

Untersuchung von Festkatalysatoren unter Betriebsbedingungen: Elektronen oder Röntgenstrahlen?*

John Meurig Thomas* und Juan-Carlos Hernandez-Garrido

Elektronenmikroskopie · Heterogene Katalyse ·
In-situ-Studien · Röntgenabsorption ·
Synchrotronstrahlung

Im Bereich der In-situ-Studien heterogener Katalysatoren konnten kürzlich zwei wichtige Fortschritte erzielt werden, die abermals verdeutlichen, wie die Vor- und Nachteile des Einsatzes von Elektronen oder Röntgenstrahlen (aus Synchrotronquellen) zur Untersuchung von Festkatalysatoren unter Einsatzbedingungen miteinander konkurrieren.^[1,2] Die erste Arbeit berichtet über elektronenmikroskopische Studien auf der atomaren Ebene bei Umgebungsdruck,^[1] die zweite über die nanoskalige Bildgebung eines arbeitenden Katalysators durch Rastertransmissionsröntgenmikroskopie (STXM; scanning transmission X-ray microscopy).^[2] Um die beiden Studien richtig einzuordnen, sollte man sich zunächst vergegenwärtigen, dass ein Hauptziel bei In-situ-Studien von Katalysatoren darin besteht, Einblicke zu gewinnen, die zum Entwurf neuer, besserer Katalysatoren genutzt werden können.^[3] Es geht nicht nur darum, die Prozesse – atomar, molekular oder nanopartikulär – zu ermitteln, die bei der katalytischen Umsetzung ablaufen, so wichtig dies auch sein mag.

Beim Studium von Festkatalysatoren gibt es nur wenige Techniken, die es mit der Elektronenmikroskopie, ob nun als hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM; high-resolution transmission electron microscopy) oder hochauflösende Rastertransmissionselektronenmikroskopie (HRSTEM; high-resolution scanning transmission electron microscopy), aufnehmen können.^[4] Beide genannten Methoden sind in der Lage, Struktur (im atomaren Detail), kristallographische Phase, chemische Zusammensetzung und Morphologie eines Katalysators sowie, unter günstigen Umständen, sogar Bindungslängen und Oxidationsstufen der beteiligten chemischen Elemente zu ermitteln – und dies alles in hoher räumlicher Auflösung. Die sehr kurze mittlere freie Weglänge der Elektronen bei Atmosphärendruck macht die

Untersuchung von Gas-Feststoff- und mehr noch Lösungs-Feststoff-Wechselwirkungen unter den für fast alle Industrieenanwendungen der heterogenen Katalyse relevanten Bedingungen zu einem schwierigen Unterfangen. Wichtige Fortschritte wurden mit der Environmental-TEM (ETEM) erzielt, die auf bahnbrechende Arbeiten von Gai et al.^[5–7] zurückgeht und im Laufe der Zeit immer mehr perfektioniert wurde.^[8] Durch differentielles Pumpen und andere ausgefeilte Modifikationen an speziell angefertigten Hochspannungselektronenmikroskopen (typisch 1000 kV) und kommerziellen Mikroskopen, die mit bis zu 200 kV betrieben werden, gelingt es beispielsweise, Bilder von Metallkatalysatoren auf einem Träger (gewöhnlich Pt auf TiO₂) in atomarer Auflösung bei H₂-Drücken von etwa 3 mbar und 300 bis 450 °C aufzunehmen. So erzielten Gai et al. eine Auflösung von 5 Å bei der Untersuchung von MoO₃-Oxidationskatalysatoren^[5] oder auch hochaufgelöste Bilder des mikroporösen selektiven Oxidationskatalysators Mn-ALPO-18 bei einem H₂-Druck von 0.5 bar.^[9]

Trägerfixierte Nanopartikelkatalysatoren mit definierter Form können heute routinemäßig hergestellt werden, es ist aber keineswegs garantiert, dass das Material dann unter den Reaktionsbedingungen der Katalyse stabil bleibt. Gasförmige Reaktanten verändern oft die Oberflächen- und Grenzflächenenergien,^[8] was eine Umlagerung der Nanopartikelstruktur auslösen und die katalytische Aktivität und Selektivität beeinflussen kann. Zum Beispiel ändern katalytisch aktive Au-Nanopartikel in einer Umgebung mit niedrigen O₂- oder H₂-Drücken selbst bei Raumtemperatur drastisch ihre Form.^[8]

In einer faszinierenden Studie zeigten Creemer et al.,^[1] wie ETEM in Kombination mit mikromechanischen Systemen (MEMS) zur direkten Beobachtung von Katalysatoren eingesetzt werden kann. Die Autoren entwickelten einen neuartigen Nanoreaktor mit mikrometergroßen Gasflusskammern und einem elektronendurchlässigen Fenster aus amorphem SiN_x, der so ausgelegt ist, dass die Zahl der Gaspezies, die mit der im Mikroskop befindlichen Probe in Kontakt sind, selbst bei Atmosphärendruck stark begrenzt wird. Mit einer speziellen Heizung wurden Experimente bei variablen Temperaturen im Subsekundenbereich ausgeführt. Die Methode wurde an dem Methanolsynthesekatalysator

[*] Prof. Sir J. M. Thomas, Dr. J.-C. Hernandez-Garrido
Department of Materials Science and Metallurgy
University of Cambridge
Pembroke Street, Cambridge, CB2 3QZ (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-740-360
E-Mail: jmt2@cam.ac.uk

[**] J.-C.H.G. dankt für die finanzielle Unterstützung durch die Europäische Union (Framework 6 program for an Integrated Infrastructure Initiative Ref.: 026019 ESTEEM).

Cu/ZnO getestet, wobei es gelang, das Wachstum von Cu-Nanopartikeln beim Erhitzen auf 500 °C bei einem H₂-Druck von 1.2 bar direkt zu beobachten. Der Nanoreaktor dürfte auch für andere gasförmige Umgebungen geeignet sein, und seine prinzipielle Eignung für Lösungsreaktionen demonstrierten bereits Gai et al. in ihrer mikroskopischen Studie der Flüssigphasenhydrierung von Adiponitril zu Hexamethyldiamin, einem der Monomere von Nylon(6,6).^[8] Die ETEM-Studien von Gai et al. leisteten wichtige Beiträge zur Entwicklung verbesserter kommerzieller Katalysatoren für diese Hydrierung (durch DuPont).

Es existieren Beschreibungen von Nanoreaktorzellen für die In-situ-Charakterisierung von Festkatalysatoren mit weicher^[10] und harter Röntgenstrahlung.^[11] Zellen, die für Untersuchungen mit harter Röntgenstrahlung ausgelegt sind, werden routinemäßig für Flüssigumgebungen eingesetzt und ermöglichen auch die Analyse der Produkte (durch GC/MS-Methoden) während der Katalyse.^[11] Der von Creemer et al. vorgestellte Nanoreaktor ist zwar noch nicht ganz so vielseitig, eignete sich aber hervorragend für die nanoskopische Bildgebung eines arbeitenden Katalysators durch STXM, über die de Smit et al. kürzlich berichteten.^[2] Die Autoren verwendeten hierbei eine Fresnel-Zonenlinse, um monochromatische Röntgenstrahlung auf eine Spotgröße von 100 bis 200 Å zu fokussieren. Die Röntgenabsorptionskanten der in den Katalysatoren vorhandenen chemischen Elemente wurden bei unterschiedlichen Röntgenenergien vermessen (an der Berkeley Advanced Light Source), wodurch ein „Abbild“ der räumlichen Verteilung jedes Elements erhalten wurde. Die Autoren fanden, dass die winzigen Fe₂O₃-Partikel, die anfänglich über das SiO₂ verteilt waren (zur Simulation eines Fischer-Tropsch-Katalysators für die Umsetzung von CO + H₂ zu Kohlenwasserstoffen), bei Reaktionstemperaturen bis 350 °C und einem Druck von 1 bar in metallisches Eisen neben geringen Mengen Eisencarbid, Fe₃O₄ und Fe₂SiO₄ umgewandelt wurden. Die Technik beeindruckt hinsichtlich ihrer räumlichen Ausbreitung (150 Å), ist aber trotzdem nicht in der Lage, die Struktur des arbeitenden Katalysators wirklich auf atomarer Skala abzubilden. Verbesserungen der Detektorbauweise werden jedoch zeitaufgelöste Experimente gestatten, und die Autoren sind zuversichtlich, dass ihre Methode In-situ-Studien von Festkatalysatoren in Kontakt mit Flüssigumgebungen ermöglichen wird.

In-situ-Studien von einphasigen Einkomponentenkatalysatoren, in die räumlich separierte aktive Zentren eingebaut wurden (z. B. in mesoporösem SiO₂ verteilte Ti^{IV}-Zentren von Epoxidierungskatalysatoren), mit harter Röntgenstrahlung bieten tiefe Einblicke in die Beschaffenheit der aktiven Zentren.^[11] In Abbildung 1 ist zusammengefasst, wie eine Kombination aus In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie und FTIR-Analyse die genaue Struktur des aktiven Zentrums vor, während und nach der katalytischen Umsetzung liefert.^[11] Man gewinnt Kenntnisse über den Mechanismus der katalytischen Reaktion und über die Wirkungsweise des Katalysators, und auf der Grundlage dieser Informationen konnten verbesserte Varianten des Katalysators entworfen werden.

Diese Art von In-situ-Ansatz – mittels Röntgenabsorption – ist eng mit der In-situ-Studie von Phillips verwandt,^[12]

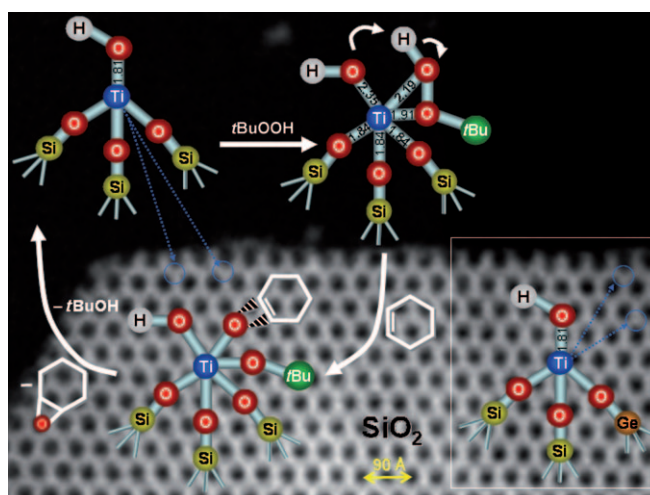


Abbildung 1. In-situ-EXAFS-Studien (extended X-ray absorption fine structure) können genutzt werden, um die Struktur des vakanten Zentrums (eine tripodal an mesoporöses SiO₂ gebundene Titanoliganden; oben links) für die Epoxidierung von Cyclohexen zu ermitteln. Im stationären Zustand ist die Struktur sechsfach koordiniert (Mitte), woraus in diesem Fall ein Eley-Rideal-Mechanismus abgeleitet werden kann, bei dem nur einer der beiden Reaktionspartner, tBuOOH, adsorbiert wird. Das „freie“ Cyclohexen abstrahiert ein Sauerstoffatom von dem am aktiven Zentrum chemisorbierten Hydroperoxid. Der Ersatz der HOTi(OSi)₃-Zentren durch HOTi(OSi)₂(OGa) (unten rechts) ergibt einen verbesserten Katalysator.

der durch Einkristall-Röntgenbeugung die Struktur und Wirkungsweise des Enzyms Lysozym bestimmte.

Im Folgenden wollen wir die von Creemer et al.^[1] und de Smit et al.^[2] beschriebenen In-situ-Experimente heranziehen, um die Vorzüge und Nachteile von Synchrotronstrahlung und Elektronenmikroskopie bei der Untersuchung anorganischer und biologischer Festkatalysatoren zu vergleichen.

Synchrotronstrahlung Elektronenmikroskopie

Für die Verwendung von Röntgenmethoden zur In-situ-Untersuchung von Katalysatoren sprechen folgende Merkmale:

- Sowohl monochromatische (nicht-fokussierte und nanofokussierte) als auch polychromatische Röntgenstrahlung weist hohe Flussdichten auf.
- Die (hochenergetische) Synchrotronstrahlung hat ein hohes Durchdringungsvermögen, wodurch dicke Partikel und solche, die mit Flüssigkeiten in Kontakt sind, leicht untersucht werden können.
- Hohe Energieauflösung (ca. 0.1 eV).
- Die Anwendung von röntgenmikroskopischer Tomographie sowohl an kleinen wie auch großen Proben ist in der Durchführung einfach; verbunden mit der möglichen Steuerung der Wellenlängen kann leicht die chemische Zusammensetzung des Katalysators aus den Röntgenabsorptionssignalen bestimmt werden.^[13–15]
- Es besteht die prinzipielle Möglichkeit, die kürzlich entwickelte CDI-Technik (coherent diffraction imaging; auch

als diffraction imaging microscopy, DIM, bezeichnet) mit STXM zu kombinieren.^[14,16,17]

- Die hohe Leuchtdichte der Synchrotronstrahlung im infraroten Bereich ergibt einen großen Spielraum für In-situ-mikrospektroskopische Studien von katalytischen Reaktionen im Inneren nanoporöser Festkörper. Ein Beispiel ist die Arbeit von Stavitski et al.^[18] über die Oligomerisierung von Styrolderivaten an Brønsted-sauren aktiven Zentren. Die räumliche Auflösung derartiger Studien ist naturgemäß nicht sehr groß (2–10 µm) und kann keine mechanistischen Details liefern.
- Es besteht die Möglichkeit, Weitwinkel-, Kleinwinkel- und Ultrakleinwinkel-Röntgenstreuung (WAXS, SAXS bzw. USAXS) für die direkte Bildgebung von Hybridkatalysatoren mit offener Gerüststruktur zu kombinieren.^[19]

Experimente mit polychromatischer Synchrotronstrahlung wurden bereits mehrfach zur Untersuchung dynamischer Ereignisse genutzt, auf denen die Funktionsweisen bestimmter Proteine beruhen. Durch Laue-Kristallographie wurden z.B. der Gesamtreaktionspfad und die sechs Zwischenstufen im Photozyklus des photoaktiven gelben Proteins vom Nanosekunden- bis in den Sekundenbereich bestimmt.^[20] In einem anderen Beispiel ist es mithilfe neuer, ultraempfindlicher Röntgen-CCD-Kameras gelungen, die veränderliche chemische Zusammensetzung und die Oxidationsstufen polykristalliner Katalysatoren in einem Glasreaktorrohr (unter den Realbedingungen kommerzieller Anwendungen) mit bemerkenswerter räumlich-zeitlicher Auflösung zu untersuchen.^[21]

Der Hauptnachteil der Röntgenstrahlung ist der relativ große Strahldurchmesser, der um mehrere Größenordnungen breiter ist als die scharf fokussierten hochenergetischen Elektronenstrahlen (ca. 2 Å Durchmesser). Hinsichtlich der räumlichen Charakterisierung folgt daher, dass Röntgenmethoden nicht mit STEM konkurrieren können. Ähnlich aber wie die Positronenemissionstomographie (PET)^[22] und die Kernspintomographie (MRI),^[23] eignen sich Röntgentechniken sehr gut für In-situ-Studien von Katalysatoren, wie sie in typischen industriellen Reaktoren vorliegen.

Abgesehen von der überlegenen räumlichen Auflösung spricht für die Elektronenmikroskopie vor allem die Vielfalt an Informationen, die sowohl STEM- als auch TEM-Studien liefern:

- Die STEM-Tomographie liefert Dunkelfeldbilder der genauen dreidimensionalen räumlichen Position schwerer Elemente, die auf leichten Trägern verteilt sind (durch Rutherford-Streuung).^[14]
- Elektronenangeregte Röntgenemission ermöglicht die Detektion von Clustern bestehend aus etwa einem Dutzend Atomen (z. B. 10^{21} g Ru₁₀Pt₂ auf SiO₂).
- Der große Energiebereich der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) – von Plasmonenpeaks bis hin zu Nahkantenregionen (ELNES) – enthält detaillierte Informationen über die Koordinationsweise^[24] charakteristischer Gruppen wie BO₃, AlO₄, AlO₆, SiO₄ und SiO₆.
- ELNES-Spektren und EELS-Weißlichtintensitäten liefern oft verlässliche Informationen über Bindungslängen bzw.

Oxidationsstufen, insbesondere für Übergangsmetallionen.^[14]

Kein Versuch wurde bisher unternommen, das von Zewail und Mitarbeitern entwickelte Verfahren der vierdimensionalen Elektronenmikroskopie,^[25] das zu enormen Verbesserungen in der zeitaufgelösten Mikroskopie geführt hat, für In-situ-Studien von Festkatalysatoren zu nutzen. Es gibt wenig Zweifel, dass die Aufklärung der mechanistischen Details von Single-Site-Photokatalysatoren in ähnlicher Weise von den technischen Fortschritten der 4D-Bildgebung profitieren wird, wie sie Zewail und Mitarbeiter bei der Untersuchung von Nanogold- und Nanographitmorphologien beschrieben haben.^[25] Mittels Infrarotanregung und Temperatursprungexperimenten sollten sich thermisch aktivierte Festkatalysatoren wie die oben beschriebenen dem 4D-Verfahren von Zewail unterwerfen lassen. Durch ein zeitlich beschränktes Kühlen und Aufheizen auf der Nanoskala – wie es für Goldfilme beschrieben wurde^[25] – sollte es gelingen, völlig neue Informationen über die Umlagerung der Katalysatorstrukturen und ihre chemischen Konsequenzen zu gewinnen. Verwendet man Elektronen zur Aufheizung, können neuartige Reaktivitätspfade resultieren, da die Elektronen zur Femtochemie auf der Oberfläche beitragen könnten.

Online veröffentlicht am 9. April 2009

- [1] J. F. Creemer, S. Helveg, G. H. Hoveling, S. Ullmann, A. M. Molenbroek, P. M. Sarro, H. W. Zandbergen, *Ultramicroscopy* **2008**, *108*, 993–998.
- [2] a) E. de Smit, I. Swart, J. F. Creemer, G. H. Hoveling, M. K. Gilles, T. Tylliszczak, P. J. Kooyman, H. W. Zandbergen, C. Morin, B. M. Weckhuysen, F. M. F. de Groot, *Nature* **2008**, *456*, 222–225; siehe auch: b) E. de Smit, I. Swart, J. F. Creemer, C. Karunakaran, D. Bertwistle, H. W. Zandbergen, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, DOI: 10.1002/ange.200806003; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, DOI: 10.1002/anie.200806003.
- [3] J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1557–1562.
- [4] Siehe die Beiträge von A. Howie, C. J. Humphreys, O. Terasaki, D. J. Buttrey, J. M. González-Calbet, P. A. Midgley in *Turning Points in Solid-State, Materials and Surface Chemistry* (Hrsg.: K. D. M. Harris, P. P. Edwards), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [5] P. L. Gai, *Philos. Mag. A* **1981**, *43*, 841–855.
- [6] P. L. Gai, E. D. Boyes in *Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis*, IOP, Bristol, **2003**.
- [7] P. L. Gai, K. Kourtakis, *Science* **1995**, *267*, 661–663.
- [8] a) P. L. Gai, E. D. Boyes, S. Helveg, P. L. Hansen, S. Giorgio, C. R. Henry, *MRS Bull.* **2007**, *32*, 1044–1050; siehe auch: b) P. L. Gai, N. S. Subra, B. Diemer, US Patent 6,852,306, **1985**; c) P. L. Gai, US Patent 7,101,820, **1986**.
- [9] J. M. Thomas, O. Terasaki, P. L. Gai, W. Zhou, J. M. Gonzalez-Calbet, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 583–594.
- [10] I. J. Drake, T. C. N. Liu, M. Gilles, T. Tylliszczak, A. L. D. Kilcoyne, D. K. Shuh, R. A. Mathies, A. T. Bell, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 3242–3247.
- [11] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, *378*, 159–162.
- [12] D. C. Phillips, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1967**, *57*, 483–495.
- [13] M. A. Le Gros, G. McDermott, C. A. Larabell, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2005**, *15*, 593–600.

- [14] J. M. Thomas in *Physical Biology: From Atoms to Medicine* (Hrsg.: A. H. Zewail), Imperial College Press, London, **2008**, S. 51–114.
- [15] C. G. Schroer, M. Kuhlmann, T. F. Günzler, B. Lengeler, M. Richwin, B. Griesbock, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, E. Ziegler, A. Mashayekhi, D. R. Haefner, J. D. Grunwaldt, A. Baiker, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3360–3362.
- [16] J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz, D. Sayre, *Nature* **1999**, *400*, 342–344.
- [17] C. G. Schroer, P. Boye, J. M. Feldkamp, J. Patommel, A. Schropp, A. Schwab, S. Stephan, M. Burghammer, S. Schöder, C. Riekel, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 090801.
- [18] E. Stavitski, M. H. F. Kox, I. Swart, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3599–3603; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3543–3547.
- [19] P.-P. E. A. de Moor, T. P. M. Beelen, B. U. Komanschek, L. W. Beck, P. Wagner, M. E. Davis, R. A. van Santen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2083.
- [20] G. Rubinstenn, G. W. Vuister, F. A. A. Mulder, P. E. Düx, R. Boelens, K. J. Hellingwerf, R. Kaptein, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **1998**, *5*, 568–570.
- [21] J. D. Grunwaldt, S. Hannemann, C. G. Schroer, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8674–8680.
- [22] G. Jonkers, K. A. Vonkeman, S. W. A. van der Wal, R. A. van Santen, *Nature* **1992**, *355*, 63–66.
- [23] a) A. J. Sederman, M. D. Mantle, C. P. Dunckley, Z. Huang, L. F. Gladden, *Catal. Lett.* **2005**, *103*, 1–8; b) I. V. Koptug, A. A. Lysova, R. Z. Sagdeev, V. N. Parmon, *Catal. Today* **2007**, *126*, 37–43; c) L.-S. Bouchard, S. R. Burt, M. S. Anwar, K. V. Kovtunov, I. V. Koptug, A. Pines, *Science* **2008**, *319*, 442–445.
- [24] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, J. M. Thomas, E. Zeitler, *Chem. Commun.* **1989**, 1010–1012.
- [25] A. H. Zewail, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *57*, 65–103; B. Barwick, H. S. Park, O.-H. Kwon, J. S. Baskin, A. H. Zewail, *Science* **2008**, *322*, 1227–1232.