

## Heterogene Katalyse

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22763–22770

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202007228

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202007228

**Aktiviert Modifikation der Träger-Metall-Wechselwirkungen als Schlüssel für hochaktive Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren für die CO<sub>x</sub>-Methanisierung***Shilong Chen, Ali M. Abdel-Mageed,\* Michael Dyballa, Magdalena Parlinska-Wojtan, Joachim Bansmann, Simone Pollastri, Luca Olivi, Giuliana Aquilanti und R. Jürgen Behm\**

**Abstract:** Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist ein außerordentlich stabiler, aber weniger aktiver Katalysator für Methanisierungs-Reaktionen. Hier berichten wir über einen neuartigen Ansatz, mit dem die Aktivität dieser Katalysatoren bei der Methanisierung von CO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemischen erheblich gesteigert werden kann. Hochaktive und -stabile Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wurden über eine Hochtemperatur-Behandlung im reduktiven Reaktionsgasgemisch erhalten. Operando/In-situ-Spektroskopie und Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM)-Abbildungen zeigen, dass die deutlich erhöhte Aktivität für die Methanisierung von CO bzw. CO<sub>2</sub> mit einer Abflachung der Ru-Nanopartikel und der Bildung von stark basischen Plätzen auf dem hydroxylierten Aluminiumoxid einhergeht. Die erhöhte Aktivität der Katalysatoren um Faktoren von 5 (CO) bzw. 14 (CO<sub>2</sub>) führen wir auf eine aktivierte Modifikation der Träger-Metall-Wechselwirkungen zurück, die durch eine reaktive Modifizierung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche im Reaktionsgas und eine erhöhte thermische Mobilität der Ru-Nanopartikel verursacht wird.

**Einleitung**

Die Methanisierung von CO<sub>2</sub> hat als möglicher Weg zur Verringerung von Treibhausgasen in der Atmosphäre wie auch zur chemischen Speicherung von überschüssiger elektrischer Energie aus fluktuierenden erneuerbaren Quellen („power-to-gas“ Konzept) in den letzten Jahren erhebliches Interesse gefunden.<sup>[1–3]</sup> Üblicherweise werden hierzu geträgerte Ni Katalysatoren eingesetzt, die aber wenig aktiv bei niedrigeren Temperaturen (< 300 °C) und zudem auch empfindlich gegenüber Deaktivierung sind.<sup>[4,5]</sup> Geträgerte Ru Katalysatoren, die bei niedrigeren Temperaturen aktiver und

auch stabiler sind, können daher trotz ihres höheren Preises eine attraktive Alternative darstellen, insbesondere wenn niedrigere Prozesstemperaturen angestrebt werden.<sup>[3,4]</sup> Dabei hat sich schnell gezeigt, dass die Art des Oxid-Trägers eine wichtige Rolle spielt,<sup>[6]</sup> wobei sich Ru Nanopartikel-Katalysatoren auf reduzierbaren Oxiden wie TiO<sub>2</sub> oder CeO<sub>2</sub><sup>[7]</sup> als deutlich aktiver zeigten als solche mit inerten Oxidträgern wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>[8,9]</sup> Wegen ihrer höheren Stabilität wären Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren optimal, wenn es gelänge, ihre Aktivität auf den Level von Ru/TiO<sub>2</sub> zu steigern. Wir hatten kürzlich gezeigt, dass die Aktivität von Ru/TiO<sub>2</sub> Katalysatoren in der CO<sub>2</sub> Methanisierung durch eine Hochtemperaturbehandlung in reduktivem Reaktionsgasgemisch erheblich erhöht werden kann.<sup>[10]</sup> Wir hatten dies auf eine Modifikation der Träger-Metall Wechselwirkung (metal-support interactions – MSIs) zurückgeführt,<sup>[10]</sup> z. B. durch Stabilisierung von Metall-Nanopartikeln (NPs) und/oder Ladungstransfer-Effekte.<sup>[6,11,12]</sup> Veränderungen im katalytischen Verhalten aufgrund von MSIs sind seit vielen Jahren für auf reduzierbaren Oxiden geträgerte Edelmetallkatalysatoren bekannt und akzeptiert, wenn diese reduktiven Reaktionsbedingungen ausgesetzt sind,<sup>[13–16]</sup> wie z. B. in der Hydrierung von CO<sub>2</sub>.<sup>[10,17,18]</sup> Für Katalysatoren mit inerten Oxidträgern wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind solche Effekte dagegen nicht bekannt.<sup>[6]</sup> Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen zeigten allerdings eine Stabilisierung von Edelmetallen auf fünffach koordinierten Al<sup>3+</sup> Spezies, die auf veränderte MSIs hindeuten, was wiederum zur Bildung flacher NPs führen kann.<sup>[19–21]</sup> In einer dieser Arbeiten wurde vorgeschlagen, dass dies sowie die Hydroxylierung der Alumina-Oberfläche die Dissoziation von CO<sub>2</sub> beeinflussen kann.<sup>[20]</sup> In der vorliegenden Arbeit haben wir daher untersucht, ob und in welcher Weise eine entsprechende Hoch-

[\*] Dr. S. Chen, Dr. A. M. Abdel-Mageed, Dr. J. Bansmann, Prof. Dr. R. J. Behm  
Institut für Oberflächenchemie und Katalyse, Universität Ulm  
89069 Ulm (Deutschland)  
E-Mail: ali.abdel-mageed@uni-ulm.de  
juergen.behm@uni-ulm.de

Dr. M. Dyballa  
Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart  
70569 Stuttgart (Deutschland)

Dr. M. Parlinska-Wojtan  
Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences  
31-342 Krakow (Polen)

Dr. S. Pollastri  
CERIC-ERIC  
s. s. 14, km 163.5, 34149 Trieste, Basovizza (Italien)

Dr. L. Olivi, Dr. G. Aquilanti  
Elettra-Sincrotrone Trieste  
s. s. 14, km 163.5, 34149 Trieste, Basovizza (Italien)

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.202007228> zu finden.

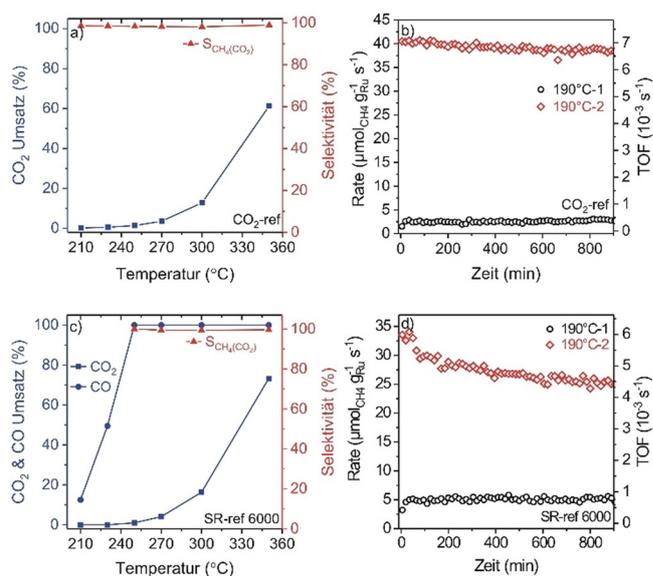
 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

temperatur-Behandlung im reduzierenden Reaktionsgasgemisch die MSIs in einem Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator verändern kann. Basierend auf einer Kombination von *in situ* operando FTIR und Röntgenabsorptions-Spektroskopie (X-ray absorption spectroscopy, XAS), CO / Pyrrol Adsorptionsmessungen sowie *ex situ* Methoden zur Katalysatorcharakterisierung können wir zeigen, dass dieser Ansatz zu einer neuen, effizienten Methode zur Herstellung hochaktiver und stabiler Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren für die CO<sub>x</sub> Methanisierung führt und auch zu einem neuen Verständnis von MSIs in Metallkatalysatoren, die auf nicht-reduzierbaren, inerten Oxiden geträgert sind.

## Ergebnisse und Diskussion

Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren mit  $\approx$  2.3 Gew. % Ru Beladung wurden über ein Imprägnierverfahren (*incipient wetness impregnation*) hergestellt.<sup>[6]</sup> Zunächst wurde die Aktivität der Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren für die Methanisierung von CO<sub>2</sub> in einem CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Gemisch (CO<sub>2</sub>-ref: 15.5% CO<sub>2</sub>, 80.9% H<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>) bei 190°C über 1000 min (190°C-1 Phase) verfolgt. Anschließend wurde die Temperatur schrittweise von 210 bis 350°C erhöht (Temperaturprogrammierte Reaktion, TPR). Danach folgte eine zweite Reaktionsphase bei 190°C (190°C-2 Phase) über 1000 min (Experimentelle Details siehe Hintergrundinformation (HI)). Während der 190°C-1 Phase zeigte der Katalysator eine stabile Rate für die CO<sub>2</sub> Methanisierung von  $\approx$  2.7  $\mu\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \text{s}^{-1}$  (TOF:  $4.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ). Die Selektivität für Methanbildung war 100%, es gab keine Anzeichen für die Bildung von CO über die Wassergas-Rückshift-Reaktion (reverse water-gas shift reaction, RWGS). Während der TPR stieg der CO<sub>2</sub> Umsatz mit der Temperatur bis auf 61% bei 350°C, wobei die hohe Selektivität für die Methanisierung erhalten blieb (Abbildung 1a). Nach Abkühlen auf 190°C war bei gleichbleibender Selektivität (100% CH<sub>4</sub> Bildung, Abbildung 1b) die Rate für die CH<sub>4</sub>-Bildung in der 190°C-2 Phase deutlich höher ( $40.5 \mu\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) als in der 190°C-1 Phase. Nach einer leichten Deaktivierung in den ersten 200 min der 190°C-2 Phase wurde eine stabile Rate von  $\approx$  38.3  $\mu\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \text{s}^{-1}$  (TOF:  $6.8 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ) gemessen, was  $\approx$  14 mal höher ist als in der 190°C-1 Phase.

Um den Einfluss von Spuren von CO auf die CO<sub>2</sub> Hydrierung zu erfassen, haben wir diese Reaktion auch in Gegenwart von CO (SR-ref 6000: 15.5% CO<sub>2</sub>, 0.6% CO, 80.9% H<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>) untersucht. Hier fanden wir während der 190°C-1 Phase ausschließlich CO Methanisierung (kein CO<sub>2</sub> Umsatz), mit einer vergleichsweise niedrigen Rate von  $\approx$  5.0  $\mu\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \text{s}^{-1}$  (TOF:  $7.6 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ) nach 1000 min. Die Unterdrückung der CO<sub>2</sub> Methanisierung unter diesen Bedingungen wurde in früheren Arbeiten über die Blockade der aktiven Plätze durch adsorbiertes CO erklärt.<sup>[22,23]</sup> Während der TPR Sequenz wurde ein kompletter CO Umsatz bei 250°C erreicht (Abbildung 1c). Hier setzte auch die CO<sub>2</sub> Methanisierung ein, die mit steigender Temperatur zunahm und bei 350°C einen Umsatz von  $\approx$  73% at 350°C erreichte. Dabei wurde ausschließlich CH<sub>4</sub> gebildet (keine RWGS Aktivität). Nach Abkühlen auf 190°C fanden wir wiederum



**Abbildung 1.** (a) CO<sub>2</sub> Umsatz und Selektivität für die Methanbildung ( $S_{\text{CH}_4(\text{CO}_2)} = R_{(\text{CH}_4 \text{ Bildung})} / R_{(\text{CO}_2 \text{ Verbrauch})}$ ) in CO<sub>2</sub>-ref im Temperaturbereich von 210 bis 350°C. (b) Zeitlicher Verlauf der Ru-massenbezogenen CO<sub>2</sub> Methanisierungsrate und die entsprechenden TOFs in CO<sub>2</sub>-ref Reformatgas während der isothermen Reaktion in der 190°C-1 und 190°C-2 Phase. (c) CO/CO<sub>2</sub> Umsatz und Selektivität für die CO<sub>2</sub> Methanisierung (s.o.) während der Reaktion in SR-ref 6000 Reformatgas im Temperaturbereich von 210 bis 350°C. (d) Zeitlicher Verlauf der Ru-massenbezogenen CO Methanisierungsrate und die entsprechenden TOFs in SR-ref 6000 Reformatgas während der Reaktion in der 190°C-1 und 190°C-2 Phase.

ausschließlich CO Methanisierung, wobei die Rate in der 190°C-2 Phase allerdings  $\approx$  5 Mal höher war als in der vorherigen 190°C-1 Phase (Abbildung 1d). CO<sub>2</sub> Umsatz wurde nicht beobachtet. Die zunehmende CO<sub>2</sub> Methanisierung während der TPR Sequenz ähnelt dem Befund in (CO-freien) CO<sub>2</sub>-ref Reformatgas. Offensichtlich beeinflusst das CO unter diesen Bedingungen nicht das Reaktionsverhalten der CO<sub>2</sub> Methanisierung. Die höhere CO-Methanisierungsrate ähnelt denen, die früher für Ru/TiO<sub>2</sub> und Ru/Zeolith-Katalysatoren berichtet wurden.<sup>[8,23–25]</sup> Diese gelten als die aktivsten Ru-Katalysatoren für die (Selektive) CO Methanisierung, wobei aber die Stabilität der Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren deutlich höher ist (Tabelle S1, HI).

Zum Vergleich untersuchten wir weiterhin die CO Methanisierung in einer CO<sub>2</sub>-freien Gasmischung (ID-ref 6000: 0.6% CO, 80.9% H<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>). Dieser Test zeigte ein Reaktionsverhalten, das weitgehend dem in der SR-ref 6000 Gasmischung ähnelte und nur geringe Unterschiede in den Ru-massenbezogenen Raten aufwies (Details siehe Abbildung S1, HI). Insgesamt führt die TPR-Hochtemperaturbehandlung zu einer deutlichen Erhöhung der Aktivität der Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren sowohl in der CO<sub>2</sub> als auch in der CO Methanisierung, wobei geringe Konzentrationen von CO keinen messbaren Einfluss auf die CO<sub>2</sub> Methanisierung haben.

Um mehr über die physikalischen Ursachen für das veränderte Reaktionsverhalten zu erfahren, haben wir zunächst die Struktur der Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren nach der

190°C-1 Phase in SR-ref 6000 Reformatgas ( $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ISO}$ ) und nach der TPR Sequenz und der nachfolgenden 190°C-2 Phase ( $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TPR}$ ) charakterisiert.

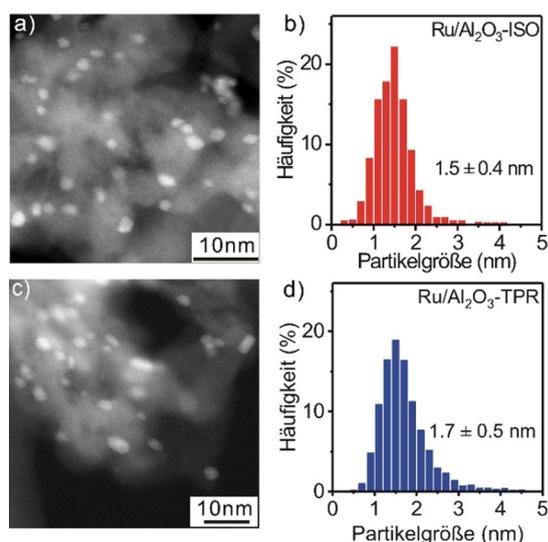
XRD Messungen zeigten, dass die kubische  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Phase nach der TPR Sequenz ohne messbare strukturelle Änderungen erhalten bleibt. Ru-typische Reflexe waren wie aufgrund der sehr kleinen Ru NPs erwartet nicht sichtbar (Abbildung S2, HI). Auch die spezifische Oberfläche ( $127 \pm 4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und die Porosität (spezifisches Volumen:  $0.91 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , Porengröße: 22 nm) änderten sich nicht (Tabelle S2, HI). Die Struktur des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurde außerdem mittels  $^{27}\text{Al}$  magic angle spinning (MAS) NMR Spektroskopie untersucht, sowohl nach der Kalzinierung als auch nach den 190°C-1 und 190°C-2 Reaktionsphasen (Abbildung S3, HI). Wir konnten eindeutig  $\text{Al}^{3+}$  Ionen in oktaedrisch ( $A_o$ , 7 ppm) und tetraedrisch ( $A_t$ , 63 ppm) koordinierten Plätzen auf den 3 Katalysatoren identifizieren, während die Konzentration von fünffach koordinierten  $\text{Al}^{3+}$  Plätzen ( $A_p$ ) unterhalb der Nachweisgrenze dieser Messungen war.<sup>[19]</sup> Der Vergleich der NMR Spektren ergab keine signifikante Unterschiede, so dass messbare Veränderungen in der Koordinationsumgebung der  $\text{Al}^{3+}$  Ionen ausgeschlossen werden können.

Weiterhin untersuchten wir die Struktur der Katalysatoren mittels (S)TEM (Abbildung 2 a,c). Die vor und nach der TPR Sequenz aufgenommenen HAADF-STEM Aufnahmen zeigen sehr kleine Ru NPs mit Größen im Bereich von 1–5 nm (siehe auch Abbildung S4, HI). Die aus der Auswertung von jeweils über 600 Ru NPs erhaltenen Partikelgrößenverteilungen (Abbildung 2 b,d), ergaben eine leichte Vergrößerung der mittleren Partikelgröße von  $1.5 \pm 0.4 \text{ nm}$  im  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ISO}$  Katalysator auf  $1.7 \pm 0.5 \text{ nm}$  im  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TPR}$  Katalysator. Entsprechende (S)TEM Messungen, die nach Reaktion in einer  $\text{CO}_2$ -ref Gasmischung unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, ergaben identische Ru Partikelgrößen für beide Katalysatoren (Abbildung S5, HI), die praktisch identisch zu den nach Reaktion in SR-ref 6000

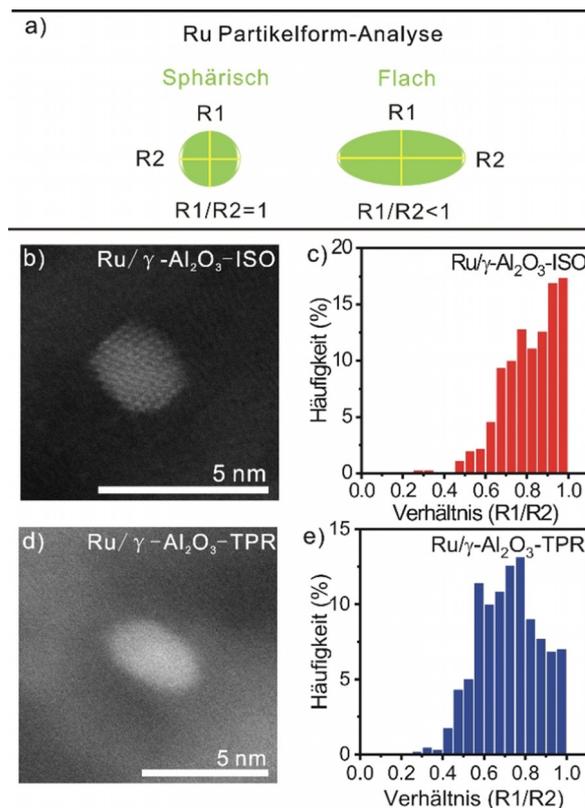
Reformatgas sind. Folglich hat die Anwesenheit von kleinen Mengen an CO im Reaktionsgas (in SR-ref 6000) praktisch keine Auswirkung auf die Größe/ Größenverteilung der Ru NPs nach der  $\text{CO}_2$  Hydrierung.

Schließlich analysierten wir auch die Form der Ru NPs, wobei wieder jeweils mehr als 600 Ru NPs per Katalysator ausgewertet wurden. Für die Analyse wurde ein Verfahren angewendet, das schon früher beschrieben wurde.<sup>[6,11,12]</sup> Dazu wird für jedes Partikel das Verhältnis des kürzesten ( $R_1$ ) zum längsten ( $R_2$ ) Durchmesser der Partikelprojektion in der TEM Aufnahme gebildet (Abbildung 3 a). Niedrige  $R_1/R_2$  Verhältnisse sind typisch für flache Partikelformen, die in der Seitenansicht elliptische Formen zeigen, in der Aufsicht dagegen runde Formen (Abbildung 3 b,d). Sphärische Partikel sollten dagegen immer kreisförmig erscheinen, unabhängig von ihrer Orientierung (Abbildung 3 b). Der Anteil der Ru NPs mit einem Verhältnis  $\leq 0.8$  war  $\approx 42\%$  in dem  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ISO}$  Katalysator (Abbildung 3 c), während er im  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TPR}$  Katalysator auf  $\approx 69\%$  angestiegen war (Abbildung 3 e). Offensichtlich führt die TPR Sequenz also zu einer irreversiblen Abflachung der Ru NPs.

Weitere Information über die durch die TPR Sequenz verursachten Änderungen der Ru NPs erhielten wir aus *in situ* FTIR Messungen unter diffuser Reflexion (DRIFTS), die



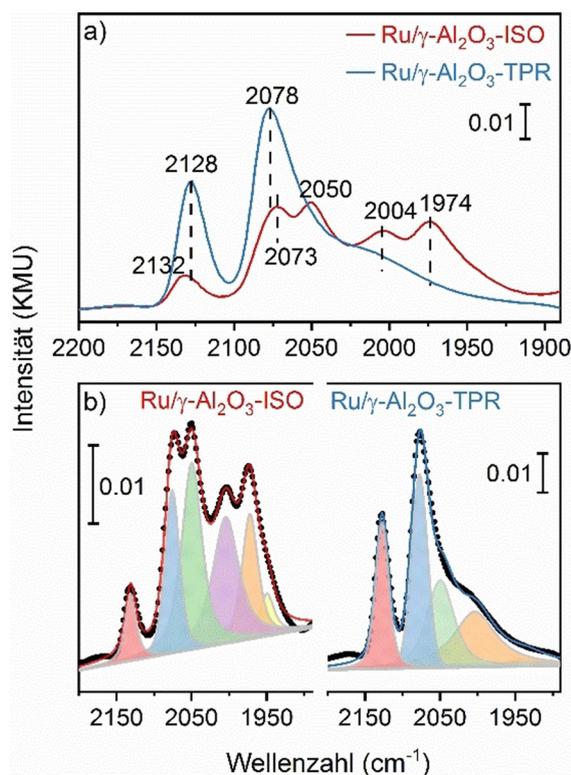
**Abbildung 2.** Repräsentative HAADF-STEM Aufnahmen und Ru Partikelgrößenverteilungen. (a,b)  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ISO}$  und (c,d)  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TPR}$  Katalysatoren.



**Abbildung 3.** Ru Partikelform-Analyse mittels (S)TEM. (a) Schematische Darstellung der Partikelform-Analyse mittels TEM Aufnahmen (b,d). Typische HAADF-STEM Aufnahmen der  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ISO}$  (b) und  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TPR}$  (d) Katalysatoren, sowie die Verteilung des Durchmesser-Verhältnisses der beiden Katalysatoren (c,e). Weitere, für die Auswertung der Partikelgrößen und -form verwendete (S)TEM Aufnahmen sind in Abbildung S4 in der HI gezeigt.

während CO Adsorption auf den Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ISO und Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren bei 30°C durchgeführt wurden. Auf beiden Katalysatoren zeigten die Spektren die für adsorbiertes CO typischen Banden im Bereich von 1900 bis 2170 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 4a). Bei Annahme gleicher Anregungsquerschnitte für die verschiedenen CO<sub>ad</sub> Spezies ist die Gesamtmenge an CO<sub>ad</sub> auf den Ru NPs im Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TPR Katalysator 1.4 Mal höher als auf dem Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ISO Katalysator. Da Änderungen in der CO<sub>ad</sub> Sättigungsbedeckung in diesem Ausmaß unwahrscheinlich sind, muss dieser Zunahme auf eine Vergrößerung der zugänglichen Ru Oberfläche nach der TPR Sequenz zurückzuführen sein. Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür ist eine TPR-induzierte Abflachung der Partikelform, die ausreichend ist, um die Abnahme der Partikeloberfläche aufgrund des geringen Partikelwachstums während der TPR Sequenz überzukompensieren.

FTIR Spektren des CO<sub>ad</sub> Bereichs sowie Fits der einzelnen Beiträge zu den komplexen Banden sind in Abbildung 4 gezeigt. Die ausgeprägten Banden bei 2128 und 2078 cm<sup>-1</sup> scheinen charakteristisch für CO<sub>ad</sub> auf dem Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TPR Katalysator zu sein, da ihre Intensität dort deutlich höher ist als auf dem Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ISO Katalysator. Im Gegensatz dazu sind die Banden bei 1974 und 2004 cm<sup>-1</sup> sowie ein schwaches Signal bei 1950 cm<sup>-1</sup> typisch für CO<sub>ad</sub> auf dem Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ISO Katalysator, auf dem diese Signale deutlich stärker ausgeprägt sind als auf Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TPR. Die Bande bei 2050 cm<sup>-1</sup> zeigt ähnliche Intensität auf beiden Katalysatoren.



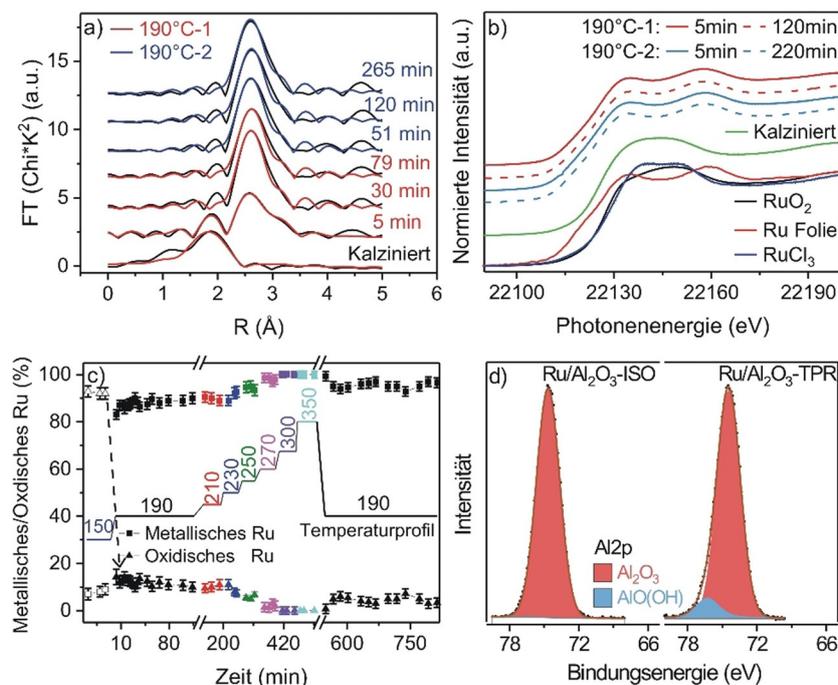
**Abbildung 4.** Ru Partikelform-Analyse mittels in situ IR Spektroskopie. (a) DRIFTS Spektren des CO<sub>ad</sub> Bereichs von Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ISO und Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TPR Katalysatoren. Die Spektren wurden unter steady-state Bedingungen während der Adsorption von CO bei 30°C (1% CO/N<sub>2</sub>) aufgenommen. (b) Entfaltung der Banden in (a).

Wenn man allerdings die geringere Gesamtintensität der CO<sub>ad</sub> Bande auf dem Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ISO Katalysator berücksichtigt, ist der relative Beitrag der dazugehörigen CO<sub>ad</sub> Spezies auf dem Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TPR Katalysator niedriger.

Banden bei ≈ 2130 cm<sup>-1</sup> wurden Ru-Multicarbonyl Spezies zugeordnet, bei denen mehr als 1 CO auf unterkoordinierten Ru Atomen der NPs adsorbiert ist, z. B. auf den Atomen am Übergang zum Oxid.<sup>[21,26,27]</sup> In einer neueren Arbeit wurde die Komponente bei ≈ 2070–2080 cm<sup>-1</sup> der asymmetrischen Streckschwingung dieser Multicarbonyl Spezies zugeordnet, aber auch CO<sub>ad</sub>, das „on-top“ auf Ru Atomen adsorbiert ist, die durch Wechselwirkung mit dem Träger elektronisch modifiziert sind („Monolagen-Plätze“),<sup>[21]</sup> oder Grenzflächenplätzen bei hemisphärischen Partikeln.<sup>[16,28]</sup> Signale im Bereich 2000–2050 cm<sup>-1</sup> und im Bereich darunter wurden schließlich CO<sub>ad</sub> zugeordnet, das entweder on-top oder auf Brückenplätzen auf den Ru NPs adsorbiert ist.<sup>[21,26–28]</sup>

Basierend auf den Intensitäten der verschiedenen Komponenten (Abbildung 4b) steigt der Anteil der für die flachen Ru NPs charakteristischen CO<sub>ad</sub> Spezies (Signale bei 2078 und 2132 cm<sup>-1</sup>) von 23% bei Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ISO auf 49% bei Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TPR. Der höhere Anteil von CO<sub>ad</sub> auf Multicarbonyl- und Monolagen-Plätzen auf dem Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TPR Katalysator passt ausgezeichnet zu den Befunden aus den (S)TEM Messungen, wonach die Ru NPs im Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TPR Katalysator generell flacher und durch stärkere Wechselwirkungen mit der modifizierten Unterlage stabilisiert sind. In dem Fall würden wir eine deutliche Zunahme von Inselrandplätzen und Monolagen-Plätzen erwarten, sowie eine Abnahme von Plätzen, die typisch für hemisphärische Partikel sind. Die Tatsache, dass auch der Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ISO Katalysator begrenzte Intensitäten bei 2130 und 2070 cm<sup>-1</sup> zeigt, kann einfach dadurch erklärt werden, dass es i) auch bei den für diesen Katalysator typischen hemisphärischen Ru NPs unterkoordinierte Plätze am Übergang zum Oxid gibt, die derartige CO<sub>ad</sub> Spezies adsorbieren können, und dass ii) auch diese Katalysatoren flachere, aber weniger NPs enthalten. Wie erwartet, nimmt schließlich der Anteil der CO<sub>ad</sub> Spezies, die typisch für CO Adsorption auf kleinen hemisphärischen Ru NPs sind, nach der TPR Sequenz ab.

Als nächstes untersuchten wir die Koordinationsumgebung der Ru Atome in den Ru NPs während der Reaktion mittels *operando* EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) Messungen an der Ru K-Kante. Fourier-transformierte von typischen Spektren in SR-ref 6000 sind in Abbildung 5a gezeigt. Die kürzeren Messzeiten während der *operando* EXAFS Messungen waren ausreichend, um einen dynamischen Gleichgewichtszustand zu erreichen (siehe Experimenteller Abschnitt, HI). Nach der Kalzinierung zeigten die Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren eine dominante Ru-O Koordinationschale mit einem Ru-O Abstand von 2.2 ± 0.1 Å und einer Ru-O Koordinationszahl (CN<sub>Ru-O</sub>) von 5.0 ± 0.5 (die Fit Parameter sind in Tabelle S3, HI, aufgeführt). Nach Umschalten auf das Reaktionsgas (190°C-1) nahm die CN<sub>Ru-O</sub> rapide ab und war nach 5 min praktisch nicht mehr messbar. Im Gegenzug nahm die Ru-Ru Koordinierung (CN<sub>Ru-Ru</sub>) zu, von 3.2 ± 0.5 nach 5 min auf 5.7 ± 0.5 nach 30 min. Für längere Reaktionszeiten in der 190°C-1 Phase war diese konstant. In



**Abbildung 5.** (a) Fourier-Transformierte Ru K-Kanten EXAFS Spektren im R-Raum, die in  $N_2$  nach Kalzinieren und nach verschiedenen Reaktionszeiten in SR-ref 6000 bei  $190^\circ\text{C}$  auf dem  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysator aufgenommen wurden (schwarze Linien: gemessene EXAFS Daten, rote/ blaue Linien: Fits (rot: während der  $190^\circ\text{C}$ -1, blau: während der  $190^\circ\text{C}$ -2 Phase)). (b) XANES Spektren verschiedener Referenzmaterialien (Ru Folie,  $\text{RuO}_2$  Pulver,  $\text{RuCl}_3$  Pulver) und des  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators in  $N_2$  nach Kalzinieren und während der Reaktion in SR-ref 6000 bei  $190^\circ\text{C}$  nach verschiedenen Reaktionszeiten. (c) Aus der LCA Analyse der XANES Spektren abgeleitete Anteile von metallischem Ru (quadratische Symbole) und oxidischem Ru Spezies ( $\text{RuO}_2$  und  $\text{RuCl}_3$ ; dreieckige Symbole) als Funktion der Reaktionszeit. (d) XP Spektren des Al 2p Bereichs von den  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ISO}$  und  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TPR}$  Katalysatoren. Dabei war die FWHM der größeren Al 2p Komponente des  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TPR}$  Katalysators auf denselben Wert wie beim Al 2p Peak der  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ISO}$  Probe gesetzt (FWHM = 2.35 eV).

den ersten Minuten der Reaktion findet offensichtlich die Reduktion von oxidischen zu metallischen Ru NPs statt. Während der TPR Sequenz und der anschließenden  $190^\circ\text{C}$ -2 Phase blieben die  $\text{CN}_{\text{Ru-Ru}}$  Werte konstant bei  $5.5 \pm 0.5$  (Abbildung 5a und Abbildung S6, HI). Nachdem die CN der Ru-Ru Koordinationsschale durch Größe und Form der Ru NPs bestimmt ist, würden wir eine Zunahme der  $\text{CN}_{\text{Ru-Ru}}$  Werte für größere Ru NPs und eine Abnahme für eine Abflachung der Partikel erwarten. Der praktisch konstante  $\text{CN}_{\text{Ru-Ru}}$  Wert nach der TPR Sequenz kann so interpretiert werden, dass die geringe Größenzunahme, von 1.5 auf 1.7 nm, durch die Änderung der Partikelform von hemisphärisch zu abgeflacht kompensiert wird.

Information über den chemischen Zustand der Ru NPs konnte aus den Nahkanten (X-ray absorption near-edge structure, XANES) Spektren erhalten werden (Abbildung 5b). Nach Kalzinierung bei  $150^\circ\text{C}$  zeigen die Spektren eine ausgeprägte „white line“ zwischen 22120 und 22160 eV, deren Form einer Kombination aus den  $\text{RuO}_2$  und  $\text{RuCl}_3$  Referenzspektren entspricht. 5 min nach Umschalten auf das Reaktionsgasgemisch hat dieser Beitrag dramatisch abgenommen, um dann während längerer Reaktionszeiten praktisch konstant zu bleiben. Dies deutet auf eine sehr schnelle Reduktion eines Großteils der oxidischen Ru Spezies hin (Abbildung 5b und Abbildung S7, HI). Eine Analyse mittels Linearkombination (LCA) der XANES Region des  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators ergibt, dass der frisch kalzinierter Kataly-

sator zu  $\approx 92\%$  aus oxidischen und zu  $\approx 8\%$  aus metallischen Ru Spezies besteht (Abbildung 5c und Abbildung S8, HI). Der Beitrag der metallischen Ru Spezies nahm in den ersten 5 min der  $190^\circ\text{C}$ -1 Reaktionsphase auf  $\approx 83\%$  zu und nach längeren Reaktionszeiten weiter auf  $\approx 88\%$ . Während der TPR Sequenz stieg der metallische Anteil auf praktisch 100% bei  $300\text{--}350^\circ\text{C}$ , nach Abkühlen auf  $190^\circ$  nahm er dann auf ca. 95% während der ersten 40 min ab und blieb bei diesem Wert. Diese leichte Re-Oxidation stimmt gut mit der leichten Deaktivierung nach der TPR Sequenz überein.

XPS Messungen (Abbildung S5, HI) zeigten, dass die Bindungsenergien (BEs) des Ru  $3d_{5/2}$  Hauptpeaks auf den  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ISO}$  und  $\text{-TPR}$  Katalysatoren um  $280.6 \pm 0.1$  eV liegen, was in Übereinstimmung mit früheren XPS Daten<sup>[6]</sup> etwas höher ist als der Wert von metallischem Ru. Eine Entfaltung der Ru 3d Spektren (Abbildung S10, HI) ergibt einen Beitrag von metallischen Ru Oberflächenspezies (280.6 eV) im  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysator von  $\approx 80\%$  nach 10 min Reaktion in der  $190^\circ\text{C}$ -1 Phase, der auf  $\approx 87\%$  nach 1000 min Reaktion ansteigt. Nach der TPR Sequenz ist das Signal von oxidischem Ru (281.5 eV) kaum mehr sichtbar ( $\approx 91\%$  metallisch). Diese *ex situ* XPS Ergebnisse stimmen sehr gut mit dem aus den *operando* XANES Daten abgeleiteten Trend überein (Abbildung 5c). Die Menge an Oberflächen-Kohlenstoff (C 1s Signal bei  $\approx 284.8$  eV) war praktisch gleich für die  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ISO}$  und  $\text{-TPR}$  Katalysatoren, was darauf hindeutet, dass die TPR Sequenz nicht zu einer

erhöhten Abscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche führt. Für den Al 2p Peak erhielten wir eine BE von  $74.6 \pm 0.1$  eV, die typisch für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist.<sup>[29]</sup> Die Halbwertsbreite (FWHM) des Al 2p Peak ist bei dem Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TPR Katalysator ( $2.5 \pm 0.05$  eV) allerdings deutlich größer als bei dem Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ISO Katalysator ( $2.35 \pm 0.05$  eV). Fits des Al 2p Spektrums des Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TPR Katalysators ergeben eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum, wenn eine zweite Komponente bei 76.3 eV (FWHM = 2.35 eV) zugefügt wird, die ungefähr 9.5% der  $\text{Al}^{3+}$  Ionen im  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TPR Katalysator beinhaltet. Entsprechend früheren Berichten<sup>[30,31]</sup> ordnen wir diesen Peak einer Aluminium-Oxyhydroxid ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) Spezies zu. Der Unterschied zu den NMR Ergebnissen lässt sich durch die ausgeprägte Oberflächenempfindlichkeit der XPS Messungen erklären.

Information über die während der Reaktion in SR-ref 6000 und in ID-ref 6000 Reformatgas (ohne  $\text{CO}_2$ ) auf den Ru Katalysatoren adsorbierten Spezies, vor allem  $\text{CO}_{\text{ad}}$  und OH Gruppen, wurde über *operando* DRIFTS Messungen erhalten (Abbildung 6). Die Messungen in ID-ref 6000 Reformat sollten es ermöglichen, Veränderungen in der OH Bande zu identifizieren, die in Gegenwart von  $\text{CO}_2$  aufgrund der Überlagerungen mit  $\text{CO}_2$  Kombinationsschwingungen ( $3500\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ ) nicht zugänglich sind. Das Verhalten der  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Spezies ist dabei praktisch identisch zu dem in SR-ref 6000 (Abbildung S11-S12, HI). Während der  $190^\circ\text{C}$ -1 Phase beobachteten wir Absorptionsbanden bei  $3673\text{ cm}^{-1}$  und bei  $3701\text{ cm}^{-1}$ , die in früheren Arbeiten Wasserstoff-gebundenen OH sowie verbrückten OH (b-OH) auf sechsfach koordinierten Al Plätzen ( $\text{Al}_{\text{VI}}$ ) auf  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (110) Facetten zugeordnet worden waren.<sup>[32,33]</sup> Die Intensität dieser Banden nahm in den ersten 20 min zu und blieb dann konstant (Abbildung 6a). Während der TPR Sequenz sahen wir zwischen 210 und  $250^\circ\text{C}$  nur diese Banden (linkes Teilbild in Abbildung S11, HI). Bei  $270^\circ\text{C}$  erschien eine neue Bande bei  $3747\text{ cm}^{-1}$ , die aufgrund von Berechnungen als charakteristisch für endständiges OH (t-OH) auf fünffach koordiniertem Al ( $\text{Al}_{\text{V}}$ ) Plätzen auf  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (110) Oberflächen, aber auch für  $\mu_3$ -artiges verbrücktes OH (b-OH111) auf sechsfach koordinierten  $\text{Al}_{\text{VI}}$  Plätzen auf polaren (111) Facetten angesehen wurde.<sup>[33]</sup> Die relative Intensität dieser Bande wuchs mit zunehmender Temperatur bis  $350^\circ\text{C}$  (linkes Teilbild in Abbildung S11, HI). Da wir in den vorliegenden Daten nicht zwischen diesen Spezies unterscheiden können, werden sie hier als  $\text{OH}_{\text{TPR}}$  Spezies bezeichnet. Die bisher beobachteten Banden bei  $3673$  und  $3701\text{ cm}^{-1}$  schoben zu leicht höheren Wellenzahlen ( $3680$  und  $3706\text{ cm}^{-1}$ ) (Abbildung S11, HI). Nach Abkühlen auf  $190^\circ\text{C}$  wurde der OH Bereich in der  $190^\circ\text{C}$ -2 Phase durch die Bande bei  $3747\text{ cm}^{-1}$  dominiert, ein sehr schwaches Signal bei  $3726\text{ cm}^{-1}$  kann auf Wasser zurückzuführen sein, dass auf  $\text{Al}_{\text{V}}$  Plätzen der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Facetten adsorbiert ist (Abbildung 6b).<sup>[33]</sup> Insgesamt deuten diese Spektren auf eine erhebliche, aktivierte Modifikation der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Oberfläche während der TPR Sequenz, die sich in einer Änderung der Art der dominanten OH Gruppen auf der Oberfläche widerspiegelt. Triebkraft für diese strukturelle Veränderung muss eine höhere Stabilität der resultierenden Oberfläche unter den TPR-Bedingungen sein, die neue Struktur wird allerdings

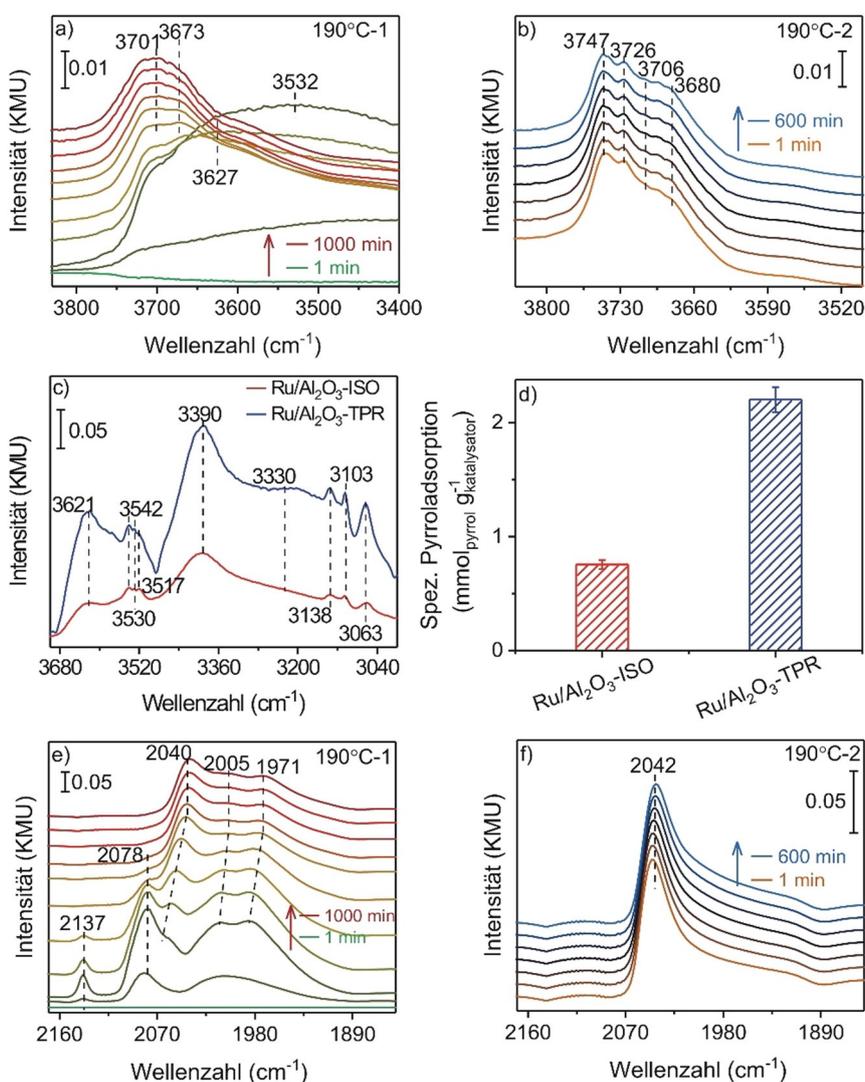
auch während der nachfolgenden Reaktion bei  $190^\circ\text{C}$  beibehalten.

In einer früheren Arbeit wurde berichtet, dass die t-OH Gruppen stärker Lewis-basisch (größere Elektronendichte) sind als die b-OH Spezies.<sup>[34]</sup> Die Bildung der  $\text{OH}_{\text{TPR}}$  Gruppen während der TPR Sequenz, bei Temperaturen  $\geq 270^\circ\text{C}$ , sollte daher die Lewis Basizität des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Trägers erhöhen, was wiederum die Wechselwirkung zwischen Ru und dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhöhen und so flache Ru NPs stabilisieren könnte. Daher untersuchten wir Änderungen in Anzahl und Stärke von Lewis basischen Plätzen des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Trägers ( $\text{O}^{2-}$ , OH Gruppen usw.) während der TPR Sequenz durch Pyrrol-Adsorptionsmessungen, wobei die Bande der N-H Streck-schwingung von adsorbiertem Pyrrol als Indikator diente.

Die DRIFT Spektren in Abbildung 6c zeigen eine deutlich höhere Konzentration von Lewis-basischen Plätzen (basische  $\text{O}^{2-}$  ( $\approx 3330\text{--}3390\text{ cm}^{-1}$ ) und OH Spezies ( $\approx 3621\text{ cm}^{-1}$ )) auf dem Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TPR Katalysator als auf Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ISO.<sup>[35,36]</sup> Eine detaillierte Zuordnung der Banden ist in Abschnitt 12 in der HI gegeben. Temperatur-programmierte Desorptionsmessungen (TPD), in denen die Menge an desorbierendem Pyrrol mittels Transmissions-IR-Spektroskopie bestimmt wurde (Abbildung S13, HI), ergaben eine ca. dreifach höhere Menge an Pyrrol-Desorption für den Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TPR Katalysator ( $2.2\text{ mmol}_{\text{Pyrrol}}\text{ g}^{-1}\text{ Katalysator}$ ) als für Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ISO ( $0.76\text{ mmol}_{\text{Pyrrol}}\text{ g}^{-1}\text{ Katalysator}$ ) (Abbildung 6d und Abbildung S14, HI). Die Menge an Lewis-basischen Oberflächenplätzen ist also auf dem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TPR Träger deutlich höher. DFT Berechnungen der Wechselwirkung zwischen kleinen Ru Clustern und (100) bzw. (110)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Oberflächen zeigten, dass die Einführung von OH Gruppen an der Oberfläche die Basizität der (100) Oberfläche erhöht, während sie bei der (110) Oberfläche zu einer Absenkung führt. Dies stabilisiert die Wechselwirkung zwischen Ru und (hydroxyliertem)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  für die (100) Oberfläche, während es auf der (110) Oberfläche zu einer Destabilisierung führt.<sup>[20,37]</sup>

Insgesamt deuten diese Ergebnisse auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem  $\text{OH}_{\text{TPR}}$  hydroxylierten  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Ru NPs auf dem Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TPR Katalysator verglichen mit dem b-OH hydroxylierten Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ISO Katalysator, was zu einer Stabilisierung von flachen Ru NPs nach der TPR Sequenz führt. Bisher hatten wir jedoch nicht berücksichtigt, dass die  $\text{OH}_{\text{TPR}}$  Hydroxylierung unterhalb der Ru NPs vorhanden sein muss, um zu einer stärkeren Wechselwirkung zu führen. Da in einem statischen System diese Bereiche für Gasphasenspezies nicht zugänglich sind, bedeutet dies, dass die höheren Temperaturen während der TPR Sequenz nicht nur notwendig sind, um die Reaktion zwischen der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Oberflächen und der Gas Phase zu aktivieren, sondern auch, um die Mobilität der Ru NPs soweit zu erhöhen, dass diese auf modifizierte Oberflächenbereiche gelangen können. Dort werden sie durch die stärkeren Wechselwirkungen mit der modifizierten  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Oberfläche stabilisiert. Die erhöhte Mobilität der Ru NPs ermöglicht es ihnen auch, die thermodynamisch favorisierten flacheren Formen anzunehmen.

Bei den  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Banden gibt es erhebliche Unterschiede zwischen den während der Reaktion aufgenommenen



**Abbildung 6.** (a,b) Nach verschiedenen Reaktionszeiten in ID-ref 6000 Reformgas aufgenommenen in situ DRIFT Spektren des OH Bereichs, (a) 190°C-1 Phase (1, 2, 5, 7, 10, 20, 60, 120, 360, 660, 1000 min) und (b) 190°C-2 Phase (1, 60, 120, 240, 360, 480, 600 min). Auffallend ist die intensive breite Wasserbande (3500–3630  $\text{cm}^{-1}$ ), die während der anfänglichen Reduktion der oxidischen Ru NPs auftritt. (c) In situ DRIFT Spektren der Pyrrol bedeckten Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysatoren (steady-state Bedingungen) bei 30°C, (d) akkumulierte, auf die Katalysatormasse normierte Menge an Pyrrol, die während einer TPD Messung in  $\text{N}_2$  desorbiert ist. (e,f) Nach verschiedenen Reaktionszeiten in SR-ref 6000 Reformgas aufgenommenen in situ DRIFT Spektren des  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Bereichs, (e) 190°C-1 Phase (1, 2, 5, 7, 10, 20, 60, 120, 360, 660, 1000 min) und (f) 190°C-2 Phase (1, 60, 120, 240, 360, 480, 600 min).

DRIFT Spektren (Abbildung 6e,f) und solchen, die während  $\text{CO}$  Adsorption bei 30°C aufgenommen wurden (Abbildung 4). Während der 190°C-1 Phase war das Monolagen-Ru Signal bei  $\approx 2078 \text{ cm}^{-1}$  nur für 1 h sichtbar und verschwand dann, die kleine Bande bei  $2137 \text{ cm}^{-1}$  war schon nach wenigen min verschwunden. Die Banden für die on-top adsorbierten  $\text{CO}$  Spezies, die typisch für die hemisphärischen Ru NPs sind ( $2040 \text{ cm}^{-1}$  während der Reaktion), und die brückengebundenen  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Spezies mit ihrer Bande bei  $1971 \text{ cm}^{-1}$  veränderten sich dagegen fast nicht. Das Fehlen der Hochfrequenz-Banden unter Reaktionsbedingungen, also bei deutlich höherer Temperatur verglichen mit dem  $\text{CO}$  Adsorptionsexperiment, deutet darauf hin, dass die Multicarbonyl und Monolagen-Ru  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Spezies mit ihren Banden bei  $2132$  und

$2078 \text{ cm}^{-1}$  schwächer gebunden sind als die on-top/ brücken-gebundenen  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Spezies.

Während der TPR Sequenz nahm die  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Bedeckung aufgrund der unter diesen Bedingungen zunehmend höheren Raten für  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  Konversion und Desorption deutlich ab. Außerdem schob die  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Bande aufgrund der bei niedrigeren  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Bedeckungen geringeren  $\text{CO}_{\text{ad}} - \text{CO}_{\text{ad}}$  Repulsion/ Dipol – Dipol Kopplung zu kleineren Wellenzahlen (rechtes Teilbild in Abbildung S11, HI). Nach Abkühlen auf 190°C war nur die Bande für on-top adsorbiertes  $\text{CO}$  bei  $2042 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar, während die niederfrequenten  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Banden nur noch sehr schwach waren. Auch die Gesamtintensität des  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Signals war mit ca. 42% deutlich niedriger vor der TPR Sequenz. Diese Diskrepanz zum Verhalten während der Niedertemperatur- $\text{CO}$  Adsorption (Abbildung 4), wo die

TPR Sequenz zu einer Erhöhung der  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Bedeckung führte, kann gut mit dem zuvor diskutierten deutlich schwächeren Adsorptionsbindung von CO in den Multicarbonyl und Monolagen-Ru Zuständen mit ihren Banden bei 2132–2137 und 2078  $\text{cm}^{-1}$  erklärt werden. Während der Niedertemperatur CO Adsorption sind diese Plätze mit  $\text{CO}_{\text{ad}}$  gesättigt, während sie unter Reaktionsbedingungen bei 190 °C nur wenig populiert sind. Die schwächere Adsorption der Multicarbonyl und Monolagen-Ru  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Spezies, die für den Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TPR Katalysator typisch sind, erklärt die beobachtete, deutlich niedrigere  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Bedeckung auf diesem Katalysator unter Reaktionsbedingungen, während auf dem Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ISO Katalysator der Beitrag dieser Plätze per se deutlich niedriger ist. Damit ist auch die Abnahme der  $\text{CO}_{\text{ad}}$  Bedeckung unter Reaktionsbedingungen deutlich geringer. Weiterhin kann auch die deutlich höhere Reaktionsrate auf dem Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TPR Katalysator die Besetzung der verschiedenen Adsorptionsplätze verändern. Hier sollte auch erwähnt werden, dass ein Vergleichsexperiment mit einem reinen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Träger in SR-ref 6000 Reformatgas ausschließlich die Gasphasen-Signale der Reaktanten CO und  $\text{CO}_2$  zeigte, Adsorption auf dem Träger also keine Rolle spielt (Abbildung S15, HI).

Als letzter Effekt sollte nicht vergessen werden, dass nicht nur die Adsorption und Reaktion von CO und  $\text{CO}_2$  durch die TPR Sequenz modifiziert werden, sondern auch das Adsorptions-/Desorptions-/Reaktionsverhalten von Wasserstoff. Setzt man die Katalysatoren einem Gemisch aus  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  aus (10%  $\text{H}_2$ , 10%  $\text{D}_2$ , Rest  $\text{N}_2$ , 190 °C), wird eine deutlich höhere HD-Bildungsrate (ca. 20% höher) über dem Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TPR Katalysator mit seinen flachen Ru NPs als über dem Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ISO beobachtet (Abbildung S16, HI).

Die hier gezeigten Daten machen deutlich, dass die Träger-Metall Wechselwirkungen auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  getragerten Ru Katalysatoren durch eine reduktive Hochtemperaturbehandlung signifikant verändert werden können, obwohl dieses Oxid als hochstabil und nicht-reduzierbar bekannt ist. Ein derartiges Verhalten war bisher nur für Edelmetall NPs auf reduzierbaren Oxiden berichtet worden.<sup>[15]</sup>

## Zusammenfassung und Ausblick

Insgesamt konnten wir zeigen, dass die reduktive Hochtemperatur-Behandlung von Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysatoren während der  $\text{CO}_x$  Methanisierung deren Reaktionsverhalten deutlich verändert. Dies ist auf die Aktivierung von zwei Prozessen zurückzuführen, die bei niedrigeren Temperaturen kinetisch gehindert sind. Zum einen wird die reaktive Modifikation der Trägeroberfläche über die Bildung von  $\text{OH}_{\text{TPR}}$  Oberflächenspezies aktiviert. Zum anderen wird die Mobilität der Ru NPs erhöht, so dass sie auf bereits modifizierte Oberflächenbereiche gelangen und sich auch in der Form ändern können. Der erste Prozess resultiert in der Bildung von Lewis-basischen Plätzen auf der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Oberfläche, die stärker mit dem Ru wechselwirken und so flache Ru NPs stabilisieren, während der zweite Teil die kinetischen Aktivierung der strukturellen Transformation der Ru NPs beschleunigt. Die durch die TPR Sequenz induzierten erhöhten

MSIs führen zu einer drastischen Erhöhung der Aktivität dieser Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysatoren in der  $\text{CO}_2$  Methanisierung, sowohl in  $\text{CO}$ -freien als auch in  $\text{CO}$ -Spuren enthaltendem Gasgemisch. Auf diese Weise erreicht der Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysator die Aktivität von hochaktiven Ru-Katalysatoren, ohne seine hohe Stabilität zu verlieren. Dieses Verfahren der Katalysatoraktivierung, mit dem auf einfache Weise ein hochreaktiver und stabiler Katalysator für Methanisierungsreaktionen hergestellt werden konnte, kann für eine Reihe von Reaktionen und Katalysatoren von Nutzen sein.

## Danksagung

S.C. bedankt sich für ein Stipendium des Ministeriums für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg. Die XANES Messungen wurden bei Petra-III (DESY, Deutschland, P65 beamline) und Elettra Synchrotrone (Trieste, Italien, XAFS beamline), durchgeführt, hier bedanken wir uns für die Bereitstellung von Strahlzeit und technische Hilfe. Wir danken weiterhin Dr. T. Diemant und S. Blessing (Universität Ulm) für die XPS und XRD Messungen. Dem Institute of Engineering Materials and Biomaterials der Silesian University of Technology danken wir für Zugang zum Titan FEI TEM Instrument. S.C., A.M.A., und J.B. bedanken sich für Unterstützung bei den Reisekosten zu den Synchrotron-Messungen durch DESY (Nutzerbüro DESY) und durch Elettra (Programm CALIPSOplus, gefördert durch das Horizon 2020 EC Programm (GA n. 730872)). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:**  $\text{CO}_2$ -Methanisierung · Lewis-basische Plätze · Operando-Spektroskopie · Partikelform · Träger-Metall-Wechselwirkungen

- [1] F. Schüth, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, 83, 1984.
- [2] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renewable Energy* **2016**, 85, 1371.
- [3] C. Vogt, M. Monai, G. J. Kramer, B. M. Weckhuysen, *Nat. Catal.* **2019**, 2, 188.
- [4] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3703.
- [5] P. Munnik, M. E. Z. Velthoen, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, C. J. Gommers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9493; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9647.
- [6] S. Chen, A. M. Abdel-Mageed, C. Gauckler, S. E. Olesen, R. J. Behm, *J. Catal.* **2019**, 373, 103.
- [7] S. Kattel, P. Liu, J. G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9739.
- [8] S. Takenaka, T. Shimizu, K. Otsuka, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, 29, 1065.
- [9] F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6298.

- [10] A. M. Abdel-Mageed, K. Wiese, M. Parlinska-Wojtan, J. Ra-beah, A. Brückner, R. J. Behm, *Appl. Catal. B* **2020**, *270*, 118846.
- [11] A. M. Abdel-Mageed, D. Widmann, S. E. Olesen, I. Chorken-dorff, R. J. Behm, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5399.
- [12] S. Chen, A. M. Abdel-Mageed, D. Li, J. Bansmann, S. Cisneros, J. Biskupek, W. Huang, R. J. Behm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10732; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 10842.
- [13] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170.
- [14] M. Ahmadi, H. Mistry, B. Roldan Cuenya, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3519.
- [15] T. W. van Deelen, C. Hernandez Mejia, K. P. de Jong, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 955.
- [16] Z. Liu, F. Zhang, N. Rui, X. Li, L. Lin, L. E. Betancourt, D. Su, W. Xu, J. Cen, K. Attenkofer, H. Idriss, J. A. Rodriguez, S. D. Senanayake, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3349.
- [17] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 315.
- [18] S. Li, Y. Xu, Y. Chen, W. Li, L. Lin, M. Li, Y. Deng, X. Wang, B. Ge, C. Yang, S. Yao, J. Xie, Y. Li, X. Liu, D. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10761; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10901.
- [19] J. H. Kwak, J. Hu, D. Mei, C. W. Yi, D. H. Kim, C. H. F. Peden, L. F. Allard, J. Szanyi, *Science* **2009**, *325*, 1670.
- [20] J. Yang, X. Zhao, S. Bu, W. Fan, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 17287.
- [21] Y. Yan, Q. Wang, C. Jiang, Y. Yao, D. Lu, J. Zheng, Y. Dai, H. Wang, Y. Yang, *J. Catal.* **2018**, *367*, 194.
- [22] S. Eckle, H.-G. Anfang, R. J. Behm, *Appl. Catal. A* **2011**, *391*, 325.
- [23] A. M. Abdel-Mageed, S. Eckle, H.-G. Anfang, R. J. Behm, *J. Catal.* **2013**, *298*, 148.
- [24] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 470.
- [25] A. M. Abdel-Mageed, D. Widmann, S. E. Olesen, I. Chorken-dorff, J. Biskupek, R. J. Behm, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6753.
- [26] K. Hadjiivanov, J.-C. Lavalley, J. Lamotte, F. Maugé, J. Saint-Just, M. Che, *J. Catal.* **1998**, *176*, 415.
- [27] B. T. Loveless, C. Buda, M. Neurock, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6107.
- [28] S. Y. Chin, C. T. Willimas, M. D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 871.
- [29] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Hrsg.: J. Chastain), PerkinElmer Corp., Eden Prairie, USA, **1992**.
- [30] J. T. Klopogge, L. V. Duong, B. J. Wood, R. L. Frost, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *296*, 572.
- [31] J. S. Corsi, J. Fu, Z. Wang, T. Lee, A. K. Ng, E. Detsi, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11194.
- [32] G. Busca, V. Lorenzelli, S. Escibano, R. Guidelli, *J. Catal.* **1991**, *131*, 167.
- [33] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, *226*, 54.
- [34] C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today* **1996**, *27*, 497.
- [35] P. O. Skokart, P. G. Rouxhet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1980**, *76*, 1476.
- [36] J. C. Lavalley, *Catal. Today* **1996**, *27*, 377.
- [37] J. Yang, H. Wang, X. Zhao, Y. L. Li, W. L. Fan, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 40459.

Manuskript erhalten: 19. Mai 2020

Veränderte Fassung erhalten: 9. Juli 2020

Akzeptierte Fassung online: 4. August 2020

Endgültige Fassung online: 7. Oktober 2020