

Mikrostruktur von Kupfer-Zinkoxid-Katalysatoren – Überbrückung der „Materiallücke“ in der heterogenen Katalyse**

Thorsten Ressler,* Benjamin L. Kniep, Igor Kasatkin
und Robert Schlögl

Die zunehmende Nutzung der Ressource Erdgas in der Petrochemie macht das daraus erzeugte Methanol zu einer wichtigen Grundchemikalie für die Produktion von synthetischem Benzin und Polymeren. In modernen MegaMethanol-Anlagen, die mehr als 5000 Tonnen Methanol pro Tag produzieren, werden trägerfixierte Kupfernanoteilchen als heterogene Katalysatoren eingesetzt. Um die natürlichen Rohstoffe so effektiv wie möglich zu nutzen, ist es notwendig, Katalysatoren hinsichtlich Aktivität und Selektivität zu optimieren. Wir beschreiben hier die Mikrostruktur^[1] von Kupfernanoteilchen auf Zinkoxid, die ähnlich den industriell eingesetzten Katalysatoren hergestellt wurden und eine vergleichbare katalytische Aktivität zeigen.

Trägerfixierte Kupfernanoteilchen sind aktive Katalysatoren in Prozessen wie der Methanolsynthese, der Methanoloxidation und der Dampfreformierung von Methanol. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Kupferkatalysatoren – von Kupfereinkristallen bis hin zu industriellen Vielkomponenten-Katalysatoren mit einer Kupferkonzentration von mehr als 50 % – wurden intensiv untersucht.^[2] Aus den Studien wurden verschiedene Vorschläge zur „Realstruktur“^[3] der Kupferphase unter Reaktionsbedingungen abgeleitet, unter anderem die stark vereinfachende Annahme, dass die Aktivität dieser Materialien linear mit der Kupferoberfläche zunimmt.^[4] Demgegenüber wurde kürzlich gezeigt, dass sich Kupfernanoteilchen mit unterschiedlich aktiven spezifischen Oberflächen präparieren lassen und dass außer der Kupferoberfläche auch Volumenstrukturparameter wie die Verspannung in den Kupferteilchen mit der Aktivität der Katalysatoren korrelieren.^[5–7]

Vergleichsweise wenige elektronenmikroskopische Untersuchungen zur „Realstruktur“ aktiver Kupferkatalysatoren sind in der Literatur beschrieben.^[8–10] Kupferteilchen auf Zinkoxid mit einer Kupferkonzentration von weniger als 10 % wurden durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) untersucht.^[11] Die Aufnahmen zeigen facettierte wohlgeordnete Kupferteilchen auf großen, wohldefinierten ZnO-Kristallen. In-situ-TEM-Studien dieser Materialien belegen eindrucksvoll die Änderungen in der

[*] Priv.-Doz. Dr. T. Ressler, Dipl.-Chem. B. L. Kniep, Dr. I. Kasatkin,
Prof. Dr. R. Schlögl
Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4405
E-mail: resseller@fhi-berlin.mpg.de

[**] Wir bedanken uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung (DFG SPP 1091) und bei K. Weiss für Hilfestellungen bei den TEM-Messungen.

Morphologie der Kupferteilchen, im Verhältnis der exponierten Kristalloberflächen und in der Kupferoberfläche als Funktion des Reduktionspotentials der Gasphase.^[12] Die beschriebenen Kupfermodellsysteme wurden durch Imprägnierung von ZnO-Kristallen mit einer Lösung von Kupferacetat hergestellt. Diese Präparationsmethode weicht erheblich von der Präparation industrieller Kupferkatalysatoren ab.^[13] Es ist daher zu erwarten, dass sich die Mikrostruktur der erhaltenen Kupferphase ebenfalls deutlich von der Mikrostruktur industrieller Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren unterscheidet, die im Allgemeinen durch Ausfällen von Cu,Zn-Hydroxycarbonaten aus Metallsalzlösungen hergestellt werden. Neben der gewählten Präparationsmethode wirkt sich jeder einzelne Schritt in der Behandlung der gefällten Vorstufen (z. B. Altern, Waschen, Trocknen, Calcinieren und Reduzieren) auf die Mikrostruktur der aktiven Kupferphase aus („chemisches Gedächtnis“).

Die Alterung der gefällten Vorstufen hat einen starken Einfluss auf die Aktivität der resultierenden Cu/ZnO-Katalysatoren.^[14–17] Die verbesserte Aktivität von Cu/ZnO-Katalysatoren, deren Vorstufen länger als 30 min gealtert wurden, korreliert mit einer zunehmenden Verspannung der Kupfernanoteilchen.^[18] Man muss annehmen, dass Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die für idealisierte Kupfermodellsysteme bestimmt wurden, nicht auf die Mikrostruktur und die katalytischen Eigenschaften industrieller Katalysatoren extrapoliert werden können.

Hier berichten wir über HR-TEM-Untersuchungen der Mikrostruktur reduzierter Cu/ZnO-Katalysatoren, die aus unterschiedlich lange gealterten Cu,Zn-Hydroxycarbonaten als Vorstufen erhalten wurden. TEM-Aufnahmen von Cu/ZnO-Katalysatoren aus ungealterten (0 min) und gealterten (120 min) Vorstufen sind in Abbildung 1 zusammen mit ihren katalytischen Aktivitäten in der Dampfpreformierung von Methanol dargestellt. Durch Elektronenbeugung und Elektronenenergieverlustspektroskopie wurden ausschließlich

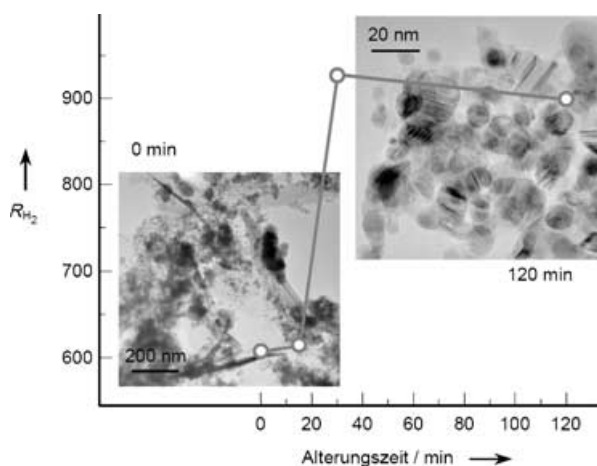


Abbildung 1. TEM-Aufnahmen von Cu/ZnO-Katalysatoren, die aus ungealterten und 120 min gealterten Hydroxycarbonaten erhalten wurden. Ebenfalls dargestellt ist die H₂-Produktionsrate R_{H_2} [$\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$] für vier Cu/ZnO-Katalysatoren als Funktion der Alterungszeit. Die Aktivität der Proben in der Methanolsynthese korreliert ebenfalls mit der Alterungszeit.

Kupfermetall und Zinkoxid in den Katalysatoren detektiert. In den Cu/ZnO-Katalysatoren aus ungealterten Vorstufen findet man unterschiedliche Morphologien der Cu- und ZnO-Teilchen, darunter große isolierte Cu-Teilchen, große ZnO-Plättchen und -Nadeln und zu einem geringen Anteil auch nanostrukturierte Cu/ZnO-Teilchen (Abbildung 1).

Wenn die Vorstufen mehr als 30 min gealtert wurden, ließ sich ein Übergang zu einer homogenen Mikrostruktur beobachten. Im resultierenden Katalysator finden sich hauptsächlich nanostrukturierte Cu/ZnO-Teilchen und nur noch zu einem sehr geringen Anteil isolierte Cu- und ZnO-Teilchen (Abbildung 1). Der sprunghafte Anstieg der katalytischen Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren aus Vorstufen mit mehr als 30-minütiger Alterung korreliert eindeutig mit den Änderungen in der Mikrostruktur der Katalysatoren. Während die weniger aktiven Cu/ZnO-Katalysatoren aus einer heterogenen Mischung aus großen und isolierten Cu- und ZnO-Teilchen bestehen, findet man in den aktiveren Katalysatoren nanostrukturierte Cu/ZnO-Teilchen. Die homogene Mikrostruktur der aktiveren Kupferkatalysatoren ist demnach eine vielversprechende Zielstruktur zur Präparation verbesserter Kupferkatalysatoren in der Methanolchemie.

HR-TEM-Aufnahmen der Cu/ZnO-Katalysatoren aus gealterten Vorstufen zeigen eine ausgeprägte Grenzfläche zwischen Kupfer und Zinkoxid (Abbildung 2 a, b). Wohldefinierte

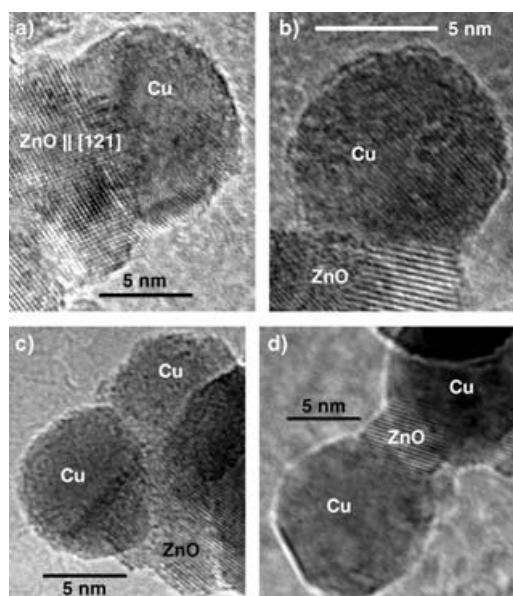


Abbildung 2. HR-TEM-Aufnahmen eines Cu/ZnO-Katalysators, der aus 120 min gealterten Hydroxycarbonaten erhalten wurde.

nierte Kupferteilchen auf großen ZnO-Kristallen, wie sie in dem oben beschriebenen Modellsystem vorliegen, sind in einem Cu/ZnO-Katalysator, der ähnlich präpariert wurde wie industriell eingesetzte Kupferkatalysatoren, nicht detektierbar. Die Cu- und ZnO-Teilchen in einem Cu/ZnO-Katalysator aus einer länger gealterten Vorstufe zeigen unabhängig von ihrer Größe eine runde oder ovale Morphologie (Abbildung 2). Die HR-TEM-Bilder lassen eine Vielzahl von epitaktischen Beziehungen zwischen Cu und ZnO erkennen

(z.B. $\text{Cu}[110]||\text{ZnO}[100]$, $\text{Cu}[111]||\text{ZnO}[100]$, Abbildungen 2 und 3), mit einem mittleren Kontaktwinkel zwischen den Cu- und ZnO-Teilchen von ca. 61° . Zinkoxid zeigt im reduzierten Cu/ZnO-Katalysator einen höheren Grad struk-

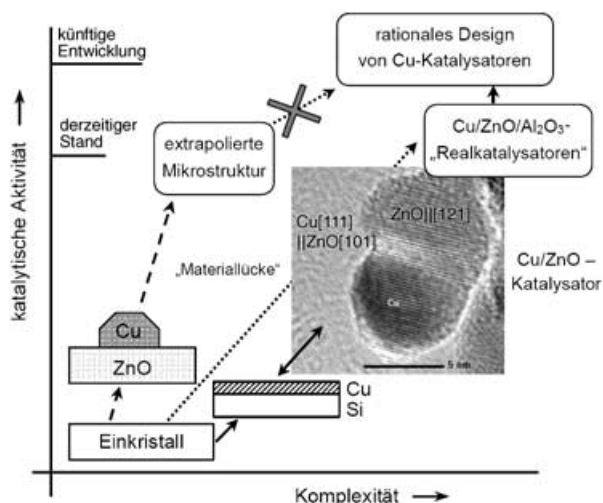


Abbildung 3. Beziehung zwischen struktureller Komplexität und katalytischer Aktivität. Die zentrale Anforderung an Modellsysteme besteht darin, die Lücke zwischen den Struktur-Aktivitäts-Beziehungen industrieller Kupferkatalysatoren und einem Verständnis von den elementaren Vorgängen auf Katalysatoroberflächen auf mikroskopischer Ebene zu überbrücken.

tureller Ordnung als die Kupfernanoteilchen (Abbildung 2), wobei die charakteristische Defektstruktur ein Anzeichen für die Sauerstoff-Fehlstellen im Zinkoxid sein könnte. ZnO-Teilchen sind häufig zwischen den Kupferteilchen lokalisiert, was das Sintern der Kupferteilchen wirksam verhindert (Abbildung 2c,d).

Die nichtlineare Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Kupferoberfläche ist ein deutlicher Hinweis, dass zusätzliche Volumenstruktur- oder Oberflächenstrukturparameter die Aktivität der Kupfernanoteilchen bestimmen.^[5-7] Wie mit Volumenstrukturmethoden (XRD und NMR) gezeigt wurde, korreliert die ausgeprägte Grenzfläche zwischen den nanostrukturierten Cu- und ZnO-Teilchen in der homogenen Mikrostruktur der aktiveren Cu/ZnO-Katalysatoren (Abbildung 1) mit der zunehmenden Verspannung in den Kupferteilchen.^[18] Dieser höhere Grad von Unordnung in den Kupfernanoteilchen, der einer stärkeren Abweichung von der „Idealstruktur“ des Kupfermetalls entspricht, wird demnach durch die Grenzfläche zwischen Cu und ZnO verursacht. Dieser Befund könnte als Anhaltspunkt für die Identifizierung von aktiveren Kupferkatalysatoren dienen.

Die hier beschriebenen Cu/ZnO-Katalysatoren sind weniger komplex als industrielle $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren und dienen als Modellsysteme zur Untersuchung der Mikrostruktur von Kupferteilchen in Methanolkatalysatoren (Abbildung 3). Die mikroskopischen Prozesse an der Oberfläche heterogener Katalysatoren lassen sich nur schwer aus Untersuchungen an industriellen Katalysatoren aufklären, da diese zu komplex sind und ihre katalytische Aktivität durch eine Vielzahl von Parametern bestimmt wird. Um zu einem

detaillierten Verständnis der heterogenen Katalyse auf atomarem Niveau zu gelangen, muss man daher auf einfachere Modellsysteme zurückgreifen, die es ermöglichen, den Einfluss einzelner Parameter auf ausgewählte katalytische Eigenschaften gezielt zu untersuchen.

Aus den beschriebenen Ergebnissen folgt, dass die Eigenschaften industrieller Katalysatoren auf die verwendeten Modellsysteme abgebildet werden müssen. Es sollten demnach neue und geeignetere Modellsysteme entwickelt werden, die die Struktur-Aktivitäts-Beziehungen von Kupferkatalysatoren berücksichtigen, die ähnlich den industriellen Katalysatoren präpariert wurden (Abbildung 3). Diese Modellsysteme der zweiten Generation müssen den Abweichungen von der idealen Kupferstruktur Rechnung tragen, um eine zuverlässige Beschreibung der mikroskopischen Prozesse in der Methanolkatalyse zu erhalten. Auf der einen Seite werden Modellsysteme, die der Idealstruktur des Kupfermetalls nahekommen, nur begrenzt zu einem verbesserten Verständnis der „Realstruktur“ von Kupferkatalysatoren unter Reaktionsbedingungen und zur Entwicklung geeigneter Präparationswege zu aktiveren Kupferkatalysatoren führen (Abbildung 3). Auf der anderen Seite scheinen Kupferkatalysatoren, die auf konventionellem nasschemischem Wege^[13] präpariert wurden, ebenfalls ungeeignet, da es schwierig ist, die „Realstruktur“ des resultierenden Materials zu variieren, ohne andere relevante strukturelle oder chemische Parameter zu ändern (z.B. Teilchengröße oder chemische Zusammensetzung). Als vielversprechende Modellsysteme gelten dünne Kupferfilme auf einem geeigneten Substrat, z.B. einem Siliciumeinkristall oder einer Polyimidfolie (Abbildung 3). Solche Modelle ermöglichen es, durch thermische oder mechanische Behandlung die Verspannung im Kupfer zu variieren und so den Einfluss der Verspannung auf die elektronische Struktur und die katalytischen Eigenschaften der Kupferoberfläche zu untersuchen.^[19-21]

Die hier beschriebene „Realstruktur“ von Kupferkatalysatoren weicht erheblich von der „Idealstruktur“ von Kupfermetall ab und unterstreicht die Bedeutung von struktureller Komplexität als Grundvoraussetzung für einen aktiven heterogenen Katalysator. Um ein Verständnis von katalytischen Reaktionen auf atomarer Ebene zu erhalten, müssen Modellsysteme der zweiten Generation entwickelt werden, die weniger komplex als industrielle Katalysatoren sind und zugleich die charakteristische „Realstruktur“ aktiver Kupferkatalysatoren berücksichtigen. So kann die „Materialücke“ überwunden und die Basis für eine wissenschaftliche Verbesserung von heterogenen Katalysatoren gelegt werden.

Experimentelles

Präparation der Cu/ZnO-Katalysatoren: Kupfer-Zink-Hydroxycarbonat als Vorstufen für Cu/ZnO-Katalysatoren mit einem molaren Verhältnis Cu/Zn von 70:30 wurden durch eine konventionelle Cofällungsprozedur präpariert.^[16] Die Vorstufen wurden in einem Glasbehälter, gefüllt mit 400 mL bidestilliertem Wasser bei 353 K und konstantem pH 7 durch gleichzeitige Zugabe von 600 mL einer wässrigen Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.7 M) und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M) und einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat (1.2 M) ausgefällt. Die Fällungsprodukte wurden in der Mutterlösung unter kontinuierlichem Rühren bei 353 K über einen Zeitraum von 0, 15, 30

oder 120 min gealtert. Nach Abfiltrieren wurden die Feststoffe sechsmal mit entionisiertem Wasser unter kontinuierlichem Rühren bei 333 K gewaschen. Abschließend wurden die Proben bei 393 K 10 h in statischer Luft getrocknet und danach bei 603 K in statischer Luft 3 h calciniert (Aufheizgeschwindigkeit 6 K min^{-1}). Die so erhaltenen CuO/ZnO-Materialien wurden in 2.0 Vol.-% H_2 bei 523 K in einem Zeitraum von 30 min (Aufheizgeschwindigkeit 6 K min^{-1}) zu den Cu/ZnO-Katalysatoren reduziert.

TEM-Untersuchungen wurden mit einem Philips-CM-200-FEG-Mikroskop durchgeführt. Die reduzierten Cu/ZnO-Katalysatoren wurden auf Kohlenstoff-Filmen auf Goldgittern aufgebracht, wobei die Präparation der Probenhalter in einer Handschuhbox vorgenommen wurde, um Kontakt der Proben mit Luft zu vermeiden.

Eingegangen am 15. Dezember 2004,
veränderte Fassung am 26. Januar 2005
Online veröffentlicht am 1. Juli 2005

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Kupfer · Methanol ·
Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ·
Transmissionselektronenmikroskopie

- [18] B. L. Kniep, T. Ressler, A. Rabis, F. Girgsdies, M. Baenitz, F. Steglich, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 112.
- [19] M. Hommel, O. Kraft, E. Arzt, *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 2373.
- [20] R. M. Keller, S. P. Baker, E. Arzt, *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 1307.
- [21] F. Girgsdies, T. Ressler, U. Wild, T. Wübber, T. J. Balk, G. Dehm, L. Zhou, S. Günther, E. Arzt, R. Imbühl, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 91.

- [1] In Unterscheidung zur Kristallstruktur beschreibt die Mikrostruktur Morphologieeigenschaften, die durch mikroskopische Untersuchungen bestimmt werden (D. Brandon, W. D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, Wiley, New York, **1999**).
- [2] J. B. Hansen in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, **1997**.
- [3] Im Unterschied zur kristallographischen „Idealstruktur“ des Kupfermetalls schließt die „Realstruktur“ auch Defekte wie Verspannung und Verunreinigungen mit ein, die in der Volumenstruktur der Kupferkatalysatoren auftreten.
- [4] G. C. Chinchin, K. C. Waugh, D. A. Whan, *Appl. Catal.* **1986**, *25*, 101.
- [5] K. C. Waugh, *Catal. Lett.* **1999**, *58*, 163.
- [6] M. M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 37.
- [7] M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Catal. Lett.* **2003**, *86*, 77.
- [8] S. Metha, G. W. Simmons, K. Klier, R. G. Herman, *J. Catal.* **1979**, *57*, 339.
- [9] J. M. Dominquez, G. W. Simmons, K. Klier, *J. Mol. Catal.* **1983**, *20*, 369.
- [10] G. J. Millar, I. H. Holm, P. J. R. Uwins, J. Drennan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 593.
- [11] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsoe, *Science* **2002**, *295*, 2053.
- [12] J. B. Wagner, P. L. Hansen, A. M. Molenbroek, H. Topsoe, B. S. Clausen, S. Helveg, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7753.
- [13] Industrielle Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren zur Methanolsynthese enthalten mehr als 50 % Kupfer und werden im Allgemeinen durch Cofällung von Cu,Zn-Hydroxycarbonaten aus Metallsalzlösungen hergestellt.
- [14] D. Waller, D. Stirling, F. S. Stone, M. S. Spencer, *Faraday Discuss.* **1989**, *87*, 107.
- [15] S. H. Taylor, G. J. Hutchings, A. A. Mirzaei, *Chem. Commun.* **1999**, 1373.
- [16] D. M. Whittle, A. A. Mirzaei, J. S. J. Hargreaves, R. W. Joyner, C. J. Kiely, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5915.
- [17] B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2039.