] X. Yin and D. Leung. 19:305, 2005.

[3] G. A. Olah. *Angew. Chem.*, 117:2692–2696, 2005.

[4] A. Mittasch M. Pier and K. Winkler. Deutsches Patent Nr. 415686, 1923.

[5] P. Davies F. F. Snowdon G. Bridger D. O. Hughes and P. W. Young. UK Patent Nr. 1010871, 1965.

[6] G. Liu D. Willcox M. Garland and H. H. Kung. *J. Catal.*, 96:251–260, 1987.

[7] G. C. Chinchen, P. J. Denny, D. Parker, M. S. Spencer, and D. A. Whan. *Angew. Chem.*, pages 333–338, 1987.

[8] G. C. Chinchen, P. J. Denny, J. R. Jennings, M. S. Spencer, and D. A. Whan. *Angew. Chem.*, pages 1–65, 1988.

[9] X. M. Liu, G. Q. Lu, Z. F. Yan, and J. Beltramini. *Ind. Eng. Chem. Res.*, pages 6518–6530, 2003.

[10] G. H. Graaf, E. J. Stamhuis, and A. A. C. M. Beenackers. *Chem. Ing. Sci.*, 43:3185–3195, 1988.

[11] Melanie Kurtz, Jennifer Strunk, Olaf Hinrichsen, Martin Muhler, Karin Fink, Bernd Meyer, and Christof Wöll. *Angew. Chem.*, 117:2850–2854, 2005.

[12] J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsœ, H. Topsœ, and B. S. Clausen. *J. Catal.*, 194:452–460, 2000.

[13] N. Y. Topsœand H. Topsœ. *Theor. Chem.*, 8:267–270, 1999.

[14] M. M. Guenter, T. Ressler, B. Bems, C. Buescher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, and R. Schloegl. *Catalysis Letters*, 71(1-2):37–44, 2001.

[15] H. Wilmer and O. Hinrichsen. *Catalysis Letters*, 82:49–52, 2002.

[16] M. Kurtz, N. Bauer, C. Büscher, H. Wilmer, O. Hinrichsen, R. Becker, S. Rabe, K. Merz, M. Dries, R. A. Fischer, and M. Muhler. *Catalysis Letters*, 92:49–52, 2004.

[17] M. Kroll and U. Köhler. *Surface Science*, 601:2182–2188, 2007.

[18] P. L. Hansen, J. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, and H. Topsœ. *Science*, 295:2053–2055, 2002.

[19] S. J. Tauster, S. C. Fung, and R. L. Garten. *J. Am. Chem. Soc.*, 100:170–175, 1978.

[20] S. J. Tauster. *Acc. Chem. Res.*, 20:389–394, 1987.

[21] M. Bowker, H. Houghton, K. C. Waugh, T. Giddings, and M. Green. *J. Catal.*, 84:252–255, 1983.

[22] H. Wilmer, M. Kurtz, K. V. Klementiev, O. P. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, Ch. Wöll, and M. Muhler. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5:4736–4742, 2003.

[23] S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, M. W. E. van den Berg, O. Hinrichsen, M. Muhler, and M. Driess. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45:2965–2969, 2006.

[24] P. W. Aktins. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1996.

[25] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.

[26] W. J. Moore and D. O. Hummel. *Physikalische Chemie*. deGruyter, 1983.

[27] E. Schrödinger. *Ann. d. Phys.*, 79:361, 489, 734, 1926.

[28] E. Schrödinger. *Ann. d. Phys.*, 81:109, 1926.

[29] M. Born and R. Oppenheimer. *Ann. d. Phys.*, 20:457, 1927.

[30] M. Augustine Cauchy. *C. R. Acad. Sci. Par.*, 25:536, 1847.

[31] W. Quapp. *J. Computational Physics*, 122:174106–11, 2005.

[32] G. Mills H. Jonsson and K. W. Jacobsen. *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. World Scientific Singapore, 1998.

[33] D. Sheppard, R. Terrell, and G. Henkelman. *J. Computational Physics*, 128:134106, 2008.

[34] Trygve Helgaker. *Chemical Physics Letters*, 182(5):503–510, 1991.

[35] C. M. Smith. *Theor. Chem. Acc.*, 74:85–99, 1988.

[36] M. Arnim and R. Ahlrichs. *J. Computational Physics*, 111:9183, 1999.

[37] P. Hohenberg and W. Kohn. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964.

[38] M. Arnim and R. Ahlrichs. *J. Comp. Chem*, 19:1746, 1998.

[39] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, and R. Ahlrichs. *Chemical Physics Letters*, 242:652, 1995.

[40] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, and R. Ahlrichs. *Theor. Chem. Acc.*, 97:119, 1997.

[41] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, 1996.

[42] B. Meyer and D. Marx. *Physical Review B*, 67:035403, 2003.

[43] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs. *J. Computational Physics*, 97:2571–2577, 1992.

[44] J. Neugebauer, M . Reiher, C. Kind, and B. A. Hess. *J. Comp. Chem*, 23:895, 2002.

[45] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs. *J. Computational Physics*, 100:5829–5835, 1994.

[46] TURBOMOLE. a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1980-2007, TURBOMOLE GmbH since 2007; available from http://www.turbomole.com.

[47] J. Hansen. *Methanol synthesis in Handbook of Heterogenous Catalysis Vol. 4.* Wiley-VCH, Weinheim, 1997.

[48] K. Kochloefl. *Methanol synthesis in Handbook of Heterogenous Catalysis.* Wiley-VCH, Weinheim, 1997.

[49] J. Sauer. *Chemical Review*, 89:199–255, 1989.

[50] J. Sauer. *Chemical Review*, 94:2095–2160, 1994.

[51] F. Schautz, H.-J. Flad, and M. Dolg. *Theor. Chem. Acc.*, 99:231–240, 1998.

[52] R. Wyckoff. *Crystal Structures Vol. I.* Interscience Publisher, New York, 1965.

[53] Landolt-Börnstein. *New Series III.* Springer-Verlag Berlin, 1982.

[54] S. Abrahams and J. Bernstein. *Acta Crystallogr.*, B25:1233, 1969.

[55] T. Sabine and S. Hogg. *Acta Crystallogr.*, B25:2254, 1969.

[56] B. Meyer. *Physical Review B*, 69:045416–10, 2004.

[57] A. D. Becke. *J. Computational Physics*, 98:5648, 1993.

[58] C. Moller and M S. Plesset. *Physical Review*, 46:618, 1934.

[59] J. Cizek. *J. Computational Physics*, 45:4256–4266, 1966.

[60] F. Coester. *Nucl. Phys.*, 7:421–424, 1958.

[61] F. Coester and H. Kümmel. *Nucl. Phys.*, 17:477–485, 1960.

[62] H. Kümmel. *Nucl. Phys.*, 22:177–183, 1961.

[63] P.J. Linstrom and Eds. W.G. Mallard. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, http://webbook.nist.gov, (retrieved January 18, 2010).

[64] R. K. Nesbet. *Adv. Chem. Phys.*, 14:1, 1969.

[65] H. Stoll. *Chemical Physics Letters*, 91:548, 1992.

[66] H. Stoll. *Physical Review B*, 46:6700, 1992.

[67] H. Stoll. *Chemical Physics*, 97:8449, 1992.

[68] B. Paulus. *Physical Reports*, 428:1–52, 2006.

[69] P. W. Tasker. *J. Phys. C Solid State Phys.*, 12:4977, 1979.

[70] Claudine Noguera. *J. Phys. Condens. Matter*, 12:R367–R410, 2000.

[71] M. Koecher and A. Krieg. *Ebene Geometrie*. Springer, 2007.

[72] Karin Fink. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8:1482, 2006.

[73] J. Kiss, A. Witt, B. Meyer, and D. Marx. *J. Computational Physics*, 130:184706, 2009.

[74] A. D. Becke. *Physical Review A*, 38:3098, 1988.

[75] J. P. Perdew. *Physical Review B*, 33:8822, 1986.

[76] Samuel A. French, Alexey A. Sokol, Stefan T. Bromley, C. Richard A. Catlow, Stephen C. Rogers, Frank King, and Paul Sherwood. 40(23):4437–4440, 2001.

[77] J. Kiss, J. Frenzel, N. N. Nair, B. Meyer, and D. Marx. *J. Computational Physics*, 134:064710, 2011.

[78] Giovanni Ghiotti, Anna Chiorino, and Flora Boccuzzi. *Surface Science*, 287/288:228–234, 1993.

[79] Samuel A. French, Alexey A. Sokel, C. Richard A. Catlow, and Paul Sherwood. *Topics in Catalysis*, 24:161, 2003.

[80] G. Hussain and N. Sheppard. *Chem. Phys. Chem.*, 86:1615, 1990.

[81] B. Fubini, E. Giamello, G. Della Gatta, and G. Venturello. *Chem. Phys. Chem.*, 78:153, 1982.

[82] V. Bolis, B. Fubini, E. Giamello, and A. Reller. *Chem. Phys. Chem.*, 85:855, 1989.

[83] J. Koßmann. *Dissertation*. Ruhr-Universität-Bochum, 2012.

[84] R. P. Eischens, W. A. Pliskin, and M. J. D. Low. *Catalysis*, 1:180, 1962.

[85] F. Boccuzzi, E. Borello, A. Zecchina, A. Bossi, and M. Camia. *Catalysis*, 51:150, 1987.

[86] A. A. Tsyganenko, J. Lamotte, J. Saussey, and J. C. Lavalley. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 85:2397, 1989.

[87] Samuel A. French, Alexey A. Sokol, Stefan T. Bromley, C. Richard A. Catlow, Stephen C. Rogers, Frank King, and Paul Sherwood. *Angew. Chem.*, 113(23):4569–4572, 2001.

[88] L. Berezina, V. Matyshak, V. Korchak, T. Burdeinaya, V. Tretyakof, G. Lin, and A. Rozovskii. *Kinetics Catal.*, 50:775, 2009.

[89] J. Vohs and M. Barteau. *Surface Science*, 176:91, 1986.

[90] D. Schadwick and K. Zheng. *Catalysis Letters*, 20:231, 1993.

[91] K. Kähler, M. Holz, M. Rohe, J. Strunk, and M. Muhler. *Chem. Phys. Chem.*, 11:2521, 2010.

[92] H. Qui. *Dissertation.* Ruhr-Universität-Bochum, 2009.

[93] G. Roßmüller, J. Koßmann, V. Kleinschmidt, and H. Hättig. *J. Physical Chemistry C*, 113:1418, 2009.

[94] J. E. Leffler. *Science*, 117:340–341, 1953.

[95] G. S. Hammond. *J. Am. Chem. Soc.*, 77:334–338, 1955.

[96] J. Koßmann, G. Roßmüller, and C. Hättig. *J. Computational Physics*, 136:034706, 2012.

[97] K. Kähler. *Dissertation.* Ruhr-Universität-Bochum, 2011.

[98] K. Klier. *Adv. Catal.*, 31:243, 1982.

[99] J. Szanyi and D. W. Goodman. *Catalysis Letters*, 10:383, 1991.

[100] G. C. Chinchen, K. C. Waugh, and D. A. Whan. *Appl. Catal.*, page 101, 1986.

[101] P. B. Rasmussen, M. Kazuta, and I. Chorkendorff. *Surface Science*, 318:267, 1994.

[102] P. B. Rasmussen, P. M. Holmblad, T. Askgaard, C. V. Ovessen, P. Stoltze, J. K. Norskov, and I. Chorkendorff. *Catalysis Letters*, 26:373, 1994.

[103] J. Yoshihara and C. T. Campbell. *Catalysis*, 161:776, 1996.

[104] J. Yoshihara, S. C. Parker, A. Schafer, and C. T. Campbell. *Catalysis Letters*, 31:313, 1995.

[105] B. Meyer. *Habilitation.* Ruhr-Universität-Bochum, 2006.

[106] S. T. Bromley, S. A. French, A. A. Sokol, C. R. A. Catlow, and P. Sherwood. *J. Physical Chemistry B*, 107:7045–7057, 2003.

[107] Samuel A. French, Alexey A. Sokel, C. Richard A. Catlow, and Paul Sherwood. 112:7420–7430, 2008.

[108] Y. Yang, J. Evans, J. A. Rodriguez, M. G. White, and P. Liu. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:9909–9017, 2010.

[109] L. C. Grabow and M. Mavrikakis. *Catalysis*, 1:365–384, 2011.