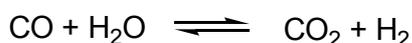


Kennziffer 2730: Veränderung von Metall-Substrat-Wechselwirkungen in Lösungen organometallischer Komplexe in ionischen Flüssigkeiten und Anwendung in der Katalyse

Das Ziel der Arbeitsgruppe Lercher ist es, hochaktive Wassergas-Shift-Katalysatoren zu entwickeln, wobei ionische Flüssigkeiten als Oberflächenmediatoren zum Einsatz kommen. Dadurch soll das Reaktorvolumen verringert und ein einstufiger Reaktionsverlauf bei möglichst niedriger Temperatur ermöglicht werden, der aufgrund der Gleichgewichtslage der Wassergas-Shift-Reaktion zu einer sehr hohen Reinheit des Wasserstoffs führen soll.

Die Wassergas-Shift-Reaktion ist die schwach exotherme ($\Delta H^\circ = -41,2 \text{ kJ/mol}$) Gleichgewichtsreaktion von Kohlenstoffmonoxid mit Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff:



Der Nutzen der WGS-Reaktion liegt darin, dass der Anteil an Kohlenstoffmonoxid im Gas-Strom gesenkt und dafür der Anteil an Wasserstoff erhöht wird. Kohlenstoffmonoxid ist ein Gift für viele Katalysatoren, die in Reaktionen zum Einsatz kommen, bei denen Wasserstoff umgesetzt wird (Ammoniak-Synthese, Brennstoffzelle).

Zunächst wurde eine Parallel-Testanlage aufgebaut und in Betrieb genommen (siehe Abb. 1). Katalysatoren wurden hergestellt, auf ihre katalytische Aktivität untersucht und mittels unterschiedlicher analytischer Methoden charakterisiert.

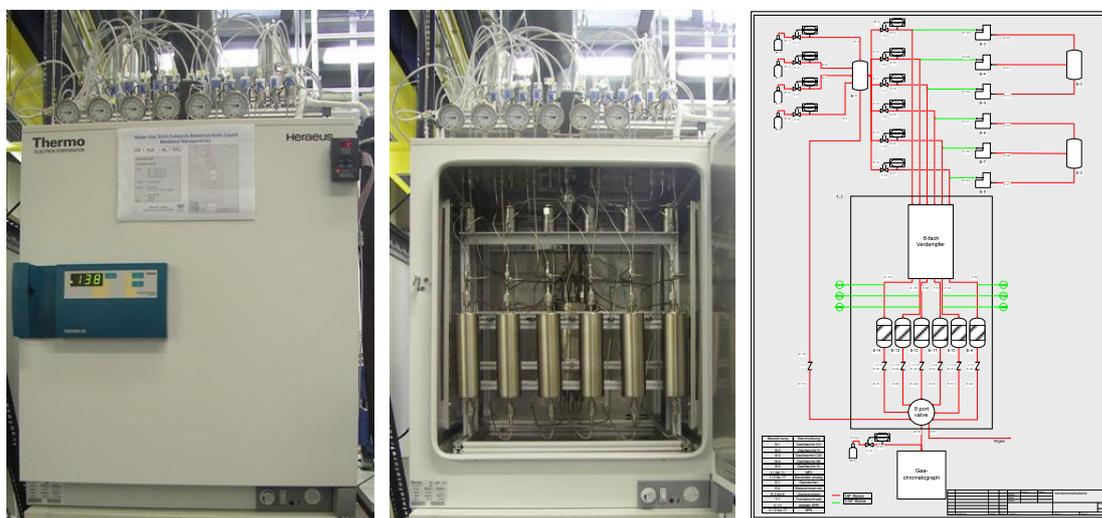


Abb. 1: Paralleltestanlage der TU München für die Wassergas-Shift-Reaktion.

Die synthetisierten Katalysatoren basieren auf dem Prinzip, dass auf oxidischen Trägern Metallcluster durch eine Beschichtung mit einem Film von ionischer Flüssigkeit immobilisiert wurden (siehe Abb. 2). Als Metalle wurden Elemente der achten bis elften Gruppe untersucht, die

auf unterschiedlichen Al_2O_3 Trägermaterialien (vom Projektpartner Süd-Chemie zur Verfügung gestellt) durch Imprägnierung aufgebracht wurden. Anschließend wurden die Katalysatoren mit ionischer Flüssigkeit beschichtet. Die katalytische Aktivität wurde vor und nach der Beschichtung untersucht. Die Trägermaterialien unterschieden sich hauptsächlich in ihren Porenvolumina (0,52 -1,0 mL/g) und spezifischen Oberflächen (50 – 300 m^2/g), zum Teil waren Additive (ZnO , ZrO_2 , CeO_2) beigemischt.

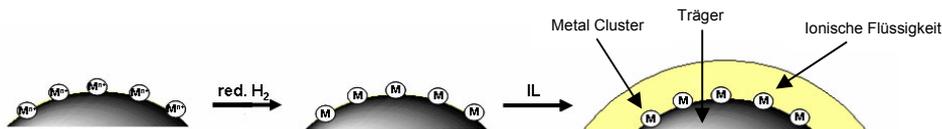


Abb. 2: Schematische Darstellung der Katalysatorsynthese.

Die Charakterisierung umfasste Methoden zur Bestimmung der Wechselwirkungen der ionischen Flüssigkeit mit den unterschiedlichen Trägermaterialien (Infrarot-Spektroskopie). Darüber hinaus wurden die elektronischen Zustände der Metallnanocluster mittels EXAFS und XANES untersucht. Den Einfluss der Metalle auf die hoch polare Umgebung der ionischen Flüssigkeiten wurde mit Hilfe der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie analysiert. Darüber hinaus wurde *in-situ* IR Spektroskopie verwendet, um den Reaktionsverlauf an beschichteten und unbeschichteten Katalysatoren zu vergleichen. *In-situ* XANES Experimente wurden durchgeführt, um die aktive Komponente während der Reaktion zu beobachten.

Festkörper NMR Spektroskopie

In den ^1H MAS NMR Spektren können die Signale für die geträgerten ionischen Flüssigkeiten klar aufgelöst werden. In Proben, in denen Metallcluster immobilisiert sind, ist eine deutliche Linienverbreiterung zu beobachten. Dies zeigt, dass die Mobilität der Moleküle der ionischen Flüssigkeit stark eingeschränkt ist. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit veröffentlichten Ergebnissen aus der Arbeitsgruppe Lercher [1], in der in Imidazolium-Salzen gelöste Palladium-Komplexe untersucht wurden. Hier wurde gezeigt, dass die organometallischen Komplexe in Lösungsmittelkäfigen der ionischen Flüssigkeit eingeschlossen werden. Die so gebildeten supramolekularen Aggregate bilden geordnete Strukturen, wodurch die Beweglichkeit der Moleküle der ionischen Flüssigkeit eingeschränkt wird. Entsprechend kann die hier beobachtete Linienverbreiterung auf die Ausbildung von Lösungsmittelkäfigen der ionischen Flüssigkeit um die Metallcluster zurückgeführt werden.

IR Spektroskopie

Die Wechselwirkungen der ionischen Flüssigkeit mit den Trägern wurde mittels IR Spektroskopie

¹ C. Sievers, O. Jimenez, T. E. Müller, S. Steuernagel, J. A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13990-13991.

untersucht. Die IR-Spektren vor und nach der Beschichtung eines Aluminaträgers mit 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumtrifluormethylsulfonat (BDiMIm) sind in Abb. 3 dargestellt.

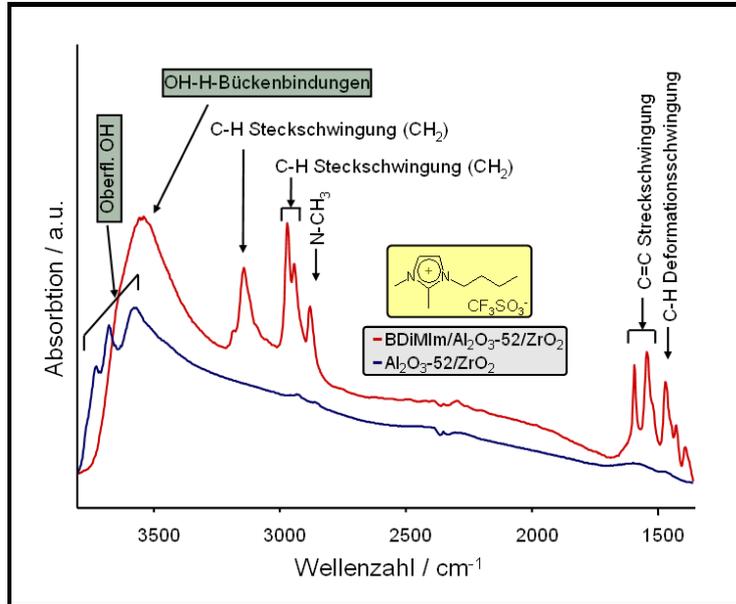


Abb. 3: IR Spektren des unbehandelten und eines mit BDiMIm beschichteten Al_2O_3 Trägers.

Man beobachtet, dass die Banden der Oberflächenhydroxyl-Gruppen ($3558, 3680, 3728 \text{ cm}^{-1}$) verschwinden, sobald der Träger mit ionischer Flüssigkeit imprägniert ist. Dies ist ein eindeutiger Nachweis, dass die gesamte Oberfläche mit ionischer Flüssigkeit beschichtet ist. Gleichzeitig deutet die Bande bei 3500 cm^{-1} auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der ionischen Flüssigkeit und den Oberflächenhydroxyl-Gruppen des Trägers hin.

Katalysator Stabilität

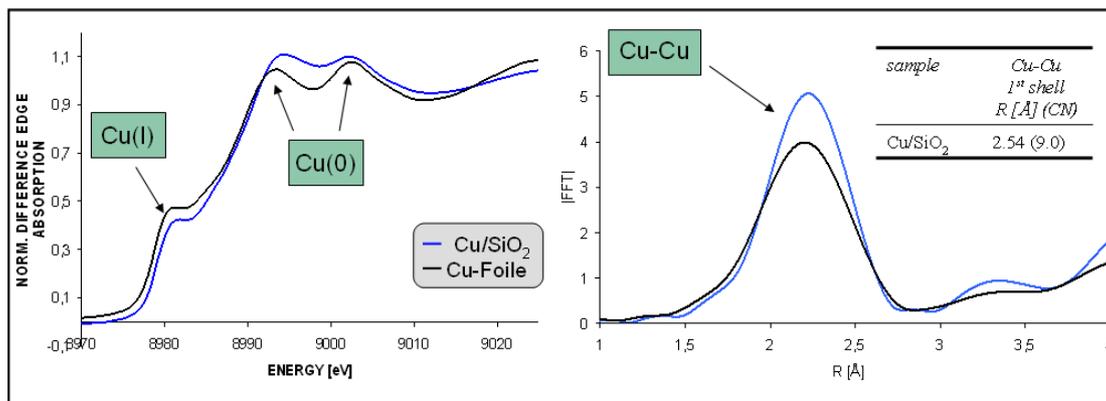


Abb. 4: EXAFS und XANES Spektren eines Cu-Katalysators im Vergleich zu einer Cu-Referenzfolie.

Die die elektronischen Zustände sowie die Stabilität der Metallnanocluster gegenüber Oxidation

wurden mittels EXAFS und XANES untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sofortige Imprägnierung der Katalysatoren mit ionischer Flüssigkeit nach dem Reduktionsschritt die Metallkomponente vor Oxidation schützt. In Langzeit-Stabilitätsmessungen zeigte sich, dass selbst nach sieben Monaten bei einem Kupferkatalysator eine Oxidation durch Verwendung der ionischen Flüssigkeit verhindert werden konnte. Wie in Abb. 4 zu sehen ist, weisen die EXAFS und XANES des Katalysators große Ähnlichkeit mit den Spektren der Cu-Referenzfolie auf.

Aktivitäts-Tests

Die Katalysatoren wurden mit und ohne Beschichtung an ionischer Flüssigkeit in der Tieftemperatur Wassergas-Shift Reaktion zwischen 160 °C und 210 °C getestet. Dabei wurden 200 mg Katalysator verwendet. Der Druck im System betrug 2 bar, als Gaszusammensetzung wurden 75 % Wasserstoff, 8 % Kohlenmonoxid, 13 % Kohlendioxid und 4 % Stickstoff, bei einem Wasserdampf zu Gas-Verhältnis von 3 zu 10 verwendet.

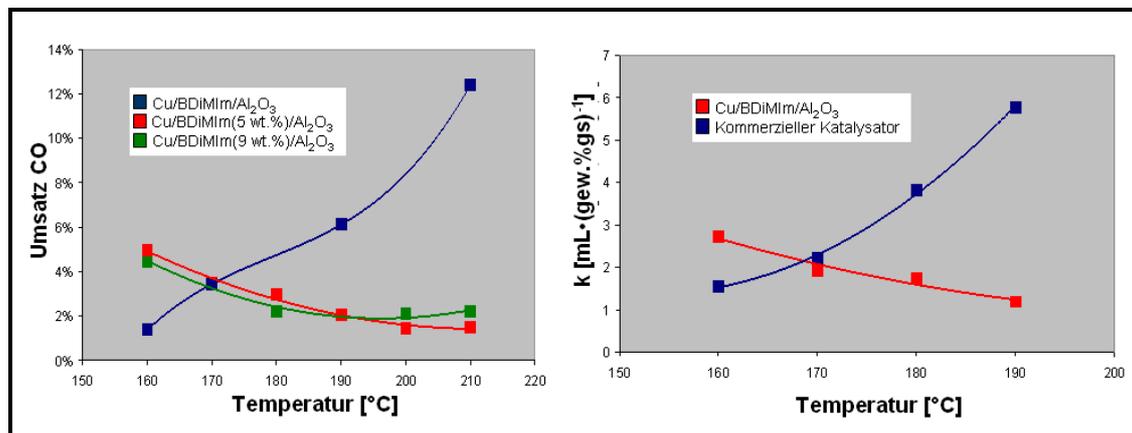


Abb. 5: Vergleich zwischen beschichteten und unbeschichteten Katalysator Systemen (links) und zwischen einem beschichteten und einem kommerziellen Katalysator (rechts).

Wie Abb. 5 zeigt, nimmt die Aktivität der beschichteten Katalysatoren bei höheren Temperaturen ab. Bei niedrigen Temperaturen (160 °C und 170 °C) liegt der Umsatz an CO aber über dem der unbeschichteten Katalysatoren. Vergleicht man die Raten, liegt das beschichtete System bei 160 °C mit 5 Gew.% Cu über einem kommerziellen Katalysator mit einem Cu-Anteil von 60 %.

In-situ Charakterisierung zum Verständnis der Reaktionsmechanismen

Um nähere Einsicht in den Mechanismus der Wassergas-Shift Reaktion an den synthetisierten Katalysatoren zu gewinnen, wurden diese mittels *in-situ* IR-Spektroskopie untersucht.

Der Verlauf des Experiments an einem unbeschichteten Katalysator (Cu(5 %)/Al₂O₃-52/1(149 m²/g)) ist in Abb. 6 dargestellt. Die Probe wurde zunächst bei 215 °C in einem Wasserstoffstrom reduziert. Anschließend wurde ein Fluss von 2,5 mL/min CO eingestellt. Das Spektrum weist eine an Cu(0) adsorbierte CO-Spezies bei 2086 cm⁻¹ auf. Des Weiteren sind

verschiedene Carbonat-Spezies, sowie CO in der Gasphase zu sehen. Nach dem Erreichen eines stationären Zustands wurde Wasser (0,2 g/h) mittels einer Spritzenpumpe hinzudosiert, was zu einer Abnahme der Bande bei 2086 cm^{-1} führte. Darüber hinaus sind nun Carbonat-Spezies bei 1460 und 1419 cm^{-1} , Deformationsschwingungen von adsorbiertem Wasser (1645 cm^{-1}) sowie CO_2 in der Gasphase zu beobachten. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führte zu einer weiteren Abnahme der adsorbierten CO- und Wasser-Spezies und zu einer Zunahme im Bereich der Carbonate und des Gasphasen- CO_2 . Nach der Reaktion wurde die Probe in einem Heliumstrom auf 150 °C gekühlt. Nach 60 Minuten sind hauptsächlich adsorbierte Carbonat-Spezies im Spektrum zu finden. Eine kleine Bande bei 2080 cm^{-1} deutet darauf hin, dass eine kleine Menge CO an der Katalysatoroberfläche chemisorbiert ist.

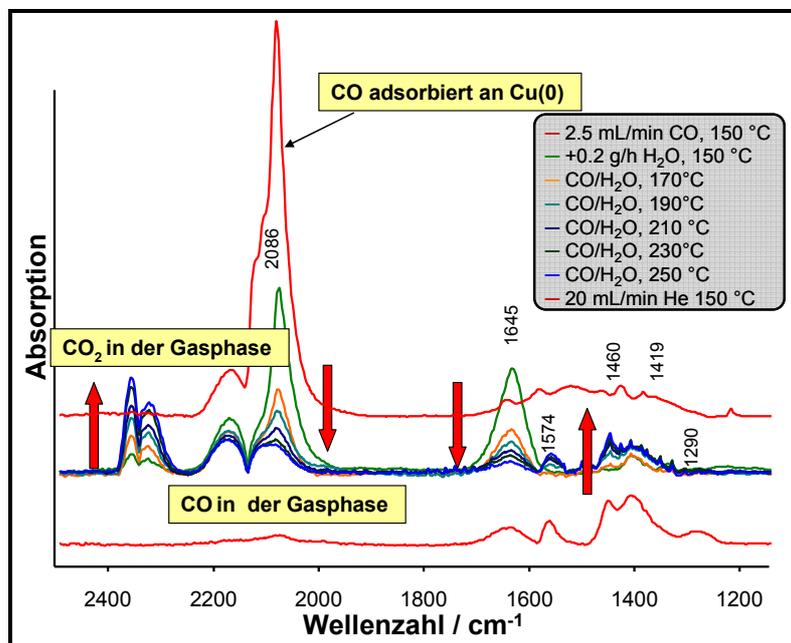


Abb. 6: In situ IR Spektren eines unbeschichteten Katalysators während der Wassergas-Shift Reaktion.

Abb. 7 zeigt den Verlauf des Experiments für einen beschichteten Katalysator ($\text{Cu}(5\%) / \text{BDiMm}(20\%) / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-52/1}(149\text{m}^2/\text{g})$). Hierbei ist die Bande für adsorbiertes CO durch die Banden des Gasphasen CO überdeckt. Nach der Zudosierung von Wasser werden wie beim unbeschichteten System die Banden der Deformationsschwingungen des Wassers (1642 cm^{-1}) sowie verschiedener Carbonatspezies beobachtet. Diese treten bereits ab einer Temperatur von 150 °C auf, was ein Hinweis für die höhere Reaktivität des beschichteten Systems bei niedrigeren Temperaturen sein könnte. Des Weiteren sind starke Veränderungen der Banden im Bereich der CH_2 - Deformationsschwingungen ($1100 - 1400\text{ cm}^{-1}$) zu beobachten. Dies deutet auf strukturelle Veränderungen der ionischen Flüssigkeit hin. Zur Klärung dieser Beobachtung sollen

NMR-Hochdruckexperimente in der Flüssigphase durchgeführt werden.

Die Tatsache, dass weder in den Spektren für den beschichteten, noch in denen für den unbeschichteten Katalysator Formategruppen zu finden sind, deutet darauf hin, dass der Mechanismus der Wassergas-Shift-Reaktion an den hier vorgestellten Katalysatoren hauptsächlich über einen Redox-Weg verläuft. Da allerdings die Banden für Formatspezies oft sehr geringe Intensitäten aufweisen, kann ein Verlauf über einen assoziativen Mechanismus nicht völlig ausgeschlossen werden.

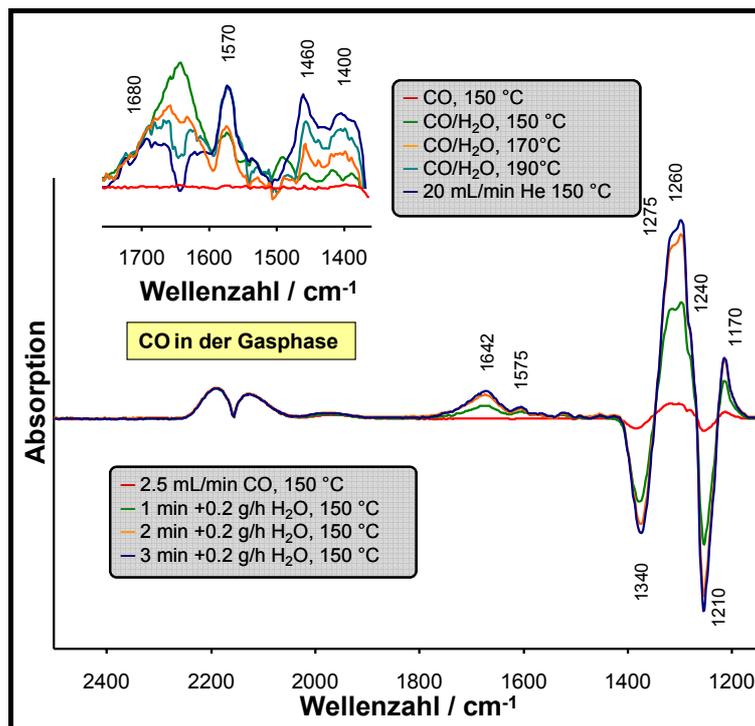


Abb. 7: Differenz IR Spektren eines beschichteten Katalysators während in-situ Wassergas-Shift Experimenten. Kleines Bild: Carbonat Region im Temperaturbereich von 150 bis 190 °C.

Um den Einfluss von CO und H₂O auf die aktiven Zentren der beschichteten und unbeschichteten Katalysatoren zu untersuchen, wurden diese mittels *in-situ* XANES untersucht. Zudem wurde vor und nach der Reaktion die Umgebung der Kupferpartikeln mittels EXAFS bestimmt.

Abb. 8 zeigt die XANES Spektren eines auf Al₂O₃-52/1 (149 m²/g) basierenden Cu-Katalysators vor der Reaktion (150 °C in Helium), unter CO-Fluss bei 150 °C, nach 60 Minuten unter Reaktionsbedingungen (Verhältnis CO zu H₂O 1:2) bei 150 °C und nach der Reaktion (30 °C in Helium). Es ist deutlich zu beobachten, wie der Oxidationszustand durch die Zugabe von CO erniedrigt wird. Die Zudosierung von Wasser führt zu einer weiteren Verringerung der Oxidationsstufe. Ähnliche Beobachtungen können für die anderen unbeschichteten und beschichteten Katalysatoren gemacht werden.

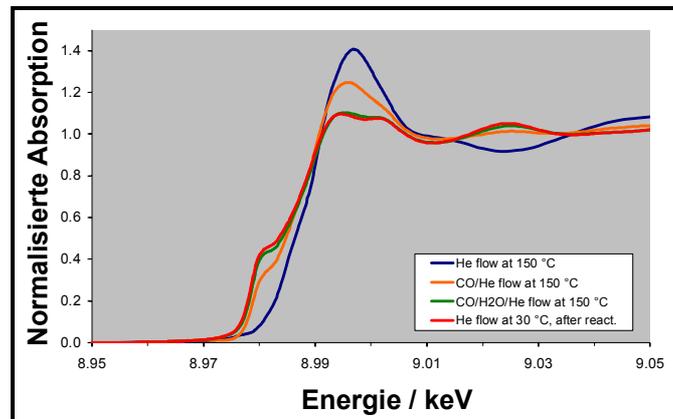


Abb. 8: XANES Spektren eines auf Al_2O_3 -52/1 basierenden Katalysators vor, während und nach der Wassergas-Shift Reaktion.

Abb. 9 zeigt den Vergleich zwischen den unbeschichteten Katalysatoren nach der Reaktion. Man sieht, dass die Reduktion beim auf Al_2O_3 -52/1 basierenden Material am weitesten vorangeschritten ist (spezifische Oberflächen: Al_2O_3 -60: $54 \text{ m}^2/\text{g}$, Al_2O_3 -100: $257 \text{ m}^2/\text{g}$)

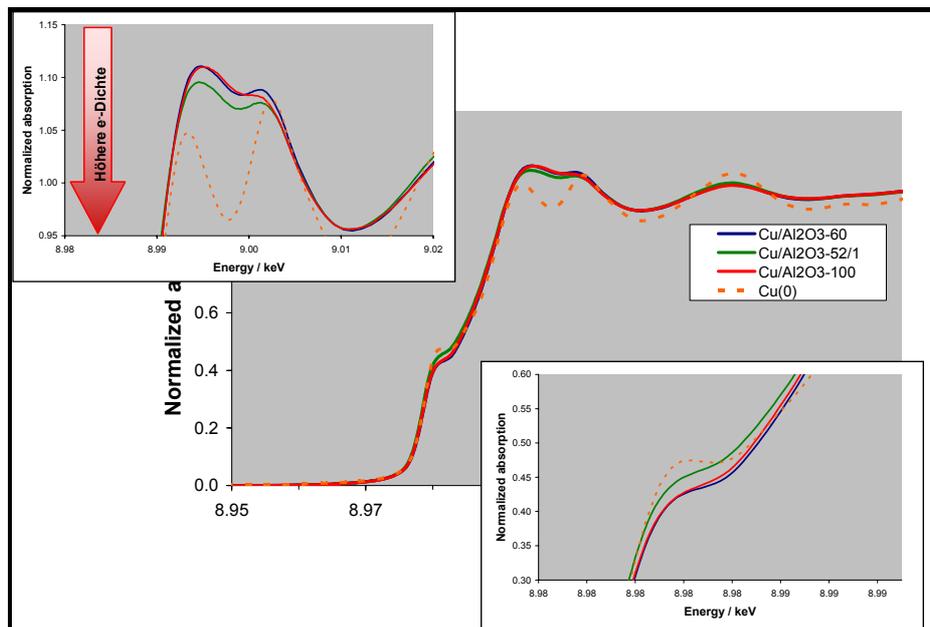


Abb. 9: Vergleich der XANES Spektren der unbeschichteten Cu Katalysatoren mit einer Cu-Referenzfolie.

Die XANES Spektren der beschichteten Katalysatoren (Abb. 10) zeigen, dass diese nach der Reaktion den gleichen Reduktionsgrad besitzen. Für die beschichteten Systeme ist ebenfalls zu beobachten, dass die Oxidationsstufe niedriger ist als für die unbeschichteten Systeme. Dies

steht im Einklang mit weiteren Ergebnissen, wo gezeigt wurde, dass eine Beschichtung mit ionischer Flüssigkeit zu einer Reduktion mit Wasserstoff bereits bei tieferen Temperaturen führt.

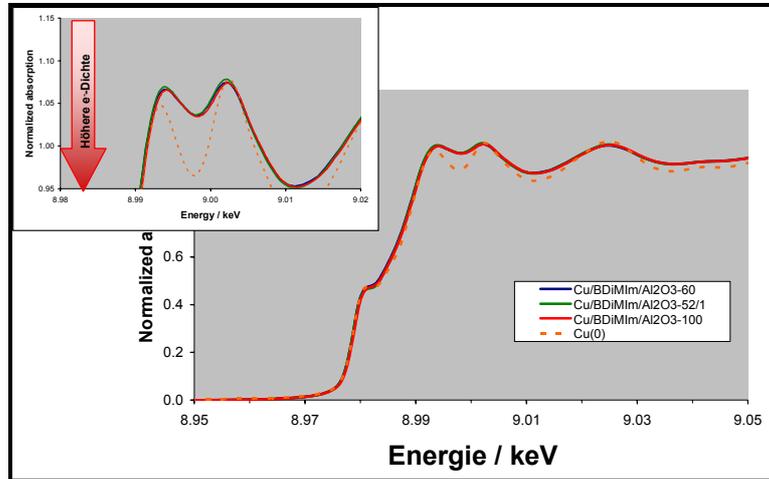


Abb. 10: Vergleich der XANES Spektren der beschichteten Cu Katalysatoren mit einer Cu-Referenzfolie.

Gestützt werden diese Ergebnisse durch die aufgenommenen EXAFS Daten. Hier sieht man, dass für die unbeschichteten Katalysatoren (siehe *Tabelle 1*) die Cu Partikelgröße nach der Reaktion für alle drei untersuchen Systeme auf ca. das Doppelte ansteigt. Gleichzeitig nimmt die Koordinationszahl der beobachteten Sauerstoffatome ab.

Tabelle 1 Ergebnisse der EXAFS Analysen für unbeschichtete Katalysatoren (Partikelgrößen für koboktaedrische Partikel).

	Al ₂ O ₃ -60 (54 m ² ·g ⁻¹)		Al ₂ O ₃ -52/1 (149 m ² ·g ⁻¹)		Al ₂ O ₃ -100 (257 m ² ·g ⁻¹)	
	vor Reakt.	nach Reakt.	vor Reakt.	nach Reakt.	vor Reakt.	nach Reakt.
r _{CuO} [Å]	1.97	1.97	1.91	1.92	1.91	1.95
CN _{Cu-O}	0.8	0.6	1.0	0.6	1.1	0.6
σ ² /E ₀ [eV]	0.003/21.4	0.003/13.8	0.005/8.6	0.005/8.8	0.005/9.8	0.004/12.1
r _{CuCu} [Å]	2.53	2.54	2.53	2.54	2.53	2.54
CN _{Cu-Cu}	6.2	7.8	5.2	8.1	4.6	7.7
σ ² /E ₀ [eV]	0.008/3.5	0.006/4.2	0.009/1.9	0.007/3.9	0.010/2.8	0.007/3.8
Dispersion	0.88	0.77	0.93	0.73	0.94	0.78
Partikelgröße	0.9 nm	1.3 nm	0.7 nm	1.4 nm	0.6 nm	1.2 nm

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse für die beschichteten Katalysatoren. Hier ist ebenfalls ein Anstieg der Partikelgröße nach der Reaktion zu beobachten, wobei die Zunahme hier nur ca. 30 % beträgt. Darüber hinaus sind nach der Reaktion keine Sauerstoff-Nachbarn zu beobachten.

Tabelle 2 Ergebnisse der EXAFS Analysen für beschichtete Katalysatoren (Partikelgrößen für koboktaedrische Partikel).

	Al ₂ O ₃ -60 (54 m ² ·g ⁻¹)		Al ₂ O ₃ -52/1 (149 m ² ·g ⁻¹)		Al ₂ O ₃ -100 (257 m ² ·g ⁻¹)	
	vor Reakt.	nach Reakt.	vor Reakt.	nach Reakt.	vor Reakt.	nach Reakt.
r _{CuO} [Å]	1.94	---	1.99	---	1.93	---
CN _{Cu-O}	0.5	---	0.3	---	0.6	---
σ ² /E ₀ [eV]	0.006/9.3	---	0.001/17.5	---	0.006/6.4	---
r _{CuCu} [Å]	2.54	2.54	2.54	2.54	2.54	2.54
CN _{Cu-Cu}	9.0	9.7	9.4	10.0	9.0	9.7
σ ² /E ₀ [eV]	0.006/4.8	0.006/4.6	0.006/5.2	0.006/4.6	0.006/4.9	0.006/4.1
Dispersion	0.63	0.51	0.54	0.46	0.63	0.51
Partikelgröße	1.8 nm	2.4 nm	2.2 nm	2.7 nm	1.8 nm	2.4 nm

Die Ergebnisse aus den EXAFS und XANES Daten deuten darauf hin, dass während der Reaktion die Partikelgröße der Cu-Cluster ansteigt, wobei bei den beschichteten Katalysatorsystemen größere Partikel vorliegen. Die höchste WGS Aktivität ist bei den unbeschichteten Systemen bei der Verwendung eines Katalysators mit Al₂O₃-52/1 Träger (mittlere spezifische Oberfläche) zu beobachten, der nach der Reaktion die größte Partikelgröße aufweist. Da bei den beschichteten Systemen die höchste Aktivität bei dem Katalysator mit der größten Oberfläche (Al₂O₃-100) zu beobachten ist, deutet dies darauf hin, dass hier die Filmdicke der ionischen Flüssigkeit eine entscheidende Rolle bei der Reaktivität spielt.

Zusammenfassung

Durch Kombination von wohldefinierten Bausteinen konnten komplexe Katalysatoren synthetisiert werden. Dabei wurden ionische Flüssigkeiten als Oberflächenmediatoren eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass eine Oxidation der aktiven Komponente der Katalysatoren durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten verhindert werden konnte. Der Einsatz von Metallnanopartikeln als aktive Komponente führte zu Katalysatoren, die bei niedrigen Temperaturen höhere Aktivitäten zeigten als kommerzielle Katalysatoren. Durch *In-situ* IR und XAFS Experimente konnte der Reaktionsverlauf an beschichteten und unbeschichteten Katalysatoren aufgezeigt werden.