

## Methan trockenreformierung an PdZr

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201807463

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201807463

## Zirconium-assistierte Aktivierung von Palladium zur Steigerung der Produktion von Synthesegas in der Trockenreformierung von Methan

Norbert Köpfle, Thomas Götsch, Matthias Grünbacher, Emilia A. Carbonio, Michael Hävecker, Axel Knop-Gericke, Lukas Schlicker, Andrew Doran, Delf Kober, Aleksander Gurlo, Simon Penner und Bernhard Klötzer\*

**Abstract:** Kohlenstoff-gesättigte Pd<sup>0</sup>-Nanopartikel mit ausgeglichener Phasengrenze zu ZrO<sub>2</sub> bilden sich unter CH<sub>4</sub>-Trockenreformierungsbedingungen aus einem intermetallischen Pd<sup>0</sup>Zr<sup>0</sup>-Präkatalysator. Der resultierende, hochaktive Katalysatorzustand arbeitet bifunktionell: CO<sub>2</sub> wird an oxidischen Phasengrenzplätzen effizient aktiviert, und Pd<sub>x</sub>C gewährleistet die rasche Versorgung der Phasengrenze mit reaktiven C-Atomen.

Die Trockenreformierung von Methan ermöglicht die Umwandlung der klimaschädlichen Gase Methan und Kohlendioxid in nützliches Synthesegas. Dies verspricht eine zukünftige Anwendung für den Abbau von Treibhausgasen und für die stoffliche Nutzung von Kohlendioxid.<sup>[1]</sup> Idealerweise wird bei der Trockenreformierung die Reaktionsstöchiometrie CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> → 2H<sub>2</sub> + 2CO erreicht. Das erhaltene 1:1-Verhältnis von CO zu H<sub>2</sub> ist dabei für Carbonylierungs- und Hydroformylierungsreaktionen direkt nutzbar.<sup>[2]</sup> Durch eine Erhöhung der H<sub>2</sub>-Ausbeute, z. B. durch den Einsatz von Membranreaktoren, könnte auch die Herstellung erneuerbarer Treibstoffe wirtschaftlich interessant werden.<sup>[3]</sup> Praktische Probleme bei der Trockenreformierung, die sich meist in

einer schlechteren H<sub>2</sub>-Selektivität zeigen, sind im Wesentlichen auf die Verschiebung des Wasser-Gas-Shift-Gleichgewichts bei erhöhten Drücken zurückzuführen.<sup>[4–8]</sup> Ein weiteres Problem, vor allem bei den kostengünstigeren Nickelkatalysatoren, sind irreversible Verkockungseffekte. Diese können durch die Verwendung von aktiven Edelmetallkatalysatoren verringert werden – Letztere sind daher auch von einem fundamentalen wissenschaftlichen Gesichtspunkt interessant.<sup>[6,7,9,10]</sup> Empirische Versuche, die Verkockungstendenz an Nickel-basierten Katalysatoren – bei gleichzeitiger Erhaltung der katalytischen Aktivität – zu verbessern, haben zur Synthese einer Reihe von bimetallicen Materialien geführt. Hier ist der NiPd/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator hervorzuheben.<sup>[11]</sup> Trotz der verbesserten katalytischen Eigenschaften ist der mechanistische Einfluss der Pd-Legierungsbildung auf Nickel nach wie vor unklar. Abgesehen von möglichen elektronischen Struktureffekten und geometrischen Ensembleffekten der bimetallicen Oberfläche<sup>[12,13]</sup> werden vor allem bifunktionelle Mechanismen diskutiert, die ihrerseits von der intrinsischen Aktivität der konstituierenden Metalle abhängen.<sup>[10]</sup> Dabei ist reines Nickel im Wesentlichen in der Lage, sowohl Methan als auch Kohlendioxid zu aktivieren<sup>[13–15]</sup> – es kann daher eine untergeordnete kokatalytische Rolle des Trägermaterials angenommen werden. Im Unterschied dazu kann ein guter Methanaktivator wie Pd, der aber zugleich ein schlechter Kohlendioxidaktivator ist, zu einem hohen Grad an Bifunktionalität führen.<sup>[10,15,16]</sup> Daher kann eine hohe Aktivität in der Trockenreformierung nur erreicht werden, wenn die Verbesserung der Kohlendioxidaktivierung und in der Folge die nachgeschaltete Produktion von CO an sowohl aktiven als auch zahlreich vorhandenen Grenzflächenplätzen zwischen Pd und dem Oxidträger stattfinden. Eine empirisch optimierte Entwicklung von Katalysatorsynthese und -aktivierung muss daher die Präparation einer ausgedehnten Bimetall-Oxid-Grenzfläche mit gleichzeitig effizienter Kohlendioxidaktivierung zum Ziel haben. Entscheidende Parameter dabei sind z. B. die Reduktionseigenschaften der Oxidoberfläche, deren Basizität oder auch die Reaktivität von Sauerstoffstellen gegenüber Kohlendioxid.<sup>[17]</sup>

Metallseitig muss auf einen schnellen Nachschub von reaktivem Kohlenstoff an die möglichst zahlreich vorhandenen Metall-Oxid-Grenzflächenplätze (in der Folge als GF abgekürzt) geachtet werden. Palladium weist dabei herausragende Eigenschaften bezüglich Kohlenstoffdiffusion und -speicherung auf, sowohl im Volumen als auch in oberflächennahen Bereichen. Dies ist nicht nur für zahlreiche katalytische Anwendungen wichtig,<sup>[18]</sup> sondern auch für das Wachstum von Graphen, Kohlenstoffnanoröhren<sup>[18,19]</sup> und elektrokatalytisch

[\*] M. Sc. N. Köpfle, M. Sc. T. Götsch, M. Sc. M. Grünbacher, Priv.-Doz. Dr. S. Penner, Prof. B. Klötzer  
Institut für Physikalische Chemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52 c, 6020 Innsbruck (Österreich)  
E-Mail: Bernhard.Kloetzer@uibk.ac.at

Dr. E. A. Carbonio, Dr. M. Hävecker, Dr. A. Knop-Gericke  
Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut  
der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin (Deutschland)

Dr. E. A. Carbonio  
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH  
BESSY II, Berlin (Deutschland)

Dipl.-Ing. L. Schlicker, Dipl.-Ing. D. Kober, Prof. A. Gurlo  
Fachgebiet Keramische Werkstoffe  
Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien  
Technische Universität Berlin (Deutschland)

A. Doran  
Advanced Light Source, Beamline 12.2.2.  
Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, (USA)

Hintergrundinformationen (experimenteller Teil) und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201807463> zu finden.

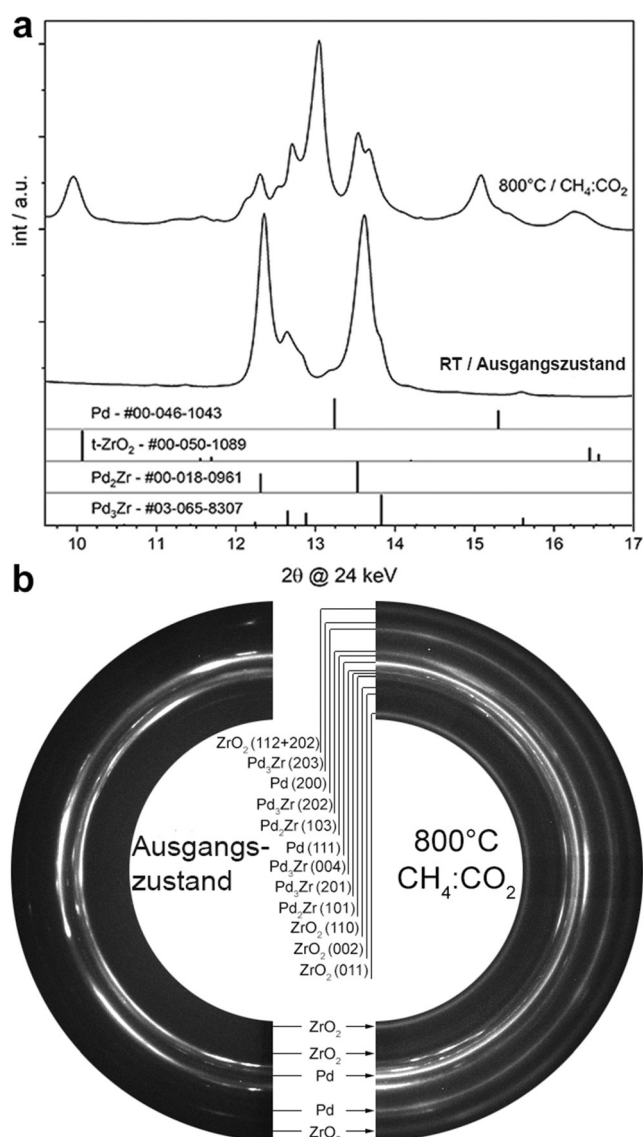
© 2018 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

interessanten Graphen-dekorierten Pd-Nanostrukturen.<sup>[20]</sup> Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Resegregation von Kohlenstoff und dessen Reaktivität auf Pd sind daher von allgemeinem Interesse.<sup>[21,22]</sup>

Durch die strukturelle Inhomogenität und die limitierte Anwendbarkeit oberflächenempfindlicher Methoden wie In-situ-Röntgen-Photoelektronenspektroskopie unter realitätsnahen Druckbedingungen sind technische Pulverkatalysatoren häufig ungeeignet für die Abklärung der katalytischen Rolle der GF. Die Verwendung von leitfähigen bimetallic Substraten, an denen unter Reaktionsbedingungen durch oxidative Segregation eine dünne aktive Katalysatorschicht entsteht, ermöglicht es jedoch, die Nachteile einer zu geringen Leitfähigkeit zu umgehen. Somit wird eine quasi-zweidimensionale spektroskopische Beobachtung unter Realbedingungen möglich. Im Rahmen der vorgestellten Arbeit wurden zwei komplementäre Modellsysteme verwendet: ein oberflächennah Zr<sup>0</sup>-dotierter Pd<sup>0</sup>-Folienkatalysator und eine Volumen-intermetallische PdZr-Probe. Beide Katalysatoren sind schematisch in Abbildung S1 der Hintergrundinformationen (SI) dargestellt. Der oberflächennahe Pd<sup>0</sup>-Zr<sup>0</sup>-Intermetallzustand wurde durch chemische Gasphasenabscheidung erzeugt und unterliegt oxidativer Segregation von ZrO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Domänen unter Trockenreformierbedingungen. Dieser „inverse“ Modellkatalysatorzustand ist daher durch ZrO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Inseln auf einem dreidimensional ausgedehnten Pd<sup>0</sup>-Substrat charakterisiert und zeigt eine nur wenig höhere Reformieraktivität als seine reinen Komponenten ZrO<sub>2</sub> und Pd.<sup>[23]</sup> Alternativ ist die In-situ-Aktivierung von bimetallic Vorläuferzuständen ein effizienter Weg, um eine hohe Zahl an katalytisch aktiven GF-Plätzen zwischen metallischen Nanoteilchen und Oxid zu erzeugen (siehe unterer Teil von Abbildung S1).<sup>[24]</sup> Beide Wege wurden hier verfolgt, um komplementäre Veränderungen der Volumenstruktur und der aktiven Oberfläche/Grenzfläche unter Trockenreformierbedingungen zu untersuchen. Als Methoden kamen Synchrotron-basierte Röntgenbeugung (XRD) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) in situ unter Reaktionsbedingungen zum Einsatz.

Details der Katalysatorsynthese beider Systeme sind in der Methodensektion der SI und in der Literatur nachzulesen.<sup>[23,25]</sup> Der teilweise oxidierte Zustand der Oberfläche auf dem Volumen-intermetallischen Substrat wurde vor der Reaktion mit XPS untersucht. Die dreidimensionale Katalysatorstruktur des Präkatalysators und der Zustand während der Trockenreformierung wurden mittels In-situ-XRD charakterisiert. Die entsprechenden Änderungen sind in Abbildung 1 zusammengefasst. Dabei zeigt Abbildung 1a den für die Analyse entscheidenden 2 $\theta$ -Bereich der aufsummierten Daten. Abbildung 1b zeigt eine Hälfte des Detektorbildes inklusive der Phasenzuordnung. Der Zustand vor der Reaktion ist durch die simultane Gegenwart von grobkristallinem Pd<sub>2</sub>Zr und Pd<sub>3</sub>Zr charakterisiert, was aus dem fleckigen (also nicht durchgehenden) Erscheinungsbild der Beugungsringe folgt.

Unter Trockenreformierbedingungen erfolgt sowohl die Bildung von metallischem, kristallinem Pd<sup>0</sup> als auch jene von tetragonalem (t-)ZrO<sub>2</sub>. Gleichzeitig nimmt der Anteil von Pd<sub>2</sub>Zr und Pd<sub>3</sub>Zr in der Phasenzusammensetzung ab – dies kann aus

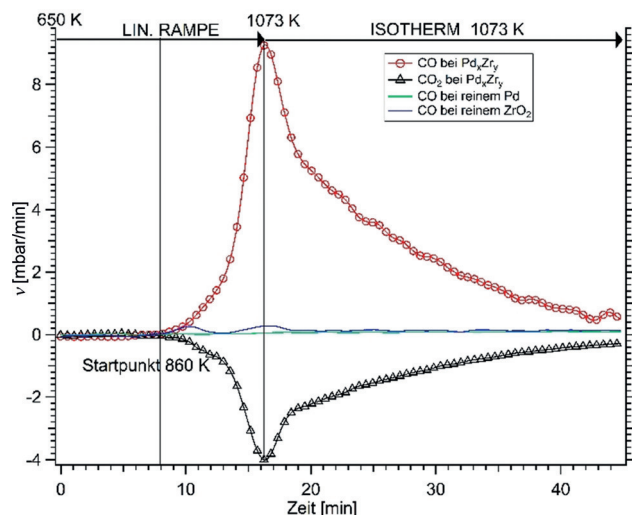


**Abbildung 1.** In-situ-XRD des Volumen-intermetallischen PdZr-Katalysators bei ca. 20 °C vor und bei 800 °C während der Trockenreformierung. Ein Gasfluss von 2 mL min<sup>-1</sup> bei einem 1:1-Verhältnis von CH<sub>4</sub> zu CO<sub>2</sub> bei Umgebungsdruck wurde verwendet. Die Heizgeschwindigkeit betrug 20 °C min<sup>-1</sup>. Zustand vor der Reaktion: unteres Diffraktogramm in (a) und linke Seite von (b). Zustand während der Reaktion: oberes Diffraktogramm in (a) und rechte Seite von (b).

dem deutlichen relativen Intensitätsverlust der zugehörigen Beugungsreflexe abgeleitet werden. Beide neu gebildeten Phasen erscheinen als kontinuierliche Ringe im Detektorbild und sind demnach fein- bzw. nanokristallin. Kristallitgröße und Gitterparameter von Pd können aus einer Rietveld-Analyse abgeschätzt werden. Ein Wert von 3.914 Å und eine durchschnittliche Kristallitgröße von ca. 7.5 nm unter Trockenreformierbedingungen bei 800 °C werden hierbei erhalten. Vorausgreifend auf die XPS-Daten in Abbildung 3 kann gezeigt werden, dass Pd<sup>0</sup> unter diesen Bedingungen in einem quasi-carbidischen Zustand vorliegt. Dies wird durch die Daten von Abbildung S3 untermauert, die einen klaren Trend zu einer Kontraktion des Pd-Gitters genau beim Einsetzen der partiellen Oxidation von Pd zeigen (3.898 Å, 10.3 nm

mittlere Kristallitgröße). Der Grund dafür ist die  $O_2$ -induzierte Abreaktion des gelösten Kohlenstoffs.

Temperaturprogrammierte katalytische Profile der Trockenreformierung ausgehend von beiden Vorläuferzuständen wurden in unserem UHV-kompatiblen Zirkulationsreaktor gemessen (Details siehe Methodensektion in der SI) und mit den Aktivitäten von reinem Pd-Metall sowie einer vollständig  $ZrO_2$ -dekorierten Zr-Folie verglichen. Die Daten des dreidimensional ausgedehnten PdZr-Materials (Abbildung 2)



**Abbildung 2.** Temperaturprogrammiertes Geschwindigkeitsprofil der Methan-Trockenreformierung, gemessen am Volumen-intermetallischen PdZr-Vorläuferzustand. Die entsprechenden Profile der reinen Pd-Folie und des reinen  $ZrO_2$  sind ebenfalls gezeigt. Reaktionsbedingungen: 50 mbar Methan, 50 mbar Kohlendioxid, 977 mbar Helium. Eine lineare Temperaturrampe ( $25\text{ °C min}^{-1}$  bis 1073 K), gefolgt von einem isothermen Bereich für 30 min, wurde angewendet.

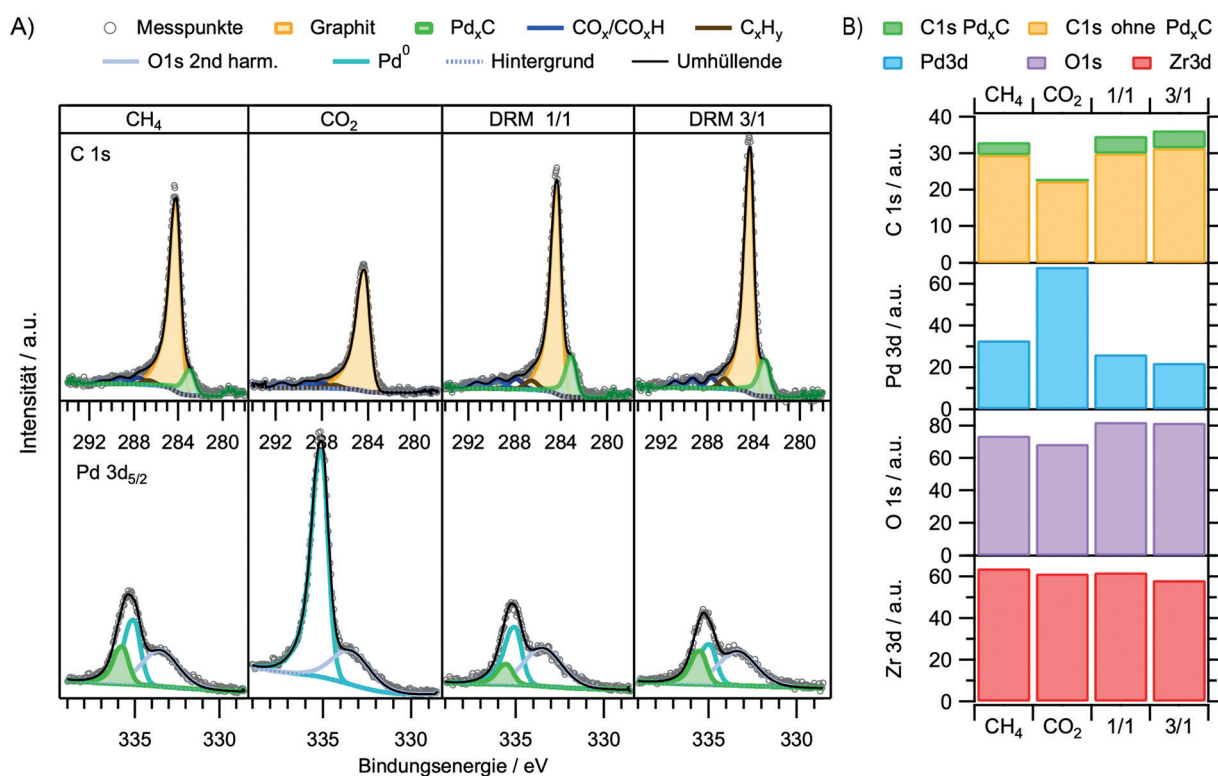
zeigen dabei eine 33-fach höhere Reaktionsgeschwindigkeit als beim reinen  $ZrO_2$ -Film. Die reine Pd-Folie hat wiederum eine kaum messbare Aktivität. Bei ca. 860 K steigt die CO-Bildung exponentiell mit der Temperatur an und erreicht die maximale Geschwindigkeit bei der finalen Temperatur von 1073 K. Der folgende Abfall der Geschwindigkeit im isothermen Bereich ist auf den fortschreitenden Verbrauch der Reaktanten zurückzuführen ( $CH_4$ - und  $CO_2$ -Umsatz nach 45 min etwa 96%). Die Produktstöchiometrie ist dabei nahe 1:1, d. h., das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Abreaktion von Kohlendioxid und der Bildung von CO ist nahe 1:2. Die entsprechenden katalytischen Profile der oberflächennahen PdZr-Legierung sind in Abbildung S4 dargestellt, zeigen aber nur unwesentlich höhere mittlere Geschwindigkeiten als reines  $ZrO_2$ .

Die Reformieraktivität ist offensichtlich nicht direkt mit der Anzahl der unter Reaktionsbedingungen gebildeten  $Pd^0/Zr(ox)$ -GF-Plätze auf der  $Pd^0$ -Folie skalierbar (Details siehe Abbildung S4), vielmehr wird sie synergistisch durch eine Kombination einer ausgedehnten GF mit gleichzeitiger Gegenwart von  $Pd^0$ -Nanopartikeln gefördert. Die XRD-Resultate (Abbildung 1) zeigen, dass diese GF in situ durch oxidative Segregation von t- $ZrO_2$  aus dem intermetallischen

PdZr-Vorläufer gebildet wird und dass es gerade dieser Prozess ist, der metallisches Pd in nanoskalig verteilter Form erzeugt. Die XP-Spektren der Kohlenstoffregion (C1s) des Volumen-intermetallischen PdZr-Vorläufers, aufgenommen unter Trockenreformierbedingungen, sind in Abbildung 3 dargestellt. Sie weisen eine klare Anreicherung von Kohlenstoff im Pd-Gitter, allerdings nur bei Gegenwart von Methan in der Gasphase, auf. Die Bindungsenergien der C1s-Komponente (283.0 eV; grüne Spektren in Abbildung 3, oben) und der Pd3d-Komponente (335.6 eV, grüne Spektren in Abbildung 3 unten) zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten (335.6 und 282.9 eV) von carbidischem/mit interstitiellem Kohlenstoff modifiziertem Pd.<sup>[22,26]</sup> Eine Abhängigkeit vom Kohlenstoffnachschub aus der Gasphase ist dabei offensichtlich. Aus Abbildung S5 ist ersichtlich, dass die Kohlenstoffanreicherung nicht auf die oberflächennahen Schichten beschränkt ist. Eine Änderung der Photonenenergie und damit der kinetischen Energie der C1s-Elektronen, d. h. eine Variation der Proben tiefe, zeigt eine Intensitätssteigerung dieser Spezies relativ zur oberflächengebundenen, graphitischen Kohlenstoffkomponente. Das Signal des gelösten Kohlenstoffs verschwindet in dem Moment, in dem der Nachschub von Methan ausbleibt, wohingegen das Abklingen des Signals der graphitischen Komponente langsamer vonstatten geht. Es ist offensichtlich, dass der gelöste Kohlenstoff sehr viel reaktiver hinsichtlich Abreaktion in reinem Kohlendioxid ist. Nach ca. 150 min in reinem Kohlendioxid wird die Abnahme des Signals der graphitischen Kohlenstoffkomponente noch langsamer, was mit dem Vorhandensein deutlich weniger reaktiver Kohlenstoffspezies erklärt werden kann, die noch vom Kontakt mit der Umgebungsluft vor der Katalyse stammen (Details siehe Abbildung S6).

Die entsprechenden C1s- und Pd3d-Spektren der anfänglichen  $Pd^0/Zr^0$ -Oberflächenlegierung (vor Katalyse) zeigen keine solche carbidische/interstitielle Kohlenstoffkomponente unter sonst identischen Bedingungen (Abbildung S7). Der fundamentale Unterschied der Modellsysteme liegt in der jeweiligen Volumenausdehnung der Pd-Strukturen. Im Fall der oberflächennahen  $Zr^0$ -Dotierung befinden sich die in situ gebildeten  $ZrO_xH_y$ -Domänen auf einer praktisch unendlich ausgedehnten  $Pd^0$ -Volumenphase, und diese verliert praktisch permanent oberflächennahen Kohlenstoff durch Diffusion in tiefer liegende Regionen – somit kann eine Übersättigung mit Kohlenstoff erst nach sehr langer Zeit erreicht werden. Im Unterschied dazu zersetzt sich die Volumen-intermetallische PdZr-Phase zu Pd-Nanopartikeln in engem Kontakt zu t- $ZrO_2$ . Die dadurch reduzierten Volumenwege der Diffusion erleichtern/beschleunigen offensichtlich die Anhäufung von interstitiell gelöstem Kohlenstoff. Als Konsequenz erhöht die Kohlenstoffresgregation aus dem übersättigten Pd auch die Kohlenstoffmenge in oberflächennahen Bereichen und erleichtert die Keimbildung und/oder das Wachstum von Graphen oder von graphitischen Domänen.<sup>[27]</sup> Gleichzeitig muss damit allerdings eine Erhöhung der Geschwindigkeit der (Oberflächen-)Diffusion von Kohlenstoff zur GF einhergehen.

Die Kombination der ausgedehnteren GF und zugleich reduzierten  $Pd^0$ -Volumenabmessungen erlaubt daher eine Erklärung der viel höheren Reaktionsgeschwindigkeiten am



**Abbildung 3.** C1s- und Pd3d<sub>5/2</sub>-XP-Spektren, aufgenommen mit einer kinetischen Energie von 400 eV unter Trockenreformierbedingungen bei 700 °C, ausgehend vom Volumen-intermetallischen PdZr-Präkatalysator. Gaszusammensetzungen von links nach rechts: 0.3 mbar Methan, 0.3 mbar Kohlendioxid, Trockenreformierung 1:1 mit jeweils 0.15 mbar Methan und Kohlendioxid, Trockenreformierung 3:1 mit 0.375 mbar Methan und 0.125 mbar Kohlendioxid. A) zeigt die entsprechende Signalzerlegung der C1s- und Pd3d<sub>5/2</sub>-Signale. B) zeigt die integrierte XP-Intensität der jeweiligen C1s-, Pd3d-, O1s- und Zr3d-Region als Balkendiagramm.

dreidimensionalen PdZr-Vorläufer. Nichtsdestoweniger ist die exakte räumliche Ausdehnung der einzelnen Domänen von t-ZrO<sub>2</sub>, graphitischem Kohlenstoff und carbidischem Pd<sub>x</sub>C zurzeit unklar. Hochauflösende In-situ-Elektronenmikroskopie unter Trockenreformierbedingungen könnte beispielsweise helfen, diese Frage zu klären.

Die graphitische Kohlenstoffkomponente zeigt auf beiden Modellsystemen eine dynamische und reversible Antwort auf Änderungen der Gasphase und der Temperatur. Dabei reagiert diese Komponente am Volumen-intermetallischen PdZr-System sehr viel langsamer als die gelöste Kohlenstoffkomponente. Ein stationärer Intensitätswert der graphitischen Kohlenstoffkomponente kann für beide Modellsysteme (und ebenso für die gelöste Kohlenstoffkomponente in den Pd<sup>0</sup>-Nanopartikeln ausgehend vom Volumen-intermetallischen Vorläufer) nach Einstellung konstanter Partialdrücke und Temperatur erreicht werden. Diese Intensitäten der stationären Zustände sind aus der rechten Seite von Abbildung 3 (Volumen-intermetallischer Präkatalysator) und Abbildung S7 (oberflächennahes Zr<sup>0</sup>) ersichtlich, zusammen mit den finalen Intensitäten der Zr3d-, O1s- und Pd3d-Signale. Da eine Erhöhung des Methanpartialdruckes zu einer markanten Unterdrückung des Pd3d-Signals führt, kann eine Anreicherung von Kohlenstoff auf und in den Pd-Partikeln angenommen werden – dies folgt direkt aus den relativen Änderungen der Signalintensitäten, wie in Abbildung 3 gezeigt. Damit übereinstimmend zeigen die Intensitäten des zugehörigen Oxids an der Oberfläche – Zr3d und O1s – nur

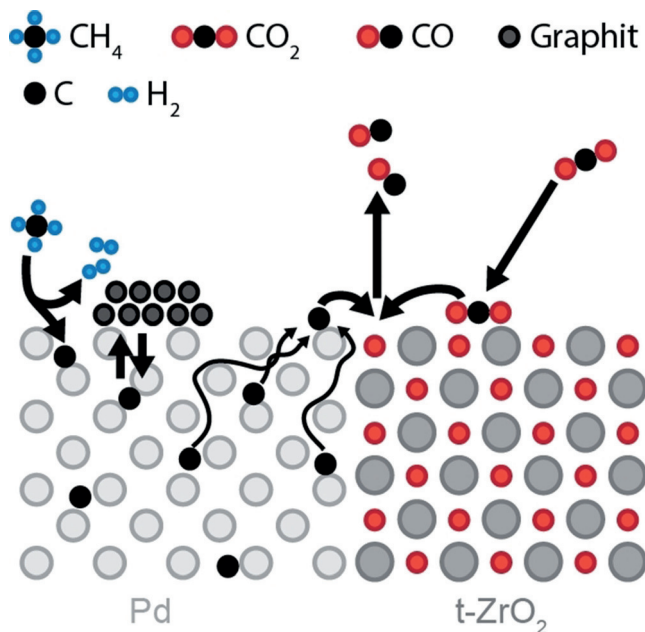
eine schwache Antwort oder sogar einen gegensätzlichen Trend. Dieses Verhalten steht in offensichtlichem Gegensatz zu den entsprechenden Intensitätstrends auf dem „inversen“ Modellkatalysator. Hier wurde ein bevorzugtes Abschatten der Zr3d- und O1s-Signale während der Kohlenstoffanreicherung gefunden. Wiederum ist es das quasi „unendliche“ Volumen der Pd-Folie, das zu einem permanenten Verlust von Kohlenstoff in tiefere Probenregionen führt – trotz der permanenten Nachlieferung von CH<sub>4</sub> und damit von Kohlenstoff aus der Gasphase – und daher keine Kohlenstoffübersättigung in oberflächennahen Regionen oder nur eine sehr verzögerte/unterdrückte Keimbildung von Graphit zulässt. Speziell unter dem Einfluss des intensiven und ionisierenden Röntgenstrahls ist eine Anreicherung von Kohlenstoff auf oxidativ segregierten ZrO<sub>x</sub>-Inseln bevorzugt. In weiterer Folge ist die Kohlenstoffdiffusion durch diese Schichten blockiert oder kinetisch stark verzögert. Eine Kombination beider Effekte ist für das bevorzugte Wachstumsverhalten von Kohlenstoff auf den Oxidinseln wahrscheinlich. Dieser Kohlenstoff kann dann in reinem Kohlendioxid vollständig abreagieren, da er sich nahe an der GF befindet.

Eine Erhöhung der Temperatur führt im Falle des Volumen-intermetallischen Präkatalysators zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit für die Bildung der GF Pd<sup>0</sup>/t-ZrO<sub>2</sub>. In der Folge wird oberhalb von ca. 700 °C eine gekoppelte Herabsetzung der stationären graphitischen und carbidischen C1s-Signalanteile beobachtet (Abbildung S8). Dies ist wahrscheinlich durch eine Verschiebung der Bilanz zwischen den

Wachstums- und Lösegeschwindigkeiten der Graphitlagen bedingt. Abbildung S8 impliziert damit eine mögliche mechanistische Erklärung der bereits beschriebenen „Verkokungsregion“ bei Temperaturen unter ca. 700 °C,<sup>[28]</sup> die üblicherweise über eine Verschiebung des Boudouard-Gleichgewichts in Richtung Kohlenstoffablagerung interpretiert wird. Nimmt man eine raschere Steigerung der Kohlenstoffabreaktion an der GF relativ zur Nettogeschwindigkeit des (teilweise reversiblen) Graphitwachstums mit steigender Temperatur an, wird der inverse Boudouard-Prozess  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$  an der GF diese Nettogeschwindigkeit bei einer gewissen Temperatur überholen.

Fazit: Die oberflächennahen Bereiche des Volumen-intermetallischen PdZr-Präkatalysators werden unter realistischen Trockenreformierbedingungen oxidativ zersetzt, und die erhaltenen metallischen Pd-Nanopartikel ermöglichen eine geeignete Beladung mit oberflächennahem Kohlenstoff an der Pd<sup>0</sup>/t-ZrO<sub>2</sub>-GF bei 700 °C (Schema 1). Damit werden optimale Bedingungen für eine bifunktionelle Wirkungsweise des Katalysators erzeugt: Die carbidischen Pd<sup>0</sup>-Partikel sorgen für eine schnelle und effiziente Nachlieferung von reaktiven Kohlenstoffatomen an die GF, während die oxidierten Zr-Bereiche die effiziente Abreaktion von O-Atomen aus der Kohlendioxidspaltung ermöglichen.<sup>[10,16]</sup> Damit sind optimale Bedingungen für eine hohe CO-Aktivität geschaffen.

Empirische Versuche zur Kontrolle der Verkokung von z. B. Ni-Katalysatoren durch Einsatz speziell aktiver Träger wie CeZrO<sub>x</sub><sup>[5,29]</sup> scheinen genau dieses Prinzip zu nutzen. Eine schnellere Kohlenstoffanreicherung der metallischen Komponente infolge einer effizienten GF-Reaktion kann die Kohlenstoffkonzentration in den Metallpartikeln direkt vermindern. Dies unterdrückt Keimbildung und Wachstum von graphitischem Kohlenstoff und erhöht umgekehrt den relativen Anteil seiner Wiederauflösung im Metall unter stationären



**Schema 1.** Vorgeschlagener Reaktionsweg der Trockenreformierung an der Pd<sup>0</sup>/t-ZrO<sub>2</sub>-Grenzfläche zur Erhöhung der CO-Aktivität.

Bedingungen. Dieses Konzept bildet nun eine solide Grundlage für die gezielte Optimierung der einzelnen mikrokinetischen Schritte und damit der Gesamtaktivität sowie für die effizientere Kontrolle der Kohlenstoffchemie unter Reaktionsbedingungen. Wichtige Folgerungen für die wissenschaftsbasierte Synthese von Trockenreformierkatalysatoren sind (zumindest, wenn kohlenstofflösende Metalle wie Ni oder Pd eingesetzt werden):

- 1) Optimierung der GF-Dimensionen.
- 2) Einstellung der Metallpartikelgröße zur raschen An-/Abreicherung von  $C_{\text{Volumen}}$  auch in Regionen mit dem größten Abstand zur GF.
- 3) Nutzung von (bi)metallischen Katalysatoren mit unterdrückter Keimbildungs- und Kohlenstoff-Wachstumskinetik im Temperaturbereich der Trockenreformierung.
- 4) Eine große Anzahl und eine hohe Reaktivität von GF-nahen adsorbierten Kohlenstoffspezies, erhalten durch optimierte Methanadsorption an der (bi)metallischen Oberfläche und gleichzeitige schnelle Diffusion zu C-Bindungsplätzen mit passender Bindungsenergie an oder nahe der GF.

Wie hier gezeigt ist, erfüllen Volumen-intermetallische PdZr-Katalysatorvorläufer genau diese Anforderungen.

Außerdem sollte zukünftig die Rolle der GF für die Kohlendioxidzersetzung zu reaktiven Sauerstoff-, Carbonat- und/oder Formiat Spezies<sup>[17,30]</sup> genauer untersucht werden. Spezielle Oxygenatzwischenstufen wurden mittels XPS unter Reaktionsbedingungen beobachtet (siehe Abbildungen 3, S2, S5 und S7), die an der GF oder der Oxidoberfläche gebunden zu sein scheinen und die ihrerseits eine starke Dynamik bei Änderungen der Gasphasenzusammensetzung und der Temperatur aufweisen.

Bezüglich sauerstoffhaltiger C<sub>1</sub>-Spezies ist hier vor allem die Acidität oder Basizität der Trägeroberfläche wichtig.<sup>[31]</sup> Prinzipiell kann die Kohlendioxidzersetzung direkt über reaktive oxidische Fehlstellen an der GF oder über fehlerstellengebundene Oxygenate erfolgen.<sup>[32,33]</sup> Die Rolle dieser Oxygenate sollte zukünftig sowohl experimentell wie auch theoretisch noch genauer untersucht werden. Speziell in der Region oberhalb von etwa 286 eV ermöglichen die Datenqualität und die Unsicherheit der Basislinienkorrektur keine eindeutige Zuordnung literaturbekannter Spezies. Ebenso wenig können gasphaseninduzierte Intensitätsänderungen eindeutig zugeordnet werden.

Was die Rolle des (Bi-)Metalls anbelangt, ist die gesteuerte Verbesserung der Reaktivität von adsorbiertem Kohlenstoff, z. B. über elektronische Modulierung der Kohlenstoffbindungsstärke,<sup>[34]</sup> weiter zu untersuchen. Dies erfolgt idealerweise konzertiert mit einer Herabsetzung der Aktivierungsbarrieren für Kohlenstoffdiffusion und Lösung von graphitischem Kohlenstoff, um die Quantität von reaktiven Kohlenstoffatomen an der GF zu erhöhen.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell vom FWF über Projekt F4503-N16 unterstützt. N. Köpfle dankt der Universität Innsbruck

für eine Doktoratsstelle im Rahmen des Doktoratskollegs „Reaktivität und Katalyse“. Wir danken der Belegschaft des HZB/BESSYII für die Unterstützung der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie unter Umgebungsbedingungen am Strahlrohr ISSS-PGM. Wir danken auch für die finanzielle Unterstützung über Projekt CALIPSOPlus (730872) im EU-Rahmenprogramm für Forschung und Innovation HORIZON 2020. Teile der Arbeit wurden an der Advanced Light Source (ALS, Projekt DOE AC02-05CH11231) durchgeführt. L. Schlicker bedankt sich für ein Forschungsstipendium der ALS.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** CO<sub>2</sub>-Aktivierung · Heterogene Katalyse · Methan-Trockenreformierung · Photoelektronenspektroskopie · Röntgenbeugung

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14613–14618  
*Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14823–14828

- [1] S. Afzal, D. Sengupta, A. Sarkar, M. El-Halwagi, N. Elbashir, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 7532.
- [2] a) E. C. Alyea, D. He, J. Wang, *Appl. Catal. A* **1993**, *104*, 77; b) S. Wang, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Energy Fuels* **1996**, *10*, 896; c) S. A. Ghoneim, R. A. El-Salamony, S. A. El-Temtamy, *WJET* **2016**, *04*, 116.
- [3] a) E. R. Minardi, S. Chakraborty, S. Curcio in *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*, Elsevier, Amsterdam, **2015**, S. 99–144; b) M. L. Bosko, J. F. Múnera, E. A. Lombardo, L. M. Cornaglia, *J. Membr. Sci.* **2010**, *364*, 17.
- [4] S. T. Oyama, P. Hacarlioglu, Y. Gu, D. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 10444.
- [5] A. Wolfbeisser, O. Sophiphun, J. Bernardi, J. Wittayakun, K. Föttinger, G. Rupprechter, *Catal. Today* **2016**, *277*, 234.
- [6] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green, P. D. F. Vernon, *Nature* **1991**, *352*, 225.
- [7] J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **1993**, *144*, 38.
- [8] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Appl. Catal. A* **1996**, *142*, 73.
- [9] a) Y. Sakai, H. Saito, T. Sodesawa, F. Nozaki, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1984**, *24*, 253; b) P. Ferreira-Aparicio, C. Márquez-Alvarez, I. Rodríguez-Ramos, Y. Schuurman, A. Guerrero-Ruiz, C. Miródatos, *J. Catal.* **1999**, *184*, 202; c) J. Kehres, J. G. Jakobsen, J. W. Andreasen, J. B. Wagner, H. Liu, A. Molenbroek, J. Sehested, I. Chorkendorff, T. Vegge, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21407; d) F. Solymosi, G. Kutsán, A. Erdöhelyi, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 149; e) Y. Zhao, Y. – x. Pan, Y. Xie, C.-j. Liu, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1558; f) C. Rameshan, H. Li, K. Anic, M. Roiaz, V. Pramhaas, R. Rameshan, R. Blume, M. Hävecker, J. Knudsen, A. Knop-Gericke, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **2018**, *30*, 264007.
- [10] J. H. Bitter, K. Seshan, J. A. Lercher, *J. Catal.* **1998**, *176*, 93.
- [11] B. Steinhauer, M. R. Kasireddy, J. Radnik, A. Martin, *Appl. Catal. A* **2009**, *366*, 333.
- [12] a) D. Pakhare, J. Spivey, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7813; b) P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, et al., *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 454; c) P. Liu, J. K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3814; d) F. Gao, D. W. Goodman, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 8009.
- [13] J. Zhang, H. Wang, A. Dalai, *J. Catal.* **2007**, *249*, 300.
- [14] a) J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.* **2004**, *224*, 370; b) M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 1.
- [15] L. Foppa, T. Margossian, S. M. Kim, C. Müller, C. Copéret, K. Larmier, A. Comas-Vives, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17128.
- [16] J. H. Bitter, K. Seshan, J. A. Lercher, *J. Catal.* **1997**, *171*, 279.
- [17] M.-S. Fan, A. Z. Abdullah, S. Bhatia, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 192.
- [18] C. Barth, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 522.
- [19] R. A. Segura, S. Hevia, P. Häberle, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 10036.
- [20] a) Q. Fu, X. Bao, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1842; b) D. Deng, K. S. Novoselov, Q. Fu, N. Zheng, Z. Tian, X. Bao, *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 218.
- [21] H. S. Mok, A. Ebnonnasir, Y. Murata, S. Nie, K. F. McCarty, C. V. Ciobanu, S. Kodambaka, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 101606.
- [22] O. Balmes, A. Resta, D. Wermeille, R. Felici, M. E. Messing, K. Deppert, Z. Liu, M. E. Grass, H. Bluhm, R. van Rijn, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4796.
- [23] N. Köpfle, L. Mayr, P. Lackner, M. Schmid, D. Schmidmair, T. Götsch, S. Penner, B. Klötzer, *ECS Trans.* **2017**, *78*, 2419.
- [24] L. Mayr, B. Klötzer, D. Schmidmair, N. Köpfle, J. Bernardi, S. Schwarz, M. Armbrüster, S. Penner, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1778.
- [25] L. Mayr, X.-R. Shi, N. Köpfle, C. A. Milligan, D. Y. Zemlyanov, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, B. Klötzer, S. Penner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 31586.
- [26] a) D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, *Science* **2008**, *320*, 86; b) B. S. Ahn, S. G. Jeon, H. Lee, K. Y. Park, Y. G. Shul, *Appl. Catal. A* **2000**, *193*, 87.
- [27] R. Rameshan, V. Vonk, D. Franz, J. Drnec, S. Penner, A. Garhofer, F. Mittendorfer, A. Stierle, B. Klötzer, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 2662.
- [28] a) A. W. Budiman, S.-H. Song, T.-S. Chang, C.-H. Shin, M.-J. Choi, *Catal. Surv. Asia* **2012**, *16*, 183; b) A. M. Gadalla, B. Bower, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*, 3049.
- [29] a) S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M. M. Huerta, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B* **2009**, *89*, 149; b) M. M. Makri, M. A. Vasiliades, K. C. Petalidou, A. M. Efstathiou, *Catal. Today* **2016**, *259*, 150.
- [30] M. Kogler, E.-M. Köck, B. Klötzer, L. Perfler, S. Penner, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 3882.
- [31] M. Simonov, V. Rogov, M. Smirnova, V. Sadykov, *Catalysts* **2017**, *7*, 268.
- [32] A. K. Opitz, A. Nennung, C. Rameshan, M. Kubicek, T. Götsch, R. Blume, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, G. Rupprechter, B. Klötzer, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 35847.
- [33] M. Grünbacher, T. Götsch, A. K. Opitz, B. Klötzer, S. Penner, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 93.
- [34] L. Foppa, M.-C. Silaghi, K. Larmier, A. Comas-Vives, *J. Catal.* **2016**, *343*, 196.

Manuskript erhalten: 28. Juni 2018

Veränderte Fassung erhalten: 13. August 2018

Akzeptierte Fassung online: 4. September 2018

Endgültige Fassung online: 17. September 2018