

Koperclusters als modelkatalysator voor CO₂-omzetting naar methanol

Om de klimaatopwarming te beteugelen moet de atmosferische concentratie van kooldioxide (CO₂) omlaag, zo veel is iedereen nu wel duidelijk. “Hoe kunnen we CO₂ binden?” werd een dringende vraag. Helaas ligt het antwoord niet voor de hand, omdat CO₂ chemisch vrijwel inert is. Een katalysator kan dit probleem verhelpen. Ik heb op moleculair niveau bestudeerd hoe koperclusters – dit zijn moleculen bestaande uit een telbare hoeveelheid koperatomen – als katalysator reageren met CO₂ en H₂ (waterstof) om inzicht te verkrijgen in het proces op de oppervlakte van deze katalysator voor industriële methanolproductie. Met de verkregen kennis kunnen verdere stappen gezet worden om een betere katalysator voor duurzame omzetting van CO₂ te ontwerpen.



Olga Lushchikova voltooide haar master fysieke chemie aan de Radboud Universiteit in 2017. In 2021 promoveerde ze bij het FELIX-laboratorium in Nijmegen op de mogelijke katalytische activiteit van geïsoleerde koperclusters. Sinds november 2021 is ze als Lise Meitner Fellow postdoctoraal onderzoeker aan de Universiteit van Innsbruck. Olga.Lushchikova@uibk.ac.at

Katalysator voor methanol

Een van de mogelijkheden is CO₂ door middel van een katalysator met H₂ om te zetten in methanol, dat vervolgens kan worden gebruikt als brandstof of als grondstof voor andere chemicaliën. Industrieel wordt hiervoor een Cu/ZnO/Al₂O₃-katalysator gebruikt. Deze reactie vereist een hoge temperatuur en een hoge druk (500 K, 50 - 100 bar) wat meer CO₂ produceert dan wordt omgezet tenzij alle energie uit hernieuwbare bronnen komt [1].

Momenteel wordt aangenomen dat er vijf reactiepaden (figuur 1) mogelijk zijn voor de methanolproductie uit CO₂ [2]. Experimenteel is nog niet aangetoond welke daarvan het belangrijkste is en veel studies suggereren dat het reactiepad afhankelijk is van de katalysator. Kennis van de elementaire stappen van CO₂-hydrogenatie op moleculair niveau is daarom essentieel voor het ontwerp van stabielere en efficiëntere katalysatoren.

Koperclusters als modelkatalysator

Potentiële katalysatoren voor de methanolsynthese zijn meestal gebaseerd op

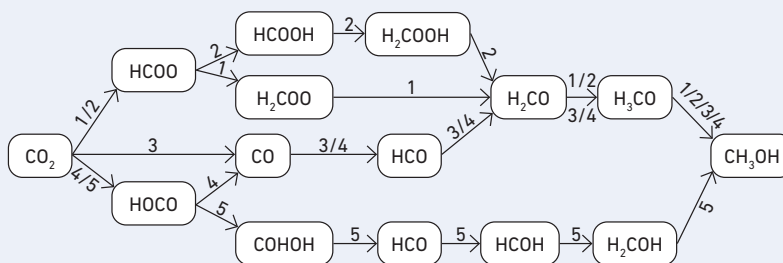
koperhoudende materialen. De reactanten reageren doorgaans op de oppervlaktedefecten van een katalysator en niet op de kristallijne vlakken daarvan. Recent zijn metingen gedaan van de omzetsnelheid van CO₂ tot methanol met modelkatalysatoren gebaseerd op koper. Het bleek dat kleine koperclusters (enkele Cu-atomen) gedeponeerd op polykristallijne Al₂O₃-folie CO₂ efficiënter kunnen hydrogeneren tot methanol onder lagere druk dan een industriële katalysator (Cu/ZnO/Al₂O₃), waar een Cu-laag of grote nanodeeltjes worden gebruikt. [3]. De katalytische werking van de clusters bleek af te hangen van hun grootte. Daarom richt het onderzoek naar katalytisch actieve plekken zich nu op de fundamentele hydrogenatie door goed gedefinieerde koperclusters van CO₂ tot methanol op moleculair niveau.

Structuurbepaling van de reactieproducten

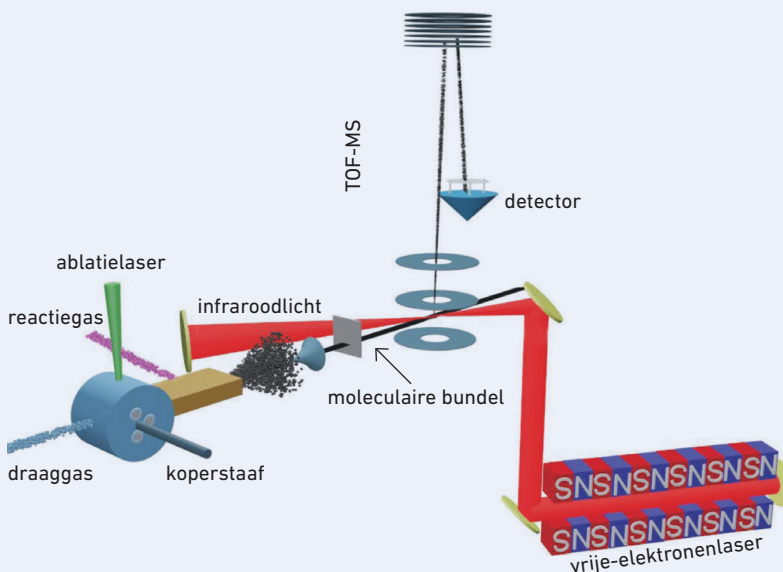
Voor het onderzoek naar de structuur van de reactieproducten werd de experimentele opstelling gebruikt zoals geschetst in figuur 2. Een Nd:YAG-laser verhit lokaal een staaf koper waarbij een

“Potentiële katalysatoren voor methanol-synthese zijn meestal gebaseerd op koperhoudende materialen.”

metaalplasma ontstaat, dit proces wordt ook laserablatie genoemd. Het plasma wordt vervolgens afgekoeld door de botsingen met moleculen van een draaggas, meestal helium. Hierbij vormen zich positieve geladen koperclusters, die daarna worden blootgesteld aan reactanten, zoals CO_2 , H_2 of een mengsel daarvan. De gevormde complexen, oftewel reactieproducten, vormen een moleculaire bundel in vacuüm, die vervolgens wordt blootgesteld aan infraroodlicht afkomstig uit een vrije-elektronenlaser met hoog vermogen en instelbaar golfgetal tussen 70 en 2100 cm^{-1} . Als één van de vibratiefrequenties van een complex gelijk is aan de frequentie van het infraroodlicht, kan het complex de infraroodfotonen absorberen en uiten (figuur 3). De massa's en de hoeveelheid van de ionen die gevormd worden in dit proces, oftewel fragmenten, worden gedetecteerd met een vluchtijdsmassaspectrometer (*time-of-flight mass spectrometry*, TOF-MS). Voor elk golfgetal wordt een massaspectrum opgenomen. Daarna wordt een fragmentpiek in het massaspectrum gekozen en zijn intensiteit geplotted als functie van de lichtfrequentie om infraroodspectra van de verschillende complexen te verkrijgen. De opgenomen spectra bevatten de informatie



Figuur 1. Vijf genummerde mogelijke reactiepaden om met kooldioxide methanol te maken. Bron: [4].



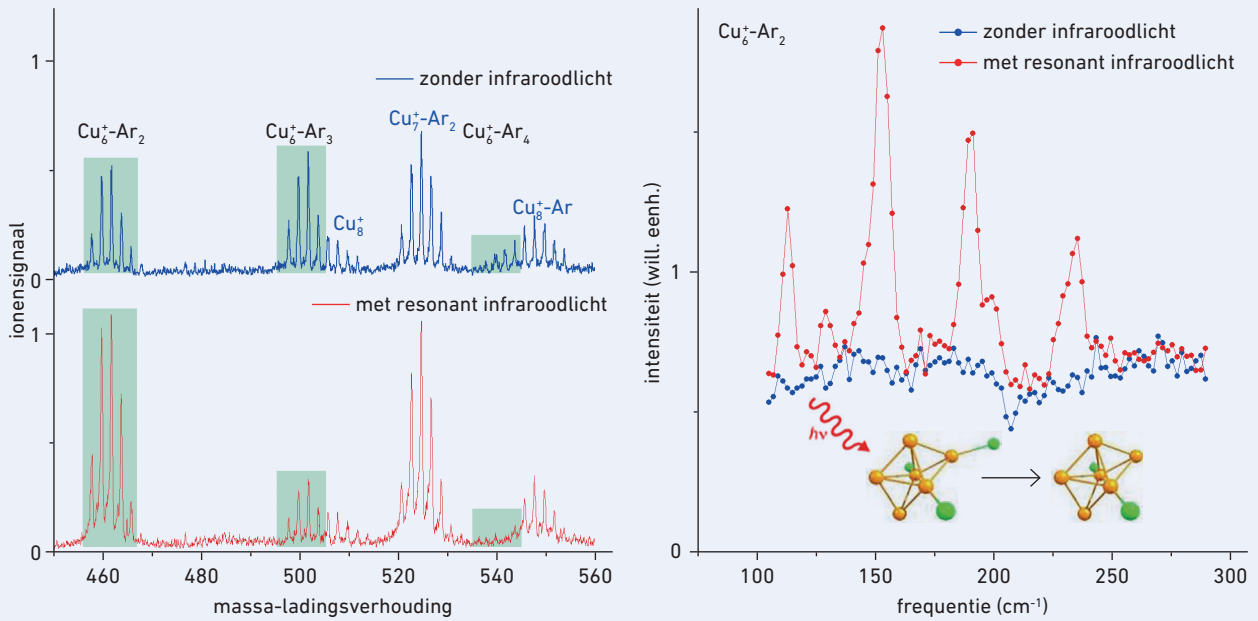
Figuur 2. Schematische weergave van het experiment. Geladen koperclusters gevormd door de laserablatie reageren met een reactiegas. De gevormde complexen worden vervolgens bestraald met infraroodlicht van een vrije-elektronenlaser, waarbij een reeks magneten wordt gebruikt om de eigenschappen van het uitgezonden infraroodlicht, zoals golflengte, te regelen (S: zuidpool, N: noordpool). Absorptie van infrarode fotonen kan leiden tot fragmentatie van de complexen. De fragmenten worden gedetecteerd met *time-of-flight mass spectrometry* (TOF-MS). Bron: aangepast uit [4].

over de vibraties van het bestudeerde complex.

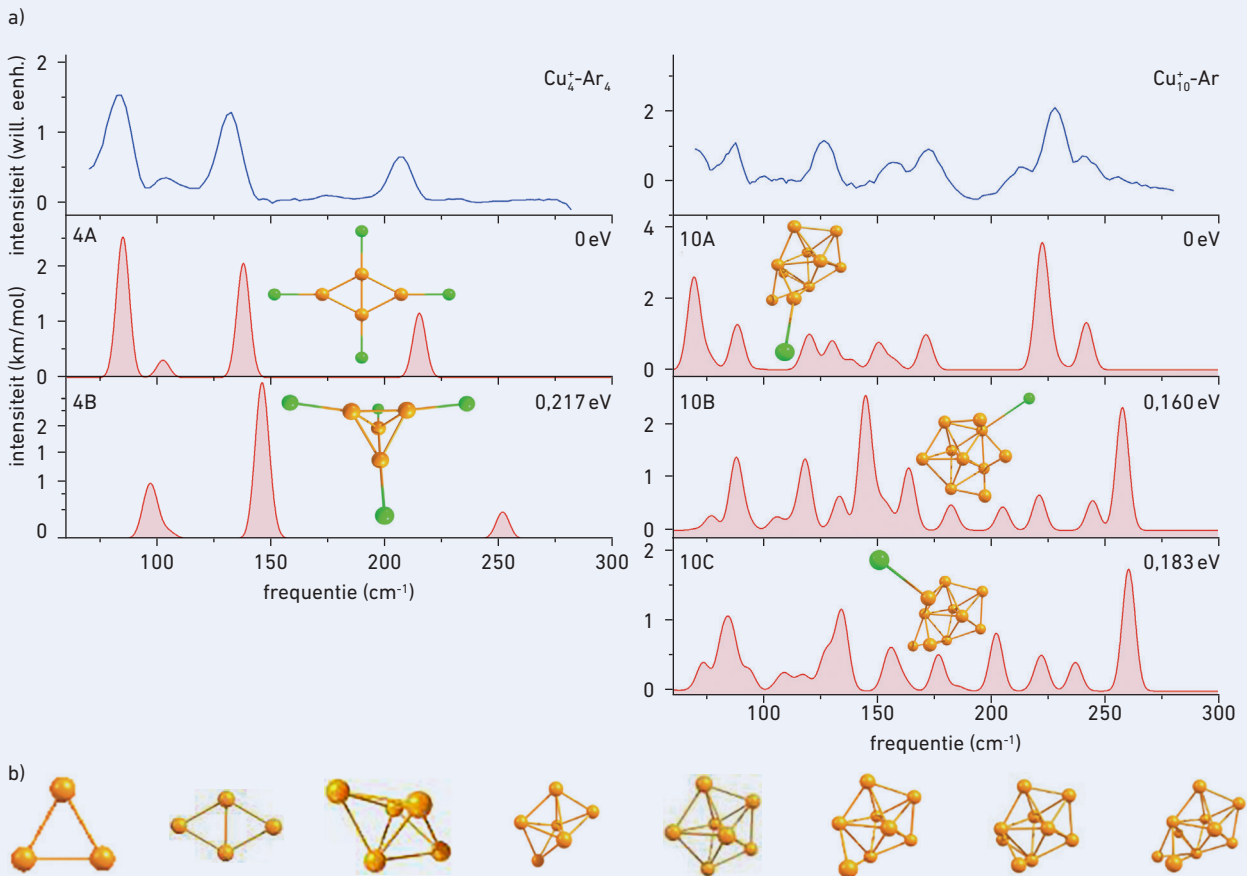
Om met de gemeten vibraties de structuur van het complex te bepalen, worden berekeningen met dichtheidsfunctionaaltheorie (*density functional theory*, DFT) gemaakt. Dit is een quantummechanische methode waarmee onder andere de vibratiefrequenties (eigenfrequenties) en totale energie van het systeem kunnen worden berekend. De berekende vibraties van mogelijke structuren worden daarna vergeleken met de infraroodspectra om de structuur experimenteel vast te stellen.

Structuur van kationische koperclusters

De structuur van de positief geladen, dus kationische koperclusters [5] zelf kan worden bepaald door ze te markeren met argonatomen en het infraroodspectrum van dit complex te meten in het spectrale bereik van 70 tot 280 cm^{-1} (het karakteristieke gebied voor metaal-metaalvibraties). Het markeren met Ar is noodzakelijk omdat de sterke Cu-Cu-bindingen moeilijk te breken zijn, in tegenstelling tot de zwakkere binding van Ar aan het cluster. De experimenteel verkregen spectra worden



Figuur 3. Links: deel van het $\text{Cu}_n^+-\text{Ar}_m$ -massaspectrum gefocust op $\text{Cu}_6^+-\text{Ar}_{2-4}$ -complexen. Boven (blauw): spectrum zonder infraroodlicht. Onder (rood): spectrum met resonant infraroodlicht. De intensiteit van complexen $m=3-4$ is afgenomen, terwijl die van $\text{Cu}_6^+-\text{Ar}_2$ is toegenomen. Rechts: totale intensiteit van het $\text{Cu}_6^+-\text{Ar}_2$ -signaal geplott als functie van de infraroodfrequentie (rood) en het referentiespectrum van hetzelfde complex zonder infrarood (blauw). De koperatomen zijn geel, de argonatomen groen. Bron: aangepast uit [4].



Figuur 4. Links: experimentele (blauw) en berekende spectra (rood) van verschillende $\text{Cu}_n^+-\text{Ar}_m$ -isomeren. Rechts: idem voor $\text{Cu}_{10}^+-\text{Ar}$ met de structuur en de relatieve energie voor elk berekend spectrum. b) Toegekende structuren van Cu_{3-10}^+ . Bron: aangepast uit [5], CC-BY-NC-ND.

vergeleken met berekende spectra van de verschillende isomeren in figuur 4a. Het berekende DFT-spectrum van het ruitvormige isomeer 4A komt beter overeen met het experimentele spectrum dan het tetraëdrische isomeer 4B. Op dezelfde manier kennen we het spectrum van Cu_{10}^+ toe aan een vijfhoekige dubbelpiramide met drie koperatomen aan één kant van het grondvlak. De structuurbepaling van een reeks clusters toont een overgang van een tweedimensionele (vlakke) naar een driedimensionale (ruimtelijke) structuur bij het cluster van vijf atomen. Figuur 4b toont alle gevonden structuren. Bovendien wordt duidelijk dat kationische koperclusters stapsgewijs gevormd worden door toevoeging van telkens één koperatoom.

Adsorptie van H_2 op koperclusters

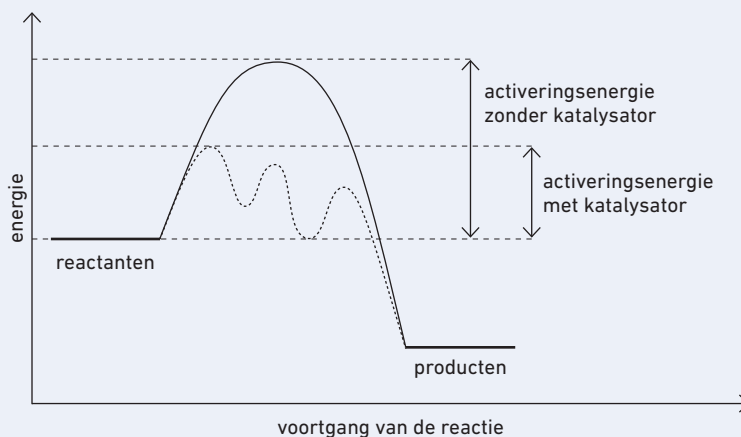
Met kennis van de clusterstructuur onderzocht ik vervolgens de adsorptie van H_2 op de koperclusters [6]. Dit en alle volgende experimenten maakten geen gebruik van een marker; in plaats daarvan werd de teruggaande reactie (desorptie van H_2) gebruikt om infraroodspectra te verkrijgen. Complexen van Cu_n^+ met H_2 voor $n = 4, 6$ en 7 blijken een competitie tussen de dissociatieve en moleculaire adsorptie te vertonen, terwijl H_2 grotendeels dissocieert bij adsorptie op het Cu_5^+ -cluster. Dit wordt verklaard door een hogere berekende bindingsenergie van het waterstofmolecuul aan het $n = 5$ -cluster, wat leidt tot een lagere activeringsenergie. Figuur 5 toont de berekende reactiepaden van H_2 -adsorptie en dissociatie op Cu_4^+ en Cu_5^+ , waaruit blijkt dat de activeringsenergie voor dissociatie van H_2 op Cu_5^+ 0,14 eV lager ligt dan de energie van de reactanten, hetgeen de dissociatie van H_2 mogelijk maakt. De activeringsenergie voor dissociatie van H_2 op Cu_4^+ ligt daarentegen 0,22 eV hoger dan de energie van de reactanten, wat de dissociatie van H_2 verhindert.

Adsorptie van CO_2 op koperclusters met en zonder H_2

Vervolgens heb ik de producten onderzocht die gevormd worden

WERKING VAN EEN KATALYSATOR

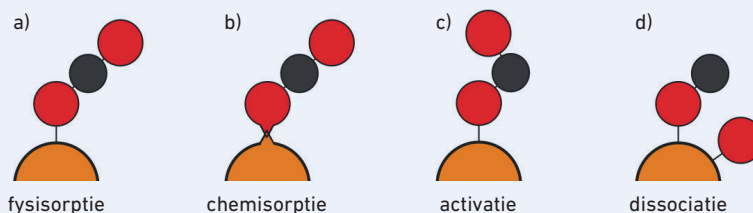
De chemische transformatie van CO_2 is onmogelijk zonder een katalysator die alternatieve reactiepaden kan bieden voor het vormen van laagenergetische overgangscaplexen resulterend in een algehele verlaging van de activeringsenergie. Deze wordt bepaald door het verschil tussen energie van de reactanten en de hoogste energie van de overgangscaplexen.



Schematische weergave van de werking van een katalysator. Ononderbroken lijn: originele energiebarrière van de productformatie; stippellijn: alternatief reactiepad met nieuwe overgangscaplexen. Bron: aangepast uit [4].

INTERACTIES TUSSEN KATALYSATOR EN REACTANT

Moleculaire adsorptie impliceert dat het molecuul intact blijft, terwijl bij dissociatieve adsorptie een binding wordt verbroken.

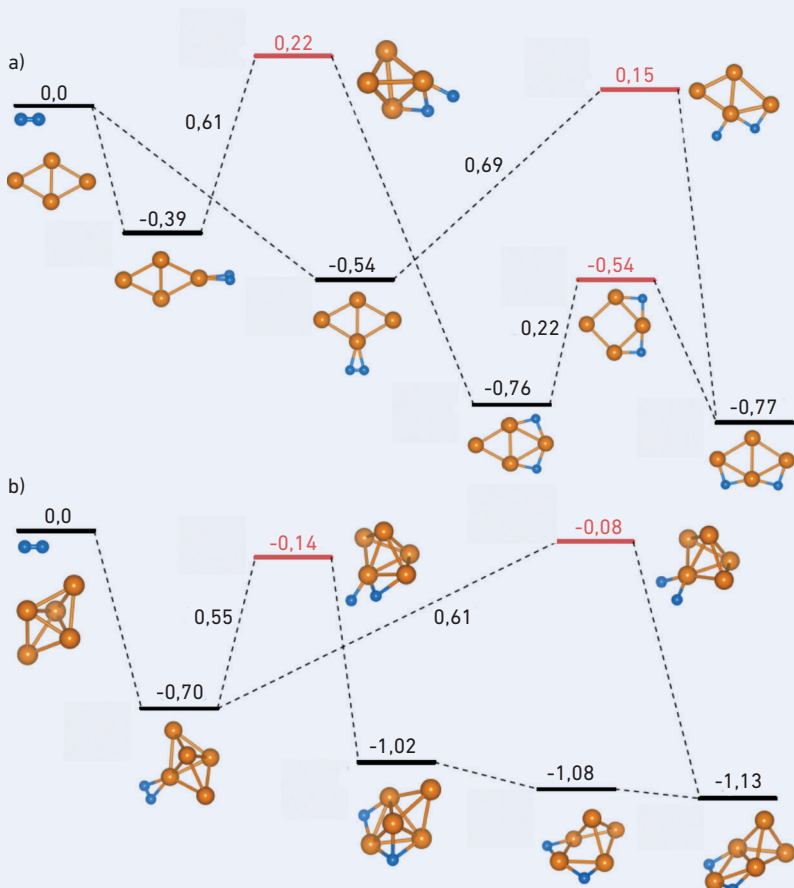


- a) Fysisorptie: zwakke fysische binding aan het oppervlak van de katalysator.
- b) Chemisorptie: zwakke chemische binding aan de katalysator.
- c) Activatie: verandering van de structuur van de reactant door de katalysator.
- d) Dissociatie: door de katalysator wordt een binding in de reactant verbroken.

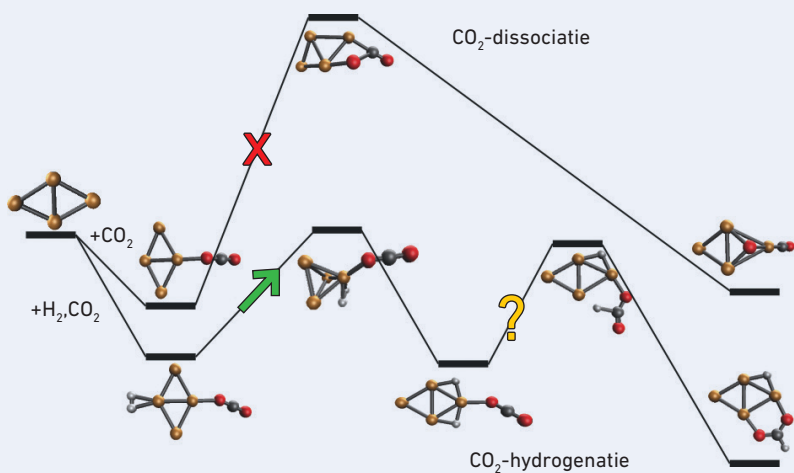
door de adsorptie van alleen CO_2 op Cu_{7-25}^+ , evenals van CO_2 en H_2 samen op Cu_{4-7}^+ [7]. Dit experiment is de logische voortzetting van het voorgaande waarbij het onderzoek zich richtte op de binding van individuele H_2 - en CO_2 -moleculen aan Cu_n^+ -clusters. Voor dit experiment werd het onderzochte spectrale bereik uitgebreid naar 120 - 2100 cm^{-1} om behalve cluster-

vibraties ten gevolge van CO_2 ook mogelijke CO -strekvibraties (circa 2000 cm^{-1}) te observeren die wijzen op dissociatie van CO_2 . Experimenteel vond ik geen verschil tussen spectra van $\text{Cu}_{10}^+ - \text{CO}_2$ en $\text{Cu}_{10}^+ - \text{Ar}$ tussen 100 en 300 cm^{-1} , het metaal-metaalvibratiebereik, wat suggereert dat de clusterstructuur onveranderd blijft. Er werd zowel op de

ONDERZOEK



Figuur 5. Zwart: berekende reactiepaden voor H₂-dissociatie op Cu₄⁺ (a) en Cu₅⁺ (b) met relatieve energieniveaus in eV (—), activeringsenergie in eV (---) en bijbehorende structuur. Rood: overgangscapex met energieniveau. De koperatomen zijn geel, de waterstofatomen blauw. Bron: [6], CC-BY-NC-ND 4.0.

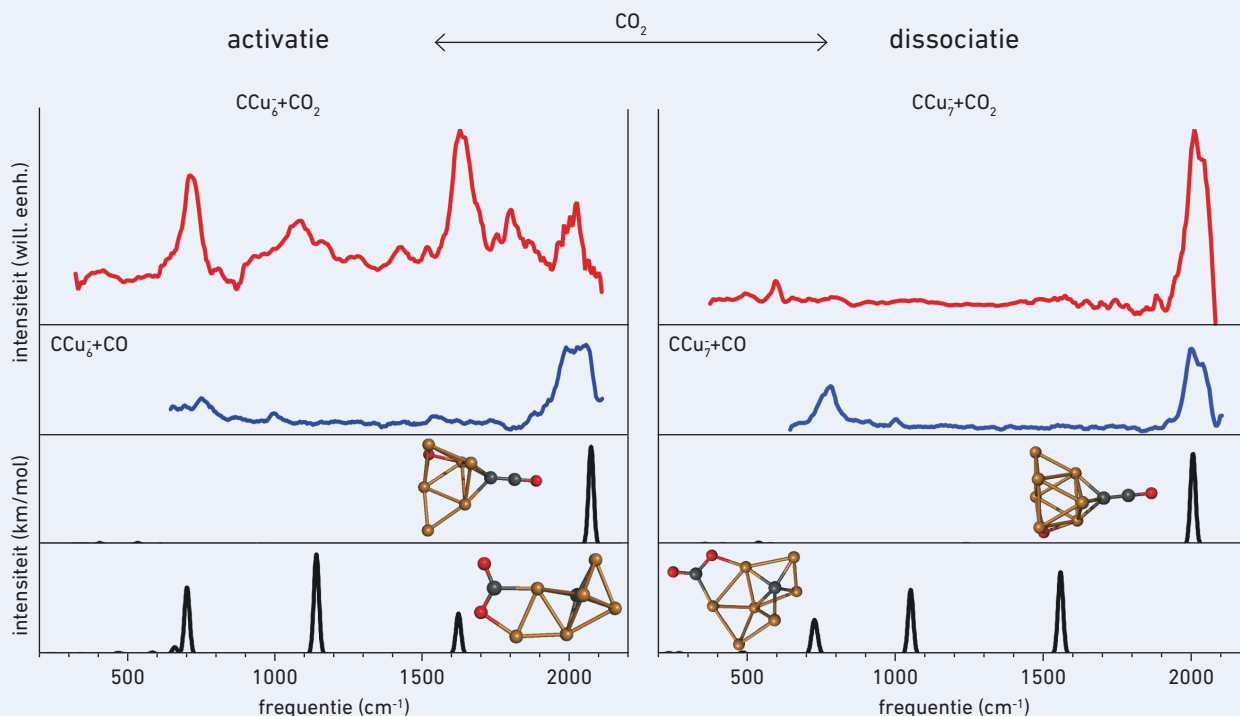


Figuur 6. Reactiepaden voor de dissociatie en hydrogenatie van CO₂ naar formiaat worden onderzocht. De dissociatie van CO₂ op Cu₄⁺ wordt belemmerd door een hoge activeringsenergie (aangegeven met een rood kruis), wat resulteert in de waarneming van alleen complexen met fysisorbeerde CO₂ op de cluster in experimenten. Wanneer CO₂ en H₂ samen worden geabsorbeerd op Cu₄⁺, worden meerdere complexen gevormd (aangegeven met groene pijlen), die het begin van het reactiepad naar formiaat aangeven (aangeduid met een geel vraagteken), hoewel formiaat zelf nog niet is waargenomen onder de huidige experimentele omstandigheden. Bron: aangepast uit [7], CC BY 3.0 DEED.

kale koperclusters zonder H₂ als op de clusters waar al H₂ aanwezig was geen CO₂-activatie waargenomen. CO₂ bindt zich via een van de zuurstofatomen aan de clusters in end-on-configuratie, terwijl H₂ moleculaire en dissociatieve adsorptie vertoont. Gedetailleerd theoretisch onderzoek verklaart de mogelijke reactiepaden van de omzetting van CO₂ uit een verlaging van de dissociatiebarrière van CO₂. Dit komt door de vorming van een thermodynamisch gunstig complex van Cu_n⁺ en H₂, zoals aangegeven in figuur 6. De energiebarrière is echter niet voldoende verlaagd om CO₂-hydrogenatie experimenteel waar te nemen. De combinatie van de experimenteel gevonden structuren en het berekende potentiële energieoppervlakte wijst erop dat de reactie tot methanol zou kunnen verlopen via een formiaat-tussenproduct, oftewel HCOO (figuur 1, pad 1 en 2), wat een gunstiger tussenproduct van CO₂-hydrogenatie is dan directe CO₂-dissociatie.

Lading en grootte belangrijk voor dissociatie en activatie van CO₂

Uit het bovenstaande kan worden geconcludeerd dat kationische Cu-clusters CO₂ niet kunnen activeren en dat onderzoek naar negatieve, dus anionische Cu-clusters gewenst is. Carbidesubstraten zijn veelbelovende kandidaten om de katalytische activiteit van Cu-clusters te versterken. Het zou kunnen dat de koolstofatomen van de drager naar de Cu-deeltjes migreren en een rol spelen in het activeringsproces. Om dit te bestuderen heb ik ook de reactieproducten van CO₂ met anionische kopercarbiden (CCu_n⁻, n = 6-10) onderzocht [8]. In tegenstelling tot de kationische koperclusters blijkt hier dat de activatie en dissociatie van CO₂ afhangt van de grootte van het cluster. Een voorbeeld daarvan is het verschil in activiteit tussen CCu₆⁻ en CCu₇⁻ (figuur 7). Waar CCu₆⁻ slechts een activatie laat zien met een duidelijk gebogen CO₂ blijkt CCu₇⁻ het CO₂ te klieven met als resultaat een CO-molecuul, waardoor het spectrum



Figuur 7. Structuurtoekenning van CO₂-complexen met CCu₆ (links) en CCu₇ (rechts). Infraroodspectra met multifotondissociatie (IRMPD) van kopercomplexen met CO₂ (rood), referentiespectra van het controle-experiment van dezelfde clusters met CO (blauw) en berekende spectra met geactiveerd of gedissocieerd CO₂ op de cluster (zwart). Bron: aangepast uit [8], CC BY 3.0 DEED.

sterk lijkt op dat van het controle-experiment van CCu₇ met CO. Die dissociatie wordt waargenomen voor $n=7-9$, terwijl $n=6$ en $n=10$ slechts activeren, maar niet dissociëren. Een mogelijke verklaring hiervoor is ver-

Conclusie

De combinatie van infraroodspectroscopie en DFT-berekeningen heeft zich bewezen als krachtig hulpmiddel voor de structurele identificatie van cluster-molecuulcomplexen. Hoewel

hydrogenatie van CO₂ op de actieve plaatsen van een Cu-katalysator gaan begrijpen. Dit biedt uitzicht op een mogelijk betere katalysator voor recycling van CO₂.

“De activatie en dissociatie van CO₂ hangen af van de grootte van het cluster.”

schil in de mate van de ladingsdonatie van het cluster in de orbitaal van CO₂. De toevoeging van een tweede koolstofatoom uit het carbidesubstraat aan het cluster remt de dissociatie, waardoor met uitzondering van C₂Cu₅, alleen geactiveerde adsorptie van CO₂ op de C₂Cu_{*n*}-clusters met $n=3-8$ plaatsvindt.

nog niet helder is welke eigenschappen wenselijk zijn voor de katalysator, is al wel duidelijk dat H₂ op kationische clusters kan dissociëren en CO₂ op anionische clusters. Het blijkt tevens dat de productie van methanol uit H₂ en CO₂ hoogstwaarschijnlijk via het tussenproduct formiaat verloopt. Met deze resultaten kunnen we de

REFERENTIES

- 1 M. Behrens et al., The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts, *Science* **336**, 893-897 (2012).
- 2 Ping Liu et al., Theoretical perspective of alcohol decomposition and synthesis from CO₂ hydrogenation, *Surf. Sci. Rep.* **68**, 233-272 (2013).
- 3 C. Liu et al., Carbon Dioxide Conversion to Methanol over Size-Selected Cu_n Clusters at Low Pressures, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8676-8679 (2015).
- 4 O.V. Lushchikova, The structure and reactivity of gas-phase copper clusters, ISBN: 978-94-6419-249-0, PhD Thesis, Radboud University, Nijmegen (2021).
- 5 O.V. Lushchikova et al., Structure Determination of Cationic Cu Clusters by IR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 2151 (2019).
- 6 O.V. Lushchikova et al., IR spectroscopic characterization of H₂ adsorption on cationic Cu_n⁺ ($n=4-7$) clusters, *J. Phys. Chem. A* **125-14**, 2836-2848 (2021).
- 7 O.V. Lushchikova et al., IR spectroscopic characterization of the co-adsorption of CO₂ and H₂ onto cationic Cu_n⁺ clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 26661-26673 (2021).
- 8 O.V. Lushchikova et al., Tuning the degree of CO₂ activation by carbon doping Cu_n⁺ ($n=3-10$) clusters: an IR spectroscopic study, *Faraday Discuss.* **242**, 252-268 (2023).