

CO₂-Umsetzung zu Methanol über Kupferkatalysatoren**

Malte Behrens*

CO₂-Umsetzung · Heterogene Katalyse · Kupfer · Oberflächenchemie · Reaktionsmechanismen

Unter den verschiedenen Umsatzreaktionen von CO₂ erscheint die Cu-katalysierte Hydrierung zu Methanol als besonders attraktiv für eine großtechnische Anwendung. Anders als bei vielen anderen Ansätzen existiert bereits ein industrieller Prozess, der Synthesegas (CO, CO₂, H₂) zu Methanol umsetzt (ca. 75 Mt/Jahr, momentan aus fossilen Quellen). Methanol ist eine Grundchemikalie, aber auch ein geeigneter Treibstoff^[1] und ein vielversprechendes Speichermolekül für regenerative Energie.^[2] Sofern eine nachhaltige Quelle für Wasserstoff vorliegt, vermag diese Umsetzung den CO₂-Molekülen aus Abgasströmen ein „zweites Leben“ als synthetischer Treibstoff zu verschaffen und so unsere Treibhausgasemissionen bereits kurz- bis mittelfristig substantiell zu senken.

Angesichts der immer noch vielen offenen Fragen bezüglich des konventionellen Synthesegasprozesses, welcher bereits seit Jahrzehnten erforscht wird, ist es keine Überraschung, dass dieses Forschungsgebiet momentan eine regelrechte Renaissance erfährt, die zu vielen neuen und spannenden Ergebnissen geführt hat. In ihrer aktuellen Arbeit^[3] berichten nun Graciani et al. über Kupfer/Ceroxid als neues Katalysatorsystem für die Methanolsynthese aus CO₂ und schlagen basierend auf oberflächenwissenschaftlichen Modellstudien und Dichtfunktionaltheorie(DFT)-Berechnungen einen Reaktionsmechanismus vor, welcher von dem bisher für industrielle (Al₂O₃-promotierte) Kupfer/Zinkoxid-Katalysatoren angenommenen Reaktionsweg abweicht. Kupfer/Ceroxid ist als wirkungsvoller Katalysator für die CO-Oxidation, die Wassergas-Konvertierungsreaktion und die Methanolampfreformierung bereits gut bekannt, hat aber als Methanolsynthesekatalysator bisher nur wenig Aufmerksamkeit erlangt.

Dies mag verwunderlich erscheinen, da sich zwischen der modernen Sicht auf die umfassend studierten Kupfer/Zinkoxid-Katalysatoren und dem Modell, welches die Autoren für ihr Kupfer/Ceroxid-System erarbeiten, interessante Parallelen zeigen. In beiden Fällen gibt es überzeugende Belege, dass Kupfer allein eine deutlich geringere Aktivität aufweist als

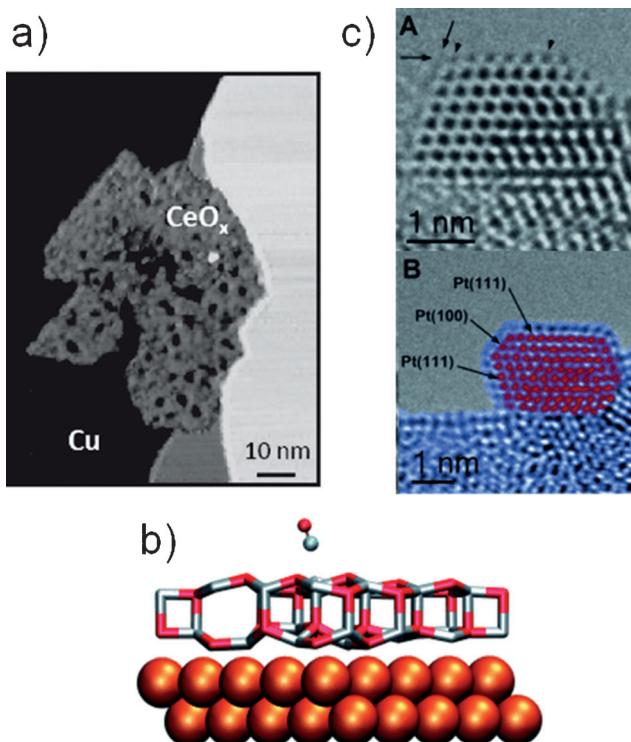


Abbildung 1. Hochentwickelte Modellsysteme für Metall/Oxid-Strukturen, wie sie in Feststoffkatalysatoren auftreten können. a) STM-Bild des inversen CeO_x/Cu(111)-Katalysatormodells von Graciani et al.^[3] Abdruck aus Lit. [3]; b) DFT-optimiertes Modell einer zweilagigen ZnO-Oberflächenphase auf Cu(111) von Schott et al.^[8] c) HRTEM-Bild eines ultradünnen FeO-Oberflächenfilms auf Fe₃O₄-fixierten Pt-Nanopartikeln von Willinger et al.^[9]

die oxidhaltigen Materialien, obwohl reinem Kupfer sicherlich eine gewisse Grundaktivität zuzuschreiben ist.^[4] In ihrer Arbeit zeigen Graciani et al.^[3] dies auf elegante Weise, indem sie die Aktivitäten einer reinen Cu(111)-Einkristalloberfläche mit einem System vergleichen, auf welchem kleine Oxidinseln abgeschieden wurden (Abbildung 1a). CeO_x/Cu(111) zeigte sich als deutlich aktiver – ein Ergebnis, welches in ähnlicher Form auch bereits von Fujitani et al. für Kupfer/Zinkoxid anhand eines ZnO_x/Cu(111)-Modellkatalysators berichtet wurde.^[5]

In beiden Fällen wird der synergetische Effekt des Oxids seiner Reduzierbarkeit zugeschrieben. Diese Synergie wird in

[*] Prof. Dr. M. Behrens

Fakultät für Chemie und Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CENIDE), Universität Duisburg-Essen
Universitätstraße 7 (Deutschland)
E-Mail: malte.behrens@uni-due.de

[**] Ich danke Robert Schlögl und Felix Studt für wertvolle Diskussionen.

beiden Fällen durch eine dynamische strukturelle Veränderung der Katalysatoroberfläche hervorgerufen, welche unter den stark reduzierenden Bedingungen der CO₂-Hydrierung von der Grenzfläche zwischen Oxid und Metall ausgeht.^[6] In ihrer Behandlung des Kupfer/Ceroxid-Katalysators beschreiben Graciani et al.^[3] die Reduktion des zunächst gebildeten Ce^{IV} zu Ce^{III} und modellieren die einzelnen Reaktionsschritte mittels DFT an einem Cu-„Ce₂O₃“-Ensemble am Perimeter beider Komponenten. Im Fall des Kupfer/Zinkoxid-Katalysators ist der Oxidationszustand der relevanten Zinkzentren weniger klar, Zinkoxid kann jedoch im arbeitenden Katalysator in ähnlicher Weise teilweise reduziert vorliegen. Eine kürzlich erschienene Arbeit von Kuld et al. berichtet über das Vorliegen einer Oberflächenlegierung, in der Zink bis in den metallischen Zustand reduziert wurde.^[7] Andere Arbeiten beschreiben eine Dekoration der Kupferoberfläche mit Inseln oder einem dünnen Film aus teilweise reduziertem ZnO_x. Für die Funktion des Katalysators können alle drei Szenarien – ein Ce³⁺-Atom am Perimeter, ein oxophiles Zn-Atom einer Oberflächenlegierung und die Sauerstoffvakanz in ZnO_x – in einem stark vereinfachten Bild als äquivalent angesehen werden. Sie bilden sich in einem dynamischen Prozess als diejenigen Zentren, welche wahrscheinlich für die Aktivierung des CO₂-Moleküls verantwortlich sind. Dies geschieht im engen Kontakt zu den metallischen Cu-Zentren, welche für die Hydrierung des chemisorbierten CO₂ verantwortlich sind.

Das exakte Verständnis der Rolle der reduzierbaren Trägeroxide in metallkatalysierten Reaktionen (und schließlich die Kontrolle über dieses Phänomen für eine katalytische Anwendung) bleibt eine wichtige Herausforderung für zukünftige Forschungsarbeiten. Neben der CO₂-Hydrierung finden sich auch viele andere heterogen katalysierte Reaktionen, in denen diese Oxide nicht nur eine physikalische und statische Trägerfunktion ausüben, sondern zu einem kleinen Anteil zusätzlich als sogenannter elektronischer Promoter direkt in die Reaktion eingreifen. Graciani et al.^[3] ist es gelungen durch DFT-Berechnungen und durch das Studium eines „inversen“ Modellkatalysators mit kleinen Oxidinseln auf einer ausgedehnten Metalloberfläche ein konsistentes und umfassendes Bild der Methanolsynthese an der Cu-CeO_x-Grenzfläche zu entwickeln, welches diese synergetischen Effekte und ihre Dynamik berücksichtigt.

Katalysatoren müssen per Definition dynamisch und reaktiv sein, da sie Bindungen zu Reaktanden und Intermediaten bilden und wieder lösen. In Realsystemen geht diese Dynamik oft über diese Bindungsbildung einzelner atomarer Zentren hinaus und viele verschiedene Prozesse können sich auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen abspielen, wenn das zunächst synthetisierte Material dem chemischen Potenzial der eigentlichen Reaktion ausgeliefert wird. Es ist daher wichtig zu erkennen, dass der synthetisierte Zustand sich substanzuell vom arbeitenden Zustand eines realen Metall/Oxid-Katalysators unterscheiden kann. Dies ist kein grundsätzlich unerwünschter Effekt, sondern ein optimaler Katalysator kann vielmehr als ein „intelligentes Material“ gesehen werden, welches seine aktiven Zentren unter Reaktionsbedingungen selbst bildet. Die In-situ-Analyse des Valenzwechsels in CeO_x/Cu(111) von Graciani et al.^[3] stellt ein

herausragendes Beispiel dar, wie oberflächenwissenschaftliche Modellsysteme helfen, sich dieser Komplexität erfolgreich zu stellen.

Ein weiteres kürzlich erschienenes Beispiel findet sich wiederum bei Kupfer/Zinkoxid-Katalysatoren. In einem ähnlichen inversen Ansatz wie Graciani et al.^[3] haben Schott et al. eine spezielle Oberflächenmodifikation von Zinkoxid auf Cu(111) hergestellt und untersucht.^[8] Im Vergleich zum Volumenmaterial war diese Phase nur wenige Lagen dick und kristallisierte in einer Bornitrid-verwandten Struktur anstatt im Wurtzit-Typ (Abbildung 1b). Wahrscheinlich aufgrund dieser 2D-Struktur wurde eine starke Benetzung der Metalloberfläche beobachtet, welche auch die Adsorptionseigenschaften der Oberfläche beeinflusst. Solche dynamischen Benetzungseffekte könnten bei der selbstorganisierten Verteilung des Zn(O_x)-Promoters auf der Kupferoberfläche von Realkatalysatoren eine entscheidende Rolle spielen. Ein weiteres sehr eingängiges Beispiel von Oxid-benetzten Metalloberflächen wurde kürzlich von Willinger et al. berichtet.^[9] Die Autoren charakterisierten ein geschickt synthetisiertes Modellsystem aus Platinnanopartikeln auf einer Fe₃O₄-Schicht mit moderner hochauflösender Transmissionsselektronenmikroskopie und konnten einen ultradünnen FeO-Film auf der Metalloberfläche sichtbar machen (Abbildung 1c). Diese Ergebnisse wurden im Zusammenhang mit sogenannten starken Metall-Träger-Wechselwirkungen diskutiert – ein Phänomen, das auch in der CO₂-Hydrierchemie gut bekannt ist.^[10]

Solche anspruchsvollen Modellsysteme können als wohl definierte „Schnappschüsse“ von möglichen Oberflächenterminierungen gesehen werden, welche in Realkatalysatoren dynamisch auftreten können, wo sie extrem schwierig zu beobachten sind. Der nächste Schritt im Verständnis kann erreicht werden, wenn diese strukturellen Modelle mit Aktivitäts- und Stabilitätsdaten verknüpft werden, um zu entscheiden, ob sie tatsächlich die aktiven Zentren im stationären Zustand widerspiegeln, wie Graciani et al. im Fall des Kupfer/Ceroxids zeigen könnten.^[3]

Die erhöhte Komplexität von modernen Modellkatalysatoren macht diese Modelle realistischer und, verglichen z.B. mit reinen Einkristalloberflächen, aussagekräftiger für Realsysteme. Auf der anderen Seite muss erwähnt werden, dass diese Modelle zwar strukturell gut definiert sind, aber auch in sich heterogener und daher anfälliger für Interpretationen der erhaltenen Daten sind. Zum Beispiel wird die Aktivität von Metallkatalysatoren traditionell als Wechselzahl (turnover frequency, TOF) angegeben, welche oft als die auf die Anzahl der zugänglichen Metallzentren normalisierte Reaktionsgeschwindigkeit verstanden wird. Diese mittelnde Definition setzt voraus, dass alle Metallzentren an der Oberfläche gleich aktiv sind, was auf die meisten Realsysteme sicher nicht zutrifft, insbesondere nicht auf solche Katalysatoren, welche synergetische Effekte durch eine Oxidkomponente zeigen. Graciani et al. berücksichtigen dies, indem sie ihre Katalysedaten auf die Anzahl der Grenzflächenatome normalisieren, also nur solche zählen, die von den Ceroxidinseln bedeckt sind und die größeren, freien Cu(111)-Flächen vernachlässigen.^[3] So nähern sie sich der fundamentalen Definition der TOF an, als Reaktionsgeschwindigkeit pro aktivem Zentrum,

wobei diese für jedes System erst bestimmt werden muss. Dies ist üblicherweise schwierig, aber insgesamt lohnend, da eine realistischere Aktivitätsangabe eine höhere Aktivität für gewisse (synergetische) Zentren voraussetzt. Diese mögen deutlich in der Minderheit sein, können aber die katalytische Gesamtleistung des Systems dominieren.

Allerdings kann dieses komplexere Konzept auch zum Verlust von Vergleichbarkeit führen, wenn es nicht rigoros im gleichen Maße auf alle zu vergleichenden Katalysatoren angewendet wird. So stellen Graciani et al.^[3] einen Vergleich der Katalysatoren Kupfer/Ceroxid und Kupfer/Zinkoxid an, bei dem sie nur im ersten Fall eine TOF-Definition pro aktivem Zentrum verwenden, allerdings im zweiten Fall die Reaktionsgeschwindigkeit trotz der oben beschriebenen Ähnlichkeiten der Systeme auf alle vorhandenen Kupferatome normalisieren. Eine ähnliche Diskussion kann man auch im Falle der spektroskopischen Daten führen. Wenn eine realistische Verteilung der Oberflächenzentren auf wenige hochaktive (z.B. am Cu-Ce₂O₃-Perimeter) und viele inaktive Zentren (z.B. auf den Cu(111)-Flächen) angenommen wird, kann leicht eine Situation entstehen, in der die ersteren die Katalyse, aber die letzteren das Schwingungsspektrum der Adsorbate dominieren. Eine Oberflächenspezies wie z.B. das Formiat kann dann zugleich ein stabiler „Zuschauer“ auf den inaktiven Zentren sein und trotzdem als ein reaktives Intermediat auf der geringen Anzahl von aktiven Zentren fungieren. Dieses würde aber durch die viel größere Anzahl an stabilen Formiat-Spezies überdeckt.

Der Mechanismus der CO₂-Hydrierung und insbesondere die Rolle des Formiats wird in letzter Zeit wieder verstärkt diskutiert.^[4,11] Graciani et al. schlagen für Kupfer/Ceroxid einen konsekutiven Mechanismus über die Wassergasrekonvertierung (reverse water gas shift, RWGS: CO₂ + H₂ → CO + H₂O) und anschließende CO-Hydrierung vor (CO + 2H₂ → CH₃OH),^[3] während über Kupfer/Zinoxid von vielen Arbeitsgruppen auf Basis von Realreaktorstudien die direkte Hydrierung von CO₂ über ein Formiat-Intermediat postuliert wurde. Dieser Unterschied ist für eine zukünftige Entwicklung von CO₂-Hydrierkatalysatoren von grundlegender Bedeutung. In dem einen Fall ist die RWGS eine unerwünschte Nebenreaktion, die unterdrückt werden sollte. Im anderen Fall ist sie ein Schritt der Reaktionssequenz zum Zielmolekül Methanol. An dieser Stelle ist noch mehr Forschungsarbeit gefragt, und man darf gespannt sein, ob und warum der Wechsel des promotierenden Oxids trotz der chemischen Ähnlichkeiten zu einer Veränderung des Reaktionspfads führt oder ob dieser z.B. eher durch die verschiedenen Reaktionsbedingungen zwischen Modell- und Realkatalyse hervorgerufen wird.

Einen wichtigen Beitrag zur Klärung solcher mechanistischer Fragen ist die Verknüpfung von Modell- mit der Realkatalyse, welche viele Methoden der kinetischen Analyse bereithält, um Hinweise auf den Reaktionsmechanismus zu erhalten.^[4] Solche Studien sollten auch die Materialchemie der Hochleistungskatalysatoren mit einschließen, um die

entwickelten Modelle als für die Anwendung relevant zu validieren. Andernfalls besteht die Gefahr, dass hochentwickelte Modelle nur Nebenaspekte abbilden, die zwar von akademischen Interesse sein mögen, sich aber für das Verständnis von angewandten katalytischen Prozessen als Sackgasse erweisen könnten.

Wenn wir weiterhin und vermehrt die Forschung in der heterogenen Katalyse mit einem breiten und interdisziplinären Ansatz betreiben, der es schafft, Modellsysteme für die Strukturanalyse, theoretische Modellierungen für die mikrokinetische Funktionalität und Messungen aus der Realkatalyse zu integrieren, bestehen gute Chancen, dass die oben beschriebenen Fragen in naher Zukunft gelöst werden können. Die beeindruckenden Ergebnisse von Graciani et al.^[3] sind hierfür ein äußerst ermutigendes Beispiel. Diese und die anderen aktuellen Entwicklungen in der Katalyse der Methanolsynthese,^[12] von denen hier nur ein Bruchteil erwähnt werden konnte, könnten diese wichtige Reaktion bald zur einem Referenzfall für das Verständnis von metallkatalysierten Hydrierreaktionen machen, die durch reduzierbare Oxide gesteuert werden.

Eingegangen am 19. September 2014
Online veröffentlicht am 14. Oktober 2014

- [1] a) M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H.-J. Wernicke, *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*, Springer, 2013; b) G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 104; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 112.
- [2] R. Schlögl, *Green* **2012**, *2*, 235.
- [3] J. Graciani, K. Mudiyanselage, F. Xu, A. E. Baber, J. Evans, S. D. Senanayake, D. J. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek, J. Fernández Sanz, J. A. Rodriguez, *Science* **2014**, *345*, 546.
- [4] Y. Yang, C. A. Mims, D. H. Mei, C. H. F. Peden, C. T. Campbell, *J. Catal.* **2013**, *298*, 10.
- [5] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Uchijima, J. Nakamura, *Surf. Sci.* **1997**, *383*, 285.
- [6] L. Martínez-Sárez, J. Frenzel, D. Marx, B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 086108.
- [7] S. Kuld, C. Conradsen, P. G. Moses, I. Chorkendorff, J. Sehested, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5941; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6051.
- [8] V. Schott, H. Oberhofer, A. Birkner, M. Xu, Y. Wang, M. Muhler, K. Reuter, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11925; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12143.
- [9] M. G. Willinger, W. Zhang, O. Bondarchuk, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5998; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6108.
- [10] a) R. Naumann d'Alnoncourt, M. Kurtz, H. Wilmer, E. Löffler, V. Hagen, J. Shen, M. Muhler, *J. Catal.* **2003**, *220*, 249; b) N. Y. Topsøe, H. Topsøe, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 267.
- [11] F. Studt, F. Abild-Pedersen, J. B. Varley, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 71.
- [12] a) F. Studt, I. Sharafutdinov, F. Abild-Pedersen, C. F. Elkjær, J. S. Hummelshøj, S. Dahl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 320; b) G. Prieto, J. Zečević, H. Friedrich, K. P. De Jong, P. E. De Jongh, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 34; c) O. Martin, J. Pérez-Ramírez, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 3343.