



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Diplomarbeit

Katalytische Charakterisierung von dotierten Perovskiten mittels Gaschromatographie für Wassergas-Shift- und Reverse Wassergas-Shift-Reaktionen

Autor: Janko Popovic

Matrikelnummer: 00827430

Institut für Materialchemie, Bereich Physikalische Chemie

Betreuer:

Univ.Prof. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. Günther Rupprechter

Univ.Ass. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. Christoph Rameshan

Wien, am 08.04.2019

Unterschrift (Student):

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen Hilfsmittel verwendet worden sind, als die von mir als Quellen angegebenen. Wörtliche und sinngemäße Zitate sind entsprechend gekennzeichnet worden.

Wien, am 08. April 2019

Janko Popovic

Danksagung

Dank gilt folgenden Personen, die zum Verfassen dieser Arbeit beigetragen haben:

Großer Dank gilt meinem Betreuer Christoph Rameshan, für die Möglichkeit, meine Diplomarbeit in seiner Gruppe und im Rahmen seines ERC-Projekts zu verfassen. Dank auch für die tatkräftige Unterstützung beim praktischen Arbeiten sowie Ausarbeiten und Korrigieren dieser Arbeit.

Professor Günther Rupprechter und den Mitgliedern seiner Forschungsgruppe für „Modellkatalyse und angewandte Katalyse“.

Allen Mitgliedern aus Christophs Gruppe: Lorenz Lindenthal, Raffael Rameshan und Johannes Raschhofer. Sie haben durch die Zusammenarbeit mit ihnen ebenfalls zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen.

Klaus Dobrezberger für Hilfe bei der Kalibrierung der Micro-GC sowie für das Durchlesen und Korrigieren meiner Arbeit.

Thomas Ruh für das Durchlesen und Korrigieren meiner Arbeit.

Ing. Rainald Rosner und Rupert Kleinl waren größtenteils für die technische Unterstützung verantwortlich und generell stets hilfsbereit.

Meinen Bürokollegen, die trotz gelegentlichem Platzmangel in der Regel für eine angenehme Atmosphäre gesorgt haben.

Werner Artner vom Röntgenzentrum, der mir beim Auswerten von XRD-Daten eine große Hilfe war.

Weiterer großer Dank gilt auch meinen Freunden und meiner Familie, die zwar nicht direkt involviert waren, aber trotzdem dazu beigetragen haben, die vorliegende Arbeit zu ermöglichen. Sowie all jenen Menschen, die sowohl für kurze als auch längere Zeit Wegbegleiter waren bzw. immer noch sind.

Inhaltsverzeichnis

1. Abstract	1
2. Einleitung	3
3. Theorie	7
3.1 Perovskite	7
3.2 Exsolution	8
3.3 Wassergas-Shift-Reaktion & Reverse Wassergas-Shift-Reaktion	11
3.3.1 Mechanismus	14
3.3.2 Thermodynamik	15
4. Experimenteller Teil	18
4.1 Aufbau der Reaktionsapparatur	18
4.2 Lecktest an der Apparatur	22
4.3 Produktanalyse mittels Micro-GC	23
4.4 Kalibration der Micro-GC	25
4.5 Verwendete Katalysatoren	27
4.6 Berechnung der Aktivität	28
4.7 Allgemeiner Versuchsablauf der Katalysmessungen	30
4.8 Blindtests	32
5. Katalytische Resultate	34
5.2 Reverse Wassergas-Shift-Reaktion	34
5.2.1 Exsolution unter Reaktionsbedingungen	38
5.2.2 XPS-Analyse	45
5.2.3 Katalytische Stabilitätsversuche	50
5.2.4 Zusammenfassung für r-WGS-Reaktionen	51
5.2.5 Berechnung der Aktivierungsenergie	52
5.3 Wassergas-Shift-Reaktionen	55
5.3.1 Reaktion von CO mit Sauerstoff aus dem Perovskitgitter	60
5.3.2 Abschätzung der Verbrauchten Wassermenge	61
5.3.3 Katalytische Stabilitätsversuche zur WGS-Reaktion	62
5.3.4 Zusammenfassung für WGS-Reaktionen	63
6. Zusammenfassung	65
7. Ausblick	67
8. Anhang	68
9. Referenzen	90

1. Abstract

Die Wassergas-Shift-Reaktion ist eine weitreichend bekannte, industriell genutzte Reaktion, bei der Wasser und Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt werden. Aufgrund der weltweit steigenden Energienachfrage ist der Wasserstoff, der dabei produziert wird, von großem Interesse. Wasserstoff ist als nachhaltige Energiequelle eine vielversprechende Option und ein möglicher Kandidat für den Ersatz von Kohlenwasserstoffen. Er ist umweltfreundlich und besitzt - bezogen auf das Gewicht - eine sehr hohe Energiedichte. (1) Die Wassergas-Shift-Reaktion ist eine reversible Reaktion, die Rückreaktion wird als reverse Wassergas-Shift-Reaktion bezeichnet. Durch Änderung der Bedingungen sowie Katalysatoren kann eine Richtung bevorzugt werden. Die Rückreaktion könnte umwelttechnisch große Bedeutung erlangen, da diese zur Reduzierung der Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre und damit zur Reduzierung des Treibhauseffekts beitragen könnte. (2)

Perovskite (allgemeine Formel: ABO_3) sind mögliche Katalysatoren für diese Art von Reaktionen. Diese Materialien zeichnen sich durch die Fähigkeit, Metallionen in ihre Struktur aufzunehmen aus. Besonders interessant werden sie dadurch, dass die Metallionen aus dem Gitter unter geeigneten Bedingungen herausgelöst werden können und Nanopartikel an der Oberfläche bilden. (3,4) Dieses Verhalten wird Exsolution genannt. Verwendet man dafür katalytisch aktive Metalle, eröffnen sich dadurch für die Katalyse neue Möglichkeiten. Für ausgesuchte Zusammensetzungen soll in der folgenden Arbeit die Aktivität hinsichtlich der beiden Reaktionen untersucht werden.

Um die Experimente durchzuführen, wurde zunächst eine dafür geeignete Flow-Reaktor-Apparatur aufgebaut, mit der heterogen-katalytische Messungen möglich sind. Dazu gehören Massenflussregler zur Regelung des Reaktantengasstroms, ein geeignetes Gasleitungssystem und ein zylindrischer Strömungsreaktor aus Glas, der extern beheizt wird. Die Detektion erfolgte mittels einer Mikro-GC (Mikro-Gaschromatograph). Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente dienen als Grundlage für umfangreichere *in-situ* Experimente mit einer NAP-XPS (Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy). Die Testreaktionen wurden bei Temperaturen von 300°C bis 700°C mit schrittweiser Erhöhung um 100 °C durchgeführt. Die Veränderungen der Katalysatoren

(Struktur, Morphologie) nach den Reaktionen konnten mit Analysemethoden wie XRD (engl. X-Ray Diffraction), XPS (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy) und SEM (engl. Scanning Electron Microscopy) bestimmt werden. Es konnte bestätigt werden, dass es bereits unter Reaktionsbedingungen zur Exsolution und damit zu einer signifikanten Erhöhung der katalytischen Aktivität kommt.

2. Einleitung

Heterogene Katalyse ist ein Prozess, welcher auf Oberflächen stattfindet. Hauptsächlich ist dabei nur die oberste atomare Schicht des Katalysatormaterials beteiligt. Auf dieser adsorbieren die später reagierenden Moleküle, was in der Regel der erste Schritt der Katalyse ist. Um zu verstehen, was auf der Katalysatoroberfläche genau passiert, bedarf es spezieller Analysemethoden, die im Stande sind, Beobachtungen der Oberflächenzusammensetzung und Struktur unter realistischen Reaktionsbedingungen zu machen. Untersuchungen unter Reaktionsbedingungen sind aufgrund der umgebenden Gase apparativ jedoch nur aufwendig durchführbar. Eine Methode, die hier in letzter Zeit Anwendung gefunden hat, ist die *in-situ* NAP-XPS. (5) Im Allgemeinen ist XPS eine oberflächensensitive Analysemethode und eignet sich, um Elemente und deren Oxidationszustand sowohl qualitativ als auch quantitativ zu bestimmen. Limitiert ist ihr Einsatzbereich durch die Tatsache, dass zur Analyse Ultrahochvakuum benötigt wird. Durch apparative Modifikationen kann der tolerable Druckbereich jedoch in Richtung höherer Drücke stark erweitert werden. (6) Genauso wie für die Oberfläche gibt es für die reagierenden Stoffe eine ähnliche Problemstellung. Will man genau verstehen, wie eine Reaktion abläuft, ist es notwendig alle Zwischenstufen zu bestimmen, bevor sich Edukte zu Produkten umwandeln. Diese sind an den Katalysator adsorbiert und können somit nur dort beobachtet werden. Dafür sind also auch *in-situ* spektroskopische Methoden notwendig.

Katalysatoren ändern den Mechanismus einer Reaktion derart, dass die Aktivierungsenergie herabgesetzt wird. Laut Definition wird ein Katalysator bei der Reaktion nicht verbraucht und liegt danach unverändert vor. Vor allem für dessen Oberfläche trifft das jedoch nicht ganz zu, denn es treten mit fortschreitender Nutzung, vor allem unerwünschte, Veränderungen ein. Folgen davon sind, dass der Katalysator an Aktivität einbüßt oder sich die Selektivität ändert, etwa durch Sinterung oder Verkoken. Bei der Sinterung agglomerieren Materialien unter höheren Temperaturen bzw. Druck und verlieren dabei Oberfläche. Verkoken beschreibt kohlenstoffhaltige Ablagerung der Reaktanten auf dem Katalysator, welche die aktiven Zentren überdecken. Ein wichtiger Gegenstand der Katalysatorforschung ist also die Verhinderung solcher Effekte und die Erhöhung der Lebenszeit des Katalysators. Weitere

Faktoren, von denen die Funktionalität wesentlich abhängt, sind die Größe und Form der Katalysatorpartikel.

Hinsichtlich dieser Aspekte gibt es eine innovative Methode zur Herstellung von Katalysatoren, bei der Metall-Nanopartikel direkt aus einem Trägermaterial herausgelöst werden. Dieser Vorgang wird Exsolution genannt. Dabei werden Elemente mit hoher Aktivität z.B. in ein Perovskit-Trägermaterial eingebaut und anschließend unter geeigneten Bedingungen herausgelöst. Dazu eignen sich reduzierende Bedingungen wie etwa eine Wasserstoffatmosphäre, sowie ausreichend hohe Temperaturen für die Ionenleitfähigkeit. Abbildung 1 verdeutlicht graphisch dieses Prinzip. Vorteilhaft ist hier, dass sich je nach gewählten Bedingungen die Partikelgröße grob einstellen lässt. Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Methode ist, dass der Prozess umkehrbar ist. Daher kann man auf oxidierende Bedingungen wechseln, um die Nanopartikel wieder im Perovskit zu lösen. Der Katalysator wäre also für den Fall regenerierbar, dass etwaige vorhin beschriebene Deaktivierungsprozesse stattgefunden haben. Dadurch lässt sich die Lebenszeit des Katalysators massiv erhöhen. Ein weiterer Vorteil ist, dass Exsolution eine sehr zeit- und kostensparende Methode im Vergleich zu konventioneller Katalysatorsynthesen mittels Fällung oder Imprägnation ist, die dazu wenig Kontrolle über Form bzw. Größe erlauben.

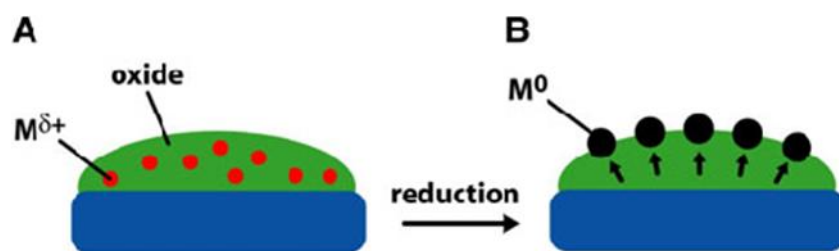


Abbildung 1: Prinzip der Exsolution, Metallionen wandern unter reduzierenden Bedingungen an die Oberfläche des Perovskits und bilden Nanopartikel, die katalytische Aktivität wird bei geeigneter Wahl von Dotierungselementen dadurch drastisch erhöht. (verändert übernommen von Cargnello et al.(7))

Problematisch ist jedoch, dass die Verwendung von Gasen zur Reduktion nur eingeschränkte Möglichkeiten bietet, die Größe und Form der Partikel zu steuern. Neuere Untersuchungen haben demonstriert, dass elektrochemische Polarisation auch Exsolution hervorrufen kann. (5,8) Beispielsweise wird ein Perovskit auf einem Ionenleiter (z.B. YSZ – Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid) zwischen zwei Platinplättchen positioniert. Mit dem Platin wird Spannung am

System angelegt, wodurch Sauerstoffionen durch das Material bewegt werden können. Wandern diese zur Gegenelektrode, die sich unterhalb des YSZ befindet, bilden sich im Perovskit Sauerstofffehlstellen. Daraufhin wandern Metallionen an die Oberfläche, um die Stöchiometrie im Material wiederherzustellen. Dort werden schließlich die Nanopartikel gebildet. In umgekehrter Richtung, wenn Sauerstoffionen wieder in den Perovskit wandern, lösen sich die Metallpartikel auf. Abbildung 2 soll dieses Prinzip verdeutlichen. Eine Kombination von elektrochemischer Polarisation, um Exsolution anzuregen, und einer *in-situ* NAP-XPS in einem Gerät wäre gänzlich neu. Durch Änderung der elektrochemischen Polarisation mit simultaner Analyse soll deren Auswirkung auf die Katalysatorbeschaffenheit mitverfolgt werden. Wird dieses Prinzip *in-situ* unter Reaktionsbedingungen angewendet, kann damit gleichzeitig die Auswirkung auf die Reaktion untersucht werden.

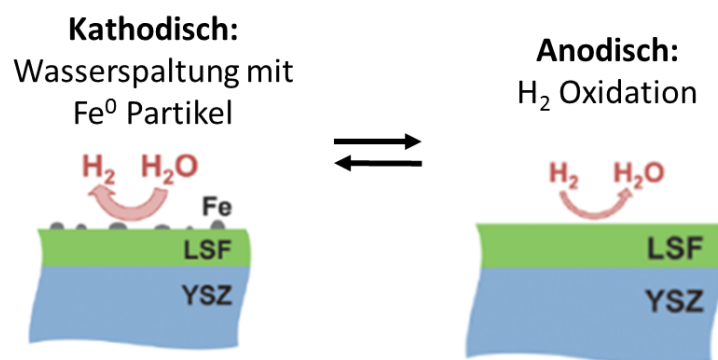


Abbildung 2: Elektrochemische Polarisation zur Anregung von Exsolution und damit verbunden die Änderung der Aktivität und Reaktionsrichtung. (Übernommen von Opitz et al. (5)) Von LSF (Lanthan Strontium Ferrit) aus findet Exsolution statt, während das YSZ der Ionenleitung dient. Nicht eingezeichnet sind die Platinplättchen sowie die Gegenelektrode.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche sind Voruntersuchungen für später folgende Experimente mittels *in-situ* NAP-XPS. Es sollen neu synthetisierte Katalysatoren auf ihre Aktivität getestet werden, um eine Vorauswahl für die späteren Messungen zu treffen. Die Versuche an einer kleineren und weniger komplexen Apparatur lassen sich wesentlich schneller und einfacher durchführen. Beispielsweise dauern die Aktivitätsmessungen eines Katalysators bei verschiedenen Temperaturen einen Tag, während bei der *in-situ* NAP-XPS ein vergleichbarer Versuch mehrere Wochen in Anspruch nehmen würde. Bei den zu untersuchenden Katalysatoren handelt es sich, wie bereits erwähnt, um Perovskite, die sich

in ihren Dotierungsverhältnissen und in den Dotierungselementen unterscheiden. Sowohl die A- als auch die B-Position wurden verändert. Nach erfolgten Vorversuchen konnte ein Vergleich aufgestellt werden, worauf dann ein Fokus auf bestimmte Katalysatoren oder Dotierungselemente bei den *in-situ* NAP-XPS Versuchen gelegt werden kann.

Um die Versuche durchzuführen, wurde zuerst ein für heterogene Katalysen geeigneter Reaktionsstand gebaut. Dieser soll Gasphasenreaktionen in einem von außen beheizten zylindrischen Flow-Reaktor aus Quarz ermöglichen. Mittels Massenflussreglern wurden die Gase in die Apparatur geleitet, wozu ein entsprechendes Gasleitungssystem konstruiert wurde. Flüssigkeiten konnten in Form von Dampf in den Reaktor befördert werden, dazu wurde ein Gasbefeuchter eingebaut, der wahlweise mit Argon durchspült werden konnte. Nach dem Reaktor flossen die Gase zur Analyse in die Micro-GC.

Zwei Reaktionen sind bei den folgenden Versuchen durchgeführt worden, nämlich die Wassergas-Shift-Reaktion (in weiterer Folge WGS-Reaktion genannt) und deren Rückreaktion die reverse Wassergas-Shift-Reaktion (r-WGS-Reaktion). Zusätzlich zu den Versuchen am Reaktionsstand und der GC-Analyse wurden die Katalysatoren vor und nach der Reaktion mit verschiedenen Methoden untersucht, wie z.B. SEM, XRD und XPS. Ein etwas größerer Fokus wurde jedoch auf die r-WGS gelegt, vor allem für die Analyse nach erfolgter Reaktion. Der Grund dafür ist, dass für die Exsolution reduzierende Bedingungen notwendig sind und diese eher bei der r-WGS gegeben sind. Hier liegt Wasserstoff nämlich als Edukt und nicht als Produkt vor. Von besonderem Interesse wäre es, Metallpartikel auf der Oberfläche nachzuweisen. Aufgrund der kleinen Größe der Partikel und der teilweise kleinen Dotierungsmenge ist diese Aufgabe aber eine Herausforderung.

3. Theorie

3.1 Perovskite

Perovskite sind eine Klasse von Materialien, die dieselbe Struktur wie Calciumtitanat (CaTiO_3) besitzen. Dieses wird auch einfach nur Perovskit genannt und ist namensgebend für Stoffe mit gleicher Kristallstruktur. Die allgemeine Summenformel ist ABO_3 . (9) Bei den A- und B-Positionen handelt es sich um Kationen, die in Abbildung 3 jeweils blau (A) und schwarz (B) dargestellt sind. Rot eingezeichnet sind die Sauerstoffatome, die in einem Oktaeder um die B-Position angeordnet sind. Atom A sowie Sauerstoff bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung, während Atom B die Oktaederlücken besetzt.

Übergangsmetallpartikel auf einem Oxidträgermaterial sind in der heterogenen Katalyse von großem Interesse. (10–12) Perovskite sind geeignete Materialien, um einen Exsolutionsprozess zu ermöglichen, was bereits mehrfach in der Literatur beschrieben worden ist, (3,4,13,14) und sie daher besonders interessant macht. Häufig anzutreffende Beispiele sind schon erwähnte LSF oder Lanthan Strontium Titanat (LST). LSF ist bei der vorliegenden Arbeit auch als Referenzprobe verwendet worden. Genauer zu den verwendeten Katalysatoren ist in Abschnitt 4.5 zu finden.

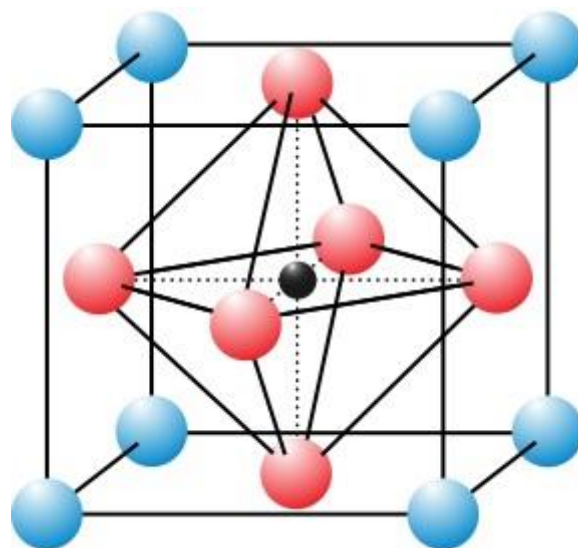


Abbildung 3: Grundstruktur des Perovskits. Blau: Kation in A-Position, Schwarz: Kation in B-Position, Rot: Sauerstoff. (13)

Damit Stoffe eine Perovskitstruktur bilden können, müssen bestimmte Atomradiusverhältnisse sämtlicher beteiligten Atome eingehalten werden. Dazu muss laut Gleichung 1 für die Atomradien r_A , r_B und r_O folgendes gelten: (15)

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)}$$

(Gleichung 1)

Wobei t ein Toleranzfaktor ist, der für Perovskite zwischen 0,8 und 1,0 liegen muss. Zudem handelt es sich bei A und B um Stoffe mit großem Ionenradius für die $r_A > 0,090$ nm sowie $r_B > 0,051$ nm gilt. Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, kann sich keine Perovskitstruktur bilden. Die B-Position wird dotiert, um katalytisch hoch aktive Elemente in den Perovskit einzubauen. Die A-Position wird dotiert, damit es zu einem leichten Verzerren des Gitters und zur Entstehung von Fehlstellen kommt. Das geschieht aufgrund der unterschiedlichen Atomradien der verwendeten Elemente und hat massiven Einfluss auf die Ionenmobilität und dadurch auch auf die Fähigkeit zur Exsolution.

3.2 Exsolution

Exsolution ist ein Prozess bei dem Metallionen aus einem Wirtsmaterial an die Oberfläche wandern und dort Nanopartikel bilden. Die Metalle sind als Oxide im Gitter eingebaut und können unter geeigneten Bedingungen an die Oberfläche wandern und Partikel formen. Forscher der Autohersteller Daihatsu und Toyota (3,4,13) waren weltweit die Ersten, die sich mit dem Thema Exsolution befasst und diese Möglichkeit zur Herstellung von Nanopartikeln vorgeschlagen haben. Die ersten Experimente dazu haben Nishihata et al. im Jahr 2002 durchgeführt. (4) Dabei wurden im Rahmen von Autoabgaskatalysatorexperimenten zwei Katalysatoren verglichen. Bei einem handelte es sich um $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, das mit Palladium imprägniert war, bei dem anderen um einen Perovskit ($\text{LaFe}_{0,57}\text{Co}_{0,38}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$) der in B-Position mit Palladium dotiert war. Der Perovskit zeigte eine höhere Aktivität und war

wesentlich resistenter gegenüber Deaktivierung. Festgestellt wurde, dass sich Palladium-Nanopartikel auf der Oberfläche bildeten und sich unter geeigneten Bedingungen wieder in das Perovskitgitter einbauen ließen. Exsolution konnte auch zum ersten Mal in Festoxidbrennstoffzellen von Arrivé et al. (16) demonstriert werden. Verwendet wurde dabei ein Perovskit der Zusammensetzung $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_3$, welcher als H_2 -Elektrode fungierte. Dabei wurden Nickelnanopartikel erzeugt, die entscheidend für die katalytische Aktivität waren. Ähnliche Versuche wurden von Madsen et al. (17) durchgeführt, wo Ruthenium-Nanopartikel auf einer Oxidanode mit einer Größe von ≤ 5 nm hergestellt wurden.

Ein besonders wichtiger Aspekt, der schon erwähnt wurde, ist die Reversibilität dieses Prozesses, die man sich hier zunutze machen kann. Damit verbunden ist auch die Stabilität des Trägermaterials. Dieses darf auch bei reduzierenden Bedingungen, die für Exsolution notwendig sind, sowie hohen Temperaturen, nicht zerfallen. Ob eine vollständige Reversibilität realisiert werden kann, ist Gegenstand der Forschung. Als ein besonders wichtiger Faktor in dieser Hinsicht hat sich der Sauerstoffpartialdruck erwiesen. Beispielsweise haben Haag et al. (14) gezeigt, dass sich bei $\text{La}_{0,30}\text{Sr}_{0,70}\text{Fe}_{0,70}\text{Cr}_{0,30}\text{O}_{3-\delta}$ unterhalb eines Sauerstoffpartialdrucks von $10^{-21.5}$ atm Eisenpartikel bilden, die beim Erhöhen des Druckes über 10^{-13} atm wieder in das Trägermaterial diffundieren. Als Grund dafür wurden Sauerstofffehlstellen im Oxidgitter angenommen, die unterhalb dieses Partialdrucks entstehen. Um die Stöchiometrie im reduzierten Oxid wiederherzustellen, wandern die Metallionen auf die Oberfläche. (18)

Erste Experimente mit theoretischer Beschreibung des Exsolution-Prozesses wurden von Oh et al. (13) durchgeführt. Dabei ist ein Perovskit der Zusammensetzung $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Ti}_{0,97}\text{Ni}_{0,03}\text{O}_{3-\delta}$ unter reduzierenden Bedingungen mittels AFM (engl. Atomic Force Microskopy) untersucht worden. Vor der Bildung der Nanopartikel wurde zuerst das Entstehen von Löchern an der Oberfläche beobachtet. Danach erst begannen Metallpartikel in der Mitte der Löcher zu wachsen. Die Studie weist darauf hin, dass die Bildung zuerst unter der Oberfläche beginnt und dann durch diese an die Oberfläche tritt. Je reduzierender die Bedingungen gewählt werden und je länger reduziert wird, umso größer werden die Partikel. Die Triebkraft hinter der Exsolution wird mit einer Kombination von Oberflächenenergie und Verzerrungsenergie modelliert. Die Verzerrungsenergie entsteht durch die Deformation der Oxidoberfläche

durch das heranwachsende Metallpartikel. Die Oberflächenenergie beschreibt die Energie, die zum Aufbrechen der chemischen Bindungen notwendig ist, wenn eine neue Oberfläche entsteht. Abbildung 4 verdeutlicht den Prozess eines heranwachsenden Teilchens.

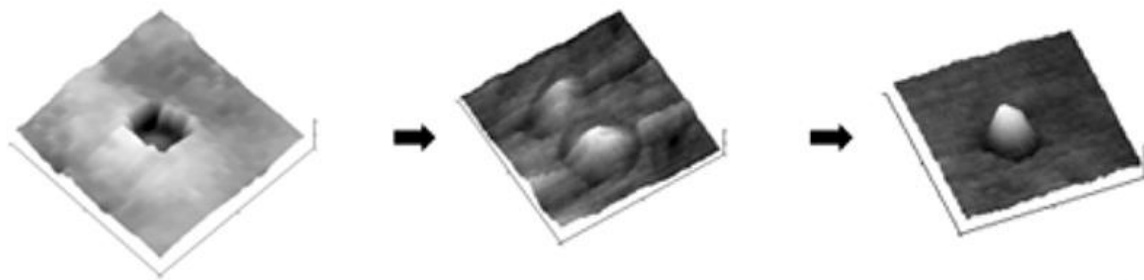


Abbildung 4: Der Verlauf der Exsolution mit anfänglicher Bildung des Lochs - Entstehung eines Partikels - und Wachstum des Partikels – gezeigt sind AFM Aufnahmen. (übernommen von Oh et al. (13))

Ein weiterer großer Vorteil, der sich aus dem Heranwachsen direkt auf der Oberfläche ergibt, ist die hohe Festigkeit, mit der die Partikel an Ort und Stelle gebunden sind. In Abbildung 5 ist ein Beispiel zu sehen, welches diesen Effekt verdeutlichen soll. Zusätzlich dazu verhindert die starke Bindung an die Oberfläche eine Agglomeration durch Sinterung bei höheren Temperaturen und den damit verbundenen Verlust von verfügbarer Oberfläche. Das Wachstum erfolgt einzig durch weitere Metallionen aus dem Perovskit und ist somit gezielt kontrollierbar.

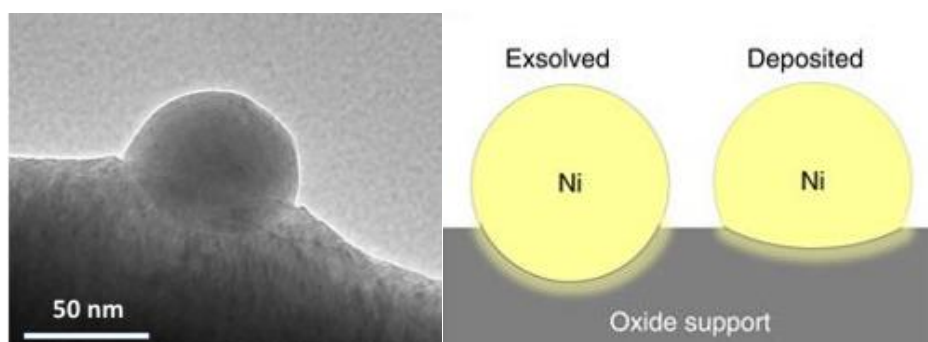


Abbildung 5: Links: TEM Aufnahme von einem Nanopartikel auf der Oberfläche, das mit Exsolution erzeugt wurde. (übernommen von Zhu et al.(19)) Durch die Einbettung des Teilchens in das Trägermaterial ist die mechanisch hohe Festigkeit der Bindung an die Oberfläche gegeben. Rechts: Vergleich zwischen Partikeln die mit unterschiedlicher Methode erzeugt wurden, links durch Exsolution, rechts durch Abscheidung. (übernommen von Huang et al (20))

Bei Metallpartikeln, die auf einen Oxid-Trägermaterial abgelagert werden, gibt es unter katalytischen Reaktionsbedingungen oft das Problem des Verkokens durch Kohlenstoffablagerungen. Dabei kommt es sehr leicht zum Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren, wenn die Umgebungsgase Kohlenwasserstoffe enthalten. Die nur schwach gebundenen Partikel werden vom Trägermaterial durch die Wachstumsrichtung der Kohlenstoffnanoröhren, die oft senkrecht zur Oberfläche erfolgt, von der Katalysatoroberfläche abgehoben. Dadurch geht die für die Katalyse so wichtige Grenzfläche zwischen Oxid und Metall verloren. Interaktionen zwischen diesen Phasen sind oft entscheidend für die katalytische Aktivität. Dazu hat es Studien mit Nickelpartikeln auf $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Trägermaterial gegeben. (18) Es hat sich gezeigt, dass Partikel, die durch Exsolution entstanden sind, aufgrund ihrer starken Bindung diesem Effekt gegenüber sehr resistent sind. Zudem kommt es generell zu geringerer Bildung von Kohlenstoffnanoröhren.

3.3 Wassergas-Shift-Reaktion & Reverse Wassergas-Shift-Reaktion

Die Reaktionsgleichung der Wassergas-Shift-Reaktion ist in Gleichung 2 angegeben. Die Reaktionsmischung, also CO und H_2O wird oft auch einfach als „Wassergas“ bezeichnet. Die Rückreaktion ist die reverse Wassergas-Shift-Reaktion.



(Gleichung 2)

Bei der WGS-Reaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Das Verhältnis von Edukten und Produkten ist daher bei bestimmten Bedingungen wie Temperatur und Druck konstant. Die Reaktion ist leicht exotherm, läuft daher aus thermodynamischer Sicht bevorzugt bei niedrigeren Temperaturen ab. Kinetische Limitationen jedoch machen höhere Temperaturen notwendig, um die Aktivierungsenergie zu überwinden. (21) In industriellen Prozessen werden im Allgemeinen zwei verschiedene Temperaturbereiche verwendet:

- 1) Hochtemperatur WGS-Reaktion: Der Temperaturbereich ist in etwa 350–450 °C, als typischer Katalysator wird $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ verwendet. Diese Variante ist seit ca. 70 Jahren bekannt. (22–24) Cr_2O_3 erhöht die Lebenszeit des Katalysators signifikant, da es das Sintern der Fe_2O_3 -Partikel verhindert. Zusätzlich fördert es die Aktivität. (21) Es hat in der Vergangenheit Versuche gegeben, das Chrom durch ein ungiftiges Element zu ersetzen, von denen sich jedoch noch keiner als nützlich für die Industrie erwiesen hat. Vorteilhaft bei höheren Temperaturen ist, dass kinetische Limitationen umgangen werden.

- 2) Niedertemperatur WGS-Reaktion: Wird bei Temperaturen von etwa 190–250 °C betrieben, ein typischer Katalysator ist $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. Nachteilig ist, dass diese sehr empfindlich auf Schwefel sind. Daher wurde erst durch die Entwicklung von effizienten Methoden in den 1960ern, um Schwefel aus Reaktionsgasen zu entfernen, die Verwendung solcher Katalysatoren ermöglicht. Fe_2O_3 ist bei niedrigen Temperaturen zu ineffizient. ZnO und Al_2O_3 dienen als Trägermaterial und verhindern die Sinterung des Kupfers. Durch die niedrigen Reaktionstemperaturen ist thermodynamisch mehr Umsatz zu erwarten.

Ein weiterer, aber weniger bekannter dritter Katalysatortyp soll hier auch erwähnt werden, bei dem Kobalt und Molybdänsulfide als aktive Phase zum Einsatz kommen. Diese können trotz schwefelhaltiger Gase verwendet werden, da sie von Schwefel nicht deaktiviert werden. Im modernen industriellen WGS-Prozess werden die Reaktionsgase in zwei Schritten umgewandelt. Zuerst tritt das Gas in einen Hochtemperaturreaktor ein und dann in einen mit wesentlich niedrigeren Temperaturen, bei dem das thermodynamische Gleichgewicht weit auf der Seite der Produkte liegt. (21)

Die WGS-Reaktion wird in der Industrie oft als Teilschritt zur Herstellung von Ammoniak, Methanol, Wasserstoff (für Hydrosulfurierung, Hydrocracken und für sonstige Hydrierungen von Erdöl) und Kohlenwasserstoffen verwendet. Als industrielle Großprozesse wie etwa das Haber-Bosch-Verfahren zur Herstellung von Ammoniak an Bedeutung gewannen, stieg der Bedarf an Wasserstoff. Anwendung fand die WGS-Reaktion daraufhin in

Kombination mit der Kohlevergasung, bei der Wasserstoff und Kohlenmonoxid entsteht. Mittels der WGS-Reaktion konnte das Kohlenmonoxid gänzlich entfernt und die Ausbeute an Wasserstoff erhöht werden. Eine bedeutende Anwendung ist auch die Fischer-Tropsch-Synthese, bei der die WGS-Reaktion verwendet wird, um das Verhältnis von CO und H₂ einzustellen. In Brennstoffzellen kommt die Reaktion ebenfalls zum Einsatz, um den CO-Anteil zu reduzieren, da dieses als Katalysatorgift an den Elektroden wirkt. Gleichzeitig erhöht sie den H₂-Anteil und damit die Effizienz der Zelle. (25) Zudem ist Wasserstoff eine interessante Option, um Kohlenwasserstoffe durch eine nachhaltige und umweltfreundliche Energiequelle zu ersetzen. In diesem Bereich ist jedoch noch viel Forschungsarbeit notwendig.

Die reverse Wassergas-Shift-Reaktion, wurde bei dieser Arbeit ebenfalls eingehend untersucht. Sie leistet einen Beitrag zur Nutzbarmachung von CO₂ und ist vor allem umwelttechnisch von großem Interesse. Der CO₂-Anteil in der Atmosphäre ist in den letzten Jahrzehnten stark angestiegen, wodurch sich der Treibhauseffekt beschleunigt. Mit der r-WGS-Reaktion wäre es möglich, den Anteil an CO₂ zu reduzieren und es als Kohlenstoffquelle für wertvollere Chemikalien zu nützen. Ein Beispiel dafür ist die technische Methanisierung, bei der CO₂ und H₂ in Methan und Wasser umgesetzt werden. Der Prozess läuft in zwei Schritten ab, wobei die r-WGS-Reaktion die erste Teilreaktion davon ist. Eine weitere interessante Möglichkeit, diese Reaktion zu nutzen, wäre im Rahmen einer zukünftigen bemannten Marsmission. (26) Die Marsatmosphäre besteht zu 95,5 % aus CO₂ (27) und dieses könnte gemeinsam mit Wasserstoff verwendet werden, um direkt vor Ort Treibstoff für die Rückreise zu synthetisieren. Dadurch würde sich das Startgewicht der Rakete um 20 – 45 % reduziert, wozu die NASA bereits Untersuchungen durchgeführt hat. (27)

3.3.1 Mechanismus

Der Mechanismus der WGS-Reaktion wird schon lange untersucht, ist aber nach wie vor Gegenstand der Forschung. Im Allgemeinen gibt es verschiedene Ansätze, mit denen versucht wird den Mechanismus zu erklären. Auf ein paar häufig in der Literatur beschriebene Mechanismen soll hier kurz eingegangen werden.

Ein schon länger bekannter Ansatz für den Mechanismus auf Kupferpartikeln beschreibt einen simplen Langmuir-Hinshelwood-Prozess und wird verwendet, um die Abläufe bei der Niedertemperatur WGS-Reaktion zu erklären. (28,29) Im ersten Schritt erfolgt die Adsorption von H_2O sowie CO auf der Oberfläche des Katalysators. Darauf folgt eine Wasseraktivierung, in der sich Wasser zu OH und H spaltet, aber beide Teile an der Oberfläche adsorbiert bleiben. Zwei OH -Spezies reagieren zu H_2O und Sauerstoff, wobei der Sauerstoff in Folge das CO oxidiert und als CO_2 von der Oberfläche desorbiert. H_2 wird durch Dissoziation von OH und der Reaktion von zwei Wasserstoffatomen gebildet. Das übrig gebliebene Sauerstoffatom reagiert ebenfalls mit CO zu CO_2 . Als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird hier in der Regel die Wasseraktivierung sowie die CO -Oxidation angesehen. (30) Alternativ dazu gibt es einen Ansatz, der ebenfalls im ersten Schritt die Adsorption von H_2O und CO beschreibt, gefolgt von einer Dissoziation von H_2O , jedoch erfolgt die Oxidation von CO danach mit OH . Dabei entsteht eine Carboxylspezies, aus der dann CO_2 abgespalten wird und der Wasserstoff dann weiter reagieren kann. (28)

Neuere Untersuchungen deuten darauf hin, dass Sauerstoff aus dem Katalysator genauer gesagt die Anwesenheit von Sauerstofffehlstellen, stark an der Reaktion beteiligt ist. Diese sollen maßgeblich dazu beitragen, die Wasserspaltung am Anfang der Reaktion durchzuführen. Fehlen diese Fehlstellen, findet die Dissoziation nicht statt. (31) CO soll vorwiegend auf Metallpartikeln adsorbieren, während dann an der Oxid-Metall-Grenzfläche Reaktionen mit einer HOCO -Zwischenstufe stattfinden, die zu den Produkten führen. Dazu sind Studien mit $\text{TiO}_{2-x}/\text{Au}(111)$ und $\text{CeO}_{2-x}/\text{Au}(111)$ durchgeführt worden. (32)

Für die Rückreaktion (r-WGS-Reaktion) gibt es ebenfalls vielfältige Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus. In älterer Literatur finden sich unkatalysierte Gasphasenreaktionen unter geringem Druck und hoher Temperatur. (33) Dabei kommt es zur Dissoziation von

Wasserstoff, welcher dann mit CO_2 zu CO und OH reagiert. Schließlich bilden OH und Wasserstoff Wasser.

Neuere Untersuchungen an Pt/CeO₂ Systemen haben gewisse Ähnlichkeiten zur WGS-Reaktion gezeigt. (34) Sauerstoffleerstellen spielen auch hier eine große Rolle, da davon ausgegangen wird, dass CO₂ an so einer Leerstelle adsorbiert, präferentiell in der Nähe zu einer Pt-CeO₂ Grenzfläche. Jin et al. (35) haben gezeigt, dass genau dort die Umwandlung von CO₂ zu CO stattfindet. Schließlich wandert das CO-Molekül auf die Platinoberfläche von wo es dissoziieren kann. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die CO₂-Dissoziation angenommen. Neben dieser Route gibt es auch eine andere über die Bildung von Formiaten (HCO₂⁻), welche in diesem Fall aber eine eher untergeordnete Rolle spielt. Für Cu/K/SiO₂ Systeme wird jedoch die Formiatroute als die bevorzugte angesehen. Untersuchungen zum Einfluss des Trägermaterials haben sich vor allem auf die Ionenleitfähigkeit für Sauerstoff konzentriert, da diese von großer Bedeutung für die Fehlstellenbildung ist. Hierzu gehören, wie bereits erwähnt, einfache Oxide sowie Perovskite. Vergleiche zwischen Au/CeO₂ und Au/TiO₂ haben demonstriert, dass Au/CeO₂ wesentlich aktiver für die r-WGS-Reaktion ist. Als Grund dafür werden die höhere Sauerstoffleitfähigkeit und die leichtere Reduzierbarkeit angesehen. (32)

3.3.2 Thermodynamik

Die WGS-Reaktion ist eine leicht exotherme Reaktion, niedrigere Temperaturen begünstigen daher höhere Umsätze. Um bei gegebener Temperatur Umsätze zu berechnen, spielt das thermodynamische Gleichgewicht eine wesentliche Rolle. Es gibt an, welcher Umsatz für die jeweilige Temperatur erreicht werden kann. Speziell für die WGS-Reaktion ist dies besonders interessant, da im Vergleich zu den industriell gängigen Temperaturen bei den im Zuge der Arbeit durchgeführten Experimenten auch wesentlich höhere Temperaturen verwendet wurden. Die Gleichgewichtskonstante K_p dieser Reaktion lässt sich in guter Näherung durch Gleichung 3, die auch in der Literatur häufig verwendet wird, beschreiben. (21,36–38) T ist dabei die Temperatur in Kelvin, bei p_x handelt es sich um Partialdrücke der jeweiligen Gase.

$$K_P = \frac{p_{CO_2} * p_{H_2}}{p_{CO} * p_{H_2O}} = \exp\left(\frac{4577,8}{T} - 4,33\right)$$

(Gleichung 3)

In Abbildung 6 ist der Verlauf des thermodynamischen Gleichgewichts der WGS-Reaktion graphisch gezeigt. Ersichtlich ist die Änderung des Umsatzes mit der Temperatur. Die Kurve ist mithilfe von Gleichung 3 erstellt worden. Dabei wurde im ersten Schritt für gegebene Temperaturen die Gleichgewichtskonstante berechnet. Mittels des Massenwirkungsgesetzes wurde dann die unbekannte Variable, die in diesem Fall der Umsatz bzw. das Gleichgewicht ist, ermittelt. Ferner liegt hier keine signifikante Druckabhängigkeit vor, da sowohl vor als auch nach der Reaktion dieselbe Anzahl an Molekülen vorliegen.

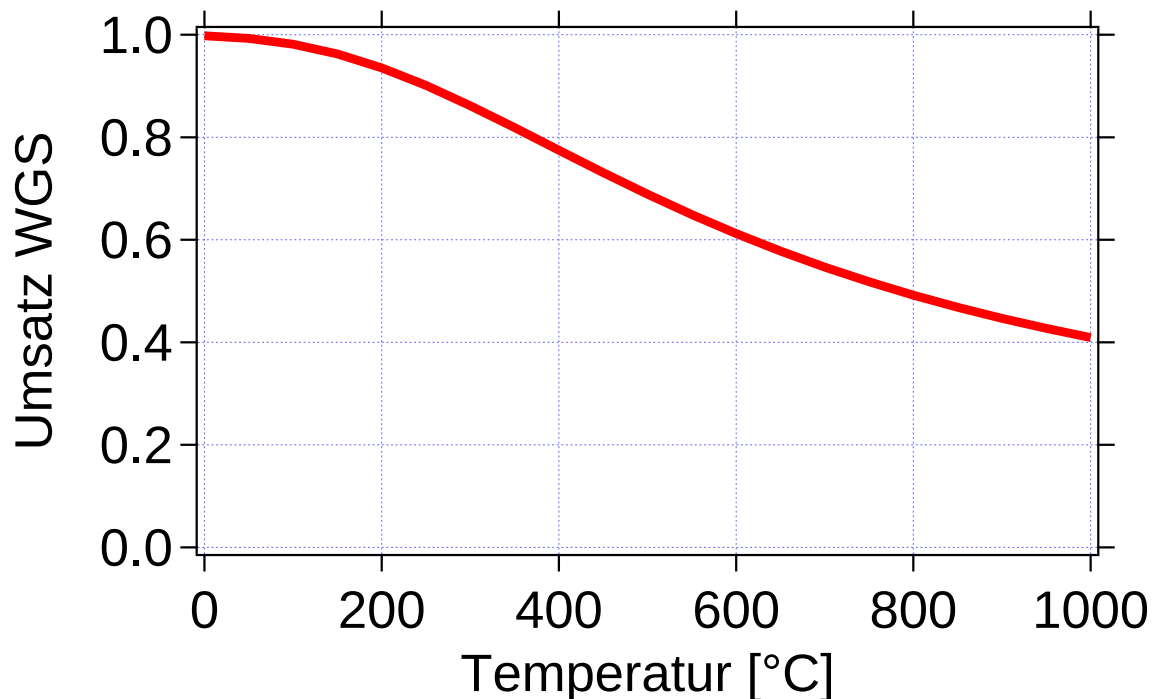


Abbildung 6: Verlauf des thermodynamischen Gleichgewichts der WGS-Reaktion: Je näher die Linie bei 1 ist, desto stärker liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte – für die r-WGS-Reaktion gilt das Umgekehrte; Temperaturbereich: 0 – 1000 °C.

Voruntersuchungen mittels XRD haben gezeigt, dass sich bei den vorliegenden Katalysatoren im Bereich von etwa 600 °C in reinem Wasserstoff Metallpartikel bilden. Da XRD Partikel erst ab einer bestimmten Größe detektieren kann, entstehen diese wahrscheinlich schon etwas früher. Allerdings sind bei den späteren Versuchen die Bedingungen weniger reduzierend, da

das Reaktionsgas nur zum Teil aus Wasserstoff besteht. Eine Reaktionstemperatur von 600°C ist für die WGS-Reaktion thermodynamisch nicht optimal, jedoch wird diese hohe Temperatur für die für die Exsolution notwendige Ionenmobilität benötigt. Daher wird 600 °C in weiterer Folge oft als Vergleichstemperatur für die Katalysatoren herangezogen. Klar ersichtlich in Abbildung 6 ist, wie sich mit zunehmenden Temperaturen das Gleichgewicht in Richtung der Edukte verschiebt. Bei 600 °C beispielsweise ist aus thermodynamischer Sicht mit einem maximalen Umsatz für die WGS-Reaktion von etwa 60 % zu rechnen. Umgekehrt ist bei der r-WGS-Reaktion somit ein maximaler Umsatz von etwa 40 % zu erwarten.

Der Verlauf von K_p in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 7 dargestellt. In Anbetracht der Tatsache, dass es sich bei der Ordinate um eine logarithmische Skala handelt, erkennt man, dass die Kurve stark mit höheren Temperaturen absinkt. Etwas unterhalb von 800 °C erreicht K_p den Wert 1, in der Grafik durch die schwarze horizontale Linie verdeutlicht. Hier liegen also Produkte und Edukte im gleichen Verhältnis vor.

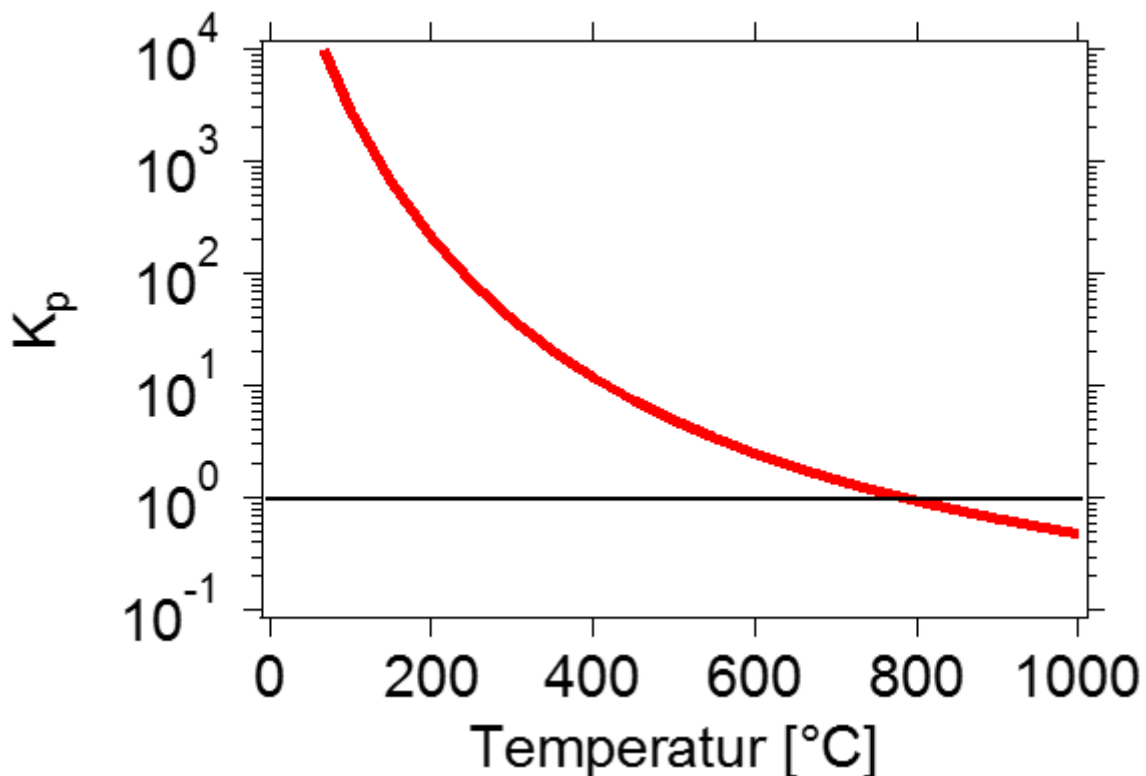


Abbildung 7: Verlauf der Gleichgewichtskonstante K_p der WGS-Reaktion. Das Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten liegt etwas unter 800 °C, gezeigt ist der Temperaturbereich von 0 bis 1000 °C.

4. Experimenteller Teil

4.1 Aufbau der Reaktionsapparatur

Vor der Durchführung der Versuche zu den WGS- und r-WGS-Reaktionen musste die Reaktionsapparatur, ein katalytischer Flow-Reaktor, samt der verwendeten Gasanalyse mittels Micro-GC, zusammengebaut und auf Funktionstüchtigkeit überprüft werden. Im Reaktor sollen gasförmige Reaktanten sowie auch Dampfphasen von Flüssigkeiten bei Raumdruck reagieren können und die katalytische Aktivität und Selektivität soll in Echtzeit verfolgt werden. Der gesamte Reaktionsstand besteht daher aus folgenden Elementen:

- 1) **Gasflaschen für die Gasversorgung**
- 2) **Fünf Massenflussregler** (engl. Mass Flow Controller = MFC)
- 3) **Gasleitungssystem mit Ventilen** – die verwendeten Gasleitungen sind Edelstahlrohre mit 6 mm Durchmesser.
- 4) **Gasbefeuchter bzw. Bubbler** – dieser wurde verwendet, um Wasserdampf bzw. sonstige Dampfphasen in das System einzubringen.
- 5) **Reaktor** – Quarz Glasrohr mit 4 mm Innendurchmesser
- 6) **Temperatursensor**
- 7) **Heizblock für Reaktor** – Temperatur mit Eurotherm, mittels PID Regler gesteuert
- 8) **Detektor** – Micro-GC
- 9) **Computer** – Steuerung und Datenanalyse

Ein entsprechendes Gasleitungssystem musste gebaut werden, um die Gasflaschen mit den MFCs sowie mit dem Reaktor und der Micro GC zu verbinden. Das Gasleitungssystem soll außerdem ein Vorbeileiten der Reaktionsgase am Reaktor erlauben (Bypass-Funktion). Dies wurde entsprechend dem Plan, der in Abbildung 9 zu sehen ist, realisiert. Dieser stellt den Aufbau des gesamten Reaktionsstandes schematisch dar. Abbildung 8 zeigt den betriebsbereiten Reaktionstand, so wie er für die folgenden Messungen verwendet wurde.

Messungen unter erhöhtem Druck sind mit der Apparatur nicht möglich, da der Reaktor aus Glas besteht.

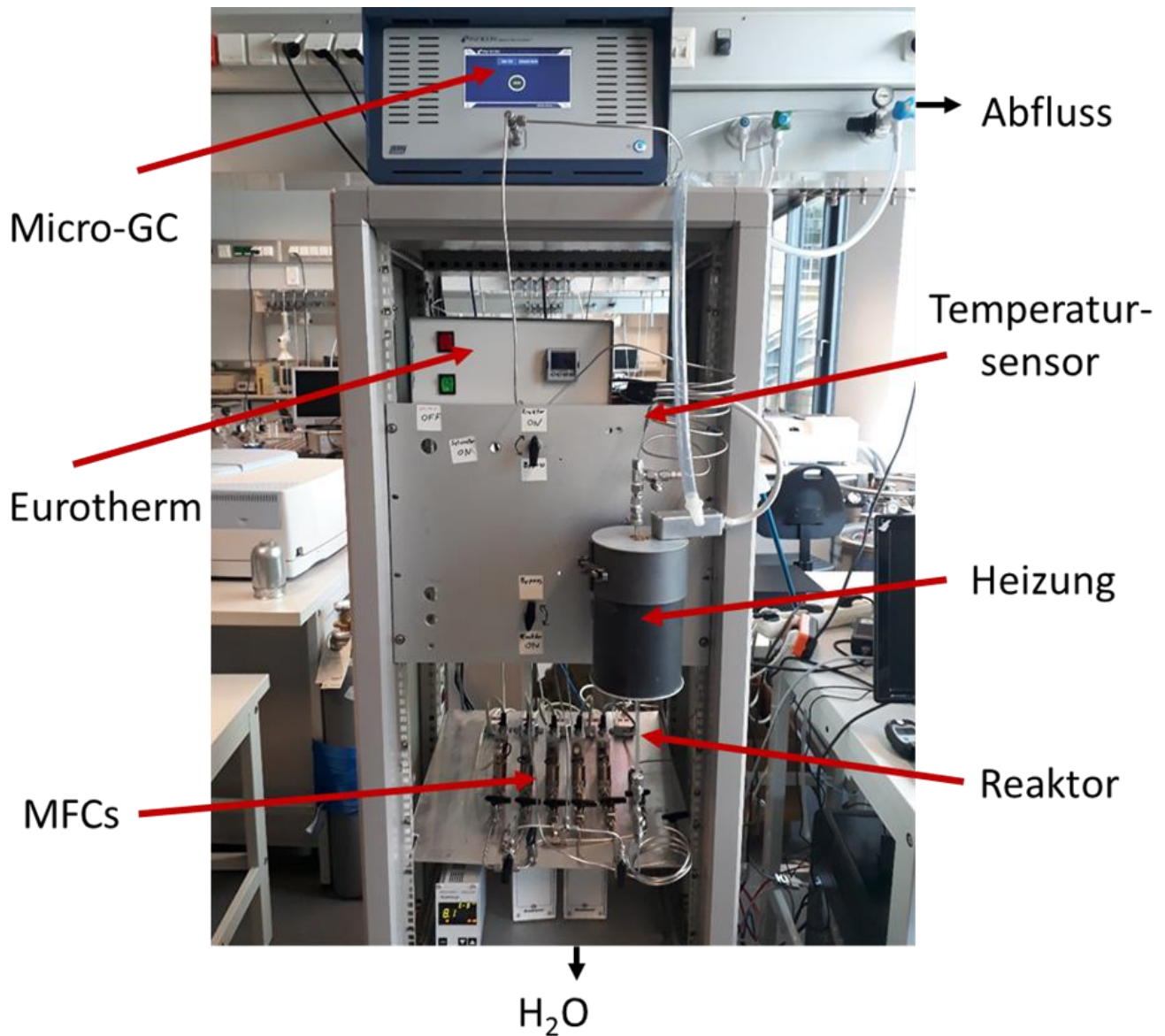


Abbildung 8: Fertiger Reaktionsstand mit sämtlichen Elementen. Vent/Abfluss und Gasbefeuchter mit Wasser sind aufgrund der Größe des Bildes nicht gezeigt. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 9 gezeigt.

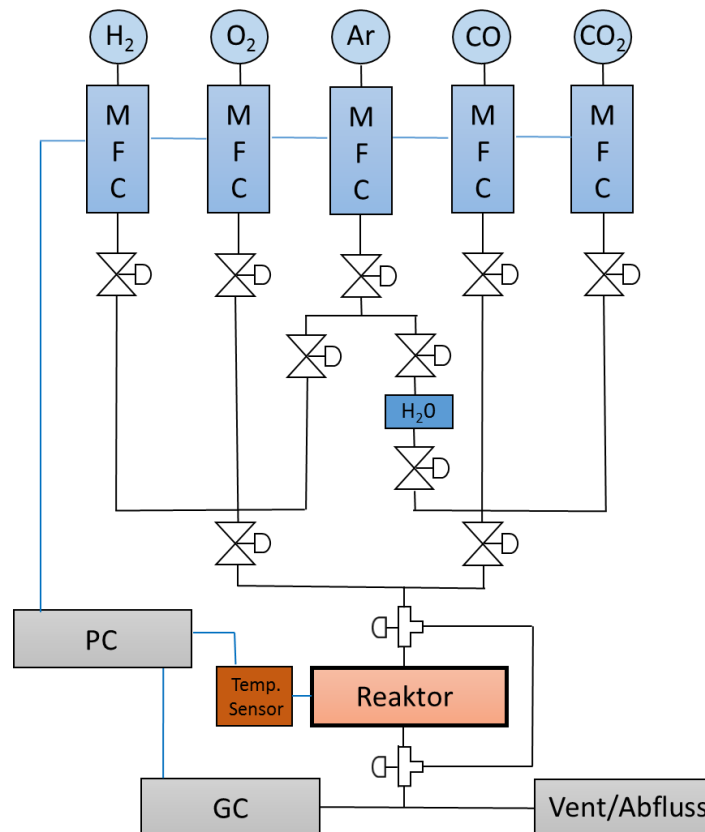


Abbildung 9: Schematischer Aufbau des Reaktionsstandes: Gasversorgung von links nach rechts: Wasserstoff – Sauerstoff – Argon – Kohlenmonoxid – Kohlendioxid; blaue Linien: elektrische Verbindungen; schwarze Linien: Gasleitungen mit eingezeichneten Zweiweg- bzw. Dreiwegventilen.

Da für die Wassergas-Shift-Reaktion Wasserdampf benötigt wird, braucht es hierfür eine spezielle Lösung. Dazu lässt sich der Dampfdruck von Flüssigkeiten ausnützen und durch Durchströmen des Blasen Zählers/Gasbefeuchters (in Abbildung 9 als blaues „H₂O“-Kästchen gekennzeichnet) kann Wasser als Dampf mit einem Trägergas mitgeschleppt werden. Im Falle der vorliegenden Apparatur kann dazu Argon, Wasserstoff oder Sauerstoff genutzt werden. Jedoch ist es nur im Falle des Argons möglich, gleichzeitig sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff in die Apparatur zu leiten, ohne dass diese ebenfalls den Blasen Zähler passieren müssen. Wie in Abbildung 9 ersichtlich ist die Argonleitung gleich nach dem ersten Ventil aufgespalten, wodurch wahlweise Gas direkt in die Apparatur fließt oder zuerst durch den Gasbefeuchter. Wie viel mitgeschleppt wird, hängt stark vom Dampfdruck und daher von der Temperatur der Flüssigkeit ab. Aus diesem Grund befindet sich der Gasbefeuchter in einem Wasserbad. So kann der benötigte Dampfdruck leicht eingestellt werden.

Die Micro-GC entnimmt nur alle 3-4 Minuten einen kleinen Teil aus dem Gasfluss, um dessen Zusammensetzung zu analysieren. Der Rest muss somit vorbeigeleitet werden und fließt in den Vent/Abzug, was in Abbildung 9 im unteren Teil bzw. in Abbildung 8 oben zu sehen ist. Das Verbindungsstück von der Gasleitung zum Detektor wurde möglichst kurz gehalten. Aufgrund des geringen Durchmessers der Leitung würde sonst keine gute Durchmischung stattfinden bzw. wäre die Analyse zeitlich verzögert.

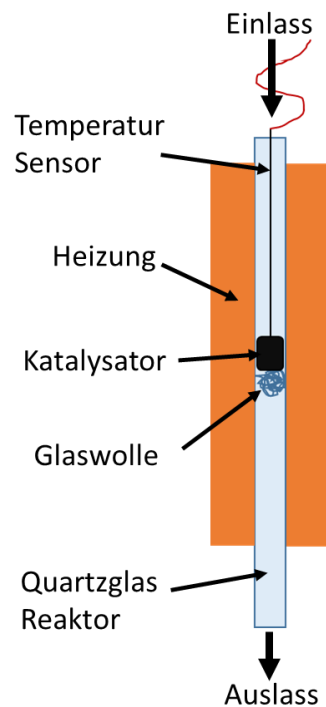


Abbildung 10: Schematisches Bild des Reaktors. Der Katalysator ist in der Mitte des Glasrohres und wird mittels Glaswolle in Position gehalten. Das Heizelement befindet sich außerhalb des Reaktors, der Temperaturfühler berührt das Katalysatorbett.

Der Reaktor ist in Abbildung 8 nur schwer zu erkennen, da er im Heizelement steckt. Abbildung 10 zeigt daher ein schematisches Bild. Die Probe befindet sich in einem Glasrohr, welcher so positioniert wird, dass der Katalysator etwa in der Mitte des Heizblocks ist, da dieser dort die höchste Temperatur aufweist. Zusätzlich wird das Pulver von etwas Glaswolle in Position gehalten. Ein Temperatursensor reicht ebenfalls bis zur Mitte des Heizblocks und berührt den Katalysator, sodass dort die aktuelle Temperatur gemessen wird. Das Reaktionsgas fließt von oben nach unten, wie in Abbildung 10 angedeutet.

4.2 Lecktest an der Apparatur

Bevor mit den eigentlichen Katalysereaktionen begonnen wurde, musste die Apparatur auf Dichtheit untersucht werden. Im Speziellen bei der Verwendung von giftigen oder brennbaren Gasen, wie sie auch bei den durchgeführten Reaktionen auftreten (CO bzw. H_2), ist dies besonders wichtig. Hierzu wurden zwei verschiedene Methoden herangezogen.

1) Druckabfall bzw. Kontrolle des MFC-Flusses:

Hier wurde Argon mittels MFC in die sonst geschlossene Apparatur geleitet und daraufhin das Gasversorgungsventil geschlossen. Da der am Gasventil eingestellte Vordruck (2 bar) größer ist als in der Apparatur (1 bar), baut sich durch das Einleiten von Gas ebenfalls Druck auf. Folglich besteht die Möglichkeit, einen Druckverlust am Gasventil zu beobachten. Da kein neues Gas nachfließen kann, würde im Fall eines Lecks Gas aus der Apparatur austreten und ein Druckabfall am Gasventil wäre sichtbar. Eine weitere Möglichkeit ist, den Volumenfluss am MFC zu beobachten. Da diese Methode nicht genau ist, können damit jedoch nur größere Lecks gefunden werden.

Sind keine Lecks vorhanden sinkt der Fluss auf 0 ml/min. Der MFC öffnet sein Ventil zur Gänze und der Druck zwischen Apparatur und der Gasleitung vor dem MFC gleicht sich aus. Sollte die Apparatur undicht sein, bleibt, je nach Größe bzw. Anzahl der Lecks, ein kleiner Fluss vorhanden.

2) Verwendung von einer Seifenlösung:

Die andere Methode, die angewendet wurde, war die Verwendung von Seifenlösung. Diese wurde auf Verbindungsstellen der Gasleitungen bzw. potentielle Lecks zu aufgebracht. Sollten Gase austreten, bilden sich an diesen Stellen gut sichtbare Seifenblasen. Dazu ist ein Überdruck in der Apparatur notwendig, der ebenfalls durch Einleiten von Argon erreicht wurde.

Nach der Durchführung der genannten Tests konnte eine geringe Undichtheit an der Apparatur festgestellt werden. Mithilfe der Seifenlösung war es möglich, die dafür verantwortlichen Stellen zu finden: Da zwei Glasgeräte Teil des Gasleitungssystems sind (Reaktor und Gasbefeuchter), sind insgesamt vier Glas-Metallverbindungen für die Anschlüsse notwendig. Genau an diesen Stellen waren kleine Seifenblasen zu sehen. Wenn die Glasverbindungen durch entsprechende Ventileinstellungen abgesperrt wurden, konnte kein Druckabfall festgestellt werden. Das gebaute Gasleitungssystem war also, mit Ausnahme der Glasverbindungen, frei von Lecks. Aufgrund der Tatsache, dass Glas leicht bricht, sollten die Verbindungsstelle nicht zu stark belastet werden. Daher wurden diese Verbindungsstellen zusätzlich mit Teflon umwickelt, um die Dichtheit zu erhöhen. Ferner herrschte während der Tests Überdruck in der Apparatur. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei geringeren Drücken wesentlich weniger Gase nach außen entweichen, wodurch die unter nur leichtem Überdruck durchgeführten Reaktionen, trotzdem problemlos durchgeführt werden konnten.

Bei den Versuchen wurde stets ein CO- bzw. H₂-Sensor verwendet, um austretende Gase zu detektieren. Der jeweilige Sensor war in der Nähe des Reaktors positioniert, zeigte aber nie erhöhte Werte an. Mittels der Micro-GC konnten in den Reaktor eintretende Gase erkannt werden. Während den Reaktionen wurden aber keine erhöhten Konzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff gemessen (welche ebenfalls ein Hinweis auf ein Leck wären).

4.3 Produktanalyse mittels Micro-GC

Die Detektion der Gasmischung erfolgte sowohl qualitativ als auch quantitativ mittels einem Micro-Gaschromatographen der Firma INFICON (Modell Bezeichnung: INFICON Micro GC Fusion™). Das vorliegende Gerät besitzt drei separate Trennsäulen, die bei einer Analyse alle simultan genutzt werden.

Die Trennsäule A hat als Trägergas Argon und besteht aus einer Vor- und Hauptsäule. Die Vorsäule ist vom Typ Rt-Q-Bond; diese besitzt Divinylbenzole als stationäre Phase und ist daher unpolar. Sie eignet sich hervorragend für die Auftrennung von C1- bis C3-

Kohlenwasserstoffen sowie Alkanen bis zu C₁₀. Die Länge der Säule beträgt 3 m. Die Hauptsäule ist vom Typ Molsieve 5Å, die sich für die Auftrennung von leichten und schnellen Gasen eignet. Die Säule ist mit Zeolith mit einer Porenweite von 5 Å beschichtet. Die Hauptsäule trennt Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Methan und CO, was mit der Vorsäule nicht möglich ist. Da die genannten Gase so schnell sind, erreichen sie die Hauptsäule schneller. Dies ermöglicht die Verwendung eines Backflushes, um zu verhindern, dass diese restlichen Gase (alle Kohlenwasserstoffe) die Hauptsäule erreichen. In der Praxis wird das so realisiert, dass nach einer gewissen Zeit, die vorher eingestellt wird, der Trägergasstrom in der Vorsäule umgekehrt wird. Dadurch erreichen schwerflüchtige und langsam eluierende Substanzen die Hauptsäule nicht, sondern werden aus der Vorsäule gespült. Würden diese in die Hauptsäule hineingelangen, würden sie die Säule kontaminieren und damit Trennleistung sowie Lebensdauer reduzieren. Trennsäule B ist vom selben Typ wie die Vorsäule von Trennsäule A, also Rt-Q-Bond. Sie dient somit der Aufspaltung von Kohlenwasserstoffen bis zu C₁₀ sowie CO₂ und Schwefelwasserstoff. Das Trägergas ist Helium. Bei Trennsäule C handelt es sich um eine Stabilewax DB. Diese ist eine polare Trennsäule, die aus Carbowax Polyethylenglycol besteht und sich gut für die Trennung von Aminen und basischen Komponenten eignet. Das Trägergas ist hier ebenfalls Helium.

Da dieses Gerät nicht kontinuierlich Proben nimmt, sondern nach erfolgter Probennahme die Trennung auf der Säule startet, sind die einzelnen Datenpunkte der Messung entsprechend zeitlich getrennt. Wie lang so ein Zyklus dauert, hängt von den Einstellungen des Geräts und von der analytischen Problemstellung ab. Im Fall der durchgeführten Experimente war der Abstand der Datenpunkte etwa 3:45 min. Zwischen zwei dieser Datenpunkte können Änderungen in der Gaszusammensetzung nicht detektiert werden. In Abbildung 11 ist die verwendete GC mit dem Probeneinlass (durch den roten Pfeil hervorgehoben) zu sehen.



Abbildung 11: Inficon Micro-GC Fusion™, die zur Analyse der Reaktionsgase verwendet wurde. Der Probeneinlass ist durch den roten Pfeil hervorgehoben.

4.4 Kalibration der Micro-GC

Der letzte Schritt vor der Durchführung der eigentlichen Experimente war die Kalibration der Micro-GC bezüglich Edukten und Produkten der WGS-Reaktion. Diese erfolgte durch direktes Anschließen von Kalibrationsgasmischungen an die Micro-GC und das Starten von Messungen. Vorher wurde ein schwacher Gasfluss aus den Gasgemisch-Flaschen eingestellt, der durch Eintauchen des Ausflusses in ein wassergefülltes Gefäß kontrolliert wurde. Der Fluss wurde hier auf etwa eine Gasblase pro Sekunde eingestellt. Da insgesamt drei verschiedene Gasmischungen zu Verfügung standen, wurden drei Punkt-Kalibrationen erstellt (Molprozent gegen integrierte Fläche im Chromatogramm). Im Normalfall wird die Kalibration in den Konzentrationsbereichen durchgeführt, in denen Ergebnisse erwartet werden. Die vorhandenen Gasmischungen hatten etwas niedrigere Anteile an den zu kalibrierenden Komponenten. Die Kalibration wurde aber trotzdem damit durchgeführt, was zur Folge hat, dass die Messergebnisse mit einem kleinen systematischen Fehler behaftet sind.

Einen Problemfall bildet Wasser: Mit der vorliegenden Apparatur ist es nicht möglich Wasser, genau zu quantifizieren bzw. zu kalibrieren. Bei Raumtemperatur liegt Wasser

flüssig vor und adsorbiert an den Innenwänden der Gasleitungen. Ein Teil davon wird durch den Gasstrom in den Detektor befördert, jedoch nur so viel, wie der Dampfdruck der Flüssigkeit zulässt. Um Wasser vollständig quantifizieren zu können, wäre eine Beheizung sämtlicher Gasleitungen auf über 100 °C notwendig. Dies ist aber derzeit noch nicht realisiert. Eine Quantifizierung des Wassers (Edukt und Produkt in WGS- und r-WGS-Reaktion) ist in dieser Arbeit daher mittels Micro-GC nicht möglich. Die katalytische Aktivität und Selektivität konnte jedoch leicht über die restlichen Edukte und Produkte verfolgt werden.

In Abbildung 12 ist exemplarisch ein Chromatogramm der Trennsäule A (Rt-Q-Bond mit Molsive 5 Å) mit den entsprechenden Signalen gezeigt. Bei dem großen Peak am Anfang des Chromatogramms handelt es sich nicht um eine Komponente des Gasgemisches: Durch das Eintreten der Gase entsteht ein Druckstoß in der Säule, der das Signal verursacht.

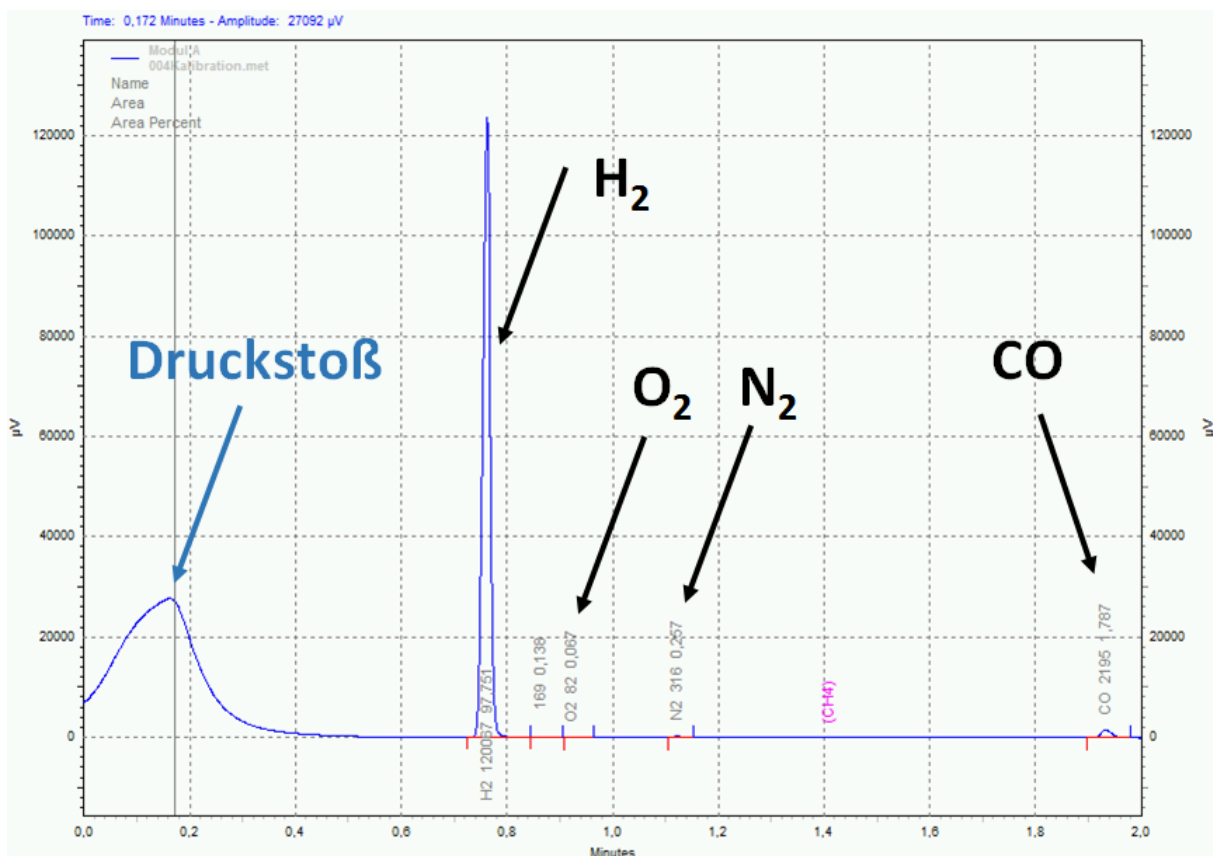


Abbildung 12: Typisches Chromatogramm einer Micro-GC Messung mit beschrifteten Peaks.

Eine Alternative zur Verwendung von Kalibriergasmischungen wäre es, die Kalibration mittels der MFCs durchzuführen. Dabei hätte man entsprechende Gasflüsse an Edukten oder Produkten einstellen können – die Detektion mittels Micro-GC wäre dann statt in Molprozent in Volumsprozent gegen Peakfläche im Chromatogramm kalibriert. Diese Methode ist jedoch wesentlich ungenauer, da die Flussraten der MFCs schwanken können, vor allem bei sehr niedrigen Flussraten. Zusätzlich hat auch die Umgebungstemperatur einen Einfluss auf die Flussraten der MFCs.

4.5 Verwendete Katalysatoren

Für die Versuche wurden sechs verschiedene neu synthetisierte Katalysatoren sowie eine Referenzprobe untersucht. Bei den Katalysatoren handelt es sich um Perovskite mit der allgemeinen Summenformel ABO_3 . Hier kommen jedoch nur dotierte Perovskite zum Einsatz. Sowohl A- als auch B-Positionen wurden variiert. In Tabelle 1 ist eine Liste aller Katalysatoren angeführt. Die Mengen, die für Messungen herangezogen wurden, lagen je nach Katalysator im Bereich von 20–70 mg (genauere Informationen siehe Anhang Tabelle 6-8). Es wurde darauf geachtet, dass stets dasselbe Katalysatorvolumen im Reaktor vorliegt. Da sie sich bezüglich der Dichte teilweise stark unterscheiden, resultieren daraus die unterschiedlichen Einwaagen. Für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse spielt dies jedoch keine Rolle, da, wie im nächsten Abschnitt noch gezeigt wird, mit spezifischen Aktivitäten gearbeitet wurde.

Tabelle 1: Liste der verwendeten Katalysatoren, die Dotierung der A- bzw. B-Position ist durch farbliche Markierungen hervorgehoben.

Dotierung	ABO_3	
A-Position, wenig Ca	$La_{0,9}Ca_{0,1}FeO_3$	$Nd_{0,9}Ca_{0,1}FeO_3$
A-Position, mehr Ca	$La_{0,6}Ca_{0,4}FeO_3$	$Nd_{0,6}Ca_{0,4}FeO_3$
B-Position mit Ni	$Nd_{0,6}Ca_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_3$	
B-Position mit Co	$Nd_{0,6}Ca_{0,4}Fe_{0,9}Co_{0,1}O_3$	
Referenz: LSF	$La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$	

Lanthan und Neodym sind für diese Katalysatoren für die A-Position verwendet worden: Lanthan ist ein typisches Perovskitmaterial und Neodym wurde verwendet, da sich bei XPS-Analysen Signale mit dem später ebenfalls verwendeten Nickel nicht überlagern. Calcium ist das Dotierungselement für die A-Position, da es gegenüber dem häufig verwendeten Strontium eine höhere Stabilität aufweist. Außerdem entstehen durch die Dotierung mehr Fehlstellen, die die Ionenleitfähigkeit erhöhen und folglich die Exsolution erleichtern. Auf der B-Position befindet sich Eisen. Die strukturelle Stabilität eines Perovskits unter reduzierenden Bedingungen hängt stark vom Element auf dieser Position ab. Mit Eisen an dieser Position bilden sich stabile Perovskite, im Allgemeinen gilt hierbei für die Stabilität: $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$. (39) Gemeinsam mit Kobalt ist Nickel das Dotierungselement für die B-Position. Diese Dotierungselemente sollen unter reduzierenden Bedingungen zuerst an die Oberfläche gelangen und dort dann Nanopartikel bilden. Eine gleichzeitige Bildung von Eisenpartikeln kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

4.6 Berechnung der Aktivität

Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit war es, die verschiedenen Perovskitkatalysatoren hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und Selektivität zu testen und zu vergleichen. Klassischerweise wird die Performance von Katalysatoren mittels TOF (engl. Turn Over Frequency) bestimmt. Vereinfacht gesagt, handelt es sich bei der TOF um die Anzahl der katalytisch umgesetzten Moleküle pro aktivem Zentrum und Sekunde. Diese ist aber für die Perovskitmaterialien nicht zielführend. Die Oberfläche und die Anzahl der aktiven Zentren variieren stark durch die Exsolution und die Bildung von Fehlstellen an der Oberfläche. Während jeder Temperaturstufe ändert sich ihre Anzahl, weswegen eine andere Größe zum Vergleich herangezogen wurde: nämlich die spezifische Aktivität.

Dazu wurden BET-Oberflächen-Messungen (benannt nach den Entwicklern: Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller) durchgeführt, die Auskunft über die verfügbare Oberfläche in m^2/g geben. Es wurden Messungen sowohl vor als auch nach den Reaktionen durchgeführt, um eventuelle Veränderungen festzustellen. Messungen nach den katalytischen Versuchen waren jedoch problematisch. Bei diesen sind geringe Mengen an

Katalysator (wenige mg) verwendet worden, für eine reproduzierbare BET-Messung sind jedoch größere Mengen notwendig (ca. 1 g). Zusätzlich können Stücke der Glaswolle, die beim Versuch verwendet wird, mitgemessen werden und somit das Ergebnis verfälschen.

Aufgrund dieser Unsicherheiten wurde stets die BET-Oberfläche vor der Reaktion für alle folgenden Berechnungen herangezogen. Dadurch entstehen natürlich Ungenauigkeiten bei der Berechnung, da nicht bekannt ist, in welchem Maß sich die Oberfläche durch den Versuch verändert hat. In Tabelle 2 sind sämtliche gemessenen BET-Oberflächen aufgelistet.

Tabelle 2: BET-Oberflächen der untersuchten Katalysatoren vor den katalytischen Messungen.

Katalysator	BET [m ² /g]
La_{0,9}Ca_{0,1}FeO₃	3.77
La_{0,6}Ca_{0,4}FeO₃	2.76
Nd_{0,9}Ca_{0,1}FeO₃	2.22
Nd_{0,6}Ca_{0,4}FeO₃	1.43
Nd_{0,6}Ca_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O₃	3.40
Nd_{0,6}Ca_{0,4}Fe_{0,9}Co_{0,1}O₃	1.13
LSF	5.07

Da der Gasfluss der MFCs während der Reaktion bekannt war, konnte dieser von ml/min auf Mol/s umgerechnet werden. Unter der Annahme, dass es sich um ideale Gase handelt, kann man das molare Volumen eines idealen Gases zur Hilfe nehmen. Dieses beträgt bei 1,013 bar und Raumtemperatur (das ist auch die Temperatur, bei der die MFCs betrieben werden) 22,4654 Liter. Nach Gleichung 4 ergibt sich also:

$$\frac{ml}{min} * \frac{1}{60} = \frac{ml}{s} \rightarrow \frac{ml}{s} * \frac{1}{1000} = \frac{L}{s} \rightarrow \frac{L}{s} * \frac{1}{22,4654} \frac{Mol}{L} = \frac{Mol}{s}$$

(Gleichung 4)

Weiters waren die Einwaagen, sowie die ermittelten BET-Oberfläche der Proben bekannt. Dadurch erhält man durch Division die Oberfläche der eingewogenen Probe. Aus den entsprechenden Versuchen wurde der Umsatz berechnet, wodurch man dann mittels

Gleichung 5 zu einer „Spezifische Aktivität“ gelangt. Sie beschreibt, wie viele Mole Edukt pro Sekunde pro Quadratmeter Katalysatoroberfläche umgesetzt werden. Diese sollte für sämtliche Katalysatoren als Vergleichsgröße dienen. Dabei ist U der Umsatz in Prozent.

$$\frac{\text{Mol}}{\text{s}} * \frac{1}{\text{m}^2} * U = \frac{\text{Mol}}{\text{s} * \text{m}^2}$$

(Gleichung 5)

4.7 Allgemeiner Versuchsablauf der Katalysemessungen

Sowohl für die WGS- als auch für die r-WGS-Reaktion war der praktische Versuchsablauf bis auf kleine Unterschiede identisch. In einem ersten Schritt erfolgte immer eine Oxidation des verwendeten Katalysators. Diese diente dazu, eine möglichst definierte Ausgangslage für alle verwendeten Materialien zu erhalten, also einen möglichst vollständig oxidierten Katalysator, frei von Kohlenstoffverunreinigungen. Dazu wurde ein Sauerstofffluss von 12 ml/min eingestellt, bis der Reaktor mit Sauerstoff gespült war. Auf Grund des geringen Volumens der Leitungen sowie des Reaktors konnte der Reaktor rasch mit Sauerstoff gefüllt werden. Zusätzlich konnte der Fortschritt des Spülprozesses durch Detektion des Sauerstoffanteils im Gasgemisch mittels der GC verfolgt werden.

Sobald der Reaktor mit Sauerstoff gefüllt war, wurde die Heizung für den Reaktor eingeschaltet. Nachdem die Temperatur auf 600 °C gestiegen war, folgte ein halbstündiger isothermer Oxidationsschritt. Nach dem Abkühlen auf 300 °C und anschließendem Spülen der Leitungen mittels Argon wurden die Eduktgase in die Apparatur eingeleitet. Für die r-WGS-Reaktion waren dies jeweils 3,00 ml/min H₂ bzw. CO₂ und 6,00 ml/min Argon als Trägergas. Unter der Annahme idealer Gase ist das Verhältnis der Edukte somit 1:1, was für diese Reaktionen üblich ist. (40–42) Im Fall der WGS-Reaktion waren es 0,70 ml/min CO und 11,75 ml/min Argon, welches durch den Gasbefeuchter geleitet wurde. Wird das Argon bei Raumtemperatur befeuchtet, erhält man damit in etwa dieselben Partialdrücke von Wasser und CO im Reaktor.

Nachdem sich stabile Signale der Edukte im Gaschromatogramm eingestellt hatten, begann das Temperaturprogramm, welches mit bei einer Temperatur von 300 °C startete. Stündlich wurde die Temperatur in 100 °C Schritten bis auf 700 °C erhöht. Danach wurde die Heizung abgeschaltet, jedoch wurde die Messung mit der Micro-GC fortgesetzt. Nachdem keine oder kaum mehr Reaktionsprodukte detektiert werden konnten, wurde der Gasstrom für weitere 15–20 Minuten am Reaktor vorbei direkt in die Micro-GC geleitet. Dies diente dazu, den Edukt-Gasstrom unbeeinflusst zu messen, um dadurch später den Umsatz berechnen zu können.

Neben diesen Stufenversuchen wurden auch Dauerversuche bei konstanter Temperatur durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen blieben dabei gleich, nur wurde die Temperatur konstant auf 600°C gehalten. Der Oxidationsschritt zu Beginn blieb ebenso wie die darauf folgende Abkühlung auf 300 °C gleich. Nach Einleiten der Reaktionsgase erfolgte nach ca. einer halben Stunde das schnelle Aufheizen auf 600 °C. Ziel dieser Versuche war es, das Verhalten des jeweiligen Katalysators über längere Zeiträume zu beobachten. Mögliche Änderungen der Katalysatorperformance durch Aktivierungs- oder Deaktivierungsprozesse konnten so verfolgt werden.

Bei der Einwaage des Katalysators musste darauf geachtet werden, dass nicht zu viel in den Reaktor eingebracht wurde. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, muss vor allem bei höheren Temperaturen das thermodynamische Gleichgewicht berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 3.3.2). Ist man zu nahe am thermodynamisch höchstmöglichen Umsatz, beginnt die Rückreaktion eine wichtige Rolle zu spielen. Der Katalysator könnte theoretisch mehr umsetzen, ist aber thermodynamisch limitiert – daher werden falsche Werte für die spezifische Aktivität erhalten. Direkte Vergleiche sind nur möglich, wenn man weit genug vom Gleichgewicht entfernt ist.

Darüber hinaus ist eine Versuchsreihe mit den Katalysatoren $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$, $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ und $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$, durchgeführt worden, die sich um einen zusätzlichen Vorbehandlungsschritt unterschied: Um Nanopartikel auf der Perovskitoberfläche zu erhalten, wie es auch in den späteren in-situ NAP-XPS Versuchen geplant ist, wurde nach der Oxidation der Katalysator ca. eine Stunde lang unter Wasserstofffluss (10 ml/min – Temperaturen waren je nach Katalysator unterschiedlich ca. 600 °C) reduziert. Es hat sich aber herausgestellt, dass der Unterschied in der Aktivität relativ

gering war. Bzw. ist unklar, ob es überhaupt zur Exsolution gekommen ist. Daher wurden die anderen Katalysatoren diesbezüglich nicht mehr untersucht.

4.8 Blindtests

Vor den eigentlichen Versuchen erfolgte zuerst ein Blindtest für beide Reaktionen, um den Einfluss des Glasreaktors auf die Messungen zu bestimmen. Dabei waren alle Abläufe und Bedingungen gleich, allerdings befand sich lediglich die Glaswolle (ohne Glaswolle) im Reaktor. In Abbildung 13 ist das Resultat für die r-WGS-Reaktion und in Abbildung 14 für die WGS-Reaktion gezeigt. Die Molprozent der jeweiligen Gase sind gegen die Reaktionszeit aufgetragen, die Temperatur ist als zusätzliche Ordinate ebenfalls eingezeichnet.

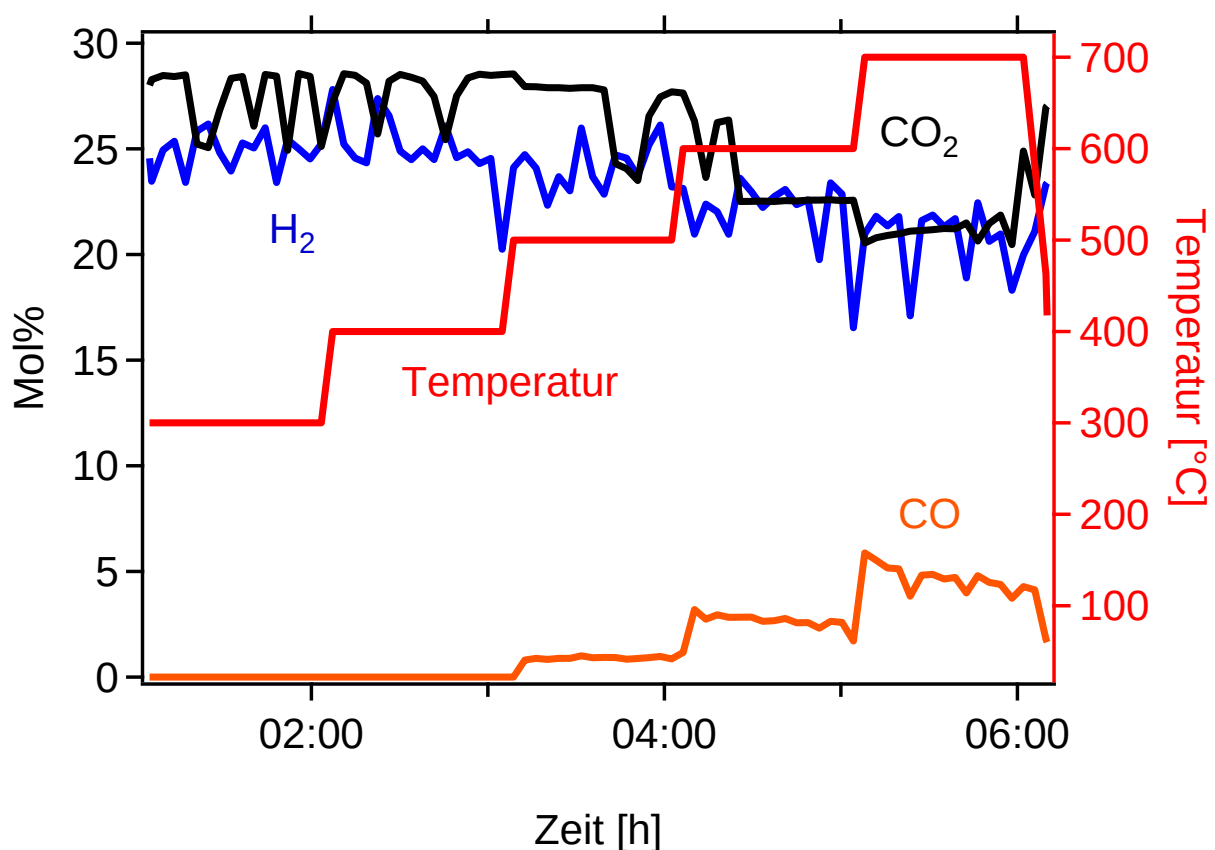


Abbildung 13: Blindversuch r-WGS-Reaktion – Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar. Ab 500 °C ist katalytische Aktivität zu erkennen, die ein Maximum bei 700 °C erreicht (ca. 5 % Umsatz). Die Aktivität ist auf den Temperatursensor zurückzuführen, der aus Nickel und Chrom besteht.

Gezeigt sind nur die Signale für H_2 , CO_2 und CO sowie der Temperaturverlauf, da das Signal für Wasser mit der Micro-GC nicht sinnvoll kalibriert werden konnte. Eine gewisse Aktivität (das Maximum liegt bei ca. 5 % CO bei 700 °C) konnte bei der r-WGS-Reaktion gemessen werden. Diese ist sehr wahrscheinlich auf das Thermoelement zurückzuführen, da dieses aus Nickel und Chrom besteht und somit die Reaktion ebenfalls katalysieren kann. Die Glaswolle spielt in diesem Fall vermutlich keine Rolle.

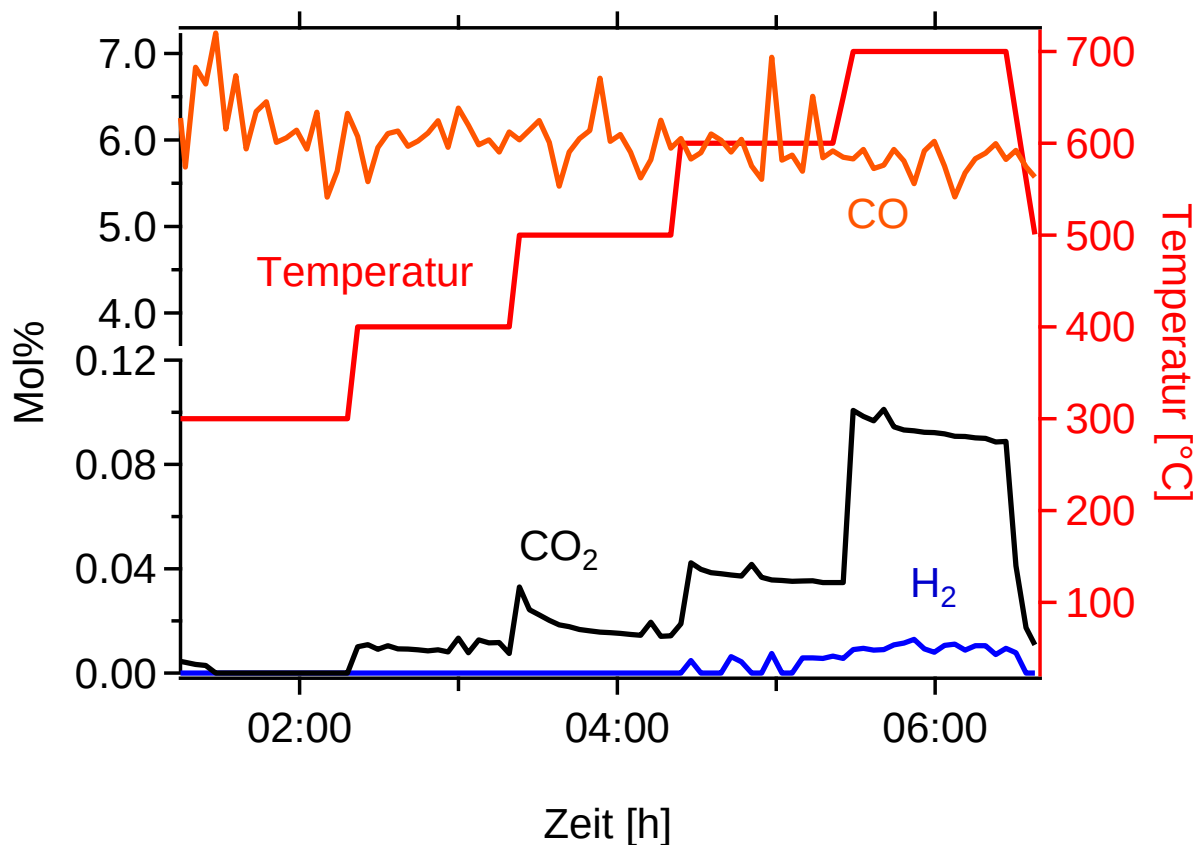


Abbildung 14: Blindversuch WGS-Reaktion – Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO , 11,65 ml/min Ar – durch den mit Wasser gefüllten Gasbefeuchter geleitet. Wenig Aktivität wurde gemessen, die höchste bei 700 °C für CO_2 mit 0,1 Mol% und für H_2 mit ca. 0,01 Mol%. Zu beachten ist, dass die Ordinate geteilt ist, was zur besseren Darstellung dient, da die Signale sehr gering waren.

Bei der WGS-Reaktion hingegen ist über den gesamten Temperaturbereich kaum Aktivität festzustellen. Es entsteht nur zwischen 600 und 700 °C eine sehr geringe Menge an Reaktionsprodukten. Die Menge an CO_2 beläuft sich bei 600 °C auf 0,04 % und bei 700 °C auf 0,1 %; analog wurden für H_2 0,003 % bei 600 °C und 0,01 % bei 700 °C gefunden. Die Blindwerte wurden in weiterer Folge von den errechneten spezifischen Aktivitäten abgezogen.

5. Katalytische Resultate

5.2 Reverse Wassergas-Shift-Reaktion

Alle Versuche wurden nach demselben Schema durchgeführt und alle getesteten Materialien waren katalytisch aktiv. Nur hinsichtlich ihrer Umsätze unterschieden sich die Ergebnisse, daher werden in diesem Kapitel nur zwei Einzelmessungen exemplarisch vollständig gezeigt. Diese sind in Abbildung 15 ($\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$) und Abbildung 16 ($\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$) zu sehen. Alle anderen Messergebnisse sind im Anhang aufgelistet.

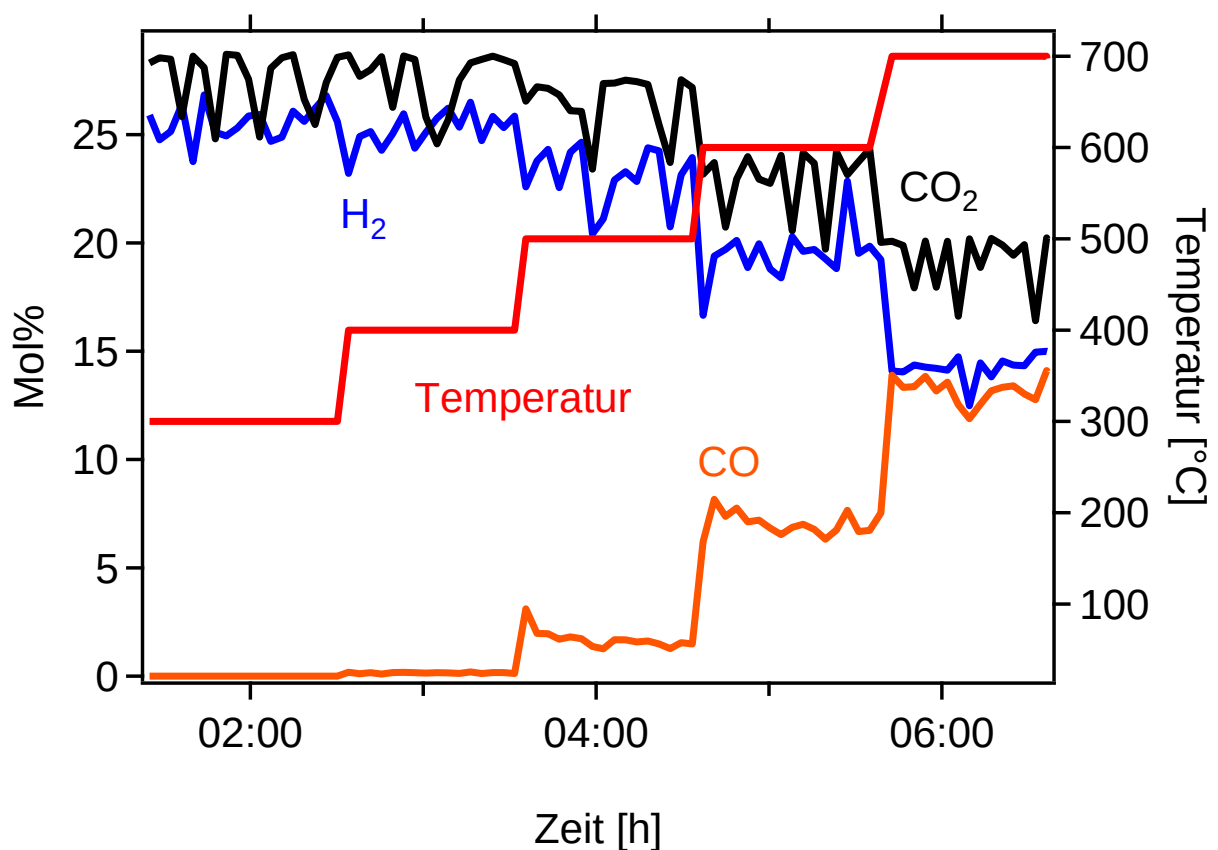


Abbildung 15: r-WGS-Stufenversuch für $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ – Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar. Keine Aktivität bei 300 °C gemessen, CO-Entstehung beginnt bei 400 °C. Danach zeigt das CO Signal einen stufenförmigen Verlauf der dem Temperaturprofil folgt. Bei 600 °C entstehen ca. 7 Mol%, die höchste Aktivität ist bei 700 °C mit ca. 14 Mol%. Analog verlaufen CO_2 und H_2 mit der Temperatur fallend.

Zu sehen ist der stufenförmige Verlauf der CO-Entwicklung zu sehen, der den Temperaturstufen folgt. Lediglich bei 300 °C ist keine Aktivität festzustellen. Entgegengesetzt verlaufen die CO₂- und H₂-Signale, die mit steigender Temperatur stufenförmig abfallen. Dieser Verlauf war für alle gemessenen Katalysatoren gleich. Bei 700 °C wurde stets der höchste Umsatz gemessen, was thermodynamisch auch erwartet wird.

Auffällig ist auch, dass die Massenbilanz nicht ganz erfüllt ist. Die Menge, die an CO gemessen wurde, entspricht nicht genau dem CO₂-Verbrauch. Außer CO entstehen bei den Versuchen keine anderen kohlenstoffhaltigen Produkte (es traten keine weiteren Signale in der Micro-GC auf). Als einzige andere Möglichkeiten bleiben noch die Abscheidung von Kohlenstoff am Katalysator (das müsste bei derart langen Versuchen allerdings optisch sichtbar sein), oder Ungenauigkeiten bei der Kalibration bzw. bei der Detektion/Peakauswertung der Micro-GC. Wie bereits in Abschnitt 4.4 erwähnt wurde die Kalibration bedingt durch die vorhandenen Kalibrationsgase eher für niedrige Konzentrationsbereiche erstellt (1–5 Mol %). Die Signale, wie in den vorherigen Abbildungen ersichtlich, liegen in einem deutlich höheren Bereich.

Es gibt nun zwei Möglichkeiten, den Umsatz zu berechnen: Entweder mithilfe der CO-Entstehung oder durch den Verbrauch an CO₂/H₂. Verwendet wurde die CO-Entstehung, da es sich hier um das Produkt handelt und Nebenreaktionen ausgeschlossen werden können. Zusätzlich ist die Kalibration für niedrige Konzentrationen für diese Variante besser geeignet.

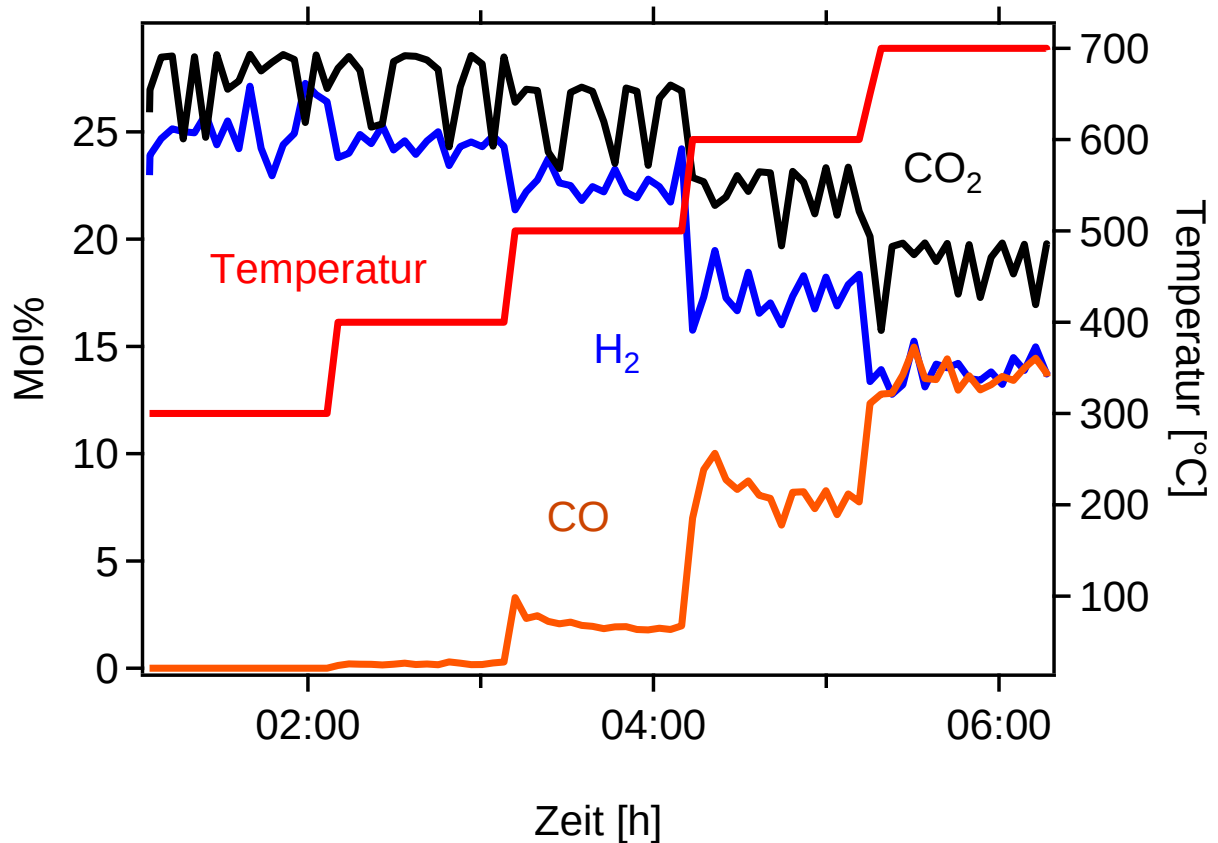


Abbildung 16: r-WGS-Stufenversuch für $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ – Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar. Keine Aktivität bei 300 °C gemessen, CO-Entstehung beginnt bei 400 °C. Danach hat das CO-Signal einen stufenförmigen Verlauf, der dem Temperaturprofil folgt. Bei 600 °C entstehen ca. 8 Mol%, die höchste Aktivität ist bei 700 °C mit ca. 15 Mol%. Analog verlaufen CO_2 und H_2 mit der Temperatur fallend.

Anhand dieser beiden Beispiele soll auch demonstriert werden, wie sehr sich die Berechnung der spezifischen Aktivität (siehe Abschnitt 4.6) auf den Vergleich der Katalysatoren auswirkt. Trotz des ähnlichen Verlaufs der Messsignale (bei 600 °C: ca. 8 Mol% für $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ und ca. 7 Mol% für $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$) unterscheiden sich die Katalysatoren in der Aktivität deutlich: Bei dem Vergleich von Abbildung 15 und Abbildung 16 könnte man fälschlicherweise schlussfolgern, dass $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ der aktivere Katalysator ist, da das CO-Signal geringfügig höher ist. Berechnet man jedoch die auf die Oberfläche bezogene Aktivität, stellt sich heraus, dass $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ bei 600 °C fast doppelt so aktiv ist. Dabei erreicht dieser Katalysator eine spezifische Aktivität von $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/m}^2\text{s}$, während $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ lediglich einen Wert von $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/m}^2\text{s}$ aufweist.

Bei Vergleichen von Katalysatoren ist es also besser, sich auf die spezifischen Aktivitäten zu beziehen. Für einen besseren Überblick sind in Abbildung 17 für alle Katalysatoren die spezifischen Aktivitäten aller Temperaturstufen zusammengefasst. Gezeigt ist hier nur die CO Produktion, da ansonsten der Graph zu unübersichtlich wird.

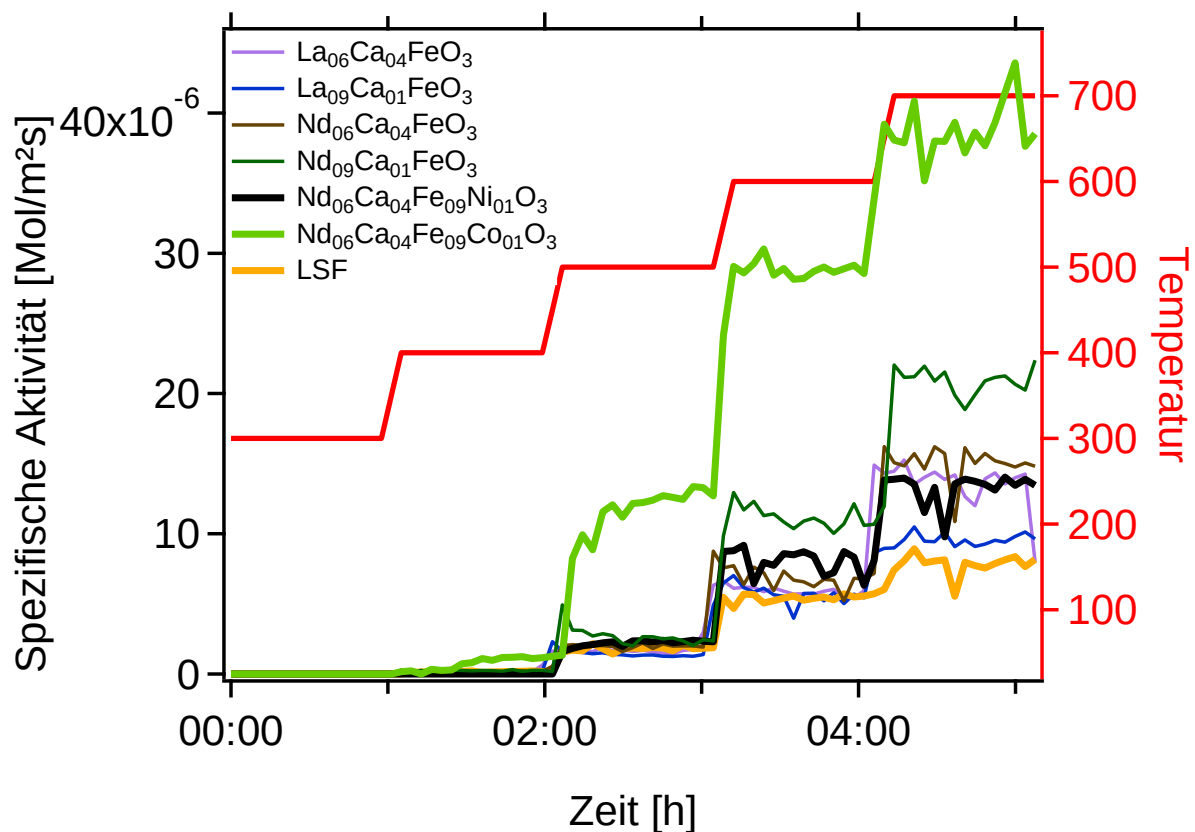


Abbildung 17: Vergleich der spezifischen Aktivität aller Katalysatoren bei den jeweiligen Reaktions-temperaturen. Der dotierte Katalysator $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ zeigt mit Abstand die höchste Aktivität. Die Dotierung mit Nickel hat hingegen wenig Einfluss auf die Aktivität. Als Referenzmaterial wurde LSF gemessen, welches vergleichsweise niedrige Aktivität besitzt.

Zu erkennen ist, dass es bis 400–500 °C nur geringe Unterschiede in der Aktivität gibt, nur $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ sticht schon bei 400 °C heraus. Mit höherer Temperatur werden die Unterschiede in der Aktivität im Allgemeinen höher. $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ bleibt auch hier weiterhin der aktivste Katalysator. Der zusätzlich mit Nickel dotierte Katalysator hat keine signifikant erhöhte Aktivität für die r-WGS-Reaktion. Verglichen mit $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$ ist dieser in etwa gleich aktiv. Die Referenzprobe LSF hat eine vergleichsweise niedrige Aktivität.

Wie schon Im Abschnitt 3.3.2 erwähnt wurde, ist die Aktivität bei 600 °C für den Vergleich die interessanteste. Zusammenfassend lässt sich aus Abbildung 17 dazu sagen, dass die Proben mit Neodym am A-Platz höhere Aktivitäten zeigen als die mit Lanthan, wobei die Dotierung mit Calcium einen unterschiedlichen Effekt hat. Im Fall von Neodym wirkt sich eine geringere Dotierung positiv auf die Aktivität aus und bei Lanthan eine höhere.

Während allen Messungen wurde auch darauf geachtet, ob sich Nebenprodukte bei der r-WGS-Reaktion gebildet haben. Es konnten jedoch bei keinem der Katalysatoren Nebenprodukte festgestellt werden (wenn welche auftreten sollten, dann in Mengen unterhalb des Detektionslimits der Micro-GC). Methan oder Methanol wären als Nebenprodukte naheliegend, da bei der Synthese dieselben Edukte verwendet werden ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$; z.B. beim Sabatier-Prozess). Die Synthesen der beiden Stoffe finden jedoch unter wesentlich höheren Drücken statt (teilweise bis zu hundert Bar oder mehr (43–46)), was mit dem verwendeten Reaktorsystem nicht möglich ist. Außerdem werden auch andere Katalysatoren verwendet. Im Gegensatz zu Methan wurde die Micro-GC nicht auf Methanol kalibriert, jedoch wurde die Retentionszeit sowie jene Säule festgestellt, mit der es detektiert werden könnte. Dazu wurde Methanol in den Gasbefeuchter eingefüllt und mit Argon durch den Reaktor gespült (analog zur Wasserkalibration für die WGS-Reaktion). Dadurch wurde zumindest eine qualitative Bestimmung möglich.

Da sonst auch keine anderen Moleküle detektiert wurden, kann man aus den vorliegenden Daten die Schlussfolgerung ziehen, dass die Selektivität hier komplett bei den gewünschten Produkten CO und Wasser lag.

5.2.1 Exsolution unter Reaktionsbedingungen

Um der besonders hohen Aktivität des mit Kobalt dotierten Perovskits auf den Grund zu gehen, wurden zusätzliche Analysen durchgeführt. Die Oberflächenmorphologie wurde mittels SEM untersucht und zur Analyse der Struktur wurden XRD-Messungen durchgeführt. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Exsolution von Nanopartikeln für die verbesserte Aktivität verantwortlich war.

SEM-Bilder zeigen vor und nach der r-WGS-Reaktion deutliche Unterschiede. Während vor der Reaktion die Oberfläche relativ glatt aussieht (siehe Abbildung 18), zeigen sich nach der Reaktion (siehe Abbildung 19) zwei verschiedene Arten von Partikeln auf dem Katalysator. Die erste Art (in der Abbildung größer und dunkler erscheinend), konnte als CaCO_3 identifiziert werden. EDX-Messungen haben gezeigt, dass im Bereich dieser Partikel die Konzentration an Calcium und Kohlenstoff wesentlich höher ist als in unmittelbarer Umgebung der Partikel. Zudem haben operando-XRD-Messungen (siehe Abbildung 20) sowie XRD-Messungen nach erfolgter Reaktion (siehe Abbildung 24) die Anwesenheit von CaCO_3 in der Probe bestätigt.

Die andere Art sind die wesentlich kleineren und heller erscheinenden Partikel, die für die Katalyse von wesentlich größerer Bedeutung sind. Ihre Größe war nicht ausreichend, um mit EDX-Mapping Unterschiede zur Umgebung zu erkennen. Operando-XRD-Messungen konnten jedoch zeigen, dass sich metallisches Kobalt bzw. Eisen gebildet hat. CoO könnte eventuell ebenfalls vorhanden sein, jedoch gab es Überlagerungen mit Signalen vom Perovskit und CaCO_3 . Da sonst keine Peaks im Diffraktogramm und keine weiteren Änderungen im SEM erkennbar sind, können diese den kleineren Partikeln zugeordnet werden. Kobalt und Eisen sind beide kubisch innenzentriert und haben im Diffraktogramm an derselben Position einen Reflex und können leider mittels XRD nicht unterschieden werden. Die stark erhöhte Aktivität könnte durch die zusätzliche Anwesenheit von Kobalt erklärt werden. Ein weiteres Indiz, das für Kobalt spricht, ist, dass in XRD-Messungen der $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$ Probe nach der r-WGS-Reaktion (bis auf Kobalt gleiche Zusammensetzung) keine entsprechenden Reflexe gemessen wurden (und auch in den Katalysagemessungen ist das Material ohne Kobalt wesentlich weniger aktiv).

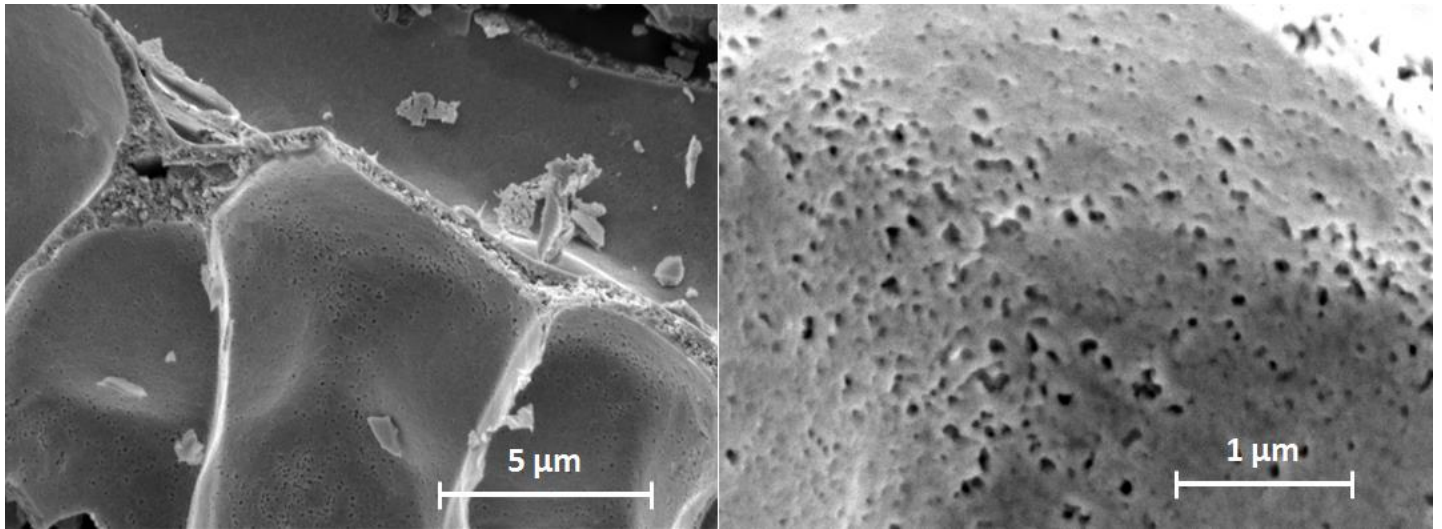


Abbildung 18: SEM Aufnahmen von $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ vor der Reaktion. Links: Niedrige Vergrößerung mit deutlich sichtbaren porösen Wänden, die durch die Synthese bedingt sind. Rechts: selbe Probe wie links nur mit stärkerer Vergrößerung, die Oberfläche ist, abgesehen der zahlreichen Löcher, relativ glatt.

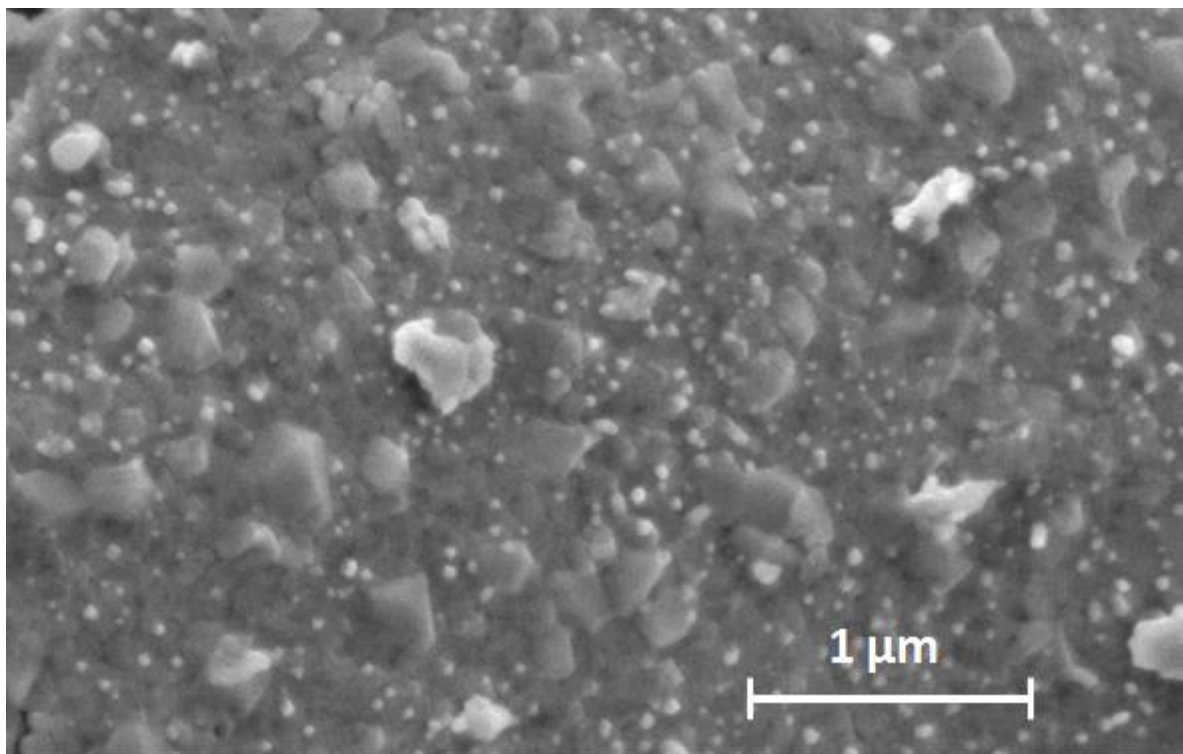


Abbildung 19: SEM Aufnahme von $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ nach r-WGS Reaktion bei 300-700 °C. Die Aufnahme hat dieselbe Vergrößerung wie das rechte Bild in Abbildung 18. Erkennbar sind zwei deutliche Veränderungen einerseits – große dunklere Kristallite (CaCO_3) sowie kleinere hellere Partikel (CoO bzw. Fe/Co).

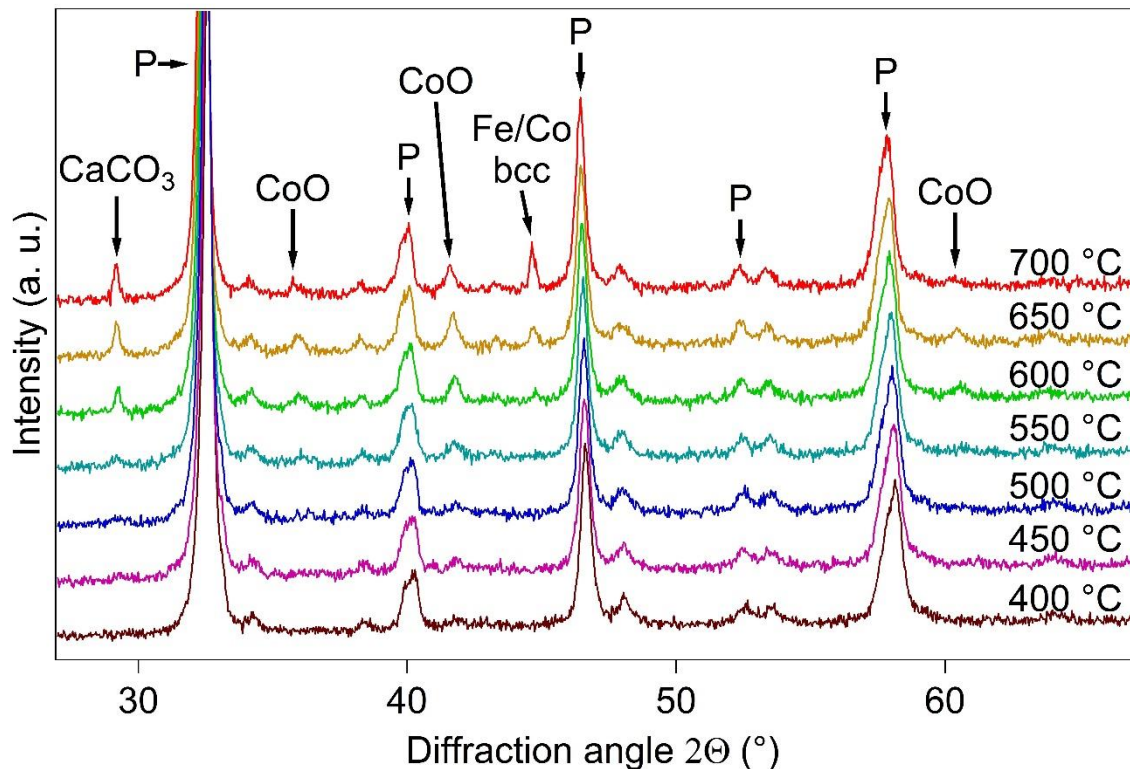


Abbildung 20: Operando XRD-Messungen von $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ unter r-WGS-Reaktionsbedingungen von 400-700 °C. Erkennbar ist die Bildung von CaCO_3 , CoO sowie einer bcc Fe/Co Phase bei höheren Temperaturen. Signale, die mit P markiert sind, gehören zum Perovskitgitter, bei dem CoO Peak bei etwa 36° könnte es sich jedoch auch um Überlagerungen mit CaCO_3 handeln. Das Signal bei ca. 61° könnte ein Hinweis für CoO sein, andererseits zeigt $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$ in Abbildung 21 ebenfalls ein schwaches aber ähnliches Signal, obwohl diese Probe kein Kobalt enthält.

Die erwähnten XRD-Messungen der Proben vor und nach der r-WGS-Reaktion haben die Bildung von CaCO_3 sowie in manchen Fällen das Auftreten von Metallpartikeln bestätigt. Die Entstehung von CaCO_3 konnte für alle Katalysatoren, die stärker mit Calcium dotiert waren, beobachtet werden. Am Beispiel von $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$ (Abbildung 21) oder $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$ (Abbildung 22) ist dies gezeigt. Für $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$ (siehe Anhang Abbildung 62) konnten dieselben CaCO_3 -Strukturen beobachtet werden wie für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$. Da sich mehr Calcium im Katalysator befindet, ist diese Entwicklung auch zu erwarten. Für die am A-Platz geringer dotierten Proben ist keine für die XRD sichtbare Menge an CaCO_3 gebildet worden (beispielsweise siehe Abbildung 21). CaCO_3 ist katalytisch nicht aktiv. Daher wäre es generell von Vorteil dessen Bildung zu vermeiden, da es aktive Stellen auf der Oberfläche blockiert und damit die Gesamtperformance des Katalysators beeinträchtigt. Die Perovskite, bei denen keine CaCO_3 -Bildung festgestellt wurde, könnten daher für zukünftige Versuche, bei denen auch die B-Position dotiert wird, besser geeignet sein.

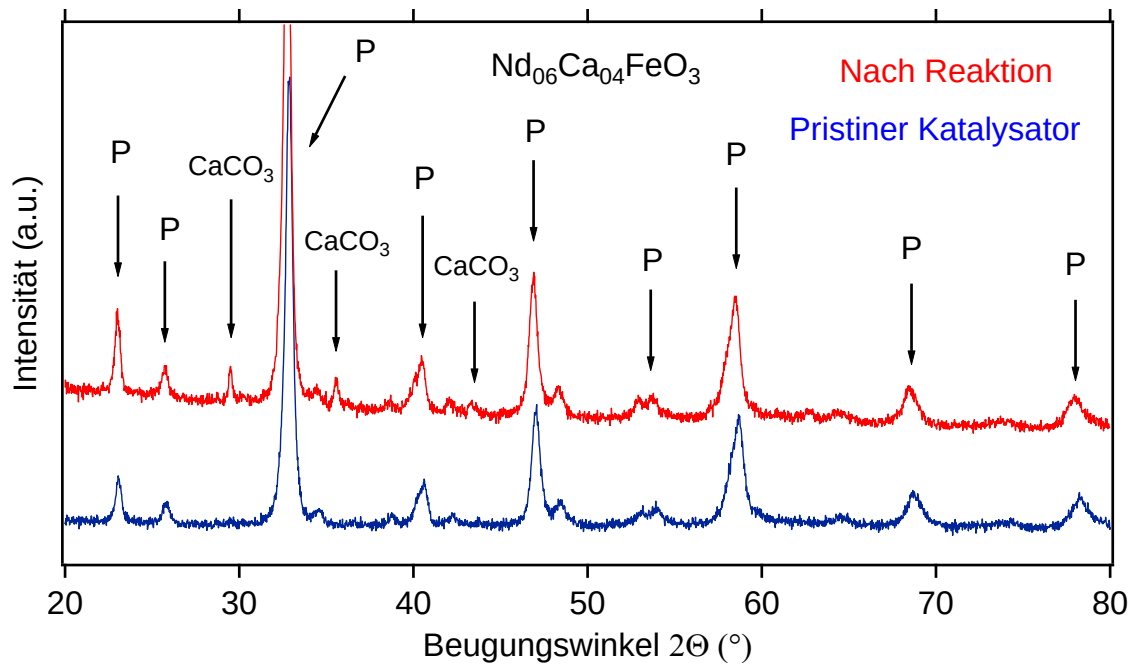


Abbildung 21: XRD-Messung vor und nach der r-WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ – Blau: Frischer Katalysator nach Synthese und Kalzinieren; Rot: nach katalytischer r-WGS-Reaktion; P: Perovskitgitter. Die Reflexe nach der Reaktion bei 29,5°, 36° und 43° können dem CaCO_3 zugeordnet werden.

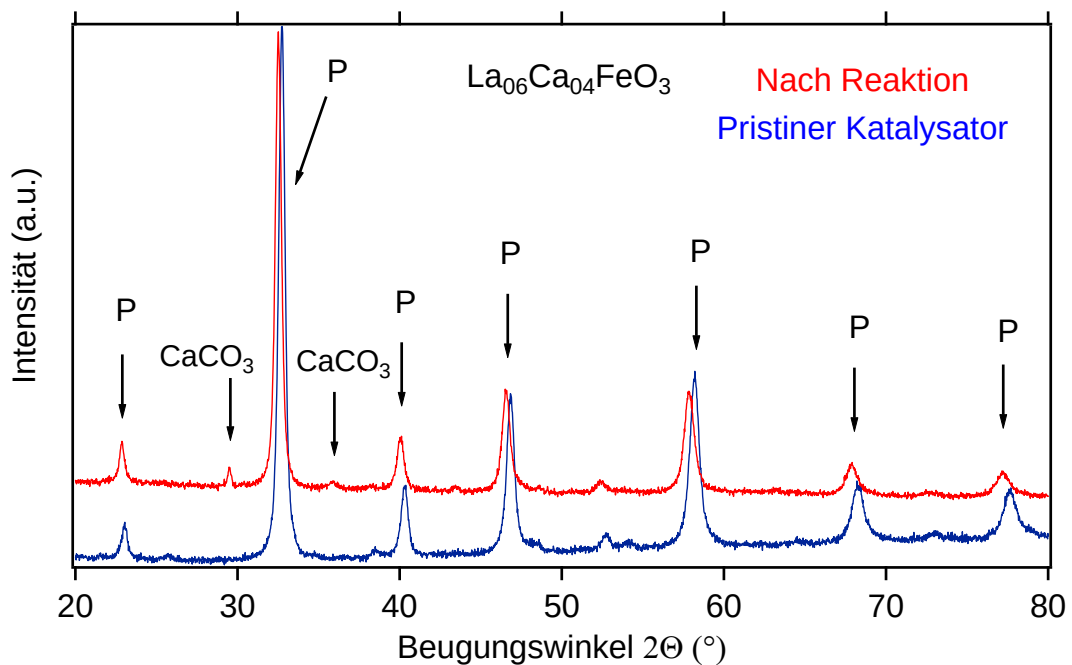


Abbildung 22: XRD-Messung vor und nach der r-WGS-Reaktion für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ – Blau: Frischer Katalysator nach Synthese und Kalzinieren; Rot: nach katalytischer r-WGS-Reaktion; P: Perovskitgitter. Reflexe nach der Reaktion bei 29,5° und 36° können CaCO_3 zugeordnet werden. Die Signale nach der Reaktion sind zu kleineren Beugungswinkeln hin verschoben.

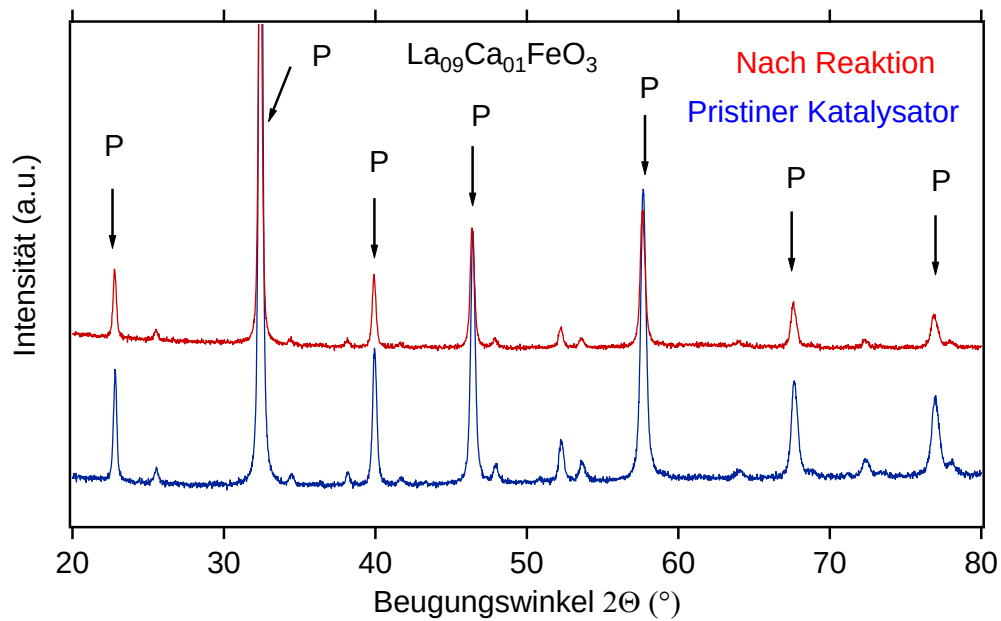


Abbildung 23: XRD-Messung vor und nach der r-WGS-Reaktion für $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ – Blau: Frischer Katalysator nach Synthese und Kalzinieren; Rot: nach katalytischer r-WGS-Reaktion; P: Perovskitgitter. Es sind keine Änderungen bei der Zusammensetzung der Probe nach der Reaktion erkennbar.

Um die Änderungen für das Co-dotierte Material noch einmal separat zu veranschaulichen, sind XRD-Spektren für das frische Material und für den Katalysator nach der Reaktion in Abbildung 24 erneut dargestellt.

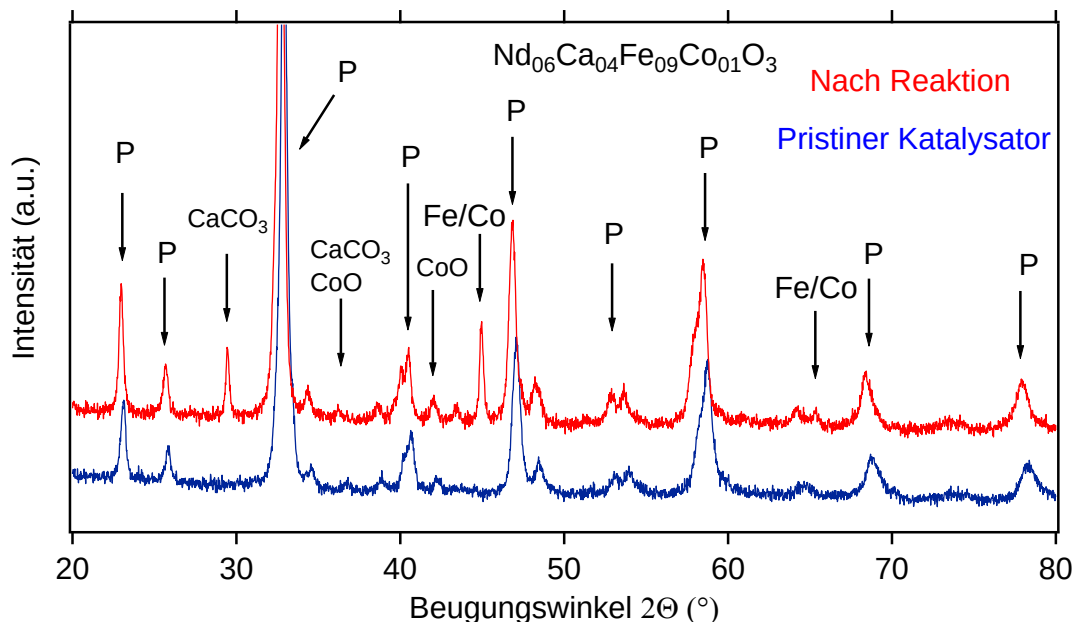


Abbildung 24: XRD-Messung für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ – Blau: Frischer Katalysator nach Synthese und Kalzinieren; Rot: nach katalytischer r-WGS-Reaktion; P: Perovskitgitter. Die Reflexe nach der Reaktion bei $29,5^\circ$ und 36° können CaCO_3 zugeordnet werden. Ein Fe- bzw. Co-Reflex ist bei 45° und $65,5^\circ$ zu sehen. CoO ist eventuell bei 36° zu sehen, hier gibt es aber eine Überlagerung mit CaCO_3 . Bei 42° liegt ebenfalls ein möglicher Peak des CoO , hier kommt es aber zur Überlagerung mit dem Perovskit.

In Abbildung 25 sind die XRD-Messungen für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ gezeigt. Hier sind sogar vor der Reaktion für einen Perovskit untypische Reflexe zu sehen, nämlich von NiO. Dies deutet darauf hin, dass sich das vorhandene Nickel nicht vollständig im Perovskit lösen kann und eine zweite Phase bildet. Eventuell könnte eine Erniedrigung des Nickelanteils dieses Problem beheben. An dieser Stelle sei noch einmal auf Gleichung 1 in Abschnitt 3.2 verwiesen. Nach der Reaktion verschwinden die NiO-Reflexe und Reflexe von metallischem Nickel werden sichtbar. In diesem Fall sind Aussagen über die Zusammensetzung eindeutig: Weil das Signal bei einem niedrigeren Beugungswinkel als Eisen liegt, nämlich 44° , lässt es sich eindeutig Nickel zuordnen. Eisen bzw. Kobalt befindet sich bei 45° , wie in Abbildung 24 zu sehen ist. Durch die reduzierenden Verhältnisse bei der Reaktion entsteht das metallische Nickel aus NiO. Exsolution wäre zwar auch eine Möglichkeit für die Ni-Bildung, allerdings können beide Möglichkeiten an dieser Stelle nicht voneinander unterschieden werden. Ebenfalls kommt es erneut zur Bildung von CaCO_3 .

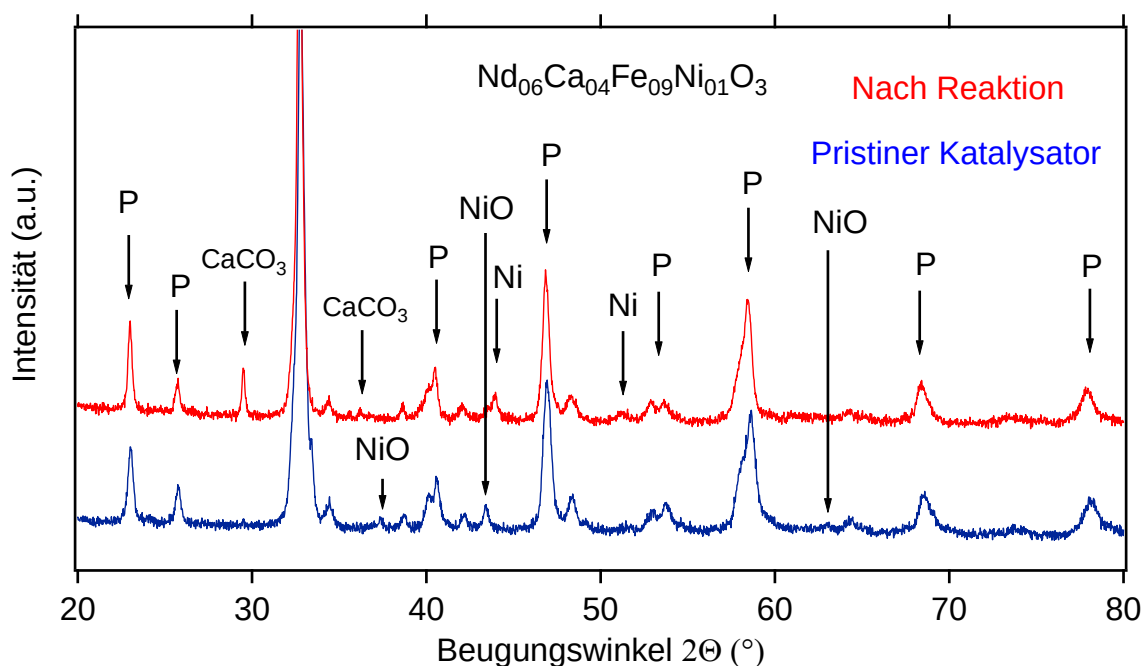


Abbildung 25: XRD Messungen für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ – Blau: Frischer Katalysator nach Synthese und Kalzinieren; Rot: nach katalytischer r-WGS-Reaktion, P: Perovskitgitter. Vor der Reaktion ist NiO im Katalysator enthalten (Reflexe bei $37,5^\circ$, $43,5^\circ$ und 63°), nach der r-WGS-Reaktion hat sich metallisches Nickel (44° und $51,5^\circ$) und CaCO_3 ($29,5^\circ$ und 36°) gebildet.

Auffällig ist in den XRD-Spektren auch eine Verschiebung der Reflexe zu höheren Beugungswinkeln, wie in Abbildung 22 zu erkennen ist. Dies würde auf eine Verkleinerung der Einheitszelle hindeuten. Dafür kann es mehrere Gründe geben: Die Bildung von CaCO_3 führt zu einer Veränderung der Perovskitstruktur, wodurch eine Verzerrung auftreten kann. Vermutlich ist hier dieser Einfluss aber geringer. In manchen Fällen kommt es zur Bildung von CaCO_3 , ohne dass es zu einer Verschiebung von Reflexen kommt (z.B. $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3 \rightarrow$ siehe Anhang Abbildung 60). Perovskite mit 40 % Dotierung auf der A-Position zeigen alle eine leichte Verschiebung von Reflexen nach der r-WGS-Reaktion. Exsolution könnte dieses Verhalten erklären. Die Sauerstofffehlstellen haben massiven Einfluss auf die Gitterstruktur. Die Änderung der Konzentration dieser Fehlstellen kann zu einer Expansion oder Kontraktion des Gitters führen. Dabei ist es möglich, dass die gebildeten Partikel so klein sind, dass sie vom XRD nicht erfasst werden. Das könnte die Verschiebung auch ohne gemessene Metallpartikel erklären. Einzig für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ findet trotz CaCO_3 und Nickelbildung keine Verschiebung statt. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die Reduktion von NiO und nicht die Exsolution für die Nickelbildung verantwortlich ist.

5.2.2 XPS-Analyse

XPS-Messungen der Katalysatoren vor und nach den Reaktionen konnten ergänzende Informationen zur XRD-Analyse liefern. Für die Untersuchungen wurde primäre Röntgenstrahlung einer Al- K_α -Quelle bei 1486,61 eV verwendet. Für die zusätzlich auf der B-Position dotierten Proben, wurden auch Messungen mit Mg- K_α bei 1253,6 eV durchgeführt. Grund dafür ist die Überlagerung von einem Eisen-Auger-Peak (783 eV) und dem Kobalt $2p_{1/2}$ -Peak bei 793 eV sowie dem $2p_{3/2}$ -Peak bei 778 eV. Die folgenden XPS-Spektren von Abbildung 26 bis Abbildung 29 stammen von $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$. Für die anderen Katalysatoren waren die Resultate, sofern nicht anders erwähnt, ähnlich und sind deshalb hier nicht gezeigt.

Die Bildung von CaCO_3 konnte hier für Katalysatoren, die mit 40 % Calcium am A-Platz dotiert waren, bestätigt werden. Es sind sowohl Änderungen im Kohlenstoff- als auch im Calciumsignal festgestellt worden. Abbildung 26 zeigt den direkten Vergleich des C1s-Signals

vor und nach der Reaktion. Um die Aufladung der Probe zu korrigieren, wurde als Referenzpunkt graphitischer Kohlenstoff bei 248,8 eV gewählt, welcher in Abbildung 26 zu sehen ist. Ein zweiter Peak ist bei 288,5 eV zu sehen, der einer C-O-Bindung zugeordnet werden kann. Letzterer wird nach der Reaktion größer und verschiebt sich zu höherer Bindungsenergie (289,1 eV), was mit der Bildung von Carbonaten einhergeht (47). Nach der Reaktion ist ein zusätzliches Signal bei niedrigeren Energien zu sehen. Dieses könnte einem Carbid zugeordnet werden und von CaC_2 stammen. Das Peak-Fitting ist in Abbildung 27 noch einmal separat dargestellt.

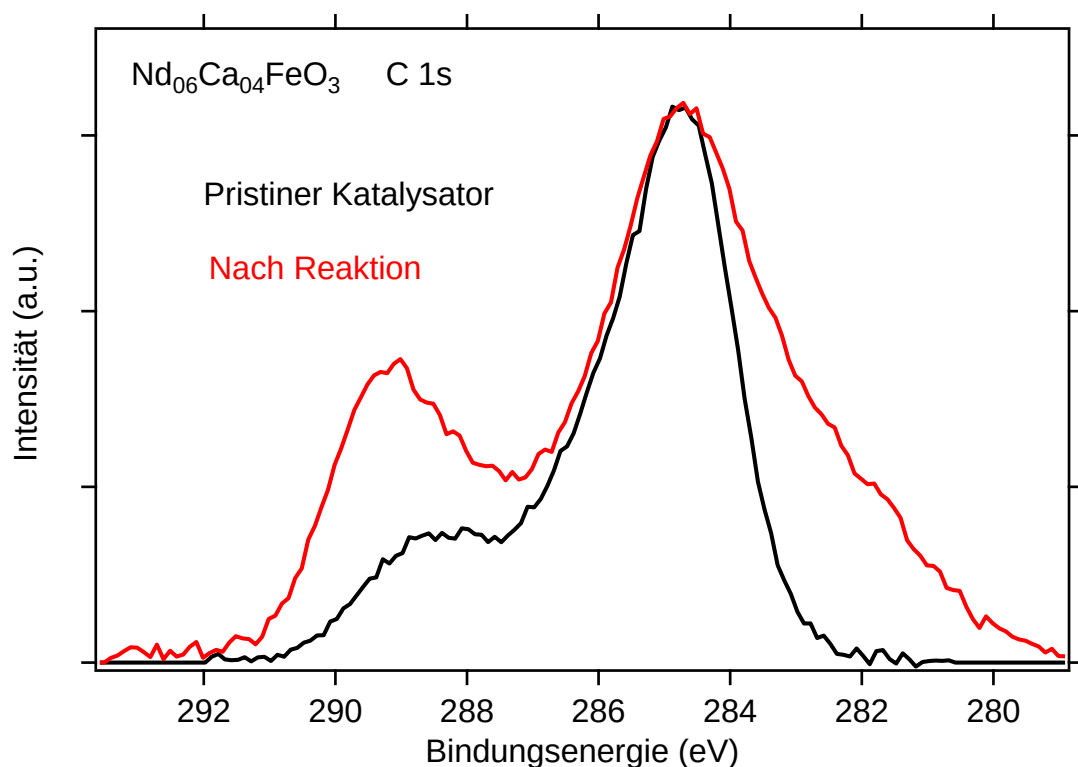


Abbildung 26: XPS-Messung von C1s von $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ vor und nach der r-WGS-Reaktion verglichen; Schwarz: Frischer Katalysator; Rot: Nach Reaktion. Gemessen mit $\text{Al-K}\alpha$ -Quelle bei 1486,61 eV.

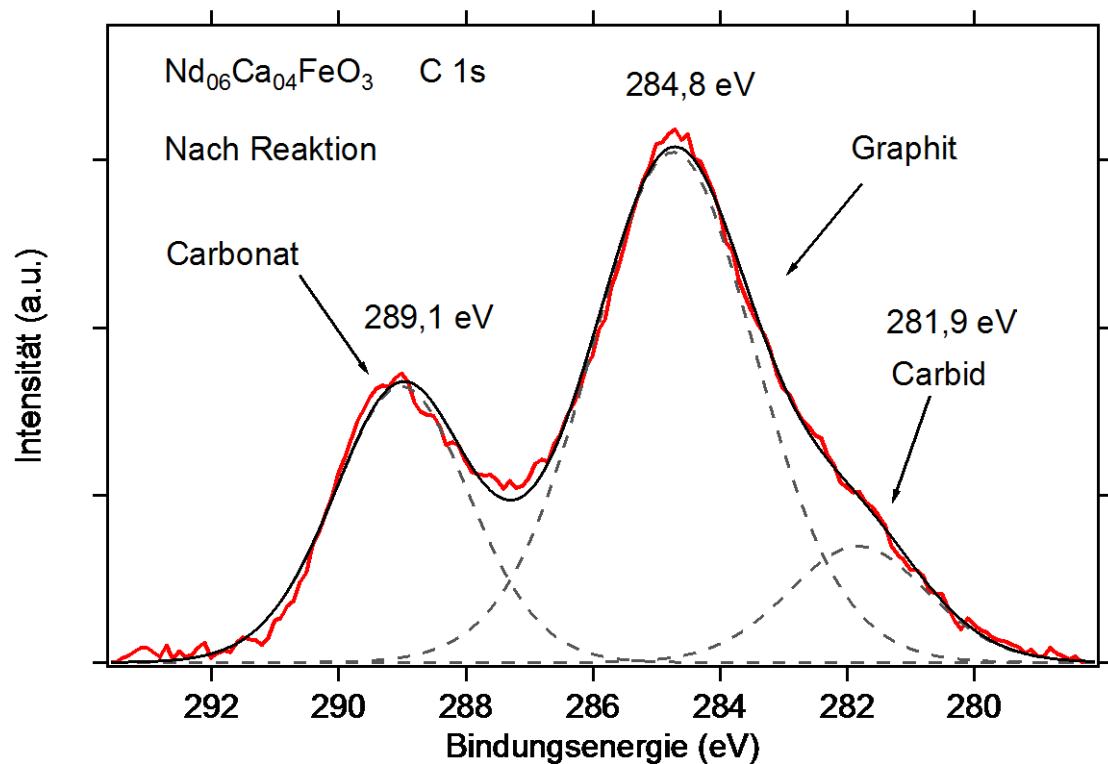


Abbildung 27: Peak-Fitting für C1s Signal nach der Reaktion. Eingezeichnet ist Graphit, Carbid und Carbonat. Gemessen mit Al- K_{α} -Quelle bei 1486,61 eV.

In Abbildung 28 ist das Ca2p XPS-Signal vor und nach r-WGS-Reaktion zu sehen, das auch hier eine deutliche Verschiebung zu höheren Bindungsenergien nach der Reaktion zeigt. Dies ist wiederum durch die Bildung von CaCO_3 zu erklären. Die Schulter bei niedrigeren Bindungsenergien nach dem Versuch stammt vom Calcium, das sich noch im Perovskit-Gitter befindet. Das direkt auf der Oberfläche gebildete CaCO_3 liefert jedoch ein stärkeres Signal. Für die Proben mit 10 % Calcium auf dem A-Platz sind die Signale zu schwach, um eindeutige Aussagen aus den XPS-Spektren ableiten zu können.

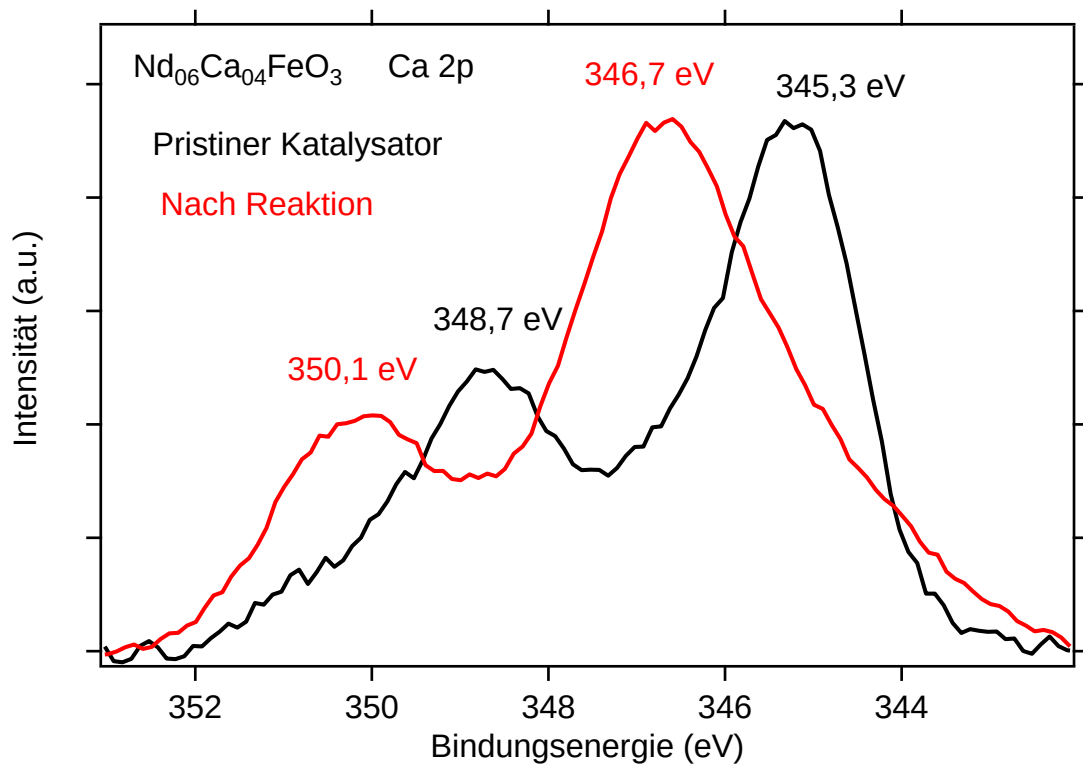


Abbildung 28: XPS-Messung von $\text{Ca}2p_{1/2}$ - und $\text{Ca}2p_{3/2}$ -Signalen von $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$ vor und nach der Reaktion im Vergleich – Schwarz: Frischer Katalysator; Rot: nach der r-WGS-Reaktion. Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien ist klar ersichtlich, gemessen wurde mit $\text{Al-K}\alpha$ -Quelle bei 1486,61 eV.

Außerdem konnte die Bildung von metallischem Eisen mittels XPS nachgewiesen werden. In Abbildung 29 sind die $\text{Fe}2p$ Signale vor und nach dem katalytischen Versuch gezeigt. Sowohl eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien (für $\text{Fe}2p_{3/2}$ von 709,7 eV nach 709,3 eV) als auch Peakverbreiterung ist zu erkennen. Diese Verbreiterung beider Peaks kann durch die Anwesenheit von metallischem Eisen (als zusätzliche Komponente), welches Signale bei niedrigeren Bindungsenergien (706,8 eV und 719,8 eV (48)) aufweist, erklärt werden. Rechts neben dem $\text{Fe}2p_{1/2}$ - Peak befindet sich noch ein zusätzliches Signal, welches ein Satellit vom höherwertigen Eisen aus dem Perovskit-Gitter ist. Bei dem frischen Katalysator ist es besser zu erkennen, da es nach der Reaktion eine Überlagerung mit dem $\text{Fe}2p_{1/2}$ - Signal gibt.

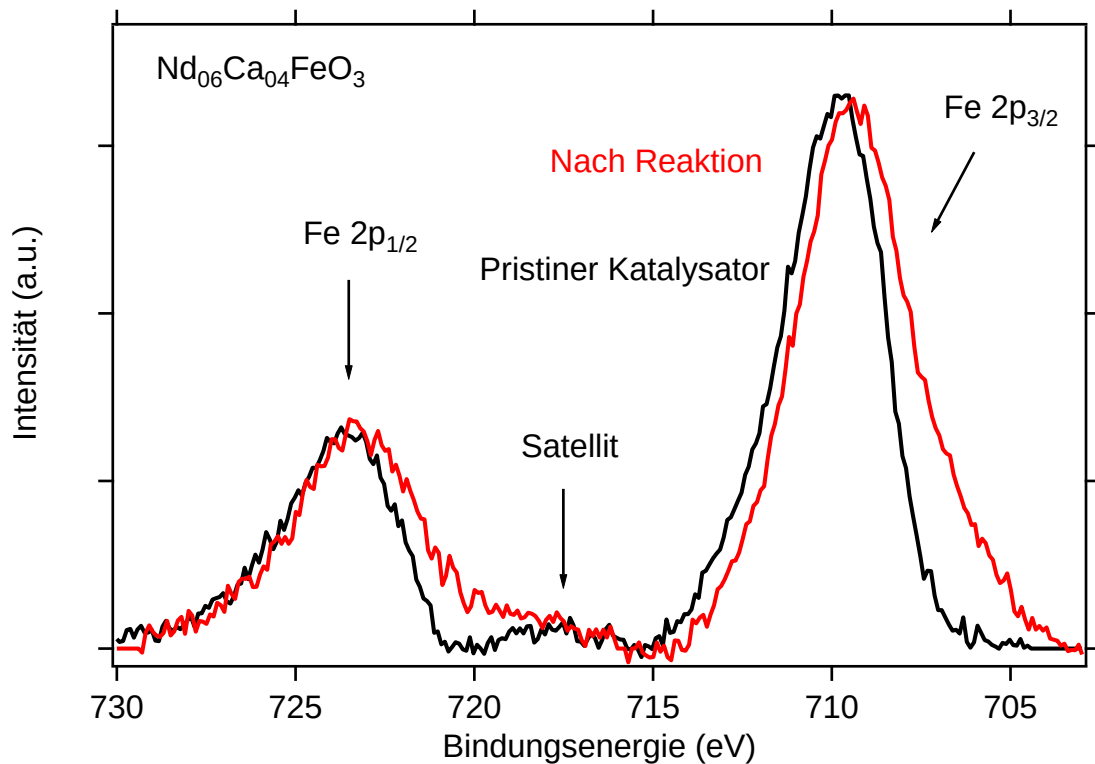


Abbildung 29: XPS-Messung, $\text{Fe}2p_{1/2}$ und $\text{Fe}2p_{3/2}$ von $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$ vor und nach der Reaktion im Vergleich – Schwarz: Frischer Katalysator; Rot: nach der r-WGS-Reaktion. Zu erkennen ist eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien für $\text{Fe}2p_{3/2}$ von 709,7 eV nach 709,3 eV nach der Reaktion. Die Verbreiterung der Signale nach der Reaktion ist durch zusätzliche Peaks vom metallischen Eisen zu erklären (706,8 eV und 719,8 eV). Zwischen $\text{Fe}2p_{1/2}$ und $\text{Fe}2p_{3/2}$ befindet sich ein Satellitensignal von höherwertigem Eisen aus dem Perovskit. Gemessen mit $\text{Al-K}\alpha$ -Quelle bei 1486,61 eV.

Für die auf der B-Position dotierten Perovskite sind zusätzlich mit einer $\text{Mg-K}\alpha$ Röntgenquellen XPS-Messungen durchgeführt worden. Es konnten aber nur ganz schwache Signale für die entsprechenden Dotierungselemente gemessen werden. Dies resultiert aus dem geringen Anteil in der Probe (nur 10 % des B-Platzes). Deshalb sind die Spektren für die beiden dotierten Perovskite nur im Anhang gezeigt.

5.2.3 Katalytische Stabilitätsversuche

Längere Versuche bei konstanter Temperatur sind ebenfalls durchgeführt worden, um eventuelle Aktivierungs- bzw. Deaktivierungsphänomene zu beobachten. Die Versuche wurden über mehrere Stunden bei konstanter Temperatur von 600 °C durchgeführt. Ein Beispiel ist in Abbildung 30 mit $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ als Katalysator gezeigt. Da wiederum sehr ähnliche Ergebnisse erzielt wurden, sind für die Messungen der restlichen Katalysatoren die Ergebnisse im Anhang gezeigt. Die Produktkonzentrationen sind über den gemessenen Zeitraum stabil (ein ähnliches Ergebnis wurde für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ beobachtet). Für alle anderen undotierten Katalysatoren zeigte sich eine leicht fallende Tendenz der CO-Rate. Die Dotierung scheint daher einen positiven Einfluss auf die Langzeitstabilität der Katalysatoren zu haben.

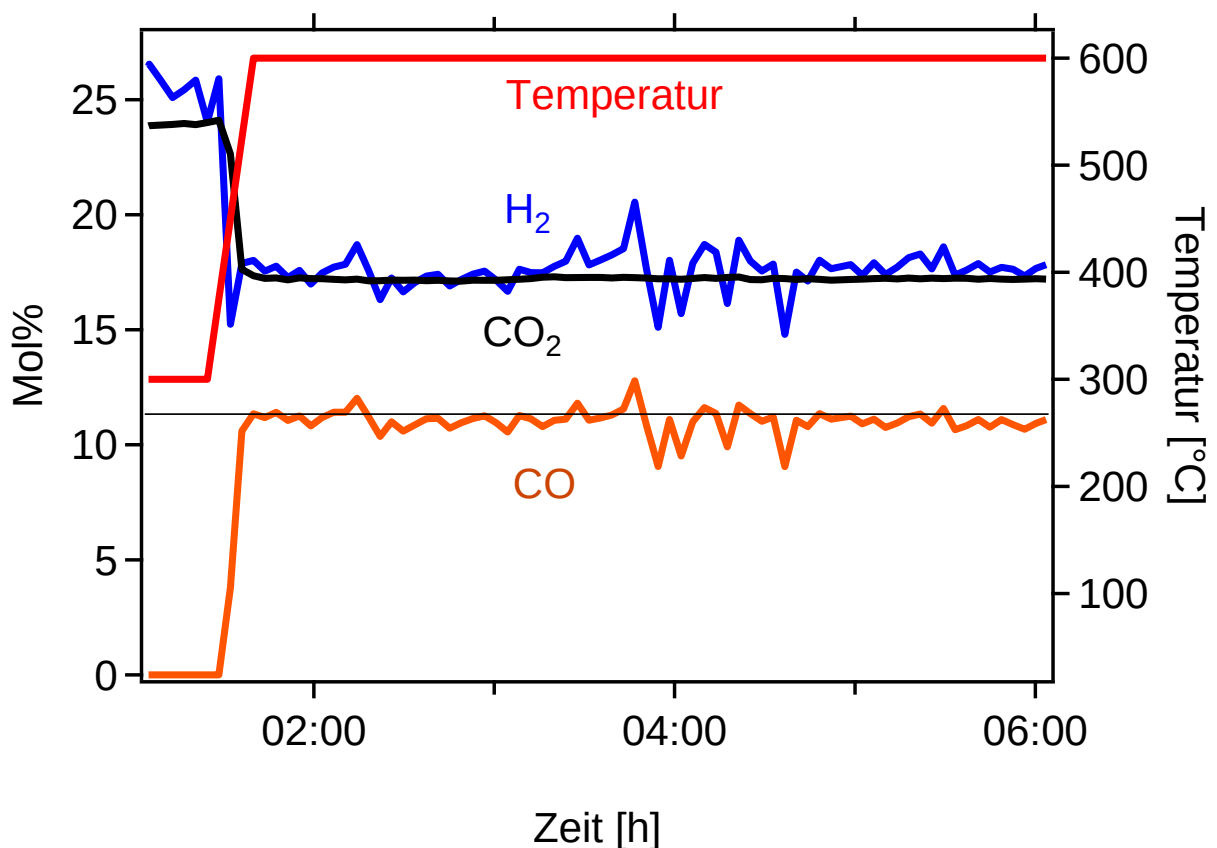


Abbildung 30: Dauerversuch bei 600 °C für die *r*-WGS-Reaktion mit $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ als Katalysator. Flussraten: 3 ml/min H₂, 3 ml/min CO₂, 6 ml/min Ar. Die CO Produktion ist über den gemessenen Zeitraum (4,5 h) stabil.

5.2.4 Zusammenfassung für r-WGS-Reaktionen

Die Ergebnisse für die spezifischen Aktivitäten der Perovskite hinsichtlich der r-WGS-Reaktion sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Dabei ist eine zweite Messreihe enthalten, die sich nur bei den deutlich geringeren Einwaagen der Katalysatoren von der ersten unterschied (genaue Einwaagen siehe Anhang Tabelle 6 und 7). Der Grund dafür ist, dass sich bei der ersten Messreihe die maximalen Umsätze zu nahe am thermodynamischen Gleichgewicht bewegt haben. Dadurch kann es möglich sein, zu geringe Werte für die Aktivität zu erhalten, da die Katalysatoren zwar mehr umsetzen könnten, aber thermodynamisch limitiert sind (d.h., die Rückreaktion spielt eine immer größere Rolle, je näher man am thermodynamischen Limit ist). Bei den Wiederholungsversuchen wurden jedes Mal frische Katalysatoren verwendet.

Die prozentuelle Änderung der spezifischen Aktivitäten ist ebenfalls in Tabelle 3 einzusehen. Für zwei Katalysatoren waren schon bei der ersten Messreihe die maximalen Umsätze weit genug vom Gleichgewicht entfernt (bei $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$ und $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$). Bei diesen unterschieden sich die Aktivitäten trotz geringerer Einwaage kaum. Im Gegensatz dazu stiegen die Aktivitäten bei den anderen Katalysatoren erwartungsgemäß stark an – um bis zu 103 %. Dies demonstriert die Wichtigkeit der Thermodynamik und deren Berücksichtigung auf die Versuchsplanung und Auswertung eindrucksvoll. Die neue Messreihe ist wesentlich aussagekräftiger und reproduzierbarer.

Zusätzlich zu den bereits erwähnten Versuchen wurde für den mit Kobalt dotierten Katalysator ein weiterer Versuch durchgeführt. Bei diesem wurde ein geringerer Fluss an Edukten (jeweils 0,6 ml/min CO_2 sowie H_2 und 10,8 ml/min Ar) verwendet. Die Gesamtmenge an Gas blieb damit durch Erhöhung des Argonflusses konstant. Ziel dahinter war es, herauszufinden, ob in diesem Fall die Ergebnisse vergleichbar sind. Zusätzlich sollte damit überprüft werden, ob die Kalibration, die in einem niedrigen Konzentrationsbereich von 1-5 Mol% durchgeführt wurde (bei den vorherigen Versuchen betrug die Konzentration an Edukten stets ca. 25 Mol%), das Ergebnis beeinflusst. Das Ergebnis zeigte jedoch einen vergleichbaren Wert (siehe Tabelle 3 letzte Zeile) bei der Aktivität, die nur geringfügig (ca. 4%) abweicht. Diese Messung hat so wie die anderen davor ebenfalls bestätigt, dass $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ der aktivste Katalysator ist.

Tabelle 3: Vergleich der berechneten spezifischen Aktivitäten für die erste bzw. die zweite Messreihe mit geringeren Einwaagen. Der Versuch mit $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ mit weniger Eduktflow ist ebenfalls enthalten. Die Änderungen in Prozent sind angegeben. Die grünen Zahlen deuten auf einen Anstieg in der Aktivität hin.

	Spezifische Aktivität (Mol/m ² s) * 10 ⁻⁶ erste Messreihe	Spezifische Aktivität (Mol/m ² s) * 10 ⁻⁶ zweite Messreihe	Änderung (%)
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$	3,5	4,9	+ 40
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$	5,7	4,5	- 21
$\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$	6,1	9,3	+ 53
$\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$	6,2	5,2	- 16
$\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	3,7	6,8	+ 83
$\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	12,4	25,2	+ 103
LSF	2,5	4,8	+ 92
	Mehr Edukte	Weniger Edukte	Änderung (%)
$\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	25,2	26,2	+ 4

5.2.5 Berechnung der Aktivierungsenergie

Die Berechnung der Aktivierungsenergie erfolgt in der Regel mithilfe der Arrhenius-Gleichung (siehe Gleichung 6) und kann aus dem Arrhenius-Plot bestimmt werden. Der natürliche Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Dabei kann mittels der Steigung der aufgestellten Gerade die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

$$k = A * e^{-\frac{E_A}{R*T}}$$

(Gleichung 6)

mit

k... Reaktionsgeschwindigkeitskonstante E_A ...Aktivierungsenergie (J/mol)

A...Frequenzfaktor R...universelle Gaskonstante (8,314 J*K⁻¹*mol⁻¹)

T...Temperatur (K)

Bei den vorliegenden Versuchen erwies es sich aber als schwierig, mit dieser Methode die Aktivierungsenergie zu berechnen. Die gemessenen Umsätze liegen in einem großen Temperaturbereich (300–700 °C), was dazu führt, dass beim Arrhenius-Plot eine Gerade erhalten wurde, die einen sehr niedrigen Korrelationskoeffizienten hat. Zudem waren die berechneten Energien entweder ausgesprochen groß oder sehr niedrig. Stattdessen wurde eine andere Methode verwendet, angelehnt an die Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel (auch Van't-Hoff'sche Regel). Diese ist eine Faustregel, die besagt, dass Reaktionen bei einer Erhöhung von 10 K um etwa das Zwei- bis Dreifache schneller ablaufen. Dabei erhält man durch Division der beiden Arrheniusgleichungen mit entsprechenden Temperaturen ($T_2 > T_1$) den Faktor, um den die Reaktion schneller abläuft, siehe Gleichung 7. Daher kann man den Frequenzfaktor kürzen und das Bestimmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante entfällt.

$$\frac{A - e^{-\frac{E_A}{R \cdot T_2}}}{A - e^{-\frac{E_A}{R \cdot T_1}}} = 2$$

(Gleichung 7)

Dadurch lässt sich ebenfalls die Aktivierungsenergie berechnen, wobei hier die Verdoppelung eine Näherung ist. Für den allgemeinen Fall, also einer Ver-n-fachung der Reaktionsgeschwindigkeit kann man folgende Gleichung aufstellen:

$$E_A = \frac{R \cdot \ln(n)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

(Gleichung 8)

Dabei ist n das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen. Diese Methode wurde für die Berechnung der Aktivierungsenergien herangezogen. Dabei wurde jedoch nicht die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante verwendet. Diese ist proportional zum Umsatz bei der Reaktion, weshalb bei den Berechnungen die Umsätze bei den entsprechenden Temperaturen verwendet wurden (da

sie auch einfacher zu berechnen sind). Um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu ermitteln, ist es notwendig, die Reaktionsordnung zu bestimmen. Dazu sind die durchgeführten Versuche ungeeignet, außerdem ändert sich die Oberfläche strukturell während der Versuche.

Als Temperaturen für die Berechnung wurden jene zwei gewählt, bei denen der Anstieg des Umsatzes möglichst linear ist. Daher wurden also weder niedrige Temperaturen, bei denen die Reaktion einsetzt, noch hohe, bei denen der Umsatz prozentuell gesehen wieder weniger wird, verwendet. Wie im nächsten Kapitel noch gezeigt wird, war dies besonders für die WGS-Reaktion zu beachten, da es hier zum Teil große Unterschiede bei der Reaktivität gab. Der Abfall kann vermutlich durch die ungünstige Thermodynamik der Reaktion bei höheren Temperaturen begründet werden. Zusätzlich trat Deaktivierung des Katalysators durch Bildung von CaCO_3 auf. Bei der r-WGS-Reaktion lagen die gewählten Temperaturen bei 500–600 °C, bei der WGS-Reaktion bei 400–500 °C. Da es sich hier um keine exakte Methode handelt, sind die berechneten Werte eher als grobe Näherung zu verstehen (um die verschiedenen Perovskite miteinander vergleichen zu können). In Tabelle 4 sind die Ergebnisse zusammengefasst (für die WGS-Reaktionen siehe Abschnitt 5.3.1). Erkennbar ist, dass für beide r-WGS-Durchläufe die Aktivierungsenergie für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ die niedrigste ist. Was In Anbetracht der Tatsache, dass dieser auch der aktivste ist, auch zu erwarten war. LSF hat in beiden Fällen den zweitniedrigsten Wert, was allerdings nicht mit den Aktivitätswerten zusammenpasst. Hier werden die Grenzen dieser Berechnungsmethode deutlich. Um genauere Werte zu bestimmen, müssten Versuche mit wesentlich enger gewählten Temperaturstufen durchgeführt oder Versuche mit unterschiedlichen Eduktkonzentrationen werden. Dann könnte die Reaktionsordnung und in Folge daraus die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

Tabelle 4: Berechnete Aktivierungsenergien für r-WGS-Reaktionen sowie für die wiederholten r-WGS Versuche (r-WGS WH), die mit wesentlich geringeren Einwaagen durchgeführt wurden.

Katalysator	E _A (kJ/Mol) r-WGS	E _A (kJ/Mol) r-WGS WH
La _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	68,6	79,3
La _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	67,1	71,3
Nd _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	88,2	79,3
Nd _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	68,1	70,1
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Ni _{0,1} O ₃	53,4	73,1
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃	33,2	45,4
LSF	34,2	62,3

5.3 Wassergas-Shift-Reaktionen

Die Ergebnisse der WGS-Experimente zeigen im Gegensatz zu den r-WGS-Versuchen einen etwas unterschiedlichen Verlauf für die Aktivität. In Abbildung 31 ist exemplarisch ein Beispiel für den Katalysator Nd_{0,6}Ca_{0,4}Fe_{0,9}Co_{0,1}O₃ gezeigt. Dies war auch für die WGS-Reaktion der katalytisch aktivste. Erkennbar sind die entsprechenden Signale, die den Temperaturstufen folgen. Auffällig ist im Unterschied zur r-WGS-Reaktion, dass ab 700 °C die Aktivität wieder abnimmt. Dazu kommen noch starke Anstiege in der Aktivität für CO₂ am Anfang der Temperaturstufen, die jedoch schnell wieder abfallen. Auf diese wird in später noch genauer eingegangen. In Abbildung 32 ist der Vergleich aller Katalysatoren hinsichtlich der spezifischen Aktivität für CO₂ gezeigt, in Abbildung 33 für H₂. Nebenprodukte (z.B. Methan oder Methanol) konnten, wie auch schon bei der r-WGS-Reaktion, bei keinem der Versuche detektiert werden.

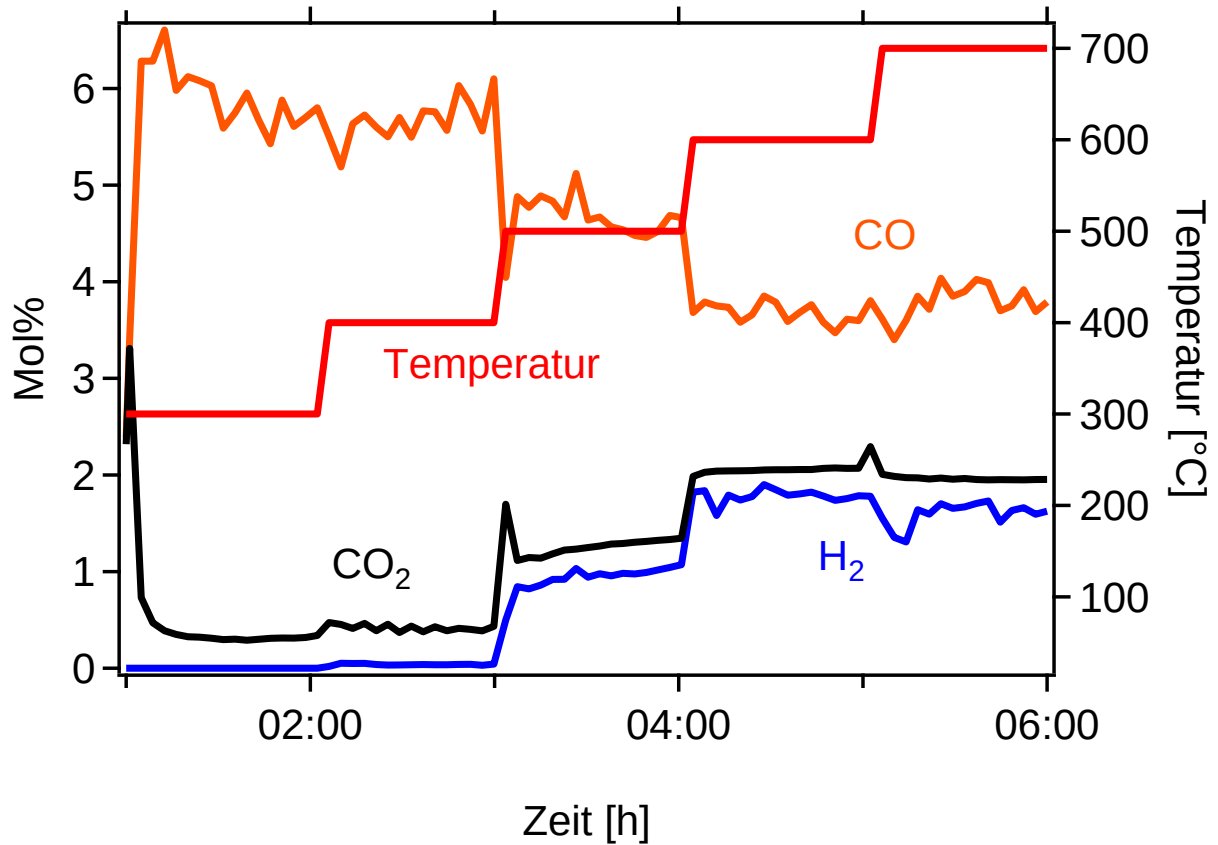


Abbildung 31: WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,75 ml/min Ar (durch Gasbefeuchter geleitet). Bei 600 °C gibt es ein Aktivitätsmaximum für CO_2 und H_2 . Die Reaktivität fällt aber bei 700 °C wieder. Große Signalanstiege sind am Anfang der Temperaturstufen für CO zu sehen.

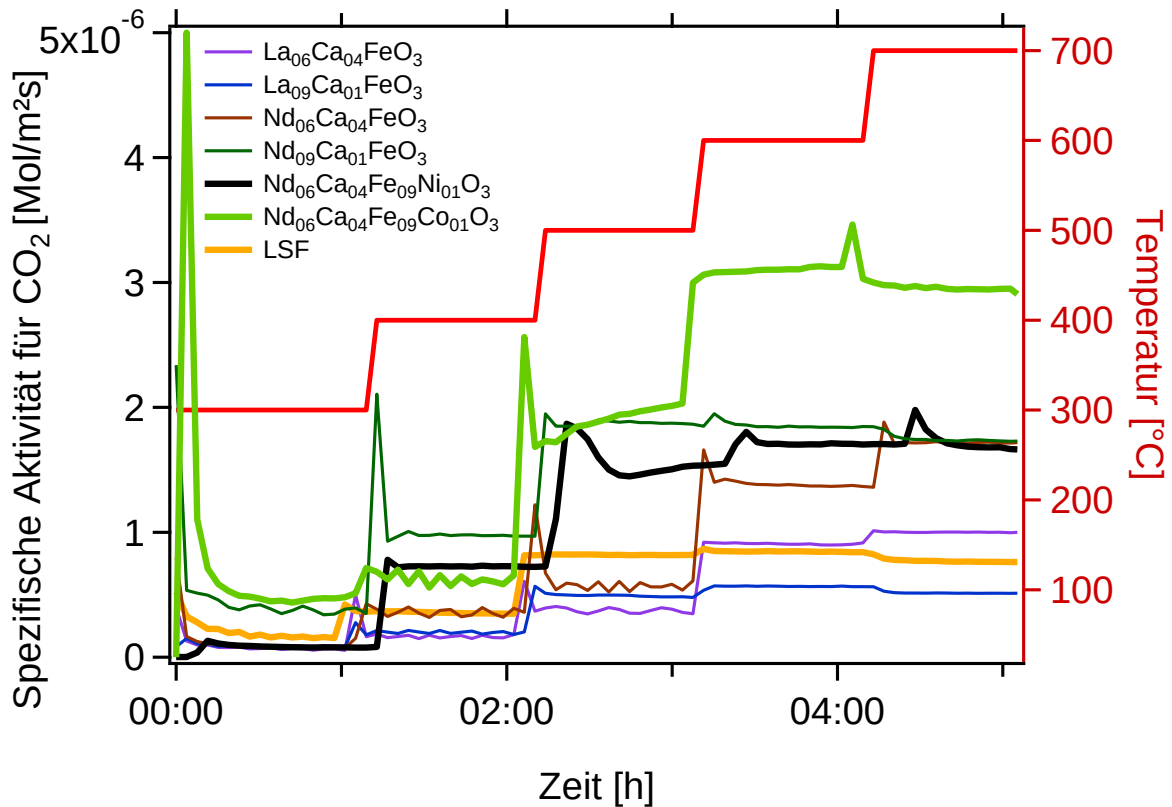


Abbildung 32: Vergleich der spezifischen Aktivitäten aller Katalysatoren bezüglich der CO_2 -Bildung für die WGS-Reaktion. $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ist ab 600 °C der aktivste Katalysator. Auffällig sind die hohen Peaks am Anfang vieler Temperaturstufen sowie teilweise beobachtbare reduzierte Aktivität bei höheren Temperaturen.

Perovskite, die Neodym enthielten, haben sich auch hier aktiver als solche mit Lanthan erwiesen. Die Dotierung mit Calcium hat aber unterschiedliche Effekte. Eine Dotierung mit 10 % im Fall von Neodym bewirkt eine höhere Aktivität als mit 40 %. Für Lanthan verhält es sich umgekehrt, lediglich bei 500 °C übersteigt $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ die Aktivität von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$. Im Vergleich zur Referenzprobe LSF schneiden die Katalysatoren etwas schlechter ab als bei der r-WGS-Reaktion. Erst mit zunehmender Temperatur (ab 500 °C), übertreffen alle bis auf $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ das LSF. Der aktivste Perovskit ist hier wieder $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, außer bei 400 °C, wo $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ und $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ aktiver sind. Die zusätzliche Dotierung mit Nickel auf der B-Position hat hier einen positiven Effekt, wenn gleich er nicht so groß wie jener von Kobalt ist. Im direkten Vergleich zu $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ ist $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bei jeder Temperaturstufe aktiver.

Der Verlauf der Aktivität mit der Temperatur ist hier nicht für alle Katalysatoren gleich: Nur in zwei Fällen gibt es wie bei der r-WGS-Reaktion einen kontinuierlichen Anstieg

($\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$ und $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$). Für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ steigt die Aktivität, bleibt aber bei 600 und 700 °C in etwa gleich. Der größte Unterschied zur r-WGS-Reaktion ist, dass hier die Aktivität der Katalysatoren ab einer gewissen Temperatur wieder zu fallen beginnt ($\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ und $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ – höchste Aktivität bei 600 °C; $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ – höchste Aktivität bei 500 °C). Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Reaktion durch die Thermodynamik limitiert war. $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ sowie $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$ hatten, bezogen auf das thermodynamische Limit, sehr hohe Umsätze bei 700 °C (beide ca. 92–93 %). Hier spielt die Rückreaktion vermutlich schon eine wichtige Rolle und verursacht den Abfall bzw. geringeren Anstieg der Aktivität. Andererseits fällt beispielsweise die Aktivität von $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ bei 700 °C, die theoretische thermodynamische Ausbeute wäre aber nur ca. 60 %. Hier spielt die thermodynamische Begrenzung vermutlich eher eine untergeordnete Rolle. Eine wahrscheinlichere Erklärung für solche Fälle sind Deaktivierungsphänomene, beispielsweise durch die analoge Bildung von CaCO_3 .

Ob die hohe Aktivität von $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ bei der WGS-Reaktion ebenfalls durch Exsolution zustande kommt, ist nicht bekannt. SEM- und operando-XRD-Messungen sind nicht durchgeführt worden. Außerdem waren die Reaktionsbedingungen nicht so reduzierend wie bei der r-WGS-Reaktion, da H_2 hier Produkt und nicht Edukt ist. Ein Hinweis, dass es zumindest zu einer Änderung der Oberfläche gekommen ist, könnte sich aus den Aktivitätsmessungen ergeben. In Abbildung 33 ist ab 600°C ersichtlich, dass sich die Aktivität des Katalysators $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ deutlich von den anderen abzuheben beginnt. Bei 500 °C kommt es außerdem während konstanter Temperatur zu einem Anstieg in der Aktivität, was ein zusätzliches Indiz für eine strukturelle Änderung ist.

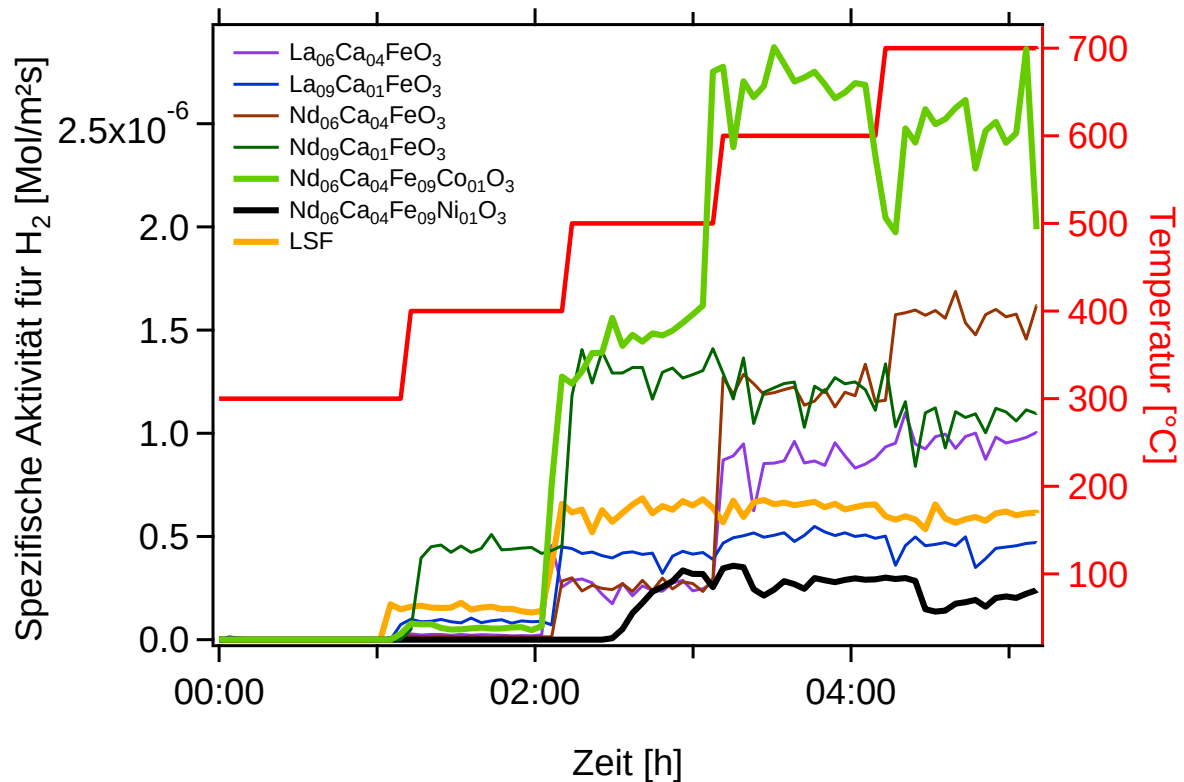


Abbildung 33: Vergleich der spezifischen Aktivitäten aller Katalysatoren bezüglich der H_2 -Bildung für die WGS-Reaktion. $Nd_{0,6}Ca_{0,4}Fe_{0,9}Co_{0,1}O_3$ ist ab 500 °C der aktivste Katalysator, während sich eine Dotierung mit Nickel schlecht für die Aktivität auswirkt.

Abbildung 33 zeigt den Verlauf der spezifischen Aktivitäten für H_2 , der im Allgemeinen relativ gut mit jenem für CO_2 übereinstimmt. Starke Signalanstiege am Anfang der Temperaturstufen sind jedoch nicht zu sehen. Perovskite mit Neodym sind auch hier tendenzielle aktiver als mit Lanthan. Verglichen mit der Referenz sind ab 600 °C alle Materialien aktiver bis auf $Nd_{0,9}Ca_{0,1}FeO_3$ sowie $Nd_{0,6}Ca_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_3$. Letzteres zeigt allgemein ein gänzlich anderes Verhalten in der Aktivität für H_2 als bei CO_2 . Bis 500 °C besitzt es kaum messbare Aktivität, welche dann etwas ansteigt und mit steigender Temperatur wieder sinkt. Dass der Anstieg während einer Temperaturstufe etwas zeitverzögert passierte, deutet auf Veränderungen an der Oberfläche hin.

5.3.1 Reaktion von CO mit Sauerstoff aus dem Perovskitgitter

Auf die bereits erwähnten verhältnismäßig großen Peaks für die CO_2 -Bildung am Anfang der Temperaturstufen soll hier noch einmal eingegangen werden: Sehr markant ist dieses Verhalten am Beispiel von $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ in Abbildung 32 bei 300 °C zu sehen. Perovskite sind reduzierbare Stoffe und bilden Fehlstellen, daher können Sauerstoffatome abgegeben werden. Ein zusätzlicher Versuch wurde durchgeführt, um die Reaktion von CO mit dem Gittersauerstoff des Perovskits zu untersuchen. Wasser wurde dabei nicht in den Reaktor geleitet, sodass dessen Einfluss ausgeschlossen werden kann. Als Katalysator wurde $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ verwendet. Das Ergebnis ist in Abbildung 34 dargestellt. Untersucht wurden hier nur zwei Temperaturstufen, da nur dieser Effekt demonstriert werden sollte.

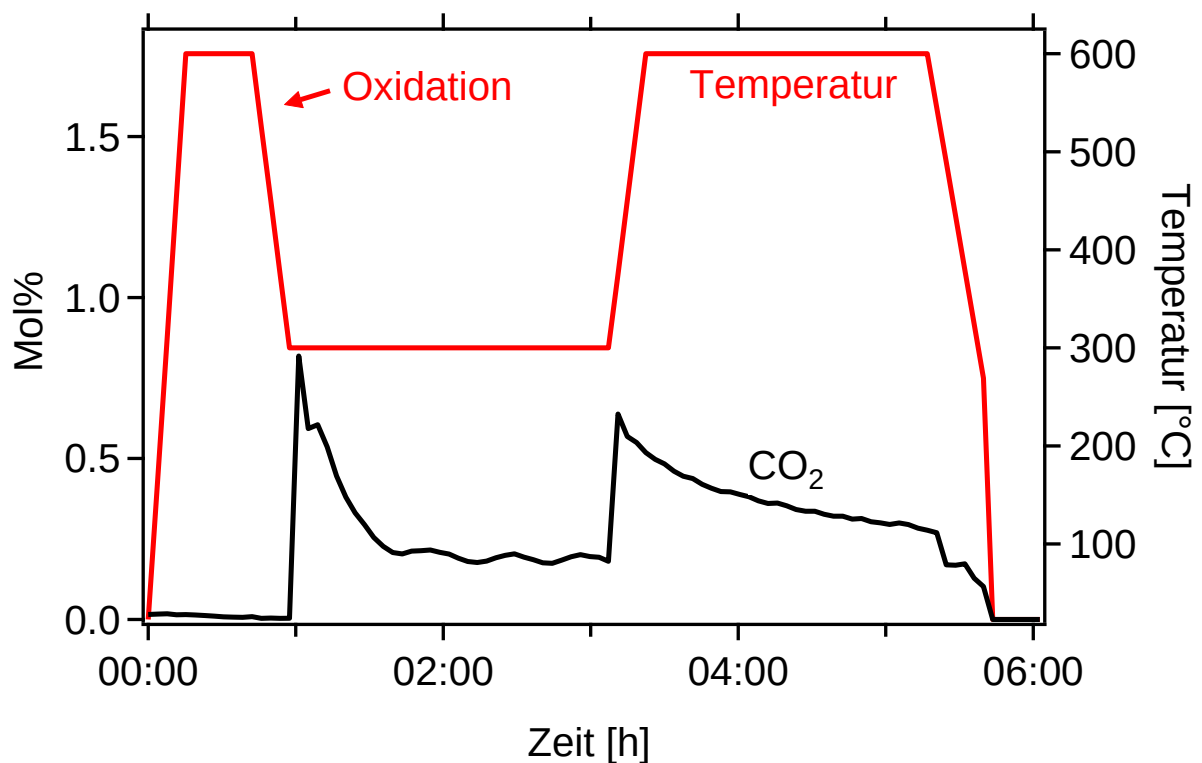


Abbildung 34: Reaktion nur mit CO und Argon, der Katalysator war $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$. Starke CO_2 Bildung vor allem beim Anfang der Temperaturstufen erkennbar und kann auf die Reaktion von CO mit Sauerstoff aus dem Perovskit zurückgeführt werden. Zu sehen ist auch der Oxidationsschritt bei 600 °C.

Zu erkennen ist ein ähnliches Verhalten des CO_2 -Signals wie schon in Abbildung 32, wobei diesmal kein Sauerstoff aus dem Wasser für die Reaktion zur Verfügung stand. Der Sauerstoff kommt also aus den oberflächennahen Sauerstoffatomen vom Perovskit. Der Abfall der Aktivität resultiert daraus, dass der verfügbare Sauerstoff mit der Zeit erschöpft wird. Steigt die Temperatur, besitzen Atome aus tieferen Schichten mehr Mobilität und können ebenfalls an der Oberfläche reagieren. Dadurch kann der neuerliche Anstieg erklärt werden. Dieses Verhalten könnte auch die generell höhere Aktivität der Perovskite für CO_2 als für H_2 erklären.

Als weitere Möglichkeit für die hohe CO_2 -Produktion bleibt außerdem noch das Boudouard-Gleichgewicht zu erwähnen. CO könnte mit anderen CO Molekülen reagieren, dabei CO_2 bilden und Kohlenstoff als Ablagerung auf dem Katalysator hinterlassen. Diese Reaktion würde aber erst bei höheren Temperaturen einen signifikanten Einfluss haben und kann daher eher ausgeschlossen werden.

5.3.2 Abschätzung der Verbrauchten Wassermenge

In Abschnitt 4.4 wurde erwähnt, dass sich die Menge an Wasser, die bei dieser Reaktion als Edukt vorliegt, in etwa abschätzen lässt (durch den Fluss an befeuchtetem Argon). In Abbildung 35 ist ein Beispiel zu sehen. Da Wasser nicht kalibriert wurde (und auch nicht exakt kalibriert werden kann), wird hier die Intensität des Signals nicht in Mol% angegeben, sondern die integrierte Fläche der Peaks, die in dem Micro-GC gemessen wurden, wird als Maß für die Wassermenge verwendet. Trotzdem ist ein klarer Trend im Wassersignal zu sehen, der dem Reaktionsverlauf folgt.

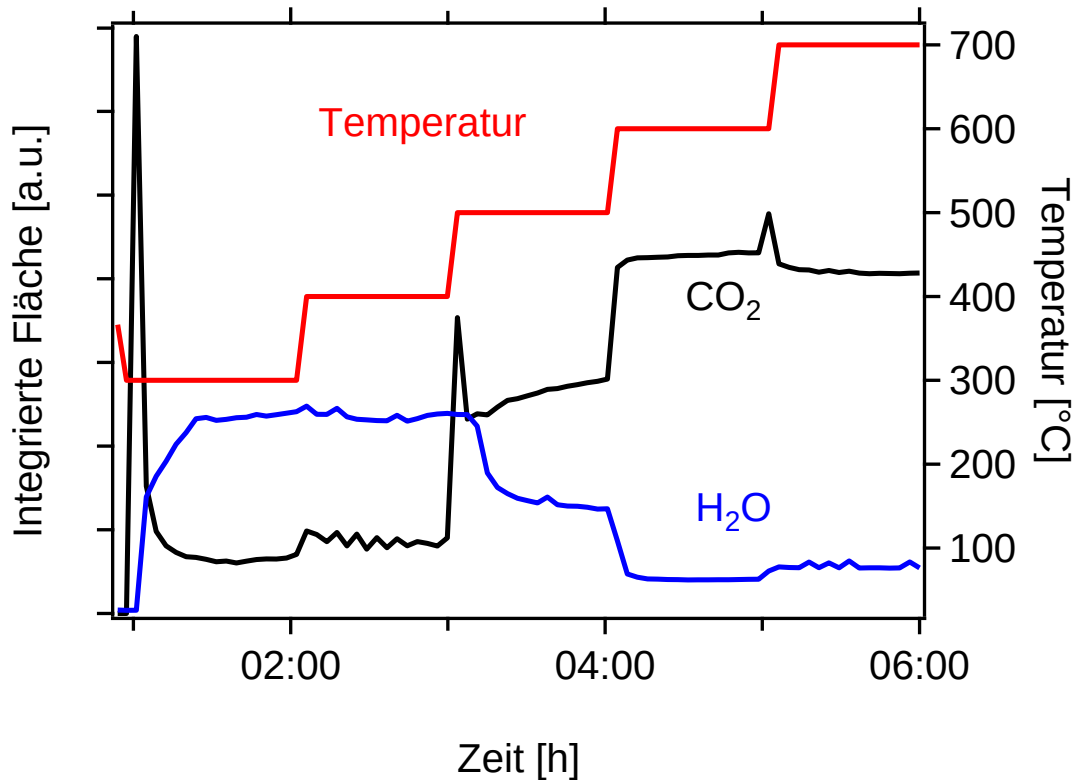


Abbildung 35: Integrierte Flächen der Micro-GC-Signale für CO_2 und H_2O . Erkennbar ist, dass der Verlauf des Wassersignals den Temperaturstufen folgt und in etwa dem Signal vom CO in Abbildung 31 entspricht.

5.3.3 Katalytische Stabilitätsversuche zur WGS-Reaktion

Wie auch schon für die r-WGS-Reaktion ist hier für die Stabilitätsversuche ebenfalls exemplarisch nur ein Beispiel gezeigt, nämlich für den Perovskit $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ (siehe Abbildung 36). Sämtliche andere Messungen befinden sich im Anhang. Für das CO_2 -Signal ist sogar eine leicht steigende Tendenz über die gesamte Reaktionszeit zu erkennen. Für alle anderen Katalysatoren reicht das Verhalten von ähnlich stabil bis leicht abfallend. Im Allgemeinen ist die Reaktionsstabilität für die verwendeten Katalysatoren für die WGS-Reaktion etwas besser als für die r-WGS-Reaktion.

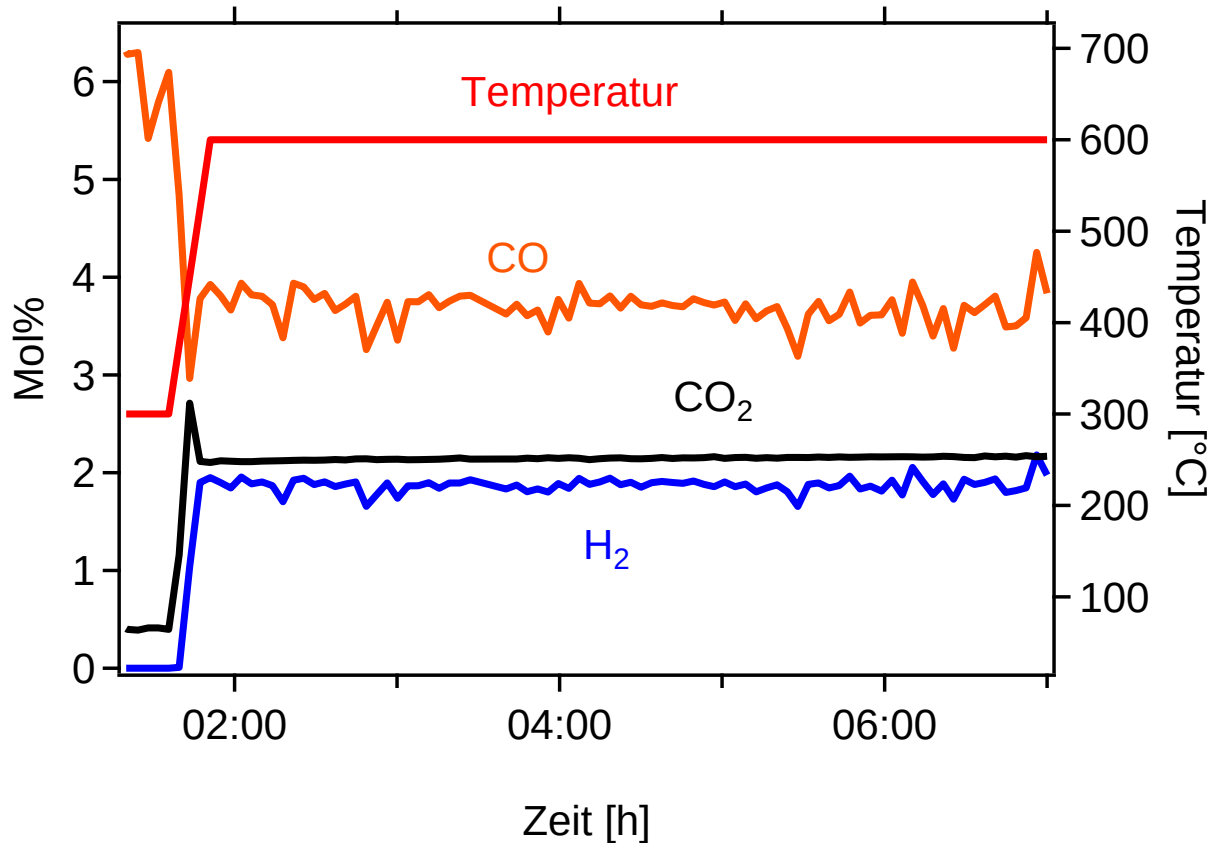


Abbildung 36: Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,75 ml/min Ar (durch Gasbefeuchter geleitet). CO_2 und H_2 Produktion sind über den gemessenen Zeitraum (ca. 5 h) stabil.

5.3.4 Zusammenfassung für WGS-Reaktionen

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse für die spezifische Aktivität für die WGS-Reaktion bei 600 °C sowie die erhaltenen Aktivierungsenergien zusammengefasst. Ersichtlich ist wiederum die herausragende Aktivität von $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ für die Bildung von CO_2 als auch H_2 . Die Aktivierungsenergien für die WGS-Reaktion könnten zum Teil nicht nahe an den tatsächlichen Werten liegen. Es ist hier kein klares Muster zu erkennen, beispielsweise hat $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ trotz höchster Aktivität auch die höchste Aktivierungsenergie.

Tabelle 5: Ergebniszusammenfassung für alle Katalysatoren bezüglich der WGS-Reaktion. Die berechneten Aktivierungsenergien sowie die Aktivitäten bei 600 °C sind angegeben. Rot markiert sind die höchsten Werte für die Aktivität bzw. niedrigste Aktivierungsenergie.

Katalysator	Aktivität 600 °C WGS/CO ₂ (Mol/m ² s) · 10 ⁻⁷	Aktivität 600 °C WGS/H ₂ (Mol/m ² s) · 10 ⁻⁷	E _A (kJ/Mol) 400 °C – 500 °C
La _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	5,6	5,1	39,8
La _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	9,0	8,7	25,4
Nd _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	18,3	12,1	25,3
Nd _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	13,7	12,0	23,3
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Ni _{0,1} O ₃	16,8	2,8	34,4
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃	30,6	26,9	48,3
LSF	8,3	6,5	35,3

6. Zusammenfassung

Im ersten Schritt dieser Arbeit wurde ein funktionierender Reaktionsstand für heterogen-katalytische Messungen aufgebaut, erfolgreich in Betrieb genommen und Tests an Perovskitkatalysatoren durchgeführt. Von den untersuchten Katalysatoren hat sich das mit Kobalt dotierte $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ als besonders aktiv herausgestellt, während Nickel-Dotierung einen wesentlich geringeren Einfluss auf die Aktivität hatte. Für beide Reaktionen (WGS und r-WGS) übertrifft die Aktivität von $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ sämtliche andere Katalysatoren, vor allem bei höheren Reaktionstemperaturen. Der Grund dafür ist die Exsolution von Nanopartikeln auf der Oberfläche, die während der Reaktion auftritt. Zu der Zusammensetzung der Partikel haben XRD-Messungen Hinweise auf die Anwesenheit von Eisen bzw. Kobalt gegeben. SEM-Aufnahmen haben ebenfalls Partikel auf der Oberfläche gezeigt, die den Eisen/Kobalt Reflexen im XRD zugeordnet werden konnten. XPS-Messungen konnten leider keinen genaueren Aufschluss über die Zusammensetzung geben. Sie haben aber demonstriert, dass bei allen Katalysatoren nach der r-WGS-Reaktion metallisches Eisen nachgewiesen werden konnte. Somit ist derzeit bis auf die Anwesenheit von Eisen in den Partikeln nichts Genaueres über ihre weitere Zusammensetzung bekannt.

Perovskite mit Neodym in A-Position haben sich im Allgemeinen für die WGS- und r-WGS-Reaktionen als aktiver als Lanthan basierte Materialien herausgestellt. $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ ist das katalytisch beste Perovskitmaterial, welches nicht zusätzlich an der B-Position dotiert war. Die Dotierung der A-Position mit Calcium hat unterschiedliche Effekte: Im Fall von Neodym führt die 10%ige Dotierung zu höherer Aktivität und im Fall von Lanthan die 40%ige. Auch dies bestätigt die bessere Eignung von Neodym für diese Reaktionen. Hier bleibt noch zu erwähnen, dass eine höhere Dotierung mit Calcium bei gegebenen Temperaturen zur vermehrten Bildung von CaCO_3 auf der Oberfläche führt. Dies hat negative Auswirkungen die Aktivität, da die katalytisch aktive Oberfläche dadurch bedeckt wird. Eine höhere Dotierung könnte allerdings die Exsolution begünstigen. Somit müssten in diesen Fällen die Reaktionen bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, um die Bildung von CaCO_3 zu verhindern. Die Dauerversuche haben Unterschiede in der Stabilität für beide Reaktionen gezeigt. Ein Dotieren der B-Position mit Nickel oder Kobalt erhöhte die Stabilität der

Reaktion im Vergleich zu reinem Eisen. Ob diese Katalysatoren für industrielle Maßstäbe, also mehrere tausend Stunden Reaktion, stabil bleiben würden, ist aus diesen Versuchen jedoch nicht ersichtlich. Sie liefern nur einen ersten Hinweis auf die Stabilität. Um die Stabilität der Materialien wirklich zu prüfen, müssten entsprechende Langzeitexperimente durchgeführt werden. Das war allerdings nicht Ziel dieser Arbeit. Nebenprodukte, wie etwa Methan oder Methanol, sind für keine der verwendeten Katalysatoren und bei beiden Reaktionen nicht beobachtet worden.

7. Ausblick

Die durchgeführten Versuche liefern eine solide Grundlage für genauere Untersuchungen mit der *in-situ* NAP-XPS-Apparatur. Diese wären daher auch der nächste Schritt. Ein größerer Fokus könnte aufgrund der beobachteten Exsolution und der hohen Aktivität der Probe mit Kobalt auf die Kobaltdotierung gelegt werden. Hier könnte man noch andere Dotierungsverhältnisse testen und deren Effekt auf die Aktivität bzw. die Exsolution evaluieren. Ferner könnten diese Katalysatoren mit einem geringeren Anteil an Calcium synthetisiert werden, um die CaCO_3 -Bildung zu verhindern. Weitere Untersuchungen könnten noch mit den Proben, die bei der WGS-Reaktion verwendet wurden, durchgeführt werden: Eine interessante Frage wäre, ob es auch bei der WGS-Reaktion zu Exsolution kommt, was die hohe Aktivität bei 600 und 700 °C des $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ -Katalysators erklären könnte. Die reduzierenden Bedingungen bei der WGS-Reaktion sind gegenüber der r-WGS-Reaktion schwächer, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Oberflächenstruktur anders ist. SEM-, XRD- sowie XPS-Untersuchungen könnten dazu wie auch schon bei der r-WGS-Reaktion Informationen liefern.

Eine offene Frage bleibt die genaue Zusammensetzung der Partikel beim kobaltdotierten Katalysator, die durch Exsolution erzeugt wurden. Die vorliegenden Versuche deuten auf Eisen hin, allerdings kann Kobalt weder sicher bestätigt noch ausgeschlossen werden. Für eindeutige Aussagen wären mehr Messungen mit komplementären Methoden notwendig. Einen Aufschluss könnten z.B. TEM-Messungen (engl. Transmission Electron Microscopy) geben, bei denen man die Partikel auf der Oberfläche untersucht. Kombiniert mit EELS (engl. Electron Energy Loss Spectroscopy) könnte auch zusätzlich die Elementzusammensetzung bestimmt werden. Auf der A-Position unterstöchiometrisch besetzte Perovskite könnten für Exsolution ebenfalls interessant sein. Es ist auch in diesem Fall möglich, einen strukturell stabilen Perovskit zu bilden. Dass Atome fehlen, bewirkt eine Verzerrung im Kristallgitter, was als förderlich für die Exsolution beschrieben worden ist. (49) Eventuell könnten dadurch die notwendigen Temperaturen gesenkt werden.

8. Anhang

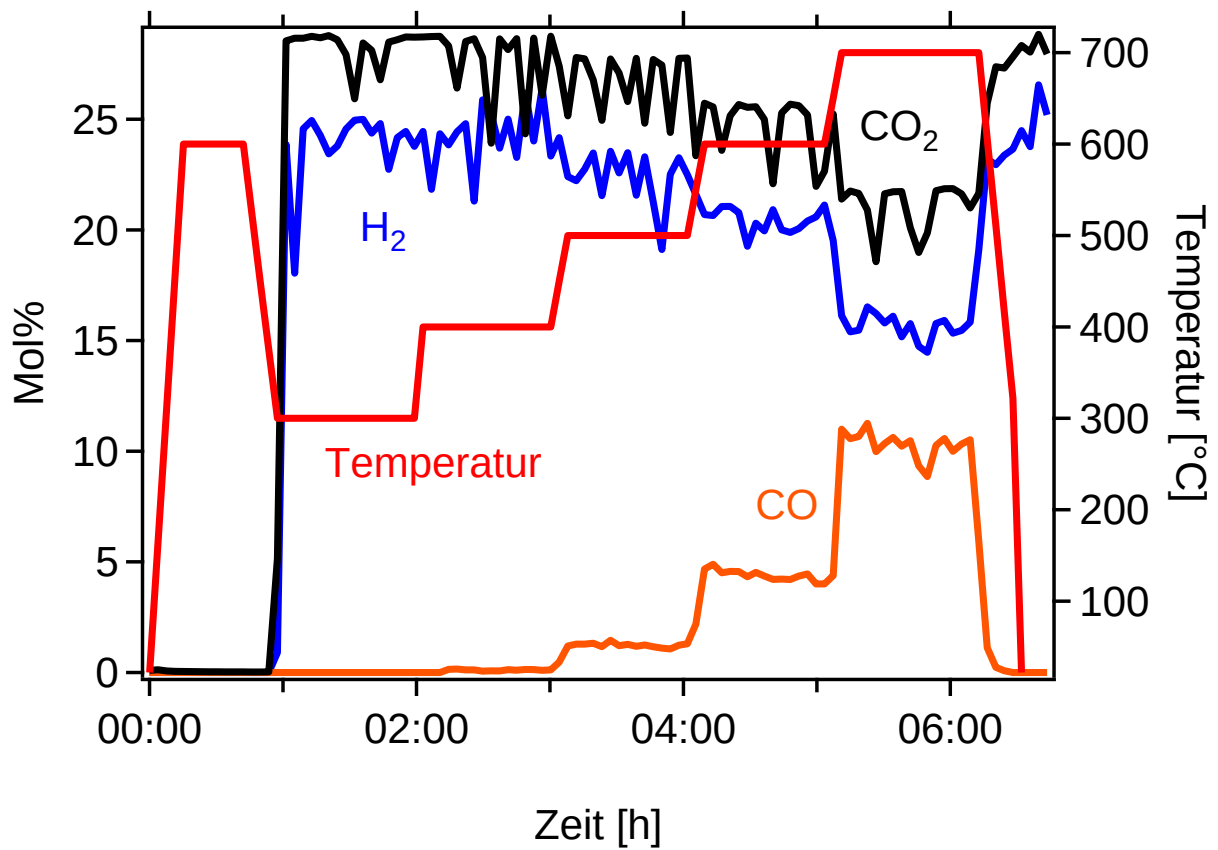


Abbildung 37: r-WGS-Stufenversuch für $La_{0,6}Ca_{0,4}FeO_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.

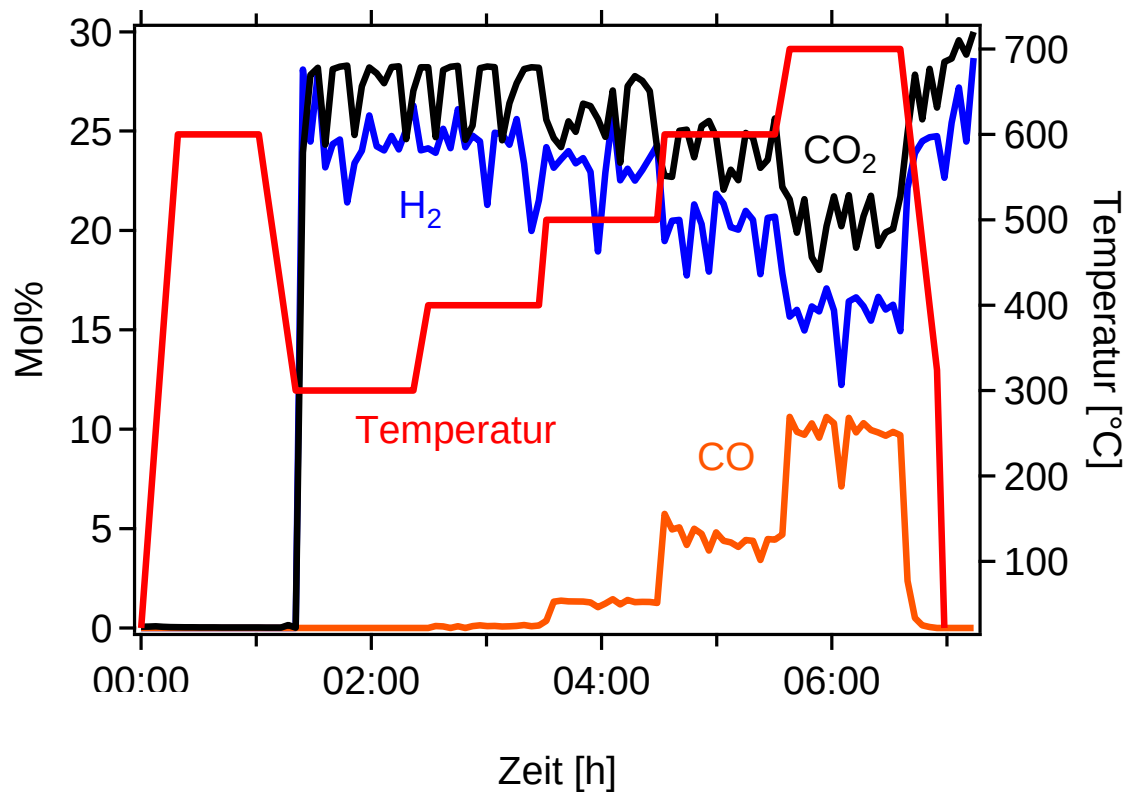


Abbildung 38: r-WGS-Stufenversuch für $Nd_{0,6}Ca_{0,4}FeO_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.

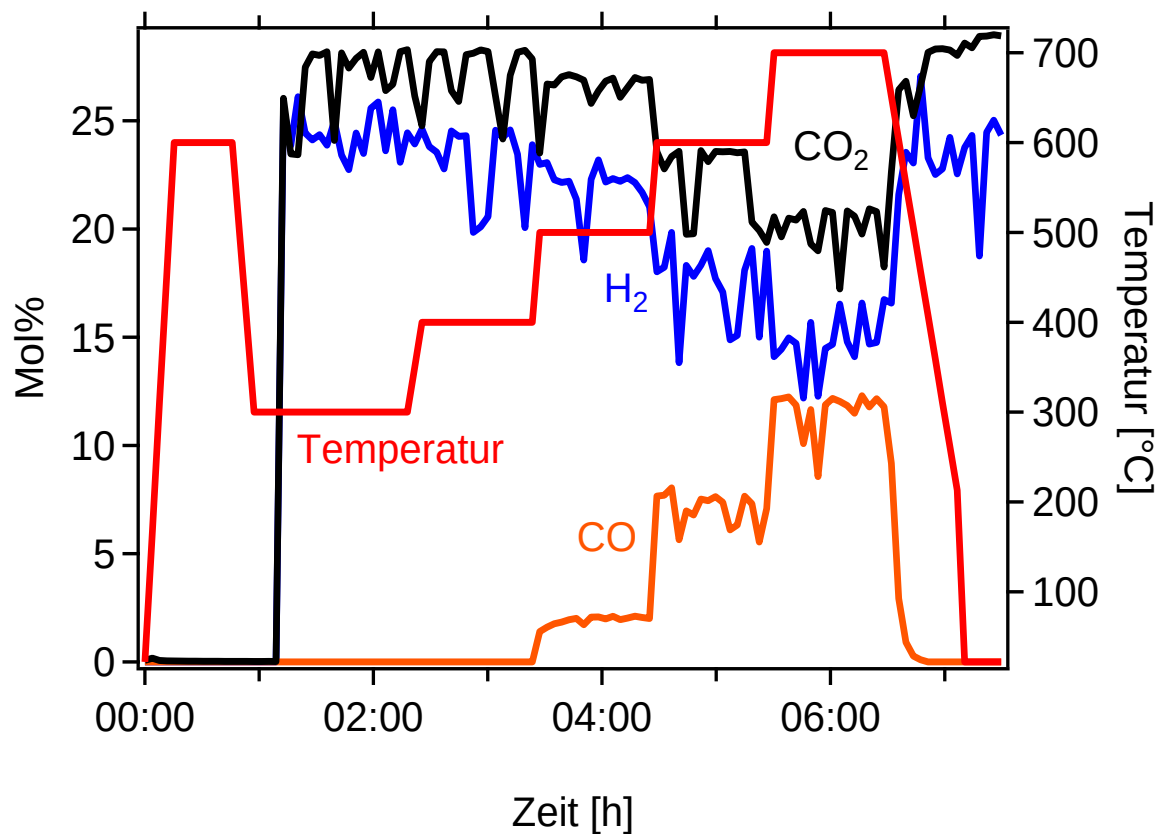


Abbildung 39: r-WGS-Stufenversuch für $Nd_{0,6}Ca_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.

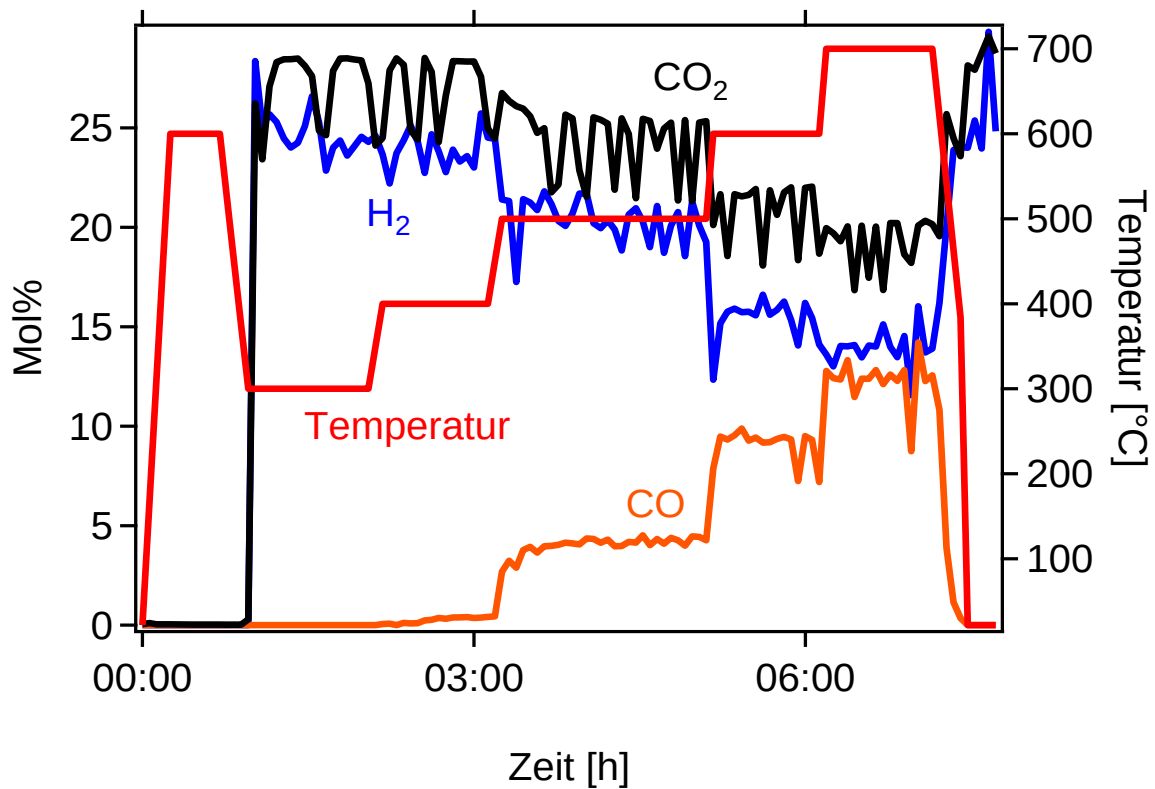


Abbildung 40: r-WGS-Stufenversuch für $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.

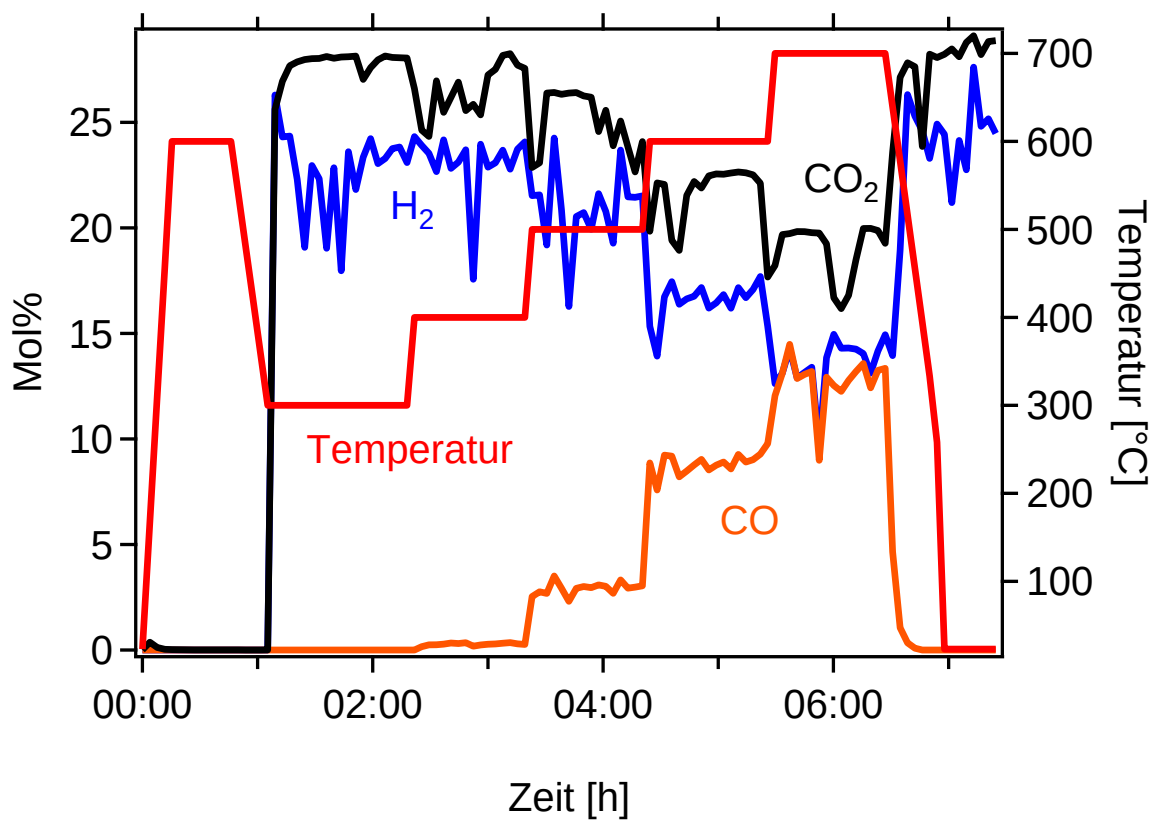


Abbildung 41: r-WGS-Stufenversuch für LSF, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.

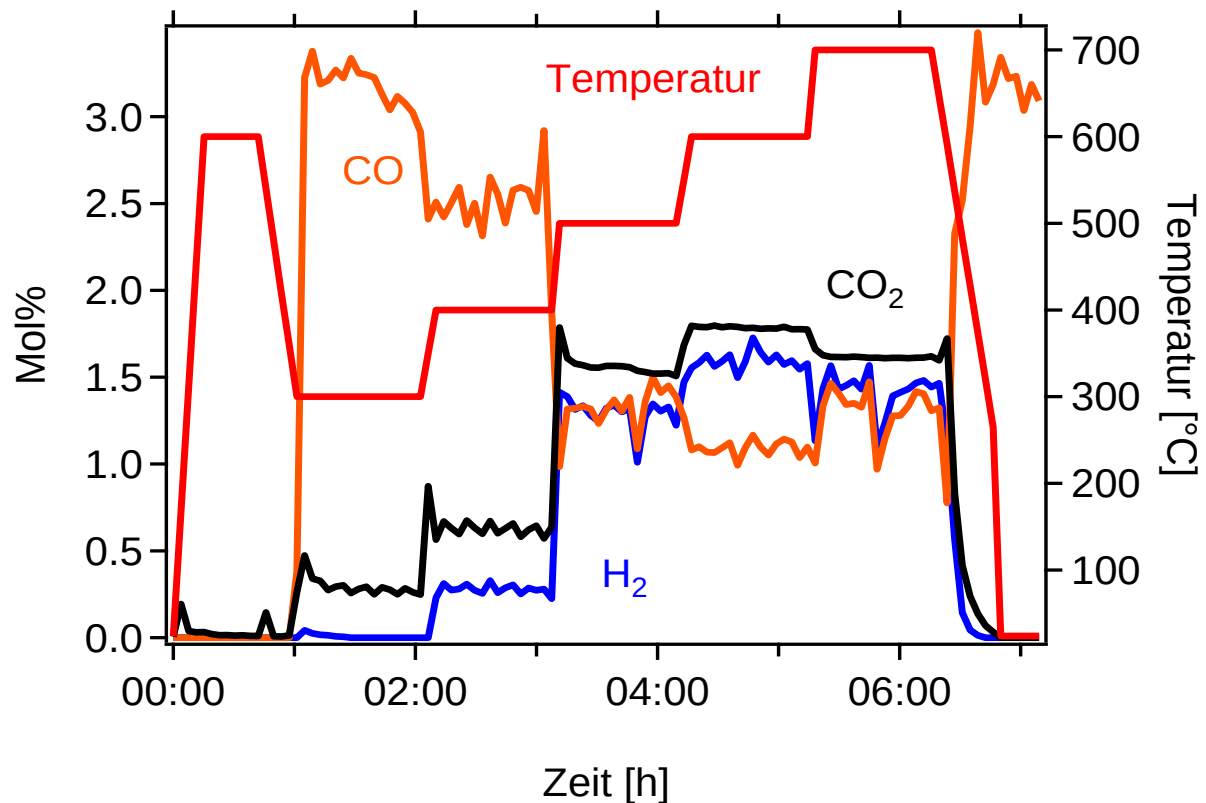


Abbildung 42: WGS- Stufenversuch für $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet. Höchster Umsatz bei 500 °C.

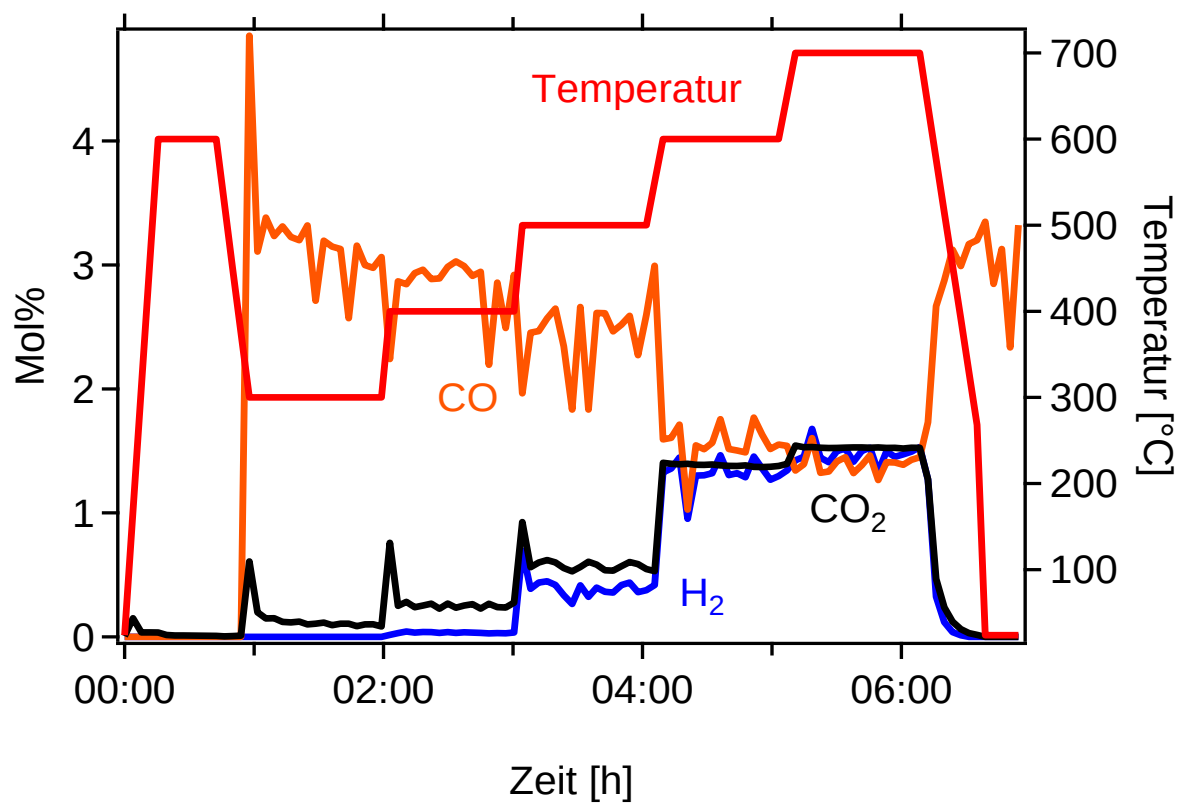


Abbildung 43: WGS- Stufenversuch für $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet. Höchster Umsatz bei 600 °C.

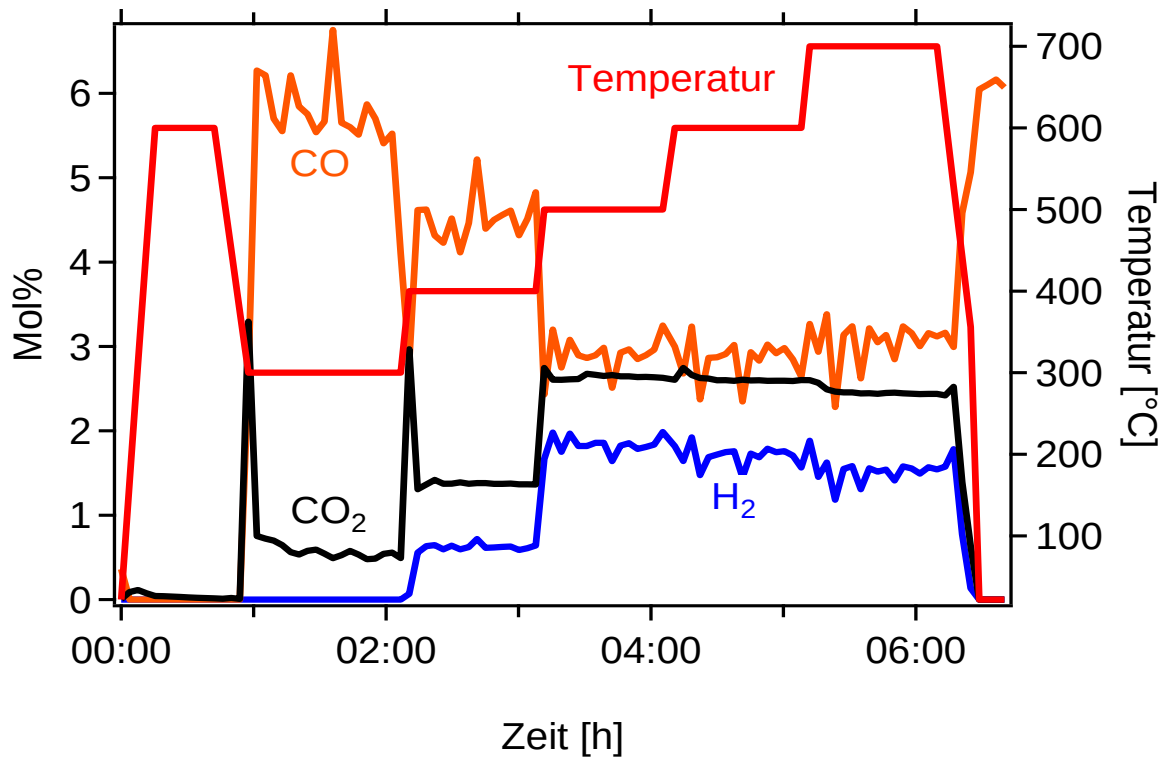


Abbildung 44: WGS-Stufenversuch für $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet. Höchster Umsatz bei 500 und 600 °C.

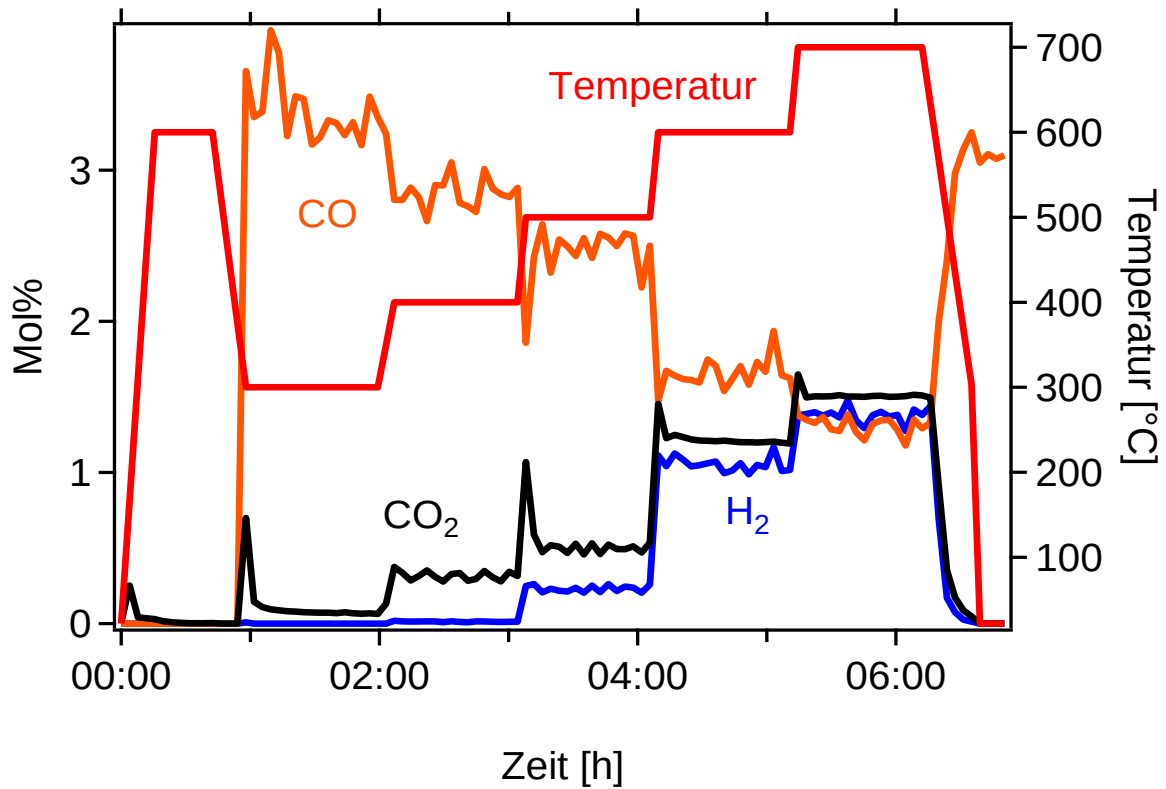
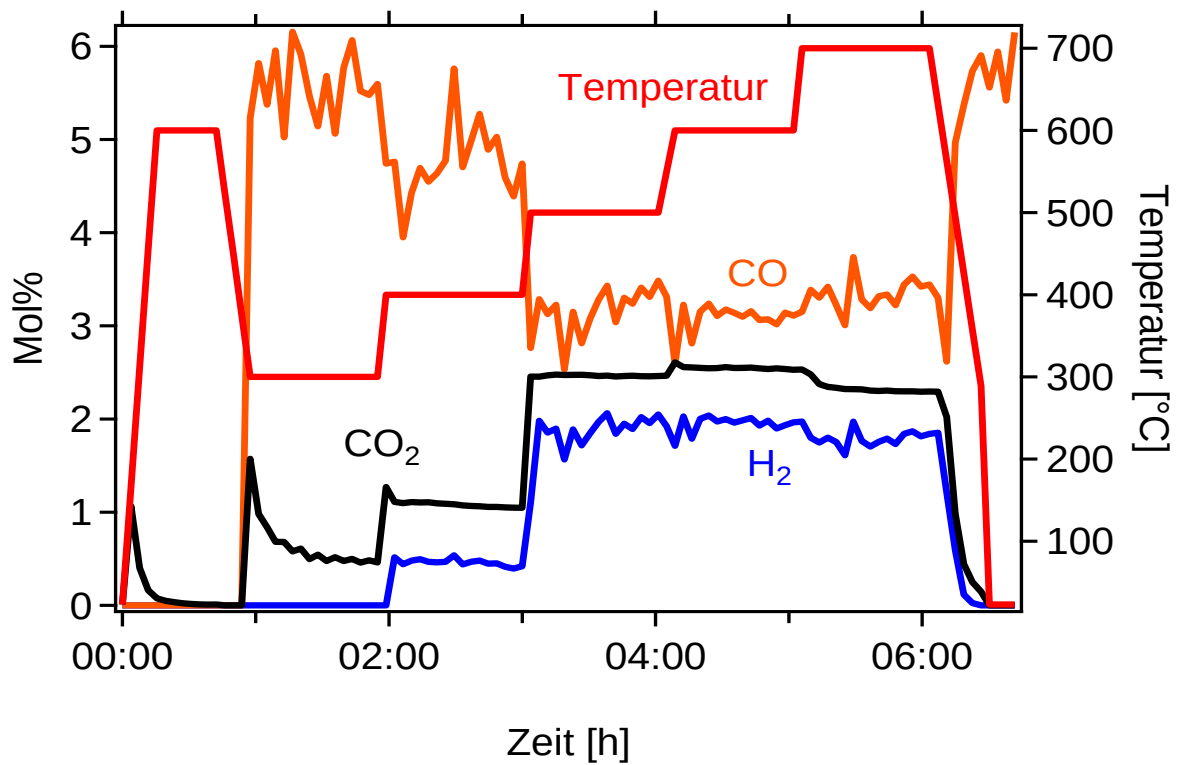
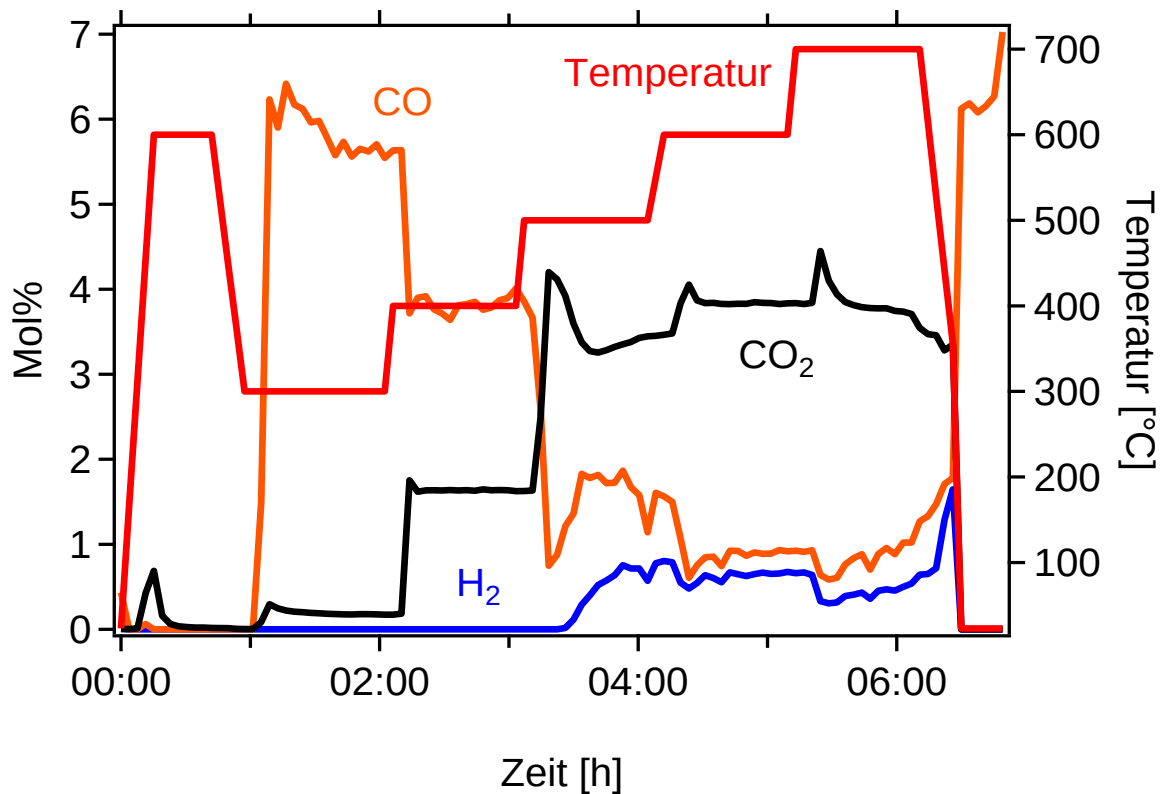


Abbildung 45: WGS-Stufenversuch für $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet. Höchster Umsatz bei 700 °C.



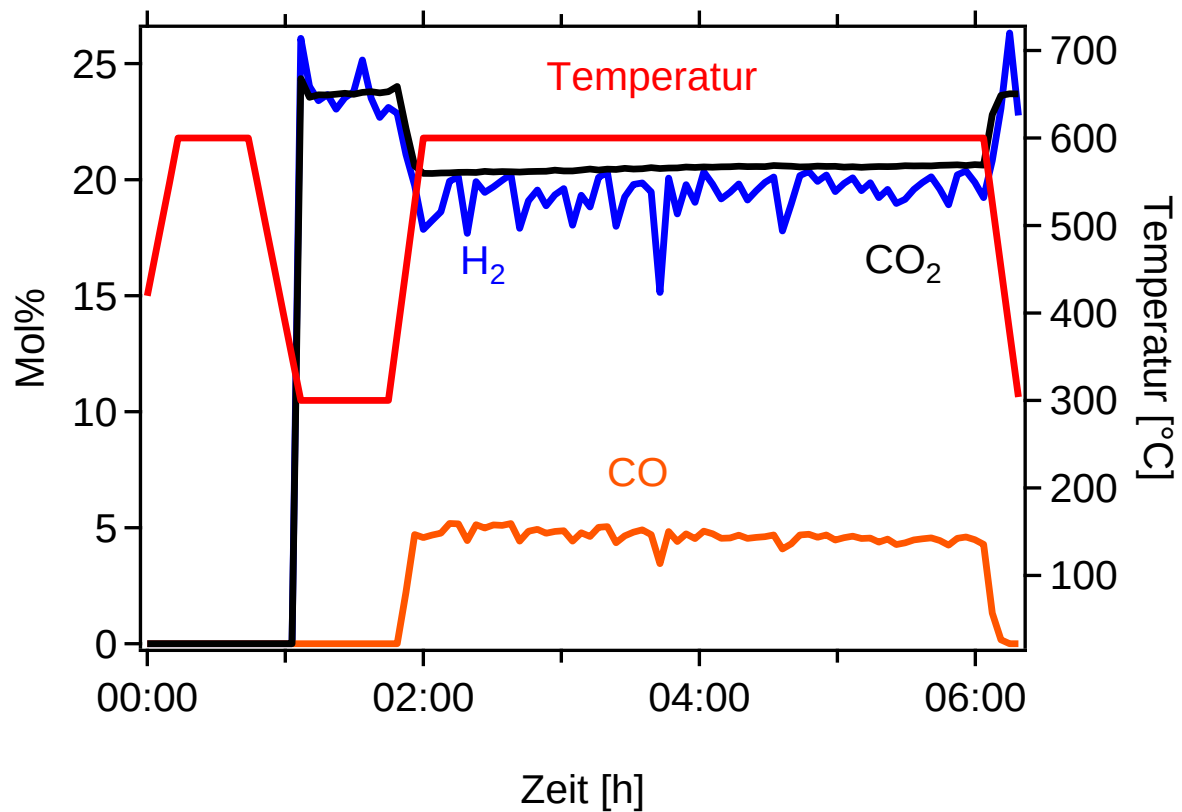


Abbildung 48: Dauerversuch bei 600 $^{\circ}C$, r-WGS-Reaktion für $La_{0.9}Ca_{0.1}FeO_3$, Temperatur: 300–700 $^{\circ}C$; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.

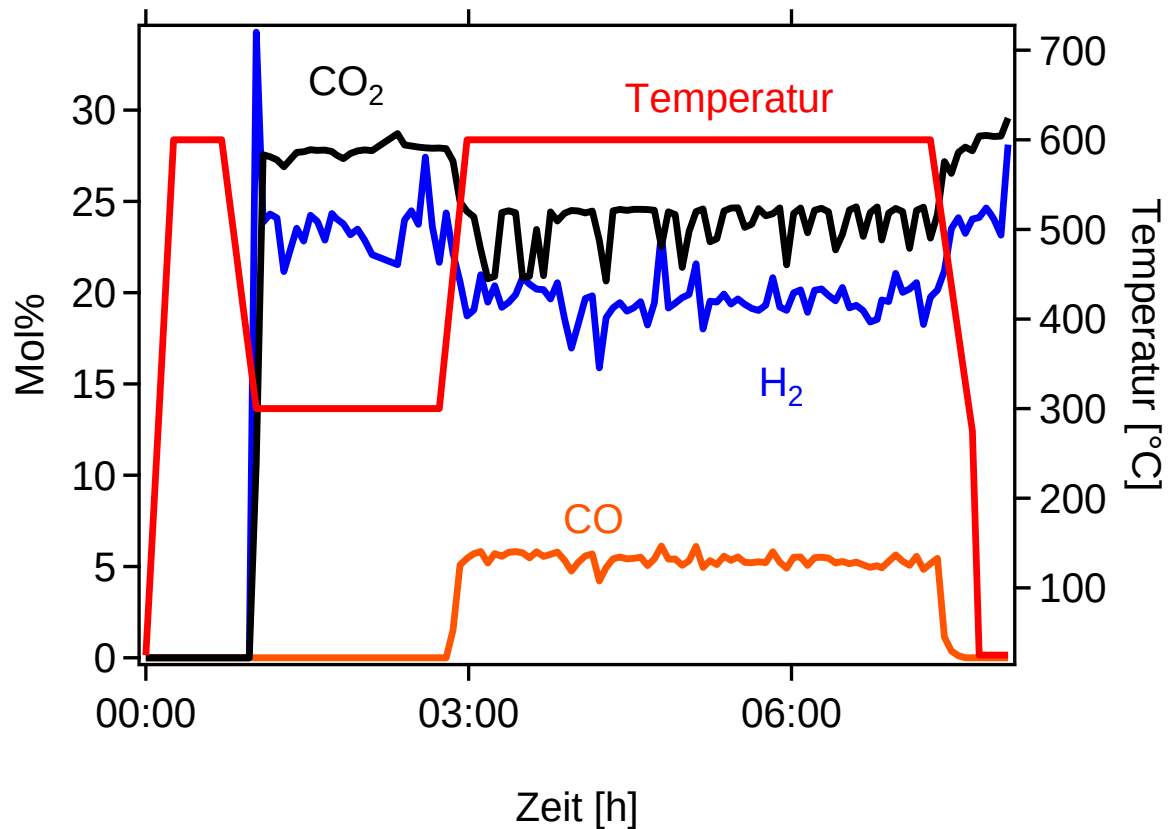


Abbildung 49: Dauerversuch bei 600 $^{\circ}C$, r-WGS-Reaktion für $La_{0.6}Ca_{0.4}FeO_3$, Temperatur: 300–700 $^{\circ}C$; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.

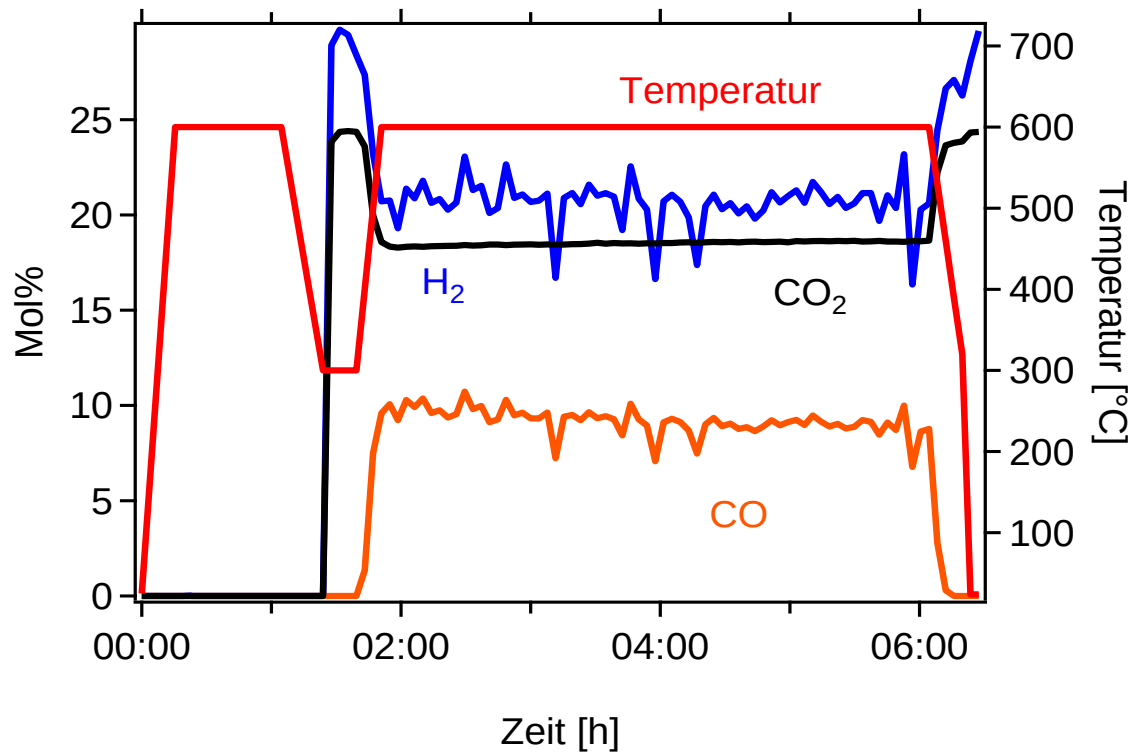


Abbildung 50: Dauerversuch bei 600 °C, r-WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.

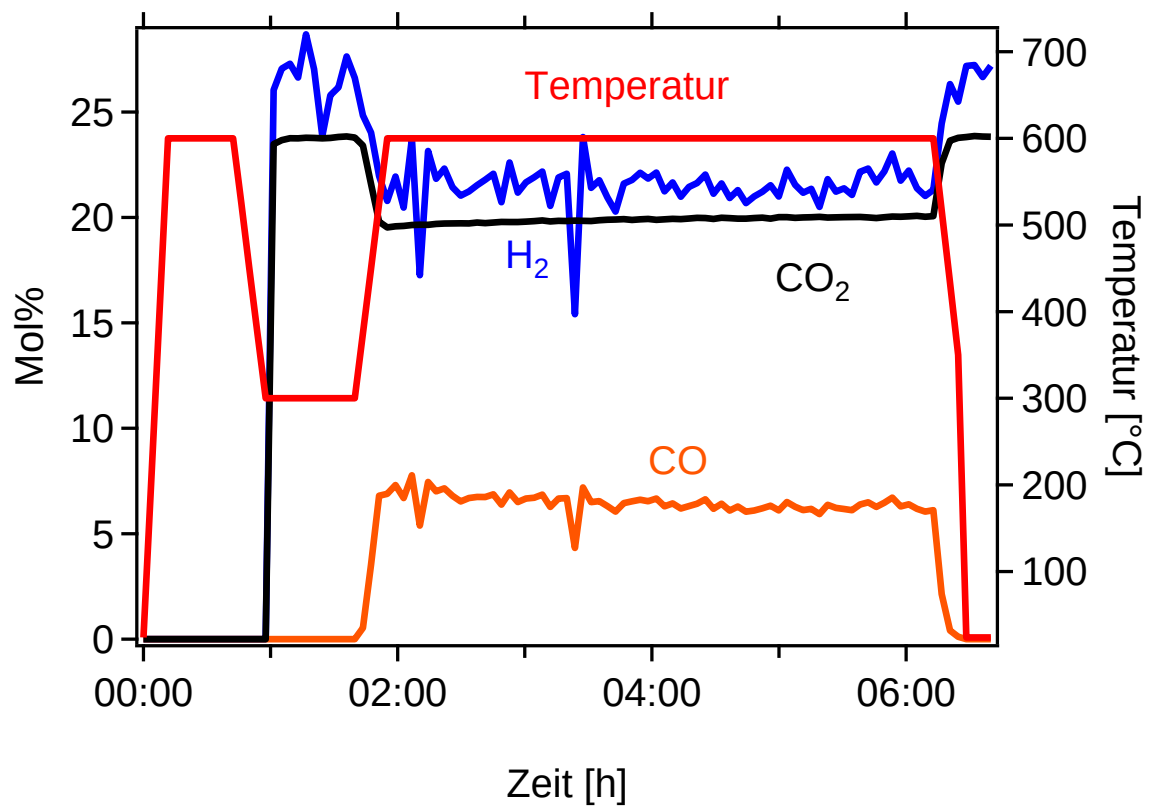


Abbildung 51: Dauerversuch bei 600 °C, r-WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.

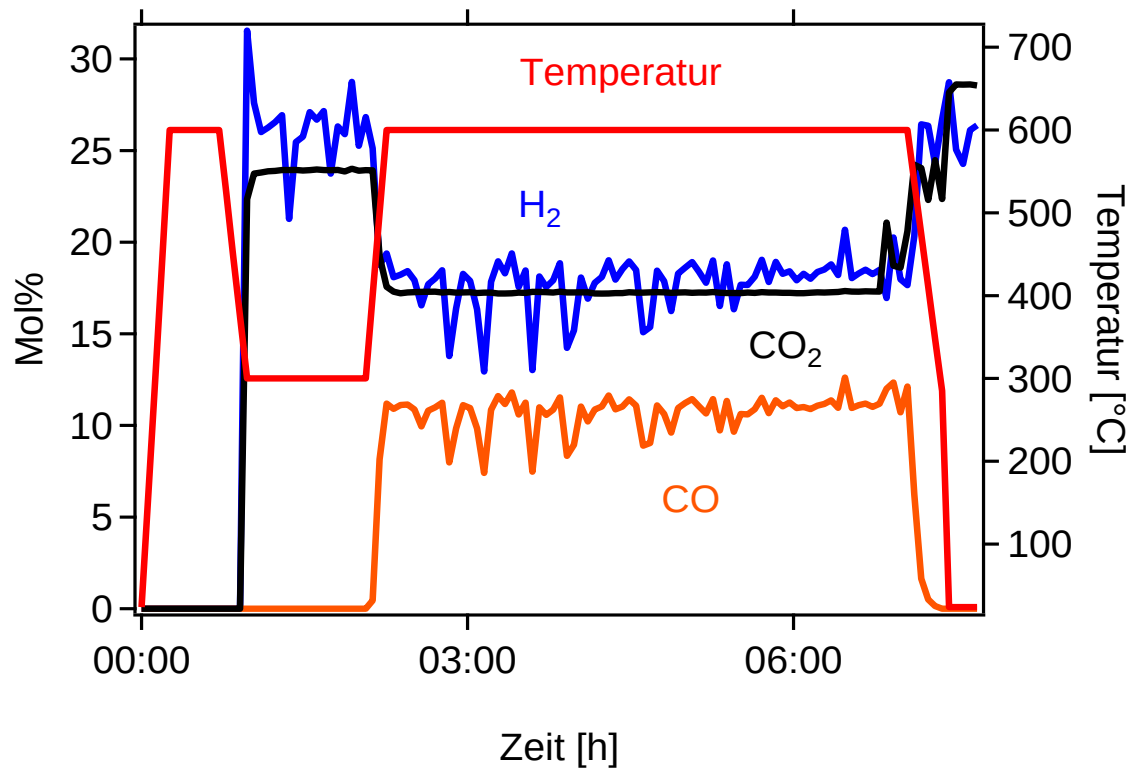


Abbildung 52: Dauerversuch bei 600 °C, r-WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H₂, 3 ml/min CO₂, 6 ml/min Ar.

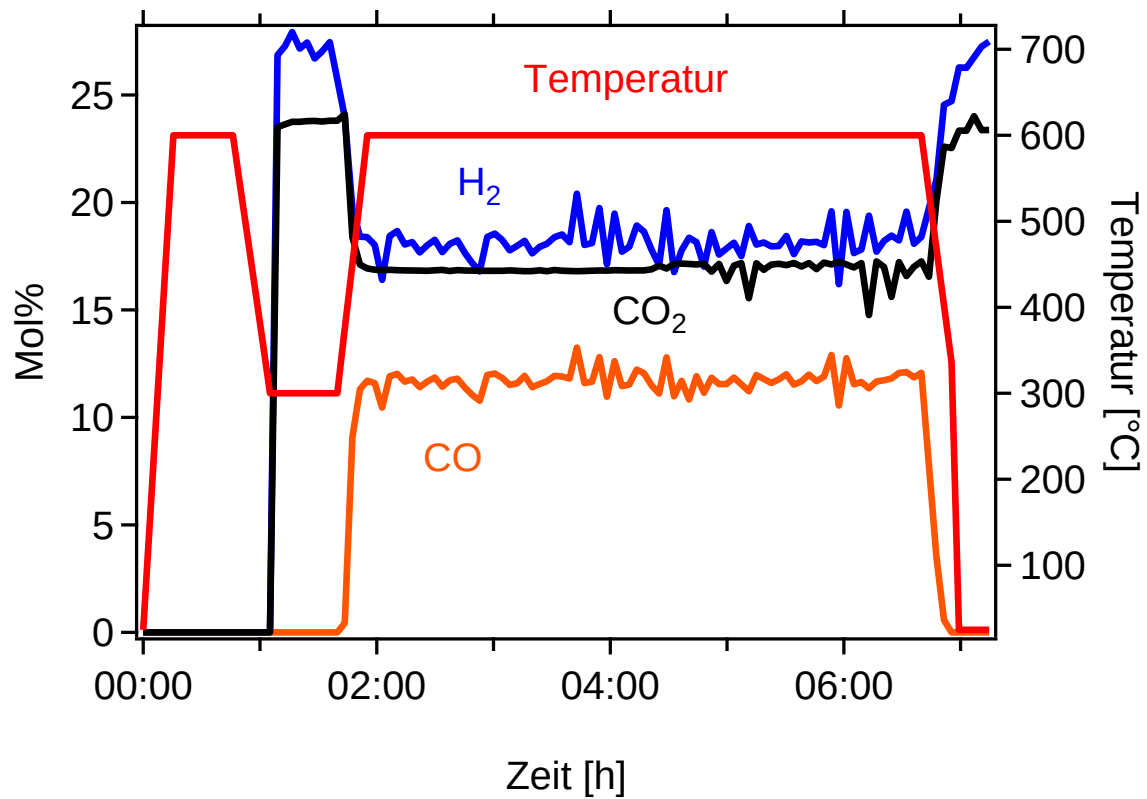


Abbildung 53: Dauerversuch bei 600 °C, r-WGS-Reaktion für LSF, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H₂, 3 ml/min CO₂, 6 ml/min Ar.

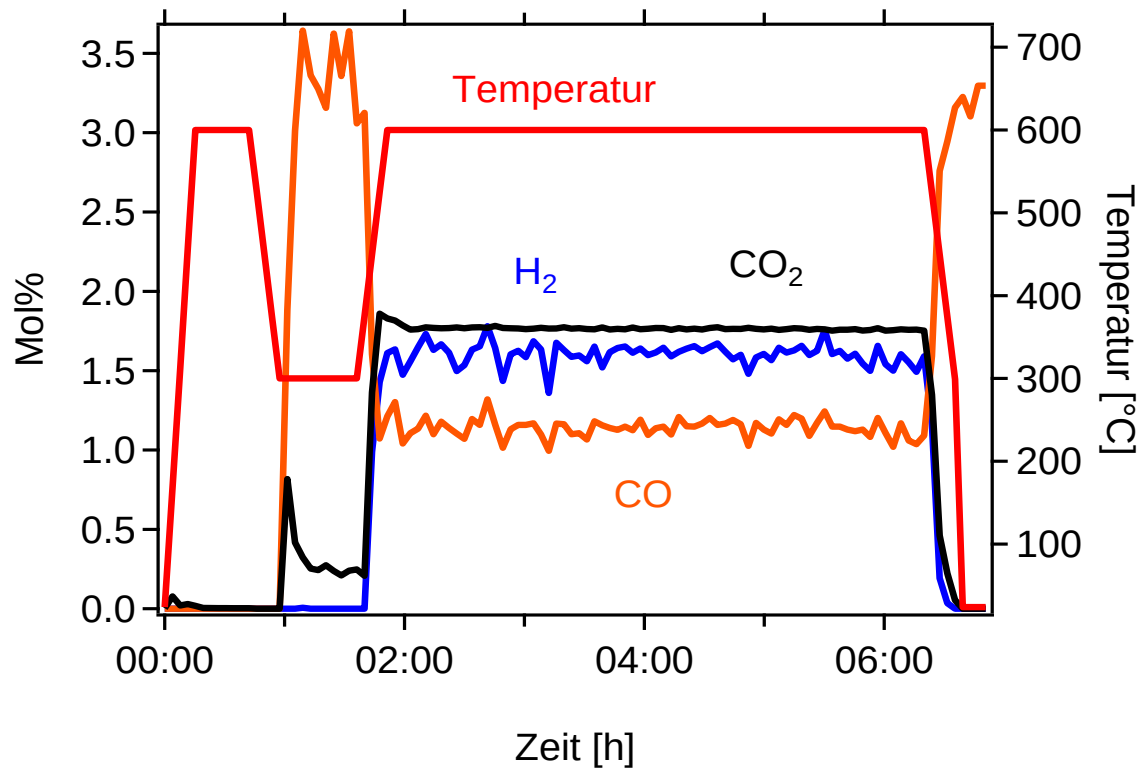


Abbildung 54: Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.

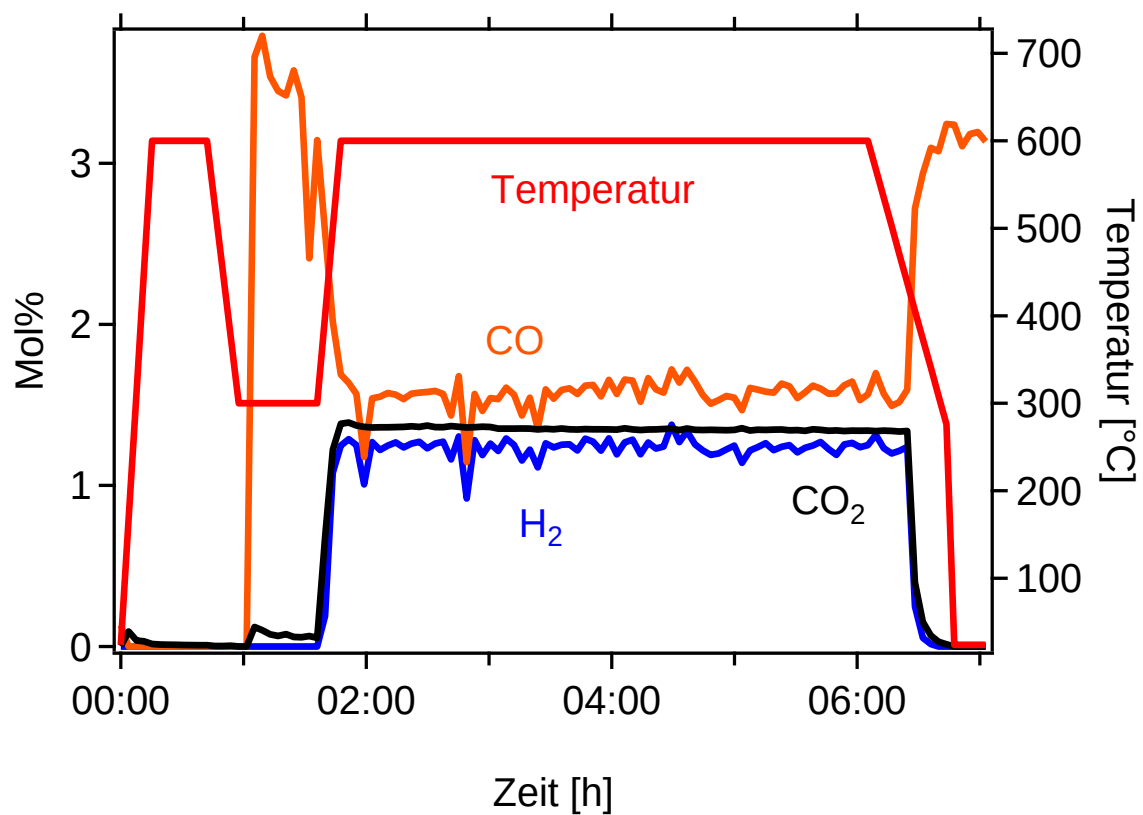


Abbildung 55: Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.

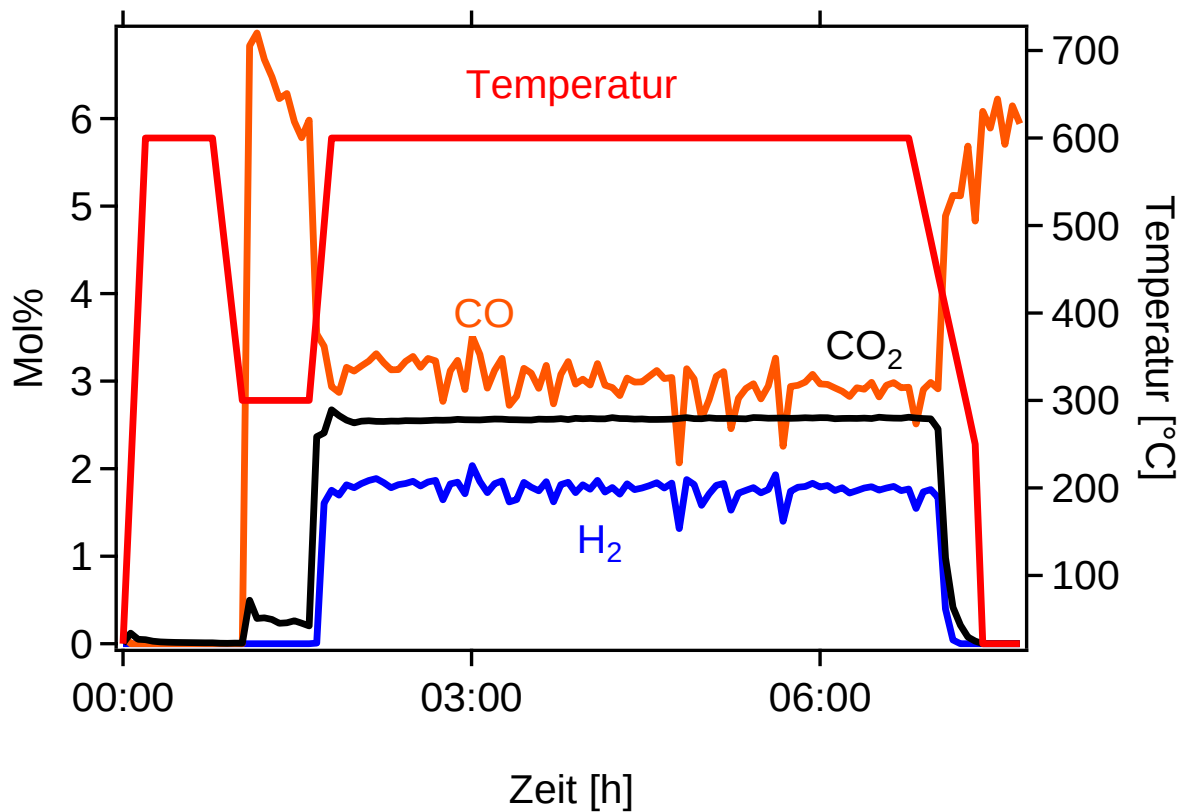


Abbildung 56, Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.

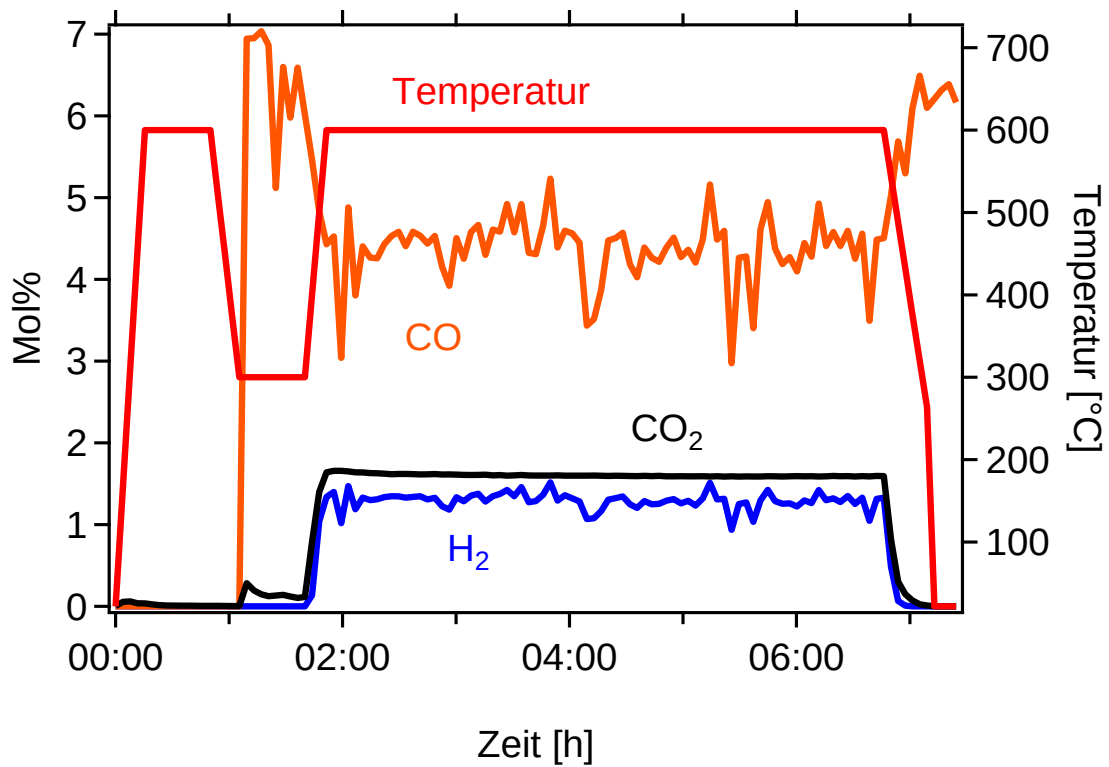


Abbildung 57: Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.

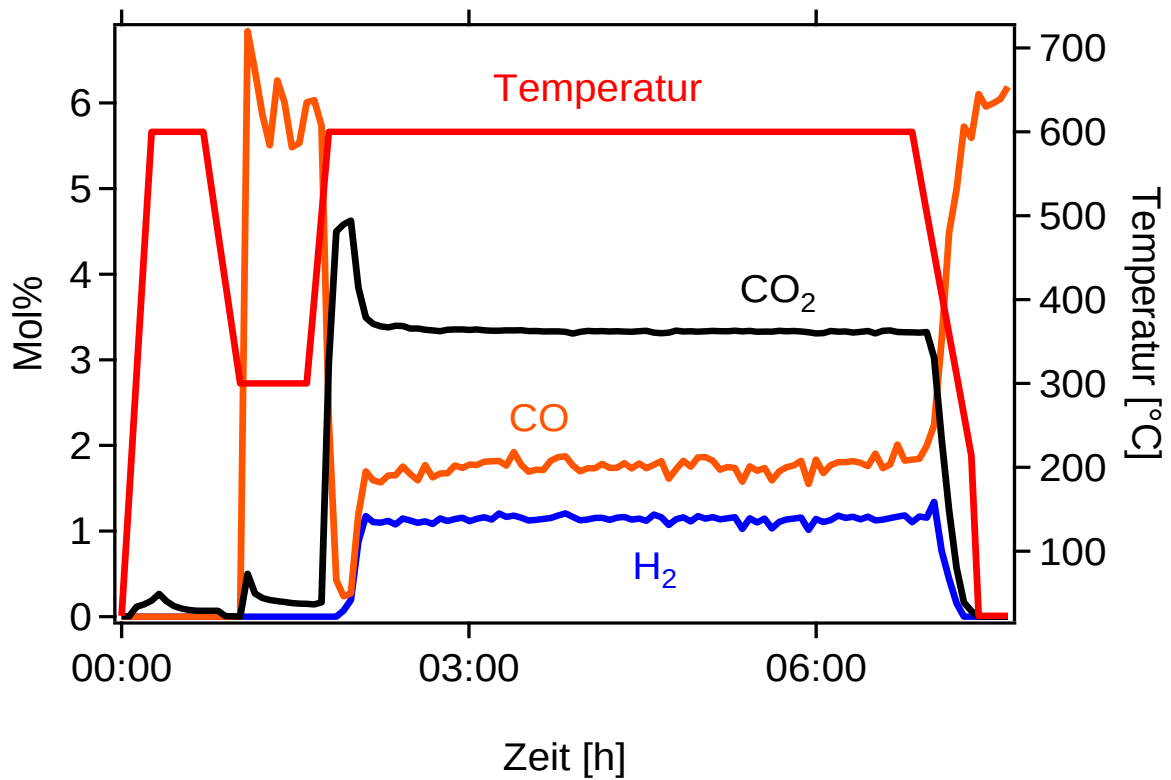


Abbildung 58: Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.

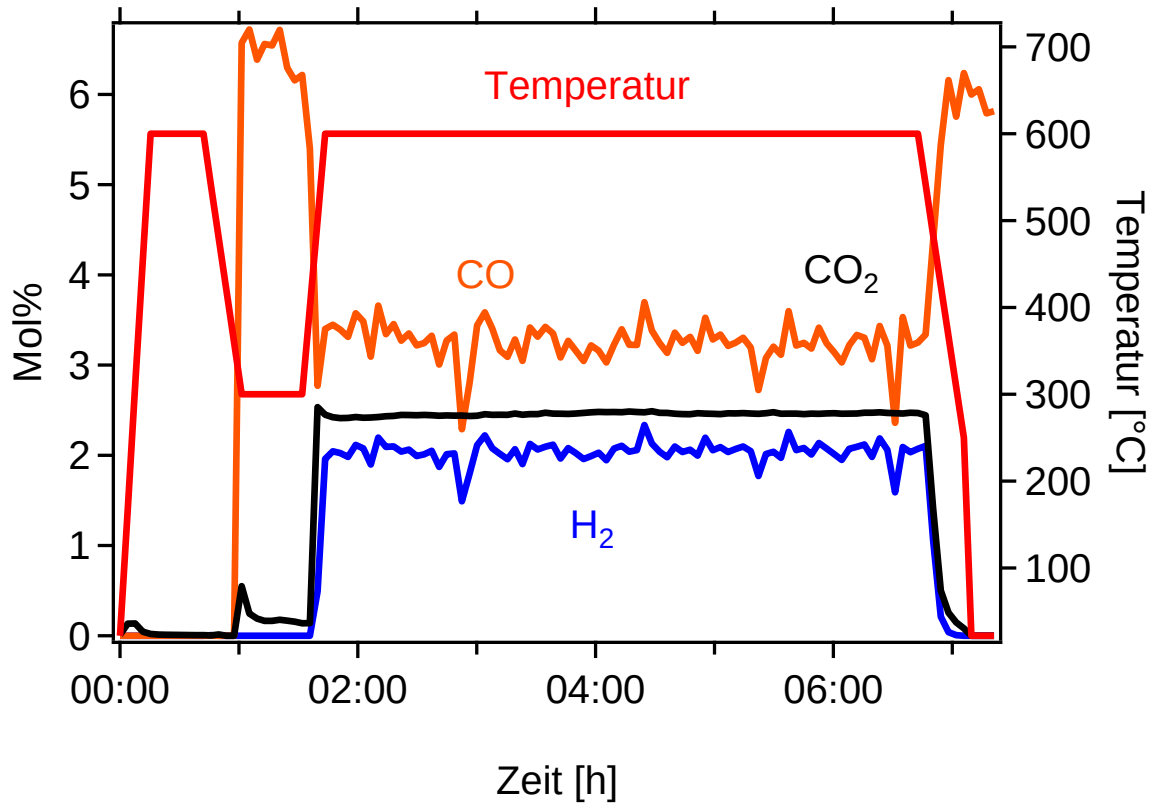


Abbildung 59: Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für LSF, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.

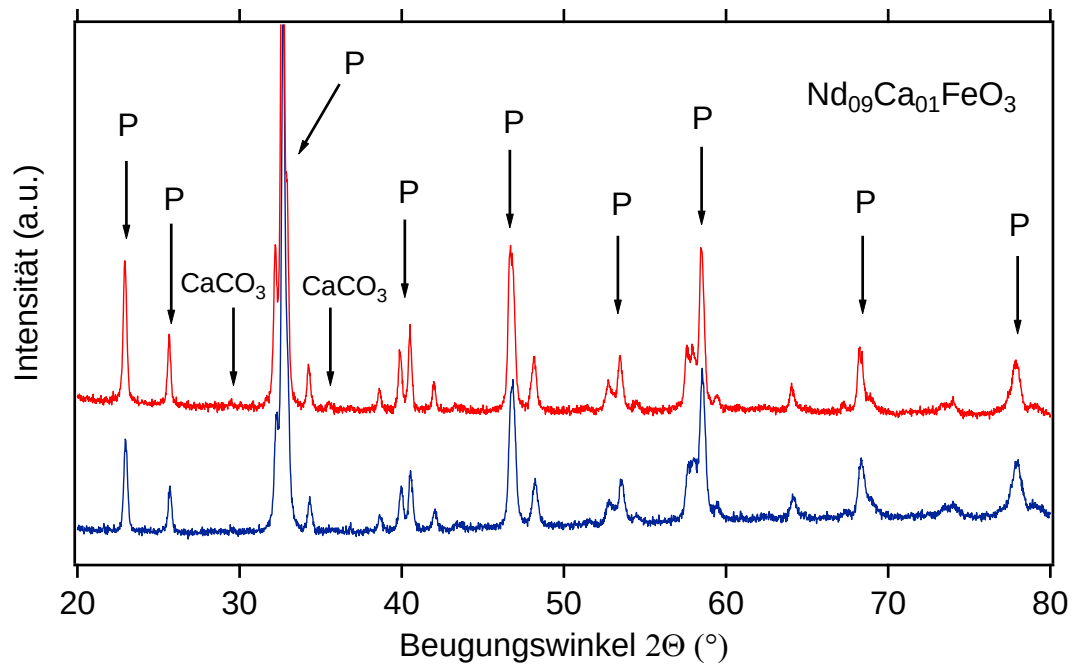


Abbildung 60: XRD-Messung von $\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ vor und nach r-WGS-Reaktion; Blau: vorher, Rot: nachher.

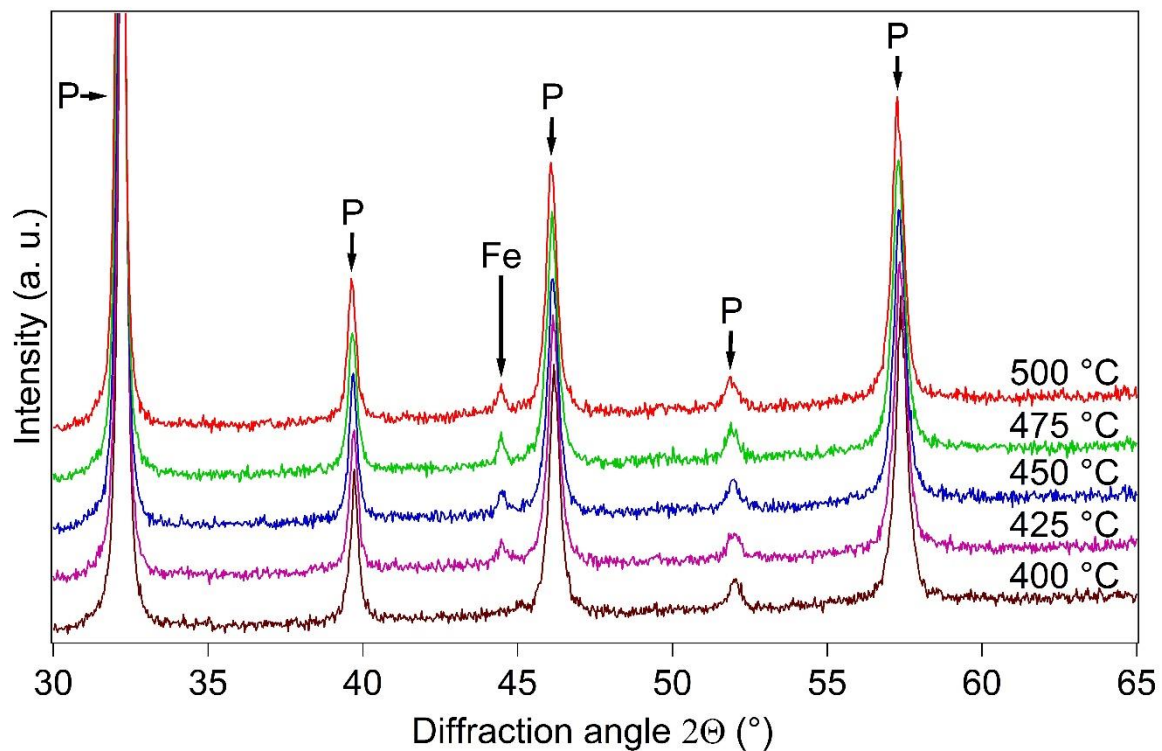


Abbildung 61: Operando XRD-Messung für LSF, Bildung von Eisen ist erkennbar.

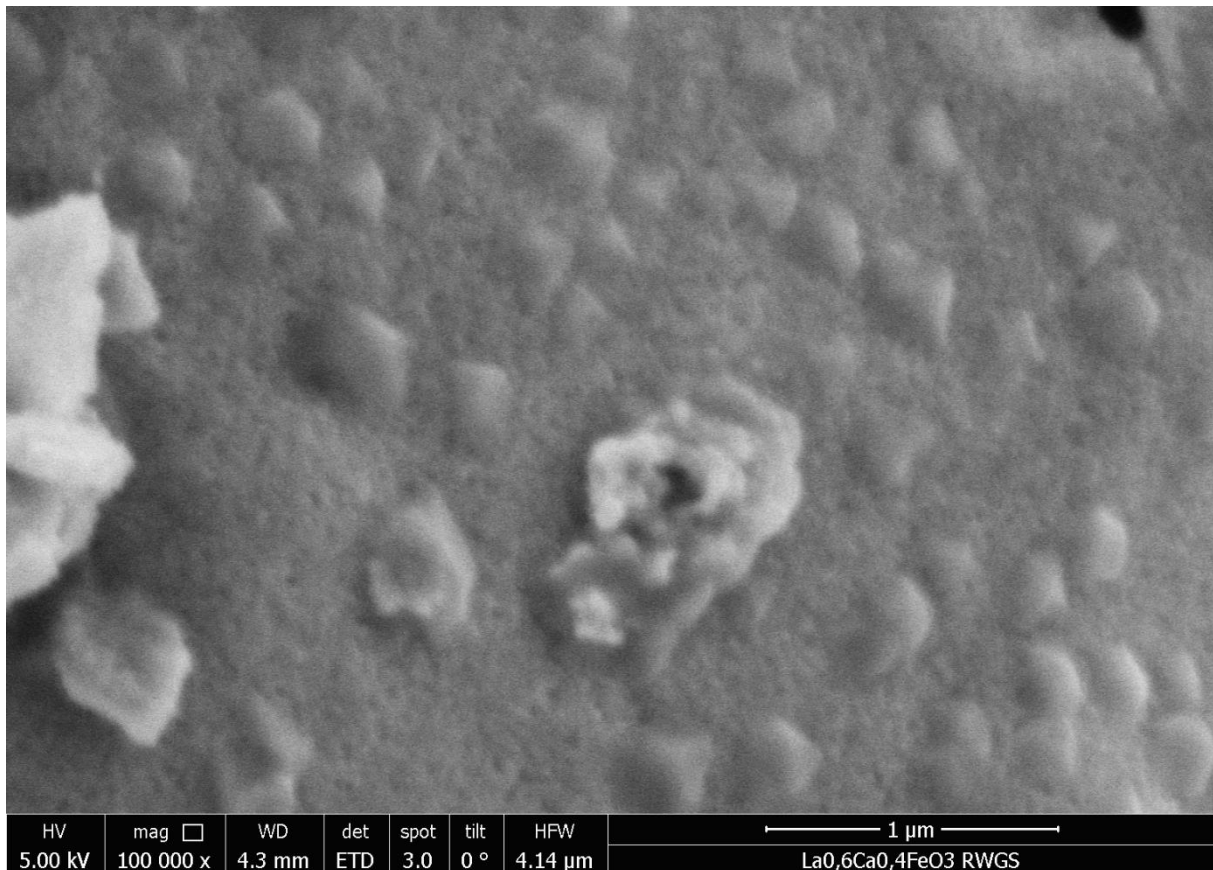


Abbildung 62: SEM-Aufnahme für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ nach erfolgter r-WGS; bei den gebildeten Partikeln handelt es sich um CaCO_3 .

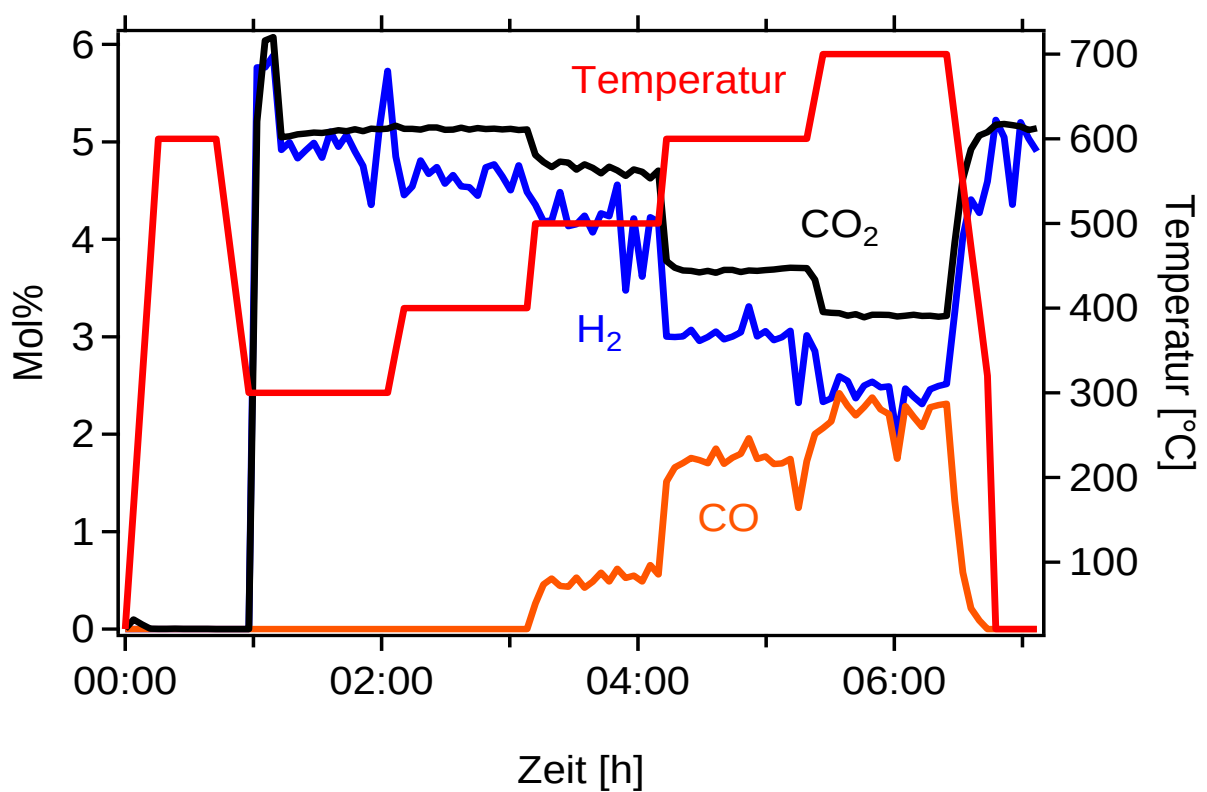


Abbildung 63: r-WGS-Stufenversuch für $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, weniger Edukte verwendet, Temperaturen 300 bis 700 °C, Flussraten: 0,6 ml/min CO_2 sowie H_2 + 10,8 ml/min Ar

Das Ergebnis für Kobalt ist in Abbildung 64 zu sehen. Aufgrund der schwachen Signalintensität kann keine Aussage über den genauen Oxidationszustands des Co oder Ni aus den XPS-Spektren ableiten.

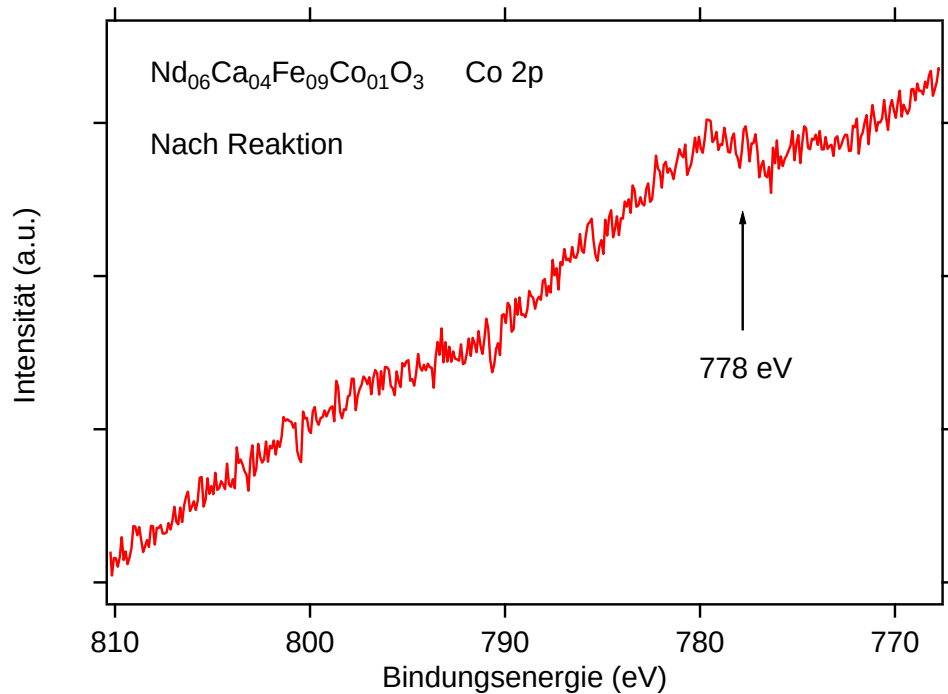


Abbildung 64, Co 2p Signal für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ nach der r-WGS-Reaktion. Gemessen mit $\text{Mg-K}\alpha$ -Quelle bei 1253,6 eV. Ein schwaches Signal für Kobalt ist bei 778 eV erkennbar.

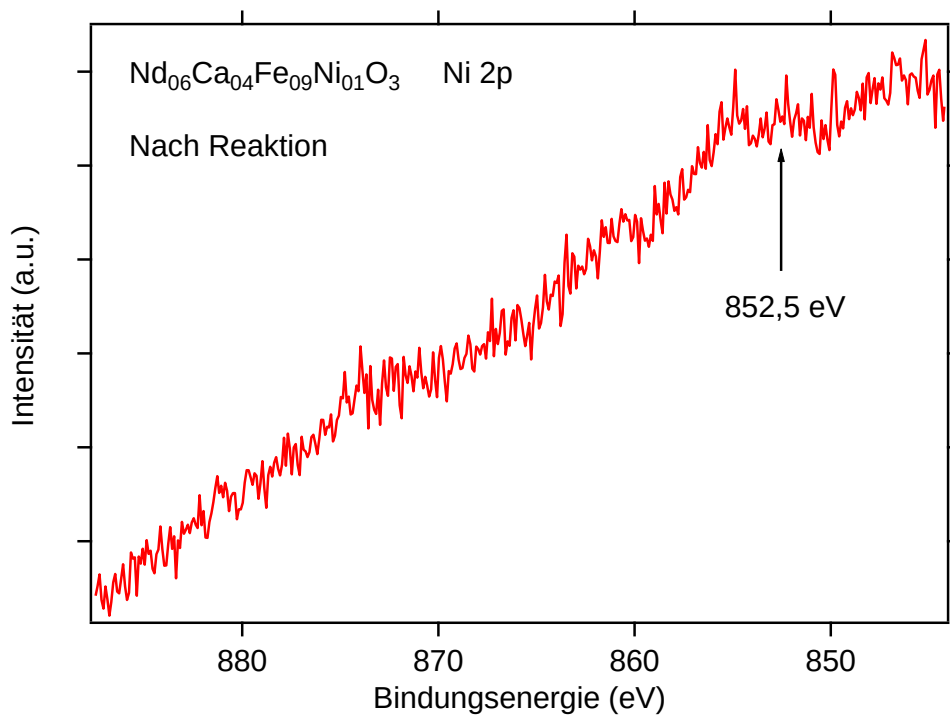


Abbildung 65: Ni 2p Signal für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ nach der r-WGS-Reaktion. Gemessen mit $\text{Mg-K}\alpha$ -Quelle bei 1253,6 eV. Ein schwaches Signal für Nickel ist bei 852,5 eV zu sehen.

Tabelle 6: Gesammelte Versuchsdaten zur r-WGS-Reaktion.

r-WGS	Eduktgas Flüsse (ml/min)	Einwaagen (g)	Sp.Ak. (Mol/m ² s) * 10 ⁻⁶	E _A (kJ/Mol)	Stufenversuch 300 - 700 °C	Dauerversuch 600 °C
La _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	51,9	3,5	68,6	Ja	Ja
La _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	32,1	5,7	67,1	Ja	Ja
Nd _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	73,2	6,1	88,2	Ja	Ja
Nd _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	67,6	6,2	68,1	Ja	Ja
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Ni _{0,1} O ₃	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	72,2	3,7	53,4	Ja	Ja
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	58,1	12,4	33,2	Ja	Ja
LSF	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	75,5	2,5	34,2	Ja	Ja

Tabelle 7: Gesammelte Versuchsdaten zur wiederholten Messreihe der r-WGS-Reaktion.

r-WGS WH	Eduktgas Flüsse (ml/min)	Einwaagen (g)	Sp. Ak. (Mol/m ² s) * 10 ⁻⁶	E _A (kJ/Mol)	Stufenversuch 300 - 700 °C	Dauerversuch 600 °C
La _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	29,3	4,9	79,3	Ja	Nein
La _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	21,1	4,5	71,3	Ja	Nein
Nd _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	22,0	9,3	79,3	Ja	Nein
Nd _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	35,0	5,2	70,1	Ja	Nein
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Ni _{0,1} O ₃	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	20,0	6,8	73,1	Ja	Nein
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	22,4	25,2	45,4	Ja	Nein
LSF	H ₂ /CO ₂ : 3 + Ar: 6	25,0	4,8	62,3	Ja	Nein
Weniger Edukte						
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃	H ₂ /CO ₂ : 0,6 + Ar: 10,8	22,4	26,2	-	Ja	Nein

Tabelle 8: Gesammelte Versuchsdaten zur WGS-Reaktion.

WGS	Eduktgas (ml/min)	Einwaagen (g)	CO ₂ Sp.Ac. (Mol/m ² s) * 10 ⁻⁷	H ₂ Sp.Ac. (Mol/m ² s) * 10 ⁻⁷	E _A (kJ/Mol)	Stufenv. 300 - 700 °C	Dauerv. 600 °C
La _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	CO: 0,7 + Ar: 11,65	68,2	5,6	5,1	39,8	Ja	Ja
La _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	CO: 0,7 + Ar: 11,65	48,0	9,0	8,7	25,4	Ja	Ja
Nd _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	CO: 0,7 + Ar: 11,65	54,3	18,3	12,1	25,3	Ja	Ja
Nd _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	CO: 0,7 + Ar: 11,65	51,8	13,7	12,0	23,3	Ja	Ja
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Ni _{0,1} O ₃	CO: 0,7 + Ar: 11,65	54,6	16,8	2,8	34,4	Ja	Ja
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃	CO: 0,7 + Ar: 11,65	51,3	30,6	26,9	48,3	Ja	Ja
LSF	CO: 0,7 + Ar: 11,65	53,6	8,3	6,5	35,3	Ja	Ja

Tabelle 9: Durchgeführte Analysemethoden zur r-WGS- und WGS-Reaktion.

r-WGS	XRD vor/nach Versuch	XPS vor/nach Versuch	SEM vor/nach Versuch	In-situ XRD	BET-Area (m ² /g)
La _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	Ja	Ja	Ja	Nein	3,77
La _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	Ja	Ja	Ja	Nein	2,76
Nd _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	Ja	Ja	Ja	Nein	2,22
Nd _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	Ja	Ja	Nein	Nein	1,43
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Ni _{0,1} O ₃	Ja	Nur nach Versuch	Ja	Nein	3,4
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃	Ja	Nur nach Versuch	Ja	Ja	1,13
LSF	Nein	Nein	Nein	Ja	5,07
WGS	XRD vor/nach Versuch	XPS vor/nach Versuch	SEM vor/nach Versuch	In-situ XRD	BET-Area (m ² /g)
La _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	Nein	Ja	Nur vor Versuch	Nein	3,77
La _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	Nein	Nur vor Versuch	Nur vor Versuch	Nein	2,76
Nd _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃	Nein	Nur vor Versuch	Nur vor Versuch	Nein	2,22
Nd _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	Nein	Nur vor Versuch	Nur vor Versuch	Nein	1,43
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Ni _{0,1} O ₃	Nein	Nein	Nur vor Versuch	Nein	3,4
Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃	Nein	Nein	Nur vor Versuch	Nein	1,13
LSF	Nein	Nein	Nur vor Versuch	Nein	5,07

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prinzip der Exsolution, Metallionen wandern unter reduzierenden Bedingungen an die Oberfläche des Perovskits und bilden Nanopartikel, die katalytische Aktivität wird bei geeigneter Wahl von Dotierungselementen dadurch drastisch erhöht. (verändert übernommen von Cargnello et al.(7)) . 4	4
Abbildung 2: Elektrochemische Polarisierung zur Anregung von Exsolution und damit verbunden die Änderung der Aktivität und Reaktionsrichtung. (Übernommen von Opitz et al. (5)) Von LSF (Lanthan Strontium Ferrit) aus findet Exsolution statt, während das YSZ der Ionenleitung dient. Nicht eingezeichnet sind die Platinplättchen sowie die Gegenelektrode. 5	5
Abbildung 3: Grundstruktur des Perovskits. Blau: Kation in A-Position, Schwarz: Kation in B-Position, Rot: Sauerstoff. (13) 7	7
Abbildung 4: Der Verlauf der Exsolution mit anfänglicher Bildung des Lochs - Entstehung eines Partikels - und Wachstum des Partikels – gezeigt sind AFM Aufnahmen. (übernommen von Oh et al. (13))..... 10	10
Abbildung 5: Links: TEM Aufnahme von einem Nanopartikel auf der Oberfläche, das mit Exsolution erzeugt wurde. (übernommen von Zhu et al.(19)) Durch die Einbettung des Teilchens in das Trägermaterial ist die mechanisch hohe Festigkeit der Bindung an die Oberfläche gegeben. Rechts: Vergleich zwischen Partikeln die mit unterschiedlicher Methode erzeugt wurden, links durch Exsolution, rechts durch Abscheidung. (übernommen von Huang et al (20)) 10	10
Abbildung 6: Verlauf des thermodynamischen Gleichgewichts der WGS-Reaktion: Je näher die Linie bei 1 ist, desto stärker liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte – für die r-WGS-Reaktion gilt das Umgekehrte; Temperaturbereich: 0 – 1000 °C. 16	16
Abbildung 7: Verlauf der Gleichgewichtskonstante K_p der WGS-Reaktion. Das Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten liegt etwas unter 800 °C, gezeigt ist der Temperaturbereich von 0 bis 1000 °C. 17	17
Abbildung 8: Fertiger Reaktionsstand mit sämtlichen Elementen. Vent/Abfluss und Gasbefeuchter mit Wasser sind aufgrund der Größe des Bildes nicht gezeigt. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 9 gezeigt. 19	19
Abbildung 9: Schematischer Aufbau des Reaktionsstandes: Gasversorgung von links nach rechts: Wasserstoff – Sauerstoff – Argon – Kohlenmonoxid – Kohlendioxid; blaue Linien: elektrische Verbindungen; schwarze Linien: Gasleitungen mit eingezeichneten Zweiweg- bzw. Dreiwegventilen. 20	20
Abbildung 10: Schematisches Bild des Reaktors. Der Katalysator ist in der Mitte des Glasrohres und wird mittels Glaswolle in Position gehalten. Das Heizelement befindet sich außerhalb des Reaktors, der Temperaturfühler berührt das Katalysatorbett. 21	21
Abbildung 11: Inficon Micro-GC Fusion™, die zur Analyse der Reaktionsgase verwendet wurde. Der Probeneinlass ist durch den roten Pfeil hervorgehoben..... 25	25
Abbildung 12: Typisches Chromatogramm einer Micro-GC Messung mit beschrifteten Peaks. 26	26
Abbildung 13: Blindversuch r-WGS-Reaktion – Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H ₂ , 3 ml/min CO ₂ , 6 ml/min Ar. Ab 500 °C ist katalytische Aktivität zu erkennen, die ein Maximum bei 700 °C erreicht (ca. 5 % Umsatz). Die Aktivität ist auf den Temperatursensor zurückzuführen, der aus Nickel und Chrom besteht..... 32	32
Abbildung 14: Blindversuch WGS-Reaktion – Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch den mit Wasser gefüllten Gasbefeuchter geleitet. Wenig Aktivität wurde gemessen, die höchste bei 700 °C für CO ₂ mit 0,1 Mol% und für H ₂ mit ca. 0,01 Mol%. Zu beachten ist, dass die Ordinate geteilt ist, was zur besseren Darstellung dient, da die Signale sehr gering waren. 33	33
Abbildung 15: r-WGS-Stufenversuch für Nd _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃ – Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H ₂ , 3 ml/min CO ₂ , 6 ml/min Ar. Keine Aktivität bei 300 °C gemessen, CO-Entstehung beginnt bei 400 °C. Danach zeigt das CO Signal einen stufenförmigen Verlauf der dem Temperaturprofil folgt. Bei 600 °C entstehen ca. 7 Mol%, die höchste Aktivität ist bei 700 °C mit ca. 14 Mol%. Analog verlaufen CO ₂ und H ₂ mit der Temperatur fallend..... 34	34
Abbildung 16: r-WGS-Stufenversuch für La _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃ – Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H ₂ , 3 ml/min CO ₂ , 6 ml/min Ar. Keine Aktivität bei 300 °C gemessen, CO-Entstehung beginnt bei 400 °C. Danach hat das CO-Signal einen stufenförmigen Verlauf, der dem Temperaturprofil folgt. Bei 600 °C	

entstehen ca. 8 Mol%, die höchste Aktivität ist bei 700 °C mit ca. 15 Mol%. Analog verlaufen CO ₂ und H ₂ mit der Temperatur fallend.....	36
Abbildung 17: Vergleich der spezifischen Aktivität aller Katalysatoren bei den jeweiligen Reaktions-temperaturen. Der dotierte Katalysator Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃ zeigt mit Abstand die höchste Aktivität. Die Dotierung mit Nickel hat hingegen wenig Einfluss auf die Aktivität. Als Referenzmaterial wurde LSF gemessen, welches vergleichsweise niedrige Aktivität besitzt.	37
Abbildung 18: SEM Aufnahmen von Nd _{0,6} Ca _{0,1} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃ vor der Reaktion. Links: Niedrige Vergrößerung mit deutlich sichtbaren porösen Wänden, die durch die Synthese bedingt sind. Rechts: selbe Probe wie links nur mit stärkerer Vergrößerung, die Oberfläche ist, abgesehen der zahlreichen Löcher, relativ glatt.	40
Abbildung 19: SEM Aufnahme von Nd _{0,6} Ca _{0,1} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃ nach r-WGS Reaktion bei 300-700 °C. Die Aufnahme hat dieselbe Vergrößerung wie das rechte Bild in Abbildung 18. Erkennbar sind zwei deutliche Veränderungen einerseits – große dunklere Kristallite (CaCO ₃) sowie kleinere hellere Partikel (CoO bzw. Fe/Co).	40
Abbildung 20: Operando XRD-Messungen von Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃ unter r-WGS- Reaktionsbedingungen von 400-700 °C. Erkennbar ist die Bildung von CaCO ₃ , CoO sowie einer bcc Fe/Co Phase bei höheren Temperaturen. Signale, die mit P markiert sind, gehören zum Perovskitgitter, bei dem CoO Peak bei etwa 36° könnte es sich jedoch auch um Überlagerungen mit CaCO ₃ handeln. Das Signal bei ca. 61° könnte ein Hinweis für CoO sein, andererseits zeigt Nd _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃ in Abbildung 21 ebenfalls ein schwaches aber ähnliches Signal, obwohl diese Probe kein Kobalt enthält.	41
Abbildung 21: XRD-Messung vor und nach der r-WGS-Reaktion für Nd _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃ – Blau: Frischer Katalysator nach Synthese und Kalzinieren; Rot: nach katalytischer r-WGS-Reaktion; P: Perovskitgitter. Die Reflexe nach der Reaktion bei 29,5°, 36° und 43° können dem CaCO ₃ zugeordnet werden.	42
Abbildung 22: XRD-Messung vor und nach der r-WGS-Reaktion für La _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃ – Blau: Frischer Katalysator nach Synthese und Kalzinieren; Rot: nach katalytischer r-WGS-Reaktion; P: Perovskitgitter. Reflexe nach der Reaktion bei 29,5° und 36° können CaCO ₃ zugeordnet werden. Die Signale nach der Reaktion sind zu kleineren Beugungswinkeln hin verschoben.	42
Abbildung 23: XRD-Messung vor und nach der r-WGS-Reaktion für La _{0,9} Ca _{0,1} FeO ₃ – Blau: Frischer Katalysator nach Synthese und Kalzinieren; Rot: nach katalytischer r-WGS-Reaktion; P: Perovskitgitter. Es sind keine Änderungen bei der Zusammensetzung der Probe nach der Reaktion erkennbar.	43
Abbildung 24: XRD-Messung für Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Co _{0,1} O ₃ – Blau: Frischer Katalysator nach Synthese und Kalzinieren; Rot: nach katalytischer r-WGS-Reaktion; P: Perovskitgitter. Die Reflexe nach der Reaktion bei 29,5° und 36° können CaCO ₃ zugeordnet werden. Ein Fe- bzw. Co-Reflex ist bei 45° und 65,5° zu sehen. CoO ist eventuell bei 36° zu sehen, hier gibt es aber eine Überlagerung mit CaCO ₃ . Bei 42° liegt ebenfalls ein möglicher Peak des CoO, hier kommt es aber zur Überlagerung mit dem Perovskit.	43
Abbildung 25: XRD Messungen für Nd _{0,6} Ca _{0,4} Fe _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ – Blau: Frischer Katalysator nach Synthese und Kalzinieren; Rot: nach katalytischer r-WGS-Reaktion, P: Perovskitgitter. Vor der Reaktion ist NiO im Katalysator enthalten (Reflexe bei 37,5°, 43,5° und 63°), nach der r-WGS-Reaktion hat sich metallisches Nickel (44° und 51,5°) und CaCO ₃ (29,5° und 36°) gebildet.	44
Abbildung 26: XPS-Messung von C1s von Nd _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃ vor und nach der r-WGS-Reaktion verglichen; Schwarz: Frischer Katalysator; Rot: Nach Reaktion. Gemessen mit Al-K _α -Quelle bei 1486,61 eV.....	46
Abbildung 27: Peak-Fitting für C1s Signal nach der Reaktion. Eingezeichnet ist Graphit, Carbide und Carbonat. Gemessen mit Al-K _α -Quelle bei 1486,61 eV.....	47
Abbildung 28: XPS-Messung von Ca2p _{1/2} - und Ca2p _{3/2} -Signalen von Nd _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃ vor und nach der Reaktion im Vergleich – Schwarz: Frischer Katalysator; Rot: nach der r-WGS-Reaktion. Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien ist klar ersichtlich, gemessen wurde mit Al-K _α -Quelle bei 1486,61 eV.	48
Abbildung 29: XPS-Messung, Fe2p _{1/2} und Fe2p _{3/2} von Nd _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃ vor und nach der Reaktion im Vergleich – Schwarz: Frischer Katalysator; Rot: nach der r-WGS-Reaktion. Zu erkennen ist eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien für Fe2p _{3/2} von 709,7 eV nach 709,3 eV nach der Reaktion. Die Verbreiterung der Signale nach der Reaktion ist durch zusätzliche Peaks vom metallischen Eisen zu erklären (706,8 eV und 719,8 eV). Zwischen Fe2p _{1/2} und Fe2p _{3/2} befindet sich ein Satellitensignal von höherwertigem Eisen aus dem Perovskit. Gemessen mit Al-K _α -Quelle bei 1486,61 eV.....	49

Abbildung 30: Dauerversuch bei 600 °C für die r-WGS-Reaktion mit $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ als Katalysator. Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar. Die CO Produktion ist über den gemessenen Zeitraum (4,5 h) stabil.	50
Abbildung 31: WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,75 ml/min Ar (durch Gasbefeuchter geleitet). Bei 600 °C gibt es ein Aktivitätsmaximum für CO_2 und H_2 . Die Reaktivität fällt aber bei 700 °C wieder. Große Signalanstiege sind am Anfang der Temperaturstufen für CO zu sehen.	56
Abbildung 32: Vergleich der spezifischen Aktivitäten aller Katalysatoren bezüglich der CO_2 -Bildung für die WGS-Reaktion. $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ ist ab 600 °C der aktivste Katalysator. Auffällig sind die hohen Peaks am Anfang vieler Temperaturstufen sowie teilweise beobachtbare reduzierte Aktivität bei höheren Temperaturen.	57
Abbildung 33: Vergleich der spezifischen Aktivitäten aller Katalysatoren bezüglich der H_2 -Bildung für die WGS-Reaktion. $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ ist ab 500 °C der aktivste Katalysator, während sich eine Dotierung mit Nickel schlecht für die Aktivität auswirkt.	59
Abbildung 34: Reaktion nur mit CO und Argon, der Katalysator war $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$. Starke CO_2 Bildung vor allem beim Anfang der Temperaturstufen erkennbar und kann auf die Reaktion von CO mit Sauerstoff aus dem Perovskit zurückgeführt werden. Zu sehen ist auch der Oxidationsschritt bei 600 °C.	60
Abbildung 35: Integrierte Flächen der Micro-GC-Signale für CO_2 und H_2O . Erkennbar ist, dass der Verlauf des Wassersignals den Temperaturstufen folgt und in etwa dem Signal vom CO in Abbildung 31 entspricht.	62
Abbildung 36: Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,75 ml/min Ar (durch Gasbefeuchter geleitet). CO_2 und H_2 Produktion sind über den gemessenen Zeitraum (ca. 5 h) stabil.	63
Abbildung 37: r-WGS-Stufenversuch für $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.	68
Abbildung 38: r-WGS-Stufenversuch für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.	69
Abbildung 39: r-WGS-Stufenversuch für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.	69
Abbildung 40: r-WGS-Stufenversuch für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.	70
Abbildung 41: r-WGS-Stufenversuch für LSF, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.	70
Abbildung 42: WGS- Stufenversuch für $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet. Höchster Umsatz bei 500 °C.	71
Abbildung 43: WGS- Stufenversuch für $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet. Höchster Umsatz bei 600 °C.	71
Abbildung 44: WGS-Stufenversuch für $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet. Höchster Umsatz bei 500 und 600 °C.	72
Abbildung 45: WGS-Stufenversuch für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet. Höchster Umsatz bei 700 °C.	72
Abbildung 46: WGS-Stufenversuch für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.	73
Abbildung 47: WGS-Stufenversuch für LSF, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet. Höchster Umsatz bei 600 °C.	73
Abbildung 48: Dauerversuch bei 600 °C, r-WGS-Reaktion für $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.	74
Abbildung 49: Dauerversuch bei 600 °C, r-WGS-Reaktion für $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.	74
Abbildung 50: Dauerversuch bei 600 °C, r-WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.	75
Abbildung 51: Dauerversuch bei 600 °C, r-WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.	75

Abbildung 52: Dauerversuch bei 600 °C, r-WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.....	76
Abbildung 53: Dauerversuch bei 600 °C, r-WGS-Reaktion für LSF, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 3 ml/min H_2 , 3 ml/min CO_2 , 6 ml/min Ar.	76
Abbildung 54: Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.....	77
Abbildung 55: Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.....	77
Abbildung 56, Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.....	78
Abbildung 57: Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.....	78
Abbildung 58: Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.....	79
Abbildung 59: Dauerversuch bei 600 °C, WGS-Reaktion für LSF, Temperatur: 300–700 °C; Flussraten: 0,7 ml/min CO, 11,65 ml/min Ar – durch Gasbefeuchter geleitet.	79
Abbildung 60: XRD-Messung von $\text{Nd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{FeO}_3$ vor und nach r-WGS-Reaktion; Blau: vorher, Rot: nachher..	80
Abbildung 61: Operando XRD-Messung für LSF, Bildung von Eisen ist erkennbar.....	80
Abbildung 62: SEM-Aufnahme für $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$ nach erfolgter r-WGS; bei den gebildeten Partikeln handelt es sich um CaCO_3	81
Abbildung 63: r-WGS-Stufenversuch für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$, weniger Edukte verwendet, Temperaturen 300 bis 700 °C, Flussraten: 0,6 ml/min CO_2 sowie H_2 + 10,8 ml/min Ar	81
Abbildung 64, Co 2p Signal für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ nach der r-WGS-Reaktion. Gemessen mit Mg- K_α -Quelle bei 1253,6 eV. Ein schwaches Signal für Kobalt ist bei 778 eV erkennbar.	82
Abbildung 65: Ni 2p Signal für $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ nach der r-WGS-Reaktion. Gemessen mit Mg- K_α -Quelle bei 1253,6 eV. Ein schwaches Signal für Nickel ist bei 852,5 eV zu sehen.	82

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Liste der verwendeten Katalysatoren, die Dotierung der A- bzw. B-Position ist durch farbliche Markierungen hervorgehoben.	27
Tabelle 2: BET-Oberflächen der untersuchten Katalysatoren vor den katalytischen Messungen.	29
Tabelle 3: Vergleich der berechneten spezifischen Aktivitäten für die erste bzw. die zweite Messreihe mit geringeren Einwaagen. Der Versuch mit $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ mit weniger Eduktflow ist ebenfalls enthalten. Die Änderungen in Prozent sind angegeben. Die grünen Zahlen deuten auf einen Anstieg in der Aktivität hin.	52
Tabelle 4: Berechnete Aktivierungsenergien für r-WGS-Reaktionen sowie für die wiederholten r-WGS Versuche (r-WGS WH), die mit wesentlich geringeren Einwaagen durchgeführt wurden.	55
Tabelle 5: Ergebniszusammenfassung für alle Katalysatoren bezüglich der WGS-Reaktion. Die berechneten Aktivierungsenergien sowie die Aktivitäten bei 600 °C sind angegeben. Rot markiert sind die höchsten Werte für die Aktivität bzw. niedrigste Aktivierungsenergie.	64
Tabelle 6: Gesammelte Versuchsdaten zur r-WGS-Reaktion.	83
Tabelle 7: Gesammelte Versuchsdaten zur wiederholten Messreihe der r-WGS-Reaktion.	83
Tabelle 8: Gesammelte Versuchsdaten zur WGS-Reaktion.	84
Tabelle 9: Durchgeführte Analysemethoden zur r-WGS- und WGS-Reaktion.	84

9. Referenzen

1. Jain IP. Hydrogen the fuel for 21st century. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1. September 2009;34(17):7368–78.
2. Mikkelsen M, Jørgensen M, C. Krebs F. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy & Environmental Science*. 2010;3(1):43–81.
3. Tanaka H. An Intelligent Catalyst: The Self-Regenerative Palladium–Perovskite Catalyst for Automotive Emissions Control. *Catalysis Surveys from Asia*. Mai 2005;9(2):63–74.
4. Nishihata Y, Mizuki J, Akao T, Tanaka H, Uenishi M, Kimura M, u. a. Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control. *Nature*. Juli 2002;418(6894):164–7.
5. Opitz AK, Nenning A, Rameshan C, Rameshan R, Blume R, Hävecker M, u. a. Enhancing Electrochemical Water-Splitting Kinetics by Polarization-Driven Formation of Near-Surface Iron(0): An In Situ XPS Study on Perovskite-Type Electrodes. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015;54(9):2628–32.
6. Salmeron M, Schlögl R. Ambient Pressure Photoelectron Spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology. *Surface Science Reports*. 30. April 2008;63(4):169–99.
7. Cargnello M, Fornasiero P, Gorte RJ. Opportunities for Tailoring Catalytic Properties Through Metal-Support Interactions. *Catal Lett*. 1. September 2012;142(9):1043–8.
8. Nenning A, Opitz AK, Rameshan C, Rameshan R, Blume R, Hävecker M, u. a. Ambient Pressure XPS Study of Mixed Conducting Perovskite-Type SOFC Cathode and Anode Materials under Well-Defined Electrochemical Polarization. *J Phys Chem C*. 28. Januar 2016;120(3):1461–71.
9. Perovskites - CleanEnergyWIKI [Internet]. [zitiert 19. März 2019]. Verfügbar unter: <http://photonicswiki.org/index.php?title=Perovskites>
10. Tang H, Su Y, Zhang B, Lee AF, Isaacs MA, Wilson K, u. a. Classical strong metal–support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide. *Science Advances*. 1. Oktober 2017;3(10):e1700231.
11. Graciani J, Mudiyansele K, Xu F, Baber AE, Evans J, Senanayake SD, u. a. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂. *Science*. 1. August 2014;345(6196):546–50.
12. Fu Q, Li W-X, Yao Y, Liu H, Su H-Y, Ma D, u. a. Interface-Confined Ferrous Centers for Catalytic Oxidation. *Science*. 28. Mai 2010;328(5982):1141–4.
13. Oh T-S, Rahani EK, Neagu D, Irvine JTS, Shenoy VB, Gorte RJ, u. a. Evidence and Model for Strain-Driven Release of Metal Nanocatalysts from Perovskites during Exsolution. *J Phys Chem Lett*. 17. Dezember 2015;6(24):5106–10.
14. Haag JM, Barnett SA, Richardson JW, Poeppelmeier KR. Structural and Chemical Evolution of the SOFC Anode La_{0.30}Sr_{0.70}Fe_{0.70}Cr_{0.30}O_{3–δ} upon Reduction and Oxidation: An in Situ Neutron Diffraction Study. *Chem Mater*. 25. Mai 2010;22(10):3283–9.

15. Zhou J-S, Goodenough JB. Universal Octahedral-Site Distortion in Orthorhombic Perovskite Oxides. *Phys Rev Lett*. 14. Februar 2005;94(6):065501.
16. Arrivé C, Delahaye T, Joubert O, Gauthier G. Exsolution of nickel nanoparticles at the surface of a conducting titanate as potential hydrogen electrode material for solid oxide electrochemical cells. *Journal of Power Sources*. 1. Februar 2013;223:341–8.
17. Madsen BD, Kobsiriphat W, Wang Y, Marks LD, Barnett SA. Nucleation of nanometer-scale electrocatalyst particles in solid oxide fuel cell anodes. *Journal of Power Sources*. 30. März 2007;166(1):64–7.
18. Neagu D, Oh T-S, Miller DN, Ménard H, Bukhari SM, Gamble SR, u. a. Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown *in situ* by redox exsolution. *Nature Communications*. 11. September 2015;6:8120.
19. Zhu T, Troiani HE, Mogni LV, Han M, Barnett SA. Ni-Substituted Sr(Ti,Fe)O₃ SOFC Anodes: Achieving High Performance via Metal Alloy Nanoparticle Exsolution. *Joule*. 21. März 2018;2(3):478–96.
20. Huang K. An emerging platform for electrocatalysis: perovskite exsolution. *Sci Bull*. 1. Dezember 2016;61(23):1783–4.
21. Ratnasamy C, Wagner JP. Water Gas Shift Catalysis. *Catalysis Reviews*. 1. September 2009;51(3):325–440.
22. TROVARELLI A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catalysis Reviews*. 1. November 1996;38(4):439–520.
23. Gonzalez JC, Gonzalez MG, Laborde MA, Moreno N. Effect of temperature and reduction on the activity of high temperature water gas shift catalysts. *Applied Catalysis*. 15. Januar 1986;20(1):3–13.
24. Newsome DS. The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews*. 1. Januar 1980;21(2):275–318.
25. Vielstich W, Gasteiger HA, Yokokawa H. *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*. John Wiley & Sons; 2009. 1068 S.
26. Holladay JD, Brooks KP, Humble PH, Hu J, Simon TM. Compact Reverse Water-Gas-Shift Reactor for Extraterrestrial In Situ Resource Utilization. *Journal of Propulsion and Power*. 1. Mai 2008;24(3):578–82.
27. Owen T, Biemann K, Rushneck DR, Biller JE, Howarth DW, Lafleur AL. The composition of the atmosphere at the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research* (1896-1977). 1977;82(28):4635–9.
28. Campbell CT, Ernst K-H. Forward and Reverse Water—Gas Shift Reactions on Model Copper Catalysts. In: *Surface Science of Catalysis* [Internet]. American Chemical Society; 1992 [zitiert 20. März 2019]. S. 130–42. (ACS Symposium Series; Bd. 482). Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1021/bk-1992-0482.ch008>
29. Grabow LC, Gokhale AA, Evans ST, Dumesic JA, Mavrikakis M. Mechanism of the Water Gas Shift Reaction on Pt: First Principles, Experiments, and Microkinetic Modeling. *J Phys Chem C*. 1. März 2008;112(12):4608–17.

30. Cortright RD, Dumesic JA. Kinetics of heterogeneous catalytic reactions: Analysis of reaction schemes. In: *Advances in Catalysis* [Internet]. Academic Press; 2001 [zitiert 20. März 2019]. S. 161–264. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360056402460233>
31. Zhao X, Ma S, Hrbek J, Rodriguez JA. Reaction of water with Ce–Au(111) and CeO_x/Au(111) surfaces: Photoemission and STM studies. *Surface Science*. 15. Juni 2007;601(12):2445–52.
32. Rodriguez JA, Ma S, Liu P, Hrbek J, Evans J, Pérez M. Activity of CeO_x and TiO_x Nanoparticles Grown on Au(111) in the Water-Gas Shift Reaction. *Science*. 14. Dezember 2007;318(5857):1757–60.
33. Bustamante F, Enick RM, Cugini AV, Killmeyer RP, Howard BH, Rothenberger KS, u. a. High-temperature kinetics of the homogeneous reverse water–gas shift reaction. *AIChE Journal*. 2004;50(5):1028–41.
34. Daza YA, Kuhn JN. CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels. *RSC Advances*. 2016;6(55):49675–91.
35. Jin T, Zhou Y, Mains GJ, White JM. Infrared and x-ray photoelectron spectroscopy study of carbon monoxide and carbon dioxide on platinum/ceria. *The Journal of Physical Chemistry*. November 1987;91(23):5931–7.
36. Choi Y, Stenger HG. Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. *Journal of Power Sources*. 24. November 2003;124(2):432–9.
37. (PDF) A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics [Internet]. ResearchGate. [zitiert 1. März 2019]. Verfügbar unter: https://www.researchgate.net/publication/228506095_A_Review_of_the_Water_Gas_Shift_Reaction_Kinetics
38. Saw ET, Oemar U, Tan XR, Du Y, Borgna A, Hidajat K, u. a. Bimetallic Ni–Cu catalyst supported on CeO₂ for high-temperature water–gas shift reaction: Methane suppression via enhanced CO adsorption. *Journal of Catalysis*. 1. Mai 2014;314:32–46.
39. Nakamura T, Petzow G, Gauckler LJ. Stability of the perovskite phase LaBO₃ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results. *Materials Research Bulletin*. 1. Mai 1979;14(5):649–59.
40. Chen X, Su X, Duan H, Liang B, Huang Y, Zhang T. Catalytic performance of the Pt/TiO₂ catalysts in reverse water gas shift reaction: Controlled product selectivity and a mechanism study. *Catalysis Today*. 1. März 2017;281:312–8.
41. Wang L, Liu H, Chen Y, Yang S. Reverse water–gas shift reaction over co-precipitated Co–CeO₂ catalysts: Effect of Co content on selectivity and carbon formation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 9. Februar 2017;42(6):3682–9.
42. Chen C-S, Cheng W-H, Lin S-S. Study of reverse water gas shift reaction by TPD, TPR and CO₂ hydrogenation over potassium-promoted Cu/SiO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 8. Januar 2003;238(1):55–67.

43. Klerk A de. Fischer–Tropsch Process. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology [Internet]. American Cancer Society; 2013 [zitiert 21. März 2019]. S. 1–20. Verfügbar unter: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471238961.fiscdekl.a01>
44. Hicks RF, Bell AT. Kinetics of methanol and methane synthesis over Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃. *Journal of Catalysis*. 1. Januar 1985;91(1):104–15.
45. Yang C, Ma Z, Zhao N, Wei W, Hu T, Sun Y. Methanol synthesis from CO₂-rich syngas over a ZrO₂ doped CuZnO catalyst. *Catalysis Today*. 30. Juni 2006;115(1):222–7.
46. Tan Y, Xie H, Cui H, Han Y, Zhong B. Modification of Cu-based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase. *Catalysis Today*. 15. Juni 2005;104(1):25–9.
47. Moulder JF. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation; 1992. 261 S.
48. Graat PCJ, Somers MAJ. Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra. *Applied Surface Science*. 2. Juli 1996;100–101:36–40.
49. Sun Y, Li J, Zeng Y, Amirkhiz BS, Wang M, Behnamian Y, u. a. A-site deficient perovskite: the parent for in situ exsolution of highly active, regenerable nano-particles as SOFC anodes. *J Mater Chem A*. 12. Mai 2015;3(20):11048–56.