Kurzzusammenfassung der Masterarbeit: "Theoretical modelling of the CO_2 hydrogenation to methanol on inverse ZnO/Cu catalysts"

Thomas Reichenbach

betreut durch: PD Dr. Michael Walter, Prof. Dr. Michael Moseler

In den letzten Jahren ist der Anteil erneuerbarer Energien in der Energieversorgung stark gestiegen. Da die Stromproduktion mittels Wind und Sonne zeitlich stark fluktuiert, ist eine effiziente Speicherung dieser Energien notwendig. Der Überschussstrom kann zur elektrolytischen Erzeugung von H_2 benutzt werden. Da H_2 jedoch schwer zu speichern ist, wird derzeit nach gangbaren Wegen gesucht, flüssige Brennstoffe aus H_2 zu gewinnen (power-to-liquid). Die Methanolsynthese aus H_2 und CO_2 ist hierbei eine Möglichkeit. Methanol ist dabei ein Schlüsselintermediat, welches in Kraftstoffe mit verbesserten Verbrennungseigenschaften umgewandelt werden kann.

Industriell wird Methanol bereits über CO/CO_2-Hydrogenierung mit Cu/ZnO-Katalysatoren synthetisiert. Die Methanol-Ausbeute könnte bei niedrigeren Prozesstemperaturen jedoch noch wesentlich gesteigert werden. Zur Optimierung müssen deshalb sowohl die Morphologie der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen als auch die Reaktionsmechanismen besser verstanden werden.

In dieser Masterarbeit werden die grundlegenden chemischen Reaktionen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) simuliert. Der Katalysator wird dabei durch das inverse Zn_xO_y/Cu(111) System modelliert, welches sich in Modellexperimenten als aktiver als die herkömmliche Metall/Oxide Anordnung erweist und den im Experiment beobachteten ZnO-Überzug der Kupfer-Nanopartikel widerspiegelt.

Um ein möglichst repräsentatives Modell zu erhalten, werden Zn_xO_y Cluster auf Cu(111) mittels eines genetischen Algorithmus global strukturoptimiert und auf deren Geometrie sowie Stöchiometrie unter verschiedenen Bedingungen mittels ab-initio Thermodynamik untersucht. Daraus ergibt sich, dass die charakteristische Grenzfläche zwischen Cu und ZnO unter Methanolsynthesebedingungen stark reduziert ist und verschiedene Motive für deren Modellierung in Frage kommen. An einem der Minimalsysteme werden die verschiedenen Methanol-Mechanismen berechnet und verglichen, anschließend werden die entscheidenden Schritte auf die anderen Motive übertragen und ausgewertet um zu zeigen, dass der energetisch günstigste Pfad allgemeine Gültigkeit besitzt. Zusätzlich werden wichtige Barrieren auf ein Molekülsystem transferiert, welches sowohl mit DFT als auch mit höheren quantenchemischen Rechenmethoden ausgewertet wird. Der Vergleich zeigt die Qualität der DFT Rechnungen, die demnach die zugrundeliegenden atomistischen Prozesse korrekt beschreiben können.
Ein Reaktionsmechanismus über das Format-Intermediat erweist sich als energetisch am günstigsten, da ZnO aktiviertes CO_2, im Gegensatz zu anderen Oxiden, nicht ausreichend stabilisieren kann. Diese Stabilisierung kann jedoch durch Dotierung des Katalysators erreicht werden, wodurch eine Art kovalente Bindung des CO_2 zum Oxid entsteht.