

## Methanolsynthese

## MOCVD-Beladung mesoporöser Silicatmatrizen mit Cu/ZnO: neuartige Trägerkatalysatoren für die Methanolsynthese\*\*

Ralf Becker, Harish Parala, Frank Hipler,  
Olga P. Tkachenko, Konstantin V. Klementiev,  
Wolfgang Grünert, Hagen Wilmer, Olaf Hinrichsen,  
Martin Muhler, Alexander Birkner, Christof Wöll,  
Sven Schäfer und Roland A. Fischer\*

Das Cu/ZnO-System ist die Basis der industriellen Methanolsynthese<sup>[1]</sup> und eine wichtige Komponente der Brennstoffzellentechnologie.<sup>[2]</sup> Es gilt als Prototyp für synergetische Metall-Träger-Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse.<sup>[3]</sup> So zeigen Aufnahmen mit hochauflösender In-situ-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) dynamische Formveränderungen ZnO-fixierter Cu-Nanokristallite (2–3 nm) in Abhängigkeit vom Redoxpotential der Gasphase.<sup>[4]</sup> Unter den reduzierenden Bedingungen (H<sub>2</sub>/CO) der Methanolsynthese flachen die Cu-Partikel ab und benetzen verstärkt den ZnO-Träger. Zudem besteht eine positive Korrelation zwischen dem Verspannungsgrad ZnO-unterstützter Cu-Nanopartikel und der katalytischen Aktivität.<sup>[5]</sup> Auch die Bildung von Cu/Zn-Legierungen hat Bedeutung, wie die Promotierung von Cu(111)-Oberflächen infolge Zn-Abscheidung belegt.<sup>[6]</sup> Gemeinsames Motiv der Diskussion sind CuZnO<sub>x</sub>-Spezies an den Cu/ZnO-Kontaktstellen, was im Einklang mit jüngsten theoretischen Untersuchungen steht.<sup>[7]</sup> Diese Befunde inspirierten uns, nach Wegen zu einer molekularen Kontrolle über den Cu/ZnO-Grenzflächenkontakt zu suchen und Ansätze zu finden, diesen zu maximieren.

[\*] Dr. R. Becker, Dr. H. Parala, Dr. F. Hipler, Prof. Dr. R. A. Fischer  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II –  
Organometallics & Materials Chemistry  
Ruhr-Universität Bochum, 44870 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-321-4174  
E-mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de

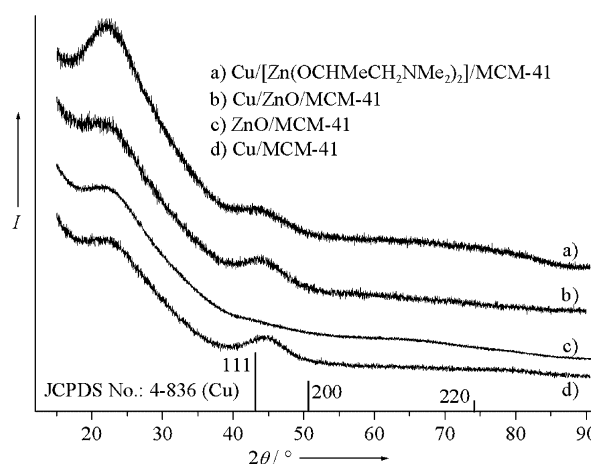
Dr. O. P. Tkachenko, Dr. K. V. Klementiev, Prof. Dr. W. Grünert,  
Dr. H. Wilmer, Priv.-Doz. Dr.-Ing. O. Hinrichsen, Prof. Dr. M. Muhler  
Lehrstuhl für Technische Chemie  
Ruhr-Universität Bochum, 44870 Bochum (Deutschland)  
Dr. A. Birkner, Prof. Dr. C. Wöll  
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I  
Ruhr-Universität Bochum, 44870 Bochum (Deutschland)  
Dipl.-Chem. S. Schäfer  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I –  
Cluster and Coordination Chemistry  
Ruhr-Universität Bochum, 44870 Bochum (Deutschland)

[\*\*] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse“. Dem Kollegen H. Gies sei für die Überlassung von hochwertigen Proben MCM-48 herzlich gedankt.

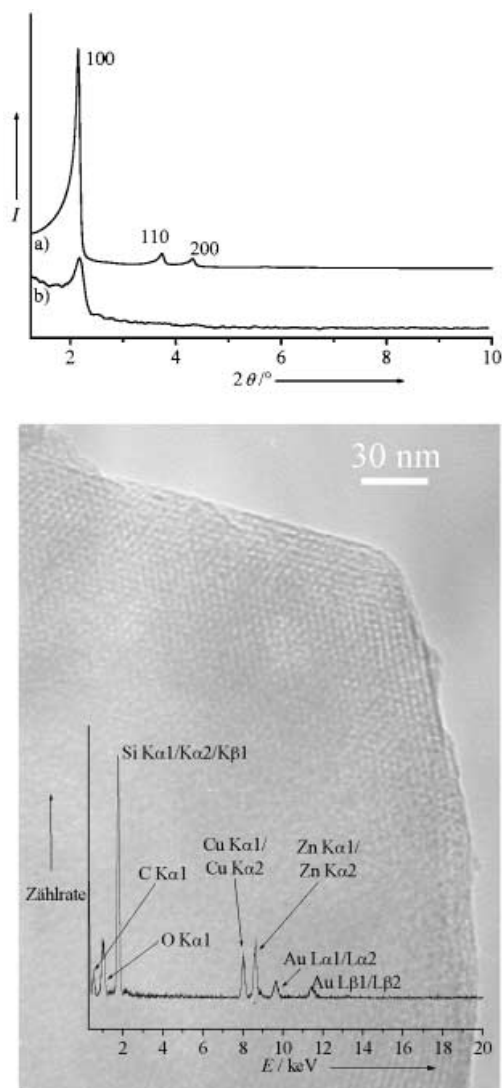
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Periodische mesoporöse Silicatmaterialien (PMS) wie MCM-41, MCM-48 und SBA-15 haben sich aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberflächen und der im unteren nm-Bereich präzise einstellbaren Porenstruktur als ausgezeichnete Träger für viele katalytisch aktive Spezies erwiesen. Besonders Cu/PMS- und CuO<sub>x</sub>/PMS-Materialien werden intensiv untersucht.<sup>[8]</sup> Über Cu/ZnO/PMS-Katalysatoren ist hingegen nur wenig bekannt.<sup>[9]</sup> Neben konventionellen, wässrigen Imprägnier-/Calciniervorgängen kommt für die Beladung der PMS die Metallorganische Chemische Dampfabcheidung (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) in Betracht.<sup>[10]</sup>

Setzt man 350 mg reines, frisch calciniertes MCM-41<sup>[11]</sup> ( $\phi_{\text{BJH}} = 2.7 \text{ nm}$ ,  $S_{\text{BET}} = 712 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) im statischen Vakuum (0.1 Pa) dem Dampf von 1 g des blau-violetten Cu-Vorläufers [Cu(OCHMeCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**1**)<sup>[12]</sup> bei 340 K in einem dicht versiegelten Schlenk-Rohr aus, so färbt sich das farblose Silicatmaterial hellblau. Der Cu-Vorläufer **1** bleibt dabei intakt, wie der Vergleich der IR-Daten von beladenem MCM-41 mit denen von reinem **1** belegt (siehe Hintergrundinformationen). Die Adsorption ist stark, **1** lässt sich auch bei erhöhter Temperatur (373 K) im dynamischen Vakuum (0.1 Pa, 24 h) nicht desorbieren. Das Fehlen der sonst bei 3745 cm<sup>-1</sup> beobachteten IR-Bande für freie Silanolgruppen deutet auf eine Wechselwirkung der Porenwände mit **1** über Wasserstoffbrücken hin. Behandelt man in einem zweiten Schritt den mit **1** beladenen Träger mit 0.5 g Diethylzink-Dampf in einem Schlenk-Rohr bei 300 K und 0.1 Pa, so erfolgt allmählich ein Farbumschlag von Hellblau nach Rotbraun. Im Röntgenpulverdiffraktogramm einer unter Inertgas in einer Kapillare präparierten Probe des Materials tritt bei  $2\theta = 44.70^\circ$  eine schwache, sehr breite Struktur auf, die dem Reflex der (111)-Netzebene kleiner Cu-Partikel zugeordnet werden kann (Abbildung 1 und 2). <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektroskopie ergab, dass [Zn(OCHMeCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) als Nebenprodukt entsteht (siehe Hintergrundinformationen). Diese in den Nanoröhren der PMS ablauf-

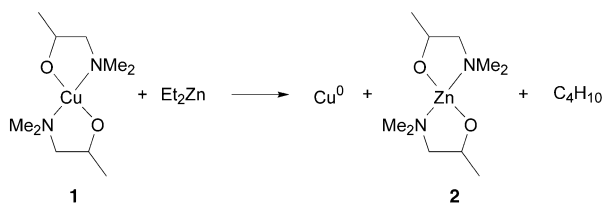


**Abbildung 1.** Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben: a) die bei Zimmertemperatur erhaltene Vorstufe Cu/[Zn(OCHMeCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]/MCM-41, b) die katalytisch aktive Probe Cu/ZnO/MCM-41 sowie die Vergleichsproben c) ZnO/MCM-41 und d) Cu/MCM-41. Zur Orientierung sind die (111)-, (200)- und (220)-Reflexlagen polykristallinen Kupfers an der Abszisse markiert.



**Abbildung 2.** Kleinwinkel-Pulverdiffraktogramme von a) leerem, calciniertem MCM-41 und b) Cu/ZnO/MCM-41. Der charakteristische Intensitätsabfall von (b) gegenüber (a) ist ein Hinweis auf die Beladung der Poren.<sup>[11]</sup> In der unten abgebildeten TEM-Aufnahme einer Cu/ZnO/MCM-41-Probe ist deutlich die intakte Porenstruktur zu erkennen; Kupfer- oder Zinkoxidpartikel sind aufgrund ihrer geringen Größe jedoch nicht zu identifizieren. Die Anwesenheit von Kupfer und Zink wird durch das zugehörige EDX-Spektrum belegt.

fende Reaktion entspricht der in Lösung nachvollziehbaren quantitativen Umsetzung gemäß Schema 1, bei der Cu-Metall ausfällt (XRD), das Zinkalkoxid **2** in Lösung bleibt (NMR) und Butan als Gas entweicht (GC-MS). Bei einer Absenkung



**Schema 1.** Reaktion von **1** mit Diethylzink in den Nanoröhren des MCM-41-Trägermaterials.

der Reaktivität der eingesetzten Alkylzinkverbindung, z. B. durch Einsatz sehr sperriger Reste wie C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, blieb die Alkyl/Alkoxid-Metathese aus, und es wurden zweikernige Alkylzink/Kupferalkoxid-Komplexe isoliert. Diese konnten strukturell charakterisiert werden. Ihre Feststoff-Pyrolyse führte bislang nur zu mikrokristallinen, katalytisch inaktiven Cu/ZnO-Materialien.<sup>[13]</sup>

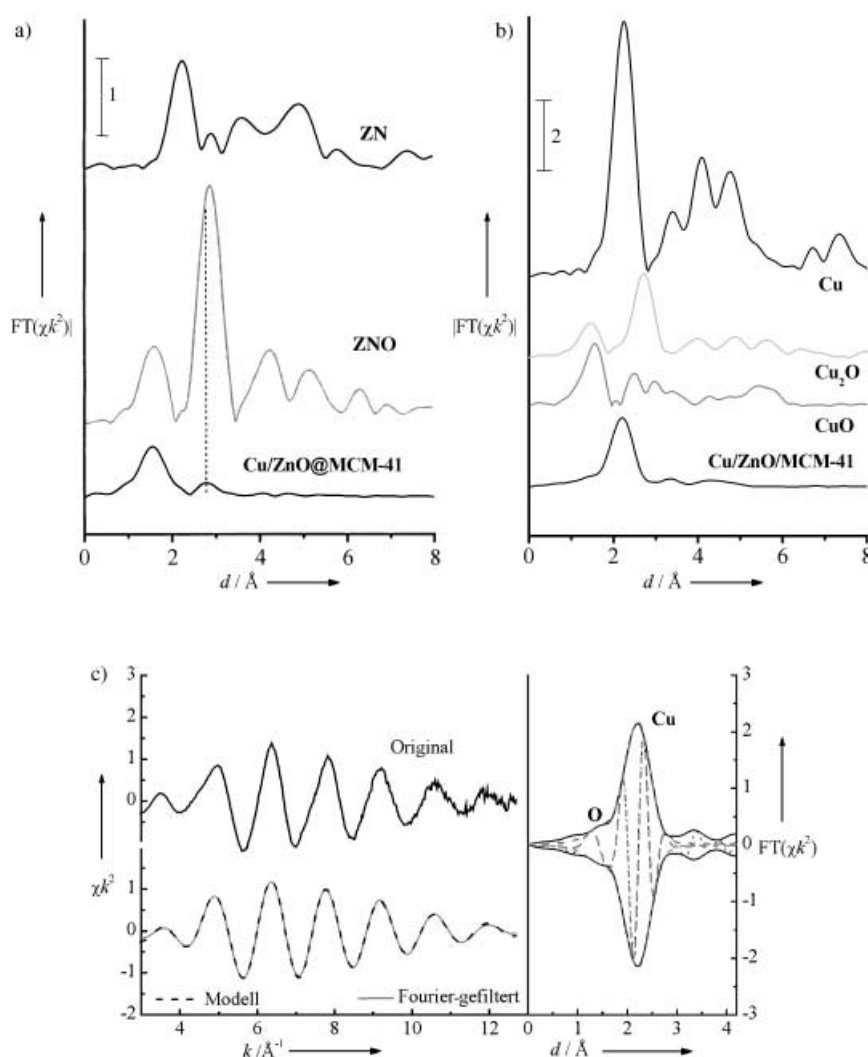
Schonendes Tempern der so erhaltenen Cu/[Zn(OCHMe-CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]/PMS-Proben bei 623 K im dynamischen Vakuum (0.1 Pa, 2 h) liefert weitgehend CH<sub>x</sub>-freie Materialien, die nach wie vor einen sehr breiten Cu(111)-Reflex zeigen. Röntgenographische Hinweise auf ZnO-Nanokristallite fehlen jedoch (Abbildung 1). Die spezifischen Cu-Oberflächen der Cu/ZnO/PMS-Proben wurden vor und nach den Katalysatortests zu jeweils 5–6 m<sup>2</sup><sub>Cu</sub> g<sup>-1</sup> bestimmt (Tabelle 1).<sup>[14]</sup> Die Methanol-Produktionsleistungen zwischen 19 und 130 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> liegen im Bereich der durch Copräzipitation und Calcinierung präparierten, binären Cu/ZnO-Katalysatoren oder übertreffen diese im Falle der MCM-48-Probe überraschend deutlich. Die dreidimensionale Porenstruktur des MCM-48-Trägers erlaubt eine effizientere Diffusion im Vergleich zu MCM-41. Die Reduktion von an Luft gelagerten, vollständig oxidierten Proben (Verschwinden des Cu(111)-Reflexes) mit H<sub>2</sub> regenerierte die ursprüngliche Aktivität bzw. Cu-Oberfläche. Die Vergleichsproben Cu/MCM-41 (10–12 Gew.-%; 5–7 m<sup>2</sup><sub>Cu</sub> g<sup>-1</sup>) und ZnO/MCM-41, die durch Tempern von [M(OCHMeCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]/MCM-41 (M = Zn, Cu) bzw. Behandlung von MCM-41 mit Diethylzink-Dampf und Calcinierung erhalten wurden, erwiesen sich als inaktiv. Für frisch hergestellte Cu/ZnO/PMS-Proben wurden im Verlauf der ersten Oxidations-/Reduktionszyklen (N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>) ungewöhnlich hohe Werte für die „scheinbaren“ Cu-Oberflächen von 50–60 m<sup>2</sup><sub>Cu</sub> g<sup>-1</sup> gemessen, die später aber auf das charakteristische Niveau von 5–6 m<sup>2</sup><sub>Cu</sub> g<sup>-1</sup> abfielen. Diese Diskrepanz geht offenbar nicht auf Sintern der Cu-Partikel zurück, sondern ist durch die an die Porenwand des PMS gebundenen und, bezogen auf Schema 1, überschüssigen O-Zn-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen (Festkörper-NMR, siehe Hintergrundinformation) bedingt, welche ebenfalls durch N<sub>2</sub>O oxidiert werden.

Die EXAFS-Spektren (Abbildung 3) von Cu/ZnO/MCM-41 bestätigen das Vorliegen sehr kleiner Cu-Aggregate. Die ermittelte Koordinationszahl von 5.8 und der recht hohe Debye-Waller-Faktor der ersten Metallschale deuten auf einen hohen Grad an Fehlordnung hin. Bei Annahme sphärischer, monodisperser Partikel lässt sich ein Durchmesser von 0.7 nm errechnen, was einem Cluster von 13 Cu-Atomen entspricht.<sup>[15]</sup> Auch wenn eine Unterschätzung der Teilchengröße wegen der Korrelation von Koordinationszahl und Debye-Waller-Faktor anzunehmen ist, zeigt das fast völlige Fehlen höherer Koordinationsschalen, dass die charakteristische Dimension der Partikel sicher unter dem Porenradius von 2–3 nm liegt. Die Cu-Aggregate liegen in einer Teilchengrößenverteilung vor, von der die Röntgenbeugung nur die grobdispersen Anteile (um 2 nm) registriert. Der aus der Cu(111)-Reflexlage von  $2\theta = 44.35^\circ$  berechnete Cu-Cu-Abstand von 2.5 Å entspricht dem aus den EXAFS-Daten gewonnenen Wert von 2.51 Å und ist gegenüber dem Cu-Cu-Abstand der Bulk-Phase von 2.56 Å verkleinert (Effekt

**Tabelle 1:** Katalyserelevante Eigenschaften der Proben Cu/ZnO/PMS.

	Produktionsrate <sup>[a]</sup> in $[\mu\text{mol}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{h}^{-1}]$ bei			$\mu\text{mol}_{\text{MeOH}} \text{h}^{-1} \text{m}_{\text{Cu}}^{-2}$	Gew.-% Cu	Gew.-% Zn
	$4.6 \text{ m}_{\text{Cu}}^2 \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$	$6.2 \text{ m}_{\text{Cu}}^2 \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$	$5.8 \text{ m}_{\text{Cu}}^2 \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$			
Cu/ZnO <sup>[b]</sup>	71	86	80	13.8	10–90	10–75
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[b]</sup>	167	184	172	29.7	30–50	20–40
Cu/ZnO/MCM-41	19			4.1	6.85	10.44
Cu/ZnO/MCM-41		36		5.8	9.30	15.57
Cu/ZnO/MCM-48			130	22.4	10.62	21.95
Cu-Oberfläche						
Cu/MCM-41		$5\text{--}7 \text{ m}_{\text{Cu}}^2 \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$		n.n. <sup>[c]</sup>	10–12	–
ZnO/MCM-41		–		n.n. <sup>[c]</sup>	–	20.75

[a] Die Kupferoberfläche wurde mittels N<sub>2</sub>O-RFC bestimmt (RCF = Reaktivfrontchromatographie).<sup>[14]</sup> Nach einer Vorbehandlung mit verdünnter H<sub>2</sub>-Atmosphäre (2 Vol.-%), wurde N<sub>2</sub>O (1 Vol.-% N<sub>2</sub>O in He, 300 K) über den Katalysator geleitet und die Kupferoberfläche aus der freigesetzten Menge Stickstoff berechnet (Dichte an Cu-Oberflächenatomen:  $1.47 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ ). Die Methanol-Syntheseaktivität wurde unter Normaldruck und einer Temperatur von 493 K untersucht. Als Synthesegas wurde eine Mischung aus 72% H<sub>2</sub>, 10% CO, 4% CO<sub>2</sub> und 14% He verwendet. Die angegebenen Daten wurden nach 2 h Reaktionszeit gewonnen. Aufgrund des bei Normaldruck geringen Stoffumsatzes konnten außer Methanol keine anderen Produkte detektiert werden. [b] Katalysespezifische Daten von klassisch hergestellten Katalysatoren, deren Methanol-Syntheseleistung unter analogen Bedingungen wie die der Cu/ZnO/PMS-Proben ermittelt wurde. Aus der Regressionsanalyse (Produktionsrate in Abhängigkeit von der Cu-Oberfläche der Katalysatoren unterschiedlicher Metallkonzentration) wurden die Produktionsraten auf die in den Cu/ZnO/PMS gefundenen Cu-Oberflächen inter- (Cu/ZnO) bzw. extrapoliert (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die Daten stammen aus Lit. [21]. [c] Nicht nachweisbar.



**Abbildung 3.** a) Zn<sub>K</sub>- und b) Cu<sub>K</sub>-EXAFS-Spektren (Betrag der Fourier-Transformierten) von Cu/ZnO/MCM-41 und Referenzsubstanzen, c) Analyse des Spektrums von Cu/ZnO/MCM-41; Modellparameter: Nachbar Cu: Abstand ( $d$ ) =  $2.512 \pm 0.002 \text{ \AA}$ , Koordinationszahl ( $N$ ) =  $5.8 \pm 0.3$ , Debye-Waller-Faktor ( $\sigma^2$ ) =  $(9.6 \pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ , Nachbar O:  $d = 1.86 \pm 0.04 \text{ \AA}$ ,  $N = 0.3 \pm 0.1$ ,  $\sigma^2 = (7 \pm 0.11) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ .

kleiner Teilchen<sup>[16]</sup>). Die Herkunft der gefundenen Cu-O-Koordination ist nicht sicher zu deuten. Angesichts der geringen mittleren Teilchengröße liegt es nahe, dass O-Atome der Porenwand bereits im EXAFS-Spektrum registrierbar sind.<sup>[17]</sup> Es ist aber nicht auszuschließen, dass ein kleiner Anteil des Kupfers als Cu<sup>+</sup> vorliegt. Der Vergleich der Zn<sub>K</sub>-Spektren mit Testsubstanzen (Abbildung 3a) ergibt weder für ZnO noch für Zn Übereinstimmung. So findet sich für die erste O-Sphäre eine zu geringe Intensität; die zweite Sphäre (Zn) fehlt fast ganz. Mit Si und Zn als übernächsten Nachbarn ist die Anpassung gut, was im Einklang mit dem Fehlen freier Silanolgruppen (Festkörper-NMR und IR) auf eine Belegung der Porenwand mit ZnO hindeutet. Der Aggregationsgrad der ZnO-Komponente ist sehr gering. Ähnliches gilt für ZnO/PMS-Materialien, die über wässrige Imprägnier-/Calciniervorgänge erhalten wurden.<sup>[9]</sup> Eindeutige Hinweise auf CuZnO<sub>x</sub>-Spezies bzw. Cu-O-Zn-Koordination konnten aus den Daten nicht abgeleitet werden.

Cu-basierte Katalysatoren für die Methanolsynthese lassen sich in drei Klassen einteilen: in die binären Systeme Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) und Cu/ZnO (II) sowie das ternäre System Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III). Für klassisch präparierte Materialien korreliert die Aktivität auf jeweils unterschiedlichem Niveau, von I nach III ansteigend, linear mit der spezifischen Cu-Oberfläche.<sup>[18]</sup> Unsere für die Probe Cu/ZnO/MCM-48 gefundene Aktivität von  $130 \mu\text{mol}_{\text{g}_{\text{Kat}}}^{-1} \text{h}^{-1}$  liegt weit oberhalb

der für binäre Cu/ZnO-Katalysatoren gleicher spezifischer Oberfläche zu erwartenden und liegt sogar im Bereich von Materialien der Klasse **III**. Wechselwirkungen der Cu-Teilchen mit der Silicatmatrix sind dafür kaum verantwortlich, denn Cu/PMS-Vergleichsproben waren inaktiv, und die Porenwände der aktiven Cu/ZnO/PMS-Proben sind, wie oben ausgeführt, offenbar mit ZnO belegt. Vielmehr scheint der positive Effekt aus der simultan hohen Dispersion von Cu- und ZnO-Komponenten zu resultieren. Eine aggregierte, (nano-)kristalline ZnO-Phase, wie sie nach Copräzipitations-Calcinierungs-Rezepturen zwangsläufig anfällt, ist für den synergetischen Effekt nicht erforderlich. Dem entsprechen die zitierten Cu/Zn-Legierungsbildung sowie unsere weiteren Beobachtungen, dass die kurze Behandlung eines klassisch hergestellten Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit Diethylzink-Dampf ein Material mit einer Aktivität jenseits üblicher Werte für ternäre Systeme ergab.<sup>[18]</sup> Außerdem führte die Verwendung eines besonders oberflächen- und defektreichen nanodispersen ZnO-Trägermaterials (153 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), das durch Feststoffpyrolyse von [(Me<sub>3</sub>SiO)ZnMe]<sub>4</sub> gewonnen wurde, zu einem ungewöhnlich aktiven, binären Cu/ZnO-Katalysator.<sup>[18]</sup>

Die Perspektiven der MOCVD-Beladung von PMS-Trägermaterialien für die Cu/ZnO-Katalysatorpräparation liegen somit auf der Hand. Nicht nur die Variation von Dimension und Gefüge der Poren (z. B. MCM-41 im Gegensatz zu MCM-48) sondern auch die Ausschöpfung der Chemie der Vorläufersubstanzen erlaubt eine molekulare Kontrolle über den Cu/ZnO-Kontakt. Die MOCVD-Beladung von PMS-Trägern mit dem ternären Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System unter Verwendung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Vorläufern bietet sich an. Einer simultanen Maximierung der spezifischen Cu-Oberflächen und des Cu/ZnO-Grenzflächenkontaktes (oder der ZnO-Dispersion), und damit einer Steigerung der Katalyseaktivität weit über das bislang Mögliche hinaus, sollte grundsätzlich nichts im Wege stehen.

### Experimentelles

Cu/ZnO/MCM-41: 350 mg frisch synthetisiertes<sup>[11]</sup> calciniertes und trockenes MCM-41 werden zusammen mit 1 g **1** in separaten Glaschiffchen in einem Schlenk-Rohr platziert und im statischen Vakuum (0.1 Pa) 2 h auf 340 K erwärmt. 200 mg des blau gefärbten Produktes und ca. 0.5 g Diethylzink werden nebeneinander positioniert und im statischen Vakuum (0.1 Pa) 2 h bei Raumtemperatur belassen. Die Variation der Bedampfungszeit, Temperatur, Stoffmengen und PMS-Material führt zu unterschiedlichen Beladungen (Tabelle 1). Zur Erzeugung des ZnO wird die Probe Cu/[Zn(OCHMeCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]/MCM-41 unter Schutzgas entnommen und anschließend im dynamischen Vakuum (0.1 Pa) bei 623 K 2 h getempert. Entsprechend wird mit anderen PMS-Materialien wie MCM-48 verfahren.

Cu/MCM-41 und ZnO/MCM-41: 20 min Tempern von [Cu(OCHMeCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]/MCM-41 im dynamischen Vakuum (0.1 Pa) bei 523 K liefert Cu/MCM-41. Analog erhält man ZnO/MCM-41 unter Verwendung von **2** als ZnO-Vorläufer nach Tempern der Zwischenstufe [Zn(OCHMeCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]/MCM-41 bei 623 K (0.1 Pa, 2 h). [Zn(OCHMeCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]/MCM-41 wurde durch die Imprägnierung von MCM-41 mit einer Lösung von 1 g **2**<sup>[19]</sup> in 40 mL Pentan und mehrmaliges Waschen des abgetrennten Feststoffes erhalten. Alternativ ist ZnO/PMS durch Behandlung der Träger mit Diethylzink-Dampf und anschließender Calcinierung erhältlich.

Charakterisierung der Proben: (siehe auch Hintergrundinformationen) Die Röntgenpulverdiffraktogramme (PXRD) wurden mit einem D8-Advance-Bruker-AXS-Diffraktometer mit CuK $\alpha$ -Strahlung

( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) in  $\theta$ -2 $\theta$ -Geometrie und einem positionssensitiven Detektor aufgezeichnet (Kapillartechnik, Schutzgas). Sämtliche Diffraktogramme sind mittels Profile Plus 2.0.1 unter Verwendung einer Pseudo-Voigt-Funktion angeglichen worden. TEM-Untersuchungen wurden mit einem Hitachi-H-8100-Gerät bei 200 kV mit einem Wolfram-Filament durchgeführt (Präparation und Luftausschluss, Gold-Grids Plano, Vakuumtransferhalter). Röntgenabsorptionsspektren (XAS) wurden am Hasylab (DESY, Hamburg) an Station X1 an einem Si(311)-Doppelkristallmonochromator in Transmission aufgenommen (Software VIPER<sup>[20]</sup>). Stickstoffadsorptionsmessungen wurden mit einer Quantachrome-Autosorb-1-MP-Apparatur durchgeführt. Der Porendurchmesser wurde nach der Barrett-Joyner-Halenda-Methode (BJH) berechnet. Die spezifische Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) des leeren, calcinierten MCM-41 und des Cu<sub>x</sub>/MCM-41 wurde mithilfe der Daten des linearen Teils des BET-Graphen ( $p/p_0 = 0.05$ – $0.35$ ) ermittelt.

Eingegangen am 12. Februar 2003,  
veränderte Fassung am 29. Oktober 2003 [Z51166]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

**Stichwörter:** CVD (chemical vapor deposition) · Heterogene Katalyse · Kupfer · Mesoporöse Materialien · Methanolsynthese · Zinkoxid

- [1] J. B. Hansen in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, New York, **1997**, S. 1856–1876.
- [2] J. R. Rostrup-Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 283–288.
- [3] a) K. Klier, *Adv. Catal.* **1982**, 31, 243–313; b) K. C. Waugh, *Catal. Today* **1992**, 15, 51–57.
- [4] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Science* **2002**, 295, 2053–2055.
- [5] M. M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2001**, 71, 37–44.
- [6] T. Fujitani, J. Nakamura, *Appl. Catal. A* **2000**, 191, 111–129.
- [7] J. Greeley, A. A. Gokhale, J. Kreuser, J. A. Dumesic, H. Topsøe, N.-Y. Topsøe, M. Mavrikakis, *J. Catal.* **2003**, 213, 63–72.
- [8] K. Hadjiivanov, T. Tsoncheva, M. Dimitrov, C. Minchev, H. Knözinger, *Appl. Catal. A* **2003**, 241, 331–340, zit. Lit.
- [9] a) H. Gies, S. Grabowski, M. Bandyopadhyay, W. Grünert, O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, A. Birkner, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 60, 31–42; b) S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki, S. Tomura, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, 54, 113–126; c) M. Hartmann, S. Racouchot, C. Bischof, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 309–320; d) O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, E. Löffler, I. Ritzkopf, F. Schüth, M. Bandyopadhyay, S. Grabowski, H. Gies, V. Hagen, M. Muhler, Lianhai Lu, R. A. Fischer, W. Grünert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4325–4334.
- [10] a) R. Anwender, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4419–4438; b) K.-B. Lee, S.-M. Lee, J. Cheon, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 517–520; c) M. Okumura, S. Tsubota, M. Iwamoto, M. Haruta, *Chem. Lett.* **1998**, 4, 315–316; d) P. Serp, P. Kalck, R. Feurer, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3085–3128.
- [11] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mater.* **1996**, 6, 375–383.
- [12] a) S. C. Goel, K. S. Kramer, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Polyhedron* **1990**, 9, 611–613; b) R. Becker, A. Devi, J. Weiß, U. Weckenmann, M. Winter, C. Kiener, H.-W. Becker, R. A. Fischer, *Chem. Vap. Deposition* **2003**, 9, 149–156.
- [13] R. Becker, J. Weiss, M. Winter, K. Merz, R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 253–262.
- [14] a) G. C. Chinen, C. M. Hay, H. D. Vanderwell, K. C. Waugh, *J. Catal.* **1987**, 103, 79–86; b) O. Hinrichsen, T. Genger, M. Muhler, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, 11, 956–959.

- [15] M. Borowski, *J. Phys. IV* **1997**, 7, C2 259–260.
- [16] R. Lamber, S. Wetjen, N. I. Jaeger, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 10968–10971.
- [17] D. E. Ramaker, J. de Graaf, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **2001**, 203, 7–17.
- [18] a) M. Kurtz, N. Bauer, C. Büscher, H. Wilmer, O. Hinrichsen, R. Becker, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, R. A. Fischer, M. Muhler, *Catal. Lett.* **2004**, 92, 49–52.; b) M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Catal. Lett.* **2003**, 86, 77–80.
- [19] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4646–4652.
- [20] K. V. Klementiev, *VIPER for Windows*, freeware, <http://www.desy.de/~klmn/viper.html>
- [21] T. Genger, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2000**.