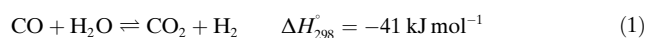


# Ein außergewöhnlich aktiver Katalysator für die Wasserstoffherzeugung aus Wasser\*\*

John M. Thomas\*

Brennstoffzellen · Heterogene Katalyse ·  
Nanocluster · Wassergasreaktion · Wasserstoff

Im Kontext der Wasserstoffwirtschaft mit all ihren Verheißungen kann die Bedeutung der Wassergasreaktion (water-gas shift reaction; WGS) [Gl. (1)] gar nicht überschätzt werden.



Bekannt ist die Wassergasreaktion schon seit dem späten 18. Jahrhundert, ihre volle Bedeutung erlangte sie aber erst vor rund 90 Jahren, als sie von Carl Bosch bei der BASF zur Herstellung von Wasserstoff für die Synthese von Ammoniak eingeführt wurde. Die Wassergasreaktion ist nach wie vor von großem akademischem und kommerziellem Interesse, da sie die günstige Herstellung von  $\text{H}_2$  für saubere Technologien wie Brennstoffzellen und andere Anwendungen ermöglichen kann.

Vor kurzem wurde eine bemerkenswerte Arbeit veröffentlicht,<sup>[1]</sup> in der gezeigt wird, dass auch ein einfacher, billiger Katalysator von großem praktischem Nutzen sein kann, um den wachsenden Bedarf an hochreinem  $\text{H}_2$  zu erfüllen – vorausgesetzt, die beschriebenen Laborergebnisse können auf größere Maßstäbe übertragen werden. Die Studie beschreibt eine praktikable Alternative als Ersatz für den derzeit eingesetzten Katalysator der Niedertemperatur-Wassergasreaktion (LT-WGS) bestehend aus feinverteiltem Kupfer auf  $\text{ZnO}$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägern.

In der Industrie wird die Wassergasreaktion in zwei Schritten unternommen.<sup>[2]</sup> Den ersten Schritt führt man bei hohen Temperaturen von 300 bis 500 °C aus, und hierfür existiert mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auch ein guter Katalysator. Der zweite Schritt, die LT-WGS, verwendet den weitverbreiteten  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei Temperaturen von 200 bis 300 °C. Es ist der Niedertemperaturprozess, der hochreinen Wasserstoff aus  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$  erzeugt und dabei die Konzentration von  $\text{CO}$  im Produkt so gering hält, dass keine Vergiftung des

Katalysators in der Ammoniaksynthese (oder der Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen) auftritt.

Um die volle Bedeutung der beschriebenen Ergebnisse in Lit. [1] einschätzen zu können, muss man sich die bisherigen Bemühungen um die Nutzung der ungewöhnlichen katalytischen Aktivität von Goldnanopartikeln in einer Reihe von kommerziell wichtigen Reaktionen, einschließlich der WGS- und ihrer Umkehrreaktion, ins Gedächtnis rufen. Haruta et al.<sup>[3]</sup> und später Andreeva et al.<sup>[4]</sup> untersuchten die Aktivitäten von Au-Nanopartikeln (auf Trägern wie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und verglichen diese mit dem herkömmlichen  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator der LT-WGS. Es zeigte sich, dass der  $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator leistungsfähiger ist als der kommerzielle Cu-Katalysator. Dieser Befund regte eine intensive Suche nach neuen Nanometall-Trägerkatalysatoren für die LT-WGS an, und es wurden viele Trägermaterialien, insbesondere die reduzierbaren wie  $\text{CeO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ , und Nanopartikel/Nanocluster (diese Begriffe sind nicht synonym)<sup>[5]</sup> von Au und Pt untersucht.

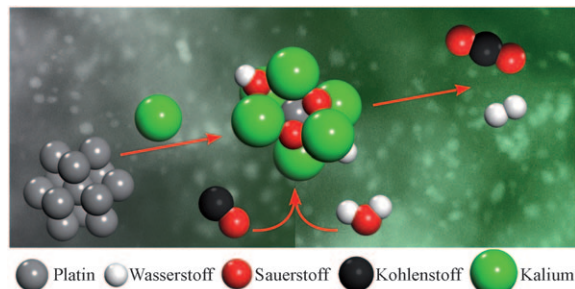
In einer bedeutsamen Studie kamen Flytzani-Stephanopoulos und Mitarbeiter<sup>[6]</sup> zu einem Schluss, der seinerzeit für einige Überraschung sorgte. Und zwar wurde gefunden, dass, entgegen der gängigen Auffassung, in der Klasse der nanostrukturierten  $\text{Au}/\text{CeO}_2$ - und  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ -Katalysatoren die Metallnanopartikel nicht an der WGS-Reaktion teilnehmen. Diese Metallnanopartikel sind einfach nur Zuschauer. Nach Meinung der Autoren ist es vielmehr das nicht-metallische Au und Pt, welches fest an die Sauerstoffatome des  $\text{CeO}_2$ -Trägers gebunden ist (über ionisch-kovalente Au-OCe-Bindungen), das die Aktivität verursacht. In einer anderen Studie mit Au auf  $\text{CeO}_{2-x}$ - und  $\text{TiO}_2$ -Trägern beobachteten Park et al.<sup>[7]</sup> extrem hohe Aktivitäten in der  $\text{H}_2$ -Erzeugung. Sie folgerten, „dass die Erforschung von gemischten Metalloxiden auf der Nanometerskala neue Wege für die Optimierung von Katalysatoren durch die Stabilisierung von unkonventionellen Oberflächenstrukturen mit spezieller chemischer Aktivität eröffnen kann“.

Was aktuelle Studie der Arbeitsgruppen um Flytzani-Stephanopoulos und Mavrikakis<sup>[1]</sup> in der Tat bewirkt hat, ist eine exakte Bestätigung – auf dramatisch unerwartete Weise – der Kernaussage obigen Zitats. Durch eine Reihe eleganter experimenteller und theoretischer Analysen haben sie gezeigt, dass in kleinen Mengen zugegebene Alkalimetallionen ( $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$ ) in der Lage sind, atomar feinverteiltes Pt auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  für die LT-WGS zur Erzeugung von hoch-

[\*] Prof. Sir J. M. Thomas  
Department of Materials Science and Metallurgy  
University of Cambridge  
Cambridge, CB2 3QZ (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1223-521-276  
E-Mail: jmt2@cam.ac.uk

[\*\*] Ich danke einem der Gutachter, der mich auf das von Bosch 1914 angemeldete kanadische Patent aufmerksam machte.

reinem  $H_2$  zu aktivieren. Es besteht keinerlei Zweifel daran, dass metallisches Pt nicht an der Katalyse beteiligt ist, da in den Röntgen-Nahkantenabsorptionsspektren die Intensität der Weißen Linien der Pt- $L_{III}$ -Kante deutlich auf ein elektronenarmes Metall in den Pt-3Na-SiO<sub>2</sub>- und Pt-3K-SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren hinweist (siehe Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen von Lit. [1]). All dies deutet darauf hin, dass die Alkalimetallionen, die mit den OH-Gruppen der Trägeroberfläche assoziiert sind, bei Temperaturen von nur 100 °C in Gegenwart von atomar feinverteiltem Pt durch CO aktiviert werden. Die Struktur des aktiven Zentrums (das wie andere hoch aktive Katalysatoren ein Single-Site-Zentrum ist)<sup>[5]</sup> ist in Abbildung 1 illustriert.



**Abbildung 1.** Niedertemperatur-Wassergasreaktion mit Kalium-stabilisierten PtOH<sub>x</sub>-Spezies (Mitte) als Katalysator.

Falls dieser neue Katalysator eine ausreichend lange Lebensdauer besitzt, wird er den gegenwärtig eingesetzten Katalysatoren (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) für die LT-WGS-Reaktion deutlich überlegen sein. Ein Nachteil der aktuellen Katalysatoren ist ihre Selbstentzündung bei Kontakt mit Luft, was ein erhebliches Problem für ihre Verwendung in Brennstoffzellen ist.<sup>[8]</sup> Ein anderer Vorteil wäre, dass die Trägermaterialien (SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) deutlich preiswerter sind als der CeO<sub>2</sub>-Träger, den man bis vor kurzem noch als den Träger der Wahl<sup>[6]</sup> für die WGS-Reaktion eingeschätzt hat.<sup>[9]</sup> Weil das Pt atomar feinverteilt ist, ist dieser Katalysator auch viel preiswerter als konkurrierende Systeme mit nanopartikulärem Pt (oder Au). Man vergleiche mit ähnlichen Argumenten von Liu et al.<sup>[10]</sup> bezüglich ihrer Beschreibung von optimierten Au-Katalysatoren für die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien mit Au/ZrO<sub>2</sub>.

In der letzten Zeit gab es eine lebhafte Debatte<sup>[5,11–16]</sup> darüber, ob Nanopartikel, Nanocluster oder einzelne Au- und

Pt-Atome die entscheidenden Faktoren in einer ganzen Reihe von industriell wichtigen Reaktionen sind. Sowohl kleine zweilagige atomare Einheiten aus Gold wie auch neutrale Nanocluster und ionische Spezies wurden einbezogen. Auf Basis der Befunde, die in Lit. [1] aufgezeigt werden, scheint es wenig Zweifel zu geben, dass keine dieser Spezies die WGS-Reaktion dominiert. Es ist vielmehr das stabilisierte, atomar feinverteilte, elektronenarme Pt, das den Ort des katalytischen Umsatzes in der WGS-Reaktion darstellt.

Eingegangen am 12. Oktober 2010

- [1] Y. Zhai, D. Pierre, R. Si, W. Deng, P. Ferrin, A. U. Nilekar, G. Peng, J. A. Herron, D. C. Bell, H. Saltsburg, M. Mavrikakis, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **2010**, 329, 1633.
- [2] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Practice*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 545–548.
- [3] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, 115, 301.
- [4] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, *J. Catal.* **1996**, 158, 354.
- [5] J. M. Thomas, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 182502.
- [6] a) Q. Fu, H. Saltsburgh, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **2003**, 301, 935; siehe auch: b) K. T. Rim, D. Eom, L. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 10198.
- [7] J. B. Park, J. Graciani, J. Evans, D. Stacchiola, S. Ma, P. Liu, A. Nambu, J. Fernandez Sanz, J. Hrbek, J. A. Rodriguez, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 4975.
- [8] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, N. P. Brandon, *Energy Policy* **2008**, 36, 4356.
- [9] R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2884.
- [10] Z.-P. Liu, C.-M. Wang, K.-N. Fan, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6865.
- [11] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clansen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bliggard, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2004**, 223, 232.
- [12] B. K. Min, C. M. Friend, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2709.
- [13] G. J. Hutchings, M. S. Hall, A. F. Carley, P. Landon, B. E. Sols-ova, C. J. Kiely, A. Herzing, M. Makkee, J. A. Moulijn, A. Overweg, J. C. Fierro-Gonzalez, J. Guzman, B. C. Gates, *J. Catal.* **2006**, 242, 71.
- [14] J. M. Thomas, R. Raja, P. L. Gai, H. Gronbeck, J. C. Hernandez-Gonzalez, *ChemCatChem* **2010**, 2, 402.
- [15] A. A. Herzing, C. J. Kiely, A. F. Carley, P. Landon, G. J. Hutchings, *Science* **2008**, 321, 1331.
- [16] Y. Liu, C.-J. Jia, T. Yamasaki, O. Terasaki, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5771.