

Kupfer-Nanopartikel auf nanokristallinem Zinkoxid: ein Schlüssel zum Mechanismus der CO₂-Hydrierung zu Methanol?

Frederic C. Meunier*

Heterogene Katalyse · Hydrierungen · Kupfer · Nachhaltige Chemie · Zink

Eine kürzlich erschienene Arbeit von Tsang et al. befasste sich mit zentralen Themen an der Schnittstelle zwischen Umweltwissenschaften und heterogener Katalyse: der wirtschaftlichen Nutzung von CO₂, der Methanolsynthese und Metall-Träger-Wechselwirkungen.^[1] Für die experimentellen Studien kam ein innovativer Ansatz zur Verwendung, bei dem Katalysatormaterialien bestehend aus einer physikalischen Mischung zweier Modellkomponenten mit kontrollierter Morphologie eingesetzt wurden. Die Komponenten waren Kupfer- und ZnO-Nanopartikel. Während die Verwendung von Nanopartikeln wohldefinierter Größen und Morphologien bereits vielfach beschrieben wurde,^[2] ist der Einsatz eines pulverförmigen Nanokatalysators aus mehreren Komponenten in einem konventionellen Strömungsreaktor weit weniger bekannt, wenn nicht sogar einzigartig. (Anmerkung: Natürlich gibt es im Bereich der Oberflächenforschung zahlreiche Untersuchungen zu strukturell wohldefinierten Nanostrukturen aus mehreren Komponenten. Jedoch weisen derartige Nanostrukturen selten eine katalytische Aktivität auf, die unter realistischen Bedingungen untersucht werden kann.) Die Studie von Tsang et al.^[1] befasste sich konkret mit der Herstellung von Cu/ZnO-Katalysatoren für die Synthese von Methanol aus CO₂ und H₂ [Gl. (1)].



Cu/ZnO-Katalysatoren gehören zu den aktivsten Formulierungen für CO₂-Hydrierungen.^[3] Fujita et al.^[4] hatten vorgeschlagen, dass der Reaktionsverlauf (bei Atmosphärendruck) die Bildung von Formiaten sowohl auf der Kupfer- als auch der ZnO-Phase umfasst. Die Formiate sollen dann zu Methoxiden hydriert werden, die auf dem ZnO lokalisiert sind und anschließend zu Methanol hydrolysieren. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre die Hydrierung des Formiats auf dem Kupfer.^[4] Beide Berichte führen zu der Vermutung, dass sowohl die Cu- als auch die ZnO-Phase entschei-

dende Katalysatorkomponenten sind. Wichtig ist hierbei, dass gezeigt wurde, dass Methanol ein primäres Reaktionsprodukt von CO₂ ist (und nicht über ein anderes Intermediat wie z. B. CO entsteht). Es wurde weiter gefunden, dass Kohlenmonoxid und Wasser die Reaktion hemmen,^[5] sodass es in mehrerlei Hinsicht wünschenswert wäre, die Bildung von Kohlenmonoxid zu unterdrücken, insbesondere durch Unterdrücken der reversen Wassergasreaktion [Gl. (2)].



Tsang et al. untersuchten nun die Selektivität der Methanol- [Gl. (1)] gegenüber der CO-Bildung [Gl. (2)].^[1] Hierzu setzten sie zwei Katalysatorsysteme ein: 1) eine physikalische Mischung von Cu-Partikeln (Durchmesser 35 nm) und plättchenförmigen ZnO-Kristallen, die die polare (002)-Fläche exponieren, und 2) eine physikalische Mischung der gleichen Cu-Partikel und stäbchenförmigen ZnO-Kristallen, die die überwiegend apolaren (100)- und (101)-Flächen exponieren. Bei gleichem Umsatz wurde mit der ersten Mischung eine deutlich höhere Methanolsekktivität erhalten (ca. 70 %) als mit der zweiten Mischung (ca. 40 %).^[1]

Mithilfe verschiedener Techniken wurde eine starke elektronische Wechselwirkungen zwischen den Kupfer-Nanopartikeln und der (002)-Fläche der ZnO-Plättchen nachgewiesen.^[1] Untersuchungen mittels temperaturprogrammierter Reduktion zeigen eine sprunghaft erhöhte Reduzierbarkeit einiger Sauerstoffatome innerhalb der (002)-Flächen des ZnO. Die Reduktion setzt bei einer Temperatur von etwa 200 °C ein, während dies in einem kupferfreien System erst bei etwa 750 °C geschieht. Messungen der Elektronenbindungsenergien (durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie; XPS) ergaben, dass die Wechselwirkung zwischen Cu und dem plättchenförmigen ZnO deutlich stärker ist als die zwischen Cu und dem stäbchenförmigen ZnO. Die XPS-Daten deuten auf einen Elektronenübergang vom Leitungsband des ZnO (einem n-Halbleiter) zum Kupfer hin, wodurch ein Schottky-Mott-Kontakt an der Phasengrenzfläche resultiert. Diese Interpretation wurde außerdem durch ESR-Messungen gestützt.

Tsang et al. haben somit überzeugend nachgewiesen, dass 1) die Wechselwirkung der Cu-Nanopartikel mit den polaren (002)-Flächen der ZnO-Plättchen stärker ist als die Wech-

[*] Dr. F. C. Meunier
Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, CNRS
EnsiCaen, 6 Bd Marechal Juin 14050 Caen (Frankreich)
Fax: (+ 33) 2-3145-2731
E-Mail: frederic.meunier@ensicaen.fr
Homepage: <http://www-lcs.ensicaen.fr/fmeunier>

selwirkung mit den stäbchenförmigen ZnO-Kristallen, die überwiegend apolare Flächen exponieren, 2) im System Cu/ZnO-Plättchen ein Schottky-Mott-Kontakt gebildet wird, der die elektronischen Eigenschaften sowohl des Cu als auch des ZnO an der Phasengrenzfläche modifiziert, und 3) das System Cu/ZnO-Plättchen eine höhere Selektivität für die Methanolbildung aufweist, wodurch eine verringerte Bildung von CO durch die reverse Wassergasreaktion resultiert. Diese Ergebnisse sind als solche sehr bedeutsam, und sie zeigen insbesondere auf, welche komplexen Wechselwirkungen an der Phasengrenzfläche zwischen dem Metall und dem Trägermaterial vorliegen und wie diese Wechselwirkungen charakterisiert werden können.

Wie Tsang et al. richtig bemerken,^[1] sind die genauen Details zum Mechanismus der Methanolsynthese aus Synthesegas (CO/CO₂/H₂-Mischungen)^[5] und durch CO₂-Hydrierung^[3,4] auf Cu/ZnO-Katalysatoren noch immer Gegenstand der Kontroverse. Die meisten Forscher scheinen sich dahingehend einig zu sein, dass der Hauptreaktionsweg für beide Reaktionen ähnlich ist und die Methanolbildung 1) über die Hydrierung von CO₂ verläuft und 2) die metallischen Kupferatome auf der ZnO-Oberfläche die katalytisch aktiven Zentren im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sind.^[3] Die wesentliche Aufgabe des ZnO als Trägermaterial bestünde demnach in der Verteilung (Dispergierung) des metallischen Kupfers. (Anmerkung: Eine zusätzliche Aufgabe des ZnO ist das Abfangen von Katalysatorgiften zum Schutz des Metalls.) Eine kürzlich veröffentlichte Studie deutet darauf hin, dass die spezifische Oberfläche des aktiven Cu in Cu/ZnO-Katalysatoren mit dem Grad des Zink-Einbaus in die Zinkmalachit-Vorstufe korreliert, aus der die aktivsten Katalysatoren durch Meso- und Nanostrukturierung entstehen.^[6]

Es wird angenommen, dass ZnO zusätzlich zur Dispergierung und Stabilisierung der aktiven Cu-Phase auch die intrinsische Aktivität der Cu-Zentren fördert. Der Ursprung dieses Effekts ist noch völlig unklar. So berichten verschiedene Forschergruppen über eine Bildung spezifischer Cu-Zn-Zentren (Oberflächenlegierung), die die katalytische Aktivität des Cu erhöhen.^[7] Bereits Frost hatte die Erzeugung eines Schottky-Mott-Kontakts an der Phasengrenzfläche zwischen Metall und Träger sowie eine verstärkte Bildung von Sauerstoff-Defektstellen postuliert, von denen angenommen wurde, dass sie die entscheidenden katalytisch aktiven Zentren sind.^[8] Die katalytische Bedeutung derartiger Zentren bei Cu-ZnO-Materialien wurde später durch Waugh verworfen,^[5a] stattdessen sollten solche Sauerstoff-Defektstellen aber bei kupferfreiem ZnO von Bedeutung sein. Tsang et al.^[1] stützen sich zur Erklärung der erhöhten Aktivität ihrer Cu/ZnO-Plättchen auf ein Modell, das an den Kontakt-Effekt nach Frost angelehnt ist.^[8] Dieses Modell geht davon aus, dass einige Elektronen und Sauerstoffatome aus der ZnO-Phase zum Cu wandern, wodurch CuO sowie Sauerstoff-Fehlstellen in der ZnO-Phase nahe der Phasengrenzfläche gebildet werden.

Die obigen Ausführungen unterstreichen, dass weiterführende Studien zum Ursprung der von Tsang et al.^[1] gefundenen Selektivitätsunterschiede nötig sind. Insbesondere müssen Operando-Techniken eingesetzt werden, zumal Grunwaldt et al.^[9] zeigen konnten, dass Cu je nach experimentellen Bedingungen eine ZnO-Oberfläche verschieden-

artig benetzt. Folgende Aspekte könnten untersucht werden: 1) mögliche Veränderungen der Form und Größe von Kupferpartikeln unter reaktiven Bedingungen; 2) die mögliche Bildung von Oberflächenlegierungen aus Zink und Kupfer; 3) der In-situ-Zustand des Cu nach der Reaktion (durch N₂O-reaktive Frontalchromatographie)^[5a] bei Cu/ZnO-Plättchen und Cu/ZnO-Stäbchen.

Der beobachtete Selektivitätsunterschied hängt mit der unterschiedlichen Struktur der katalytischen Materialien zusammen, wie sie aus den ursprünglichen mechanischen Mischungen entstanden sind.^[11] Die Wassergasreaktion auf Cu/ZnO/Al₂O₃ ist eine strukturempfindliche Reaktion, und nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität ist es wahrscheinlich, dass die Umkehrreaktion dies auch ist.^[10a] Die Synthese von Methanol aus CO/CO₂/H₂ ist weitgehend strukturunempfindlich, da die Bildungsgeschwindigkeit des Methanols im Wesentlichen nur proportional ist zur spezifischen Oberfläche des metallischen Kupfers.^[10b] Die von Tsang et al. hergestellten Modellkatalysatoren sollten dazu beitragen, die oben erwähnten Kontroversen aufzuklären, um zu einer gezielten Entwicklung von hoch aktiven und selektiven Katalysatoren für die Synthese von Methanol aus CO₂ und H₂ zu gelangen.

Eingegangen am 3. Januar 2011

Online veröffentlicht am 29. März 2011

- [1] F. Liao, Y. Huang, J. Ge, W. Zheng, K. Tedsree, P. Collier, X. Hong, S. C. Tsang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2210–2213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2162–2165.
- [2] a) M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647–1650; b) S. Ko, J. Jang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7726–7729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7564–7567; c) K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3097–3101; d) Y.-G. Lin, Y.-K. Hsu, S.-Y. Chen, Y.-K. Lin, L.-C. Chen, K.-H. Chen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7722–7726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7586–7590; e) S. Schimpf, A. Rittermeier, X. Zhang, Z.-A. Li, M. Spasova, M. W. E. van den Berg, M. Farle, Y. Wang, R. A. Fischer, M. Muhler, *ChemCat-Chem* **2010**, *2*, 214–222.
- [3] a) M. Saito, *Catal. Surv. Jpn.* **1998**, *2*, 175–184; b) M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe, *Appl. Catal.* **1996**, *138*, 311–318.
- [4] S. Fujita, M. Usui, H. Ito, N. Takezawa, *J. Catal.* **1995**, *157*, 403–413.
- [5] a) K. C. Waugh, *Catal. Today* **1992**, *15*, 51–75; b) W. X. Pan, R. Cao, D. L. Roberts, G. L. Griffin, *J. Catal.* **1988**, *114*, 440–446; c) S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, M. W. E. van den Berg, O. Hinrichsen, M. Muhler, M. Driess, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3031–3035; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2965–2969; d) I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7465–7468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7324–7327.
- [6] M. Behrens, *J. Catal.* **2009**, *267*, 24–29.
- [7] a) Y. Choi, K. Futagami, T. Fujitani, J. Nakamura, *Appl. Catal. A* **2001**, *208*, 163–167; b) N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 267–270.
- [8] J. C. Frost, *Nature* **1988**, *334*, 577–580.
- [9] J.-D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, B. S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, *194*, 452–460.
- [10] a) R. A. Hadden, P. J. Lambert, C. Ranson, *Appl. Catal. A* **1995**, *122*, L1–L4; b) K. C. Waugh, *Catal. Lett.* **1999**, *58*, 163–165.