

54

FOTO: FRITZ-HABER-INSTITUT DER MPG

Vielseitige Forschungsstation:
In dieser Vakuumapparatur kann das Berliner Max-Planck-Team Experimente mit verschiedenen Instrumenten verfolgen. Die stählerne Halbkugel oben enthält den Analysator, der die Energie von Photoelektronen bestimmt.

TREIBHAUSGAS UNTER STROM

TEXT: KARL HÜBNER

Aus dem Treibhausgas Kohlendioxid sollen künftig wichtige Chemikalien und Kraftstoffe entstehen. Die Chemie würde damit einen großen Schritt hin zu einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft machen. Die Gruppe von Beatriz Roldán Cuenya am Berliner Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft erforscht, wie sich das bewerkstelligen lässt.

Die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre steigt unaufhaltsam – mit den bekannten Folgen fürs Klima. Diesen Trend zu stoppen, ist eine Mammutaufgabe. In einigen Bereichen wie etwa der Müllverbrennung oder der Zementproduktion lässt sich allerdings kaum vermeiden, dass Kohlendioxid entsteht. Immerhin könnte man das Gas aber dort einfangen, wo es frei wird. Und dann etwa in unterirdischen Lagerstätten entsorgen. Oder es könnte als Rohstoff für die Synthese von Kraftstoffen und Chemikalien dienen – eine Art Kohlenstoffrecycling also. Eine solche CO₂-neutrale Produktion hätte gleich zwei positive Effekte: Erstens würde das

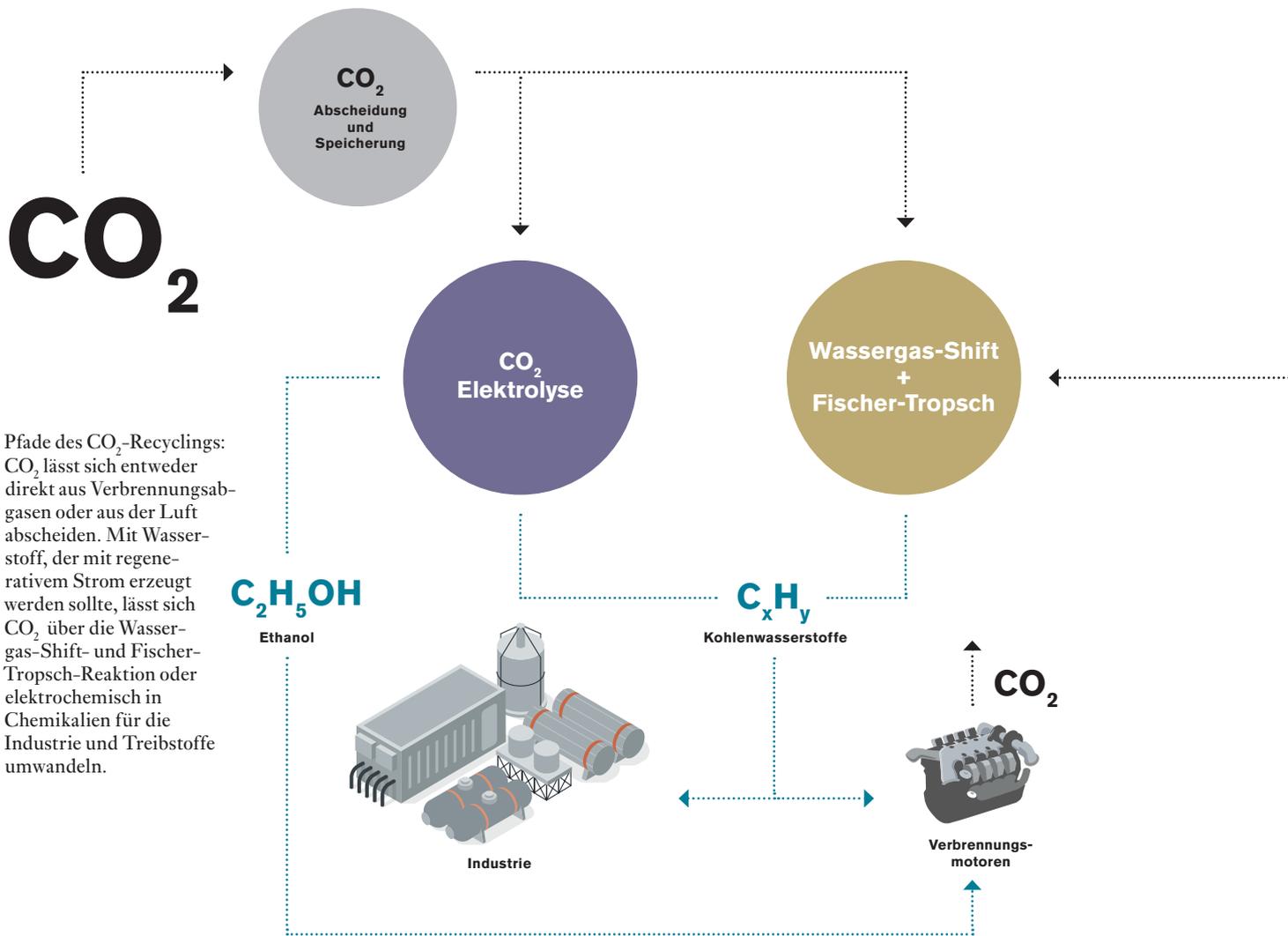
CO₂ dann nicht unmittelbar entweichen, und zweitens ließen sich fossile Rohstoffe sparen.

Weltweit und auch in der Max-Planck-Gesellschaft arbeiten Forschungsgruppen daran, Kohlendioxid als Rohstoff für nützliche Chemikalien zu verwenden (siehe *MaxPlanckForschung* 3/2021). Industriell wird das Gas bereits zusammen mit Wasserstoff zu Methanol umgewandelt, einem wichtigen Grundstoff der chemischen Industrie. Im Einsatz ist darüber hinaus ein Verfahren, das eine Gruppe um Walter Leitner, Direktor am Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, gemeinsam mit einem Team der heutigen Covestro AG entwickelt hat. Damit wird schon seit einigen Jahren ein Polymer für die Herstellung von Schaumstoffen für Matratzen teilweise aus CO₂ gewonnen (siehe *MaxPlanckForschung* 2/2019). Das spart einen Teil des Erdöls, aus dem die entsprechende Poly-

merkomponente üblicherweise gewonnen wird. CO₂ chemisch zu nutzen ist allerdings nicht trivial, weil es ein sehr stabiles Molekül ist. Man muss einiges an Energie zuführen, um es in Reaktionslaune zu versetzen. So findet die genannte Methanolsynthese bei hohem Druck und hoher Temperatur statt. Es gibt jedoch auch den Ansatz, CO₂ nicht mit thermischer Energie, sondern durch elektrische Energie zur Reaktion zu bringen. Dieser elektrokatalytische Weg ist vergleichbar mit der elektrolytischen Wasserstoffherzeugung aus Wasser. Idealerweise sollte der benötigte Strom natürlich jeweils „grün“ sein, also aus Solar- oder Windenergie stammen.

Ein mögliches Produkt der CO₂-Elektrolyse ist Kohlenmonoxid (CO). Zusammen mit Wasserstoff, der auch regenerativ erzeugt sein sollte, lassen sich aus diesem Gas zahlreiche wichtige Grundstoffe der Chemie gewinnen.





Pfade des CO₂-Recyclings: CO₂ lässt sich entweder direkt aus Verbrennungsabgasen oder aus der Luft abscheiden. Mit Wasserstoff, der mit regenerativem Strom erzeugt werden sollte, lässt sich CO₂ über die Wassergas-Shift- und Fischer-Tropsch-Reaktion oder elektrochemisch in Chemikalien für die Industrie und Treibstoffe umwandeln.

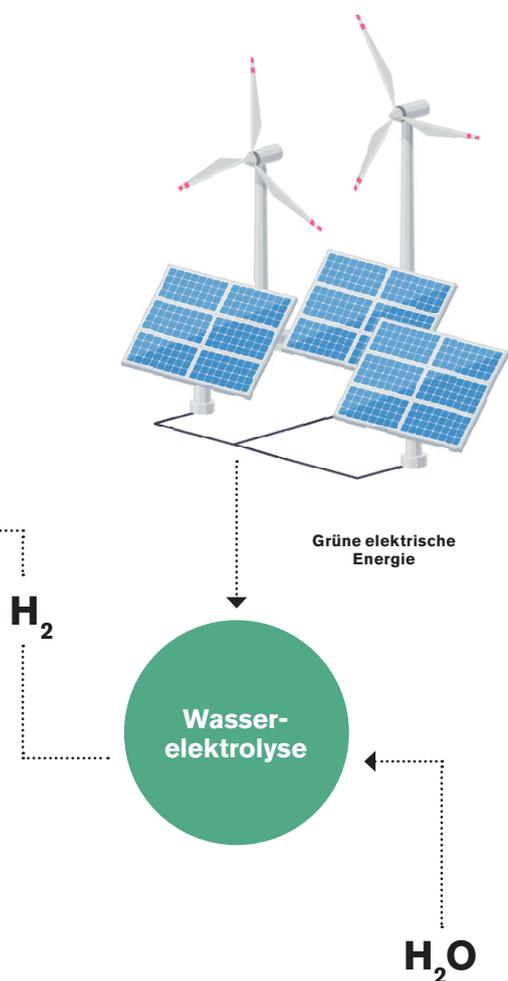
56

nen – und das in einer bereits existierenden industriellen Infrastruktur. Doch daneben gibt es auch die Idee, manche dieser Grundstoffe direkt elektrokatalytisch aus CO₂ (und Wasser) zu erzeugen. Daran forscht auch das Team von Beatriz Roldán Cuenya, Direktorin am Berliner Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. Die Forscherinnen und Forscher haben dabei insbesondere Ethylen (auch als Ethen bekannt) und Ethanol im Blick. „Gerade die sind sehr interessant, weil sie einen hohen Energiegehalt haben und sich leicht lagern lassen“, erklärt Roldán Cuenya. Ethylen sei zudem die Ausgangssubstanz für den mengenmäßig bedeutendsten Kunststoff Polyethylen (PE) und auch ein wichtiger Baustein für viele Chemikalien in völlig unterschiedlichen Branchen. Bislang wird Ethylen

ausschließlich aus fossilen Rohstoffen hergestellt. Ethanol wiederum eignet sich aufgrund seiner guten Verbrennungseigenschaften als Kraftstoff und wird bereits heute Superbenzin beigemischt. Für Roldán Cuenya sind Ethanol und Ethylen auch auf lange Sicht „unverzichtbare molekulare Bausteine der Chemie“. Sie fossilfrei aus CO₂ und grünem Wasserstoff zu erzeugen, hält die Physikerin aus diesem Grund für eine „vorrangige Aufgabe im Rahmen der chemischen Energiekonversion“.

Aus wissenschaftlicher Sicht geht es vor allem darum, für die Erzeugung von Ethylen und Ethanol passende Katalysatoren zu entwickeln. Das machen die Berliner nicht nur für die Elektrolyse von CO₂, sondern etwa auch für die von Wasser, das dabei in Wasser-

stoff und Sauerstoff gespalten wird. Für die Wasserspaltung sucht Beatriz Roldán Cuenyas Team aktuell nach Katalysatoren, welche das für die Sauerstoffbildung gängige, jedoch teure Iridium ersetzen könnten. Das Ziel: die gesamte Elektrolyse und damit auch die Wasserstoffsynthese wirtschaftlicher zu machen. Grüner Wasserstoff ist ein großer Hoffnungsträger, der einmal in sehr vielen Bereichen fossile Rohstoffe ersetzen soll – zum Beispiel in der Stahl- oder der Chemieindustrie. Auch grünes Ammoniak ließe sich damit synthetisieren und könnte auf diese Weise als Speicher für (grünen) Wasserstoff und dessen Transport mit Tankern und durch Pipelines fungieren. Daneben ist Ammoniak der zentrale Ausgangsstoff für die Herstellung von Kunstdünger.



Doch zurück zur CO_2 -Elektrolyse. Die gute Nachricht: Es gelingt bereits, die beiden Wunschsubstanzen Ethylen und Ethanol elektrolytisch aus CO_2 zu gewinnen. Wie das im kleinen Maßstab aussieht, führt Clara Rettenmaier, Mitarbeiterin in Roldán Cuenyas Abteilung, in einem der Labore am Fritz-Haber-Institut vor. Man sieht ein zylindrisches Glasgefäß mit einer farblosen Flüssigkeit, durch die Gasblasen blubbern. In diese Flüssigkeit ragt eine Art Stift, an dessen unterem Ende eine Centmünze montiert ist. „Der Stift ist die Elektrode, an die wir eine Spannung anlegen, um das CO_2 , das sich aus den Gasblasen im Wasser löst, zu reduzieren. Die Kupfermünze ist unser Katalysator“, erklärt die Chemikerin. Die Münze diene als plakatives Vorführobjekt für Besucher. Die tatsächli-

chen Katalysatoren seien viel kleiner und für das menschliche Auge unsichtbar.

An einem Computer neben der Apparatur ruft die Chemikerin mit ein paar Klicks Messkurven auf, die Auskunft über die entstandenen Produkte geben. „Hier, das ist Ethylen“, sagt Clara Rettenmaier und zeigt auf einen Peak. Dann wandert ihr Finger weiter. „Das ist Methan, dort Kohlenmonoxid und hier vorne Wasserstoff“, benennt sie einige der weiteren Ausschläge.

Suche nach dem selektiven Prozess

Damit ist das Problem umrissen, mit dem die Gruppe noch kämpft. „Prinzipiell können aus CO_2 eine ganze Reihe von Verbindungen entstehen, leider oft gleichzeitig“, erklärt Beatriz Roldán Cuenya. Dass die angelegte Spannung auch Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff spaltet, ist ein weiteres Problem. Weil Produktgemische die Weiterverarbeitung aufwendig und teuer machen, sei es für ein ökonomisch lohnendes Verfahren wichtig, eine einzige gewünschte Substanz in möglichst hoher Ausbeute zu erhalten, erklärt Roldán Cuenya.

Die Frage für ihre Forschungsabteilung ist also: Wie kann man die Elektrolyse steuern, sodass möglichst viel Ethylen oder Ethanol entsteht? Klar ist, das geht nur mit dem richtigen Katalysator. Dieser hat grundsätzlich die Aufgabe, die Bindungen in CO_2 zu brechen, bestimmte Zwischenprodukte zu stabilisieren und so neue Bindungen zu ermöglichen. Was genau sich während der Reaktion auf der Oberfläche des Katalysators abspielt – das untersucht das Team von Beatriz Roldán Cuenya.

Bislang ist Kupfer das einzige bekannte Katalysatormaterial, mit dem es überhaupt gelingt, CO_2 elektrochemisch in Verbindungen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen umzuwan-

deln. Nur an Kupfer kommt es im Laufe der Elektrolyse zu der nötigen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kopplung. Ganz offenbar sind die Abstände der Kupferatome im Kupfermetallgitter sowie die Stärke der Bindungen zwischen Kupfer- und Kohlenstoffatomen dafür optimal.

Anders als in der Vorführapparatur finden die eigentlichen Versuche nicht mit einer Kupfermünze, sondern mit winzig kleinen Kupferwürfelchen statt. Diese sogenannten Nanocubes stellt das Berliner Team selbst her. Von den Würfeln müsste man etwa tausend aneinanderreihen, um auf den Durchmesser eines Haares zu kommen. Daher hat das Kupfer in dieser Form pro Gramm eine viel größere Oberfläche als die Centmünze. An der gleichen Menge Kupfer kann damit viel mehr CO_2 reagieren. Die Forschenden fixieren die Katalysatorwürfelchen direkt auf der Elektrode, die sie dann in CO_2 -durchströmtes Wasser halten, dessen Elektrolyseeigenschaften durch gelöstes Kaliumsalz verbessert werden.

57

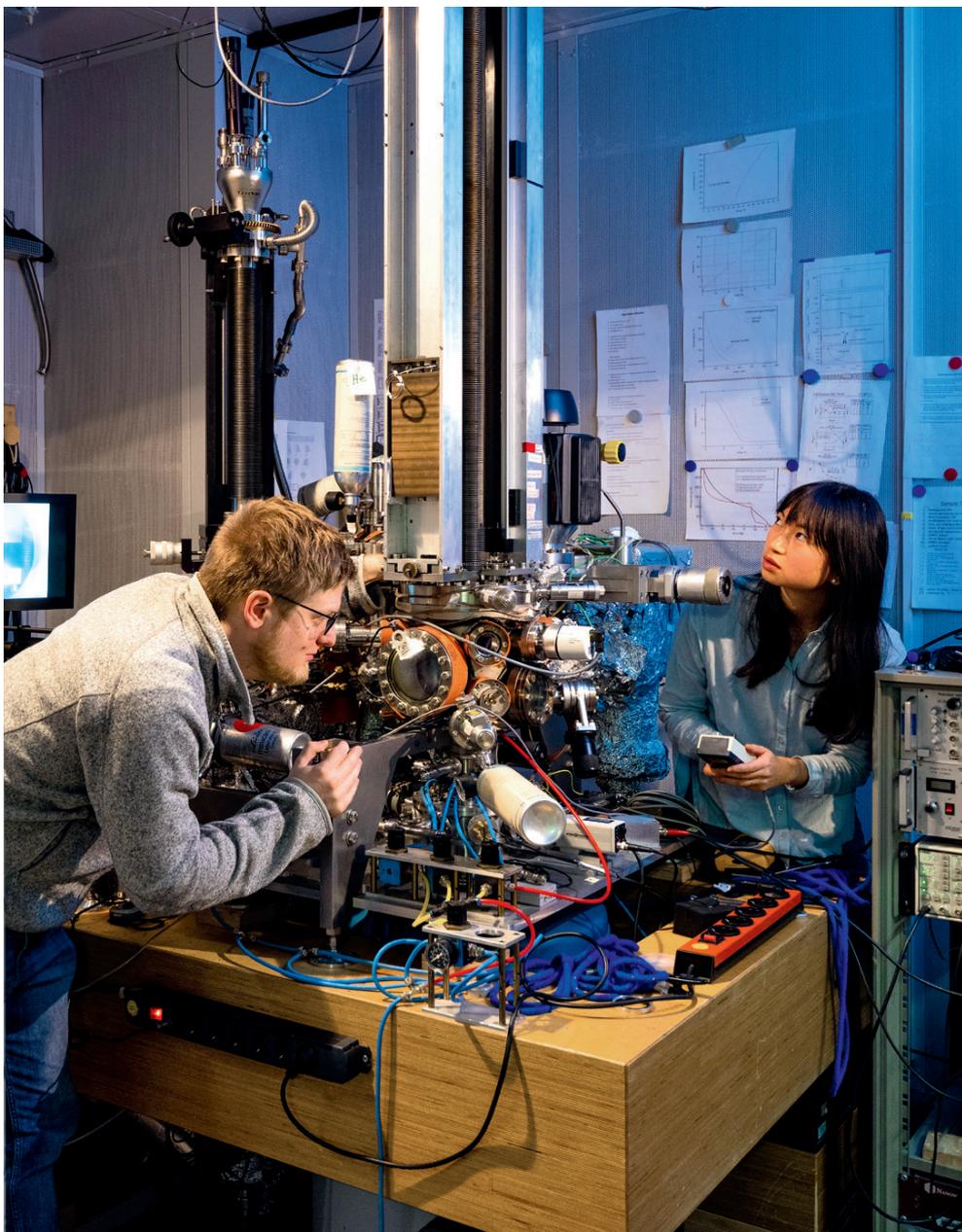
→

AUF DEN PUNKT GEBRACHT

Weltweit arbeiten zahlreiche Forschungsgruppen daran, aus Kohlendioxid Kraftstoffe oder Substanzen für die Chemieproduktion zu gewinnen.

Die Gruppe von Beatriz Roldán Cuenya versucht, mithilfe der Elektrolyse gezielt und mit hoher Ausbeute Chemikalien für die Industrie und Treibstoffe zu erzeugen.

Experimente haben ergeben, dass sich die Reaktion durch die Form und die chemischen Eigenschaften des nötigen Kupferkatalysators bevorzugt zu Ethylen oder Ethanol steuern lässt.



Nanoskopischer Tastsinn: Felix Landwehr und Claudia Khanh-Ly Nguyen justieren ein Rasterkraftmikroskop, mit dem sich Profile von Oberflächen erstellen lassen.

FOTO: FHH / JÜRGEN LOSEL

58

Zwar passt die Elektrolysezelle in eine Kaffeetasse, dennoch füllen die Apparaturen der Berliner Gruppe ganze Räume. Das liegt daran, dass manche Messmethoden umso mehr Platz benötigen, je kleiner die Struktur ist, die man betrachten möchte. Die Forscherinnen und Forscher interessieren sich schließlich, was mit dem Katalysator während der Elektrolyse auf atomarer Ebene passiert – also im Bereich von einem millionstel Millimeter. Um dies in allen chemischen und physikalischen Details sichtbar machen zu

können, verfügt die Abteilung über einen enormen Gerätepark, der sich über etliche große Labors und sogar mehrere Gebäude verteilt. Manche Methoden, wie etwa die Elektronenmikroskopie, haben Beatriz Roldán Cuenya und ihr Team eigens so weiterentwickelt, dass sie auch in der wässrigen Umgebung der Elektrolyse anwendbar sind.

Mitunter müssen mehrere Messtechniken in einem Experiment kombiniert werden. Erst dadurch ließ sich zum

Beispiel erkennen, dass die eigentlich aktiven Zentren des Katalysatormaterials sich nur unter Reaktionsbedingungen ausbilden und sich dabei auch noch ständig verändern. Mithilfe der Flüssigphasen-Elektronenmikroskopie hat das Team inzwischen auch andere Veränderungen des Katalysators während der CO_2 -Elektrolyse sichtbar gemacht. „Wir haben beobachtet, dass die Katalysatorwürfel im Laufe einer Elektrolyse ihre Form und Größe verändern“, erklärt Beatriz Roldán Cuenya. Es ist

klar, dass derlei morphologische Veränderungen auch die katalytischen Eigenschaften beeinflussen. An einen möglichen industriellen Routinebetrieb wäre daher erst zu denken, wenn man weiß, wie sich die aktiven Phasen dieser Katalysatoren stabilisieren lassen.

Eine andere wichtige Sache, die das Team herausgefunden hat: Die aktiven Zentren des Katalysators für die unerwünschte Nebenreaktion, bei der aus Wasser Wasserstoff abgespalten wird, sind andere als jene für die elektrokatalytische Reduktion von CO_2 . Und die Forschenden haben auch herausgefunden, dass es offenbar eine ideale Würfelgröße gibt. „Sind die Würfel zu klein, lösen sie sich einfach ab und lagern sich an anderer Stelle an“, so Roldán Cuenya. Dies sei ein Nachteil, denn durch die Zusammenballungen gehe katalytisch aktive Oberfläche verloren.

Aber auch chemisch verändert sich der Katalysator im Verlaufe der Reaktion, wie eine Untersuchung mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie zeigte. Die Lehrbuchregel, ein Katalysator

verändere sich im Laufe einer Reaktion nicht, stimmt also so pauschal nicht. Anfangs lag der chemische Kuppler aufgrund des Herstellungsprozesses in oxidiert Form vor, doch dann wurde er nach und nach bis zu einem gewissen Anteil zu elementarem Kupfer reduziert. Das Problem: Dieses steuert die Reaktion in eine andere Richtung als das Oxid.

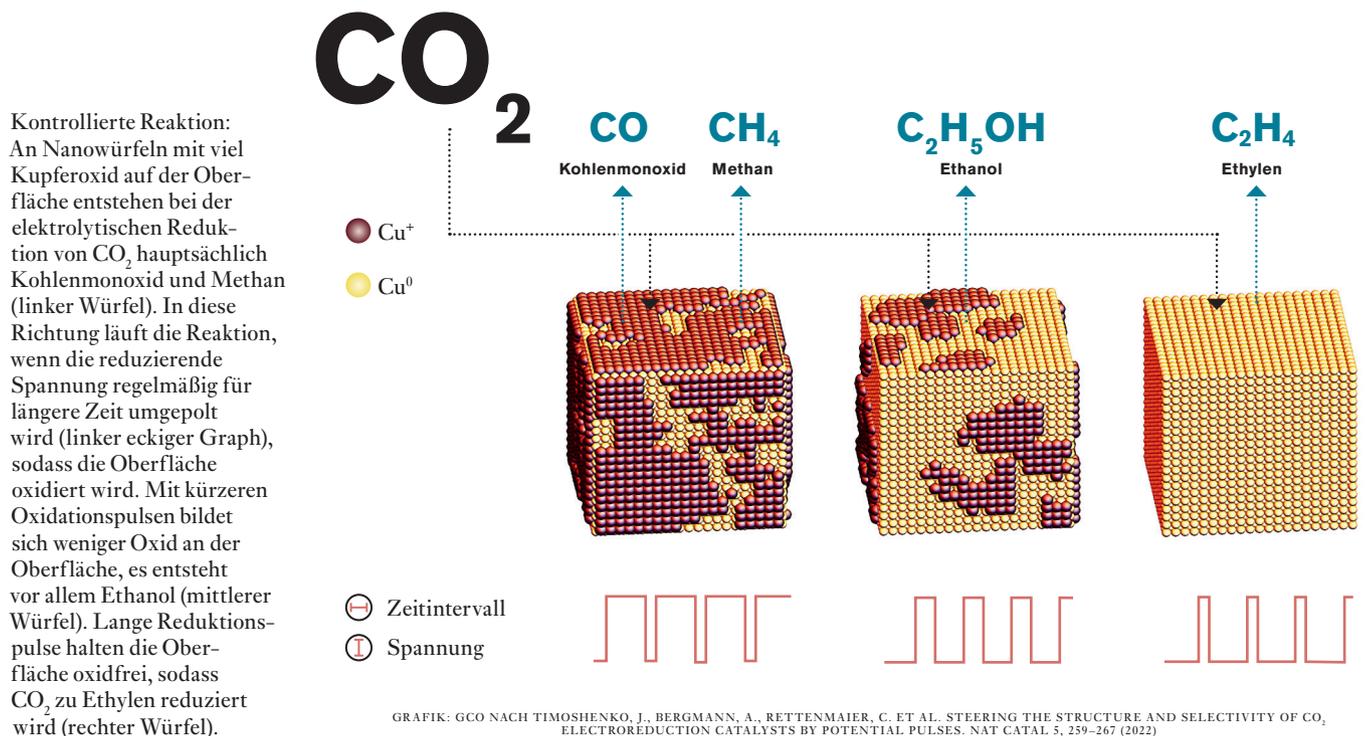
Anti-Aging für den Katalysator

Doch die Wissenschaftler hatten eine pfiffige Idee, wie sich die Umwandlung zu reinem Kupfer im Reaktionsgeschehen kontrollieren lässt: Der Prozess müsste sich nach einer Weile einfach umkehren lassen, indem man eine Spannung mit umgekehrter Polung anlegt. Das sollte die metallischen Kupferatome wieder oxidieren und eine Art Regenerierung des Katalysators bewirken. Die Gruppe startete Versuche, in denen sie die Spannung pulsweise und mit wechselnden Vorzeichen anlegte. In der Tat gelingt es mit diesem Vorgehen, Verände-

rungen auf dem Katalysator rückgängig zu machen. Beatriz Roldán Cuenya spricht von einem Anti-Aging. Der regelmäßige Vorzeichenwechsel bei der Spannung hatte aber noch einen anderen Effekt: Er wirkte als Selektivitätshebel, denn über die Dauer der jeweiligen Pulse lässt sich die Bildung bestimmter Produkte fördern. Lange Reduktionspulse etwa führen bevorzugt zu Ethylen, lange Oxidationspulse zu mehr Kohlenmonoxid. Kombiniert man wiederum kurze Oxidationspulse mit langen Reduktionspulsen von mehreren Sekunden, erhöht dies deutlich die Ausbeute an Ethanol.

Was dabei genau geschieht, hat das Team inzwischen dank seiner umfangreichen Analytik ganz gut sichtbar machen können. So beobachteten die Forschenden, dass dann vermehrt Ethanol synthetisiert wird, wenn sich dünne, ungeordnete Kupferoxid-Anhäufungen auf der Oberfläche des elementaren Kupfers bilden. Ethylen entsteht hingegen offenbar eher an elementarem Kupfer als an oxidiertem. Damit ist plausibel, warum unter anderem lange Reduktionspulse

59



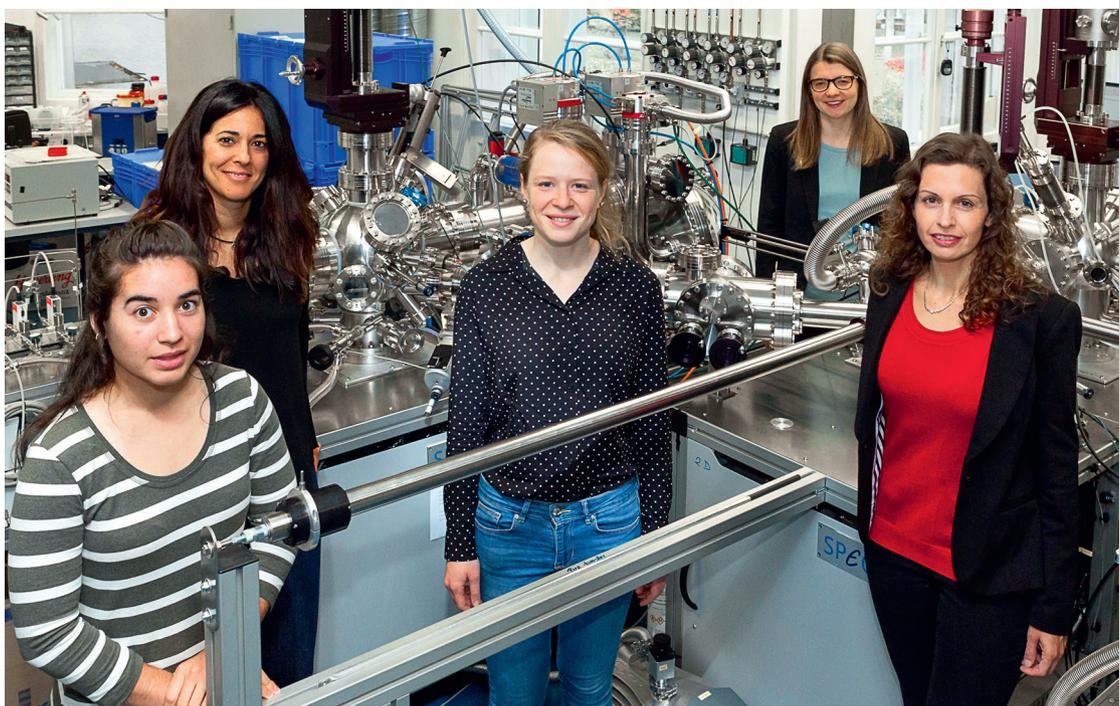


FOTO: FHI / CHRISTIAN TESSMAR

Tiefgang an der Oberfläche: Lara Celeste Chaves, Rosa Maria Arán-Ais, Clara Rettenmaier, Antonia Herzog und Beatriz Roldán Cuenya (von links) untersuchen, wie sich die elektrokatalytische Umwandlung von CO₂ kontrollieren lässt.

60

gerade die Ethylensynthese fördern. Das Team am Berliner Fritz-Haber-Institut erkennt mit seinen Methoden auch, welchen Einfluss beispielsweise Fehlstellen oder Fremdmetallatome im Kupferatomgitter auf die Elektrolyse haben. So stellte sich heraus, dass ein Zusatz von fünf Prozent Silber die Ethanol synthese beflügelt.

Ein Beitrag gegen den Klimawandel

Noch sind all das erste Erkenntnisse zu möglichen Stellschrauben für die Selektivität. „Aktuell geht es vor allem darum, die Mechanismen besser zu verstehen“, betont Beatriz Roldán Cuenya. Und fügt erklärend hinzu: „Man kann einfach keine Sprünge machen, bevor man nicht laufen gelernt hat.“ Will heißen: Noch gibt es einiges zu lernen, bevor man in der Lage

sein wird, den für eine bestimmte Wunschreaktion optimalen Katalysator gezielt designen zu können und in die großtechnische Anwendung zu bringen.

Auch wenn die industrielle Anwendung noch in einiger Ferne liegen mag, so ist es der Max-Planck-Direktorin wichtig, „Grundlagenforschung mit gesellschaftlicher Relevanz“ zu betreiben. In ihren Visionen stellt sich Roldán Cuenya vor, dass solche elektrochemischen Prozesse eines Tages direkt mit CO₂ aus der Luft stattfinden werden. Auch an den dafür benötigten Direct-Air-Capture-Technologien wird bereits vielerorts geforscht. Dem Klimawandel zu begegnen und Energiewirtschaft und Chemie vollkommen neu, nämlich nachhaltig auszurichten – das hält Beatriz Roldán Cuenya für eine der größten gesellschaftlichen Aufgaben. Und sie möchte dazu beitragen, diese Aufgabe zu lösen.

GLOSSAR

ELEKTROLYSE

Mithilfe einer Spannung zwischen zwei Elektroden werden Substanzen in einem Elektrolyten chemisch umgewandelt. Die eine Elektrode (Anode) nimmt dabei Elektronen von einer Substanz im Elektrolyten auf, die andere (Kathode) gibt Elektronen an eine andere Substanz ab.

FLÜSSIGPHASEN-ELEKTRONENMIKROSKOPIE

Die Elektronenmikroskopie bildet mit einem Elektronenstrahl atomare Strukturen ab. Sie erfordert ein sehr gutes Vakuum; Beatriz Roldán Cuenya hat einen Weg gefunden, Proben dennoch auch in Flüssigkeiten zu untersuchen, die normalerweise sofort verdampfen würden.

KATALYSATOR

Ein Stoff, der die energetische Hürde für eine Reaktion senkt und dabei die Bildung bestimmter Produkte erleichtert oder überhaupt erst ermöglicht.

RÖNTGENPHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE

Ein Röntgenstrahl katapultiert aus der Oberfläche einer Probe Elektronen, welche Aufschluss über die chemischen Eigenschaften der Oberfläche geben.

