

Steigerung der Wasserstoffproduktion in der Methanol-Dampfreformierung auf Kupfer durch Zink-unterstützte Wasseraktivierung**

Christoph Rameshan, Werner Stadlmayr, Simon Penner, Harald Lorenz, Norbert Memmel, Michael Hävecker, Raoul Blume, Detre Teschner, Tulio Rocha, Dmitry Zemlyanov, Axel Knop-Gericke, Robert Schlögl und Bernhard Klötzer*

Zum Betrieb von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFCs) in mobilen Anwendungen benötigt man eine effiziente Quelle von CO-freiem Wasserstoff. Um die technischen Probleme und Risiken zu vermeiden, die mit der Benutzung, Lagerung und dem Transport von Wasserstoff verbunden sind, bietet sich Methanol als praktischer und verfügbarer Energieträger für die Bereitstellung von H₂ an. Ein zusätzlicher Vorteil ist die hohe Energiedichte von Methanol. Wasserstoff kann durch die katalytische Methanol-dampfreformierung (MSR) aus Methanol erzeugt werden: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$. Dieser Prozess muss mit hoher CO₂/H₂-Selektivität durchgeführt werden, da es sonst zur Vergiftung der Brennstoffzellenanode durch CO kommt. Es sind bereits vielversprechende MSR-Katalysatoren mit entsprechender Selektivität verfügbar. Abgesehen von kupferbasierten Katalysatoren^[1,2] hat aktuell auch der hoch MSR-aktive reduzierte Zustand von Pd/ZnO^[3] mit einer speziell stabilen intermetallischen 1:1-PdZn-Phase, Aufmerksamkeit erregt.^[3,4] Aus diesem Grund haben wir kürzlich „inverse“ oberflächennahe intermetallische PdZn-Phasen studiert und gezeigt, dass dreidimensionale aktive/selektive PdZn-Ensembles sowohl die selektive Dehydrierung von Methanol steuern (wodurch die Produktion von CO verhindert wird) als auch eine effektive Wasseraktivierung bewirken.^[5] Die billigeren Cu/ZnO-Katalysatoren, ursprünglich für die Metha-

nolsynthese entwickelt, bedürfen noch einiger Verbesserungen in Bezug auf Sinterstabilität, Selbstentzündung und Selektivität, um für die technische Reformieranwendung geeignet zu sein. Die empirisch gestützte Entwicklung der Cu/ZnO-Katalysatoren war bisher auf die Erzeugung einer besonders großen Cu⁰-ZnO-Kontaktfläche gerichtet.^[6] Jedoch ist es bei technischen Katalysatoren sehr schwierig, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Wirksamkeit des Katalysators und der Rolle der Kontaktfläche zu finden. Es ist bekannt, dass Zn zu einer Verbesserung der gewünschten Eigenschaften führt, eine klare theoretische oder experimentelle Zuweisung dieses Effekts steht aber noch aus. Der Cu/ZnO-Literatur kann man stattdessen scheinbar unvereinbare Erklärungsmodelle entnehmen, z.B. das „Kupfer-Metall-Modell“,^[7] das „Special-Site-Modell“,^[8] das „Morphologie-Modell“,^[7,9] das „Spill-Over-Modell“^[10] und nicht zuletzt das „Cu-Zn-Legierungs-Modell“.^[8,11] In der Realität wird vermutlich eine Kombination promotierender Effekte wirksam sein. Das Ziel unserer Studie ist, die Verbesserung der Wasseraktivierung durch Zink hervorzuheben. Dies wird durch kombinierte Ultrahochvakuum(UHV)- und Realdruck-Studien an „inversen“ Modell-Katalysatoren erreicht. Im Vergleich zu Untersuchungen an Realkatalysatoren erlauben diese ein genaueres Studium des Segregationsverhaltens von Zn und der Veränderungen der Redoxchemie von Cu und Zn. Dies bildet die Grundlage für die Identifizierung derjenigen mikrokinetischen Schritte, die zu erhöhter CO₂-Selektivität führen.

Es wurden verschiedene Messingproben sowie CuZn-Oberflächenlegierungen untersucht. Die Oberflächenlegierungen wurden durch Aufdampfen von Zn auf eine Kupferfolie und anschließende thermische Behandlung hergestellt. Die kommerziellen Messingproben mit Zn-Gewichtsanteil zwischen 10 % und 37 % wurden durch Standard-Ultrahochvakuumtechniken gereinigt. Der jeweilige bimetalische Zustand vor der Reaktion wurde durch tiefenauflösende Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Auger-Elektronenspektroskopie (AES) in Hinblick auf seine Zusammensetzung charakterisiert. Dann wurden quantitative kinetische MSR-Reaktionsstudien in einem UHV-kompatiblen Zirkulationsreaktor aus Glas bei Drücken zwischen 10⁻¹⁰ und 1000 mbar durchgeführt. Die MSR-Reaktion wurde analog dazu auch „in situ“ durch Massenspektrometrie und Röntgenphotoemissionsspektroskopie bei realitätsnahen Katalysebedingungen (AP-XPS; ambient pressure X-ray photoemission spectroscopy) am HZB/BESSY-II-Synchrotron untersucht (für Details siehe experimenteller Abschnitt in den

[*] Dr. C. Rameshan, Mag. W. Stadlmayr, Dr. S. Penner, Mag. H. Lorenz, Prof. N. Memmel, Prof. B. Klötzer
Institut für Physikalische Chemie, Universität Innsbruck
Innrain 52A, 6020 Innsbruck (Österreich)
E-Mail: bernhard.kloetzer@uibk.ac.at
Homepage: <http://www.uibk.ac.at/physchem/>

Dr. D. Zemlyanov
Birck Nanotechnology Center, Purdue University
1205 West State Street, West Lafayette, IN 47907-2057 (USA)

Dr. C. Rameshan, Dr. M. Hävecker, Dr. R. Blume, Dr. D. Teschner,
Dr. T. Rocha, Dr. A. Knop-Gericke, Prof. R. Schlögl
Abteilung für Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung (FWF, Österreich; SFB-Projekt F4503-N16) unterstützt. C.R. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Forschungsspendium. Experimente an HZB/BESSY II wurden durch das EU-Programm RII3-CT-2004-506008, Proposal No. 2008_2_80336 gefördert. Die Autoren danken den Mitarbeitern am HZB/BESSY II für Unterstützung bei den In-situ-XPS-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106591> zu finden.

Hintergrundinformationen). Auf Basis dieser Messungen konnten wir zeigen, dass die CO_2 -Selektivität und MSR-Aktivität stark von der verfügbaren $\text{Cu}(\text{Zn})^0/\text{Zn}(\text{ox})$ -Grenzfläche abhängen, welche sich unter dem Einfluss der MSR-Gasphase, von einer geeigneten oberflächennahen „Präkatalysator“-Legierung ausgehend, durch partielle oxidative Zn-Segregation bildet. Entscheidend für die Maximierung der $\text{Cu}(\text{Zn})^0/\text{Zn}(\text{ox})$ -Grenzfläche und damit der CO_2 -Aktivität ist dabei die genaue Einstellung des ursprünglichen Zinkgehalts. Die Wasseraktivierung und Totaloxidation von Methanol zu CO_2 wird auf einer reinen, thermisch ausgeheilten und strukturell relaxierten Kupferfolie unterdrückt, die somit einen besonders unreaktiven Zustand des Kupfers darstellt (für eine Diskussion über verschiedene Cu-Aktivatoren außer Zn siehe Hintergrundinformationen, S5). Aber auch zu zinkreiche Oberflächenlegierungen sowie alle untersuchten Messingproben zeigten vollständige Deaktivierung durch Bildung einer flächendeckenden $\text{Zn}(\text{ox})$ -Passivschicht. Durch systematische Variation des Zinkgehaltes und der Heiztemperatur konnte die aktivste und selektivste Präparation identifiziert werden. Sie wird durch thermisches Aufdampfen von fünf bis zwölf Monolagen (ML) Zink auf die Kupferfolie bei 300 K, gefolgt von Tempern im Vakuum auf 523 K für 10 min erreicht.

Um diesen optimalen bimetalischen „Präkatalysator“ zu charakterisieren, wurden fünf bzw. zwölf Monolagen unter UHV-Bedingungen auf eine saubere Cu-Folie bei 300 K aufgebracht und anschließend schrittweise bis 653 K geheizt. Die entsprechenden Auger-Elektronenspektren sind in Abbildung 1a dargestellt. Zwei Stabilitätsbereiche sind erkennbar. Wird die Probe auf eine Temperatur von ca. 400 K geheizt, ist die Zinkkonzentration in den obersten Atomlagen der Probe annähernd vier Mal so groß, als wenn auf über 500 K geheizt wird.

Das Cu:Zn-Intensitätsverhältnis von ca. 9:1 nach Heizen auf 500 K bzw. 600 K kann dazu benutzt werden, den durchschnittlichen Zn-Gehalt der durch AES detektierten, oberflächennahen Regionen abzuschätzen (kinetische Energien der LMM-Auger-Übergänge: 920 eV (Cu) und 994 eV (Zn), IMFP (inelastische mittlere freie Weglänge) = 1.4 nm für Cu, 1.6 nm für Zn bei 900–1000 eV^[12]). Unter der Annahme eines sehr flachen Zn-Konzentrationsgradienten, welcher durch die XPS-Tiefenprofilaten in Abbildung 1b bestätigt wird, können die AES-Ergebnisse einfach ausgewertet werden. Darüber hinaus können die relativen AES-Empfindlichkeiten von Cu und Zn durch die Cu2p- und Zn2p-XPS-Wirkungsquerschnitte angenähert werden, da die Anregung der Auger-Übergänge mit MgK_α -Strahlung erfolgte. So wurde ein Cu:Zn-Verhältnis von etwa 10:1 für den relativ engen mittels AES analysierten Oberflächenbereich festgestellt. Da zwölf Monolagen Zn bei diesem Verhältnis einer Legierungsdicke von ca. 31 nm (ca. 12×10 Atomlagen $\times 0.26$ nm Lagenabstand) entsprechen, kann ein Konzentrationsgradient innerhalb der ersten paar Atomlagen und jede gradientenabhängige Intensitätsabschwächung vernachlässigt werden. Dieselbe Vorgehensweise führt bei der auf 400–450 K geheizten Probe zu einem Cu/Zn-Verhältnis von 45:55 und weist somit auf das Vorliegen einer β -Messingschicht hin (Bereich I in Abbildung 1a), welche oberhalb von 450 K thermisch in-

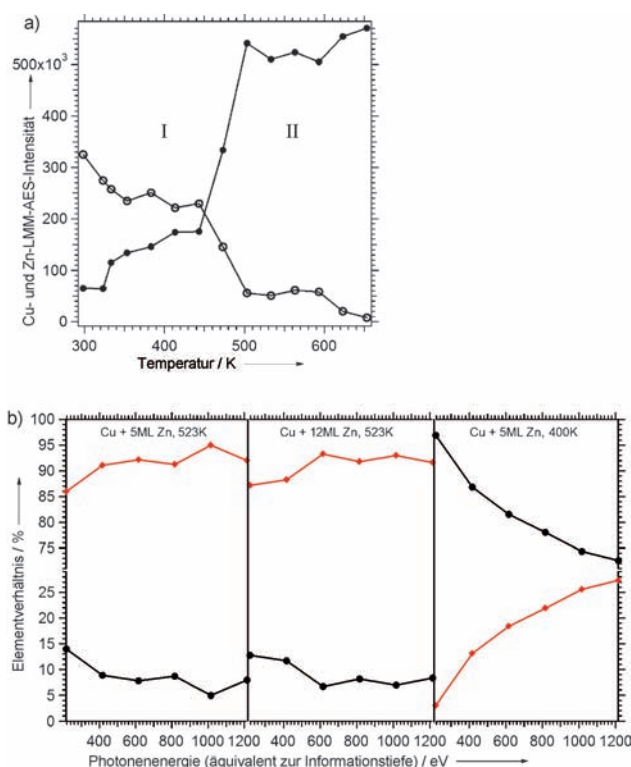


Abbildung 1. a) Amplituden der differenzierten $\text{Zn-L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ - und $\text{Cu-L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ -Auger-Daten als Funktion der Heiztemperatur. Anfangs wurden 12 ML Zn bei ca. 300 K auf die saubere Cu-Folie aufgebracht und dann 5 min auf die jeweilige Temperatur getempert. \circ : $\text{Zn-L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ (1G), \bullet : $\text{Cu-L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ (1G). b) Atomprozent von Cu und Zn als Funktion der Analysentiefe, abgeleitet von den Cu2p- (\blacklozenge) und Zn2p-XPS-Signalen (\bullet) (Tiefenprofil durch Variation der Photonenenergie von 215 bis 1215 eV, entsprechend einer mittleren freien Weglänge von 0.5–1.3 nm für die Photoelektronen). Präparationsbedingungen: 5 oder 12 ML Zn bei 300 K aufgedampft, dann Tempern bei 400 K bzw. 523 K.

stabil wird. Der Übergang von oberflächennahem β -Messing zu α -Messing findet zwischen 450 und 500 K statt (Bereich II in Abbildung 1a). Zwischen 500 und 600 K kann man in Abbildung 1 einen Bereich ausmachen, in dem oberflächennahes α -Messing thermisch stabil ist. Die im Vergleich zu Bulkmaterialien starke Verschiebung der Stabilitätsbereiche zu niedrigen Temperaturen kommt durch die Gegenwart des praktisch „infiniten“ Cu-Substrates zustande, das als „Diffusionsenke“ Zn aufnehmen kann. Um die obige Quantifizierung des Zinkgehaltes zu untermauern, wurden XPS-Messungen mit variabler Ausdringtiefe durchgeführt. In Abbildung 1b sieht man die großen Unterschiede in der Zn-Verteilung innerhalb der ersten Lagen, je nachdem, ob man 5 ML Zn auf 450 K oder über 503 K heizt, gefolgt von Luftkontakt bei 298 K. Heizt man 5 oder 12 ML auf 523 K, wird die Abschätzung von $\text{CuZn} \approx 10:1$ aus Abbildung 1 im Wesentlichen bestätigt, lediglich die äußersten Lagen zeigen eine leichte oxidative Anreicherung von Zn.

Die MSR-Aktivität und -Selektivität der ungefähren 10:1-Legierung von CuZn wurde daraufhin mittels temperaturprogrammierter Reaktion in einer UHV-kompatiblen Hochdruckzelle, welche als Zirkulationsreaktor unter realitäts-

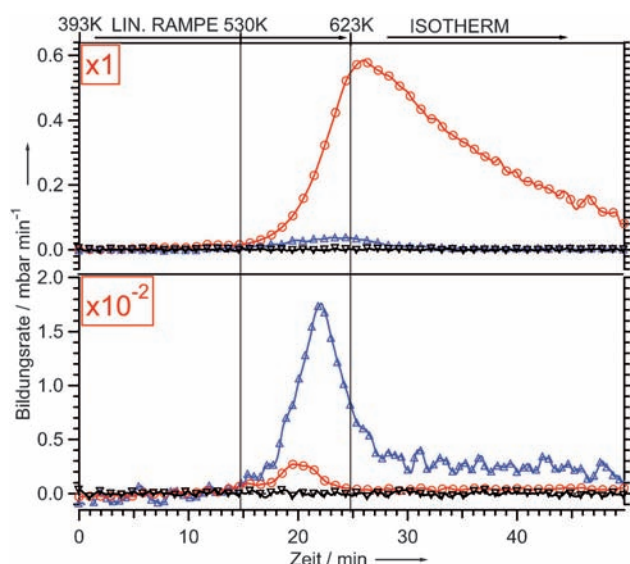


Abbildung 2. Temperaturprogrammierte MSR-Reaktion auf der CuZn \approx 10:1-Oberflächenlegierung (oben) verglichen mit der reinen Kupferfolie (unten). Reaktionsbedingungen: 12 mbar Methanol, 24 mbar Wasser, 977 mbar He; lineare Temperaturrampe (9.0 K min^{-1}) bis 623 K, dann isotherme Reaktion für 25 min. Die Abnahme der CO_2 -Bildungsgeschwindigkeit in der isothermen Region ist auf den sukzessiven Verbrauch der Reaktanten zurückzuführen (Methanolumsatz nach 50 min: ca. 85 %). \circ : CO_2 ; ∇ : CO; \triangle : CH_2O .

nahen Bedingungen betrieben wurde, quantitativ mit reinem Cu verglichen. Abbildung 2 zeigt, dass der CuZn \approx 10:1-Katalysator in der Lage ist, CH_3OH und H_2O rasch in CO_2 und CH_2O (Formaldehyd) umzuwandeln, ohne messbare CO-Produktion im gesamten Temperaturbereich von 530 bis 623 K (623 K ist die obere Grenze im Zirkulationsreaktor). Demgegenüber wird auf reinem Kupfer unter diesen Bedingungen praktisch keine Umwandlung von Methanol beobachtet.

Eine Aktivierungsenergie von ca. 93 kJ mol^{-1} für die CO_2 -Bildung wurde aus dem anfänglichen Geschwindigkeitsanstieg abgeschätzt (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Beide Katalysatoren erzeugen in gewissem Ausmaß bei ungefähr 600 K CH_2O , aber nur die CuZn \approx 10:1-Legierung zeigt eine hohe Aktivität und Selektivität für CO_2 . Reines Kupfer katalysiert die selektive Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd, daher bestimmt das Verhältnis von Dehydrierung zu nachfolgender Totaloxidation durch Wasser das Produktverhältnis $\text{CH}_2\text{O}:\text{CO}_2$. Eine starke kinetische Behinderung der Wasseraktivierung auf sauberem, unaktiviertem Kupfer kann so die großen Unterschiede zum CO_2 -aktiven CuZn-System erklären.

Die MSR-induzierte oxidative Segregation auf der anfänglichen CuZn \approx 10:1-Legierung beim gewählten Reaktionsdruck und Temperaturen zwischen 300 und 543 K wird in Abbildung 3 durch die Zn3d- und Cu3d-in-situ-Valenzband-XPS-Spektren veranschaulicht. Ausgehend vom bimetallicen Zustand bei 300 K (Abbildung 3a), führt ein Heizen auf 453 K bereits zu einer Verschiebung des Zn3d-Signals zu höheren Bindungsenergien und zu einem ausgeprägten Anstieg der Zn3d-Intensität relativ zum Cu3d-Signal. Das weist

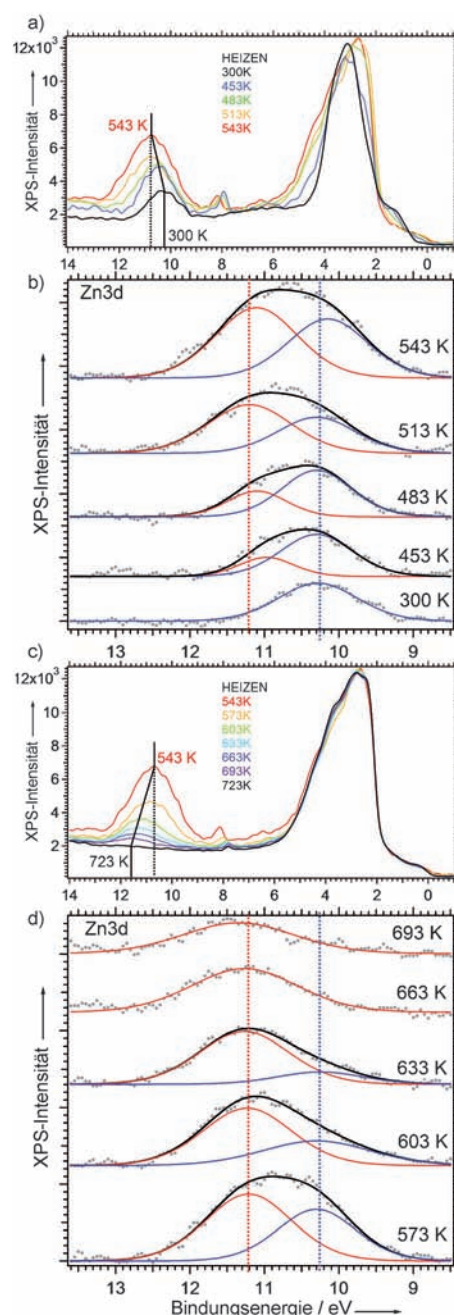


Abbildung 3. a, c): AP-XPS-Spektren (Zn3d- und Cu3d-Region) aufgezeichnet mit $h\nu = 130 \text{ eV}$ in situ während MSR (0.12 mbar Methanol + 0.24 mbar Wasser) ausgehend von CuZn \approx 10:1. b, d) Zerlegung des Zn3d-Peaks; rot, $\text{BE} \approx 11.2 \text{ eV}$: Zn(ox); blau, $\text{BE} \approx 10.25 \text{ eV}$: bimetallic CuZn (Details zur Zn3d-Bindungsenergie und Intensitätstrends, siehe Hintergrundinformationen S2).

auf den Beginn der oxidativen Segregation von Zn an die Oberfläche hin. Diese graduelle Umwandlung vom bimetallicen Zustand in einen gemischten Zn(Bimetal)-Zn(Ox)-Zustand nimmt bis 543 K zu, wie der entsprechenden Peakzerlegung des jeweiligen Zn3d-Signals in Abbildung 3b entnommen werden kann. Bei 550 K wird ein etwa gleicher Beitrag von bimetallicem und oxidiertem Zn erreicht (die Details des Peakzerlegungsprozesses sind in den Hinter-

grundinformationen S2 wiedergegeben). Die Tatsache, dass das Zn3d/Cu3d-Verhältnis sich beim Heizen von 300 auf 543 K von 0.13 auf 0.36 ändert, wird durch eine ausgeprägte Benetzung von $\text{Cu}(\text{Zn})^0$ durch $\text{Zn}(\text{ox})$ interpretiert, und nicht durch ein rein dreidimensionales Wachstum von dicken ZnO -Inseln, da diese bei $h\nu = 130$ eV wesentlich weniger empfindlich nachgewiesen werden können. Die ungefähr gleich großen Beiträge von oxidiertem und bimetallischem Zn, in Verbindung mit dem ausgeprägten Zn/Cu-Intensitätsmaximum bei 543 K, deuten darauf hin, dass im gebildeten aktiven Zustand die $\text{Zn}(\text{ox})$ -Lage das bimetallische $\text{Cu}(\text{Zn})^0$ nur teilweise blockiert und sich eine große Zahl von aktiven Plätzen an der $\text{Cu}(\text{Zn})^0$ - $\text{Zn}(\text{ox})$ -Grenzfläche bildet. Bei 543 K ist auch der starke Anstieg der CO_2 -Bildung auf dem anfänglichen $\text{CuZn} \approx 10:1$ zu finden, wie in Abbildung 2 (oben) gezeigt.

Jedoch müssen die genaue räumliche Verteilung von $\text{Zn}(\text{ox})$ (lokale Ensembles, welche nur aus einigen Atomen bestehen, oder ausgedehnte, weitgehend flache Inseln) und die dominierende Zn-Koordinationschemie (Verteilung von Zn-Cu⁰-, Zn-O- und Zn-OH-Bindungen) noch im Detail untersucht werden.

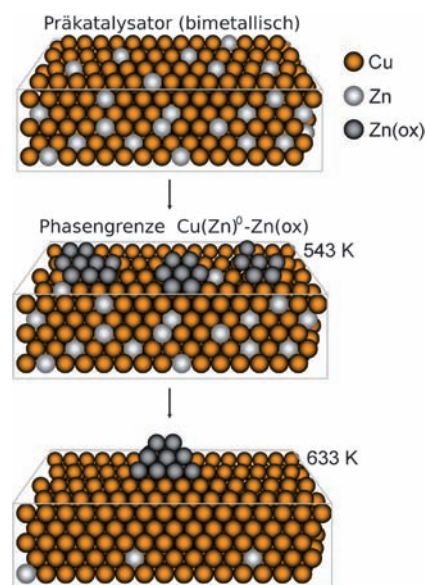
Bei Temperaturen oberhalb von 543 K wird eine fortschreitende Verminderung der Zn-Signalintensität in den Abbildungen 3c,d beobachtet, während die Position des Bindungsenergiemaximums des Zn3d-Signals sich weiter zu höheren Werten, bis zu 11.5 eV, bewegt. Das komplette Verschwinden der bimetallischen Zn-Komponente ist bei 633 K in Abbildung 3d sichtbar, während das vollständige Verschwinden allen Zinks bei 723 K im Spektrum in Abbildung 3c auftritt. Da mehrere Prozesse denkbar sind, welche die Menge von oberflächennahem Zink vermindern (dreidimensionales Clustern von $\text{Zn}(\text{ox})$, Reduktion von $\text{Zn}(\text{ox})$ zu Zn^0 , entweder gefolgt von Desorption oder Diffusion ins Innere des Substrates), können wir momentan nur eine Kombination der genannten Prozesse vorschlagen. Unabhängig davon bedeutet aber ein Absinken der Zn-Intensität im Vergleich zu Cu^0 stets einen Verlust von aktiven Cu^0 - $\text{Zn}(\text{ox})$ -Spezies.

Speziell muss darauf hingewiesen werden, dass unter Reaktionsbedingungen keinerlei oxidiertes Kupfer im XPS nachgewiesen werden konnte (so wird z.B. in den Abbildungen 3a,c nur ein weitgehend invarianter „metallischer“ $\text{Cu}3d$ -Bereich beobachtet).

Dies wird auch durch den Trend in der O1s-Intensität gestützt, welcher eng dem Verhalten der $\text{Zn}(\text{ox})$ -Intensität folgt (für eine genauere Analyse siehe Hintergrundinformationen S4). Weiters wird die zwischen 453 und 723 K beobachtete O1s-Verschiebung zu höheren Bindungsenergien (von 531.2 zu 533 eV) als Folge eines steigenden Anteils von hydroxylierten Oberflächenspezies (ZnO 531.6 eV vs. $\text{Zn}(\text{OH})$ 533.5 eV,^[13] Cu-OH 531.9 eV und adsorbiertes Wasser 533.0 eV^[14]) interpretiert. Die unterexponentielle Abhängigkeit der Reformieraktivität von der Temperatur oberhalb von 633 K wird durch eine kontinuierliche Umwandlung der aktiven $\text{Cu}(\text{Zn})^0/\text{Zn}(\text{ox})$ -Spezies in eine weniger aktive, zinkärmere, aber teilweise hydroxylierte Cu^0 -Spezies, gedeutet. Da bei ungefähr 700 K der Zinkanteil der Oberfläche gegen 0 geht (siehe Abbildung 3c), wird die ver-

bleibende Reformiertrate, gepaart mit einer Bindungsenergie von ca. 533 eV für O1s, auf eine durch die vorhergehende Reaktanteneinwirkung aktivierte Kupferfolie zurückgeführt, welche von relativ wenigen reaktiven OH-Gruppen bedeckt ist (für Details siehe Hintergrundinformationen S5).

Zusammenfassend stellt der „Präkatalysator“-Zustand mit $\text{CuZn} \approx 10:1$ genau die richtige Menge an oberflächennahem Zn für die MSR-induzierte Segregation bereit, um eine Submonolagen- $\text{Zn}(\text{ox})$ -Bedeckung und damit eine hohe Zahl von $\text{Cu}(\text{Zn})^0/\text{Zn}(\text{ox})$ -Grenzflächenplätzen bei 550 K zu erhalten, wie in Schema 1 veranschaulicht wird.



Schema 1. Oben: Präkatalysator nach der Präparation; $\text{CuZn} \approx 10:1$ bimetallic. Mitte: bester aktivster „In-situ“-Oberflächenzustand mit optimaler Benetzung von $\text{Cu}(\text{Zn})^0$ durch Grenzflächen- $\text{Zn}(\text{ox})$. Unten: Hochtemperatur-Zustand nach starkem Zn-Verlust durch Bildung dreidimensionaler $\text{Zn}(\text{ox})$ Cluster und/oder Zn-Bulk-Diffusion und/oder Desorption von Zn^0 .

Dies führt wiederum zu optimalen Bedingungen für eine bifunktionelle Arbeitsweise des Katalysators: $\text{Cu}(\text{Zn})^0$ -Bereiche führen bevorzugt zu selektiver Methanol-Dehydrierung, während redoxaktive $\text{Cu}(\text{Zn})^0$ - $\text{Zn}(\text{ox})$ -Bereiche^[8,15] bei der Aktivierung von Wasser und dem Transfer von Hydroxid oder Sauerstoff auf die angrenzende Metalloberfläche eine wichtige Rolle spielen. Damit sind optimale Bedingungen für eine hohe CO_2 -Aktivität und Selektivität gegeben. Auf einer sauberen und nicht aktivierten Cu-Folie endet die Dehydrierung mit Formaldehyd, aber ebenso führt vollständiges Blockieren des $\text{Cu}(\text{Zn})^0$ durch $\text{Zn}(\text{ox})$ zur Deaktivierung.

Eine Perspektive für zukünftige Studien ist die Aufklärung des genauen Reaktionsmechanismus der CO_2 -Bildung aus Formaldehyd und aus von Wasser abgeleiteten O- und OH-Spezies. Bisher konnten Intermediate wie Dioxomethylen^[16,17] und Hydroxymethoxy, welche kürzlich zwischen Ameisensäure und Formaldehyd auf der Cu^0 -Oberfläche vorgeschlagen wurden,^[18] experimentell weder nachgewiesen noch ausgeschlossen werden. Daher ist es wichtig, die Aufmerksamkeit nicht nur auf bimetalliche $\text{Cu}(\text{Zn})^0$ -Plätze,

sondern auch auf Cu(Zn)⁰/Zn(ox)- und Zn(ox)-Grenz- und Oberflächenplätze zu richten. Des Weiteren sollte die genaue Rolle der Reaktionsintermediate auf den (bi)metallischen, oxidischen und Grenzflächenplätzen genauer studiert werden. Sowohl für die Zn-modifizierte^[8] als auch die mit O_{ads} modifizierte Cu(111)-Fläche^[19] wurde eine erhöhte Reaktivität spezifischer Formiate berichtet. Die hohe spezifische Methanolsyntheseaktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren wurde weiters der Bildung von α -Messing zugeschrieben.^[20] In diesem Zusammenhang wurde von „verbrückten“ Formiat-spezies an speziellen Cu-Zn-Plätzen berichtet.^[21]

Da die größten Vorteile unseres Modellsystems sowohl die hohe Anzahl als auch die große räumliche Nähe der bifunktionellen aktiven Oberflächenregionen sind, möchten wir auf mögliche Implikationen zur gezielten Einstellung der MSR-Selektivität bei Cu-Zn-basierten Realkatalysatoren hinweisen. Ausgehend von der kontrollierten Zn(ox)-Segregation aus genügend verdünntem bimetallischem Zink in Kupfer scheint es möglich, eine ähnliche Cu(Zn)⁰-Zn(ox)-Oberflächenmikrostruktur zu bilden, welche eine gezielte Verbesserung der Formaldehyd-Totaloxidation, kombiniert mit verbesserter Decarboxylierungs-Selektivität von Cu-Zn-gebundenen Formiat-spezies ermöglichen sollte.

Eingegangen am 16. September 2011,
veränderte Fassung am 14. November 2011
Online veröffentlicht am 15. Februar 2012

Stichwörter: Kupfer-Zink-Legierung ·
Methanol-Dampfreformierung · Oberflächenchemie ·
Röntgenphotoemissionsspektroskopie · Wasseraktivierung

- [1] a) J. Argell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melián-Cabrera, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **2003**, 219, 389; b) M. Behrens, S. Kissner, F. Girgsdies, I. Kasatkin, F. Hermerschmidt,

- K. Mette, H. Ruland, M. Muhler, R. Schlögl, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1701.
[2] H. Purnama, F. Girgsdies, T. Ressler, J. H. Schattka, R. A. Caruso, R. Schomäcker, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2004**, 94, 61.
[3] N. Iwasa, N. Takezawa, *Top. Catal.* **2006**, 22, 215.
[4] S. Penner, B. Jenewein, H. Gabasch, B. Klötzer, D. Wang, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, K. Hayek, *J. Catal.* **2006**, 241, 14.
[5] C. Rameshan, W. Stadlmayr, C. Weilach, S. Penner, H. Lorenz, M. Hävecker, R. Blume, T. Rocha, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, N. Memmel, D. Zemlyanov, G. Rupprechter, B. Klötzer, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3292; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3224.
[6] I. Kasatkin, P. Kurr, B. Knip, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 119, 7465.
[7] J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsøe, H. Topsøe, B. S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, 194, 452.
[8] J. Nakamura, Y. Choi, T. Fujitani, *Top. Catal.* **2003**, 22, 277.
[9] K. C. Waugh, *Catal. Lett.* **1999**, 58, 163.
[10] M. S. Spencer, *Catal. Lett.* **1998**, 50, 37.
[11] M. Sano, T. Adaniya, T. Fujitani, J. Nakamura, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7627.
[12] S. Tanuma, T. Shiratori, T. Kimura, K. Goto, S. Ichimura, C. J. Powell, *Surf. Interface Anal.* **2005**, 37, 833.
[13] M. Kunat, St. Gil Girol, U. Burghaus, C. Wöll, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 14350.
[14] I. Platzman, R. Brener, H. Haick, R. Tannenbaum, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 1101.
[15] T. Van Herwijnen, W. A. De Jong, *J. Catal.* **1974**, 34, 209.
[16] Z.-M. Hu, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 14.
[17] K. Takahashi, N. Takezawa, H. Kobayashi, *Appl. Catal.* **1982**, 2, 363.
[18] L. C. Grabow, M. Mavrikakis, *ACS Catal.* **2011**, 1, 365.
[19] Y. Yang, C. A. Mims, R. S. Disselkamp, J.-H. Kwak, C. H. F. Peden, C. T. Campbell, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 17205.
[20] a) M. S. Spencer, *Surf. Sci.* **1987**, 192, 323; b) M. S. Spencer, *Surf. Sci.* **1987**, 192, 329; c) M. S. Spencer, *Surf. Sci.* **1987**, 192, 336.
[21] a) J. E. Bailie, C. H. Rochester, G. J. Millar, *Catal. Lett.* **1995**, 31, 333; b) K. M. V. Bussche, G. F. Froment, *Appl. Catal. A* **1994**, 112, 37.