



Katalytisch-induzierte Änderungen der Morphologie von Kupfer-Katalysatoren

*H.-J. Wölk, G. Mestl, G. Weinberg, R. Schlögl,
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abt. Anorganische Chemie,
Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin;*

Die große Bedeutung von Kupferkatalysatoren für die Chemische Industrie ist bekannt. Seit vielen Jahren werden Cu-Katalysatoren in selektiven Partialoxidationsreaktionen verwendet. Die exakte Beschreibung des katalytischen Verhaltens von Cu-Katalysatoren in Reaktionen wie der Methanoxidation oder Dehydrierungen ist trotz jahrelanger wissenschaftlicher Untersuchung komplex. Dieser Beitrag beschäftigt sich mit der vergleichenden Untersuchung von unterschiedlichen Kupferkatalysatoren in Partialoxidationsreaktionen^{1,2,3}.

Die Untersuchung des Verhaltens der Cu-Katalysatoren erfolgte mit Hilfe thermoanalytischer Techniken (TG/DTA) und temperatur-programmierter Oxidation, Reduktion und Desorption (TPO/R/D). Besonders die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) wurde zur Charakterisierung der Morphologie des Kupferkatalysators nach der katalytischen Reaktion (Test) herangezogen. Diese Arbeit basiert auf Ergebnissen, die durch Untersuchung von Silberkatalysatoren mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (XPS) erzielt wurden. Auf Grund von strukturellen Gemeinsamkeiten zwischen Kupfer und Silber, bestätigt durch vergleichbare Ergebnisse aus der Röntgenabsorption (O-XANES)^{4,5}, könnte eine Adaption des Silbermodells auf Kupfer möglich sein. Um einen allgemeinen Bezug zwischen Struktur und Aktivität herstellen zu können, wurden neben sphärischen Kupferpartikeln unterschiedlichen Durchmessers (d.:<20µm-250µm), Cuprate wie Perowskite (La-Sr-Cu-O; Y-Ba-Cu-O), Spinelle (Cu-Al-Si-O), und die neue Verbindung Ag₂Cu₂O₃ untersucht. Das redoxchemische Verhalten von metallischem Kupfer konnte so mit dem von Oxiden verglichen werden.



Ein deutlicher Bezug zwischen dem katalytischen Verhalten von Kupfer- und Silberkatalysatoren auf Grund der sauerstoff-induzierten Oberflächenrestrukturierung bestätigt werden¹. Als Resultat der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass nicht nur der Oxidationszustand des Cu im Ausgangsmaterials für den Verlauf der katalytischen Reaktion bestimmend ist, sondern vielmehr auch die katalytisch-induzierte Ausbildung Cu-reicher Phasen während der Reaktion. So konnte in allen untersuchten Materialien die Existenz von Cu-Partikeln nach der Reaktion und damit die Zersetzung der Edukte bewiesen werden. Vermutlich bilden diese Cu-Partikel mit der sie umgebenden Matrix das katalytisch aktive Medium und beeinflussen nachhaltig Aktivierung und Deaktivierung des Katalysators während der Redoxreaktion. Die Ausbildung dieser Cu-Partikel ist mit der Reaktionsatmosphäre korreliert. Am deutlichsten ist dieser Effekt im Falle der Cu-haltigen Perowskite und $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ zu beobachten. Die Entmischung der Systeme durch die katalytische Reaktion konnte sowohl durch SEM als auch vergleichende thermoanalytische Referenzmessungen bestätigt werden. Katalytische Testreaktionen zeigen für alle untersuchten Materialien eine Hysteresekurve des Umsatzes in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit. Die Deaktivierung des Katalysators ist mit Hilfe makroskopischer Modelle beschreibbar. Je nach Ausgangspunkt des Betrachters sind dabei unterschiedliche Herangehensweisen möglich.

Der industriell/technische Ansatz nach Levenspiel beschreibt die Deaktivierung eines sphärischen Katalysators in Form des „shrinking-core“ bzw. „contracting-sphere“ Modelles. Das dabei mit Hilfe von SEM beobachtete Abplatzen einer oxidischen Hülle um einen metallischen Restpartikelkern kann durch den metallurgischen Ansatz von Pilling-Bedworth beschrieben werden. Beiden Modellvorstellungen liegen Keimbildungs- bzw. Diffusionsmechanismen zu Grunde, die für die Induktion der katalytischen Reaktion von großer Bedeutung sind¹.

Literatur

- 1 H.-J. Wölk, Dissertation, TU Berlin, 2002.
- 2 H.-J. Wölk, B. Hoffmann, G. Mestl, R. Schlögl, J. Am. Ceram. Soc., 85 (2002) 1876.
- 3 H.-J. Wölk, G. Weinberg, G. Mestl, R. Schlögl, Stud. Surf. Sci. Catal., 133 (2001) 181.
- 4 A. Nagy, Dissertation, TU Eindhoven, 1999.
- 5 M. Hävecker, A. Knop-Gericke, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, Angew. Chem., 110 (1998) 2049.