

Ein wichtiger Schritt hin zur elektrochemischen Herstellung von Flüssigbrennstoffen

Klaas Jan P. Schouten, Federico Calle-Vallejo und Marc T. M. Koper*

CO-Reduktion · Kupferkatalysatoren · Elektrokatalyse ·
Ethanol-synthese · Nachhaltige Energieversorgung

Die effiziente Synthese von Flüssigbrennstoffen aus erneuerbaren Quellen in großem Maßstab ist eine der großen Aufgaben der modernen Chemie.^[1] Ein wichtiger, wenig toxischer Flüssigbrennstoff, der nachhaltig produziert werden kann, ist Ethanol, besonders Cellulose-Ethanol, der aus Biomassequellen der zweiten Generation hergestellt wird, die nicht mit der Lebensmittelherstellung in Konkurrenz stehen.^[2,3] Es gibt bereits Großanlagen für die Produktion von Cellulose-Ethanol, wodurch die Wirtschaftlichkeit dieser Technologie belegt wird. Der größte Vorteil der Herstellung von Cellulose-Ethanol besteht darin, dass wir auf eine (photo)katalytische Technologie zurückgreifen können, die die Natur bereits entwickelt hat: die Photosynthese von Zuckermolekülen und Cellulose-Polymeren von Pflanzen durch die Kohlendioxidfixierung und das anschließende enzymatische „Cracken“ von Cellulose zu Ethanol.

Vom rein chemischen Standpunkt aus betrachtet, ist die Herstellung von Cellulose-Ethanol jedoch schwerfällig und verschwenderisch. Der Umweg vom Kohlendioxid über Cellulose zum Ethanol ist energetisch hochgradig ungünstig; selbst bei sehr optimistischen Schätzungen beträgt der Wirkungsgrad der Umwandlung der Photonenenergie in chemische Energie nicht mehr als 1%.^[1] Abgesehen von der chemischen Ineffizienz wären enorme landwirtschaftliche Investitionen notwendig, um solche Biobrennstoffe in großem Maßstab herstellen zu können.^[1]

Eine vielversprechende langfristige Alternative für die Herstellung von Flüssigbrennstoffen in großem Maßstab besteht darin, die katalytische „Technologie“ der Natur durch eine maßgeschneiderte katalytische Technologie des Menschen zu ersetzen; d. h., unter Verwendung von effizienten, beständigen und kostengünstigen Synthesekatalysatoren, die vorzugsweise bei Raumtemperatur arbeiten, CO₂ über eine begrenzte Zahl an sinnvollen Intermediaten in Ethanol (oder einen anderen Flüssigbrennstoff) umzuwandeln. Im Unter-

schied zur Herstellung von Cellulose-Ethanol gibt es diese neue Technologie bisher noch nicht. Aber Forscher in aller Welt machen Fortschritte beim Verständnis der Feinheiten der beiden wesentlichen Reaktionsschritte in diesem Prozess – der CO₂-Reduktion und der Wasseroxidation.

Kürzlich berichtete die Gruppe um Kanan von der Stanford University in *Nature* über eine hochinteressante neue Entwicklung hinsichtlich eines möglichen finalen Schrittes bei einer solchen Zukunftstechnologie: der selektiven Umwandlung von Kohlenmonoxid in Ethanol und andere Oxygenate an einer Kupferelektrode.^[4] Kupfer ist seit der wegweisenden Arbeit von Hori aus den 1980er Jahren bekanntermaßen ein guter Katalysator für die elektrochemische Umwandlung von CO₂ und CO in Methan und Ethylen.^[5] Kanan et al. haben nun gezeigt, dass nanokristalline, Oxid-ableitete Kupferelektroden (OD-Cu), die über Reduktion dicker Cu₂O-Schichten hergestellt wurden, bei geringen Überspannungen (–0.25 bis –0.5 V gegen RHE (reversible Wasserstoffelektrode)) hauptsächlich Ethanol, aber auch Acetat und *n*-Propanol generieren, und zwar mit einem noch nie dagewesenen Faraday-Wirkungsgrad von bis zu 57%. Es wurden keine C₁-Produkte beobachtet, was auf eine schnelle C-C-Kupplung bei einer geringen Überspannung schließen lässt. Beim Vergleich ihrer OD-Cu-Elektroden mit Elektroden aus kommerziellen Cu-Nanopartikeln schlussfolgerten Kanan et al., dass die außergewöhnliche Wirksamkeit der OD-Cu bei der CO-Reduktion im Zusammenhang mit der eingeschränkten Umgebung der Korngrenzen steht, die sich während der Synthese herausbilden. Zudem zeigt die OD-Cu eine erheblich geringere Aktivität für die Wasserstoffentwicklung als Cu-Nanopartikel, was die hohe Selektivität des OD-Cu-Katalysators gegenüber Kohlenwasserstoffen erklärt.

Eine weitere Kupferoberfläche, die die hochgradig selektive Bildung von C₂-Produkten durch CO-Reduktion vermittelt, ist die Cu(100)-Einkristall-Elektrode, an der die selektive Bildung von Ethylen bei –0.3 V gegen RHE beobachtet werden kann.^[6] In Übereinstimmung mit den Befunden von Kanan et al. wird diese selektive C₂-Bildung bei geringer Überspannung ebenfalls nur in alkalischen Medien beobachtet, wohingegen bei höheren Überspannungen die C₂-Selektivität abnimmt und an der Cu(100) auch Methan gebildet wird. Die C-C-Kupplung bei niedrigem Potenzial in alkalischen Medien wurde mit der Bildung von oberflächen- gebundenen CO-Dimeren durch einen geschwindigkeitsbestimmenden protonenentkoppelten Elektronentransfer er-

[*] Dr. K. J. P. Schouten, Dr. F. Calle-Vallejo, Prof. Dr. M. T. M. Koper
Leiden University, Leiden Institute of Chemistry
P.O. Box 9502, 2300 RA Leiden (Niederlande)
E-Mail: m.koper@chem.leidenuniv.nl
Dr. K. J. P. Schouten
Avantium Chemicals, Amsterdam (Niederlande)
Dr. F. Calle-Vallejo
Laboratoire de Chimie, ENS Lyon
Université de Lyon, CNRS (Frankreich)

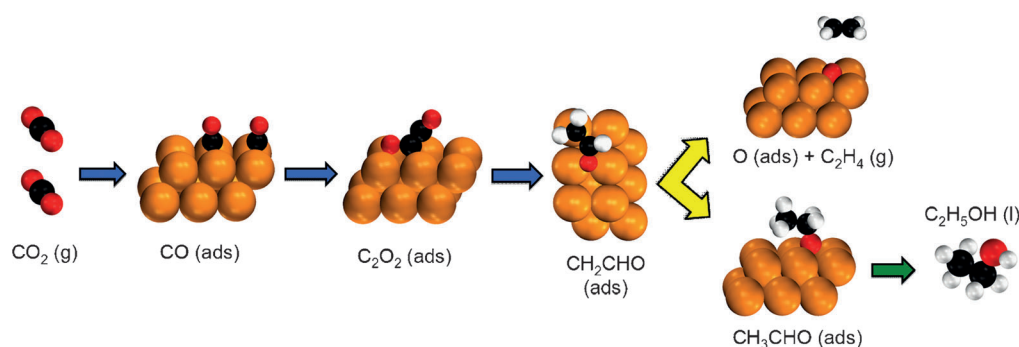


Abbildung 1. Angenommener Mechanismus für die Reduktion von CO_2 zu C_2 -Produkten. Zu Beginn wird CO_2 an demselben oder einem anderen Katalysator in CO umgewandelt. CO wird an den Katalysator gebunden und könnte im alkalischen Medium unter Bildung von $\text{C}_2\text{O}_2(\text{ads})$ dimerisieren. Die Hydrierung dieser Spezies führt zu $\text{CH}_2\text{CHO}(\text{ads})$. Ab hier unterscheiden sich die Wege zu Ethylen und Ethanol: Die Hydrierung des C-Atoms in der Carbonylgruppe führt zu Ethylen und O(ads) (das schnell H_2O bildet), wohingegen die Hydrierung der CH_2 -Gruppe zu Acetaldehyd führt, das schließlich zu Ethanol reduziert wird.

klärt, einen Reaktionsschritt, bei dem laut jüngsten Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen (100)-Oberflächenstrukturen stark bevorzugt werden.^[7] Die anschließende Hydrierung dieses Dimers führt zur Bildung eines $\text{CH}_2\text{CHO}(\text{ads})$ -Intermediates, einer Art Oxymetallacyclus, der sowohl über C als auch über O an die Kupferoberfläche gebunden ist (Abbildung 1). Die DFT-Rechnungen lassen darauf schließen, dass dieses Intermediat entweder zu Ethylen reduziert werden kann, wie es an den Cu(100)-Einkristallelektroden beobachtet wurde, oder zu Ethanol, wie von Kanan et al. gefunden. Die Faktoren, von denen abhängt, ob Ethylen oder Ethanol gebildet wird, sind bislang noch nicht verstanden worden, aber vermutlich spielen der pH-Wert und die lokale Oberflächenstruktur eine entscheidende Rolle. Auf Cu(100) ist die Gibbs-Energie von $\text{O}(\text{ads}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ ungefähr 0.2 eV geringer als die von $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{ads})$.^[7] Die Aktivierungsbarrieren, und somit die Reaktionsgeschwindigkeiten, hängen wahrscheinlich vom feinen Wechselspiel zwischen der lokalen Struktur des Katalysators und dem Solvatisierungsgrad der adsorbierten Schlüsselintermediate ab. Es ist zu erwarten, dass diese Unterschiede in der Gibbs-Energie durch Effekte auf der atomaren Ebene verändert werden können, wobei die Tatsache genutzt werden könnte, dass die starke Chemisorption von O(ads) z.B. erheblich durch Gitterverformungseffekte geschwächt werden könnte,^[8,9] wie sie von Kanan et al. bei ihren Oxid-abgeleiteten Cu-Elektroden nachgewiesen wurden. Andererseits wird die schwache Adsorption des Acetaldehyds durch Veränderungen bei den Cu-Cu-Abständen an der Katalysatoroberfläche weniger beeinflusst werden.

Kanan et al. schlagen vor, dass ihr Katalysator in einen zweistufigen Umwandlungsprozess integriert werden könnte, bei dem im ersten Schritt CO_2 in CO umgewandelt und im zweiten Schritt CO in Flüssigbrennstoff überführt wird. Beide Schritte könnten mit Strom aus erneuerbaren Quellen betrieben werden, da die elektrolytische Synthese ein „direkterer, vielseitiger und energetisch effizienter Weg für die dezentralisierte Produktion von Flüssigbrennstoffen“ ist.

Die Umsetzbarkeit eines solchen Prozesses wird von zwei Faktoren abhängen: 1) den Kosten der elektrochemischen Herstellung von Ethanol gegenüber der Herstellung von

Cellulose-Ethanol und 2) der möglichen Verringerung der CO_2 -Emissionen durch elektrochemische CO_2 -Reduktion. Der zweite Punkt wird oft als Argument für die (photo-)elektrochemische CO_2 -Reduktion herangezogen.

Gegenwärtig liegt der Preis für Ethanol in Kraftstoffqualität bei ungefähr 600 \$ pro Tonne. Weitere Preissenkungen sind wegen der sinkenden Maispreise zu erwarten. Wenn der Preis aus den Kilowattstunden (kWh) errechnet wird, die für die Reduktion von CO_2 zu Ethanol erforderlich sind, wobei eine Zellspannung von 2 V (CO_2 -Reduktion + Wasseroxidation) und ein Preis von 0.06 \$ pro kWh angenommen werden, würde sich der Preis pro Tonne auf mindestens 830 \$ belaufen. Bei dieser Kalkulation werden nur die Kosten der Elektrolyse berücksichtigt, nicht jedoch die Energiekosten für die anderen Prozessschritte, wie die Destillation, sowie Personalkosten und Investitionen.

Es ist aufschlussreich, dieselbe Rechnung für die Herstellung von Ameisensäure und Methanol zu machen, zwei weiteren Flüssigbrennstoffen, die durch Reduktion von CO_2 erhalten werden können. Die Marktpreise für Methanol und Ameisensäure liegen gegenwärtig bei 500 \$ und 500–900 \$ pro Tonne. Die Stromkosten pro Tonne für die elektrochemische Herstellung aus CO_2 betragen ungefähr 600 \$ für Methanol und 140 \$ für Ameisensäure bei den gleichen Annahmen wie für die Rechnung für Ethanol. Da wir annehmen, dass dieselbe Überspannung erforderlich ist, hängt der Preis im Grunde nur vom Molekulargewicht (Zahl der Moleküle pro Tonne Produkt) und der Zahl der pro Molekül benötigten Elektronen ab. Der tatsächliche Energieverbrauch für die Herstellung von Ameisensäure könnte etwas geringer sein, da hierbei an sich eine geringere Überspannung erforderlich sein sollte. Obwohl es sich bei diesen Zahlen nur um grobe Schätzungen handelt, zeigen sie doch, dass die elektrochemische Reduktion von CO_2 zu stärker reduzierten Produkten, die mehr Elektronen pro Molekül erfordern, aus rein ökonomischer Sicht momentan nicht die beste Variante ist, zumal in dieser Kostenrechnung die erheblichen Investitionen noch nicht enthalten sind. Dennoch liegen die geschätzten Kosten in der Größenordnung der gegenwärtigen Marktpreise. Somit scheint die elektrolytische Herstellung von Flüssigbrennstoffen eine realistische Zukunftsoption zu sein, in Ergänzung zur

elektrolytischen Herstellung von Wasserstoff, dem momentan konkurrenzfähigsten elektrolytischen Brennstoff.

In welchem Maße die Herstellung von Cellulose-Ethanol und elektrolytischem Ethanol tatsächlich dazu beitragen kann, die CO₂-Emissionen zu verringern, ist stark umstritten. Neuere Arbeiten lassen darauf schließen, dass aus Biomasse hergestellte Brennstoffe sogar noch höhere CO₂-Emissionen bewirken könnten als fossile Brennstoffe.^[10] Es ist auch unwahrscheinlich, dass die photo-elektrochemische Reduktion von CO₂ zu Brennstoffen einen wesentlichen Beitrag zur Verringerung der CO₂-Emissionen leisten kann. Parkinson und Turner haben kürzlich die Auffassung vertreten, dass für die vollständige Umkehrung des CO₂-Ausstoßes eines typischen, mit fossilen Brennstoffen betriebenen Kraftwerkes durch den Einsatz von Strom aus erneuerbaren Quellen der Bedarf an erneuerbarer Energie mindestens dreimal so hoch wäre wie derjenige, der erforderlich wäre, um die elektrische Leistung desselben Kraftwerks einfach durch den Einsatz von Solarmodulen und Windrädern zu generieren.^[11] Mit anderen Worten: Der effizienteste Weg zur Verringerung der CO₂-Emissionen besteht darin, CO₂-emittierende Technologien abzuschaffen.

Es ist zwar effizienter, die elektrische Energie von erneuerbaren Energiequellen direkt zu nutzen, jedoch sind deren Schwankungen ein Problem, denn für die meisten Anwendungen ist eine stabile Energiezufuhr erforderlich. Wir glauben, dass die Speicherung erneuerbarer Energie eine der vielversprechendsten Anwendungen für die elektrochemische Umwandlung von CO₂ in Flüssigbrennstoffe werden könnte, da die Produkte der CO₂-Reduktion eine höhere Energiedichte aufweisen als die von anderen Energiespeichertechnologien, wie Li-Ionen-Batterien, und zudem sicherer und leichter zu speichern sind als gasförmige Brennstoffe wie Wasserstoff. So betrachtet hat Ethanol eine höhere Energiedichte als Ameisensäure und Methanol und ist somit das vielversprechendere Produkt. Allerdings sollte ein er-

folgsversprechender Prozess für die Energiespeicherung auch so reversibel wie möglich sein, d.h., eine hohe „Rundum-Effizienz“ aufweisen, was bedeutet, dass sowohl für die Reduktion von CO₂ zur Speicherung des Stroms als auch für die Oxidation des Brennstoffs zur Gewinnung von Arbeit oder Strom geringe Überspannungen erforderlich sind. Es wird also auch zukünftig ein wichtiges Ziel der Energieforschung sein, die Photosynthese effizient und einfach zu imitieren, sodass eine Vielfalt von Brennstoffen hergestellt werden kann. Die Arbeit von Kanan et al. ist ein wichtiger Beitrag zur Bewältigung dieser großen Aufgabe.

Eingegangen am 12. Juni 2014

Online veröffentlicht am 31. Juli 2014

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a Sustainable World*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [2] C. E. Wyman, *Trends Biotechnol.* **2007**, 25, 153.
- [3] R. F. Service, *Science* **2010**, 329, 784.
- [4] C. W. Li, J. Ciston, M. W. Kanan, *Nature* **2014**, 508, 504.
- [5] Einen ausgezeichneten Überblick bietet: Y. Hori in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Bd. 42 (Hrsg.: C. G. Vayenas, R. E. White, M. E. Gombao-Aldeco), Springer, New York, **2008**, S. 89–189.
- [6] K. J. P. Schouten, Z. Qin, E. Perez Gallent, M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9864.
- [7] F. Calle-Vallejo, M. T. M. Koper, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7282.
- [8] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 2819.
- [9] J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, J. G. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 156801.
- [10] A. J. Liska, H. Yang, M. Milner, S. Goddard, H. Blanco-Canqui, M. P. Pelton, X. X. Fang, H. Zhu, A. E. Suyker, *Nat. Clim. Change* **2014**, 4, 398.
- [11] B. Parkinson, J. Turner, *Photoelectrochemical Water Splitting, Materials, Processes and Architectures* (Hrsg.: H.-J. Lewerenz, L. Peter), RSC, Cambridge **2013**, S. 1–17.