

# In-situ-Untersuchung von katalytischen Prozessen bei industriell relevanten Drücken: Neutronenbeugung an einem Methanol-synthesekatalysator\*\*

Timur Kandemir, Frank Girgsdies, Thomas C. Hansen, Klaus-Dieter Liss, Igor Kasatkin, Edward L. Kunkes, Gregor Wowsnick, Nikolas Jacobsen, Robert Schlögl und Malte Behrens\*

Feststoffkatalysatoren werden heutzutage als dynamische Materialien aufgefasst, die mit Reaktanten aus der Gasphase wechselwirken können. Mögliche Veränderungen im Kontakt mit reaktiven Molekülen sind z.B.: eine adsorbatinduzierte Rekonstruktionen der Oberfläche,<sup>[1]</sup> Segregationserscheinungen,<sup>[2]</sup> der Einbau von Fremdatomen aus der Gasphase in oberflächennahe Schichten<sup>[3]</sup> oder eine Verbindungsbildung im Volumen, z.B. im Fall von Metallkatalysatoren von Oxiden,<sup>[4]</sup> Hydriden,<sup>[5]</sup> Carbiden<sup>[5]</sup> oder Nitriden.<sup>[6]</sup> Solche Veränderungen sind abhängig von den chemischen Potentialen der Gasphase und können die katalytischen Eigenschaften wesentlich beeinflussen. Eine einfache Extrapolation von experimentellen Ergebnissen, die bei niedrigen Drücken erhalten wurden, in den industriell relevanten Hochdruckbereich ist deshalb oft nicht zulässig, was auch als die „Drucklücke“ der heterogenen Katalyse<sup>[7]</sup> verstanden wird. Um die Rolle von dynamischen Veränderungen eines Katalysators besser zu verstehen, sind In-situ-Experimente<sup>[8]</sup> an arbeitenden Katalysatoren unerlässlich, und ihre Durchführung unter industriell relevanten Bedingungen ist wünschenswert. Hier berichten wir über das große Potenzial der Neutronenbeugung für eine solche In-situ-Untersuchung von Feststoffkatalysatoren. In der anorganischen Materialchemie wurden für diese Charakterisierungsmethode bereits viele verschiedene

Probenumgebungen realisiert.<sup>[9]</sup> Turner et al.<sup>[10]</sup> und Walton et al.<sup>[11]</sup> berichteten über Pionierarbeiten im Bereich der Katalysatorforschung. Auch die inelastische Neutronenstreuung wurde zur Untersuchung von Katalysatoren eingesetzt, z.B. durch die Arbeitsgruppen von Albers, Lennon und Parker.<sup>[12]</sup>

Analog zur In-situ-Röntgenbeugung<sup>[13]</sup> ist die Neutronenbeugung komplementär zu anderen in der Katalysatorforschung eingesetzten In-situ-Methoden wie Hochdruck-Photoelektronen-,<sup>[14]</sup> Röntgenabsorptions-<sup>[15]</sup> oder Raman-Spektroskopie.<sup>[16]</sup> Ein wesentlicher Vorteil der Neutronenbeugung ist ihre einfache Anwendbarkeit auf herkömmliche dickwandige Rohrreaktoren aus Metall, die eine deutliche und sichere Erhöhung des Reaktionsdrucks zulassen. Bei einem Wandmaterial, welches nur geringe Absorption von Neutronenstrahlung aufweist, und deshalb leicht von ihr durchdrungen werden kann, werden keinerlei druckdichte Strahlungsfenster oder besondere Reaktorgeometrien benötigt.<sup>[17]</sup> Die Neutronenbeugung ist eine Volumen-Analyse-methode, mit der gemittelte quantitative Informationen über Kristall- (Gitterparameter) und Mikrostruktur (Domänen-größe, Gitterverspannung, Defekte) erhalten werden können. Im Unterschied zur Röntgenbeugung sind die Streulängen unabhängig vom Beugungswinkel, was zu höheren Intensitäten bei großen Winkeln führt. Dieser Umstand ist insbesondere dann von Nutzen, wenn Nanomaterialien mit hochsymmetrischen Kristallstrukturen untersucht werden, die in der Röntgenbeugung oft nur wenigen und schwache Reflexe aufweisen. Ein entsprechender Vergleich der Pulverdiffraktogramme und ein Transmissionselektronenmikroskopie-(TEM)-Bild des hier untersuchten Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators sind in Abbildung 1 gezeigt.

Diese Katalysatoren werden in der industriellen Herstellung von Methanol aus Synthesegas (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>) eingesetzt. Während Methanol heute vor allem Bedeutung als wichtige Basischemikalie in der chemischen Industrie hat, wird es darüber hinaus als ein nachhaltiger synthetischer Kraftstoff für ein zukünftiges Energieszenario diskutiert,<sup>[18]</sup> sofern es aus anthropogenem CO<sub>2</sub> und regenerativ hergestelltem H<sub>2</sub> synthetisiert wird. Die exotherme Methanolsynthese läuft bevorzugt bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken ab. Im industriellen Prozess werden 493–573 K und 3.5–10 MPa angewendet.<sup>[19]</sup>

Die aktiven Zentren des Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators und die oft beobachtete Synergie zwischen Kupfer und Zinkoxid sind noch nicht umfassend verstanden und Gegenstand einer lebendigen Diskussion.<sup>[19b]</sup> Ein Modell betont die Rolle von

[\*] T. Kandemir, Dr. F. Girgsdies, Dr. I. Kasatkin, Dr. E. L. Kunkes, G. Wowsnick, Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. M. Behrens  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Abteilung Anorganische Chemie  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: behrens@fhi-berlin.mpg.de

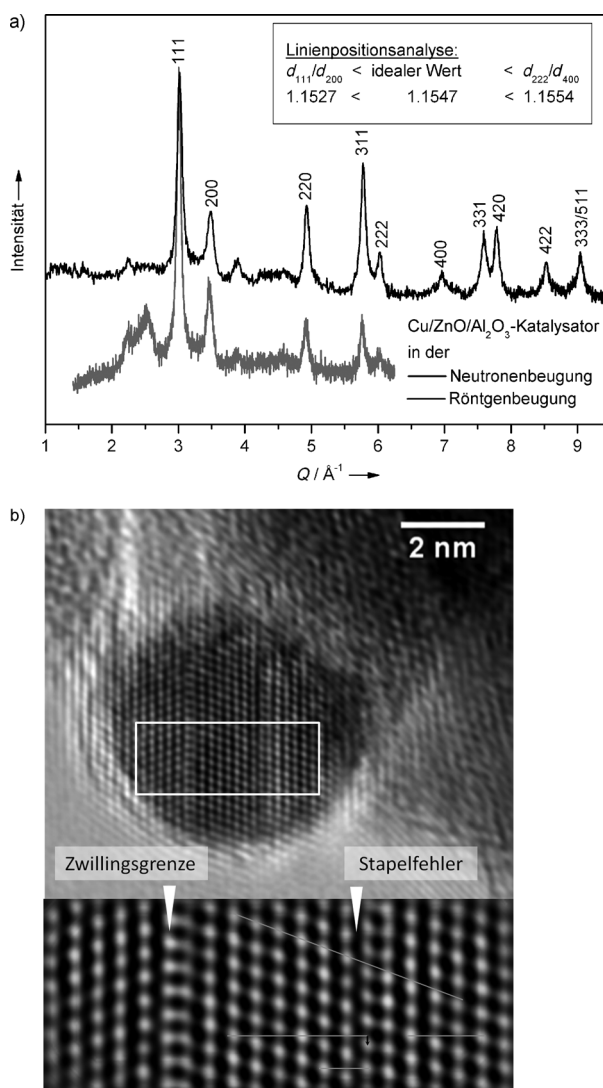
Dr. T. C. Hansen  
Diffraction Group, Institut Laue-Langevin  
38042 Grenoble (Frankreich)

Dr. K.-D. Liss  
The Bragg-Institute  
Australian Nuclear Science and Technology Organisation  
Lucas Heights, NSW 2234 (Australien)

Dr. N. Jacobsen  
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, BU Catalysts  
(vormals Süd-Chemie), 83052 Bruckmühl (Deutschland)

[\*\*] Unser Dank gilt M. Tovar, A. Daramsy, S. Olsen und E. Stotz für ihre technische Unterstützung. Finanzielle Förderung wurde durch die DFG (BE 4767/1-1) und das Bayerische Wissenschaftsministerium (NW-0810-0002) gewährt. Wir bedanken uns bei ILL und ANSTO für die Bereitstellung von Neutronenstrahlung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209539> zu finden.



**Abbildung 1.** a) Diffraktogramme des frisch reduzierten Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators beim Zimmertemperatur, aufgenommen mit Neutronen- (schwarz) und Röntgenstrahlung (grau, Laborquelle Cu<sub>Kα</sub>). Die Reflexe des Kupfers sind indiziert. Wegen der unterschiedlichen Wellenlängen ist die Abzisse in reziproken Einheiten dargestellt. b) Hochauflösungs-TEM-Aufnahme eines typischen ellipsoiden Kupferpartikels im Katalysator nach der Reaktion. Flächendefekte und die resultierende dünne hcp-Domäne sind in der Vergrößerung hervorgehoben.

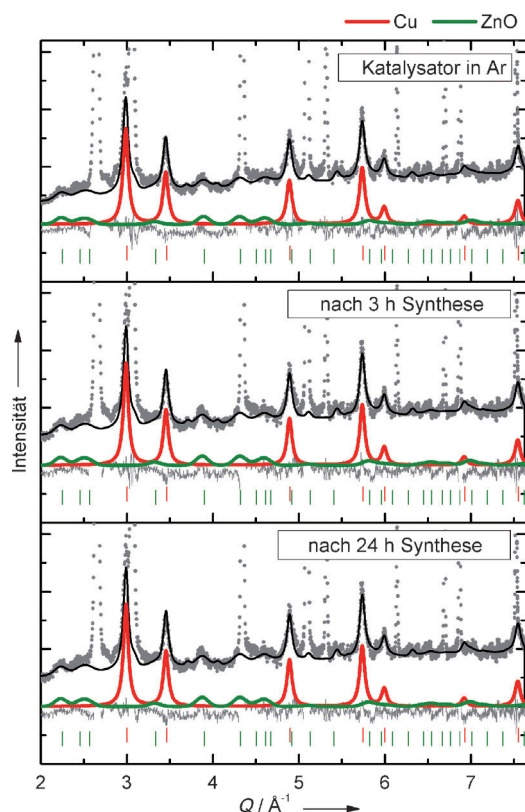
Defekten im Kupferkomponente solcher Katalysatoren, die nach industriellen Syntheseprotokollen hergestellt wurden.<sup>[20]</sup> Dies erscheint im Widerspruch zu einem anderen Modell, das die Dynamik des Katalysators unter reduzierenden Bedingungen in den Mittelpunkt stellt, welche zu einer Morphologieänderung der Kupferpartikel führt.<sup>[21]</sup> Dies wurde anhand von Modellträgerkatalysatoren beobachtet und im Zusammenhang mit starken Metall-Träger-Wechselwirkungen<sup>[22]</sup> diskutiert. Aufgrund der hohen Mobilität der Kupferphase, die diesem Modell zugrundeliegt, sollte man eine schnelle Ausheilung der Strukturdefekte erwarten können. Wir haben kürzlich über DFT-Rechnungen und Struktur-Aktivitäts-Beziehungen dieses Katalysatorsystems berichtet und daraus ein Modell des aktiven Zentrums der Methanol-

synthese entwickelt, welches diesen Widerspruch aufzulösen vermag.<sup>[23]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass Flächendefekte in den Kupferpartikeln zu Veränderungen der Oberflächenfunktionalisierung und zur Bildung von Stufen und Kanten führen, die als Zentren hoher Oberflächenenergie mit besonderer katalytischer Aktivität verstanden werden können. Auf diese Weise konnte eine experimentell beobachtete lineare Korrelation der Defektdichte mit der spezifischen katalytischen Aktivität der exponierten Kupferoberfläche erklärt werden. Gleichzeitig wurde an einem hochaktiven Realkatalysator die Bildung eines dünnen ZnO<sub>x</sub>-Films<sup>[21a]</sup> auf der Kupferoberfläche mit Hochauflösungs-TEM und In-situ-XPS beobachtet.<sup>[23]</sup>

Folglich erscheint nicht Kupfer durch Morphologieänderung, sondern Zinkoxid durch Bildung eines Oberflächenfilms als mobile Komponente im Zuge der Wechselwirkungen zwischen Metall und Oxid vorzuliegen, wodurch sowohl eine Konservierung der statischen Strukturdefekte im Kupfer als auch ein dynamisches Verhalten der Grenzflächen ermöglicht wird. Die vorherrschenden Flächendefekte in den Kupferpartikeln, Stapelfehler und Zwillingsgrenzen, sind beispielhaft in Abbildung 1b gezeigt und können quantitativ mit Beugungsmethoden untersucht werden.

Hier wurde ein industrieller Katalysator verwendet, der ähnliche Eigenschaften aufweist, wie die in Lit. [20] vorgestellten Materialien. Seine Mikrostruktur wurde mit In-situ-Neutronenbeugung unter industriellen Bedingungen untersucht. Eine typische Synthesegasmischung wurde bei 523 K und 6 MPa in einem Strömungsrohrreaktor, der im Detail in einer vorherigen Publikation vorgestellt wurde,<sup>[17]</sup> über den Katalysator geleitet. Differenzielle Katalysationsmessungen im Labor hatten zuvor die Stabilität und hohe Aktivität des Katalysators bestätigt. Während der Neutronenbeugungsmessungen war die Reaktion im thermodynamischen Gleichgewicht, wodurch eine große homogene und gradientenfreie Zone erreicht wurde. Die Zusammensetzung der Gasphase entspricht dabei in etwa den chemischen Potentialen, die in einem industriellen Reaktor am Ende des Katalysatorbetts und im Abgas vorliegen. Analoge Untersuchungen wurden mit hohem Neutronenfluss und einer Zeitauflösung von ca. 5 min (ILL, Grenoble, Frankreich)<sup>[24]</sup> und mit hoher Instrumentauflösung (Bragg Institute, Lucas Heights, Australien)<sup>[25]</sup> durchgeführt. Der Katalysator wurde vor der Reaktion in einem D<sub>2</sub>-Strom reduziert. Während der Reaktion wurde Methanol massenspektrometrisch im Abgas des Reaktors nachgewiesen. Das Neutronendiffraktogramm des reduzierten Katalysators vor der Reaktion in 0.1 MPa Argon bei 523 K ist in Abbildung 2 mit denen während der Reaktion in 6 MPa Synthesegas bei einer Reaktionszeit von 3 und 24 Stunden verglichen.

Eine Rietveld-Verfeinerung des frisch reduzierten Katalysators in Argon bestätigt, dass seine Hauptkomponente aus kubisch-flächenzentriertem (fcc) Kupfer besteht (Abbildung 2, oben). Der Gitterparameter beträgt  $a = (3.6268 \pm 0.0008)$  Å bei 523 K. Weitere Ergebnisse der Verfeinerung sind als Hintergrundinformationen hinterlegt. Zusätzliche schwächere Reflexe werden durch das Zinkoxid hervorgerufen (grün dargestellte Profile in Abbildung 2). Auf den ersten Blick ergeben sich im Vergleich der drei in Abbildung 2



**Abbildung 2.** Rietveld-Anpassungen der Diffraktogramme des Katalysators vor (0.1 MPa Ar, oben), zu Beginn (Mitte) und nach 24 Stunden Methanolsynthesereaktion (unten) bei 523 K und 6 MPa. Die experimentellen Datensätze sind in grau dargestellt, die berechneten Kurven in schwarz und die dünne graue Linie entspricht ihrer Differenz. Die Beiträge von Kupfer und Zinkoxid sind als rote bzw. grüne Profile dargestellt und die Positionen der Bragg-Reflexe mit entsprechenden Markierungsstrichen. Die zusätzlichen starken Signale werden durch die Reaktorwand hervorgerufen und während der Verfeinerung als Einzelprofile behandelt und vom hier gezeigten berechneten Gesamtdiffraktogramm abgezogen.

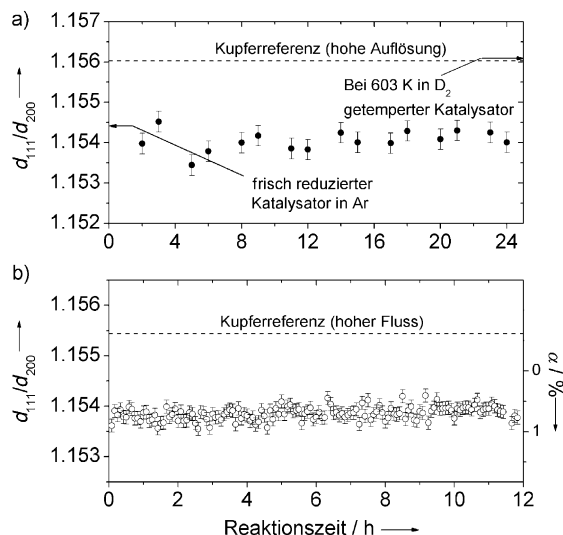
dargestellten Diffraktogramme keine deutlichen Veränderungen der Kupferphase durch die katalytische Reaktion. Der Gitterparameter zeigt keine signifikante Aufweitung. Folglich kann der Einbau von Kohlenstoff- oder Wasserstoffatomen aus der Gasphase in das Volumen des Kupfergitters des arbeitenden Katalysators ausgeschlossen werden. Lediglich eine geringe Verschmälerung der Reflexe wurde detektiert, die einer Vergrößerung der kristallinen Domänen von  $(5.9 \pm 0.1)$  nm auf  $(6.4 \pm 0.1)$  nm entspricht. Dieser Effekt wird der beginnenden Versinterung der Kupferpartikel zugeschrieben, welche als ein wichtiger Desaktivierungsmechanismus dieses Katalysatortyps bekannt ist.<sup>[26]</sup>

Flächendefekte im Kupfer wurden zuvor in einer vergleichenden TEM- und XRD-Untersuchung an ähnlichen Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren beobachtet.<sup>[20]</sup> Solche Defekte führen zu einer anisotropen Profilverbreiterung der Beugungslinien. Linienprofilanalysen haben sich allerdings als problematisch herausgestellt, weil die erhaltene Datenqualität durch die Nanostrukturierung und die anspruchsvolle Probenumgebung beeinträchtigt war (siehe die Hintergrundinformationen). Deswegen wurde eine Auswertungs-

methode gewählt, die auf den Linienpositionen beruht, und bereits erfolgreich für die Defektanalyse von Ex-situ-Neutronenbeugungsdaten verwendet wurde.<sup>[23]</sup> Im Unterschied zu den Profilformen können die Linienpositionen auch bei beeinträchtigter Datenqualität noch mit ausreichender Präzision ermittelt werden.

Ein defektfreies ideales Kupfergitter ist durch ein Verhältnis der Netzebenenabstände von (111) und (200) von  $2/\sqrt{3} = 1.1547$  gekennzeichnet. Durch Stapelfehler wird eine Verschiebung der Linienpositionen von 111 und 200 aufeinander zu hervorgerufen, was zu einer Verringerung dieses Verhältnisses führt.<sup>[27]</sup> Eine entsprechende Auswertung der analytischen Beschreibung der experimentellen Daten („pattern decomposition“) des in Abbildung 1 a gezeigten Ex-situ-Diffraktogramms ergab eine solche Verschiebung für den hier verwendeten Katalysator. Zusätzlich wird auch der erwartete gegenläufige Effekt beim Reflexpaar höherer Ordnung beobachtet (Abbildung 1 a, Kasten). Dies bestätigt die schon im TEM-Bild lokal beobachtete Anwesenheit signifikanter Mengen von Stapelfehlern in den Kupferpartikeln des Katalysators. Die durch  $d_{111}/d_{200}$  beschriebene Abweichung von der kubischen Symmetrie kann als ein Maß für die Stapelfehlerwahrscheinlichkeit  $\alpha$  betrachtet werden. Aus den entsprechenden Linienpositionen der In-situ-Daten wurde  $\alpha$  nach  $\alpha = 8.3 \times [(2/\sqrt{3}) - (d_{111}/d_{200})]$  berechnet.<sup>[27]</sup> Abbildung 3 zeigt die Entwicklung des Quotienten  $d_{111}/d_{200}$  des Kupferkatalysators in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in der Methanolsynthese.

In den beiden Experimenten mit hoher Zeit- und hoher Instrumentauflösung wurden ähnliche Werte erhalten, die signifikant niedriger waren als die einer makrokristallinen



**Abbildung 3.** Auftragung des Quotienten  $d_{111}/d_{200}$  der Kupferphase im Katalysator und einer Kupferreferenzprobe gegen die Reaktionszeit in der Methanolsynthese im Experiment mit hoher Instrumentauflösung (a) und hoher Zeitauflösung (b). Dieser Quotient ist ein Maß für die Defektdichte des Kupfers (siehe Text). Die sich formal ergebende Stapelfehlerwahrscheinlichkeit  $\alpha$  ist als rechte Ordinate in (b) gezeigt. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der Datensätze ohne Berücksichtigung von systematischen Fehlern, wie z. B. der Wellenlänge oder des Nullpunktgleichs der Winkelskala.



Kupferreferenzprobe, die im gleichen Aufbau vermessen wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass die für die defektarme Referenzprobe erhaltenen experimentellen Werte leicht vom Idealwert des fcc-Gitters abweichen (vgl. rechte Ordinate in Abbildung 3b). Dieser Umstand ist wahrscheinlich einem geringen Positionierungsfehler des In-situ-Aufbaus geschuldet, welcher zu einer Anhebung der  $d_{111}/d_{200}$ -Werte und zu dem geringen Unterschied zwischen den in Abbildung 1a bzw. 3 dargestellten Ex- und In-situ-Ergebnissen führen kann. Aufgrund dieser Unsicherheit wird hier, im Gegensatz zu dem an anderer Stelle<sup>[23]</sup> vorgestellten Ex-situ-Vergleich, die Stapelfehlerwahrscheinlichkeit  $\alpha$  ausschließlich halbquantitativ behandelt, und im Folgenden werden nur die innerhalb der Experimente konsistent beobachteten Trends diskutiert. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass die aus dem Unterschied zwischen Katalysator und Referenz berechnete Größenordnung für  $\alpha$  (einige wenige Prozent) eine gute Übereinstimmung mit früheren Arbeiten an ähnlichen Katalysatoren zeigt.<sup>[20,23]</sup>

Diese Messungen bestätigen, dass das Kupfergitter der Partikel im Katalysator Stapelfehler aufweist. Darüber hinaus beweisen diese Ergebnisse, dass diese Stapelfehler unter Reaktionsbedingungen relativ stabil sind und nicht bei Umschalten von Argon auf Synthesegas innerhalb eines kurzen Zeitintervalls verschwinden, wie es für die Morphologieänderungen der Kupferpartikel vorgeschlagen wurde ( $< 30$  min<sup>[21c]</sup>). Vielmehr sind diese Strukturdefekte während der Reaktion für mindestens 24 Stunden stabil. Ein Ausheilen würde als ein Annähern des  $d_{111}/d_{200}$ -Werts für den Katalysator an den Referenzwert detektiert werden, was in beiden Experimenten nicht beobachtet wurde.

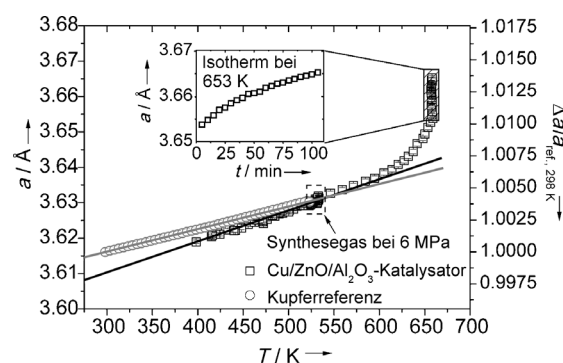
Abbildung 3 bestätigt frühere Berichte,<sup>[20,28]</sup> dass das aktive Kupfer im Methanolsynthesekatalysator eine besondere und defektive Mikrostruktur aufweist und belegt weiterhin, dass diese Mikrostruktur unter Reaktionsbedingungen zum großen Teil konserviert wird. Dieser Befund passt zum Konzept einer eher statischen Kupferphase, die ihre Defektstruktur beibehält. Es muss allerdings bedacht werden, dass Untersuchungen mit dieser Methode keine Rückschlüsse auf eventuelle dynamische Prozesse an der Oberfläche der Kupferpartikel zulassen. Eine solche Mobilität von Oberflächenspezies (und ein Einfluss der Reaktionsbedingungen auf diese Effekte) erscheint sogar sehr wahrscheinlich, wenn man die niedrige Hüttig-Temperatur, die beobachtete beginnende Versinterung und die starken Wechselwirkungen zwischen Metall und Oxid berücksichtigt.

Die hier gezeigte Volumenstabilität der Kupferpartikel lässt vermuten, dass sich die beobachtete Wechselwirkung zwischen Kupfer und Zinkoxid im industriellen Realkatalysator in einer dynamischen  $\text{ZnO}_x$ - und einer statischen Cu-Phase manifestiert.<sup>[23]</sup> Der scheinbare Widerspruch zu Berichten einer dynamischen Morphologieänderung der Kupferpartikel lässt sich mit den Eigenschaften der untersuchten Materialien erklären. Der hier verwendete Realkatalysator weist relativ große Kupferpartikel und nur eine geringe Kristallinität des Zinkoxids auf. Dagegen wurde die Morphologieänderung bei Modellsystemen mit hochkristallinem Zinkoxidträger und sehr kleinen Kupferpartikeln beobachtet.<sup>[21]</sup> Diese Unterschiede könnten bei gleichen Wechselwir-

kungen durchaus einen Tausch der mobilen Komponente bewirken.

Des Weiteren wurde der Katalysator bei höheren als den für die industrielle Methanolsynthese üblichen Temperaturen untersucht. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei 523 K wurde die Probe in einem  $\text{D}_2$ -Strom bis auf 603 K (ANSTO) bzw. 653 K (ILL) erhitzt. Diese Temperaturen liegen über dem empirisch ermittelten Grenzwert für Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  von ca. 573 K, der nicht überschritten werden sollte, um eine starke Desaktivierung des Katalysators zu vermeiden.<sup>[26a]</sup> Bei 630 K wurde anhand der Linienbreite ein deutliches Wachstum der Kupferkristallite auf  $(9.4 \pm 0.2)$  nm festgestellt. Gleichzeitig wurden auch die Strukturdefekte ausgeheilt, und  $\alpha$  lag bei demselben Wert wie für die Referenzprobe (Abbildung 3a). Diese Beobachtungen belegen den starken Einfluss der Temperatur auf die beginnende Mobilität der Kupferpartikel während der langsamen Annäherung an die Tammann-Temperatur ( $0.5 T_{\text{Smp}}$ ) von 679 K. Aus diesem Wert lässt sich der Beginn der Volumen-Rekristallisation von Kupfer abschätzen.

Die Entwicklung des Gitterparameters über das untersuchte Temperaturintervall ist in Abbildung 4 für das Experiment mit höherer Zeitaufösung gezeigt. Die thermische



**Abbildung 4.** Entwicklung des Gitterparameters von Kupfer im Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und der Kupferreferenzprobe mit der Temperatur. Das reine Kupferpulver wurde in Ar geheizt (0.1 MPa), während der kalzierte Katalysator zunächst im  $\text{D}_2$ -Strom (0.1 MPa) bei 523 K reduziert wurde. Anschließend wurden mit dem Katalysator 12 Stunden Methanolsynthese durchgeführt (523 K, Synthesegas, 6 MPa) und schließlich wurde der Reaktor wieder in  $\text{D}_2$  (0.1 MPa) bis 653 K aufgeheizt. Die Heizrate betrug  $1 \text{ K min}^{-1}$  und die einzelnen Diffraktogramme entsprechen somit einem Temperaturunterschied von 5 K. Der gestrichelte Kasten bei 523 K markiert die Datenpunkte während der 12 Stunden katalytischer Reaktion. Die rechte Ordinate zeigt die Gitteraufweitung relativ zum Referenzwert bei 298 K.

Ausdehnung der Kupferreferenz und des Katalysators verläuft für  $T < 523$  K linear. Interessanterweise zeigen sich aber Unterschiede im Gitterparameter bei Zimmertemperatur und im thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Proben. Der extrapolierte Gitterparameter des Katalysators ist mit  $(3.6114 \pm 0.0009) \text{ Å}$  ca. 0.1 % kleiner als der der Referenz, welcher dem Literaturwert entspricht. Eine solche leichte Gitterkontraktion stimmt mit früheren Ex-situ-Ergebnissen überein<sup>[23]</sup> und ist der komplexen Mikrostruktur des Kompositkatalysators zuzuschreiben. Neben der geringen

Partikelgröße<sup>[29]</sup> und der Anwesenheit von Defekten erscheint der intensive Grenzflächenkontakt zum Zinkoxid als eine mögliche Erklärung für diesen Effekt. Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen nano- und makrokristallinen Materialien wurden in der Literatur beschrieben<sup>[30]</sup> und sind hier wahrscheinlich ebenfalls durch den Grenzflächenkontakt und den Einfluss der Strukturdefekte hervorgerufen.

Abbildung 4 kann entnommen werden, dass die Methanolsynthese (12 Stunden, gestricheltes Kästchen in Abbildung 4) nicht mit einer Veränderung des Gitterparameters verbunden ist. Folglich kann die beginnende Bildung von  $\alpha$ -Messing im Volumen der Kupferpartikel durch teilweise Reduktion des Zinkoxids unter den Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden. Spencer<sup>[31]</sup> berichtete, dass ein starker Anstieg des Diffusionskoeffizienten von Zink in Kupfer erst dann eintritt, wenn die Temperatur von Methanolsynthesebedingungen bei ca. 523 K auf 623 K angehoben wird. Der Beginn der Messingbildung in  $D_2$ , der in unserem Experiment durch Abweichung vom linearen Verhalten des Gitterparameters angezeigt wurde, lag bei einer Temperatur von ca. 603 K. Ab dieser Temperatur sind die thermische Ausdehnung und der Effekt der Substitution von Kupferatomen durch größeres Zink überlagert, wie durch die fortschreitende Gitteraufweitung im isothermen Bereich des Experiments bei 653 K belegt wird (Abbildung 4, Einschub). Nach Grazzi et al.<sup>[32]</sup> wurde die Konzentration von Zink in der Legierung nach 100 min bei 653 K in 0.1 MPa  $D_2$  auf  $(4.88 \pm 0.05)$  Gew.-% abgeschätzt.

Zusammenfassend kann man der In-situ-Neutronenbeugung ein großes Potenzial für die Untersuchung von Feststoffkatalysatoren bei katalytisch relevanten Bedingungen zuschreiben, wie hier anhand des Beispiels eines Cu/ZnO/ $Al_2O_3$ -Methanolsynthesekatalysators gezeigt wurde. Die Kupferkomponente liegt metallisch und nanostrukturiert vor und weist eine hohe Defektdichte auf. Die Abweichung vom ideal kristallinen Kupfer zeigt sich unter anderem in einer Gitterkontraktion bei Zimmertemperatur und einem erhöhten thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Zusätzlich wurden Stapelfehler in hohen Konzentrationen detektiert. Diese Volumendefekte erwiesen sich als stabil gegen eine Veränderung der Gasatmosphäre hin zu Partialdrücken, wie sie bei der industriellen Methanolsynthese vorliegen. Der Einbau von Fremdatomen aus der Gasphase und die Bildung von Messing während der katalytischen Reaktion wurden ausgeschlossen. Messing bildet sich nur bei deutlich höherer Temperatur als im industriellen Prozess angewendet wird. Unter realistischen Reaktionsbedingungen erwies sich daher die strukturelle Integrität im Volumen der Kupferpartikel eines industriellen Katalysators einschließlich der dort gebildeten Flächendefekte als relativ stabil. Diese Ergebnisse lassen sich mit einer Sichtweise auf die dynamischen Wechselwirkungen zwischen Kupfer und Zinkoxid in Einklang bringen, nach der diese nur die Zinkoxidkomponente und die Oberfläche der Kupferpartikel betreffen und nicht deren Volumen. In kommenden Arbeiten mit dieser Methode wollen wir die Entwicklung der Mikrostruktur des Katalysators bei längeren Reaktionszeiten und mögliche Korrelationen zwischen Struktur und Desaktivierung untersuchen.

## Experimentelles

Der untersuchte Katalysator stammte von Clariant Produkte (Deutschland) GmbH. Die Methanolsynthesereaktion wurde bei 523 K und 6 MPa im thermodynamischen Gleichgewicht mit einer Synthesegasmischung ( $CO_2/CO/D_2/Ar = 8:6:75:6$ ) in einem Durchströmungsreaktor durchgeführt, welcher an anderer Stelle detailliert beschrieben ist.<sup>[17]</sup> Neutronenbeugungsexperimente wurden an den Strahlrohren D1B (ILL, Grenoble, Frankreich)<sup>[24a]</sup> und ECHIDNA (ANSTO, Lucas Heights, Australien)<sup>[25]</sup> durchgeführt. Der Katalysator und ein polykristallines Kupferpulver (99.8%, Heraeus) wurden als Siebfraktionen (200–300  $\mu m$ ) verwendet. Rietveld-Verfeinerungen wurden mit dem Programm Topas 4.2<sup>[33]</sup> durchgeführt, die analytische Beschreibung des Beugungsdiagramms mit dem Origin-Pro 8.5 peak analyzer (OriginLab Corporation). Weitere experimentelle Details sind als Hintergrundinformationen hinterlegt.

Eingegangen am 28. November 2012,  
veränderte Fassung am 5. Januar 2013  
Online veröffentlicht am 10. April 2013

**Stichwörter:** Cu/ZnO/ $Al_2O_3$ -Katalysator · Heterogene Katalyse · In-situ-Untersuchungen · Methanolsynthese · Neutronenbeugung

- [1] a) K. Christmann, F. Chehab, V. Penka, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1985**, 152–153 Part 1, 356; b) G. A. Somorjai, M. A. Van Hove, *Prog. Surf. Sci.* **1989**, 30, 201.
- [2] a) K. J. J. Mayrhofer, V. Juhart, K. Hartl, M. Hanzlik, M. Arenz, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3581; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3529; b) P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. F. Yu, Z. C. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 454.
- [3] D. Teschner, J. Borsodi, Z. Kis, L. Szentmiklósi, Z. Révay, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Torres, P. Sautet, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 2293.
- [4] G. R. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic, F. Conrad, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 826.
- [5] J. W. Niemantsverdriet, A. M. Van der Kraan, W. L. Van Dijk, H. S. Van der Baan, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 3363.
- [6] B. Herzog, D. Herein, R. Schlögl, *Appl. Catal. A* **1996**, 141, 71.
- [7] a) J. A. Dumesic, G. W. Huber, M. Boudart, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) M. Hävecker, A. Knop-Gericke, T. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1939.
- [8] a) *In Situ Spectroscopy of Catalysts: X-Ray Diffraction and Scattering* (Hrsg.: B. Weckhuysen), American Scientific Publishers, New York, **2004**; b) A. Brückner, *Catal. Rev.* **2003**, 45, 97.
- [9] I. F. Bailey, *Z. Kristallogr.* **2003**, 218, 84.
- [10] J. F. C. Turner, R. Done, J. Dreyer, W. I. F. David, C. R. A. Catlow, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, 70, 2325.
- [11] R. I. Walton, R. J. Francis, P. S. Halasyamani, D. O'Hare, R. I. Smith, R. Done, R. J. Humphreys, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, 70, 3391.
- [12] a) D. Lennon, D. T. Lundie, S. D. Jackson, G. J. Kelly, S. F. Parker, *Langmuir* **2002**, 18, 4667; b) A. R. McInroy, D. T. Lundie, J. M. Winfield, C. C. Dudman, P. Jones, S. F. Parker, J. W. Taylor, D. Lennon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3093; c) A. R. McInroy, D. T. Lundie, J. M. Winfield, C. C. Dudman, P. Jones, S. F. Parker, D. Lennon, *Catal. Today* **2006**, 114, 403; d) S. F. Parker, J. W. Taylor, P. Albers, M. Lopez, G. Sextl, D. Lennon, A. R. McInroy, I. W. Sutherland, *Vib. Spectrosc.* **2004**, 35, 179; e) P. W. Albers, S. F. Parker, in *Neutron Applications in Earth, Energy, and Environmental Sciences* (Hrsg.: L. Liang, R. Rinaldi, H. Schöber), Springer, New York, **2009**, S. 391.

- [13] R. Schlögl, *Adv. Catal.* **2009**, 52, 273.
- [14] M. Salmeron, R. Schlögl, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, 63, 169.
- [15] J. D. Grunwaldt, B. S. Clausen, *Top. Catal.* **2002**, 18, 37.
- [16] I. Wachs, *Top. Catal.* **1999**, 8, 57.
- [17] T. Kandemir, D. Wallacher, T. Hansen, K.-D. Liss, R. Naumann d'Alnoncourt, R. Schlögl, M. Behrens, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2012**, 673, 51.
- [18] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [19] a) E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**; b) J. B. Hansen, P. E. Højlund Nielsen in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [20] I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7324.
- [21] a) J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsoe, H. Topsoe, B. S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, 194, 452; b) P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsoe, *Science* **2002**, 295, 2053; c) P. C. K. Vesborg, I. Chorkendorff, I. Knudsen, O. Balmes, J. Nerlov, A. M. Molenbroek, B. S. Clausen, S. Helveg, *J. Catal.* **2009**, 262, 65.
- [22] R. N. d'Alnoncourt, X. Xia, J. Strunk, E. Löffler, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1525.
- [23] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Havecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**, 336, 893.
- [24] a) I. P. Orench, J. A. R. Velamazán, J. Campo, *Neutron News* **2010**, 21, 20; b) R. Allemand, J. Bourdel, E. Roudaut, P. Convert, K. Ibel, J. Jacobe, J. P. Cotton, B. Farnoux, *Nucl. Instrum. Methods* **1975**, 126, 29.
- [25] K.-D. Liss, B. Hunter, M. Hagen, T. Noakes, S. Kennedy, *Phys. B Condensed Matter* **2006**, 385–386 Part 2, 1010.
- [26] a) M. V. Twigg, M. S. Spencer, *Top. Catal.* **2003**, 22, 191; b) G. Prieto, J. Zečević, H. Friedrich, K. P. de Jong, P. E. de Jongh, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 34.
- [27] B. E. Warren, *Prog. Met. Phys.* **1959**, 8, 147.
- [28] M. M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Buscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2001**, 71, 37.
- [29] a) R. Lamber, S. Wetjen, N. I. Jaeger, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 10968; b) Z. Huang, P. Thomson, S. Di, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, 68, 530.
- [30] a) J. Hu, W. Cai, C. Li, Y. Gan, L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 151915; b) A. Plech, V. Kotaidis, S. Grésillon, C. Dahmen, G. von Plessen, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 195423.
- [31] M. S. Spencer, *Surf. Sci.* **1987**, 192, 329.
- [32] F. Grazzi, L. Bartoli, S. Siano, M. Zoppi, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 397, 2501.
- [33] *Topas 4.2*, Bruker AXS GmbH, **2010**; <http://www.bruker-axs.de/topas.html>.