

Metanolisynteesin laskennallinen tutkimus Cu/ZnO-katalyyteillä

Pro Gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
24.09.2021
Matti Salmela

TIIVISTELMÄ

Metanolisynteesi on tärkeä reaktio teollisuuskemikaalien tuottamiselle ja lisäksi potentiaalinen keino hidastaa ilmastonmuutosta. Reaktiossa käytettäviä bifunktionaalisia Cu/ZnO/Al₂O₃-katalyyttejä on tutkittu paljon vuosien varrella, mutta yksimielisyyttä katalyytin aktiivisesta kohdasta ja reaktiomekanismista ei ole saavutettu. Viimeisimmät tutkimukset ovat kuitenkin osoittaneet, että ristiriitaiset tulokset aktiivisen kohdan luonteesta johtuvat tutkimusten välillä poikkeavista reaktio-olosuhteista. Todennäköisin aktiivinen kohta on kuparin ja sinkkioksidin rajapinta. Reaktiomekanismina toimii todennäköisesti formiaatin kautta etenevä reitti.

Tutkimusprojektissa testattiin yksinkertaisia laskennallisia malleja nanorakenteisen sinkkioksidin ja kuparipinnan rajapinnasta. Malleilla tarkasteltiin hiilidioksidin adsorptiota ja formiaatin vedytysreaktioita. Hiilidioksidin adsorptio mallipinnoille oli lievästi endotermistä tai termoneutraalia. Pinta aktivoi molekyylin, mikä havaittiin muutoksina pinnan ja molekyylin elektronirakenteissa sekä molekyylin taipumisena. Formiaatin vedytysreaktioiden reaktioentalpiat ovat malleilla yli 1 eV eli hyvin endotermisiä. Käytetyn mallin puutteiden vuoksi reaktioille ei pystytty määrittämään aktivaatioenergioita.

ESIPUHE

Tämä Pro gradu -tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen fysikaalisen kemian osastolle. Kirjallinen osa kirjoitettiin talven ja kevään 2021 aikana ja kirjallisuus hankittiin pääasiassa vuoden 2020 aikana. Kirjallisuuden etsimiseen käytettiin Google Scholar ja Web of Science -palveluita. Tutkimusprojekti suoritettiin kevään ja kesän 2021 aikana käyttäen Jyväskylän yliopiston Oberon ja Puck-laskentaklustereita. Työn ohjaajana toimi professori Karoliina Honkala.

Kiitän ohjaajaani Karoliina Honkalaa mielenkiintoisesta aiheesta ja ohjauksesta työn aikana. Lisäksi kiitän väitöskirjatutkija Aku Lempeltoa ja tutkijatohtori Lars Gelliä teknisestä tuesta. Kiitokset kuuluvat myös kaikille ihmisille, joihin olen saanut tutustua opintojeni aikana. Teitte tästä ajasta ikimuistoisien.

Jyväskylässä 24.09.2021

Matti Salmela

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	iii
ESIPUHE	iv
SISÄLLYSLUETTELO	v
KÄYTETYT LYHENTEET JA VIERASPERÄISET SANAT	vii
1 JOHDANTO	1
2 HIILIDIOKSIDIN PELKISTYSREAKTIOT	3
2.1 Metaani	3
2.2 Hiilimonoksidi	3
2.3 Metanoli	4
2.3.1 Reaktion rakenneherkkyys	4
2.3.2 Katalyytin bifunktionaalisuus	6
2.3.3 Haasteita ja ongelmia	9
3 AKTIIVINEN KOHTA	11
3.1 Sinkittömät kuparikatalyytit	11
3.2 CuZn-pintaseokset	12
3.2.1 CuZn(211)-mallit	20
3.3 Cu/ZnO-rajapinta	22
3.3.1 ZnO-morfologian vaikutus	24
3.3.2 ZnO-kalvot	27
4 REAKTIOMEKANISMI JA NOPEUTTA RAJOITTAVAT VAIHEET	30
4.1 Kuparikatalyyttimallit	31
4.2 Sinkkiä sisältävät katalyyttimallit	32
4.3 Autokatalyyttinen mekanismi	33
4.4 Hiilimonoksidin merkitys	35
5 MUITA KATALYYTTEJÄ	38

5.1	Kupari ja muut oksidit	38
5.2	In_2O_3 -katalyytit	38
6	LASKENNALLINEN KATALYTTISUUNNITTELU	41
6.1	Sabatierin periaate ja skaalauslait	41
6.2	Esimerkki skaalauslakien käytöstä	43
7	TUTKIMUKSEN TAVOITTEET	45
8	TIHEYSFUNKTIONAALITEORIA	46
9	KÄYTETYT LASKENNALLISET MENETELMÄT	48
10	TULOKSET	50
10.1	Rajapintojen optimointi	50
10.2	Hiilidioksidin adsorptio	50
10.3	Formiaatin, dioksymetyleenin ja metaanihapon adsorptio	53
10.4	Siirtymätilojen etsiminen	54
10.5	Tulosten tarkastelu	55
11	YHTEENVETO	57
	KIRJALLISUUSLUETTELO	59
	Liitteet	

KÄYTETYT LYHENTEET JA VIERASPERÄISET SANAT

rWGS Käänteinen vesikaasureaktio

H₂-TPD Vedyn lämpötilaohjelmoitu desorptio

N₂O-RFC Dityppioksidin reaktiivinen frontaalikromatografia

XPS Röntgenfotoelektronispektroskopia

XAS Röntgenabsorptiospektroskopia

DFT Tiheysfunktionaaliteoria

kMC kineettinen Monte-Carlo

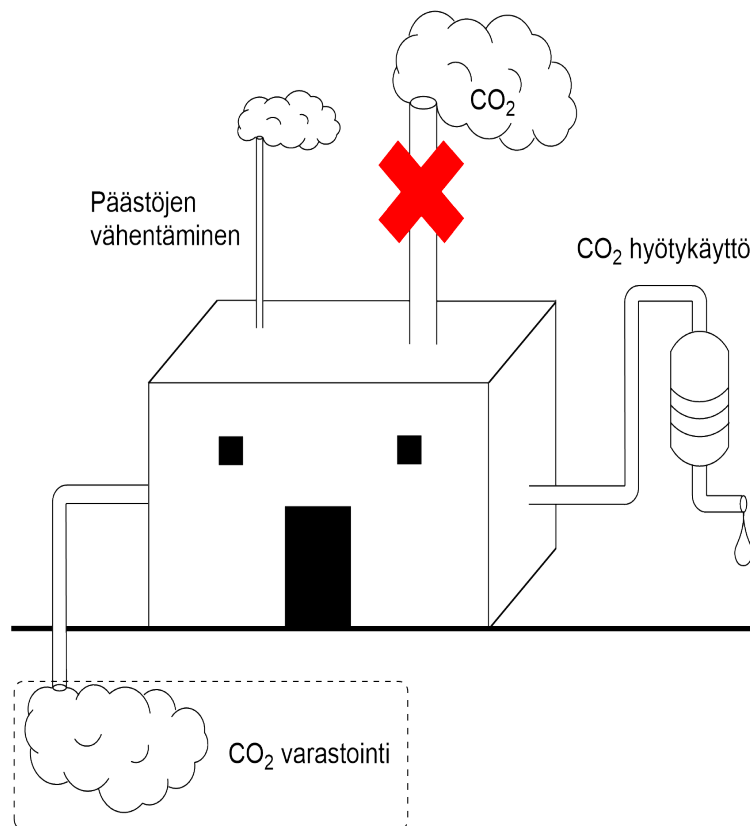
EPR elektronien paramagneettinen resonanssi

NEB Nudged elastic band-menetelmä

1 JOHDANTO

Ilmastonmuutos on maailmanlaajuinen ongelma, joka on saanut osakseen suurta huomiota viime vuosina. Pääsyyllinen ilmiöön on ilmakehän hiilidioksidi, jonka pitoisuus on kasvanut huomattavasti ihmisen toiminnan seurauksena. Ongelmaan on etsitty aktiivisesti ratkaisuja, joista näkyvimmin esillä on ollut päästöjen vähentäminen siirtymällä fossiilisista polttoaineista uusiutuviin energianlähteisiin.¹ Päästöjen vähentämisen rinnalle etsitään myös keinoja poistaa ylimääräistä hiilidioksidia ilmakehästä ja jätevirroista. Kuvassa 1 on esitetty tapoja vaikuttaa hiilidioksidipäästöihin.

Hiilidioksidin poistamiseen ilmakehästä voidaan soveltaa erilaisia talteenotto- ja hyötykäyttömenetelmiä. Hiilidioksidin talteenotossa kaasu vangitaan kemiallisesti tai fysikaalisesti ilmakehästä tai suoraan lähteestä. Erilaisia vaihtoehtoja talteenotolle ovat esimerkiksi adsorbointi ja absorbointi huokosiin materiaaleihin ja liuottimiin tai muuntaminen karbonaateiksi.² Lisäksi on tutkittu hiilidioksidin pumppaamista maankuoreen esimerkiksi öljynporauksen yhteydessä.¹ Talteenottoon liittyy kuitenkin monia ongelmia. Hiilidioksidin kaappaamiseen kuluu paljon ke-



Kuva 1. Eri tapoja vaikuttaa hiilidioksidipäästöihin.

mikaaleja ja sen varastoiminen vie tilaa. Hiilidioksidin käyttökohteet ovat myös rajalliset.³

Houkutteleva vaihtoehto talteenotolle onkin hiilidioksidin pelkistäminen hyötykemikaaleiksi, kuten hiilimonoksidiksi, metaaniksi tai metanoliksi. Hiilimonoksidia voidaan käyttää esimerkiksi hiilivetyjen valmistukseen Fischer-Tropsch-synteessä, kun taas metaania ja metanolia voidaan käyttää suoraan polttoaineina. Metanolia voidaan käyttää myös lähtöaineena muille kemikaaleille.⁴

Termokemiallinen metanolisynteesi on tunnettu jo vuosikymmenien ajan. Metanolia valmistetaan perinteisesti heterogeenisellä katalyysillä synteessikaasusta, joka on sekoitus vetykaasua, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia. Prosessissa käytetään yleensä Cu/ZnO/Al₂O₃-katalyyttejä. Viime vuosina reaktio on herättänyt suurta mielenkiintoa keinona hillitä ilmastonmuutosta. Pitkästä historiasta huolimatta metanolisynteesin tarkasta mekanismista tai katalyytin aktiivisesta kohdasta ei ole vielä yksimielisyyttä. Nämä ovat edelleen aktiivisen tutkimuksen kohteena. Kehittyneiden kokeellisten menetelmien rinnalle on myös noussut laskennallisen kemian menetelmät, joilla voidaan mallintaa katalyyttejä atomitasolla.

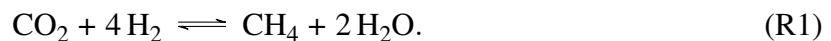
Tutkielmassa käsitellään aluksi Cu/ZnO-katalyyttejä koskevaa kirjallisuutta keskittyen erityisesti viimeisen kymmenen vuoden aikana julkaistuihin kokeellisiin ja laskennallisiin tutkimuksiin. Tutkimusprojektissa tutkitaan laskennallisesti hiilidioksidin adsorptiota ja formiaatin vedytysreaktioita yksinkertaisilla mallikatalyyteillä.

2 HIILIDIOKSIDIN PELKISTYSREAKTIOT

Hiilidioksidi on hyvin pysyvä molekyyli, joten sen reaktioihin tarvitaan paljon energiaa. Energiaa voidaan syöttää lämpönä, valona ja sähköinä, sekä käyttämällä korkeaa energiaa lähtöaineita kuten vetykaasua.⁵ Katalyytit ovat keskeisessä roolissa pelkistysreaktioissa, koska ne aktivoivat hiilidioksidia ja luovat reaktiolle uusia, matalaenergisempiä reittejä.

2.1 Metaani

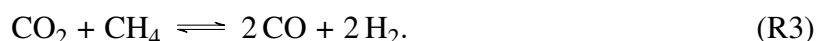
Hiilidioksidi voidaan vedyn avulla pelkistää metaaniksi seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Reaktio on termodynaamisesti suotuisa ($\Delta H_{298\text{K}} = -252,9 \text{ kJ/mol}$ ja $\Delta G_{298\text{K}} = -130,8 \text{ kJ/mol}$), mutta kineettiset rajoitukset vaativat korkeita lämpötiloja ja katalyytin käyttöä. Nikkeli, rutenium ja rodium ovat paljon tutkittuja katalyyttimateriaaleja niiden aktiivisuuden ja korkean selektiivisyyden vuoksi. Metaanin etuna on, että sitä voidaan käyttää suoraan polttoaineena olemassaolevalla teknologialla. Haasteena metaanisynteesissä on erityisesti nikkelikatalyyttien kohdalla deaktivoituminen.⁶ Metaani on myös normaalioloissa kaasu, mikä vaikeuttaa sen kuljetusta ja säilömistä.

2.2 Hiilimonoksidi

Hiilimonoksidiksi pelkistämiseen voidaan käyttää käänteistä vesikaasureaktiota (rWGS) tai kuivareformointia:

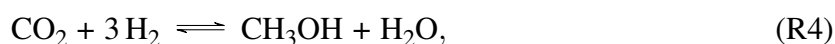


Hiilimonoksidilla on käyttökohteita esimerkiksi metalliteollisuudessa raudan ja teräksen pelkistyksessä. Se ei itsessään ole kuitenkaan hyvä polttoaine, vaan sitä on jatkojalostettava. Molemmat reaktiot ovat endotermisiä. Kuivareformointi on voimakkaan endoterminen reaktio ja vaatii korkean reaktiolämpötilan (800–1000 °C). Kuivareformoinnista saatavaa kaasuseosta voi-

daan käyttää esimerkiksi Fischer–Tropsch-synteesiin, jolla valmistetaan hiilivetyjä. Reformointiin käytetään yleensä nikkelikatalyyttejä. Reformointikatalyyttien ongelmana on alkuainehiilen kertyminen katalyytin pinnalle, mikä vähentää katalyytin aktiivisuutta.¹

2.3 Metanoli

Metanoli on yksi kiinnostavimmista hiilidioksidin pelkistystuotteista. Sen kuljettaminen on helppoa, koska se on normaalioloissa nestemäinen. Metanolia voidaan käyttää esimerkiksi polttoaineena, liuottimena ja synteesien raaka-aineena.³ Metanolia valmistetaan nykyisin synteesikaasusta, joka on sekoitus vetyä, hiilimonoksidia ja hiilidioksidia. Reaktiossa käytetään Cu/ZnO/Al₂O₃-katalyyttejä. Metanolia voi reaktio-olosuhteissa syntyä hiilidioksidista reaktiolla



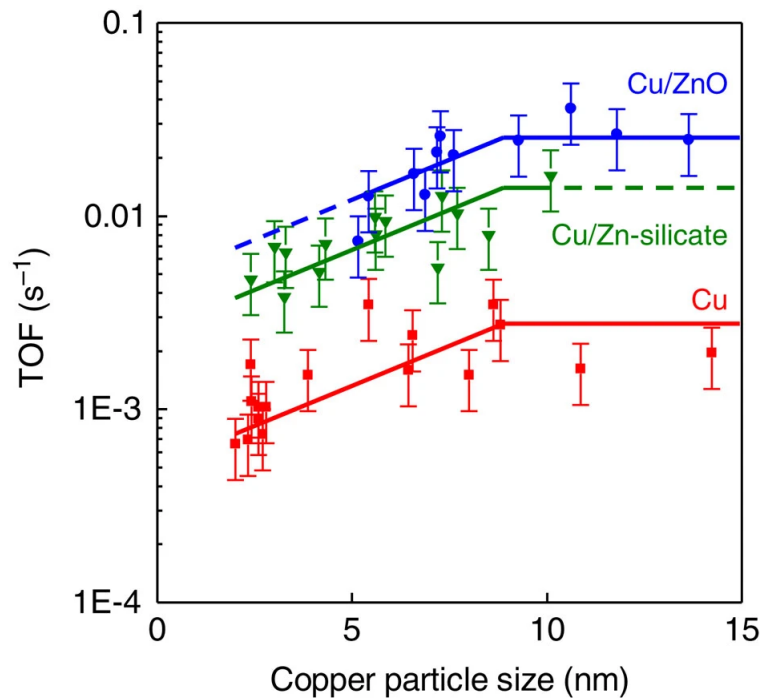
tai hiilimonoksidista reaktiolla



Kuparikatalyytit katalysoivat myös käänteistä vesikaasureaktiota (rWGS-reaktiota) (R2), joka on merkittävin sivureaktio metanolisynteesille. Metanolisynteesi on eksoterminen reaktio, jonka aikana kaasumoolien määrä vähenee. Termodynaamisesti reaktio suosii siis matalaa lämpötilaa ja korkeaa painetta. Lämpötilan nostaminen kiihdyttää reaktiota, mutta johtaa matalampaan selektiivisyyteen. Tämä on seurausta endotermisen rWGS-reaktion kiihtymisestä.⁷ Metanolisynteesiin käytetään tyypillisesti 250–300 °C lämpötiloja ja 50–100 baarin painetta.⁸

2.3.1 Reaktion rakenneherkkyys

Pintakatalyyttiset reaktiot voidaan jakaa karkeasti kahteen ryhmään: rakenneherkkiin reaktioihin ja rakenteesta riippumattomiin reaktioihin. Rakenneherkän reaktion nopeus riippuu voimakkaasti katalyytin pinnan rakenteesta. Reaktio voi tapahtua vain tietyntyyppisessä kemiallisessa ympäristössä, jota kutsutaan katalyytin aktiiviseksi kohdaksi.⁹ Tällaisia aktiivisia pintarakenteita voivat olla esimerkiksi matalan koordinaatioluvun pinta-atomit metallipartikkelien reunoilla tai



Kuva 2. Reaktiotaajuus (engl.turnover frequency, TOF) kuparipartikkelien halkaisijan funktiona. Kuva on kopioitu lähteestä 15.¹

kulmissa. Esimerkiksi ammoniakisynteesi on rakenneherkkä reaktio, joka on nopein matalasti koordinoituja atomeita sisältävällä Fe(111)-pinnalla.¹⁰ Rakenteesta riippumaton reaktio ei ole riippuvainen tietyntylaisista pintarakenteista, vaan se voi tapahtua monilla erilaisilla vapaila pinoilla. Rakenne-epäherkkiä ovat monet alkeeniin vedytysreaktiot. Joillakin reaktioilla rakenneherkkyys riippuu olosuhteista. Tällaisia reaktioita ovat esimerkiksi H₂/D₂ vaihtoreaktio ja hiilimonoksidin hapettaminen hapella, joilla on havaittu rakenneherkkyttä matalassa paineessa. Paine vaikuttaa katalyyttien pintapeittoihin ja tätä kautta reaktionopeuteen.¹⁰

Metanolisynteesin rakenneherkkydestä on saatu ristiriitaista tietoa. Osassa tutkimuksista on havaittu verrannollisuus katalyytin aktiivisuuden ja kuparikatalyytin pinta-alan välillä,^{11,12} kun taas useissa viimeaikaisissa tutkimuksissa on havaittu merkkejä rakenneherkkydestä.^{13,14} Van den Berg *et al.*¹⁵ arvioivat, että reaktion rakenneherkkyys ei ilmene halkaisijaltaan yli 10 nm kuparipartikkeleilla. He valmistivat sarjan katalyyttejä, joissa kuparipartikkelien koko vaihteli 2–15 nm välillä. Osa katalyyteistä koostui pelkästään tuetuista kuparipartikkeleista ja osassa oli mukana sinkkiä tai sinkkioksidia. Katalyytit karakterisoitiin elektronimikroskopiolla ja röntgendiffraktiolla, ja niiden aktiivisuus testattiin.

Aktiivisuuskokeissa todettiin, että sinkkiä sisältävät katalyytit olivat huomattavasti aktiivisem-

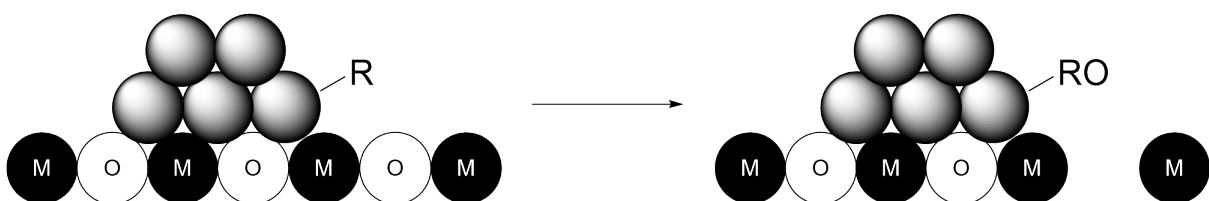
pia kuin pelkät kuparikatalyytit. Vertailemalla eri partikkelikokoja havaittiin, että kaikkien testattujen katalyyttityyppien aktiivisuus laski alle 8 nm partikkelikokoolla (kuva 2). Havaintojen perusteella tutkijat totesivat, että reaktio on nopein pintarakenteilla, jotka eivät ole stabiileja pienillä nanopartikkeleilla.

2.3.2 Katalyytin bifunktionaalisuus

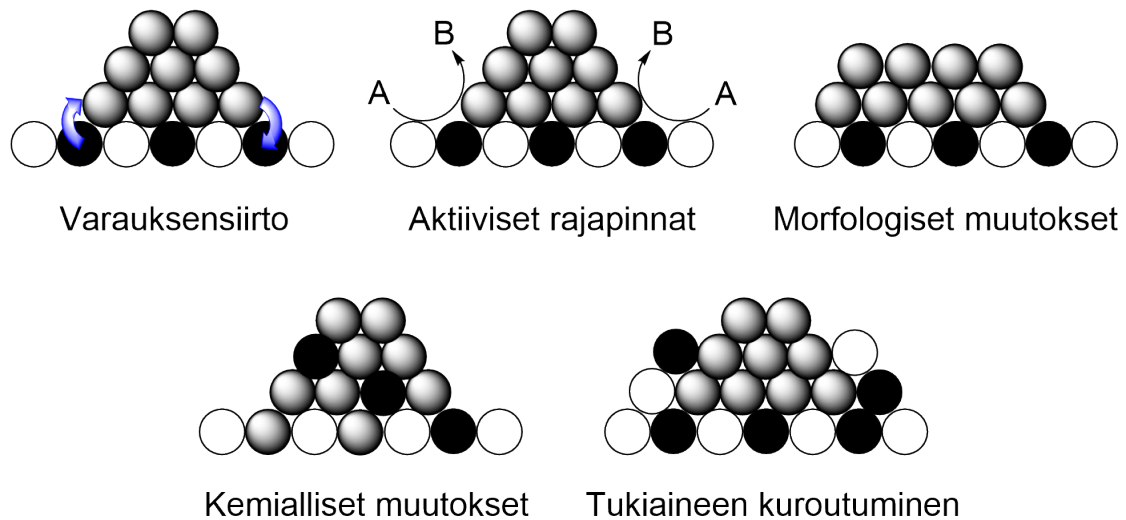
Bifunktionaalisessa katalyytissä sekä metalli että tukiaine osallistuvat reaktion katalysointiin. Reaktion eri vaiheet voivat tapahtua eri osissa katalyyttiä tai reaktio voi tapahtua kokonaan materiaalien rajapinnassa.¹⁶ Esimerkiksi Mars–van Krevelen -tyyppisessä reaktiossa metallille adsorboitunut molekyyli voi reagoida tukiaineen kanssa ja hapettua (kuva 3).¹⁷ Ei-bifunktionaalisessa katalyytissä reaktio tapahtuu metallipinnoilla ja tukiaine toimii ainoastaan rakenteellisena promoottorina, joka ylläpitää metallipinta-alaa eli partikkelien dispersiota ehkäisemällä partikkelien kasaantumista.

Bifunktionaalisten katalyyttien ominaisuudet ovat seurausta metallin ja tukiaineen vuorovaikutuksesta. Vuorovaikutukset voivat ilmetä useilla tavoilla. Tukiaineesta voi esimerkiksi siirtyä atomeita metallihilaan tai toisinpäin. Aineiden välillä voi myös tapahtua varauksensiirtoa. Jos vuorovaikutus on todella vahva, metallipartikkelien muoto voi muuttua täysin tai tukiaine voi kuroutua ohueksi vaipaksi partikkelin ympärille.¹⁸ Materiaalien rajapintaan muodostuu uniikki elektroninen ympäristö, jonka kemialliset ominaisuudet poikkeavat erillään olevien materiaalien ominaisuuksista. Tällaiset rajapinnat voivat olla katalyyttisesti hyvinkin aktiivisia.¹⁸ Kuvassa 4 on havainnollistettu vuorovaikutuksien ilmentymistä.

Metanolisynteesin tapauksessa on lukuisia kertoja osoitettu, että Cu/ZnO-seos on aktiivisempi katalyytti kuin kumpikaan komponenteista yksinään.^{4,13,19} Koska tukiaineilla on myös metallien dispersiota lisäävä vaikutus, on olennaista selvittää johtuuko Cu/ZnO-katalyytin suoritus-



Kuva 3. Kaaviokuva Mars-Van-Krevelen-tyyppisestä hapetusreaktiosta.



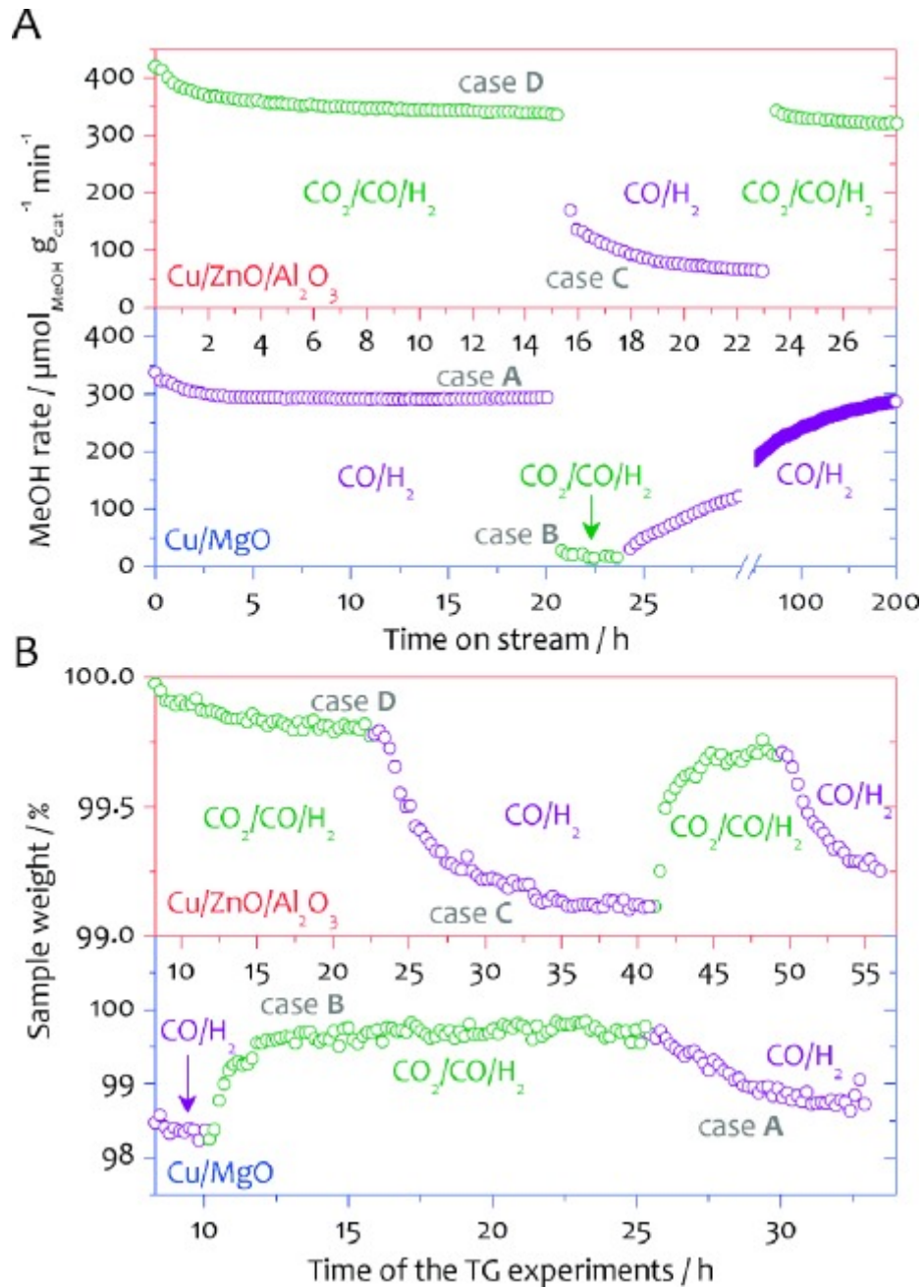
Kuva 4. Metallin ja tukiaineen vuorovaikutuksen ilmentymistapoja.

kyky vain kuparipinnan määrästä, vai onko katalyytti bifunktionaalinen.

Studt *et al.*²⁰ käyttivät sinkkioksidia ja magnesiumoksidia tukiaineina osoittaakseen sinkkioksidin ja kuparin välisen vuorovaikutuksen olevan olennainen osa metanolisynteesin katalysointia. Kuparin dispersio oli molemmissa katalyyteissä lähes sama. Näin minimoitiin kuparin pinta-alasta johtuvat erot ja mahdollistettiin tulosten suora vertailu. Tutkimus tehtiin vaihtelemalla syötekaasun koostumusta ja mittaamalla metanolin muodostumisnopeutta. Reaktoriin syötettiin vuorotellen synteesikaasua (CO , CO_2 ja H_2 ja hiilimonoksidin ja vedyn sekoitusta. Katalyyttien havaittiin käyttäytyvän lähes päinvastaisesti eri syötekaasuilla (kuva 5 A).

Kuvasta 5 nähdään, että Cu/MgO -katalyytti tuotti metanolia aktiivisesti CO/H_2 -seoksesta. Kun syötteeseen lisättiin hiilidioksidia, metanolin muodostumisnopeus romahti. Kun kaasuseos vaihdettiin takaisin hiilidioksidittomaan, metanolin muodostumisnopeus palautui hitaasti alkuperäiselle tasolle. Cu/ZnO -katalyytillä havaittiin päinvastainen ilmiö. Hiilidioksidi oli välttämätöntä katalyytin tehokkaalle toiminnalle. Kun hiilidioksidi palautettiin syötteeseen, metanolin muodostumisnopeus palasi heti alkuperäiselle tasolle. Metanolia muodostuu siis huomattavasti nopeammin hiilidioksidista Cu/ZnO -katalyytillä. Tutkijat päätyivät samaan johtopäätökseen myös isotooppimittaustensa perusteella.

Sinkkioksidin vaikutusta testattiin myös lisäämällä sitä Cu/MgO -katalyyttiin, joka oli ollut hiilidioksidia sisältävässä syötteessä. ZnO :n lisäys johti aktiiviseen metanolintuotantoon hiilidioksidia sisältävässä kaasuvirrassa. Havainto tukee käsitystä katalyytin bifunktionaalisuudesta. Sink-



Kuva 5. Metanolin muodostumisnopeus ajan funktiona (A) ja termogravimetrisen analyysin tulokset (B). Kuva on kopioitu lähteestä 20 julkaisijan luvalla.ⁱⁱ

kioksidi ei siis toimi pelkästään rakenteellisena promoottorina, vaan sillä on merkittävä rooli reaktion katalysoinnissa.

ⁱⁱCopyright 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

2.3.3 Haasteita ja ongelmia

Kuparikatalyytit ovat hyvin alttiita deaktivoitumiselle. Deaktivoituminen vähentää katalyyttien aktiivisuutta ja lyhentää niiden käyttöikä. Merkittävimmät deaktivoitumisreitit kuparille ovat sintrautuminen ja myrkyttyminen. Sintrautumisessa metallipartikkelit sulautuvat yhteen suuremmiksi partikkeleiksi menettäen aktiivista pinta-alaa. Korkea lämpötila edistää sintrautumista, joten kuparikatalyyttejä käytetään yleensä matalissa lämpötiloissa. Sintrautumista voidaan ehkäistä myös käyttämällä tukiaineita, jotka stabiloivat kuparipartikkeleita.

Myrkyt ovat aineita, jotka haittaavat katalyytin toimintaa joko sitoutumalla voimakkaasti sen aktiiviseen kohtaan tai muuttamalla katalyytin rakennetta. Kuparikatalyyttien merkittävimmät myrkyt ovat rikki ja kloori. Rikki sitoutuu voimakkaasti kupariin ja tukkii aktiiviset kohdat. Kloori puolestaan muodostaa kupariklorideja, joiden matala sulamispiste edistää sintrautumista. Reaktoriin syötettävän kaasun on siis oltava hyvin puhdasta.²¹

Metanolisynteesin tasapainokonversio tyypillisissä reaktio-olosuhteissa on noin 30 %.¹⁵ Konversiolla tarkoitetaan sitä osuutta lähtöaineesta, joka reagoi tuotteiksi. Pienen konversion vuoksi suurin osa hiilidioksidista ei reagoi, joten se joudutaan eristämään tuotteista ja syöttämään uudelleen reaktoriin. Konversioon voidaan vaikuttaa reaktio-olosuhteilla, mutta tällöin vaikutetaan yleensä myös reaktion selektiivisyyteen. Selektiivisyydellä tarkoitetaan tietyn tuotteen osuutta kaikista syntyneistä tuotteista. Matala selektiivisyys johtaa tuoteseokseen, josta haluttu tuote joudutaan eristämään. Metanolisynteesin raportoitu selektiivisyys vaihtelee suuresti eri tutkimusten välillä. Tämä voi olla seurausta esimerkiksi katalyyttien erilaisista valmistusmenetelmistä.⁴ Kuparikatalyyteillä merkittävin sivutuote on hiilimonoksidi, jota syntyy käänteisessä vesikaasureaktiossa (R2).

Jotta metanolisynteesillä saavutettaisiin ympäristövaikutuksia, sen on joko oltava hiilinegatiivinen, tai sen on korvattava suurempi päästöjen lähde.²² Hiilidioksidin pelkistämiseen metanoliksi ja vedeksi tarvitaan paljon vetykaasua. Nykyään suurin osa vetykaasusta tuotetaan fossiilisista lähtöaineista höyryreformoinnin (R6) ja vesikaasureaktion (R2) yhdistelmällä.²³



Prosessissa syntyy tuotteena vetykaasun lisäksi hiilidioksidia. Suurin osa näin tuotetusta vety-

kaasusta kuluisi siis prosessissa syntyneen hiilidioksidin pelkistykseen. Lisää päästöjä syntyy myös reaktorien ylläpidosta ja muista tuotantovaiheista. Vetykaasun tuottamisessa on siis siirryttävä vähemmän päästöjä aiheuttaviin menetelmiin, jotta hiilidioksidin pelkistystä voitaisiin käyttää ilmastonmuutoksen hidastamiseen. Vetyä voidaan esimerkiksi tuottaa hajottamalla vettä sähkökemiallisesti käyttäen uusiutuvaa energiaa sähköntuotantoon.²²

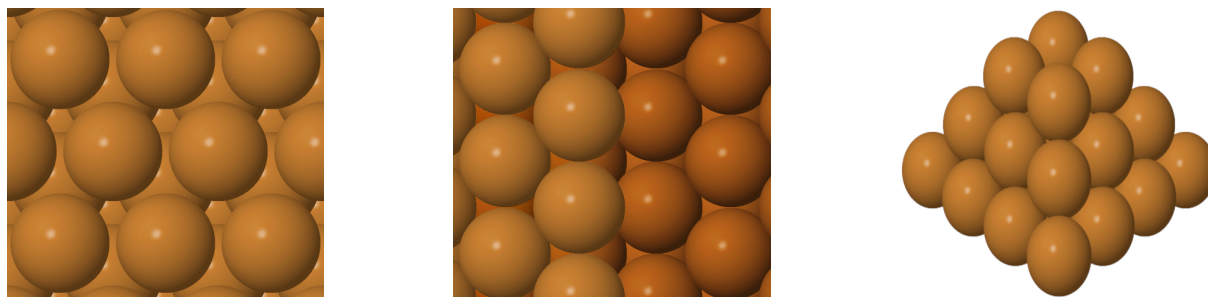
3 AKTIIVINEN KOHTA

Cu/ZnO-katalyytin aktiivista kohtaa on pyritty selvittämään jo vuosikymmenien ajan.¹³ Aktiiviseksi kohdaksi on ehdotettu vuosien varrella esimerkiksi kuparipintaa,²⁴ ionista kuparia,²⁵ Cu/ZnO-rajapintaa²⁶ ja CuZn-pintaseosta.¹³ Aiheesta ei kuitenkaan ole päästy yksimielisyyteen ja se on aiheuttanut jopa väittelyä tutkijoiden välillä.²⁷ Viimeisen vuosikymmenen aikana huomiota ovat saaneet erityisesti rajapinta- ja pintaseosmallit. Kokeellisten tutkimusten rinnalle on noussut tiheysfunktionaaliteoriaan perustuvia laskennallisia malleja, joilla on yritetty täydentää ymmärrystä katalyytin toiminnasta ja rakenteesta.

3.1 Sinkittömät kuparikatalyytit

Sinkkioksidin merkitys metanolisynteetille on ollut epäselvä. Ristiriitaisten tulosten vuoksi reaktiota on tutkittu myös sinkittömillä katalyyteillä. Kupari katalysoi metanolisynteesiä, mutta paljon huonommin kuin Cu/ZnO-seokset.¹⁵ Metanolisynteetin mekanismin ja katalyytin aktiivisen kohdan tunteminen kuparilla voi kuitenkin auttaa ymmärtämään, miten sinkkioksidin lisääminen edistää reaktiota. Metallipintoja on myös helpompi mallintaa kuin rajapintoja.²⁸ Laskennallisissa tutkimuksissa käytettyjä erilaisia malleja on esitetty kuvassa 6.

Erilaisten teoreettisten mallien valinta on perustunut poikkeaviin kokeellisiin tuloksiin ja mallien käytännöllisyyteen. Grabow ja Mavrikakis²⁴ perustelivat Cu(111)-pinnan valitsemista aikaisemmilla tutkimustuloksilla, joiden mukaan katalyytti ei olisi bifunktionaalinen ja sillä, että Cu(111)-pinta on stabiilein kuparin pintatyypeistä. Tutkimuksessa käytettiin tiheysfunktionaaliteoriaa ja mikrokineettistä mallia, joilla tarkasteltiin laajaa mekanismiverkostoa. Tuloksista



Kuva 6. Vasemmalta oikealle: Cu(111)-pinta, Cu(211)-pinta ja Cu₂₉-klusteri. Cu(211)-pinnan alempi atomikerros on kuvassa tummempi selkeyden vuoksi.

todettiin, että avoimempi kuparipinta olisi todennäköisesti parempi malli katalyyteille. Tukiaineen vaikutusta ei myöskään voitu sulkea pois.

Yang *et al.*²⁹ puolestaan vertailivat Cu(111)-pintaa ja sinkkioksidilla tuettuja nanopartikkeleita yhdistämällä kokeelliset aktiivisuusmittaukset DFT-laskuihin. Kokeellisista tuloksista todettiin, että sinkkioksidille tuetut nanopartikkelit olivat huomattavasti aktiivisempia kuin Cu(111)-pinta. Teoreettisessa osuudessa nanopartikkeleita mallinettiin tukemattomalla, pyramidin muotoisella Cu₂₉-klusterilla. Malleja vertailemalla todettiin, että matalan koordinaatioluvun metalliatomit klusterin huipulla ovat aktiivisempia kuin tiiviimmin pakkautuneet Cu(111)-pinnan atomit. Tulos oli yhdenmukainen kokeellisten aktiivisuusmittausten kanssa.

Behrens *et al.*¹³ havaitsivat korrelaation kuparikatalyyttien aktiivisuuden ja kuparipintojen kidevikojen määrän välillä. Tästä pääteltiin, että askelmat ja muut ideaalisesta poikkeavat pintarakenteet ovat todennäköisimpiä aktiivisia kohtia reaktiolle. Havaintoa tukivat myös teoreettiset laskut. Cu(211)-pinnan ja Cu(111)-pinnan vertailussa Cu(211)-pinta sitoi reaktion välituotteita voimakkaammin, ja reaktioiden aktivaatioenergiat olivat pienempiä. Tukea ennusteelle askelmien merkityksestä tuo myös Mahapatran *et al.* kokeelliset tulokset.¹⁹ Tutkimuksessa havaittiin, että sinkin hapettaminen sinkkioksidiksi kuparipinnalla saa aikaan askelmien muodostumista kuparipintaan.

3.2 CuZn-pintaseokset

CuZn-pintaseosmalleissa osa sinkkioksidista pelkistyy metalliseksi sinkiksi, joka siirtyy osaksi kuparihilaa. Mallit ovat saaneet paljon huomiota viime vuosina ja niitä on tutkittu niin kokeellisesti kuin teoreettisestikin. Alla esitetyissä kokeellisissa ja laskennallisissa tutkimuksissa on löydetty todisteita pintaseoksen muodostumiselle, mutta sen katalyyttisestä aktiivisuudesta on päädytty erilaisiin johtopäätöksiin.

Heterogeenisten katalyyttien valmistukseen kuuluu yleensä kalsinointivaihe, jossa esikatalyyttiä kuumennetaan ilmassa veden ja hiiliyhdisteiden poistamiseksi.³⁰ Tässä vaiheessa myös aktiivinen metalli hapettuu, joten se on pelkistettävä ennen kuin katalyyttiä voidaan käyttää. Tätä vaihetta kutsutaan katalyytin aktivoinniksi. Aktivointiin käytetään usein vetykaasua, ja sen yhteydessä myös tukiaineena oleva oksidi saattaa pelkistyä. Kuld *et al.*³¹ tutkivat Cu/ZnO-

katalyyttien pintarakennetta erilaisten aktivointiprosessien jälkeen. He halusivat selvittää, missä muodossa sinkki esiintyy katalyyteissä aktivoinnin jälkeen. Sinkin hapetusasteen määrittämiseen käytettiin röntgenfotoelektronispektroskopiaa (XPS) ja kuparipinnan tutkimiseen vedyn lämpötilaohjelmoitua desorptiota (H_2 -TPD) ja dityppioksidin reaktiivista frontaalikromatografiaa (N_2O -RFC).

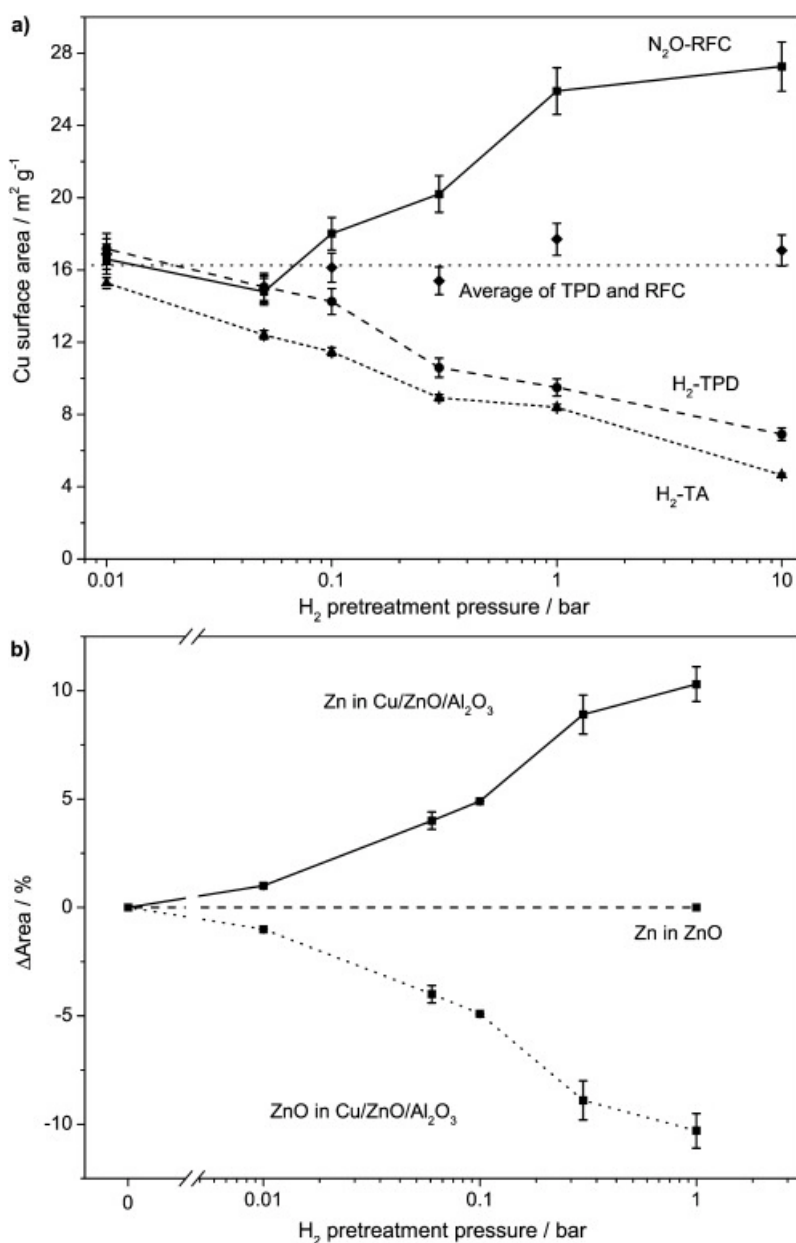
N_2O -RFC-menetelmällä voidaan selvittää vapaan metallipinnan määrä mittaamalla pelkistyneen dityppioksidin määrä. Pinnan kupariatomit hapettuvat kuparioksidiksi Cu_2O ja sinkkiatomit sinkkioksidiksi ZnO . Sinkkiä sisältävä kuparipinta tai happivakanssit sinkkioksidissa lisäävät siis dityppioksidin kulutusta. H_2 -TPD-menetelmässä katalyytin pinta saturoidaan vedyllä ja sen desorptiota mitataan lämpötilan funktiona.³²

Katalyytin aktivointiin käytettävää vedyn osapainetta vaihdeltiin ja niille mitattiin XPS- ja Auger-spektrit ennen ja jälkeen aktivoinnin. Sinkin Auger-spektreissä havaittiin vedyn osapaineen kasvaessa muutos, joka viittaa joko happivajaaseen sinkkioksidiin tai metalliseen sinkkiin. Tulos tulkittiin kuparipintaan sekoittuneeksi sinkiksi. Puhtaassa sinkkioksidissa tätä muutosta ei havaittu, joten kuparin todettiin helpottavan sinkkioksidin pelkistämistä vedyllä huomattavasti.³¹

N_2O -RFC-menetelmällä määritetty reaktiivinen pinta-ala lisääntyi aktivointiin käytettävän vetykaasun paineen kasvaessa. H_2 -TPD-menetelmällä määritetty pinta-ala puolestaan vähentyi. Reaktiivinen pinta-ala lisääntyi johtuen sinkkioksidin happivakansseista ja metallisesta sinkistä. H_2 -TPD-menetelmä tuotti pienemmän pinta-alan, koska se perustuu puhtaan kuparin desorptioprofiiliin. Tutkijat perustelivat pienempää pinta-alaa DFT-laskuilla, joissa he laskivat vedyn adsorptioenergian puhtaalla kuparipinnalla ja $CuZn$ -seospinnalla. DFT-Laskujen mukaan vety adsorboituu heikommin sinkkiä sisältäviin adsorptiopaikkoihin.

Eri menetelmillä saaduista tuloksista laskettiin kuparin pinta-ala ja kupariin sekoittuneen sinkin määrä. Eri menetelmistä saadut tulokset olivat melko lähellä toisiaan ja niillä oli samanlainen riippuvuus aktivointiolosuhteisiin (kuva 7). Johtopäätöksenä osan sinkkioksidista todettiin pelkistyvän metalliseksi sinkiksi aktivoinnin aikana ja muodostavan seospinnan kuparin kanssa. Tällä arvioitiin olevan merkitystä katalyytin aktiivisuudelle. Tutkimuksessa ei kuitenkaan tehty aktiivisuuskokeita, eikä katalyyttiä tutkittu metanolisynteessin aikana eikä sen jälkeen.³¹

Sehestedin *et al.*¹⁴ tavoitteena oli luoda kvantitatiivinen kuva kuparin ja sinkkioksidin välistä vuorovaikutuksesta. He keskittyivät erityisesti tarkastelemaan sinkkipeiton vaikutusta ka-



Kuva 7. a) N₂O-RFC- ja H₂-TPD-menetelmillä määritetty kuparipinta-ala ja niiden keskiarvo vedyn osapaineen funktiona. b) Muutokset sinkin ja sinkkioksidin Auger-piikkien pinta-aloissa vedyn osapaineen funktiona. Keskellä puhtaalla sinkkioksidilla määritetty referenssi. Kuva on kopioitu lähteestä 31 julkaisijan luvalla.ⁱⁱⁱ

talyytin aktiivisuuteen, koska XPS-mittauksista nähtiin, että kuparipartikkelit eivät ole kokonaan peittyneet. Menetelmissään he yhdistelivät kokeellisia mittauksia ja tiheysfunktionaali-teoriaan perustuvia termodynaamisia laskuja. Tiheysfunktionaaliteorialla laskettiin, kuinka helposti sinkkiatomit integroituvat erilaisiin kuparipintoihin. Teoreettisten laskujen avulla luotiin malli, joka arvioi sinkkipeittoa kuparipartikkelien pinnalla erilaisissa kaasukoostumuksissa. H₂-TPD-menetelmällä määritettyjen sinkkipeittojen havaittiin vastaavan melko hyvin teoreettista

ⁱⁱⁱCopyright 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

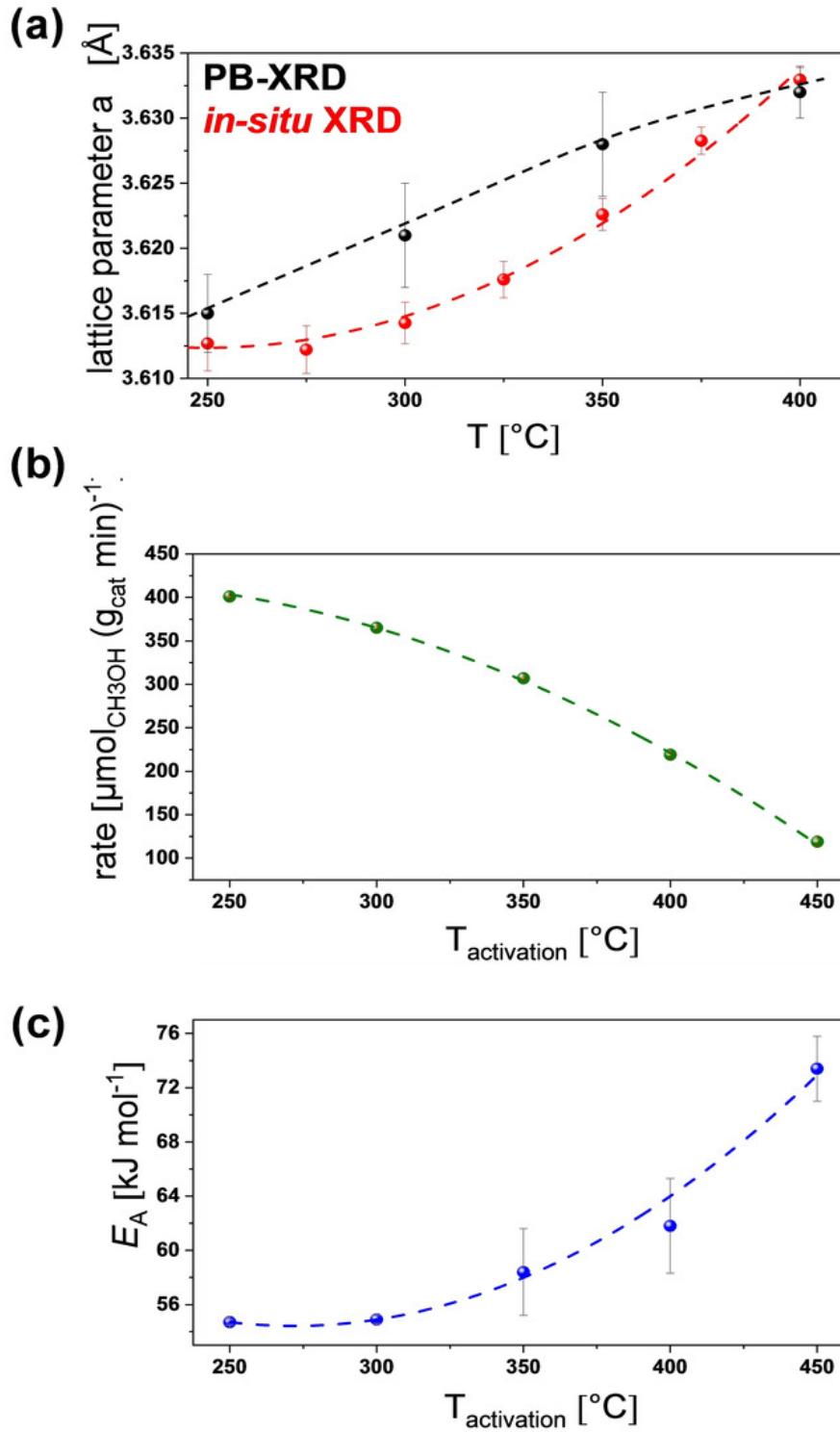
mallia. Sinkkipeitto kasvoi nopeammin matalilla CO-pitoisuuksilla. Tutkijat uskovat suurimman osan aktiivisesta sinkistä olevan metallista ja sekoittuneen kupariin.

Katalyytin aktiivisuutta tutkittiin normaalipaineessa. Kokeellisista tuloksista nähtiin, että lisääntyvä sinkkipeitto johtaa aktiivisempaan katalyyttiin. Tulosten mukaan korkein aktiivisuus saavutettaisiin peitolla 0,5 ML (monolayer), mikä on ristiriidassa muiden tulosten kanssa. Muissa tutkimuksissa suurin aktiivisuus saavutettiin peitolla 0,2 ML.^{26,33} Tutkijat päättelivät metallisen sinkin olevan merkittävässä roolissa aktiivisessa kohdassa, koska heidän määrittämänsä sinkkipeitto ja katalyytin aktiivisuus korreloivat vahvasti. Pienten sinkkioksidipartikkelien arveltiin pelkistyvän helpommin ja johtavan näin aktiivisempaan katalyyttiin. Suuremmilla kuparipartikkeleilla havaittu kasvava aktiivisuus yhdistettiin myös malliin olettamalla, että suurien partikkelien pintaan mahtuu enemmän sinkkiä.

CuZn-pintaseosmallit ovat saaneet osakseen myös kritiikkiä ja ristiriitaisia kokeellisia tuloksia. Frei *et al.*³⁴ ottivat kantaa aiheeseen tutkimalla aktivointilämpötilan vaikutusta Cu/ZnO-katalyyttien aktiivisuuteen ja rakenteeseen. Rakenteiden tutkimiseen käytettiin in-situ röntgenspektroskopian menetelmiä ja elektronimikroskopiaa. Selvittääkseen kuparihilaan siirtyvän sinkin määrän tutkijat mittasivat kuparin hilavakiota katalyytissä ja vertasivat sitä puhtaan kuparin hilavakioon. Sinkin sekoittuminen kupariin kasvattaa hilavakion arvoa. Hilavakio kasvoi aktivointilämpötilan kasvaessa (kuva 8 (a)). Tästä pääteltiin, että pelkistyvän sinkin määrä riippuu aktivointilämpötilasta. Muutosta havaittiin jo välillä 250–300 °C, joten sinkin pelkistymistä voi tapahtua jo matalissa aktivointilämpötiloissa. Kineettisissä tutkimuksissa havaittiin, että katalyyttien aktiivisuus laskee aktivointilämpötilan noustessa (kuva 8 (b)). Tulos viittaa metallisen sinkin olevan haitaksi katalyytin aktiivisuudelle. Sama ilmiö havaittiin myös ilmeisissä aktivaatioenergioissa (kuva 8 (c)).

Hapettavissa olosuhteissa sinkki hapettui takaisin sinkkioksidiksi. Korkeimmissa lämpötiloissa aktivoiduissa katalyyteissä osa sinkistä ei enää hapetu uudelleen. Kaikista havainnoista tutkijat tulivat johtopäätöksiin, että pintaseosta voi muodostua ja sen määrä riippuu katalyytin aktiivintiolosuhteista. Seoksen muodostuminen vaikuttaa kuitenkin negatiivisesti metanolisynteesin nopeuteen, joten se ei todennäköisesti ole aktiivinen kohta. Sinkin havaittiin myös hapettuvan takaisin oksidiksi veden ja hiilidioksidin läsnäollessa.³⁴

Laudenschleger *et al.*³⁵ tutkivat katalyytin aktiivisen kohdan luonnetta käyttämällä reversiibe-



Kuva 8. Kuparin hilavakion (a), metanolin muodostumisnopeuden (b) ja reaktion ilmeisen aktivaatioenergian (c) riippuvuus aktivointilämpötilasta. Kuva on kopioitu lähteestä 34.^{iv}

lejä myrkkijä. Myrkyllä tarkoitetaan katalyyttien yhteydessä yhdistettä tai atomia, joka sitoutuu katalyytin aktiiviseen kohtaan estäen halutun reaktion tapahtumisen. Irreversiibelit myrkyt

^{iv}CC by 4.0-lisenssi

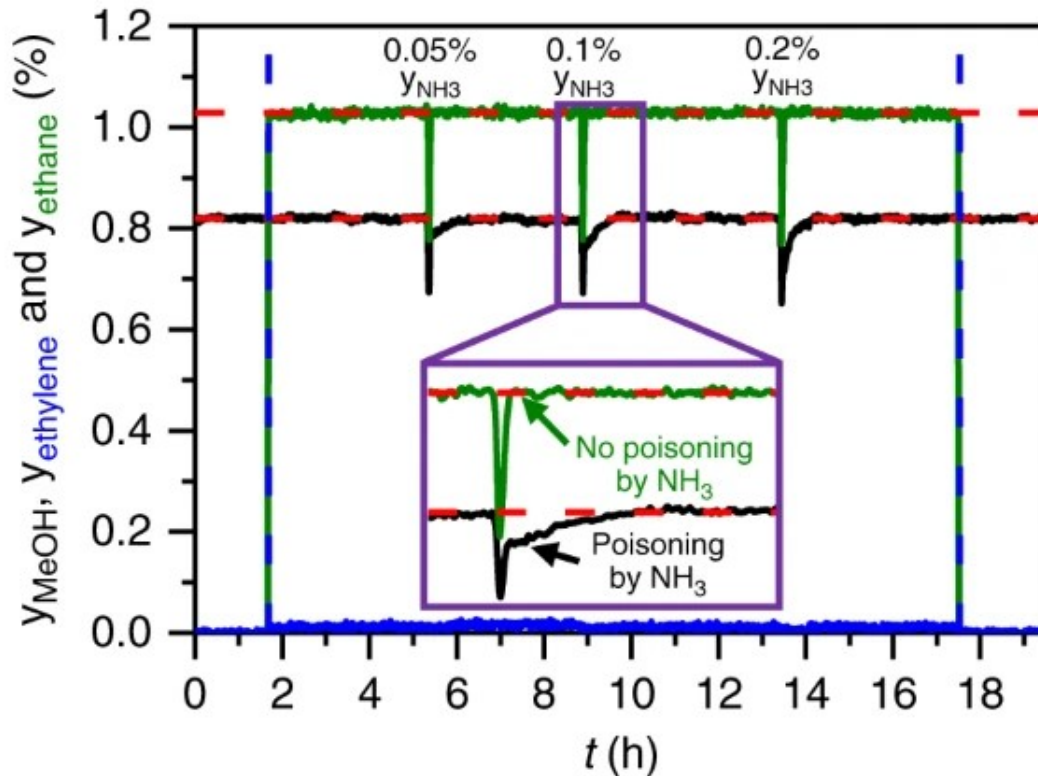
sitoutuvat katalyyttiin niin voimakkaasti, että ne eivät enää irtoa reaktio-olosuhteissa. Reversiibelit myrkyt puolestaan sitoutuvat heikommin ja ne voidaan poistaa katalyytistä suhteellisen helposti. Tutkijat käyttivät myrkkyinä ammoniakkaa ja metyyliamiineja, eteeniä sekä typpimonoksidia. Myrkkyjen syöttämiseen käytettiin laitteistoa, jolla pystyttiin tuottamaan lyhyitä kaasupulsseja. Reaktion annettiin saavuttaa jatkuvuustila aina ennen pulssia. Myrkytysvaikutus määritettiin seuraamalla reaktorista poistuvan kaasuvirran koostumusta ajan funktiona.

Kun ammoniakkaa ja amiineja syötettiin pulssina reaktoriin, metanolin osuus tuoteseoksessa laski ja palautui viiveellä takaisin pulssia edeltävälle tasolle. Inerti pulssi ei aiheuttanut viivettä. Ammoniakki ja amiinit estivät metanolin tuotantoa muodostamalla metyyliamiineja metanolisynteesin välituotteiden kanssa ja kilpailemalla adsorptiopaikoista. Suurin viive oli ammoniakilla, koska se voi reagoida kolme kertaa ja pienin trimetyyliamiinilla, joka vaikuttaa ainoastaan kilpailemalla adsorptiopaikoista. Typpimonoksidin myrkytysvaikutus oli hieman ammoniakkaa heikompi. Tätä perusteltiin sillä, että typpimonoksidi pelkistyy eri kohdassa katalyyttia kuin hiilidioksidi. Inhibointivaikutuksen aiheuttaisi tällöin tuotteena syntyneen veden ja ammoniakin uudelleenadsorptio ja reagointi pinnalla.³⁵

Eteenin lisääminen reaktioseokseen ei vaikuttanut metanolin muodostumiseen, vaikka lähes kaikki eteeni reagoi etaaniksi. Lisäksi ammoniakin pulssittaminen reaktoriin vaikutti selektiivisesti metanolisynteesiin (kuva 9). Metanolisynteesi ja eteenin vedyttyminen tapahtuvat siis eri paikoissa katalyytillä. Eteeni adsorboituu metalliseen kupariin, joten metanolisynteesin on tapahduttava jonkinlaisella kuparin ja sinkin rajapinnalla.

Koska ammoniakki ei juuri adsorboidu metalliseen kupariin, katalyyttia päätettiin testata pelkistävissä olosuhteissa, joissa kupari on varmasti metallista. Hiilimonoksidista ja vedystä syntyi metanolia paljon hitaammin, mutta ammoniakilla ei ollut inhiboivaa vaikutusta reaktioon. Tämänkin arveltiin perustuvan erilaisiin aktiivisiin kohtiin ja eri reaktiomekanismiin. Kaikki nämä havainnot johtivat tutkijat johtopäätökseen, että metallinen kupari ja sinkki eivät ole aktiivisia metanolisynteesissä. Sen sijaan vaaditaan rajapinta, jossa sinkillä on positiivista varausta. Positiivisen varauksen ajateltiin aiheutuvan hapen kautta sitoutuvien adsorbaattien, kuten formiaatin, sitoutumisesta sinkkiin. Tutkijat eivät ottaneet kantaa, voisiko tämä positiivisesti varautunut sinkki olla myös sinkkioksidia.

Zabilskiy *et al.*³⁶ tutkivat teollisuuskäytössä olevaa Cu/ZnO/Al₂O₃-katalyyttiä tavoitteenaan



Kuva 9. Reaktion jälkeen massaspektrometrilla määritetyt mooliosuudet metanolille, eteenille ja etaanille. Piikit aiheutuvat ammoniakkin pulssittamisesta reaktoriin. Kuva on kopioitu lähteestä 35.^y

selkeyttää reaktiomekanismia ja aktiivisen kohdan luonnetta. Monista tutkimuksista poiketen he käyttivät infrapuna- (FTIR) ja röntgenabsorptiospektroskopiaa (XAS) reaktion aikana. Syötekaasuna käytettiin vetykaasun ja hiilidioksidin seosta. FTIR-tutkimuksessa tarkasteltiin formiaattiin (HCOO) yhdistettäviä taajuuksia ja signaalin muuttumista syötekaasun isotooppikoostumuksen vaihtuessa. Kun hiilen isotooppi vaihdettiin raskaampaan, formiaatin signaalissa havaittiin asteittainen siirtymä raskaampaan formiaattiin. Prosessi oli myös täysin reversiibeli, joten katalyytille ei muodostu inaktiivisia formiaatteja. Formiaattien isotooppien vaihtuminen oli nopeaa heti kaasujen vaihdon jälkeen, mutta hidastui huomattavasti. Tämän perusteella katalyytin pinnalla arveltiin olevan formiaattia ainakin kahdessa erilaisessa ympäristössä. Isotooppeja vaihtaessa havaittiin myös, että rWGS oli huomattavasti nopeampi reaktio näissä olosuhteissa.

XAS-mittauksilla haluttiin selvittää formiaattien sijainti ja sitä kautta myös katalyytin aktiivinen kohta. Sinkin hapetusastetta tarkasteltaessa havaittiin, että katalyytin aktivoinnin aikana kuparin lisäksi osa sinkistä pelkistyy ja muodostaa oletettavasti pintaseoksen kuparin kanssa.

^yCC by 4.0-lisenssi

Aktivointilämpötila vaikutti merkittävästi pelkistyvän sinkin määrään. Kun katalyytti altistettiin CO_2/H_2 -seokselle, sinkki alkoi hapettua takaisin oksidiksi. Reaktio-olosuhteissa osa sinkistä jäi kuitenkin metalliseksi, ja pieni osa oli oksidin sijaan sinkkiformiaattina. Kupari ei hapettunut ollenkaan edes puhtaassa hiilidioksidissa, mutta merkkejä havaittiin sinkin poistumisesta kuparihilasta. Syötteen vaihtaminen vetykaasuksi johtaa uudelleen sinkin pelkistymiseen. Sinkkiformiaatti reagoi edelleen metanoliksi tai hiilimonoksidiksi.

Puhtaassa vedyssä tapahtuva formiaatin hajoaminen on kuitenkin huomattavasti hitaampaa, kuin isotooppikokeissa havaittu korvautuminen. Tutkijat päättelivät, että hitaus johtuu Cu/Zn-pintaseoksen matalasta aktiivisuudesta. He arvelivat, että formiaatin muodostuminen poistaa sinkkiä kuparihilasta ja synnyttää aktiivisen rajapinnan. Aktiivisuuskokeissa havaittiin myös, että lyhyellä aikavälillä pelkistyneen sinkin määrällä ei ollut juuri vaikutusta katalyytin aktiivisuuteen. Pinnan sinkkipitoisuuden arveltiin olevan sama kaikissa tapauksissa, ja ylimääräisen sinkin arveltiin siirtyvän syvemmälle kuparihilaan. Reaktio-olosuhteissa havaittiin sinkin poistumista kuparipinnasta takaisin sinkkioksidiksi. Pintaseos ei tulosten mukaan ole stabiili reaktio-olosuhteissa. Pintaseoksen hapettuminen johtaa Cu/ZnO-rajapintojen syntymiseen. Nämä rajapinnat toimivat aktiivisina kohtina metanolisynteetille. Olennainen välituote reaktiolle on sinkkiin sitoutunut formiaatti. Tutkimuksen tuloksista ei pystytä päättämään aktiivisen kohdan tarkkaa rakennetta. Se voi olla esimerkiksi happivajaan sinkkioksidin ja kuparin rajapinta. Tutkijat ovat kuitenkin vakuuttuneita sinkkiformiaatin roolista reaktiomekanismeissa ja siitä, että pintaseoksen muodostuminen ei ole todennäköisesti välttämätöntä aktiivisen kohdan muodostumiselle.

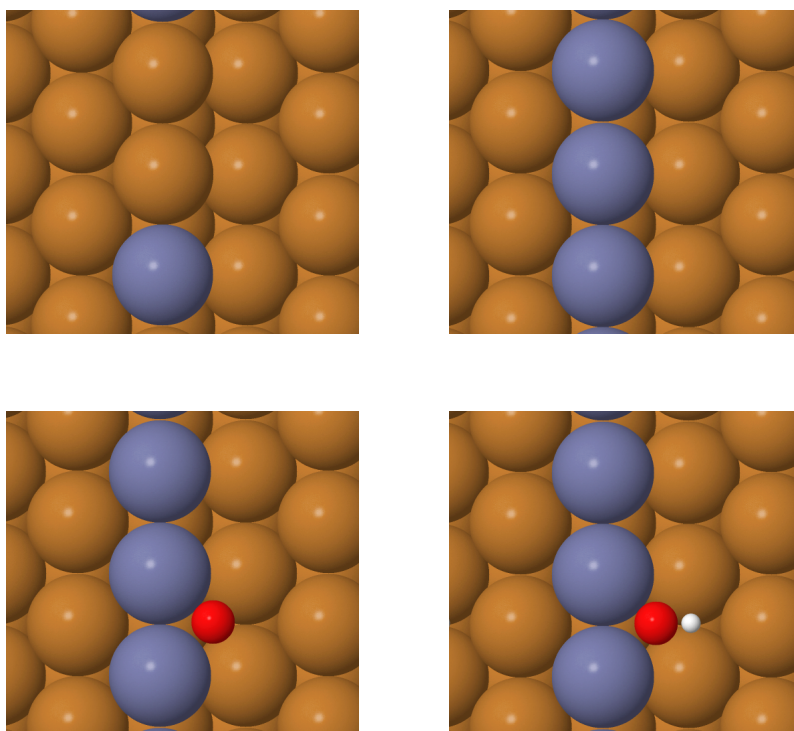
Metallisen sinkin muodostumista on tutkittu myös säätämällä syötekaasun koostumusta.³⁷ Tarkoituksena oli selvittää saako hiilimonoksidi aikaan sinkkioksidin pelkistymistä, joka vaikuttaisi katalyytin aktiivisuuteen. Pienen konversion kokeissa hiilimonoksidilla havaittiin lievästi negatiivinen vaikutus reaktionopeuteen. Haluttiin kuitenkin varmistaa, ettei aktivoinnin aikana tapahtuva pelkistyminen vaikuta tulokseen. Tätä varten katalyytti aktivoitiin matalassa vetypaineessa ja sille suoritettiin erilaisia kokeita. Reaktoriin syötettiin aluksi hiilidioksidin, vedyn ja inertin kaasun seosta. Inerti kaasu korvattiin myöhemmin hiilimonoksidilla, mikä laski reaktionopeutta huomattavasti. Toisessa kokeessa käytettiin aluksi hapettavaa kaasuseosta, josta tehtiin pelkistävä lisäämällä hiilimonoksidia. Tässäkin tapauksessa reaktionopeus putosi merkittävästi. Tuloksista pääteltiin, että hiilimonoksidilla ei ole sinkkioksidia pelkistävästä vaikutuksesta, ja että

metallinen sinkki ei todennäköisesti ole aktiivinen kohta.

3.2.1 CuZn(211)-mallit

Pintaseoksen muodostuminen on todettu mahdolliseksi varhain ja sen aktiivisuutta on tutkittu jo pitkään.³⁸ Esimerkiksi Sanon ryhmä³⁹ tutki sinkin käyttäytymistä Cu(111)-pinnalla elektronimikroskopiolla. Tutkimuksessa havaittiin, että sinkillä on taipumusta keräytyä askelmakohtiin, joista se vähitellen sekoittuu kupariterasseihin. Sekoittumisen arveltiin tapahtuvan paikanvaihtomekanismilla.

Behrens *et al.*¹³ yhdistivät nämä havainnot ja omat tuloksensa CuZn(211)-malliinsa. Pinnan kidevirheiden ja aktiivisuuden korrelaation lisäksi he havaitsivat, että kuparipartikkelit peittyivät osittain sinkkioksidilla katalyytin aktivoinnin aikana. Tutkijat arvelivat, että pelkistävässä olosuhteissa kuparin ja sinkkioksidin vahva vuorovaikutus voisi edesauttaa sinkkioksidin pelkistymistä ja pintaseoksen muodostumista. He käyttivät DFT:tä ja mallinsivat aktiivista kohtaa Cu(211)-pinnalla, jossa osa kupariaskelman atomeista oli korvattu sinkillä (kuva 10). Tätä mallia vertailtiin kuvan 6 Cu(111)- ja Cu(211)-malleihin.



Kuva 10. Laskennallisissa tutkimuksissa käytettyjä CuZn(211)-pintaseosmalleja. Ylärivissä CuZn(211)¹³ ja ZnCu(211),²⁰ alarivissä osittain hapettunut ja hydroksyloitu ZnCu(211)⁴⁰

DFT-tuloksista nähtiin, että sinkillä oli merkittävin vaikutus happiatomiensa kautta pintaan sitoutuvien välituotteiden adsorptioenergioissa, jotka stabiloituivat merkittävästi. Johtopäätöksenä tutkijat esittivät aktiivisen kohdan malliksi CuZn-pintaseosta, joka syntyy pelkistävässä olosuhteissa Cu/ZnO-vuorovaikutuksen avustamana. Reaktio-olosuhteissa sinkin arveltiin olevan osittain hapettuneessa tilassa $Zn^{\delta+}$ johtuen siihen sitoutuneista adsorbaateista.

Studt *et al.*⁴¹ toistivat DFT-laskut Cu(211)-pinnalla käyttäen BEEF-vdW-funktionaalia. Toisin kuin edeltävässä tutkimuksessa käytetty RPBE, BEEF-vdW ottaa huomioon van der Waals-vuorovaikutukset. Tutkijat uskoivat täten saavuttavansa realistisemmän kuvan hiilidioksidin ja reaktion välituotteiden adsorptiosta tätä funktionaalia käyttäen. Funktioaalien välillä havaittiin merkittävä ero. BEEF-vdW tuotti hiilidioksidin pelkistykselle huomattavasti matalaenergisen polun. Tutkijat uskoivat, että malli kuvaa nyt paremmin reaktion selektiivisyyttä hiilidioksidille.

Esitelty malli on saanut osakseen myös kritiikkiä. Rensburg *et al.*⁴² käyttivät edellä esiteltyjä DFT tuloksia mikrokineettisessä mallissaan. Mallilla tarkasteltiin CO:n ja CO₂:n pelkistystä erikseen ja yhdessä. Tuloksista havaittiin, että Cu(211) oli aktiivisempi katalyytti, kun tarkasteltiin pelkän CO₂:n pelkistystä tai CO:n ja CO₂:n pelkistystä yhdessä. Malleissa formiaatti saturoi pinnat lähes täysin ja toimi voimakkaana inhibiittorina reaktiolle. Kun formiaatin määrää pinoilla rajoitettiin realistisiin lukemiin, metanolia syntyi lähes yksinomaan hiilimonoksidista. Tämä on ristiriidassa kokeellisten havaintojen kanssa, joiden mukaan metanolia syntyy pääasiassa hiilidioksidista. Funktioaalien vaihtaminen ei korjannut selektiivisyysongelmaa. Tutkijat totesivat, että pelkkien energiaprofiilien perusteella on vaikea tehdä johtopäätöksiä. Esitetty CuZn-malli ei ole tulosten perusteella riittävä kuvaamaan katalyytin aktiivista kohtaa.

Mallia ei kuitenkaan hylätty suoraan, vaan sitä on pyritty parantelemaan. Tutkiessaan Cu/ZnO- ja Cu/MgO-katalyyttejä Studt *et al.*²⁰ esittivät näiden aktiivisille kohdille mallit, joita tarkasteltiin DFT:n ja mikrokineettisen mallin avulla. Koska Cu/MgO-katalyytillä ei havaittu bifunktionaalista vaikutusta hiilidioksidin pelkistämiseen, sitä mallinnettiin puhtaalla Cu(211)-pinnalla. Cu/ZnO-katalyyttiä puolestaan mallinnettiin Cu(211)-pinnalla, jonka kaikki reuna-atomit oli korvattu sinkillä (kuva 10). Kaikkien reuna-atomien korvaamista sinkillä perusteltiin aiemman mallin puutteilla. Kuten Rensburg *et al.* totesivat,⁴² edellinen malli ennusti metanolin syntyvän pääasiassa hiilimonoksidista, mikä oli ristiriidassa kokeellisten havaintojen kanssa. Sinkkiatomit stabiloivat mallissa hapen kautta sitoutuvia adsorbaatteja ja destabiloivat hiilen kautta si-

toutuvia. Korvaamalla kaikki mallin reuna-atomit sinkillä haluttiin tyrehdyttää hiilimonoksidin reaktiopolut, joiden välivtuotteet sitoutuvat pintaan hiilen kautta.

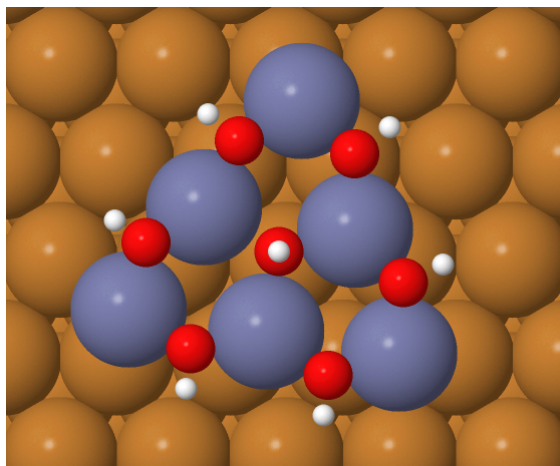
DFT-tulokset vastasivat tutkijoiden²⁰ odotuksia. Hiilimonoksidin reaktiopolulla olevat välituotteet destabiloituivat huomattavasti CuZn-mallilla ja hiilidioksidin reaktiopulun välituotteet puolestaan stabiloituivat. Mikrokineettisen mallin mukaan pinnoilla on runsaasti formiaattia, kun syötekaasu sisältää hiilidioksidia. Tulos on johdonmukainen termogravimetrinen analyysin kanssa, jossa sekä Cu/MgO- että Cu/ZnO-katalyyttien massat kasvoivat CO₂-syötteessä (kuva 5). Mikrokineettinen malli tuotti myös oikean CO/CO₂-selektiivisyyden. ZnCu-pinta tuotti meta-nolia yksinomaan hiilidioksidista. Cu(211)-pinnan aktiivisuus laski voimakkaasti hiilidioksidipitoisuuden kasvaessa ja hiilidioksidin osuus lähtöaineena kasvoi. Mallin tuottamat tulokset vastasivat siis melko hyvin kokeellisia tuloksia. Käytettyä ZnCu-mallia ei kuitenkaan pidetä kovin realistisena, joten tutkijat ajattelivat sen kuvaavan teoreettista ääritapausta.

Samanlaista katalyyttimallia käyttivät myös Wu *et al.*⁴⁰ He tutkivat reaktiomekanismia tiheysfunktionaaliteorialla ja halusivat selvittää myös katalyytin aktiivisen kohdan rakenteen. Koska tulokset sinkin kemiallisesta luonteesta katalyyteissä ovat ristiriitaisia, tutkijat tarkastelivat mallisysteemejä molempien ääripäiden väliltä. He tarkastelivat CuZn(211)-askelmaan sitoutuneen happiatomin ja hydroksyylin vaikutuksia reaktioon (kuva 10 alarivi). Tuloksistaan he päättelivät hydroksyloidun CuZn-askelman olevan aktiivisin malleista.

3.3 Cu/ZnO-rajapinta

Kuparin ja sinkkioksidin rajapintaa ei ole käytetty mallina laskennallisissa tutkimuksissa yhtä paljon kuin pintaseosta. Kokeellisia tutkimuksia, jotka kannattavat rajapintateoriaa on kuitenkin julkaistu. Kattel *et al.*²⁶ tutkivat katalyytin aktiivista kohtaa yhdistetyllä kokeellisella ja laskennallisella tutkimuksella. Tutkimuksen kokeellisessa osassa valmistettiin sekä ZnCu(111) että ZnO/Cu(111)-mallikatalyyttejä. Puhdas Cu(111)-pinta on huono katalyytti. Sen aktiivisuus lisääntyi huomattavasti, kun pinnalle lisättiin sinkkioksidia. Suurin aktiivisuus saavutettiin noin 0,2 ML sinkkioksidipeitolla, jonka jälkeen aktiivisuus laski. Myös rWGS-reaktiolla havaittiin samanlainen riippuvuus ZnO-peittoon.

XPS-mittauksista pystyttiin toteamaan, että sinkkiä ei juuri pelkisty reaktio-olosuhteissa. Pel-



Kuva 11. Cu/ZnO-rajapinnan mallintamiseen käytetty ZnOH/Cu(111)-klusterimalli.²⁶

kistymistä ei havaittu silloinkaan, kun katalyytti altistettiin reaktiolämpötilassa vetykaasulle 20 atm paineessa. ZnCu-mallikatalyytin aktiivisuus oli matala reaktion alussa, mutta nousi ZnO/Cu-katalyytin tasolle ajan kuluessa. Samalla havaittiin siirtymä sinkin XPS-spektrissä. Havainnoista pääteltiin, että metallinen sinkki ei ole stabiili reaktio-olosuhteissa, vaan se hapetuu sinkkioksidiksi. Tätä tukee myös havainto aktiivisuuden lisääntymisestä sinkin hapettuessa. Sinkkioksidin todettiin olevan sinkin aktiivinen muoto katalyyteissä.

Kokeellisten mittausten tueksi tutkittiin mallisysteemejä laskennallisesti tiheysfunktionaaliteorialla ja kineettisellä Monte Carlo-simulaatiolla (KMC). ZnCu-pintaseosta mallinnettiin Cu(211)-pinnalla, jossa osa reuna-atomeista oli korvattu sinkillä. Cu/ZnO-katalyyttejä puolestaan mallinnettiin Cu(111)-pinnalla, jonka päälle asetettiin $Zn_6O_7H_7$ -klusteri (kuva 11). Malleilla tarkasteltiin sekä formiaatin että käänteisen vesikaasureaktion kautta eteneviä mekanismeja. Molemmilla malleilla havaittiin sinkin stabiloivan hapen kautta sitoutuvia välituotteita. Molekyylit adsorboituivat ZnCu(211)-pintaan pääasiassa yhtä voimakkaasti tai voimakkaammin kuin Cu/ZnO-rajapintaan.

ZnCu-mallissa erityistä huomiota herätti hapen ja hydroksyylin sitoutuminen ja reaktiot. Molemmat sitoutuivat askelman sinkkiatomiin erittäin voimakkaasti ja aktivaatioenergiat niiden vedyttymiselle olivat huomattavan korkeat (1,21 eV ja 0,80 eV vastaavasti). Näiden tekijöiden arveltiin johtavan kokeellisesti havaittuun sinkin hapettumiseen ja sinkkioksidin kertymiseen pinnalle.

DFT:llä saatuja tuloksia käytettiin kineettisessä Monte Carlo-simulaatiossa. KMC-simulaatio vahvisti DFT-laskujen perusteella tehdyt arviot. ZnCu-pinnalla metanolia muodostuu hyvin hi-

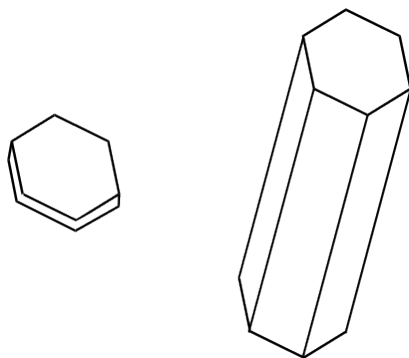
taasti, ja muodostumisnopeus laskee simulaation edetessä olemattomiin. Cu/ZnO-mallilla meta-nolia muodostui tasaisella nopeudella, joka oli noin yhdeksän kertaa suurempi kuin ZnCu-malli nopeimmillaan. Simulaatiossa ZnCu-pinnalle kertyy formiaattia ja metoksia, koska ne sitoutuvat pintaan hyvin voimakkaasti ja aktivaatioenergiat niiden vedyttymiselle ovat suuria. Tutkijat arvelivat näiden välituotteiden olevan pullonkauloja reaktiolle ja niiden suuren määrän pinnalla myrkyttävän aktiiviset kohdat. Simulaatiossa havaittiin myös happea kertyvän pinnalle. Huomattavaa oli myös, että molemmilla malleilla oli eri nopeutta rajoittavat vaiheet ja Cu/ZnO-mallin hitaimmat vaiheet olivat nopeampia kuin ZnCu-mallin hitaimmat vaiheet. Rajapintamallin arveltiin myös selittävän kokeellisesti havaitun riippuvuuden katalyytin aktiivisuuden ja sinkkioksidipeiton välillä. 0,2 ML peitolla katalyytin pinnalla olisi siis suurin määrä aktiivisia rajapintoja. Kaikki nämä seikat tukevat kokeellista havaintoa siitä, että metallinen sinkki ei ole stabiilia reaktio-olosuhteissa ja että katalyytin aktiivinen kohta on Cu/ZnO-rajapinta.

Edellä esitetty tutkimus johti kuitenkin väittelyyn tutkijoiden välillä. Nakamura *et al.* kyseenalaistivat tutkimuksessa tehtyjä johtopäätöksiä julkaisemassaan kommentissa.²⁷ Heidän mielestään tehty XPS-analyysi on puutteellinen ja oikein tulkittuna johtaa samoihin päätelmiin katalyytin aktiivisesta kohdasta. Tutkimusta arvosteltiin myös käytettyjen menetelmien puutteellisesta raportoinnista. Sinkin esitettiin olevan metallisessa muodossa formiaattiin sitoutuneena reaktion aikana ja hapettuvan sinkkioksidiksi vasta XPS-mittauksen valmisteluprosessin aikana.

Kommentti sai myös vastauksen tutkimuksen tekijöiltä.⁴³ Vastauksessaan he korostivat, että formiaatti ei selviydy katalyytin pinnalla, kun sitä valmistellaan XPS-mittausta varten. XPS- ja Auger-mittauksissa ei myöskään havaittu merkkejä formiaatista. He nostivat lisäksi esille sen, että sinkkioksidi ei osoittanut merkkejä pelkistymisestä reaktiolämpötilassa ja 20 atm vetyilma-kehässä. Tutkijat myös demonstroivat, että sinkki ei säily kuparipinnalla tyhjiössä ja korkeassa lämpötilassa, vaan se todennäköisesti siirtyy syvälle kuparihilaan. Hiilidioksidi puolestaan stabiloi sinkin pinnalle sinkkioksidina.

3.3.1 ZnO-morfologian vaikutus

Nanopartikkelien morfologia eli muoto vaikuttaa niiden väliseen vuorovaikutukseen ja mahdollistaa rajapintojen muokkaamisen.⁴ Sinkkioksidin muotoa säätelemällä on saatu tietoa katalyyttisesti aktiivisten rajapintojen luonteesta. Liao *et al.*⁴⁴ tutkivat sinkkioksidin muodon vai-



Kuva 12. Kaaviokuva ZnO-levyistä ja -sauvoista.

kutusta valmistamalla sauvamaisia ja levymäisiä ZnO-partikkeleita (kuva 12), joihin sekoitettiin 35 nm:n kokoisia kuparipartikkeleita. Suurin osa sauvamaisten partikkelien pinta-alasta oli poolittomia (100)- ja (110)-pintoja. Levyjen pinnat puolestaan olivat lähes kokonaan poolisia (002)-pintoja.

Kuparin ja ZnO-partikkelien vuorovaikutusta tutkittiin lämpötilaohjelmoidulla pelkistyksellä. Erilaiset ZnO-pinnat pelkistyvät eri lämpötiloissa, joten tuloksista saadaan tietoa siitä, miten voimakkaasti kupari vuorovaikuttaa pinnan kanssa. ZnO-sauvoilla kupari ei juuri vaikuttanut pelkistymislämpötiloihin. Tästä pääteltiin, että kupari vuorovaikuttaa vain heikosti poolittomien (100)- ja (110)-pintojen kanssa. Levymäisillä ZnO-partikkeleilla ero oli puolestaan erittäin suuri. Kuparin läsnäollessa sinkkioksidin pelkistymislämpötila laski noin 200 asteella. Huomattavaa pelkistymistä tapahtui myös jo metanolisynteesiin käytettävissä lämpötiloissa. Poolinen (002)-pinta siis vuorovaikuttaa voimakkaasti kuparin kanssa, mikä voi johtaa katalyyttisesti aktiivisen rajapinnan muodostumiseen.

Mallikatalyyteille suoritettiin myös aktiivisuuskokeita, koska haluttiin selvittää kuparin ja sinkkioksidin vuorovaikutuksen merkitys katalyyksille. Katalyyttejä testattiin hiilidioksidin ja vetykaasun seoksella eri lämpötiloissa. Samoissa olosuhteissa sauvamaisella sinkkioksidilla saavutettiin hieman suurempi konversio, mutta huomattavasti pienempi selektiivisyys. Levymäisellä sinkkioksidilla päästiin jopa 70 % metanoliselektiivisyyteen, kun taas sauvamaisella selektiivisyys oli noin 40 %. Rajapintojen tyypillä näyttäisi siis olevan huomattava merkitys metanolisynteesille.

Rajapinnan kemiallisista ominaisuuksista haluttiin lisätietoa ja sitä lähdettiin hakemaan spektroskopian menetelmin. XPS-mittauksissa sinkin signaalin todettiin vastaavan Zn^{2+} -signaalia,

eli sinkki on hapettuneessa muodossa. Hapen 1s signaali oli matalammalla energialla levymäisessä sinkkioksidissa, mutta kupariin sekoittaminen palautti signaalin samalle tasolle sauvamaisen kanssa. Kuparin signaalissa havaittiin lasku, kun partikkeleita sekoitettiin ZnO-levyihin. ZnO-levyistä siirtyy siis varausta kupariin. Sauvamaisella sinkkioksidilla ei havaittu vastaavia ilmiöitä.

Näytteitä tutkittiin lisäksi EPR-spektroskopiolla. EPR-mittauksissa havaittiin merkkejä suuremmasta määrästä happivakansseja levymäisellä sinkkioksidilla. Lisäksi havaittiin XPS-tuloksia vastaavaa elektroninsiirtoa kuparin ja sinkkioksidin välillä. Sinkkioksidin ja kuparin välillä on siis voimakkaita elektronisia vuorovaikutuksia, ja happivakanssien arveltiin muodostuvan suhteellisen helposti rajapinnalla. Tutkijat arvelivat, että happivakansseilla on suuri merkitys Cu/ZnO-katalyyttien aktiivisuudelle.⁴⁴

ZnO-morfologian vaikutusta katalyytteihin tutkivat myös Lei *et al.*⁴⁵ He ottivat tarkasteluunsa sauvamaisen sinkkioksidin lisäksi säiemäisen sinkkioksidin. Näiden pintarakenteet poikkesivat toisistaan. Säiemäisessä sinkkioksidissa oli XRD-mittausten mukaan enemmän poolista pintaa, jonka merkityksen Liao *et al.*⁴⁴ aiemmin osoittivat. Muissa karakterisointikokeissa havaittiin myös merkkejä happivakansseista ZnO-säikeissä ja elektroninsiirrosta kuparin ja säikeiden välillä.

Sauva- ja säiekatalyyttien aktiivisuus testattiin hiilidioksidin ja vedyn seoksella ja sitä vertailtiin perinteiseen Cu/ZnO-katalyyttiin. Sauvakatalyytin ja perinteisen katalyytin katalyyttiset ominaisuudet olivat hyvin lähellä toisiaan. Säiekatalyytillä saavutettiin huomattavasti korkeampi aktiivisuus, selektiivisyys sekä konversio kuin muilla testatuilla katalyyteillä. Katalyytin tehokkuuden arveltiin olevan seurausta kuparin vuorovaikutuksesta ZnO-säikeiden kanssa, mikä mahdollistaa happivakanssien muodostumisen.

Säiekatalyytille suoritettiin myös jatkotutkimuksia erilaisissa reaktio-olosuhteissa. Reaktion lämpötilan nostaminen lisäsi konversiota, mutta vähensi metanolin selektiivisyyttä. Tämän arveltiin johtuvan rWGS-reaktion lisääntymisestä. rWGS on endoterminen reaktio, kun taas metanolisynteesi on eksoterminen. Lämpötilan nostaminen kiihdyttää molempia reaktioita, mutta suosii termodynaamisesti rWGS-reaktiota. Kaasun vaihtuman lisääminen vähensi konversiota, mutta lisäsi metanoliselektiivisyyttä. Katalyytin kestävyyttä testatessa havaittiin, että sadan tunnin aikana katalyytin aktiivisuus ja selektiivisyys laskivat vain vähän, joten rakenteessa ei tapahtunut

nopeita muutoksia.

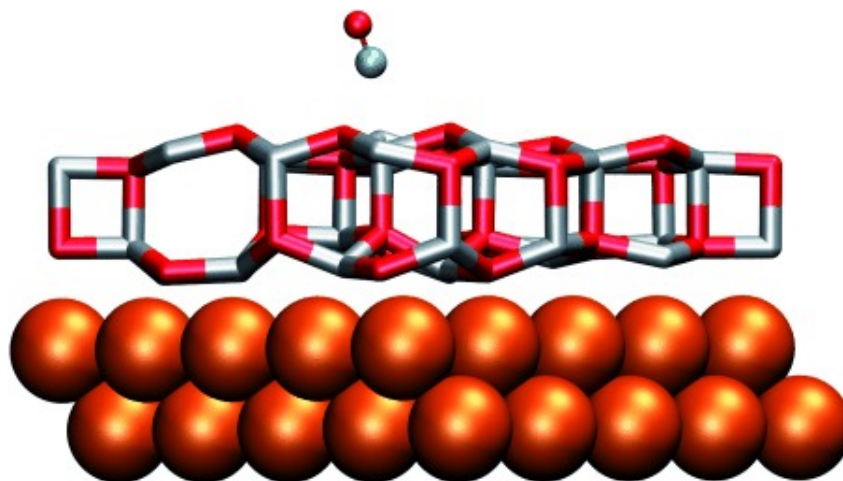
3.3.2 ZnO-kalvot

Yksi huomiota saaneista sinkkioksidin muodoista on ohuet, vain muutaman atomikerroksen paksuiset ZnO-kalvot. Metallin ja oksidin vuorovaikutuksen seurauksena oksidi saattaa kuroutua metallipartikkelin päälle ohuena kalvona. Schott *et al.*⁴⁶ osoittivat, että tällaisia kalvoja voi muodostua kuparin pinnalle messingin hapettuessa. He käyttivät työssään spektroskopisten mittausten tukena DFT-laskuja. XPS- ja Auger-mittausten tuloksista nähtiin, että happikäsittely huoneenlämpötilassa muodosti messingin pinnalle ohuen ZnO-kalvon. Kalvon paksuuden arvioitiin olevan yhdestä kahteen atomikerrosta, ja se muuttui vain vähän lämpötilan noustessa.

Pintaa tutkittiin lisäksi tarkastelemalla adsorboituneen hiilimonoksidin värähtelyä. IR-spektrissä havaittiin värähtelytaajuus, joka poikkesi selvästi aiemmista taajuuksista sinkkioksidilla. Spektristä puuttui myös kokonaan kupariin tai rajapintaan sitoutuneen CO:n värähtelysignaali. Käyttämällä pienempää määrää happea näytteen hapetuksessa spektreihin saatiin näkyviin metallipinnasta ja rajapinnasta tulevat värähtelyt. Huolella hapetetussa näytteessä ei siis ollut yhtään vapaata metallipintaa, vaan koko pinta oli sinkkioksidin peitossa. Pinnan ominaisuuksia testattiin myös adsorboimalla pyridiiniä. Pyridiini ei kuitenkaan adsorboitunut näytteeseen, toisin kuin tavalliseen sinkkioksidiin.

Havaintojen tueksi suoritettiin DFT-laskuja. Mallina käytettiin Cu(111)-pintaa, jonka päälle asetettiin grafiittimainen kahden atomikerroksen paksuinen ZnO-kalvo. Kalvon ja kuparipinnan hilaparametrit eivät olleet keskenään yhteensopivat, joten siihen muodostui optimoinnissa vääristymiä (kuva 13). Kalvon päälle adsorboituneelle CO:lle laskettiin adsorptioenergia ja värähtelytaajuus, jotka vastasivat hyvin kokeellisia tuloksia. Kalvomaisessa oksidissa sinkillä on myös enemmän elektronitiheyttä kuin wurtzite-muotoisessa oksidissa, mikä auttaa selittämään CO:n vahvempaa ja pyridiinin heikompaa sitoutumista. Tutkijat tulivat johtopäätökseen, että sinkkioksidi voi muodostaa kuparin päälle ohuita, vääristyneitä kalvoja.

Kalvojen muodostuminen on todennettu myös perinteisessä Cu/ZnO-katalyytissä. Lunkebein *et al.*⁴⁷ valmistivat teollisia katalyyttejä vastaavan mallikatalyytin, jonka rakennetta tutkittiin aktiivisuuden jälkeen elektronimikroskopiolla. Mikroskooppikuvissa havaittiin kuparipartikkelien



Kuva 13. DFT:llä optimoitu rakenne kuparilla tuetun sinkkioksidin pintaan sitoutuneelle hiili-monoksidille. Kuva on kopioitu lähteestä 46 julkaisijan luvalla.^{vi}

olevan ohuiden, järjestäytymättömien ZnO-kalvojen peitossa. Kuparipartikkelien pinnassa havaittiin lisäksi runsaasti askelmakohtia. Partikkelien peittymisestä huolimatta katalyytti oli aktiivinen, joten kerrostumat oletettiin huokoisiksi. Elektronisuihkun alla sinkkioksidi muuttui vähitellen grafiitimaisesta wurtzite-muotoon.

Vaikka ZnO-kalvojen olemassaolo osoitettiin aktivoituilla katalyyteillä, niiden merkityksestä metanolisynteeseille ei saatu tietoa. Tutkimuksessa ei myöskään selvitetty reaktio-olosuhteiden vaikutusta katalyytin rakenteeseen. Elektronisuihkulla osoitettu metastabiilisuus voi esimerkiksi johtaa ZnO:n muuttumiseen reaktorissa, jolloin kalvojen merkitys voi olla vähäinen. Kalvot ovat kuitenkin herättäneet kiinnostusta tutkijoissa, ja kuparilla tuettujen ZnO-kalvojen ominaisuuksia ja mahdollista katalyyttistä aktiivisuutta on tutkittu teoreettisesti.

Weng *et al.*⁴⁸ tutkivat happivakanssien syntymistä yhden atomikerroksen paksuisessa ZnO-kalvossa. Happivakanssit ovat kiinnostavia, koska niiden muodostumisella voi olla vaikutusta katalyytin rakenteeseen ja ne saattavat jopa toimia aktiivisena kohtana. DFT-mallissaan tutkijat asettivat kalvon Cu(111)-pinnalle. Kalvo ei pysy tasaisena kuparipinnalla, vaan se vääristyy optimoinnin aikana, koska kuparilla ja sinkkioksidilla on eri hilavakiot. Bader-analyysillä todettiin, että kuparipinnasta siirtyy elektronitiheyttä ZnO-kalvoon. Kalvon ja pinnan välille muodostui sidoksia vain kohdissa, joissa happiatomi oli suoraan kupariatomin päällä. Näihin kohtiin muodostui myös helpoiten happivakansseja.

Thang ja Pacchioni⁴⁹ tutkivat myös happivakanssien muodostumista ZnO-kalvoissa tiheysfunk-

^{vi}Copyright 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

tionaaliteoialla. He vertailivat keskenään wurtzite-sinkkioksidia sekä vapaata ja kuparilla tuetua kahden atomikerroksen paksuista ZnO-kalvoa. Happiatomin poistaminen bulkista ja vapaasta ZnO-kalvosta vaati molemmista yli 4 eV energiaa. Wurtzite-sinkkioksidin (10 $\bar{1}$ 0)-pinnasta happiatomin poistaminen oli kuitenkin selvästi helpompaa. Molemmissa tapauksissa ylimääräiset elektronit lokalisoituvat happivakanssiin. Kuparilla tukeminen ei juuri muuttanut vakanssin muodostumisenergiaa kalvon pinnassa. Kuparin kanssa kosketuksissa olevasta kerroksesta happiatomi oli sen sijaan huomattavasti helpompi poistaa. Ilmiötä selittää elektronien siirtyminen kalvosta metalliin rajapinnalla.

Vuorovaikutus metallin kanssa vaikuttaa siis kalvojen pelkistyvyyteen, mutta tästä ei voida päätellä vaikutuksia metanolisynteetille. Koska hiilidioksidin aktivoiminen on olennainen osa katalyyttistä prosessia, sitä on mallinnettu tuetuilla ZnO-kalvoilla. Tutkimuksessa käytettiin kahden atomikerroksen paksuista ZnO-kalvoa, joka asetettiin Cu(111)-pinnalle. Hiilidioksidin aktivoinnin arvellaan tapahtuvan mekanismilla, jossa kuparipinnasta siirtyy elektroni ZnO-kalvon läpi hiilidioksidille. Tällaista mekanismia ei kuitenkaan havaita, joten virheetön ZnO-kalvo tuskin toimii aktiivisena kohtana.⁵⁰

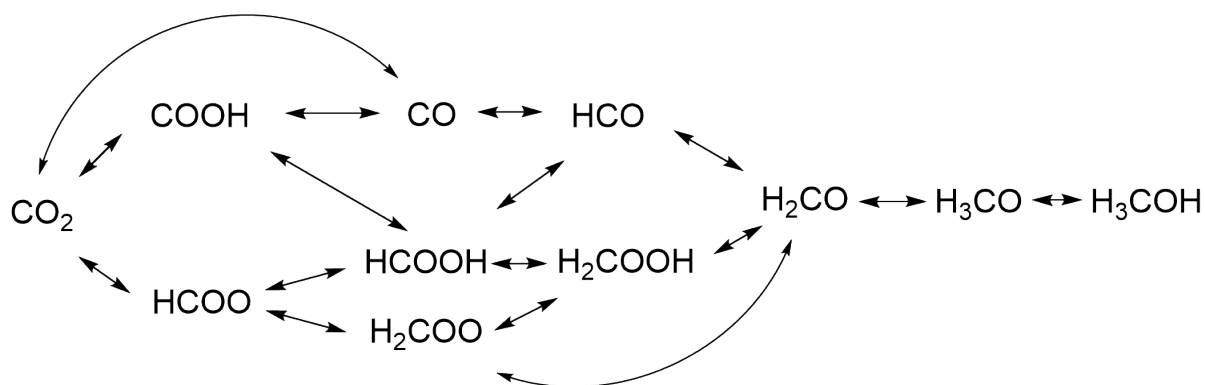
Kirjallisuudesta löytyy todisteita sekä pintaseos- että rajapintamallien puolesta. Sinkin pelkistyminen on mahdollista joissain olosuhteissa ja esimerkiksi katalyytin aktivoinnin aikana. Vaikuttaa kuitenkin todennäköiseltä, että pintaseos ei ole stabiili reaktio-olosuhteissa, vaan sinkki hapettuu nopeasti takaisin sinkkioksidiksi. Reaktio tapahtuu tällöin jonkinlaisilla ZnO/Cu-rajapinnoilla. Ristiriitaisten tulosten on todettu olevan seurausta katalyytin rakenteen paineriipuvuudesta.⁵¹

4 REAKTIOMEKANISMI JA NOPEUTTA RAJOITTAVAT VAIHEET

Yksi keskeisimmistä tutkimuskohteista metanolisynteesissä on sen reaktiomekanismi. Jos reaktiomekanismi ja reaktionopeutta rajoittavat vaiheet tunnetaan, voidaan ne ottaa huomioon katalyyttien suunnittelussa. Hitaimpia vaiheita nopeuttamalla nopeutetaan koko reaktiota. Mekanismin yksityiskohtainen tutkiminen on kuitenkin haastavaa, koska mahdollisten alkeisreaktioiden ja niiden järjestysten lukumäärä on todella suuri (kuva 14). Reaktiomekanismiin voi myös vaikuttaa käytetty katalyytti ja sen aktiivinen kohta.

Reaktiomekanismeja on haastavaa tutkia kokeellisesti ja yksityiskohtaista tietoa mekanismeista ei välttämättä saada. Tietokoneiden kasvaneen laskentatehon ansiosta kokeellisten tutkimusten rinnalla voidaan käyttää laskennallisia menetelmiä. Tiheysfunktioaaliteorialla voidaan määrittää reaktioille parametrejä, kuten reaktioentalpioita ja aktivaatioenergioita, joiden avulla voidaan tehdä arvioita hallitsevista mekanismeista ja nopeutta rajoittavista vaiheista. DFT-tulokset eivät kuitenkaan ota huomioon reaktio-olosuhteita, joten kvantitatiivisia päätelmiä varten tarvitaan muita menetelmiä. DFT:llä laskettuja parametreja voidaan käyttää alkuarvoina kineettisille simulaatioille, joissa reaktio-olosuhteet on huomioitu.⁵²

Yleisimmin metanolisynteesille tarkastellaan formiaatti- ja rWGS-mekanismeja. Formiaattimekanismissa avainväliuote on formiaatti, jota muodostuu hiilidioksidin ja vedyn reagoiessa, kun taas rWGS-mekanismissa hiilidioksidi muodostaa metanolia hiilimonoksidin kautta. Näistä vaihtoehdoista formiaattimekanismia pidetään pääasiallisena mekanismina, koska katalyyttien pinnalla on havaittu formiaattia ja metanolin on osoitettu muodostuvan enimmäkseen



Kuva 14. Havainnollistava kaavio mahdollisten väliuotteiden verkostosta.

hiilidioksidista.²⁰ rWGS-reaktio on kuitenkin merkittävä sivureaktio metanolisynteetille, joten sen ymmärtäminen auttaa sen vaikutusten minimoinnissa.

Formiaattia voi syntyä katalyytillä joko Eley–Rideal-mekanismilla tai Langmuir–Hinshelwood-mekanismilla. Langmuir–Hinshelwood-tyyppisissä mekanismeissa molemmat reaktioon osallistuvat komponentit adsorboituvat katalyytin pintaan ennen reaktiota. Eley–Rideal-tyyppisessä mekaniemissa kaasufaasissa oleva komponentti reagoi pinnalle adsorboituneen substraatin kanssa. Monissa Cu/ZnO-katalyyttejä käsittelevissä DFT-tutkimuksissa hiilidioksidin adsorptiota ei käsitellä, ja mekanismin oletetaan olevan Eley–Rideal-tyyppinen.^{13,20,40} Tutkituissa malleissa hiilidioksidi vuorovaikuttaa yleensä heikosti katalyytin kanssa.

4.1 Kuparikatalyyttimallit

Grabow ja Mavrikakis²⁴ seuloivat DFT:llä ja mikrokineettisellä mallilla todennäköisimmät alkeisreaktiot Cu(111)-pinnalla. Nämä reaktiot on esitetty taulukossa 1. Näitä alkeisreaktioita tarkastellaan suurimmassa osassa teoreettisia mekanismitutkimuksia. Mallin mukaan kaksi kolmasosaa metanolista syntyy hiilidioksidista formiaattimekanismilla. Loput syntyvät hiilimonoksidista. Tutkimuksessa tarkasteltiin myös reaktio-olosuhteiden vaikutusta reaktioon. Molemmilla mekanismeilla oli yhteinen rajoittava vaihe, alkeisreaktio (R12), joka on viimeinen vaihe ennen metanolin desorptiota. Hiilimonoksidirikkaissa olosuhteissa rajoittava vaihe oli formaldehydin vedytys (R11). Rinnakaisten reittien suhteet riippuivat reaktioista (R9a) ja (R14).

Myös Behrensin *et al.*¹³ tutkimuksessa taulukossa 1 esitetty formiaattimekanismi oli energeettisesti suotuisin Cu(111)-pinnalla. Askelmaisella Cu(211)-pinnalla suotuisin reaktiopolkku on sama kuin Cu(111)-pinnalla. Korkein aktivaatioenergia on reaktiolla (R9a), ja mikrokineettisen mallin mukaan se on myös nopeutta rajoittava vaihe.⁴²

Yang *et al.*²⁹ päätyivät erilaiseen johtopäätökseen. DFT-tulostensa perusteella he arvelivat, että reaktio etenee Cu(111)-pinnalla ja Cu₂₉-klusterilla dioksymetyleenivälituotteen (H₂COO) (R8b) kautta HCOOH-välituotteen sijaan. Rajoittavana vaiheena oli näissä tapauksissa H₂COO:n hajoaminen vedyn avustamana (R9b). Tutkimuksessa ei kuitenkaan käytetty kineettistä mallinusta, mikä saattaa selittää eroja muihin tutkimuksiin.

Taulukko 1. Formiaattimekanismin (R7-R12) ja rWGS-mekanismin (R11-R16) alkeisreaktioita. Reaktiot R11 ja R12 ovat molemmille puolille yhteisiä. Tähti tarkoittaa tyhjää adsorptioaikkaa

Alkeisreaktio	Reaktioyhtälö
(R7)	$\text{CO}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCOO}^*$
(R8a)	$\text{HCOO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCOOH}^* + *$
(R8b)	$\text{HCOO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{COO}^* + *$
(R9a)	$\text{HCOOH}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{COOH}^* + *$
(R9b)	$\text{H}_2\text{COO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}^* + \text{OH}^*$
(R10)	$\text{H}_2\text{COOH}^* + * \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}^* + \text{OH}^*$
(R11)	$\text{H}_2\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CO}^* + *$
(R12)	$\text{H}_3\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_3\text{COH}^* + *$
(R13)	$\text{CO}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{COOH}^*$
(R14)	$\text{COOH}^* + * \rightleftharpoons \text{CO}^* + \text{OH}^*$
(R15)	$\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCO}^* + *$
(R16)	$\text{HCO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}^* + *$

4.2 Sinkkiä sisältävät katalyyttimallit

CuZn(211)-pinnoilla tehdyissä tutkimuksissa formiaattimekanismi etenee taulukon 1 mukaisesti. Behrensin *et al.*¹³ DFT-tuloksissa reaktiolla (R9a) on korkein aktivaatioenergia, ja sama vaihe todettiin rajoittavaksi vaiheeksi mikrokineettisellä mallilla.⁴² Kattel *et al.*²⁶ saivat erilaisia tuloksia. Heidän tutkimuksessaan korkein aktivaatioenergia oli reaktion viimeisellä askeleella, jossa syntyy metanolia (R12). Kineettinen Monte Carlo-simulaatio vahvisti tämän vaiheen reaktionopeutta rajoittavaksi. Cu/ZnO-mallilla pullonkauloiksi muodostuivat puolestaan reaktiot (R8a) ja (R9a).

CuZn(211)-pintaa, jossa koko askelma on korvattu sinkkiatomeilla, käyttivät Studtin ryhmän²⁰ lisäksi Wu *et al.*⁴⁰ Edeltävässä tutkimuksessa reaktionopeutta rajoittavat askeleet olivat metoksidin vedyttyminen ja formiaatin vedyttyminen, mikä johti mikrokineettisessä mallissa korkeaan formiaattipitoisuuteen pinnalla. Jälkimmäisessä tutkimuksessa käytettiin pelkkiä DFT-laskuja, mutta päädyttiin samoihin johtopäätöksiin reaktionopeutta rajoittavista vaiheista. Samassa tutkimuksessa tarkasteltiin myös osittain hapettunutta ja hydroksyloitunutta sinkkireunaa.

DFT-laskuissa käytetyn osittain hapettuneen ZnCu-pinnan arveltiin syntyvän hiilidioksidin hajoamisesta, joten myös tätä reaktiota tarkasteltiin ZnO/Cu-mallissa.⁴⁰ Tällä mallilla saatiin sa-

mat rajoittavat vaiheet ja sama mekanismi. Tutkijat totesivat kuitenkin, ettei esitetty mallisysteemi olisi stabiili reaktio-olosuhteissa, vaan happiatomi muodostaisi helposti hydroksyylin. Hydroksyyli voisi muodostua esimerkiksi happiatomin reaktiolla veden kanssa lähes esteettä. Toinen vaihtoehto pinnan hydroksyloimiseen on reaktion välituotteen H_2COOH hajoaminen. Tutkijat arvelivat ZnCu-pinnan hydroksyloituvan nopeasti reaktio-olosuhteissa ja toimivan mahdollisena aktiivisena kohtana.

Kuten muillakin malleilla, myös ZnOH/Cu:lla formiaattimekanismin todettiin⁴⁰ olevan todennäköisempi, ja nopeutta rajoittaviksi vaiheiksi todettiin formiaatin ja metoksidin vedytys. Huomionarvoista on kuitenkin, että erot lasketuissa aktivaatioenergioissa ovat hyvin pieniä ja raportoidut nopeutta rajoittavat askeleet poikkeavat muiden vaiheiden aktivaatioenergioista alle 0,1 eV. Erot aktivaatioenergioissa ovat DFT:n virherajojen sisällä, joten ne voivat olla peräisin myös käytetystä menetelmästä. Veden muodostumisella on myös lähes yhtä suuri aktivaatioenergia kuin formiaatin vedyttymisellä. Tutkijat laskivat lisäksi nollapistekorjaukset kaikille energioille ja arvioivat reaktioaskelten vapaata energiaa reaktiolämpötilassa. Näiden toimenpiteiden seurauksena erot monien askelten DFT:llä lasketuissa aktivaatioenergioissa hävisivät kokonaan. Johtopäätöksiä nopeutta rajoittavista vaiheista ei siis voi tehdä näiden tulosten perusteella. ZnOH-mallilla hitaiden vaiheiden aktivaatioenergiat olivat kuitenkin pienemmät kuin muilla malleilla, joten sen todettiin olevan aktiivisin esitetyistä malleista.

4.3 Autokatalyyttinen mekanismi

Tutkijoiden keskuudessa suosittu formiaattimekanismi pystyy yleensä selittämään suurimman osan kokeellisista havainnoista. Mekanismi ei kuitenkaan selitä, miksi reaktionopeus joissain olosuhteissa kiihtyy, kun hiilidioksidin konversio on suuri. Konversioon voidaan vaikuttaa kaasuseoksen vaihtumaa eli kaasuvirtauksen nopeutta muuttamalla. Suurempia konversioita saavutetaan pienillä vaihtumilla, koska kaasuseos viettää pidemmän aikaa reaktorissa. Metanolisynthesin sivutuotteena syntyvä vesi kilpailee adsorptiopaikoista, joten suurilla konversioilla reaktionopeuden voisi olettaa laskevan. Thrane *et al.*⁵³ pyrkivät löytämään mallin mekanismille, joka selittäisi tämän ilmiön. Tutkimuksessa vertailtiin Cu/ZnO/Al₂O₃-, Cu/SiO₂- ja Cu/Al₂O₃-katalyyttejä teollisuuskäyttöä vastaavissa olosuhteissa, vaihdellen kuitenkin kaasuseoksen koostumusta ja vaihtumaa.

Reaktiota ajettiin normaalilla synteesikaasulla eri vaihtumilla ja reaktiotaajuudet määritettiin kaikille katalyyteille. Katalyyteistä aktiivisimpia olivat sinkkioksidia sisältävät katalyytit. Reaktiotaajuus on tasainen, kun kaasun vaihtuma on suuri, mutta lähtee jyrkkään nousuun vaihtuman pienentyessä. Tällöin konversio kasvaa, mikä havaitaan tuotevirrassa metanolin osuuden kasvuna. Vaikutus havaittiin kaikilla paitsi Cu/Al₂O₃-katalyytillä. Havainto viittaa metanolilla olevan autokatalyyttinen vaikutus reaktiolle. Tutkijat epäilivät hallitsevan reaktiomekanismin vaihtuvan formiaattimekanismista, kun konversio kasvaa riittävästi.

Selvittääkseen kummalla tuotteella on positiivinen vaikutus reaktiotaajuuteen, tutkijat tekivät aktiivisuuskokeita, joissa lisättiin synteesikaasun sekaan pieniä määriä vettä ja metanolia. Veden lisäys vähensi metanolin tuotantoa, kun taas metanolin lisäys kiihdytti reaktiota (kuva 15). Vedellä on siis inhiboiva vaikutus, kun taas metanolilla on autokatalyyttinen vaikutus. Autokatalyyttisen vaikutuksen on oltava merkittävä, koska se voittaa veden reaktiota hidastavan vaikutuksen.

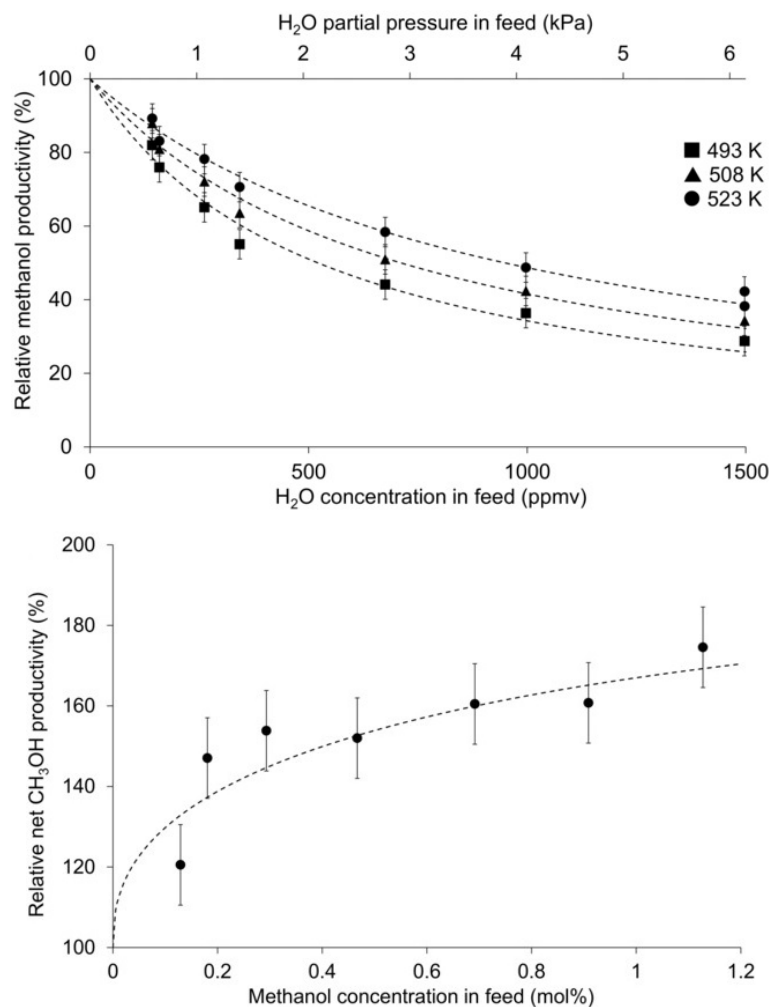
Autokatalyyttiselle reitille tutkittiin ja esitettiin myös mekanismeja. Tutkijat esittivät, että metanoli reagoi pinnan formiaatin kanssa muodostaen metyyliformiaattia:



Metyyliformiaatti reagoi tämän jälkeen vedyn kanssa muodostaen metanolia:



Metyyliformiaatin muodostumista tutkittiin adsorboimalla katalyytin pintaan formiaattia, jonka jälkeen reaktoriin syötettiin kokonaan deuteroitua metanolia. Metyyliformiaattia muodostui jo matalassa, noin 130 °C lämpötilassa. Esterin muodostuminen on siis mahdollista reaktioolosuhteissa. Lisäksi esterä alkoi muodostua matalammassa lämpötilassa kuin metanolia formiaatista ja vedystä. Esterin muodostuminen on siis todennäköisesti nopeampi reaktio. Tutkijoiden johtopäätöksenä oli, että hallitseva reaktiomekanismi riippuu olosuhteista ja etenkin konversiosta. Matalalla konversiolla metanolin määrä reaktorissa on pieni ja sitä muodostuu formiaatin vedytyksestä. Konversion kasvaessa metanolipitoisuus reaktorissa kasvaa ja autokatalyyttinen mekanismi alkaa vaikuttaa. Cu/Al₂O₃-katalyyteillä tätä autokatalyyttistä vaikutusta



Kuva 15. Suhteellinen metanolituotanto veden (ylhäällä) ja metanolin syöttökonsentraation funktiona. Kuva on kopioitu lähteestä 53 julkaisijan luvalla.^{vii}

ei havaita. Tämän arvellaan johtuvan siitä, että Al₂O₃ katalysoi esterin dekarbonylaatiota tuottaen hiilimonoksidia metanolin sijaan.⁵³

4.4 Hiilimonoksidin merkitys

Alunperin oletettiin, että metanoli syntyy Cu/ZnO-katalyyteillä hiilimonoksidista. Isotooppi-tutkimuksilla on kuitenkin osoitettu, että metanolia muodostuu lähes yksinomaan hiilidioksidista.^{20,54} Tästä huolimatta metanolia valmistetaan edelleen synteesikaasusta, jossa on huomattavasti enemmän hiilimonoksidia kuin hiilidioksidia. Hiilimonoksidin läsnäolo voi vaikuttaa metanolisynteesiin useilla eri tavoilla.

^{vii}Copyright 2020 Wiley-VCH GmbH

Hiilimonoksidi vaikuttaa katalyytillä tapahtuvien reaktioiden tasapainotiloihin ja edistää metanolisynteesiä. Yksi metanolisynteesin sivureaktioista on käänteinen vesikaasureaktio (R3), jossa tuotteena syntyy hiilimonoksidia. Syötekaasussa oleva hiilimonoksidi vähentää sivureaktiota siirtämällä sen tasapainoa lähtöaineiden suuntaan. Merkittävämpi vaikutus on kuitenkin veden poistaminen. Kuparikatalyytit katalysoivat tehokkaasti vesikaasureaktiota, jossa hiilimonoksidista ja vedestä muodostuu hiilidioksidia ja vetyä. Vesikaasureaktio poistaa katalyytin pinnalta metanolisynteesissä syntyvää vettä, mikä ajaa tasapainoa synteesituotteiden suuntaan ja vähentää veden kilpailevaa adsorptiota.³⁷

Grabow ja Mavrikakis²⁴ tutkivat reaktiomekanismin lisäksi mahdollisia tapoja, joilla hiilimonoksidi voisi osallistua metanolisynteesin promootioon. Tiheysfunktionaaliteorialla laskettujen aktivaatioenergioiden mukaan hiilimonoksidi voisi avustaa metanolisynteesiä muodostamalla formyyliä (HCO), joka siirtäisi vetyä välituotteille. Esimerkiksi synteesin viimeisen askeleen (R11) aktivaatioenergia oli avustettuna 0,8 eV pienempi kuin suoralla reaktiolla. Mikrokinetinen malli kuitenkin osoitti tämän reitin olevan lähes merkityksetön. Tuloksien mukaan metanolia syntyisi Cu(111)-pinnalla myös hiilimonoksidista. Kokeelliset tutkimukset tukevat kuitenkin vahvasti katalyytin bifunktionaalista luonnetta ja ovat osoittaneet hiilidioksidin olevan pääasiallinen metanolin lähde.²⁰

Koska hiilimonoksidin roolista on saatu ristiriitaisia tuloksia, Nielsen *et al.*³⁷ halusivat selvittää onko CO promoottori vai inhibiittori. Samalla he tutkivat hiilimonoksidin pelkistävää vaikutusta katalyyttien aktiivisuuteen. Tutkimuksessa vertailtiin katalyyttejä useilla eri tukiaineilla, kuten sinkkioksidilla, alumiinioksidilla ja titaanidioksidilla sekä eri konversioilla. Konversioon vaikutettiin tutkimuksessa säätämällä kaasuvirran vaihtuvuutta ja katalyytin määrää reaktorissa. Konversiota muuttamalla haluttiin tutkia hiilimonoksidin promootiovaikutusta.

Ei-bifunktionaalisilla katalyyteillä haluttiin selvittää metanolin lähde, koska aiemmat laskennalliset tutkimukset olivat ennustaneet metanolia muodostuvan kuparipinnoilla hiilimonoksidista. Tätä testattiin vaihtamalla kaasuja vuorotellen inerttiin kaasuun. Tulokset osoittivat selvästi, että metanolia muodostuu huomattavasti nopeammin hiilidioksidista riippumatta kaasujen syöttöjärjestyksestä. Metanolin pääasiallinen lähde on myös ei-bifunktionaalisilla katalyyteillä hiilidioksidi.

Konversiota muuttamalla säädeltiin reaktiotuotteiden määrää reaktorissa. Pienellä konversiol-

la vaihtuma on suuri ja reaktiotuotteita on reaktorissa vain vähän. Synteesikaasun koostumus muutettiin vaihtamalla hiilimonoksidi inerttiin typpikaasuun. Kaikilla tutkituilla katalyyteillä metanolin tuotto lisääntyi hieman, kun hiilimonoksidi poistettiin synteesikaasusta. Kun reaktion tuotteita ei ole läsnä, hiilimonoksidilla on lievä metanolisynteesiä inhiboiva vaikutus. Syyksi tälle esitettiin kilpailevaa adsorptiota. Matalalla kaasun vaihtumalla reaktion tuotteet viipyvät reaktorissa kauemmin. Näissä olosuhteissa reaktiossa muodostuva vesi alkaa vaikuttaa negatiivisesti katalyytin toimintaan. Hiilimonoksidilla on tällöin positiivinen vaikutus metanolisynteesiin, koska se poistaa vettä vesikaasureaktion kautta. Cu/ZnO-katalyyteillä promootiovaikutus ilmaantui matalammilla konversioilla kuin Cu/Al₂O₃-katalyyteillä. Tämän arveltiin johtuvan veden voimakkaammasta adsorptiosta Cu/ZnO-katalyytteihin. Tutkimuksessa haluttiin myös selvittää, minkälainen synteesikaasun koostumus on optimaalinen. Tätä varten koottiin kirjallisuudesta eri olosuhteissa saatuja tutkimustuloksia. Pelkkää hiilidioksidia käyttäessä sen osapaineen lisääminen kiihdyttää reaktiota, kunnes katalyytin pinta saturoituu formiaatilla. Pienellä konversiolla hiilimonoksidin korvaaminen hiilidioksidilla kiihdyttää reaktiota, eli hiilimonoksidilla ei ole positiivista vaikutusta reaktioon. Suurilla konversioilla suurin reaktionopeus saavutettiin, kun hiilimonoksidin osuus oli noin 90%.

5 MUITA KATALYYTTEJÄ

5.1 Kupari ja muut oksidit

Zirkonian ZrO_2 , cerian CeO_2 ja titanian TiO_2 käyttöä kuparin tukiaineena on tutkittu. Ceria ja titania ovat pelkistyviä oksideja, kutn sinkkioksidikin. Esimerkiksi zirkoniaa ja ceriaa tukiaineina käyttämällä on saavutettu selektiivisyyksiä, jotka ovat samaa luokkaa sinkkioksidilla saavutettujen kanssa.⁴ Reaktiomekanismeissa ja aktiivisissa kohdissa on kuitenkin havaittu merkittäviä eroja.

Zirkoniaa ja titaniaa vertailtiin Kattelin *et al.* kokeellisia aktiivisuusmittauksia ja teoreettisia laskuja yhdistelevässä tutkimuksessa.⁵⁵ DFT/kMC-mallinnuksessa Cu/TiO_2 ja Cu/ZrO_2 -katalyyttejä mallinnettiin $Cu(111)$ -pinnoilla, joille oli asetettu pieni oksidiklusteri. KMC-simulaatioiden mukaan metanolia syntyy näillä katalyyteillä vain rWGS-mekanismilla ja formiaatti on vain pintoja myrkyttävä sivustakatsoja. Tämä eroaa sinkkioksidikatalyyteistä, joilla formiaattimekanismia pidetään todennäköisempänä. Kokeellisissa mittauksissa todettiin myös, että formiaatin ja metoksidin määrät katalyytin pinnalla eivät riipu toisistaan, mikä vahvistaa simulaatioista tehtyä johtopäätöstä.

Myös cerialla tuetun kuparin ominaisuuksissa on havaittu eroja sinkkioksidilla tuettuun kupariin. Zhu *et al.*⁵⁶ tutkivat Cu/CeO_2 -rajapintoja DFT-laskuilla ja kokeellisilla menetelmillä. He havaitsivat, että katalyytti tuottaa metanolia tehokkaasti hiilimonoksidista ja vedystä. Hiilidioksidin lisääminen reaktoriin puolestaan hidasti metanolin muodostumista merkittävästi. Tuloksista nähtiin, että Cu/CeO_2 -rajapinta on aktiivinen katalyytti hiilimonoksidin vedytykselle, mutta hiilidioksidi myrkyttää sen muodostamalla karbonaatteja. Metanolia syntyy myös hiilidioksidista, mutta reaktio tapahtuu lähinnä kuparipinnalla. Reaktion selektiivisyyttä perusteltiin kuparipinnan korkealla formiaattipeitolla, joka estää sivureaktioiden tapahtumista.

5.2 In_2O_3 -katalyytit

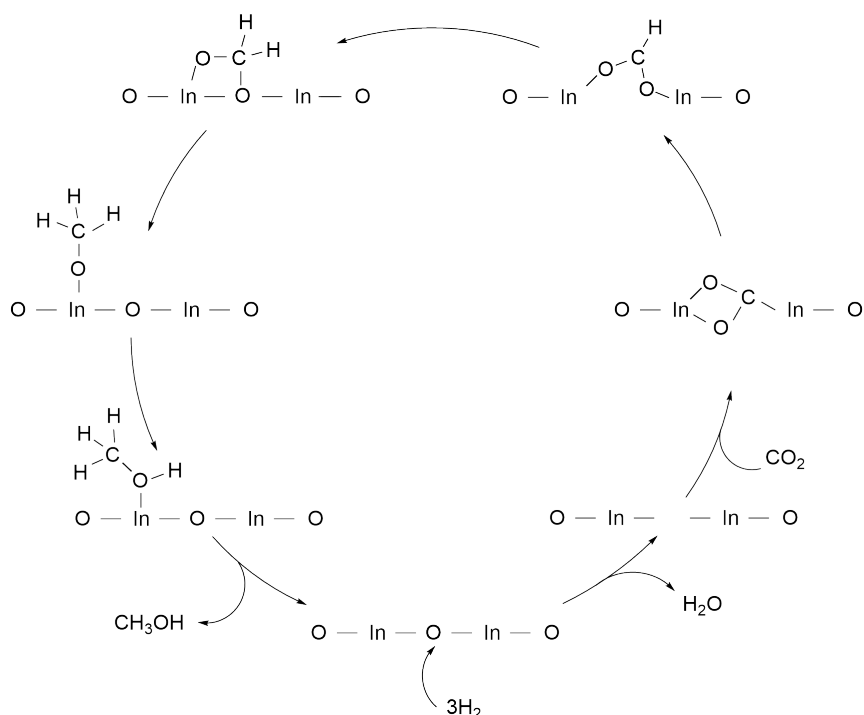
Uusia katalyyttejä on etsitty myös kuparittomista materiaaleista. Indiumoksidikiinnostava vaihtoehtoinen katalyytti johtuen sen korkeasta selektiivisyydestä metanolisynteeseille. Ye *et al.*⁵⁷

tutkivat happivakanssien muodostumista ja metanolisynteesiä $\text{In}_2\text{O}_3(110)$ -pinnalla käyttäen tiheysfunktionaaliteoriaa. Tutkimuksessa vertailtiin erilaisten happivakanssien muodostumista ja niiden mahdollista katalyyttistä aktiivisuutta.

Jatkotutkimuksiin valittiin vakanssit, joilla oli korkein ja matalin muodostumisenergia. Matalaenergisen vakanssi muodostuu helpoiten ja vakanssiin jäävät elektronit delokalisoituvat tehokkaasti pintaan. Korkeaenergismässä vakanssissa elektronit puolestaan lokalisoituvat läheisiin indiumatomeihin ja luovat niille nukleofiilistä luonnetta. Hiilidioksidin adsorptiota tarkastellessa havaittiin, että se ei adsorboidu helpoiten muodostuvaan vakanssiin vaan muodostaa karbonaatin sen viereen. Molekyylit adsorboituu korkeaenergimpään vakanssiin ja täyttää sen. Hiilidioksidille siirtyy myös enemmän varausta tässä paikassa.

Aktivaatioenergia hiilidioksidin hajoamiselle on erittäin korkea, joten hiilimonoksidia ei synny suoralla hajoamisella. Myös karboksyylin muodostuminen on erittäin epätodennäköistä. Käänteinen vesikaasureaktio on siis tulosten mukaan erittäin epäsuotuisa In_2O_3 pinnalla, mikä voi viitata selektiiviseen katalyyttiin. Vedytysreaktioita vertailtaessa havaittiin, että metanolia syntyy huomattavasti helpommin korkean muodostumisenergian vakanssilla. Tällä vakanssilla korkein aktivaatioenergia on metoksin H_3CO muodostumisella, joten sen arveltiin olevan reaktionopeutta rajoittava vaihe. Oksidin aktiivisia kohtia olisivat tulosten perusteella happivakanssit. Tutkijat esittivät myös mahdollisen katalyyttisen syklin, jolla reaktio voisi edetä (kuva 16).

Laskennallisten tulosten mukaan In_2O_3 saattaisi siis olla hyvin aktiivinen ja selektiivinen katalyytti metanolisynteesille. Tämä on osoitettu myös kokeellisesti. Martin *et al.*⁵⁸ karakterisoivat puhtaasta ja tuetusta indiumoksidista valmistettuja katalyyttejä ja testasivat niiden aktiivisuutta ja selektiivisyyttä. Myös lämpötilan, paineen ja kaasun vaihtuman vaikutuksia tutkittiin. Tulokset olivat merkittäviä. Riittävän korkealla vaihtumalla In_2O_3 oli lähes täydellisen selektiivinen metanolille. Lämpötilan ja paineen kohottaminen nopeutti reaktiota vaikuttamatta selektiivisyyteen. Perinteisen kuparikatalyytin selektiivisyys puolestaan laski lämpötilan noustessa, ja aktiivisuus nousi huomattavasti hitaammin. Karakterisointikokeissa havaittiin kahdenlaisia happivakansseja, joista toiset syntyivät vetypelkistyksellä ja toiset lämpötilan vaikutuksesta. Kokeissa havaittiin, että termisesti syntyneillä vakansseilla oli huomattavasti korkeampi aktiivisuus ja että hiilidioksidi adsorboituu sillaksi kahden indiumatomin välille. Hiilimonoksidin lisääminen syötteeseen myös lisäsi katalyytin aktiivisuutta helpottamalla vakanssien syntymistä. Nämä tulokset vastasivat aiempaa teoreettista tutkimusta⁵⁷ todella hyvin.



Kuva 16. Kaavio ehdotetusta katalyyttisestä syklistä In_2O_3 -pinnalla. Kuva on mukailtu lähteestä 57.

Parantaakseen aktiivisen faasin kestävyyttä ja dispersiota indiumoksidia tuettiin muille oksideille. Ainoastaan zirkoniolla saavutettiin merkittävää parannusta katalyytin aktiivisuuteen. Zirkonia lisäsi katalyytin aktiivisuutta ja kestävyyttä huomattavasti. Koska ainoastaan zirkonia paransi katalyytin aktiivisuutta, tutkijat päättelivät tukiaineen vaikutuksen olevan pääasiassa elektroninen. Tuettu katalyytti oli myös erittäin kestävä. Sen selektiivisyys pysyi muuttumattomana koko kokeen ajan ja sen aktiivisuus laski vain 8% 400 tunnin aikana ja pysyi sen jälkeen vakiona 600 tuntia. Kuparikatalyytin aktiivisuus sen sijaan puolittui ensimmäisen sadan tunnin aikana. Indiumoksidi on siis erittäin lupaava materiaali metanolisynteesin kehitykselle. Tulokset korostavat myös tukiaineen ja aktiivisen aineen vuorovaikutuksen ja atomitasoisten rakenteiden merkitystä aktiivisuudelle ja selektiivisyydelle.

6 LASKENNALLINEN KATALYTTISUUNNITTELU

Cu/ZnO-katalyyttejä on käytetty metanolisynteesiin jo vuosikymmeniä, mutta jatkuvasti etsitään uusia potentiaalisia katalyyttimateriaaleja. Katalyyttien löytäminen ja kehitys on tapahtunut paljon yrityksen ja erehdyksen kautta. Lisääntynyt ymmärrys ja teknologinen kehitys ovat mahdollistaneet siirtymisen tehokkaampaan ja edullisempaan katalyyttien kehitykseen. Esimerkiksi laskennalliset menetelmät mahdollistavat potentiaalisten materiaalien seulonnan ilman materiaalikustannuksia.²⁸ Nanoteknologian kehitys puolestaan mahdollistaa katalyyttien räätälöintiä atomitasolla. Tässä luvussa esitellään teoreettisen katalyyttitutkimuksen perusteita ja niiden soveltamista käytäntöön.

6.1 Sabatierin periaate ja skaalauslait

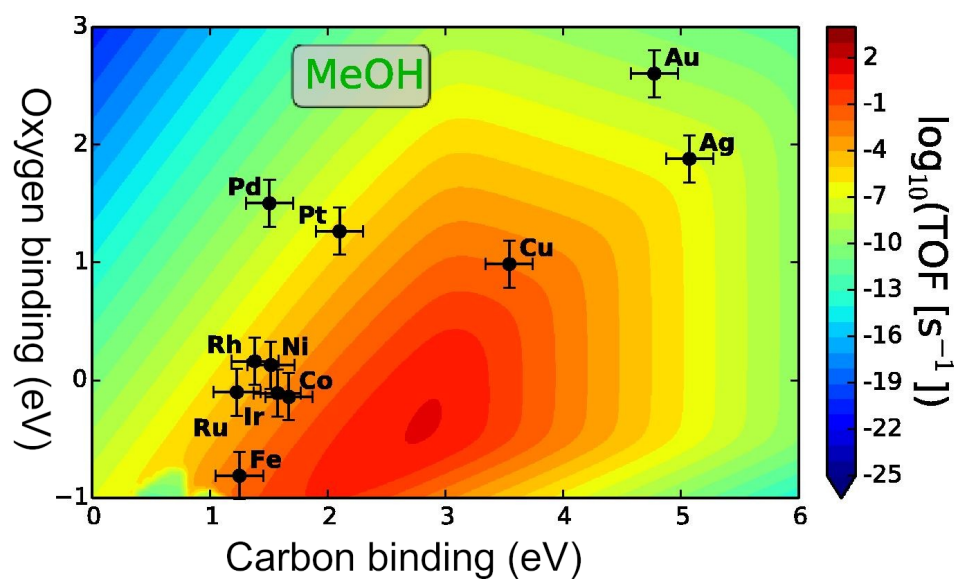
Sabatierin periaate on toiminut katalyyttisen aktiivisuuden ymmärtämisen perustana sen kehittämistä lähtien. Periaatteen mukaan optimaalinen katalyytti sitoo reaktioon osallistuvia molekyylejä ja atomeja juuri sopivalla voimakkuudella. Jos sitoutuminen pintaan on liian heikkoa, katalyyttistä aktivointia ei tapahdu ja molekyylit desorboituvat pinnalta. Jos taas sitoutuminen on liian voimakasta, reaktiotuotteet eivät poistu pinnalta tai vaihtoehtoisesti reaktio pysähtyy johonkin välituotteeseen. Tällöin katalyytin pinta myrkyttyy.⁵⁹ Tätä aktiivisuuden ja sidosten vahvuuden välistä suhdetta kuvataan usein tulivuorikuvaajilla, joiden huipuilla optimaaliset katalyytit sijaitsevat (kuva 17).



Kuva 17. Sabatierin periaatteen mukainen tulivuorikuvaaja.

Sabatierin periaate tarjoaa kvalitatiivisen pohjan uusien katalyyttien etsinnälle. Haasteena on kuitenkin ollut löytää sopiva suure eli avainparametri, joka riittäisi kuvaamaan reaktiota. Tietokoneiden ja laskennallisten menetelmien kehitys on tuonut helpotusta tähän ongelmaan. Tietokoneilla voidaan nykyään tutkia monimutkaisiakin pintareaktioita ja selvittää niiden reaktionopeutta rajoittavia vaiheita ja reaktion välituotteiden adsorptioenergioita. Määrittämällä reaktionopeudelle tärkeiden molekyylien tai atomien adsorptioenergiat eri metallipinnoilla ja esittämällä metallien aktiivisuus niiden funktiona saadaan Sabatierin periaatteen mukainen tulivuori-kuvaaja.²⁸

Adsorptio- ja aktivaatioenergioiden välillä on havaittu lineaarisia riippuvuuksia. Näitä riippuvuuksia kutsutaan skaalauslaeiksi (engl. scaling relationships). Tämä tarkoittaa sitä, että monimutkaisiakin reaktioita voidaan kuvata pienellä määrällä tärkeitä adsorptioenergioita ja siirtymätiloja, ja eri materiaalien aktiivisuutta voidaan ennustaa hyvin yksinkertaisella mallilla. Yhdistämällä nämä skaalauslait kineettisiin malleihin voidaan muodostaa aktiivisuuskarttoja.⁵⁹ Esimerkiksi kuvassa 18 on esitetty aktiivisuuskartta metanolisynteetille hiilimonoksidista, josta nähdään kuparin soveltuvan parhaiten tähän tarkoitukseen.



Kuva 18. Aktiivisuuskartta, jossa metanolin muodostumisnopeus on esitetty hiilen ja hapen adsorptioenergioiden funktiona (211)-metallipinnoilla. Kuva on kopioitu lähteestä 59 julkaisijan luvalla.^{viii}

^{viii}Reprinted from Journal of Catalysis, 328, Andrew J. Medford *et al.*, From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis, 36-42., Copyright 2015, with permission from Elsevier

Edellä esiteltyt ilmiöt ovat seurausta katalyytin elektronirakenteesta.⁵⁹ Adsorbaatti vuorovaikuttaa pinnan d-elektronivyön kanssa ja muodostaa sitovan ja hajottavan sidosorbitaalin. Näiden etäisyyteen toisistaan vaikuttaa d-vyön sijainti suhteessa Fermi energiaan. Korkealla energialla oleva d-vyö siirtää hajottavaa orbitaalia korkeammalle energialle, jolloin se on tyhjempi. Pinnan ja adsorbaatin välillä oleva sidos on siis voimakkaampi. d-vyön sijaintia suhteessa Fermi energiaan kuvataan sen keskikohdalla. Tätä mallia kutsutaan d-vyön keskusmalliksi. Määrittämällä d-vyön keskikohta voidaan siis ennustaa erilaisten pintojen reaktiivisuutta.²⁸

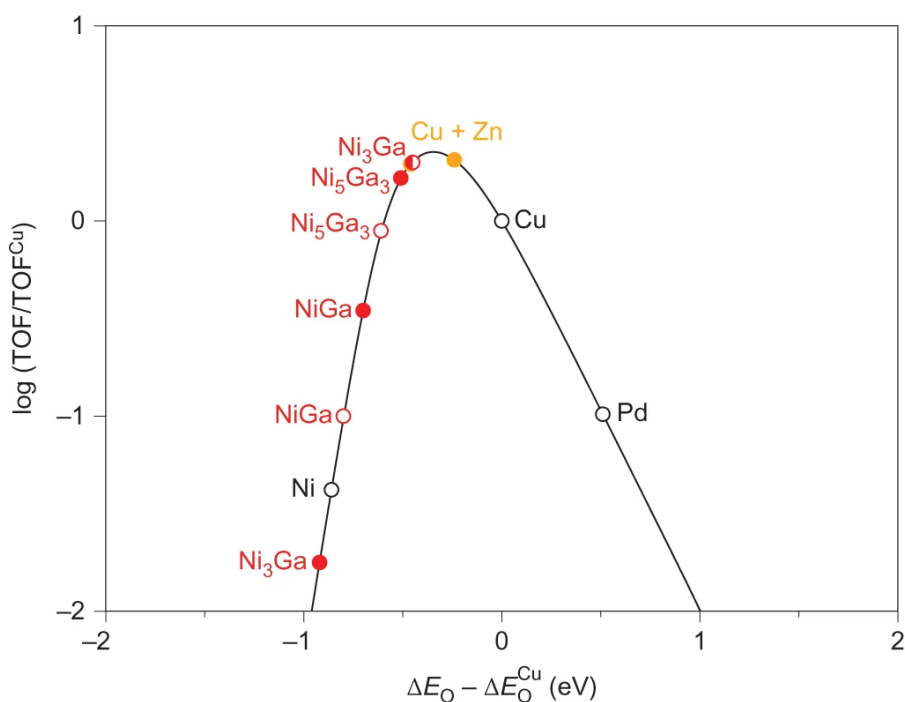
6.2 Esimerkki skaalauslakien käytöstä

Metanolisynteetille on etsitty matalassa paineessa toimivaa katalyyttiä skaalauslakien avulla.⁶⁰ Matalan paineen reaktoreita olisi helpompi ylläpitää ja niitä voitaisiin sijoittaa pienempiin yksiköihin lähelle päästölähteitä. Reaktion selektiivisyyttä olisi myös syytä parantaa, sillä sivutuotteena syntyvä hiilimonoksidi on kierrätettävä takaisin reaktoriin tai poltettava.

Studt *et al.*⁶⁰ tarkastelivat reaktion formaattimekanismia ja laskivat tiheysfunktionaaliteorialla adsorptio- ja aktivaatioenergiat reaktion välituotteille useilla (211)-siirtymämetallipinnoilla. Aktivaatio- ja adsorptioenergioiden välillä havaittiin skaalauslakeja. Koska kaikki välituotteet sitoutuvat katalyytin pintaan hapen kautta, deskriptoriksi valikoitui hapen adsorptioenergia. Skaalauslakeja käytettiin mikrokineettisessä mallissa, jonka avulla mallinnettiin eri materiaalien kykyä katalysoida hiilidioksidin pelkistystä metanoliksi normaalipaineessa. Mallin tuloksista saatiin tulivuorikuvaaja, jossa Ni-Ga-seokset sijoittuivat lähelle huippua (kuva 19).

Mallin tulosten perusteella valmistettiin Ni-Ga-katalyyttejä erilaisilla alkuainesuhteilla ja testasivat niiden aktiivisuutta, selektiivisyyttä ja kestävyyttä normaalipaineessa. Tuloksia vertailtiin perinteiseen Cu/ZnO/Al₂O₃-katalyyttiin. Aktiivisuusmittauksista havaittiin, että Ni₅Ga₃-katalyytti oli yhtä aktiivinen kuin Cu/ZnO-katalyytti matalissa lämpötiloissa ja aktiivisempi yli 220°C lämpötilassa. Metanoliselektiivisyys oli parempi Ni₅Ga₃-katalyytillä kaikissa lämpötiloissa. Kestävyystesteissä katalyytin aktiivisuus putosi alussa nopeasti, jonka jälkeen se pysyi vakiona. Uudelleenaktivointi vedyllä palautti katalyytin aktiivisuuden täydellisesti.

Testatuista katalyyteistä yllättäen vähiten aktiivisin ja selektiivisin oli lähelle tulivuorikuva-



Kuva 19. Reaktiotaajuus hapen suhteellisen adsorptioenergian funktiona eri materiaaleilla. Pisteiden täyttö kuvaa aktiivisen kohdan luonnetta: Täydet ympyrät ovat nikkeli-rikkaita, tyhjat gallium-rikkaita ja puolitäysi on seoskohta. Kuva on kopioitu lähteestä 60 julkaisijan luvalla.^{ix}

jan huippua sijoittuva Ni₃Ga-katalyytti. Tutkijat arvelivat sen johtuvan nikkeli-rikkaan katalyytin myrkyttymisestä. Hiilimonoksidi sitoutuu voimakkaasti nikkeliin ja hajoaa hiileksi. Arviota tukee runsas metaanin muodostuminen lämpötilaa nostaessa. Tuloksista pääteltiin myös, että käänteinen vesikaasureaktio tapahtuu todennäköisemmin nikkeli-rikkaissa kohdissa ja metanolisynteesi gallium-rikkaissa kohdissa. Tämä yhdessä nikkelin deaktivoitumisen kanssa auttaa selittämään katalyyttien selektiivisyyttä. Tutkimuksesta käy hyvin ilmi skaalauslakien tarjoamat mahdollisuudet. Monimutkaista reaktiota onnistuttiin kuvaamaan yhdellä, helposti määritettävällä suurella ja mallin toimivuus pystyttiin todentamaan kokeellisesti. Menetelmässä on siis potentiaalia tehokkaaseen katalyyttien etsintään. Skaaluslait ja tulivuorikuvaajat asettavat kuitenkin näennäisen rajan metallikatalyyttien aktiivisuudelle. Nämä mallit keskittyvät kuitenkin yleensä vain aktiivisiin metalleihin, joten niiden rajoja voiliitetaan rikkoa. Erilaisia tapoja tähän ovat esimerkiksi promoottorien käyttö, bifunktionaaliset materiaalit ja ulkoisten kenttien käyttö.⁶¹

^{ix}Reprinted by permission from Springer Nature, Nature Chemistry, Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol, Felix Studt *et al.*, Copyright 2014

7 TUTKIMUKSEN TAVOITTEET

Cu/ZnO-katalyyttien mallintamiseen on käytetty paljon metallipintamalleja, mutta rajapintamalleja on käytetty vain vähän. Viimeaikaisissa kokeellisissa tutkimuksissa on kuitenkin korostunut Cu/ZnO-rajapintojen merkitys.^{26,62} Pintaseosmalleissa hiilidioksidin oletetaan yleensä reagoivan kaasufaasista.^{13,20} Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että hiilidioksidi vuorovaikuttaa heikosti käytettyjen mallien kanssa. Hiilidioksidi on kuitenkin hyvin pysyvä molekyyli, joten se ei todennäköisesti reagoi ilman aktivointia. Lupaavan mallin merkinä voisikin siis pitää hiilidioksidin aktivointikykyä. liite

Tässä projektissa tarkastellaan hiilidioksidin adsorptiota kahdella yksinkertaisella rajapintamallilla. ZnO on osoittautunut hyvin dynaamiseksi materiaaliksi kuparikatalyyteissä, ja se voi esiintyä useissa eri muodoissa. Yksi näistä muodoista on yhden atomikerroksen paksuinen grafeenimainen kalvo.⁴⁷ Tällaisen systeemin reunaan mallinnetaan projektissa ZnO/Cu(111)-mallilla. Kuparipartikkelien askelmilla ja muilla pinnan epäsäännöllisyyksillä on myös havaittu olevan merkitystä metanolisynteesin katalyyksille.^{13,19} Tämän vuoksi tarkastellaan myös Cu(211)-pintaa, jonka askelmaan on asetettu ZnO-nanolanka.

Tutkimuksessa etsittiin myös siirtymätiloja. Koska formiaattimekanismi on kirjallisuuden mukaan todennäköisempi mekanismi metanolin syntymiselle, tässä projektissa tarkastellaan siihen kuuluvia vedytysreaktioita. Alkeisreaktioista vertaillaan formiaatin vedytysreaktioita dioksymetyleeniksi ja metaanihapoksi. Formiaatti on tutkimusten mukaan hyvin stabiili välituote, ja sen vedytysreaktio on joissain laskennallisissa tutkimuksissa tunnistettu mahdolliseksi reakti nopeutta rajoittavaksi vaiheeksi.^{20,26,40} Tämän vuoksi se on hyvin merkittävä osa reaktiopolkua, ja on kiinnostavaa nähdä, kuinka helposti reaktiot tapahtuvat käytetyllä mallilla.

8 TIHEYSFUNKTIONAALITEORIA

Schrödingerin yhtälön avulla ratkaistava aaltofunktio sisältää kaiken tiedon systeemistä. Haluamme suureet, kuten systeemin kokonaisenergia, voidaan määrittää operaattoreilla. Aaltofunktio on $3N$ -muuttujan funktio, missä N on elektronien lukumäärä. Elektronit myös vuorovaikuttavat toistensa ja ytimien kanssa, joten kyseessä on monen kappaleen ongelma. Aaltofunktioiden ratkaiseminen on siis laskennallisesti erittäin vaativaa, ja nykyisillä tietokoneilla on mahdollista löytää ratkaisu vain hyvin pienille systeemeille.⁶³

Hohenberg ja Kohn osoittivat, että systeemin perustilan energia on perustilan elektronitiheyden funktionaali, ja että perustilan elektronitiheys minimoi energiefunktionaalin.⁶⁴ Tämä tarkoittaa sitä, että aaltofunktio voidaan korvata elektronitiheydellä, jolloin muuttujien määrä vähenee kolmeen. Nämä Hohenberg–Kohn-teoreemat toimivat perustana tiheysfunktionaaliteorialle ja sitä kautta myös laskennalliselle kemialle. Teoreemat itsessään eivät kuitenkaan tarjoa työkaluja käytännön ongelmien ratkaisuun. Kohn-Sham-formalismissa elektroneita käsitellään vuorovaikuttamattomina partikkeleina ulkoisessa kentässä. Elektronitiheydelle tehdään alkuarvaus, jonka jälkeen ratkaistaan elektronien aaltofunktiot, joiden avulla ratkaistaan uusi tiheys. Saatua tiheyttä käytetään uudessa alkuarvauksessa. Tätä sykliä toistetaan, kunnes tulos konvergoituu haluttuun tarkkuuteen. Lopullisen elektronitiheyden avulla voidaan määrittää halutut suureet.⁶⁵

Elektronien välistä vuorovaikutusta kuvataan vaihtokorrelaatiofunktionaalilla. Koska eksaktia funktionaalia ei tunneta, kaikki käytössä olevat funktionaalit ovat approksimaatioita. Funktionaaleja on monia erilaisia, ja ne kuvaavat vuorovaikutuksia eri tavoin. Esimerkiksi ensimmäinen ja yksinkertaisin funktionaali on LDA-funktionaali, joka olettaa elektronitiheyden olevan sama kaikkialla systeemissä. Tästä seuraavana ovat GGA-funktionaalit, jotka ottavat lisäksi huomioon paikallisen tiheyden gradientin eli muutoksen. On tärkeää valita sopiva funktionaali tarkastelemaansa ongelmaan, sillä tulosten tarkkuus riippuu voimakkaasti käytetystä funktionaalista. Monimutkaisemmat funktionaalit ovat myös laskennallisesti raskaampia, joten yleensä on löydettävä kompromissi hinnan ja tarkkuuden välillä.⁶³

Nudged elastic band -menetelmällä voidaan määrittää reaktioiden siirtymätiloja. Menetelmässä reaktion alku- ja lopputilan välille luodaan sarja kuvia, joita yhdistää kuvitteellinen jousi. Tätä kuvien muodostamaa nauhaa optimoimalla voidaan löytää minimienergiapolku potentiaalienergiapinnalla. Polku on löydetty, kun reaktiokoordinaattia kohtisuorassa olevat voimat ovat mini-

missään. Polun korkeimmassa kohdassa oleva rakenne on siirtymätila valitulle reaktiopolulle.⁶⁶

9 KÄYTETYT LASKENNALLISET MENETELMÄT

Tiheysfunktionaaliteorialaskut suoritettiin GPAW-ohjelmistolla,^{67,68} joka hyödyntää ASE-käyttöliittymää.⁶⁹ Vaihtokorrelatiota kuvattiin käyttämällä BEEF-vDW-funktionaalia,⁷⁰ joka ottaa huomioon dispersiovuorovaikutukset. Ydintä lähimpänä olevia elektroneja kuvattiin PAW-menetelmällä. Systemit esioptimoitiin LCAO-menetelmällä⁷¹ käyttäen dzp-kantajoukkoa. Lopullisia rakenteita ja energioita varten elektronitiheyttä kuvattiin hilalla, jonka hilapisteiden väli oli 0,2 Å. Laskuissa käytettiin $3 \times 3 \times 1$ Monkhorst-Pack-tyyppistä k-pistehilaa. Laskujen konvergenssirajaksi asetettiin jäännösvoiman arvo 0,05 eV/Å.

Projektissa testattiin kahdenlaista Cu/ZnO-rajapintaa. Ensimmäinen malleista oli Cu(111)-pinta, jonka päälle asetettiin kapea sinkkioksidinauha (kuva 20). Kuparipintaa mallinnettiin 5x5x3 yksikkökopilla. Toinen malli oli Cu(211)-pinta, jonka askelmakohtaan asetettiin sinkkioksidi-lanka (kuva 20). Askelma tehtiin pintaan luomalla ensin neljä kerrosta paksu 3x7 Cu(111)-yksikkökoppi, josta poistettiin osa ylimmästä kerroksesta jättäen kolmen kupariatomin levyinen yläterassi. Tutkittavien systeemien ylä- ja alapuolelle asetettiin 5 Å tyhjiötä periodisten kuvien erottamiseksi.

Adsorptioenergiat E_{ads} substraateille laskettiin yhtälöllä

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{sys}} - E_{\text{pinta}} - E_{\text{sub}}, \quad (1)$$

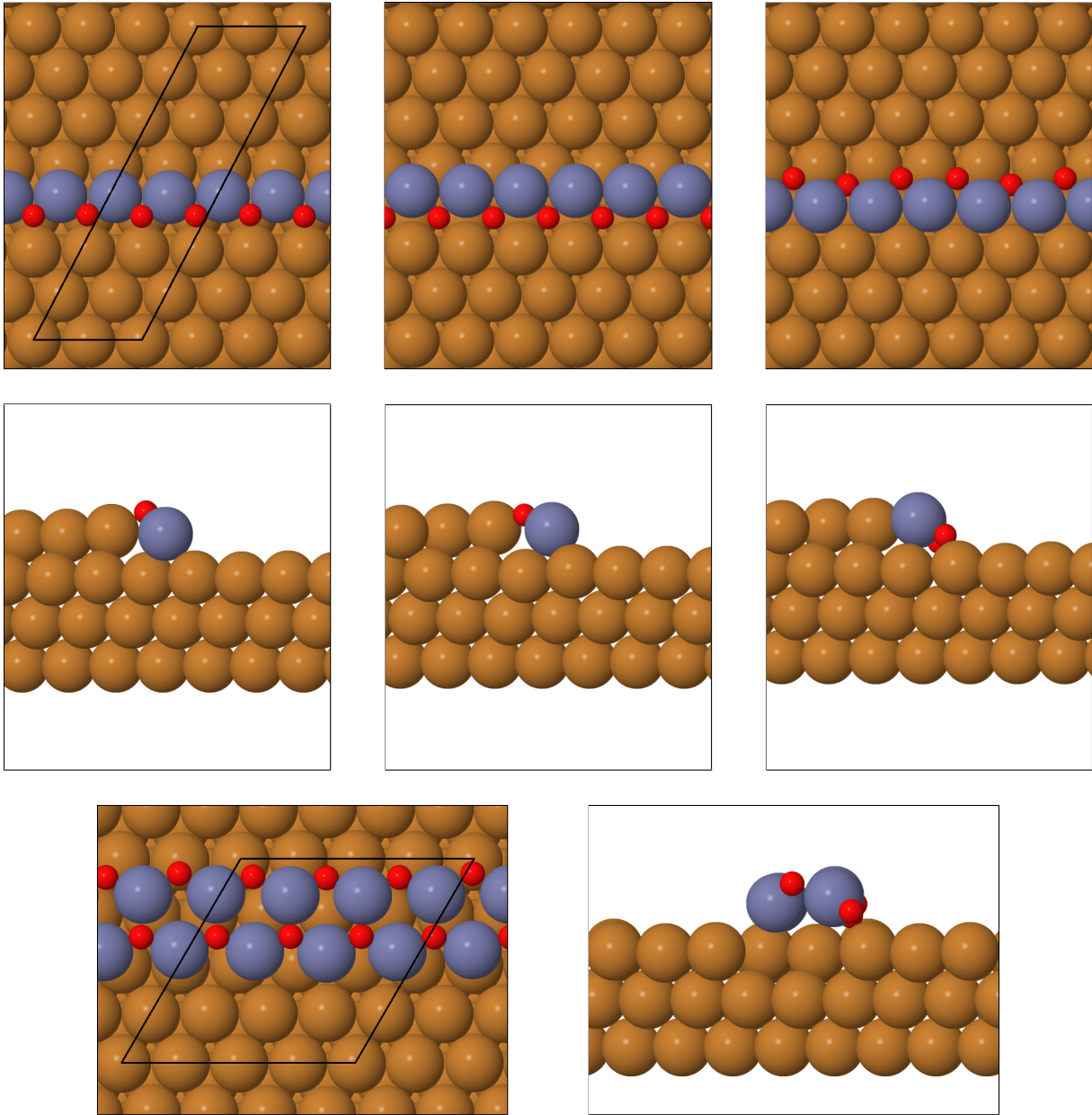
missä E_{sys} on adsorboituneen substraatin ja pinnan kokonaisenergia, E_{pinta} on puhtaan pinnan energia ja E_{sub} on substraatin energia kaasufaasissa. Substraattien kaasufaasienergiat laskettiin hiilidioksidin ja vedyn kaasufaasienergioista. Reaktioiden entalpian muutokset ΔE laskettiin yhtälöllä

$$\Delta E = E_{\text{alku}} - E_{\text{loppu}}, \quad (2)$$

missä E_{alku} on systeemin kokonaisenergia reaktion lähtötilanteessa ja E_{loppu} on systeemin kokonaisenergia reaktion lopputilanteessa. ZnO-nauhojen muodostumisenergioita varten määritettiin yhden ZnO-yksikön energia E_{ZnO} ZnO-bulkissa. Muodostumisenergia E_f laskettiin kaavalla

$$E_f = E_{\text{sys}} - E_{\text{Cu}} - nE_{\text{ZnO}}, \text{liite} \quad (3)$$

missä E_{sys} on koko ZnO/Cu-systeemin energia, E_{Cu} on pelkän kuparipinnan energia ja n on ZnO-yksiköiden lukumäärä yksikkökopissa. Siirtymätilojen määrittämiseen käytettiin NEB-menetelmää.



Kuva 20. Käytetyt mallisysteemit. Ylimmät rivit: ZnO/Cu(211)-top, ZnO/(Cu(211))-väli ja ZnO/Cu(211)-terassimallit. Alin rivi ZnO/Cu(111)-malli Kuviin on merkitty käytetyt yksikkökopit.

10 TULOKSET

10.1 Rajapintojen optimointi

ZnO/Cu(111)-malli relaxoituu optimoinnin aikana kuvan 20 alaosassa nähtävään rakenteeseen, jossa ZnO-nauhan reunoilla olevat atomit ovat lähempänä kuparipintaa. Sinkin ja hapen sidospituudet eivät ole samat kaikkialla, vaan ne vaihtelevat 1,93 Å ja 1,97 Å välillä. Sidospituudet ovat siis hieman bulkkiarvoa 2 Å lyhyempiä ja pidempiä kuin grafeenimaisen sinkkioksidin 1,90 Å. Sidospituuksiin vaikuttaa nauhan vuorovaikutus kuparipinnan kanssa.

ZnO/Cu(211)-rajapintamallille optimoitiin kolme erilaista rakennetta, jotka on esitetty kuvan 20 yläosassa. Näistä kahdessa ZnO-langan happiatomit osoittivat kupariaskelmaa kohti ja yhdessä kupariterassia kohti. Zn-O-sidospituudet ovat noin 1,93 Å. Rakenteessa, jossa happiatomit osoittivat terassia päin sidospituudet olivat noin 1,98 Å. ZnO-nauhoille ja langoille laskettiin muodostumisenergiat yhtälöllä (3) Tulokset on esitetty taulukossa 2. Rakenne, jossa happiatomit asettuivat askelman atomien väliin oli kaikista tutkituista malleista stabiilein.

Taulukko 2. ZnO-nauhojen muodostumisenergiat eri malleissa

Malli	E_f (eV)
ZnO/Cu(111)	2,23
ZnO/Cu(211)-terassi	2,14
ZnO/Cu(211)-päällä	2,46
ZnO/Cu(211)-väli	1,79

10.2 Hiilidioksidin adsorptio

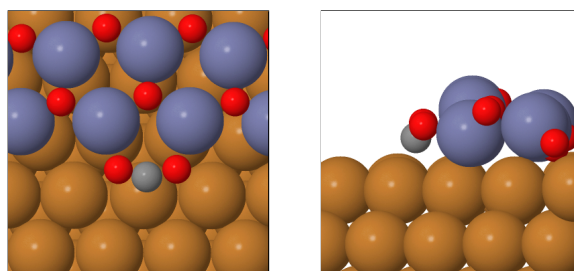
Hiilidioksidille seulottiin adsorptiopaikkoja Cu/ZnO rajapinnoilta. Adsorptiota tarkasteltiin vertailun vuoksi myös sinkittömällä kupariaskelmalla. Stabiileimmat rakenteet on esitetty kuvissa 21-23 ja hiilidioksidin ja reaktion välituotteiden adsorptioenergiat ja sidoskulmat on esitetty taulukossa 3.

Hiilidioksidi adsorboituu ZnO/Cu(111)-rajapintaan ZnO-nauhan suuntaisesti. Molekyylin muoto on taipunut, ja sen happiatomit sitoutuvat nauhan vierekäisiin sinkkiatomeihin, kun taas hiiliatomi sitoutuu kupariatomin top-asemaan (kuva 21). CO₂ saa aikaan rakennemuutoksen ZnO-

Taulukko 3. Molekyylien adsorptioenergiat elektronivolteina ja sidoskulmat asteina eri malleilla

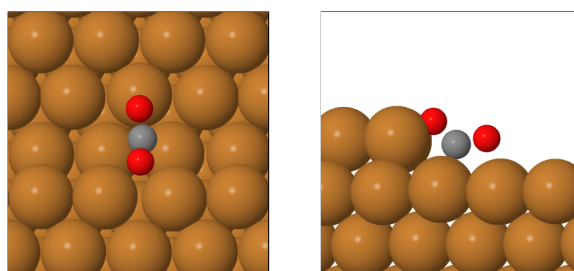
Malli	Adsorbaatti	E_{ads} (eV)	O-C-O-kulma(°)
ZnO/Cu(111)	CO ₂	-0,01	124,6
Cu(211)	CO ₂	0,26	122,9
ZnO/Cu(211)-terassi	CO ₂	0,12	127,1
ZnO/Cu(211)-päällä	CO ₂	-0,56	122,0
ZnO/Cu(211)-väli	CO ₂	0,17	122,8
ZnO/Cu(211)-väli	HCOO	-1,17	127,5
ZnO/Cu(211)-väli	H ₂ COO	-0,47	114,5
ZnO/Cu(211)-väli	HCOOH	-0,08	121,4

nauhassa. Sinkkiatomit, joihin CO₂ sitoutuu, kohoavat hieman nauhan tasosta. Adsorptio tähän asemaan on termoneutraalia käytetyllä funktionaalilla (taulukko 3).



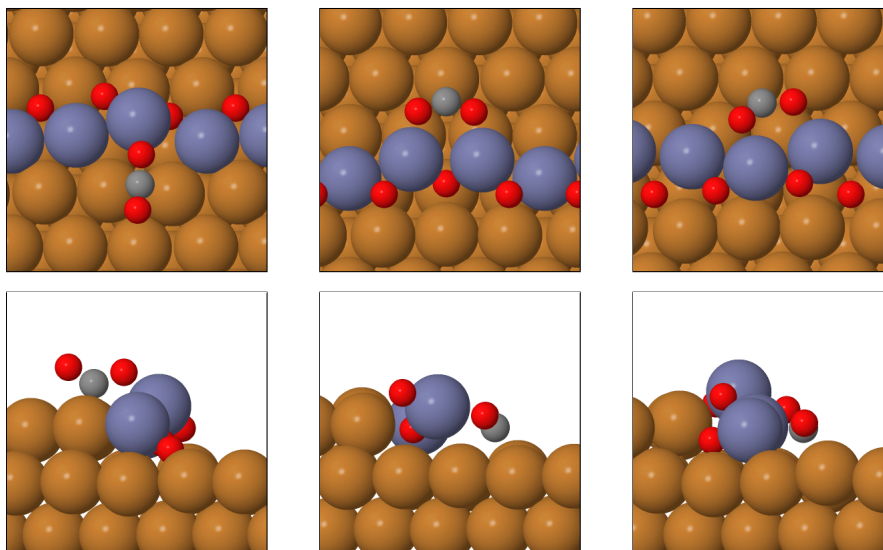
Kuva 21. Hiilidioksidin adsorptio ZnO/Cu(111)-rajapintaan.

Hiilidioksidi adsorboituu Cu(211)-askelmaan taipuneeseen konfiguraatioon, jossa toinen happiatomeista on askelman kupariatomien välissä ja hiiliatomi osoittaa kupariterassia kohti (kuva 22). Adsorptio on lievästi endotermistä (taulukko 3).



Kuva 22. Hiilidioksidin adsorptio Cu(211)-pintaan

Hiilidioksidin adsorptiopaidat seulottiin kaikille kolmelle ZnO-konfiguraatiolle. Mallissa, jossa ZnO-langan happiatomit osoittavat kupariterassia kohti, CO₂ adsorboituu askelman päälle taipuneeseen geometriaan (kuva 23). Toinen happiatomeista sitoutuu sinkkiatomiin ja hiiliatomi



Kuva 23. Hiilidioksidin adsorptio ZnO/Cu(211)-malleilla. Mallit vasemmalta oikealle: ZnO/Cu(211)-terassi, ZnO/Cu(211)-päällä ja ZnO/Cu(211)-väli.

on kupariaskelman atomien välissä. Sinkkiatomi, johon CO_2 sitoutuu siirtyy kauemmas kupariaskelmasta ja kohoaa hieman langan tasosta. Adsorptio on lievästi endotermistä (taulukko 3).

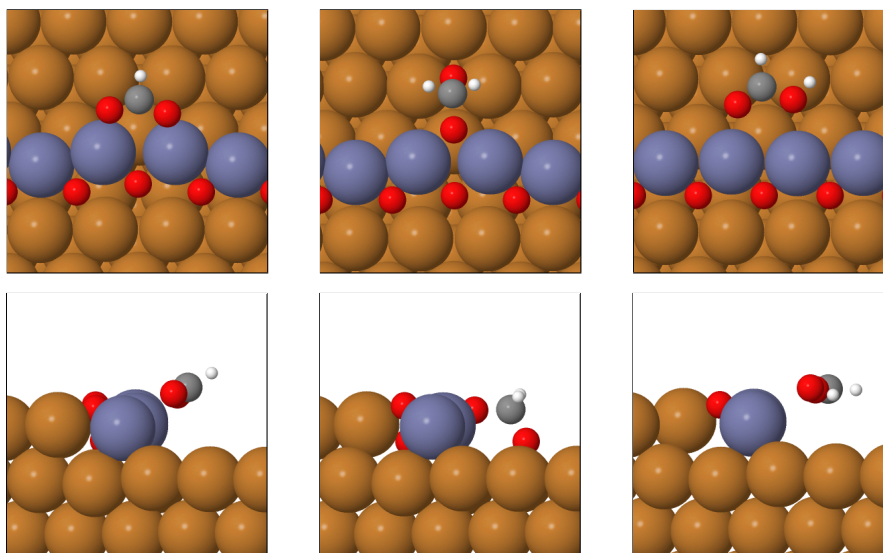
Eksotermisin adsorptioenergia saavutettiin mallilla, jossa langan happiatomit osoittavat askelman kupariatomeita kohti. Tällöin CO_2 sitoutuu taipuneeseen muotoon langan suuntaisesti (kuva 23). Molemmat molekyylin happiatomeista sitoutuvat langan sinkkiatomeihin, ja hiiliatomi terassin kupariatomiin. Molekyyliä sitovat sinkkiatomit vetäytyvät hieman kupariaskelmasta ja kohoavat ylöspäin langan tasosta. Yksi langan happiatomeista siirtyy askelman reunalta askelman pohjalle. Adsorptioenergia on noin $-0,5$ eV, eli adsorptio on eksotermistä. ZnO-langan muodostumisenergia on kuitenkin korkein tällä mallilla, eli malli on kaikista epästabiilein (Taulukko 2).

Hiilidioksidin adsorptiogeometria mallissa, jossa ZnO-langan happiatomit ovat askelman kupariatomien välissä on esitetty kuvassa 23. Molekyylin happiatomit sitoutuvat langan sinkkiatomeihin ja hiiliatomi kupariatomiin. Langan rakenteessa tapahtuu huomattava muutos, jossa yksi langan ZnO-yksiköistä kohoaa ja siirtyy lähemmäksi askelmaa. Adsorptio on tässäkin tapauksessa endotermistä (taulukko 3). Malli on kaikista tarkastelluista malleista stabiilein.

10.3 Formiaatin, dioksymetyleenin ja metaanihapon adsorptio

Reaktion välituotteiden adsorptiota tarkasteltiin stabiileimmalla ZnO/Cu(211)-väli -mallilla. Mallilla formiaatti adsorboituu voimakkaasti langan sinkkiatomeihin langan suuntaisesti (kuva 24) (taulukko 3). Lanka vetäytyy hieman kupariaskelmasta ja yksi sen happiatomeista siirtyy askelman pohjalle. Aiemmassa ZnOH/Cu-klusterimallia käsittelevässä PW91-funktionaalilla tehdyssä tutkimuksessa²⁶ formiaatin adsorptio on yli kaksi kertaa eksotermisempää. Formiaatin voimakas sitoutuminen sinkkiin on todettu myös aiemmissa CuZn(211) mallia käsittelevässä teoreettisessa tutkimuksessa¹³ Kineettisissä simulaatioissa mallikatalyyteillä formiaattipeitto on myös ollut korkea.^{26,42}

Dioksymetyleeni (H_2COO) sitoutuu kohtisuoraan lankaa vastaan niin, että toinen happiatomeista on sinkkiatomien välissä ja toinen terrasin kupariatomien välissä (kuva 24). Adsorptio on eksotermistä, mutta endotermisempää kuin formiaatin adsorptio. ZnO-lanka asettuu samanlaiseen konfiguraatioon kuin formiaatin adsorboituessa. Metaanihappo vuorovaikuttaa pinnan kanssa hyvin heikosti. Molekyyli adsorboituu askelman suuntaisesti sinkkiatomeihin, mutta heikon vuorovaikutuksen vuoksi ZnO-langan rakenne ei muutu.



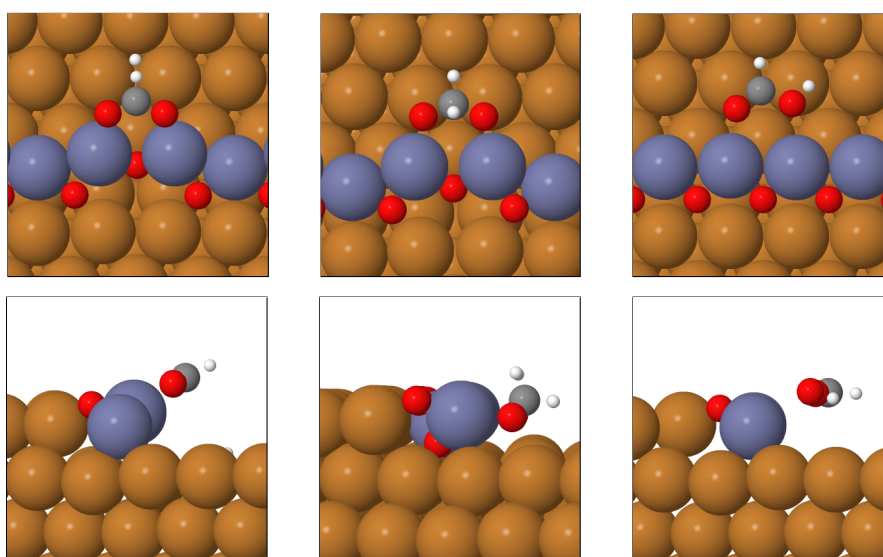
Kuva 24. Välituotteiden stabiileimmat adsorptiogeometriat ZnO/Cu(211)-väli mallilla. Vasemmalta oikealle HCOO , H_2COO ja HCOOH .

10.4 Siirtymätilojen etsiminen

Siirtymätilat määritettiin NEB-menetelmällä formiaatin vedytysreaktioille metaanihapoksi HCOOH ja dioksymetyleeniksi H₂COO. Reaktioiden aikana vetyatomi reagoi kuparipinnan reikäpaikasta formiaatin kanssa. Reaktioiden alkutilan ja lopputilojen rakenteet on esitetty kuvassa 25. Reaktioiden aikana tapahtuu myös merkittäviä muutoksia ZnO-langan rakenteessa, mikä tekee siirtymätilojen määrittämisestä haastavaa. Reaktioiden entalpian muutokset laskettiin yhtälöllä (2) ja on esitetty taulukossa 4. Taulukossa pelkkä tähtimerkki tarkoittaa tyhjää adsorptiopaikkaa.

Formiaatin reagoimista dioksymetyleeniksi tarkasteltiin käyttämällä reaktion lopputilana vähemmän stabiilia konfiguraatiota, jossa molekyyli on sitoutunut askelman suuntaisesti (kuva 25). Tälle reaktiolle ei löydetty aktivaatioenergiaa käytetyllä menetelmällä. Käytetty lopputilan rakenne ei ole stabiilein rakenne, joten on mahdollista, että potentiaalienergiapinnassa ei ole satulakohtaa alku- ja lopputilan välillä. H₂COO:n kääntymistä stabiileimpaan konfiguraatioon ei tarkasteltu, joten tähän prosessiin saattaa liittyä aktivaatioenergia.

Reaktiolle metaanihapoksi etsittiin myös siirtymätilaa. Mallin dynaamisuus ja metaanihapon heikko vuorovaikutus pinnan kanssa tekivät systeemistä hyvin haastavan tutkia. Aktivaatioenergiaa ei onnistuttu tässä projektissa määrittämään. Ongelmia aiheuttivat sinkkioksidin rakenne-
muutokset reaktion aikana ja vetyatomien käyttäytyminen pinnalla. Vetyatomi ei reagoi kuparipinnan



Kuva 25. Siirtymätilojen määrittämiseen käytetyt formiaatin vedytysreaktioiden alkutila (vasemmalla) ja lopputilat.

Taulukko 4. Formiaatin vedytysreaktiot ja niiden reaktioentalpiat

Reaktio	ΔE (eV)
$\text{HCOO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{COO}^* + *$	1,18
$\text{HCOO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCOOH}^* + *$	1,34

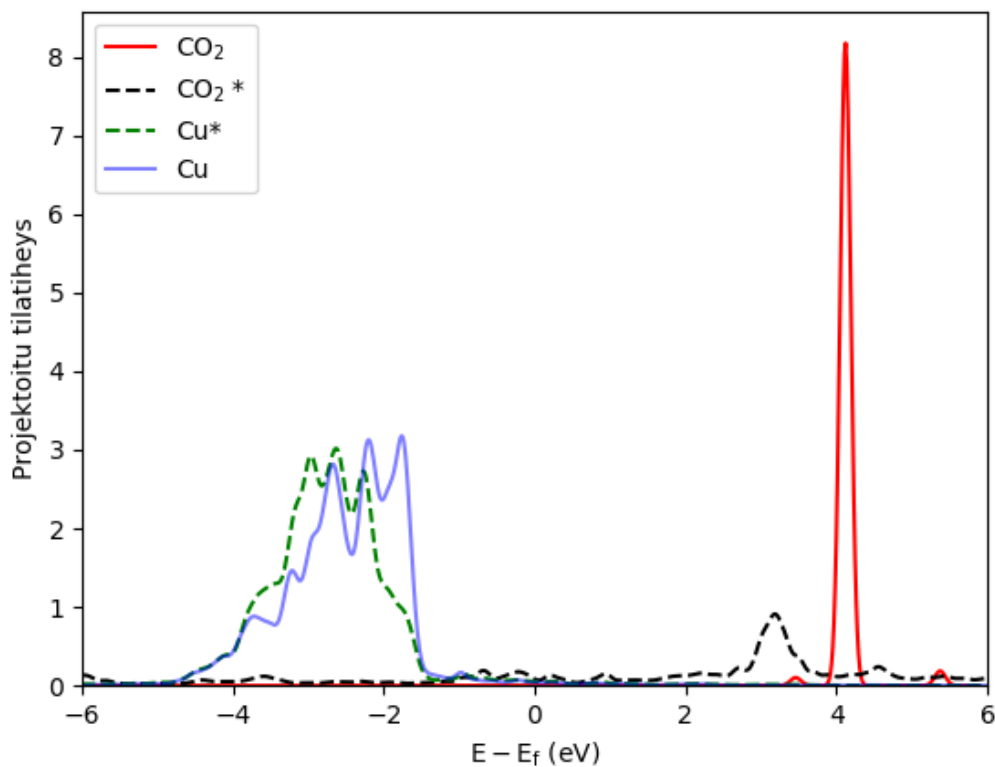
riatomin päältä, vaan formiaattimolekyylin oli käännättävä niin, että sen happiatomi oli lähellä rajapinnan reikäpaikassa olevaa vetyatomia.

10.5 Tulosten tarkastelu

Hiilidioksidin adsorptioenergia on kaikilla malleilla eksotermisempi kuin aiemmassa tutkimuksessa PW91-funktionaalilla ja ZnOH/Cu(111)-klusterimallilla raportoitu 0,47 eV.²⁶ CO₂:n adsorption voimakkuus ja geometria vaihtelee paljon mallien välillä. Lähes kaikilla rajapintamalleilla parhaassa adsorptiogeometriassa CO₂ sitoutuu niin, että sen happiatomit osoittavat sinkkiatomeihin ja hiiliatomi kupariatomiin. Sinkkioksidissa tapahtuvat rakennemuutokset mahdollistavat malleilla näiden rakenteiden syntymisen. Vaikuttaa siis siltä, että hiilidioksidin voimakkaampi adsorptio vaatii juuri tietynlaisen rajapinnan. Tämä on todettu laskennallisesti myös Cu/ZrO₂-rajapinnoilla.⁷² Myös kokeellisesti on aiemmin todettu, että sinkkioksidin muodolla on suuri merkitys sille, miten voimakkaasti kupari ja sinkkioksidi vuorovaikuttavat ja kuinka selektiivinen reaktio on.⁴⁴

Hiilidioksidi adsorboituu mallipintoihin taipuneessa geometriassa, mikä viittaa aktivoitumiseen. Molekyylin aktivoituminen havaittiin myös Bader-analyysissä ja tilatiheysanalyysissä. Bader-analyysi osoitti, että hiilidioksidille on siirtynyt elektronitiheyttä kuparilta ja sinkiltä. Hiiliatomille oli siirtynyt varausta 0,67 elektronin verran. Tilatiheysanalyysi tehtiin hiilidioksidin hiilelle ja kupariatomille, johon hiilidioksidi sitoutuu. Tilatiheyskuvaajasta (kuva 26) nähdään, että hiilidioksidin vuorovaikutus pinnan kanssa saa aikaan muutoksia sekä hiilidioksidin että pinnan elektronirakenteissa.

Tuloksiin vaikuttaa myös käytetyn yksikkökopin koko. Tietoa pintapeiton vaikutuksesta hiilidioksidin adsorptioon saataisiin esimerkiksi muuttamalla yksikkökopin kokoa. Sinkkioksidilangan dynaamisuus aiheutti tutkimukseen ongelmia. Mallia voisi parantaa kasvattamalla ZnO-nauhan kokoa saavamaisiksi. Tällöin rakenne olisi jäykempi ja sillä pystyttäisiin mallintamaan nano-



Kuva 26. Hiilen s- ja p-orbitaaleille ja kuparin d-orbitaaleille projektoitu tilatiheys. Tähti tarkoittaa sitoutunutta hiilidioksidia.

partikkelien rajapintaa. Toisena vaihtoehtona voitaisiin käyttää ZnO-pintaa, jonka päälle asetettaisiin kuparisauva.

Formiaatin vedytysreaktiot ovat mallilla hyvin endotermisiä, joten niihin mahdollisesti liittyvät aktivaatioenergiat ovat todella suuria. Reaktiot tapahtuvat mallilla siis hitaasti. Aiemmassa tutkimuksessa²⁶ ZnOH/Cu-klusterimallilla laskettu reaktioentalpia on 1,2 eV eksotermisempi ja aktivaatioenergia on 0,5 eV pienempi kuin tässä tutkimuksessa määritetty reaktioentalpia.

11 YHTEENVETO

Metanolisynteesi on teollisuuskemikaalien tuottamiselle tärkeä prosessi, jossa on myös potentiaalia ilmastonmuutoksen hillitsemiseen. Ennen kuin sillä voidaan kuitenkaan saavuttaa merkittäviä ympäristöhyötyjä, on prosessia muutettava tehokkaampaan ja vihreämpään suuntaan. Raaka-aineena käytettävä vety on tuotettava uusiutuvalla energialla fossiilisten polttoaineiden reformoinnin sijaan. Nykyisin käytössä olevia katalyyttejä tulisi kehittää tai löytää uusia aktiivisempia ja selektiivisempiä materiaaleja. Lupaavia materiaaleja onkin löydetty yhdistelemällä teoreettisia malleja ja kokeellisia menetelmiä.

Cu/ZnO/Al₂O₃-katalyytit ovat olleet käytössä teollisessa metanolisynteesissä jo vuosikymmeniä. Katalyyttien aktiivista kohtaa ja reaktiomekanismia on tutkittu runsaasti vuosien aikana, mutta yksimielisyyteen ei ole päästy. Laskennalliset menetelmät ovat nousseet kokeellisten tutkimusten rinnalle ja tukeneet katalyyttien toiminnan ymmärtämistä mikrotasolla. Reaktiomekanismiksi on ehdotettu hiilimonoksidin ja formiaatin kautta eteneviä reittejä. Näistä formiaatimekanismi on noussut selvästi suositummaksi ja todennäköisemmäksi. Metanolilla on lisäksi havaittu olevan autokatalyyttinen vaikutus reaktiolle. Reaktiolle ei ole tunnistettu yhtä reaktionopeutta rajoittavaa alkeisreaktiota, vaan se vaihtelee riippuen käytetystä mallista.

Väittely katalyytin aktiivisesta kohdasta on keskittynyt kahden tyyppisiin malleihin. Pintaseosmallissa sinkkioksidi pelkistyy osittain ja muodostaa kuparin kanssa seospinnan. Rajapintamallissa reaktio tapahtuu sinkkioksidin ja kuparin rajapinnalla. Molemmat mallit ovat saaneet osakseen positiivisia ja negatiivisia tutkimustuloksia, mutta yksimielisyyteen ei ole päästy. Haasteita on aiheuttanut myös sinkkioksidin dynaamisuus katalyytin pinnalla. Viimeaikaiset kokeelliset tutkimukset ovat kuitenkin osoittaneet, että ristiriitaiset tulokset aktiivisen kohdan luonteesta johtuvat eroista reaktio-olosuhteista. Todennäköisin aktiivinen kohta on siis jonkinlainen kuparin ja sinkkioksidin rajapinta.

Tutkimusprojektissa mallinnettiin DFT:llä hiilidioksidin adsorptiota ja formiaatin vedytysreaktioita ZnO/Cu-rajapintamalleilla. Adsorptio tutkittuihin malleihin on endotermistä tai lähes termoneutraalia. CO₂ kuitenkin taipuu ja aktivoituu adsorboituessaan. Tuloksista nähtiin myös, että malleissa käytetty nanorakenteinen ZnO on hyvin dynaamista ja sen rakenne muuttuu voimakkaasti adsorbaattien läsnäollessa.

Formiaatin vedytysreaktioita tutkittiin NEB-menetelmällä. Reaktiolle dioksymetyleeniksi ei löydetty kineettistä aktivaatioenergiaa. Molekyylin kääntymistä stabiileimpaan konfiguraatioon ei kuitenkaan tutkittu, joten prosessiin saattaa liittyä aktivaatioenergia. Reaktiolle metaanihapoksi ei myöskään löydetty aktivaatioenergiaa käytettyyn malliin liittyvien haasteiden vuoksi. Reaktioiden entalpian muutokset olivat huomattavasti korkeampia kuin muilla malleilla laskennallisesti määritetyt.

Tutkituilla malleilla on korkea muodostumisenergia, eli ne ovat epästabiileja. Mallien dynaamisuus vaikeutti stabiilien rakenteiden ja siirtymätilojen löytämistä huomattavasti. Malleja voisi kehittää esimerkiksi kasvattamalla ZnO-nauha sauvamaiseksi, jolloin sen jäykkyys lisääntyisi. Tällöin mallilla voitaisiin kuvata Cu ja ZnO -nanopartikkelien rajapintaa. Vaihtoehtoisesti voitaisiin käyttää kuparisauvaa ZnO-pinnalla. Tällaisilla suuremmilla malleilla voitaisiin tutkia myös esimerkiksi sinkkioksidin happivakanssien vaikutusta reaktiolle.

KIRJALLISUUSLUETTELO

1. Mikkelsen, M.; Jørgensen, M. ja Krebs, F. C., The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 43–81.
2. Sreenivasulu, B.; Gayatri, D. V.; Sreedhar, I. ja Raghavan, K. V., A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *41*, 1324–1350.
3. Roy, S.; Cherevotan, A. ja Peter, S. C., Thermochemical CO₂ hydrogenation to single carbon products: scientific and technological challenges, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 1938–1966.
4. Kattel, S.; Liu, P. ja Chen, J. G., Tuning selectivity of CO₂ hydrogenation reactions at the metal/oxide interface, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9739–9754.
5. Zhou, W.; Cheng, K.; Kang, J.; Zhou, C.; Subramanian, V.; Zhang, Q. ja Wang, Y., New horizon in C1 chemistry: Breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3193–3228.
6. Wang, W. ja Gong, J., Methanation of carbon dioxide: An overview, *Front. Chem. Eng. China*, **2011**, *5*, 2–10.
7. Skrzypek, J.; Lachowska, M.; Grzesik, M.; Słoczyński, J. ja Nowak, P., Thermodynamics and kinetics of low pressure methanol synthesis, *The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal*, **1995**, *58*, 101–108.
8. Jadhav, S. G.; Vaidya, P. D.; Bhanage, B. M. ja Joshi, J. B., Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies, *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *92*, 2557–2567.
9. Pan, Y.; Shen, X.; Yao, L.; Bentalib, A. ja Peng, Z., Active sites in heterogeneous catalytic reaction on metal and metal oxide: Theory and practice, *Catalysts*, **2018**, *8*, 478.
10. Somorjal, G. A. ja Carrazza, J., Structure sensitivity of catalytic reactions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1986**, *25*, 63–69.
11. Chinchin, G. C.; Waugh, K. C. ja Whan, D. A., The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts, *Appl. Catal.* **1986**, *25*, 101–107.

12. Robbins, J. L.; Iglesia, E.; Kelkar, C. P. ja DeRites, B., Methanol synthesis over Cu/SiO₂ catalysts, *Catal. Lett.* **1991**, *10*, 1–10.
13. Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Kühl, S.; Hävecker, M.; Abild-Pedersen, F.; Zander, S.; Girgsdies, F.; Kurr, P.; Kniep, B. L.; Tovar, M.; Fischer, R. W.; Nørskov, J. K. ja Schlögl, R., The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts, *Science*, **2012**, *336*, 893–897.
14. Kuld, S.; Thorhauge, M.; Falsig, H.; Elkjær, C. F.; Helveg, S.; Chorkendorff, I. ja Sehested, J., Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis, *Science*, **2016**, *352*, 969–974.
15. Van Den Berg, R.; Prieto, G.; Korpershoek, G.; Van Der Wal, L. I.; Van Bunningen, A. J.; Lægsgaard-Jørgensen, S.; De Jongh, P. E. ja De Jong, K. P., Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13057.
16. Panagiotopoulou, P. ja Verykios, X. E., Metal-support interactions of Ru-based catalysts under conditions of CO and CO₂ hydrogenation, *Catalysis*, **2020**, *32*, 1–23.
17. Doornkamp, C. ja Ponec, V., The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *162*, 19–32.
18. Van Deelen, T. W.; Hernández Mejía, C. ja de Jong, K. P., Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 955–970.
19. Mahapatra, M.; Kang, J.; Ramírez, P. J.; Hamlyn, R.; Rui, N.; Liu, Z.; Orozco, I.; Senanayake, S. D. ja Rodriguez, J. A., Growth, structure, and catalytic properties of ZnO_x grown on CuO_x/Cu(111) Surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 26554–26562.
20. Studt, F.; Behrens, M.; Kunke, E. L.; Thomas, N.; Zander, S.; Tarasov, A.; Schumann, J.; Frei, E.; Varley, J. B.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K. ja Schlögl, R., The mechanism of CO and CO₂ hydrogenation to methanol over Cu-based catalysts, *ChemCatChem*, **2015**, *7*, 1105–1111.
21. Twigg, M. V. ja Spencer, M. S., Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions, *Appl. Catal., A*, **2001**, *212*, 161–174.

22. Tackett, B. M.; Gomez, E. ja Chen, J. G., Net reduction of CO₂ via its thermocatalytic and electrocatalytic transformation reactions in standard and hybrid processes, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 381–386.
23. Gradisher, L.; Dutcher, B. ja Fan, M., Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction, *Appl. Energy*, **2015**, *139*, 335–349.
24. Grabow, L. C. ja Mavrikakis, M., Mechanism of methanol synthesis on cu through CO₂ and CO hydrogenation, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 365–384.
25. Nakamura, J.; Uchijima, T.; Kanai, Y. ja Fujitani, T., The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts, *Catal. Today*, **1996**, *28*, 223–230.
26. Kattel, S.; Ramírez, P. J.; Chen, J. G.; Rodriguez, J. A. ja Liu, P., Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts, *Science*, **2017**, *355*, 1296–1299.
27. Nakamura, J.; Fujitani, T.; Kuld, S.; Helveg, S.; Chorkendorff, I. ja Sehested, J., Comment on “Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts”, *Science*, **2017**, *357*, 1–2.
28. Nørskov, J. K.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F. ja Bligaard, T., Density functional theory in surface chemistry and catalysis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108*, 937–943.
29. Yang, Y.; Evans, J.; Rodriguez, J. A.; White, M. G. ja Liu, P., Fundamental studies of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(0001), *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9909–9917.
30. Perego, C. ja Villa, P., Catalyst preparation methods, *Catal. Today*, **1997**, *34*, 281–305.
31. Kuld, S.; Conradsen, C.; Moses, P. G.; Chorkendorff, I. ja Sehested, J., Quantification of zinc atoms in a surface alloy on copper in an industrial-type methanol synthesis catalyst, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5941–5945.
32. Hinrichsen, O.; Genger, T. ja Muhler, M., Chemisorption of N₂O and H₂ for the surface determination of copper catalysts, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 956–959.
33. Nakamura, I.; Fujitani, T.; Uchijima, T. ja Nakamura, J., The synthesis of methanol and the reverse water-gas shift reaction over Zn-deposited Cu(100) and Cu(110) surfaces: Comparison with Zn/Cu(111), *Surf. Sci.* **1998**, *400*, 387–400.

34. Frei, E.; Gaur, A.; Lichtenberg, H.; Zwiener, L.; Scherzer, M.; Girgsdies, F.; Lunkenbein, T. ja Schlögl, R., Cu-Zn alloy formation as unfavored state for efficient methanol catalysts, *ChemCatChem*, **2020**, *12*, 4029–4033.
35. Laudenschleger, D.; Ruland, H. ja Muhler, M., Identifying the nature of the active sites in methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3898.
36. Zabitskiy, M.; Sushkevich, V. L.; Palagin, D.; Newton, M. A.; Krumeich, F. ja van Bokhoven, J. A., The unique interplay between copper and zinc during catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1–8.
37. Nielsen, N. D.; Jensen, A. D. ja Christensen, J. M., The roles of CO and CO₂ in high pressure methanol synthesis over Cu-based catalysts, *J. Catal.* **2021**, *393*, 324–334.
38. Spencer, M. S., The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 259–266.
39. Sano, M.; Adaniya, T.; Fujitani, T. ja Nakamura, J., Formation process of a Cu-Zn surface alloy on Cu(111) investigated by scanning tunneling microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7627–7633.
40. Wu, X. K.; Xia, G. J.; Huang, Z.; Rai, D. K.; Zhao, H.; Zhang, J.; Yun, J. ja Wang, Y. G., Mechanistic insight into the catalytically active phase of CO₂ hydrogenation on Cu/ZnO catalyst, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *525*, 146481.
41. Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Varley, J. B. ja Nørskov, J. K., CO and CO₂ hydrogenation to methanol calculated using the BEEF-vdW functional, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 71–73.
42. Janse Van Rensburg, W.; Petersen, M. A.; Datt, M. S.; Van Den Berg, J. A. ja Van Helden, P., On the kinetic interpretation of DFT-derived energy profiles: Cu-catalyzed methanol synthesis, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 559–568.
43. Kattel, S.; Ramírez, P. J.; Chen, J. G.; Rodriguez, J. A. ja Liu, P., Response to Comment on "Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts", *Science*, **2017**, *357*, 1–3.
44. Liao, F.; Huang, Y.; Ge, J.; Zheng, W.; Tedsree, K.; Collier, P.; Hong, X. ja Tsang, S. C., Morphology-dependent interactions of ZnO with Cu nanoparticles at the materials' interface in selective hydrogenation of CO₂ to CH₃OH, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2162–2165.

45. Lei, H.; Nie, R.; Wu, G. ja Hou, Z., Hydrogenation of CO₂ to CH₃OH over Cu/ZnO catalysts with different ZnO morphology, *Fuel*, **2015**, *154*, 161–166.
46. Schott, V.; Oberhofer, H.; Birkner, A.; Xu, M.; Wang, Y.; Muhler, M.; Reuter, K. ja Wöll, C., Chemical activity of thin oxide layers: Strong interactions with the support yield a new thin-film phase of ZnO, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11925–11929.
47. Lunkenbein, T.; Schumann, J.; Behrens, M.; Schlögl, R. ja Willinger, M. G., Formation of a ZnO overlayer in industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts induced by strong metal-support interactions, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 4544–4548.
48. Weng, Z.; Zhang, C. ja Huang, Z., Effect of oxygen vacancy on Cu(111)/ZnO interface, *Mol. Phys.* **2020**, *118*, 1619856.
49. Thang, H. V. ja Pacchioni, G., Oxygen vacancy in wurtzite ZnO and metal-supported ZnO/M(111) bilayer films (M = Cu, Ag and Au), *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 20880–20887.
50. Thang, H. V.; Tosoni, S. ja Pacchioni, G., Evidence of charge transfer to atomic and molecular adsorbates on ZnO/X(111) (X = Cu, Ag, Au) ultrathin films. Relevance for Cu/ZnO catalysts, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4110–4119.
51. Beck, A.; Zabilskiy, M.; Newton, M. A.; Safonova, O.; Willinger, M. G. ja van Bokhoven, J. A., Following the structure of copper-zinc-alumina across the pressure gap in carbon dioxide hydrogenation, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 488–497.
52. Gokhale, A. A.; Kandoi, S.; Greeley, J. P.; Mavrikakis, M. ja Dumesic, J. A., Molecular-level descriptions of surface chemistry in kinetic models using density functional theory, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 4679–4691.
53. Thrane, J.; Kuld, S.; Nielsen, N. D.; Jensen, A. D.; Sehested, J. ja Christensen, J. M., Methanol-assisted autocatalysis in catalytic methanol synthesis, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 18189–18193.
54. Chinchin, G. C.; Denny, P. J.; Parker, D. G.; Spencer, M. S. ja Whan, D. A., Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ¹⁴C-labelled reactants, *Appl. Catal.* **1987**, *30*, 333–338.

55. Kattel, S.; Yan, B.; Yang, Y.; Chen, J. G. ja Liu, P., Optimizing binding energies of key intermediates for CO₂ hydrogenation to methanol over oxide-supported copper, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12440–12450.
56. Zhu, J.; Su, Y.; Chai, J.; Muravev, V.; Kosinov, N. ja Hensen, E. J., Mechanism and nature of active sites for methanol synthesis from CO/CO₂ on Cu/CeO₂, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11532–11544.
57. Ye, J.; Liu, C.; Mei, D. ja Ge, Q., Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on In₂O₃(110): A DFT study, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1296–1306.
58. Martin, O.; Martín, A. J.; Mondelli, C.; Mitchell, S.; Segawa, T. F.; Hauert, R.; Drouilly, C.; Curulla-Ferré, D. ja Pérez-Ramírez, J., Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 6261–6265.
59. Medford, A. J.; Vojvodic, A.; Hummelshøj, J. S.; Voss, J.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Bligaard, T.; Nilsson, A. ja Nørskov, J. K., From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis, *J. Catal.* **2015**, *328*, 36–42.
60. Studt, F.; Sharafutdinov, I.; Abild-Pedersen, F.; Elkjær, C. F.; Hummelshøj, J. S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I. ja Nørskov, J. K., Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 320–324.
61. Pérez-Ramírez, J. ja López, N., Strategies to break linear scaling relationships, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 971–976.
62. Zabilskiy, M.; Sushkevich, V. L.; Newton, M. A. ja van Bokhoven, J. A., Copper–zinc alloy-free synthesis of methanol from carbon dioxide over Cu/ZnO/faujasite, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14240–14244.
63. Sholl, D. ja Steckel, J. A. teoksessa *Density Functional Theory*; John Wiley & Sons, Ltd: 2009; luku 1, s. 1–33.
64. Hohenberg, P. ja Kohn, W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
65. Kohn, W. ja Sham, L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.

66. Henkelman, G.; Uberuaga, B. P. ja Jónsson, H., A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901–9904.
67. Mortensen, J. J.; Hansen, L. B. ja Jacobsen, K. W., Real-space grid implementation of the projector augmented wave method, *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, 035109.
68. Enkovaara, J. *et al.*, Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2010**, *22*, 253202.
69. Larsen, A. H. *et al.*, The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2017**, *29*, 273002.
70. Wellendorff, J.; Lundgaard, K. T.; Møgelhøj, A.; Petzold, V.; Landis, D. D.; Nørskov, J. K.; Bligaard, T. ja Jacobsen, K. W., Density functionals for surface science: Exchange-correlation model development with Bayesian error estimation, *Phys. Rev. B*, **2012**, *85*, 235149.
71. Larsen, A. H.; Vanin, M.; Mortensen, J. J.; Thygesen, K. S. ja Jacobsen, K. W., Localized atomic basis set in the projector augmented wave method, *Phys. Rev. B*, **2009**, *80*, 195112.
72. Gell, L.; Lempelto, A.; Kiljunen, T. ja Honkala, K., Influence of a Cu–zirconia interface structure on CO₂ adsorption and activation, *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 214707.

LIITTEET

1. Python-koodit

```
from ase import *
from gpaw import *
from ase.optimize import BFGS
from ase.io import read

atoms = read('initial.traj')
atoms.center(5, axis=2)
calc = GPAW(
xc = 'BEEF-vdW',
mode = 'fd',
basis='dzp',
h = 0.2,
kpts = (3,3,1),
txt = '111.txt')

atoms.set_calculator(calc)
opt = BFGS(atoms, logfile='111.log', trajectory='final.traj')
opt.run(fmax=0.05)
calc.write('111.gpw', mode='all')
```

```
from ase.io import read
from ase import Atoms
from ase import *
from gpaw import GPAW, Mixer
from gpaw import *
from gpaw import RMM_DIIS
from ase.lattice.surface import *
from ase.optimize import BFGS
from ase.io import write
from ase.visualize import view
from ase.constraints import *
from gpaw.mpi import world
from ase.parallel import rank
from ase.parallel import size
import numpy as np
from ase.neb import NEB
from ase.io import Trajectory

filename="co2_hydro"

initial = read('initial.traj')
final = read('final.traj')

n = size // 8
j = 1 + rank // n
assert 8 * n == size

images = [initial]
for i in range(8):
    ranks = np.arange(i * n, (i + 1) * n)
    image = initial.copy()
```

```
    if rank in ranks:
        calc = GPAW(h=0.2,
                    xc='BEEF-vdW',
                    kpts=(3,3,1),
                    mode='fd',
                    eigensolver=RMMDIIS(niter=3),
                    maxiter=1500,
                    txt="neb_relax_img%d.txt" % (i+1),
                    communicator=ranks
                    )
        image.set_calculator(calc)
    images.append(image)

images.append(final)

neb = NEB(images,k=2.0, climb=False, method='improvedtangent',
parallel=True)
neb.interpolate()
qn = BFGS(neb, logfile=filename+'.log', trajectory='total.traj')
qn.attach(Trajectory('neb%d.traj' % j, 'w', images[j]),
master=(rank % n == 0))
qn.run(fmax=0.05)
```