



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

"MPG-Verbundprojekt: Nanochemie für eine zukünftige Automobiltechnik"
Journal Arbeit, Volume 2, Nr. 1 (Spring 2002), p. 45



Please note:

This "reprint" corresponds to the *final manuscript as submitted* to the newspaper "Journal Arbeit". The *published (printed)* version was edited and shortened by the newspaper staff and thus differs (also in the title) from the more comprehensive version given below. Unfortunately, the printed version is not available electronically.



Nanochemie für eine zukünftige Automobiltechnik -
Kupferkatalysatoren zur Gewinnung von Wasserstoff aus Methanol

Dr. Thorsten Ressler, Dr. Frank Girgsdies, Prof. Dr. Robert Schlögl

Fritz-Haber-Institut der MPG
Abteilung Anorganische Chemie
Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin

E-mail: Ressler@fhi-berlin.mpg.de
Phone: (+49) 30 8413 3192
Fax: (+49) 30 8413 4405

Wasserstoff ist eine vielversprechende Energiequelle für eine zukünftige Automobiltechnologie. In einer Brennstoffzelle wird Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft umgesetzt, wobei Energie in Form von elektrischem Strom gewonnen wird. Diese Technik ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll, da Brennstoffzellen in Kombination mit Elektromotoren die Energie sehr effizient ausnutzen und als Verbrennungsprodukt lediglich Wasser entsteht. Die Speicherung von Wasserstoff in größeren Mengen stellt jedoch ein technisches Problem dar. Einen Ausweg bietet die Möglichkeit, den Wasserstoff erst bei Bedarf aus einem Speichermedium (z.B. Methanol) herzustellen. So wird bei der Methanol-Dampf-Reformierung Methanol mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt. Um diese chemische Reaktion durchführen zu können, ist die Verwendung eines Katalysators erforderlich. Ein solcher Katalysator kann beispielsweise aus Kupfer bestehen, das in Form sehr kleiner Partikel auf einem Metalloxid geträgert ist (Abbildung 1). Bisher ist es allerdings nicht gelungen, einen Katalysator zu entwickeln, der den hohen Anforderungen des täglichen Einsatzes im Auto genügt. Darüber hinaus ist die Wirkungsweise der Kupferkatalysatoren in wichtigen Details noch unverstanden, was ein gezieltes Katalysatordesign bislang unmöglich macht.

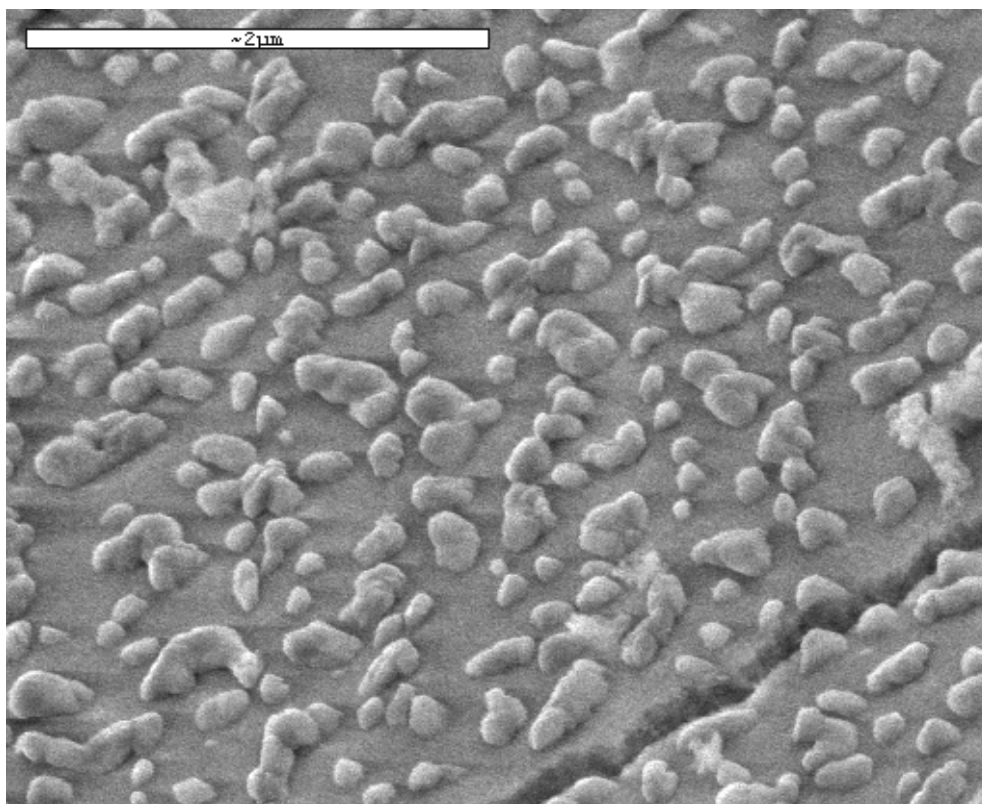


Abbildung 1: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Kupferpartikeln auf einem Zirkoniumdioxid-Träger.

Das Forschungsprojekt "Nanochemie für eine zukünftige Automobiltechnik" wird von der ZEIT-Stiftung (Hamburg) gefördert und in Zusammenarbeit von vier Max-Planck-Instituten (MPI) (Fritz-Haber-Institut der MPG (Berlin), MPI für Kohlenforschung (Mülheim/Ruhr), MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung (Golm), MPI für chemische Physik fester Stoffe (Dresden)) und der Technischen Universität Berlin bearbeitet. Alle Projektpartner verfügen über langjährige Erfahrung mit unterschiedlichen Methoden und Aspekten der heterogenen Katalyse und der Festkörperchemie. Auf diese Weise ergänzen sich die Kompetenzen der Institute auf den Gebieten Synthese, strukturelle Charakterisierung und Reaktionstechnik, und erlauben, noch effektiver („synergistisch“) neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Katalysatorforschung zu gewinnen. Dabei stehen das wirtschaftlich-technische Interesse an neuen Katalysatoren und die Grundlagenforschung zu deren Wirkungsweise gleichberechtigt nebeneinander.

Die Präparation der verschiedenen Kupfer-Katalysatoren übernehmen das MPI in Mülheim und das MPI in Golm. Dabei werden neuartige Synthesemethoden (Kolloid- und Templat-Techniken) verwendet, die sehr kleine, nanostrukturierte Partikel liefern (z.B. Kupfer/Zirkoniumdioxid (Cu/ZrO_2) und Kupfer/Zinkoxid (Cu/ZnO)). Innerhalb gewisser Grenzen können so die Größe und die Struktur der Teilchen kontrolliert und variiert werden. Aus der Teilchengröße wiederum ergibt sich die Größe der zur Verfügung stehenden aktiven Oberfläche, an der die katalytische Reaktion stattfindet. So dient auch die Aufbringung des eigentlichen Katalysators auf einen Träger unter anderem dazu, kleine Partikel und damit eine große Oberfläche zu stabilisieren. Auf einem nanostrukturierten Trägermaterial wiederum können die Katalysatorpartikel außerdem noch räumlich getrennt voneinander aufgebracht werden, was die Langzeitstabilität des Katalysators erheblich verbessern sollte.

Neben der Oberfläche sind allerdings auch andere strukturelle Eigenschaften von entscheidender Bedeutung für die katalytische Aktivität. Daher wird versucht, die Proben mit einer breiten Palette analytischer Verfahren möglichst genau zu charakterisieren. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM, SEM, EDX) an den MPIs in Berlin, Golm und Mülheim liefern Informationen über Teilchengröße und -form und die Elementverteilung in den Katalysatoren. Messungen des Magnetismus und eine besondere Variante der Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie (MAS-NMR) werden im MPI in Dresden angewandt. Beide Techniken erlauben Aussagen über den Oxidationszustand und die lokale Struktur des Kupfers in den Katalysatoren. Das Fritz-Haber-Institut in Berlin setzt schwerpunktmäßig die Röntgenbeugung (XRD) und die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ein. XRD erlaubt eine Untersuchung der Fernordnung kristalliner Phasen sowie eine

Abschätzung der Teilchengröße und der Verspannung in den Teilchen. Mittels XAS hingegen kann die Nahordnung sowohl kristalliner als auch amorpher Komponenten elementspezifisch analysiert werden. Der große Vorteil dieser zwei Verfahren ist, daß sie *in situ*, also unter realistischen Reaktionsbedingungen (erhöhte Temperatur, Druck) angewendet werden können (Abbildung 2). Der Verlauf der katalytischen Reaktion wird dabei simultan mit einem Massenspektrometer verfolgt. Nur so ist es möglich, Struktur- und Katalyseeigenschaften gleichzeitig zu beobachten und zuverlässig miteinander zu korrelieren. Denn tatsächlich hat ein Katalysator während der Reaktion oft andere Eigenschaften als die Substanz, die man ursprünglich eingesetzt hat oder die man nach beendeter Reaktion untersuchen kann. Trotz ihrer enormen Bedeutung für die Katalyseforschung ist die Anwendung von solchen *in situ* Methoden noch keine Selbstverständlichkeit. Dies liegt vor allem daran, daß viele analytische Verfahren in ihren Anforderungen (z.B. Hochvakuum, Tieftemperatur) nicht mit den Reaktionsbedingungen der heterogenen Katalyse kompatibel sind.

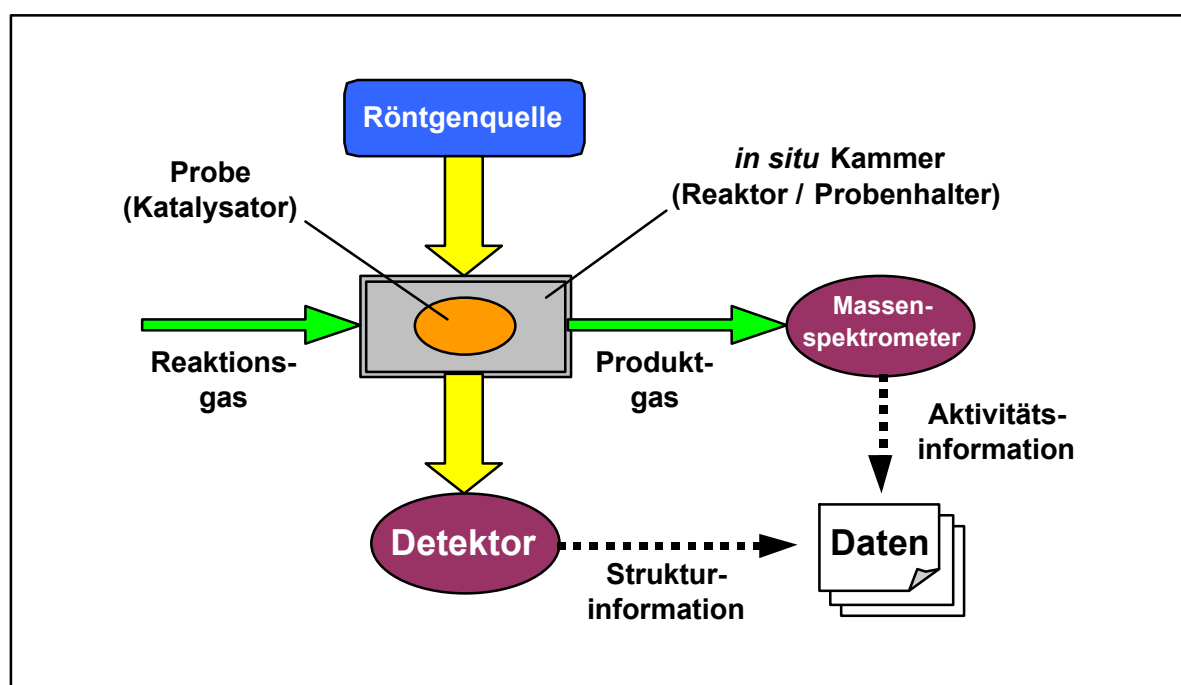


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines *in situ* Experiments mit Röntgenbeugung oder Röntgenabsorptionsspektroskopie.

Detailliertere Aussagen zur Aktivität, also zum Leistungsverhalten des Katalysators (Kinetik, Produktverteilung, Langzeitstabilität), liefern Experimente in Modellreaktoren. Die entsprechenden Versuchsreihen werden im MPI in Mülheim und an der TU Berlin

durchgeführt. Doch der individuelle Test eines einzelnen Katalysators unter realistischen Bedingungen ist langwierig. Will man nun eine große Anzahl verschiedener Katalysatoren unter Variation der Reaktionsbedingungen miteinander vergleichen, übersteigt der nötige Zeitaufwand rasch den Zeitrahmen des Projektes. Um diese Aufgabe dennoch bewältigen zu können, wurden spezielle „high throughput“ Reaktoren entwickelt (Abbildung 3). Durch die parallele Anordnung von mehreren Kanälen in einem Reaktor kann das Katalyseverhalten einer größeren Anzahl von Proben gleichzeitig und unter vergleichbaren Bedingungen getestet werden. Dadurch erhöht sich der Probendurchsatz erheblich und erlaubt es, deutlich mehr verschiedene Katalysatoren auf ihre Wirkungsweise hin zu untersuchen, als das mit konventionellen Methoden der Fall wäre.



Abbildung 3: „High throughput“ Reaktor für den gleichzeitigen Test von bis zu 49 Katalysatorproben.

Durch die intensive Zusammenarbeit zwischen den Projektpartnern kommt es zu einer synergistischen Verstärkung der Einzelkompetenzen, um die Fragen zu klären, welche strukturellen Merkmale einen aktiven Katalysator von einem weniger aktiven unterscheiden, und wie kann man bereits bei der Präparation den Grundstein für einen aktiven und langzeitstabilen Katalysator legen kann. Die Entwicklung von neuen, funktionsfähigen Katalysatoren für die Methanol-Dampf-Reformierung ist dabei ein vergleichsweise kurzfristiges Ziel. Langfristig gilt es grundsätzlich zu verstehen, wie heterogene Katalysatoren arbeiten, genauer gesagt, was den kausalen Zusammenhängen zwischen Strukturmerkmalen und Reaktivität ausmacht. Die Kenntnis dieser elementaren Zusammenhänge ist die wichtigste Voraussetzung für ein rationelles Katalysatordesign. Wird dieses Ziel erreicht, können die gewünschte Aktivität und Selektivität eines Katalysators bereits im Voraus geplant und dann gezielt bei der Präparation eingestellt werden.