

Gezielte Dotierung von getragenen Nickel-Nanopartikeln als Modellkatalysatoren für die Hydrierung von Kohlendioxid

Hannah Madina Sarah Augenstein

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Natural Sciences der Technischen
Universität München zur Erlangung einer
Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Priv.-Doz. Dr. Friedrich Esch

Prüfer*innen der Dissertation:

1. Prof. Dr. Klaus Köhler
2. Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf M. Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 20.03.2023 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die TUM School of Natural Sciences am 18.04.2023 angenommen.

On ne fait jamais attention à ce qui a été fait; on ne voit que ce qui reste à faire.

(Marie Curie)

Danksagung

Mein Dank gilt allen die mich auf dem Weg zur Promotion begleitet und unterstützt haben und dank denen diese Jahre so bereichernd, lehrreich und unterhaltsam wurden. Besonderer Dank gilt **Prof. Dr. Klaus Köhler** für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, seine uneingeschränkte Unterstützung, sein Vertrauen und die damit verbundenen Freiräume in der Gestaltung und Bearbeitung der Aufgabenstellung sowie sein großes Interesse am Gelingen der Arbeit.

Meinen Kolleginnen und Kollegen **Andrea Abram, Franz Muñoz Bannert, Max Hiller, Lea Kopietz, Lingdi Kong, Patrick Schlachta** und **Jinjin Tie** sowie den ehemaligen Kolleginnen und Kollegen **Dr. Christoph Gnad, Dr. Patrick Bretzler, Dr. Oliver Thomys, Dr. Florian Boch, Dr. Oliver Dachwald, Dr. Chengyang Wang, Dr. Xiaoqiao Zhang, Dr. Carmen Haeßner** und **Dr. Christoph Dörfelt** danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die Unterstützung und die zahlreichen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Gespräche innerhalb und außerhalb der Arbeitszeit.

Ein besonderer Dank geht an **Dr. Carmen Haeßner** für ihre Hilfe bei der ferromagnetischen Resonanzspektroskopie und an **Andrea Abram** für ihren Einsatz und ihre Mithilfe bei der Programmierung in MatLab.

Bei **Prof. Dr. Kai-Olaf Hinrichsen** möchte ich mich für die Unterstützung und den Zugang zu den Messgeräten des Lehrstuhls bedanken. **Dr. Thomas Burger** danke ich für die gute Zusammenarbeit. Außerdem danke ich **Dr. Stefan Ewald, Tabea Gros** und **Heidi Holweck** für ihre Unterstützung.

Bei **Prof. Dr. Wolfgang Kleist** und **Dr. Johannes Bitzer** bedanke ich mich für die EXAFS-Messungen und deren Auswertung. Für die Unterstützung bei der Durchführung der EXAFS-Messungen möchte ich mich außerdem bei **Tim Herrendorf, Alina Ouissa** und **Leif Schwensow**, sowie **Dr. Edmund Welter** und dem Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY bedanken.

Prof. Dr. Tom Nilges und **Max Koch** danke ich für den Zugang zum ICP-OES-Gerät. Meinen Forschungspraktikantinnen und -praktikanten **Franz Bannert**, **Michael Bauer**, **Max Hiller**, **Ben Judge**, **Lucie Quincke** und **Tobias Reindl**, meinen Bacheloranden **Pascal Hennrich**, **Maximilian Huber**, **Nur Atiquah Rashid**, **Rachel Tan** und **Daniel Weindl** sowie meinen Masteranden **Lisa Groll**, **Lion Maier** und **Melanie Strauss** danke ich für ihren Beitrag zu dieser Arbeit, die hervorragende Zusammenarbeit, das große Engagement, die eingebrachten Vorschläge und die zahlreichen guten Gespräche. Bei den Mitarbeiterinnen der Elementaranalyse, **Ulrike Ammari**, **Petra Ankenbauer** und **Bircan Dilki**, möchte ich mich für die gute Beratung bei analytischen Fragen bedanken.

Für ihre Hilfsbereitschaft und die Betreuung der zentralen Analytik möchte ich mich bei **Jürgen Kudermann** und **Dr. Eliza Gemel** bedanken.

Den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des zentralen Praktikums **Dr. Oksana Storcheva**, **Sara Garafola**, **Tobias Kubo**, **Anika Kwiatkowski**, **Thomas Miller**, **Moritz Schießl**, **Thomy Vollmer** und **Richard Wetzl** danke ich für die schöne Zeit während der Saalpraktika, ihre große Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Dr. Gabriele Raudaschl-Sieber danke ich für den Versuch mittels Festkörper-NMR die Nadel im Heuhaufen zu finden.

Ein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der Mechanik- und der Elektronikwerkstatt, ohne die ich bei technischen Problemen oft nicht so schnell weiter gekommen wäre.

Zudem möchte ich mich beim Team für Ver- und Entsorgung der Fakultät Chemie bedanken.

Abschließend möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Familie bedanken, für die große Unterstützung, ihren grenzenlosen Rückhalt und ihr großes Verständnis auch in schwierigen Zeiten während der Promotion.

Kurzzusammenfassung

Nickel-basierte Modellkatalysatoren für die Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan wurden durch gezielte Abscheidung eines zweiten Metalls hergestellt. Die Modellsysteme dienen der Interpretation von Promotoreffekten in Ni/Fe-Al₂O₃-Trägerkatalysatoren. Für die Darstellung von bimetallic Ni/Fe-Katalysatoren wurde Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) verwendet. Die Charakterisierung mit H₂-Chemisorption, XRD, ferromagnetischer Resonanz, EXAFS, Elementaranalyse und Temperatur-programmierten Reaktionen bestätigt die erfolgreiche Abscheidung der Eisen-Atome auf der Oberfläche der Nickel-Nanopartikel. In der Methanisierung von Kohlendioxid zeigen die Katalysatoren in Gegenwart des Eisen-Promotors neben einer guten Aktivität insbesondere eine deutlich verbesserte Langzeitstabilität. Diese geht mit der Bildung einer Ni/Fe-Legierung einher. Neben Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) wurden die analogen Komplexe von Mangan und Cobalt für die gezielte Abscheidung verwendet und die Übertragbarkeit der entwickelten Methode auf weitere Ligandsysteme am Beispiel von Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I) diskutiert. Die Besonderheiten der neuen Synthesemethode wurden außerdem mit der Methode der *Surface Redox Reaction* verglichen. Die Unterschiede der jeweiligen Modellkatalysatoren wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Struktur, sowie magnetischen und katalytischen Eigenschaften diskutiert. Die Besonderheiten der Charakterisierung von Katalysatoren mittels Ferromagnetischer-Resonanz-Spektroskopie wurden am Beispiel von getragenen Nickel-Nanopartikeln erörtert.

Abstract

Nickel-based model catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methane were synthesized via targeted deposition of a second metal. The model systems were used for the interpretation of promoter effects in alumina-supported Ni/Fe catalysts. For the preparation of bimetallic Ni/Fe catalysts bis[bis(trimethylsilyl)amido]iron(II) was used. The deposition of iron atoms onto the surface of the nickel nanoparticles was confirmed by H₂-chemisorption, XRD, ferromagnetic resonance, EXAFS, elemental analysis and temperature-programmed reaction methods. Regarding the methanation of carbon dioxide the iron-promoted catalysts exhibit good activity and distinctly improved long-term stability. This is attributed to the formation of a Ni/Fe alloy. In addition to iron bis[bis(trimethylsilyl)amido]metal(II) complexes of manganese and cobalt were used for targeted deposition as well. The applicability of other ligands was discussed on the basis of cyclopentadienyltricarbonylmanganese(I). The new preparation method was compared to the surface redox reaction technique. Differences between the model catalysts were discussed regarding their composition, structure, magnetic behavior and catalytic performance. Characterization of catalysts by ferromagnetic resonance spectroscopy was discussed on the basis of supported nickel nanoparticles.

Abkürzungen

AP-XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie bei Umgebungsdruck (engl.: <i>ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
EPR	Elektronenspinresonanz (engl.: <i>electron paramagnetic resonance</i>)
EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Analyse der kantennahen Feinstruktur (engl.: <i>extended X-ray absorption fine structure</i>)
FMR	Ferromagnetische Resonanz
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
PtG	engl.: <i>Power-to-Gas</i>
RT	Raumtemperatur
SOMC	engl.: <i>Surface Organometallic Chemistry</i>
SOMC/M	engl.: <i>Surface Organometallic Chemistry on Metals</i>
SRR	engl.: <i>Surface Redox Reaction</i>
TPD	Temperatur-Programmierte Desorption
TPR	Temperatur-Programmierte Reduktion
XAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl.: <i>X-ray absorption fine structure</i>)
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (engl.: <i>X-ray absorption near edge structure</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	vi
1. Die Hydrierung von Kohlendioxid – Einleitung und theoretischer Hintergrund	1
1.1. Die Sabatier Reaktion – Von der Entdeckung zur Anwendung	1
1.2. Energiespeicherkonzepte und die Rolle von Synthetischem Erdgas	2
1.3. Die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid	5
1.3.1. Thermodynamische Betrachtung der Sabatier Reaktion	6
1.3.2. Katalysatorsysteme für die Methanisierung von Kohlendioxid	8
1.3.3. Mechanismus	11
1.4. Surface Organometallic Chemistry zur Darstellung definierter bimetallicher Modellkatalysatoren	13
1.5. Motivation und Zielsetzung	15
2. Gezielte Dotierung von Nickel-Katalysatoren mit Eisen nach dem Vorbild der Surface Organometallic Chemistry	18
2.1. Auswahl eines geeigneten Ausgangskatalysators	19
2.1.1. Thermische Nachbehandlung und Reduzierbarkeit	20
2.1.2. Oberfläche und Partikelgröße	23
2.1.3. Chemisorption von Wasserstoff	25
2.1.4. Der Nickel-Standardkatalysator – eine Zusammenfassung	25
2.2. Darstellung und Charakterisierung der bimetallichen Nickel-Eisen-Katalysatoren	27
2.2.1. Dauer und Ablauf der gezielten Eisen-Abscheidung	28
2.2.2. Kontrollierbarkeit und Reproduzierbarkeit der Dotierung	30
2.2.3. Oberfläche, Partikelgröße und Metallbeladung des Modellkatalysators	33
2.2.4. Magnetische Eigenschaften	35
2.2.5. Zusammensetzung und Oxidationszustand	39
2.2.6. Adsorbierte Spezies	44
2.2.7. Zusammenfassung der gezielten Eisen-Abscheidung auf Nickel	47
3. Katalytische Eigenschaften der Modellkatalysatoren	48
3.1. Aktivität und Selektivität in der Methanisierung	48
3.1.1. Aktivität ohne thermische Vorbehandlung	48

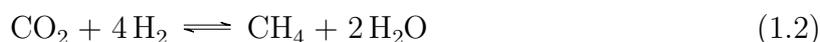
3.1.2. Aktivität nach thermischer Vorbehandlung	51
3.2. Stabilität der Nickel-Eisen-Katalysatoren	53
3.2.1. Alterung und Langzeitstabilität	53
3.2.2. Charakterisierung der gealterten Katalysatoren	57
3.3. Zusammenfassung der katalytischen Eigenschaften	63
4. Vergleich der <i>Surface Organometallic Chemistry on Metals</i> mit der <i>Surface Redox Reaction</i>	65
4.1. Ablauf und Kontrollierbarkeit der Präparation	66
4.2. Zusammensetzung und Oxidationszustand	68
4.3. Magnetische Eigenschaften	70
4.4. Katalytische Eigenschaften	74
4.4.1. Aktivität in der Methanisierung	74
4.4.2. Stabilität der Katalysatoren unter Alterungsbedingungen	76
4.5. Zusammenfassung – SOMC/M versus SRR	78
5. Ausweitung der gezielten Dotierung von Nickel-Katalysatoren auf weitere Precursor-Verbindungen	79
5.1. Bis[bis(trimethylsilylamido)]metall(II)-Komplexe von Mangan und Cobalt	79
5.1.1. Kontrollierbarkeit der gezielten Abscheidung	81
5.1.2. Zusammensetzung und Reduzierbarkeit der bimetallichen Katalysatoren	83
5.1.3. Adsorbierte Spezies der Mangan-Nickel-Katalysatoren	85
5.1.4. Katalytische Eigenschaften der bimetallichen Katalysatoren	88
5.2. Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I) als Precursor für die gezielte Abscheidung	92
5.2.1. Ablauf und Kontrollierbarkeit bei Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I)	93
5.2.2. Katalytische Eigenschaften bei Verwendung von Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I)	95
5.3. Fazit der gezielten Abscheidung von Mangan und Cobalt	97
6. Charakterisierung von Nickel-Systemen mit Ferromagnetischer Resonanz	99
6.1. Grundlagen der Ferromagnetischen-Resonanz-Spektroskopie	99
6.1.1. Materie in einem Magnetfeld	99
6.1.2. Ferromagnetische Resonanz	101
6.2. Ferromagnetische Resonanz an Nanopartikeln am Beispiel des Nickel-Standardkatalysators	102
6.2.1. Magnetisierung und Partikelgröße	102
6.2.2. Linienbreite und magnetische Anisotropie	104

6.2.3. Einfluss adsorbierter Spezies auf die magnetischen Eigenschaften von Nickel-Katalysatoren	106
6.3. Zusammenfassung der Ferromagnetischen Resonanz an Nickel	109
7. Zusammenfassung	110
8. Experimenteller Teil	113
8.1. Allgemeine Arbeitstechniken	113
8.2. Katalysatorpräparation	115
8.2.1. Präparation des Nickel-Standardkatalysators	115
8.2.2. Gezielte Abscheidung von Eisen nach dem Konzept der SOMC/M	116
8.2.3. Gezielte Abscheidung von Mangan und Cobalt	118
8.2.4. Gezielte Abscheidung von Eisen nach dem Konzept der SRR . . .	120
8.3. Analytische Methoden	120
8.3.1. Elementaranalyse	120
8.3.2. Temperatur-Programmierte Reaktionen	121
8.3.3. Gasadsorption	123
8.3.4. Röntgendiffraktometrie	124
8.3.5. Röntgenabsorptionsspektroskopie	125
8.3.6. Ferromagnetische-Resonanz-Spektroskopie	126
8.4. Katalyse	127
8.4.1. Testanlage A	128
8.4.2. Testanlage B	131
A. Ergänzende Daten und Abbildungen	133
A.1. Thermodynamische Betrachtung der Sabatier Reaktion	133
A.2. Bandenentfaltungsanalyse	134
A.3. Physisorptionsisothermen	135
A.4. Magnetische Eigenschaften	136
B. Literaturverzeichnis	140
C. Abbildungsverzeichnis	157
D. Tabellenverzeichnis	163
E. Publikationen und Konferenzbeiträge	165

1. Die Hydrierung von Kohlendioxid – Einleitung und theoretischer Hintergrund

1.1. Die Sabatier Reaktion – Von der Entdeckung zur Anwendung

Die direkte Umwandlung von Kohlendioxid zu Methan blickt mittlerweile auf eine lange Geschichte zurück. Bereits Ende des 19. Jahrhunderts entdeckte Benjamin Collins Brodie, dass Kohlenstoffoxide unter Einwirkung von elektrischen Entladungen direkt mit Wasserstoff umgesetzt werden können, wobei unter anderem Methan und Wasser entstehen.[1] 1902 gelang Paul Sabatier und Jean Baptiste Senderens die katalytische Umsetzung von Kohlenmonoxid (Gleichung (1.1)) und Kohlendioxid (Gleichung (1.2)) mit Wasserstoff. Unter Verwendung eines Nickel-Katalysators konnten sie so gezielt Methan und Wasser ohne weitere Nebenprodukte herstellen.[2] Für seine Arbeit auf dem Gebiet der Hydrierung erhielt Paul Sabatier gemeinsam mit Victor Grignard im Jahr 1912 den Nobelpreis in Chemie.



Die erste industrielle Anwendung der Methanisierung war die Entfernung von Resten an CO und CO₂ im Prozentbereich zur Aufreinigung Wasserstoff-reicher Gasgemische beispielsweise bei der Ammoniaksynthese. [3–5] Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist die Herstellung von synthetischem Erdgas. Diese Idee rückte in den späten 1970er Jahren, während der Ölkrise, ins Interesse der Forschung. Dabei wurde zunächst vor allem die Methanisierung von CO, das vorwiegend aus Kohle gewonnen wurde, diskutiert.[6]

Hashimoto *et al.* machten schließlich in den 1990er-Jahren den Vorschlag die CO₂ Methanisierung mit der Wasserstoff-Gewinnung durch Elektrolyse von Meerwasser zu kombinieren und sahen darin eine Möglichkeit dem Klimawandel entgegenzusteuern.[7] Diese Idee wurde ab Anfang der 2000er Jahre in Deutschland im Zuge der Debatten um die Energiewende aufgegriffen und als Energiespeicherkonzept für Erneuerbare Energien vorgeschlagen.[8, 9, S. 376] Seither sind mehrere Anlagen, überwiegend im Pilotmaßstab, entstanden.[10] Eine der größten ist die e-gas Anlage in Werlte, die 2013 eingeweiht wurde.[11] Die Anwendung als Energiespeichersystem wird aufgrund der aktuellen Bedeutung in einem eigenständigen Kapitel genauer behandelt (Abschnitt 1.2).

Heutzutage findet die Sabatier-Reaktion auch in der Raumfahrt Anwendung zur Wasserproduktion. 2010 wurde auf der Internationalen Raumstation (ISS) eine Anlage installiert, die aus den ohnehin vorhandenen Gasen CO₂ und H₂ Wasser für die Versorgung der Mannschaft erzeugt.[12] Das dabei entstehende Methan wird derzeit ungenutzt ins Weltall entlassen.[5] Allerdings wird daran geforscht dieses zukünftig als Treibstoff nutzen zu können, was für bemannte Langstreckenflüge beispielsweise zum Mars interessant wäre. Da die Atmosphäre auf dem Mars einen CO₂-Gehalt von etwa 95 % aufweist wird insbesondere auch das Einsatzpotential zur Erzeugung wichtiger Ressourcen direkt auf diesem Planeten erforscht. [13–15] Pioneer Astronautics testeten einen ersten Prototypen in einer künstlichen Marsatmosphäre über einen Zeitraum von 5 Tagen. Das entwickelte Modul konnte dabei erfolgreich das CO₂ der Atmosphäre durch Kombination von Methanisierung und reverser Wassergas-Shift-Reaktion in Raketentreibstoff (eine Mischung aus CH₄ und O₂) umwandeln.[15]

1.2. Energiespeicherkonzepte und die Rolle von Synthetischem Erdgas

Im Pariser Klimaschutzabkommen haben sich die 195 Vertragsparteien, darunter die Länder der Europäischen Union, auf eine drastische Minderung der Treibhausgas-Emissionen geeinigt. [16] Daraufhin wurde von der EU im Rahmen des Europäischen Klimagesetzes festgelegt, dass in den Mitgliedstaaten bis zum Jahr 2030 mindestens 55 % weniger Treibhausgase gegenüber dem Jahr 1990 freigesetzt werden sollen. Für das Jahr 2050 wird dann vollständige Klimaneutralität angestrebt.

Um dieses Ziel zu erreichen sollen unter anderem fossile Energieträger zunehmend durch erneuerbare Energieträger ersetzt werden. Dies beinhaltet, dass in Sektoren wie dem Verkehrswesen, der Wärmeerzeugung oder in Industrieprozessen vermehrt elektrische Energie eingesetzt wird. Aufgrund der geographischen Lage Deutschlands unterliegt die Stromerzeugung mittels Windenergie oder Solarenergie starken regionalen und zeitlichen Schwankungen. Sie variiert nicht nur im Tag/Nacht-Wechsel, sondern auch in Abhängigkeit der Jahreszeit. Dies führt in windigen Herbstmonaten und sonnigen Sommermonaten zu Peaks im Stromertrag, während im Winter der Anteil an Solarenergie deutlich geringer ausfällt. Zudem befinden sich dichtbevölkerte Regionen und energieintensive Industrie zu einem großen Teil in Mitteldeutschland, während das größte Potential für Windenergie im Norden vorliegt und hohe Ausbeuten für Solarenergie insbesondere im Süden und Südwesten des Landes zu erwarten sind.

Um Angebot und Nachfrage zeitlich und räumlich zu entkoppeln und eine durchgehende Energieversorgung mit hohem Anteil an erneuerbaren Energien im Energiemix zu gewährleisten sind sowohl effiziente Speichersysteme wie auch eine passende Infrastruktur zur Verteilung notwendig. Neben kurzfristigen sind dabei auch insbesondere langfristige Speichermöglichkeiten mit ausreichend hoher Kapazität erforderlich.

Zu den Kurzzeitspeichern zählen elektrische Energiespeicher wie Kondensatoren, mechanische Energiespeicher wie Druckluft- und Schwungmassenspeicher, latente Wärmespeicher und die meisten Pumpspeicherwerke. Auch elektrochemische Speicher wie Batterien sind eher für kurze Speicherdauern sinnvoll. Für die Speicherung von Energie über einen längeren Zeitraum kommen sensible Wärmespeicher, einige Pumpspeicherwerke und chemische Speicher in Frage.[9, 17] Thermische Energiespeicher existieren derzeit bis zu einer Größenordnung einiger Gigawattstunden und können sowohl in den Wärme- als auch in den Stromsektor integriert werden.[9, Kap. 12] Der Einsatz von Pumpspeicherwerken ist durch geographische und ökologische Randbedingungen stark limitiert.[17] Die bei Weitem größte Kapazität mit Speicherinhalten im Terawattstunden-Bereich bieten chemische Energiespeicher.[9, Kap. 12] Sie stellen damit die derzeit vielversprechendste Möglichkeit dar, um mit ausreichender Langzeitwirkung Schlechtwetterperioden sowie Zeiten mit erhöhtem Energiebedarf und gleichzeitig geringer Energieproduktion zu überbrücken.[18]

Die Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie durch die Erzeugung von Wasserstoff, Methan oder anderen gasförmigen Produkten wie Ammoniak, wird als *Power-to-Gas* (PtG) bezeichnet. Im ersten Schritt wird die elektrische Energie zur

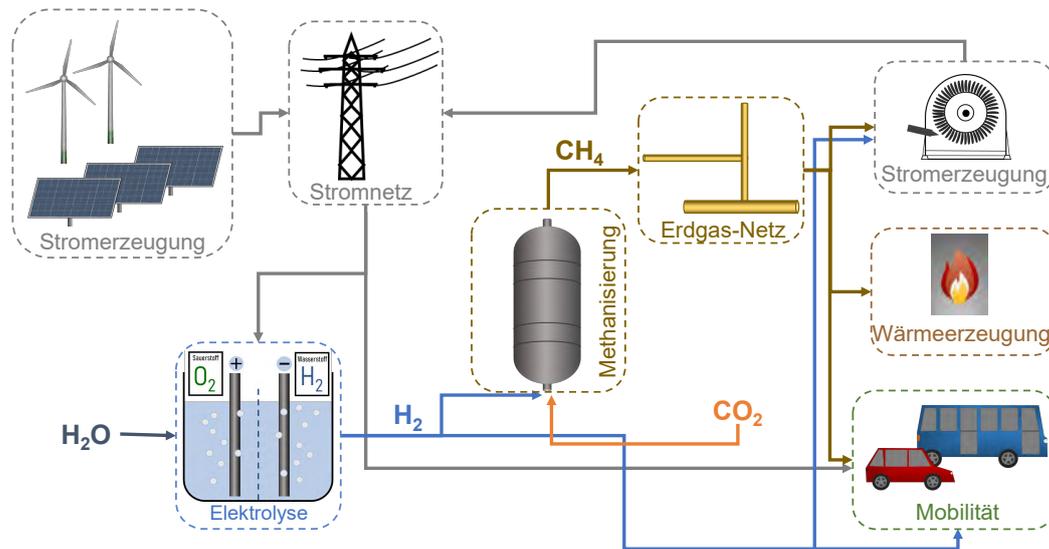


Abbildung 1.1.: Energiespeicherung und -nutzung in Form von Wasserstoff und Methan im *Power-to-Gas*-Konzept.

Erzeugung von Wasserstoff mittels Elektrolyse verwendet. Dieser kann direkt als Energiespeicher genutzt werden. Allerdings existiert derzeit keine flächendeckende Infrastruktur für die Versorgung mittels Wasserstoff und die Speicherung ist mit hohem technischen Aufwand und Kosten verbunden. Zudem hat Wasserstoff mit $12,7 \text{ MJ/m}^3$ bezogen auf das Volumen eine geringere Energiedichte als Methan ($39,8 \text{ MJ/m}^3$). [5]

Wird der erzeugte Wasserstoff mit Kohlendioxid dagegen zu Methan umgewandelt, kann dieses in das bereits vorhandene Erdgasnetz eingespeist und deutschlandweit genutzt werden (Abb. 1.1). Das Speichervolumen für Erdgas beträgt in Deutschland derzeit etwa 260 TW h . [19] Im Vergleich dazu können in allen deutschen Stromspeichern (überwiegend Pumpspeicherkraftwerke) derzeit nur etwa $0,04 \text{ TW h}$ gespeichert werden. Dies würde die durchschnittliche Stromnachfrage nur etwa 40 min lang decken. [18]

Neben der Rückgewinnung in elektrische Energie kann Methan auch zur Wärmeerzeugung oder als synthetischer Kraftstoff genutzt werden (Abb. 1.1). Letzteres ist insbesondere für den Schiff- und Schwerlastverkehr [20–22] interessant, da in diesen Bereichen ein Betrieb über Elektromotoren, wie sie derzeit für Kleinwagen angestrebt wird, kaum umsetzbar ist. Auch für die Luftfahrt wird die Verwendung von Erdgas diskutiert. [23]

Neben der Umwandlung zu Methan ist auch die Umwandlung zu Ammoniak als Spei-

chemmolekül möglich. Ein Vorteil ist hierbei die hohe Flexibilität bezüglich des Einsatzortes aufgrund der guten Verfügbarkeit von Stickstoff. Andererseits ist der Sicherheitsfaktor auch bei Ammoniak ein entscheidender Nachteil.[5]

Einen Nachteil der PtG-Technologie stellen die vielen Umwandlungsschritte, die jeweils mit Verlusten verbunden sind, dar. Für die Speicherung muss die elektrische in chemische Energie transformiert werden. Falls nicht direkt der Wasserstoff genutzt werden soll, erfolgt eine weitere chemische Umwandlung in das eigentliche Speichermolekül (Methan, Ammoniak). Das gewonnene Gas wird für Speicherung und Transport in der Regel noch unter entsprechendem energetischen Aufwand komprimiert. Zuletzt muss die gespeicherte chemische Energie dann wieder in elektrische Energie oder thermische Energie umgewandelt werden. Da bei Wasserstoff-Speichersystemen insgesamt weniger Zwischenschritte benötigt werden, ist der Gesamtwirkungsgrad um 5 % bis 12 % höher als bei der Speicherung in Form von Methan.[9, Kap. 8.6]

Hier wirkt sich neben dem zusätzlichen Umwandlungsschritt von Wasserstoff zu Methan auch die erforderliche Bereitstellung von CO₂ nachteilig auf den Gesamtwirkungsgrad aus. Andererseits bietet die stoffliche Nutzung von CO₂ zur Erzeugung von Speichermolekülen eine Möglichkeit die CO₂-Konzentrationen in der Atmosphäre zu reduzieren und langfristig zu einer geschlossenen Kohlenstoff-Kreislaufwirtschaft beizutragen.

Der technische, energetische und damit auch finanzielle Aufwand für die Bereitstellung wird durch die Auswahl der CO₂-Quelle bestimmt. Besonders gut geeignet ist Rohbiogas, das zu etwa 50 % aus Methan und zu 40 % bis 50 % aus CO₂ besteht.[24] Große Mengen an CO₂ fallen auch in Kraftwerken und Industrieanlagen an, allerdings ist hierbei meist eine aufwendige Aufreinigung notwendig.[25] Auch die Nutzung von CO₂ aus der Atmosphäre wird erforscht und erprobt.[26, 27] Der Vorteil dabei ist die Standortunabhängigkeit, jedoch ist dieses Verfahren derzeit mit hohem technischem und finanziellem Aufwand verbunden.[9, Kap. 8.3]

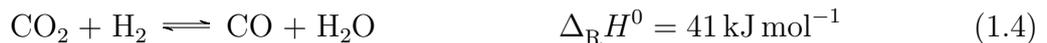
1.3. Die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid

Zunächst erfolgt eine thermodynamische Betrachtung der Sabatier Reaktion. Dies liefert wichtige Erkenntnisse für die Auswahl geeigneter Reaktionsparameter und zeigt die Grenzen an Umsatz und Ausbeute auf, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen

erreichbar sind. Für den Ablauf einer Reaktion spielt neben der Thermodynamik vor allem die Kinetik eine wichtige Rolle. Die Geschwindigkeit der CO₂-Hydrierung wird dabei maßgeblich über die Wahl des Katalysators bestimmt. Die Eigenschaften der jeweiligen Aktivkomponente des Katalysators können durch Modifizierungen mit verschiedenen Promotoren weiter optimiert werden. Dies führt zugleich zu einer Erhöhung der Komplexität der Katalysatoren und erschwert damit deren Charakterisierung. So herrscht bei der Methanisierung derzeit keine Einigkeit bezüglich der mechanistischen Abläufe auf der Katalysator-Oberfläche. Ein besseres Verständnis dieser Abläufe ist jedoch für ein gezieltes Design neuer, optimierter Katalysatoren wichtig. Daher wird in Abschnitt 1.3.3 ein kurzer Überblick über den aktuellen Wissensstand zum Mechanismus der CO₂-Hydrierung auf Nickel-basierten Katalysatoren gegeben.

1.3.1. Thermodynamische Betrachtung der Sabatier Reaktion

Die als Sabatier Reaktion bekannte Umwandlung von Kohlendioxid und Wasserstoff zu Methan und Wasser (Gleichung (1.3)) beschreibt eine Reduktion des Kohlenstoffatoms von seiner höchsten Oxidationszahl (+IV) zu seiner niedrigsten (-IV). Dieser acht-Elektronen-Prozess ist stark exotherm und besitzt eine vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie.



Eine häufig zu beobachtende Nebenreaktion ist die reverse Wassergas-Shift-Reaktion, bei der CO gebildet wird (Gleichung (1.4)). Dieses kann wiederum ebenfalls zu Methan hydriert werden (Gleichung (1.5)). Abhängig vom gewählten Katalysatorsystem kann gelegentlich auch die Bildung höherer Alkane wie beispielsweise Ethan beobachtet werden. Aufgrund des Boudouard-Gleichgewichts kann CO zu CO₂ und Kohlenstoff disproportionieren (Gleichung (1.6)). Dies kann insbesondere bei einem zu klein gewählten Verhältnis von H₂/CO₂ zu einer Deaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche führen.[28]

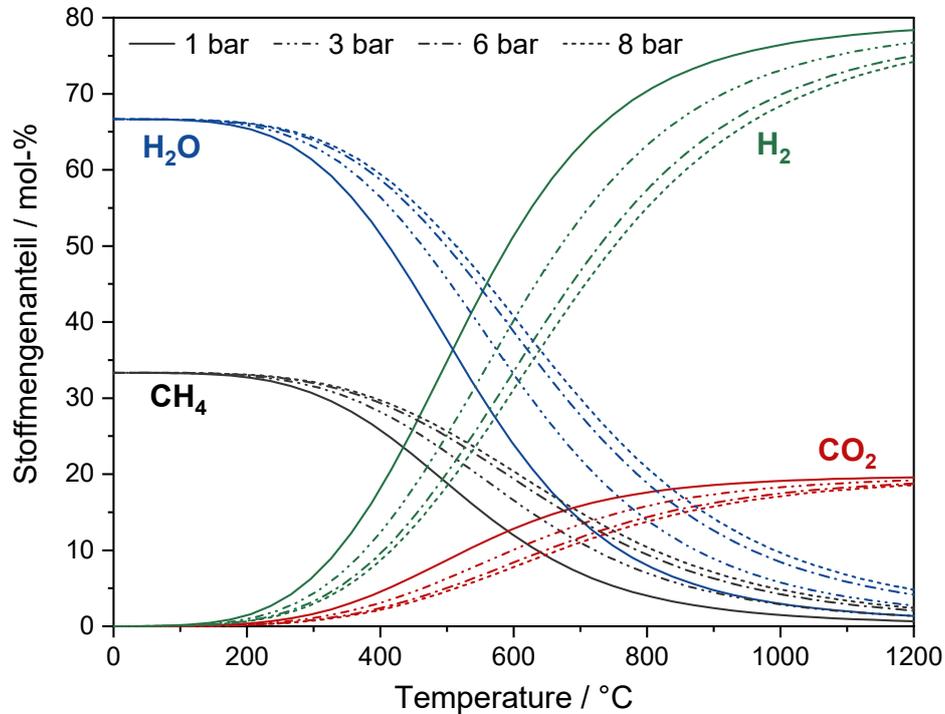


Abbildung 1.2.: Theoretische Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten der Sabatier Reaktion im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von Druck und Temperatur nach HSC Chemistry[29].

Thermodynamische Größen wie die Reaktionsenthalpie ΔH_R , Reaktionsentropie ΔS_R und die freie Reaktionsenthalpie ΔG_R sowie die Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von Temperatur und Druck können mit verschiedenen Methoden ermittelt werden. Eine Möglichkeit ist das Programm *HSC-Chemistry (Outotech)*, das im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde (Anhang A.1).

Die Methanisierung von CO₂ ist unter Standardbedingungen eine exotherme sowie exergonische Reaktion, die in Richtung der Produktseite von einer Volumenabnahme begleitet wird. Folglich wird aus thermodynamischer Sicht die Bildung der Produkte und damit die Methanausbeute durch eine Erhöhung des Drucks sowie niedrige Temperaturen begünstigt (Abb. 1.2). Während der Effekt bei einer Erhöhung von 1 bar auf 3 bar noch sehr deutlich ausfällt ist der Unterschied zwischen 6 bar und 8 bar schon vergleichsweise gering.

Bei einem Druck von 1 bar und Raumtemperatur beträgt die Reaktionsenthalpie $\Delta H^\ominus = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^\ominus = -113 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mit steigender Temperatur nimmt die Reaktionsenthalpie ab, während der Wert der freien Reaktionsenthalpie ansteigt und ab 590°C positiv wird. Die Reaktion wird damit endergonisch und verläuft nun zu Gunsten der Edukte (Tabelle A.1). Daher übersteigt für einen Druck von 1 bar der Anteil an CO_2 den von CH_4 sobald die Temperatur oberhalb von 590°C liegt (Abb. 1.2). Bei einem höheren Druck von 8 bar kann dies erst ab einer Temperatur von 750°C beobachtet werden.

Für eine Einspeisung ins Erdgasnetz sind sehr hohe Ausbeuten an Methan erforderlich. Die thermodynamische Betrachtung der Sabatier Reaktion zeigt, dass hierfür möglichst niedrige Reaktionstemperaturen, am besten unter 300°C , und ein erhöhter Druck angewendet werden sollten.

Neben Temperatur und Druck beeinflusst auch das Stoffmengenverhältnis von Wasserstoff zu Kohlendioxid die Methan-Ausbeute. Ein Überschuss an Wasserstoff führt zu einem Anstieg des CO_2 -Umsatzes. Wird im Gegensatz dazu der Anteil an CO_2 zu klein, wirkt sich dies nachteilig auf den Umsatz aus. Zugleich kommt es bei einem zu geringen Anteil an H_2 bei Nickel-basierten Katalysatoren bei Temperaturen unterhalb von 500°C vermehrt zu Kohlenstoffbildung und damit zu einer Deaktivierung des Katalysators.[28]

1.3.2. Katalysatorsysteme für die Methanisierung von Kohlendioxid

Die thermodynamischen Betrachtungen zeigen, dass im Sinne einer hohen Methan-Ausbeute die Reaktionstemperatur möglichst niedrig sein sollte. Aufgrund der kinetischen Einflussfaktoren wie einer hohen Aktivierungsenergie macht dies den Einsatz von Katalysatoren notwendig. Zudem stellen die hydrothermalen Bedingungen während der Methanisierung eine besondere Herausforderung an die Langzeitstabilität dar. Zur Methanisierung von CO_2 wurden seit ihrer Entdeckung vor über 100 Jahren zahlreiche Studien durchgeführt. Eine Vielzahl von Reviews versucht einen Überblick der umfassenden Literatur zu vermitteln.[30–33]

1.3.2.1. Aktivkomponenten für Methanisierungskatalysatoren

Als Aktivkomponenten für die Methanisierung von CO_2 werden in erster Linie späte Übergangsmetalle der Gruppe VIII verwendet. Insbesondere Ruthenium-Katalysatoren

führen zu sehr guten Resultaten bezüglich Aktivität und Selektivität zu Methan.[34–40] Bei den Edelmetallen werden zudem Rhodium[41–45] und Palladium[46, 47] als Aktivkomponenten für Methanisierungs-Katalysatoren eingesetzt. Bei den unedlen Metallen werden überwiegend Katalysatoren angewendet, die auf Nickel[48–56] oder Cobalt[34, 57] basieren. Daneben wurde auch Eisen[34, 58] als Aktivkomponente untersucht, das jedoch eine vergleichsweise geringe Selektivität zu Methan aufweist.

Im Mittelpunkt des Interesses stehen derzeit insbesondere Nickel-Katalysatoren. Deren Aktivität ist zwar etwas geringer als die von Ruthenium [35, 59], jedoch ist der Preis für Nickel deutlich niedriger als der des Edelmetalls.[60] Dies und die gute Verfügbarkeit des Metalls machen Nickel-basierte Katalysatoren für industrielle Anwendungen besonders interessant.

Nickel-Katalysatoren zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Selektivität zu Methan aus und werden hauptsächlich in Form von Trägerkatalysatoren eingesetzt.[6, 61] Die Auswahl des Trägers in Kombination mit der entsprechenden Präparationsmethode haben einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Katalysators, wie beispielsweise die Dispersion, die Reduzierbarkeit der Aktivkomponente oder das Vermögen CO₂ zu adsorbieren.[30, 62]

Als Trägermaterialien finden Aluminiumoxid[50, 63–66] und Siliciumdioxid[67–69] Anwendung. Aber auch Titandioxid[70, 71], Ceroxid[63, 72, 73] und Zirconiumoxid[74, 75] sowie Mischoxide[76] dieser Elemente werden eingesetzt. Darüber hinaus lassen sich auch Beispiele für Kohlenstoff-basierte Träger[77, 78], Zeolithe[79, 80] und SiC[81] finden.[30]

1.3.2.2. Promotoren für Nickel-basierte Katalysatoren

Auch wenn die katalytische Aktivität Nickel-basierter Katalysatoren meist etwas niedriger ist, sind sie gegenüber edelmetallbasierten Katalysatoren ökonomisch im Vorteil und daher weit verbreitet. Verschiedene Faktoren, wie Partikelwachstum durch Sintern oder Kohlenstoffablagerungen, können zu einer Deaktivierung und damit zu einer Verkürzung der Lebensdauer der Katalysatoren führen. Sowohl die Aktivität als auch die Stabilität der Katalysatoren können durch den Einsatz von Promotoren erhöht werden. Dabei ist der Promotor selbst nicht katalytisch aktiv und wird den Katalysatoren nur in kleinen Mengen zugesetzt. Ein Katalysator kann einen oder mehrere Promotoren enthalten, wobei der Anteil der Aktivkomponente in der Regel 75 % nicht unterschreitet.[82]

Entsprechend ihrer Wirkung werden vier Arten von Promotoren unterschieden. Strukturpromotoren nehmen direkten Einfluss auf die Katalysatoroberfläche und verringern dadurch die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten für adsorbierte Moleküle. Dies hat zur Folge, dass ein Reaktionsweg dominiert und die Selektivität erhöht wird.

Elektronische Promotoren liegen meist in der aktiven Phase verteilt vor und beeinflussen deren elektronischen Charakter. Sie verändern damit die Stärke und Art der Bindung zu Adsorbaten. Dies kann zu einem besseren Verhältnis der Edukte auf der Katalysatoroberfläche führen, die Desorption der Produkte erleichtern oder auch direkt Auswirkungen auf chemische Bindungen in den Adsorbaten haben, so dass diese Bindungen leichter gespalten werden können.

Eine weitere Art von Promotoren inhibieren das Sintern der Katalysatorpartikel. Wachsen die Partikel während des Einsatzes, verringert sich die spezifische Oberfläche und es entstehen weniger aktive Teilchen. Texturpromotoren können dies verhindern und erhöhen somit die thermische Stabilität eines Katalysators.

Katalysatorgiftresistente Promotoren schützen die aktive Phase vor Vergiftung durch Verunreinigungen. Diese können bereits zu Beginn in den Edukten vorliegen oder als Nebenprodukte gebildet werden.

Die vier beschriebenen Effekte überlagern sich in der Praxis häufig, so dass es meist schwierig ist einen Promotor genau einer Art zuzuordnen.

Als Promotoren für Nickel-basierte Katalysatoren zur Methanisierung kommen neben Übergangsmetallen und Seltenen Erden auch Alkali- und Erdalkalimetallen zum Einsatz.[48] Alkali- und Erdalkalimetalle aber auch Metalle aus der Gruppe der Lanthanoide werden dabei häufig zur Modifizierung des Trägers verwendet und können sich so positiv auf dessen CO₂-Adsorptionsvermögen, die Ausbildung von Sauerstoff-Fehlstellen sowie die Dispersion und Stabilität der Metallpartikel auswirken.[83–86]

Neben dem Träger können auch die Nickel-Partikel mit Promotoren modifiziert werden. Hierfür werden Übergangsmetalle wie Eisen, Mangan oder Cobalt aber auch Edelmetalle wie Ruthenium, Rhodium, Platin, Palladium oder Rhenium eingesetzt.[48] In Abhängigkeit von der Mischbarkeit des gewählten Promotors mit Nickel und der Präparationsmethode liegen die Metalle getrennt in Form von monometallischen Partikeln oder in innigem Kontakt als bimetallische Partikel vor.[87] Eisen und Cobalt weisen aufgrund der ähnlichen kristallographischen Eigenschaften eine sehr gute Mischbarkeit mit Nickel auf, aber auch bei Platin und Palladium kann häufig die Bildung von Legierungen beobachtet

werden. Im Gegensatz dazu liegt Ruthenium eher separiert von Nickel vor.[48, 88–90]

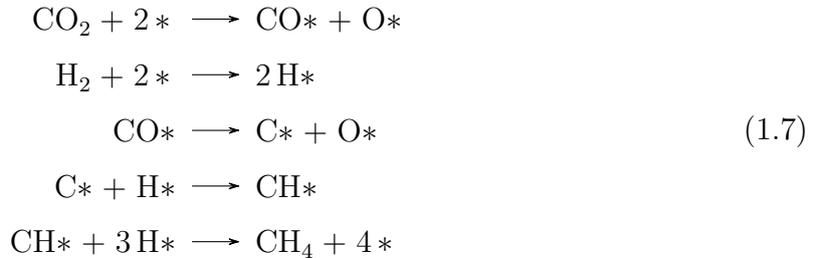
Eisen ist als Promotor besonders interessant, da es sowohl einen positiven Effekt auf die Aktivität als auch auf die Langzeitstabilität hat.[52, 91] Zudem zeichnet es sich durch gute Verfügbarkeit und einen vergleichsweise niedrigen Handelspreis aus. Für die promotierende Wirkung von Eisen scheinen insbesondere das Nickel-Eisen-Verhältnis sowie der Träger eine wichtige Rolle zu spielen.[48] Die Gegenwart von Eisen scheint die Reduktion der Nickel-Partikel zu begünstigen und einen stabilisierenden Effekt auf Ni^0 zu haben.[74, 92] Insbesondere der Bildung legierter Nickel-Eisen-Partikeln wird eine wichtige Rolle für die Erhöhung von CO_2 -Umsatz und Stabilität zugeschrieben.[52, 93] Unter Reaktionsbedingungen kann außerdem die Entstehung von Fe^{II} und Fe_xO -Spezies beobachtet werden, welche ebenfalls zur CO_2 Aktivierung beitragen können.[49, 93, 94]

1.3.3. Mechanismus

Während die Thermodynamik der Reaktion gut erforscht ist und es mittlerweile eine ganze Reihe an gut entwickelten Katalysatoren gibt, wird der Mechanismus nach wie vor diskutiert. In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen, die sowohl experimentelle als auch theoretische Ansätze verfolgen. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse können im wesentlichen in zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen kategorisiert werden. Diese unterscheiden sich hauptsächlich im Reaktionspfad für die Chemisorption und Dissoziation des CO_2 Moleküls. In beiden Fällen wird davon ausgegangen, dass der Wasserstoff dissoziativ adsorbiert wird und so mit den jeweiligen auf der Oberfläche gebildeten Intermediaten zu Methan und Wasser reagieren kann.

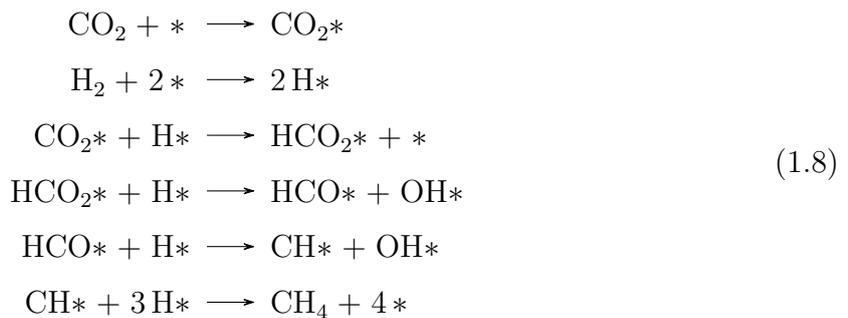
Beim dissoziativen Mechanismus wird angenommen, dass das adsorbierte CO_2 direkt in CO^* und O^* aufspaltet (Gleichung (1.7)). CO^* wiederum kann nun weiter zu C^* und O^* dissoziieren. Das dabei gebildete C^* wird anschließend schrittweise bis zum Methan hydriert. In mehreren theoretischen Untersuchungen an den Nickel-Flächen $\text{Ni}(100)$ [95] und $\text{Ni}(111)$ [96, 97] wurde ein dissoziativer Mechanismus als energetisch bevorzugter Reaktionsweg ermittelt, wobei die Dissoziation von CO^* in C^* und O^* als geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet wird.[96, 97] Berechnungen von Wang *et al.* zeigen, dass die dissoziative Adsorption von CO_2 bevorzugt in der Abfolge $\text{Ni}(100) > \text{Ni}(111) > \text{Ni}(110)$ abläuft.[98] Für $\text{Ni}(111)$ -Oberflächen konnte nach Adsorption von CO_2 die Bildung von NiO , CO und einer atomaren Kohlenstoffspezies auf der

Oberfläche mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie bei Umgebungsdruck (AP-XPS) nachgewiesen werden. Nach Zugabe von Wasserstoff wurde die Bildung von Wasser und Methan beobachtet. [99]



Neben den Untersuchungen an reinen Nickel-Flächen finden sich auch in einigen Arbeiten an geträgerten Systemen Hinweise auf eine dissoziative Chemisorption von CO_2 . [100, 101] Bei der Aktivierung von CO_2 kann neben der Aktivkomponente auch der Träger eine wichtige Rolle spielen. Ab initio Simulationen von Silaghi *et al.* verweisen auf eine besondere Bedeutung der Grenzfläche zwischen Nickel-Nanopartikeln und dem Träger Aluminiumoxid. [102]

Im Gegensatz zum dissoziativen Mechanismus wird beim assoziativen Mechanismus davon ausgegangen, dass CO_2 unter Bildung von Carbonat-Spezies auf der Oberfläche adsorbiert (Gleichung (1.8)). Diese können durch aktivierten Wasserstoff über ein Formiat-Intermediat schrittweise bis zum CH_4 hydriert werden.



Rückschlüsse auf einen assoziativen Mechanismus für die Methanisierung von CO_2 ergeben sich überwiegend aus Beobachtungen, die mittels *in situ* IR-Spektroskopie gemacht wurden. Hierbei konnte sowohl die Bildung von Carbonat- als auch von Formiat-Spezies nachgewiesen werden. [55, 76, 80, 103] Daneben kann gelegentlich auch die Bildung von Carbonyl-Spezies auf der Oberfläche beobachtet werden. Westermann *et al.* folgerten aus

ihren Untersuchungen an Nickel-Partikeln auf ultra-stabilen Y-Zeolithen, dass die gebildeten Formiat-Spezies zu Carbonyl-Intermediaten zerfallen können, welche anschließend zu Methan umgesetzt werden können.[80] Andererseits führten bei Untersuchungen an Nickel auf Ceroxid/Zirkonoxid die jeweiligen Autoren die Entstehung von CO auf einen parallel ablaufenden eigenständigen Mechanismus zurück. Sie folgerten, dass Methan durch die schrittweise Hydrierung der Formiat-Intermediate gebildet wird, während das Nebenprodukt CO durch die Reduktion von CO₂ an Redoxzentren im Träger (Ce³⁺) gebildet wird.[76, 104]

Welcher Reaktionspfad bevorzugt abläuft kann von verschiedenen Parametern abhängen. Vogt *et al.* untersuchten Nickel-Nanopartikel (1 nm bis 7 nm) auf Siliciumdioxid.[51] Sie konnten mittels FT-IR Spektroskopie sowohl CO als auch Formiat-Intermediate auf der Oberfläche identifizieren. Die Menge an adsorbiertem CO ist dabei abhängig von der Dispersion und nimmt mit der Partikelgröße der Nickel-Nanopartikel zu. Daraus folgerten die Autoren, dass grundsätzlich beide Reaktionsmechanismen auf geträgerten Nickel-Nanopartikeln eine Rolle spielen, mit zunehmender Partikelgröße dann jedoch der dissoziative Mechanismus zunehmend an Bedeutung gewinnt. Sie folgerten ebenfalls aus ihrer Studie, dass die Geschwindigkeit der Reaktion dadurch bestimmt wird, wie leicht das adsorbierte CO-Intermediat hydriert werden kann und wie gut die Verfügbarkeit von H* ist. Miao *et al.* kamen durch Vergleich verschiedener Studien zu dem Schluss, dass die Reaktionsbedingungen einen maßgeblichen Einfluss auf den Mechanismus haben. So begünstigen niedrige Temperaturen und ein hoher Anteil an Wasserstoff im Gasstrom den dissoziativen Mechanismus während hohe Reaktionstemperaturen sowie geringere Wasserstoff-Konzentrationen eher einen assoziativen Mechanismus begünstigen.[32, 105]

1.4. Surface Organometallic Chemistry zur Darstellung definierter bimetallischer Modellkatalysatoren

Bei klassischen Präparationsmethoden wie Imprägnierung oder kontrollierter Fällung werden nicht exklusiv bimetallische Nanopartikel auf dem Träger erzeugt. Vielmehr entsteht ein Nebeneinander verschiedener bimetallischer und/oder monometallischer Partikel. Für die gewünschten Modellkatalysatoren wird jedoch ein Verfahren benötigt, das gezielt zu definierten bimetallischen Nanopartikeln mit innigem Kontakt der beiden

Metalle führt. Während die Modellsysteme auf diese Weise einen tieferen Einblick in die Wirkungsweise promotierter Katalysatoren geben sollen, darf die Vergleichbarkeit mit (industrie-)relevanten Systemen nicht verloren gehen. Hier bietet sich das Konzept der *Surface Organometallic Chemistry on Metals* (SOMC/M) an. Dieses führt zu gut definierten bimetallic Katalysatoren deren aktive Zentren eine große Homogenität aufweisen.[106]

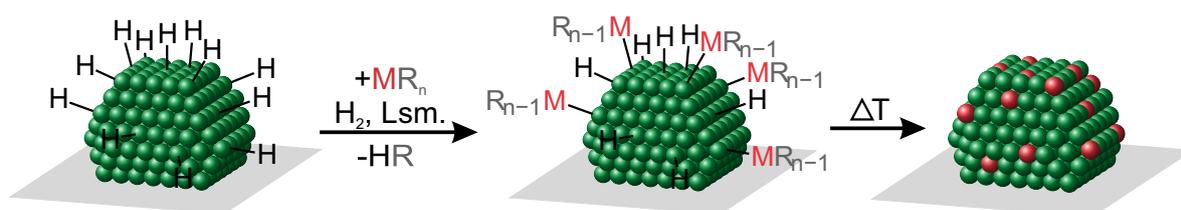


Abbildung 1.3.: Gezielte Modifizierung eines geträgerten Metall-Nanopartikels mit einem Metallkomplex zur Erzeugung bimetallic Nanopartikel. Angelehnt an [106].

Unter *Surface Organometallic Chemistry* (SOMC) versteht man in erster Linie die gezielte Anlagerung von metallorganischen Verbindungen auf der Oberfläche eines Metalloxids. Dabei werden zunächst isolierte Hydroxylgruppen auf dem Träger erzeugt, über die dann kovalente Bindungen zum Zentralatom des metallorganischen Komplexes ausgebildet werden können. Die einzelnen Metallzentren sind dadurch atomar auf der Oberfläche verteilt und bilden höchst definierte heterogene Katalysatorsysteme.[107, 108] Wird eine metallorganische Verbindung nach diesem Prinzip dagegen auf der Oberfläche eines Metallpartikels abgeschieden spricht man von SOMC/M. Hierfür werden zunächst Nanopartikel eines Metalls auf einem Träger dargestellt. Die Präparationsmethode richtet sich nach der jeweiligen Fragestellung und den damit verbundenen Anforderungen. Unter anderem können isolierte Metallzentren mittels des oben beschriebenen SOMC Ansatzes hergestellt und durch Erhitzen gezielt zum Sintern und damit zur Bildung von Nanopartikeln gebracht werden. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung klassischer Methoden wie Imprägnierung oder kontrollierte Fällung. Dies ermöglicht eine bessere Vergleichbarkeit mit Katalysatorsystemen, die für eine industrielle Anwendung interessant sind. Nach der Herstellung der monometallic, geträgerten Nanopartikel werden diese in eine Wasserstoff-Atmosphäre gebracht. Die H_2 -Moleküle werden an der Metalloberfläche aktiviert und sind dort als atomarer Wasserstoff gebunden. Die Wasserstoff-Atome

können mit geeigneten Metallkomplexen zur Reaktion gebracht werden (Abb. 1.3). Dabei bilden sich zunächst metallorganische Fragmente, die kovalent an der Metalloberfläche gebunden sind. Temperaturerhöhung führt zur Entfernung der organischen Reste. Das abgeschiedene Metall liegt zunächst in Form von Adatomen auf der Oberfläche des ersten Metalls, kann bei weiterer Temperaturerhöhung dann aber in das Innere der Nanopartikel migrieren und Legierungen oder feste Lösungen bilden.[109–112]

Damit ein Metallpartikel mittels SOMC/M modifiziert werden kann, sollte es also in der Lage sein, Wasserstoff zu aktivieren. Häufig werden Edelmetalle wie Platin[111, 113], Rhodium[114, 115], Palladium[116] oder Ruthenium[115] verwendet, aber auch unedle Vertreter der späten Übergangsmetalle wie Nickel[115, 117–119] und Kupfer[120] sind geeignet. Der zur Modifizierung verwendete metallorganische Komplex muss selektiv mit den an der Oberfläche gebundenen Wasserstoff-Atomen reagieren. Häufig werden Alkylkomplexe der Gruppe 14 Metalle Zinn[111, 113, 114, 117–119, 121], Blei[116] oder Germanium[116, 121] verwendet. Aber auch metallorganische Verbindungen mit Metallen der Gruppe 15, wie Triphenylarsan[122] oder Tributylantimon(III)[116], können verwendet werden. Darüber hinaus finden sich Beispiele mit Zinkalkylen[120], Gold(I)-cyanid[118] sowie Bis-(cyclopentadienyl)-dimethylzirkonium[119]. Die Methode der SOMC/M dient dabei vor allem der Herstellung heterogener Katalysatoren für die selektive Dehydrierung von Alkanen[106, 113, 121], für die selektive Hydrierung von Styrol[118] oder für die Trockenreformierung[117].

1.5. Motivation und Zielsetzung

Die Methanisierung von CO₂ bietet vielfältige Einsatzmöglichkeiten. Insbesondere die Verwendung als Langzeitspeichersystem für erneuerbare Energien ist von aktuellem Interesse. Bereits seit Entdeckung der Methanisierung werden häufig Nickel-basierte Katalysatoren verwendet. Deren Eigenschaften können durch Promotoren maßgeblich verbessert werden. Eisen ist aufgrund seiner leichten Verfügbarkeit und des vergleichsweise geringen Preises besonders interessant. Die Gegenwart von einer geeigneten Menge an Eisen-Promotor kann zudem sowohl die Aktivität als auch die Stabilität des Katalysators positiv beeinflussen. Dabei könnte die Bildung einer Legierung eine entscheidende Rolle spielen. Neben Eisen ist auch Mangan als Promotor für Nickel-basierte Methanisierungskatalysatoren

geeignet. Die Interpretation von Promotoreffekten an Katalysatoren, die mittels konventioneller Methoden wie Imprägnierung oder Cofällung hergestellt wurden, ist aufgrund der Heterogenität der Oberfläche in der Regel sehr schwierig. Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Methode zur gezielten Darstellung von bimetallicen Modellkatalysatoren für die Hydrierung von CO_2 entwickelt werden. Dabei sollen die beiden Metalle in direkten Kontakt gebracht werden. Anhand dieser definierten Systeme soll die Wirkungsweise von Promotoren besser verstanden werden können. Ein tieferes Verständnis auf diesem Gebiet erlaubt die gezielte Optimierung von Katalysatoren für die Methanisierung.

Die Darstellung definierter, bimetallicer NiFe-Nanopartikel auf einem Träger soll nach dem Vorbild der SOMC/M erfolgen. Zu diesem Zweck muss zunächst eine geeignete Methode für die Präparation von geträgerten monometallicen Ni-Nanopartikeln ausgewählt werden. Hierfür finden sich Beiträge in der Literatur, jedoch muss bei der Darstellung von Modellkatalysatoren ein hoher Grad an Homogenität der Oberfläche mit einer guten Vergleichbarkeit mit realen Systemen in Einklang gebracht werden. Für die Präparation der bimetallicen Nanopartikel wird zudem ein geeigneter Metallprecursor benötigt, der in Gegenwart von Wasserstoff selektiv auf der Oberfläche eines Ni-Nanopartikels abgeschieden wird.

Für das Verständnis der Wirkungsweise des Eisen-Promotors ist eine genaue Kenntnis der Zusammensetzung und Struktur der Oberfläche der bimetallicen Katalysatoren notwendig. Aus diesem Grund beschäftigt sich der erste Teil der Arbeit ausführlich mit der Synthese und Charakterisierung der bimetallicen NiFe-Nanopartikel.

Im zweiten Teil werden die dargestellten Modellkatalysatoren in der Methanisierung von CO_2 getestet und mit realen Systemen verglichen. Unterschiedliche thermische Vorbehandlungen und deren Auswirkung auf die Aktivität und Stabilität sollen einen weiteren Einblick in die Rolle von Eisen geben.

Eine weitere Methode zur Darstellung von bimetallicen Modellkatalysatoren ist die *Surface Redox Reaction* (SRR). Diese wird in einem eigenen Kapitel ausführlich mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Präparationsmethode verglichen. Die Betrachtung unterschiedlicher Modellsysteme soll dabei zu einem besseren Verständnis der Wirkungsweise des Promotors in Nickel-basierten Katalysatoren beitragen.

Ein weiteres Kapitel beschäftigt sich mit der Frage, in wie weit sich die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode der gezielten Abscheidung von Eisen aus Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) auf weitere Precursor-Verbindungen anwenden lässt. Dabei

wird die Eignung der Bis[bis(trimethylsilylamido)]metall(II)-Komplexe von Mangan und Cobalt untersucht. Neben den verschiedenen Amido-Komplexen wird die Übertragbarkeit auf weitere Ligandsysteme diskutiert und am Beispiel von Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I) näher betrachtet.

Die magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Materialien sind eng mit ihrer Struktur und Zusammensetzung verknüpft. Im letzten Kapitel werden die Besonderheiten der Charakterisierung von Trägerkatalysatoren mit Hilfe der Ferromagnetischen-Resonanz-Spektroskopie am Beispiel von Nickel-Nanopartikeln diskutiert.

2. Gezielte Dotierung von Nickel-Katalysatoren mit Eisen nach dem Vorbild der Surface Organometallic Chemistry

Bei Nickel-Eisen-Katalysatoren für die Methanisierung von CO_2 spielt eine starke Wechselwirkung der beiden Metalle eine entscheidende Rolle. So wird vielfach die Bildung einer Legierung für eine Erhöhung sowohl der Aktivität als auch der Stabilität verantwortlich gemacht.[52, 91, 123] Die Darstellung eines geeigneten Modellkatalysators zur Untersuchung der Wirkungsweise des Eisen-Promotors erfordert daher eine Methode, welche die beiden Metalle direkt in größtmögliche Nähe zueinander bringt. Wie bereits in Abschnitt 1.4 ausgeführt, bietet die SOMC/M einen geeigneten Ansatz, um Metallkomplexe auf Partikeln eines anderen Metalls abzuscheiden. Durch die Auswahl eines geeigneten Precursors und Optimierung der Reaktionsbedingungen wird die Abscheidung auf die Trägeroberfläche vermieden, wodurch gezielt bimetallische Nanopartikel erzeugt werden können.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Präparation der NiFe-Modellkatalysatoren erfolgt in zwei Stufen. Zunächst muss ein geeigneter Nickel-Standardkatalysator gefunden werden, der die Eigenschaften von industrierelevanten Katalysatoren mit einer möglichst definierten Beschaffenheit der aktiven Zentren auf der Oberfläche vereint. Dadurch soll die Untersuchung von Promotoreffekten ermöglicht werden. Der Eisen-Promotor wird im zweiten Schritt gezielt auf die Nickel-Nanopartikel abgeschieden. Hierfür wird eine geeignete Eisen-Komplexverbindung benötigt, die es ermöglicht das Eisen selektiv in direkten Kontakt zum Nickel zu bringen. Auch die Auswahl der Reaktionsparameter wie Lösemittel, Temperatur oder Dauer spielen dabei eine wichtige Rolle.

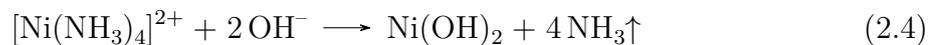
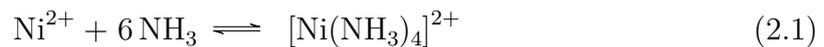
2.1. Auswahl eines geeigneten Ausgangskatalysators

Als Ausgangsmaterial für die spätere Darstellung der bimetallicchen Modellkatalysatoren dient ein monometallischer Nickel-Katalysator. Damit der Modellkatalysator eine möglichst definierte Struktur und Zusammensetzung hat, muss bereits bei der Auswahl des monometallischen Ausgangskatalysator auf einige Merkmale geachtet werden. Zum einen sollte die Oberfläche kleine Nickel-Partikel mit einer geringen Partikelgrößenverteilung aufweisen. Daher sollte die Beladung nicht zu hoch gewählt werden und eine Methode verwendet werden, die zu einer hohen Dispersion führt. Andererseits sollte ein Modellkatalysator in seinen Eigenschaften mit industrierelevanten Systemen vergleichbar sein. Aus diesem Grund darf die Beladung nicht zu gering gewählt werden. Ein guter Kompromiss der es erlaubt beiden Anforderungen gerecht zu werden ist eine moderate Nickel-Beladung von 10 Gew.-%.

Auch bei der Auswahl des Trägermaterials spielt die gute Vergleichbarkeit mit anwendungsbezogenen Systemen eine entscheidende Rolle. Aufgrund der hohen thermischen und mechanischen Stabilität wird hier häufig Aluminiumoxid als Träger eingesetzt. Dieses weist zudem eine vergleichsweise hohe Oberfläche auf und kann mit Nickel-Partikeln Wechselwirkungen ausbilden. Die Verwendung von Aluminiumoxid kann sich dadurch positiv auf die Partikelgröße und die Dispersion auswirken.

Nickel-Katalysatoren für die Methanisierung von CO_2 werden häufig durch Co-Fällung, kontrollierte Fällung oder Imprägnierung dargestellt. Bei der Co-Fällung werden Nickel und Aluminium gemeinsam aus einer Lösung gefällt. Dies führt bei geeigneter Auswahl der Parameter (pH-Wert, Temperatur, Zugabegeschwindigkeit und Konzentration der Base,...) zu relativ kleinen Partikeln, die durch das mitgefällte Aluminiumoxid besonders gut stabilisiert werden. Es entsteht bei dieser Methode kein besonders definiertes System, was eine gute Charakterisierung der aktiven Spezies erschwert. Dies ist allerdings eine Voraussetzung für einen guten Modellkatalysator zur Untersuchung von Promotoreffekten. Auch die Imprägnierung führt meist nicht zu sonderlich definierten Strukturen und weist zudem eine vergleichsweise breite Partikelgrößenverteilung auf. Bei der kontrollierten Fällung dagegen können bei geeigneter Auswahl der Reaktionsparameter hohe Dispersionen mit geringer Partikelgrößenverteilung erzielt werden.[124] Die Methode vereint damit den Anspruch an eine gute Vergleichbarkeit mit anwendungsbezogenen Katalysatorsystemen mit einer möglichst einheitlichen Oberflächenbeschaffenheit.

Das Prinzip der kontrollierten Fällung auf einen Träger (*Deposition Precipitation*) beruht auf der Bildung schwerlöslicher Verbindungen des zu fällenden Metalls. Die Entstehung dieser schwerlöslichen Verbindungen sollte möglichst langsam erfolgen damit das Partikelwachstum auf der Oberfläche des Trägers erfolgt. Geeignete Verbindungen können zum Beispiel Metallhydroxide sein. Diese können aus einer Lösung eines geeigneten leichtlöslichen Metallsalzes durch eine Erhöhung des pH-Wertes erzeugt werden. Der pH-Wert kann einerseits durch Zugabe einer Base oder *in situ* durch thermische Zersetzung von Harnstoff erzeugt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Stabilisierung der Metallionen mit Hilfe eines geeigneten Komplexbildners, wie Ammoniak oder EDTA. Der stabilisierende Ligand wird bei erhöhtem pH-Wert durch Verdampfen oder Oxidation langsam entfernt, wodurch die Metallionen sukzessive als Metallhydroxid ausfallen.[124]



Ein für die Fällung von Nickel auf Aluminiumoxid geeigneter Ligand ist Ammoniak. Dieser bildet mit Nickel stabile Komplexe (Gleichungen (2.1) und (2.2)) und erhöht zugleich den pH-Wert der Lösung (Gleichung (2.3)). In einem offenen System verdampft Ammoniak bereits bei Raumtemperatur in ausreichender Menge um eine langsame, kontrollierte Fällung von Nickelhydroxid auf den Aluminiumoxid-Träger zu ermöglichen (Gleichung (2.4)). Berücksichtigt man die Löslichkeit von Nickelhydroxid in Wasser, kann die Beladung bei dieser Methode sehr gut gesteuert werden. Zudem lässt sich die Präparation im Labormaßstab problemlos auf die gewünschte Menge skalieren.

2.1.1. Thermische Nachbehandlung und Reduzierbarkeit

Die mittels kontrollierter Fällung auf Aluminiumoxid in Gegenwart von Ammoniak hergestellte Vorstufe des Nickel-Standardkatalysators wird an Luft bei 450 °C für 3 h calciniert. Die Umwandlung von Nickelhydroxid zu Nickeloxid ist dabei sehr gut an der Farbänderung von türkis nach dunkelgrün-schwarz erkennbar (Abb. 2.1a und 2.1b).

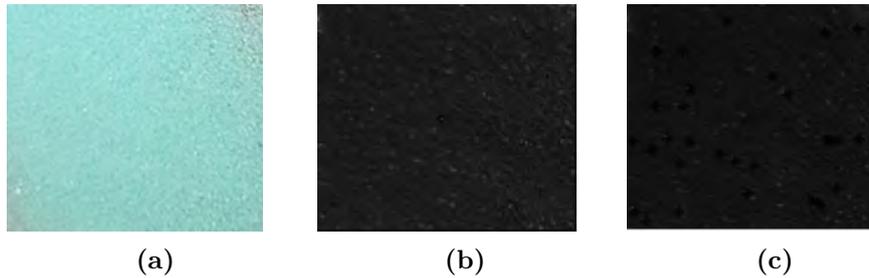


Abbildung 2.1.: Der Nickel-Standardkatalysator ($\beta(\text{Ni}) = 10\text{Gew.}\%$) (a) nach der kontrollierten Fällung mit Ammoniak, (b) nach Calcinieren an Luft bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ für 3 h und (c) nach Reduktion in Wasserstoff für 2,5 h bei $485\text{ }^\circ\text{C}$.

Nach der Aktivierung in Wasserstoff wird der fertige Nickel-Standardkatalysator erhalten. Dieser hat eine Nickel-Beladung von 10 Gew.-% und ist schwarz mit metallischem Glanz (Abb. 2.1c).

Bei der Aktivierung sollten die auf der calcinierten Vorstufe vorhandenen Nickel-Spezies möglichst vollständig zu metallischem Nickel reduziert werden. Andererseits soll Partikelwachstum durch Sintern möglichst vermieden werden. Die Auswahl geeigneter Aktivierungsparameter hat daher einen großen Einfluss auf die späteren Eigenschaften des Katalysators. Wichtige Parameter für die Reduktion sind unter anderem die Temperatur, die Dauer und die Wasserstoff-Konzentration. Die Reduzierbarkeit wird beeinflusst durch die Art und Anzahl der unterschiedlichen Nickel-Spezies, sowie deren Wechselwirkung mit dem Träger. Informationen über die vorhandenen Nickel-Spezies und die für die jeweiligen Spezies notwendige Reduktionstemperatur können mittels Temperatur-Programmierter Reduktion (TPR) der nach dem Calcinieren entstandenen Vorstufe des Nickel-Katalysators gewonnen werden.

Der Wasserstoff-Verbrauch in Abhängigkeit der Temperatur während der Temperatur-Programmierte Reduktion (TPR) des calcinierten Nickel-Katalysators ist in Abb. 2.2 aufgetragen. Es ist ein breites Reduktionssignal im Bereich von $325\text{ }^\circ\text{C}$ bis $730\text{ }^\circ\text{C}$ erkennbar. Das Signal ist unsymmetrisch und lässt sich in zwei Signale mit Maxima bei $460\text{ }^\circ\text{C}$ und $560\text{ }^\circ\text{C}$ zerlegen (Anhang A.2). Außerdem ist eine Überlappung mit einem weiteren Signal, das als Schulter bei $730\text{ }^\circ\text{C}$ erkennbar ist, zu beobachten, was auf mittelstarke bis starke Wechselwirkungen zum Aluminiumoxid-Träger hinweist.[50] Auch bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ ist die Reduktion noch nicht vollständig abgeschlossen. Letzteres weist auf das Vorhandensein

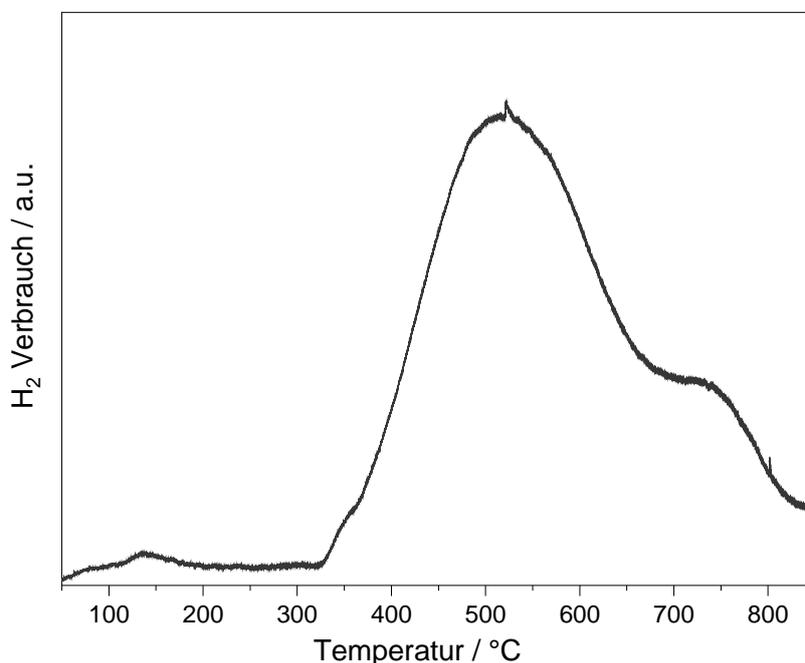


Abbildung 2.2.: H₂-Verbrauch des calcinierten Nickel-Standardkatalysators während der TPR. Reduktionsbedingungen: Aufheizen von 50 °C auf 850 °C mit 5 K min⁻¹ in 10 % H₂ in He.

schwer reduzierbarer Spezies mit sehr starker Wechselwirkung zum Träger, beispielsweise Spinelle, hin. Dagegen sind bei der Spezies, die bereits bei 460 °C reduziert wird nur geringe Wechselwirkungen mit dem Aluminiumoxid anzunehmen.

Der Anteil der einzelnen Spezies kann durch das Verhältnis der Integrale der einzelnen Signale in Anhang A.2 abgeschätzt werden. Die schwach bis mittelstark wechselwirkende Nickel-Spezies (Reduktionstemperatur von 560 °C) hat mit 55 % den größten Anteil. Etwa 28 % weisen geringere Wechselwirkungen zum Träger auf und werden bei etwas geringeren Temperaturen reduziert. Bei 730 °C werden noch etwa 17 % des ursprünglich vorhandenen Ni^{II} reduziert. Die schwer reduzierbaren Spezies mit sehr starken Wechselwirkungen zum Träger machen damit den kleinsten Anteil der vorliegenden Nickel-Spezies aus.

Einerseits sind Spezies mit einer sehr starken Wechselwirkung mit dem Träger, wie sie bei Spinellen vorhanden ist, sehr schwer zu reduzieren und damit im Katalysator zu aktivieren. Andererseits kann sich eine zu geringe Wechselwirkung der Nickel-Partikel mit dem Träger nachteilig auf die Dispersion auswirken. Bei der hier gewählten Methode der

kontrollierten Fällung weist der größte Anteil des Ni^{II} nach dem Calcinieren mittelstarke Wechselwirkungen zum Aluminiumoxid auf und nur ein sehr kleiner Anteil liegt in Form von spinellartigen Strukturen, die erst oberhalb von 800 °C reduziert werden können, vor.

Aus den Daten der TPR können nun Bedingungen für die Aktivierung des Nickel-Katalysators abgeleitet werden. Der Hauptteil des Nickels sollte bei Temperaturen oberhalb von 450 °C reduziert werden. Bei einer Reduktionstemperatur von 500 °C und einer zweistufigen Erhöhung der Wasserstoff-Konzentration, zunächst für 1 h in 50 % H₂ und anschließend für 1 h in 100 % H₂, ergibt sich ein Reduktionsgrad von 89 %. Das verbliebene Ni^{II} liegt in Form sehr schwer zu reduzierender Spezies wie Spinellen vor. Hier wäre eine Reduktionstemperatur von über 600 °C notwendig (Anhang A.2). Bei so hoher Temperatur ist die Gefahr von Sintern durch eine erhöhte Mobilität der Nickel-Atome bereits vergleichsweise hoch.

2.1.2. Oberfläche und Partikelgröße

Der Anteil an metallischen Nickel-Zentren, die für die Katalyse zur Verfügung stehen, wird neben dem Reduktionsgrad vor allem auch durch die Anzahl der Oberflächenatome bestimmt. Eine geeignete Methode zur Bestimmung von Nickel-Oberflächen ist die gepulste Chemisorption mit Wasserstoff.[125]

Tabelle 2.1.: Nickel-Beladung, Metalloberfläche, Dispersion, mittlere Metallpartikelgröße, BET-Oberfläche, sowie Porenvolumen und -radius des Nickel-Standardkatalysators und des Aluminiumoxid-Trägers.

<i>Probe</i>	w_{Ni} Gew.-%	S_{Ni} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	D_{Ni} –	d_{Ni} nm	S_{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_{Pore} mL g^{-1}	r_{Pore} nm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	–	–	–	173	0,47	3,86
Ni/Al ₂ O ₃	10,6	10,7	0,16	6,3	178	0,42	3,25

Für den Standardkatalysator ergibt sich dabei eine Nickel-Oberfläche von 10,7 m² g⁻¹. Daraus lassen sich eine Dispersion von 16 % und ein mittlerer Partikeldurchmesser von 6,3 nm ableiten (Tabelle 2.1).

Eine weitere Möglichkeit die mittlere Partikelgröße der Nickel-Nanopartikel abzuschätzen ist Röntgendiffraktometrie (XRD). Das Röntgendiffraktogramm (Abb. 2.3) des reduzierten Nickel-Standardkatalysators zeigt charakteristische Reflexe für Aluminium-

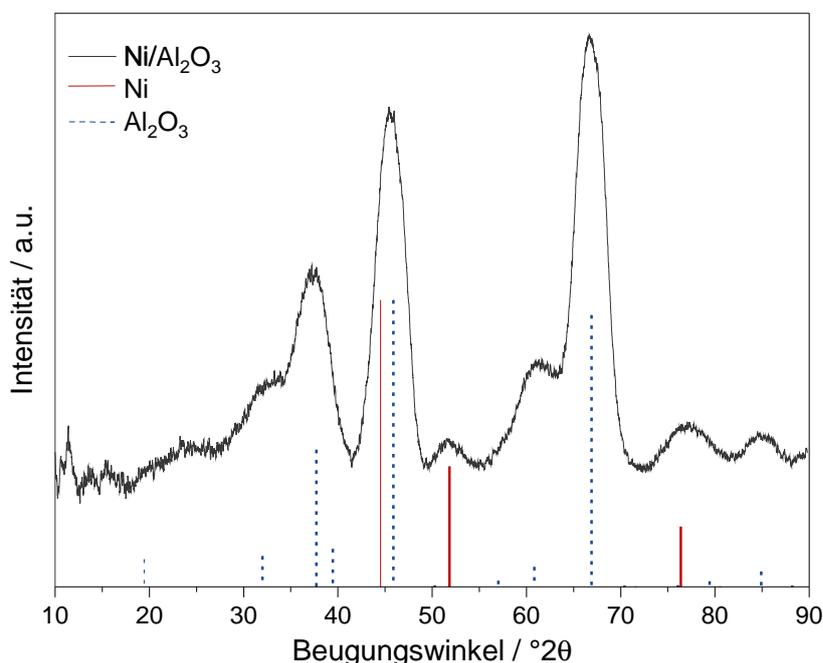


Abbildung 2.3.: Röntgendiffraktogramm (Cu-K α -Strahlung) des monometallischen Nickel-Katalysators. Zum Vergleich sind die Reflexe von Nickel[126] (rote Linien) und Aluminiumoxid[127] (gestrichelte blaue Linien) eingezeichnet.

moxid (32,3°, 37,4°, 45,9°, 61,1°, 66,8° und 84,8°) und Nickel (45,5°, 51,6° und 77,0°). Es sind keine Reflexe von weiteren Nickel-Spezies wie NiO oder NiAl₂O₄ zu erkennen. Die nach der Reduktion verbliebenen Reste an Ni^{II} liegen daher in Form amorpher oder sehr kleiner Partikel vor. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung ergibt sich für die mittlere Kristallitgröße ein Wert von 7,0 nm. Dies ist im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit dem mittleren Partikeldurchmesser vergleichbar, der mit Hilfe der H₂-Chemisorption bestimmt wurde.

Die Metalloberfläche ist ein wichtiges Maß für die Anzahl an aktiven Zentren. Eine weitere Eigenschaft eines Katalysators ist die Gesamtoberfläche. Diese kann mit Hilfe von N₂-Physisorption bestimmt werden. Hierbei zeigen sowohl der Nickel-Katalysator als auch der reine γ -Aluminiumoxid-Träger eine Typ IV Adsorptionsisotherme mit einer Hystereseschleife vom Typ H2 (Abb. A.2). Der Verlauf der Adsorptionsisotherme ist charakteristisch für einen mesoporösen Feststoff (Porenradius 2 nm bis 50 nm). Die Brunauer–Emmett–Teller (BET)-Oberfläche des Nickel-Katalysators beträgt 178 m² g⁻¹

und ist damit vergleichbar mit der des Aluminiumoxid-Trägers mit $173 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Das Porenvolumen nimmt durch die Abscheidung von Nickel auf den Träger von $0,47 \text{ mL g}^{-1}$ auf $0,42 \text{ mL g}^{-1}$ leicht ab und auch der durchschnittliche Porenradius wird etwas kleiner (Tabelle 2.1). Allerdings sind die Unterschiede zwischen dem Träger und dem Nickel-Katalysator relativ gering und sollten unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit nicht überinterpretiert werden.

2.1.3. Chemisorption von Wasserstoff

Die gezielte Abscheidung eines zweiten Metalls auf der Nickel-Oberfläche nach dem Vorbild der SOMC/M beruht auf der Reaktion des atomaren Wasserstoffs mit einer metallorganischen Verbindung (Abschnitt 1.4). Um Eisen auf dem Nickel-Standardkatalysator abscheiden zu können ist es wichtig, dass Wasserstoff unter geeigneten Reaktionsbedingungen dissoziativ auf der Oberfläche der Nickel-Partikel chemisorbiert wird.

Zur Untersuchung der Adsorption von Wasserstoff auf der Oberfläche des Nickel-Katalysators wurde dieser bei Raumtemperatur (RT) für 4 h mit 10 % H_2 in Argon gespült. Nach einem Spülschritt in reinem Argon wurde die Temperatur kontinuierlich erhöht und die Desorption des Wasserstoffs verfolgt. Das Profil der Temperatur-Programmierten Desorption (TPD) in Abb. 2.4 zeigt drei Signale mit Maxima bei 165°C , 370°C und 615°C .

Die ersten beiden Signale sind charakteristisch für Wasserstoff, der direkt auf der Metalloberfläche chemisorbiert war.[128] Das Signal oberhalb von 450°C ist dagegen ein Hinweis auf *spillover* Effekte oder Wasserstoff, der in tieferen Schichten gebunden war.[129] Dies zeigt, dass bereits bei RT Wasserstoff mittlere bis starke Bindungen an der Oberfläche der Nickel-Partikel ausbildet. Dabei sind mehrere Adsorptionsstellen mit unterschiedlicher Stärke vorhanden.

2.1.4. Der Nickel-Standardkatalysator – eine Zusammenfassung

Über kontrollierte Fällung in Gegenwart von Ammoniak wurde ein Nickel-Katalysator mit einer Metallbeladung von 10 Gew.-% hergestellt. Nickel liegt dabei in Form kleiner Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm bis 7 nm auf der Oberfläche des Aluminiumoxids vor. Die hohe Gesamtoberfläche des mesoporösen Trägers bleibt auch

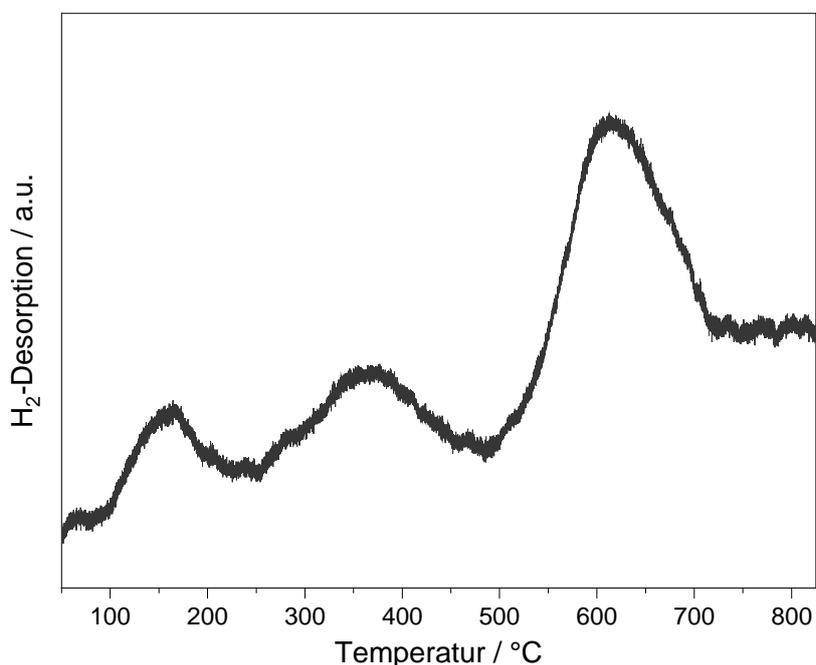


Abbildung 2.4.: H₂-Desorption während der TPD des Nickel-Standardkatalysators. Nach der Chemisorption von Wasserstoff (10 % H₂ in Argon, 50 mL min⁻¹, RT, 4 h) wird die Probe mit einer Heizrate von 15 K min⁻¹ in Argon (50 mL min⁻¹) aufgeheizt.

nach der Fällung erhalten. Insgesamt wird ein sehr hoher Reduktionsgrad erreicht. Ein kleiner Teil des Nickels bildet während der Fällung oder während des Calciniere ns starke Wechselwirkungen mit dem Träger aus. In diesen spinellartigen Strukturen gebundene Ni^{II}-Atome lassen sich unter den gewählten Bedingungen nicht mehr reduzieren. Starke Wechselwirkungen zwischen den Nickel-Partikeln und dem Träger können allerdings zur Stabilisierung der Nanopartikel beitragen. Der aktivierte Nickel-Katalysator ist bereits bei milden Bedingungen wie RT in der Lage Wasserstoff dissoziativ auf der Oberfläche zu adsorbieren. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die gezielte Abscheidung von Metallkomplexen nach dem Vorbild der SOMC/M.

2.2. Darstellung und Charakterisierung der bimetallichen Nickel-Eisen-Katalysatoren

Die Darstellung der bimetallichen NiFe-Katalysatoren erfolgt nach dem Konzept der SOMC/M. Dabei wird der Nickel-Standardkatalysator in Gegenwart von Wasserstoff in einem geeigneten Lösemittel suspendiert. Die gebildeten Oberflächen-Hydride können anschließend mit einer Eisen-Verbindung reagieren. Das Eisen wird auf diese Weise gezielt auf der Oberfläche der Nickel-Partikel abgeschieden (Abb. 2.5).

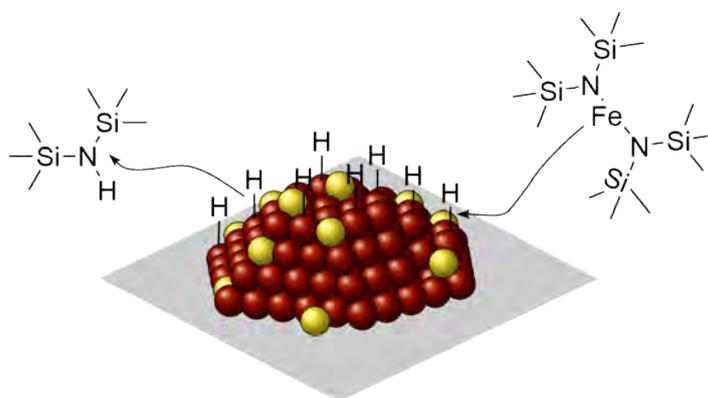


Abbildung 2.5.: Gezielte Abscheidung von Eisen aus Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) auf der Oberfläche eines Nickel-Partikels nach dem Konzept der SOMC/M. Grau: Aluminiumoxid-Träger, rot: Nickel-Atome, gelb: Eisen-Atome.

Für eine erfolgreiche Abscheidung ist besonders die Auswahl einer geeigneten Eisen-Verbindung wichtig. Diese sollte mit den Oberflächen-Hydriden so reagieren können, dass Eisen ausschließlich auf der Nickel-Oberfläche gebunden wird. Die Liganden der Eisen-Verbindung sollten sich unter geeigneten Bedingungen vollständig entfernen lassen, um die aktiven Zentren des Katalysators nicht zu blockieren. Andererseits müssen sie stabil genug an die Eisen-Atome binden, um ein problemloses Arbeiten mit der Eisen-Verbindung zu ermöglichen.

In der Literatur zur SOMC/M finden sich häufig Alkylkomplexe wie SnBu_4 , da Alkyle in Gegenwart von aktiviertem Wasserstoff gute Abgangsgruppen darstellen. Eisenalkyle sind jedoch vergleichsweise instabil und dementsprechend anspruchsvoll in der Handhabung. Die Gefahr einer ungewollten Zersetzung, die zu einer unkontrollierten Abscheidung

auf den Katalysator führen würde, ist damit sehr hoch. Eine Alternative zu Alkyll komplexen stellt Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) dar. Da der Amid-Ligand relativ leicht ausgetauscht werden kann, ist $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ein vielseitig nutzbarer Precursor und wird unter anderem auch für die Synthese von Eisen-Nanopartikeln verwendet.[130–132] Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) kann unter Schlenk-Bedingungen problemlos dargestellt und genutzt werden. Sterisch anspruchsvolle Liganden schützen den Eisen-Komplex vor Dimerisierung und schwächen dessen Reaktivität gegenüber Lewis-Basen ab.[130, 133] Zugleich kann der Amid-Ligand beim Abspalten mit Wasserstoff zu einem Amin reagieren, das unter Reaktionsbedingungen ein stabiles Nebenprodukt darstellt. Daher soll Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) auf seine Eignung als Precursor für die gezielte Abscheidung von Eisen auf Nickel-Partikel nach dem Konzept der SOMC/M untersucht werden.

Während für die Synthese von Eisen-Nanopartikeln aus Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) ein erhöhter Wasserstoff-Druck und eine erhöhte Temperatur benötigt werden, sollen für die gezielte Abscheidung auf den Nickel-Partikeln möglichst milde Bedingungen angewendet werden. Dadurch soll ein inniger Kontakt zwischen den beiden Metallen erzeugt werden. Zugleich soll die Eisen-Abscheidung auf den Aluminiumoxid-Träger verhindert werden.

Für die Präparation von Nickel-Eisen-Katalysatoren nach dem Vorbild der SOMC/M konnten keine Beispiele in der Literatur gefunden werden. Die Abläufe während der Synthese und die dabei erhaltenen bimetallischen Katalysatoren sollen daher umfassend untersucht und charakterisiert werden.

2.2.1. Dauer und Ablauf der gezielten Eisen-Abscheidung

Für die Darstellung der bimetallischen Katalysatoren wird der aktivierte Nickel-Standardkatalysator in Heptan suspendiert und in eine Wasserstoff-Atmosphäre gebracht. Sobald die Nickel-Oberfläche mit Wasserstoff gesättigt ist, wird eine Lösung von Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) in Heptan zur Suspension gegeben. Die überstehende Lösung ist zu Beginn grün (Abb. 2.6a). Nach drei Stunden Rühren bei RT hat sich die Lösung vollständig entfärbt ((Abb. 2.6b). Dies ist ein Hinweis, dass während dieser Zeitspanne ein großer Teil des Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) verbraucht wird.

Um einen genaueren Einblick in die dabei ablaufenden Prozesse zu gewinnen, kann die

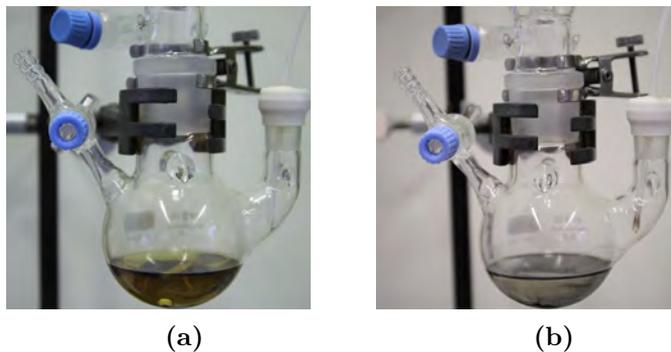


Abbildung 2.6.: Reaktionsgemisch während der gezielten Abscheidung von Eisen (a) direkt nach der Zugabe von $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ und (b) nach 3 h Rühren bei RT. Über einen Schlauch, der durch ein Septum geführt ist, wird im Reaktionsgefäß eine H_2 -Atmosphäre erzeugt.

Zusammensetzung der Gasphase über der Reaktionslösung kontinuierlich mittels eines Massenspektrometers überwacht werden.

Im Abgasstrom finden sich Fragmente mit den Masse-zu-Ladungsverhältnissen von 65 und 73, die im Fragmentierungsmuster von Bis(trimethylsilyl)amin (aber nicht bei Heptan) zu finden sind (Abb. 2.7). Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass bei der Synthese der Amid-Ligand abgespalten wird. Die Freisetzung des Liganden beginnt direkt nach der Zugabe von Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) und ist durch einen raschen Anstieg der Konzentration in der Gasphase zu erkennen. Der Gehalt an Bis(trimethylsilyl)amin fällt nach einer Stunde wieder ab und erreicht nach drei Stunden ein konstantes Niveau, wobei die Intensität leicht über dem Startwert bleibt. Aufgrund seines Siedepunkts von 126°C und seiner guten Löslichkeit in Heptan ist davon auszugehen, dass ein großer Teil des freigesetzten $\text{HN}(\text{SiMe}_2)_2$ in der überstehenden Lösung vorliegt. Aus dieser kann es kontinuierlich in kleinen Mengen in die Gasphase verdampfen und dadurch weiterhin ein Signal erzeugen, obwohl keine Reaktion mehr statt findet.

Nach 3 h wird der Katalysator mit Pentan gewaschen. Die Abscheidung von Eisen kann mittels Elementaranalyse nachgewiesen und quantifiziert werden.

Sowohl die Zusammensetzung der Gasphase als auch die Farbänderung während der Reaktion weisen darauf hin, dass Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) innerhalb einer Reaktionsdauer von 3 h verbraucht wird. Dabei wird Bis(trimethylsilyl)amin freigesetzt. Für die Abscheidung von Eisen aus $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ auf eine Nickel-Oberfläche sind

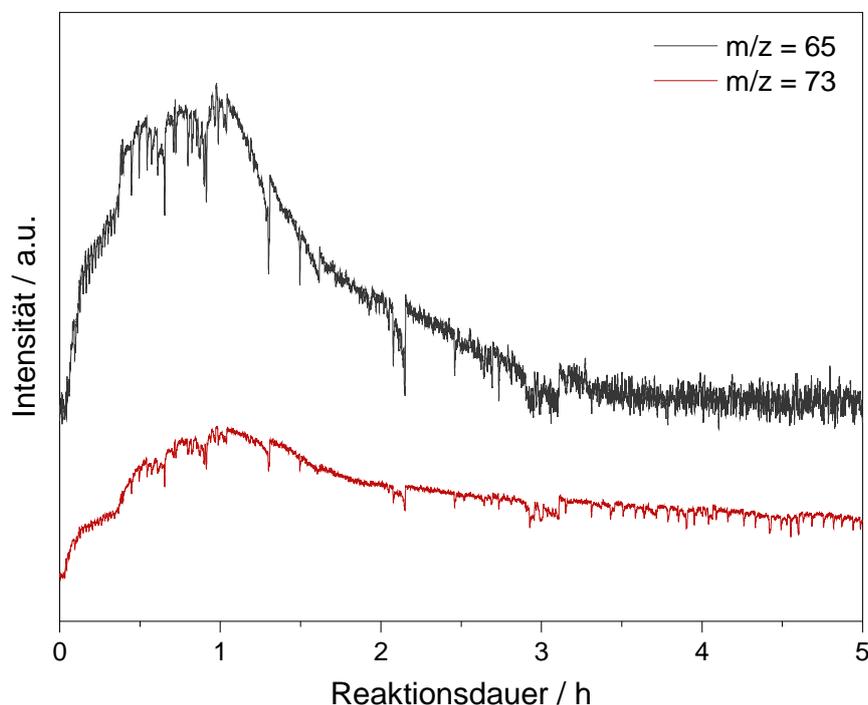


Abbildung 2.7.: Zeitlicher Verlauf der Bis(trimethylsilyl)amin-Fragmente $m/z = 65$ und $m/z = 73$ im Abgasstrom während der gezielten Abscheidung von Eisen auf den Nickel-Standardkatalysator.

vergleichsweise milde Reaktionsbedingungen ausreichend. Der Wasserstoff-Druck beträgt nur knapp über 1 bar, um ein Eindringen von Luft in das Reaktionsgefäß zu verhindern. Darüber hinaus ist langsames Rühren bei Raumtemperatur ausreichend.

2.2.2. Kontrollierbarkeit und Reproduzierbarkeit der Dotierung

Bei der Entwicklung einer neuen Methode zur Katalysatorherstellung ist unter anderem von Bedeutung wie gut sich die Beladung der Metalle steuern lässt. Bei der gezielten Abscheidung von Eisen auf einen Nickel-Katalysator hängt die erzielte Eisen-Beladung vor allem von der Menge an eingesetztem Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) ab. Dieser Zusammenhang kann genauer untersucht werden, indem die stets gleiche Menge an Nickel-Standardkatalysator mit unterschiedlichen Mengen an $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ zur Reaktion gebracht werden. Dabei wird ausschließlich die Konzentration an Eisen verändert, das Lösemittelvolumen bleibt konstant.

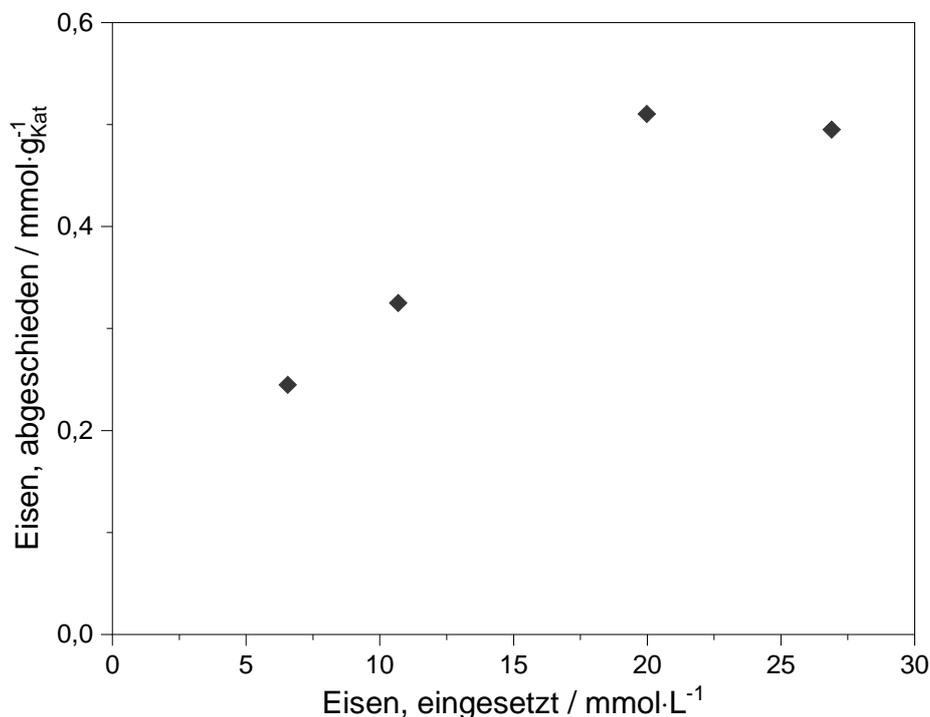


Abbildung 2.8.: Eisen-Beladung in Abhängigkeit der eingesetzten Eisen-Menge bei Verwendung von Bis[bis(trimethylsilylamido)]-eisen(II) nach der gezielten Abscheidung auf den Nickel-Standardkatalysator.

Zwischen der Menge an eingesetztem Eisen-Komplex und der erzielten Eisen-Beladung kann ein Zusammenhang beobachtet werden (Abb. 2.8). Je mehr Eisen zu Beginn der Reaktion in der Lösung vorhanden ist, desto mehr Eisen wird auf dem Nickel-Katalysator abgeschieden. Bis zu einer eingesetzten Menge von $0,8 \text{ mmol g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ist ein linearer Zusammenhang zur erzielten Eisen-Beladung zu erkennen. Bei höheren Eisen-Mengen scheint eine Sättigung erreicht zu werden.

Die Menge an abgeschiedenem Eisen ist stets geringer als die theoretisch mögliche maximale Eisen-Menge (Tabelle 2.2). Ein kleiner Teil des Eisen-Komplexes scheint in Heptan gelöst zu verbleiben und keine feste Bindung auf der Oberfläche des Nickel-Katalysators auszubilden. Dieser Teil wird nach der Abscheidung beim Waschen entfernt. Der Hauptteil des eingesetzten Eisens wird jedoch fest auf der Katalysatoroberfläche gebunden und ist auch nach dem Waschen nachweisbar. Eine weitere Ursache für die geringere Menge an abgeschiedenem Eisen sind Verluste beim Überführen des Komplexes

von der Glovebox ins Reaktionsgefäß. Auch das Abwiegen so geringer Mengen in der Glovebox ist fehlerbehaftet.

Ab einer abgeschiedenen Eisen-Menge von $0,5 \text{ mmol g}_{\text{Kat}}^{-1}$ scheint eine Sättigung der Oberfläche mit Eisen erreicht zu sein. Dies zeigt, dass nicht beliebig viel Eisen in einem Schritt abgeschieden werden kann. Im Gegensatz zu einer Fällung benötigen die Eisen-Atome bei der gezielten Abscheidung auf der Nickel-Oberfläche nach dem Konzept der SOMC/M frei zugängliche Stellen, auf welchen sie abgeschieden werden können. Ein weiterer Grund für die Sättigung könnte der Platzbedarf des Komplexes auf der Oberfläche sein, insbesondere sofern zumindest teilweise noch ein oder beide Liganden am Eisen hängen.

Tabelle 2.2.: Stoffmenge des eingesetzten und des abgeschiedenen Eisens, sowie die Beladung an Eisen bezogen auf die Gesamtmasse und die Beladung an Nickel bezogen auf die Masse an Träger nach der gezielten Abscheidung nach dem Konzepte der SOMC/M.

$n_{\text{eing.}}(\text{Fe})$ $\text{mmol g}_{\text{Kat}}^{-1}$	$c_{\text{eing.}}(\text{Fe})$ mmol L^{-1}	$n_{\text{abg.}}(\text{Fe})$ $\text{mmol g}_{\text{Kat}}^{-1}$	$w_{\text{Kat}}(\text{Fe})$ Gew.-%	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\text{Ni})$ Gew.-%
0,26	6,56	0,24	1,4	11,3
0,43	10,69	0,32	1,8	10,5
0,80	19,98	0,51	2,8	11,1
1,07	26,90	0,50	2,7	10,6

Während sich die Eisen-Beladung in Abhängigkeit der Menge an Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) verändert, ist durch die gezielte Eisen-Abscheidung kaum eine Veränderung der Nickel-Menge zu beobachten (Tabelle 2.2). Da sich die Abscheidung von Eisen auf die Gesamtmasse auswirkt, wird zur besseren Vergleichbarkeit die Nickel-Beladung auf die Trägermasse berechnet. Dabei schwankt der Wert zwischen 10,5 Gew.-% und 11,3 Gew.-%. Dies entspricht einer Abweichung von 4 % vom Mittelwert. Eine mögliche Ursache für die Schwankung kann die aufwendige Probenvorbereitung darstellen. Diese beinhaltet das Wiegen in der Glovebox, das vollständigen Lösen des Katalysators in Phosphorsäure und mehrere Verdünnungsschritte. Auch die Messung ist naturgemäß fehlerbehaftet. Bei der Berechnung der Beladung werden sowohl die Katalysatormasse, als auch die gemessene Menge an Nickel und Eisen einbezogen, so dass sich die jeweiligen Fehler gegenseitig verstärken können. Es ist daher davon auszugehen, dass die

Nickel-Beladung durch die Eisen-Abscheidung nicht beeinflusst wird.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Eisen-Beladung bis zu einem Maximalwert von $0,5 \text{ mmol g}_{\text{Kat}}^{-1}$, beziehungsweise 3 Gew.-%, gut gesteuert werden kann. Höhere Beladungen können zumindest als einstufige Synthese mit dieser Methode aufgrund der Sättigung der Oberfläche nicht erzielt werden. Die gezielt abgeschiedenen Eisen-Atome bilden starke Wechselwirkungen zur Oberfläche aus und werden somit während des Waschens nicht entfernt. Die Nickel-Menge wird durch die Eisen-Abscheidung nicht verändert.

2.2.3. Oberfläche, Partikelgröße und Metallbeladung des Modellkatalysators

Für die weiteren Untersuchungen werden zwei bimetallische Katalysatoren mit unterschiedlichen Eisen-Beladungen hergestellt und charakterisiert. Ni10Fe2 hat eine Eisen-Beladung von 2,1 Gew.-% und ein Stoffmengenverhältnis von $r_{\text{Ni/Fe}} = 4,8$ (Tabelle 2.3). Der zweite Katalysator, Ni10Fe4, hat mit 3,3 Gew.-% eine etwas höhere Eisen-Beladung. Dies entspricht einem Stoffmengenverhältnis von $r_{\text{Ni/Fe}} = 2,8$.

Tabelle 2.3.: Metallbeladung, Stoffmengenverhältnis von Nickel zu Eisen, Nickel-Oberfläche, BET-Oberfläche, sowie Porenvolumen und -radius der Nickel-Eisen-Katalysatoren Ni10Fe2 und Ni10Fe4 sowie des Nickel-Standardkatalysators.

<i>Probe</i>	w_{Ni} Gew.-%	w_{Fe} Gew.-%	$r_{\text{Ni/Fe}}$ mol mol^{-1}	S_{Ni} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	S_{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_{Pore} mL g^{-1}	r_{Pore} nm
Ni/Al ₂ O ₃	10,6	–	–	10,7	178	0,42	3,25
Ni10Fe2	10,6	2,1	4,8	7,0	168	0,37	2,80
Ni10Fe4	9,7	3,3	2,8	6,1	169	0,35	3,79

Bei der N₂-Adsorption zeigen die NiFe-Katalysatoren Adsorptionsisothermen vom Typ IV mit H₂-Hystereseschleifen (Abb. A.2). Der Verlauf der Kurve ist damit wie bereits beim Träger und beim Ausgangskatalysator charakteristisch für einen mesoporösen Feststoff. Die BET-Oberfläche der bimetallischen Katalysatoren ist mit $168 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ und $169 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ etwas kleiner als die des Ni-Katalysators mit $178 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Auch beim Porenvolumen ist durch die Fe-Abscheidung eine Abnahme zu beobachten (Tabelle 2.3).

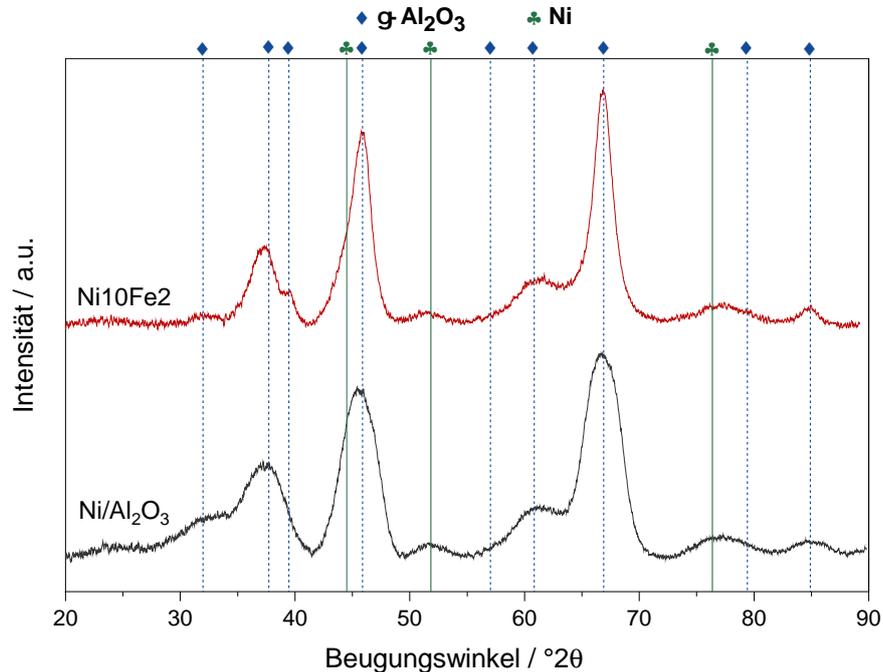


Abbildung 2.9.: Röntgendiffraktogramm (Cu-K_α-Strahlung) des Nickel-Standardkatalysators und des bimetallichen Katalysators Ni10Fe2. Zum Vergleich sind die Reflexe von Nickel[126] (grüne Linien) und Aluminiumoxid[127] (gestrichelte blaue Linien) eingezeichnet.

Unter geeigneten Reaktionsbedingungen kann mit Hilfe der Wasserstoff-Chemisorption die Nickel-Oberfläche auch in Gegenwart von Eisen bestimmt werden.[134] Die gezielte Abscheidung von Eisen führt bei beiden bimetallichen Katalysatoren zu einer Abnahme der Nickel-Oberfläche (Tabelle 2.3). Vor der Abscheidung weist der Nickel-Katalysator eine Fläche von $10,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Für die NiFe-Katalysatoren Ni10Fe2 und Ni10Fe4 beträgt die Nickel-Oberfläche dagegen nur noch $7,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $6,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Abnahme der Nickel-Oberfläche deutet darauf hin, dass die Eisen-Atome auf der Oberfläche der Nickel-Partikel abgeschieden werden.

Das Röntgendiffraktogramm des bimetallichen Katalysators Ni10Fe2 weist im Vergleich zum Nickel-Standardkatalysator nahezu keine Unterschiede auf. Zu erkennen sind die charakteristischen Reflexe für Aluminiumoxid ($32,0^\circ$, $37,4^\circ$, $39,5^\circ$, $45,9^\circ$, $61,1^\circ$, $66,8^\circ$, $79,4^\circ$ und $84,9^\circ$) und Nickel ($44,5^\circ$, $51,5^\circ$ und $77,0^\circ$). Reflexe, die explizit einer Eisen-Spezies zugeordnet werden können sind nicht zu beobachten (Abb. 2.9).

Dies deutet darauf hin, dass das Eisen amorph oder sehr fein verteilt auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden wird und damit in der Röntgendiffraktometrie nicht sichtbar ist. Die mittlere Kristallitgröße des NiFe-Katalysators ist mit 8,2 nm etwas höher als beim monometallischen Nickel-Katalysator.

2.2.4. Magnetische Eigenschaften

Die Metalle Nickel und Eisen sind bei Raumtemperatur Ferromagnete. Bei bimetallicen Nanopartikeln aus Nickel und Eisen hat unter anderem die Zusammensetzung einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften. Bringt man ferromagnetische Stoffe in ein äußeres Magnetfeld, kann bei einer bestimmten Wellenlänge resonante Adsorption von elektromagnetischer Strahlung beobachtet werden. Dies wird als Ferromagnetische Resonanz (FMR) bezeichnet und kann in Form der FMR-Spektroskopie zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften genutzt werden. Neben der Stärke des äußeren Magnetfeldes und der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung wird das magnetische Verhalten eines Stoffes von der Temperatur beeinflusst. Im Folgenden werden der aktivierte Nickel-Katalysator und die beiden bimetallicen Katalysatoren Ni₁₀Fe₂ und Ni₁₀Fe₄ mittels FMR-Spektroskopie in einem Temperaturbereich von -140 °C bis 190 °C untersucht.

In Abb. 2.10 ist beim reinen Nickel-Katalysator mit abnehmender Temperatur eine leichte Verschiebung des Resonanzsignals zu niedrigerem magnetischen Feld zu erkennen. Auch der Grad an Symmetrie des Signals nimmt mit der Temperatur deutlich ab. Im Gegensatz dazu ist bei den beiden mit Eisen beschichteten Proben keine Verschiebung des Resonanzsignals zu beobachten. Bei der absoluten Intensität des Signals ist dagegen mit steigendem Eisen-Anteil eine Zunahme zu erkennen. So ergibt sich für Ni₁₀Fe₂ bei RT gegenüber dem Nickel-Standardkatalysator eine Verdoppelung der Signalintensität (Doppelintegral der in Abb. 2.10 dargestellten Kurven), während die Intensität von Ni₁₀Fe₄ etwas mehr als dreimal so groß ist (Anhang A.4). Die Unterschiede der Intensität werden mit zunehmender Temperatur geringer und verschwinden bei 200 °C vollständig.

Beim Verlauf der relativen Intensität (Magnetisierung) ist für den reinen Nickel-Katalysator mit steigender Temperatur zunächst eine Zunahme der Signalintensität zu beobachten, die bei 50 °C ein Maximum erreicht. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die relative Intensität ab (Abb. 2.11). Aus der Extrapolation des linearen Anteils des Verlaufs der relativen Intensität kann die Curie-Temperatur abgeschätzt wer-

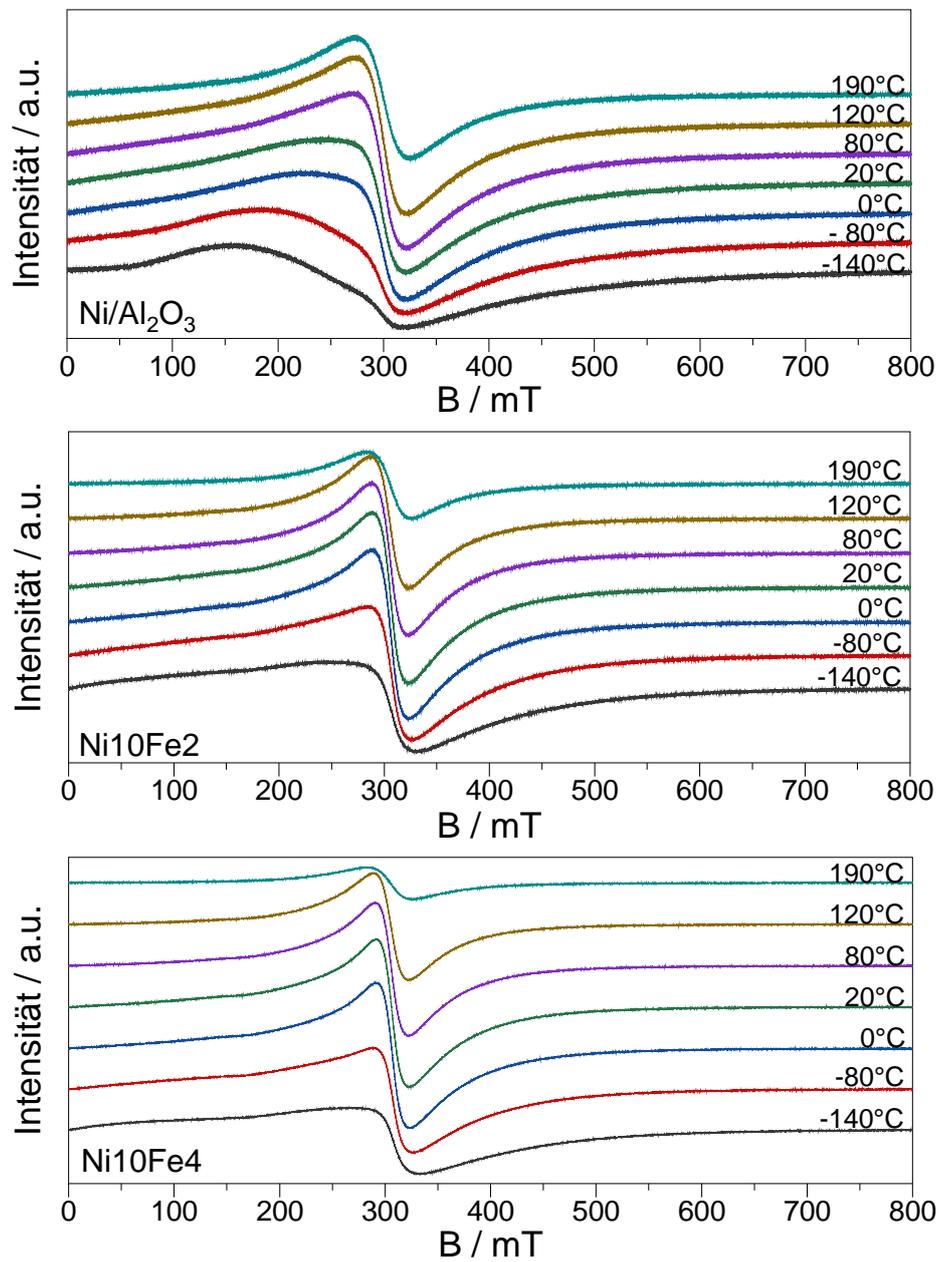


Abbildung 2.10.: FMR-Spektren des Nickel-Standardkatalysators und der bi-metallischen Katalysatoren Ni₁₀Fe₂ und Ni₁₀Fe₄.

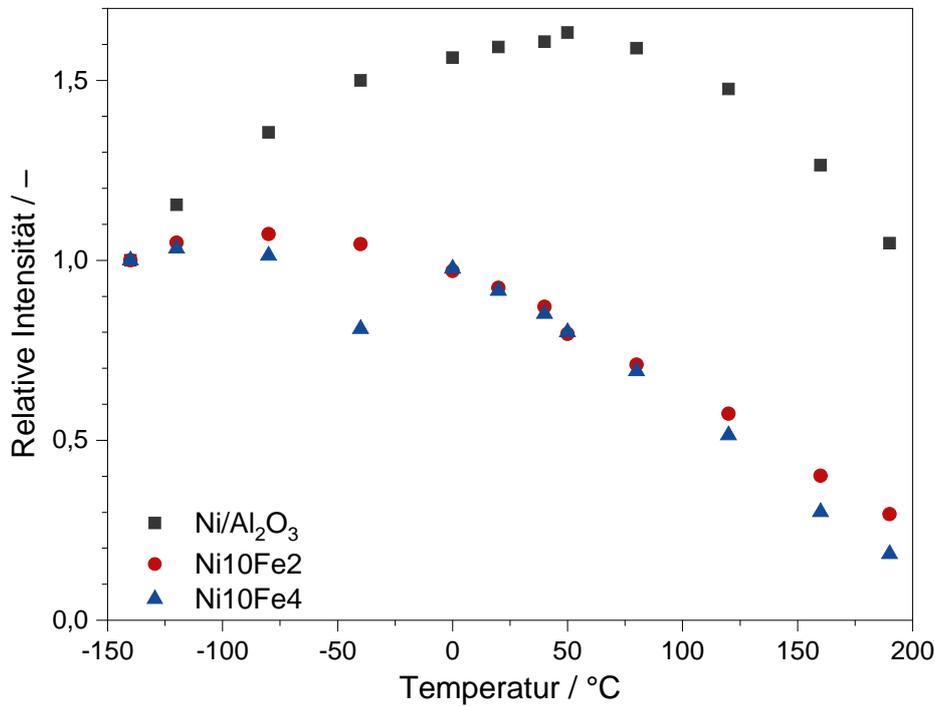


Abbildung 2.11.: Verlauf der relativen Intensität der FMR-Spektren von Ni/Al₂O₃, Ni10Fe2 und Ni10Fe4 in Abhängigkeit der Temperatur.

den.[135] Für eine genauere Bestimmung von T_C wären Messwerte oberhalb von 295 °C ($\geq 0.9T_C$) besser.[136] Temperaturen über 200 °C können allerdings an dem verwendeten Messaufbau nicht bewerkstelligt werden. Daher sollten die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Curie-Temperaturen als grobe Abschätzung betrachtet werden. Für den Nickel-Standardkatalysator wird ein Wert von 365 °C bestimmt. Dieser stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit der von reinem Nickel-Metall ($T_C(\text{Ni}) = 354^\circ\text{C}$) überein und ist ein Hinweis auf einen hohen Reduktionsgrad, da bei Anwesenheit von NiO eine Verschiebung zu geringeren Curie-Temperaturen zu erwarten wäre.[135, 137, 138] Nach Abscheidung von Eisen ist nur ein geringer Anstieg der relativen Intensität bis zu einer Temperatur von -120°C zu sehen. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Intensität des Signals ab. Der Verlauf der beiden bimetallic Proben ist dabei sehr ähnlich. Einzige Ausnahme stellt der Datenpunkt von Ni10Fe4 bei -50°C dar. Da jedoch die restlichen Datenpunkte einen vergleichbaren Verlauf aufweisen ist in diesem

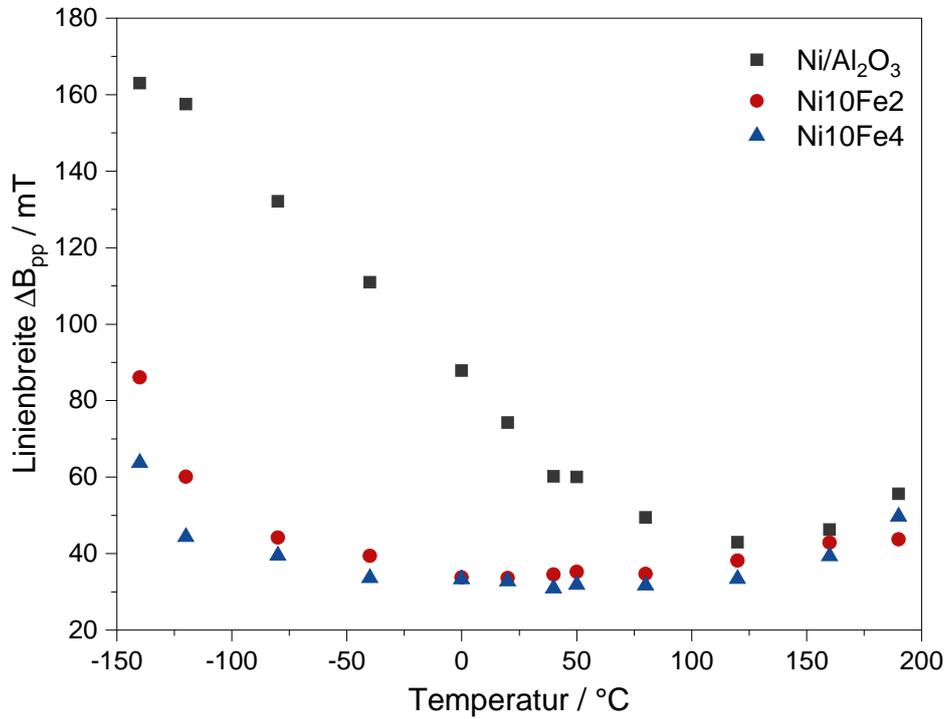


Abbildung 2.12.: Verlauf der Linienbreite der FMR-Spektren von Ni/Al₂O₃, Ni10Fe2 und Ni10Fe4 in Abhängigkeit der Temperatur.

Fall eher von einem Fehler bei der Messung auszugehen. Die Curie-Temperatur nimmt mit steigendem Eisen-Gehalt ab ($T_C(\text{Ni10Fe2}) = 270^\circ\text{C}$ und $T_C(\text{Ni10Fe4}) = 230^\circ\text{C}$). Neben den abgeschiedenen Eisen-Atomen können auch die Adsorption von Wasserstoff oder Lösemittel sowie die Entstehung von Ni^{II} während der Synthese die magnetischen Eigenschaften beeinflussen und zu einer Verringerung der gemessenen Curie-Temperatur führen.[135, 139]

Für den monometallischen Nickel-Katalysator ist bei einer Temperatur von -140°C eine Linienbreite von 163 mT zu beobachten (Abb. 2.12). Mit zunehmender Temperatur nimmt die Linienbreite kontinuierlich ab, bis sie bei 120°C mit 43 mT ihren kleinsten Wert erreicht. Weitere Temperaturerhöhung führt zu einer leichten Verbreiterung des FMR-Signals, so dass bei 190°C eine Linienbreite von 56 mT erreicht wird. Im Vergleich dazu ist die Linienbreite der bimetalischen Proben bei niedrigen Temperaturen deutlich geringer. Das Minimum liegt bei 30 mT und wird bei einer Temperatur von 20°C bis 40°C erreicht. Oberhalb von 80°C ist auch bei den Eisen-haltigen Proben ein leichter

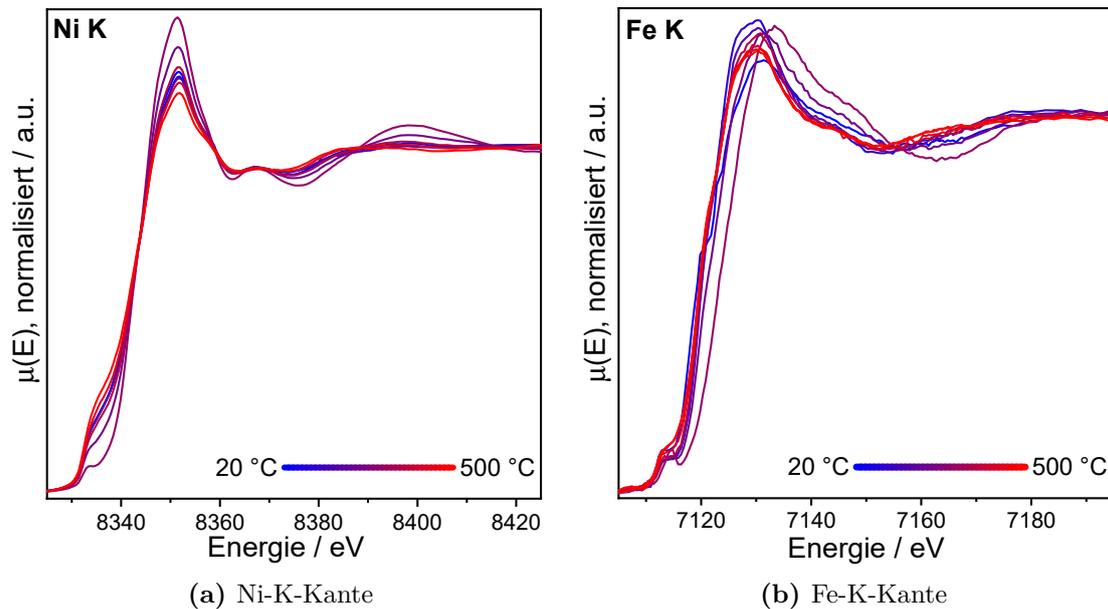


Abbildung 2.13.: XANES-Spektren der *in situ*-Messung von Ni₁₀Fe₄, aufgenommen an der Nickel- und an der Eisen-K-Kante während thermischer Behandlung in 5 % H₂/He.

Anstieg der Linienbreite zu beobachten. Die insgesamt geringere Linienbreite und auch der höhere Grad an Symmetrie der gemessenen Kurven deutet darauf hin, dass der Anteil der magnetischen Anisotropie durch die Abscheidung von Eisen kleiner wird. Die deutlichen Veränderungen in den magnetischen Eigenschaften weisen zudem auf eine Wechselwirkung der beiden Metalle hin und unterstützen damit die Hypothese, dass die Eisen-Atome in unmittelbarer Nähe zum Nickel abgeschieden werden.

2.2.5. Zusammensetzung und Oxidationszustand

Bei der gezielten Abscheidung von Eisen auf eine Nickel-Oberfläche nach dem Konzept der SOMC/M sollen die beiden Metalle in direkten Kontakt miteinander gebracht werden. Für die Beurteilung der Abläufe während der Synthese und die spätere Aktivität in der Katalyse ist auch von Interesse in welchem Oxidationszustand die Eisen- und Nickel-Atome nach der Abscheidung vorliegen. Eine Möglichkeit die unmittelbare chemische Umgebung eines Elements und dessen mittleren Oxidationszustand zu untersuchen ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS).

Zur Untersuchung des bimetallicen Katalysators Ni₁₀Fe₄ wird Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (XANES) genutzt. Für die *in situ*-Messungen wird die Probe in 5 % H₂ in Helium mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ auf 500 °C aufgeheizt.

Die XANES-Messungen an Ni₁₀Fe₄ zeigen ein Elektronendefizit an den Nickel-Atomen. Allerdings würde man für Nickeloxid eine deutlich höhere Whiteline und einen niedrigeren *pre-edge* Peak erwarten.[140] Aufgrund der hohen Reaktivität der Oberflächenatome kann an diesen eine partielle Oxidation durch kleinste Spuren an Sauerstoff nicht ausgeschlossen werden. Auch die Wechselwirkung mit den abgeschiedenen Eisen-Atomen kann die elektronischen Eigenschaften der Nickel-Atome beeinflussen. Aufheizen in Wasserstoff führt zu deutlichen Änderungen der Spektren (Abb. 2.13a). Die Intensität der Whiteline nimmt bei 230 °C bis 320 °C zu. In diesem Temperaturbereich scheint das Elektronendefizit der Nickel-Atome weiter zuzunehmen. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur scheinen die Nickel-Atome wieder reduziert zu werden, die Intensität der Whiteline nimmt ab und erreicht bei 500 °C ein etwas tieferes Niveau als vor der thermischen Behandlung in Wasserstoff. Der Oxidationszustand der Eisen-Atome im Katalysator direkt nach der gezielten Dotierung mit Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) passt zu Fe^{II}. Dies deutet darauf hin, dass Eisen während der Abscheidung nicht oder kaum reduziert wird. Bei der *in situ*-Messung in Wasserstoff zeigt sich bis 320 °C eine Verschiebung der Kante zu höherer Energie. Im Temperaturbereich von 390 °C bis 500 °C ist dagegen wieder eine Verschiebung zu geringerer Energie zu beobachten (Abb. 2.13b). Wie bei Nickel scheint auch bei Eisen das Elektronendefizit zunächst zuzunehmen um bei weiterer Temperaturerhöhung wieder abzunehmen.

Die Fourier-transformierten EXAFS-Spektren von Nickel weisen ein breites Signal bei 2,2 Å mit einer Schulter bei 1,7 Å auf. Die Intensität des Signals bei 2,2 Å nimmt bei Erhöhung der Temperatur ab während das Signal bei 1,7 Å an Intensität gewinnt. Dies ist bis zu einer Temperatur von 320 °C zu beobachten. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird das Signal bei 1,7 Å wieder kleiner während das bei 2,2 Å erneut zunimmt. Beide Signale sind jedoch nach Temperaturerhöhung geringer als bei der unbehandelten Probe. Im Spektrum, das an der Eisen-K-Kante gemessen wurde, ist ein deutliches Signal bei 1,5 Å zu erkennen, welches sich bei Erhöhung der Temperatur zu kleineren Abständen verschiebt. Bei 320 °C wird der kleinste Wert von 1,3 Å erreicht. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschiebt sich das Maximum des Signals wieder zu einem Wert von 1,5 Å. Zudem kann die Bildung einer Schulter bei 2,1 Å beobachtet werden.

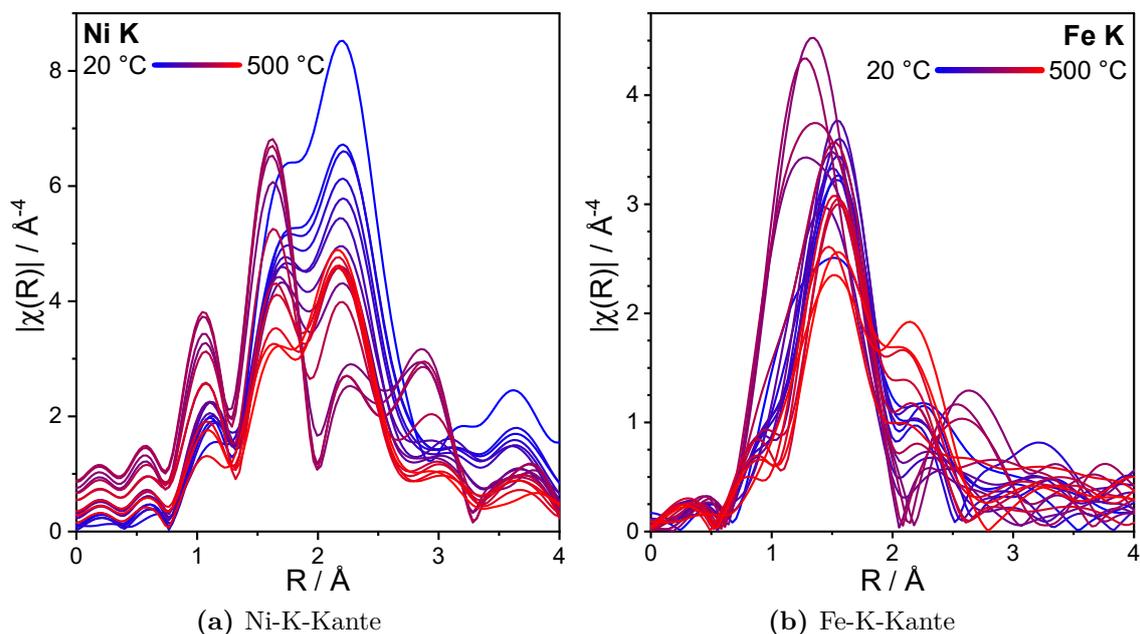


Abbildung 2.14.: Fourier-transformierte EXAFS-Spektren der *in situ*-Messung von Ni₁₀Fe₄, aufgenommen an der Nickel- und an der Eisen-K-Kante während thermischer Behandlung in 5 % H₂/He. Es wurden keine Korrekturen der Verschiebung in der Fourier-Transformation der EXAFS-Spektren angewendet, daher sind die tatsächlichen Abstände etwa 0,4 Å länger als angegeben.

Durch die Röntgenabsorptionsspektroskopie kann ein erster Eindruck vom mittleren Oxidationszustand der Metallatome gewonnen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die TPR. Da die Katalysatoren sehr empfindlich gegenüber Oxidation sind, wird hierfür ein spezieller Aufsatz verwendet, der den Transfer der Probe aus der Glovebox und die Messung ohne Luftkontakt ermöglicht.

Zur besseren Vergleichbarkeit wird auch der Nickel-Standardkatalysator untersucht. Dieser wird vor der Messung der gleichen Prozedur in Wasserstoff und Heptan unterworfen wie für die Abscheidung von Eisen, jedoch wird das Reaktionsgemisch nicht mit Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) versetzt. Dieser Vergleichskatalysator wird im Folgenden als Ni₁₀_{Heptan} bezeichnet. Das TPR-Profil von Ni₁₀_{Heptan} zeigt zwei Signale, bei 230 °C und 540 °C (Abb. 2.15). Es ist bereits zu Beginn der Messung bei 50 °C ein leichter Anstieg des Wasserstoff-Verbrauchs zu erkennen.

Das Signal bei 230 °C weist auf das Vorhandensein einer sehr leicht reduzierbaren

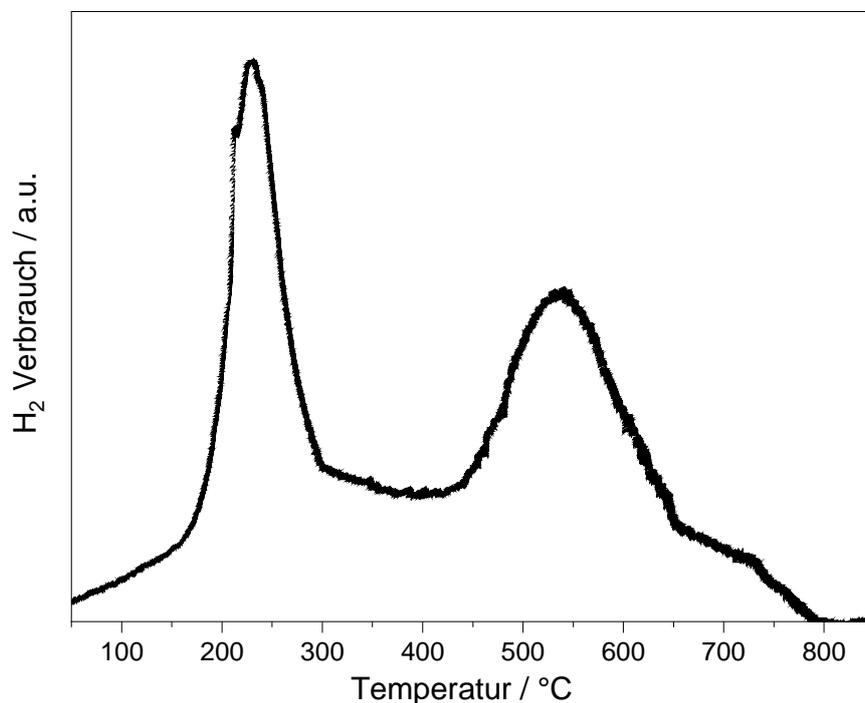


Abbildung 2.15.: H₂-Verbrauch des Vergleichskatalysators Ni₁₀Heptan während der TPR. Reduktionsbedingungen: Aufheizen von 50 °C auf 850 °C mit 5 K min⁻¹ in 10 % H₂ in He.

Spezies, wie sehr dünne Schichten NiO an der Partikeloberfläche, hin. Diese Spezies konnte bei der calcinierten Vorstufe des Nickel-Katalysators nicht beobachtet werden (Abschnitt 2.1.1). Dagegen ist ein Signal bei 540 °C sowohl bei der calcinierten Vorstufe als auch beim Vergleichskatalysator Ni₁₀Heptan zu beobachten. Die Reduktionstemperatur passt zu NiO-Partikeln welche jedoch nur schwache bis mittlere Wechselwirkungen zum Träger aufweisen. Bei 800 °C geht der Wasserstoff-Verbrauch auf das Anfangsniveau zurück. Die Reduktion scheint vollständig abgeschlossen zu sein.

Das bei der Aktivierung des Katalysators gebildete Ni⁰ hat eine hohe Affinität zu Sauerstoff. Insbesondere für die Oxidation der reaktiven Oberflächenatome kann bereits eine sehr geringe Konzentration des Gases ausreichen. Das für die Glovebox und die Schlenkline verwendete Argon sowie der für die Eisen-Abscheidung verwendete Wasserstoff haben eine Reinheit von 99,999 % und enthalten laut Hersteller maximal 2,0 ppm Sauerstoff. Auch bei den verwendeten Lösemitteln kann die Anwesenheit von Sauerstoffspuren trotz

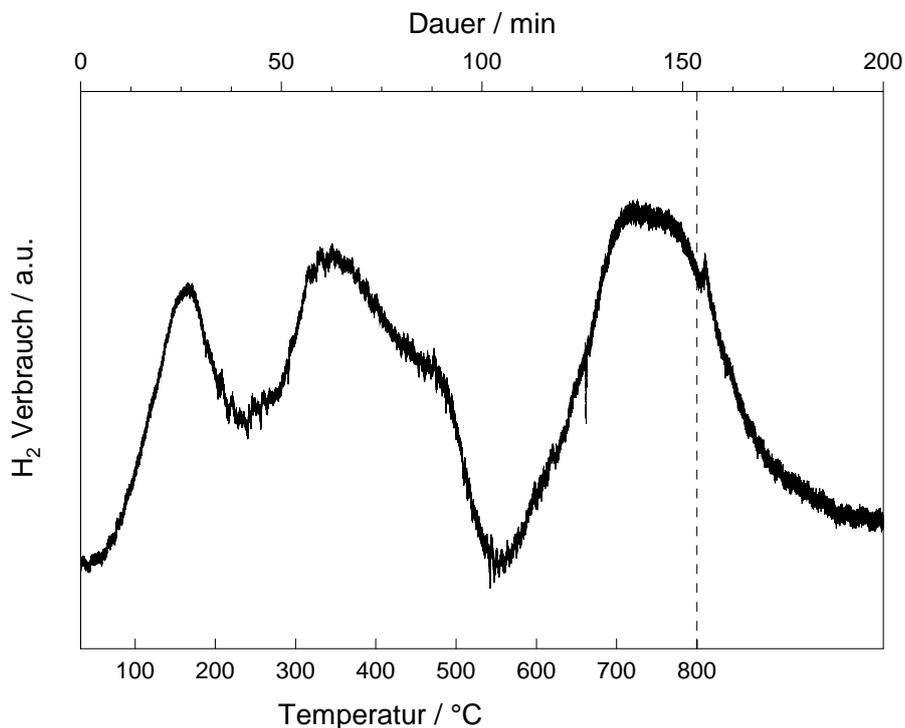


Abbildung 2.16.: H₂-Verbrauch von Ni₁₀Fe₄ während der TPR. Reduktionsbedingungen: Aufheizen von 30 °C auf 800 °C mit 5 K min⁻¹ in 10 % H₂ in He. Bei 800 °C wird die Temperatur gehalten.

sorgfältigen Entgasens nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Im Vergleich zum calcinierten Nickel-Katalysator wird jedoch deutlich, dass die entstandenen NiO-Spezies mit Wasserstoff leicht wieder reduziert werden können. Ein Grund für die gute Reduzierbarkeit ist die Gegenwart von Ni⁰-Clustern. Diese sind in der Lage Wasserstoff zu aktivieren und begünstigen dadurch die Reduktion von NiO.[141]

Das TPR-Profil von Ni₁₀Fe₄ weist im Vergleich zu dem von Ni₁₀_{Heptan} deutliche Unterschiede auf. Es kann in zwei Temperaturbereiche unterteilt werden. Im ersten Abschnitt von 40 °C bis 540 °C ist ein breites Reduktionssignal mit drei Maxima bei 170 °C, 345 °C und 465 °C zu erkennen. Der zweite Abschnitt reicht von 540 °C bis 800 °C und zeigt ein breites, asymmetrisches Signal mit einem Maximum bei 740 °C (Abb. 2.16). Auf dem bimetallicen Katalysator sind damit insgesamt deutlich mehr Spezies mit unterschiedlicher Reduzierbarkeit vorhanden als beim reinen Nickel-Katalysator.

Die beiden bei Ni₁₀_{Heptan} erkennbaren Reduktionssignale bei 230 °C und 540 °C sind

Tabelle 2.4.: Bei der TPD mit Ni10Fe4 gemessene Masse-zu-Ladung-Verhältnisse, deren Zuordnung und relative Intensität für den jeweiligen Stoff.[144]

$\frac{m}{z}$ –	mögliche Verbindung	I_{rel} %
2	Wasserstoff	100
15	Heptan	6,7
	Pentan	0,9
	Bis(trimethylsilyl)amin	0,2
72	Pentan	13
	Heptan	2,6
	Bis(trimethylsilyl)amin	0,6
74	Bis(trimethylsilyl)amin	2,9

bei Ni10Fe4 nicht mehr zu sehen. Die Gegenwart von Eisen verbessert die Reduzierbarkeit des Nickels und führt zu einer Verschiebung der Signale zu deutlich geringeren Temperaturen.[142] Die Abscheidung von Eisen führt allerdings auch zu neuen Spezies, die erst oberhalb von 540 °C reduziert werden können. Dieser Temperaturbereich wurde auch in anderen Arbeiten für die Reduktion von Fe^{III} und Fe^{II} gefunden.[143]

2.2.6. Adsorbierte Spezies

Die gezielte Abscheidung von Eisen aus Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) nach dem Konzept der SOMC/M erfolgt in Gegenwart von Wasserstoff und Heptan. Dabei können unterschiedliche Spezies auf der Oberfläche des Katalysators adsorbieren. Im Folgenden soll daher betrachtet werden, welche Stoffe auf der Oberfläche gebunden werden und wie stark die dabei ausgebildeten Wechselwirkungen sind.

Zur Untersuchung des bimetalischen Katalysators Ni10Fe4 wird eine Temperatur-Programmierte Desorption (TPD) durchgeführt. Dabei wird die Probe im Heliumstrom kontinuierlich erhitzt und die Zusammensetzung des Abgasstroms mit einem Massenspektrometer gemessen (Abb. 2.17).

Das Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 2 kann Wasserstoff zugeordnet werden (Tabelle 2.4). Beim Aufheizen auf 575 °C wird kontinuierlich Wasserstoff freigesetzt. Zwischen 100 °C und 175 °C ist ein starker Anstieg zu erkennen, dem bis 500 °C ein etwas leichter

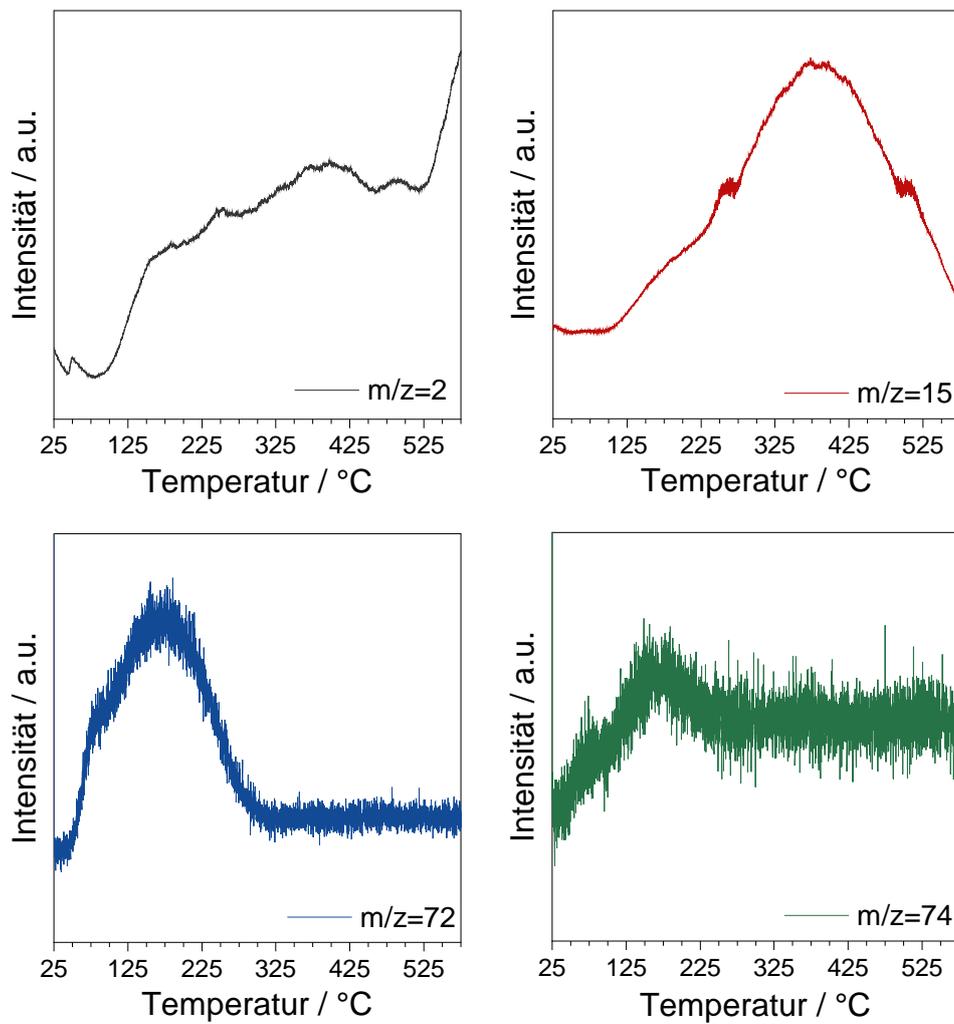


Abbildung 2.17.: Temperaturabhängiger Verlauf der Fragmente mit einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 2, 15, 72 und 74 im Abgasstrom während der TPD mit Ni₁₀Fe₄.

Anstieg mit mehreren kleineren Maxima folgt. Ab 500 °C steigt die Wasserstoff-Menge im Abgas dann wieder rasch an. Ein ähnlicher Verlauf ist bei der Wasserstoff-TPD mit dem Nickel-Standardkatalysator zu beobachten (Abschnitt 2.1.3). Die Wasserstoff-Atome bilden während der Synthese der bimetalischen Katalysatoren starke Wechselwirkungen auf der Metalloberfläche aus und werden daher auch während des Waschvorgangs nicht entfernt. Auch bei der anschließenden Entfernung des Lösemittels *in vacuo* verbleibt der chemisorbierte Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche. Während bei der Wasserstoff-TPD mit dem Nickel-Standardkatalysator nur drei Maxima zu erkennen sind, weist der bimetalische Katalysator Ni₁₀Fe₄ eine höhere Anzahl an überlagernden Signalen auf. Dies deutet darauf hin, dass durch die Abscheidung von Eisen weitere Adsorptionsstellen für Wasserstoff entstehen.

Das Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 74 kann Fragmenten des Liganden Bis(trimethylsilyl)amin zugeordnet werden. Die relative Intensität des Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 74 beträgt bei Bis(trimethylsilyl)amin lediglich 3 % (Tabelle 2.4). Daher ist bei diesem Signal ein vergleichsweise starkes Rauschen zu erkennen. Jedoch können mit dem vorhanden Versuchsaufbau keine Masse-zu-Ladung-Verhältnisse über 100 gemessen werden. Der Verlauf des Signals für das Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 74 zeigt gleich zu Beginn der Messung einen Anstieg. Bei 175 °C erreicht das Signal sein Maximum und fällt bis 250 °C ab. Anschließend bleibt die Intensität konstant. Dies zeigt, dass auch der Ligand zumindest teilweise nach der Synthese noch auf der Oberfläche gebunden ist und weder durch Waschen noch Trocknen *in vacuo* vollständig entfernt wird. Jedoch kann an dieser Stelle keine Aussage darüber gemacht werden, ob sich der Ligand auf dem Träger oder auf dem Metallpartikel befindet und ob er vor der Desorption noch am Eisen gebunden war.

Die Zuordnung der Signale für die Masse-zu-Ladung-Verhältnisse 72 und 15 ist nicht eindeutig möglich. Sie können sowohl von Heptan als auch von Pentan stammen und auch Fragmente von Bis(trimethylsilyl)amin können zu diesen Signalen beitragen, jedoch nur mit einer sehr geringen relativen Intensität. Der Verlauf der beiden Signale ist sehr unterschiedlich. Das Signal für $m/z = 72$ zeigt einen raschen Anstieg ab einer Temperatur von 50 °C und erreicht bei 175 °C ein Maximum. Anschließend fällt das Signal bis 300 °C wieder ab. Die vergleichsweise niedrigen Temperaturen weisen auf eine leicht zu desorbierende Spezies hin und stammen vermutlich von Lösemittelresten.

Dagegen werden die Alkylfragmente mit $m/z = 15$ erst bei einer Temperatur oberhalb

von 100 °C desorbiert. Das Signal erreicht ein Maximum bei 375 °C und weist Schultern bei 175 °C, 250 °C und 500 °C auf. Die Desorption ist auch bei 575 °C noch nicht vollständig beendet. Diese Alkylfragmente stammen von stark an der Katalysatoroberfläche gebundenen Spezies. Diese können während der Synthese oder des Trocknens aus Lösemittelresten oder dem Liganden gebildet werden. Es ist jedoch auch möglich, dass diese Spezies erst beim Erhitzen während der TPD entstehen.

2.2.7. Zusammenfassung der gezielten Eisen-Abscheidung auf Nickel

Für die gezielte Abscheidung von Eisen auf Nickel nach dem Konzept der SOMC/M zur Darstellung definierter bimetallischer Nanopartikel stellt Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) einen geeigneten Precursor dar. Die Synthese läuft unter milden Bedingungen (RT, ≈ 1 bar) innerhalb von 3 h ab. Es ist maximal eine Eisen-Beladung von $0,5 \text{ mmol g}_{\text{Kat}}^{-1}$ möglich. Dies deutet auf eine Sättigung der Nickel-Oberfläche mit dem dort abgeschiedenen Eisen-Komplex hin. Einen weiteren Hinweis darauf, dass Eisen direkt auf der Oberfläche der Nickel-Partikel abgeschieden wird, stellt die damit verbundene Abnahme der Nickel-Oberfläche von $10,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf bis zu $6,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dar. Des Weiteren werden die magnetischen Eigenschaften der Nickel-Partikel durch den engen Kontakt mit Eisen signifikant beeinflusst. Bei der TPR ist eine Verschiebung der Reduktionssignale des Nickels zu geringeren Temperaturen zu beobachten. Dies kann auf die Wechselwirkung mit Eisen zurückgeführt werden. Außerdem finden sich weder im Röntgendiffraktogramm noch bei der Röntgenadsorption Hinweise auf die Bildung von Eisen-Partikeln. Insgesamt kann damit davon ausgegangen werden, dass die Eisen-Atome nach der Abscheidung fein verteilt auf der Oberfläche der Nickel-Partikel vorliegen.

Während der Synthese kann die Freisetzung von Bis(trimethylsilyl)amin beobachtet werden. Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) spaltet bei der Abscheidung auf der Nickel-Oberfläche teilweise mindestens einen Liganden ab. Jedoch kann auch nach dem Waschen und Trocknen des Katalysator noch die Desorption von Bis(trimethylsilyl)amin beobachtet werden. Ein Teil des Liganden adsorbiert also auf der Trägeroberfläche oder bleibt an die Eisen-Atomen gebunden. Da bei einer Temperatur von 250 °C der Ligand vollständig von der Oberfläche entfernt werden kann, sollte dies keinen nachteiligen Effekt auf den Einsatz in der Methanisierung haben.

3. Katalytische Eigenschaften der Modellkatalysatoren

Ein Modellkatalysator sollte neben einer möglichst definierten Oberfläche auch eine gute Vergleichbarkeit mit konventionellen Katalysatorsystemen vorweisen. Dabei sind insbesondere die katalytischen Eigenschaften von Interesse. Durch geeignete Charakterisierung der definierten bimetallischen Modellkatalysatoren können Rückschlüsse auf die Wirkungsweise des Promotors gezogen werden. Dieses Wissen kann für die gezielte Optimierung und Entwicklung von Katalysatoren genutzt werden.

3.1. Aktivität und Selektivität in der Methanisierung

Zu den wichtigen Eigenschaften eines Katalysators zählen die Menge und Reinheit des gewünschten Produkts, die erzielt werden können. Aus ökonomischer und technischer Sicht sind zudem die für eine gute Ausbeute notwendigen Reaktionsparameter von großer Bedeutung. Für die Methanisierung von CO_2 ist dabei insbesondere eine möglichst hohe Aktivität bei vergleichsweise geringer Temperatur von Interesse.

3.1.1. Aktivität ohne thermische Vorbehandlung

Zur Untersuchung der Aktivität und Selektivität werden der Nickel-Katalysator $\text{Ni}_{10\text{Heptan}}$ und die beiden bimetallischen Katalysatoren $\text{Ni}_{10\text{Fe}2}$ und $\text{Ni}_{10\text{Fe}4}$ in einem Temperaturbereich von 175°C bis 500°C betrachtet. Die Katalysatoren wurden direkt, ohne erneute Aktivierung getestet. Umsatz und Selektivität für die Methanisierung von Kohlendioxid werden bei einem Druck von 8 bar und einer Eduktgaszusammensetzung von $x_{\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$ gemessen.

Der Ni-Vergleichskatalysator kann unter den gewählten Bedingungen ab 200°C CO_2 umsetzen (Abb. 3.1a). Der Umsatz steigt mit zunehmender Temperatur an und erreicht

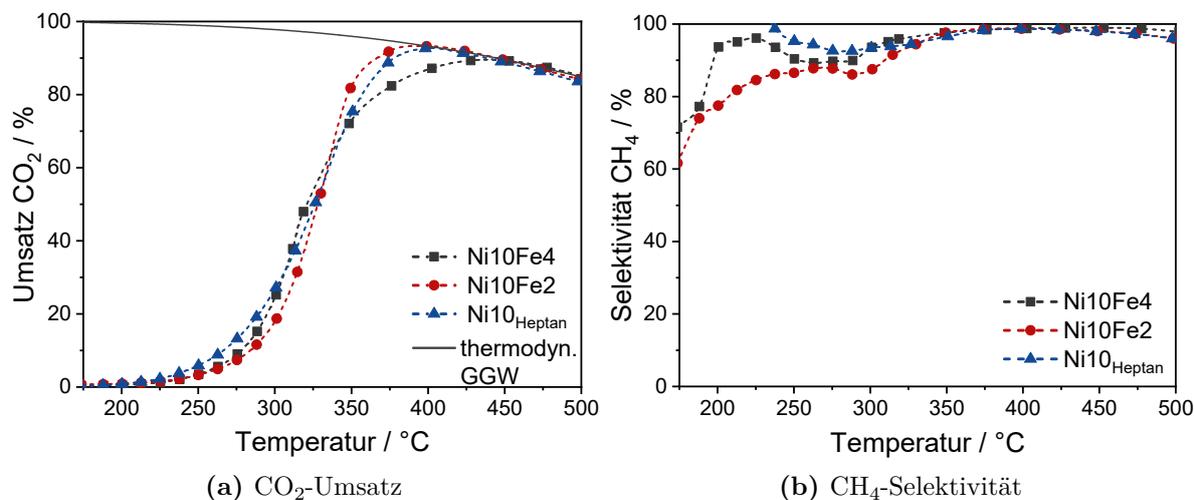


Abbildung 3.1.: Umsatz an Kohlenstoffdioxid und Selektivität zu Methan von Ni10_{Heptan}, Ni10Fe2 und Ni10Fe4 in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 150\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$.

bei 400 °C seinen maximalen Wert. Bei weiterer Temperaturerhöhung folgt der Umsatz dem thermodynamischen Gleichgewicht und nimmt wieder etwas ab, wie es für eine exotherme Reaktion zu erwarten ist. Die beiden mit Eisen dotierten Katalysatoren Ni10Fe2 und Ni10Fe4 weisen zu Beginn eine etwas geringere katalytische Aktivität auf. Bei einem Umsatz von 50 % ist kaum noch ein Unterschied zwischen den drei Katalysatoren erkennbar. Bei Temperaturen oberhalb von 340 °C weist Ni10Fe2 eine höhere Aktivität als der reine Nickel-Katalysator auf, während Ni10Fe4 etwas geringere CO₂-Umsätze zeigt und erst bei 450 °C das thermodynamische Gleichgewicht erreicht.

Die Selektivität zu Methan ist bei allen drei Katalysatoren sehr hoch. Als einziges Nebenprodukt kann Kohlenmonoxid beobachtet werden. Die größten Unterschiede sind im Temperaturbereich von 175 °C bis 325 °C zu erkennen. Hier weist der Nickel-Katalysator den höchsten Anteil an Methan im Produktgas auf. Die gemessene Selektivität beträgt hier 100 %. Dagegen beträgt die Selektivität bei den bimetallic Katalysatoren bei 175 °C lediglich etwa 60 % für Ni10Fe2, bzw. 70 % für Ni10Fe4 und nimmt mit steigender Temperatur zu. Oberhalb von 325 °C liegt die Selektivität der drei Katalysatoren bei 96 % bis 99 %.

Die gezielte Abscheidung von Eisen auf die Nickel-Partikel verringert die Nickel-Oberfläche (Abschnitt 2.2.3). Dies führt bezogen auf die Katalysatormasse zunächst zu

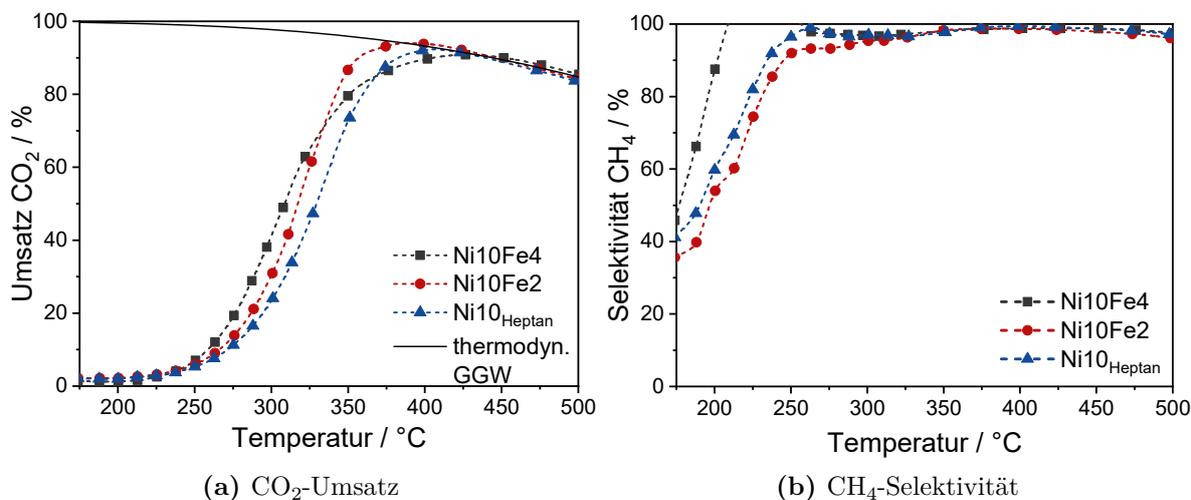


Abbildung 3.2.: CO₂-Umsatz und CH₄-Selektivität von Ni_{10Heptan}, Ni_{10Fe2} und Ni_{10Fe4} in Abhängigkeit der Temperatur nach 10 h Alterung bei 500 °C unter Reaktionsbedingungen ($p = 8\text{ bar}$, $Q = 150\text{ L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}$, $x_{\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$).

einer geringeren Aktivität. Zudem befinden sich noch Lösemittelreste, sowie Spuren an Bis-(trimethylsilyl)amin auf der Katalysatoroberfläche. Diese können bei Temperaturerhöhung desorbieren (Abschnitt 2.2.6). Dadurch lässt sich auch eine gemessene Selektivität von über 100 % beim Nickel-Katalysator erklären. Bei den geringen Umsätzen zu Beginn der Messung reichen bereits kleine Mengen an freigesetzten Lösemittelfragmenten aus, um die Bestimmung der Methanausbeute und -selektivität zu beeinträchtigen. Die TPD-Messungen zeigen, dass oberhalb von 300 °C bei ausreichender Haltedauer alle Spezies desorbiert werden. Ein weiterer Effekt der Temperaturerhöhung könnte eine Veränderung der Zusammensetzung der Metallpartikeloberfläche sein. Die fein verteilten Eisen-Atome können mit steigender Temperatur ins Innere der Nickel-Atome migrieren. Dies würde erklären, wieso Ni_{10Fe2} bei hohen Temperaturen eine etwas höhere Aktivität als Ni_{10Heptan} aufweist. Bei Ni_{10Fe4} dagegen trägt die höhere Eisen-Beladung zu einer stärkeren Verringerung der Nickel-Oberfläche bei. Die beginnende Migration von Eisen-Atomen reicht nicht aus, um diesen nachteiligen Effekt auszugleichen.

Die Temperaturerhöhung scheint einen großen Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften zu haben. Daher werden die drei Katalysatoren einer Alterungsphase von 10 h bei 500 °C unter Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Anschließend werden erneut der CO₂-Umsatz und die CH₄-Selektivität in einem Temperaturbereich von 175 °C bis 500 °C bestimmt.

Die Unterschiede in der Aktivität der einzelnen Katalysatoren werden nach längerem Einsatz in der Methanisierung deutlicher (Abb. 3.2a). Nach der Alterung zeigen die beiden bimetalischen Katalysatoren ab einer Temperatur von 250 °C höhere katalytische Aktivität als der monometallische Nickel-Katalysator Ni10_{Heptan}. Dabei scheint die höhere Eisen-Beladung von Ni10Fe4 bis zu einer Temperatur von 330 °C einen besonders positiven Einfluss auf die Aktivität zu haben. Bei höheren Temperaturen erzielt dagegen Ni10Fe2 die höheren Umsätze an CO₂. Bei 400 °C nähern sich alle drei Katalysatoren dem thermodynamischen Gleichgewicht an.

Die Selektivität ist bei niedrigen Temperaturen und CO₂-Umsätzen vergleichsweise gering. Der Katalysator mit der höchsten Eisen-Beladung weist mit 45 % den höchsten Wert auf. Mit steigendem Umsatz erreicht die CH₄-Selektivität der drei Katalysatoren oberhalb von 300 °C wieder Werte von 96 % bis 99 %.

Nach der Alterung hat die Gegenwart von Eisen einen deutlichen, positiven Effekt auf die Aktivität. Dies deutet darauf hin, dass sich die Struktur und Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche und damit die Art und Anzahl der aktiven Zentren während der Alterung verändern. Eine Migration der Eisen-Atome ins Nickel-Gitter kann zu einer Mischung der beiden Metalle führen. In theoretischen Berechnungen weisen Legierungen von Nickel und Eisen eine geringere Dissoziationsenergie für C–O-Bindungen auf als reine Nickel-Partikel.[145, 146] Dies könnte sich positiv auf die Katalysatoraktivität auswirken.

3.1.2. Aktivität nach thermischer Vorbehandlung

Eine Alterung von 10 h bei 500 °C unter Reaktionsbedingungen führt bei den bimetalischen Katalysatoren Ni10Fe2 und Ni10Fe4 zu einer Verbesserung der Aktivität. Im Gegensatz dazu sind bei den Katalysatoren ohne thermische Vorbehandlung zunächst nur geringe Unterschiede in der Aktivität zu beobachten. Daher soll im Folgenden untersucht werden, ob eine erneute Aktivierung der Katalysatoren direkt vor den Katalysatortests einen positiven Einfluss hat. Hierfür wurde der bimetalische Katalysator Ni10Fe2 *in situ* bei 250 °C, beziehungsweise 450 °C mit Wasserstoff aktiviert und anschließend in einem Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C getestet. Umsatz und Selektivität für die Methanisierung von Kohlendioxid wurden bei einem Druck von 6 bar und einer Eduktgaszusammensetzung von $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$ gemessen.

Eine Aktivierung des Katalysators direkt vor dem Katalysatortest hat nur einen sehr

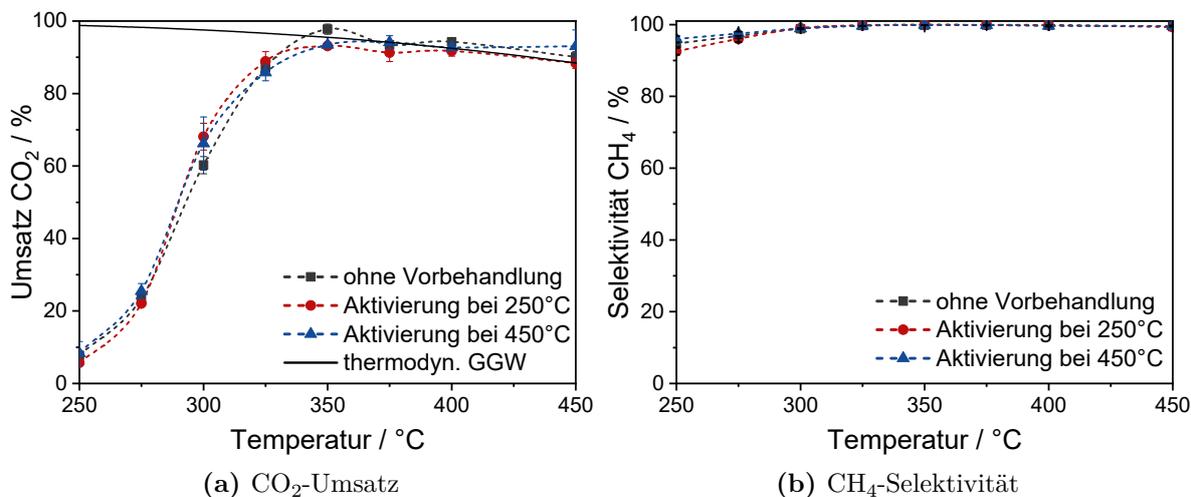


Abbildung 3.3.: CO_2 -Umsatz und CH_4 -Selektivität von Ni10Fe2 in Abhängigkeit der Temperatur ohne Vorbehandlung und nach Aktivierung in Wasserstoff für 90 min bei 250°C , beziehungsweise 450°C . Reaktionsbedingungen für die Methanisierung: $p = 6\text{bar}$, $Q = 50\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$.

geringen Einfluss auf die Aktivität (Abb. 3.3a). Dabei ist zwischen einer thermischen Vorbehandlung bei 250°C und bei 450°C in Wasserstoff kein Unterschied zu erkennen. Bei 300°C scheint die Vorbehandlung eine leichte Verbesserung der Aktivität zu bewirken, jedoch muss dieses Ergebnis unter Berücksichtigung des Messfehlers mit Vorsicht betrachtet werden. Auch bei der Selektivität sind kaum Unterschiede festzustellen (Abb. 3.3b). Bei 250°C beträgt die Methaneselektivität 92% bis 96% . Sie nimmt mit der Temperatur zu und erreicht Werte von 98% bis 100% .

Sowohl Eisen als auch Nickel weisen nach der Präparation der bimetallic Katalysatoren ein Elektronendefizit auf (Abschnitt 2.2.5). Da eine gezielte Aktivierung des bimetallic Katalysators keinen großen Einfluss auf dessen Performance hat, ist davon auszugehen, dass hauptsächlich die besonders reaktiven Atome an der Oberfläche der Metallpartikel oxidiert wurden. Diese können auch relativ leicht wieder reduziert werden, so dass hierfür die reduktiven Bedingungen der CO_2 -Methanisierung am Beginn des Katalysatortests auszureichen scheinen.

3.2. Stabilität der Nickel-Eisen-Katalysatoren

Die Rentabilität eines Katalysators ergibt sich nicht allein aus seiner katalytischen Aktivität und der erzielbaren Produktausbeute. Auch die Stabilität und die daraus resultierende Lebensdauer sind wichtige Faktoren. Die mechanische Stabilität wird unter anderem von der Wahl des Trägers und dem verwendeten Reaktortyp beeinflusst. Darüber hinaus kann die Leistungsfähigkeit eines Katalysators durch verschiedene deaktivierende Effekte mit der Zeit abnehmen. Dies wird als Langzeitstabilität bezeichnet und soll im Folgenden für die nach dem Konzept der SOMC/M dargestellten NiFe-Katalysatoren genauer untersucht werden.

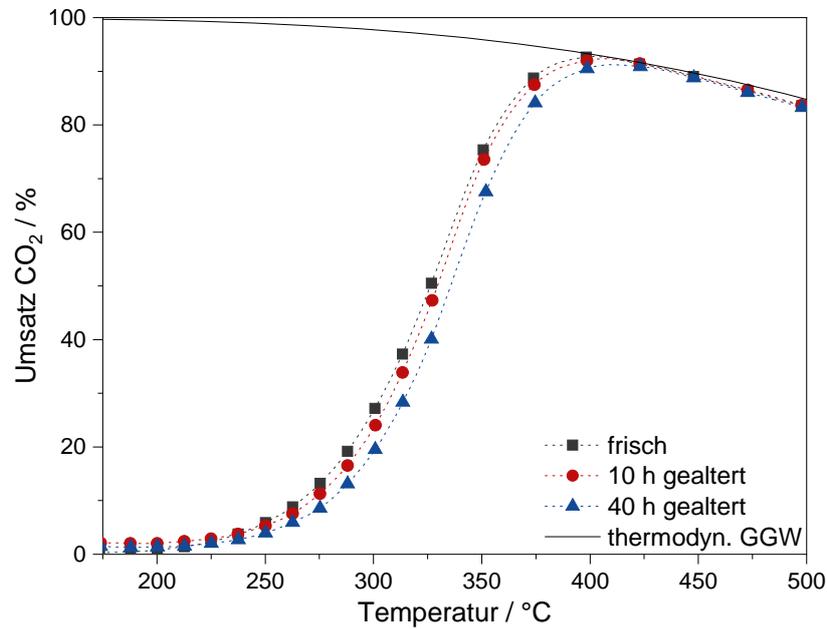
3.2.1. Alterung und Langzeitstabilität

Der Vergleichskatalysator Ni₁₀_{Heptan} und der bimetallische Katalysator Ni₁₀Fe₄ werden unter harten Methanisierungsbedingungen bei hoher Temperatur und erhöhtem Druck getestet. Hierfür werden die Katalysatoren zwei Alterungsphasen im thermodynamischen Gleichgewicht bei 500 °C unterzogen. Zu Beginn sowie nach einer Alterungszeit von 10 h und 40 h wird jeweils die Aktivität in einem Temperaturbereich von 175 °C bis 500 °C getestet. Der CO₂-Umsatz wird bei einem Druck von 8 bar und einer Eduktgaszusammensetzung von $x_{Ar/H_2/CO_2} = 5/4/1$ gemessen.

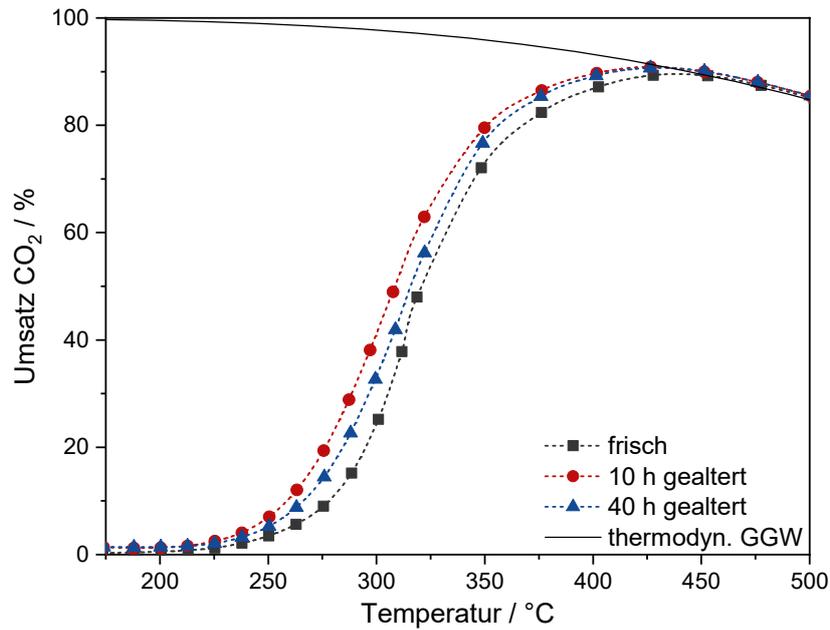
Beim monometallischen Nickel-Katalysator ist mit zunehmender Alterung bei 500 °C unter Reaktionsbedingungen eine Abnahme der katalytischen Aktivität zu beobachten (Abb. 3.4a). Während der frische Katalysator bereits bei einer Temperatur von 325 °C einen Umsatz von 50 % erreicht, wird nach Alterung über eine Dauer von 10 h bereits eine Temperatur von 330 °C und nach Alterung für 40 h eine Temperatur von 335 °C für den gleichen Umsatz an CO₂ benötigt.

Ein Grund für die stetige Abnahme der Aktivität mit zunehmender Alterungsdauer kann ein durch Sintern verursachtes Wachstum der Metallpartikel sein. Dadurch nimmt die Metalloberfläche und damit auch die Zahl der aktiven Zentren ab. Eine weitere mögliche Ursache sind Kohlenstoff-Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche.[147] Auch die Bildung von Ni^{II} in Form von NiO, NiCO₃ oder durch Migration der Nickel-Atome in den Aluminiumoxid-Träger könnte zu einer Abnahme der Aktivität beitragen.[92]

Durch die gezielten Abscheidung von Eisen ändert sich die Stabilität des Katalysators.



(a) Ni10Heptan



(b) Ni10Fe4

Abbildung 3.4.: CO₂-Umsatz des Nickel-Vergleichskatalysators und des Eisen-dotierten Katalysators Ni10Fe4 in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 150\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$. Die Alterung erfolgt bei 500 °C.

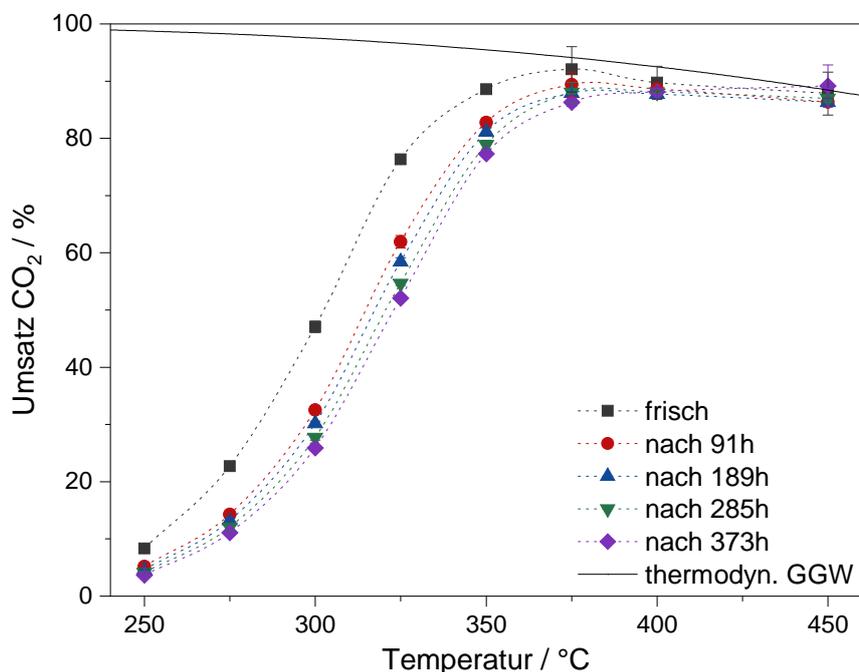
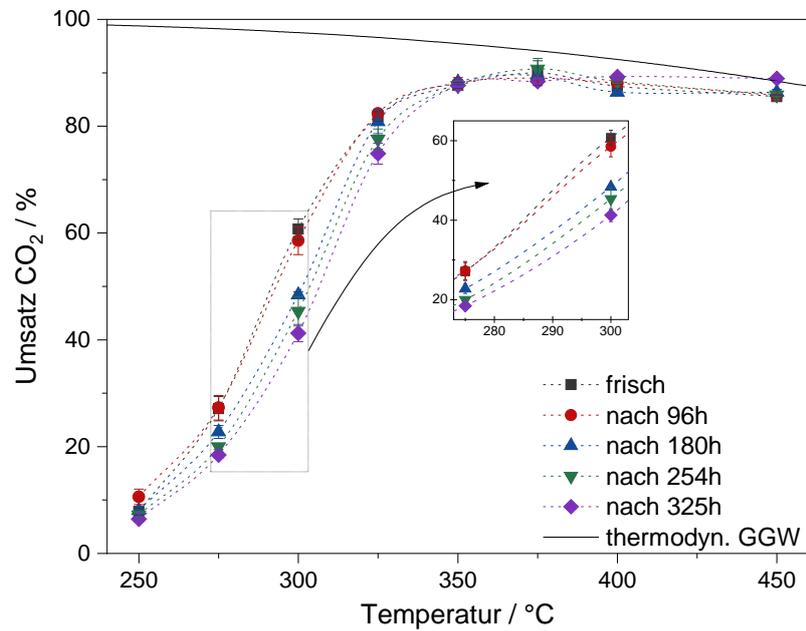


Abbildung 3.5.: CO₂-Umsatz von Ni10_{Heptan} in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 6\text{bar}$, $Q = 50\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$. Die Alterung erfolgt bei 450 °C.

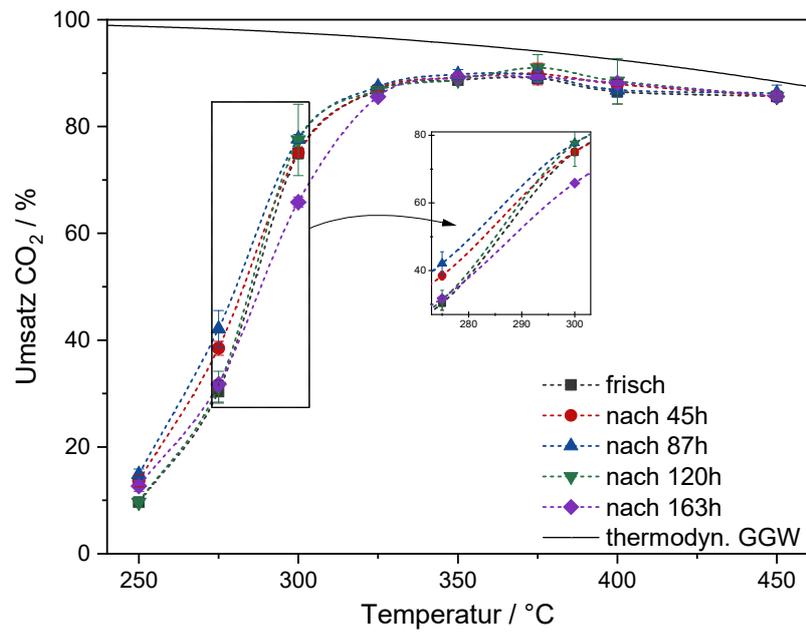
Bei Ni10Fe4 ist nach einer Alterungsdauer von 10 h eine Zunahme der Aktivität zu erkennen (Abb. 3.4b). Der frische Katalysator erreicht einen CO₂-Umsatz von 50 % bei einer Temperatur von 320 °C während nach zehnstündiger Alterung nur noch 310 °C benötigt werden. Nach weiterer Alterung sinkt die Aktivität wieder, ist jedoch auch nach 40 h bei 500 °C noch etwas höher als beim frischen Katalysator. Die Temperatur, die für einen Umsatz von 50 % benötigt wird, beträgt 315 °C und ist damit immer noch 10 K geringer als bei Ni10_{Heptan} vor Alterung. Insgesamt ist durch die Gegenwart von Eisen eine deutliche Erhöhung der Langzeitstabilität des Katalysators zu beobachten.

In einer zweiten Versuchsreihe werden die Katalysatoren bei etwas milderen Bedingungen aber über einen längeren Zeitraum einer Alterung unterzogen. Letztere erfolgte unter einem Druck von 6 bar, einer Temperatur von 450 °C. Das Eduktgas wird nicht mit Argon verdünnt und hat eine stöchiometrische Zusammensetzung von $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$. Zwischen den Alterungsphasen wird der CO₂-Umsatz in einem Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C bestimmt.

3. Katalytische Eigenschaften der Modellkatalysatoren



(a) Ni₁₀Fe₂



(b) Ni₁₀Fe₄

Abbildung 3.6.: CO₂-Umsatz der bimetallicen Katalysatoren in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 6\text{bar}$, $Q = 50\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$. Die Alterung erfolgt bei 450 °C.

Der temperaturabhängige Umsatz des reinen Nickel-Katalysators Ni10_{Heptan} nach den jeweiligen Alterungsphasen ist in Abb. 3.5 dargestellt. Es ist der gleiche Trend erkennbar wie beim ersten Alterungsversuch über 40 h bei 500 °C und 8 bar. Mit zunehmender Gesamtdauer nimmt die Aktivität des Katalysators ab. So wird beim frischen Katalysator eine Temperatur von 300 °C für einen CO₂-Umsatz von 50 % benötigt, während nach insgesamt 373 h erst bei einer Temperatur von 320 °C der gleiche Umsatz erreicht wird.

Im Vergleich dazu ist bei dem bimetallicen Katalysator Ni10Fe2 während der ersten 96 h kaum eine Veränderung der Aktivität zu beobachten (Abb. 3.6a). Erst bei weiterer Alterung ist eine Abnahme zu erkennen. Einen Umsatz von 50 % erreicht der frische Katalysator bei einer Temperatur von 290 °C. Nach 325 h Einsatz in der Methanisierung müssen für den gleichen Umsatz 16 K mehr aufgebracht werden.

Beim Katalysator mit der höchsten Eisen-Beladung Ni10Fe4 ist ebenfalls ein deutlicher Einfluss von Eisen auf die Langzeitstabilität zu erkennen (Abb. 3.6b). Hier ist ebenfalls zunächst eine Erhöhung der Katalysatoraktivität zu beobachten. Erst nach 120 h sinkt die Aktivität wieder auf das gleiche Niveau wie beim frischen Katalysator. Eine weitere Alterung führt zu einer Abnahme der Aktivität. Aufgrund technischer Schwierigkeiten konnte für Ni10Fe4 keine weitere Aktivitätsmessung nach einer Dauer von mehr als 200 h erhalten werden. Die für einen Umsatz von 50 % benötigte Temperatur ist nach 163 h von 280 °C auf 288 °C angestiegen. Bei Ni10Fe2 beträgt der Unterschied über einen Zeitraum von 180 h ebenfalls 8 K, während der Nickel-Katalysator eine Zunahme von 15 K aufweist.

3.2.2. Charakterisierung der gealterten Katalysatoren

Die hohen Temperaturen, der erhöhte Druck sowie die Gegenwart von Wasserdampf während der Methanisierung von CO₂ können die Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren auf unterschiedlichste Weise beeinflussen und verändern. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten NiFe-Katalysatoren zeigen im Vergleich zum monometallicen Ni-Katalysator sowohl eine höhere Aktivität als auch eine deutlich bessere Langzeitstabilität, wobei die Aktivität durch den Einsatz in der Katalyse zunächst noch weiter zunimmt. Im Folgenden soll daher untersucht werden welche Änderungen im Katalysator während der Methanisierung stattfinden.

Der Katalysator Ni10Fe2 wird für eine Dauer von 12 h unter Reaktionsbedingungen ($p = 6\text{ bar}$, $Q = 50\text{ L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$) einer Temperatur von 450 °C ausgesetzt. Nach

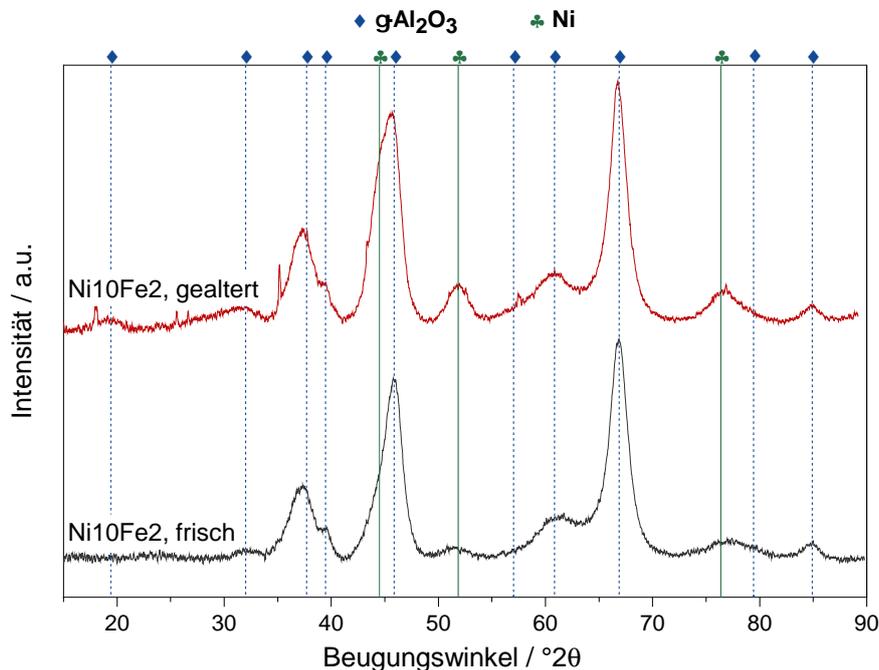


Abbildung 3.7.: Röntgendiffraktogramm (Cu-K α -Strahlung) von Ni10Fe2 vor und nach Einsatz in der CO $_2$ -Methanisierung ($p = 6\text{ bar}$, $Q = 50\text{ L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$, 12 h Alterung bei 450 °C).

der Alterungsphase wird der Katalysator mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Im Vergleich zum frischen Katalysator sind nach dem Einsatz in der Methanisierung nur geringfügige Änderungen zu erkennen (Abb. 3.7).

Es sind die charakteristischen Reflexe für Aluminiumoxid (19,4°, 32,0°, 37,5°, 39,4°, 45,7°, 60,8°, 66,7°, 79,4° und 84,9°) und Nickel (44,5°, 51,9° und 76,5°) zu sehen. Im Vergleich zum frischen Katalysator ist die Intensität der Nickel-Reflexe größer. Für die mittlere Kristallitgröße ergibt sich ein Wert von 12,6 nm. Die Partikel sind größer als beim ungenutzten Katalysator (8,2 nm). Es ist davon auszugehen, dass die Nickel-Partikel unter den gewählten Bedingungen zu Sintern beginnen. Ein weiterer Grund für die Änderung der Kristallitgröße könnte jedoch auch die Migration von Eisen-Atomen ins Nickel-Gitter sein. Dies würde auch die Steigerung der katalytischen Aktivität nach einer Alterungsdauer von 12 h besser erklären. Aufgrund der ähnlichen Kristallstruktur und der bei Nanopartikeln üblichen sehr breiten Reflexe ist eine Unterscheidung von Nickel-Partikeln und Partikeln einer NiFe-Legierung im Röntgendiffraktogramm sehr schwierig.

Änderungen in der Zusammensetzung der Nanopartikel, wie die Bildung einer Legierung, haben auch einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften. Daher werden von dem für 12 h gealterten Katalysator Ni₁₀Fe₂ FMR-Spektren aufgenommen und mit denen des frischen Katalysators verglichen.

Nach der Alterung ist mit zunehmender Temperatur eine leichte Verschiebung des Resonanzsignals zu niedrigerem magnetischen Feld zu beobachten (Abb. 3.8). Die absolute Intensität der Signale (Magnetisierung) ist beim gealterten Katalysator mehr als doppelt so hoch wie beim frischen Katalysator und damit auch sehr viel größer als beim reinen Nickel-Katalysator (Anhang A.4).

Beide Proben zeigen in einem Temperaturbereich von -140°C bis -80°C eine Zunahme der Intensität. Im Vergleich zum frischen Katalysator ist die thermomagnetische Kurve zu höheren Temperaturen verschoben (Abb. 3.9b). Die Abschätzung der Curie-Temperatur ergibt für den frischen Katalysator einen Wert von $T_C = 270^{\circ}\text{C}$. Die Alterung bewirkt eine Zunahme der Curie-Temperatur auf $T_C = 365^{\circ}\text{C}$ und ist damit wieder in der Größenordnung von reinem Nickel ($T_C(\text{Ni}) = 354^{\circ}\text{C}$).^[137] Unter den hydrothermalen Bedingungen während der Methanisierung können die Metallatome beginnen zu migrieren. Eine Folge davon ist die Zunahme der Partikelgröße, die im vorhergehenden Abschnitt bereits im Zusammenhang mit der Röntgendiffraktometrie diskutiert worden ist. Bei Nanopartikeln hat die Größe unmittelbar Einfluss auf den temperaturabhängigen Verlauf der Magnetisierung (Abschnitt 6.2.1). Neben dem Partikelwachstum können unter Reaktionsbedingungen auch strukturelle Veränderungen stattfinden, die sich ebenfalls auf die magnetischen Eigenschaften auswirken.

Unterhalb von 0°C zeigt der gealterte gegenüber dem frischen Katalysator eine größere Linienbreite (Abb. 3.9a). Bei einer Temperatur von -140°C ist die Linienbreite mehr als doppelt so groß. Die Linienbreite zu Beginn der Messung ist nach der Alterung auch größer als beim reinen Nickel-Katalysator. Dies ist vor dem Einsatz in der Katalyse nicht der Fall. Mit steigender Temperatur nähern sich die Werte für die beiden Proben immer mehr an und erreichen bei 0°C beide eine Linienbreite von 33 mT. Bei weiterer Temperaturerhöhung erreicht die Linienbreite der gealterten Katalysatorprobe ein konstantes Niveau, während bei der frischen Probe ein leichter Anstieg zu erkennen ist. Neben der größeren Linienbreite weisen die Kurven des gealterten Katalysators zudem eine stärkere Verzerrung der Lorentz-Kurve auf. Die magnetische Anisotropie ist größer

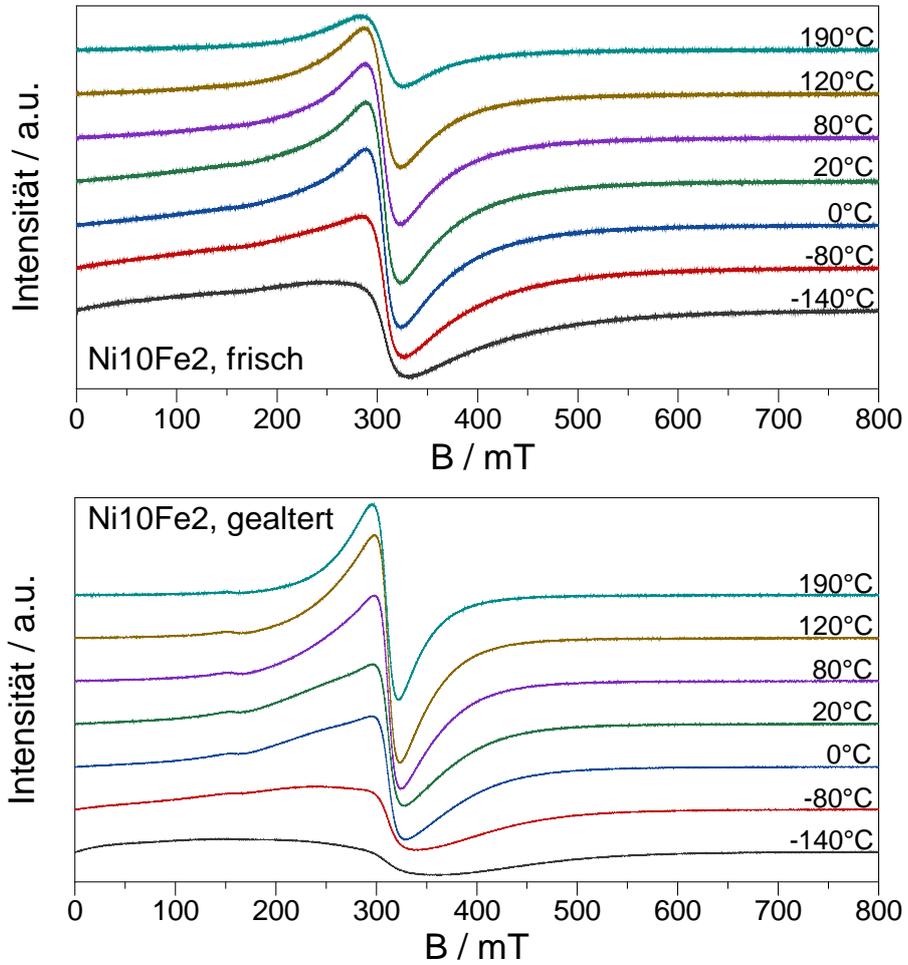


Abbildung 3.8.: FMR-Spektren von Ni₁₀Fe₂ vor und nach Einsatz in der CO₂-Methanisierung ($p = 6\text{ bar}$, $Q = 50\text{ L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$, 12 h Alterung bei 450 °C).

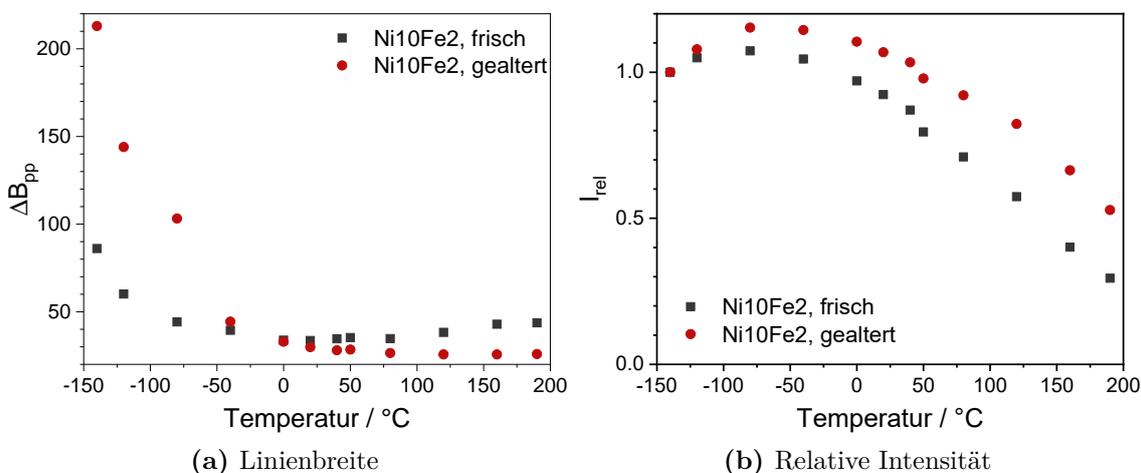


Abbildung 3.9.: Linienbreite und relative Intensität der FMR-Spektren von Ni₁₀Fe₂ vor und nach Alterung in der Katalyse ($p = 6$ bar, $Q = 50 \text{ L g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$, 12 h Alterung bei 450 °C).

als bei der frischen Proben. Die insgesamt sehr deutlichen Änderungen der magnetischen Eigenschaften deuten auf signifikante Veränderungen der bimetallicen Nanopartikel hin. Die Zunahme der Linienbreite bei niedrigen Temperaturen könnte auf die Bildung einer Nickel-Eisen-Legierung hinweisen.[148]

Um weitere Informationen über die Veränderungen des Katalysators unter Katalysebedingungen zu erhalten, wurde der bimetalliche Katalysator Ni₁₀Fe₄ über einen Zeitraum von 12 h und 14 d bei 450 °C gealtert (Reaktionsbedingungen: $p = 6$ bar, $Q = 50 \text{ L g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$). Anschließend wurde die gealterten Katalysatoren mittels Röntgenadsorptionsspektroskopie untersucht und mit dem frischen Katalysator verglichen.

Das an der Eisen-Kante aufgenommene XANES-Spektrum des frischen Katalysators deutet auf eine fein verteilte Abscheidung von Eisen auf der Nickel-Oberfläche in Form isolierter Komplexe (oder sehr kleiner Cluster) hin, da keine Hinweise auf eine ausgeprägte Fernordnung zu erkennen sind. Nach der Alterung jedoch werden an der Kante und nach der Whiteline Schultern sichtbar (Abb. 3.10b). Diese könnten ein Hinweis auf eine Aggregation der Eisen-Atome und/oder die Bildung von FeO sein.[92] Die hohen Temperaturen während der Katalyse begünstigen Partikelwachstum, zudem wird während der Methanisierung auch Wasser gebildet. Dies kann zur Entstehung von FeO beitragen.

An der Nickel-Kante sind nach der Alterung ebenfalls Änderungen sichtbar, die auf

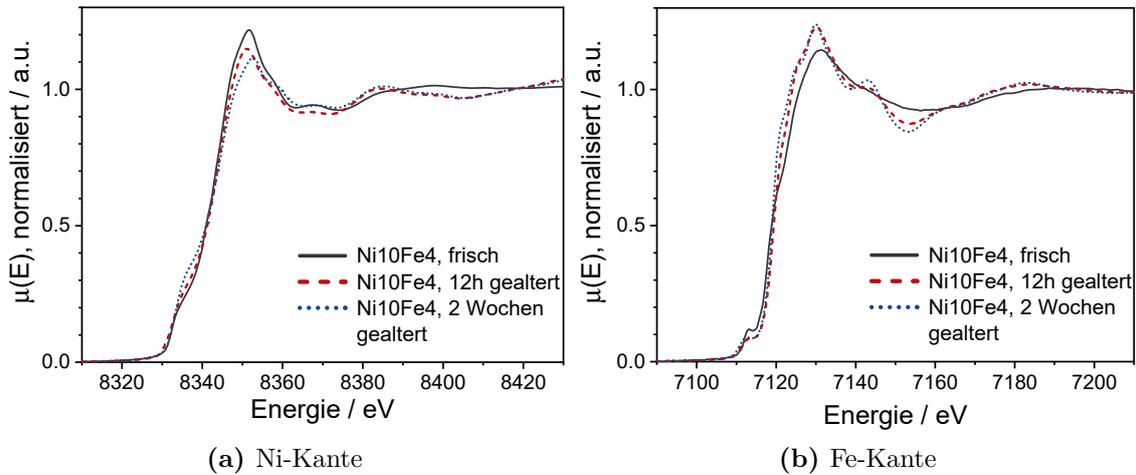


Abbildung 3.10.: XANES-Spektren von Ni10Fe4 vor und nach Alterung unter Methanisierungsbedingungen ($p = 6\text{bar}$, $Q = 50\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$; Alterung für 12 h und 14 d bei 450°C).

eine leichte Abnahme des Elektronendefizits am Nickel hinweisen (Abb. 3.10a). Die elektronischen Eigenschaften der Nickel-Atome können dabei durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden. Zum einen könnte Nickel durch die Gegenwart von Wasserstoff weiter reduziert werden. Andererseits kann auch die Wechselwirkung mit den Eisen-Atomen zu einer etwas höheren Elektronendichte am Nickel führen.

Auch in den EXAFS-Spektren nach Fourier-Transformation sind deutliche Veränderungen erkennbar. An der Nickel-K-Kante steigt die Intensität des Signals bei $2,2\text{Å}$ stark an (Abb. 3.11a). Dies weist auf eine Zunahme an Nachbarn und damit Partikelwachstum hin. Eine Unterscheidung, ob diese Nachbarn aus Eisen- oder Nickel-Atomen bestehen ist nicht möglich.

Die Messung an der Eisen-Kante führt zu einer Zunahme der Intensität der ersten Schale bei $1,5\text{Å}$. Dies weist auf eine zunehmende Fernordnung oder eine höhere Anzahl an leichten Nachbarn, wie Sauerstoff, hin. Bei $2,9\text{Å}$ ist nach der Alterung ebenfalls eine sehr deutliche Zunahme der Signalintensität zu sehen. Dies könnte ebenfalls auf die Bildung von FeO-Clustern hinweisen. Auch die Entstehung von $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ -Clustern wäre möglich, da eine Unterscheidung der beiden Metalle in diesem Fall nicht realistisch ist.

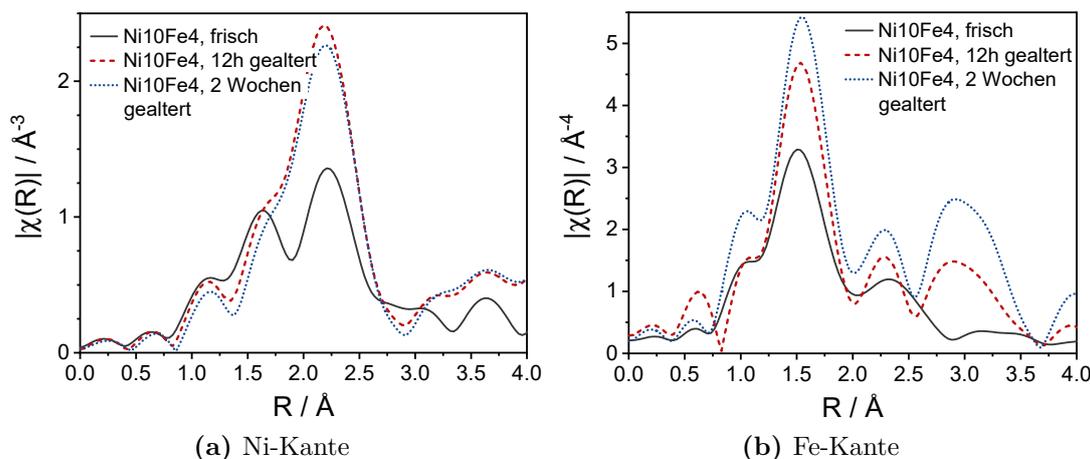


Abbildung 3.11.: Fourier-transformierte Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Analyse der kantennahen Feinstruktur (EXAFS)-Spektren von Ni10Fe2 vor und nach Alterung unter Methanisierungsbedingungen ($p = 6\text{ bar}$, $Q = 50\text{ L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$; Alterung für 12 h und 14 d bei $450\text{ }^\circ\text{C}$). Es wurden keine Korrekturen der Verschiebung in der Fourier-Transformation der EXAFS-Spektren angewendet, daher sind die tatsächlichen Abstände etwa $0,4\text{ \AA}$ länger als angegeben.

3.3. Zusammenfassung der katalytischen Eigenschaften

Die Gegenwart von Eisen hat sowohl auf die Aktivität als auch auf die Langzeitstabilität der Katalysatoren einen Einfluss, wobei eine deutliche Verbesserung der Aktivität erst nach 10 h bis 12 h unter Katalysebedingungen zu beobachten ist. Eine erneute Aktivierung der bimetallicen Katalysatoren über eine Dauer von 1,5 h in Wasserstoff unmittelbar vor der Katalyse zeigt keine signifikante Verbesserung der Aktivität. Die Veränderung auf der Katalysatoroberfläche, die zu der beobachteten Aktivitätssteigerung führen, scheinen erst durch eine längere Zeitdauer unter erhöhter Temperatur und/oder die eigentlichen Methanisierungsbedingungen abzulaufen.

Neben einer Steigerung der Aktivität wirkt sich die Gegenwart von Eisen insbesondere auf die Langzeitstabilität der Katalysatoren aus. Während die Temperatur, die für einen Umsatz von 50 % benötigt wird beim bimetallicen Katalysator Ni10Fe2 nach einer Alterungsdauer von 180 h nur um 8 K zunimmt, ist bei Ni10_{Heptan} eine Zunahme um 16 K zu beobachten. Die Alterung unter Katalysebedingungen führt zu deutlichen Veränderungen der Katalysatoreigenschaften. Röntgenadsorptionsmessungen deuten auf

die Entstehung von FeO-Clustern hin. Andererseits sind signifikante Änderungen der magnetischen Eigenschaften zu erkennen. Die deutliche Zunahme der Signalintensität und Linienbreite nach der Alterung kann nicht durch die Bildung von FeO erklärt werden. Vielmehr deuten diese Veränderungen auf die Bildung einer NiFe-Legierung hin. Dies könnte auch zu der nach 10 h bis 12 h beobachteten Aktivitätssteigerung führen. Diese überkompensiert zunächst den deaktivierenden Effekt des Sinterns, das bereits nach 12 h zu einem messbaren Wachstum der Partikel führt.

4. Vergleich der *Surface Organometallic Chemistry on Metals* mit der *Surface Redox Reaction*

Mit Hilfe der *Surface Redox Reaction* (SRR) können gezielt Metall-Atome durch die Atome eines anderen Metalls ersetzt werden, sofern letztere ein niedrigeres Reduktionspotential besitzen. Das zweite Metall befindet sich nach der Abscheidung in direkter Nachbarschaft zum Ausgangsmetall. Die SRR stellt daher eine weitere Methode für die gezielte Darstellung bimetallischer Modellkatalysatoren dar.

Thomas Burger entwickelte eine Präparationsmethode für Nickel-Eisen-Katalysatoren zur CO₂-Hydrierung.[149, 150] Die auf diese Weise dargestellten Modellkatalysatoren sollen im Folgenden mit den nach dem Vorbild der SOMC/M hergestellten verglichen werden.

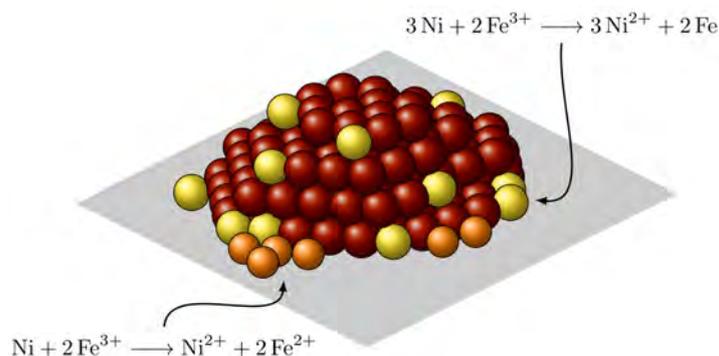


Abbildung 4.1.: Gezielte Dotierung eines aktivierten Nickel-Aluminiumoxid-Katalysators mit Eisen nach dem Konzept der *Surface Redox Reaction*. Grau: Al₂O₃-Träger, rot: Ni-Atome, gelb: Fe⁰-Atome, orange: Fe^{II}-Atome. Abbildung nach [149]

4.1. Ablauf und Kontrollierbarkeit der Präparation

Als Ausgangsstoff für die Darstellung von Nickel-Eisen-Katalysatoren mittels der SRR wird der aktivierte Nickel-Standardkatalysator (Abschnitt 2.1) verwendet. Dieser wird unter Ausschluss von Luft in Kontakt mit Fe^{III} -Ionen gebracht, die in Ethanol gelöst sind (Abb. 4.1). Die Fe^{III} -Ionen oxidieren einzelne Nickel-Atome und werden dabei selbst zu Fe^0 oder Fe^{II} reduziert. Die Ni^{II} -Ionen gehen in Lösung und werden nach einer Reaktionsdauer von 10 min durch Waschen mit entgastem Wasser entfernt. Abschließend wird der Katalysator *in vacuo* bei 250 °C getrocknet.

In Tabelle 4.1 sind die eingesetzten Mengen des Eisen-Precursors und die dabei erzielte Beladung für beide Methoden, die SRR und die SOMC/M, aufgetragen.

In beiden Fällen lässt sich die Eisen-Beladung über die Konzentration des Eisen-Precursors steuern. Die Stoffmenge an Eisen(III)-nitrat, die bei der SRR eingesetzt wird, ist deutlich größer als die Menge an Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II), die zur Abscheidung vergleichbarer Eisen-Mengen via SOMC/M benötigt wird. Um ein Nickel-zu-Eisen-Verhältnis von 3 zu erzielen wird bei der SOMC/M der 1,5-fache Überschuss an Eisen benötigt und bei der SRR ein 14-facher Überschuss. Ein signifikanter Teil der Fe^{III} -Ionen werden zu Fe^{II} reduziert, verbleiben in Lösung und werden letztlich beim Waschen entfernt. Es soll allerdings nicht verschwiegen werden, dass Eisen(III)-nitrat hinsichtlich der Anschaffungskosten, der Verfügbarkeit und der Handhabung einige Vorteile aufweist.

Die gezielte Abscheidung von Eisen nach dem Vorbild der SOMC hat keine Auswirkung auf die Nickel-Menge. Die leichte Änderung der Nickel-Beladung ist auf die Änderung der Gesamtmasse infolge der Eisen-Abscheidung und Messungenauigkeiten zurückzuführen. Im Gegensatz dazu wirkt sich die SRR auch auf die Nickel-Beladung aus. Pro abgeschiedenem Eisen-Atom werden etwa drei Nickel-Atome entfernt (Austauschverhältnis $\Delta N(\text{Fe})/\Delta N(\text{Ni}) = 0,3$). Während der Nickel-Standardkatalysator noch eine Nickel-Beladung von 11 Gew.-% hat, sind es bei Ni_5Fe_2 nur noch 5,3 Gew.-%.

Dies könnte auch eine Ursache für die stärkere Abnahme der Nickel-Oberfläche im Vergleich zu den via SOMC/M dargestellten Katalysatoren sein. Bei letzteren sinkt die Metalloberfläche bei einem Nickel-zu-Eisen-Verhältnis von 3 von ursprünglich $10,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf einen Wert von $6,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Im Falle der SRR beträgt die Metalloberfläche nach der Eisen-Abscheidung nur noch ein Drittel des ursprünglichen Wertes.

Bei beiden Methoden deutet die Abnahme der Nickel-Oberfläche zudem darauf hin,

Tabelle 4.1.: Menge des eingesetzten und des abgeschiedenen Eisens, sowie die Beladung an Eisen und Nickel bezogen auf die Masse an Standardkatalysator.

<i>Methode</i>	<i>Probe</i>	$n_{\text{eing.}}(\text{Fe})$ $\text{mmol g}_{\text{Kat}}^{-1}$	$c_{\text{eing.}}(\text{Fe})$ mmol L^{-1}	$w_{\text{Kat}}(\text{Ni})$ $\text{Gew.}\%$	$w_{\text{Kat}}(\text{Fe})$ $\text{Gew.}\%$	$r_{\text{Ni/Fe}}$ mol mol^{-1}	S_{Ni} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	S_{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
SRR	Ni11EtOH	–	–	11,0	–	–	7,7	182
	Ni9Fe0.5	0,39	12,87	8,7	0,5	17,2	7,3	186
	Ni7Fe1	2,42	80,20	6,6	1,0	6,0	5,2	192
	Ni5Fe2	4,47	148,52	5,3	1,8	2,8	2,3	199
SOMC/M	Ni/Al ₂ O ₃	–	–	10,6	–	–	10,7	178
	Ni10Fe1	0,26	6,56	10,0	1,4	7,1	–	–
	Ni10Fe2	0,43	10,69	9,3	1,8	5,0	7,0	168
	Ni10Fe4	0,80	19,98	9,7	2,8	3,3	6,1	169

dass die Eisen-Atome, wie beabsichtigt, gezielt auf den Nickel-Partikeln abgeschieden werden.

Die mittels BET ermittelte Gesamtoberfläche nimmt bei der SOMC/M mit steigender Eisen-Beladung geringfügig ab, während infolge der SRR eine leichte Zunahme zu beobachten ist. T. Burger führt die Zunahme auf die Entstehung und Freisetzung von NO_x während der Trocknung zurück.[149]

4.2. Zusammensetzung und Oxidationszustand

Ziel der beiden untersuchten Methoden zur Darstellung von Modellkatalysatoren ist es, die Eisen-Atome in direkten Kontakt mit den Nickel-Atomen zu bringen. Die Eigenschaften der Katalysatoren werden allerdings nicht nur durch die Lage der Metallatome zueinander bestimmt, sondern auch durch deren Oxidationszustand.

In Abb. 4.2 sind die TPR-Profile der bimetallicen Katalysatoren dargestellt. Die beiden via SRR dargestellten Katalysatoren Ni7Fe1 und Ni5Fe2 unterscheiden sich deutlich von den beiden mittels SOMC/M hergestellten Katalysatoren Ni10Fe2 und Ni10Fe4. Bei Ni7Fe1 und Ni5Fe2 ist unterhalb von 250 °C keine Reduktion zu beobachten. Die Signale zeigen die stufenweise Reduktion von Fe^{III} -Spezies. Das erste Signal bei 330 °C deutet auf die Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} hin. Die Schulter bei 420 °C entspricht der weiteren Reduktion zu Fe^0 .

Auch die mittels des SOMC/M-Ansatzes hergestellten Katalysatoren weisen Signale auf, die mit der stufenweisen Reduktion von Fe^{III} -Spezies übereinstimmen. Der Anteil der Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} ist dabei insbesondere für Ni10Fe2 deutlich geringer als der Anteil der Fe^{II} -Spezies, die zu Fe^0 reduziert werden. Ein weiterer deutlicher Unterschied ist, dass bei den SOMC/M-Katalysatoren bereits unterhalb von 250 °C ein Reduktionssignal zu erkennen ist, der auf leicht reduzierbare NiO-Oberflächenspezies hinweist (Abschnitt 2.2.5).

Insgesamt scheinen die Metallpartikel infolge der Eisen-Abscheidung mittels der SRR ein größeres Elektronendefizit aufzuweisen. Möglicherweise führt die Zersetzung von Nitrat-Resten oder auch das Waschen mit Wasser zu einer stärkeren Oxidation der Metalle.

4. Vergleich der SOMC/M mit der SRR

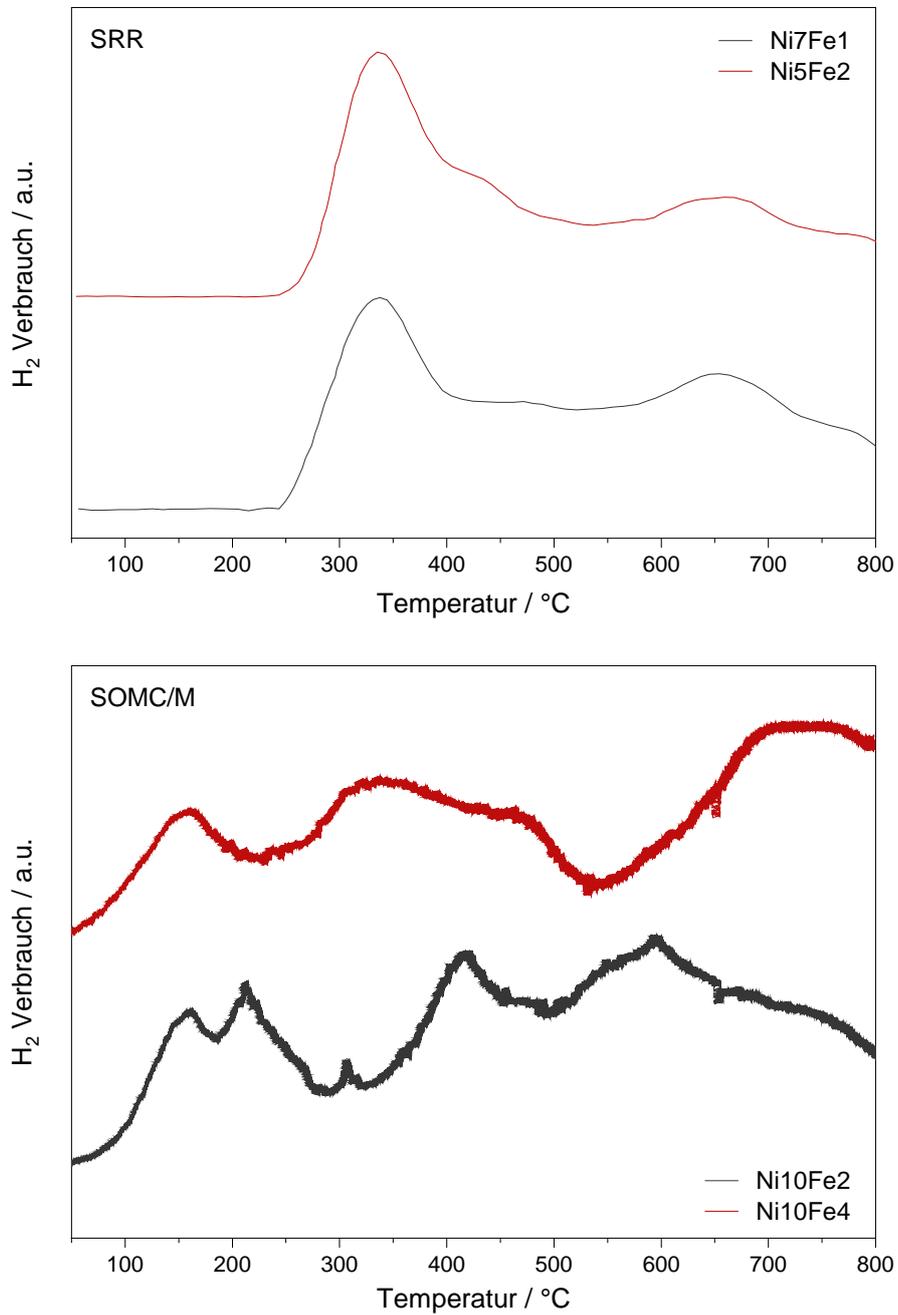


Abbildung 4.2.: H₂-Verbrauch während der TPR der mittels SRR dargestellten Katalysatoren Ni7Fe1 und Ni5Fe2 (oben), sowie der mittels SOMC/M gewonnenen Katalysatoren Ni10Fe2 und Ni10Fe4 (unten).

4.3. Magnetische Eigenschaften

In Abschnitt 2.2.4 wurden die magnetischen Eigenschaften von Ni₁₀Fe₂ und Ni₁₀Fe₄ mittels FMR-Spektroskopie untersucht und mit denen des monometallischen Nickel-Standardkatalysators verglichen. Die Gegenwart von Eisen führt zu deutlichen Veränderungen in den magnetischen Eigenschaften. Neben einem Anstieg der absoluten Signalintensität, sind eine Änderung des temperaturabhängigen Verlaufs der relativen Intensität und eine Abnahme der Linienbreite im Temperaturbereich von $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erkennen.

Im Folgenden sollen die magnetischen Eigenschaften des SRR-Katalysators Ni₅Fe₂ untersucht und mit denen des SOMC/M-Katalysators Ni₁₀Fe₄ und des Nickel-Standardkatalysators verglichen werden. Die beiden bimetalischen Katalysatoren weisen jeweils ein Nickel-zu-Promotor-Verhältnis von 3 auf.

Es werden von allen drei Proben FMR-Spektren in einem Temperaturbereich von $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen (Abb. 4.3). Mit abnehmender Temperatur ist beim Nickel-Standardkatalysator eine leichte Verschiebung des Resonanzsignals zu niedrigerer magnetischer Feldstärke zu beobachten. Bei den beiden bimetalischen Proben ist dagegen keine Verschiebung zu erkennen. Zudem nimmt bei allen drei Proben mit abnehmender Temperatur der Grad an Symmetrie des Resonanzsignals ab.

Der Verlauf der relativen Intensität ist ein Maß für die Magnetisierung der Metallpartikel. Die thermomagnetischen Kurven der beiden bimetalischen Katalysatoren weisen deutliche Unterschiede zu der des monometallischen Nickel-Katalysators auf (Abb. 4.4). Bei letzterer steigt der Wert der relativen Intensität zunächst mit der Temperatur an, erreicht bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sein Maximum bei 1,63 und fällt anschließend wieder ab. Bei einer Temperatur von $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt die relative Intensität mit einem Wert von 1,05 immer noch etwas über dem Ausgangsniveau. Die bimetalischen Katalysatoren weisen zunächst einen relativ ähnlichen Verlauf auf. Die Abweichung des Datenpunkts bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ für Ni₁₀Fe₄ wurde an anderer Stelle bereits diskutiert und ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen Fehler in der Messung zurückzuführen (Abschnitt 2.2.4). Bei Gegenwart von Eisen ist ebenfalls ein Anstieg der relativen Intensität zu beobachten. Mit einem Maximum von 1,08 bei einer Temperatur von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ fällt der Anstieg für Ni₅Fe₂ allerdings deutlich geringer aus als beim reinen Nickel-Katalysator. Oberhalb von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ unterscheiden sich die bimetalischen Proben zunehmend. Bei einer Temperatur von $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht die relative Intensität von Ni₅Fe₂ einen Wert von 0,68. Bei dem nach dem

4. Vergleich der SOMC/M mit der SRR

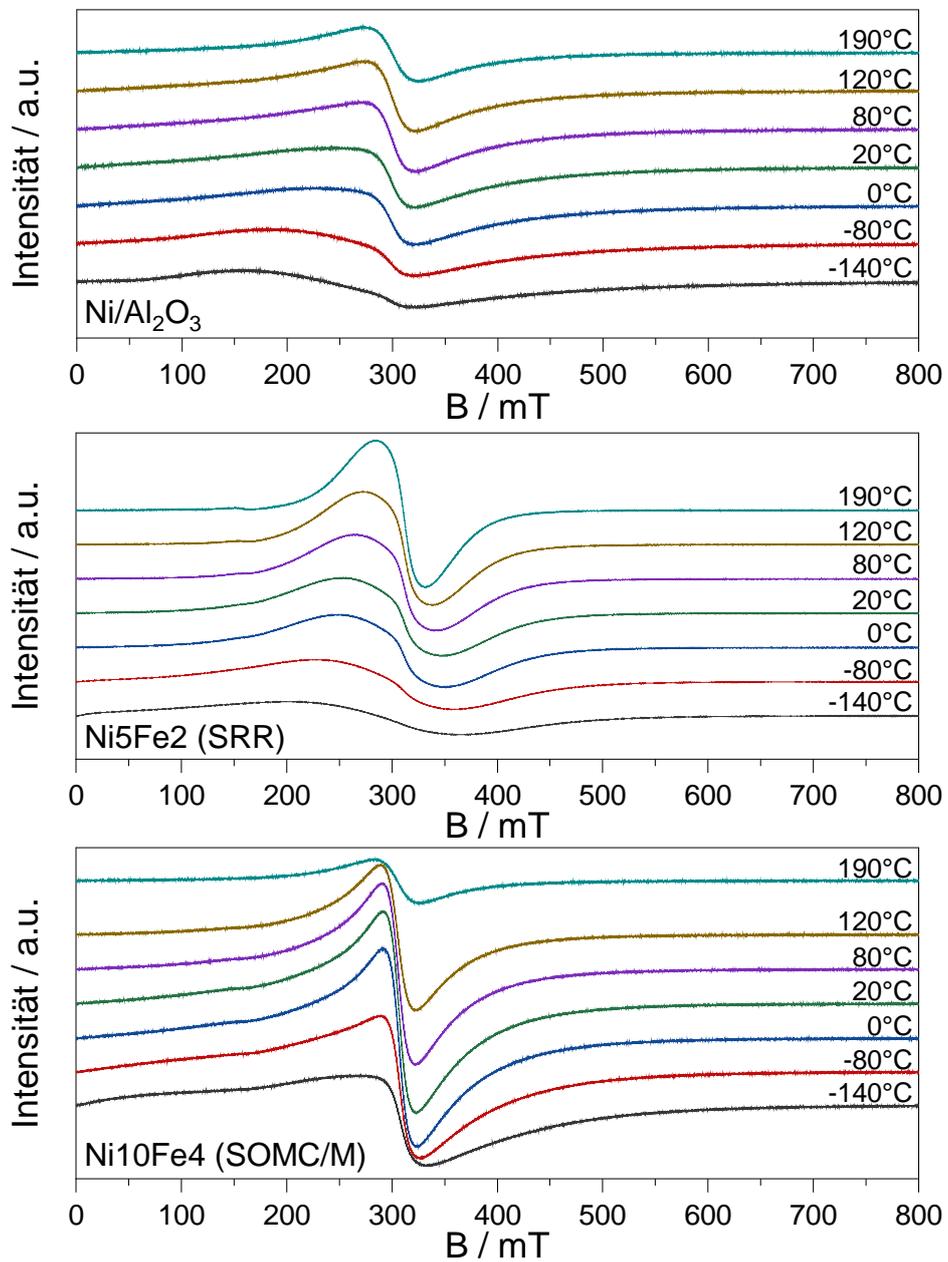


Abbildung 4.3.: FMR-Spektren des Nickel-Standardkatalysators und der bimetallicen Katalysatoren Ni₁₀Fe₄ und Ni₅Fe₂.

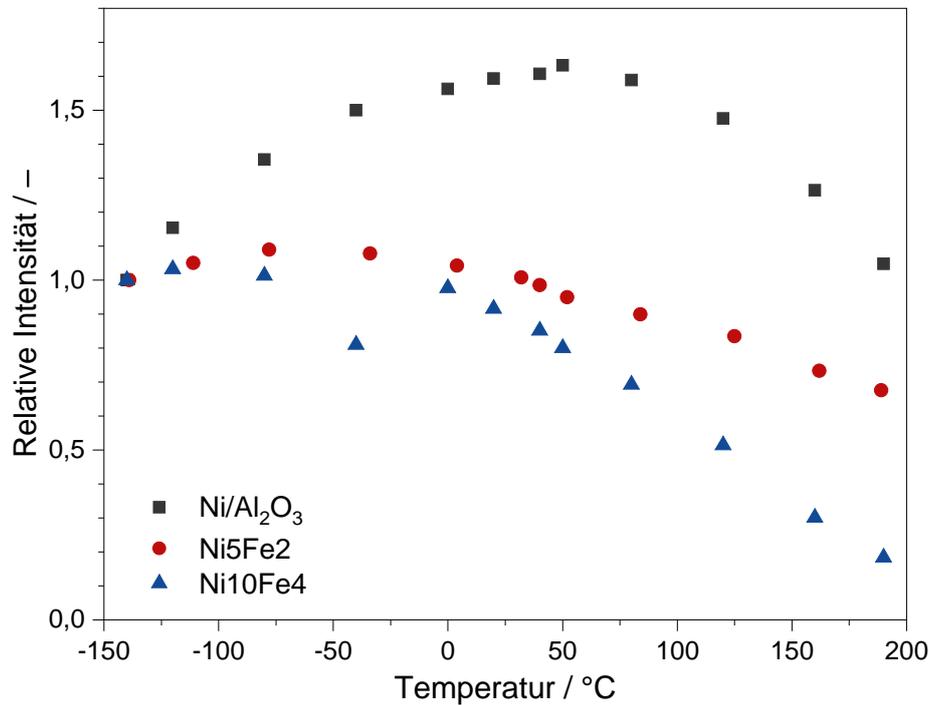


Abbildung 4.4.: Verlauf der relativen Intensität der FMR-Spektren von Ni/Al₂O₃, Ni10Fe4 und Ni5Fe2 in Abhängigkeit der Temperatur.

Vorbild der SOMC/M dargestellten Katalysator Ni10Fe4 sinkt die relative Intensität dagegen auf einen Wert von 0,18 ab. Die thermomagnetische Kurve von Ni5Fe2 weist bei 50 °C einen Knick auf. Dies deutet darauf hin, dass mindestens zwei unterschiedliche ferromagnetische Spezies vorliegen.[136] Aus dem ersten Teil der Kurve von Ni5Fe2 wird eine Curie-Temperatur von 377 °C abgeschätzt. Dies liegt etwas über dem des Nickel-Standardkatalysators ($T_C(\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3) = 365^\circ\text{C}$) aber deutlich höher als im Fall von Ni10Fe4 ($T_C(\text{Ni10Fe4}) = 230^\circ\text{C}$). Aus dem zweiten Teil der Kurve lässt sich ein Wert von 460 °C abschätzen. Dieser deutlich höhere Wert deutet darauf hin, dass bei der weiteren entstandenen Spezies Eisen ($T_C(\text{Fe}) = 770^\circ\text{C}$, $T_C(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 585^\circ\text{C}$) einen größeren Beitrag zu den magnetischen Eigenschaften liefert.[137] Im vorhergehenden Abschnitt wurde anhand der Unterschiede in den TPR-Profilen bereits gezeigt, dass die Herstellungsmethode einen großen Einfluss auf die Zusammensetzung hat. Die kleinere Curie-Temperatur von Ni10Fe4 könnte auch auf die Gegenwart von adsorbierten Spezies wie Wasserstoff

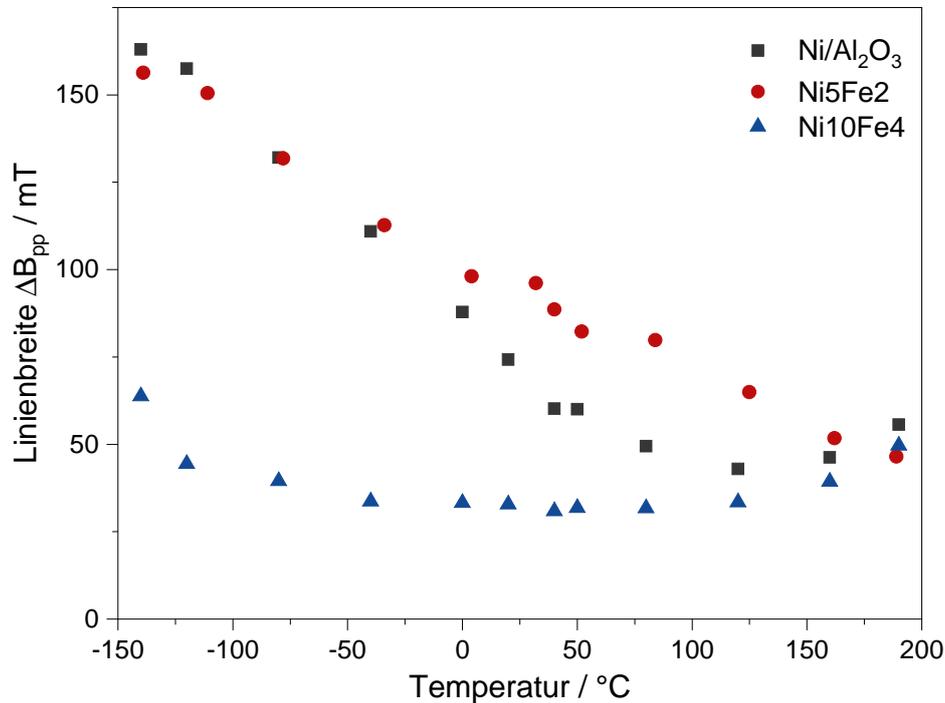


Abbildung 4.5.: Verlauf der Linienbreite der FMR-Spektren von Ni/Al₂O₃, Ni10Fe4 und Ni5Fe2 in Abhängigkeit der Temperatur.

und Lösemittelresten oder die Entstehung von Ni^{II} zurückzuführen sein. Ni5Fe2 wird nach der Synthese *in vacuo* bei 250 °C getrocknet, dabei können Lösemittelreste von der Oberfläche desorbieren und es wird ein höherer Wert für die Curie-Temperatur ermittelt.

In Abb. 4.5 ist der Verlauf der Linienbreite in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Ni5Fe2 weist bei einer Temperatur von -140 °C eine Linienbreite von 156 mT auf. Mit steigender Temperatur nimmt die Linienbreite ab und erreicht bei 190 °C einen Wert von 46 mT. Der Verlauf ähnelt damit zunächst stark dem des Nickel-Standardkatalysators. Oberhalb einer Temperatur von 0 °C fallen die Werte für den monometallischen Katalysator etwas stärker ab, erreichen ein Minimum von 43 mT bei einer Temperatur von 120 °C. Anschließend ist ein leichter Anstieg der Linienbreite zu beobachten, sodass bei einer Temperatur von 190 °C ein Wert von 56 mT erreicht wird. Der Katalysator Ni10Fe4 weist bereits zu Beginn deutlich kleinere Werte auf. Die Linienbreite sinkt von anfänglich 44 mT bei -140 °C auf einen Wert von 31 mT bei 40 °C und steigt anschließend wieder auf 50 mT bei einer Temperatur von 190 °C an. Die Abscheidung nach dem Vorbild der

SOMC/M führt zu einer Abnahme der magnetischen Anisotropie. Im Fall der SRR ist die magnetische Anisotropie deutlich größer und ähnelt in ihrem Verlauf stärker dem des Nickel-Standardkatalysators.

4.4. Katalytische Eigenschaften

Sowohl die Methode der SOMC/M als auch die der SRR kann genutzt werden um Eisen gezielt auf der Nickeloberfläche eines Nickel-Aluminiumoxid-Katalysators abzuscheiden. Die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebene Charakterisierung zeigt, dass sich die bimetallischen Katalysatoren dabei teilweise deutlich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Im Folgenden soll untersucht werden inwiefern sich diese Unterschiede auf die katalytischen Eigenschaften auswirken.

4.4.1. Aktivität in der Methanisierung

Zur Untersuchung der Aktivität und Selektivität werden jeweils der monometallische Vergleichskatalysator und zwei bimetallische Katalysatoren von jeder Methode getestet. Die Nickel-Eisen-Katalysatoren Ni₁₀Fe₂ und Ni₇Fe₁ weisen ein Nickel-zu-Promotor-Verhältnis von $r_{\text{Ni/Fe}} = 5$, bzw. $r_{\text{Ni/Fe}} = 6$ auf. Die Katalysatoren Ni₁₀Fe₄ und Ni₅Fe₂ haben beide ein Nickel-zu-Promotor-Verhältnis von $r_{\text{Ni/Fe}} = 3$. Die Katalysatoren des SOMC/M-Ansatzes, Ni₁₀Fe₂ und Ni₁₀Fe₄, werden direkt ohne erneute Aktivierung getestet. Die nach der Methode der SRR dargestellten Katalysatoren Ni₇Fe₁ und Ni₅Fe₂ werden direkt vor dem Test bei 485 °C für 5 h in Wasserstoff aktiviert. Der CO₂-Umsatz wird in einem Temperaturbereich von 175 °C bis 500 °C untersucht. Umsatz und Selektivität für die Methanisierung von Kohlendioxid werden bei einem Druck von 8 bar und einer Eduktgaszusammensetzung von $x_{\text{Ar/H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$ gemessen.

Alle Katalysatoren weisen eine ausgezeichnete Selektivität zu Methan auf und erreichen oberhalb einer Reaktionstemperatur von 325 °C Werte zwischen 96 % und 99 %.

Bei den mittels SRR dargestellten Katalysatoren ist ein direkter Zusammenhang zwischen der Eisen-Beladung und der katalytischen Aktivität zu erkennen. Obwohl infolge der Eisen-Abscheidung die Nickel-Beladung und die Nickel-Oberfläche abnehmen, ist ein Anstieg der Aktivität zu erkennen. Einen Umsatz von 50 % erreicht der Katalysator Ni₅Fe₂ bereits bei 312 °C, während dies bei Ni₇Fe₁ eine Temperatur von 318 °C und

4. Vergleich der SOMC/M mit der SRR

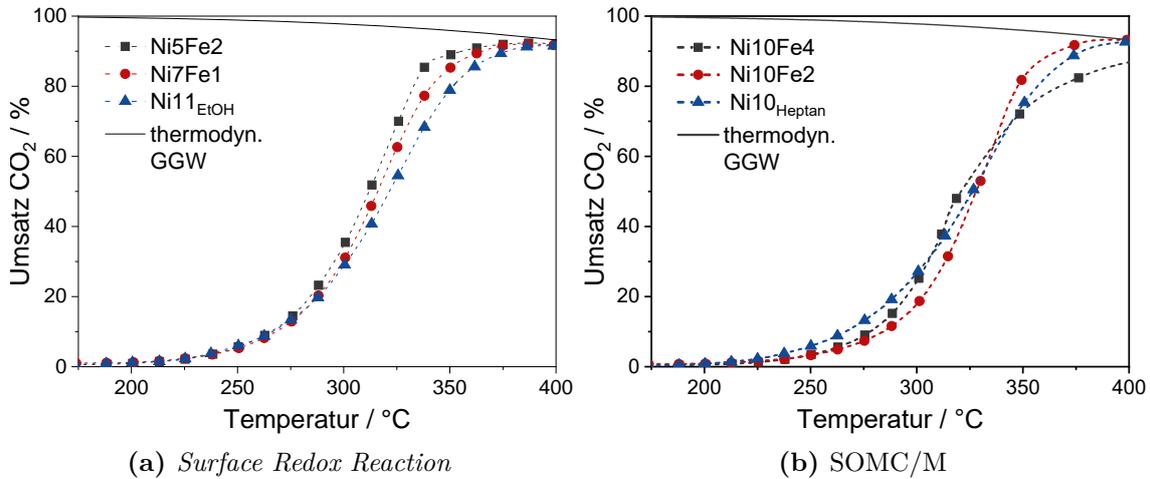


Abbildung 4.6.: Umsatz an Kohlenstoffdioxid und Selektivität zu Methan in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{ bar}$, $Q = 150\text{ L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}$, $x_{\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$.

bei Ni11_{EtOH} sogar 322 °C benötigt. Die mittels des SOMC/M-Ansatzes hergestellten Katalysatoren benötigen etwas höhere Temperaturen um einen CO₂-Umsatz von 50 % zu erreichen. Bei Ni10Fe4 wird eine Temperatur von 320 °C benötigt, bei Ni10_{Heptan} 325 °C und bei Ni10Fe2 328 °C. Insgesamt ist die Aktivität damit etwas schlechter als die der SRR-Katalysatoren. Zudem ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Eisen-Beladung und der Aktivität zu erkennen. Vielmehr scheinen hier mehrere Effekte zu überlagern (Abschnitt 3.1). Während der Eisen-Abscheidung werden Lösemittel- und Ligandreste auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und blockieren zu Beginn einen Teil der aktiven Zentren. Dies wirkt dem aktivitätserhöhenden Effekt des Eisen-Promotors entgegen.

Allerdings sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass die nach der Methodik der SRR dargestellten Katalysatoren direkt vor dem Test in Wasserstoff aktiviert werden, während die SOMC/M-Katalysatoren ohne Vorbehandlung getestet werden. Betrachtet man die Aktivität der SOMC/M-Katalysatoren nach 10 h Einsatz in der Katalyse ist eine Zunahme der Aktivität von Ni10Fe2 und Ni10Fe4 zu beobachten (Abschnitt 3.1.1). Die Temperatur für einen Umsatz von 50 % beträgt für Ni10Fe4 dann nur noch 310 °C und für Ni10Fe2 317 °C. Dies ist vergleichbar mit den Werten der SRR-Katalysatoren.

4.4.2. Stabilität der Katalysatoren unter Alterungsbedingungen

Die Methanisierung von CO_2 findet unter erhöhtem Druck und in einem Temperaturbereich von 200°C bis 500°C statt. Dabei wird neben CH_4 auch Wasserdampf gebildet. All dies wirkt sich nachteilig auf die Langzeitstabilität der Katalysatoren aus.

Eisen kann als Promotor nicht nur die Aktivität sondern auch die Stabilität von Nickel-basierten Katalysatoren erhöhen. Geeignete Modellkatalysatoren können helfen, diesen Effekt besser zu verstehen. Im Folgenden sollen die mittels der *Surface Redox Reaction* hergestellten Katalysatoren mit denen des SOMC/M-Ansatzes hinsichtlich ihrer Stabilität verglichen werden.

Die Katalysatoren werden direkt nach der Messung der ersten Umsatzkurve einer Alterungsphase im thermodynamischen Gleichgewicht bei 500°C unter Reaktionsbedingungen (Druck von 8 bar und Eduktgaszusammensetzung von $x_{\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$) unterzogen. Nach der Alterung wird erneut eine Umsatzkurve im Temperaturbereich von 175°C bis 500°C zur Bestimmung der Aktivität aufgenommen.

Für beide Methoden werden monometallische Vergleichskatalysatoren hergestellt. Dazu wird der Nickel-Standardkatalysator der gleichen Prozedur unterzogen, wie für die jeweilige Methode der Eisen-Abscheidung notwendig, jedoch ohne die Zugabe des jeweiligen Eisen-Precursors. Die Vergleichskatalysatoren zeigen in beiden Fällen eine Verschlechterung der Aktivität infolge der Alterung (Abb. 4.7). Bei $\text{Ni}_{10\text{Heptan}}$ verschiebt sich die Temperatur, bei der ein CO_2 -Umsatz von 50 % erreicht wird um 10 K zu höheren Werten. Für $\text{Ni}_{11\text{EtOH}}$ werden nach der Alterung 18 K mehr für einen Umsatz von 50 % benötigt.

Betrachtet man die beiden bimetalischen Katalysatoren mit einem Nickel-zu-Promotor-Verhältnis von 3, ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Der nach dem Konzept der SRR hergestellte Katalysator Ni_5Fe_2 weist eine deutliche Verschlechterung der Aktivität auf. Nach der Alterung liegt die Temperatur für einen Umsatz von 50 % um 31 K über dem Wert des frischen Katalysators. Die Stabilität nimmt in diesem Fall infolge der Eisen-Abscheidung ab. $\text{Ni}_{10\text{Fe}_4}$ wurde nach dem Ansatz der SOMC/M hergestellt. Dieser Katalysator weist nach der Alterung sogar eine leichte Erhöhung der Aktivität auf, so dass 5 K weniger benötigt werden um einen Umsatz von 50 % zu erreichen.

4. Vergleich der SOMC/M mit der SRR

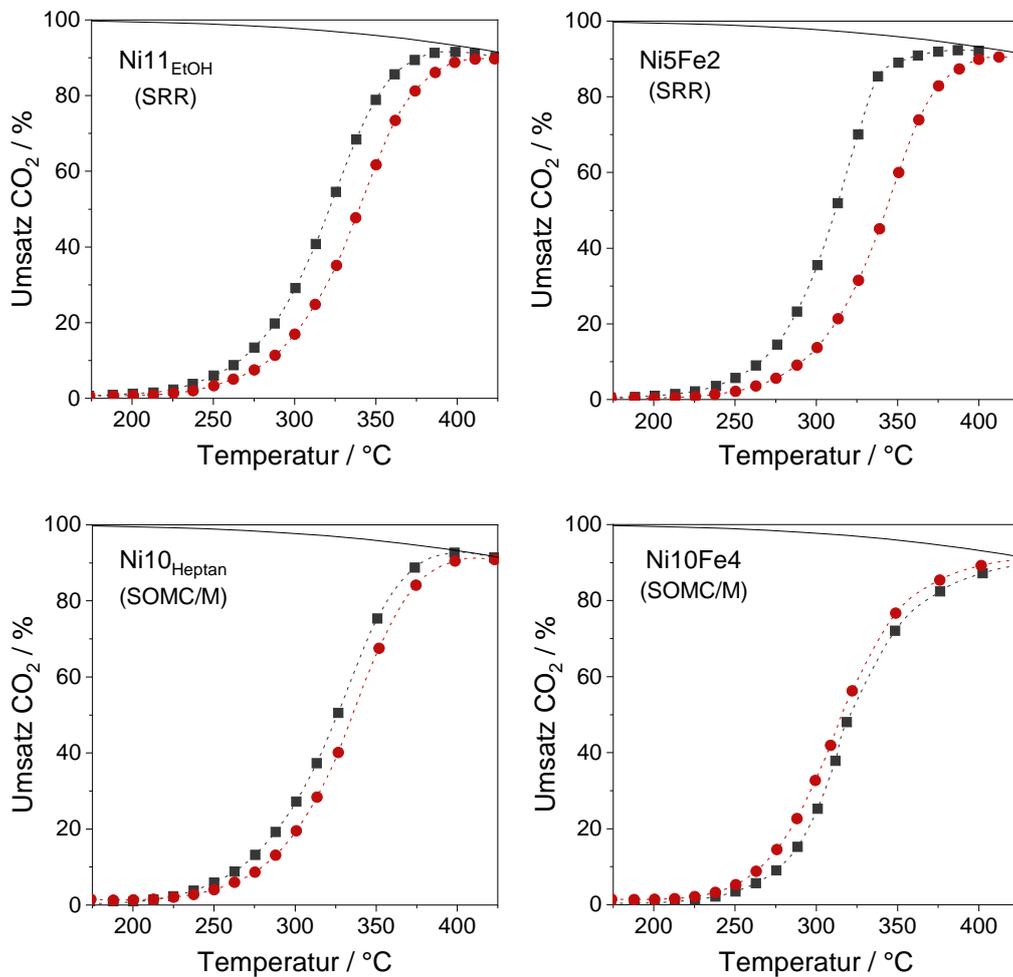


Abbildung 4.7.: CO₂-Umsatz als Funktion der Temperatur vor (schwarze Quadrate) und nach Alterung (rote Kreise) bei 500 °C unter Reaktionsbedingungen. Die Katalysatoren Ni11_{EtOH} und Ni5Fe5 wurden mittels *Surface Redox Reaction* hergestellt, die Katalysatoren Ni10_{Heptan} und Ni10Fe4 mittels SOMC/M. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 150\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$.

4.5. Zusammenfassung – SOMC/M versus SRR

Der Vergleich der Eisen-Abscheidung mittels SOMC/M mit der mittels SRR zeigt, dass die Präparationsmethode einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Modellkatalysatoren hat. Bei beiden Methoden kann die Eisen-Beladung über die Konzentration des Precursors gesteuert werden. Außerdem gelingt es mit beiden Methoden die Eisen-Atome gezielt in der unmittelbaren Umgebung der Nickel-Partikel abzuscheiden. Es konnte jedoch auch gezeigt werden, dass sich bezüglich der Zusammensetzung, des Oxidationszustandes und der magnetischen Eigenschaften deutliche Unterschiede ergeben. So sind nach der SOMC/M leicht reduzierbare Nickel-Spezies zu finden, die im Falle der SRR nicht vorhanden sind. Bei den magnetischen Eigenschaften scheint insbesondere die Adsorption von Wasserstoff während der SOMC/M eine Rolle zu spielen. Darüber hinaus können die Unterschiede in der FMR aber auch durch verschiedene weitere Effekte, wie die Zusammensetzung, den Anteil an Ni^{II} oder die Partikelgröße verursacht werden.

Die katalytische Aktivität der SOMC/M-Katalysatoren ist zunächst etwas schlechter als die der via SRR hergestellten. Letztere müssen allerdings vor dem Einsatz in der Katalyse in Wasserstoff aktiviert werden, während die SOMC/M-Katalysatoren direkt eingesetzt werden können.

Ein deutlicher Unterschied ergibt sich hinsichtlich der Stabilität unter Alterungsbedingungen. Hier führt die Abscheidung von Eisen mittels der SRR entgegen aller Erwartungen zu einer signifikanten Verschlechterung der Stabilität. Dagegen ist im Falle der SOMC/M eine Verbesserung der Stabilität zu beobachten. Dies lässt darauf schließen, dass neben dem Promotor-zu-Nickel-Verhältnis und der Lage der Eisen-Atome in unmittelbarer Nähe der Nickel-Atome weitere Faktoren eine entscheidende Rolle spielen. So beeinflusst die Wahl der Präparationsmethode unter anderem die Zusammensetzung der bimetalischen Partikel, beziehungsweise die Entstehung verschiedener Phasen, sowie deren Reduzierbarkeit.

5. Ausweitung der gezielten Dotierung von Nickel-Katalysatoren auf weitere Precursor-Verbindungen

In den vorangehenden Abschnitten wurde ausführlich die Eignung von Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) zur Darstellung von Nickel-Eisen-Modellkatalysatoren gezeigt. Im Folgenden soll untersucht werden, in wie weit sich das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Konzept der gezielten Abscheidung eines weiteren Metalls auf der Oberfläche eines Nickel-Katalysators auf andere Metallkomplexe übertragen lässt. Zum einen sollen dazu die Bis[bis(trimethylsilylamido)]metall(II)-Komplexe von Mangan und Cobalt betrachtet werden. Mangan wird erfolgreich als Promotor in Nickel-Katalysatoren für die Methanisierung eingesetzt und Cobalt ist selbst in der Umwandlung von CO₂ aktiv. Zum anderen wird ein weiteres Ligandensystem in Form von Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I) untersucht und dessen Eignung für die gezielte Abscheidung nach dem Konzept der SOMC/M mit den bisher verwendeten Amid-Komplexen verglichen.

5.1. Bis[bis(trimethylsilylamido)]metall(II)-Komplexe von Mangan und Cobalt

Bis(trimethylsilyl)amin kann mit verschiedenen Metallen eine koordinative Bindung eingehen. Es sind sowohl Komplex-Verbindungen mit frühen Übergangsmetallen wie Scandium, Yttrium, Titan oder Vanadium bekannt, als auch Verbindungen mit späten Übergangsmetallen wie Cobalt, Nickel, Kupfer oder Zink. Können neben der Eisen-Verbindung noch weitere Bis(trimethylsilylamido)-Komplexe für die gezielte Abscheidung nach dem Vorbild der SOMC/M genutzt werden, ermöglicht dies eine breite Palette an Metallkombinationen.

der auf dem Träger vorliegen und mehr oder weniger unabhängig voneinander in der Methanisierung wirken. Über die gezielte Abscheidung können selektiv bimetallische Partikel dargestellt werden, bei denen Cobalt in direkten Kontakt zu Nickel gebracht wird. Dadurch kann deren Beitrag in der Umwandlung von CO₂ gezielt untersucht werden.

5.1.1. Kontrollierbarkeit der gezielten Abscheidung

Die Darstellung der bimetallischen Katalysatoren erfolgt nach der gleichen Vorgehensweise wie bei der Abscheidung von Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) (Abschnitt 2.2). Der aktivierte Nickel-Standardkatalysator wird in Heptan suspendiert. Die Suspension wird mit Wasserstoff gesättigt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Bis[bis(trimethylsilylamido)]mangan(II), beziehungsweise Bis[bis(trimethylsilylamido)]cobalt(II) versetzt. Nach Abschluss der Abscheidung wird der Katalysator gewaschen, getrocknet und bis zur weiteren Verwendung in der Glovebox aufbewahrt.

Für die Promotormetalle Eisen und Mangan fanden Burger *et al.* in co-gefällten Systemen ein optimales Nickel-zu-Promoter-Verhältnis von 5.[91] Daher wurde für beide Metalle ein Katalysator mit diesem Stoffmengenverhältnis dargestellt. Zusätzlich werden weitere Nickel-Mangan-Katalysatoren dargestellt. Dabei wird die eingesetzte Mangan-Menge während der Präparation variiert, um den Einfluss der Konzentration auf die abgeschiedene Metallmenge zu untersuchen und mit dem Verhalten von Eisen zu vergleichen.

Für Cobalt wurde lediglich ein Katalysator mit einem Nickel-zu-Promoter-Verhältnis von 5 hergestellt, um einen direkten Vergleich mit den anderen bimetallischen Katalysatoren zu ermöglichen.

Für beide Metalle, Mangan und Cobalt, kann eine Abscheidung auf den Nickel-Standardkatalysator beobachtet werden. In Abb. 5.2 ist die abgeschiedene Metallmenge in Abhängigkeit zur eingesetzten Metallkonzentration dargestellt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Resultate für Eisen (Abschnitt 2.2.2) ebenfalls aufgetragen.

Die drei Metalle zeigen ein ähnliches Verhalten bei der gezielten Abscheidung. Bei einer eingesetzten Metallmenge von 10,6 mmol L⁻¹ bis 10,7 mmol L⁻¹ werden 0,32 mmol g_{Kat}⁻¹ bis 0,39 mmol g_{Kat}⁻¹ abgeschieden. Die erzielte Metallbeladung liegt damit in der gleichen Größenordnung und es werden in allen drei Fällen Katalysatoren mit dem gewünschten Nickel-zu-Promoter-Verhältnis von 5 erhalten.

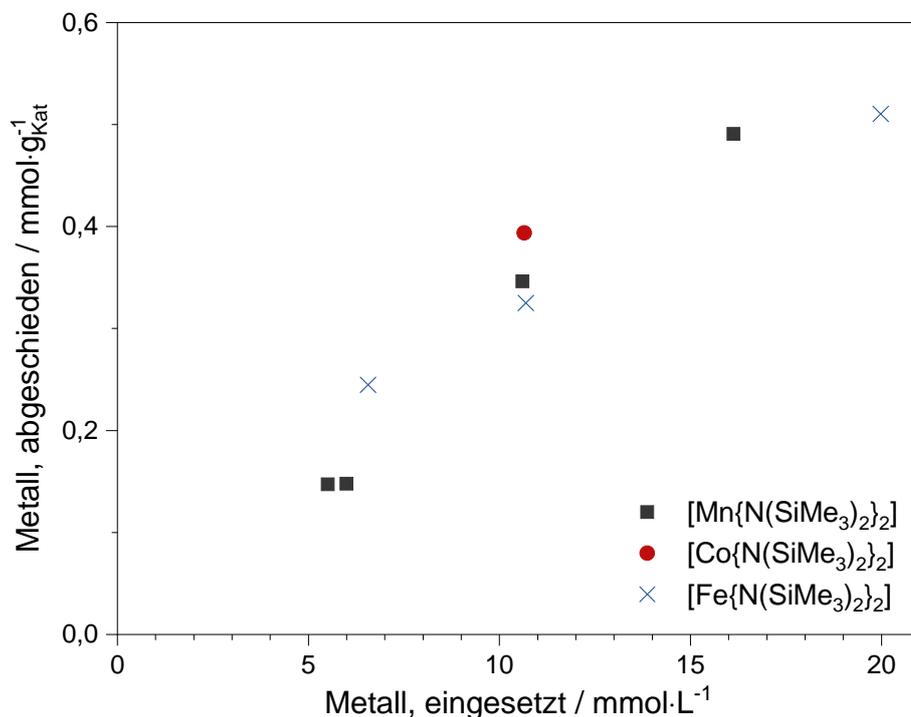


Abbildung 5.2.: Stoffmenge des auf dem Nickel-Standardkatalysator abgeschiedenen Metalls (Mn oder Co) in Abhängigkeit der Konzentration an Bis[bis(trimethylsilylamido)]metall(II).

Betrachtet man den Verlauf der Konzentration für Mangan und Eisen, sind auch hier Parallelen zu beobachten. Mit steigender Konzentration an Bis[bis(trimethylsilylamido)]mangan(II) nimmt die Menge an Mangan zu, welche auf dem Nickel-Standardkatalysator abgeschieden wird. Im untersuchten Bereich bis zu einer Mangan-Konzentration von 16 mmol L^{-1} ist diese Zunahme näherungsweise linear. Bei der Verwendung von Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) hängt die Menge an abgeschiedenem Eisen zunächst direkt proportional von dessen Konzentration ab. Erst ab einer Eisen-Konzentration von über 20 mmol L^{-1} scheint die Eisenbeladung ihren maximalen Wert zu erreichen (Abschnitt 2.2.2). Wie bei Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) verbleibt bei der Verwendung von Bis[bis(trimethylsilylamido)]mangan(II) und Bis[bis(trimethylsilylamido)]cobalt(II) ein Teil des Komplexes in Lösung und wird nicht auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden (Tabelle 5.1).

Die Nickel-Beladung wird auf die Trägermenge bezogen, da die Abscheidung eines zwei-

Tabelle 5.1.: Stoffmenge des eingesetzten und des abgeschiedenen Metalls bei der gezielten Abscheidung von Mangan oder Cobalt auf den Nickel-Standardkatalysator, sowie die erzielte Beladung bezogen auf die Gesamtmasse, die Beladung an Nickel bezogen auf die Masse an Träger und das Nickel-zu-Promotor-Verhältnis.

<i>Metall</i>	<i>Probe</i>	$n_{\text{eing.}}(M)$ mmol g _{Kat} ⁻¹	$n_{\text{abg.}}(M)$ mmol g _{Kat} ⁻¹	$w_{\text{Kat}}(M)$ Gew.-%	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\text{Ni})$ Gew.-%	$r_{\text{Ni}/M}$ mol mol ⁻¹
Mn	Ni10Mn0	0,22	0,15	0,8	11,3	11,6
	Ni10Mn1	0,24	0,15	0,8	11,1	11,3
	Ni10Mn2	0,42	0,35	1,9	11,9	5,1
	Ni10Mn3	0,65	0,49	2,7	10,0	3,1
Co	Ni10Co2	0,43	0,39	2,2	11,4	4,7

ten Metalls die Gesamtmasse beeinflusst. Der Wert schwankt zwischen 10,0 Gew.-% und 11,9 Gew.-%. Eine mögliche Ursache für die Schwankung kann neben der aufwendigen Probenvorbereitung (Wiegen in der Glovebox, Lösen und Verdünnen des Katalysators) auch die Messung darstellen. Zudem werden bei der Berechnung der Beladung sowohl die Katalysatormasse, als auch die gemessene Menge an Nickel und Promotor einbezogen, so dass sich die jeweiligen Fehler gegenseitig verstärken können. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Abscheidung eines zweiten Metalls nach dem Vorbild der SOMC/M die Nickel-Beladung des Standardkatalysators nicht beeinflusst.

Insgesamt scheint die gezielte Abscheidung von Mangan und Cobalt aus ihren entsprechenden Bis(trimethylsilylamido)-Komplexen möglich. Die beiden Precursor-Verbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten wie der in den vorhergehenden Abschnitten untersuchte Eisenkomplex Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) .

5.1.2. Zusammensetzung und Reduzierbarkeit der bimetallichen Katalysatoren

Zur Untersuchung der Zusammensetzung und der Auswirkungen der Promotoren auf die Reduzierbarkeit werden die Katalysatoren Ni10Mn2 und Ni10Co2 mittels TPR untersucht. Um Luftkontakt beim Transfer von der Glovebox und bei der Messung zu verhindern, wird ein spezieller Aufsatz verwendet.

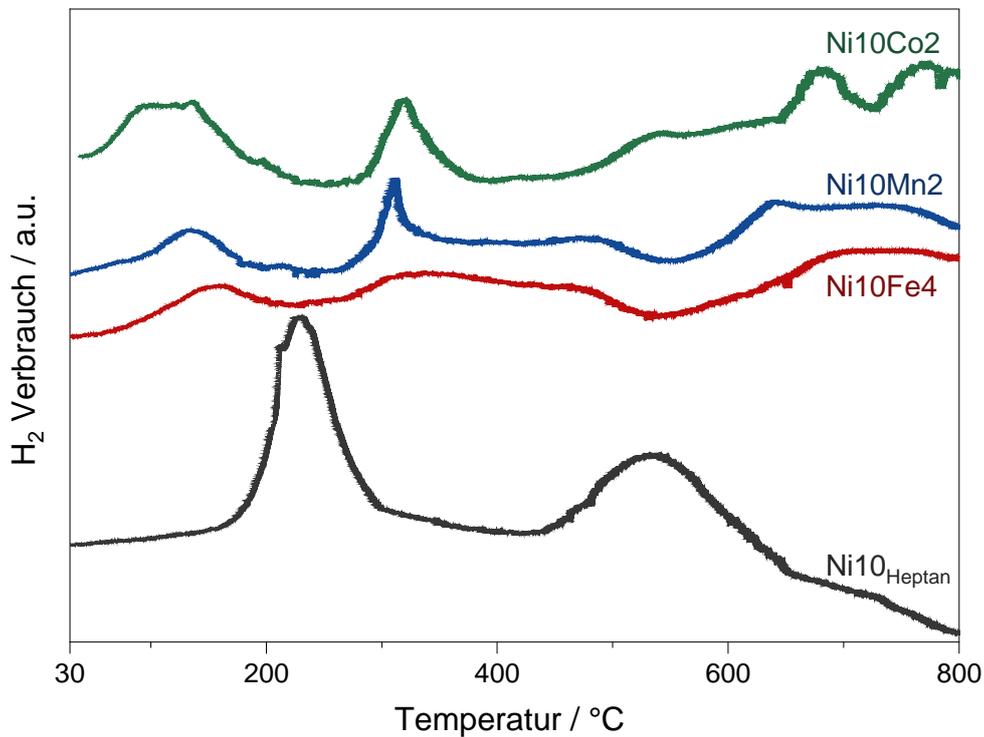


Abbildung 5.3.: Temperaturabhängiger Verbrauch an Wasserstoff im Rahmen der TPR mit Ni10Mn2 und Ni10Co2.

In Abb. 5.3 sind neben den Ergebnissen von Ni10Mn2 und Ni10Co2 zur besseren Vergleichbarkeit auch die Daten der TPR von Ni10_{Heptan} und Ni10Fe4 (Abschnitt 2.2.5) aufgetragen.

Ni10_{Heptan} dient als Vergleichskatalysator und wurde im Vorfeld der Untersuchungen der gleichen Behandlung unterzogen wie sie die anderen Katalysatoren während der gezielten Abscheidung erfahren (suspendieren in Heptan, Wasserstoff-Atmosphäre, Waschen mit Pentan, Trocknen), jedoch ohne die Zugabe eines entsprechenden Metall-Komplexes. Wie in Abschnitt 2.2.5 ausgeführt wurde, kommt es bei dieser Prozedur oder bei der Lagerung in der Glovebox zu einer teilweisen Oxidation der reaktiven Nickel-Oberflächenatome.

Nach der Abscheidung eines zweiten Metalls auf der Nickel-Oberfläche verschiebt sich das Maximum des ersten Reduktionssignals von 230 °C zu niedrigeren Temperaturen. Bei Mangan findet sich das erste Maximum bereits bei 135 °C, bei Cobalt sogar schon bei 90 °C. Die geringste Verschiebung ist bei Eisen zu erkennen. Hier hat das erste Reduktionssignal erst bei 160 °C sein Maximum, ist damit jedoch immer noch deutlich

früher als ohne Promotor. Ni10_{Heptan} weist noch ein weiteres Signal im Bereich von 440 °C bis 650 °C auf. Dieses weist auf NiO-Partikel mit schwachen bis mittleren Wechselwirkungen zum Aluminiumoxid-Träger hin. Dieses Signal ist in Gegenwart von Eisen oder Mangan ebenfalls zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Von Katalysatoren, die mittels Imprägnierung hergestellt wurden, ist der positive Effekt von Mangan auf die Reduktion von NiO bekannt. Die bessere Reduzierbarkeit wird darauf zurückgeführt, dass die Gegenwart von Mangan die Bildung von Nickel-Aluminat-Spezies verhindert und die Wechselwirkung zwischen Nickel und Träger schwächt.[65, 151]

Die TPR-Profile der bimetallischen Katalysatoren weisen neben den beiden Signalen von Nickel noch weitere Signale auf. Bei Ni10Mn2 ist ein deutliches Signal bei 310 °C vorhanden, sowie ein breites Signal oberhalb von 570 °C. Dies weist auf das Vorhandensein verschiedener Mangan-Spezies hin.[151] Einerseits werden die Mn^{II}-Atome bei der Abscheidung möglicherweise nicht vollständig reduziert. Andererseits deuten die hohen Reduktionstemperaturen auf die Bildung von MnO-Spezies hin. Die auf der Oberfläche abgeschiedenen Atome sind aufgrund der geringeren Anzahl an Nachbarn besonders reaktiv. Zudem ist Mangan ohnehin ein sehr oxophiles Element, so dass es bereits bei Spuren an Sauerstoff zur Oxidation kommen kann.

Das TPR-Profil von Ni10Co2 weist ein deutliches Signal bei 320 °C auf. Das auf eine vergleichsweise leicht zu reduzierende Cobalt-Spezies hinweist. Wie bei Mangan werden die Co^{II}-Atome bei der Abscheidung nicht vollständig reduziert. Darüber hinaus sind jedoch weitere, schwerer zu reduzierende Spezies vorhanden, deren Reduktion erst oberhalb von 470 °C erfolgt. Dies deutet auf eine teilweise Oxidation des Cobalts durch Sauerstoff-Spuren hin.

5.1.3. Adsorbierte Spezies der Mangan-Nickel-Katalysatoren

Während der gezielten Abscheidung nach dem Vorbild der SOMC/M wird der aktivierte Nickel-Standardkatalysator verschiedenen Substanzen wie Wasserstoff, Heptan, Pentan und dem Precursor ausgesetzt. Bei der Abscheidung von Eisen aus Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) kommt es dabei zur Adsorption unterschiedlicher Spezies auf der Katalysatoroberfläche (Abschnitt 2.2.6). Im Folgenden soll untersucht werden, welche Spezies sich nach der Abscheidung von Mangan auf der Oberfläche befinden und wie stark diese darauf gebunden sind.

Der NiMn-Katalysator Ni10Mn2 wird im Helium-Strom mit einer konstanten Heizrate von 3 K min^{-1} auf 250°C erhitzt. Dabei wird die Zusammensetzung des Abgasstroms im Massenspektrometer überwacht (Abb. 5.4).

Wasserstoff mit einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 2 wird bereits ab Raumtemperatur freigesetzt. Wie im Falle der Nickel-Eisen-Katalysatoren werden während der Synthese der bimetallischen Katalysatoren Wasserstoff-Atome an der Metalloberfläche gebunden. Sie werden weder durch Waschen noch durch Trocknen vollständig entfernt. Die Wasserstoffmenge im Abgasstrom steigt oberhalb von 100°C rasch an und erreicht bei 200°C ein Maximum. Der Eisen-haltige Katalysator Ni10Fe4 zeigt ebenfalls einen raschen Anstieg in diesem Temperaturbereich mit einem erstem Maximum bei 200°C (Abschnitt 2.2.6). Diesem folgt jedoch ein weiterer Anstieg des Signals während bei Ni10Mn2 das Signal oberhalb von 200°C abnimmt. Es geht im untersuchten Temperaturbereich nicht wieder auf sein Ausgangsniveau zurück. Bei der TPD mit Wasserstoff zeigt der monometallische Nickel-Standardkatalysator ein erstes Desorptionssignal im Bereich von 100°C bis 250°C mit einem Maximum bei 165°C (Abschnitt 2.1.3). Die Signale der beiden bimetallischen Katalysatoren und des Nickel-Standardkatalysators liegen alle im gleichen Bereich. Allerdings unterscheiden sich die drei Signale in der Lage des ersten Maximums. Dies deutet darauf hin, dass die Gegenwart eines zweiten Metalls wie Eisen oder Mangan die H_2 -Bindungsstellen auf der Katalysatoroberfläche beeinflusst.

Die Desorption des Liganden ($m/z = 74$) beginnt ebenfalls bei Raumtemperatur. Die Menge an freigesetztem Bis(trimethylsilyl)amin erreicht bei 125°C ihr Maximum. Oberhalb von 200°C ist keine weitere Desorption des Liganden mehr zu beobachten. Dies zeigt, dass wie im Falle des Nickel-Eisen-Katalysators der Ligand weder durch Waschen noch Trocknen *in vacuo* vollständig entfernt werden kann.

Die Signale für die Masse-zu-Ladung-Verhältnisse 72 und 15 können nicht eindeutig einer einzelnen Komponente zugeordnet werden. Sie passen sowohl zu Fragmenten von Heptan als auch von Pentan und auch der Ligand könnte zu diesen Signalen beitragen, allerdings sind die relativen Intensitäten von Bis(trimethylsilyl)amin für diese Masse-zu-Ladung-Verhältnisse sehr gering (Tabelle 2.4).

Das Signal für $m/z = 72$ ist sehr klein, mit Maxima bei 50°C und 130°C und erreicht bei 200°C wieder sein Ausgangsniveau. Die vergleichsweise geringen Temperaturen deuten auf schwache Wechselwirkungen mit der Oberfläche hin. Bei dieser leicht zu desorbierenden Spezies handelt es sich vermutlich um Lösemittelreste. Das Signal für

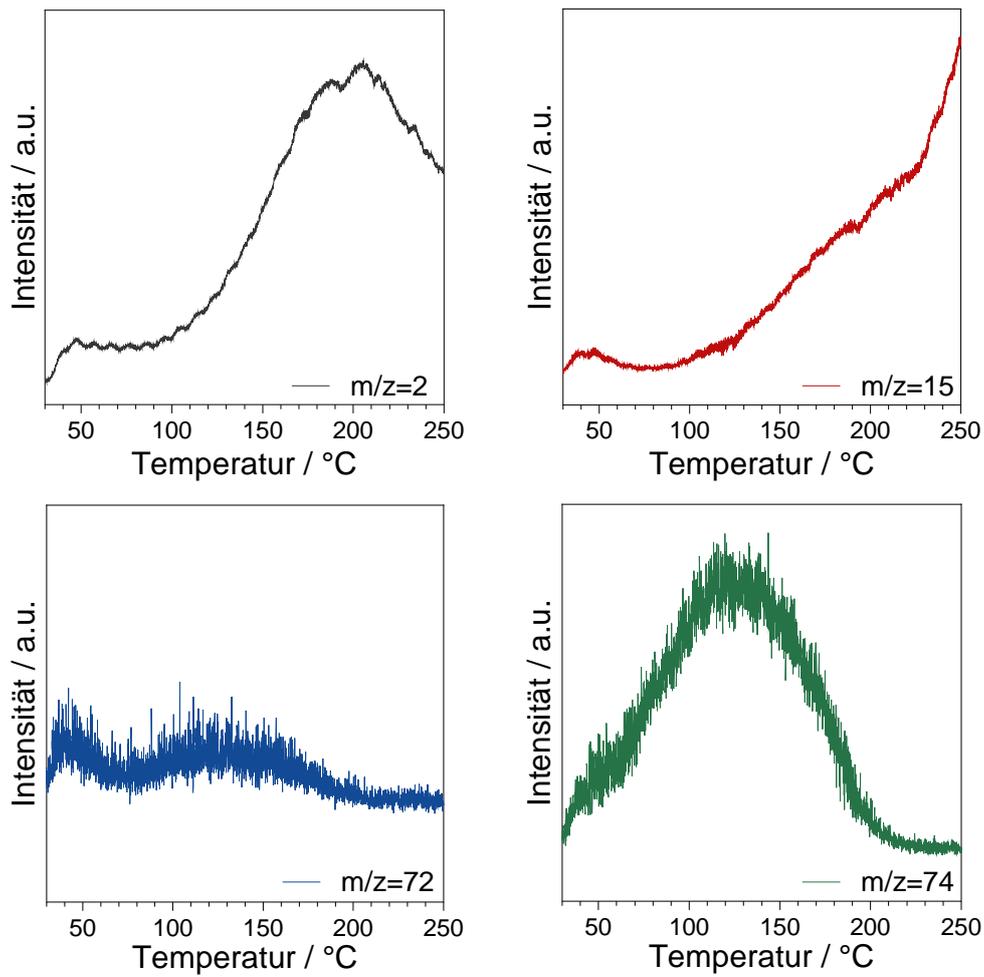


Abbildung 5.4.: Temperaturabhängiger Verlauf der Fragmente mit einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 2, 15, 72 und 74 im Abgastrom während der TPD mit Ni₁₀Mn₂.

$m/z = 72$ unterscheidet sich deutlich von dem Signal für $m/z = 15$. Letzteres weist zwar ebenfalls bei 50°C ein erstes Maximum auf, zeigt bei weiterer Erhöhung der Temperatur aber einen raschen Anstieg. Im untersuchten Temperaturbereich ist keine Abnahme des Signals zu beobachten, die Desorption ist bei 250°C nicht abgeschlossen. Dies weist auf Alkylfragmente hin, die stärkere Wechselwirkungen mit der Katalysatoroberfläche ausbilden. Diese Spezies können vom Lösemittel oder vom Liganden stammen und während der Synthese, während des Trocknens oder auch erst beim Erhitzen im Zuge der TPD gebildet werden.

Insgesamt sind die Ergebnisse der TPD nach der Abscheidung von Bis[bis(trimethylsilylamido)]mangan(II) vergleichbar mit denen des über die Abscheidung von Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) hergestellten Eisen-Nickel-Katalysators (Abschnitt 2.2.6). In beiden Fällen sind nach dem Trocknen noch Reste des Lösemittels und des Liganden Bis(trimethylsilyl)amin auf der Oberfläche vorhanden. Neben schwächer gebundenen Spezies sind auch einige stark gebundene organische Reste zu finden. Zudem kommt es bei beiden Katalysatoren während der Synthese zur Chemisorption von Wasserstoff.

5.1.4. Katalytische Eigenschaften der bimetallichen Katalysatoren

Die Bis(trimethylsilylamido)-Komplexe von Eisen, Mangan und Cobalt können für die gezielte Abscheidung der Metalle auf den Nickel-Standardkatalysator verwendet werden. Im Folgenden soll die Eignung der auf diese Weise hergestellten Katalysatoren für die Umsetzung von CO_2 zu Methan untersucht werden.

Zunächst werden die Katalysatoren $\text{Ni}_{10\text{Heptan}}$, $\text{Ni}_{10\text{Fe}2}$, $\text{Ni}_{10\text{Mn}2}$ und $\text{Ni}_{10\text{Co}2}$ betrachtet. Sie haben alle eine Nickelbeladung von 10 Gew.-% und die bimetallichen Katalysatoren weisen ein Nickel-zu-Promotor-Verhältnis von 5 auf. Wie in Abschnitt 3.1 werden die Katalysatoren direkt, ohne erneute Aktivierung, getestet. Der CO_2 -Umsatz wird in einem Temperaturbereich von 250°C bis 450°C bei einem Druck von 8 bar und einer Eduktgaszusammensetzung von $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$ untersucht.

$\text{Ni}_{10\text{Fe}2}$ und $\text{Ni}_{10\text{Mn}2}$ zeigen in ihrer katalytischen Aktivität nur geringe Unterschiede zu $\text{Ni}_{10\text{Heptan}}$ (Abb. 5.5). $\text{Ni}_{10\text{Mn}2}$ weist bis zu einer Temperatur von 300°C einen geringfügig höheren Umsatz an CO_2 auf, um bei höheren Temperaturen wieder leicht unter das Niveau des Benchmark-Katalysators $\text{Ni}_{10\text{Heptan}}$ zu fallen.

Ein deutlicher Unterschied ist dagegen bei der Verwendung von Cobalt zu erkennen.

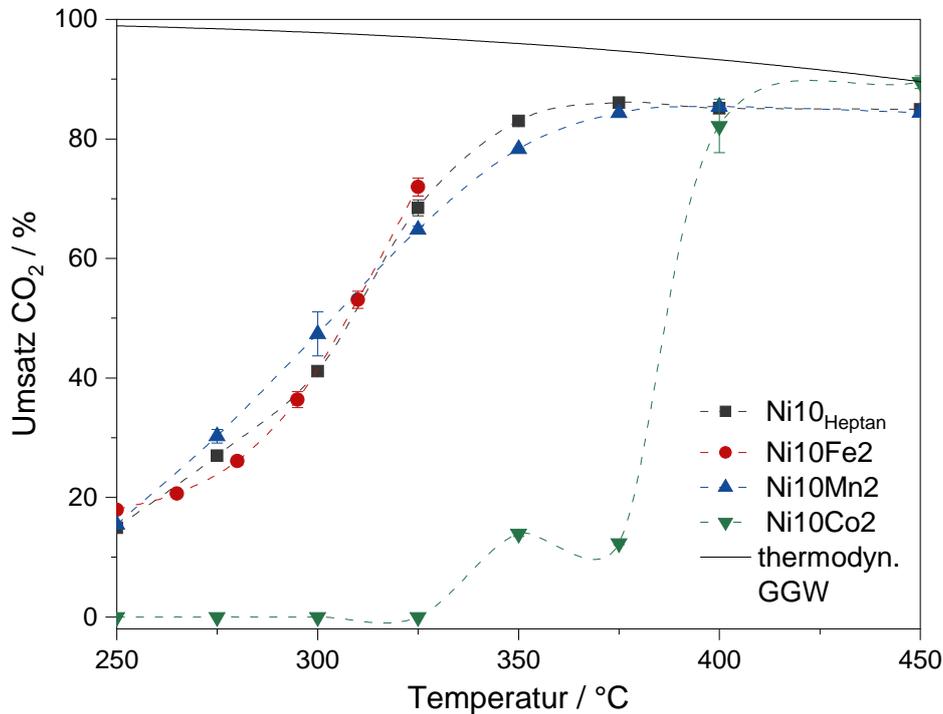


Abbildung 5.5.: CO₂-Umsatz von Ni10_{Heptan}, Ni10_{Fe2}, Ni10_{Mn2} und Ni10_{Co2} als Funktion der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 75\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$.

Der Katalysator Ni10Co2 zeigt bis zu einer Temperatur von 325 °C keine Aktivität in der Methanisierung. Bei einer Temperatur von 375 °C ist ein sprunghafter Anstieg des CO₂-Umsatzes zu erkennen. Durch die Abscheidung von Bis[bis(trimethylsilylamido)]cobalt(II) auf der Nickeloberfläche ist diese nicht länger zugänglich. Die abgeschiedenen Cobalt-Atome liegen möglicherweise in oxidiertem Form vor und sind nicht in der Methanisierung aktiv. Dadurch kommt es zunächst zu einem inhibierenden Effekt bei niedrigen Reaktionstemperaturen. Bei erhöhter Temperatur können die Cobalt-Atome durch den vorhandenen Wasserstoff reduziert werden. Die Daten der TPR weisen ein Reduktionssignal bei einer Temperatur von 320 °C auf (Abschnitt 5.1.2). Dies stimmt gut mit dem ersten Anstieg der katalytischen Aktivität überein. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Metallatome bei erhöhter Temperatur zu Migrieren beginnen und in Folge dessen nicht länger die aktiven Zentren auf der Nickel-Oberfläche blockieren. Cobalt und Nickel haben Hüttig-Temperaturen von $T_{\text{Hüttig}}(\text{Co}) = 253^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Hüttig}}(\text{Ni}) = 245^\circ\text{C}$. [156] Oberhalb

dieser Temperatur kann von einer zunehmenden Mobilität der Metallatome auf der Oberfläche ausgegangen werden.

Für die Promotoren Eisen und Mangan werden in einer weiteren Versuchsreihe die Katalysatoren mit einem Nickel-zu-Promotor-Verhältnis von 3 untersucht und mit dem Nickel-Katalysator verglichen.

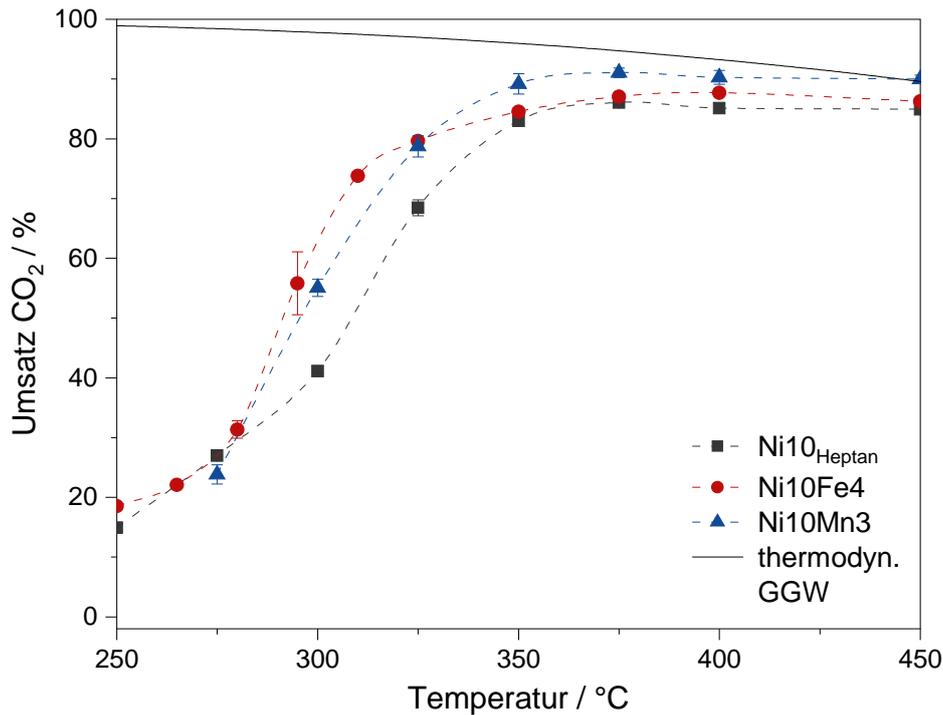


Abbildung 5.6.: CO₂-Umsatz von Ni10_{Heptan}, Ni10Fe4 und Ni10Mn3 als Funktion der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 75\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$.

Der höhere Anteil an Promotor hat in beiden Fällen einen positiven Effekt auf die katalytische Aktivität (Abb. 5.6). Einerseits könnte durch die Abnahme der Nickel-Oberfläche infolge der Abscheidung eines zweiten Metalls eine Verschlechterung der katalytischen Aktivität erwartet werden (Abschnitt 2.2.3). Andererseits werden bei einem Nickel-Promotor-Verhältnis von 3 sowohl für Eisen als auch für Mangan bessere Resultate erzielt als bei einem Nickel-Promotor-Verhältnis von 5. Der Promotor bewirkt in beiden Fällen eine Erhöhung der katalytischen Aktivität, welche die Folgen der Abnahme der Nickel-Oberfläche überkompensieren.

Der promotierende Effekt von Mangan wird vor allem der Bildung von MnO-Spezies während der Katalysatorsynthese zugeschrieben, da diese die Adsorption von CO₂ verbessern können.[151, 153, 154] Die gezielte Abscheidung nach dem Konzept der SOMC/M ermöglicht es, die beiden Metalle Nickel und Mangan in direkten Kontakt miteinander zu bringen. Dies ist bei den herkömmlichen Methoden der Katalysatorpräparation wie Fällung und Imprägnierung nicht gezielt möglich. Dennoch werden auch bei der SOMC/M die abgeschiedenen Metallatome zunächst nicht vollständig reduziert. Eine Aktivierung der Katalysatoren in Wasserstoff kann zur Reduktion der Metallatome aber auch zu deren Migration und damit zur Änderung der Zusammensetzung der bimetalischen Nanopartikel führen. In einer eigenen Versuchsreihe wird untersucht, wie sich ein vorgelagerter Aktivierungsschritt auf die katalytische Aktivität auswirkt.

Der mit Mangan promotierte Katalysator Ni₁₀Mn₂ wurde *in situ* bei 250 °C, beziehungsweise 450 °C im Wasserstoff aktiviert und anschließend in einem Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C getestet. Der CO₂-Umsatz wurde bei einem Druck von 8 bar und einer Eduktgaszusammensetzung von $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$ gemessen.

Bei kleineren CO₂-Umsätzen unterhalb von 300 °C weisen die frisch aktivierten Katalysatoren eine etwas geringere Aktivität auf (Abb. 5.7). Oberhalb einer Temperatur von 300 °C zeigen die vorbehandelten Katalysatoren dagegen eine etwas bessere Performance in der Methanisierung. Ob die Aktivierung bei 250 °C oder 450 °C erfolgt, hat keinen erkennbaren Einfluss auf die katalytische Aktivität.

Insgesamt führt die Gegenwart von Mangan auch im Falle der gezielten Abscheidung auf die Oberfläche der Nickel-Partikel zu einer Erhöhung der Katalysatoraktivität. Eine *in situ*-Aktivierung der bimetalischen Katalysatoren wirkt sich positiv auf die Aktivität auf. Dies deutet darauf hin, dass die promotierende Wirkung von Mangan möglicherweise nicht allein auf die Entstehung von Manganoxid-Spezies zurückzuführen ist.

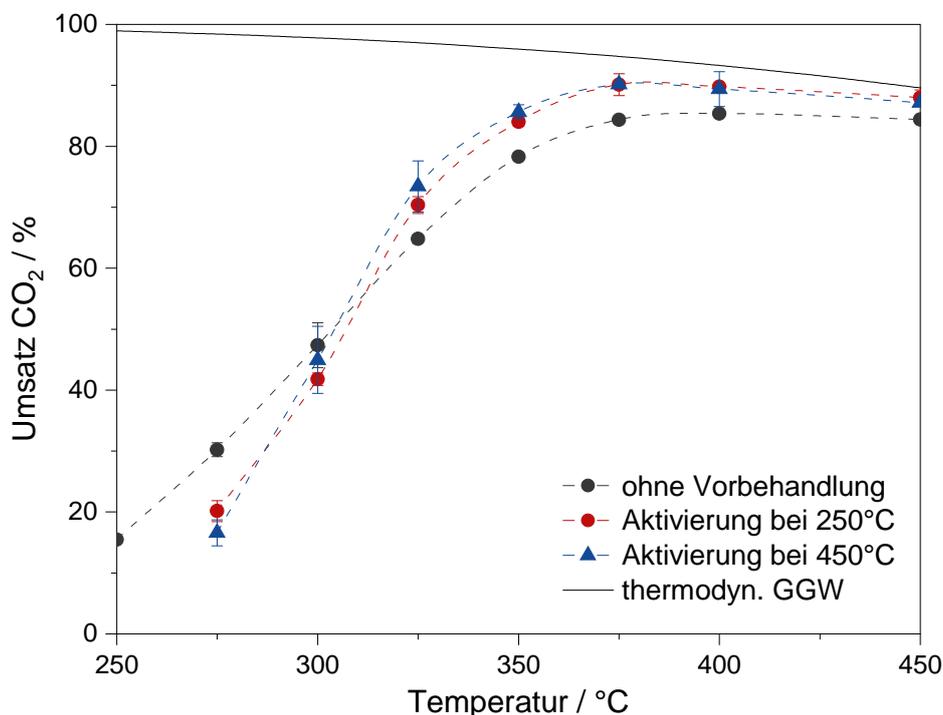


Abbildung 5.7.: CO₂-Umsatz des Mn-dotierten Katalysators Ni₁₀Mn₂ als Funktion der Temperatur ohne Vorbehandlung und nach Aktivierung in Wasserstoff für 60 min bei 250 °C, beziehungsweise 450 °C. Reaktionsbedingungen für die Methanisierung: $p = 8\text{bar}$, $Q = 75\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$.

5.2. Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I) als Precursor für die gezielte Abscheidung

Für die katalytischen Eigenschaften eines Metalls spielt unter anderem dessen Oxidationsstufe eine große Rolle. Bei den bisher dargestellten bimetalischen Katalysatoren wurden jeweils Metalle der Oxidationsstufe II als Precursor verwendet. Weitere Untersuchungen zeigten, dass Eisen, Mangan oder Cobalt auch nach der Abscheidung in oxidiertem Form vorliegen. Ein Grund hierfür könnte sein, dass teilweise ein Amid-Ligand am Zentralatome verbleibt und nicht reaktiv abgespalten wird. Darüber hinaus scheinen bereits Spuren an Sauerstoff im Schutzgas und den verwendeten Chemikalien zu einer Oxidation der hochreaktiven Oberflächenatome beizutragen.

Am Beispiel von Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I) soll untersucht werden, ob

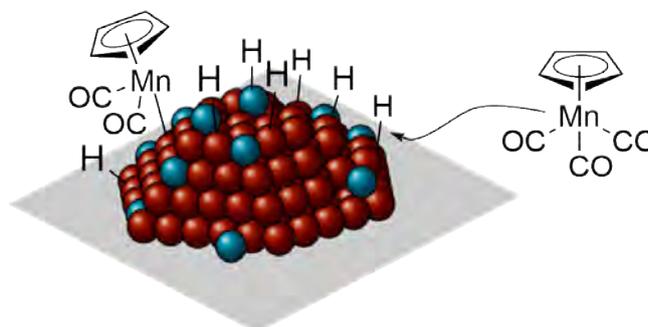


Abbildung 5.8.: Gezielte Abscheidung eines Metalls auf der Oberfläche eines Nickel-Partikels nach dem Konzept der SOMC/M. Grau: Aluminiumoxid-Träger, rot: Nickel-Atome, blau: Mangan-Atome.

die Abscheidung von Mangan auch mit weiteren Ligandsystemen möglich ist (Abb. 5.8). Durch die starke π -Rückbindung können CO-Liganden auch niedrige Oxidationsstufen, wie hier Mn^{I} , gut stabilisieren.[157] Verbleibt ein Teil der Liganden auch nach der Abscheidung am Metall, könnte eine ausreichend starke Bindung zwischen den Liganden und dem Zentralatom dieses vor weiterer Oxidation schützen. Jedoch führt eine zu starke Bindung möglicherweise zu Problemen bei der Abscheidung oder bei der Katalyse.

5.2.1. Ablauf und Kontrollierbarkeit bei Cyclopentadienyltricarboxylmangan(I)

Zur Untersuchung der gezielten Abscheidung von Mangan aus Cyclopentadienyltricarboxylmangan(I) werden zunächst drei Ansätze mit unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt und mit den Ergebnissen der Mangan-Abscheidung aus Bis[bis(trimethylsilylamido)]mangan(II) verglichen (Abb. 5.9a).

Bei der Verwendung von Bis[bis(trimethylsilylamido)]mangan(II) nimmt mit steigender Konzentration auch die Menge an abgeschiedenen Mangan zu. Wird dagegen Cyclopentadienyltricarboxylmangan(I) unter den gleichen Bedingungen verwendet, ist die Mangan-Abscheidung sehr gering und steigt mit der Konzentration nicht weiter an. Die Halbsandwich-Komplexe sind stabiler als die zuvor untersuchten Amid-Komplexe. Aufgrund der starken π -Rückbindung werden die Liganden nicht so leicht abgespalten. Die

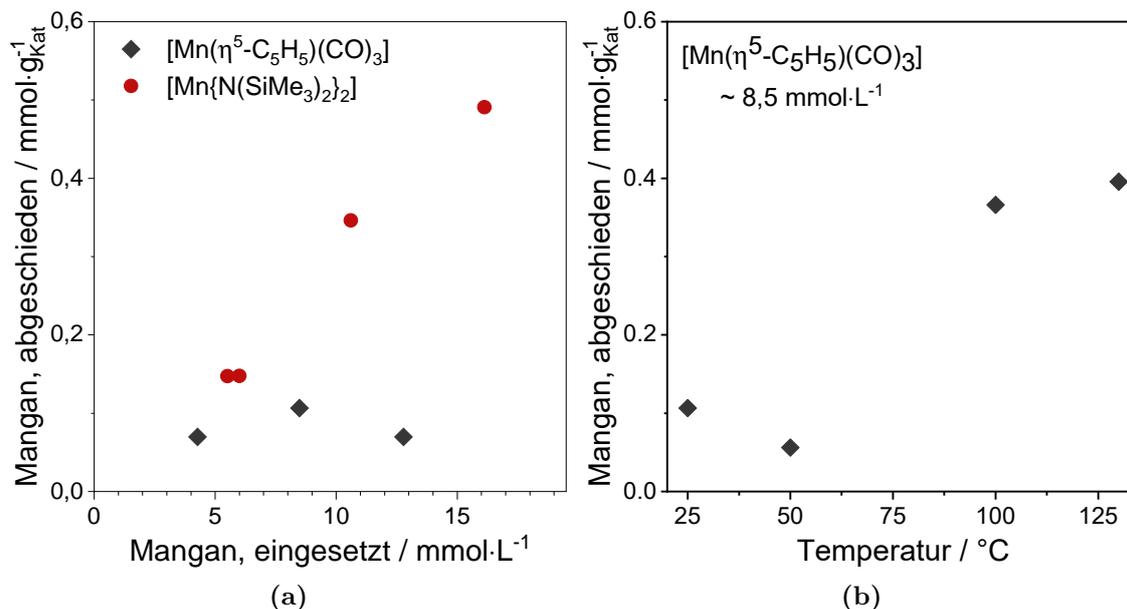


Abbildung 5.9.: Stoffmenge des auf dem Nickel-Standardkatalysator abgeschiedenen Mangans (a) in Abhängigkeit der Precursor-Konzentration sowie (b) in Abhängigkeit der Temperatur bei konstanter Ausgangskonzentration an Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I) .

Mangan-Komplexe können unter den gewählten Präparationsbedingungen keine starke Wechselwirkung zur Nickel-Oberfläche ausbilden und werden beim Waschen größtenteils entfernt.

In einer weiteren Versuchsreihe wird der Einfluss der Temperatur während der Abscheidung untersucht (Abb. 5.9b). Die Konzentration an Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I) beträgt jeweils $8,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Alle weiteren Parameter werden nicht verändert.

Bei RT und bei 50°C ist die Mangan-Abscheidung sehr gering. Bei einer Temperatur von 100°C wird deutlich mehr Mangan abgeschieden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 125°C geht mit einer weiteren, leichten Steigerung der Mangan-Menge auf dem Katalysator einher. Die Größenordnung der Mangan-Beladung für die beiden höheren Temperaturen ist vergleichbar mit der bei Verwendung von Bis[bis(trimethylsilylamido)]mangan(II) (bei gleicher Konzentration). Bei erhöhter Temperatur kann leichter ein Ligand abgespalten werden. Dadurch werden die Mangan-Atome nicht mehr so stark abgeschirmt, besitzen eine freie Koordinationsstelle und können stärkere Wechselwirkungen zur Nickel-Oberfläche ausbilden.

Tabelle 5.2.: Stoffmenge des abgeschiedenen Mangans, sowie die erzielte Beladung bezogen auf die Gesamtmasse, die Beladung an Nickel bezogen auf die Masse an Träger und das Nickel-Mangan-Verhältnis nach der gezielten Abscheidung von Mangan aus Cyclopentadienyltricarboxylmangan(I) .

<i>Probe</i>	$n_{\text{abg.}}(\text{Mn})$ $\text{mmol g}_{\text{Kat}}^{-1}$	$w_{\text{Kat}}(\text{Mn})$ Gew.-%	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\text{Ni})$ Gew.-%	$r_{\text{Ni/Mn}}$ mol mol^{-1}
Ni10Mn0.6 _{CO,25 °C}	0,11	0,6	11,1	17,4
Ni10Mn0.3 _{CO,50 °C}	0,06	0,3	9,3	27,8
Ni10Mn2 _{CO,100 °C}	0,37	2,0	10,0	4,6
Ni10Mn2 _{CO,130 °C}	0,40	2,2	8,6	3,6

Im Vergleich zur Abscheidung von Mangan aus dem Amid-Komplex sind etwas stärkere Schwankungen bei der Nickel-Beladung zu beobachten (Tabelle 5.2). Der niedrigste Wert ergibt sich bei der höchsten untersuchten Synthesetemperatur. Möglicherweise wird infolge der erhöhten Temperatur ein Teil des Nickels gelöst, wodurch sich die Beladung verändert. Als weitere Ursachen für die Schwankungen kommen allerdings auch die aufwendige Probenvorbereitung (Wiegen in der Glovebox, Lösen und Verdünnen) oder die Messung in Frage. Außerdem werden bei der Berechnung der Beladung sowohl die Katalysatormasse, als auch die gemessene Menge an Nickel und Mangan einbezogen, so dass sich die jeweiligen Fehler gegenseitig verstärken können.

Insgesamt scheinen für die gezielte Abscheidung von Mangan neben Bis[bis(trimethylsilylamido)]mangan(II) auch andere Mangan-Verbindungen wie Cyclopentadienyltricarboxylmangan(I) geeignet zu sein. Jedoch müssen für jede einzelne Ausgangsverbindung die Reaktionsparameter untersucht und optimiert werden.

5.2.2. Katalytische Eigenschaften bei Verwendung von Cyclopentadienyltricarboxylmangan(I)

Die mittels Cyclopentadienyltricarboxylmangan(I) hergestellten Nickel-Mangan-Katalysatoren sollen im Folgenden auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht werden. Da die bei Raumtemperatur und bei 50 °C dargestellten Katalysatoren nur eine sehr geringe Mangan-Beladung aufweisen, wird hier nur Ni10Mn0.6_{CO,25 °C} betrachtet. Dieser wird mit den beiden bei 100 °C und 130 °C hergestellten Nickel-Mangan-Katalysatoren

verglichen, die beide eine Mangan-Beladung von etwa 2 Gew.-% haben.

Wie in Abschnitt 3.1 werden die Katalysatoren direkt, ohne erneute Aktivierung, getestet. Der CO_2 -Umsatz wird in einem Temperaturbereich von 250°C bis 450°C bei einem Druck von 8 bar und einer Eduktgaszusammensetzung von $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$ untersucht.

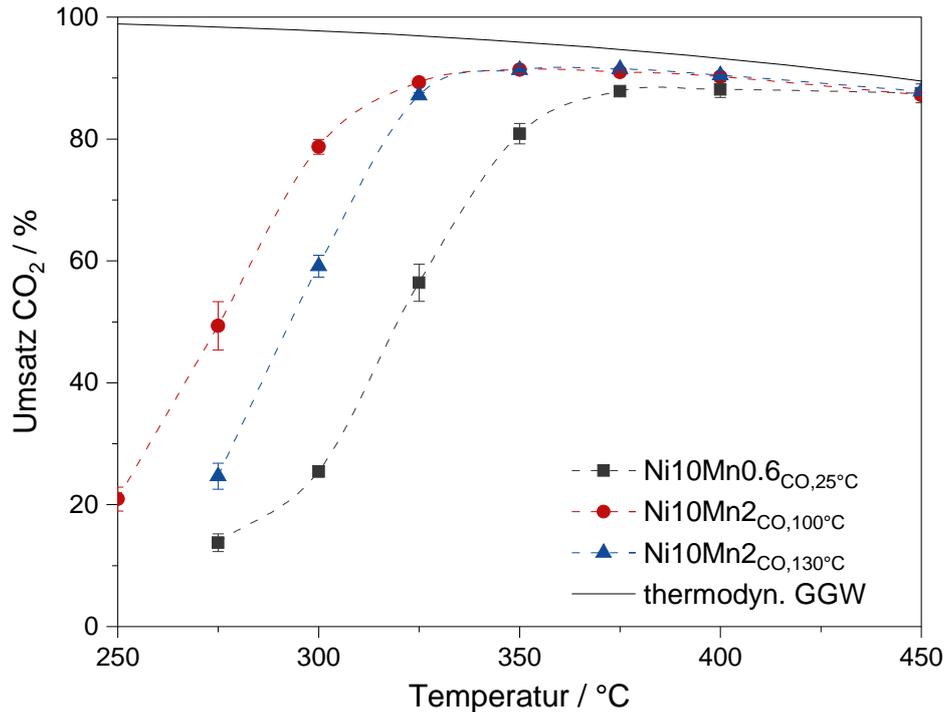


Abbildung 5.10.: CO_2 -Umsatz von $\text{Ni}_{10}\text{Mn}_2\text{CO}_{,130^\circ\text{C}}$, $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_4$ und $\text{Ni}_{10}\text{Mn}_3$ als Funktion der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 75\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$.

$\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{0.6}\text{CO}_{,25^\circ\text{C}}$ weist eine geringere Aktivität in der Umsetzung von CO_2 auf als die beiden bei höheren Temperaturen hergestellten Katalysatoren (Abb. 5.10). Dies ist nicht sonderlich überraschend, da $\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{0.6}\text{CO}_{,25^\circ\text{C}}$ eine deutlich geringere Mangan-Beladung aufweist.

Interessant ist dagegen, dass $\text{Ni}_{10}\text{Mn}_2\text{CO}_{,100^\circ\text{C}}$ und $\text{Ni}_{10}\text{Mn}_2\text{CO}_{,130^\circ\text{C}}$ trotz vergleichbarer Mangan-Beladung einen signifikanten Unterschied in ihrer katalytischen Aktivität zeigen. So erreicht $\text{Ni}_{10}\text{Mn}_2\text{CO}_{,100^\circ\text{C}}$ bereits bei 275°C einen Umsatz von 50%, während $\text{Ni}_{10}\text{Mn}_2\text{CO}_{,130^\circ\text{C}}$ hierfür eine Temperatur von 292°C benötigt.

Eine weitere Erhöhung der Synthesetemperatur von 100 °C auf 130 °C wirkt sich nachteilig auf die Aktivität aus. Die Abspaltung der Liganden wird durch Temperaturerhöhung begünstigt. Dies ist notwendig um überhaupt eine ausreichende Wechselwirkung zwischen Mangan und Nickel zu erzeugen. Werden allerdings zu viele Liganden abgespalten, wird das Mn^I-Atom im Komplex nicht mehr ausreichend stabilisiert. Dies kann die gezielte, hoch disperse Abscheidung auf der Nickel-Oberfläche erschweren, da das Mangan auf den Katalysator gefällt wird. Hier wären weitere Untersuchungen über die genaue Lage und den Oxidationszustand der abgeschiedenen Mangan-Atome interessant.

Die Ergebnisse zeigen, dass neben der Mangan-Beladung weitere Faktoren eine wichtige Rolle für die katalytische Aktivität spielen. Diese können durch die Wahl der Reaktionsparameter, wie der Synthesetemperatur, beeinflusst werden.

5.3. Fazit der gezielten Abscheidung von Mangan und Cobalt

Neben den entsprechenden Eisen-Verbindungen sind auch die Bis[bis(trimethylsilylamido)]metall(II)-Komplexe von Mangan und Cobalt für die gezielte Abscheidung nach dem Konzept der SOMC/M geeignet. Die Menge an Promotor, die auf dem Nickel-Katalysator abgeschieden wird, kann über die Konzentration des Precursors gesteuert werden. Die Gegenwart von Eisen, Mangan oder Cobalt führt in allen drei Fällen zu einer besseren Reduzierbarkeit von Nickel. Darüber hinaus zeigen die TPR-Untersuchungen mehrere neue Spezies. Neben leicht zu reduzierenden M^{II}-Spezies bilden alle drei Promotormetalle auch schwerer zu reduzierende Spezies. Dies deutet auf eine teilweise Oxidation der Oberflächenatome durch Sauerstoff-Spuren hin.

Im Zuge der gezielten Abscheidung werden neben den Promotormetallen auch H₂-Atome auf der Katalysatoroberfläche gebunden. Zudem finden sich Reste des Liganden und der verwendeten Lösemittel. Ein Großteil der adsorbierten Spezies wird unterhalb von 250 °C desorbiert. Eine Aktivierung des bimetalischen Katalysators in Wasserstoff bei dieser Temperatur führt zu einer leichten Verbesserung der katalytischen Aktivität. Eine Erhöhung der Aktivierungstemperatur auf 450 °C führt zu keiner weiteren Verbesserung.

Die Abscheidung von Cobalt auf dem Nickel-Standardkatalysator führt zunächst zu einer Verschlechterung der Aktivität. Erst oberhalb einer Temperatur von 325 °C ist ein Umsatz

an CO₂ zu erkennen. Ab dieser Temperatur kann es zur Reduktion der Cobalt-Atome kommen. Auch die Beweglichkeit der Atome nimmt mit steigender Temperatur zu, so dass diese möglicherweise nicht länger die aktiven Zentren auf dem Nickel-Katalysator blockieren.

Die Gegenwart von Eisen oder Mangan führt in beiden Fällen zu einer Verbesserung der katalytischen Aktivität. Dies wird bei einer höheren Promotorbeladung mit einem Nickel-zu-Promotor-Verhältnis von 3 besonders deutlich. Bei einem Nickel-zu-Promotor-Verhältnis von 5 sind die Unterschiede zum Nickel-Standardkatalysator gering.

Neben den Bis[bis(trimethylsilylamido)]metall(II)-Komplexen können auch weitere Precursor-Verbindungen für die gezielte Abscheidung verwendet werden. Dies konnte am Beispiel von Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I) gezeigt werden. Die Reaktionsparameter wie Temperatur, Dauer oder Lösemittel müssen dabei individuell auf den jeweiligen Precursor abgestimmt werden. Dabei haben die gewählten Parameter nicht nur einen Einfluss auf die Beladung, sondern können auch die katalytischen Eigenschaften beeinflussen. Sie sollten daher mit großer Sorgfalt gewählt werden.

6. Charakterisierung von Nickel-Systemen mit Ferromagnetischer Resonanz

6.1. Grundlagen der Ferromagnetischen-Resonanz-Spektroskopie

Die FMR wurde bereits 1935 von Landau und Lifschitz theoretisch beschrieben und 1946 von J. Griffiths experimentell an Metallfilmen aus Eisen, Nickel und Kobalt nachgewiesen.[158, 159] Im Jahr 1961 wurde die FMR von D. Hollis und P. Selwood erstmals zur Charakterisierung von Katalysatoren genutzt.[160] Dennoch finden sich bis heute verhältnismäßig wenige Beispiele für den Bereich der Katalyse in der Literatur. Größere Bedeutung kommt der Methode im Bereich der Untersuchung von Spinsystemen in Filmen und Schichten zu. Ein Grund hierfür mögen die Komplexität des theoretischen Hintergrunds und die damit verbunden Schwierigkeiten bei der Interpretation der Messergebnisse sein.[136]

6.1.1. Materie in einem Magnetfeld

Materie kann gemäß ihrem Verhalten in einem äußeren Magnetfeld unterschieden werden. Paramagnetische Stoffe folgen in ihrer Magnetisierung dem äußeren Feld. Das Magnetfeld in ihrem Inneren ist infolge dessen stärker als außerhalb und sie werden in das äußere Magnetfeld hineingezogen. Dagegen wirkt in diamagnetischen Stoffen das induzierte Magnetfeld dem äußeren Feld entgegen. In beiden Fällen handelt es sich nicht um permanenten Magnetismus. Erst unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes wird ein magnetisches Moment induziert. Die Kräfte die in diesem Fall wirken sind sehr klein.

In Ferromagneten neigen die magnetischen Momente der Atome (Elementarmagnete) dazu, sich parallel auszurichten. Dadurch entstehen einzelne Domänen mit gleicher Ma-

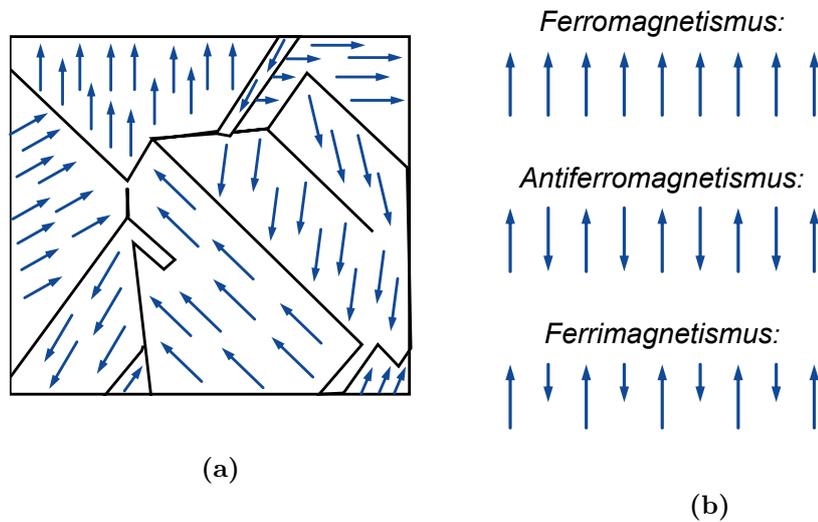


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung (a) der Weiss'schen Bezirke und (b) der magnetischen Ordnung in Materie nach [137].

gnetisierung, die Weiss'schen-Bezirke (Abb. 6.1a). Durch die höhere Fernordnung sind die Kräfte, die in einem äußeren Magnetfeld auf ferromagnetische Stoffe wie Eisen, Nickel oder Cobalt, ausgeübt werden um einige Größenordnungen stärker als bei paramagnetischen Stoffen. Zudem kann die Magnetisierung auch ohne äußeres Magnetfeld weiter bestehen bleiben. Oberhalb der sogenannten Curie-Temperatur T_C verlieren ferromagnetische Stoffe ihre speziellen Eigenschaften und sind nur noch paramagnetisch.

Auf mikroskopischer Ebene trägt in erster Linie die relative Spinanordnung der ungepaarten Elektronen in benachbarten Atomen zur magnetischen Ordnung in ferromagnetischen Festkörpern bei. Mit dem Spin eines Elektrons ist immer auch ein magnetisches Moment verbunden, so dass sich mit den Spins der Elektronen auch die magnetischen Momente parallel ausrichten. Die Magnetisierung kann daher als Sekundäreffekt der Spinanordnung aufgefasst werden.[137]

Zeigen infolge der Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes alle magnetischen Momente aller Weiss'schen Bezirke in Feldrichtung, ist die Sättigungsmagnetisierung erreicht.

Neben dem Ferromagnetismus gibt es dabei auch komplizierte Formen der Spinanordnung in Festkörpern. Einige Stoffe bestehen aus zwei ineinander geschachtelten Untergittern deren Spins in entgegengesetzter Richtung angeordnet sind (Abb. 6.1b). Ist die daraus resultierende Magnetisierung Null, spricht man von Antiferromagneten. Dies ist beispiels-

weise unterhalb von -157°C bei MnO der Fall. Ist die Anzahl der ausgerichteten Spins der beiden Untergitter nicht gleich groß, bleibt eine spontane Magnetisierung übrig, wie bei Fe_3O_4 . In diesem Fall handelt es sich um ein ferrimagnetisches Material.

6.1.2. Ferromagnetische Resonanz

Unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfelds, können ferromagnetische Stoffe elektromagnetische Strahlung einer charakteristischen Wellenlänge absorbieren. Dies wird als Ferromagnetische Resonanz bezeichnet und kann zur spektroskopischen Untersuchung dieser Stoffe genutzt werden. Zur Messung von FMR-Spektren kann der gleiche Aufbau verwendet werden wie bei der Elektronenspinresonanz (EPR). Während allerdings die EPR-Spektroskopie auf einzelnen Elektronenspins beruht, werden bei der FMR die Elektronenspins der einzelnen Weiss'schen Bezirke als Kollektiv, als magnetische Domänen, betrachtet.

Ein freies Elektron kann seinen Spin parallel oder antiparallel zu einem äußeren Magnetfeld B ausrichten. Eine Ausrichtung entlang des Feldes ist energetisch günstiger. Durch elektromagnetische Strahlung charakteristischer Wellenlänge kann das Elektron angeregt werden und sich entgegengesetzt zum äußeren Magnetfeld ausrichten. Die Resonanzbedingung für die Absorption wird durch Gleichung (6.1) ausgedrückt.

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B \quad (6.1)$$

Dabei ist ΔE die Differenz der beiden Energieniveaus, h das Planck'sche Wirkungsquantum, ν die Frequenz, g der g-Faktor und μ_B das Bohr'sche Magneton. Prinzipiell weisen auch die Energieniveaus der Elektronen eines Ferromagneten in einem äußeren Magnetfeld eine Aufspaltung auf. Allerdings sind die Elektronen innerhalb eines Weiss'schen Bezirks untereinander gekoppelt.

Eine wichtige Größe bei der Beschreibung der FMR ist die Magnetisierung. Die spontane Magnetisierung eines ferromagnetischen Stoffes ist abhängig von der Temperatur. Am absoluten Nullpunkt ist die spontane Magnetisierung maximal und nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Oberhalb der sogenannten Curie-Temperatur wird die Kopplung der einzelnen Elektronen aufgehoben und die spontane Magnetisierung nimmt

den Wert Null an. Der temperaturabhängige Verlauf der spontanen Magnetisierung kann durch das Weiss'sche Gesetz beschrieben werden (Gleichung (6.2)).

$$M_S = M_{S,0K} \cdot \tanh\left(\frac{M_S}{M_{S,0K}} \cdot \frac{T_C}{T}\right) \quad (6.2)$$

Dabei ist $M_{s,0K}$ die spontane Magnetisierung bei 0 K und T_C die Curie-Temperatur.

Des Weiteren ist die FMR richtungsabhängig. Die magnetische Anisotropie wird unter anderem verursacht durch die Kristallstruktur, die Form der Probe oder mechanische Verspannungen des ferromagnetischen Materials.[136] Die Anisotropie beeinflusst das Resonanzfeld und damit die Lage des Resonanzsignals im Spektrum. Beispielsweise ist die Magnetisierungsarbeit für Kristalle geringer entlang einer bevorzugten Richtung, der sogenannten leichten Richtung. In Folge dessen verschiebt sich für einen Einkristall das Signal im FMR-Spektrum zu kleineren Werten wenn dieser entsprechend ausgerichtet ist. In realen Pulverproben sind die einzelnen Kristallite unterschiedlich ausgerichtet, so dass manche etwas früher und andere erst bei etwas stärkerem Magnetfeld resonante Absorption zeigen. Diese statistische Verteilung der Kristallite führt zu breiten und asymmetrischen Signalen.

6.2. Ferromagnetische Resonanz an Nanopartikeln am Beispiel des Nickel-Standardkatalysators

Die FMR-Spektroskopie kann zur Charakterisierung ferromagnetischer Materialien genutzt werden. Einige für die Untersuchung von Katalysatoren relevante Aspekte sollen im folgenden Abschnitt am Beispiel des Nickel-Standardkatalysators näher betrachtet werden. Dabei wird, sofern nicht anders angegeben, nach der Methode von L. Bonnevot vorgegangen.[136]

6.2.1. Magnetisierung und Partikelgröße

Die spontane Magnetisierung eines ferromagnetischen Stoffes kann mittels Gleichung (6.2) beschrieben werden. Bei Partikeln wird die Magnetisierung darüber hinaus durch die

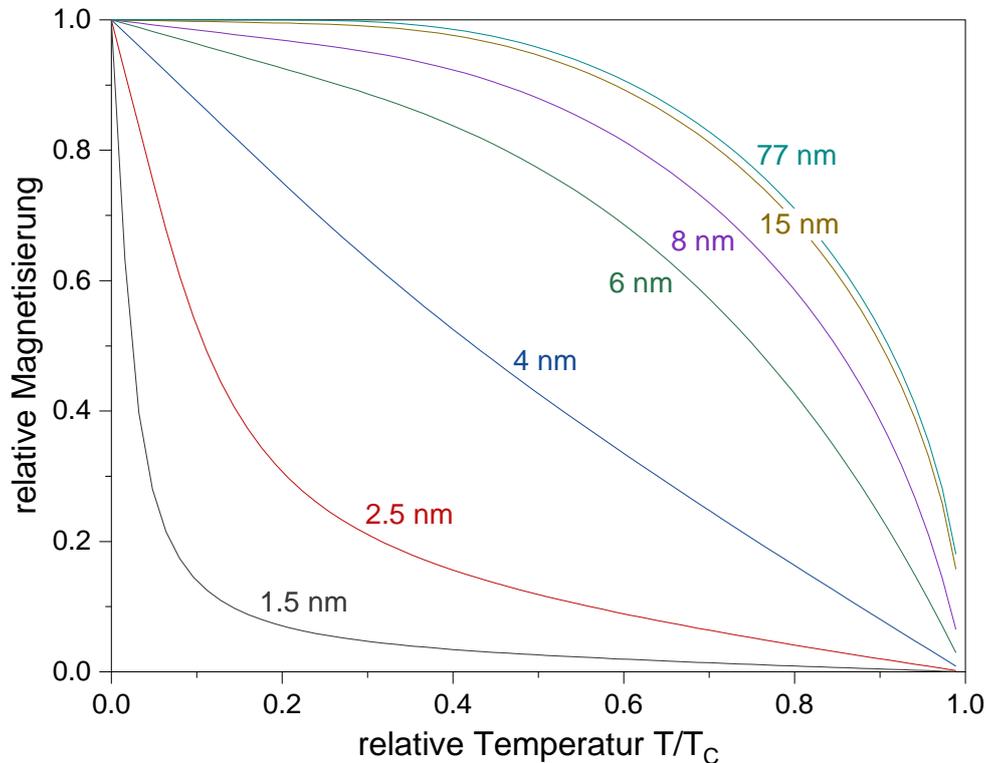


Abbildung 6.2.: Temperaturabhängiger Verlauf der Magnetisierung berechnet für kugelförmige Nickel-Partikel mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern in einem Magnetfeld mit $B = 300\text{mT}$.

Partikelgröße beeinflusst. Unter der Annahme, dass die Anisotropie klein ist und die einzelnen Partikel nicht miteinander wechselwirken, kann die Magnetisierung von Partikeln über das Langevin-Gesetz beschrieben werden (Gleichung (6.3)).

$$M = M_S \cdot \left[\coth \left(\frac{M_S \cdot V \cdot B}{k_B \cdot T} \right) - \frac{k_B \cdot T}{M_S \cdot V \cdot B} \right] \quad (6.3)$$

Dabei ist M_S die spontane Magnetisierung, V das Partikelvolumen, B die magnetische Felddichte, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Nickel weist bei einer Temperatur von 0 K eine spontane Magnetisierung von 550 kA m^{-1} auf und hat eine Curie-Temperatur von 627 K.[137] Damit kann nach Gleichung (6.2) die spontane Magnetisierung von Nickel in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden. Aus Gleichung (6.3) kann anschließend die Magnetisierung für verschiedene

Partikelgrößen berechnet werden (Abb. 6.2). Für Nickel-Partikel, die kleiner als 4 nm sind, fällt die Magnetisierung mit der Temperatur sofort rasch ab, so dass bei einer Messtemperatur von $-140\text{ }^\circ\text{C}$ nur noch ein Bruchteil der ursprünglichen Magnetisierung zu erwarten ist. Je größer die Partikel werden, desto mehr nähert sich ihr Verlauf dem von reinem Nickel-Metall (*bulk*) an. Ab einer Partikelgröße von etwa 20 nm kann die Magnetisierung daher mittels Gleichung (6.2) ausreichend beschrieben werden.

Bei der FMR-Spektroskopie wird nicht der absolute Wert der Magnetisierung bestimmt. Jedoch entspricht der temperaturabhängige Verlauf der Magnetisierung dem Verlauf der Signalintensität. Aus diesem Grund werden für die Auswertung relative Werte genutzt. Dazu werden alle Werte durch den Wert bei der niedrigsten betrachteten Temperatur geteilt.

Der Zusammenhang von Signalintensität, Magnetisierung und Partikelgröße kann genutzt werden, um die Größe der Nickel-Partikel abzuschätzen.[161] Die relative Signalintensität des Nickel-Standardkatalysators ist in Tabelle A.2 aufgeführt. Für die Abschätzung der Partikelgröße werden lediglich die Werte oberhalb von $50\text{ }^\circ\text{C}$ betrachtet. Es wird für alle Kombination von $I_{rel} = \frac{I(T)}{I(323\text{ K})}$ der Partikeldurchmesser d berechnet. Mit dieser Methode kann für den Nickel-Standardkatalysator eine Partikelgröße von 5,8 nm abgeschätzt werden. Der berechnete Verlauf der relativen Intensität für einen Partikeldurchmesser von 5,8 nm stimmt gut mit den experimentell bestimmten Werten des Nickel-Standardkatalysators überein (Abb. 6.3). Außerdem passt die Partikelgröße gut zu den mittels H_2 -Chemisorption (6,3 nm) und XRD (7,0 nm) ermittelten Werten (Abschnitt 2.1.2).

6.2.2. Linienbreite und magnetische Anisotropie

FMR-Spektren werden normalerweise in Form der ersten Ableitung der Absorption aufgetragen und weisen die Form einer Lorentz-Kurve auf. Der Abstand zwischen dem Maximum und dem Minimum dieser Kurve wird als *peak-to-peak*-Linienbreite bezeichnet. Ursache für diese Linienform sind Relaxationsprozesse der Spins. Des Weiteren weisen Pulverproben in der Regel eine gewisse Uneinheitlichkeit auf, beispielsweise unterliegen die Partikel einer statistischen Größenverteilung. Das gemessene Spektrum ist in diesem Fall eine Kombination mehrerer Resonanzkurven. Die bisher beschriebenen Aspekte tragen zur sogenannten intrinsischen Linienbreite bei. Experimentelle Kurven weisen

jedoch meist eine größere Linienbreite und leichte Asymmetrie auf. Dies ist auf die magnetische Anisotropie zurückzuführen, die sich wiederum aus mehreren Beiträgen zusammensetzen kann.

Ein Beitrag zur Anisotropie wird durch die geometrische Form der gemessenen Partikel verursacht und daher auch als Formanisotropie bezeichnet. Sie muss insbesondere im Fall von Schichten, Platten oder Stäbchen berücksichtigt werden. Bei kugelförmigen Partikeln spielt die Formanisotropie keine Rolle.

Die geometrische Form hat zusammen mit weiteren Aspekten, wie der Gegenwart von Adsorbaten, auch einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Oberflächenatome. Der Beitrag der Oberflächenatome wird in der sogenannten Grenzflächenanisotropie zusammengefasst.

Die magnetoelastische Anisotropie bei geträgerten Nickel-Nanopartikeln wird verursacht durch Gitterdeformationen infolge von mechanischem Stress. Dies kann auf unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Träger und Metallpartikel zurückgeführt werden sowie auf die Struktur und das Wachstum der Partikel.

Die magnetokristalline Anisotropie wird durch die Wechselwirkung der Magnetisierung mit einem Kristallgitter hervorgerufen. Diese Form der Anisotropie spielt erst ab einer bestimmten Partikelgröße eine Rolle und ist stark von der Temperatur abhängig. Im Fall von Nickel kann die magnetokristalline Anisotropie bei Partikeln bis zu einer Größe von 4 nm unterhalb von $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ vernachlässigt werden.

Für Nickel kann die intrinsische Linienbreite im Temperaturbereich von $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ als konstant angenommen werden. Dies bedeutet, dass die temperaturabhängige Veränderung der Linienbreite ΔH_{pp} des Nickel-Standardkatalysators in Tabelle A.2 vor allem auf Anisotropie zurückzuführen ist. Bei höheren Temperaturen ist der Effekt der Anisotropie gering und die Kurven zeigen die typische Form der Lorentz-Funktion. Bei niedrigeren Temperaturen führt die Anisotropie zu einer Verzerrung der Lorentz-Kurve (Abb. A.3). Die Veränderung der Linienform und -breite in Abhängigkeit der Temperatur zeigen, dass im Fall des Nickel-Standardkatalysators magnetische Anisotropie vorliegt. Es ist davon auszugehen, dass diese sich aus mehreren Beiträgen zusammensetzt. Die genaue Bestimmung der Höhe der einzelnen Beiträge ist schwierig und kann am besten durch die vollständige Simulation der Daten bewerkstelligt werden. Dies erfordert sorgfältige Vorüberlegungen zu den einzelnen Formen der Anisotropie und der intrinsischen Linienbreite und übersteigt den Rahmen dieser Arbeit.

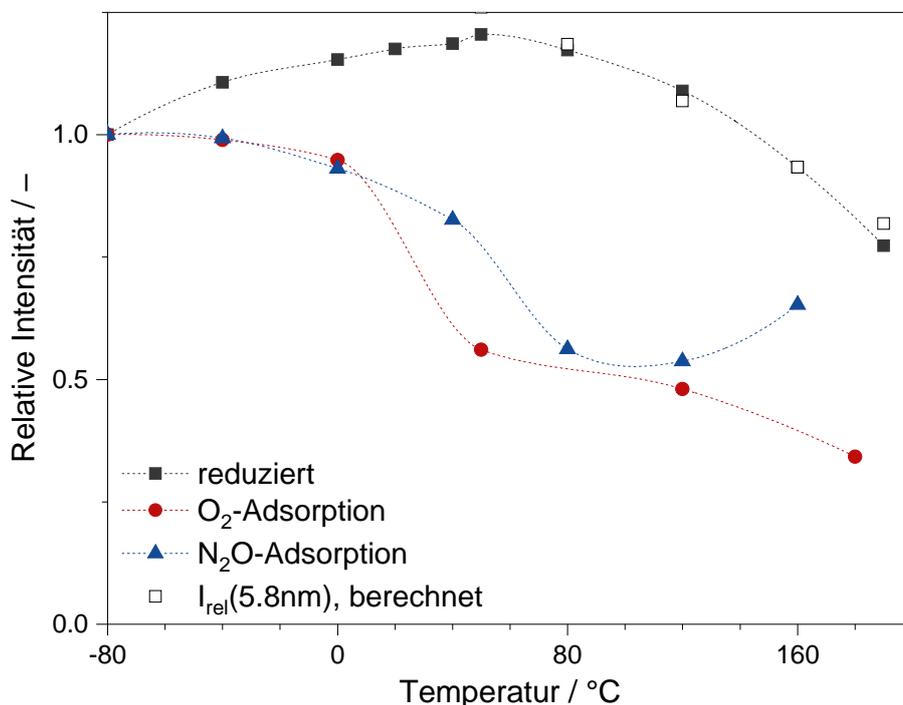


Abbildung 6.3.: Temperaturabhängiger Verlauf der relativen Intensität von Ni/Al₂O₃ nach Reduktion ohne weitere Behandlung sowie nach Adsorption von Sauerstoff und Distickstoffmonoxid bei -80 °C. Außerdem die berechneten Werte für Nickel-Partikel mit einem Durchmesser von 5,8 nm.

6.2.3. Einfluss adsorbierter Spezies auf die magnetischen Eigenschaften von Nickel-Katalysatoren

Im vorhergehenden Abschnitt wurde der Nickel-Standardkatalysator nach der Aktivierung untersucht. Für ein besseres Verständnis von Katalysatoren ist allerdings insbesondere interessant, wie sich diese unter Reaktionsbedingungen verändern. Während der Methanisierung ist der Nickel-Katalysator hohen Temperaturen und erhöhtem Druck ausgesetzt. Die Reaktanten befinden sich in der Gasphase und adsorbieren beziehungsweise desorbieren auf der Oberfläche des Katalysators. Um zu beurteilen, ob die FMR-Spektroskopie auch für die Charakterisierung von gealterten Katalysatorproben geeignet ist, soll im Folgenden untersucht werden, wie sich die Gegenwart von Adsorbaten auf die magnetischen Eigenschaften der Nickel-Partikel auswirkt.

Über den Nickel-Standardkatalysator wird bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Distickstoffmonoxid geleitet. Bei dieser Temperatur kann N_2O auf der Nickel-Oberfläche adsorbieren ohne eine Oxidation tieferer Schichten des Nickel-Partikels zu bewirken.[162] Unter den gleichen Bedingungen wird über eine zweite Probe Sauerstoff geleitet. Nach der Adsorption werden die Proben mit Helium gespült und direkt im Anschluss werden die FMR-Spektren in einem Temperaturbereich von $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen (Abb. A.3).

In Abb. 6.3 ist der Verlauf der relativen Intensität in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Aufgrund des unterhalb von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ überlagernden Signals bei N_2O werden lediglich die Werte oberhalb dieser Temperatur betrachtet. Die Behandlung mit Sauerstoff und Distickstoffmonoxid bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zu deutlichen Veränderungen. Der unbehandelte Nickel-Katalysator weist bis zu einer Messtemperatur von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen Anstieg der relativen Intensität auf. In Gegenwart der Adsorbate ist direkt ab $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Abnahme zu beobachten. Bei Behandlung mit N_2O zeigt der Katalysator oberhalb von $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine leichte Zunahme der relativen Intensität.

Die Verschiebung der thermomagnetischen Kurve nach Adsorption von Sauerstoff zu kleineren Temperaturen ist im Zusammenhang mit Nickel-Partikeln auf Siliciumdioxid bereits beobachtet worden.[136, 139] Die Adsorption von Sauerstoff ändert die chemische Umgebung der Nickel-Atome auf der Oberfläche. Dies kann sich unmittelbar auf die magnetischen Eigenschaften dieser Atome auswirken. Ein weiterer Grund für die Änderungen ist die Bildung von NiO auf der Partikeloberfläche, das nicht ferromagnetisch ist. Dadurch nimmt das ferromagnetische Volumen der Partikel ab. Der Effekt auf die Magnetisierung ist umso deutlicher, je kleiner die untersuchten Partikel sind (Abb. 6.2).

In Abb. 6.4 ist der temperaturabhängige Verlauf der *peak-to-peak*-Linienbreite aufgetragen. Der reduzierte Nickel-Katalysator weist bei einer Temperatur von $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Linienbreite von 163 mT auf. Anschließend ist bis zu einer Temperatur von $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Abnahme zu beobachten. Nach einem Minimum von 43 mT nimmt der Wert mit weiterer Temperaturerhöhung wieder leicht zu.

Die Gegenwart von adsorbiertem Sauerstoff führt zu einer leichten Verbreiterung des Resonanzsignals. Bei einer Temperatur von $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ beträgt die Linienbreite 179 mT . Bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht der Wert mit 78 mT seinen kleinsten Wert. Weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einer leichten Zunahme der Linienbreite.

Die Behandlung mit Distickstoffmonoxid führt ebenfalls zu deutlichen Veränderungen der Linienbreite. Aufgrund des überlagernden Signals ist die Auswertung der Linienbreite

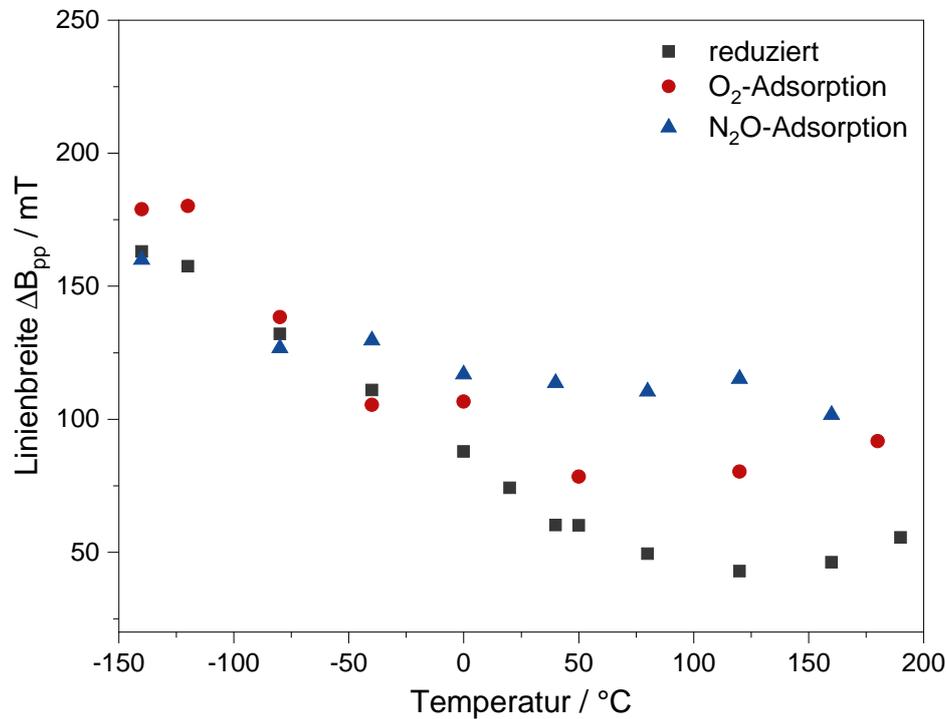


Abbildung 6.4.: Temperaturabhängiger Verlauf der Linienbreite des FMR-Signals von Ni/Al₂O₃ nach Reduktion ohne weitere Behandlung sowie nach Adsorption von Sauerstoff und Distickstoffmonoxid.

für niedrige Temperaturen schwierig. Daher werden für die Diskussion erst die Werte oberhalb von -50 °C betrachtet. Im Vergleich zu den beiden anderen Probe nimmt die Linienbreite mit steigender Temperatur nur geringfügig ab. Der kleinste gemessene Wert beträgt 102 mT bei einer Temperatur von 160 °C .

Die Gegenwart unterschiedlicher Spezies auf der Oberfläche hat insbesondere Einfluss auf die Grenzflächenanisotropie und die magnetoelastische Anisotropie. Die Unterschiede zwischen den drei Proben sind gering, verglichen mit den Veränderungen die nach der Abscheidung von Eisen zu beobachten sind (Abschnitt 2.2.4). Dies deutet darauf hin, dass andere Formen der Anisotropie, wie die magnetokristalline Anisotropie dominieren.

6.3. Zusammenfassung der Ferromagnetischen Resonanz an Nickel

Der Nickel-Standardkatalysator wurde mittels FMR-Spektroskopie untersucht. Aus dem Doppelintegral der gemessenen Kurve kann die relative Intensität in Abhängigkeit der Messtemperatur ermittelt werden. Der Verlauf ist ein Maß für die Magnetisierung und hängt neben der Temperatur auch von der Partikelgröße ab. Über diesen Zusammenhang kann für den Nickel-Standardkatalysator eine mittlere Partikelgröße von 5,8 nm ermittelt werden. Dies stimmt gut mit anderen Methoden (H_2 -Chemisorption, XRD) überein. Die Form der Spektren und der Verlauf der Linienbreite lassen darauf schließen, dass magnetische Anisotropie vorliegt. Diese kann auf verschiedene Ursachen wie die Kristallstruktur, die Oberflächenspannung der Partikel, mechanische Verspannungen zwischen Partikel und Träger oder auch die geometrische Form zurückgeführt werden. Aufschluss über die einzelnen Beiträge könnten Kurvensimulationen sowie weitere Messungen, beispielsweise bei unterschiedlicher Frequenz, bringen. Die Adsorption von Sauerstoff, beziehungsweise Distickstoffmonoxid beeinflusst die Magnetisierung der Partikel und führt zu einer Verschiebung der thermomagnetischen Kurve zu kleineren Temperaturen. Die Auswirkungen auf die Linienbreite sind dagegen vergleichsweise gering.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erfolgreich eine Methode zur gezielten Abscheidung von Eisen auf der Oberfläche von Nickel-Nanopartikeln entwickelt. Die bimetallicen Modellkatalysatoren dienen der Interpretation von Promotoreffekten. Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) stellt einen geeigneten Precursor dar, der eine Eisen-Abscheidung unter milden Reaktionsbedingungen ermöglicht. Die Nickel-Eisen-Katalysatoren wurden mittels H₂-Chemisorption, XRD, ferromagnetischer Resonanz, EXAFS, Elementaranalyse und Temperatur-programmierten Reaktionen charakterisiert. Die Abnahme der Nickel-Oberfläche und die Änderungen der Reduzierbarkeit und der magnetischen Eigenschaften lassen darauf schließen, dass die Eisen-Atome dabei direkt auf der Oberfläche der Nickel-Partikel abgeschieden werden. Da zudem weder im Röntgendiffraktogramm noch bei der Röntgenadsorption Eisen-Partikel gefunden wurden, kann davon ausgegangen werden, dass das Eisen fein verteilt als einzelne Atome oder in Form winziger Cluster auf der Oberfläche der Nickel-Partikel vorliegt.

In der Hydrierung von CO₂ führt die Gegenwart von Eisen erst nach einer Anfahrphase von 10 h zu einer signifikanten Verbesserung der Aktivität. Da eine Aktivierung der Katalysatoren in Wasserstoff direkt vor dem Einsatz in der Katalyse keine aktivitätssteigernde Wirkung hat, scheint für diesen Effekt nicht die Oxidation der Metalloberfläche verantwortlich zu sein. Vielmehr scheinen erst durch eine längere Zeitdauer unter erhöhter Temperatur und/oder die eigentlichen Methanisierungsbedingungen während dieser Anfahrphase Veränderungen des Katalysators abzulaufen, die zu einer Steigerung der Aktivität führen. Einen deutlichen Effekt hat der Eisen-Promotor auf die Langzeitstabilität der Katalysatoren. Die Charakterisierung mittels XRD, ferromagnetischer Resonanz und EXAFS weist auf deutliche Veränderungen der Zusammensetzung und Struktur der bimetallicen Nanopartikel unter Katalysebedingungen hin. Die signifikanten Änderungen der magnetischen Eigenschaften deuten auf die Bildung einer NiFe-Legierung hin. Röntgenabsorptionsmessungen zeigen, dass sich die chemische Umgebung der Eisen-

Atome verändert. Dies kann unter anderem auf die erhöhte Mobilität der Metall-Atome unter den gewählten Bedingungen zurückgeführt werden. Eine weitere Folge davon ist die Zunahme der mittleren Partikelgröße durch Sintern.

Eine alternative Präparationsmethode für bimetallische Modellkatalysatoren ist die *Surface Redox Reaction*. Der Vergleich beider Methoden zeigt, dass der direkte Kontakt zu den Nickel-Atomen nicht alleine ausschlaggebend für die Wirkungsweise des Eisen-Promotors ist. Insbesondere hinsichtlich der Stabilität sind große Unterschiede zu den nach der Methode der *Surface Organometallic Chemistry on Metals* dargestellten Katalysatoren zu erkennen. Während die Eisen-Abscheidung nach dem Vorbild der *Surface Redox Reaction* bei den untersuchten Trägerkatalysatoren zu einer Abnahme der Stabilität führt, ist bei der *Surface Organometallic Chemistry on Metals* für ein Nickel-zu-Eisen-Verhältnis von 3 nach der Alterung sogar eine leichte Zunahme der Aktivität zu beobachten.

Neben den entsprechenden Eisen-Verbindungen eignen sich auch die Bis[bis(trimethylsilylamido)]metall(II)-Komplexe von Mangan und Cobalt für die gezielte Abscheidung nach dem Konzept der *Surface Organometallic Chemistry on Metals*. Die Gegenwart von Eisen, Mangan oder Cobalt wirkt sich in allen drei Fällen positiv auf die Reduktion von Nickel aus. Die Abscheidung von Cobalt hat eine deutliche Verschlechterung der katalytischen Aktivität zur Folge. Die Gegenwart von Eisen oder Mangan führt dagegen zu einer Verbesserung der Aktivität. Besonders deutlich wird dies bei einer höheren Promotorbeladung mit einem Nickel-zu-Promotor-Verhältnis von 3.

Am Beispiel von Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I) wurde gezeigt, dass neben den Bis[bis(trimethylsilylamido)]metall(II)-Komplexen auch weitere Ausgangsverbindungen für die gezielte Abscheidung verwendet werden können. Dabei sollten die Reaktionsparameter wie Temperatur, Dauer oder Lösemittel stets individuell auf den jeweiligen Precursor abgestimmt werden. Da die gewählten Parameter nicht nur einen Einfluss auf die Beladung, sondern auch auf die katalytischen Eigenschaften haben, sollten sie mit großer Sorgfalt gewählt werden.

Die Ferromagnetische-Resonanz-Spektroskopie kann zur Charakterisierung von ferromagnetischen Nickel-Katalysatoren genutzt werden. Die Abschätzung der Partikelgröße zeigt gute Übereinstimmung mit anderen Methoden (H_2 -Chemisorption, XRD). Der temperaturabhängige Verlauf der relativen Intensität und der *peak-to-peak*-Linienbreite hängt eng mit der Struktur und Zusammensetzung der Katalysatoren zusammen. Die Gegenwart von Adsorbaten beeinflusst vor allem die relative Intensität (Magnetisierung),

weniger die magnetische Anisotropie. Allerdings ist die Auswertung von FMR-Daten nicht trivial, da eine große Zahl von Einflussparametern (Kristallstruktur, geometrische Form und Größe der Partikel, Zusammensetzung, Einfluss des Trägers) auf die Spektren berücksichtigt werden muss.

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle verwendeten Chemikalien einschließlich der verwendeten Gase sind in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Einige Arbeiten werden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit ausgeführt. Hierfür werden Standard-Schlenktechniken angewendet. Dazu zählen die Verwendung einer Schlenkline (Drehschieberpumpe *DUO 3 M* (Pfeiffer Vakuum), Druck $p < 3 \times 10^{-3}$ mbar, Argon 5.0). Vorbereitende Arbeiten, Umfüllen und Lagerung erfolgen in einer Glovebox *MB-200B* (M. BRAUN Inertgas-Systeme, Argon 5.0), deren Wasser- und Sauerstoffgehalt unter 0,1 ppm gehalten wird. Die verwendeten Lösemittel werden getrocknet bezogen und vor der Verwendung entgast. Dazu wird das Lösemittel in Schlenkkolben mithilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend einige Minuten evakuiert. Nach dem Auftauen im statischen Vakuum wird der ganze Vorgang mindestens dreimal wiederholt.

Für die Anfertigung der Fotografien wird eine digitale Spiegelreflexkamera *EOS 600D* (Canon) verwendet.

Tabelle 8.1.: Verwendete Chemikalien und Gase, deren Zulieferer, Gehalt sowie weitere Angaben zu Spezifikation und Verwendungszweck.

<i>Chemikalie</i>	<i>Zulieferer</i>	<i>Gehalt</i> %	<i>sonstige Spezifikation</i> <i>und Anmerkungen</i>
Aluminiumoxid	Sasol	98	Puralox SCCa150/200
Ammoniaklösung	Merck	25	zur Analyse
Cobalt(II)-chlorid	Merck	98	wasserfrei
Diethylether	Acros Organics	99	wasserfrei, entgast
Eisen(II)-chlorid	Sigma-Aldrich	98	Lagerung in Glovebox
Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat	Merck	99	
Ethanol	Merck	99,9	wasserfrei, entgast
<i>n</i> -Heptan	Sigma-Aldrich	99	wasserfrei, entgast
ICP-Mehrelementstandardlösung IV	Merck	0,1000	Certipur® Referenzmaterial ($\pm 5 \text{ mg L}^{-1}$)
Lithium-bis(trimethylsilyl)amid	Acros Organics	95	Lagerung in Glovebox
Mangan(II)-chlorid	Alfa Aeser	97	Lagerung in Glovebox
Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat	VWR	99	
<i>n</i> -Pentan	Sigma-Aldrich	99	wasserfrei, entgast
Phosphorsäure	Merck	85	zur Analyse
Argon	Westfalen	99,999	Schutzgas, ICP-OES, Autochem
Helium	Westfalen	99,999	Massenspektrometer
Helium	Westfalen	99,9999	Chemisorption
Wasserstoff	Westfalen	99,999	Aktivierung
H ₂ in Argon 5.0	Westfalen	5	Temperatur Programmierete Reduktion
H ₂ in Argon 5.0	Westfalen	10	Temperatur Programmierete Reduktion
H ₂ in Helium 5.0	Westfalen	5	Chemisorption
H ₂ in Helium 5.0	Westfalen	2	Chemisorption

8.2. Katalysatorpräparation

8.2.1. Präparation des Nickel-Standardkatalysators

8.2.1.1. Vorbehandlung des Aluminiumoxid-Trägers

Das Aluminiumoxid wird vor der Verwendung in einem Muffelofen *L3/12/P320* (Nabertherm GmbH), der mit einem Umwälzgebläse ausgestattet ist, unter Luft, für 6 h bei 450 °C calciniert (Temperaturprogramm: von RT auf 120 °C mit einer Rate von 5 K min⁻¹, nach 1 h Haltezeit bei 120 °C mit einer Rate von 5 K min⁻¹ auf 450 °C; 6 h Haltezeit bei 450 °C).

8.2.1.2. Kontrollierte Fällung von Nickel

Der Nickel-Standardkatalysator wird mittels kontrollierter Fällung von Ni(NH₃)_x hergestellt, wobei Nickelhydroxid auf dem Träger abgeschieden wird. Hierfür werden 2,957 g Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O mit 50 mL Ammoniaklösung (13 mol L⁻¹) in einem Messkolben auf 500,00 mL aufgefüllt. Von dieser Lösung werden in 250 mL-Erlenmeyerkolben mit Schikannen je 100,0 mL auf 1,00 g Al₂O₃ gegeben und auf einem rotierenden Plattformschüttler *Unimax 1010* (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG) mit 120 rpm bei RT durchmischt. Die Vollständigkeit der Fällung kann mit Dimethylglyoxim überprüft werden. Nach 2 d wird der blau-grüne Feststoff durch Dekantieren abgetrennt, über Nacht bei RT an Luft getrocknet und anschließend calciniert (Temperaturprogramm: von RT auf 120 °C mit einer Rate von 0,5 K min⁻¹, nach 1 h Haltezeit bei 120 °C mit einer Rate von 5 K min⁻¹ auf 450 °C; 3 h Haltezeit bei 450 °C). Nach dem Calcinieren wird ein dunkelgrüner bis schwarzer Feststoff erhalten.

8.2.1.3. Aktivierung des Nickel-Katalysators

Vor der weiteren Verwendung wird der calcinierte Standardkatalysator im Wasserstoffstrom aktiviert. Hierfür wird ein Quarzglasreaktor 2 cm bis 3 cm hoch mit dem calcinierten Nickel-Standardkatalysator befüllt. Um zu Gewährleisten, dass der Transport zur Glovebox nach der Reduktion ohne Luftkontakt erfolgt, wird zwischen Reaktor und Gasversorgung ein eigens angefertigter Aufsatz befestigt (Abb. 8.1).

Für die Aktivierung wird der Reaktor in einem Rohrofen *MTF 12/38/400* (Carbolite),

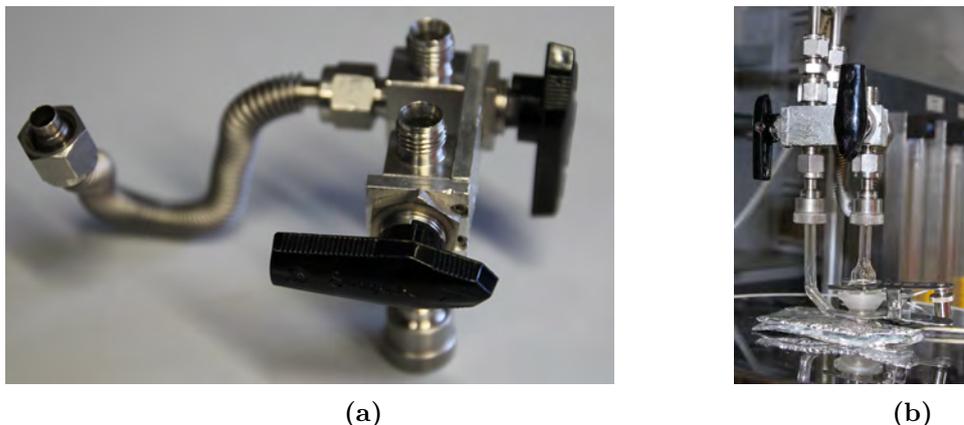


Abbildung 8.1.: Aufsatz für den Transfer von Glasreaktoren in die Glovebox im ausgebauten Zustand(a) und mit Glasreaktor während einer Reduktion (b).

der über einen Temperaturregler *Eurotherm 2408* (Schneider Electric Systems Germany GmbH) gesteuert wird, unter Wasserstoff-Atmosphäre erhitzt (Reduktionsprogramm: im Argon-Strom von 5 mL min^{-1} von RT auf 485°C mit einer Rate von 3 K min^{-1} , anschließend $0,5 \text{ h}$ Haltezeit bei 485°C mit einem Gasstrom von 10 mL min^{-1} und einer Gaszusammensetzung von $x_{\text{H}_2/\text{Ar}} = 1/1$; 2 h Haltezeit bei 485°C im reinen Wasserstoffstrom mit 10 mL min^{-1}). Der reduzierte Nickel-Standardkatalysator wird im Argon-Strom (10 mL min^{-1}) auf RT abgekühlt und bis zur Verwendung in der Glovebox gelagert.

8.2.2. Gezielte Abscheidung von Eisen nach dem Konzept der SOMC/M

8.2.2.1. Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]eisen(II)

Die Synthese von Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) erfolgt unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Anlehnung an die Literatur.[163, 164] Es werden $3,350 \text{ g}$ ($20,0 \text{ mmol}$, $2,0$ Äquiv.) $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ in 40 mL Diethylether suspendiert und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Zu der Suspension werden $1,24 \text{ g}$ ($9,78 \text{ mmol}$, $1,0$ Äquiv.) FeCl_2 gegeben und über Nacht gerührt, wobei eine dunkelgrüne Suspension entsteht.

Nach dem Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand mit 30 mL Pentan aufgenommen und über Celite® filtriert. Das Lösemittel wird entfernt und der dunkelgrüne Rückstand wird bei $5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ und 80°C bis 90°C Ölbadtemperatur destilliert, wobei

ein grünes, langsam kristallisierendes Öl als Produkt erhalten wird.

Elementaranalyse in Gew.-% (Sollwert in Klammern):

C 36,3 (38,27); H 9,57 (9,64); N 6,97 (7,44); Fe 14,7 (14,83)

8.2.2.2. Gezielte Abscheidung von Eisen auf den Nickel-Standardkatalysator

Die gezielte Abscheidung von Eisen auf den Nickel-Standardkatalysator erfolgt stets nach der gleichen Vorgehensweise. Die Beladung an Eisen wird über die verwendete Menge an Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) gesteuert.

Beladungsisotherme Zunächst werden 500 mg Nickel-Standardkatalysator in einem Schlenkkolben in 15 mL Heptan suspendiert. In die Suspension wird über einen Teflonschlauch Wasserstoff eingeleitet. Nach 20 min wird die H₂-gesättigte Suspension mit Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) versetzt. Dazu wird die jeweils benötigte Menge an [Fe{N(SiMe₃)₂}]₂ zuvor in 5 mL Heptan gelöst (Tabelle 8.2).

Anschließend wird die Mischung 5,5 h bei Raumtemperatur gerührt und dabei kontinuierlich mit H₂-Gas überströmt. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze abgezogen, der Katalysator dreimal mit Pentan (je 7 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Tabelle 8.2.: Für die gezielte Abscheidung von Eisen verwendete Mengen.

$m([\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2])$ mg	$c([\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2])$ mmol L ⁻¹	$n([\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2])$ mmol g _{Kat} ⁻¹
49,4	6,6	0,26
80,5	10,6	0,43
150,5	20,0	0,80
202,6	26,9	1,07

Ni10Fe4, Ni10Fe2 und Ni10_{Heptan} Für die Darstellung der drei Katalysatoren Ni10Fe4, Ni10Fe2 und Ni10_{Heptan} werden jeweils 1,50 g Nickel-Standardkatalysator in einem Schlenkkolben in 40 mL Heptan suspendiert. Anschließend wird in die Suspension Wasserstoff eingeleitet. Nach 20 min werden 450 mg, 250 mg und 0 mg Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) zugegeben. Dieses wird zuvor jeweils in 20 mL Heptan gelöst.

Das Reaktionsgemisch wird 5,5 h bei Raumtemperatur in der Wasserstoff-Atmosphäre gerührt. Abschließend wird die überstehende Lösung mit einer Spritze entfernt, der Katalysator dreimal mit Pentan (je 7 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Zusammensetzung der Gasphase über dem Reaktionsgemisch wird mit Hilfe eines Massenspektrometers *ThermoStar GSD 320* (Pfeiffer Vacuum GmbH) untersucht.

8.2.3. Gezielte Abscheidung von Mangan und Cobalt

8.2.3.1. Synthese der Precursor-Verbindungen

Bis[bis(trimethylsilyl)amido]mangan(II) Die Synthese von Bis[bis(trimethylsilylamido)]mangan(II) wird unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Sie erfolgt in Anlehnung an die Literatur.[164, 165]

Es werden 2,66 g $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (15,9 mmol, 2,0 Äquiv.) in 20 mL Diethylether suspendiert, im Eisbad auf 0 °C gekühlt und mit 1,00 g MnCl_2 (7,95 mmol, 1,0 Äquiv.) versetzt. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird mit 20 mL Pentan aufgenommen und über einen Glasfaserfilter (Whatman™) filtriert. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand wird bei 5×10^{-3} mbar und 100 °C bis 120 °C Ölbadtemperatur destilliert, wobei ein zartrosa Feststoff erhalten wird.

Bis[bis(trimethylsilyl)amido]cobalt(II) Die Synthese von Bis[bis(trimethylsilylamido)]cobalt(II) erfolgt unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit und in Anlehnung an die Literatur.[166]

In einem Schlenkrohr werden 2,50 g (14,9 mmol, 1,9 Äquiv.) $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ in 40 mL Diethylether suspendiert. Die Suspension wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt, mit 1,0 g (7,7 mmol, 1,0 Äquiv.) CoCl_2 versetzt und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand mit 30 mL Pentan aufgenommen und über einen Glasfaserfilter (Whatman™) filtriert. Abschließend wird das Lösemittel entfernt und das verbliebene Produkt *in vacuo* getrocknet.

8.2.3.2. Präparation der bimetallichen Katalysatoren

Abscheidung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]mangan(II) Es werden 500 mg Nickel-Standardkatalysator in einem Mehrhalsschlenkkolben mit 15 mL Heptan versetzt. Dann wird über eine Teflonkanüle Wasserstoff eingeleitet. Nach 20 min wird die H₂-gesättigte Suspension mit Bis[bis(trimethylsilylamido)]mangan(II) versetzt. Dazu wird die jeweils benötigte Menge an [Mn{N(SiMe₃)₂}₂] (41,4 mg, 45,1 mg, 79,1 mg und 121,2 mg) zuvor in 5 mL Heptan gelöst.

Anschließend wird die Mischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt und dabei kontinuierlich mit H₂-Gas überströmt. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze entfernt und der Katalysator dreimal mit Pentan (je 7 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird abschließend *in vacuo* getrocknet.

Abscheidung von Cyclopentadienyltricarboxylmangan(I) bei Raumtemperatur In eine Suspension aus 500 mg Nickel-Standardkatalysator und 15 mL Heptan wird Wasserstoff eingeleitet. Nach 20 min wird die jeweils gewünschte Menge an Cyclopentadienyltricarboxylmangan(I) (32,1 mg, 63,7 mg und 96,0 mg) in 5 mL Heptan gelöst und zu der Suspension gegeben.

Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird die überstehende Lösung entfernt und der Rückstand dreimal mit Pentan (je 7 mL) gewaschen. Zuletzt wird der Katalysator *in vacuo* getrocknet.

Abscheidung von Cyclopentadienyltricarboxylmangan(I) bei erhöhter Temperatur Es werden jeweils 64 mg Cyclopentadienyltricarboxylmangan(I) in 5 mL Heptan gelöst und zu einer H₂-gesättigten Suspension aus 500 mg Nickel-Standardkatalysator und 15 mL Heptan gegeben. Diese Mischung wird im Ölbad auf 50 °C, 100 °C beziehungsweise 130 °C erhitzt und 3 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die überstehende Lösung mit einer Spritze entfernt. Der Feststoff wird dreimal mit Pentan (je 7 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Abscheidung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]cobalt(II) 80,9 mg Bis[bis(trimethylsilylamido)]cobalt(II) werden in 5 mL Heptan gelöst. 500 mg Nickel-Standardkatalysator werden in 15 mL Heptan suspendiert und wie bei der Abscheidung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]mangan(II) verfahren.

thylsilylamido)]mangan(II) mit Wasserstoff gesättigt. Nach 20 min wird das gelöste Bis[bis(trimethylsilylamido)]cobalt(II) zugegeben und die Mischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wird die überstehende Lösung mit einer Spritze entfernt, der Katalysator dreimal mit Pentan (je 7 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

8.2.4. Gezielte Abscheidung von Eisen nach dem Konzept der SRR

Die gezielte Abscheidung von Eisen nach dem Konzept der SRR wurde von T. Burger entwickelt.[150] Zunächst wird der Nickel-Standardkatalysator gemäß der oben beschriebenen Prozedur aktiviert (Abschnitt 8.2.1.3). Im Anschluss an die Aktivierung wird die Reduktionstemperatur gehalten und ein Druck von 10^{-6} mbar eingestellt. Nach einer Stunde wird der Katalysator auf RT gekühlt.

Für die Darstellung der vier Modellkatalysatoren werden 0 g, 0,13 g, 0,81 g und 1,5 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in jeweils 25 mL Ethanol gelöst und mit 0,83 g des aktivierten Nickel-Standardkatalysators versetzt. Die Suspension wird mit 300 rpm gerührt. Nach 10 min wird der Katalysator mittels Filtration von der überstehenden Lösung getrennt und fünfmal mit entgastem Wasser gewaschen.

Abschließend wird der Katalysator *in vacuo* getrocknet (Temperaturprogramm: 1 h bei RT, 1 h bei 80 °C und 3 h bei 250 °C).

8.3. Analytische Methoden

8.3.1. Elementaranalyse

8.3.1.1. Gehaltsbestimmung an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

Die Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wird im Mikroanalytischen Labor des Zentralinstituts für Katalyseforschung der Technische Universität München durchgeführt.

Alle Proben für die CHNS-Analyse werden in der Glovebox gelagert und abgefüllt. Es wird 5 mg Probe in ein Wägeschiffchen aus Zinnfolie eingewogen. Dieses wird anschließend zusammengefaltet und in ein weiteres Zinn-Schiffchen gepackt. Die vorbereiteten Proben werden in einem verschlossenen Glasröhrchen unter Argon-Atmosphäre transportiert und in einem Verbrennungsanalysator *Euro EA* (HEKAtech GmbH) bei 1800 °C verbrannt.

Die entstehenden Gase werden nach gaschromatografischer Auftrennung mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors quantifiziert.

8.3.1.2. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Der Metallgehalt der einzelnen Proben wird mittels Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt. Dazu werden 15 mg bis 20 mg Probe mit 0,50 mL konzentrierter Phosphorsäure und 1,5 mL deionisiertem Wasser in einem Kunststoffröhrchen im Ultraschallbad *USC 500 TH* (VWR International) bei 60 °C gelöst. Die vollständig gelöste Probe wird auf eine Aluminium-Konzentration $\beta_{\text{Al}} < 50 \text{ mg/L}$ verdünnt. Anschließend wird die Metallionenkonzentration mit einem *Agilent 700 ICP-OES* (Agilent Technologies) analysiert. Für die Kalibrierung wird die *ICP-Mehrelementstandardlösung IV* (Supelco®Analytical Products, Merck KGaA) genutzt. Um Matrixeffekte und Interferenzen der einzelnen Metalle auszuschließen werden jeweils fünf Wellenlängen pro Element gemessen. Für die Quantifizierung wird jeweils der Mittelwert aus fünf Messungen der Wellenlängen 230,299 nm (Ni), 396,152 nm (Al), 238,204 nm (Fe) und 568,263 nm (Na) verwendet.

8.3.2. Temperatur-Programmierte Reaktionen

8.3.2.1. Temperatur-Programmierte Reduktion

Die Untersuchungen der SOMC/M-Katalysatoren mittels Temperatur Programmierter Reduktion werden alle an einem *AutoChem™ II 2920* (Micromeritics Instrument Corporation) durchgeführt. Für luftempfindliche Proben wird ein spezieller Aufsatz verwendet, der den Transfer und die Messung unter Ausschluss von Luft ermöglicht (Abb. 8.2).

Für die Messung werden 50 mg bis 100 mg Probe in den U-förmigen Quarzglasreaktor eingewogen und mit Quarzwolle fixiert. Anschließend wird die Probe in 10 % H₂ in Argon (25 mL min⁻¹) mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ auf 800 °C bis 900 °C erhitzt. Der Wasserstoff-Verbrauch wird über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen. Um Störungen durch das entstandene Wasser zu verhindern, wird vor dem Detektor eine Kühlfalle mit einer Mischung aus Isopropanol und flüssigem Stickstoff installiert.

Die TPR-Profile der mittels der SRR-Methode dargestellten Katalysatoren werden an

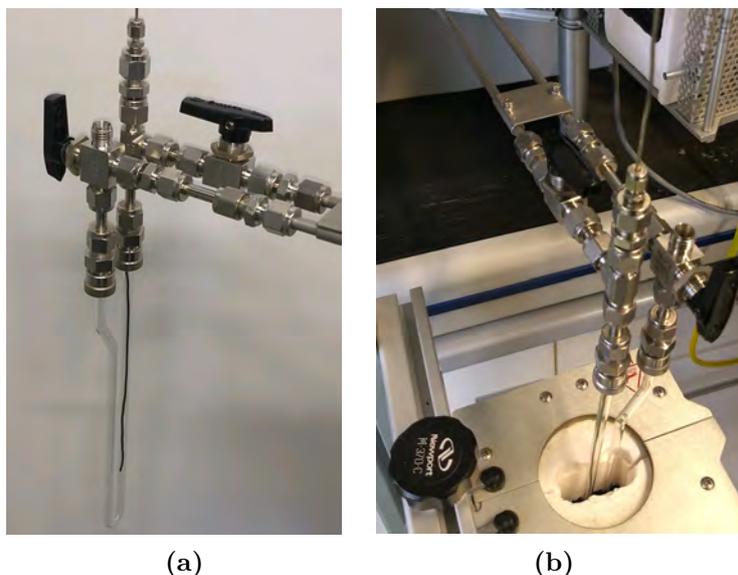


Abbildung 8.2.: Spezieller Aufsatz für den Transfer und die Messung luftempfindlicher Proben am *AutoChem™ II 2920*.

einem *TG-MS ST 409* (NETZSCH-Gerätebau GmbH) aufgenommen. Dazu werden 50 mg Probe in 5% H₂ in Argon (70 mL min⁻¹) mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ auf 850 °C erhitzt. Der Verlauf des infolge der Reduktion gebildeten Wassers ($m/z = 18$) wird über das Massenspektrometer gemessen und ausgewertet.

8.3.2.2. Temperatur-Programmierte Desorption

Desorption von Wasserstoff Die Temperatur Programmierte Desorption mit Wasserstoff wird an einem *AutoChem™ II 2920* (Micromeritics Instrument Corporation) durchgeführt. Es werden etwa 150 mg Probe in die isotherme Zone des Quarzglasreaktors gefüllt und mit Quarzwolle fixiert. Die Probe wird zunächst reduziert (Reduktionsprogramm: in 10% H₂ in Argon mit 10 mL min⁻¹ von RT auf 485 °C mit einer Rate von 5 K min⁻¹, anschließend 2 h Haltezeit bei 485 °C) und direkt im Anschluss 2 h bei Reduktionstemperatur mit Argon gespült. Nach Abkühlen auf RT werden für 4 h 10% H₂ in Argon (50 mL min⁻¹) über die Probe geleitet und anschließend für 1 h mit Argon (10 mL min⁻¹) gespült. Für die Desorption von Wasserstoff wird die Probe in Argon aufgeheizt (15 K min⁻¹, 50 mL min⁻¹). Die Änderungen der Wasserstoff-Konzentration im Gasstrom werden über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen.

Desorption unterschiedlicher Oberflächenspezies 100 mg Probe werden in einen U-förmigen Quarzglasreaktor gefüllt und mit Quarzwolle fixiert. Um den Kontakt mit Luft auszuschließen wird für den Transfer aus der Glovebox und die Messung der luftempfindlichen Proben ein spezieller Aufsatz verwendet (Abb. 8.1). Mit Hilfe eines Rohrofens (HTM Reetz GmbH) wird die Probe im Helium-Strom (50 mL min^{-1}) mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} oder 5 K min^{-1} auf die gewünschte Zieltemperatur aufgeheizt. Der Zusammensetzung des Abgasstroms wird dabei mit einem Massenspektrometer *ThermoStar GSD 320* (Pfeiffer Vacuum GmbH) überwacht.

8.3.3. Gasadsorption

8.3.3.1. Physisorption von Stickstoff

Für die Messung der N_2 -Physisorptionsisothermen wird ein *NOVAtouch LX⁴* (Quantachrome Instruments) verwendet. Dazu werden 70 mg bis 120 mg Probe eingewogen und entgast (10 K min^{-1} , $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 h, 42 mbar). Die Physisorption erfolgte bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Für die Auswertung der Daten wird die Software *TouchWinTM* (Version 1.1, Quantachrome Instruments) verwendet. Zur Bestimmung der BET-Oberfläche S_{BET} werden die Datenpunkte im Bereich von $p/p_0 = 0,05$ bis $p/p_0 = 0,3$ betrachtet. Für die Berechnung des Porenvolumens V_{Pore} und des Porenradius r_{Pore} nach der Barrett-Joyner-Halenda (BJH)-Methode werden Datenpunkte mit einem relativen Druck $p/p_0 > 0,35$ verwendet.

8.3.3.2. Wasserstoff-Chemisorption

Eine ausführliche Beschreibung der für die H_2 -Chemisorption verwendeten Anlage ist in der Arbeit von Stefan Ewald zu finden.[162, S. 32]

Es werden 80 mg bis 100 mg Probe in den quarzglasbeschichteten Stahlreaktor eingewogen und mit Quarzwolle im Bereich der isothermen Zone fixiert. Anschließend werden die Proben *in situ* reduziert (Reduktionsprogramm: in 2% H_2 in Helium mit 20 mL min^{-1} von RT auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Rate von 3 K min^{-1} , 2,5 h Haltezeit bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$) und bei Reduktionstemperatur für 1 h mit Helium (70 mL min^{-1}) gespült. Nach dem Abkühlen auf RT werden über eine kalibrierte Probenschleife ($V_{\text{Schleife}} = 1 \text{ mL}$) 40 Pulse mit 2% H_2 in Helium (13 mL min^{-1}) auf die Probe gegeben. Die Zusammensetzung im Abgas wird mit einem Massenspektrometer *Omnistar GSD 301* (Pfeiffer Vacuum GmbH) gemessen.

Die Nickel-Oberfläche S_{Ni} berechnet sich für die Adsorption einer Monolage des Probenmoleküls nach Gleichung (8.1):

$$S_{\text{Ni}} = \frac{V_{\text{H}_2} \cdot N_{\text{A}} \cdot z}{V_{\text{M}} \cdot m_{\text{Probe}} \cdot \sigma_{\text{Ni}}} \quad (8.1)$$

Dabei ist V_{H_2} das Volumen an adsorbiertem Wasserstoff, N_{A} die Avogadrokonstante und z der stöchiometrische Faktor, der beschreibt wie viele Metallatome ein Wasserstoffmolekül adsorbieren können (bei dissoziativer Adsorption auf Nickel gilt: $z = 2$). [56] V_{M} ist das Molare Gasvolumen, m_{Probe} die Masse der Probe und σ_{Ni} die Anzahl an Oberflächenatomen pro Fläche ($\sigma_{\text{Ni}} = 1,54 \cdot 10^{19} \text{m}^{-2}$). [167]

Die Berechnung der Dispersion D_{Ni} und des durchschnittlichen Partikeldurchmessers d_{Ni} erfolgt nach Gleichung (8.2) und Gleichung (8.3):

$$D_{\text{Ni}} = \frac{V_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{Ni}} \cdot z}{V_{\text{M}} \cdot m_{\text{Probe}} \cdot w_{\text{Ni}}} \quad (8.2)$$

$$d_{\text{Ni}} = \frac{w_{\text{Ni}} \cdot f}{S_{\text{Ni}} \cdot \rho_{\text{Ni}}} \quad (8.3)$$

Zur Berechnung werden die Molare Masse von Nickel M_{Ni} und die Nickel-Beladung des Katalysators w_{Ni} benötigt. Der Formfaktor f nimmt für sphärische Partikel einen Wert von 6 an. Für die Dichte von Nickel gilt $\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{kg m}^{-3}$.

8.3.4. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie wird an einem *Empyrean* (Malvern Panalytical GmbH) durchgeführt. Dazu wird Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung verwendet. Gemessen wird in einem Bereich von $2\theta = 5^\circ$ bis 90° mit einer Schrittweite von $0,013^\circ$. Um Luftkontakt auszuschließen werden die Proben für die Messung in Glaskapillaren (Außendurchmesser 0,7 mm) überführt.

Für die Auswertung der Diffraktogramme wird die Software *HighScore Plus* (Version 3.0, Malvern Panalytical) verwendet. Die Referenzdiffraktogramme werden der ICDD-Datenbank entnommen.

Für die Abschätzung der Partikelgröße wird die Scherrer-Gleichung (Gleichung (8.4)) verwendet.

$$d_{\text{Ni}} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(2\theta)} \quad (8.4)$$

Hierbei bezeichnet K den Formfaktor der Kristallite ($K = 0.89$ für Kugeln), λ ist die Wellenlänge ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$ für Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung) und β ist die Halbwertsbreite des Reflexes an der Position 2θ . Für Nickel wird der Reflex bei $2\theta = 51.6^\circ$ verwendet.

8.3.5. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Alle Röntgenabsorptionmessungen sind an PETRA III Strahlführung P65 des Deutschen Elektronensynchrotrons DESY in Hamburg von Prof. Dr. Wolfgang Kleist und Dr. Johannes Bitzer durchgeführt worden.[168]

Bei der Messung kommt ein Si(111) DC-Monochromator (engl.: *double crystal monochromator*) an der Cu-K-Kante und der Ni-K-Kante zum Einsatz. Die Stromstärke des Strahls beträgt 120 mA mit einer Ring-Energie von 6,08 GeV.

Für die *ex-situ*-Messungen werden die Proben in Glaskapillaren mit einem Außendurchmesser von 0,7 mm gefüllt. Die Kapillaren werden versiegelt, um die Probe vor Luftkontakt zu schützen. Die Spektren werden bei Raumtemperatur und Normaldruck als kontinuierliche Fluoreszenzmessungen im Bereich von -150 eV bis 800 eV mit einer Messdauer von 150 s aufgenommen. Die entsprechenden Metallfolien (Eisen, bzw. Nickel) werden zeitgleich als Referenz mit der jeweiligen Probe gemessen.

Für die *in-situ*-Messungen werden die Proben in Quarzglaskapillaren mit einem Außendurchmesser von 1,5 mm gefüllt, mit Quarzwolle fixiert und in einen speziellen Probenhalter eingebaut (Abb. 8.3). Über die Probe wird Wasserstoff (5 % in Helium) mit einem Volumenstrom von 20 mL min^{-1} geleitet. Mit Hilfe eines Heizgebläses wird die Probe mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} von Raumtemperatur auf 500°C geheizt. Dabei werden kontinuierlich Scans im Bereich von -7033 eV bis 8733 eV mit einer Messdauer von 260 s durchgeführt, um sowohl die Ni-K-Kante als auch die Fe-K-Kante aufzunehmen. Direkt vor der Messung wird anhand der Referenzfolien kalibriert. Am Ende wird die Kalibrierung durch erneutes Messen der Metallfolien überprüft.

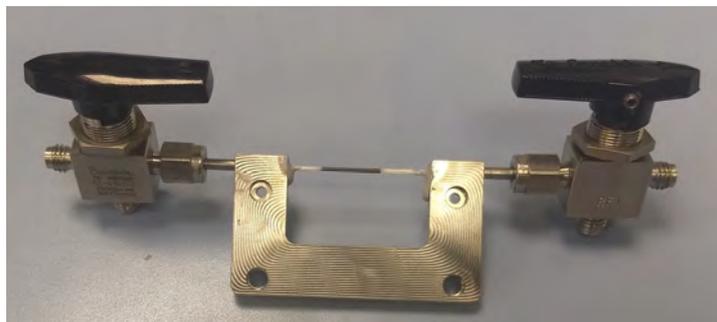


Abbildung 8.3.: Halterung für *in situ*-Röntgenabsorptionsmessungen. Die Probe in der Kapillare kann mit dem gewünschten Gas durchströmt werden und ist zugleich vor Luftkontakt geschützt.

Die Auswertung der Daten erfolgt mit Hilfe der Software *Demeter* und *Athena*. [169]

8.3.6. Ferromagnetische-Resonanz-Spektroskopie

Die Messungen der FMR werden an einem X-Band-EPR-Spektrometer *JES-FA200* (JEOL) durchgeführt. Die Messtemperatur wird mit einer Temperaturregeleinheit *ES DVT4* (JEOL) eingestellt. Dabei wird im Verdampfer flüssiger Stickstoff als Kühlmittel verwendet. Die Messdauer beträgt 8 min, die Mikrowellenfrequenz 9,3 GHz, die Modulationsfrequenz 100 kHz und die Modulationsamplitude 0,4 mT. Wo nötig, wird die elektronische Verstärkung beim Auftragen der Spektren durch mathematische Methoden angeglichen. Zum Schutz vor Luftkontakt werden die Proben vor der Messung in der Glovebox in Glaskapillaren (Außendurchmesser 0,5 mm) überführt.

Für die Auswertung der Daten wie die Bestimmung der Intensität über die doppelte Integration der gemessenen Spektren oder die Bestimmung der Linienbreite wird die Software *MATLAB*[®] (Version R2022a, MathWorks Inc.) verwendet.

Die Intensität I der FMR-Spektren wird in die relative Intensität I_{rel} umgerechnet (Gleichung (8.5)), wobei I_0 die Intensität bei der niedrigsten Messtemperatur ist.

$$I_{rel} = \frac{I}{I_0} \quad (8.5)$$

Für die Untersuchung des Einflusses von Gasadsorbaten wird der Nickel-Standardkatalysator in ein *in situ*-EPR-Röhrchen überführt und auf -80°C gekühlt. Anschließend wird N_2O

(1 % in He) beziehungsweise synthetische Luft (20 % O₂ in N₂) über die Probe geleitet. Die Zusammensetzung im Abgas wird mit einem Massenspektrometer *Omnistar GSD 301* (Pfeiffer Vacuum GmbH) gemessen. Nach 20 min wird mit Helium gespült bis im Abgasstrom kein N₂O beziehungsweise O₂ mehr zu finden ist. Danach wird die Kühlung entfernt und im EPR-Spektrometer untersucht.

8.4. Katalyse

Die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften erfolgt in zwei verschiedenen Testanlagen. Dabei setzt sich das Eduktgas entweder ausschließlich aus Wasserstoff und Kohlendioxid zusammen (Testanlage A) oder es wird zusätzlich mit Argon verdünnt (Testanlage B). Die getesteten Katalysatoren weisen eine Korngröße von 150 µm bis 200 µm auf. In Tabelle 8.3 sind die für die Katalysatortests verwendeten Stoffe und Gase aufgeführt.

Tabelle 8.3.: Für die Katalyse verwendete Chemikalien und Gase und deren Spezifikation.

<i>Chemikalie, Gas</i>	<i>Zulieferer</i>	<i>Reinheit %</i>	<i>sonstige Spezifikation</i>
Edelkorund F80			
Siliciumcarbid	ESK		
Quarzwolle	Carl Roth		chemisch rein
Argon	Westfalen	99,999	
Helium	Westfalen	99,999	
Kohlendioxid	Westfalen	99,995	
Wasserstoff	Westfalen	99,999	

Die Berechnung des CO₂-Umsatzes erfolgt nach Gleichung (8.6). Da die Selektivität sehr hoch ist, lediglich CO als Nebenprodukt beobachtet werden kann und Effekte wie Verkokung vernachlässigt werden können, wird für die weitere Berechnung von einer geschlossenen Kohlenstoff-Bilanz ausgegangen (Gleichung (8.7)). Der CO₂-Umsatz kann dann gemäß Gleichung (8.8) aus der gemessenen Produktgaszusammensetzung berechnet werden. Die Selektivität für Methan wird nach Gleichung (8.9) berechnet.

$$X(\text{CO}_2) = \frac{\dot{n}_{in}(\text{CO}_2) - \dot{n}_{out}(\text{CO}_2)}{\dot{n}_{in}(\text{CO}_2)} = 1 - \frac{\dot{n}_{out}(\text{CO}_2)}{\dot{n}_{in}(\text{CO}_2)} \quad (8.6)$$

$$\dot{n}_{in}(\text{CO}_2) = \dot{n}_{out}(\text{CO}_2) + \dot{n}_{out}(\text{CH}_4) + \dot{n}_{out}(\text{CO}) \quad (8.7)$$

$$X(\text{CO}_2) = 1 - \frac{\dot{n}_{out}(\text{CO}_2)}{\dot{n}_{out}(\text{CO}_2) + \dot{n}_{out}(\text{CH}_4) + \dot{n}_{out}(\text{CO})} \quad (8.8)$$

$$S(\text{CH}_4) = \frac{\dot{n}_{out}(\text{CH}_4)}{\dot{n}_{out}(\text{CH}_4) + \dot{n}_{out}(\text{CO})} \quad (8.9)$$

8.4.1. Testanlage A

Die Messungen im unverdünnten Eduktstrom werden in Testanlage A durchgeführt (Abb. 8.4a). Diese besitzt einen U-Rohrreaktor aus Stahl mit einer Innenbeschichtung aus Quarzglas. Mit Hilfe eines speziellen Aufsatzes kann das Eindringen von Luft in den Reaktor verhindert werden (Abb. 8.4b).

Die Zusammensetzung an Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Helium im Eduktgas kann über Massenflussregler (*EL-Flow Select*, Bronkhorst; Maximaler Durchfluss CO_2 : 20 mL min^{-1} , H_2 und He : 100 mL min^{-1}) eingestellt werden (Abb. 8.5). Der Druck wird über einen membrangesteuerten Vordruckregler (Swagelok Company) eingestellt. Die Temperatur des Reaktors wird über eine elektrische Heizung *EUC 422* (ENDA) geregelt. Die Leitungen auf der Produktseite werden über elektrische Heizbänder *HT22 F 250 °C* (Horst) auf eine Temperatur von 120 °C beheizt, um Kondensation von Wasser und anderen Produkten zu verhindern. Die Zusammensetzung der Produktgases wird mittels eines Gaschromatographen *Clarus 590* (Perkin-Elmer) oder *7890B* (Agilent Technologies) untersucht.

Für die Messung werden jeweils 50 mg oder 75 mg des Katalysators mit 450 mg oder 675 mg Edelmetall gemischt und in den U-Rohrreaktor gefüllt. Dabei wird das Katalysa-

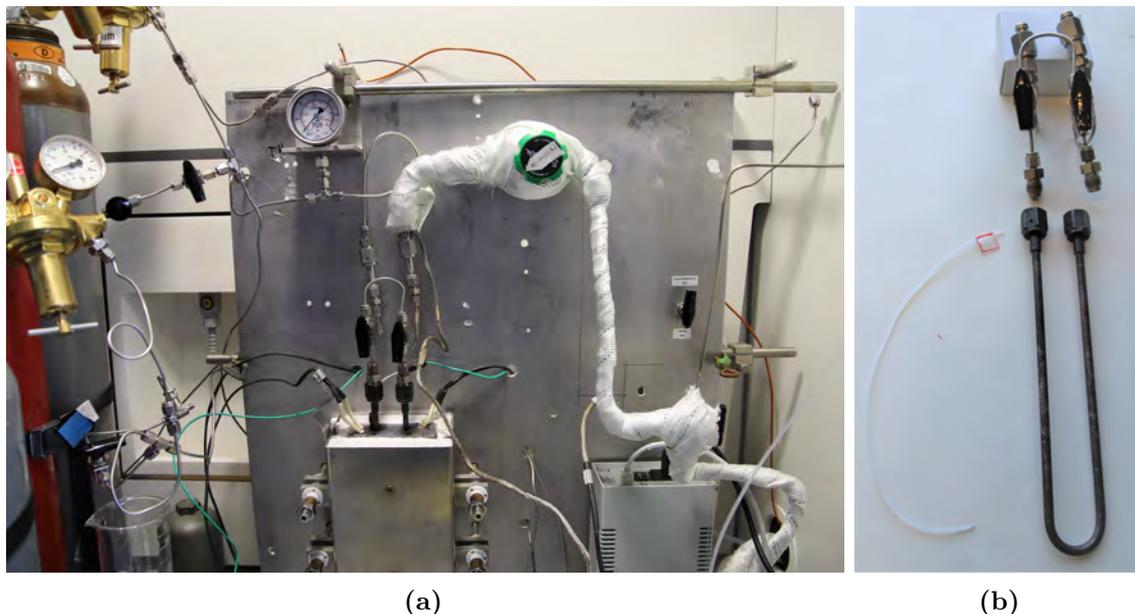


Abbildung 8.4.: Testanlage A (a) und zugehöriger Reaktor (b) für die katalytischen Tests zur CO_2 -Methanisierung im unverdünnten Eduktstrom.

torbett mit Quarzwolle in der isothermen Zone fixiert. Im Helium-Strom (20 mL min^{-1}) wird der Reaktor mit einer Heizrate von $2,5 \text{ K min}^{-1}$ auf eine Temperatur von 250°C aufgeheizt. Für die Methanisierung wird ein Druck von 6 bar oder 8 bar eingestellt. Das Temperaturprogramm besteht aus 8 Stufen, die jeweils 120 min gehalten werden: 250°C , 275°C , 300°C , 325°C , 350°C , 375°C , 400°C und 450°C . Die Heizrate zwischen den einzelnen Stufen beträgt $1,25 \text{ K min}^{-1}$. Das Eduktgas setzt sich aus Wasserstoff (50 mL min^{-1}) und CO_2 ($12,5 \text{ mL min}^{-1}$) zusammen ($Q = 50 \text{ L g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}$ oder $Q = 75 \text{ L g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}$, $\dot{n}(\text{H}_2)/\dot{n}(\text{CO}_2) = 4/1$).

Langzeitstabilität Für die Untersuchung der Langzeitstabilität von $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_4$ wird die Temperatur bei 450°C unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen gehalten. Nach der Alterung wird der Reaktor auf 250°C gekühlt und das Temperaturprogramm erneut durchlaufen. Dies wird mehrfach wiederholt wobei insgesamt 4 Alterungsphasen durchlaufen werden. Die Dauer der einzelnen Phasen beträgt in der angegebenen Reihenfolge 27 h, 27 h, 13 h und 27 h.

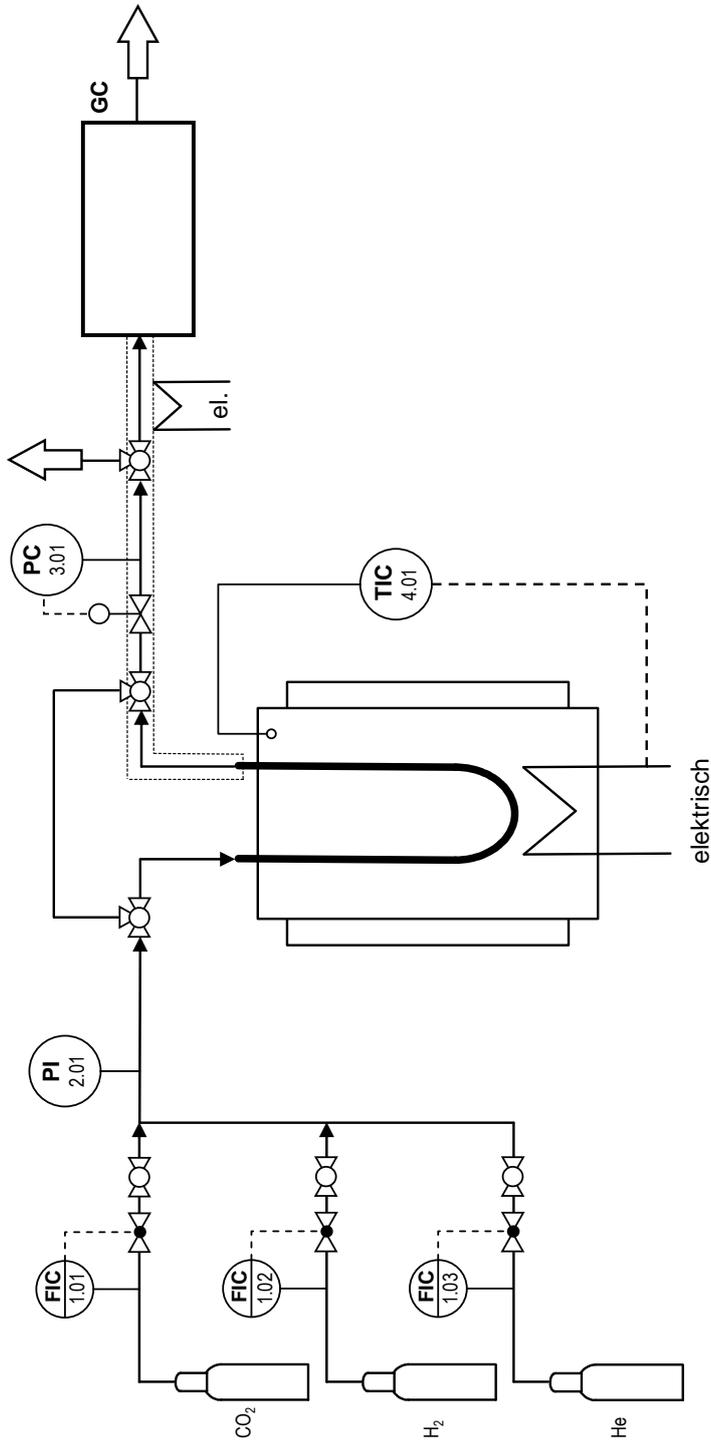


Abbildung 8.5.: Aufbau der Testanlage A zur Untersuchung der Katalysatoren in der Hydrierung von CO₂ ohne Verdünnung des Eduktgases. Die Methanisierung erfolgt bei einem Druck von 6 bar bis 8 bar und bei einer Eduktgaszusammensetzung von $\dot{n}(\text{H}_2)/\dot{n}(\text{CO}_2) = 4/1$.

Thermische Vorbehandlung Der Katalysator Ni₁₀Fe₂ wird bei zwei unterschiedlichen Temperaturen vorbehandelt und anschließend hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität untersucht. Dazu wird der Reaktor wie oben beschrieben befüllt und mit einer Heizrate von 2,5 K min⁻¹ im Helium-Strom (20 mL min⁻¹) auf 250 °C, beziehungsweise 450 °C aufgeheizt. Die Gaszusammensetzung wird in eine 1:1 Mischung aus Helium (10 mL min⁻¹) und Wasserstoff (10 mL min⁻¹) geändert. Nach 30 min wird reiner Wasserstoff (20 mL min⁻¹) durch den Reaktor geleitet. Nach 60 min wird der Reaktor im Helium-Strom (20 mL min⁻¹) auf die Starttemperatur gekühlt. Danach wird der Katalysator wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben in der Methanisierung getestet.

8.4.2. Testanlage B

In Testanlage B werden die Messungen durchgeführt, bei denen die Eduktgase, Wasserstoff und Kohlendioxid, mit Argon verdünnt werden (Abb. 8.6). Eine ausführliche Beschreibung der Anlage findet sich bei T. Burger.[150]

Der Reaktor besteht aus einem Stahlrohr, das im Inneren mit Quarzglas beschichtet ist und hat einen Innendurchmesser von 4 mm. Die Temperatur des Reaktors wird über eine elektrische Heizung gesteuert und kann maximal 600 °C erreichen. Die Messung der Temperatur erfolgt direkt am Katalysatorbett. Um die Kondensation von Wasser zu verhindern, werden auf der Produktseite alle Leitungen auf 200 °C geheizt. Die Zusammensetzung des Produktgases wird über einen Prozessgas-Analysator *MTL-4* (Emerson) und ein Gaschromatographen *Clarus 580* (Perkin-Elmer) untersucht. Zur Messung der katalytischen Eigenschaften werden jeweils 50 mg des Katalysators mit 450 mg SiC gemischt und mit Quarzwolle in der isothermen Zone fixiert. Im Argon-Strom (20 mL min⁻¹) wird der Reaktor auf 250 °C aufgeheizt. Bei einem Druck von 8 bar wird der Katalysator für 2 h warm gefahren ($Q = 150 \text{ L g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}$, $\dot{n}(\text{H}_2)/\dot{n}(\text{CO}_2)/\dot{n}(\text{Ar}) = 4/1/5$). Das anschließende Temperaturprogramm besteht aus 19 Stufen, die jeweils 120 min gehalten werden, dabei wird die Temperatur im Bereich von 175 °C bis 500 °C schrittweise um 12,5 K erhöht. Für die Untersuchung der Stabilität wird die Temperatur bei 500 °C unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen für 10 h gehalten. Nach der Alterung wird der Reaktor auf 175 °C gekühlt und das Temperaturprogramm erneut durchlaufen. Anschließend erfolgt eine zweite Alterungsphase über die Dauer von 30 h bei 500 °C nach der erneut das Temperaturprogramm durchlaufen wird.

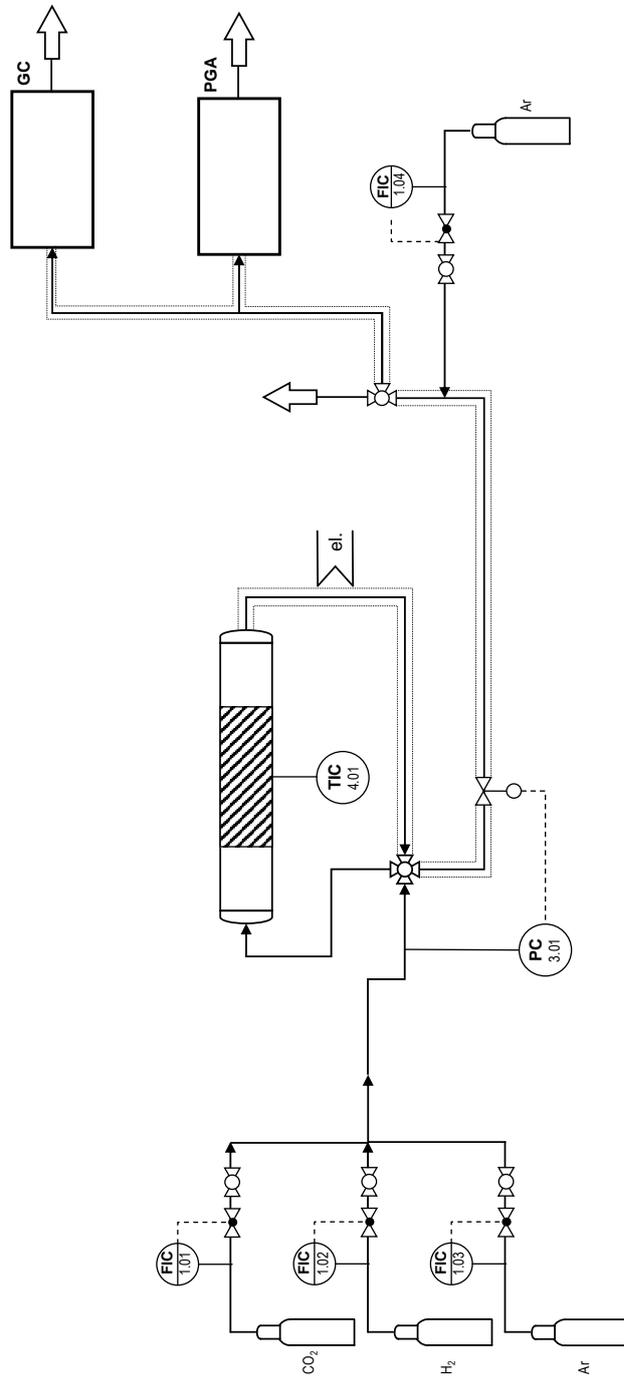


Abbildung 8.6.: Vereinfachter Aufbau der Testanlage B. Die Umwandlung von CO_2 zu Methan erfolgt bei 8 bar und verdünntem Eduktgas ($\dot{n}(\text{H}_2)/\dot{n}(\text{CO}_2)/\dot{n}(\text{Ar}) = 4/1/5$).

A. Ergänzende Daten und Abbildungen

A.1. Thermodynamische Betrachtung der Sabatier Reaktion

Tabelle A.1.: Thermodynamische Größen der Sabatier Reaktion bei 1 bar zwischen 0 °C und 1000 °C berechnet mit *HSC-Chemistry* (Version 10.0, Metso Outotec): Reaktionsenthalpie ΔH_R , Entropie ΔS_R , Freie Enthalpie ΔG_R und Gleichgewichtskonstante K .

T °C	ΔH_R kJ mol ⁻¹	ΔS_R J K ⁻¹ mol ⁻¹	ΔG_R kJ mol ⁻¹	K –
0	-163,52	-168,16	-117,59	$3,08 \cdot 10^{22}$
50	-165,99	-176,49	-108,97	$4,12 \cdot 10^{17}$
100	-168,45	-183,54	-99,62	$9,87 \cdot 10^{13}$
150	-170,81	-189,47	-90,63	$1,54 \cdot 10^{11}$
200	-173,06	-194,51	-81,03	$8,83 \cdot 10^8$
250	-175,2	-198,81	-71,19	$1,29 \cdot 10^7$
300	-177,23	-202,51	-61,16	$3,15 \cdot 10^5$
350	-179,13	-205,70	-50,95	$1,87 \cdot 10^4$
400	-180,92	-208,46	-40,60	$1,41 \cdot 10^3$
450	-182,60	-210,86	-30,11	$1,50 \cdot 10^2$
500	-184,15	-212,94	-19,52	$2,08 \cdot 10^1$
550	-185,58	-214,74	-8,82	3,63
600	-186,91	-216,30	1,96	$7,64 \cdot 10^{-1}$
650	-188,12	-217,65	12,80	$1,89 \cdot 10^{-1}$
700	-189,22	-218,81	23,72	$5,33 \cdot 10^{-2}$
750	-190,21	-219,81	34,68	$1,70 \cdot 10^{-2}$
800	-191,10	-220,65	45,70	$5,97 \cdot 10^{-3}$
850	-191,88	-221,37	56,75	$2,30 \cdot 10^{-3}$
900	-192,56	-221,96	67,83	$9,54 \cdot 10^{-4}$
950	-193,15	-222,45	78,94	$4,25 \cdot 10^{-4}$
1000	-193,64	-222,84	90,07	$2,02 \cdot 10^{-4}$

A.2. Bandenentfaltungsanalyse

Die Bandenentfaltung der/des TPR-Spektrums wurde mit der Applikation *Peak Deconvolution* der Software *OriginPro 2021* (Version 9.8, OriginLab Corporation) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. A.1 dargestellt.

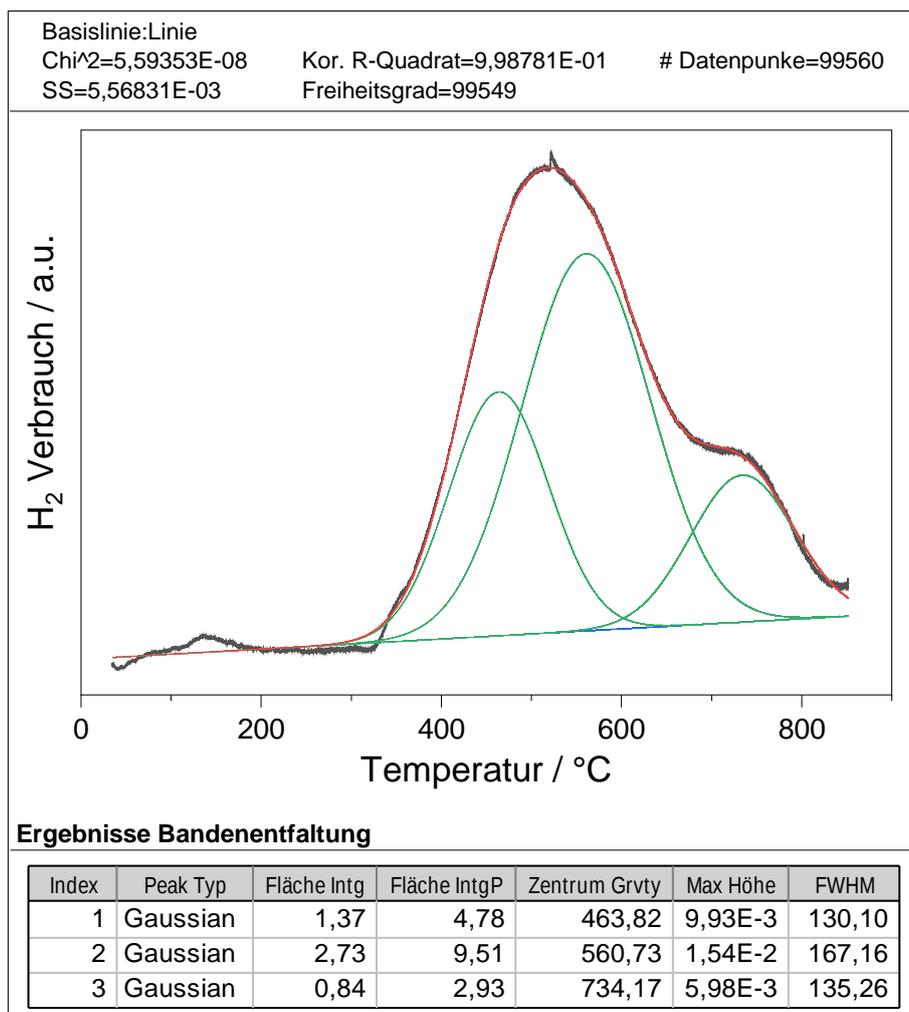


Abbildung A.1.: Bandenentfaltungsanalyse des TPR Profils aus Abb. 2.2 des monometallischen Nickelkatalysators nach dem Calcinieren.

A.3. Physisorptionsisothermen

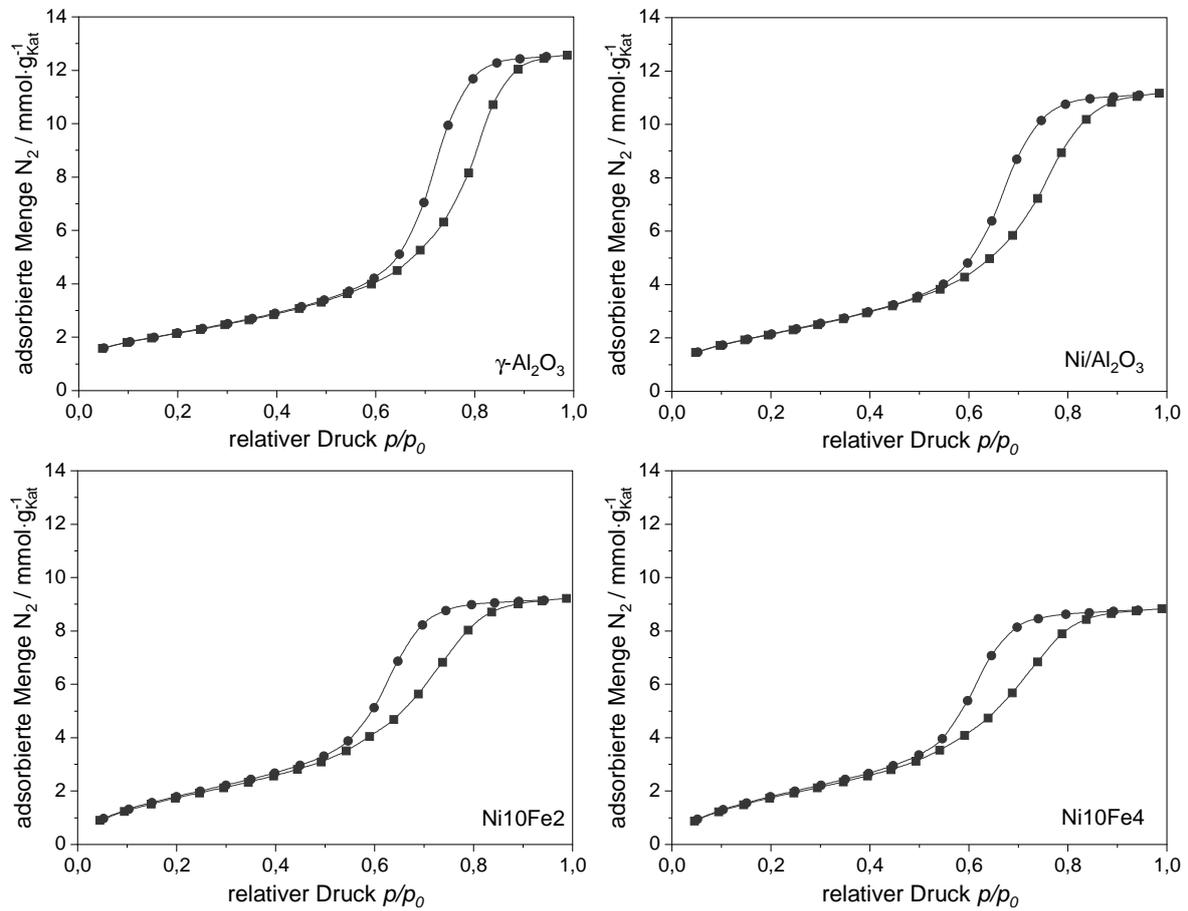


Abbildung A.2.: Isothermen der N₂-Physisorption von γ -Aluminiumoxid, dem Nickelstandardkatalysator und den bimetallicen Katalysatoren Ni10Fe2 sowie Ni10Fe4. Adsorption: Quadrate, Desorption: Kreise.

A.4. Magnetische Eigenschaften

Tabelle A.2.: Intensität, relative Intensität und Linienbreite des FMR-Signals von Ni/Al₂O₃ in Abhängigkeit der Temperatur.

T °C	I a.u.	I_{rel} –	ΔB_{pp} mT
–140	461 175	1,00	163,04
–120	532 332	1,15	157,51
–80	624 954	1,36	132,09
–40	691 792	1,50	110,93
0	720 673	1,56	87,84
20	734 569	1,59	74,21
40	741 119	1,61	60,19
50	752 907	1,63	60,05
80	732 753	1,59	49,43
120	680 688	1,48	42,91
160	583 070	1,26	46,25
190	483 165	1,05	55,59

Tabelle A.3.: Intensität, relative Intensität und Linienbreite des FMR-Signals von Ni10Fe2 in Abhängigkeit der Temperatur. Der Katalysator wurde im frischen Zustand und nach Alterung in der Katalyse gemessen (Katalysebedingungen: $p = 6\text{bar}$, $Q = 48\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$, 12 h Alterung bei 450°C).

T $^\circ\text{C}$	Ni10Fe2, frisch			Ni10Fe2, gealtert		
	I a.u.	I_{rel} –	ΔB_{pp} mT	I a.u.	I_{rel} –	ΔB_{pp} mT
–140	1 603 453	1,00	86,02	5 178 810	1,00	212,96
–120	1 682 352	1,05	60,10	5 583 309	1,08	143,96
–80	1 720 248	1,07	44,19	5 967 174	1,15	103,17
–40	1 675 645	1,05	39,37	5 925 838	1,14	44,36
0	1 555 392	0,97	33,78	5 720 057	1,10	32,91
20	1 480 433	0,92	33,61	5 531 599	1,07	29,77
40	1 395 900	0,87	34,55	5 354 635	1,03	28,00
50	1 275 233	0,80	35,22	5 067 459	0,98	28,37
80	1 138 577	0,71	34,64	4 767 082	0,92	26,41
120	920 037	0,57	38,18	4 262 495	0,82	25,61
160	643 253	0,40	42,90	3 438 993	0,66	25,65
190	472 241	0,29	43,69	2 735 885	0,53	25,87

Tabelle A.4.: Intensität, relative Intensität und Linienbreite des FMR-Signals von Ni10Fe4 in Abhängigkeit der Temperatur.

T $^\circ\text{C}$	I a.u.	I_{rel} –	ΔB_{pp} mT
–140	2 625 285	1,00	63,71
–120	2 710 757	1,03	44,37
–80	2 659 041	1,01	39,48
–40	2 125 574	0,81	33,62
0	2 563 381	0,99	33,25
20	2 403 337	0,92	32,78
40	2 235 730	0,85	30,88
50	2 101 184	0,80	31,81
80	1 817 729	0,69	31,68
120	1 349 856	0,51	33,39
160	789 144	0,30	39,31
190	481 872	0,18	49,65

Tabelle A.5.: Intensität, relative Intensität und Linienbreite des FMR-Signals von Ni₅Fe₂ in Abhängigkeit der Temperatur.

T °C	I a.u.	I_{rel} –	ΔB_{pp} mT
–140	6 777 998	1,00	156,30
–120	7 122 031	1,05	150,48
–80	7 384 597	1,09	131,84
–40	7 307 653	1,08	112,67
0	7 067 282	1,04	98,10
20	6 832 785	1,01	96,12
40	6 677 185	0,99	88,62
50	6 436 748	0,95	82,23
80	6 096 946	0,90	79,81
120	5 660 738	0,84	64,89
160	4 967 208	0,73	51,71
190	4 582 064	0,68	46,48

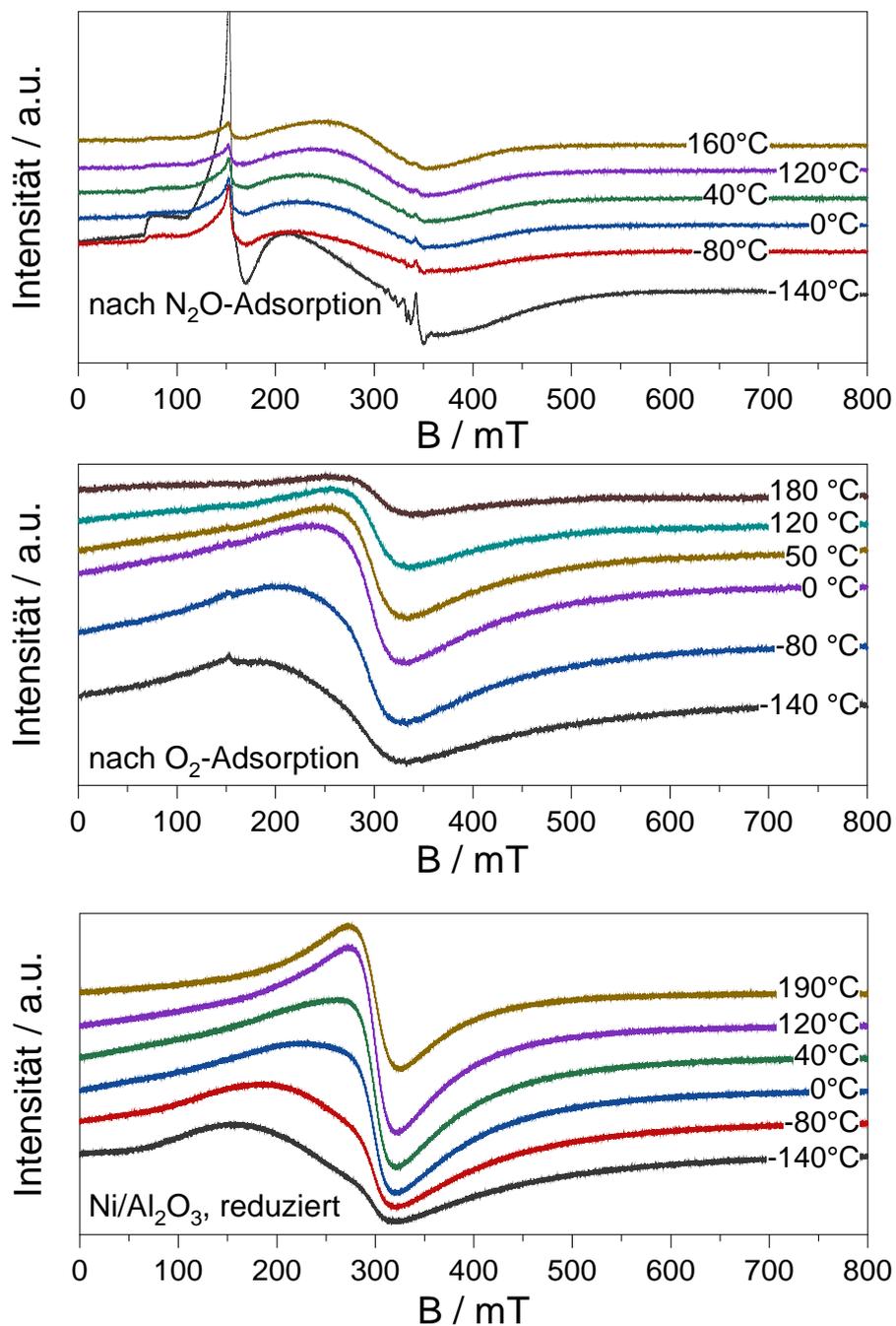


Abbildung A.3.: FMR-Spektren des Nickel-Standardkatalysators ohne und nach Behandlung in Distickstoffoxid beziehungsweise Sauerstoff.

B. Literaturverzeichnis

- [1] B. C. Brodie, „Note on the Synthesis of Marsh-gas and Formic Acid, and on the Electric Decomposition of Carbonic Oxide“, *Proceedings of the Royal Society of London*, Jg. 21, Nr. 143, S. 245–247, 1873. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspl.1872.0052>.
- [2] P. Sabatier und J.-B. Senderens, „Nouvelles synthèses du méthane“, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, Jg. 134, S. 514–517, 1902. DOI: [ark:/12148/bpt6k30902](https://doi.org/10.1016/bpt6k30902).
- [3] A. L. Kohl und R. B. Nielsen, „Thermal and Catalytic Conversion of Gas Impurities“, in *Gas Purification*, 5. Aufl. Houston, Texas (USA): Gulf Publishing, 1997, Kap. 13, S. 1136–1186. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-088415220-0/50013-6>.
- [4] M. Appl, „Process Steps of Ammonia Production“, in *Ammonia - Principles and Industrial Practice*. Weinheim (Deutschland): Wiley-VCH, 1999, Kap. 4, S. 65–176. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527613885.ch04>.
- [5] C. Vogt, M. Monai, G. J. Kramer und B. M. Weckhuysen, „The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space“, *Nature Catalysis*, Jg. 2, Nr. 3, S. 188–197, 2019. DOI: [10.1038/s41929-019-0244-4](https://doi.org/10.1038/s41929-019-0244-4).
- [6] G. A. Mills und F. W. Steffgen, „Catalytic Methanation“, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, Jg. 8, Nr. 1, S. 159–210, 1974. DOI: [http://dx.doi.org/10.1080/01614947408071860](https://doi.org/10.1080/01614947408071860).
- [7] K. Hashimoto u. a., „Global CO₂ recycling – novel materials and prospect for prevention of global warming and abundant energy supply“, *Materials Science and Engineering: A*, Jg. 267, Nr. 2, S. 200–206, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00092-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00092-1).
- [8] M. Sterner, „Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems – Limiting global warming by transforming energy systems“, Dissertation, 2009.
- [9] M. Sterner u. a., *Energiespeicher – Bedarf, Technologien, Integration*, 2. Aufl. Heidelberg (Deutschland): Springer Vieweg, 2017, S. 861. DOI: [10.1007/978-3-662-48893-5](https://doi.org/10.1007/978-3-662-48893-5).

- [10] M. Bailera, P. Lisbona, L. M. Romeo und S. Espatolero, „Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 69, S. 292–312, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.130>.
- [11] M. Thema, F. Bauer und M. Sterner, „Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 112, S. 775–787, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.030>.
- [12] National Aeronautics und Space Administration. „The Sabatier System: Producing Water on the Space Station“. (2017), Adresse: https://www.nasa.gov/mission_pages/station/research/news/sabatier.html (besucht am 22.07.2021).
- [13] A. C. Muscatello und E. Santiago-Maldonado, „Mars In Situ Resource Utilization Technology Evaluation“, in *50th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*, S. 13. DOI: <https://doi.org/10.2514/6.2012-360>.
- [14] R. Devor, J. Captain und A. Muscatello, „Atmospheric Processing Module for Mars Propellant Production“, in *Earth and Space 2014*, L. S. Gertsch und R. B. Malla, Hrsg., American Society of Civil Engineers, S. 444–467. DOI: <https://doi.org/10.1061/9780784479179.047>.
- [15] R. M. Zubrin, A. C. Muscatello und M. Berggren, „Integrated Mars In Situ Propellant Production System“, *Journal of Aerospace Engineering*, Jg. 26, Nr. 1, S. 43–56, 2013. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)AS.1943-5525.0000201](https://doi.org/10.1061/(ASCE)AS.1943-5525.0000201).
- [16] United Nations Framework Convention on Climate Change, *Paris Agreement*, 2015.
- [17] M. Specht u. a., „Speicherung von Bioenergie und erneuerbarem Strom in Erdgasnetz“, *Erdöl, Erdgas, Kohle*, Jg. 126, S. 342–346, 2010.
- [18] J. Perner, D. Bothe, A. Lövenich, T. Schaefer und M. Fritsch, „Synthetische Energieträger - Perspektiven für die deutsche Wirtschaft und den internationalen Handel“, frontier economic IW, Bericht, 2018.
- [19] O. Däuper, C. Thole, S. Kirschnick, A. Lenze, N. Schulte und J. Müller-Kirchenbauer, „Möglichkeiten zur Verbesserung der Gasversorgungssicherheit und der Krisenvorsorge durch Regelungen der Speicher (strategische Reserve, Speicherverpflichtungen), einschließlich der Kosten sowie der wirtschaftlichen Auswirkungen auf den Markt“, Bericht, 2015.
- [20] H. Thomson, J. J. Corbett und J. J. Winebrake, „Natural gas as a marine fuel“, *Energy Policy*, Jg. 87, S. 153–167, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2015.08.027>.

- [21] M. Laughlin und A. Burnham, „Case Study - Natural Gas Regional Transport Trucks“, U. S. Department of Energy, Bericht DOE/CHO-AC02-06CH11357-1603, 2016.
- [22] P. Gerber Machado, E. Naoki Akiyoshi Ichige, K. Ninni Ramos und D. Mouette, „Natural gas vehicles in heavy-duty transportation – A political-economic analysis for Brazil“, *Case Studies on Transport Policy*, Jg. 9, Nr. 1, S. 22–39, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cstp.2020.06.009>.
- [23] P. Rompokos, S. Kisson, I. Roumeliotis, D. Nalianda, T. Nikolaidis und A. Rolt, „Liquefied Natural Gas for Civil Aviation“, *Energies*, Jg. 13, S. 5925, 2020. DOI: 10.3390/en13225925.
- [24] A. Benato und A. Macor, „Italian Biogas Plants: Trend, Subsidies, Cost, Biogas Composition and Engine Emissions“, *Energies*, Jg. 12, Nr. 6, S. 979, 2019. DOI: 10.3390/en12060979.
- [25] S. Schiebahn u. a., „Power to Gas“, in *Transition to Renewable Energy Systems*. 2013, S. 813–848. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527673872.ch39>.
- [26] E. S. Sanz-Pérez, C. R. Murdock, S. A. Didas und C. W. Jones, „Direct Capture of CO₂ from Ambient Air“, *Chemical Reviews*, Jg. 116, Nr. 19, S. 11 840–11 876, 2016. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00173.
- [27] Climeworks AG. „Climeworks – Let’s reverse climate change“. (2021), Adresse: <https://climeworks.com/> (besucht am 06.09.2021).
- [28] J. J. Gao u. a., „A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas“, *Rsc Advances*, Jg. 2, Nr. 6, S. 2358–2368, 2012. DOI: 10.1039/c2ra00632d.
- [29] Metso Outotech, *HSC Chemistry*, Software, 2021.
- [30] M. C. Bacariza, D. Spataru, L. Karam, J. M. Lopes und C. Henriques, „Promising Catalytic Systems for CO₂ Hydrogenation into CH₄: A Review of Recent Studies“, *Processes*, Jg. 8, Nr. 12, S. 1646, 2020.
- [31] W. Wei und G. Jinlong, „Methanation of carbon dioxide: an overview“, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, Jg. 5, Nr. 1, S. 2–10, 2011. DOI: 10.1007/s11705-010-0528-3.
- [32] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su und S. H. Chan, „Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation“, *Catalysis Science & Technology*, Jg. 6, Nr. 12, S. 4048–4058, 2016. DOI: 10.1039/C6CY00478D.
- [33] M. Götz u. a., „Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review“, *Renewable Energy*, Jg. 85, S. 1371–1390, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>.

- [34] G. D. Weatherbee und C. H. Bartholomew, „Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals: IV. Specific Activities and Selectivities of Silica-Supported Co, Fe, and Ru“, *Journal of Catalysis*, Jg. 87, Nr. 2, S. 352–362, 1984. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90196-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90196-9).
- [35] A. Quindimil u. a., „Effect of metal loading on the CO₂ methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysts“, *Catalysis Today*, Jg. 356, S. 419–432, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.06.027.
- [36] J. H. Kwak, L. Kovarik und J. Szanyi, „CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity“, *ACS Catalysis*, Jg. 3, Nr. 11, S. 2449–2455, 2013. DOI: 10.1021/cs400381f.
- [37] C. Janke, M. S. Duyar, M. Hoskins und R. Farrauto, „Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO₂ to methane“, *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 152, S. 184–191, 2014. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.01.016.
- [38] H. Nagase u. a., „Ru nanoparticles supported on amorphous ZrO₂ for CO₂ methanation“, *Catalysis Science & Technology*, Jg. 10, Nr. 14, S. 4522–4531, 2020. DOI: 10.1039/d0cy00233j.
- [39] A. Porta, L. Falbo, C. G. Visconti, L. Lietti, C. Bassano und P. Deiana, „Synthesis of Ru-based catalysts for CO₂ methanation and experimental assessment of intraporous transport limitations“, *Catalysis Today*, Jg. 343, S. 38–47, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.01.042.
- [40] J. A. H. Dreyer u. a., „Influence of the oxide support reducibility on the CO₂ methanation over Ru-based catalysts“, *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 219, S. 715–726, 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.08.011.
- [41] F. Solymosi, A. Erdöhelyi und T. Bánsági, „Methanation of CO₂ on Supported Rhodium Catalyst“, *Journal of Catalysis*, Jg. 68, Nr. 2, S. 371–382, 1981. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90106-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90106-8).
- [42] Z. Zhang, A. Kladi und X. E. Verykios, „Effects of Carrier Doping on Kinetic Parameters of CO₂ Hydrogenation on Supported Rhodium Catalysts“, *Journal of Catalysis*, Jg. 148, Nr. 2, S. 737–747, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1260>.
- [43] M. Jacquemin, A. Beuls und P. Ruiz, „Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism“, *Catalysis Today*, Jg. 157, Nr. 1-4, S. 462–466, 2010. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.06.016.
- [44] A. Karelovic und P. Ruiz, „Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts“, *Journal of Catalysis*, Jg. 301, S. 141–153, 2013. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.02.009.

- [45] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou und Y. Huang, „Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies“, *Journal of Energy Chemistry*, Jg. 25, Nr. 4, S. 553–565, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.03.009>.
- [46] A. Erdöhelyi, M. Pásztor und F. Solymosi, „Catalytic Hydrogenation of CO₂ over Supported Palladium“, *Journal of Catalysis*, Jg. 98, Nr. 1, S. 166–177, 1986. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90306-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90306-4).
- [47] X. Wang, H. Shi, J. H. Kwak und J. Szanyi, „Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Pd/Al₂O₃ Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies“, *ACS Catalysis*, Jg. 5, Nr. 11, S. 6337–6349, 2015. DOI: [10.1021/acscatal.5b01464](https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01464).
- [48] A. I. Tsiotsias, N. D. Charisiou, I. V. Yentekakis und M. A. Goula, „Bimetallic Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation: A Review“, *Nanomaterials*, Jg. 11, Nr. 1, S. 28, 2021.
- [49] T. Burger, S. Ewald, A. Niederdrank, F. E. Wagner, K. Kohler und O. Hinrichsen, „Enhanced activity of co-precipitated NiFeAlO_x in CO₂ methanation by segregation and oxidation of Fe“, *Applied Catalysis A: General*, Jg. 604, 2020. DOI: [10.1016/j.apcata.2020.117778](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117778).
- [50] Z. M. Zhang u. a., „Impacts of nickel loading on properties, catalytic behaviors of Ni/γ-Al₂O₃ catalysts and the reaction intermediates formed in methanation of CO₂“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 44, Nr. 18, S. 9291–9306, 2019. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2019.02.129](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.129).
- [51] C. Vogt u. a., „Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel“, *Nature Catalysis*, Jg. 1, Nr. 2, S. 127–134, 2018. DOI: [10.1038/s41929-017-0016-y](https://doi.org/10.1038/s41929-017-0016-y).
- [52] B. Mutz u. a., „Potential of an Alumina-Supported Ni₃Fe Catalyst in the Methanation of CO₂: Impact of Alloy Formation on Activity and Stability“, *ACS Catalysis*, Jg. 7, Nr. 10, S. 6802–6814, 2017. DOI: [10.1021/acscatal.7b01896](https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01896).
- [53] D. Pandey und G. Deo, „Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction“, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Jg. 33, S. 99–107, 2016. DOI: [10.1016/j.jiec.2015.09.019](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.019).
- [54] F. W. Chang, M. S. Kuo, M. T. Tsay und M. C. Hsieh, „Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation“, *Applied Catalysis A: General*, Jg. 247, Nr. 2, S. 309–320, 2003. DOI: [10.1016/S0926-860x\(03\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860x(03)00181-9).

- [55] C. Schild, A. Wokaun, R. A. Koepfel und A. Baiker, „CO₂ Hydrogenation over Nickel/Zirconia Catalysts from Amorphous Precursors: On the Mechanism of Methane Formation“, *Journal of Physical Chemistry*, Jg. 95, Nr. 16, S. 6341–6346, 1991. DOI: 10.1021/j100169a049.
- [56] C. H. Bartholomew und R. B. Pannell, „The Stoichiometry of Hydrogen and Carbon-Monoxide Chemisorption on Alumina-Supported and Silica-Supported Nickel“, *Journal of Catalysis*, Jg. 65, Nr. 2, S. 390–401, 1980. DOI: Doi10.1016/0021-9517(80)90316-4.
- [57] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee und E. D. Park, „CO and CO₂ Methanation Over Supported Cobalt Catalysts“, *Topics in Catalysis*, Jg. 60, Nr. 9-11, S. 714–720, 2017. DOI: 10.1007/s11244-017-0788-y.
- [58] M. Niemela und M. Nokkosmaki, „Activation of carbon dioxide on Fe-catalysts“, *Catalysis Today*, Jg. 100, Nr. 3-4, S. 269–274, 2005. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.09.061.
- [59] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri und G. Busca, „Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 40, Nr. 30, S. 9171–9182, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.059.
- [60] U. S. Geological Survey, „Metal prices in the United States through 2010“, Bericht 2012-5188, 2013. DOI: 10.3133/sir20125188.
- [61] W. H. Li u. a., „A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts“, *RSC Advances*, Jg. 8, Nr. 14, S. 7651–7669, 2018. DOI: 10.1039/c7ra13546g.
- [62] P. Riani, G. Garbarino, M. A. Lucchini, F. Canepa und G. Busca, „Unsupported versus alumina-supported Ni nanoparticles as catalysts for steam/ethanol conversion and CO₂ methanation“, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Jg. 383-384, S. 10–16, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.11.006>.
- [63] A. Cardenas-Arenas u. a., „Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts“, *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 265, 2020. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118538.
- [64] G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri und G. Busca, „A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 39, Nr. 22, S. 11 557–11 565, 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.111.

- [65] A. M. Zhao, W. Y. Ying, H. T. Zhang, H. F. Ma und D. Y. Fang, „Ni/Al₂O₃ catalysts for syngas methanation: Effect of Mn promoter“, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Jg. 21, Nr. 2, S. 170–177, 2012. DOI: 10.1016/S1003-9953(11)60350-2.
- [66] S. Abello, C. Berrueco und D. Montane, „High-loaded nickel-alumina catalyst for direct CO₂ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG)“, *Fuel*, Jg. 113, S. 598–609, 2013. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.06.012.
- [67] G. D. Weatherbee und C. H. Bartholomew, „Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals – I. Specific Activity of Ni/SiO₂“, *Journal of Catalysis*, Jg. 68, Nr. 1, S. 67–76, 1981. DOI: 10.1016/0021-9517(81)90040-3.
- [68] R.-P. Ye u. a., „Enhanced stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ methanation: Derived from nickel phyllosilicate with strong metal-support interactions“, *Energy*, Jg. 188, S. 116059, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116059>.
- [69] H. C. Wu, Y. C. Chang, J. H. Wu, J. H. Lin, I. K. Lin und C. S. Chen, „Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway“, *Catalysis Science & Technology*, Jg. 5, Nr. 8, S. 4154–4163, 2015. DOI: 10.1039/c5cy00667h.
- [70] J. Liu u. a., „Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly-dispersed Ni/TiO₂ catalyst“, *Catalysis Science & Technology*, Jg. 3, Nr. 10, S. 2627–2633, 2013. DOI: 10.1039/c3cy00355h.
- [71] R. Zhou, N. Rui, Z. G. Fan und C. J. Liu, „Effect of the structure of Ni/TiO₂ catalyst on CO₂ methanation“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 41, Nr. 47, S. 22017–22025, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.093.
- [72] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda und R. Kikuchi, „Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 37, Nr. 7, S. 5527–5531, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.122>.
- [73] S. M. Lee u. a., „Reaction Mechanism and Catalytic Impact of Ni/CeO_{2-x} Catalyst for Low-Temperature CO₂ Methanation“, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 58, Nr. 20, S. 8656–8662, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00983.
- [74] J. Ren u. a., „Methanation of carbon dioxide over Ni–M/ZrO₂ (M = Fe, Co, Cu) catalysts: Effect of addition of a second metal“, *Fuel Processing Technology*, Jg. 137, S. 204–211, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.022>.

- [75] M. Yamasaki u. a., „Compositional dependence of the CO₂ methanation activity of Ni/ZrO₂ catalysts prepared from amorphous Ni-Zr alloy precursors“, *Applied Catalysis A: General*, Jg. 163, Nr. 1-2, S. 187–197, 1997. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00142-7.
- [76] Q. Pan, J. Peng, S. Wang und S. Wang, „In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂“, *Catalysis Science & Technology*, Jg. 4, Nr. 2, S. 502–509, 2014. DOI: 10.1039/C3CY00868A.
- [77] J. Godde, M. Merko, W. Xia und M. Muhler, „Nickel nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanotubes are a highly active, selective and stable CO₂ methanation catalyst“, *Journal of Energy Chemistry*, Jg. 54, S. 323–331, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.007>.
- [78] W. Wang, W. Chu, N. Wang, W. Yang und C. F. Jiang, „Mesoporous nickel catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes for carbon dioxide methanation“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 41, Nr. 2, S. 967–975, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.133.
- [79] M. C. Bacariza, M. Maleval, I. Graca, J. M. Lopes und C. Henriques, „Power-to-methane over Ni/zeolites: Influence of the framework type“, *Microporous and Mesoporous Materials*, Jg. 274, S. 102–112, 2019. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.07.037.
- [80] A. Westermann u. a., „Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: An *operando* IR study“, *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 174, S. 120–125, 2015. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.02.026.
- [81] T. A. Le, J. K. Kang und E. D. Park, „CO and CO₂ Methanation Over Ni/SiC and Ni/SiO₂ Catalysts“, *Topics in Catalysis*, Jg. 61, Nr. 15-17, S. 1537–1544, 2018. DOI: 10.1007/s11244-018-0965-7.
- [82] J. Hagen, *Technische Katalyse: Eine Einfuhrung*. Weinheim (Deutschland): Wiley-VCH, 1996.
- [83] A. I. Tsiotsias, N. D. Charisiou, I. V. Yentekakis und M. A. Goula, „The Role of Alkali and Alkaline Earth Metals in the CO₂ Methanation Reaction and the Combined Capture and Methanation of CO₂“, *Catalysts*, Jg. 10, Nr. 7, S. 812, 2020.
- [84] K. Liu, X. Xu, J. Xu, X. Fang, L. Liu und X. Wang, „The distributions of alkaline earth metal oxides and their promotional effects on Ni/CeO₂ for CO₂ methanation“, *Journal of CO₂ Utilization*, Jg. 38, S. 113–124, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.01.016>.

- [85] G. I. Siakavelas u. a., „Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm_2O_3 , Pr_2O_3 and MgO for the CO_2 methanation reaction“, *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 282, S. 119 562, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119562>.
- [86] G. Garbarino u. a., „A study of $\text{Ni/La-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: A competitive system for CO_2 methanation“, *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 248, S. 286–297, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.063>.
- [87] S. De, J. Zhang, R. Luque und N. Yan, „Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications“, *Energy Environ. Sci.*, Jg. 9, Nr. 11, S. 3314–3347, 2016. DOI: [10.1039/c6ee02002j](https://doi.org/10.1039/c6ee02002j).
- [88] S. Kikkawa, K. Teramura, H. Asakura, S. Hosokawa und T. Tanaka, „Isolated Platinum Atoms in $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for Selective Hydrogenation of CO_2 toward CH_4 “, *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 123, Nr. 38, S. 23 446–23 454, 2019. DOI: [10.1021/acs.jpcc.9b03432](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03432).
- [89] Y. Li, H. Zhang, L. Zhang und H. Zhang, „Bimetallic Ni-Pd/SBA-15 alloy as an effective catalyst for selective hydrogenation of CO_2 to methane“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 44, Nr. 26, S. 13 354–13 363, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.276>.
- [90] W. Zhen, B. Li, G. Lu und J. Ma, „Enhancing catalytic activity and stability for CO_2 methanation on $\text{Ni-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ via modulating impregnation sequence and controlling surface active species“, *RSC Advances*, Jg. 4, Nr. 32, S. 16 472–16 479, 2014. DOI: [10.1039/C3RA47982J](https://doi.org/10.1039/C3RA47982J).
- [91] T. Burger, F. Koschany, O. Thomys, K. Köhler und O. Hinrichsen, „ CO_2 methanation over Fe- and Mn-promoted co-precipitated Ni-Al catalysts: Synthesis, characterization and catalysis study“, *Applied Catalysis A: General*, Jg. 558, S. 44–54, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.03.021>.
- [92] M.-A. Serrer, K. F. Kalz, E. Saraci, H. Lichtenberg und J.-D. Grunwaldt, „Role of Iron on the Structure and Stability of $\text{Ni}_{3,2}\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ during Dynamic CO_2 Methanation for P2X Applications“, *ChemCatChem*, Jg. 11, Nr. 20, S. 5018–5021, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201901425>.
- [93] D. Pandey und G. Deo, „Promotional effects in alumina and silica supported bimetallic Ni-Fe catalysts during CO_2 hydrogenation“, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Jg. 382, S. 23–30, 2014. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2013.10.022](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.10.022).
- [94] G. Giorgianni u. a., „Elucidating the mechanism of the CO_2 methanation reaction over Ni-Fe hydrotalcite-derived catalysts via surface-sensitive in situ XPS and NEXAFS“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Jg. 22, Nr. 34, S. 18 788–18 797, 2020. DOI: [10.1039/D0CP00622J](https://doi.org/10.1039/D0CP00622J).

- [95] D. E. Peebles, D. W. Goodman und J. M. White, „Methanation of Carbon Dioxide on Ni(100) and the Effects of Surface Modifiers“, *Journal of Physical Chemistry*, Jg. 87, Nr. 22, S. 4378–4387, 1983. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100245a014>.
- [96] S. J. Choe, H. J. Kang, S. J. Kim, S. B. Park, D. H. Park und D. S. Huh, „Adsorbed carbon formation and carbon hydrogenation for CO₂ methanation on the Ni(111) surface: ASED-MO study“, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Jg. 26, Nr. 11, S. 1682–1688, 2005.
- [97] J. Ren, H. L. Guo, J. Z. Yang, Z. F. Qin, J. Y. Lin und Z. Li, „Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory“, *Applied Surface Science*, Jg. 351, S. 504–516, 2015. DOI: [10.1016/j.apsusc.2015.05.173](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.173).
- [98] S. G. Wang, D. B. Cao, Y. W. Li, J. G. Wang und H. J. Jiao, „Chemisorption of CO₂ on nickel surfaces“, *Journal of Physical Chemistry B*, Jg. 109, Nr. 40, S. 18 956–18 963, 2005. DOI: [10.1021/jp052355g](https://doi.org/10.1021/jp052355g).
- [99] C. Heine, B. A. J. Lechner, H. Bluhm und M. Salmeron, „Recycling of CO₂: Probing the Chemical State of the Ni(111) Surface during the Methanation Reaction with Ambient-Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy“, *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 138, Nr. 40, S. 13 246–13 252, 2016. DOI: [10.1021/jacs.6b06939](https://doi.org/10.1021/jacs.6b06939).
- [100] J. L. Falconer und A. E. Zağli, „Adsorption and Methanation of Carbon Dioxide on a Nickel/Silica Catalyst“, *Journal of Catalysis*, Jg. 62, Nr. 2, S. 280–285, 1980. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90456-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90456-X).
- [101] G. D. Weatherbee und C. H. Bartholomew, „Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals – II. Kinetics and Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Nickel“, *Journal of Catalysis*, Jg. 77, Nr. 2, S. 460–472, 1982. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90186-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90186-5).
- [102] M. C. Silaghi, A. Comas-Vives und C. Coperet, „CO₂ Activation on Ni/γ-Al₂O₃ Catalysts by First-Principles Calculations: From Ideal Surfaces to Supported Nanoparticles“, *ACS Catalysis*, Jg. 6, Nr. 7, S. 4501–4505, 2016. DOI: [10.1021/acscatal.6b00822](https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00822).
- [103] D. Qin, D. Xie, H. Zheng, Z. Li, J. Tang und Z. Wei, „In-Situ FTIR Study of CO₂ Adsorption and Methanation Mechanism Over Bimetallic Catalyst at Low Temperature“, *Catalysis Letters*, Jg. 151, Nr. 10, S. 2894–2905, 2021. DOI: [10.1007/s10562-021-03539-2](https://doi.org/10.1007/s10562-021-03539-2).

- [104] P. A. U. Aldana u. a., „Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy“, *Catalysis Today*, Jg. 215, S. 201–207, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.019>.
- [105] S. Fujita, M. Nakamura, T. Doi und N. Takezawa, „Mechanisms of methanation of carbon dioxide and carbon monoxide over nickel/alumina catalysts“, *Applied Catalysis A: General*, Jg. 104, Nr. 1, S. 87–100, 1993. DOI: [10.1016/0926-860x\(93\)80212-9](https://doi.org/10.1016/0926-860x(93)80212-9).
- [106] S. R. Docherty, L. Rochlitz, P. A. Payard und C. Coperet, „Heterogeneous alkane dehydrogenation catalysts investigated via a surface organometallic chemistry approach“, *Chemical Society Reviews*, Jg. 50, Nr. 9, S. 5806–5822, 2021. DOI: [10.1039/d0cs01424a](https://doi.org/10.1039/d0cs01424a).
- [107] J. D. A. Pelletier und J. M. Basset, „Catalysis by Design: Well-Defined Single-Site Heterogeneous Catalysts“, *Accounts of Chemical Research*, Jg. 49, Nr. 4, S. 664–677, 2016. DOI: [10.1021/acs.accounts.5b00518](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00518).
- [108] C. Coperet u. a., „Surface Organometallic and Coordination Chemistry toward Single-Site Heterogeneous Catalysts: Strategies, Methods, Structures, and Activities“, *Chemical Reviews*, Jg. 116, Nr. 2, S. 323–421, 2016. DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00373](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00373).
- [109] J.-P. Candy, C. Copéret und J.-M. Basset, „Analogy between Surface and Molecular Organometallic Chemistry“, in *Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis* (Topics in Organometallic Chemistry), C. Copéret und B. Chaudret, Hrsg., Topics in Organometallic Chemistry. Berlin, Heidelberg (Deutschland): Springer, 2005, Kap. Chapter 138076, S. 151–210. DOI: [10.1007/b138076](https://doi.org/10.1007/b138076).
- [110] J. L. Margitfalvi, I. Borbáth, E. Tfirst und A. Tompos, „Formation of multilayered tin organometallic surface species. Preparation of new type of supported Sn–Pt catalysts“, *Catalysis Today*, Jg. 43, Nr. 1, S. 29–49, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00165-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00165-5).
- [111] F. Humblot u. a., „Surface Organometallic Chemistry on Metals: Formation of a Stable Sn(*n*-C₄H₉) Fragment as a Precursor of Surface Alloy Obtained by Stepwise Hydrogenolysis of Sn(*n*-C₄H₉)₄ on a Platinum Particle Supported on Silica“, *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 120, Nr. 1, S. 137–146, 1998. DOI: [10.1021/ja964405o](https://doi.org/10.1021/ja964405o).
- [112] J. Margitfalvi, S. Szabó und F. Nagy, „Supported Bimetallic Catalysts Prepared by Controlled Surface Reactions“, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, L. Cervený, Hrsg. Elsevier, 1986, Bd. 27, Kap. 11, S. 373–409. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)65357-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)65357-4).

- [113] H. Zhu u. a., „Sn surface-enriched Pt-Sn bimetallic nanoparticles as a selective and stable catalyst for propane dehydrogenation“, *Journal of Catalysis*, Jg. 320, S. 52–62, 2014. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.09.013.
- [114] M. Taoufik, M. A. Cordonnier, C. C. Santini, J. M. Basset und J. P. Candy, „Surface organometallic chemistry on metals: controlled hydrogenolysis of Me₄Sn, Me₃SnR, Me₂SnR₂, MeSnBu₃ and SnBu₄ (R = methyl, *n*-butyl, *tert*-butyl, neopentyl, cyclohexyl) onto metallic rhodium supported on silica“, *New Journal of Chemistry*, Jg. 28, Nr. 12, S. 1531–1537, 2004. DOI: 10.1039/b407850k.
- [115] M. Agnelli, P. Louessard, A. El Mansour, J. P. Candy, J. P. Bournonville und J. M. Basset, „Surface organometallic chemistry on metals preparation of new selective bimetallic catalysts by reaction of tetra-*n*-butyl tin with silica supported Rh, Ru and Ni“, *Catalysis Today*, Jg. 6, Nr. 1, S. 63–72, 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(89\)85007-2](https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)85007-2).
- [116] H. R. Aduriz, P. Bodnariuk, B. Coq und F. Figueras, „Alumina-supported bimetallics of palladium alloyed with germanium, tin, lead, or antimony from organometallic precursors: I. Preparation and characterization“, *Journal of Catalysis*, Jg. 119, Nr. 1, S. 97–107, 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90138-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90138-3).
- [117] D. Baudouin u. a., „Preparation of Sn-doped 2-3 nm Ni nanoparticles supported on SiO₂ via surface organometallic chemistry for low temperature dry reforming catalyst: The effect of tin doping on activity, selectivity and stability“, *Catalysis Today*, Jg. 235, S. 237–244, 2014. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.03.014.
- [118] L. Deghedi u. a., „Preparation of nanosized bimetallic Ni-Sn and Ni–Au/SiO₂ catalysts by SOMC/M. Correlation between structure and catalytic properties in styrene hydrogenation“, in *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts* (Studies in Surface Science and Catalysis), E. M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. A. Jacobs, J. A. Martens und P. Ruiz, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 2010, Bd. 175, S. 617–620. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(10\)75121-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75121-1).
- [119] L. Deghedi, J. M. Basset, J. P. Candy, J. A. Dalmon, A. C. Dubreuil und L. Fischer, „Nanosized Bimetallic Ni-Sn and Ni-Zr Catalysts Prepared by SOMC/M route. Characterization and Catalytic Properties in Styrene Selective Hydrogenation“, in (Chemical Engineering Transactions), S. Pierucci, Hrsg., Chemical Engineering Transactions. Mailand (Italien): Aidic Servizi, 2009, Bd. 17, S. 31–36. DOI: 10.3303/cet0917006.
- [120] T. Bruhm, „The Nature of Active Copper Species in Ethynylation Reactions and Methanol Synthesis“, Dissertation, 2021.

- [121] P. Rouge u. a., „A smarter approach to catalysts by design: Combining surface organometallic chemistry on oxide and metal gives selective catalysts for dehydrogenation of 2,3-dimethylbutane“, *Molecular Catalysis*, Jg. 471, S. 21–26, 2019. DOI: [10.1016/j.mcat.2019.04.011](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.04.011).
- [122] Y. A. Ryndin, J.-P. Candy, B. Didillon, L. Savary und J.-M. Basset, „Removal of organometallic compounds from natural feedstock by surface organometallic chemistry on metals: hydrogenolysis of AsPh₃ on nickel supported on alumina“, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, Jg. 3, Nr. 6, S. 423–427, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(00\)01136-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(00)01136-1).
- [123] K. Ray und G. Deo, „A potential descriptor for the CO₂ hydrogenation to CH₄ over Al₂O₃ supported Ni and Ni-based alloy catalysts“, *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 218, S. 525–537, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.009>.
- [124] K. P. de Jong, „Deposition Precipitation“, in *Synthesis of Solid Catalysts*. Wiley-VCH, 2009, S. 111–134. DOI: [10.1002/9783527626854.ch6](https://doi.org/10.1002/9783527626854.ch6).
- [125] E. Stefan, S. Sebastian und H. Olaf, „Characterization of nickel catalysts with transient methods“, *Applied Catalysis A: General*, Jg. 549, S. 93–101, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.023>.
- [126] H. E. Swanson und E. Tatge, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns* (Circular of the Bureau of Standards). Washington D.C. (USA): National Bureau of Standards, 1953, Bd. 1, S. 95.
- [127] K. Shirasuka, H. Yanagida und G. Yamaguchi, „The Preparation of η -Alumina and its Structure“, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Jg. 84, Nr. 12, S. 610–613, 1976. DOI: https://doi.org/10.2109/jcersj1950.84.976_610.
- [128] L. Znak und J. Zieliński, „Interaction of Hydrogen with Unsupported and Supported Nickel“, *Langmuir*, Jg. 22, Nr. 21, S. 8758–8763, 2006. DOI: [10.1021/la0605541](https://doi.org/10.1021/la0605541).
- [129] S. Velu und S. Gangwal, „Synthesis of alumina supported nickel nanoparticle catalysts and evaluation of nickel metal dispersions by temperature programmed desorption“, *Solid State Ionics*, Jg. 177, Nr. 7-8, S. 803–811, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.01.031>.
- [130] C. G. Werncke, P. C. Bunting, C. Duhayon, J. R. Long, S. Bontemps und S. Sabo-Etienne, „Two-Coordinate Iron(I) Complex [FeN(SiMe₃)₂]⁻: Synthesis, Properties, and Redox Activity“, *Angewandte Chemie International Edition*, Jg. 54, Nr. 1, S. 245–248, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201408802>.

- [131] D. L. J. Broere, I. Coric, A. Brosnahan und P. L. Holland, „Quantitation of the THF Content in $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot x\text{THF}$ “, *Inorganic Chemistry*, Jg. 56, Nr. 6, S. 3140–3143, 2017. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.7b00056](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00056).
- [132] O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens und B. Chaudret, „NiFe nanoparticles: A soft magnetic material?“, *Small*, Jg. 3, Nr. 3, S. 451–458, 2007. DOI: [10.1002/smll.200600329](https://doi.org/10.1002/smll.200600329).
- [133] A. M. LaPointe, „ $\text{Fe}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$: synthesis and reactivity of a monomeric homoleptic iron(II) alkyl complex“, *Inorganica Chimica Acta*, Jg. 345, S. 359–362, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01309-9](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01309-9).
- [134] Z. X. Yu, D. Chen, M. Ronning, T. Vralstad, E. Ochoa-Fernandez und A. Holmen, „Large-scale synthesis of carbon nanofibers on Ni-Fe-Al hydrotalcite-derived catalysts I. Preparation and characterization of the Ni-Fe-Al hydrotalcites and their derived catalysts“, *Applied Catalysis a-General*, Jg. 338, Nr. 1-2, S. 136–146, 2008. DOI: [10.1016/j.apcata.2008.01.003](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.003).
- [135] E. G. Derouane, A. Simoens, C. Colin, G. A. Martin, J. A. Dalmon und J. C. Védrine, „Effects of particle size and degree of reduction on the magnetic properties of dispersed nickel catalysts“, *Journal of Catalysis*, Jg. 52, Nr. 1, S. 50–58, 1978. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90122-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90122-7).
- [136] L. Bonneviot und D. Olivier, „Ferromagnetic Resonance“, in *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials* (Fundamental and Applied Catalysis), B. Imelik und J. C. Vedrine, Hrsg., Fundamental and Applied Catalysis. Boston, MA (USA): Springer, 1994, Kap. Chapter 7, S. 181–214. DOI: [10.1007/978-1-4757-9589-9_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9589-9_7).
- [137] J. Heintze, „Materie im Magnetfeld“, in *Lehrbuch zur Experimentalphysik Band 3: Elektrizität und Magnetismus*, J. Heintze und P. Bock, Hrsg. Berlin, Heidelberg (Deutschland): Springer, 2016, S. 229–253. DOI: [10.1007/978-3-662-48451-7_14](https://doi.org/10.1007/978-3-662-48451-7_14).
- [138] E. G. Derouane, A. J. Simoens und J. C. Védrine, „Ferromagnetic resonance investigation of dispersed Ni catalysts: epitaxial and textural effects from the support“, *Chemical Physics Letters*, Jg. 52, Nr. 3, S. 549–553, 1977. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(77\)80507-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(77)80507-1).
- [139] A. A. Andreev und P. W. Selwood, „Ferromagnetic resonance of supported nickel with adsorbed hydrogen, oxygen, and ethylene“, *Journal of Catalysis*, Jg. 8, Nr. 4, S. 375–382, 1967. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(67\)90334-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(67)90334-X).
- [140] S. Takenaka, H. Umebayashi, E. Tanabe, H. Matsune und M. Kishida, „Specific performance of silica-coated Ni catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas“, *Journal of Catalysis*, Jg. 245, Nr. 2, S. 392–400, 2007. DOI: [10.1016/j.jcat.2006.11.005](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.11.005).

- [141] J. T. Richardson, R. Scates und M. V. Twigg, „X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen“, *Applied Catalysis A: General*, Jg. 246, Nr. 1, S. 137–150, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00669-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00669-5).
- [142] M. A. Serrer u. a., „Structural dynamics in Ni-Fe catalysts during CO₂ methanation - role of iron oxide clusters“, *Catalysis Science & Technology*, Jg. 10, Nr. 22, S. 7542–7554, 2020. DOI: [10.1039/d0cy01396j](https://doi.org/10.1039/d0cy01396j).
- [143] Y. Jin und A. K. Datye, „Phase Transformations in Iron Fischer–Tropsch Catalysts during Temperature-Programmed Reduction“, *Journal of Catalysis*, Jg. 196, Nr. 1, S. 8–17, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3024>.
- [144] W. E. Wallace, „Mass Spectra by NIST Mass Spectrometry Data Center“, in *NIST Chemistry WebBook* (NIST Standard Reference Database Number 69), NIST Standard Reference Database Number 69. Gaithersburg (USA): National Institute of Standards und Technology. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [145] M. P. Andersson u. a., „Toward computational screening in heterogeneous catalysis: Pareto-optimal methanation catalysts“, *Journal of Catalysis*, Jg. 239, Nr. 2, S. 501–506, 2006. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.02.016>.
- [146] J. Sehested u. a., „Discovery of technical methanation catalysts based on computational screening“, *Topics in Catalysis*, Jg. 45, Nr. 1-4, S. 9–13, 2007. DOI: [10.1007/s11244-007-0232-9](https://doi.org/10.1007/s11244-007-0232-9).
- [147] C. H. Bartholomew, „Mechanisms of catalyst deactivation“, *Applied Catalysis a-General*, Jg. 212, Nr. 1-2, S. 17–60, 2001. DOI: [10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7).
- [148] L. Kabir, A. R. Mandal und S. K. Mandal, „Polymer stabilized Ni–Ag and Ni–Fe alloy nanoclusters: Structural and magnetic properties“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Jg. 322, Nr. 8, S. 934–939, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.11.027>.
- [149] T. Burger, H. M. S. Augenstein, F. Hnyk, M. Döblinger, K. Köhler und O. Hinrichsen, „Targeted Fe-Doping of Ni-Al Catalysts via the Surface Redox Reaction Technique for Unravelling its Promoter Effect in the CO₂ Methanation Reaction“, *ChemCatChem*, Jg. 12, Nr. 2, S. 649–662, 2020. DOI: [10.1002/cctc.201901331](https://doi.org/10.1002/cctc.201901331).
- [150] T. Burger, „CO_x Methanation over Ni-Al-Based Catalysts: Development of CO₂ Methanation Catalysts and Kinetic Modeling“, Dissertation, 2021.
- [151] K. Zhao, Z. Li und L. Bian, „CO₂ methanation and co-methanation of CO and CO₂ over Mn-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts“, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, Jg. 10, Nr. 2, S. 273–280, 2016. DOI: [10.1007/s11705-016-1563-5](https://doi.org/10.1007/s11705-016-1563-5).

- [152] A. J. Najfach, C. B. Almquist und R. E. Edelmann, „Effect of Manganese and zeolite composition on zeolite-supported Ni-catalysts for dry reforming of methane“, *Catalysis Today*, Jg. 369, S. 31–47, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.058>.
- [153] K. Tamimi, S. M. Alavi, M. Rezaei und E. Akbari, „Preparation of the Mn-Promoted NiO–Al₂O₃ nanocatalysts for low temperature CO₂ methanation“, *Journal of the Energy Institute*, Jg. 99, S. 48–58, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.08.008>.
- [154] S.-H. Seok, S. H. Han und J. S. Lee, „The role of MnO in Ni/MnO–Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane“, *Applied Catalysis A: General*, Jg. 215, Nr. 1, S. 31–38, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00528-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00528-2).
- [155] O. D. Thomys, „Entwicklung von Nickel-Trägerkatalysatoren für die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid unter Anwendung von Parallelpräparation und statistischer Versuchsplanung“, Dissertation, 2016.
- [156] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen und F. Kapteijn, „Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?“, *Applied Catalysis A: General*, Jg. 212, Nr. 1, S. 3–16, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00842-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00842-5).
- [157] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4. Aufl. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471718769>.
- [158] L. Landau und E. Lifshitz, „On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies“, in *Perspectives in Theoretical Physics*, L. P. Pitaevski, Hrsg. Amsterdam (Niederlande): Pergamon, 1992, S. 51–65. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-036364-6.50008-9>.
- [159] J. H. E. Griffiths, „Anomalous High-frequency Resistance of Ferromagnetic Metals“, *Nature*, Jg. 158, Nr. 4019, S. 670–671, 1946. DOI: [10.1038/158670a0](https://doi.org/10.1038/158670a0).
- [160] D. P. Hollis und P. W. Selwood, „Effect of Chemisorbed Hydrogen on the Ferromagnetic Resonance of Finely Divided Nickel“, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 35, Nr. 1, S. 378–380, 1961. DOI: <https://doi-org.eaccess.tum.edu/10.1063/1.1731927>.
- [161] W. Mörke, M. Hirschfelder, S. Gehre und K. Doerffel, „Algorithm for the determination of average particle size and number of superparamagnetic crystallites from dynamic susceptibility measurements (ferromagnetic resonance)“, *Chemo-metrics and Intelligent Laboratory Systems*, Jg. 8, Nr. 1, S. 87–90, 1990. DOI: [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(90\)80045-8](https://doi.org/10.1016/0169-7439(90)80045-8).
- [162] S. H. Ewald, „Investigation of the deactivation behavior of Ni-Al catalysts for CO₂ methanation“, Dissertation, 2019.

- [163] „Bio-Inspired Iron and Nickel Complexes“, in *Inorganic Syntheses* (Inorganic Syntheses), T. B. Rauchfuss, Hrsg., Inorganic Syntheses. Hoboken, New Jersey (USA): Wiley, 2010, Bd. 35, Kap. 7, S. 138–140. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470651568.ch7>.
- [164] R. A. Andersen u. a., „Synthesis of Bis[bis(trimethylsilyl)amido]iron(II). Structure and Bonding in $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (M=Mn, Fe, Co): Two-Coordinate Transition-Metal Amides“, *Inorganic Chemistry*, Jg. 27, Nr. 10, S. 1782–1786, 1988. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00283a022>.
- [165] H. Bürger und U. Wannagat, „Silylamido-Verbindungen von Chrom, Mangan, Nickel und Kupfer“, *Monatshefte für Chemie*, Jg. 95, Nr. 4-5, S. 1099–1102, 1964. DOI: <https://doi-org.eaccess.ub.tum.de/10.1007/BF00904702>.
- [166] H. Bürger und U. Wannagat, „Silylamido-Derivate von Eisen und Kobalt“, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, Jg. 94, Nr. 6, S. 1007–1012, 1963. DOI: [10.1007/BF00905688](https://doi.org/10.1007/BF00905688).
- [167] G. L. Kington und J. M. Holmes, „Adsorption by evaporated copper films at 78°K.“, *Transactions of the Faraday Society*, Jg. 49, Nr. 0, S. 417–425, 1953. DOI: [10.1039/TF9534900417](https://doi.org/10.1039/TF9534900417).
- [168] E. Welter, R. Chernikov, M. Herrmann und R. Nemausat, „A beamline for bulk sample x-ray absorption spectroscopy at the high brilliance storage ring PETRA III“, *AIP Conference Proceedings*, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5084603>.
- [169] B. Ravel und M. Newville, „ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT“, *Journal of Synchrotron Radiation*, Jg. 12, Nr. 4, S. 537–541, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>.

C. Abbildungsverzeichnis

1.1.	Energiespeicherung und -nutzung in Form von Wasserstoff und Methan im <i>Power-to-Gas</i> -Konzept.	4
1.2.	Theoretische Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten der Sabatier Reaktion im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von Druck und Temperatur nach HSC Chemistry[29].	7
1.3.	Gezielte Modifizierung eines geträgerten Metall-Nanopartikels mit einem Metallkomplex zur Erzeugung bimetallischer Nanopartikel. Angelehnt an [106].	14
2.1.	Der Nickel-Standardkatalysator ($\beta(\text{Ni}) = 10\text{Gew.}\%$) (a) nach der kontrollierten Fällung mit Ammoniak, (b) nach Calcinieren an Luft bei 450°C für 3 h und (c) nach Reduktion in Wasserstoff für 2,5 h bei 485°C	21
2.2.	H_2 -Verbrauch des calcinierten Nickel-Standardkatalysators während der TPR. Reduktionsbedingungen: Aufheizen von 50°C auf 850°C mit 5 K min^{-1} in 10 % H_2 in He.	22
2.3.	Röntgendiffraktogramm (Cu-K_α -Strahlung) des monometallischen Nickel-Katalysators. Zum Vergleich sind die Reflexe von Nickel[126] (rote Linien) und Aluminiumoxid[127] (gestrichelte blaue Linien) eingezeichnet.	24
2.4.	H_2 -Desorption während der TPD des Nickel-Standardkatalysators. Nach der Chemisorption von Wasserstoff (10 % H_2 in Argon, 50 mL min^{-1} , RT, 4 h) wird die Probe mit einer Heizrate von 15 K min^{-1} in Argon (50 mL min^{-1}) aufgeheizt.	26
2.5.	Gezielte Abscheidung von Eisen aus Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II)- auf der Oberfläche eines Nickel-Partikels nach dem Konzept der SOMC/M. Grau: Aluminiumoxid-Träger, rot: Nickel-Atome, gelb: Eisen-Atome.	27
2.6.	Reaktionsgemisch während der gezielten Abscheidung von Eisen (a) direkt nach der Zugabe von $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ und (b) nach 3 h Rühren bei RT. Über einen Schlauch, der durch ein Septum geführt ist, wird im Reaktionsgefäß eine H_2 -Atmosphäre erzeugt.	29
2.7.	Zeitlicher Verlauf der Bis(trimethylsilyl)amin-Fragmente $m/z = 65$ und $m/z = 73$ im Abgasstrom während der gezielten Abscheidung von Eisen auf den Nickel-Standardkatalysator.	30

2.8.	Eisen-Beladung in Abhängigkeit der eingesetzten Eisen-Menge bei Verwendung von Bis[bis(trimethylsilylamido)]eisen(II) nach der gezielten Abscheidung auf den Nickel-Standardkatalysator.	31
2.9.	Röntgendiffraktogramm (Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung) des Nickel-Standardkatalysators und des bimetallichen Katalysators Ni10Fe2. Zum Vergleich sind die Reflexe von Nickel[126] (grüne Linien) und Aluminiumoxid[127] (gestrichelte blaue Linien) eingezeichnet.	34
2.10.	FMR-Spektren des Nickel-Standardkatalysators und der bimetallichen Katalysatoren Ni10Fe2 und Ni10Fe4.	36
2.11.	Verlauf der relativen Intensität der FMR-Spektren von Ni/Al $_2$ O $_3$, Ni10Fe2 und Ni10Fe4 in Abhängigkeit der Temperatur.	37
2.12.	Verlauf der Linienbreite der FMR-Spektren von Ni/Al $_2$ O $_3$, Ni10Fe2 und Ni10Fe4 in Abhängigkeit der Temperatur.	38
2.13.	XANES-Spektren der <i>in situ</i> -Messung von Ni10Fe4, aufgenommen an der Nickel- und an der Eisen-K-Kante während thermischer Behandlung in 5 % H $_2$ /He.	39
2.14.	Fourier-transformierte EXAFS-Spektren der <i>in situ</i> -Messung von Ni10Fe4, aufgenommen an der Nickel- und an der Eisen-K-Kante während thermischer Behandlung in 5 % H $_2$ /He. Es wurden keine Korrekturen der Verschiebung in der Fourier-Transformation der EXAFS-Spektren angewendet, daher sind die tatsächlichen Abstände etwa 0,4 Å länger als angegeben.	41
2.15.	H $_2$ -Verbrauch des Vergleichskatalysators Ni10 _{Heptan} während der TPR. Reduktionsbedingungen: Aufheizen von 50 °C auf 850 °C mit 5 K min $^{-1}$ in 10 % H $_2$ in He.	42
2.16.	H $_2$ -Verbrauch von Ni10Fe4 während der TPR. Reduktionsbedingungen: Aufheizen von 30 °C auf 800 °C mit 5 K min $^{-1}$ in 10 % H $_2$ in He. Bei 800 °C wird die Temperatur gehalten.	43
2.17.	Temperaturabhängiger Verlauf der Fragmente mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 2, 15, 72 und 74 im Abgasstrom während der TPD mit Ni10Fe4.	45
3.1.	Umsatz an Kohlenstoffdioxid und Selektivität zu Methan von Ni10 _{Heptan} , Ni10Fe2 und Ni10Fe4 in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 150\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$	49
3.2.	CO $_2$ -Umsatz und CH $_4$ -Selektivität von Ni10 _{Heptan} , Ni10Fe2 und Ni10Fe4 in Abhängigkeit der Temperatur nach 10 h Alterung bei 500 °C unter Reaktionsbedingungen ($p = 8\text{bar}$, $Q = 150\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$).	50

3.3.	CO ₂ -Umsatz und CH ₄ -Selektivität von Ni10Fe2 in Abhängigkeit der Temperatur ohne Vorbehandlung und nach Aktivierung in Wasserstoff für 90 min bei 250 °C, beziehungsweise 450 °C. Reaktionsbedingungen für die Methanisierung: $p = 6\text{bar}$, $Q = 50\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$	52
3.4.	CO ₂ -Umsatz des Nickel-Vergleichskatalysators und des Eisen-dotierten Katalysators Ni10Fe4 in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 150\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$. Die Alterung erfolgt bei 500 °C.	54
3.5.	CO ₂ -Umsatz von Ni10 _{Heptan} in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 6\text{bar}$, $Q = 50\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$. Die Alterung erfolgt bei 450 °C.	55
3.6.	CO ₂ -Umsatz der bimetallichen Katalysatoren in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 6\text{bar}$, $Q = 50\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$. Die Alterung erfolgt bei 450 °C.	56
3.7.	Röntgendiffraktogramm (Cu-K _α -Strahlung) von Ni10Fe2 vor und nach Einsatz in der CO ₂ -Methanisierung ($p = 6\text{bar}$, $Q = 50\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$, 12 h Alterung bei 450 °C).	58
3.8.	FMR-Spektren von Ni10Fe2 vor und nach Einsatz in der CO ₂ -Methanisierung ($p = 6\text{bar}$, $Q = 50\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$, 12 h Alterung bei 450 °C).	60
3.9.	Linienbreite und relative Intensität der FMR-Spektren von Ni10Fe2 vor und nach Alterung in der Katalyse ($p = 6\text{bar}$, $Q = 50\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$, 12 h Alterung bei 450 °C).	61
3.10.	XANES-Spektren von Ni10Fe4 vor und nach Alterung unter Methanisierungsbedingungen ($p = 6\text{bar}$, $Q = 50\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$; Alterung für 12 h und 14 d bei 450 °C).	62
3.11.	Fourier-transformierte EXAFS-Spektren von Ni10Fe2 vor und nach Alterung unter Methanisierungsbedingungen ($p = 6\text{bar}$, $Q = 50\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$; Alterung für 12 h und 14 d bei 450 °C). Es wurden keine Korrekturen der Verschiebung in der Fourier-Transformation der EXAFS-Spektren angewendet, daher sind die tatsächlichen Abstände etwa 0,4 Å länger als angegeben.	63
4.1.	Gezielte Dotierung eines aktivierten Nickel-Aluminiumoxid-Katalysators mit Eisen nach dem Konzept der <i>Surface Redox Reaction</i> . Grau: Al ₂ O ₃ -Träger, rot: Ni-Atome, gelb: Fe ⁰ -Atome, orange: Fe ^{II} -Atome. Abbildung nach [149]	65
4.2.	H ₂ -Verbrauch während der TPR der mittels SRR dargestellten Katalysatoren Ni7Fe1 und Ni5Fe2 (oben), sowie der mittels SOMC/M gewonnenen Katalysatoren Ni10Fe2 und Ni10Fe4 (unten).	69

4.3.	FMR-Spektren des Nickel-Standardkatalysators und der bimetallichen Katalysatoren Ni10Fe4 und Ni5Fe2.	71
4.4.	Verlauf der relativen Intensität der FMR-Spektren von Ni/Al ₂ O ₃ , Ni10Fe4 und Ni5Fe2 in Abhängigkeit der Temperatur.	72
4.5.	Verlauf der Linienbreite der FMR-Spektren von Ni/Al ₂ O ₃ , Ni10Fe4 und Ni5Fe2 in Abhängigkeit der Temperatur.	73
4.6.	Umsatz an Kohlenstoffdioxid und Selektivität zu Methan in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 150\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$	75
4.7.	CO ₂ -Umsatz als Funktion der Temperatur vor (schwarze Quadrate) und nach Alterung (rote Kreise) bei 500 °C unter Reaktionsbedingungen. Die Katalysatoren Ni11 _{EtOH} und Ni5Fe5 wurden mittels <i>Surface Redox Reaction</i> hergestellt, die Katalysatoren Ni10 _{Heptan} und Ni10Fe4 mittels SOMC/M. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 150\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2} = 5/4/1$	77
5.1.	Gezielte Abscheidung eines Metalls auf der Oberfläche eines Nickel-Partikels nach dem Konzept der SOMC/M. Grau: Aluminiumoxid-Träger, rot: Nickel-Atome, blau: Metall-Atome.	80
5.2.	Stoffmenge des auf dem Nickel-Standardkatalysator abgeschiedenen Metalls (Mn oder Co) in Abhängigkeit der Konzentration an Bis[bis(trimethylsilylamido)]metall(II).	82
5.3.	Temperaturabhängiger Verbrauch an Wasserstoff im Rahmen der TPR mit Ni10Mn2 und Ni10Co2.	84
5.4.	Temperaturabhängiger Verlauf der Fragmente mit einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 2, 15, 72 und 74 im Abgasstrom während der TPD mit Ni10Mn2.	87
5.5.	CO ₂ -Umsatz von Ni10 _{Heptan} , Ni10Fe2, Ni10Mn2 und Ni10Co2 als Funktion der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 75\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$	89
5.6.	CO ₂ -Umsatz von Ni10 _{Heptan} , Ni10Fe4 und Ni10Mn3 als Funktion der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 75\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$	90
5.7.	CO ₂ -Umsatz des Mn-dotierten Katalysators Ni10Mn2 als Funktion der Temperatur ohne Vorbehandlung und nach Aktivierung in Wasserstoff für 60 min bei 250 °C, beziehungsweise 450 °C. Reaktionsbedingungen für die Methanisierung: $p = 8\text{bar}$, $Q = 75\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$	92
5.8.	Gezielte Abscheidung eines Metalls auf der Oberfläche eines Nickel-Partikels nach dem Konzept der SOMC/M. Grau: Aluminiumoxid-Träger, rot: Nickel-Atome, blau: Mangan-Atome.	93

5.9.	Stoffmenge des auf dem Nickel-Standardkatalysator abgeschiedenen Mangans (a) in Abhängigkeit der Precursor-Konzentration sowie (b) in Abhängigkeit der Temperatur bei konstanter Ausgangskonzentration an Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I)	94
5.10.	CO ₂ -Umsatz von Ni10Mn2 _{CO,130°C} , Ni10Fe4 und Ni10Mn3 als Funktion der Temperatur. Reaktionsbedingungen: $p = 8\text{bar}$, $Q = 75\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$	96
6.1.	Schematische Darstellung (a) der Weiss'schen Bezirke und (b) der magnetischen Ordnung in Materie nach [137].	100
6.2.	Temperaturabhängiger Verlauf der Magnetisierung berechnet für kugelförmige Nickel-Partikel mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern in einem Magnetfeld mit $B = 300\text{mT}$	103
6.3.	Temperaturabhängiger Verlauf der relativen Intensität von Ni/Al ₂ O ₃ nach Reduktion ohne weitere Behandlung sowie nach Adsorption von Sauerstoff und Distickstoffmonoxid bei -80°C . Außerdem die berechneten Werte für Nickel-Partikel mit einem Durchmesser von 5,8 nm.	106
6.4.	Temperaturabhängiger Verlauf der Linienbreite des FMR-Signals von Ni/Al ₂ O ₃ nach Reduktion ohne weitere Behandlung sowie nach Adsorption von Sauerstoff und Distickstoffmonoxid.	108
8.1.	Aufsatz für den Transfer von Glasreaktoren in die Glovebox im ausgebauten Zustand(a) und mit Glasreaktor während einer Reduktion (b).	116
8.2.	Spezieller Aufsatz für den Transfer und die Messung luftempfindlicher Proben am <i>AutoChem™ II 2920</i>	122
8.3.	Halterung für <i>in situ</i> -Röntgenabsorptionsmessungen. Die Probe in der Kapillare kann mit dem gewünschten Gas durchströmt werden und ist zugleich vor Luftkontakt geschützt.	126
8.4.	Testanlage A (a) und zugehöriger Reaktor (b) für die katalytischen Tests zur CO ₂ -Methanisierung im unverdünnten Eduktstrom.	129
8.5.	Aufbau der Testanlage A zur Untersuchung der Katalysatoren in der Hydrierung von CO ₂ ohne Verdünnung des Eduktgases. Die Methanisierung erfolgt bei einem Druck von 6 bar bis 8 bar und bei einer Eduktgaszusammensetzung von $\dot{n}(\text{H}_2)/\dot{n}(\text{CO}_2) = 4/1$	130
8.6.	Vereinfachter Aufbau der Testanlage B. Die Umwandlung von CO ₂ zu Methan erfolgt bei 8 bar und verdünntem Eduktgas ($\dot{n}(\text{H}_2)/\dot{n}(\text{CO}_2)/\dot{n}(\text{Ar}) = 4/1/5$).	132
A.1.	Bandenentfaltungsanalyse des TPR Profils aus Abb. 2.2 des monometallischen Nickelkatalysators nach dem Calcinieren.	134

C. Abbildungsverzeichnis

A.2. Isothermen der N_2 -Physisorption von γ -Aluminiumoxid, dem Nickelstandardkatalysator und den bimetallichen Katalysatoren Ni10Fe2 sowie Ni10Fe4. Adsorption: Quadrate, Desorption: Kreise.	135
A.3. FMR-Spektren des Nickel-Standardkatalysators ohne und nach Behandlung in Distickstoffoxid beziehungsweise Sauerstoff.	139

D. Tabellenverzeichnis

2.1. Nickel-Beladung, Metalloberfläche, Dispersion, mittlere Metallpartikelgröße, BET-Oberfläche, sowie Porenvolumen und -radius des Nickel-Standardkatalysators und des Aluminiumoxid-Trägers.	23
2.2. Stoffmenge des eingesetzten und des abgeschiedenen Eisens, sowie die Beladung an Eisen bezogen auf die Gesamtmasse und die Beladung an Nickel bezogen auf die Masse an Träger nach der gezielten Abscheidung nach dem Konzepte der SOMC/M.	32
2.3. Metallbeladung, Stoffmengenverhältnis von Nickel zu Eisen, Nickel-Oberfläche, BET-Oberfläche, sowie Porenvolumen und -radius der Nickel-Eisen-Katalysatoren Ni ₁₀ Fe ₂ und Ni ₁₀ Fe ₄ sowie des Nickel-Standardkatalysators.	33
2.4. Bei der TPD mit Ni ₁₀ Fe ₄ gemessene Masse-zu-Ladung-Verhältnisse, deren Zuordnung und relative Intensität für den jeweiligen Stoff.[144]	44
4.1. Menge des eingesetzten und des abgeschiedenen Eisens, sowie die Beladung an Eisen und Nickel bezogen auf die Masse an Standardkatalysator.	67
5.1. Stoffmenge des eingesetzten und des abgeschiedenen Metalls bei der gezielten Abscheidung von Mangan oder Cobalt auf den Nickel-Standardkatalysator, sowie die erzielte Beladung bezogen auf die Gesamtmasse, die Beladung an Nickel bezogen auf die Masse an Träger und das Nickel-zu-Promotor-Verhältnis.	83
5.2. Stoffmenge des abgeschiedenen Mangans, sowie die erzielte Beladung bezogen auf die Gesamtmasse, die Beladung an Nickel bezogen auf die Masse an Träger und das Nickel-Mangan-Verhältnis nach der gezielten Abscheidung von Mangan aus Cyclopentadienyltricarbonylmangan(I)	95
8.1. Verwendete Chemikalien und Gase, deren Zulieferer, Gehalt sowie weitere Angaben zu Spezifikation und Verwendungszweck.	114
8.2. Für die gezielte Abscheidung von Eisen verwendete Mengen.	117
8.3. Für die Katalyse verwendete Chemikalien und Gase und deren Spezifikation.	127

D. Tabellenverzeichnis

A.1. Thermodynamische Größen der Sabatier Reaktion bei 1 bar zwischen 0 °C und 1000 °C berechnet mit <i>HSC-Chemistry</i> (Version 10.0, Metso Outotec): Reaktionsenthalpie ΔH_R , Entropie ΔS_R , Freie Enthalpie ΔG_R und Gleichgewichtskonstante K	133
A.2. Intensität, relative Intensität und Linienbreite des FMR-Signals von Ni/Al ₂ O ₃ in Abhängigkeit der Temperatur.	136
A.3. Intensität, relative Intensität und Linienbreite des FMR-Signals von Ni ₁₀ Fe ₂ in Abhängigkeit der Temperatur. Der Katalysator wurde im frischen Zustand und nach Alterung in der Katalyse gemessen (Katalysebedingungen: $p = 6\text{bar}$, $Q = 48\text{L g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{h}$, $x_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4/1$, 12 h Alterung bei 450 °C).	137
A.4. Intensität, relative Intensität und Linienbreite des FMR-Signals von Ni ₁₀ Fe ₄ in Abhängigkeit der Temperatur.	137
A.5. Intensität, relative Intensität und Linienbreite des FMR-Signals von Ni ₅ Fe ₂ in Abhängigkeit der Temperatur.	138

E. Publikationen und Konferenzbeiträge

Oxide-Supported highly dispersed Nickel Catalysts and Their Activity in the Kumada Coupling Reaction

F.J. Boch, H. Augenstein, C. Haeßner, K. Köhler

Poster, 50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, März **2017**, Weimar (Deutschland).

Optimization of Supported Nickel-Manganese Catalysts for the Methanation of Carbon Dioxide Applying Design of Experiment Strategies

O. Thomys, H. Augenstein, K. Köhler

Poster, 51. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, März **2018**, Weimar (Deutschland).

Unraveling the Improved CO₂ Methanation Performance of Ni-Fe-Al Catalysts by Targeted Doping at Ni Sites

T. Burger, H.M.S. Augenstein, K. Köhler, O. Hinrichsen

Vortrag, 52. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, März **2019**, Weimar (Deutschland).

Synthesis Routes to Supported Bimetallic Ni-Fe Catalysts for Understanding of Promoter Effects in CO₂ Methanation

H.M.S. Augenstein, L.Groll, T. Burger, K. Köhler, O. Hinrichsen

Poster, EuropaCat 2019, August **2019**, Aachen (Deutschland).

Targeted Fe-Doping of Ni-Al Catalysts via the Surface Redox Reaction Technique for Unravelling its Promoter Effect in the CO₂ Methanation Reaction

T. Burger, H. M. S. Augenstein, F. Hnyk, M. Döblinger, K. Köhler, O. Hinrichsen

Publikation, ChemCatChem, **2020**, 12, 649-662.