



Ursprung der Selektivität und Aktivität von Ru-Clusterkatalysatoren für die Brennstoffzellen-Prozessgasreinigung: ein Gasphasenansatz**

Sandra M. Lang, Thorsten M. Bernhardt,* Marjan Krstić und Vlasta Bonačić-Koutecký*

Abstract: Rutheniumcluster Ru_n^+ ($n=2-6$) in der Gasphase werden als Modellsysteme verwendet, um den Ursprung der außergewöhnlichen Eigenschaften trägerfixierter subnanometergroßer Rutheniumpartikel bei der katalytischen CO-Methanisierung mit Bezug zur Wasserstoff-Prozessgasreinigung für hochentwickelte Brennstoffzellenanwendungen aufzudecken. Mithilfe von Ionenfallen-Massenspektrometrie und Ab-initio-Dichtefunktionalrechnungen werden folgende Eigenschaften dieser Cluster ausgemacht, die die Selektivität und katalytische Aktivität bestimmen: hohe Reaktivität gegenüber CO bei gleichzeitiger Inertheit gegenüber CO_2 ; Förderung der kooperativ verstärkten H_2 -Koadsorption und -Dissoziation auf den zuvor gebildeten Rutheniumcarbonylclustern (d.h., es findet keine CO-Vergiftung statt); die Gegenwart von Ru-Atomplätzen mit einer niedrigen Zahl von Metall-Metall-Bindungen, die besonders aktiv für die H_2 -Koadsorption und -Aktivierung sind. Weiterhin liefern Rechnungen mechanistische Einblicke in die CO-Methanisierung und decken einen Reaktionsweg auf, der die Bildung einer Formyl-artigen Zwischenstufe umfasst.

Die elektrochemische Energieumwandlung ist eine der Schlüsseltechnologien für das 21. Jahrhundert. Besonders die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie hat wegen ihres Potentials als „grüne“, umweltverträgliche Technologie größte Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Diese Umwandlung ist in Brennstoffzellen verwirklicht worden, in denen die bei der Reaktion einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff durch einen elektrokatalytischen Prozess freigesetzte Energie direkt in Elektrizität umgewandelt wird.^[1,2]

In Bezug auf Anwendungen in der Beförderung und auf dezentralisierte Kleinanwendungen hat besonders die Niedertemperatur-Protonenaustausch-Membran-Brennstoffzelle (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) zunehmend Bedeutung erlangt.^[2] Oft wird das Wasserstoff-Prozessgas für PEMFCs über die Reformierung von fossilen Brennstoffen (z. B. Methan) generiert,^[3] was jedoch zur Bildung von CO als unerwünschtem Nebenprodukt führt. Die anschließende Energieumwandlung in der PEMFC wird von Metallpartikeln (oft Platin oder Platinlegierungen) katalysiert, die schon von kleinen Mengen CO vergiftet werden. Daher ist die Entwicklung kostengünstiger Techniken zur Verbesserung der Prozessgasqualität (Minimierung des CO-Anteils) ein wichtiges Forschungsgebiet.

Eine vielversprechende Methode zur Entfernung von CO ist die katalytische Reaktion mit Wasserstoff unter Bildung von CH_4 und Wasser (Methanisierung). Allerdings enthalten Prozessgase üblicherweise auch ungefähr 10 %^[4] CO_2 , das katalytisch mit H_2 unter Bildung von CH_4 (Methanisierung) oder CO (inverse Wassergas-Shift-Reaktion) reagieren kann. Dies führt entweder zu einem nicht vertretbaren Verlust von Wasserstoff oder zur Erzeugung von zusätzlichem CO. Folglich ist die selektive Methanisierung von CO zur Minimierung der CO-Vergiftung der Brennstoffzellenanode essenziell für die zukünftige Anwendbarkeit der PEMFCs.^[5] Oxid-trägerfixierte Rutheniumpartikel-Katalysatoren konnten hier als vielversprechende Materialien aufgezeigt werden.^[6] Die hohe Aktivität und Selektivität dieser Katalysatoren wurde insbesondere auf das Vorhandensein sehr kleiner Ru-Cluster (< 1 nm) zurückgeführt.^[7] Offen bleibt jedoch die Frage nach dem Grund, warum kleine Rutheniumcluster aktiv und selektiv bei der Brennstoffzellen-Prozessgasreinigung sind.

In der hier vorgestellten Arbeit wurden Rutheniumcluster Ru_n^+ ($n=2-6$) in der Gasphase als Modellsysteme verwendet, um den Ursprung der außergewöhnlichen Eigenschaften trägerfixierter subnanometergroßer Rutheniumpartikel in der katalytischen CO-Methanisierung aufzudecken. Positiv geladene Cluster wurden ausgewählt, da in vorangegangenen Experimenten mit trägerfixierten Clustern eine teilweise positive Aufladung von Ru-Partikeln auf Oxidträgern nachgewiesen worden war.^[6,8] Unter Verwendung von Ionenfallen-Massenspektrometrie in Verbindung mit Ab-initio-Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen werden drei fundamentale Eigenschaften dieser Cluster identifiziert, die die Selektivität und katalytische Aktivität bestimmen: a) hohe Reaktivität gegenüber CO bei gleichzeitiger Inertheit gegenüber CO_2 ; b) Förderung der kooperativ verstärkten H_2 -Koadsorption und -Dissoziation auf den zuvor gebildeten Rutheniumcarbonylclustern, d.h., es findet keine CO-Vergiftung statt; c) die Gegenwart von Ru-Atomplätzen mit einer niedrigen

[*] Dr. S. M. Lang, Prof. Dr. T. M. Bernhardt
Institut für Oberflächenchemie und Katalyse
Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 47, 89069 Ulm (Deutschland)
E-Mail: thorsten.bernhardt@uni-ulm.de

M. Krstić, Prof. Dr. V. Bonačić-Koutecký
Interdisciplinary Center for Advanced Sciences and Technology
(ICAST), University of Split
Meštrovićevo Šetalište 45, 21000 Split (Kroatien)

Prof. Dr. V. Bonačić-Koutecký
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
E-Mail: vbk@chemie.hu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde vom DAAD und FCI gefördert. S.M.L. bedankt sich beim ESF Baden-Württemberg für ein Margarete von Wrangell Habilitationsstipendium. Wir danken Sandra Förtig für Hilfe bei den Experimenten und Prof. R. Jürgen Behm für anregende Diskussionen.

Zahl von Metall-Metall-Bindungen, die besonders aktiv für die H₂-Koadsorption und -Aktivierung sind. Weiterhin geben umfassende theoretische Untersuchungen mechanistische Einblicke in die CO-Methanisierung und decken einen Reaktionsweg auf, der über die Bildung einer Formyl-artigen Zwischenstufe verläuft.

Wir werden zunächst auf den Ursprung der CO/CO₂-Selektivität eingehen: In einer ersten Reihe von Experimenten wurden die Reaktionen von Ru_n⁺ (*n* = 2–6) mit mehreren typischen Bestandteilen eines Brennstoffzellen-Prozessgases,^[4,9] wie CO₂, CO, H₂, CH₄ und N₂, unabhängig voneinander untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Cluster stark mit CO reagieren, während sie völlig unreaktiv gegenüber CO₂ sind, in Übereinstimmung mit den berechneten CO- und CO₂-Bindungsenergien (z. B. $E_b(\text{Ru}_4^+-\text{CO}) = 1.76 \text{ eV}$ gegenüber $E_b(\text{Ru}_4^+-\text{CO}_2) = 0.45 \text{ eV}$). Dies erklärt bereits, warum kleine Rutheniumcluster hoch selektiv in der Katalyse der Methanisierung von CO sind, wohingegen die gleichzeitige ungewollte, Wasserstoff verbrauchende CO₂-Umwandlung verhindert wird.

In der Tat resultiert die starke Anbindung von CO an Ruthenium in der Bildung von Ru-Carbonyl-Komplexen, wie aus den Produktmassenspektren, die nach der Reaktion von Ru₄⁺ und Ru₆⁺ mit CO erhalten wurden (Abbildung 1 a,b), ersichtlich ist. Diese Reaktionen sind sehr schnell (schneller als die Zeitauflösung des Experimentes, die sich auf ungefähr 0.1 s beläuft) und führen jeweils nur zu einem einzigen Reaktionsprodukt.^[10] Das ausschließliche Auftreten von Ru₄(CO)₁₄⁺ und Ru₆(CO)₁₈⁺ (und Ru₅(CO)₁₆⁺, nicht gezeigt)^[11] in den Ionenfallen-Massenspektren unter allen Reaktionsbedingungen weist auf ihre ausgeprägte Stabilität hin, die durch eine geschlossenschalige Valenzelektronenzahl von 18 für jedes Metallatomzentrum erklärt werden kann.^[10,12] Die Geometrien dieser geschlossenschaligen Konfigurationen wurden durch Ab-initio-DFT-Rechnungen bestimmt und sind in Abbildung 1 a,b dargestellt.^[10]

Alle Rutheniumcluster waren unreaktiv gegenüber Stickstoff und Methan, die beide in großer Konzentration im Brennstoffzellen-Prozessgas enthalten sind (nur Ru₂⁺ erzeugte Ru₂CD₂⁺). Weiterhin waren in Gegenwart von Wasserstoff Ru₄⁺ und Ru₆⁺ diejenigen Cluster, für die Reaktionsprodukte gefunden wurden (Ru₄D₄⁺ oder Ru₆D₂⁺). Insgesamt bilden das außergewöhnliche reaktive Verhalten der kleinen Ru-Cluster gegenüber CO (anders als gegenüber CO₂, das unter keinerlei Reaktionsbedingungen reagierte) und die Entstehung der stabilen Carbonylkomplexe die Grundlage für das Verständnis der beobachteten Selektivität der CO-Methanisierung und des damit einhergehenden Größeneffekts.

Nun werden wir uns dem Ursprung der Aktivität der kleinen Ru-Cluster zuwenden, unter besonderer Beachtung von kooperativen Koadsorptionseffekten und Adsorptionsplatz-abhängiger Wasserstoffdissoziation: In einer zweiten Reihe von Gasphasenexperimenten wurde die Koadsorption von CO und D₂ untersucht. Wird eine Mischung von CO und D₂ in die Ionenfalle eingelassen, bilden Ru₄⁺ und Ru₆⁺ Komplexe, die beide Moleküle enthalten, wie den Massenspektren in Abbildung 1 c,d entnommen werden kann. Dieser Befund ist besonders wichtig, da er aufzeigt, dass ungeachtet

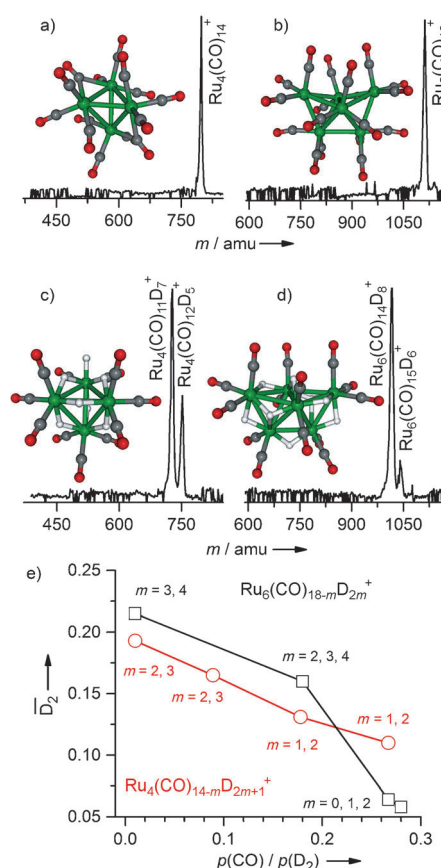


Abbildung 1. Produktmassenspektren, erhalten nach der Reaktion von a) Ru₄⁺ und b) Ru₆⁺ mit CO sowie c) Ru₄⁺ und d) Ru₆⁺ mit einer 1:100-Mischung von CO und D₂ für $t_R = 0.1 \text{ s}$. Ebenfalls gezeigt sind die entsprechenden DFT-berechneten Strukturen der Produkte mit den intensivsten Signalen. Ru-, C-, O- und H-Atome sind durch grüne, graue, rote bzw. weiße Kugeln dargestellt. e) D₂-Ligandenanteil D₂ (mittlere Anzahl von D₂-Molekülen, normiert auf die Gesamtanzahl der Liganden in allen beobachteten Komplexen Ru₄(CO)_{14-m}D_{2m+1}⁺ oder Ru₆(CO)_{18-m}D_{2m}⁺) als Funktion des CO/D₂-Partialdruckverhältnisses. Neben jedem Datenpunkt ist die Zahl *m* der beobachteten Koadsorptionsprodukte angegeben. Die durchgezogenen Linien dienen als Orientierungshilfe.

der hohen berechneten CO-Bindungsenergien ($E_b(\text{Ru}_4^+-\text{CO}) = 1.76 \text{ eV}$ gegenüber $E_b(\text{Ru}_4^+-\text{H}_2) = 0.66 \text{ eV}$ und $E_b(\text{Ru}_6^+-\text{CO}) = 1.69 \text{ eV}$ gegenüber $E_b(\text{Ru}_6^+-\text{H}_2) = 0.59 \text{ eV}$) die Koadsorption von Wasserstoff möglich ist und keine CO-Vergiftung stattfindet. Ganz im Gegenteil: CO fördert sogar aktiv die Wasserstoffkoadsorption, da der beobachtete Komplex Ru₄(CO)₁₁D₇⁺ (Abbildung 1 c) sieben Wasserstoffatome (Deuteriumatome) enthält, wohingegen in alleiniger Gegenwart von Wasserstoff in der Ionenfalle höchstens vier D-Liganden adsorbiert werden. Diese kooperative Koadsorption ist sogar noch ausgeprägter für Ru₆⁺, das bis zu acht D-Atome koadsorbiert (Ru₆(CO)₁₄D₈⁺ in Abbildung 1 d). Im Unterschied dazu werden in alleiniger Gegenwart von Wasserstoff in der Ionenfalle nur zwei D-Atome adsorbiert.

Ein noch tieferer Einblick in den Ursprung dieses kooperativen Effektes der vorangehenden CO-Adsorption auf die nachfolgende D₂-Koadsorption wird durch unsere theo-

retischen Ergebnisse gegeben. Ausgehend von den berechneten Strukturen, die in Abbildung 1 c,d gezeigt sind, wird deutlich, dass Wasserstoff dissoziativ gebunden in den Hydridocarbonylkomplexen ist. Zusätzlich wurde berechnet, dass die Dissoziation eines einzelnen Wasserstoffmoleküls in Gegenwart eines am selben Ru-Zentrum adsorbierten CO-Moleküls um 0.2 eV stärker exotherm ist als ohne zuvor adsorbiertes CO. Dieses Resultat verdeutlicht, dass die Gegenwart des zuvor adsorbierten CO die Wasserstoffdissoziation, welche die wesentliche Voraussetzung für die nachfolgende Methanisierung über Formylbildung bildet, unterstützt.

Abbildung 1 e illustriert, dass diese kooperativen Effekte bei hohen CO-Partialdrücken erhalten bleiben. Dieser Graph zeigt die detektierten Hydridocarbonylkomplex-Zusammensetzungen als Funktion des CO/D₂-Partialdruckverhältnisses. Sogar bei den höchsten untersuchten CO-Anteilen (28 %) wird immer noch die Koadsorption von Wasserstoff beobachtet (technisch verwendete Brennstoffzellen-Prozessgase enthalten nur bis zu ungefähr 8 Mol-% CO^[4]). Alle beobachteten Carbonylkomplexe weisen die Stöchiometrien Ru₄(CO)_{14-m}D_{2m+1}⁺ oder Ru₆(CO)_{18-m}D_{2m+1}⁺ auf, in denen die Gesamtzahl der Liganden unverändert bleibt, während die Zahl *m* der koadsorbierten Wasserstoffmoleküle mit dem verwendeten CO/D₂-Druckverhältnis variiert. Infolgedessen bleibt die Zahl von 18 Valenzelektronen für jedes Ru-Atom erhalten.^[10] Die ungerade Zahl von D-Atomen in Ru₄(CO)_{14-m}D_{2m+1}⁺ kann durch die Tatsache erklärt werden, dass das zusätzliche D-Atom nun in diesem Fall die positive Ladung, die zuvor beim ursprünglichen Abzählen der Valenzelektronen vernachlässigt wurde, ausgleicht.^[10]

Für die weitere Aufklärung der hohen Aktivität der kleinen Rutheniumcluster ist es interessant, den bevorzugten Adsorptionsplatz von H₂ in den Carbonylclusterkomplexen zu analysieren. Im tetraedrischen Ru₄⁺ sind alle Ru-Atome identisch und dreifach koordiniert in Bezug auf Ru-Ru-Kontakte, und unsere DFT-Untersuchungen zeigen, dass H₂ dissoziativ auf dem Ru₄⁺-Carbonyl-Cluster adsorbiert (Abbildung 1 c). Im Unterschied dazu enthält der zweifach überdachte, tetraedrische Ru₆⁺-Cluster außer dreifach koordinierten Atomen ebenfalls vier- und fünffach koordinierte Ru-Atome. Abbildung 2 zeigt, dass in der Struktur von Ru₆(CO)₁₇H₂⁺ mit der niedrigsten Energie (Abbildung 2 a) der Wasserstoff dissoziativ an ein dreifach koordiniertes Ru-Atom gebunden ist. Die Anbindung von Wasserstoff an

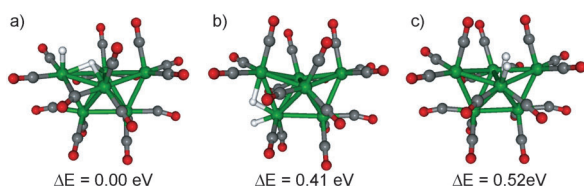


Abbildung 2. Optimierte Strukturen von Ru₆(CO)₁₇H₂⁺, die H₂ adsorbiert an a) drei-, b) vier- und c) fünffach koordinierte Ru-Atome enthalten.

höher koordinierte Ru-Atome ist wesentlich weniger günstig (Abbildung 2 b,c).

Folglich entsprechen die Ru-Atome mit einer geringen Zahl von Metall-Metall-Bindungen den Zentren der höchsten Aktivität im ersten Schritt der Methanisierung. In Bezug auf die Zahl der Metall-Metall-Bindungen ähnelt eine solche koordinative Umgebung der von niedrigkoordinierten Metallatomen auf Metalloberflächen. Solche niedrigkoordinierten Plätze sind am häufigsten in sehr kleinen Partikeln und bilden daher zusätzlich zu den kooperativen Effekten die Ursache für die hohe Aktivität der kleinen Rutheniumcluster.

Als nächstes verwenden wir Ab-initio-DFT-Rechnungen, um den Reaktionsmechanismus der CO-Methanisierung aufzuklären. Wir konzentrieren uns dabei zunächst auf die Reaktion von Ru₆⁺; dieser reine Cluster weist eine trigonal-prismatische Struktur auf, mit ausschließlich dreifach koordinierten, äquivalenten Atomen (siehe Struktur A in Abbildung 3), die weiter oben als besonders reaktiv identifiziert wurden. Daher ist er ein gutes Modell für die Reaktionsstudie, in der CO und H₂ am selben Ru-Atom dieses Clusters

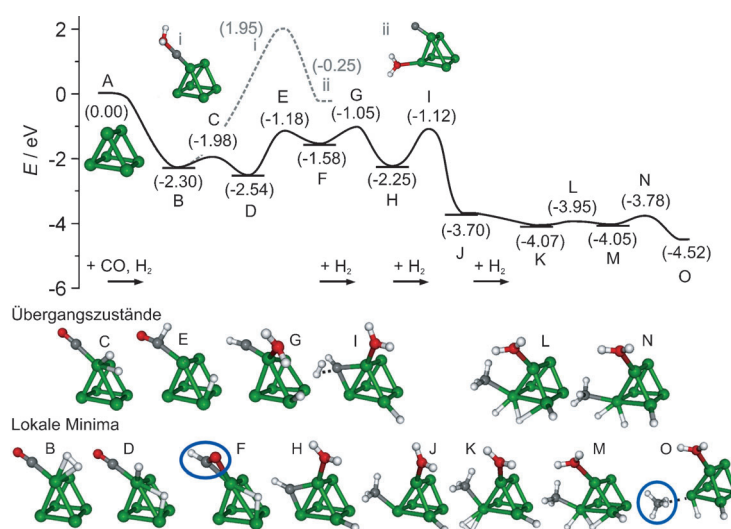


Abbildung 3. Berechnete Energieprofile und entsprechende Strukturen für die CO-Methanisierung durch Reaktion eines CO-Moleküls mit vier sequenziell adsorbierten H₂-Molekülen, vermittelt durch Ru₆⁺ (Dublettgrundzustand). Die durchgezogene schwarze Linie markiert den Reaktionsweg, der über die Formyl-artige Zwischenstufe verläuft, während die graue gestrichelte Linie den ersten Schritt des alternativen CO-Bindungsbruchmechanismus markiert. Die blauen Kreise heben die Formyl-artige Zwischenstufe in Struktur F und das Endprodukt Methan in Struktur O hervor. Die Zahlen benennen die relativen Energien der lokalen Minima und der Übergangszustände in eV.

koadsorbiert werden (Struktur B in Abbildung 3). Ausgehend von dieser Spezies sind zwei grundlegend verschiedene Reaktionswege vorstellbar: 1) die Hydrierung des Kohlenstoffatoms und 2) die Hydrierung des Sauerstoffatoms von CO. Der erste Weg umfasst die Bildung einer Formyl-artigen Reaktionszwischenstufe und wird hier als der energetisch günstigste Mechanismus identifiziert (schwarze Linie in Abbildung 3). Im Unterschied dazu geht der zweite Weg über einen C-O-Bindungsbruch vonstatten und ist nicht möglich, da die involvierte Energiebarriere die Bindungsenergien von

CO und H_2 erheblich übersteigt (gestrichelte Linie in Abbildung 3). Aus diesem Grund wird in der folgenden Diskussion nur Weg 1 betrachtet.

Die Dissoziation von H_2 hat nur eine kleine Barriere (wie oben besprochen) und führt zu Struktur D. Die darauffolgende Bildung einer Formyleinheit (HCO ; Struktur F) läuft über eine Aktivierungsbarriere von 1.36 eV ab, die mit dem Transfer von Wasserstoff zum Kohlenstoffatom verbunden ($D \rightarrow E \rightarrow F$) und insgesamt um 1.58 eV exotherm ist. Man beachte, dass für die Reaktion mit neutralen Clustern die entsprechende Aktivierungsbarriere nur geringfügig höher ist (um 0.2 eV), was auf der einen Seite zeigt, dass die Ladung der Komplexe nicht entscheidend für die Formylbildung ist. Auf der anderen Seite ist dies jedoch in guter Übereinstimmung mit der positiven Partialladung, die bei den hoch aktiven Ru-Partikeln auf Oxidträgern beobachtet wurde.^[6,8]

Durch Hinzufügen eines zweiten Wasserstoffmoleküls findet die Bildung eines Wassermoleküls und eines Methinliganden (CH) am selben Ru-Atom (Struktur G) statt ($F \rightarrow G \rightarrow H$). Die Adsorption von zwei weiteren H_2 -Molekülen ist nötig, um die Bildung von CH_4 zu erreichen, das schlussendlich unter Bildung der Struktur O in Abbildung 3 freigesetzt wird. Die gesamte Methanisierungsreaktion ist um 4.52 eV exotherm, und die berechneten Barrieren sind erheblich niedriger als die Ausgangsenergie. Weiterhin ist die Entdeckung eines Reaktionsmechanismus, der über die Bildung einer Formyl-artigen Zwischenstufe vonstatten geht, in vorteilhafter Übereinstimmung mit in-situ-IR-spektroskopischen Untersuchungen, die eindeutig HCO_{ad} als Zwischenstufe der durch Ru/Al_2O_3 -Katalysatoren vermittelten CO-Methanisierung identifizierten.^[13]

Um die Verbindung vom vereinfachten Modellsystem (Ru_6^+ mit einem CO-Molekül und vier sequenziell adsorbierten H_2 -Molekülen; Abbildung 3) zu den experimentell beobachteten, CO-reichen Komplexen herzustellen, wurde das Energieprofil für die Methanisierung ausgehend vom Hydridocarbonylkomplex $Ru_4(CO)_{13}H_2^+$ berechnet, wie in Abbildung 4 gezeigt. Die Reaktion läuft entlang eines me-

chanistisch und energetisch sehr ähnlichen Weges über eine Formyl-artige Zwischenstufe. Besonders die mit der Bildung der Formyl-artigen Zwischenstufe F' verbundene Hauptaktivierungsbarriere (1.38 eV) ist identisch mit der Barriere im Fall von Ru_6^+ (1.36 eV). Im Unterschied dazu ist die darauffolgende Barriere für die Wasserbildung leicht erhöht, während dagegen die Barriere für die Methinhydrierung in der Gegenwart mehrerer CO-Moleküle beträchtlich verringert wird. Weiterhin führt die erhöhte Zahl von CO-Molekülen zum Verschwinden der Aktivierungsbarriere für die Dissoziation des ersten H_2 -Moleküls und zur Stabilisierung des dissoziierten Wasserstoffes; dies ist in Übereinstimmung mit der obigen Diskussion.

Alle berechneten Aktivierungsbarrieren sind kleiner als 1.4 eV und können daher bei Raumtemperatur unter den Reaktionsbedingungen unseres Ionenfallenexperimentes leicht überwunden werden, wie zuvor gezeigt.^[14] In der Tat sind alle Reaktionsprodukte im Ionenfallenexperiment im Gleichgewicht (die Intensitäten in Abbildung 1c,d ändern sich mit zunehmender Reaktionszeit nicht), was das Vorliegen des katalytischen Reaktionszyklus der CO-Methanisierung stützt. Für die neutralen Reaktionsprodukte des katalytischen Zyklus (CH_4 und H_2O ; siehe Abbildungen 3 und 4) konnte theoretisch und experimentell gezeigt werden, dass sie nur sehr schwach an die Ru-Cluster binden. Daher werden sie sofort freigesetzt werden, sobald sie sich bilden, und sogleich wird wiederum die Adsorption von CO und H_2 erfolgen, wodurch der Reaktionszyklus geschlossen wird und sich die beobachteten Gleichgewichts-Reaktionsprodukte bilden.

Es ist wichtig zu betonen, dass die Reaktionen in der Ionenfalle im thermischen Gleichgewicht stattfinden und dass daher der Mechanismus über die Formyl-artige Zwischenstufe abläuft. Im Unterschied dazu konnte bei zusätzlichen, getrennten, nichtthermischen, kollisionsinduzierten Aktivierungsexperimenten auch die C-O-Bindungsspaltung bei großen Stoßenergien beobachtet werden, wodurch die erheblich höhere berechnete Aktivierungsbarriere für diesen Mechanismus, wie in Abbildung 3 gezeigt, bestätigt wird.

Wir haben hier eine gemeinsame experimentelle und theoretische Gasphasenuntersuchung vorgestellt, die zum Ziel hat, den Ursprung der außergewöhnlichen katalytischen Selektivität und Aktivität kleiner Rutheniumcluster bei der CO-Methanisierung aufzudecken. Diese Modellstudien können als bedeutender Schritt hin zu einem konzeptionellen mechanistischen Verständnis der kürzlich entdeckten, exzellenten Effizienz Oxid-trägerfixierter Ru-Partikelkatalysatoren bei der Reinigung von Brennstoffzellen-Prozessgasen angesehen werden. Darüber hinaus ebnet diese konzeptionellen Einblicke auch einen neuen Weg, um auf Grundlage der Ergebnisse für Modellsysteme Strategien für das Design katalytischer Materialien zur Brennstoffzellen-Prozessgasreinigung abzuleiten. Demnach sollten verbesserte trägerfixierte Methanisierungskatalysatoren die folgenden Eigenschaften aufweisen: a) hohe Reaktivität gegenüber CO (Voraussetzung für CO/ CO_2 -Selektivität), b) dennoch Unterstützung der Wasserstoffkoadsorption und c) Cluster mit Ru-Atomplätzen mit wenigen Metall-Metall-Bindungen, die die Methanisierung über die Bildung des Formylzwischenproduktes ermöglichen. Offensichtlich werden nur Katalysa-

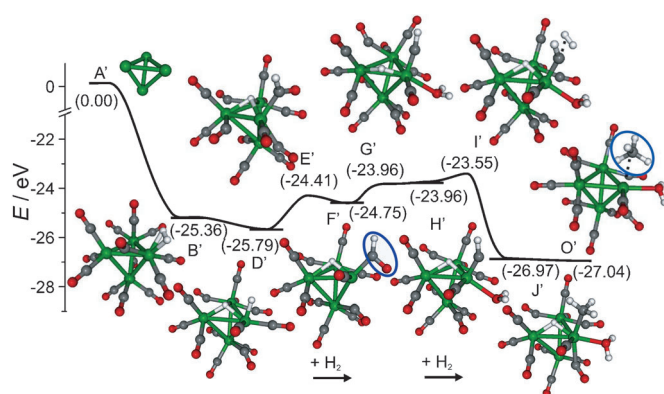


Abbildung 4. Berechnetes Energieprofil für die CO-Methanisierung durch die Reaktion des Hydridocarbonylkomplexes $Ru_4(CO)_{13}H_2^+$ (Dublettgrundzustand) mit zwei sequenziell adsorbierten H_2 -Molekülen zusammen mit den entsprechenden Strukturen. Die Zahlen geben die relativen Energien in eV an. Die blauen Kreise heben die Formyl-artige Zwischenstufe in Struktur F' sowie das Endprodukt Methan in Struktur O' hervor.

toren, die sehr kleine Ru-Cluster enthalten, alle drei Bedingungen erfüllen. Daher möchten wir vorschlagen, in Zeoliten verankerte Ru-Carbonyl- und Ru-Hydridocarbonyl-Komplexe, besonders $\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$ und $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$, die in der kondensierten Phase bereits synthetisiert wurden,^[15] als neue katalytische Systeme für die Brennstoffzellen-Prozessgasreinigung durch Methanisierung von CO zu verwenden. In unseren Laboratorien sind bereits Forschungen in diese Richtung im Gange.

Experimentelles

Experimentelles: Rutheniumcluster in der Gasphase werden durch Sputtern von Ru-Metalltargets mithilfe hochenergetischer Xe-Ionenstrahlen hergestellt. Die so erzeugten Cluster werden in einem ersten Quadrupolmassenfilter massenselektiert und danach in die selbstgebaute Radiofrequenzionenfalle, die zuvor mit 1–2 Pa Heliumpuffergas und 0.002–0.1 Pa Partialdruck der Reaktantenmoleküle gefüllt wurde, überführt.^[16] Während der Experimente wird die Ionenfalle auf Raumtemperatur gehalten, und nach einer vorgewählten Reaktionszeit (d. h. Speicherzeit in der Ionenfalle) werden alle Ionen, Endprodukte und Zwischenprodukte, extrahiert und mit einem zweiten Massenfilter analysiert. In allen vorgestellten Experimenten wurden Deuterium und deuteriertes Methan verwendet, um die Massenzuordnung zu erleichtern.

Theoretische Methoden: Die Struktureigenschaften der Rutheniumclusterkationen und ihre Reaktivität wurden durch DFT-Rechnungen mit dem Hybrid-B3LYP-Funktional studiert.^[17] Für die Ru-Atome wurden die relativistischen effektiven Kernpotentiale (ECPs)^[18] der Stuttgart-Gruppe verwendet, zusammen mit den Tripel- ζ -Valenz-plus-Polarisation-Basisätzen, die ebenso für die C-, O- und H-Atome verwendet wurden.^[19] Unsere vorangegangenen Studien der Reaktivität von Übergangsmetallclustern und Oxidclustern haben gezeigt, dass eine solche Kombination von Hybridrichtfunktionalen mit Tripel- ζ -Qualitätsbasisätzen die akkurate Vorhersage der Reaktionsenergetiken und -mechanismen ermöglicht.^[20] Alle gezeigten Strukturen wurden unter Verwendung von Gradientenminimierungstechniken vollständig optimiert, und stationäre Punkte wurden als Minima oder Übergangszustände charakterisiert, indem die Schwingungsfrequenzen berechnet wurden. Darüber hinaus wurden aus den Energieprofilen auf Basis der Energien, die durch die DFT-Rechnungen erhalten wurden, die Reaktionsmechanismen abgeleitet. Um die Effektivität für die größeren Carbonylkomplexe und deren Reaktivität zu verbessern, wurde die „resolution of identity“(RI)-DFT-Methode^[21] unter Verwendung des Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional mit denselben ECPs und Basisätzen angewendet.^[22] Die Genauigkeit dieses Funktional wurde durch Vergleich mit den Ergebnissen, die mit dem B3LYP-Funktional für den $\text{Ru}_4(\text{CO})_{14}^+$ -Komplex erhalten wurden, kontrolliert.

Eingegangen am 21. November 2013,
veränderte Fassung am 4. Februar 2014
Online veröffentlicht am 5. Mai 2014

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · CO-Methanisierung · Heterogene Katalyse · Massenspektroskopie · Rutheniumcluster

- [1] S. Srinivasan, R. Mosdale, P. Stevens, C. Yang, *Ann. Rev. Energy Environ.* **1999**, 24, 281–328.
- [2] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimmig, *ChemPhysChem* **2000**, 1, 162–193.
- [3] D. L. Trimm, Z. I. Önsan, *Catal. Rev.* **2001**, 43, 31–84.
- [4] D. L. Trimm, *Appl. Catal. A* **2005**, 296, 1–11.
- [5] A. Mishra, R. Prasad, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* **2011**, 6, 1–14.
- [6] S. Eckle, Y. Denkwitz, R. J. Behm, *J. Catal.* **2010**, 269, 255–268.
- [7] a) S. Tada, R. Kikuchi, K. Urasaki, S. Satokawa, *Appl. Catal. A* **2011**, 404, 149–154; b) S. Eckle, M. Augustin, H.-G. Anfang, R. J. Behm, *Catal. Today* **2012**, 181, 40–51.
- [8] S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Minicò, S. Galvagno, *Catal. Lett.* **1998**, 51, 41–45.
- [9] W. Ruettinger, O. Ilinich, R. J. Farrauto, *J. Power Sources* **2003**, 118, 61–65.
- [10] S. M. Lang, S. U. Förtig, T. M. Bernhardt, M. Krstić, V. Bonačić-Koutecký, *J. Phys. Chem. A* **2014**, DOI: 10.1021/jp501242c.
- [11] Im Fall von Ru_2^+ und Ru_3^+ führt die Reaktion mit CO zur Fragmentierung dieser Spezies (unter Bildung von Ru^+), weil die Ru-Ru-Bindungsenergie kleiner als die CO-Adsorptionsenergie ist.
- [12] a) N. Sidgwick V, *Trans. Faraday Soc.* **1923**, 19, 469–475; b) N. Sidgwick V, R. W. Bailey, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1934**, 144, 521–537.
- [13] S. Eckle, H.-G. Anfang, R. J. Behm, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 1361–1367.
- [14] S. M. Lang, T. M. Bernhardt, R. N. Barnett, U. Landman, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 993–996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 980–983.
- [15] J. G. C. Shen, A. M. Liu, T. Tanaka, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7782–7792.
- [16] T. M. Bernhardt, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, 243, 1–29.
- [17] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [18] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141.
- [19] A. Schäfer, H. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835.
- [20] a) G. E. Johnson, R. Mitric, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 475, 1–9; b) D. R. Justes, R. Mitric, N. A. Moore, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6289–6299; c) G. E. Johnson, R. Mitric, M. Nössler, E. C. Tyo, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5460–5470.
- [21] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283–290.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.