

# Mischkatalysatoren mit dotiertem Träger

Von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB

Institut für physikalische Chemie der Universität München

Nach einer geschichtlichen Darstellung unserer theoretischen Vorstellungen über Mischkatalyse wird erörtert, ob der elektronische Faktor in der Kontaktkatalyse auch Fälle synergetischer Verstärkung zu verstehen hilft. Es werden Versuchsreihen beschrieben, in denen Kontaktträger als Halbleiter behandelt, d. h. in ihrem Gehalt an quasifreien Elektronen durch Zusätze verändert werden. Das auf ihnen aufgetragene katalytisch wirksame Metall erleidet dadurch Änderungen seiner Wirksamkeit, die auf einer geänderten Aktivierungs- (und Adsorptions-)Energie beruhen. Eine Deutung der Effekte auf Grund des Bändermodells der Metalle und der Halbleiter wird vorgeschlagen.

## Einleitung

Die Frage der Mischkatalysatoren stellt ein sehr altes Problem dar. Zur Deutung der erhöhten katalytischen Wirksamkeit eines heterogenen Phasengemenges hat *Mittasch* seinerzeit rein phänomenologisch die verschiedenen Möglichkeiten auseinandersetzt: 1. Die reine Additivität, wobei zwei Katalysatoren A und B in der Mischung einfach anteilig wirksam sind; 2. die gegenseitige Abschwächung; 3. die vollständige Vergiftung oder endlich 4. den uns hier interessierenden Fall der gegenseitigen Verstärkung, den sogenannten Promotor-Effekt. *Mittasch* selbst war in seinen Forschungsmethoden stets phänomenologisch oder pragmatisch und hat es immer abgelehnt, irgendwelche Deutungsversuche gewisser Erscheinungen zu geben, obgleich er selbst bereits gefunden hat, daß in bestimmten Beispielen, wie Kobalt-Molybdän und ähnlichen Systemen, diese Erhöhungen immer dort auftreten, wo im Zustandsdiagramm zweiphasige Gebiete liegen.

Wir haben schon in den dreißiger Jahren versucht, phänomenologisch die verschiedenen Mechanismen der Verstärkung zu unterscheiden. Bekannt ist, daß beim technischen Ammoniak-Kontakt, im wesentlichen durch röntgenographische Untersuchungen, festgestellt werden konnte, daß die Rolle des Aluminiumoxyds hauptsächlich darin besteht, die Sammelkristallisation des Eisens zu verhindern und damit den Eisenkontakt in seiner Oberflächenentwicklung und in der Zahl seiner Aktivzentren zu konservieren. Wir haben das „strukturelle Verstärkung“ genannt, und es scheint, daß dies der wesentliche Effekt im technischen Ammoniak-Kontakt ist. Aber es gibt eine ganze Reihe von anderen Fällen, wo diese Deutung nicht ausreicht und wo tatsächlich ganz spezifische Wirkungen der heterogenen Gemenge auftreten.

## Typen der Wechselwirkung

Wir haben damals ein Modellsystem untersucht, nämlich den Zerfall des Distickstoffmonoxyds zu Stickstoff und Sauerstoff, und haben durch einen glücklichen Griff drei Systeme gefunden, an denen man wirklich drei verschiedene Arten der Wechselwirkung von zwei Katalysatorkomponenten beobachten kann. Das ist einmal das System Zinkoxyd-Magnesiumoxyd, zweitens das System Magnesiumoxyd-Kupferoxyd und drittens das System Zinkoxyd-Kupferoxyd.

In Abb. 1 ist die katalytische Aktivität, bezogen auf Magnesiumoxyd bzw. Kupferoxyd als Standard, aufgetragen. Zinkoxyd-Magnesiumoxyd-Gemische wirken nahezu additiv; der kleine Durchhang ist zu erwarten, weil es sich um die Superposition von zwei Exponentialfunktionen handelt. Dagegen findet man im System Magne-

siumoxyd-Kupferoxyd (Kupferoxyd als Standard) keine Additivität, sondern eine Verstärkung.

Ebenfalls eine Verstärkung finden wir im System Zinkoxyd-Kupferoxyd. Hier geschieht aber folgendes: Die Kupferoxyde sind vorher bei 600 °C geglüht worden. Tun wir das nicht, dann ist die Wirksamkeit des reinen Kupferoxyds größer, und dann liegen die Zinkoxyd-Kupferoxyd-Katalysatoren so gut, wie man es bei solchen Messungen erwarten kann, auf der Linie der Additivität. Das würde also

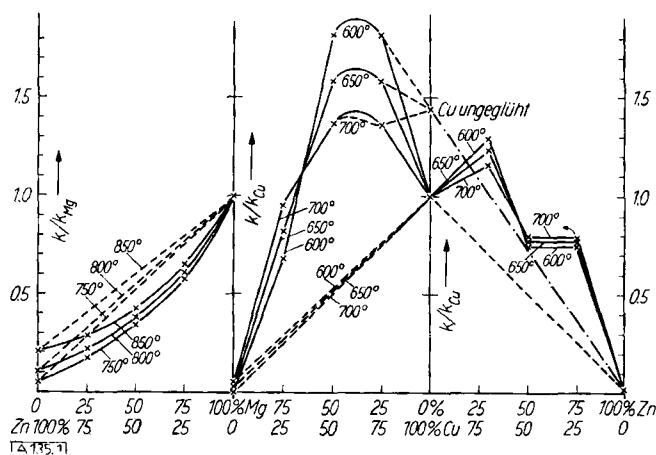


Abb. 1. Katalytischer Zerfall von  $N_2O$  an Oxyden

bedeuten, daß in diesem Falle das Zinkoxyd eine Träger-Rolle spielt, indem bei seiner Anwesenheit beim Glühen des Mischkatalysators das Kupferoxyd nicht den geglühten Zustand annimmt, sondern den ungeglühten Zustand beibehält. Das wäre also typisch eine strukturelle Verstärkung. Da die Messungen bei verschiedenen Temperaturen ziemlich dasselbe Ergebnis zeigen, sehen wir ohne weiteres, daß hier die Aktivierungsenergie des Kupferoxyds nicht verändert wird, sondern konstant bleibt. Seine Wirksamkeit bleibt beim Zusatz von Zinkoxyd an sich dieselbe, aber seine Rekristallisation wird verhindert.

Ganz anders im System Magnesium-Kupferoxyd. Hier wird die Additivität, bezogen auf ungeglühtes Kupferoxyd, stark überschritten, und zwar um so stärker, je niedriger die Temperatur ist. Das bedeutet aber, daß der Mischkatalysator eine geringere Aktivierungsenergie hat als das Magnesiumoxyd einerseits und das Kupferoxyd andererseits. Diesen Effekt, das Auftreten einer niedrigen Aktivierungsenergie im heterogenen System, haben wir in Anlehnung an eine alte Terminologie, die *Willstätter* bei den Fermenten eingeführt hat, als die „synergetische Verstärkung“ bezeichnet, also eine energetische Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen unter Bildung von Phasengrenzen, an denen die Aktivierungsenergie kleiner ist.

## Beeinflussung des Elektronen-Niveaus

Auf diese Weise könnte man also den Verstärkungseffekt zunächst einmal in zwei Gruppen trennen, die strukturelle Verstärkung, die man auch als „Sinterungsverhinderung“ bezeichnet hat, und die synergetische Verstärkung. Nun bleibt natürlich das Problem offen, das damals der rationalen Behandlung noch nicht zugänglich war, worauf die synergetische Verstärkung beruht. In der Zwischenzeit hat man bei einer ganzen Reihe von Reaktionen, meistens Redoxreaktionen, Hydrierungen, Dehydrierungen, Oxydationen und Reduktionen, den elektronischen Faktor der Katalyse kennengelernt und festgestellt, daß die Elektronendichte und die Lage des *Fermi*-Niveaus in einem Katalysator einen wenn auch nicht unmittelbaren, so doch eindeutigen Einfluß auf die Aktivierungsenergie ausüben.

Jetzt kann man sich folgende Frage stellen und damit auf unser Problem zurückkommen: Wenn die Lage des Elektronen-Niveaus im Katalysator die Aktivierungsenergie der Reaktionen beeinflußt, und wenn der Katalysator einen Fremdstoff enthält, der die Aktivierungsenergie beeinflußt, so ist dieser Zusatz sozusagen ein Katalysator der katalysierten Reaktion, ein Katalysator im Katalysator, und man könnte sich weiter fragen, ob vielleicht diese katalytische Wirkung des Trägers auf die Reaktion des getragenen Katalysatormaterials auch eine elektronische Wirkung ist.

### Nickel-Aufdampfschichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger

In diesem Zusammenhang haben wir zunächst einen gezielten Versuch gemacht. Träger (in Form von Pastillen) aus Aluminiumoxyd, von dem wir wissen, daß es ein n-Leiter ist, wurden in ihrer n-Leitfähigkeit durch Dotieren definiert verändert. Man kann die elektronische Leitfähigkeit des Aluminiumoxyds verkleinern, indem man Oxyde von Kationen kleiner Wertigkeit (beispielsweise zweiwertige, wie Nickeloxyd oder Berylliumoxyd) einbaut. Man kann andererseits die Leitfähigkeit und die Zahl der Elektronen pro Atom erhöhen, indem man vierwertige Kationen z. B. Germaniumdioxyd, einbaut. Wir können so verschieden dotierte Träger herstellen, die sich meßbar in ihrer Leitfähigkeit unterscheiden. Diese benutzen wir nun als Träger für ein Material, das katalytisch wirksam ist. D. h. wir haben auf diese Pastillen Nickel in dünner Schicht aufgedampft. Dann wirkt in allen Fällen Nickel als Katalysator, aber auf Trägern von verschiedenem Elektronengehalt. Wir wählten eine Testreaktion, von der wir wissen, wie sie auf den Elektronengehalt eines Katalysators anspricht, nämlich die Dehydrierung der Ameisensäure, die immer durch Erhöhung des *Fermi*-Niveaus eine Erhöhung der Aktivierungsenergie und durch Erniedrigung des *Fermi*-Niveaus eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie erfährt. Wir wissen weiter von dieser Reaktion, daß sie vom Aluminiumoxyd nicht katalysiert wird. Wir untersuchten die Aktivierungsenergie dieser Reaktion an drei Nickelkatalysatoren, deren Träger entweder nach größerer oder nach geringerer Leitfähigkeit hin dotiert worden waren.

Abb. 2 zeigt das Ergebnis. Als Abszisse ist die Leitfähigkeit der Aluminiumoxyd-Pastillen in  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  aufgetragen, als Ordinate die Aktivierungsenergie der Ameisensäuredehydrierung. Auf das Aluminiumoxyd ist einmal Silber, einmal Kobalt und einmal Nickel aufgedampft. Wir sehen in allen Fällen, daß, je weniger Elektronen der Träger enthält, umso geringer die Aktivierungsenergie der Reaktion am aufgedampften Metall ist. Das würde also heißen, daß die Synergie zwischen Aluminiumoxyd und dem Metall darin besteht, daß das Aluminiumoxyd wegen seines ge-

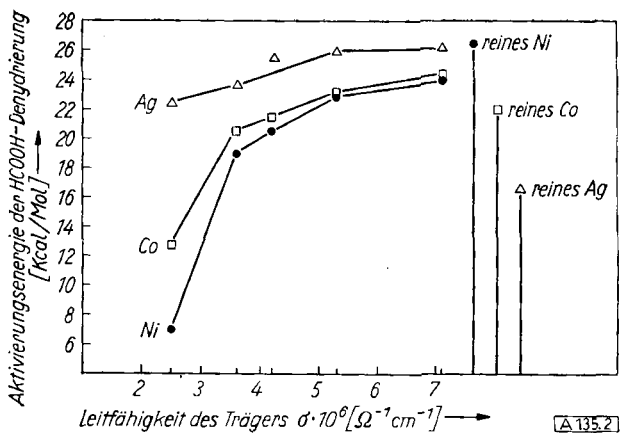


Abb. 2. Aktivierungsenergie des Ameisensäure-Zerfalls in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit des dotierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators

ringen Elektronengehaltes, also wegen seines Elektronen-hungers, Elektronen aus dem Metall abziehen kann, und dadurch wird der Übertritt von Elektronen aus der Ameisensäure ins Metall zur Bildung der Chemisorptionsbindung und Bildung des Übergangszustands erleichtert. Das ist ein erstes Beispiel, und man muß versuchen, möglichst viele Fälle auszuwählen, aus denen zu ersehen ist, wie weit dieser Gesichtspunkt tragfähig ist.

### Einbau von Nickel-Kristalliten in $\text{ZnO}$ -Träger

Wir sind dann von dieser Aufdampfmethod abgegangen, weil wir erwarteten, daß dasselbe auch passiert, wenn man in einer Matrix irgendeines Trägers kleine Kristallite des katalytisch wirksamen Metalls einbaut. So wurden Mischkatalysatoren mit Zinkoxyd als Träger hergestellt und dieses Zinkoxyd dabei dotiert, entweder mit Lithium nach geringer Elektronenzahl oder mit Gallium nach erhöhter Elektronenzahl hin. Die Nitrate dieser Zink-Katalysatoren wurden mit Nickelnitrat zusammen verglüht und ergaben nach der Reduktion Nickel-Zinkoxyd-Katalysatoren, in denen das Nickel in Form von kleinen Kristalliten in der Zinkoxyd-Matrix sitzt. An diesem Katalysator haben wir eine andere Donator-Reaktion untersucht, die Elektronen bei der Aktivierung an den Katalysator abgibt, nämlich die Hydrierung des Äthylens. In Abb. 3 ist nicht die Aktivierungsenergie, sondern die Reaktionsgeschwindigkeit selbst

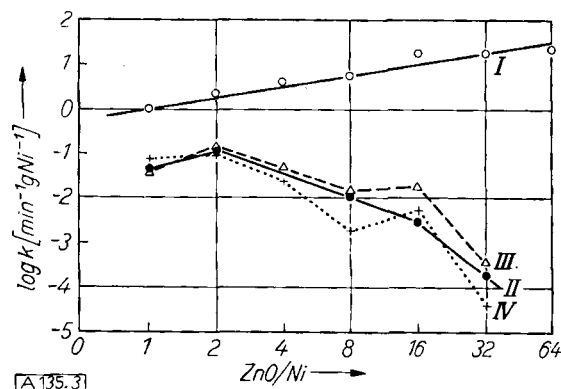


Abb. 3. Hydrierung des Äthylens

gegen das Verhältnis Zinkoxyd zu Nickel aufgetragen. Bei Katalysatoren, die ohne Dotierung einfach durch gemeinsame Fällung von Zinkoxyd und Nickeloxyd hergestellt sind, nimmt die Wirksamkeit pro Atom Nickel mit dem Zinkoxydgehalt zu. Das wäre also ein Fall, der im *Mittasch*-Schema der sogenannten Trägerwirkung ent-

spricht. Auch wenn der Nickelgehalt abnimmt, bleibt noch die Nickelwirksamkeit dieselbe; sie nimmt deshalb pro Atom Nickel zu, weil die Dispersität des Nickels zunimmt.

Wenn man mit geglühten Nitraten arbeitet, ist das umgekehrte der Fall; dann nimmt die Wirksamkeit pro Atom Nickel bei zunehmendem Zinkoxydgehalt ab, weil das Zinkoxyd in zunehmendem Maße die Nickelteilchen umhüllt und sie nicht wirksam werden läßt. Worauf es uns aber hier ankommt, sind die beiden punktierten Kurven. Kurve III gilt für die mit Lithium dotierten Zinkoxydproben, Kurve IV für die mit Gallium dotierten Zinkoxydproben. Die hydrierende Wirksamkeit des Nickels ist größer, wenn das Zinkoxyd wenig Elektronen enthält, als wenn es viele Elektronen enthält.

Die Äthylen-Hydrierung ist jedoch eine kinetisch recht komplizierte Reaktion, so daß der Vergleich von Geschwindigkeiten bei einer Temperatur nicht sehr viel besagt. Wir haben deshalb durch eine kinetische Analyse auch die Aktivierungsenergien und Adsorptionsenergien bei Lithium- und Gallium-dotiertem Träger des Nickels gemessen. Während bei Lithium-Dotierung, wie auch bei gewöhnlichen Nickel-Katalysatoren, ein Temperaturoptimum dadurch hervorgebracht wird, daß die thermische Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei hoher Temperatur durch die Desorption des Äthylens überholt wird, ist dies bei Gallium-Dotierung des Trägers nicht mehr der Fall: Die Erhöhung der Elektronenkonzentration und -energie hat zur Folge, daß nunmehr die Aktivierungsenergie erhöht und die Adsorptionsenergie erniedrigt wird, so daß die Desorption bei keiner noch so hohen Temperatur mehr die Oberhand gewinnt und deshalb das Temperatur-Optimum verschwindet. Damit ist auch für diesen verwickelten Fall gezeigt, daß der Nickel-Katalysator durch die Dotierung seines Trägers energetisch verbessert und verschlechtert werden kann.

#### Ammoniak-Kontakte

Nachdem sich unsere Vorstellungen in zwei Fällen bewährt hatten, sind wir zum technischen Ammoniak-Katalysator übergegangen, der nicht nur aus Eisen und Aluminiumoxyd besteht, sondern immer auch 0,5 bis 1% Kalium enthalten muß, um gut wirksam zu sein. Wir nahmen an, daß die Rolle des Kaliums ganz ähnlich ist, wie wir sie bei vielen anderen Dotierungen gefunden haben. Genau wie Nickeloxyd oder Berylliumoxyd im Aluminiumoxyd die n-Leitung vermindern, so muß auch Kalium als niederwertiges Kation die n-Leitung des Aluminiumoxyds vermindern. Es könnte sein, daß die Rolle des Kaliums darin besteht, daß es das Elektronenniveau des Aluminiumoxyds erniedrigt und damit indirekt wieder Elektronen aus dem katalytisch wirksamen Eisen abzieht. Um das zu prüfen, wird man eine Reaktion nehmen, die eine notorische Donator-Reaktion ist, also zum Beispiel unsere Ameisensäure-Dehydrierung. Bei der Ammoniaksynthese selbst wissen wir zu wenig über den Ablauf. Geschwindigkeitsbestimmend scheint bei der Ammoniaksynthese wohl im wesentlichen die Bildung eines Eisennitrids zu sein, aber irgendwie muß ja der Wasserstoff mitspielen.

Wir stellten also Ammoniak-Katalysatoren mit und ohne Kaliumgehalt her und untersuchten die Aktivierungsenergie der Ameisensäure-Dehydrierung. An kompaktem Eisen ergibt sich für die Ameisensäure-Dehydrierung eine Aktivierungsenergie von 20 kcal/Mol. Wenn das Eisen aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch Reduktion hergestellt wird, entsteht zunächst Eisen in einer Matrix von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; es stellt sich dann heraus, daß die Aktivierungsenergie zwischen 30 und 40 kcal/Mol liegt. Der Katalysator wird dann schlechter, weil die Ameisensäure am  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dehydratisiert wird. Dabei entsteht

Wasser, und dieses ist ein Gift für Eisen-Katalysatoren, weil es das Eisen reoxydiert.

Am Eisen, das in reines Aluminiumoxyd eingebaut ist, fanden wir 18 kcal/Mol, es ist also bereits ein gewisser Effekt erkennbar. Wenn wir in dieses Aluminiumoxyd 1% Kalium einbauen, finden wir 13 kcal/Mol und mit dem Ammoniak-Kontakt der BASF ebenfalls 13 kcal/Mol. Wenn wir 2% Kalium einbauen, kommen wir sogar auf 7 kcal/Mol herunter.

Wenn das Elektronen-Niveau im Aluminiumoxyd der maßgebende Faktor ist, dann muß auch das Umgekehrte möglich sein, dann muß sich auch durch Zusatz von höherwertigen Kationen die Aktivierungsenergie erhöhen lassen. Das ist auch der Fall. Baut man in Aluminiumoxyd, das 1% Germaniumdioxid enthält und das eine erhöhte Leitfähigkeit aufweist, Eisen ein, dann findet man eine Aktivierungsenergie von 23 kcal/Mol.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , das die höchsten Werte ergab, ist in der Tat als der beste n-Typ-Halbleiter bekannt. Es ist also zweifellos ein solcher Effekt da; inwieweit er aber bei der Ammoniaksynthese selbst eine Rolle spielt, soll erst noch untersucht werden.

#### Deutung

Zur Deutung (Abb. 4) wollen wir uns einen halbleitenden Träger mit irgendeinem *Fermi*-Niveau vorstellen, der also ein volles Valenzband und ein praktisch leeres Leitfähigkeitsband hat. Wir tragen auf ihn ein Metall auf, das ein

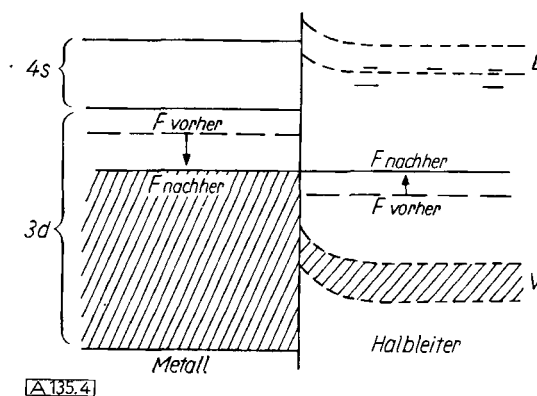


Abb. 4. Energieschema bei Berührung von Metall und Halbleiter

teilweise gefülltes Leitfähigkeitsband und seine Valenzbänder hat. Wenn jetzt die beiden *Fermi*-Niveaus verschieden sind, d. h. wenn die Austrittsarbeit am Metall kleiner ist als am Halbleiter, dann müssen sich bei Kontakt die *Fermi*-Niveaus auf gleiche Höhe einstellen. Das bedeutet, daß ein Elektronenfluß vom Metall in den Halbleiter stattfindet. Wir können auch sagen, daß eine chemische Verbindung zwischen dem Metall und dem Halbleiter gebildet wird auf Kosten der Elektronen, die das Metall an die Bindung abgibt. Wenn das der Fall ist, dann wird das Elektronen-Niveau in dem Metall gesenkt, und wir haben gerade das, was wir brauchen, um eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie unserer Donator-Reaktionen zu erzielen. Denn jetzt benötigt man weniger thermische Aktivierungsenergie, um etwa Ameisensäure in einen solchen Zustand zu bringen, in dem sie Valenzelektronen an unbesetzten Zuständen des Metalls anteilig werden läßt. Das ganze System ist sozusagen ein chemischer Gleichrichter, wobei die Elektronen in der einen Richtung leichter übergehen als in der entgegengesetzten Richtung und wobei die Aktivierungsenergie in der Richtung, in der die Elektronen fließen, erniedrigt wird. Dies also hat man unter „synergetischer Verstärkung“ eigentlich zu verstehen.

Eingegangen am 28. März 1961 [A 135]