



## Kinetische Betrachtung der katalytisch-induzierten 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*

Untersuchungen der Kinetik von katalytischen Reaktionen ist auf Grund ihrer großen Bedeutung für industrielle Prozesse von großer Notwendigkeit. Informationen über die Steuerung von Aktivierung und Deaktivierung bzw. die Definition von Aktivierungsenergien einzelner Prozessschritte kann in Folge eine höhere Effizienz bzw. Wirtschaftlichkeit der jeweiligen Reaktion bedeuten. In diesem Zusammenhang wird über die katalytische Aktivität von Kupferkatalysatoren in Modellreaktionen, wie besonders der Methanoxidation und anderen Partialoxidationsreaktionen berichtet<sup>1,2,3</sup>. Die untersuchten Materialien sind Cuprate der Systeme Cu-Al-Si-O, La-Cu-O, La-Sr-Cu-O, Y-Ba-Cu-O, neben Cu-Metallpartikeln unterschiedlicher Größe. Der Übergang von Cu in Oxidationsstufen von +II-+III in Verbindungen bis Cu<sup>0</sup> durch die katalytische Redoxreaktion wird damit nachvollziehbar. Die Aktivierung des Katalysators durch Sauerstoff in Partialoxidationsreaktionen ist schon detailliert beschrieben worden<sup>4,5</sup>. Der Transfer zwischen Mikro- und makrokinetischen Aspekten wird dabei häufig vernachlässigt. Gerade dieser stellt aber das Bindeglied zwischen Realkatalyse und den Modellexperimenten dar<sup>4,5,6</sup>.

Im Vordergrund der Untersuchungen steht die Frage wie der Katalysator selbst an der Reaktion teilnimmt. Die Änderungen der Morphologie des Katalysators während der Reaktion lassen sich kinetisch beschreiben<sup>7</sup>. Dazu wurden Daten, die aus unterschiedlichen thermoanalytischen Verfahren, wie der Thermogravimetrie (TG) und der temperatur-programmierten Reduktion (TPR) erhalten wurden, ausgewertet und mit Ergebnissen aus Reaktortests verglichen.



Unter der Annahme, dass diese morphologischen Änderungen Gesetzen der Festkörperchemie folgen müssen, wurden unterschiedliche modellabhängige und modellunabhängige kinetische Modelle zur Interpretation herangezogen<sup>8</sup>. Die bekannten Diffusionsmodelle nach Jander und Prout-Tompkins wurden ebenso betrachtet, wie die Keimbildungskinetik nach Avrami-Erofeev<sup>9</sup> in Vergleich zur Abschätzung der Aktivierungsenergien nach Ozawa-Flynn-Wall. Basis der Abschätzungen ist das Redox-Verhalten des Systems Cu-O bei Temperaturen bis 600°C.

Die Verwendung von sphärischen Kupferpartikeln unterschiedlichen Durchmessers erlaubt nicht nur eine detaillierte Untersuchung der Reaktionskinetik der katalytischen Reaktion, die Modellvorstellungen von Keimbildung und Diffusion können geometrisch nachvollzogen werden. SEM unterstützt die mathematische Auswertung der Daten visuell.

Neben Keimbildung und Diffusion können auch Sinterung und Oberflächenrestrukturierung ebenfalls beobachtet werden. Durch Berücksichtigung der Modelle von Nabarro-Herring und Mullins werden diese Effekte interpretierbar.

Die Applikation unterschiedlicher Modelle kommt zusammenfassend zu folgendem Ergebnis: die durch Partialoxidationsreaktionen im Temperaturbereich bis 600°C induzierten morphologischen Änderungen des Kupfers folgen Gesetzen der Keimbildung nach Avrami-Erofeev und der Diffusion nach Jander<sup>1</sup>.

## 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 X. Bao, M. Muhler, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, Phys. Rev. B., 54 (1996) 2249.
- 5 M. Hävecker, A. Knop-Gericke, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, Angew. Chem., 110 (1998) 2049.
- 6 X. Bao, G. Lempfuhl, G. Weinberg, R. Schlögl, G. Ertl, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 88 (1992) 865.
- 7 W. Kaschiev, J. Chem. Phys., 104 (1996) 104.
- 8 J. Opfermann, E. Kaisersberger, Thermochem. Acta, 203 (1992) 167.
- 9 M. Fanfoni, M. Tomellini, Nuovo Chiem., 20D (1998) 1171.