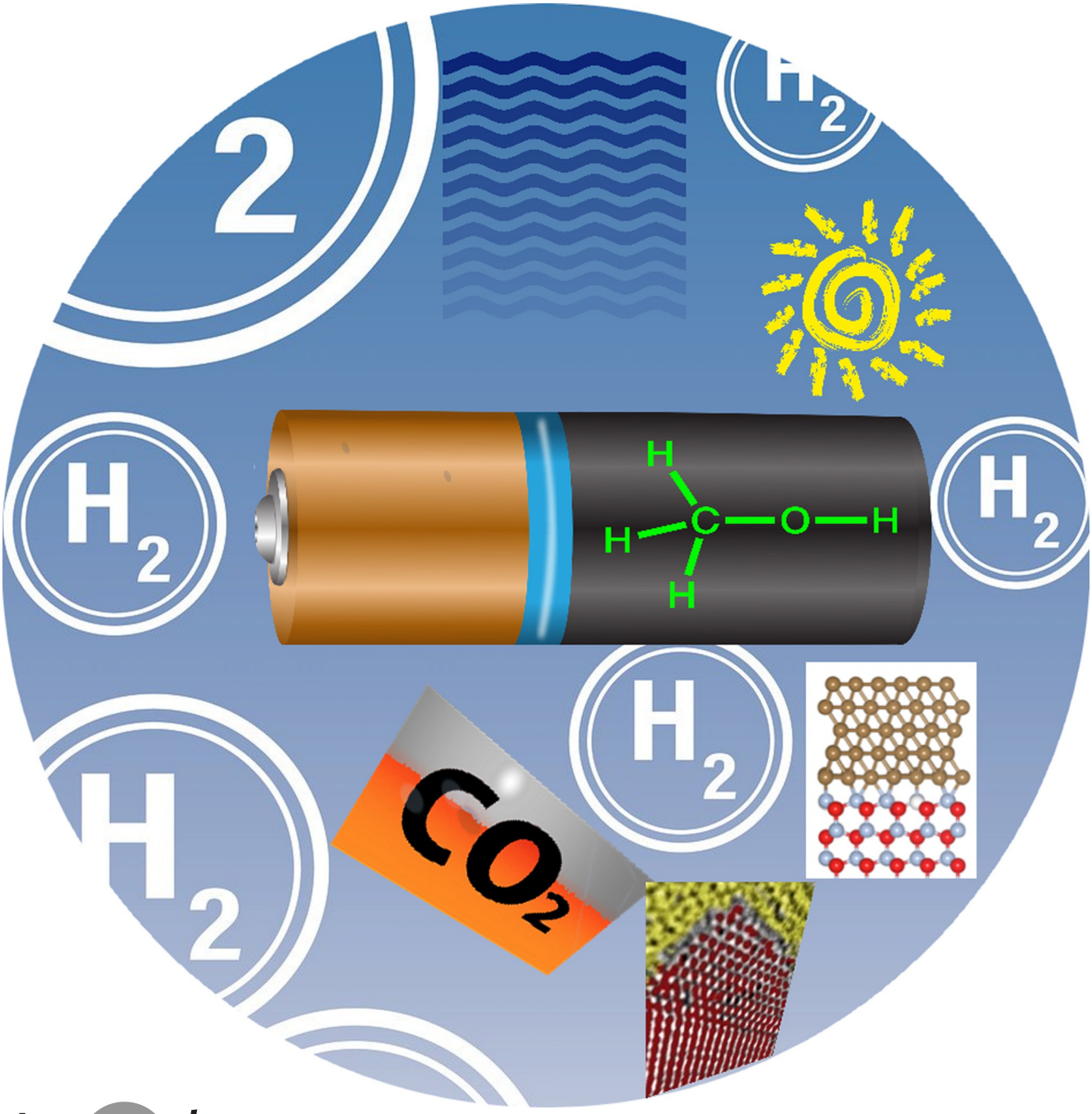
Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202007397
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202007397
Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202007397

Energiekonversion

Chemische Batterien mit CO_2

*Robert Schlögl**



© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Das Bestreben, aus CO_2 mittels katalytischer Reduktion Wertstoffe zu gewinnen und damit einen Beitrag zur Bekämpfung der Treibhausgasemissionen zu leisten, führt zu enormen Anstrengungen in der chemischen Forschung. Die Dimensionen von Energiesystemen auf der einen Seite und der notwendige Transport und Handel mit global gewonnenen erneuerbaren Energien auf der anderen Seite werden den Einsatz von chemischen Batterien neben der lokalen Gewinnung von erneuerbarer Energie als elektrischem Strom erfordern. Die Synthese von Methanol ist eine wesentliche Option für chemische Batterien und wird daher detailliert beschrieben. Es zeigt sich, dass ein notwendiges, gesichertes, fundamentales Verständnis der Prozesse und Katalysatoren für die Hydrierung von CO_2 immer noch nicht existiert.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung 40
2. Chemische Batterien 41
3. CO_2 als Wertstoff 42
4. Wertvolle Reaktionen 44
5. Stand der Literatur 45
6. Skaleneffekte und Dringlichkeit 46
7. Das Reaktionsnetzwerk 47
8. Die Methanolsynthese 48
9. Kupfer als Katalysator 49
10. Methanolkupfer: Struktur und Dynamik 51
11. Kupfer und Sauerstoff: eine besondere Beziehung 54
12. Schlussbemerkungen 55

1. Einleitung

Der vorliegende Aufsatz betrachtet die Hydrierung von CO_2 unter drei verschiedenen Gesichtspunkten. Wenige chemische Reaktionen beschäftigen so viele Menschen außerhalb der Chemie so sehr wie eine künftige Nutzung von CO_2. Hierfür steht das Kürzel „CCU“ (carbon capture and use). Zunächst soll die Nutzung von CO_2 in den Zusammenhang nachhaltiger Energiesysteme eingeordnet werden. Hierbei stehen die Speicherung und der Transport von nachhaltig erzeugtem Wasserstoff in „künstlichen Brennstoffen“ ganz im Vordergrund. Auf keinen Fall soll der Eindruck entstehen, man würde Wasserstoff verwenden, um CO_2 zu entfernen. Vielmehr ist CO_2 eine Komponente einer Kreislaufwirtschaft für erneuerbare Energie. Dies soll zum Ausdruck gebracht werden, indem das Konzept einer chemischen Batterie eingeführt wird. Wie bei elektrochemischen Batterien gibt es den Akkumulator, der wieder aufgeladen wird, als geschlossene Kreislaufwirtschaft. Daneben gibt es auch die nicht wieder aufladbare Batterie, der die einmalige Nutzung von CO_2 zur Bindung von erneuerbarem Wasserstoff in synthetischen Kraftstoffen entspricht.

Das Batteriekonzept ist nicht nur eine „hübsche Formulierung“, sondern ein Versuch, die Regulierer des Energiesystems dafür zu sensibilisieren, dass bei der Gestaltung von CO_2-Preisen und -Steuern zwischen drei Fällen von CO_2 unterschieden werden muss, wenn man eine Lenkungswirkung erzielen will. Diese Fälle sind: keine Nutzung, lineare Nutzung (Batterie) und mehrfache Nutzung (Akkumulator). Für jeden dieser Fälle werden unterschiedliche Definitionen und Regeln benötigt.

Ein kursorisch behandelter wesentlicher Aspekt ist die Nutzung von CO_2 als Rohstoff in der chemischen Industrie. Hier spielen sich vielfältige synthetische Aktivitäten ab, deren Bedeutung für die chemische Industrie heute und in der ferneren Zukunft eingeordnet wird.

Ein breiter Teil des Aufsatzes widmet sich unserem Verständnis der Umsetzung von CO_2 mit Wasserstoff unter Nutzung von Kupfer als thermochemischem oder elektrochemischem Katalysator. Ausgehend von einem Reaktionsnetzwerk wird aufgezeigt, dass „Kupfer-Metall“ eine zu vereinfachte Beschreibung der aktiven Komponente ist, wenn man seine jeweilige unterschiedliche Wirkung im Reaktionsnetzwerk beschreiben und verstehen will.

In Abbildung 1 ist schematisch das „Programm“ der Arbeit dargestellt. Sie wendet sich an die unterschiedlichen Zielgruppen von Chemikern und Entscheidern im Energiesystem. Dies geschieht in der Erkenntnis, dass die Herausforderung des Umbaus unseres Energiesystems nur in gemeinsamer Anstrengung und in gutem jeweiligem Verständnis der Aufgaben und Möglichkeiten erfolgreich sein kann. Forschern soll ihre Verantwortung für die Beschreibung als Motivation ihrer Arbeit nahegebracht werden. Entscheider sollen erfahren, wie intensiv und genau wir über zentrale Prozesse Bescheid wissen, aber auch, was an grundlegenden

[*] Prof. Dr. R. Schlögl
Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
und
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: robert.schloegl@cec.mpg.de
acsek@fhi-berlin.mpg.de
Die Identifikationsnummer (ORCID) des Autors ist unter: https://doi.org/10.1002/ange.202007397 zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

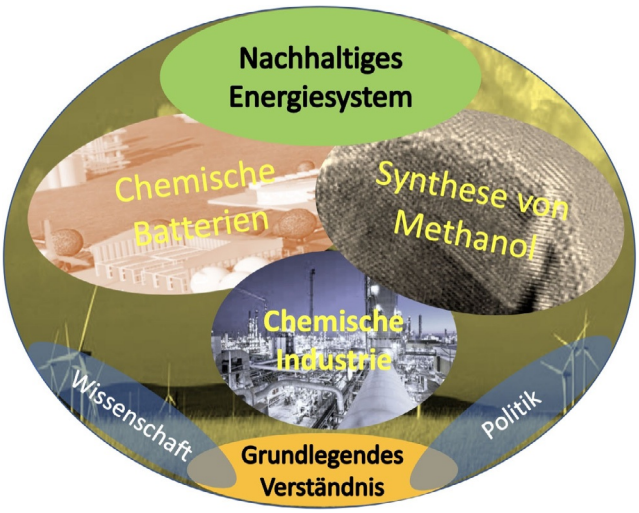


Abbildung 1. Themen der vorliegenden Arbeit. Die ausgewählten Gebiete sind zusammen bedeutsam für das Gelingen einer Energiewende. Diese muss basierend auf einem grundlegenden Verständnis von Entscheidern und Forschern gemeinsam angegangen werden.

Erkenntnissen immer noch fehlt. Beide Gruppen erfahren von der Komplexität des Vorhabens einer Energiewende.

2. Chemische Batterien

Batterien sind Vorrichtungen, die der Speicherung von Energie dienen. Die Bezeichnung stammt aus der Militärsprache und steht für die Erhöhung der Wirkung durch Zusammenfassung einzelner Einheiten in Gruppen. In elektrochemischen Batterien[1] wird in verschalteten Zellen eine Kombination von Redoxreaktionen ausgeführt, in deren Verlauf freie Elektronen in einem äußeren Stromkreis Arbeit verrichten. Die dazu nötige Energie ist in den Elektroden der Batterie gespeichert. Die Gewinnung der elektrischen Energie erfolgt mit geringen Verlusten, da das Speichermedium *Ion* seine Oxidationsstufe leicht ändern kann. Für einige Kombinationen von Redoxreaktionen ist der Speicherprozess reversibel und kann durch das Einbringen von externer elektrischer Arbeit ebenfalls unter geringen Verlusten umgekehrt[2] werden. In diesen Fällen spricht man von Akkumulatoren.

Ein Nachteil der Akkumulatoren und Batterien ist ihre Begrenzung auf chemische Energie, die in den Vorrichtungen selbst (in den Elektroden) gespeichert werden muss. Die Variante der Redox-Flow-Batterie[3] vermeidet diesen Nachteil, indem sie Flüssigkeiten zur Speicherung der Ionen einsetzt. Allerdings kann auch diese bisher noch nicht voll entwickelte Form eines Akkumulators nicht wirklich große Energiemengen speichern. Möchte man erneuerbare elektrische Energie in Größenordnungen des Bedarfes ganzer Länder speichern, um sie beispielsweise global transportierbar zu machen oder um Anwendungen zu defossilisieren, die sehr hohe Energiedichten benötigen, so muss man sich chemischer Batterien bedienen. Diese sind Stoffe, welche die Energie in chemischen Bindungen gespeichert enthalten. Beispiele wie Wasserstoff, Methan oder Alkane, die man heute schon als Brennstoffe kennt, zeigen das Prinzip. In chemischen Batterien sind die Prozesse der Ein- und Ausspeicherung der Energie von der Lagerform des Energiespeichers getrennt. Damit gibt es keine Beschränkungen bezüglich der Speichermenge und der Speicherdauer. Dem Vorteil der nahezu unbegrenzten Speicherkapazität und der hohen Energiedichte steht der Nachteil gegenüber, dass weitere Reaktionspartner benötigt werden, um die Energie ein- und auszuspeichern. Die folgenden Reaktionsgleichungen verdeutlichen den Unterschied von elektrochemischen Batterien und chemischen Batterien mit freien Elektronen [Gl. (1,2)] und chemischen Bindungen [Gl. (4,5)] als Speichermedium.

Elektrochemische Batterie:
Einspeicherung:

$$Li^+ + e^- \rightarrow Li \tag{1}$$

$$LiM_xO_y \rightarrow 1-z\,Li + Li_zM_xO_y \tag{1a}$$

Ausspeicherung:

$$Li \rightarrow Li^+ + e^- \tag{2}$$

Die Gleichungen (1,2) sind vereinfacht, um das Prinzip der Speicherung durch Ionen zu zeigen. Gleichung (1a) deutet an, dass in realen Batterien und Akkumulatoren komplexe Reaktionen[4] zwischen dem Speicher-Ion und den Elektrodenmaterialien ablaufen. Für die chemische Batterie wird zusätzlich zu den Reaktionen von Ein- [Gl. (4)] und Ausspeicherung [Gl. (5)] ein weiterer Prozess [Gl. (3)] benötigt, der die elektrische Energie in chemische Bindungen wandelt. Dies geschieht durch die Gewinnung von Wasserstoff als primäre chemische Batterie.

Primäre Wandlung:

$$2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2 + O_2 \tag{3}$$

Einspeicherung:

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightarrow CH_4 + 2\,H_2O \tag{4}$$

Robert Schlögl (geb. 1954 in München) ist seit 1994 Direktor am Fritz-Haber-Institut der MPG in Berlin und seit 2011 Gründungsdirektor am MPI für chemische Energiekonversion in Mülheim a.d. Ruhr. 2020 wurde er Vizepräsident der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina. Er ist Honorarprofessor der TU Berlin, der Humboldt-Universität zu Berlin, der Universität Duisburg-Essen und der Ruhr-Universität Bochum sowie Mitglied von acatech und BBAW. Er untersucht Heterogenkatalysatoren mit dem Ziel, wissenschaftliche und technische Anwendbarkeit zu verbinden, und entwickelt nanochemisch optimierte Materialien für die Energiespeicherung.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Ausspeicherung:

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O \quad (5)$$

Damit erfordern chemische Batterien eine Kreislaufwirtschaft der Speichermoleküle, um einen stationären Zustand der Energieversorgung einzustellen, der ein wesentliches Kennzeichen nachhaltiger Energiesysteme ist. Die Moleküle Wasser, Sauerstoff und Stickstoff sind auf der Erde in so großen Mengen vorhanden, dass man für sie keine geschlossenen Kreisläufe organisieren muss. Im vorliegenden Aufsatz soll die Eignung des Speichermoleküls CO_2 betrachtet werden, für das man sehr wohl einen Kreislauf organisieren muss. Dies liegt an der hohen Konzentration, in der das Molekül für technische Energiespeichersysteme eingesetzt wird. Die industrielle Revolution und alle Folgeentwicklungen beruhen auf der hohen Energiedichte von Brennstoffen und der damit verbundenen hohen Konzentration von CO_2 bei ihrer Nutzung. Konzepte für solche Kreisläufe wurden von Asinger und Olah vorgeschlagen.[5] Man erkennt, dass es aufgrund der Länge der Prozessketten zunächst geschickt zu sein scheint, chemische Batterien nur auf Wasserstoff zu beschränken. Das Konzept einer Wasserstoffwirtschaft[6] beruht auf dieser Einsicht. Allerdings sind die ungünstigen Speichereigenschaften von Wasserstoff (geringe Dichte, hoher Energiebedarf für Verflüssigung) sowie technische Hürden in der Prozesskette Wasserstoffgewinnung, Transport und Lagerung und Rückwandlung in Strom in der Summe derzeit noch so schwerwiegend, dass man erwartet,[7] dass es ein Nebeneinander von Wasserstoffwirtschaft mit einer Kohlenstoff-basierten Kreislaufwirtschaft,[7d] die immer eine gewisse Rolle spielen wird (Materialien, Flugzeuge), geben wird. Unter dem Eindruck der Dringlichkeit der Defossilisierung der Energiesysteme ist der Effizienzverlust einer technologisch weitgehend beherrschten und ökonomisch darstellbaren kohlenstoffbasierten Kreislaufwirtschaft hinnehmbar gegenüber den Herausforderungen einer Wasserstoffwirtschaft. Weiter erkennt man, dass es geschickt sein könnte, die Reaktionen (3,4) in einen Prozess zusammenzufassen. Damit vermeidet man die Verluste, die bei der Bildung einer H-H-Bindung entstehen, die im Folgeprozess wieder aufgespalten werden muss. Der Preis für die Vermeidung dieser Verluste ist die herausfordernde Umsetzung des Prozesses in einer elektrochemischen Reaktion,[8] in der Gase und Flüssigkeiten zusammen an einer Elektrode reagieren. Die Gas-Diffusionselektrode ist ein gangbarer Weg, der allerdings erheblich komplexer ist als die Kombination einer konventionellen Elektrolyse mit einem Gas-Feststoff-Reaktor.

Da es zahlreiche Anwendungsszenarien in einer Kreislaufwirtschaft von Energieträgern geben wird und zentrale Lösungen neben dezentralen Lösungen[9] stehen werden, ist es angebracht, alle gangbaren Wege zu erforschen und zu technologischer Reife zu entwickeln. Damit hat der Anwender ein Portfolio von möglichen Lösungen, aus denen sich die jeweils systemisch beste Lösung auswählen lässt. Somit ist es erforderlich, alle denkbaren Effizienzgewinne[10] in chemischen Batterien zu heben. Dafür ist ein fundiertes und gesichertes Verständnis der chemischen Grundlagen zu Materialien und Prozessen unbedingte Voraussetzung.

3. CO_2 als Wertstoff

Die Chemie des CO_2 wird seit langem[11] untersucht. Dabei sind sowohl die reichliche Verfügbarkeit des Reaktanten[12] als auch der Wunsch nach Ausbildung einer Kreislaufwirtschaft[13] mit Kohlenstoff wichtige Motive. Anderen ist der Gedanke nach einer chemischen Verwertung von CO_2 ein Gräuel und gar ein „thermodynamisches Verbrechen".[14] Sie argumentieren, dass die „Liebe zur Umsetzung von CO_2[13a]" eine Verschwendung von Energie sei, da CO_2 so tief auf der Energieskala stünde. Die Gegner des Gedankens eines Kreislaufes von CO_2 schlagen dessen Abscheidung und Endlagerung als einzig skalierbare Methode zur Bekämpfung des Treibhauseffektes vor.[15] Die Natur dagegen kennt vielfache Kreisläufe von Kohlenstoff und nutzt dabei die Möglichkeit, Energie zu speichern, auf unterschiedliche Weise.[16] Dabei spielt CO_2 eine wichtige Rolle. So ist es alleine deshalb höchst angebracht, die Chemie dieses Moleküls und seiner Anwendungen als chemische Batterie ausführlich zu studieren.

Um die thermodynamischen Argumente einzuordnen, betrachten wir einige Standardbildungsenthalpien. Dies ersetzt in keinem Fall eine vollständige Analyse chemischer Energiespeicherprozesse. Darin gehen allerdings so viele prozessspezifische Werte ein, dass allgemeingültige Aussagen kaum möglich sind. Betrachtungen dazu finden sich in der Literatur.[11d,17] Die Standardbildungsenthalpie von CO_2 ist mit $-393\,kJ\,mol^{-1}$ um $318\,kJ\,mol^{-1}$ negativer als der entsprechende Wert für Methan, das hier stellvertretend für einen Energieträger steht. Lässt man CO_2 mit einer typischen Base $Ca(OH)_2$ zum entsprechenden Carbonat reagieren, so gewinnt man $1207-393=814\,kJ\,mol^{-1}$, ein erheblicher Wert für ein angeblich energiearmes[18] Molekül. Dieser Wert veranschaulicht weiter, wie vorsichtig man die Einlagerung großer Mengen von CO_2 unter Tage betrachten sollte, wo derartige Mineralisationsprozesse zwar das CO_2 binden, aber zahlreiche und eventuell ungewollte Effekte im Gestein hervorrufen können.

Tabelle 1 gibt eine Orientierung für die energetischen Verhältnisse bei der „Aufladung" und „Entladung" der chemischen Batterie CO_2. Dabei ist zu beachten, dass dem Aufwand für die Synthese eines Speichermoleküls (Aufladung) ein Gewinn an Enthalpie gegenübersteht, die bei dieser Reaktion frei wird. Die Differenz dieser Werte entspricht der gespeicherten Enthalpie. Die Energiequelle für die Aufladung ist Wasserstoff, der aus keiner Quelle stammen darf, die selbst CO_2 emittiert.

Tabelle 1: Ausgewählte thermodynamische Daten für einige Reduktionsprodukte von CO_2.

Speichermolekül	Aufwand für die Synthese aus CO_2 [$kJ\,mol^{-1}$]	freiwerdende Enthalpie [$kJ\,mol^{-1}$]	gespeicherte Enthalpie [$kJ\,mol^{-1}$]	primärer Verlust [%]
Methan	1521	638	883	42
Methanol	1239	521	718	42
Ethanol	2478	1123	1355	45
Butan	4155	1275	2880	31

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Diese Tabelle gibt weiter einen Eindruck vom „Wert“ ausgewählter Produktmoleküle für die Speicherung und den Transport von erneuerbarer Energie. Es gilt die Faustregel, dass man etwa die Hälfte der Energie bei der Umwandlung von erneuerbarer Elektrizität in organische Speicherstoffe verliert. Dieser Wert stellt eine konservative untere Grenze dar und kann bei geschickter Wahl des Speicherstoffes und der Prozesstechnik (Nutzung der bei der Synthese freiwerdenden Enthalpie) deutlich besser liegen. Für den Aufwand an Energie aus Tabelle 1 erhält man allerdings Speichermoleküle für intermittierende erneuerbare Elektrizität, die sich mit den existierenden Infrastrukturen lagern, transportieren und umwandeln lassen und somit als „grünes Öl und grünes Gas“ in ihrer Funktion bezeichnet werden können. Siehe dazu auch eine Betrachtung[19] in der Literatur.

Während man über den Wert der CO_2-Hydrierung debattiert, steigt der Gehalt der Atmosphäre auf 408 ppm CO_2 und wächst mit einer Rate von 2,17 ppm[20] pro Jahr. Es erhebt sich die dringliche Frage, was die Chemie beitragen kann, um diesen Trend umzukehren oder wenigstens aufzuhalten. Darauf gibt es zahlreiche Antworten,[21] die sich in den vielen Aktivitäten, welche die Literatur wiederspiegelt, abbilden. Eine Analyse dieser Antworten[22] muss die Dringlichkeit der Aufgabe und damit die mengenmäßige und zeitliche Skalierbarkeit chemischer Optionen mit beinhalten. Sehr deutlich soll hervorgehoben werden, dass die Nutzung von CO_2 als Rohstoff in der chemischen Industrie, die oft in der Literatur als Motivation beschrieben ist, für die Reduktion der Treibhausgasemissionen gegenüber einer Nutzung als Energieträger kaum ins Gewicht fällt. In Deutschland wurden im Jahre 2018 834 PJ Äquivalente an fossilen Rohstoffen in der chemischen Industrie eingesetzt. Dies entsprach 6.3 % des fossilen Primärenergiebedarfes Deutschlands von 13106 PJ. Wenn man die Rohstoffversorgung der chemischen Industrie auf CO_2 umstellen würde, so entstünde ein erheblicher Mehrbedarf an erneuerbarer elektrischer Energie gegenüber dem Energiegehalt der Rohstoffe, der für die Reduktion des CO_2 aufzuwenden wäre. Dafür würde man im Mittel 3 Moleküle Wasser für 1 Molekül CO_2 spalten müssen, und es fiele der zusätzliche Energieaufwand für die Umwandlungsprozesse an. Die DECHEMA-Studie „Roadmap Chemie 2050“[23] setzt dafür insgesamt einen Energieaufwand von 550 TWh an, was etwa dem gesamten Stromverbrauch Deutschlands entspricht.

Die Wertprodukte der chemischen Industrie sollten dann aus CO_2 hergestellt werden, wenn sich dadurch Synthesewege vereinfachen oder wenn Abfälle und CO_2-Emissionen eingespart werden. Dies ist nur dann sinnvoll, wenn die dazu nötige Energie (und der Wasserstoff) ausschließlich[11d] aus erneuerbaren Quellen stammt. Bevor dies geschieht, kann die Chemie Prozesse und Katalysatoren finden, um weniger CO_2 pro Wertprodukt zu emittieren. Sie kann auch andere Wege zur Synthese benötigter Verbindungen finden, die weniger CO_2-intensiv sind. Dies ist eine klassische Aufgabe der chemischen Forschung,[13a,24] die seit langem betrieben wird und immer wieder Motivation für die Suche nach neuen Katalysatoren war. Dabei waren allerdings die Haupttreiber eine Minimalisierung des Rohstoffeinsatzes und die Vermeidung von Abfällen mit den resultierenden Kostenvorteilen. Heute wäre die enorme Aufgabe zu bewältigen, die Rohstoffbasis der chemischen Industrie zu defossilisieren.

Viele Produkte der chemischen Industrie werden am Ende ihres Lebenszyklus auch nach stofflichem Recycling verbrannt und setzen das in ihnen gebunden CO_2 wieder frei. Führt man dieses im Kreis, indem man Abfallverbrennung als die Quelle des CO_2 benutzt, so bleibt der Kreislauf geschlossen. Verliert man allerdings die Kontrolle über den Verbleib der Chemieprodukte etwa durch Deponierung, so ist nicht gewährleistet, dass der Kreislauf geschlossen wird, und man kann die CO_2-Einsparung[25] nur zu 50 % bilanzieren. Dieser maximale Wert entspricht der Einsparung von fossilen Rohstoffen für die Synthese des Chemieproduktes und wird dann erreicht,[25] wenn alle Energie die dafür benötigt wird, zu keiner CO_2-Emission führt.

In der Energieindustrie (Kohle, Öl, Gas) kann die Chemie bestehende Prozesse verbessern und intensivieren. Dies wird ebenfalls seit Langem betrieben[24b] und hat mit zu der gegenwärtigen enormen Leistungsfähigkeit[26] dieser Industrie beigetragen. Eine schnell wirksame Maßnahme, um CO_2-Emissionen zu reduzieren, wäre ein Einsatz des in großen Mengen dort benötigten Wasserstoffes aus kohlenstofffreien Quellen (Elektrolyse, Methanspaltung[27]), und nicht aus der viel preiswerteren Dampfreformierung von Methan.

Zentral wird die Rolle der Chemie, wenn es darum geht, erneuerbare Energie, die zunächst als Elektrizität anfällt, zu speichern, zu transportieren und somit als global verfügbares Handelsgut zu erschließen.[28] Es werden „grünes Öl und grünes Gas“ benötigt.[29] Dazu werden in erheblichem Umfang chemische Batterien benutzt werden. Methan, Methanol,[30] LOHC[31] und Ammoniak[32] sind hier die derzeit wichtigen Stoffe. Ohne die Möglichkeiten der chemischen Reduktion von CO_2 wird die Aufgabe des Ersatzes fossiler Energieträger schwerlich zu erfüllen sein. Daher sind die chemisch einfachen, aber dringend benötigten Produkte der Reduktion von CO_2 zu „solaren Brennstoffen“ die wertvollsten Produkte[33] trotz der geringeren spezifischen Wertschöpfung im Vergleich zu chemisch komplexeren Molekülen aus der chemischen Industrie.

Schließlich wäre die unmittelbare Kopie der Natur mit ihrem Energiespeicherzyklus, der ebenfalls die Reduktion von CO_2 nach photochemischer Wasserspaltung[34] als Schlüsselelement enthält, ein zentraler Beitrag der Chemie zur Energieversorgung der Zukunft. Die natürliche Photosynthese von Kohlenwasserstoffen kommt ohne die Wandlung von Licht in freie Elektronen und deren Rückwandlung aus, erfordert dafür allerdings eine extrem komplexe Reaktionsfolge, die derzeit nicht technologisch nachempfunden werden kann. Über die „künstliche Photosynthese“ wurde und wird intensiv geforscht.[16b,35] Sie wird in dieser Betrachtung nicht weiterverfolgt, weil der Beitrag dieser Arbeiten[30,36] zur unmittelbar anstehenden Versorgung mit Wertprodukten noch nicht wesentlich sein kann.

Der Autor vertritt die Meinung, dass alle diese Ansätze wichtig sind und in der Chemie vorangetrieben werden müssen. Dies ist augenscheinlich auch der Fall, und die Ergebnisse werden für die Zukunft ein Portfolio von Optionen bereitstellen. Die Dringlichkeit, unmittelbar zu handeln und auf der Skala der heutigen Öl- und Gasindustrie Energie-

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

mengen zu wandeln und zu speichern, bedingt, den hierfür benötigten Prozessen und Materialien eine Priorität einzuräumen. Dies gilt auch für die Grundlagen dieser Prozesse, wie etwa das mechanistische Verständnis und die Identifikation optimaler Funktionsmaterialien.

Zentrale Fragen aus der systemischen Einbindung von Reduktionsprozessen des CO_2 in Energiesysteme betreffen die Gewinnung und Reinigung[37] des CO_2 (Katalysatorgifte), den Betrieb von Anlagen mit intermittierend verfügbarer Energie[38] (dynamische Prozessführung) und die Frage der Anlagengröße und -komplexität[9,39] (zentral vs. dezentral). Daraus ergeben sich umfangreiche wissenschaftliche Fragen, die bisher nur mit nachgeordneter Priorität[40] bearbeitet werden, auch weil sie erhebliche experimentelle Aufwendungen erfordern, welche die Möglichkeiten einzelner Forschergruppen schnell übersteigen.

Die Prozesse von Photosynthese, Biomineralisation, aber auch der technischen Mineralisation[41] von Baustoffen zeigen anschaulich, dass CO_2 ein reaktives Molekül ist. Der enthaltene Kohlenstoff vermag zwar keinen Übergang in eine höhere Oxidationsstufe mehr zu vollziehen; das Molekül ist aber vielfach reaktiv, indem es Formen von anorganischen und organischen Carbonaten[42] bildet. Mit metallischen Oberflächen vermag CO_2 Adsorbate zu bilden, die schon früh intensiv[43] untersucht wurden. Diese bilden die Grundlage für die heterogenkatalytische Reduktion von CO_2 mit Wasserstoff.

4. Wertvolle Reaktionen

Hier soll uns die Frage beschäftigen, welche Reaktionen durch die Reduktion von CO_2 zu wertvollen Produkten führen. Um diese Frage zu beantworten, soll zunächst die aktuelle Literatur im Überblick ausgewertet werden. Zunächst wird der Frage nachgegangen, was „wertvoll“ bedeuten soll. Weit verbreitet ist die Ansicht,[13a] dass jedes Molekül, in dem der Oxidationszustand des Kohlenstoffes niedriger als in CO_2 ist, ein wertvolles Molekül darstellt. Wertvoll sind weiterhin anorganische Carbonate[44] sowie Moleküle,[45] in denen CO_2 als Synthesebaustein eingesetzt wurde. Weiterhin wird oft die Ansicht vertreten, dass CO_2 ein wichtiger Rohstoff[24b] für die chemische Industrie sein könnte, wenn die heutige Rohstoffbasis Öl und Gas entweder zu teuer wird oder aus Gründen der Defossilisierung nicht mehr verwendet werden soll. Mit dieser Motivation werden neuartige Reaktionen entwickelt, welche komplexere Molekülstrukturen[45] und Polymere mit CO_2-Bausteinen aufbauen. Die molekulare Chemie des CO_2 wurde bereits vielfach in Übersichten[11a,b,13,45,46] dargestellt und wird daher hier nur am Rande betrachtet. Ähnliches gilt für die Grenzflächenkatalyse[21,22,28,47] der CO_2-Reduktion. Der vorliegende Beitrag nimmt die Erkenntnisse auf und versucht sich in einer kritischen Analyse. Dies scheint gerechtfertigt, weil die bereits lange Forschungsgeschichte des Problems inzwischen zu Verengungen geführt hat, die es erschweren, einen gesamthaften Überblick zu gewinnen. Die Bildung von Methanol wird hierfür als Beispiel betrachtet.

Ein Kohlenstoffkreislauf[48] zum Transport erneuerbarer Energie würde wohl die größte Anwendung der Hydrierung von CO_2 sein. Die Größe der heutigen Öl- und Gasindustrie gibt einen Eindruck von der Dimension. Eine Anwendung von CO_2 liegt in der Herstellung von synthetischen Kraftstoffen.[21,49] Während die Meinung,[50] dass Mobilität vollständig oder sehr weitgehend elektrifiziert werden soll, langsam abklingt, wird es nun besonders wichtig, die tatsächlich aussichtsreichen Molekülstrukturen, die sich als Kraftstoffe eignen, intensiv zu beforschen und jeweils optimale Pfade zu deren Synthese zu finden. In dieser Aufgabe liegt der höchste Wert einer chemischen Reduktion von CO_2 sowohl wirtschaftlich als auch für die Defossilisierung des Energiesystems. Es sei angemerkt, dass diese Auffassung von manchen nicht geteilt wird,[25,51] die vor allem Effizienzargumente der langen Umwandlungskette ins Feld führen. Weiter wird die „Leckage“ synthetischer Kraftstoffe in einem Kreislauf von CO_2 als Energieträger kritisiert,[15] da mobile Quellen, die mit kohlenstoffhaltigen Kraftstoffen fahren, CO_2 ausstoßen und damit die Herkunft des CO_2 aus Luft oder Biomasse (grün) oder aus fossilen Quellen (schwarz) eine Rolle spielt.[7a,29] Diese Kritik hat in der neuen Literatur dazu geführt, dass nun verstärkt auf die Lebenszyklusbetrachtung abgehoben wird. Eine grundlegende Betrachtung für die Hydrierung von CO_2 findet sich bei Bardow et al.[11d]

Die Auswahl einer Reaktion als chemische Batterie ist derzeit keinesfalls einfach. Obgleich in Diskussionen über die Strukturen nachhaltiger Energiesysteme auf hohem Niveau die Nutzung chemischer Batterien diskutiert und bilanziert wird, muss man leider feststellen, dass keine der besprochenen Reaktionen jemals in der Form einer chemischen Batterie zur Speicherung von Wasserstoff mit Ladung, Transformation und Entladung auf der Skala einer weltweiten Technologie erprobt wurde. In Tabelle 2 sind einige Zielstoffe sowie Parameter für ihre Eignung als chemische Batterie angegeben.

Neben den einfachen stöchiometrischen Parametern ausgehend von CO_2 wird die für die Batterieanwendung zentrale Größe der Speicherkapazität mit einer negativen Gewichtung belegt, welche die Verluste von Wasserstoff in Wassermolekülen bei der Umsetzung von CO_2 berücksichtigt. Betrachtet man diese gewichteten Kapazitäten, so sind die Werte einigermaßen ernüchternd für alle auf CO_2 basierenden Prozesse. Dies unterstreicht der wesentlich günstigere Vergleichswert für Ammoniak (Tabelle 2, Eintrag 7).

Man kann aber nicht folgern, dass, wie eingangs erwähnt, die CO_2-Chemie ungeeignet für chemische Batterien sei.

Tabelle 2: Speicherprozesse für chemische Batterien.

Nr	Speicher-molekül	Mol H_2 gespei-chert	Mol H_2O verloren	Speicher-dichte roh [Gew.-%]	Speicherdichte gewichtet [Gew.-%]
1	Ameisensäure	1	0	4	4
2	Harnstoff	2	1	7	3
3	Methanol	2	1	13	6
4	Methan	2	2	22	5
5	Dibenzyltoluol (LOHC)	9	0	6	6
6	Ethanol	2	1	6	3
7	Ammoniak (Vergleich)	3	0	21	21

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Neben den Daten aus der Tabelle 2 gehen in eine Wertung, neben zahlreichen technisch-ökonomischen Faktoren, besonders die Eigenschaften der chemischen Batterie im Energiesystem ein. Es kommt wesentlich auf die Nutzung der Energie und damit auf die Systemdienstleistung einer chemischen Batterie an. Hier sind kohlenstoffbasierte Speicher wegen ihrer hohen Energiedichte und ihrer technologisch gut beherrschten Handhabung und Nutzung oft die erste Wahl trotz ungünstiger Speicherfaktoren für Wasserstoff.

Betrachtet man die technologischen Reifegrade der Prozesse aus Tabelle 2, so fällt auf, dass die Einspeicherung von Wasserstoff (Synthese der Moleküle) intensiv bearbeitet wird. Die folgende ausführliche Abhandlung zum Methanolmolekül wird dies illustrieren. Wesentlich schlechter erforscht und beherrscht ist der Entladeprozess der chemischen Batterie mit dem Ziel der Rückgewinnung des reinen Wasserstoffs (Dehydrierung). Diese erhebliche Forschungslücke entstand durch die noch nicht weit verbreitete Einsicht in die Funktion und Nützlichkeit chemischer Batterien für Wasserstoff in einer Kreislaufwirtschaft der Energieträger. Beispielgebend ist der LOHC-Prozess (Eintrag 5 in Tabelle 2). Mit CO_2 ist die Dehydrierung von Methanol im Zusammenhang mit Brennstoffzellenfahrzeugen am besten untersucht worden.[52]

5. Stand der Literatur

In Abbildung 2 sind Kennzahlen einer Literaturanalyse mit dem Stichwort „Hydrierung von CO_2“ zusammengefasst. Vor 10 Jahren erschien an etwa jedem Arbeitstag eine Publikation zum Thema. Heute hat sich der Wert verachtfacht und wächst mit einer annähend exponentiellen Rate. Wertet man die Titel nach den Reaktionsprodukten aus, so finden sich 80 % aller Arbeiten zu den vier Produkten Methanol (53 %), Methan (17 %), höhere Alkohole (16 %) und Alkane (14 %). Diese Analyse unterstreicht die Ansicht, dass die Hydrierung von CO_2 wesentlich der Herstellung von synthetischen Brennstoffen dienen soll.

Analysiert man nach den Nationen, aus denen diese Publikationen stammen, so erkennt man aus Abbildung 2 B die dominierende Stellung von China. Danach folgen in der Chemie traditionell forschungsstarke Länder. Aus Europa ist Deutschland führend, bemerkenswert ist die Aktualität des Themas in der Schweiz. Nutzt man die Fächeraufteilung des *web of science*, so erkennt man aus Abbildung 2 C, dass das Thema natürlich in der Chemie stark verwurzelt ist, aber sehr wohl eine erhebliche disziplinäre Breite in den Aspekten der Umsetzung aufweist. Weiter erkennt man, dass sich Fachdisziplinen an der Lösung dieser Herausforderungen beteiligen, die ursprünglich nicht mit der Aufgabe der Hydrierung von CO_2 zu Wertprodukten in Verbindung gebracht werden.

Zusammenfassend ist das Thema also hochaktuell mit einer enormen Dynamik. Eine erhebliche Dominanz in Asien ist daran wesentlich beteiligt. Das Thema wird interdisziplinär verstanden und bearbeitet. Diese Schlussfolgerungen überraschen wenig, wenn man die enormen Anstrengungen bedenkt, die China und Japan unternehmen, um ihre Importabhängigkeit von Öl zu reduzieren. Bedenkt man weiter,

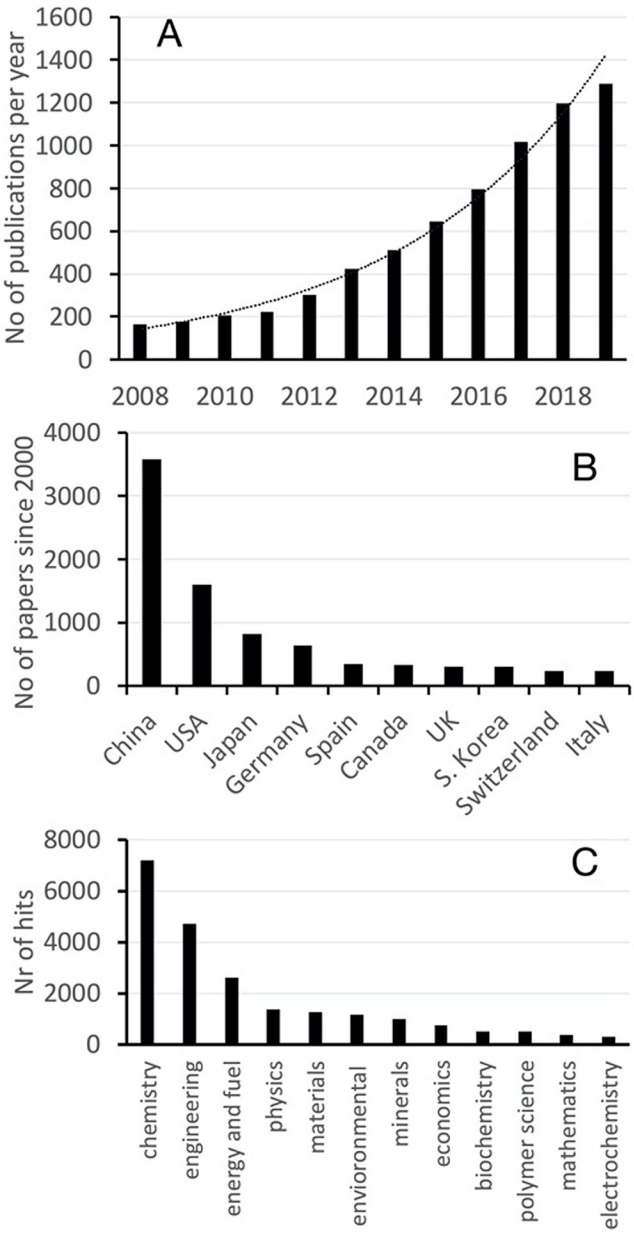


Abbildung 2. A) Anzahl von Publikationen zum Thema „Hydrierung von CO_2“, B) Zuordnung von Publikationen zu Forschungsnationen, C) Zuordnung von Forschungsgebieten nach Web of Science zu den Publikationen aus (A).

dass die Themen, denen sich die überwiegende Zahl der Arbeiten widmet, bereits sehr lange studiert werden und sich als schwierige Aufgaben erwiesen haben, so überrascht es nicht, dass hier stark interdisziplinär geforscht wird.

Diese Betrachtung blendet die zahlreichen neuartigen Ansätze aus, die wesentlich aus der molekularen Chemie und Katalyse kommen. Die Aufgabenstellung mit CO_2 etwas chemisch Wertvolles zu erzeugen, hat viel Kreativität[11a] freigesetzt, was zu einer reichen synthetischen Chemie des CO_2 führte. Inwieweit diese zu neuen Ansätzen für die Energiefrage heranreifen werden, ist derzeit noch nicht abzusehen. Eine notwendige Fokussierung auf die heute technologisch wesentlichen Fragen zur Synthese bekannter sola-

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

rer Brennstoffe bringt die gefährliche Tendenz der Austrocknung der „Forschungspipeline“ für die Lösungen von morgen und für innovative Fortentwicklungen im Bereich der Synthese von Intermediaten und Feinchemikalien mit sich. Der Autor unterstützt es daher nachdrücklich, neuartige Ansätze in der Chemie des CO_2 zu verfolgen.[13,45] Auch wenn dies entgegen manchen Behauptungen in den Einleitungen von Publikationen nicht zu unmittelbar relevanten Beiträgen zum Klimaproblem führt, so gewinnt man mit diesen Arbeiten dringend nötige vertiefte und grundlegende Einsichten über die Reaktivität dieses wichtigen Moleküls. Es entsteht eine Bibliothek von synthetischen Optionen, welche für zukünftig anders strukturierte Stoffstammbäume der chemischen Industrie entscheidend sein können. Dies gilt in gleicher Weise für die Energieversorgung der Mobilität. Die enorme Größe dieser Anwendung[7a] macht es schwierig, neuartige Konzepte für die Kombination[49f,53] von Kraftstoff und Motor auf großen Skalen umzusetzen. Dies darf die Forschung aber nicht einengen, nach besseren Konzepten zu suchen. Geschieht dies in enger Abstimmung der beteiligten Wissenschaften, so sollten erhebliche Fortschritte für die Effizienz der Nutzung synthetischer Kraftstoffe[7a,50] und damit für eine Reduktion des Kohlenstofflecks im Kreislauf zu erwarten sein.

6. Skaleneffekte und Dringlichkeit

In fast allen Publikationen wird als Motivation angegeben, mit der Arbeit einen Beitrag zur Energiewende leisten zu wollen. Sehr oft werden bei dieser Motivation einige Grundsätze übersehen. Diese ergeben sich aus der Tatsache, dass eine Defossilisierung der Energiesysteme der Welt sehr dringlich ist und enorme Dimensionen chemischer Umwandlungen erfordern wird. Abbildung 3 fasst einige quantitative Argumente zusammen. In der Hauptabbildung sind die Entwicklungen des globalen Energieverbrauches und des Anteils der Erneuerbaren angegeben. Dabei muss bedacht werden, dass der ganz überwiegende Anteil der Erneuerbaren aus Biomasse (Feuerholz) und Wasserkraft stammt. Die „neuen Energien“ aus Wind und Sonne tragen erst etwa zur Hälfte bei. Es stimmt sehr nachdenklich, wenn man im Einschub in Abbildung 3 sieht, dass auch der jährliche Zuwachs des fossilen Energieverbrauches immer noch wesentlich größer ist als der Zuwachs an erneuerbaren Quellen.

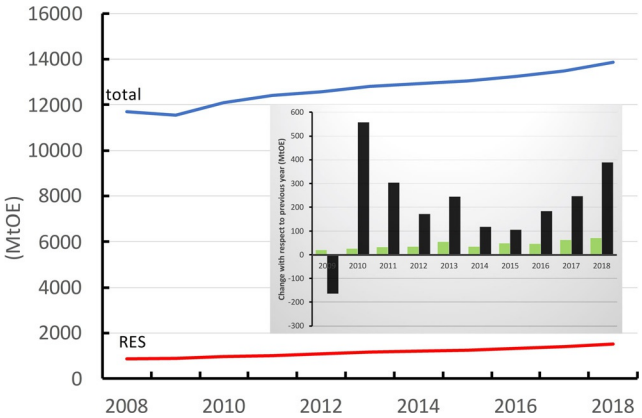


Abbildung 3. Kennzahlen der weltweiten Energieversorgung. Die rote Line zeigt den Zuwachs an allen erneuerbaren Energien (Wasser, Biomasse, Wind, Sonne). Der Einschub zeigt den jährlichen Zuwachs am Energieverbrauch aufgeteilt nach fossil (schwarz) und erneuerbar (grün). (Datenquelle: BP Statistical Review of World Energy 2019 68th edition).

Die Dimension dieses Zuwachses ist mit einigen hundert Millionen Tonnen Öläquivalente gewaltig, wenn man sich vorstellt, dass die hier angegebenen Zahlen multipliziert mit 3 die Anzahl von Supertankschiffen ergibt, die erforderlich sind, um diese Mengen von Energie zu transportieren. Die Dringlichkeit für die Chemie zu handeln folgt aus den angegebenen Dimensionen. Ohne die Ergänzung des unmittelbaren Einsatzes von Erneuerbaren durch einen Energiekreislauf mit aus Erneuerbaren hergestellten solaren Brennstoffen wird es kaum möglich sein, die fossilen Energieträger in hinreichend kurzer Zeit zu ersetzen. Für die hier relevante Frage der CO_2-Hydrierung ergibt sich daraus, dass nur Materialien und Prozesse betrachtet werden sollten, die in Dimensionen von 100Mt/a CO_2-Aufnahme skalierbar sind und welche nur hinreichend verfügbare Materialien nutzen. Bedenkt man, dass für solche Dimensionen zahlreiche Großanlagen nötig sein werden, deren Errichtung viele Jahre dauert, und dass bei der Realisierung zahlreiche oft grundlegende Probleme aus der Kombination intermittierender grüner Energie und bisher nicht eingesetzter Stoffströme für das CO_2 entstehen werden,[54] so wird klar, dass man sich in der Forschung auf die Anpassung existierender Prozesse an die neuen Herausforderungen konzentrieren muss. Völlig neue Ansätze sind wesentlich und sichern die Zukunft, sie sollten aber nicht mit einem Beitrag zur Erreichung des Abkommens von Paris motiviert werden. Es wäre sehr hilfreich zur Orientierung der Leser, wenn die Autoren entsprechender Arbeiten die Fragen der Skalierung ihrer Beiträge im Hinblick auf Materialverfügbarkeit, Robustheit der Synthesen und Umsetzbarkeit in die oben genannte Dimension einschätzen würden. Folgearbeiten, die sich mit der tatsächlichen Umsetzung der Vorschläge befassen wollen, können damit besser unmittelbar dringende von eher in der ferneren Zukunft relevanten Ansätzen unterscheiden.

Ein Beispiel soll diese Argumente erläutern. Im Projekt C2C[54] wird ein Prozess zur Emissionsreduktion der Stahlherstellung mittels der Hydrierung von CO_2 mit grünem Wasserstoff realisiert. Der Energieumsatz des Werkes (thyssenkrupp Stahlwerk Duisburg) beträgt etwa 54 TWh/a oder ca. 10 % des elektrischen Energieverbrauches von Deutschland. In diesem Projekt können nur existierende Technologien zum Einsatz kommen, um in 10 Jahren zumindest einen Teil der Emissionen in chemische Anwendungen zu überführen. Gleichwohl treten bei der Realisation unter den Randbedingungen schwankender erneuerbarer primärer Energie signifikante Herausforderungen auf, die unter der Prämisse günstiger ökonomischer Lösungen zu grundlegenden Fragen führen, wie etwa nach dem dynamischen Betrieb einer Methanolsynthese oder nach der Konfiguration einer minimalen Gasreinigung, die nachfolgende katalytische Prozesse nicht schädigt und die Produkte frei von unerwünschten Spurenstoffen hält. Das Argument, dass weitere Prozesse für

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

die chemische Industrie an der Emissionsreduktion beteiligt werden sollen, wird durch die Diversifizierung des Produktportfolios im C2C-Projekt nach Harnstoff, höheren Alkoholen und reaktiven Intermediaten aus CO berücksichtigt.

7. Das Reaktionsnetzwerk

Die CO_2-Aktivierung[11b] erfolgt zunächst durch Übertragung von negativer Ladung auf das ursprünglich lineare Molekül mit der Konsequenz einer Winkelung.[43j] Dadurch wird die sehr stabile Elektronenstruktur des Moleküls geschwächt, und es können Reduktionsprodukte bei Umsetzung mit Wasserstoff oder Carbonate bei einer Umsetzung mit einer Base entstehen. Abbildung 4 zeigt, dass dadurch jeweils andere Produkte zugänglich werden.[30]

Man erkennt, dass die Umsetzung von CO_2 mit Wasserstoff eine erhebliche Anzahl von Molekülen zugänglich macht, die sich als wertvolle Strukturen sowohl in der Chemie als auch für Speicher von erneuerbarer Energie eignen. Die Energie wird dabei über den Wasserstoff zugeführt. In der Diskussion um die Bildung von Wertstoffen aus CO_2 wird oft beklagt, dass diese Prozesse so „energiehungrig" seien. Bei allen Reduktionsreaktionen außer der formalen Addition von Wasserstoff an CO_2 zu Ameisensäure (**3** in Abbildung 4) entsteht Wasser. Dieses erzeugt mit seiner hohen Bildungsenthalpie die Triebkraft für die endotherme Zielreaktion. Man kann hierbei vom Aufladen der „chemischen Batterie" CO_2 sprechen, die durch nachfolgende Oxidation wieder entladen wird. Es ist daher gewünscht, dass neben der notwendigen Bildung von Wasser möglichst viel Reaktionsenthalpie (siehe auch Tabelle 1) in das Zielmolekül gespeichert wird. Bei der Bildung von Ameisensäure (**3**) entsteht kein Wasser. Hier ist die „Speicherwirkung" daher geringer, aber die energetischen Verluste sind ebenfalls niedriger. Daher ist auch dieses Molekül ein wertvoller Speicherstoff[11e,55] dessen Be- und Entladung durch geeignete Katalysatoren möglichst ohne die Verwendung von Edelmetallen zu optimieren wäre.

Aus Abbildung 4 erkennt man, dass die Aktivierung von CO_2 zunächst eine Reihe von Säure-Base-Reaktionen nach sich zieht. Das Carboxylat (**a**) kann entweder dimerisieren[43i,56] (eine Reaktion, die in der Literatur oft übersehen wird) und Oxalat (**c**) bilden oder mit einer Brønsted- oder Lewis-Base BO_x reagieren und Carbonat (**b**) bilden. Kommt nun Wasser dazu, so entsteht Kohlensäure, die, wenn sie nicht verestert[57] wird, wieder zu CO_2 und Wasser abreagiert. Dies geschieht spontan und mit Metallkatalysatoren, die atomaren Sauerstoff schlecht binden.[56] Benutzt man dagegen ein oxophiles Metall wie Cu, so kann Oxalat zu Carbonat und CO (**6**) zerfallen. Ist Wasserstoff anwesend, so bildet sich leicht H-CO (**d**), das über **n** zu Methoxy (**g**) und Methanol reagieren kann, ohne dass dabei der „Formiat"- oder der „Reverse-Watergas-Shift"(RWGS)-Weg (**j**, **k**) beschritten werden müsste. Dies ist von Bedeutung, weil damit ein mechanistischer Weg zu Methanol offen ist, der einer stufenweisen Hydrierung von CO entspricht und dennoch das Kohlen-

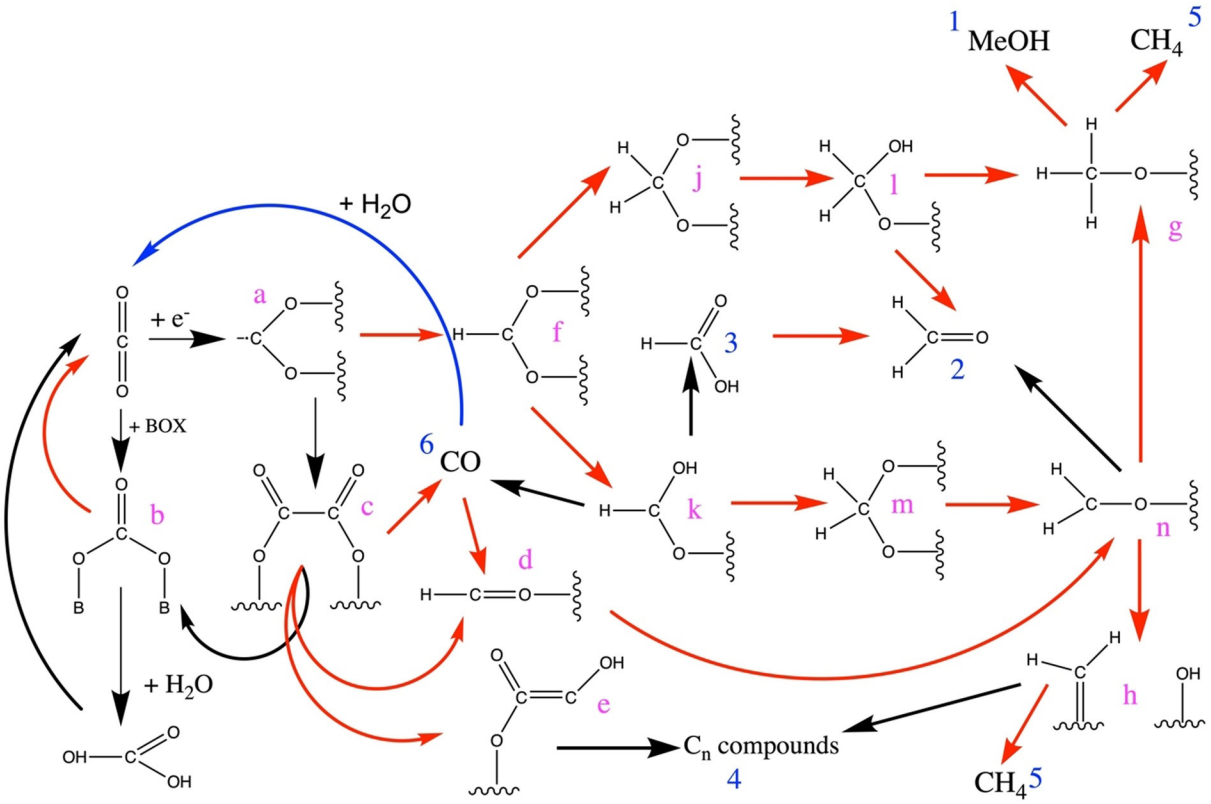


Abbildung 4. Ausschnitt des Reaktionsnetzwerks für die Reduktion von CO_2 zu einfachen Produkten. Rote Pfeile bezeichnen Reaktionen unter Reduktion, schwarze Pfeile sind keine Redoxreaktionen. Der blaue Pfeil zeigt die Wassergas-Shift-Reaktion an. Stabile Produkte werden mit Zahlen (blau) bezeichnet, Intermediate mit kleinen Buchstaben (rot).

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

stoffatom aus CO_2 enthält. Damit werden Isotopen-Markierexperimente zur Aufklärung des Reaktionsweges der Methanolsynthese[58] zweideutig. Voraussetzung für diesen Reaktionsweg ist es, dass entstehendes Carbonat wieder zu CO_2 zerfällt, um den katalytischen Zyklus zu schließen. Für das Katalysatorsystem Cu/ZnO ist dies unter Reaktionsbedingungen der Fall, wie durch Operando-Untersuchungen zur Bildung des Katalysators nachgewiesen[59] wurde. Welche Rolle dabei Wasser und Protonen spielen,[60] um intermediär Kohlensäure zu bilden, ist bisher nicht bekannt. Aus dem Intermediat **n** könnte Formaldehyd (**2**) gebildet werden. Dies geschieht unter den üblichen Reaktionsbedingungen nicht, da der Gewinn an Reaktionsenergie bei Weiterreaktion zu Methoxy (**g**) wesentlich höher ist, als auf dem Energiemaximum[47i,58,61] zu verbleiben, das durch freien Formaldehyd markiert wird. Der blaue Pfeil in Abbildung 3 deutet die Wassergas-Shift-Reaktion an. Für diese Reaktion gibt es unterschiedliche mechanistische Vorstellungen, bei denen Redox-Reaktionen mit Gitterbaufehlern des Katalysators eine wesentliche Rolle spielen. Diese sind hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.

Der üblicherweise beschriebe Reaktionsweg[21,47i,60,62] zu Methanol geht vom Carboxylat (**a**) zum Formiat (**f**), von wo sich die Mechanismen aufspalten und entweder den Kohlenstoff (**j**) oder den Sauerstoff (**k**) weiter hydrieren. Aus letzterem könnte Ameisensäure (**3**) entstehen. Die Intermediate **j** und **m** sind identisch, weshalb eine experimentelle Unterscheidung der Reaktionswege sehr problematisch sein dürfte. Die Beobachtung, dass sich Formiat (**f**), wenn es als Vorläufer zur Synthese des Cu/ZnO-Katalysators eingesetzt wird, bei Temperaturen um 473 K zersetzt,[63] und die Tatsache, dass sich Formiat coadsorbiert mit Sauerstoff auf Kupfer ebenfalls bei dieser Temperatur zersetzt, lässt vermuten, dass dieses wichtige Intermediat[60] nur sehr kurz auf der reagierenden Oberfläche auftaucht und schnell zu den stabileren Produkten weiter reagiert. Nach einem Einsatz in der Reaktion ist es das dominierende Intermediat auf der Oberfläche. Es kann gut nachgewiesen werden, solange man bei geringen Reaktionsdrücken arbeitet.[64] Geht man zu Drücken der technischen Reaktion, so kommen andere Adsorbate hinzu.[65]

Aus Intermediat **g** bildet sich unter den Bedingungen der Gasphasenkatalyse Methanol (**1**), das bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säurezentren zu Dimethylether weiter reagieren kann. Eine mögliche Selektivität zu Methan (**5**) wird unter den üblichen Reaktionsbedingungen mit Kupfer als Katalysator nicht beobachtet. Unter Bedingungen der Elektroreduktion[8a] kann jedoch sehr wohl auch Methan gebildet werden. Üblicherweise ist diese Reaktion unerwünscht. Es ist mechanistisch unklar, ob das Methan aus Intermediat **g** oder über die Intermediate **n** und **h** gebildet wird. Sehr wohl erwünscht sind Reaktionen des Intermediates **h** mit Methanol zu höheren Alkoholen.[66] Alternativ können diese ebenso wie Kohlenwasserstoffe aus dem Intermediat **e** hervorgehen. Wiederum benötigt man Codotierung mit einem Übergangsmetall oder die Elektroreduktion, um an Kupfer diese Reaktionsprodukte zu beobachten. Die unzähligen Folgereaktionen, die sich ausgehend von CO oder Methanol ergeben,[45] sollen hier nicht weiter behandelt werden, da sie den Rahmen der Arbeit sprengen würden. Im Zusammenhang mit der Nutzung von CO in der chemischen Energiekonversion muss die Fischer-Tropsch-Chemie[67] erwähnt werden, die zu einer Vielzahl von Produkten und Gemischen Zugang gibt, welche als Kraftstoffe von Bedeutung sind. Die großtechnischen Anlagen des „gas to liquid"(GTL)-Prozesses nutzen diese Chemie in moderner Form. Methanol selbst[68] kann als Kraftstoff verwendet werden, obgleich es auch einige ungünstige Eigenschaften[69] aufweist. Daher geht man zukünftig vermutlich weiter und nutzt die säurekatalysierte Oligomerisierung von Methanol („methanol to olefine"(MTO)-, „methanol to gasoline"(MTG)-Prozesse) zu Kraftstoffen oder man verethert Methanol mit Formaldehyd zu Oxymethylenethern (OME),[70] welche als Dieselkraftstoffe hervorragend geeignet sind.

8. Die Methanolsynthese

Aus der großen Zahl der möglichen Reaktionen bei der Hydrierung von CO_2 wird diese Reaktion vertieft betrachtet. Neben ihrer immensen Bedeutung dient die Reaktion der Illustration, welche Erkenntnisse und welche Unsicherheiten über die Funktion eines höchst erfolgreichen Katalysators heute vorliegen. Das Reaktionsnetzwerk aus Abbildung 4 bildet die Grundlage für kinetische Modelle, welche die technische Synthese präzise beschreiben. Eine zusammenfassende Übersicht[71] stellt fest, dass die Natur des Katalysators kaum einen Einfluss auf die Bildungsgeschwindigkeit des Methanols hat, solange man bei Kupfer/ZnO-Systemen bleibt. Damit kann man einschätzen, wie wahrscheinlich es sein dürfte, auf diesem Gebiet einen neuen Prozess oder einen neuen Katalysator[72] zu finden, der im Sinne der Skalierbarkeit tatsächlich erfolgreich sein kann.

Methanol wird heute großtechnisch aus Synthesegas und Wasserstoff hergestellt. Die Grundidee seit Asinger[5a] und Olah[5b] ist, das Synthesegas durch im Kreislauf geführtes CO_2 (den Entladezustand der chemischen Batterie) zu ersetzen und mit grünem Wasserstoff aufzuladen. In diesem Zusammenhang wurde die Sorge geäußert,[73] dass die Effizienz technischer Katalysatoren auf Basis von Cu/ZnO/X leiden würde, wenn man statt Synthesegas reines CO_2 als Kohlenstoffquelle einsetzt.

Die Situation ist allerdings komplexer, wenn man die Reaktion so führt, dass eine maximale Raum-Zeit-Ausbeute erreicht wird. Dann arbeitet der Katalysator nahe an einer Gleichgewichtslinie, die durch ein Netzwerk von Reaktionen bestimmt wird [Gl. (6)–(8)].

$$CO_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \tag{6}$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \tag{7}$$

$$CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \tag{8}$$

Somit ist in einer Katalysatorschüttung, die unter Bedingungen hohen Umsatzes von CO_2 betrieben wird, immer auch ein Partialdruck von CO und von Wasser anwesend. Benutzt man reines CO als Ausgangsmolekül, so sind sehr harsche Reaktionsbedingungen erforderlich (BASF-Prozess), um zu

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Methanol[74] zu gelangen. Deshalb wurde der heute übliche Cu/ZnO/X-Katalysator entwickelt, der Methanol[74,75] aus CO_2 erzeugt. Dabei spielt die Multifunktionalität der ZnO-Komponente[76] eine vielfache Rolle als Träger, mineralischer Stabilisator von Nanostrukturen,[77] aber auch als Cokatalysator[78] am Kupfer. Auch die Bildung einer Oberflächenlegierung Cu-Zn[47h,79] als aktive Phase wurde ins Spiel gebracht. Weiter ist dieser Katalysator ein gut untersuchtes Beispiel struktureller Dynamik[47j] der aktiven Phase, wodurch sich eine eindeutige Zuordnung von Strukturen und Funktion komplex gestaltet, da unter verschiedenen Bedingungen einer Untersuchung unterschiedliche aktive Formen des Katalysators existieren.

Bedenkt man, dass der Umsatz zu Methanol unter praktisch relevanten Bedingungen[74] beschränkt ist, so muss man das Produktgas nach Abtrennung von Wasser und Methanol im Kreis führen und wieder über den Katalysator leiten. Damit sieht ein Katalysator, auch wenn man mit einem reinen CO_2/H_2-Einsatzgas arbeitet, immer alle Produkte der drei Gleichgewichtsreaktionen. In technischen Prozessen kann man das Synthesegas so wählen, dass nur geringe Mengen an Wasser entstehen, was eine mögliche Zersetzung der delikaten Nanostruktur technischer Katalysatoren unterbinden soll. Es sei angemerkt, dass eine Zersetzung durch Reduktion zu Messing[59] ebenfalls schädlich ist, weshalb allein deshalb schon eine gewisse Menge an Wasser erforderlich ist,[80] um das System stabil zu halten. Laufende Arbeiten[81] zeigen allerdings, dass die Schädlichkeit von Wasser erheblich vom absoluten Druck und von begleitenden Verunreinigungen des Einsatzgases abhängt.

Die Leistungsfähigkeit technischer Cu/ZnO-Katalysatoren bei der direkten Reduktion von CO_2 zu Methanol wurde als Funktion der Temperatur bestimmt. Abbildung 5 zeigt Ergebnisse, die belegen, dass sehr wohl mit technischen Katalysatoren eine direkte CO_2-Hydrierung mit relevanten Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden kann.

Aus der Abbildung kann weiter entnommen werden, dass andere experimentelle Katalysatorsysteme[83] bezüglich ihrer Produktivität keinen erkennbaren Vorteil aufweisen. Es wird darüber berichtet,[84] dass zumindest das Cu/ZnO/ZrO_2-System eine deutlich erhöhte Produktivität von bis zu 1,2 $g\,g^{-1}\,h$ aufweisen kann, wenn man die Raumgeschwindigkeit etwa 10-fach gegenüber den üblichen Werten erhöht.

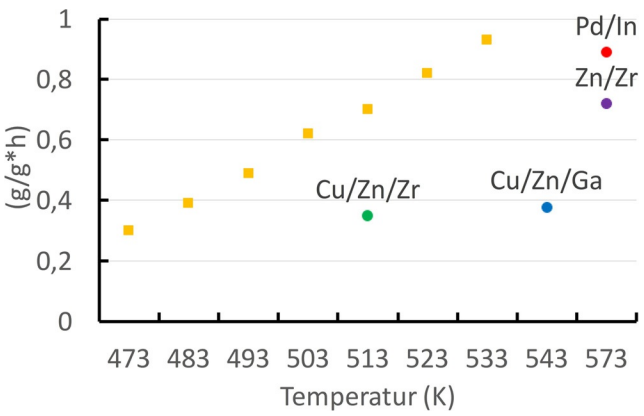


Abbildung 5. Raum-Zeit-Ausbeuten von Methanol über einem technischen Cu/ZnO-Katalysator als Funktion der Temperatur (gelbe Quadrate). Messbedingungen: 30 bar Druck, 1:3-Gemisch CO_2:H_2.[82] Die Einzelpunkte von ausgewählten Vergleichssystemen wurden der Literaturübersicht[83] entnommen (das Zn/Zr-System wurde bei 50 bar vermessen).

Die relativ geringe Empfindlichkeit der Reaktion gegen die Natur des Katalysatorsystems[71] ist die Folge der multiplen Gleichgewichtseinstellung, die dafür sorgt, dass über die meiste Länge der Schüttung sowohl CO wie auch CO_2 neben Wasser anwesend sind. Damit ist es nicht grundsätzlich nötig,[47b,58,71] für die Reduktion von CO_2 zu Methanol einen neuen Katalysator zu entwickeln, da die Leistung und Stabilität den Vergleichswerten unter Synthesegasbedingungen nahekommen. Es scheint möglich, durch Modifikation der Zusammensetzung des Systems Cu/ZnO die Vollständigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes zu beeinflussen. Stark ZnO-haltige Systeme[85] ergeben bei der Reduktion von CO_2 bei erheblichen Ausbeuten von Methanol deutlich weniger CO, als nach der Lage des Gleichgewichtes zu erwarten wäre. Damit scheint es möglich, unter Erhaltung der Produktivität eines Katalysators eine gewisse Steuerung der Selektivität zum meist nicht erwünschten CO zu bewirken. Als Ursache kann man vermuten,[74] dass eine effektive Wassergaschemie an defekthaltigem ZnO mehr Umsatz erbringt als die Rückreaktion auf dem ebenfalls anwesenden Kupfer, das in diesen Katalysatoren eine geringere reaktive Oberfläche aufweisen sollte als das ZnO.

Aufgrund der Lage der chemischen Gleichgewichte wäre es sehr wünschenswert, die Aktivität von Katalysatoren so zu erhöhen, dass bei Temperaturen unter 473 K gearbeitet werden kann und eine Methanolsynthese im flüssigen Zustand (slurry)[86] erfolgen könnte. Dazu wäre wahrscheinlich ein gänzlich anderer Katalysator, als das Kupfer-basierte System zu entwickeln. Für das Cu/ZnO-System konnte gezeigt werden, dass bei der Synthese von Methanol eine Adsorbatschicht bestehend aus Wasser, -OH-Gruppen, Formiat- und Methoxy-Intermediaten die aktiven Zentren blockiert,[87] sobald man unterhalb von 483 K arbeitet. Damit wird die untere Einsatztemperatur dieses Systems durch eine Blockade der aktiven Zentren mit Produkten bestimmt, und nicht durch eine intrinsische ungenügende Aktivität. Dieser Mangel könnte behoben werden, wenn es gelänge, einen aktiven Katalysator zu finden, der ohne die Synergie[77a,88] zwischen Kupfer und Zinkoxid auskommt. Eine Anregung dafür könnte es sein, Katalysatoren zu verwenden, die selektiv Methanol unter milden Bedingungen aus CO herstellen können. Das kürzlich vorgestellte System MoP[89] könnte einen Hinweis auf solch einen Weg geben. Wichtig für jegliche Anwendung ist es, dass kein Methan als Nebenprodukt entsteht. Diese Eigenschaft weisen die Cu-basierten Systeme[66c,d,90] in der Gasphasenhydrierung von CO_2 und CO auf.

9. Kupfer als Katalysator

Das Element Kupfer verdankt seine herausragende Stellung in der Katalyse der Reduktion von CO_2 unter anderem der Tatsache, dass es diese Reduktion als Gasphasenreaktion mit sehr hoher Selektivität nur zu Methanol oder, bei An-

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

wesenheit von festen Säuren, zu Dimethylether katalysiert.[83,91] Insbesondere scheint es keine Bildung von C-C-Bindungen zu katalysieren, obgleich dies im Reaktionsnetzwerk (Abbildung 4) sehr wohl möglich ist. Man ist geneigt, diese Eigenschaft der Elektronenstruktur des Kupfers zuzuschreiben (Diskussion dazu in Lit. [89]) und erwartet, dass es Katalysatoren mit einem partiell besetzten Metall-d-Band erfordert, um aus CO_2 (CO) höhere Kohlenwasserstoffe oder deren Oxoderivate herzustellen. Sehr wohl kann man Kupfer durch Modifikation mit Cokatalysatoren zur Katalyse von C-C-Bindungsknüpfungen[92] „umschalten". Unklar ist, ob es sich dabei um eine Tandemreaktion aus CO-Bildung und nachfolgender konventioneller Hydrierung von dissoziiertem CO am Cokatalysator oder um eine Bildung von Methanol, gefolgt von einer Carbonylierung mittels parallel gebildetem CO, oder um eine direkte C-C-Knüpfung während der Reduktion von CO_2 handelt.[33b,93] Derartige Überlegungen gelten nicht nur für Kupfer, sondern beispielsweise für Rhodium-basierte Systeme,[94] bei denen allerdings eine vorgelagerte Reaktion das nötige CO erzeugen muss und außer Oxygenaten auch Methan und andere Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Umso bemerkenswerter ist die Beobachtung,[8a] dass die elektrochemische Reduktion von CO_2 mit Kupfer zu einer ganzen Reihe von höheren Kohlenwasserstoffen[47e,95] führen kann. Dies findet man auch mit anderen Übergangsmetallen,[96] die allerdings derartige Produkte auch in der Gasphasenkatalyse zu bilden vermögen. Eine oxidative Vorbehandlung des Kupfers scheint günstig[47e,97] für die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und deren Oxygenate zu sein.

Daraus kann man folgern, dass die Verzweigungen des Reaktionsnetzwerkes aus Abbildung 4 durch den Oberflächenzustand (Chemie und Morphologie) des Katalysators gesteuert werden. Die ausgezeichnete Selektivität von Cu zu Methanol unter den Bedingungen von hohem Druck, wasserstoffreichen Reaktionsgasen, wenig Wasser und Temperaturen von 473 K bis 573 K ist offenbar darauf zurückzuführen, dass sich ein besonderer chemischer Zustand von metallischem Kupfer (Methanolkupfer) bildet. Geht man dagegen zu Bedingungen der Elektroreduktion in basischen Elektrolyten bei 300 K und einem Rektionspotential, welches das unter stromfreien Bedingungen stabile Cu-Oxid-Gemisch reduziert, so bildet sich ein anderer Zustand von Kupfer aus. Beiden ist gemeinsam, dass sie zum überwiegenden Anteil aus metallischem Kupfer bestehen. Die unterschiedliche Reaktivität zeigt jedoch, dass es sich nicht um identische chemische und strukturelle Zustände handeln dürfte. Die Bedeutung der Vorgeschichte der Oberflächen illustriert, dass diese Zustände nicht der thermodynamisch stabilen Phase entsprechen und dass chemische Dynamik[98] den genauen Zustand bestimmt. Dabei scheint auch der Elektrolyt eine wesentliche Rolle zu spielen.[95b]

Der unterschiedliche Zustand des Kupfermetalls wird verständlich, wenn man bedenkt, dass die Reduktion in der Elektrochemie bei Raumtemperatur erfolgt und eine Diffusion von Sauerstoffatomen nahezu ausgeschlossen ist. Dies ist während der Aktivierung des Gasphasenkatalysators[59] sehr wohl möglich.[99] Weiter ist die Natur des Wasserstoffes und damit sein Redoxpotential gegenüber Sauerstoff aus dem CO_2 als auch gegenüber den Intermediaten aus Abbildung 4 unterschiedlich. In der Gasphasenkatalyse geht man von atomarem Wasserstoff aus, während durch die elektrochemische Reduktion von Wasser „naszierender Wasserstoff" mit einer hydridischen Elektronenkonfiguration entstehen kann, der wesentlich stärker hydrierend wirkt. Zudem mag die Verweilzeit der organischen Intermediate am Elektrokatalysator länger sein als am Gasphasenkatalysator, wodurch komplexe Reaktionsabfolgen in der Elektrokatalyse eine höhere Chance erhalten.

In einer erschöpfenden Übersicht zur Elektroreduktion von CO_2 mit molekularen Katalysatoren und an Grenzflächen[46a] werden umfangreiche Studien zur Selektivität von Cu-Metall in unterschiedlichen Präparationen und Cu-Oxiden sowie Legierungen beschrieben. Leider sind die allermeisten der beschriebenen Systeme extrem komplex in ihrer Grenzflächenchemie, und es fällt sehr schwer, einen Trend zu erkennen. Die unterschiedlichen Reaktionswege aus Abbildung 4 sind offenbar alle vertreten. Durch verbesserte Präzisionsmessungen[8a] kann man elektroanalytisch[100] die unterschiedlichen Kristallorientierungen in einer Elektrode[8a] in situ unterscheiden. Die vorbeschriebenen Effekte der Beeinflussung der Produktselektivität durch unterschiedliche elektrochemische Vorbehandlung einer Kupferoberfläche lassen sich nach gründlicher spektroskopischer Untersuchung[95b] durch eine Kombination von morphologischen Effekten („Aufrauung") mit der Koexistenz von unterschiedlichen Mengen von oxidischem Kupfer und mit einem Oberflächenoxid von Kupfer[97d] in Verbindung bringen. Es scheint, als ob sich die Bildung von C_2-Verbindungen auf das Oberflächenoxid[101] zurückführen lässt, während für die Bildung von C_1-Verbindungen Kupfer, das durch Sauerstoff an der Oberfläche modifiziert ist,[102] hilfreich ist.

Diese Hypothese unterscheidet sich von der Annahme aus der Gasphasenkatalyse, dass adsorbierter atomarer Sauerstoff als Oxidationsmittel für CO im Synthesegas erforderlich sei, um zu erklären, wie Methanol überwiegend aus CO_2 über die verschiedenen Formiatrouten entsteht. Durch Puls-kinetische Messungen konnte eindeutig erwiesen werden,[43h] dass unter Bedingungen der Synthese von Methanol in der Gasphase keine nennenswerte Konzentration von reaktivem atomarem Sauerstoff vorliegt. Schon lange ist bekannt, dass Kupfer als Elektrode in allen pH-Bereichen Sauerstoff an seiner Oberfläche bindet,[103] wobei allerdings seine Protonierung abhängig von pH und angelegtem Potential ist. Die Dicke einer modifizierten Terminierungsschicht wurde mit ca. 10 Monolagen abgeschätzt.[103] Die elektrochemische Oxidation von Kupfer führt zu einer Passivschicht,[104] die aus einem Gemisch von CuO und Cu_2O besteht und ebenfalls sehr dünn ist.

Die Frage der chemischen Natur des aktiven Kupfers wird seit langem untersucht.[47c,h,61,77a,79,83,97a,b,105] Es ist unstrittig, dass alle aktivierten Kupferkatalysatoren und Elektroden in ihrer Volumenphase ganz überwiegend metallisches Kupfer enthalten.[106] Weniger klar ist, ob dieses Kupfer rein ist.[99a] Dies bedeutet, dass es weder Zink als Legierung[107] noch Reste von Sauerstoff aus seiner Vorgeschichte[106b] als Oxid[102a] oder gelöst im Volumen[108] enthält, noch mit einer

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Oberflächenphase von ZnO in einer „starken Oxid-Metallwechselwirkung“ steht,[78a,105e,109] wenn es aktiv ist. In dieser Frage findet man sowohl Belege für die Bildung dieser Oberflächenschicht als auch Studien (unter ETEM Bedingungen), in denen diese Schicht zumindest nicht klar erkannt werden kann.[110] Dabei handelt es sich allerdings um unterschiedliche Katalysatoren (Verhältnis Träger/Cu, Mikrostruktur/Träger). Es ist erwiesen,[88a,106a] dass es eine unterschiedliche Wechselwirkungsenergie zwischen Cu und ZnO je nach teilweisem Reduktionsgrad des ZnO gibt. Dies kann sowohl eine morphologische Veränderung eines reinen Cu-Partikels nach sich ziehen als auch das Überkriechen von teilweise reduziertem ZnO über ein beispielsweise mit gelöstem Sauerstoff verunreinigtes und damit aufgerautes[61] Cu-Teilchen.

Es ist fraglich, ob die Aufklärung der Funktionsweise von Kupfer in der Elektroreduktion von CO_2 voran kommt, wenn man ein weiteres Element[111] wie Co[66b,c,e] oder Ni zusetzt, welche die Reaktivität in komplexer Weise verändern. Auf Kohlenstoffen als Träger konnte eine sehr unterschiedliche Reaktivität von Kupfer gegenüber Wasserstoff nachgewiesen werden, je nachdem, ob Diamant oder sauerstoffhaltige sp^2-Kohlenstoffatome eingesetzt wurden. Auf letzteren scheint eine heterolytische H_2-Dissoziation vorzuliegen.[112] Dafür sprechen auch Studien mit Elektronenmikroskopie an Cu-Nanostrukturen,[112] die auf unterschiedlichen Qualitäten von Kohlenstoff sehr unterschiedlich ausgeprägte Angriffe von Wasserstoff auf den Träger feststellten und dies mit einer „spill-over“-Reaktion von reaktivem Wasserstoff auf graphenische Strukturen erklärten. Auf Diamant als Träger konnte Wasserstoff dagegen nur oxidisches Kupfer reduzieren, ohne einen Angriff auf den Kohlenstoff zu bewirken.

10. Methanolkupfer: Struktur und Dynamik

Die Abhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Kupfer und seinem Träger vom chemischen Potential der Umgebung verleiht dem System Cu-X eine auffällige strukturelle Dynamik.[88,113] Als Funktion des chemischen Potentials ändern sich Struktur und Benetzung des Kupfers reversibel.[110] Ursprünglich wurde sogar postuliert, dass die aktive Form Kupfer gelöst in ZnO[114] enthält. Eine Seitenhypothese betrifft die Frage, ob aktives Kupfer durch eine Carbonatphase beeinflusst ist.[59,115] Für elektrokatalytisches Kupfer kommt die Frage nach der Anwesenheit von OH oder Bestandteilen des Elektrolyten hinzu, wenn die Elektrode nach elektrochemischer Synthese[116] nicht thermisch ausreichend behandelt wird. Zudem spielt die Realstruktur des Kupfers, also die Art und Anzahl seiner Gitterdefekte eine wesentliche Rolle für die Reaktivität,[61,117] die in der Aussage „Kupfermetall ist der Katalysator“ so nicht enthalten ist. Schon lange ist bekannt,[118] dass völlig reine Kupferoberflächen nur sehr schwach mit Adsorbaten wechselwirken, während mit Sauerstoff coadsorbierte Flächen starke Wechselwirkungen mit Adsorbaten eingehen. Diese Funktion kann auch von dissoziiertem Wasser übernommen werden. Daher könnte die unterschiedliche Verzweigung des Reaktionsnetzwerkes in der Gasphasenreaktion und in der Elektroreduktion von CO_2 sehr wohl von einer unterschiedlichen Hydroxylierung[119] oder Sauerstoffadsorption bedingt sein. „Metallisches Kupfer mit lokalen zusätzlichen strukturellen und chemischen Modifikationen ist der Katalysator“ dürfte die Realität eines arbeitenden Hochleistungskatalysators besser beschreiben.

Um einen Eindruck von der Aufgabe zu erlangen, die sich hinter der Bestimmung der aktiven Struktur eines Cu/ZnO-Katalysators verbirgt, wird kurz die morphologische Vielfalt beschrieben. Die Systeme wurden durch Cofällung[120] hergestellt. Durch Kontrolle der Kinetik der Fällung und der folgenden Aufarbeitung erhält man zwei Arten von Katalysatoren, mit der jeweils gleichen chemischen Zusammensetzung. Einmal bildet das ZnO ein poröses Geflecht von Nadeln als Träger für Kupfernanoteilchen, die das ZnO in einer komplexen Weise teilweise benetzen und von einer reduzierten Form des graphitischen ZnO[121] teilweise eingehüllt werden. Diese Form ist in Abbildung 6 auf unterschiedlichen Skalen dargestellt.

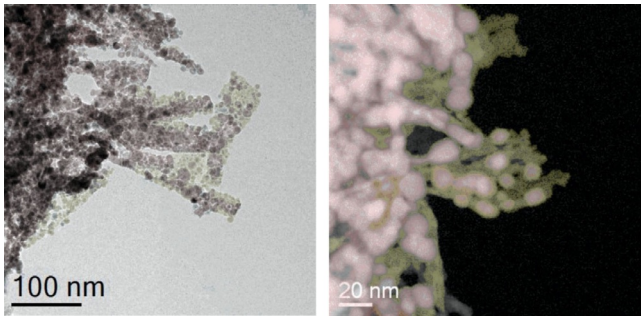


Abbildung 6. Morphologie eines Cu/ZnO/Al_2O_3-Katalysators hergestellt nach der Alterungsmethode. Im rechten „annular dark-field“-(ADF)-Bild ist die Umhüllung der Cu-Partikel (rosa) durch ZnO (gelb) erkennbar. Bilder nach Lit. [120a].

Zum anderen kann das Kupfer als Nanoteilchen in eine ZnO-Matrix eingebettet vorkommen. Es entstehen kompakte Agglomerate aus Plättchen. Obgleich die zugängliche Kupferfläche in der Form aus Abbildung 6 deutlich größer ist als in den Plättchen, ergeben diese eingebetteten Teilchen eine etwa 50 % bessere Aktivität pro Kupferfläche[122] als die freiliegenden Teilchen. In Abbildung 7 a,b sind beide Formen in TEM-Aufnahmen gegenübergestellt. Hochleistungskatalysatoren bestehen aus wesentlich mehr Kupfer als ZnO, wie man aus den Abbildungen 6 und 7 erkennen kann. Dies sollte bei der Diskussion von Modellsystemen, die wenige Kupferteilchen auf einem Trägeroxid enthalten, bedacht werden. Insbesondere die Fähigkeit der dynamischen Anpassung der Morphologie von Cu an die Reaktionsumgebung ist durch die hohe Dichte der Teilchen oder deren feste Einbettung in das Trägeroxid in Hochleistungskatalysatoren deutlich eingeschränkt. Daher kommt der dynamischen Anpassung des Trägeroxides in diesen Systemen eine besondere Bedeutung zu.[77b,123]

Aus Beugungsbildern und korrespondierenden Pulverröntgendaten folgt, dass die Gitterkonstante der freiliegenden Teilchen mit 0,3617 nm sehr nahe derjenigen von reinem Kupfer mit 0,3615 nm liegt, wogegen die Einbettung über

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

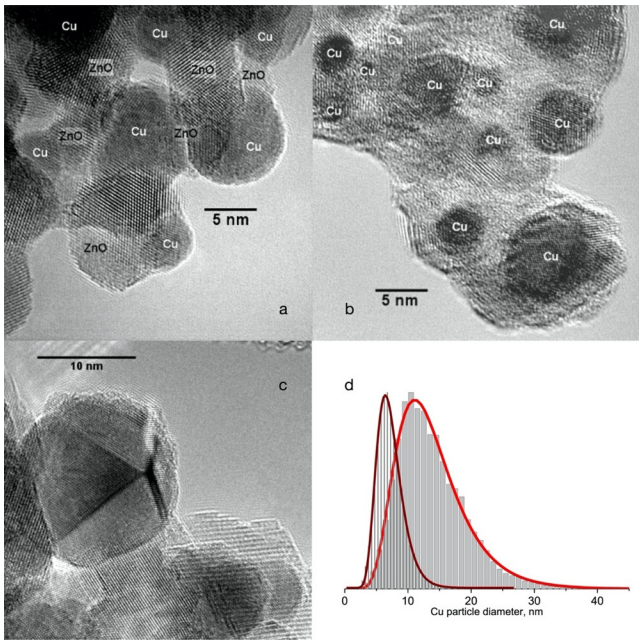


Abbildung 7. Morphologie von Cu/ZnO Katalysatoren. TEM-Bilder (a, b) stammen von frischen Proben: a) diskontinuierliche Fällung, b) kontinuierliche Fällung. c) Typisches Bild des Katalysators aus (a) nach Methanolsynthese bei 10 bar in einem CO/CO_2-Gemisch bei 503 K. Die Teilchengrößenverteilungen in (d) stammen von den Proben der Bilder (a) (enge Verteilung) und (c) (breite Verteilung); es wurden jeweils 5000 Teilchen ausgemessen. Daten nach Lit. [122].

Defekte im Kupfer eine signifikant höhere Gitterkonstante von 0,3625 nm zur Folge hat.[122] Abbildung 7c zeigt einen gebrauchten Katalysator des Typs aus Abbildung 6, der nach 400 h Reaktionszeit bei 10 bar gealtert ist und etwa 20% seiner anfänglichen Aktivität verloren hat. Man erkennt vielfach verzwillingte Sinterteilchen aus Kupfer und zwei Formen von kristallinem und amorphem ZnO. Abbildung 7d zeigt die Veränderung der Verteilung der volumengewichteten Teilchengrößen durch Alterung. Dieses Verhalten wird vielfach in der Literatur berichtet und auf eine schädliche Wirkung von reinem CO_2 als Einsatzgas zurückgeführt. Verbesserte Synthesen führen jedoch zu besser umhüllten Systemen, die deutlich langsamer altern und ihre Aktivität hauptsächlich durch Kristallisation der ZnO-Komponente verlieren.[123] Die Rolle von durch Promotoren verursachten Gitterdefekten im ZnO[110a] für seine strukturelle Funktion[124] wie für seine aktivierende Funktion von CO_2 durch Elektronenübertragung[78a] (Abbildung 4) verkompliziert die Analyse und Optimierung des Katalysators zusätzlich.

Eine reiche Nanostruktur und eine starke Abhängigkeit der Reaktivität von Kupferpartikeln in der Elektroreduktion wurden als wichtige Eigenschaften[47e,97b,105c] für die Kontrolle der katalytischen Funktion identifiziert. Hier ist die vollständige[125] und artefaktfreie Strukturanalyse noch im Gange. Ob die vorgeschlagene Methode, eine vorgegebene Oberflächenstruktur einer Elektrode durch Pulsvoltammetrie jeweils nach kurzer Nutzungszeit immer wieder in ihren Ausgangszustand zu überführen, wirklich eindeutig einer angenommenen Kristallterminierung von reinem Kupfer zugeordnet werden kann, ist durch die zahlreichen Formen des beteiligten atomaren Sauerstoffes weniger klar, als es in der Literatur dargestellt wird.[125]

Die erstaunliche Vielfalt der Antworten auf die scheinbar einfache Frage nach der Natur des Katalysators bedeutet sicherlich, dass es unterschiedliche Formen von Methanolkupfer gibt. Dafür mag teilweise die Reaktionsumgebung verantwortlich sein. Insbesondere die Anwesenheit von Sauerstoff in vielen Erscheinungsformen ist hier bedeutsam, daneben spielt aber die Realstruktur des Kupfers eine ebenfalls wichtige Rolle. Diese beiden Faktoren sind miteinander verknüpft, da Sauerstoff in Kupfer Spannungszustände und damit eine Aufrauung der Oberfläche induzieren kann. Zudem spielt die Frage des Ausgangszustandes des Oxides für die Ausbildung von Aufrauungen eine wesentliche Rolle. Der Ausgangszustand (Oxidationsstufe, Kristallform) wird durch die Aktivität von Sauerstoff bei der Bildung der Vorverbindung bestimmt. Aus Cu_2O-Kristalliten lassen sich glatte Metallteilchen durch topotaktische Reduktion in allen Orientierungen erhalten. Dagegen erzwingt das strukturelle Motiv von CuO eine nicht-topotaktische Umwandlung und daher die Aufrauung durch die Bildung polykristalliner Kristallite („crackling core and shell"-Modell).[126] Das Bestreben nach einer großen aktiven Oberfläche verhindert die in der chemischen Synthese übliche Vorgehensweise, durch Wahl hinreichend drastischer Reaktionsbedingungen ein Produkt im thermodynamischen Minimum, in diesem Fall phasenreines kristallines Kupfer, zu erhalten. In der Katalyse verwendet man sehr schonende Verfahren der Fällung[127] oder Imprägnierung[128] und nachfolgender Aktivierung und erhält dadurch schwer vollständig zu charakterisierende Materialien. Im Fall des Kupfers kommt hinzu, dass dieses Element aufgrund seiner ausgesprochenen Affinität zu Sauerstoff chronisch dazu neigt, feste Lösungen mit Sauerstoff, Suboxide[129] und das Oberflächenoxid[97d] zu bilden. Weiter verkompliziert wird die Sachlage durch die indirekte Wirkung, welche Fremdbestandteile auf den inneren Spannungszustand[130] von Kupfer ausüben, der für die Katalyse durch eine Veränderung der elektronischen Struktur der Oberfläche[131] (d-Band-Verschiebung, Stufenbildung) bedeutsam ist. Daher ist die Debatte in der Literatur sehr vielschichtig, weil es unklar ist, welche Form von Methanolkupfer in unterschiedlichen Arbeiten oder Katalysatoren zum Einsatz kam. Selbst die rigorose Vermessung von Kupfer in einkristalliner Form, das die Methanolsynthese bewerkstelligt und mittels eines ausgefeilten kinetischen Modells gut mit kinetischen Daten, die von einem komplexen technischen Katalysator stammen, verglichen werden kann,[62] beweist nicht, dass nur metallisches Kupfer der wirksame Katalysator ist. Die abgeleitete Folgerung, dass alle anderen Formen bestenfalls „verunreinigte" Katalysatoren darstellen würden, muss mit großer Vorsicht betrachtet werden. Dies zeigen die Beschreibungen zum Zustand vor reaktiven Kupfer und unter anderem die Analysen der Oberflächen aktivierter Katalysatoren mittels Elektronenspektroskopie[59,132] und der sehr zustandselektiven Schwingungsspektroskopie mit dem CO-Sondenmolekül.[109a,133] Es entsteht folgendes Bild von Methanolkupfer bei der Katalyse in der Gasphase: In allen Fällen ist metallisches Kupfer die Matrixphase, die mit allen analytischen Methoden als die quantitativ bei weitem überwiegende Phase gefunden

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

wird. Der einfachste Fall ist metallisches Kupfer, das eine aufgeraute Oberfläche besitzt. Diese Rauigkeit dürfte durch innere Spannungen entstehen,[126] durch Sauerstoffatome stabilisiert sein und lokal elektronenarme[99b] Cu-Spezies enthalten, die jedoch nicht einem kristallinen Oxid entsprechen. Sauerstoffatome (oder/und OH-Gruppen) sind fest an oder in der Oberfläche gebunden und wirken nicht als Oxidationsmittel für CO. Liegt das Kupfer geträgert auf einer Unterlage vor, die Sauerstoff enthält (Oxide, Kohlenstoff), oder ist es teilweise eingebettet in eine Oxidmatrix[134] (ZnO, ZrO_2, CeO_2), so bilden sich Perimeterzustände[132,135] aus, an denen Kupfer mit den Sauerstoffatomen der Unterlage in Wechselwirkung tritt und ebenfalls elektronenarme Cu-Spezies ausbildet. Eine direkte Abbildung solcher Perimeterzustände, die auf einem Au/MgO-Modellsystem CO_2 aktivieren, wurde von der Gruppe Freund[56] vorgestellt.

Ist ZnO anwesend, so kann dieses durch sehr trockene Bedingungen oder ein hohes chemisches Potential von CO reduziert werden und bildet dann lokal eine Messingstruktur.[47h,107] Unter den Bedingungen eines endlichen Umsatzes zu Methanol und Wasser dürfte das ZnO als defektes (teilreduziertes) ZnO[110a,124,136] einen dynamisch auf das lokale chemische Potential reagierenden dünnen Film[109b] über durch innere Spannungen und eingelagerte Sauerstoffatome aufgerautes Cu bilden.[61,126] Vorgebildetes Messing würde leicht von aktivem Sauerstoff aus der CO_2-Aktivierung und/oder von Wasser wieder zu defekthaltigem ZnO oxidiert werden.[105i] Damit der teilweise reduzierte und löchrige Film[137] von defekthaltigem ZnO[135b] überhaupt auf Cu haften kann, sind Sauerstoffatome im Cu notwendig. Besonders effektiv erfüllen diese ihre Wirkung, wenn sie aus dem Inneren des Metalls an die Grenzfläche segregieren und dort ein Oberflächenoxid bilden.[105i] ZnO ist entweder der Träger für die Cu-Nanopartikel oder für ihre Matrixphase. Die genaue Realstruktur des ZnO als stöchiometrischer mineralischer Trenner, als Matrixphase oder als defekte Grenzflächenschicht sowie als Kombination aller Formen (siehe beispielsweise in Abbildung 7c) wird einerseits bei der Kristallisation[138] aus der Carbonatvorverbindung (Nadeln, Plättchen, Orientierung) und andererseits beim Kontakt mit den Reaktanten (Wasserstoff und/oder CO) bestimmt.[59,110a,136] Alle Cu/ZnO-Systeme enthalten demnach eine Perimeterlinie, auf der Cu und ZnO wechselwirken. Die Stärke dieser Wechselwirkung hängt vom genauen Redoxzustand der beiden Phasen ab, der je nach morphologischer Orientierung und dem umgebenden chemischen Potential variieren wird. Es ist wahrscheinlich, dass diese Perimeterline der geometrische Ort der aktiven Zentren für die CO_2-Reduktion ist.

Die Existenz von Methanolkupfer kann jenseits der kontroversen Experimente durch Mikrokalorimetrie mit CO und CO_2 als Sondenmoleküle nachgewiesen werden. Dazu wurde mittels der übliche Cofällungsmethode ZnO dotiert mit Al oder Mg (jeweils 3 Gew.-%) hergestellt. Zum Vergleich wurde reines Cu-Nanopulver ebenfalls durch Fällung und Aktivierung hergestellt.[78a] Ausgehend von den Resultaten von Muhler[105e] wird hier der Effekt von ZnO als Träger in schwer (Mg-dotiert) und leicht (Al-dotiert) reduzierbarer Form untersucht.

Aus Abbildung 8 erkennt man, dass „reines" nanostrukturiertes Kupfer CO nach einem erwarteten Verhalten adsorbiert. Die beobachtete Adsorptionswärme stimmt sehr gut mit Daten von Modellsystemen[139] überein. Bei etwa 40%

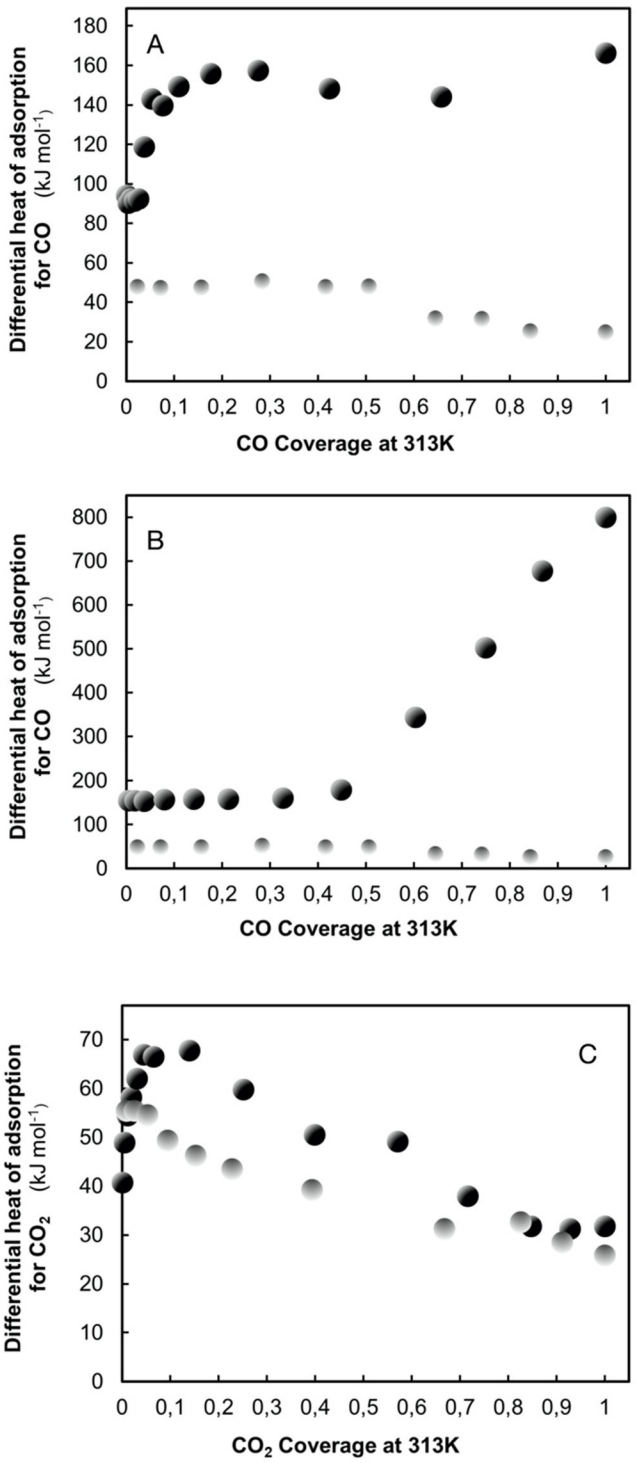


Abbildung 8. Adsorptionskalorimetrie an promotierten Cu/ZnO-Katalysatoren[78a] nach Aktivierung bei 523 K in einem Gemisch aus 5% H_2/N_2. A) CO auf Cu-Nanopartikel (unten) und Cu/ZnO/MgO (oben). B) CO auf Cu-Nanopartikel (unten) und Cu/ZnO/Al_2O_3 (oben). C) CO_2 auf MgO (unten) und Cu/ZnO/MgO (oben). Die Einheit der Abszisse wurde gewählt, um die unterschiedlichen geometrischen Oberflächen der Proben zu korrigieren; sie wurde aus den Isothermen berechnet.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Bedeckung beginnen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen die Bindung an das Metall zu schwächen, bis bei vollem Bedeckungsgrad etwa die Kondensationswärme erreicht wird. Dies ist bei den ZnO-getragenen Katalysatoren grundsätzlich anders. Die Wechselwirkung Adsorbat-Katalysator ist wesentlich stärker als an reinem Metall, was auf eine veränderte Elektronenstruktur des „Methanolkupfers" hindeutet. Die mit dem Bedeckungsgrad anwachsende Adsorptionsenergie kann durch die strukturelle Dynamik[110] des Kupfers erklärt werden, in deren Verlauf zusätzliche Zentren entstehen. Das Phänomen wurde auch von Muhler beobachtet,[105e] dort aber als „Artefakt" interpretiert. Eine ähnliche Beobachtung wird auch von Klier[105h] berichtet, der die Wechselwirkung von CO mit elektronenarmem Kupfer oder ZnO erklärt. Nimmt bei einem Bedeckungsgrad von etwa 0,4 die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung zu, so tritt ein neues Phänomen auf. Das Adsorbat beginnt mit ZnO zu reagieren, wodurch die Wechselwirkungsenergie ansteigt. Dies wird in Abbildung 8B sehr deutlich. Man erkennt im Vergleich von Abbildung 8A und B die Wirkung des inhibierenden Promotors Mg für die ZnO-Reduktion in Abbildung 8A und die aktivierende Wirkung von Aluminium auf die Reduktion von ZnO in Abbildung 8B. Die Adsorption von CO_2 auf den Cu-Katalysator mit inhibierter ZnO-Reduktion ist in Abbildung 8C gezeigt. Um eine Querempfindlichkeit durch die mögliche Bildung von $MgCO_3$ auszuschließen, wurde reines nanokristallines MgO zum Vergleich vermessen. Man erkennt das grundsätzlich gleiche Verhalten von CO_2 wie von CO zur dynamischen Freilegung von Adsorbatplätzen, das aber wegen des Fehlens der reduktiven Wechselwirkung von CO_2 mit dem ZnO in ein normales Verhalten hin zu einer graduell schwächeren Adsorption übergeht.

11. Kupfer und Sauerstoff: eine besondere Beziehung

Molekulare Katalysatoren mit Kupfer zeigen eine vielgestaltige Chemie der Wechselwirkung des Elementes mit Sauerstoff in unterschiedlichen Geometrien und Oxidationszuständen.[140] Diese Vielgestaltigkeit der Cu-O-Wechselwirkung gibt es auch auf der Cu-Grenzfläche. Die geometrische Umgebung (flach, rau), die Anwesenheit von Sauerstoff unter der Oberfläche und die Bildung von Oxid-Metall-Grenzschichten im Volumen und an der Oberfläche sind für diese spektroskopisch gut erkennbare chemische Vielfalt[129b,c] verantwortlich. Zählt man nun die mögliche Codotierung mit Zn oder einem anderen Metall hinzu, so ergibt sich lokal eine Vielzahl von möglichen Elektronenstrukturen in Anlehnung an die molekularen Systeme mit ihren komplexen Ligandensystemen, welche die Reaktivität des adsorbierten CO_2 und seiner Folgeprodukte bei katalytischer Reaktion steuern. Einen Eindruck davon erhält man, wenn man die reaktive Oberfläche des Cu/ZnO-Systems[78a] bestimmen will. Unspezifische Adsorption von Stickstoff liefert die geometrische Fläche. Verwendet man weitere Sondenmoleküle mit spezifischer Chemisorption, so erhält man wesentlich geringere „aktive Oberflächen", die sich erwartungsgemäß mit der Wahl des Sondenmoleküls auch noch deutlich unterscheiden.[141] Die Tabelle 3 gibt einen Eindruck der Effekte.

Tabelle 3: Oberflächen in $m^2 g^{-1}$ von zwei Cu/ZnO-Katalysatoren, bestimmt durch Physisorption mit N_2 und durch Chemisorption mit Sondenmolekülen.[a]

Sonde	Cu/ZnO/MgO	Cu/ZnO/Al_2O_3
N_2	95	117
N_2O	4	15
H_2	3	13
CO	17	9
CO_2	15	n.a.

[a] Die Umrechnung adsorbierter Stoffmengen in Oberflächen ist bei Chemisorption grundsätzlich kritisch zu sehen. Sie wurde hier dennoch gewählt, um einen Eindruck der relativen Größenordnungen zu vermitteln.

Die Vorstellung, dass reines Kupfer der alleinige aktive Katalysator sei, ist damit unwahrscheinlich, da die beiden Proben aus Tabelle 3 die gleiche Menge Kupfer mit der gleichen Nanostruktur von 5–10 nm großen Partikeln aufwiesen. Die Vorstellung, dass der Katalysator nur unwesentlich auf die Formalkinetik der Methanolsynthese einwirkt,[71] wird verständlich, wenn man die dynamische Steuerung der aktiven Oberfläche zugrunde legt. Eine Beurteilung der Wirksamkeit nach dem Konzept einer statischen Turnover Frequency[142] kann bestenfalls größenordnungsmäßig zutreffend sein.

Die Fähigkeit von Kupfer, multiple chemische Zustände von Sauerstoff zu stabilisieren, ist von Bedeutung, da die Reduktion von CO_2 eine Redoxchemie darstellt. In der formal einfachen Reaktion (9) werden außer dem Sauerstoffatom auch zwei Elektronen übertragen. Es ist klar, dass hierbei ein Redoxkatalysator wie Cu erforderlich ist. Nimmt man an, dass Elektronen jeweils über die Adsorptionszentren übertragen werden, so ist ein metallisches Zentrum vorteilhaft, das die Fähigkeit aufweist, Sauerstoff als Oxyl zu binden. Dessen Bildung und Reaktivität müsste dann in einer wirklichen Mikrokinetik[143] explizit mit betrachtet werden. Die Feststellung, dass sich in einem Pulsexperiment kein reaktiver Sauerstoff nachwiesen ließ,[43h] besagt nach dem dynamischen Konzept des Systems nicht, dass unter Reaktionsbedingungen nicht doch eine direkte Oxidation von CO stattfinden kann.

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + O \tag{9}$$

Eine weitere Reaktion (aus Abbildung 4, Intermediat **f** nach **k**) ist Reaktion (10). Hierbei wird ein Adsorptionsplatz mit einem Wasserstoffatom getauscht. Wären beide Adsorptionsplätze in **f** identisch, so wäre es schwer zu verstehen, warum ein Sauerstoffatom gebunden bleibt, besonders wenn man in Betracht zieht, dass es unter Reaktionsbedingungen eine große Anzahl von aktivierten Wasserstoff-Atomen gibt. Existiert dagegen etwa eine Stufe im Metall oder ein Fremdatom unter einem Adsorptionsplatz, so wird die Möglichkeit der Reaktion (10) wesentlich leichter verständlich, da die beiden Adsorptionsplätze in **f** nicht mehr identisch sind.

$$HCO_2 \rightleftharpoons HCO(OH) \tag{10}$$

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Analoge Überlegungen gelten für die Form des reagierenden Wasserstoffs. Dieser kann als H-Atom (Radikal), als Hydrid (an Metall) oder als Proton (an einer Oxogruppe) plus Elektron übertragen werden. In jedem Fall ist die Beteiligung des Katalysators erforderlich, und dieser tauscht während der Reaktion zumindest Ladungen mit den Adsorbaten aus. Auch diese Prozesse müssten in einer mikrokinetischen Beschreibung untersucht werden, um beispielsweise die Frage zu klären, ob mehrere der Prozesse parallel aktiv sein können. Illustrativ für die feinen Unterschiede in der Reaktivität von Metall-Wasserstoff-Spezies sind Studien, die belegen,[144] dass CO_2 durch Insertion in eine Metall-H-Bindung eines Dihydridokomplexes aktiviert werden kann und Formiat bildet. Dabei ist die lokale Elektronenstruktur entscheidend, da ein analoger Monohydrido-Komplex keine derartige Reaktivität zeigt und in seinem NMR-Spektrum elektronisch von dem Dihydrido-Analogen unterscheidbar ist. Sowohl Zn wie auch Cu vermögen Hydride als kristalline Substanzen zu bilden, wenn sie aus einer niedervalenten Vorverbindung (M_2O) mit atomarem Wasserstoff umgesetzt werden. Dies ist während der Elektroreduktion gegeben. Durch Synthese aus den Elementen sind solche Hydride nicht herstellbar. Es ist unbekannt, ob bei der Reduktion von Cu_xO unter hohem Wasserstoffdruck Hydride gebildet werden. Es ist bezeichnend, dass die polymere Substanz „CuH“ die gleiche rotbraune Färbung wie Cu_2O aufweist und sogar Restsauerstoff eingelagert enthält. Dadurch gewinnt die Idee, dass elektronenarmes Kupfer für die Reduktion von CO_2 bedeutsam sein soll, eine Dimension hinzu, die sich aus einer bislang nicht erkannten möglichen Bildung des CuH (und seines Hydridadduktes CuH_4^{3-}) als aktive Form ergibt.

Es ist von einer hohen Empfindlichkeit des Ablaufes der Reaktionen aus Abbildung 4 von den lokalen elektronischen Zuständen und den lokalen morphologischen Gegebenheiten[83] auszugehen. Diese sind in der möglichen Vielfalt mit den heute verwendeten Methoden auf der Basis einer Matrix aus Cu-Metall und einer Trägerphase kaum unterscheidbar. Man benötigt unter Reaktionsbedingungen eine oberflächenempfindliche Strukturanalyse,[110b] die selbst keine Verfälschung einer dynamisch auf Redoxzustände ansprechenden Terminierung hervorruft. Nimmt man das System aus der Reaktionsumgebung heraus, so kann sehr wohl ein eindeutiger Oberflächenzustand[47h] gefunden werden, der aber nicht notwendigerweise der reaktivste Zustand ist.[136] Damit wird klar, dass die rigorose Beschreibung eines funktionierenden Katalysators auch heute noch weit entfernt von einer sicher lösbaren Aufgabe ist.[145] Die für den Beobachter verwirrende und scheinbar widersprüchliche Forschungslage, die auch hier skizziert wird, ist zunächst der Tatsache geschuldet, dass unterschiedliche Arbeiten mit unterschiedlichen, aber nicht als solche erkannten Systemen arbeiten (die alle aktiv sein können). Zudem sind die Arbeiten nicht immer kritisch genug gegenüber den methodischen Empfindlichkeiten[88b,113b,146] für den Nachweis einer Struktur, die als Bruchteil einer Monolage vorkommt und unter Standardbedingungen nicht existiert. Viele Aussagen in der Literatur verlieren ihren widersprüchlichen Charakter, wenn man berücksichtigt, mit welchen nicht diskutierten Randbedingungen die manchmal sehr expliziten Aussagen gemacht werden.

Bei milden Reaktionsbedingungen werden unterschiedliche Oberflächenstrukturen koexistieren und daher eine Anzahl von Reduktionsprodukten des CO_2 bilden. Dies geschieht beispielsweise in der Elektroreduktion mit ihrer geringen thermischen Anregung von Restrukturierungen an der Elektrode. In-operando-XAS-Beobachtungen zur Abscheidung von Cu auf einer Goldelektrode zeigten,[97a,116] dass dabei Gemische von Cu^{1+} und etwas Cu^0 resultierend aus der Disproportionierung von Cu^{1+} in Cu^{2+} und Cu^0 entstehen und nicht nur metallisches Kupfer, das als Hauptphase vorkommt. Wird dieses Gemisch dann unter den Bedingungen der elektrochemischen Reduktion von CO_2 in alkalischen Elektrolyten unter stark negativen Potentialen eingesetzt, so mag das resultierende Material nicht nur Kupfer, sondern ein mit Sauerstoff (OH) modifiziertes Metall[102a,147] sein, das demnach andere katalytische Eigenschaften aufweist als reines Kupfer. Sehr einleuchtend ist eine zusätzliche Steuerungsmöglichkeit der Selektivität[47e,97a] über Kupfer mit absichtlich gewählten Vorbehandlungen in Sauerstoff. Ein Schalten zwischen der Bildung von Formiat oder CO kann auch durch den pH des Elektrolyten und damit der Oberflächenkonzentration an H_3O^+ beobachtet werden.[148] Dabei spielt der lokale pH, der durch Diffusionsprozesse an Elektroden[8a] erheblich vom pH des Elektrolyten abweichen kann, die entscheidende Rolle. Dieser beeinflusst das Ausmaß der Bildung von Cu-Oxiden als den in nicht-saurer Umgebung thermodynamisch stabilen Formen der Elektrode. Das Konzept eines durch das angelegte reduktive Potential teilweise inhibierten („frustrierten“) Phasenüberganges[98] zwischen Metall und Oxid dürfte den Zustand aktiver Elektrokatalysatoren in der Hydrierung von CO_2 gut beschreiben.

Unter harschen Bedingungen werden dagegen nur wenige Zustände wie „Legierung“, „Oberflächenoxid“, „Perimeteroxid“ existieren und sich somit nur wenige Produkte bilden, wie bei der Hochdrucksynthese von Methanol. Liegen jedoch stabile Cokatalysatoren wie Übergangsmetallatome und deren niedervalente Oxoverbindungen vor,[66d,e] so können auch unter drastischen Bedingungen neben Methanol höhere Alkohole in relevanten Ausbeuten gewonnen werden. Damit wird klar, dass das Reaktionsnetzwerk aus Abbildung 4 über reaktivem Kupfer vielfältig und auf unterschiedlichen Wegen parallel realisiert werden kann. Die Monotonie der höchst selektiven Methanolsynthese wird durch die einmalige Synergie von Kupfer und Zink, die zu dem einheitlich modifizierten Kupfermetall „Methanolkupfer“ führt, bedingt. Sie ist Folge der langen Optimierung des Katalysators und nicht eine Besonderheit des Systems Kupfer-CO_2-H_2.

12. Schlussbemerkungen

Die Reduktion von CO_2 führt zu einer Palette von Produkten. Einige davon werden als solare Brennstoffe eine strategische Rolle in zukünftigen Energiesystemen mit Kreislaufwirtschaft und Speicherung volatiler erneuerbarer Elektrizität spielen. Sie ermöglichen das Konzept einer chemischen Batterie, mit deren Hilfe nahezu unbegrenzt große Mengen an erneuerbarer Energie gespeichert und transportiert werden können. Die chemische Batterie erlaubt weiter

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

die Nutzung von erneuerbarer Energie in der Mobilität, wo vor allem Hochlastanwendungen nur schwer mit elektrischen Batterien realisiert werden können. Die Ähnlichkeit der physikochemischen Stoffeigenschaften chemischer Batterien mit fossilen Kraftstoffen erlaubt es, heutige Wandler (Motoren und Turbinen) weiter zu nutzen, was mit einer chemischen Batterie „Wasserstoff" nur bedingt möglich ist und zusätzlich eine besondere neue Infrastruktur für den Transport zum Anwender erfordert.

Andere Produkte der Hydrierung von CO_2 werden Teile der Rohstoffbasis der chemischen Industrie verändern. In manchen Fällen wird man durch Einsatz von CO_2 als Synthesebaustein komplexe chemische Produkte auf anderen Wegen als heute herstellen und damit indirekt zur Reduktion der CO_2-Emission der chemischen Industrie beitragen. Alle diese Anwendungen beruhen auf einer grundsätzlich gut verstandenen Chemie des CO_2 in unterschiedlichen Reaktionsumgebungen.

Die Intention der Hydrierung von CO_2 ist die Nutzung von erneuerbarer Energie und nicht die Reduzierung der CO_2-Emissionen. Dafür wäre eine chemische Wandlung viel zu aufwändig. Nicht Gegenstand dieser Erörterung, aber ebenso wichtig bleibt die Vermeidung von CO_2, wozu die Chemie – und hier besonders die Katalyse – noch wesentliche Beiträge liefern kann.

Die wissenschaftliche Arbeit hat wenigen Molekülen wie Methanol und Olefinen eine überwältigende Aufmerksamkeit geschenkt, hinter der eine breite Front chemisch anspruchsvoller Reaktionen zurücksteht. Dies begründet sich mit der nicht immer klar erkannten Herausforderung von Dringlichkeit und Dimension der Skalierung der Prozesse, die auf CO_2 als Rohstoff beruhen. In diesem Bereich sowie bei der Gewinnung und Reinigung von CO_2 (etwa aus Luft) liegen noch zahlreiche ungelöste wissenschaftliche Aufgaben. Umgekehrt beobachtet man zahlreiche grundlagenchemische Arbeiten, die keine Wege aufzeigen, wie sie zu skalierbaren Prozessen in den kommenden zwei Jahrzehnten führen könnten.

Daher ist eine Folgerung dieser Betrachtung, dass Autoren künftiger Arbeiten entweder realistisch die Aussichten auf Beiträge zum Klimaschutz bewerten und bei ihren Experimenten bedenken mögen, oder dass man sich mit der Gewinnung von Erkenntnissen zu einem grundlegenden chemischen Problem befasst und dies auch zum Ausdruck bringt.

Dies gilt auch für die hier besonders betrachtete Literatur zur Synthese von Methanol und höheren Alkoholen. Umfangreiche und höchst detaillierte Studien mit anscheinend widersprüchlichen Aussagen beschreiben ein Reaktionsnetzwerk der Hydrierung von CO_2, das je nach Bedingungen und Katalysator unterschiedlich verzweigt durchlaufen wird. Die vielfältigen Eigenschaften des hier besonders wichtigen Elementes Kupfer in seiner Realstruktur und strukturellen Dynamik werden gerade erst erkennbar. Manche Kontroverse in der Literatur entstand aus einer nicht hinreichend kritisch reflektierten Aussagekraft von Experimenten, die entweder nicht hinreichend oberflächenempfindlich sind oder nicht ausreichend nachweisstark waren oder die die dynamische Antwort eines aktivierten Katalysators nicht ausreichend berücksichtigten. Diese Einsichten verdanken wir zahlreichen herausfordernden Operando-Experimenten. Zudem hat die Theorie wesentliche Impulse gegeben, um Reaktionswege und die sie bedingenden strukturellen Eigenheiten des Katalysators mit atomarer Auflösung zu verstehen. Gleichwohl fehlt eine alle wesentlichen Aspekte des Systems Katalysator-Träger-Reaktionsbedingungen qualitativ wie quantitativ umfassende Beschreibung auch heute noch.

Allerdings ergibt die hier vorgestellte Analyse, dass die Reduktion von CO_2 zu Methanol über die Formiat/RWGS-Route (siehe Abbildung 4) an bifunktionalen Zentren erfolgt, die wahrscheinlich entlang der Perimeterlinie zwischen Kupfer-Metall und teilweise reduziertem ZnO ausgebildet werden. An dieser Line kann auch Oxalat als dimeres aktiviertes CO_2 disproportionieren und HCO bilden, das an metallischen Zentren je nach lokaler Elektronenstruktur entweder auch Methanol bildet oder zu höheren oxidierten Kohlenwasserstoffen führt. Für die Unterscheidung der Wege dürfte das chemische Potential des aktiven Wasserstoffs entscheidend sein. Dieses kann insbesondere in der elektrochemischen Reduktion in weiten Grenzen durch die angelegte Spannung und den lokalen pH-Wert des Elektrolyten variiert werden und somit eine Anzahl von höheren Kohlenwasserstoffen hervorbringen, die in der Gasphasenchemie an Cu/ZnO-Systemen nicht gebildet werden können.

Die allgemeine Ansicht, dass heutige Verfahren für die großtechnische Hydrierung von CO_2 zu Methanol nicht hinreichend stabil seien, wird hier nicht bestätigt.[81] Es ist richtig, dass die Produktivität heutiger Systeme nur technisch ausreichend ist, wenn man die Einsatzgase im Kreislauf führt, was besondere Anforderungen an Reinheit der Gase und Kosten für die Rückführung unter Druck verursacht. Es wurde in der akademischen Arbeit jedoch kein System beschrieben, dass auch nur annähernd eine Chance auf technische Realisation mit weniger oder keiner Rückführung ermöglichen würde. Es scheint, als ob für diese Herausforderung ein grundsätzlich neuer Ansatz benötigt wird, der eventuell ausgehend von CO als Einsatzgas, das aus CO_2 gut zugänglich ist, ein Gemisch von Methanol und höheren Alkoholen produziert. Dafür wären Kraftstoffe eine günstige Anwendung.[49f,53a]

Wenn, wie hier, die Grundlagen einer komplexen Reaktionsführung über ein Netzwerk von Prozessen unklar sind, greift man zu Modellsystemen (Einkristalle aus Kupfer etwa). Man versucht damit die Komplexität zu reduzieren, um über Elementarprozesse und deren Abhängigkeit von der Struktur des Modellkatalysators detaillierte Informationen zu erhalten.[145,149] Mit diesem Verfahren entstanden zahlreiche wichtige Einsichten in den Ablauf der Reduktion von CO_2, die im vorliegen Text angesprochen wurden. Leider wird damit auch derjenige wesentliche Teil der Reaktivität unter Hochleistungsbedingungen, der von Realstruktur und Dynamik der Metalloberfläche ausgeht, bewusst ausgeklammert oder durch mangelnde Nachweise nicht als wesentlich erkannt. Daraus resultieren die „science gaps" der Katalyseforschung. Zu deren Überwindung könnte in Zukunft die Anwendung der künstlichen Intelligenz mit ihren zahlreichen Methoden entscheidend beitragen.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Sehr hinderlich in dieser Hinsicht ist allerdings die lückenhafte und wenig strukturierte Darstellung der umfangreichen und exzellenten Einzelergebnisse. Ein Versuch, die gesamthafte Beschreibung der CO_2-Reduktion an Grenzflächen mittels der modernen Methoden der digitalen Katalyseforschung zu erheben, würde schnell daran scheitern. Daher wäre die vordringliche Konsequenz aus der vorliegenden Arbeit, dass man sich auf eine Standardisierung von Methoden und Beschreibungen künftiger theoretischer und experimenteller Studien über die Hydrierung von CO_2 als einem Rollenmodell für die Durchführung und Dokumentation von Forschung an katalytischen Prozessen einigen sollte. Das Resultat wäre ein „Handbuch", das Standards und allgemeine Arbeitsvorschriften für Synthese, Testung und funktionale Charakterisierung sowie deren Dokumentationen im Rahmen einer zertifizierten Metrologie festlegt. Dies definiert einen Mindeststandard künftiger Arbeiten, ohne die kreative Weiterentwicklung der Forschung einzuengen. Dann würden alle danach ausgeführten Arbeiten eine Datengrundlage bieten,[150] auf der belastbare (komplexe) Struktur-Funktions-Beziehungen und Extrapolationen im Raum der Materialien und den zugehörigen Reaktionsbedingungen möglich würden. Die Bedeutung der Hydrierung von CO_2 für unsere Zukunft würde dies allemal rechtfertigen.

Danksagung

Der Autor bedankt sich bei Dr. Th. Lunkenbein und Dr. S. Wrabetz für Ergebnisse, die sie für Illustrationen (TL: Abbildungen 6 und 7; SW: Abbildung 8) zur Verfügung stellten. Die kritische Kommentierung der Arbeit durch zwei anonyme Gutachter, für die sich der Autor ausdrücklich bedanken möchte, hat wesentlich zur Schärfung der Arbeit beigetragen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Der Autor erklärt, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Chemische Batterien · Energieumwandlung · Methanol · Synthetische Brennstoffe

[1] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1539 – 1548.
[2] B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928 – 935.
[3] C. Ponce de León, A. Frias-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, F. C. Walsh, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 716 – 732.
[4] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359 – 367.
[5] a) F. Asinger, *Methanol, Chemie-und Energierohstoff*, Springer, Berlin, **1985**; b) G. A. Olah, A. Göppert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487 – 498; c) G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636 – 2639; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2692 – 2696.
[6] a) L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi, *Int. J. Hydrogen Energy* **2003**, *28*, 267 – 284; b) C. H. Christensen, T. Johannessen, R. Z. Sørensen, J. K. Nørskov, *Catal. Today* **2006**, *111*, 140 – 144; c) N. Z. Muradov, T. N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 6804 – 6839.
[7] a) R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11019 – 11022; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11164 – 11167; b) A. B. Gallo, J. R. Simoes-Moreira, H. K. M. Costa, M. M. Santos, E. M. dos Santos, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *65*, 800 – 822; c) H. X. Li, D. J. Edwards, M. R. Hosseini, G. P. Costin, *J. Cleaner Prod.* **2020**, *242*, 118475; d) K. Svobodova, J. R. Owen, J. Harris, S. Worden, *Appl. Energy* **2020**, *265*, 114778.
[8] a) Y. Hori, in *Modern Aspects of Electrochemistry, No 42* (Hrsg.: C. G. Vayenas, R. E. White, M. E. Gamboa Aldeco), Springer New York, **2008**, S. 89 – 189; b) R. M. Arán-Ais, D. F. Gao, B. Roldan Cuenya, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2906 – 2917.
[9] J. Lilliestam, S. Hanger, *Energy Res. Soc. Sci.* **2016**, *17*, 20 – 29.
[10] Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. B. Chorkendorff, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, *Science* **2017**, *355*, 146.
[11] a) M. Aresta, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 150 – 183; b) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257 – 284; c) M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müller, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216 – 1240; d) J. Artz, T. E. Müller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, W. Leitner, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 434 – 504; e) C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6254 – 6257; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6392 – 6395; f) C. Steinlechner, A. F. Roesel, E. Oberem, A. Papcke, N. Rockstroh, F. Gloaguen, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Spannenberg, H. Junge, R. Francke, M. Beller, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 578 – 579.
[12] O. Seiferth, K. Wolter, H. Kuhlenbeck, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **2002**, *505*, 215 – 224.
[13] a) J. Klankermayer, W. Leitner, *Science* **2015**, *350*, 629 – 630; b) M. Poliakoff, W. Leitner, E. S. Streng, *Faraday Discuss.* **2015**, *183*, 9 – 17.
[14] a) B. Smit, R. Graham, P. Styring, J. Yao, P. Clough, J. S. M. Lee, N. MacDowell, S. Lyth, G. Rochelle, T. Hills, G. Wilson, C. Petit, J. Kemper, R. Cuellar-Franca, G. Dowson, M. Gazzani, P. Fennell, D. Sutter, C. Scholes, A. Azapagic, R. Bell, J. Gibbins, M. Mazzotti, G. Maitland, S. Brandani, R. Ocone, M. Mota-Martinez, M. Dunstan, P. T. Liang, R. Anantharaman, L. Joss, J. Stolaroff, *Faraday Discuss.* **2016**, *192*, 303 – 335; b) G. Wilson, M. Trusler, J. Yao, J. S. M. Lee, R. Graham, N. Mac Dowell, R. Cuellar-Franca, G. Dowson, P. Fennell, P. Styring, J. Gibbins, M. Mazzotti, S. Brandani, C. Müller, R. Hubble, *Faraday Discuss.* **2016**, *192*, 561 – 579.
[15] a) M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernandez, M. C. Ferrari, R. Gross, J. P. Hallett, R. S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R. T. J. Porter, M. Pourkashanian, G. T. Rochelle, N. Shah, J. G. Yao, P. S. Fennell, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 130 – 189; b) N. Mac Dowell, P. S. Fennell, N. Shah, G. C. Maitland, *Nat. Clim. Change* **2017**, *7*, 243 – 249.
[16] a) P. Tomkins, T. E. Müller, *Green Chem.* **2019**, *21*, 3994 – 4013; b) J. N. Beller, M. Beller, *Faraday Discuss.* **2019**, *215*, 9 – 14.
[17] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724 – 761.
[18] P. K. Naraharisetti, T. Y. Yeo, J. Bu, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3189 – 3202.
[19] a) M. Bender, T. Roussiere, H. Schelling, S. Schuster, E. Schwab, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90*, 1782 – 1805; b) G. Centi, E. A. Quadrelli, S. Perathoner, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1711 – 1731.
[20] Umweltbundesamt, **2020**.
[21] Y. Sun, Z. Lin, S. H. Peng, V. Sage, Z. Sun, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19*, 3097 – 3109.
[22] H. Garcia, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14 – 18.
[23] DECHEMA, *Vol. 2020*, **2019**.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

[24] a) H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953–996; b) S. Perathoner, S. Gross, E. J. M. Hensen, H. Wessel, H. Chraye, G. Centi, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 904–909.

[25] J. C. Abanades, E. S. Rubin, M. Mazzotti, H. J. Herzog, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2491–2499.

[26] E. I. Koytsoumpa, C. Bergins, E. Kakaras, *J. Supercrit. Fluids* **2018**, *132*, 3–16.

[27] A. Abánades, R. K. Rathnam, T. Geissler, A. Heinzel, K. Mehravaran, G. Müller, M. Plevan, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stuckrad, A. Weisenburger, H. Wenninger, T. Wetzel, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 8159–8167.

[28] T. Asefa, K. Koh, C. W. Yoon, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1901158.

[29] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 343–348; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 349–354.

[30] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazabal, J. Perez-Ramirez, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3112–3135.

[31] M. Reuss, T. Grube, M. Robinius, P. Preuster, P. Wasserscheid, D. Stolten, *Appl. Energy* **2017**, *200*, 290–302.

[32] a) F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6278–6289; b) R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2004–2008; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2050–2055.

[33] a) N. A. Bahari, W. N. R. W. Isahak, M. S. Masdar, Z. Yaakob, *Int. J. Energy Res.* **2019**, *43*, 5128–5150; b) R.-P. Ye, J. Ding, W. Gong, M. D. Argyle, Q. Zhong, Y. Wang, C. K. Russell, Z. Xu, A. G. Russell, Q. Li, M. Fan, Y.-G. Yao, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5698.

[34] M. Pérez-Navarro, F. Neese, W. Lubitz, D. A. Pantazis, N. Cox, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2016**, *31*, 113–119.

[35] G. Chen, G. I. N. Waterhouse, R. Shi, J. Zhao, Z. Li, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, T. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17528–17551; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17690–17715.

[36] F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 35–54.

[37] a) F. Nocito, A. Dibenedetto, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* **2020**, *21*, 34–43; b) V. Sang Sefidi, P. Luis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 20181–20194; c) H. Q. Yang, Z. H. Xu, M. H. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, I. Wright, *J. Environ. Sci.* **2008**, *20*, 14–27.

[38] U. Ash-Kurlander, O. Martin, L. D. Fontana, V. R. Patil, M. Bernegger, C. Mondelli, J. Perez-Ramirez, A. Steinfeld, *Energy Technol.* **2016**, *4*, 565–572.

[39] D. P. Kaundinya, P. Balachandra, N. H. Ravindranath, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *13*, 2041–2050.

[40] ENERGY-X, *Vol. 2020*, **2019**.

[41] S. Hariharan, M. Mazzotti, *Chem. Eng. J.* **2017**, *324*, 397–413.

[42] M. B. Jensen, L. G. M. Pettersson, O. Swang, U. Olsbye, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16774–16781.

[43] a) M. Bowker, M. A. Barteau, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **1980**, *92*, 528–548; b) C. Backx, C. P. M. Degroot, P. Biloen, W. M. H. Sachtler, *Surf. Sci.* **1983**, *128*, 81–103; c) H. J. Freund, R. P. Messmer, *Surf. Sci.* **1986**, *172*, 1–30; d) M. R. Prairie, A. Renken, J. G. Highfield, K. R. Thampi, M. Gratzel, *J. Catal.* **1991**, *129*, 130–144; e) F. Solymosi, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 337–358; f) K. J. Williams, A. B. Boffa, M. Salmeron, A. T. Bell, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **1991**, *9*, 415–426; g) K. Nishizawa, T. Kodama, M. Tabata, T. Yoshida, M. Tsuji, Y. Tamaura, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2771–2773; h) M. Muhler, E. Tornqvist, L. P. Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* **1994**, *25*, 1–10; i) H. J. Freund, M. W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *25*, 225–273.

[44] a) M. Mazzotti, R. Baciocchi, M. J. Desmond, R. H. Socolow, *Clim. Change* **2013**, *118*, 119–135; b) V. Prigiobbe, M. Mazzotti, *Chem. Eng. J.* **2013**, *223*, 755–763.

[45] J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7296–7343; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7416–7467.

[46] a) J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 631–675; b) M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709–1742.

[47] a) A. Álvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9804–9838; b) M. Bowker, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4238–4246; c) I. U. Din, M. S. Shaharun, M. A. Alotaibi, A. I. Alharthi, A. Naeem, *J. CO2 Util.* **2019**, *34*, 20–33; d) A. Galadima, O. Muraza, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2019**, *115*, 109333; e) D. F. Gao, R. M. Aran-Ais, H. S. Jeon, B. Roldan Cuenya, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 198–210; f) R. Guil-Lopez, N. Mota, J. Llorente, E. Millan, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, R. M. Navarro, *Materials* **2019**, *12*, 3902; g) T. Koitaya, S. Yamamoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **2019**, *17*, 130–147; h) S. Kuld, M. Thorhauge, H. Falsig, C. F. Elkjaer, S. Helveg, I. Chorkendorff, J. Sehested, *Science* **2016**, *352*, 969–974; i) Y. W. Li, S. H. Chan, Q. Sun, *Nanoscale* **2015**, *7*, 8663–8683; j) L. Martínez-Suarez, N. Siemer, J. Frenzel, D. Marx, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4201–4218; k) M. Ronda-Lloret, G. Rothenberg, N. R. Shiju, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3896–3914.

[48] S. Y. Pan, T. C. Chung, C. C. Ho, C. J. Hou, Y. H. Chen, P. C. Chiang, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 17227.

[49] a) Z. Navas-Anguita, P. L. Cruz, M. Martin-Gamboa, D. Iribarren, J. Dufour, *Fuel* **2019**, *235*, 1492–1500; b) A. Linzenich, K. Arning, D. Bongartz, A. Mitsos, M. Ziefle, *Appl. Energy* **2019**, *249*, 222–236; c) C. Hank, L. Lazar, F. Mantei, M. Ouda, R. J. White, T. Smolinka, A. Schaadt, C. Hebling, H. M. Henning, *Sustainable Energy Fuels* **2019**, *3*, 3219–3233; d) B. R. de Vasconcelos, J.-M. Lavoie, *Front. Chem.* **2019**, *7*, 392; e) B. Niethammer, S. Wodarz, M. Betz, P. Haltenort, D. Oestreich, K. Hackbarth, U. Arnold, T. Otto, J. Sauer, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90*, 99–112; f) S. Deutz, D. Bongartz, B. Heuser, A. Katelhon, L. S. Langenhorst, A. Omari, M. Walters, J. Klankermayer, W. Leitner, A. Mitsos, S. Pischinger, A. Bardow, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 331–343.

[50] a) B. Truffer, J. Schippl, T. Fleischer, *Technol. Forecasting Social Change* **2017**, *122*, 34–48; b) T. Altenburg, E. W. Schamp, A. Chaudhary, *Sci. Public Policy* **2016**, *43*, 464–475.

[51] a) L. Lombardi, L. Tribioli, R. Cozzolino, G. Bella, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2017**, *22*, 1989–2006; b) S. Yeh, J. Witcover, G. E. Lade, D. Sperling, *Energy Policy* **2016**, *97*, 220–234.

[52] a) B. Frank, F. C. Jentoft, H. Soerijanto, J. Kröhnert, R. Schlögl, R. Schomäcker, *J. Catal.* **2007**, *246*, 177–192; b) Á. Mastalir, B. Frank, A. Szizybalski, H. Soerijanto, A. Deshpande, M. Niederberger, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler, *J. Catal.* **2005**, *230*, 464–475; c) B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann, *Appl. Catal. A* **1999**, *179*, 21–29.

[53] a) F. Hoppe, B. Heuser, M. Thewes, F. Kremer, S. Pischinger, M. Dahmen, M. Hechinger, W. Marquardt, *Int. J. Engine Res.* **2016**, *17*, 16–27; b) W. Leitner, J. Klankermayer, S. Pischinger, H. Pitsch, K. Kohse-Höinghaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5412–5452; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5500–5544.

[54] G. Deerberg, M. Oles, R. Schlögl, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90*, 1365–1368.

[55] N. Onishi, M. Iguchi, X. Yang, R. Kanega, H. Kawanami, Q. Xu, Y. Himeda, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1801275.

[56] F. Calaza, C. Stiehler, Y. Fujimori, M. Sterrer, S. Beeg, M. Ruiz-Oses, N. Nilius, M. Heyde, T. Parviainen, K. Honkala, H. Hakkinen, H. J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12484–12487; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12661–12665.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

[57] J. Bernard, E.-M. Köck, R. G. Huber, K. R. Liedl, L. Call, R. Schlögl, H. Grothe, T. Loerting, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 22222–22233.

[58] E. L. Kunkes, F. Studt, F. Abild-Pedersen, R. Schlögl, M. Behrens, *J. Catal.* **2015**, *328*, 43–48.

[59] E. Frei, A. Gaur, H. Lichtenberg, C. Heine, M. Friedrich, M. Greiner, L. Thomas, J.-D. Grunwaldt, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 1587–1592.

[60] Y. Yang, C. A. Mims, D. H. Mei, C. H. F. Peden, C. T. Campbell, *J. Catal.* **2013**, *298*, 10–17.

[61] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**, *336*, 893–897.

[62] P. B. Rasmussen, P. M. Holmblad, T. Askgaard, C. V. Ovesen, P. Stoltze, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Catal. Lett.* **1994**, *26*, 373–381.

[63] M. Behrens, S. Kißner, F. Girgsdies, I. Kasatkin, F. Hermerschmidt, K. Mette, H. Ruland, M. Muhler, R. Schlögl, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1701–1703.

[64] J. Yoshihara, C. T. Campbell, *J. Catal.* **1996**, *161*, 776–782.

[65] T. Kandemir, M. Friedrich, S. F. Parker, F. Studt, D. Lennon, R. Schlögl, M. Behrens, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 17253–17258.

[66] a) M. M. Burcham, R. G. Herman, K. Klier, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4657–4668; b) J. Anton, J. Nebel, C. Gobel, T. Gabrysch, H. Q. Song, C. Froese, H. Ruland, M. Muhler, S. Kaluza, *Top. Catal.* **2016**, *59*, 1361–1370; c) J. Anton, J. Nebel, H. Q. Song, C. Froese, P. Weide, H. Ruland, M. Muhler, S. Kaluza, *J. Catal.* **2016**, *335*, 175–186; d) C. Göbel, S. Schmidt, C. Froese, Q. Fu, Y. T. Chen, Q. S. Pan, M. Muhler, *J. Catal.* **2020**, *383*, 33–41; e) S. Schmidt, C. Gobel, J. Nebel, T. Wiesmann, C. Hamel, A. Reinsdorf, D. Wolf, S. Gehrmann, N. Tenhumberg, M. Muhler, S. Kaluza, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90*, 1465–1475.

[67] a) A. Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1692–1744; b) G. P. Van der Laan, A. Beenackers, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 255–318; c) W. Zhou, K. Cheng, J. Kang, C. Zhou, V. Subramanian, Q. Zhang, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3193–3228.

[68] a) M. Rumayor, A. Dominguez-Ramos, A. Irabien, *J. Cleaner Prod.* **2019**, *225*, 426–434; b) J. K. Lee, I. B. Lee, J. Han, *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *75*, 77–85.

[69] X. Zhen, Y. Wang, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *52*, 477–493.

[70] a) T. J. Goncalves, P. N. Plessow, F. Studt, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 1949–1954; b) P. Haltenort, K. Hackbarth, D. Oestreich, L. Lautenschutz, U. Arnold, J. Sauer, *Catal. Commun.* **2018**, *109*, 80–84; c) L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Haltenort, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, *Fuel Process. Technol.* **2017**, *165*, 27–33; d) C. J. Baranowski, A. M. Bahmanpour, O. Krocher, *Appl. Catal. B* **2017**, *217*, 407–420.

[71] Y. Slotboom, M. J. Bos, J. Pieper, V. Vrieswijk, B. Likozar, S. R. A. Kersten, D. W. F. Brilman, *Chem. Eng. J.* **2020**, *389*, 124181.

[72] M. S. Frei, C. Mondelli, A. Cesarini, F. Krumeich, R. Hauert, J. A. Stewar, D. C. Ferre, J. Perez-Ramirez, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 1133–1145.

[73] O. Martin, A. J. Martin, C. Mondelli, S. Mitchell, T. F. Segawa, R. Hauert, C. Drouilly, D. Curulla-Ferre, J. Perez-Ramirez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6261–6265; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 6369–6373.

[74] F. Studt, M. Behrens, E. L. Kunkes, N. Thomas, S. Zander, A. Tarasov, J. Schumann, E. Frei, J. B. Varley, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1105–1111.

[75] E. L. Kunkes, F. Studt, F. Abild-Pedersen, R. Schlögl, M. Behrens, *J. Catal.* **2015**, *328*, 43–48.

[76] O. Martin, C. Mondelli, D. Curulla-Ferre, C. Drouilly, R. Hauert, J. Perez-Ramirez, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5607–5616.

[77] a) S. Zander, E. L. Kunkes, M. E. Schuster, J. Schumann, G. Weinberg, D. Teschner, N. Jacobsen, R. Schlögl, M. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6536–6540; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6664–6669; b) M. Behrens, G. Lolli, N. Muratova, I. Kasatkin, M. Hävecker, R. Naumann d'Alnoncourt, O. Storcheva, K. Köhler, M. Muhler, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1374–1381.

[78] a) J. Schumann, M. Eichelbaum, T. Lunkenbein, N. Thomas, M. C. Alvarez-Galvan, R. Schlögl, M. Behrens, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3260–3270; b) T. Lunkenbein, J. Schumann, M. Behrens, R. Schlögl, M. G. Willinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4544–4548; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4627–4631.

[79] S. P. Bhaskar, B. R. Jagirdar, *J. Alloys Compd.* **2017**, *694*, 581–595.

[80] J. Nakamura, Y. Choi, T. Fujitani, *Top. Catal.* **2003**, *22*, 277–285.

[81] J. Schittkowski, H. Ruland, D. Laudenschleger, K. Girod, K. Kähler, S. Kaluza, M. Muhler, R. Schlögl, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90*, 1419–1429.

[82] M. Bukhtiyarova, T. Lunkenbein, K. Kähler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 416–427.

[83] J. Zhong, X. Yang, Z. Wu, B. Liang, Y. Huang, T. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1385–1413.

[84] G. Bonura, M. Cordaro, C. Cannilla, F. Arena, F. Frusteri, *Appl. Catal. B* **2014**, *152*, 152–161.

[85] L. Zwiener, F. Girgsdies, D. Brennecke, D. Teschner, A. G. F. Machoke, R. Schlögl, E. Frei, *Appl. Catal. B* **2019**, *249*, 218–226.

[86] Y. Jiang, H. Yang, P. Gao, X. Li, J. Zhang, H. Liu, H. Wang, W. Wei, Y. Sun, *J. CO2 Util.* **2018**, *26*, 642–651.

[87] A. Tarasov, F. Seitz, R. Schlögl, E. Frei, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5537–5544.

[88] a) J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsøe, H. Topsøe, B. S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, *194*, 452–460; b) C. V. Ovesen, B. S. Clausen, J. Schiotz, P. Stoltze, H. Topsøe, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **1997**, *168*, 133–142.

[89] M. S. Duyar, C. Tsai, J. L. Snider, J. A. Singh, A. Gallo, J. S. Yoo, A. J. Medford, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Kibsgaard, S. F. Bent, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15045–15050; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15265–15270.

[90] a) S. Liu, H. B. Zhou, L. Zhang, Z. Ma, Y. D. Wang, *Chem. Eng. Technol.* **2019**, *42*, 962–970; b) S. Schemme, J. L. Breuer, R. C. Samsun, R. Peters, D. Stolten, *J. CO2 Util.* **2018**, *27*, 223–237; c) Y.-J. Liu, X. Deng, L. Jia, W. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 18790–18799.

[91] F. Frusteri, M. Cordaro, C. Cannilla, G. Bonura, *Appl. Catal. B* **2015**, *162*, 57–65.

[92] H. T. Luk, C. Mondelli, S. Mitchell, S. Siol, J. A. Stewart, D. C. Ferre, J. Perez-Ramirez, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9604–9618.

[93] a) M. Schmitz, C. Erken, A. Ohligschlager, J. K. Schnoor, N. F. Westhues, J. Klankermayer, W. Leitner, M. A. Liauw, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90*, 1476–1488; b) P. M. Maitlis, A. Haynes, G. J. Sunley, M. J. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2187–2196.

[94] L. F. Zhang, M. R. Ball, Y. F. Liu, T. F. Kuech, G. W. Huber, M. Mavrikakis, I. Hermans, J. A. Dumesic, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1810–1819.

[95] a) K. J. P. Schouten, E. P. Gallent, M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *716*, 53–57; b) D. F. Gao, I. Sinev, F. Scholten, R. M. Aran-Ais, N. J. Divins, K. Kvashnina, J. Timoshenko, B. Roldan Cuenya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17047–17053; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17203–17209.

[96] C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, *J. Catal.* **2013**, *308*, 237–249.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

[97] a) J. J. Velasco-Vélez, T. Jones, D. Gao, E. Carbonio, R. Arrigo, C. J. Hsu, Y. C. Huang, C. L. Dong, J. M. Chen, J. F. Lee, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, R. Schlög, A. Knop-Gericke, C. H. Chuang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 1485; b) F. Scholten, I. Sinev, M. Bernal, B. Roldan Cuenya, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5496; c) R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. R. Cuenya, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6978 – 6986; d) F. Cavalca, R. Ferragut, S. Aghion, A. Eilert, O. Diaz-Morales, C. Liu, A. L. Koh, T. W. Hansen, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 25003 – 25009.

[98] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3465 – 3520; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3531 – 3589.

[99] a) P. B. Himelfarb, F. E. Wawner, A. Bieser, S. N. Vines, *J. Catal.* **1983**, *83*, 469 – 471; b) G. G. Jernigan, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1994**, *147*, 567 – 577; c) J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, P. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10684 – 10692.

[100] A. Tiwari, H. H. Heenen, A. S. Bjornlund, T. Maagaard, E. Cho, I. Chorkendorff, H. H. Kristoffersen, K. Chan, S. Horch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 1450 – 1455.

[101] a) R. Blume, M. Hävecker, S. Zafeiratos, D. Teschner, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, *J. Catal.* **2006**, *239*, 354 – 361; b) R. Blume, H. Niehus, H. Conrad, A. Bottcher, L. Aballe, L. Gregoratti, A. Barinov, M. Kiskinova, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14052 – 14058.

[102] a) M. S. Spencer, *Catal. Lett.* **1999**, *60*, 45 – 49; b) I. E. Wachs, R. J. Madix, *J. Catal.* **1978**, *53*, 208 – 227.

[103] H. Y. H. Chan, C. G. Takoudis, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 357 – 365.

[104] M. Scherzer, F. Girgsdies, E. Stotz, M.-G. Willinger, E. Frei, R. Schlögl, U. Pietsch, T. Lunkenbein, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 13253 – 13262.

[105] a) H. V. Thang, S. Tosoni, G. Pacchioni, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *483*, 133 – 139; b) V. Dasireddy, B. Likozar, *Renewable Energy* **2019**, *140*, 452 – 460; c) P. Grosse, D. F. Gao, F. Scholten, I. Sinev, H. Mistry, B. Roldan Cuenya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6192 – 6197; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6300 – 6305; d) A. A. Khassin, T. P. Minyukova, T. M. Yurieva, *Mendeleev Commun.* **2014**, *24*, 67 – 74; e) R. Naumann d'Alnoncourt, X. Xia, J. Strunk, E. Löffler, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1525 – 1538; f) T. Ressler, B. L. Kniep, I. Kasatkin, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4704 – 4707; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4782 – 4785; g) C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schüth, *J. Catal.* **2008**, *258*, 334 – 344; h) G. E. Parris, K. Klier, *J. Catal.* **1986**, *97*, 374 – 384; i) S. Kattel, P. J. Ramirez, J. G. Chen, J. A. Rodriguez, P. Liu, *Science* **2017**, *355*, 1296.

[106] a) B. S. Clausen, J. Schiotz, L. Grabaek, C. V. Ovesen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, H. Topsoe, *Top. Catal.* **1994**, *1*, 367 – 376; b) B. S. Clausen, G. Steffensen, B. Fabius, J. Villadsen, R. Feidenhansl, H. Topsøe, *J. Catal.* **1991**, *132*, 524 – 535; c) B. S. Clausen, H. Topsoe, *Catal. Today* **1991**, *9*, 189 – 196.

[107] S. Kuld, C. Conradsen, P. G. Moses, I. Chorkendorff, J. Sehested, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5941 – 5945; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6051 – 6055.

[108] S. Günther, L. Zhou, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, R. Schlögl, R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 114709.

[109] a) J. Schumann, J. Kröhnert, E. Frei, R. Schlögl, A. Trunschke, *Top. Catal.* **2017**, *60*, 1735 – 1743; b) V. Schott, H. Oberhofer, A. Birkner, M. Xu, Y. Wang, M. Muhler, K. Reuter, C. Woell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11925 – 11929; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12143 – 12147.

[110] a) P. C. K. Vesborg, I. Chorkendorff, I. Knudsen, O. Balmes, J. Nerlov, A. M. Molenbroek, B. S. Clausen, S. Helveg, *J. Catal.* **2009**, *262*, 65 – 72; b) A. M. Molenbroek, S. Helveg, H. Topsøe, B. S. Clausen, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1303 – 1311.

[111] a) I. Zegkinoglou, L. Pielsticker, Z. K. Han, N. J. Divins, D. Kordus, Y. T. Chen, C. Escudero, V. Perez-Dieste, B. E. Zhu, Y. Gao, B. Roldan Cuenya, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 8421 – 8428; b) M. Bernal, A. Bagger, F. Scholten, I. Sinev, A. Bergmann, M. Ahmadi, J. Rossmeisl, B. Roldan Cuenya, *Nano Energy* **2018**, *53*, 27 – 36.

[112] J. Ma, N. M. Rodriguez, M. A. Vannice, R. T. K. Baker, *J. Catal.* **1999**, *183*, 32 – 44.

[113] a) T. W. Hansen, J. B. Wagner, P. L. Hansen, S. Dahl, H. Topsøe, C. J. H. Jacobsen, *Science* **2001**, *294*, 1508 – 1510; b) P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Science* **2002**, *295*, 2053 – 2055.

[114] a) R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn, J. B. Bulko, T. P. Kobylinski, *J. Catal.* **1979**, *56*, 407 – 429; b) D. Stirling, F. S. Stone, M. S. Spencer, K. Klier, W. A. Sadykov, J. Haber, L. Leclercq, H. Topsøe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *75*, 1507 – 1518.

[115] J. Schumann, A. Tarasov, N. Thomas, R. Schlögl, M. Behrens, *Appl. Catal. A* **2016**, *516*, 117 – 126.

[116] J.-J. Velasco-Vélez, K. Skorupska, E. Frei, Y.-C. Huang, C.-L. Dong, B.-J. Su, C.-J. Hsu, H.-Y. Chou, J.-M. Chen, P. Strasser, R. Schlögl, A. Knop-Gericke, C. H. Chuang, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 780 – 787.

[117] a) T. Kandemir, I. Kasatkin, F. Girgsdies, S. Zander, S. Kühl, M. Tovar, R. Schlögl, M. Behrens, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 188 – 206; b) T. Kandemir, F. Girgsdies, T. C. Hansen, K.-D. Liss, I. Kasatkin, E. L. Kunkes, G. Wowsnick, N. Jacobsen, R. Schlögl, M. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5166 – 5170; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5271 – 5276.

[118] a) M. W. Roberts, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 451 – 475; b) R. G. Copperthwaite, P. R. Davies, M. A. Morris, M. W. Roberts, R. A. Ryder, *Catal. Lett.* **1988**, *1*, 11 – 19; c) C. T. Au, M. W. Roberts, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *74*, 472 – 474.

[119] C. T. Au, J. Breza, M. W. Roberts, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *66*, 340 – 343.

[120] a) M. Behrens, R. Schlögl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2683 – 2695; b) B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2039 – 2052.

[121] Y. M. Wang, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1875 – 1932.

[122] M. Behrens, A. Furche, I. Kasatkin, A. Trunschke, W. Busser, M. Muhler, B. Kniep, R. Fischer, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 816 – 818.

[123] T. Lunkenbein, F. Girgsdies, T. Kandemir, N. Thomas, M. Behrens, R. Schlögl, E. Frei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12708 – 12712; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12900 – 12904.

[124] M. Behrens, S. Zander, P. Kurr, N. Jacobsen, J. Senker, G. Koch, T. Ressler, R. W. Fischer, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6061 – 6068.

[125] C. S. Le Duff, M. J. Lawrence, P. Rodriguez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12919 – 12924; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13099 – 13104.

[126] Y. N. Trehan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *318*, 107 – 112.

[127] a) B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2039 – 2052; b) R. J. Candal, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 657 – 661.

[128] G. C. Bond, S. N. Namijo, *J. Catal.* **1989**, *118*, 507 – 510.

[129] a) M. T. Greiner, J. Cao, T. E. Jones, S. Beeg, K. Skorupska, E. A. Carbonio, H. Sezen, M. Amati, L. Gregoratti, M.-G. Willinger, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *ACS Catal.* **2018**, *3*, 2286 – 2295; b) M. T. Greiner, T. E. Jones, A. Klyushin, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11825 – 11832; c) M. T. Greiner, T. E. Jones, B. Johnson, T. C. R. Rocha, Z.-J. Wang, M. Armbrüster, M. Willinger, A. Knop-

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Gericke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 25073 – 25089.
[130] M. M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 37 – 44.
[131] a) Y. Z. Hu, R. Sharangpani, S. P. Tay, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, G669 – G675; b) I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, R. Schloegl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7324 – 7327; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7465 – 7468; c) J. Li, J. W. Mayer, *Mater. Chem. Phys.* **1992**, *32*, 1 – 24; d) R. W. Mayer, M. Melzer, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, J. Urban, H. J. Freund, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2003**, *86*, 245 – 250; e) H. Werner, D. Herein, G. Schulz, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1997**, *49*, 109 – 119; f) F. Girgsdies, T. Ressler, U. Wild, T. Wübben, T. J. Balk, G. Dehm, L. Zhou, S. Günther, E. Arzt, R. Imbihl, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 91 – 97.
[132] R. M. Palomino, P. J. Ramirez, Z. Y. Liu, R. Hamlyn, I. Waluyo, M. Mahapatra, I. Orozco, A. Hunt, J. P. Simonovis, S. D. Senanayake, J. A. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 794 – 800.
[133] Z. Liu, A. Rittermeier, M. Becker, K. Kähler, E. Löffler, M. Muhler, *Langmuir* **2011**, *27*, 4728 – 4733.
[134] E. Lam, J. J. Corral-Perez, K. Larmier, G. Noh, P. Wolf, A. Comas-Vives, A. Urakawa, C. Coperet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13989 – 13996; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 14127 – 14134.
[135] a) C. Álvarez Galván, J. Schumann, M. Behrens, J. L. G. Fierro, R. Schlögl, E. Frei, *Appl. Catal. B* **2016**, *195*, 104 – 111; b) M. Mahapatra, J. D. Kang, P. J. Ramiirez, R. Hamlyn, N. Rui, Z. Y. Liu, I. Orozco, S. D. Senanayake, J. A. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 26554 – 26562.
[136] A. M. Abdel-Mageed, A. Klyushin, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, R. J. Behm, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 3645 – 3653.
[137] Q. Pan, B. H. Liu, M. E. McBriarty, Y. Martynova, I. M. N. Groot, S. Wang, M. J. Bedzyk, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Catal. Lett.* **2014**, *144*, 648 – 655.
[138] a) J. Schumann, M. Eichelbaum, T. Lunkenbein, N. Thomas, M. C. Alvarez Galvan, R. Schlögl, M. Behrens, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3260 – 3270; b) S. Kaluza, M. Behrens, N. Schiefenhovel, B. Kniep, R. Fischer, R. Schlögl, M. Muhler, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 189 – 199.
[139] T. L. Silbaugh, C. T. Campbell, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25161 – 25172.
[140] C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 601 – 608.
[141] M. B. Fichtl, J. Schumann, I. Kasatkin, N. Jacobsen, M. Behrens, R. Schlögl, M. Muhler, O. Hinrichsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7043 – 7047; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7163 – 7167.
[142] M. Boudart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 661 – 666.
[143] a) K. Reuter, *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 541 – 563; b) J. Sun, J. W. Thybaut, G. B. Marin, *Catal. Today* **2008**, *137*, 90 – 102; c) P. Stoltze, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 65 – 150; d) L. M. Aparicio, S. A. Rossini, D. G. Sanfilippo, J. E. Rekoske, A. A. Trevino, J. A. Dumesic, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2114 – 2123.
[144] C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 72 – 75.
[145] J. Sauer, H. J. Freund, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 109 – 125.
[146] K. Topsøe, C. V. Ovesen, B. S. Clausen, N. Y. Topsøe, P. E. H. Nielsen, E. Tornqvist, J. K. Nørskov, in *Dynamics of Surfaces and Reaction Kinetics in Heterogeneous Catalysis*, *Bd. 109*, Elsevier Amsterdam, **1997**, S. 121 – 139.
[147] a) A. Knop-Gericke, M. Hävecker, N. Schedel, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2001**, *15*, 27 – 34; b) I. Böttger, B. Pettinger, T. Schedel-Niedrig, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, G. F. Froment, G. C. Waugh, *Self Sustained Oscillations Over Copper in the Catalytic Oxidation of Methanol*, *Bd. 133*, Elsevier Science Amsterdam, **2001**.
[148] A. Seifitokaldani, C. M. Gabardo, T. Burdyny, C. T. Dinh, J. P. Edwards, M. G. Kibria, O. S. Bushuyev, S. O. Kelley, D. Sinton, E. H. Sargent, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3833 – 3837.
[149] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524 – 3535; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578 – 3590.
[150] B. R. Goldsmith, M. Boley, J. Vreeken, M. Scheffler, L. M. Ghiringhelli, *New J. Phys.* **2017**, *19*, 013031.

Manuskript erhalten: 25. Mai 2020
Veränderte Fassung erhalten: 18. August 2020
Akzeptierte Fassung online: 20. August 2020
Endgültige Fassung online: 16. Dezember 2021

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH