

CH-Aktivierung mit ACF

Untersuchungen zur CH-Aktivierung an α - AlCl_xF_y -Oberflächen

B. Paulus, C. Becker, C. Müller, Institut für Chemie und Biochemie - Physikalische und Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin

Kurzgefasst

- Untersuchung des Mechanismus der CH-Aktivierung durch AlCl_xF_y
- Unterschiede in der Aktivierung bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen
- Festkörper und Oberflächeneffekte werden mit Hilfe von periodischen Berechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie untersucht
- Ermittlung von Aktivierungsbarrieren mittels „Nudged-Elastic-Band“-Methode

Neben der schrittweisen Synthese von Methanol aus Methan über den Zwischenschritt der Darstellung von Synthesegas, gibt es auch eine direkte Methode der Synthetisierung von Methanol. Dazu wird eine sogenannte Supersäure benötigt, als Beispiel dient zum einen SbF_5 oder ACF[1,2] (Aluminiumchlorofluorid, mit 2-8% Cl). Durch eine geringere Toxizität und der geringeren Kosten ist ACF dem SbF_5 dabei überlegen, jedoch ist der genaue Mechanismus für die CH-Aktivierung, die den ersten Schritt der Methanolsynthese darstellt, durch ACF nicht genau bekannt.

Aus diesem Grund befasst sich dieses Projekt mit der Untersuchung der Wechselwirkungen von AlCl_xF_y -Oberflächen mit kleinen Kohlenwasserstoffen, unter Zuhilfenahme des Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP).[3–6]

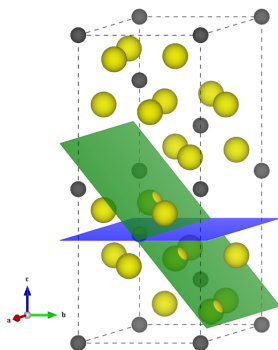


Abbildung 1: Ausgangsstruktur des AlF_3 Festkörpers mit den betrachteten Kristallschnitten (0001)(blau) und (01 $\bar{1}$ 2)(grün) zur Untersuchung der Oberflächeneffekte; dargestellt als 1x1x1-Einheitszelle - Aluminium = dunkelgrau, Fluor = gelb.

Als Startpunkt sollen die Oberflächen von α - AlF_3 [7,8] dienen (siehe Abbildung 1), welche dann sukzessiv chloriert werden, um den genauen Einfluss der Chloratome auf die CH-Aktivierung zu untersuchen.

Nach der Vervollständigung der Voruntersuchung, zur Findung der stabilsten Terminierung für jeden Kristallschnitt, soll die favourisierteste Position verschiedener Kohlenwasserstoffe und deren Dissoziationsprodukte ermittelt werden. Dies wird durch die Erstellung eines Rasters auf der Oberfläche realisiert, welches dann zur Generierung einer Adsorptionsenergiepotentialfläche verwendet wird. Aus den ermittelten Daten der verschiedenen Chlorierungsgrade werden anschließend geeignete Startstrukturen erstellt, um die jeweiligen Dissoziationsbarrieren mittels der „Nudged-Elastic-Band“-Methode zu errechnen.

Diese Ergebnisse werden dann, in Kooperation mit der AG Kemnitz an der Humboldt Universität zu Berlin, mit experimentellen Daten verglichen und analysiert, um so dem Mechanismus der CH-Aktivierung durch ACF näher zu kommen.

WWW

<http://userpage.fu-berlin.de/~agpaulus/>

Weitere Informationen

- [1] Sommer, J.; Bukala, J., *Accounts of Chemical Research*, **26**, 370 (1993).
- [2] Krahl, T., Dissertation an der Humboldt Universität zu Berlin (2005).
- [3] Kresse, G.; Hafner, J., *Physical Review B* **47**, 558 (1993).
- [4] Kresse, G.; Hafner, J., *Physical Review B* **49**, 14251 (1994).
- [5] Kresse, G.; Furthmüller, J., *Physical Review B* **54**, 11169 (1996).
- [6] Kresse, G.; Furthmüller, J., *Computational Materials Science* **6**, 15 (1996).
- [7] Daniel, P.; Bulou, A.; Rousseau, M.; Nouet, J.; Fourquet, J. L.; Leblanc, M.; Burriel, R., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2**, 5663 (1990).
- [8] Bailey, C. L.; Mukhopadhyay, S.; Wander, A.; Searle, B. G.; Harrison, N. M. *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 4976 (2009).

Projektpartner

AG Kemnitz Humboldt Universität Berlin

Förderung

DFG Graduiertenkolleg 1582 Fluor als Schlüsselement