

Chemische Bildgebung von räumlichen Heterogenitäten in katalytischen Festkörpern auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen

Bert M. Weckhuysen*

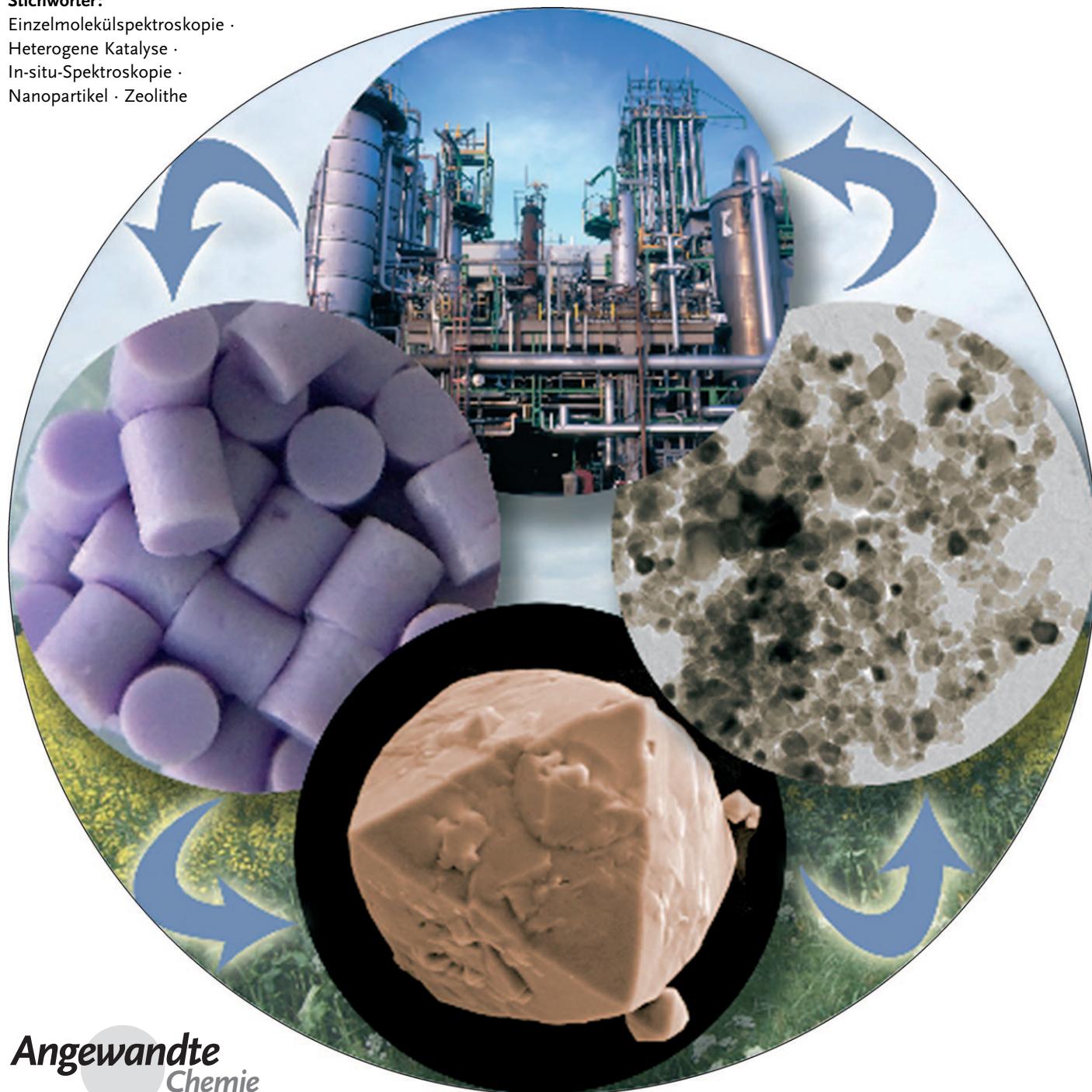
Stichwörter:

Einzelmolekülspektroskopie

Heterogene Katalyse

In-situ-Spektroskopie

Nanopartikel · Zeolith



Die Kenntnis räumlich-zeitlicher Gradienten in heterogenen Katalysatoren ist von allergrößter Bedeutung für den gezielten Entwurf von neuen und nachhaltigeren katalytischen Prozessen. Heterogenitäten, die zu raum- und zeitabhängigen Phänomenen führen, kommen auf unterschiedlichen Längenskalen vor, beginnend auf der Stufe der Katalysereaktoren (mm bis m), über die Katalysatorkörper (μm bis mm) und Katalysatorkörner (nm bis μm) bis hin zu den aktiven Zentren und Nanopartikeln (Å bis nm). Dieser Aufsatz fasst die jüngsten Fortschritte bei der Entwicklung von raum- und zeitauf lösenden Spektroskopiemethoden für die Bildgebung räumlicher Heterogenitäten in katalytischen Prozessen auf diesen vier Längenskalen zusammen. Ein Schwerpunkt liegt auf der Anwendung von Kernresonanz-, optischen und Synchrotronmethoden, die vor allem auf ihre Fähigkeit zur räumlichen Auflösung (1D- und 2D-Bildgebung) und Tiefenprofilierung (3D-Bildgebung) untersucht werden. Dariüber hinaus werden zeitaufgelöste Anwendungen dieser Techniken diskutiert, ebenso wie ihr Potenzial für die Einzelmolekül- und Nanopartikel detektion und ihr Einsatz unter Reaktionsbedingungen. Der Aufsatz endet mit einem Ausblick auf spektroskopische Aktivitätsmarker, markerfreie Spektroskopie, Tomographie auf der Nanoskala und korrelative mikroskopische Ansätze.

Aus dem Inhalt

1. Einführung	5009
1.1. Räumliche Heterogenitäten in katalytischen Festkörpern	5009
1.2. Behandelte Themen	5011
2. Bildgebung räumlicher Heterogenitäten in katalytischen Festkörpern auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen mit elektromagnetischer Strahlung 5011	
2.1. Räumliche Heterogenitäten in Katalysereaktoren	5012
2.2. Räumliche Heterogenitäten in millimetergroßen Katalysatorkörpern	5019
2.3. Räumliche Heterogenitäten in mikrometergroßen Zeolithkristallen	5023
2.4. Räumliche Heterogenitäten auf der Ebene der Katalysatornanopartikel und auf Einzelmolekül ebene	5031
3. Ausblick 5036	
3.1. Mikroskopie markierter Proben und markierungslose Mikroskopie	5037
3.2. Optische In-situ-Tomographie auf der Nanoskala	5037
3.3. Korrelationsmikroskopie	5038

1. Einführung

1.1. Räumliche Heterogenitäten in katalytischen Festkörpern

Heterogene Katalysatoren sind die Arbeitspferde der chemischen Industrie, und mehr als 80 % aller Chemikalien sind in ihrem Herstellungsprozess mit mindestens einem solchen Katalysator in Kontakt gekommen.^[1–6] Katalytische Festkörper sind sehr komplex, und ihre poröse Struktur beherbergt eine Vielzahl potenzieller aktiver Zentren unterschiedlichster Art.^[7] Die Bestimmung dieser aktiven Zentren und die Aufklärung der zugehörigen Reaktionsmechanismen ist von größter Bedeutung, um zu einem gezielten Entwurf heterogener Katalysatoren zu gelangen. Im Erfolgsfall stehen verbesserte Formulierungen bestehender Katalysatoren und die Entwicklung gänzlich neuer Katalysatoren mit hoher Wirksamkeit und Selektivität in Aussicht.

Bis vor kurzem beruhten die meisten Studien zur Charakterisierung katalytischer Festkörper auf ensemblegemittelten Messungen, die von der Annahme ausgehen, dass heterogene Katalysatoren in einem Katalysereaktor räumlich homogene Objekte sind. Hierzu werden üblicherweise Punktmessungen (0D-Scans) katalytischer Festkörper als eine Funktion der Reaktionszeit vorgenommen, um Aktivierungs- und Desaktivierungsphänomene zu studieren. Solche Messungen ermöglichen die Aufstellung von Struktur-Funktions-Beziehungen, indem man physikochemische Ei-

genschaften, z.B. Aktivität, Selektivität, Porosität, Adsorption, Reduktionsgrad und spektroskopische Merkmale, miteinander in Beziehung setzt.^[8–11] Allerdings sind diese makroskopisch bestimmten Eigenschaften über das gesamte Katalysatorbett oder innerhalb eines Katalysatorkorns nicht notwendigerweise identisch. Räumlich-zeitliche Phänomene sind bei heterogenen Katalysatoren mehr die Regel als die Ausnahme, da die lokale Umgebung die oben genannten makroskopischen Eigenschaften stark beeinflusst. All dies führt zu räumlichen Heterogenitäten oder Reaktionsfronten, die bei Punktmessungen unbemerkt bleiben.

Ein bekanntes Beispiel für räumlich-zeitliche Schwankungen in der heterogenen Katalyse ist die katalytische Oxidation von CO durch O₂ über Pt-Modellkatalysatoren, wie sie durch Ertl und Mitarbeiter untersucht wurde.^[12] Abbildung 1 zeigt ein mit Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) aufgenommenes 2D-Bild der Bildung von Spiralwellen bei der katalytischen CO-Oxidation an einer Pt(110)-Oberfläche. Die dunklen Bereiche sind im Wesentlichen mit

[*] Prof. Dr. B. M. Weckhuysen
Inorganic Chemistry and Catalysis group
Debye Institute for Nanomaterials Science, Utrecht University
Sorbonnelaan 16, 3584 TB Utrecht (Niederlande)
E-Mail: b.m.weckhuysen@uu.nl

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200900339> zu finden.

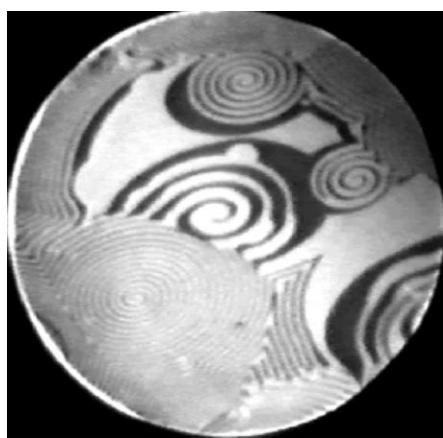


Abbildung 1. 2D-Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM)-Bild einer Pt(110)-Oberfläche während der katalytischen CO-Oxidation ($p_{\text{CO}} = 4.3 \times 10^{-4}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 175^\circ\text{C}$). Der Durchmesser des Bildes ist 500 µm. Wiedergabe aus Lit. [12].

Sauerstoff bedeckt, während die helleren Flecken mit CO bedeckt sind. Die Spiralwellen entstehen und propagieren mit Geschwindigkeiten von einigen $\mu\text{m s}^{-1}$, und die Spiralkerne werden oft in einem Bereich auf der Pt-Oberfläche mit erhöhter Defektdichte gebildet. Der gleiche Effekt bewirkt außerdem, dass die Wellenlänge der Spiralwellen zu einem gewissen Grad schwankt. Da der Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation einschließlich aller Einflussgrößen sehr genau bekannt ist, war es möglich, den Prozess der Spiralwellenentwicklung zu simulieren; die Übereinstimmung mit dem Experiment ist ausgezeichnet.

Räumlich-zeitliche Effekte sind keineswegs auf oberflächenchemische Modellstudien beschränkt, sondern werden allgemein bei offenen Systemen weit entfernt vom Gleichgewicht erwartet, wie sie bei allen heterogenkatalytischen Prozessen vorliegen. Reale heterogenkatalytische Systeme umspannen vier charakteristische Längenskalen, wie in Abbildung 2 illustriert ist. Ein in den Hintergrundinformationen hinterlegter Videofilm veranschaulicht dies noch besser. Dort

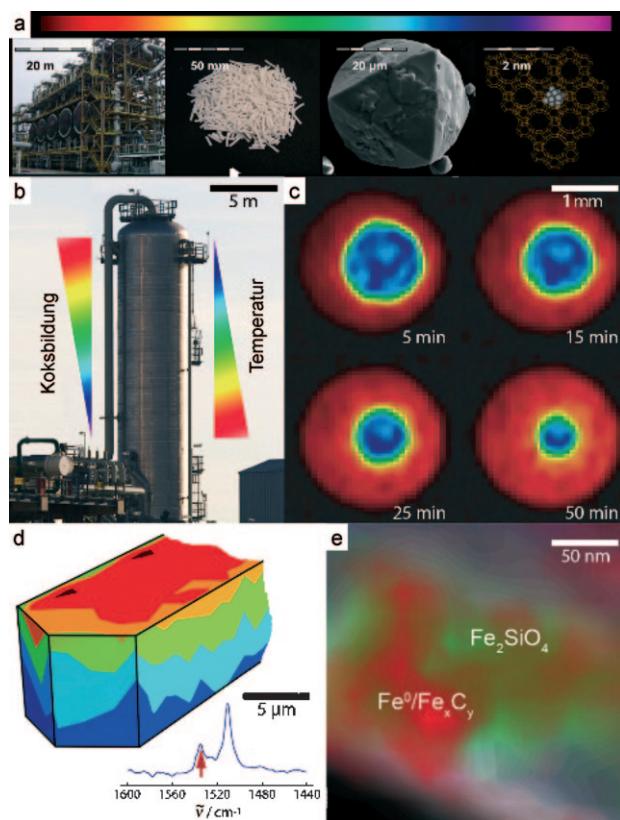


Abbildung 2. Beispiele für räumliche Heterogenitäten in der heterogenen Katalyse auf vier verschiedenen Längenskalen: a) Einzelne Bilder aus dem in den Hintergrundinformationen hinterlegten Video S1, das zeigt, wie ein Propanmolekül durch eine industrielle Dehydrierungsanlage wandert, bis es letztlich in Propen und Wasserstoff umgewandelt ist. b) Verkokungs- und Temperaturprofile können sich in Industriereaktoren über mehrere Meter erstrecken. c) Räumliche Gradienten der Menge an Übergangsmetallionen in einzelnen Al_2O_3 -Katalysatorkörpern erstrecken sich über mehrere Millimeter. d) Räumliche Gradienten eines Reaktionsprodukts in einem einzelnen Zeolithkristall erstrecken sich über mehrere Mikrometer. e) Räumliche Gradienten von Metall, Metalloxid und Metallcarbid in einem einzelnen Katalysatorkorn erstrecken sich über mehrere Nanometer.



Bert Weckhuysen, geboren 1968 in Aarschot, Belgien, studierte Chemie an der Universität Leuven und promovierte 1995 bei Prof. Schoonheydt. Nach Postdoc-Aufenthalten bei Prof. Wachs an der Lehigh University (USA) und Prof. Lunsford an der Texas A&M University (USA) hatte er von 1995 bis 2000 eine Forschungsstelle im Rahmen des belgischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung inne. Seit 2000 ist er Professor für anorganische Chemie und Katalyse an der Universität Utrecht. Zu seinen Auszeichnungen gehören der VICI-Preis der NWO (2002), die Gold-Medaille der KNCV (2006), der DECHEMA-Preis der Max-Buchner-Stiftung (2007) und der Netherlands Catalysis and Chemistry Award (2009). Er bekleidet das Amt des Direktors der Dutch Research School for Catalysis (NIOK) und ist Mitglied der Young Academy of the Royal Dutch Academy of Sciences (KNAW), der Netherlands Academy of Technology and Innovation (NATI) und der Royal Holland Society of Sciences (KHMW).

ist zu sehen, wie ein Propanmolekül durch eine industrielle Dehydrierungsanlage wandert, bis es schließlich in Propen und Wasserstoff umgewandelt ist.^[13] Die erste Stufe ist der Reaktor, der mit einem geeigneten Katalysatormaterial gefüllt wird. Solche Reaktoren sind zwischen einigen Zentimetern bis mehrere Meter groß. Die Katalysatorleistung ist über das gesamte Katalysatorkbett nicht konstant. Bei einem Festbettreaktor, wie er in Propandehydrierungsanlagen zum Einsatz kommt, werden, um im Beispiel zu bleiben, räumlich-zeitliche Gradienten bezüglich der Konzentration von Propan, Propen, Wasserstoff und Nebenprodukten wie Ethan und Methan beobachtet. Mit anderen Worten unterscheidet sich die Konzentration einer Spezies sowohl in axialer als auch radikalischer Richtung des Katalysatorketts als Funktion der Reaktionszeit. Durch die Endothermie des Dehydrierungsprozesses können außerdem auch Temperaturgradienten auftreten. Daraus resultiert, dass entlang des Katalysatorketts völlig unterschiedliche Phänomene der Katalysatorreduktion

und -desaktivierung auftreten können, was starke Auswirkungen auf die Katalysatorregenerierungsprozesse hat.

Um einen Druckabfall in Gasphasenreaktoren zu vermeiden, werden Katalysatorkörper mit Abmessungen im Millimeterbereich eingesetzt. Diese weisen oft spezielle Formen auf, und die Reaktanten müssen in die Katalysatorkörper einsickern, um umgesetzt zu werden. In bestimmten Fällen wird die katalytisch aktive Phase in den äußersten Schichten des Katalysatorkörpers platziert, sodass eine ungleiche räumliche Verteilung der aktiven Phase resultiert (Kern-Schale-Verteilung). Die dritte Stufe, in der räumliche Heterogenitäten auftreten können, betrifft z. B. poröse Katalysatorkörper mit Abmessungen im Mikrometerbereich oder darunter. Die Diffusion der Reaktanten und Reaktionsprodukte innerhalb der porösen Kristallgitter, die eine breite Verteilung von Makro-, Meso- und Mikroporen aufweisen, wird einen starken Einfluss auf den katalytischen Gesamtprozess haben. Kurz- und langreichweitige Risse, Transportbarrieren und Sackgassen in der Porenstruktur können zu ungleichen Diffusionspfaden und, damit verbunden, zu Konzentrationsgradienten führen und so das Katalysatorverhalten unmittelbar beeinflussen. Dies kann sogar darin resultieren, dass manche Bereiche des Katalysatorkristalls nicht mehr zugänglich sind und katalytisch inaktiv werden. Anders ausgedrückt können Katalysatorkörper und -körper an katalytischer Wirkung verlieren, wenn Transportphänomene geschwindigkeitsbestimmend werden.

Die vierte und letzte Stufe betrifft die aktiven Zentren der Katalysatorkristalle, die Abmessungen im Bereich von Nanometern oder Ångström aufweisen. Obwohl ein aktives Zentrum räumlich isoliert sein kann, wie etwa bei Brønsted-Säuregruppen in Zeolithen, wird es sich in seiner Aktivität in den meisten Fällen von anderen aktiven Zentren in der unmittelbaren Umgebung unterscheiden. Dies kann an lokalen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung liegen oder auch daran, dass die aktiven Zentren aufgrund von Formselektivitätseffekten des Katalysatorkristalls unterschiedlich gut zugänglich sind. Außerdem kann die Zahl an aktiven Zentren von Oberfläche zu Oberfläche abweichen. Zum Beispiel kann bei trägerfixierten Metallnanopartikeln die Reaktivität und Selektivität gezielt über die Form eingestellt werden, da die Form des Partikels die Zahl der Atome an den Kanten und Ecken bestimmt.^[14] Allgemein haben hochindizierte Flächen eine höhere Dichte an ungesättigten atomaren Stufen, Kanten und Knicks, die als aktive Zentren für die Bildung und Spaltung chemischer Bindungen fungieren können.^[15] Darüber hinaus können diese trägerfixierten Metallnanopartikel mit unterschiedlichsten Größen und Formen in der Probe vorliegen, und jedes Partikel hat dann seine eigene katalytische Aktivität. Die gleiche Art von Heterogenität kann auch bei legierten Metallnanopartikeln auftreten, denn die Legierung kann entweder einheitlich sein oder z. B. eine Kern-Schale-Struktur einnehmen.

1.2. Behandelte Themen

Die oben beschriebene Komplexität erschwert die Aufstellung von nützlichen Struktur-Funktions-Beziehungen in

der heterogenen Katalyse, da die gemessenen makroskopischen Eigenschaften, wie Aktivität und Selektivität, in Wirklichkeit das Ergebnis eines Wechselspiels zwischen vielen physikochemischen Gradienten auf den vier erwähnten Längenskalen sind. Um einen katalytischen Prozess in Bezug auf Aktivität, Selektivität und Stabilität beherrschen zu können, ist es deshalb erforderlich, eine volle Kontrolle über all die räumlich-zeitlichen Phänomene zu haben, die von der Meterskala bis hinab in den Nanometerbereich auftreten. Dies ist natürlich eine enorme Aufgabe, aber glücklicherweise haben akademische und industrielle Forscher eine Menge an (oftmals empirischem) Wissen und technischen Fertigkeiten angesammelt, um die mit der Entwicklung eines robusten und effizienten katalytischen Prozesses verbundenen Herausforderungen anzugehen.

Dieser Aufsatz soll die gewaltigen Fortschritte aufzeigen, die in den letzten Jahren im Bereich der Bildgebung räumlicher Heterogenitäten in katalytischen Festkörpern erzielt wurden und zu neuen physikochemischen Erkenntnissen über die heterogene Katalyse auf allen Längenskalen geführt haben. Wir tun dies, indem wir raum- und zeitauf lösende spektroskopische Untersuchungen des molekularen Transports, der Katalysatorherstellung sowie von Reaktivitäts- und Desaktivierungsphänomenen vorstellen und analysieren. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf dem kombinierten Einsatz von Mikroskopie und Spektroskopie, einschließlich 1D- (x -Rasterung), 2D- (x - y -Rasterung), 3D- (x - y - z -Rasterung oder Tomographie) und 4D-Bildgebung (zeitaufgelöste x - y - z -Rasterung), sowie auf jüngsten Studien in den aufkommenden Feldern der Einzelmolekül- und Einzelpartikeluntersuchung. Der Aufsatz endet mit einem Ausblick auf zukünftige Entwicklungen in diesem spannenden Forschungsbereich.

2. Bildgebung räumlicher Heterogenitäten in katalytischen Festkörpern auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen mit elektromagnetischer Strahlung

Bei der chemischen Bildgebung von heterogenen Katalysatoren kommt es auf drei Kriterien an: räumliche und zeitliche Auflösung sowie chemische Informationsdichte. Jede Charakterisierungstechnik hat bezüglich dieser Kriterien ihre spezifischen Vor- und Nachteile. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die für die Bildgebung von katalytischen Festkörpern verfügbaren Charakterisierungsmethoden auf der Basis elektromagnetischer Strahlung. Die Techniken, die auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse schon angewendet wurden, sind kursiv geschrieben. Die Methoden überstreichen das gesamte Spektrum der elektromagnetischen Strahlung von den Radio- (NMR-Mikroskopie) und Mikrowellen (ESR-Mikroskopie) über Infrarot- (IR-Mikroskopie), sichtbares und ultraviolettes Licht (UV/Vis-Mikroskopie und verschiedene Arten der Raman- und Fluoreszenzmikroskopie) bis hin zu den Röntgenstrahlen (z. B. STXM, Rastertransmissions-Röntgenmikroskopie und TEDDI (energie-dispersive Beugungstomographie)). Man unterscheidet zwischen Fernfeld(FF)-Methoden, bei denen die Linse mindestens eine Wellenlänge vom mikroskopierten Objekt entfernt

Tabelle 1: Für die Bildgebung von katalytischen Festkörpern verfügbare Charakterisierungsmethoden auf der Basis elektromagnetischer Strahlung. Kursiv geschriebene Methoden wurden in dem Gebiet bereits eingesetzt.

Lichtquelle	Röntgenstrahlung	UV/Vis ^[b]		Infrarotlicht	Mikrowellen	Radiowellen	
Methoden	Röntgenmikroskopie	Raman-Mikroskopie	Fluoreszenzmikroskopie	UV/Vis-Mikroskopie	IR-Mikroskopie	ESR-Mikroskopie	NMR-Mikroskopie
Bisher dokumentierte laterale Auflösung (Fernfeld)	15 nm	500 nm–3 µm	200–300 nm	1–3 µm	3–5 µm	3 µm	3 µm
Messungen auf der Nanoskala möglich	Ja, z. B. STXM ^[a]	noch nicht beschrieben	Ja, z. B. STED, ^[d] FPALM, ^[e] STORM ^[f]	noch nicht beschrieben	noch nicht beschrieben	Entwicklungsphase	noch nicht beschrieben ^[i]
Bisher dokumentierte laterale Auflösung (Nahfeld)	in der Entwicklung	TERS ^[c] (15 nm)	SNOM ^[g] (30 nm)	noch nicht beschrieben	SNIM ^[h] (30 nm)		
Potenzial für die 3D-Bildgebung und axiale Auflösung	Ja, 10 nm	Konfokale Raman-Spektroskopie (500 nm)	Konfokale Fluoreszenzspektroskopie (500 nm); STED (20 nm) STORM (30 nm)	noch nicht beschrieben	Ja	Ja, 3 µm	Ja, 3 µm

[a] Rastertransmissions-Röntgenmikroskopie. [b] Eine vielversprechende Methode, um die Auflösungsgrenze konventioneller Beugungsexperimente zu überwinden, ist die Verwendung von Superlinsen, die räumliche Auflösungen von 10 nm ermöglichen. Siehe Lit. [110]; [c] Spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie. [d] Stimulierte Emission und Verarmung (stimulated emission depletion). [e] Fluoreszenzmikroskopie durch photoaktivierte Lokalisierung (fluorescence photo-activated localization microscopy). [f] Mikroskopie durch stochastische optische Rekonstruktion (stochastic optical reconstruction microscopy). [g] Optische Rasternahfeldmikroskopie (scanning near-field optical microscopy). [h] Rasternahfeld-Infrarotmikroskopie (scanning near-field infrared microscopy). [i] Nach Einreichung dieses Manuskripts ist eine Studie erschienen, in der die Anwendung der Kernspintomographie zur Untersuchung des Tabakmosaikvirus mit einer Auflösung <10 nm beschrieben wird. Siehe Lit. [111].

ist, und Nahfeld(NF)-Methoden. Beispiele für Nahfeldmethoden sind die Infrarot-Nahfeldmikroskopie (SNIM; scanning near-field infrared microscopy) und die optische Nahfeldmikroskopie (SNOM; scanning near-field optical microscopy), mit denen die Beugungsgrenzen des Lichts unterschritten werden können. Alle Techniken beruhen auf der Absorption, Streuung, Fluoreszenz oder Beugung des Lichts, und ihre Abkürzungen sind in der Fußnote von Tabelle 1 erklärt. Um einen Eindruck von ihrer Leistungsfähigkeit für die chemische Bildgebung zu erhalten, enthält die Tabelle 1 auch die derzeit erreichbaren räumlichen Auflösungen in der x -, y - und z -Richtung. Zu beachten ist hierbei, dass die räumliche Auflösung fast immer durch die Signalempfindlichkeit begrenzt ist und dass die beschriebenen Auflösungen oft mit besonders präparierten Proben erzielt wurden, die sehr große Signal-Rausch-Verhältnisse ergeben. Für die meisten Proben ist die praktische räumliche Auflösung daher etwas geringer als in Tabelle 1 angegeben.

Im Folgenden geben wir einige anschauliche Beispiele für die Anwendung von raum- und zeitauf lösender In-situ-Spektroskopie. Die Fallstudien umfassen säure-, base-, redox-, elektro- und photokatalytische Reaktionen unter Beteiligung heterogener Katalysatoren in der Gas- oder Flüssigphase. Dieser Aufsatz soll keine erschöpfende Zusammenstellung sein, sondern nur einen allgemeinen Überblick über die faszinierenden Entwicklungen vor allem der letzten fünf Jahre geben. Hochdurchsatztechniken, die oft auf räumlich auflösende Methoden zurückgreifen, werden ebenfalls nicht besprochen, und wir verweisen auf eine Reihe von Übersichten insbesondere zur IR- und Fluoreszenzmikroskopie.^[16]

2.1. Räumliche Heterogenitäten in Katalysatoren

2.1.1. Räumliche Abweichungen bei Veresterungen, Veretherungen und Hydrierungen in Fest- und Rieselbettreaktoren: kernspintomographische Visualisierung

Yuen et al. untersuchten die räumlichen Abweichungen bei einer chemischen Umwandlung in einem Festbettreaktor mithilfe der In-situ-Kernspintomographie (MRI; magnetic resonance imaging)^[17] am Beispiel der Veresterung von Methanol mit Essigsäure an dem katalytischen Ionenaustauscherharz Amberlyst. Die Reaktion kann im Reaktor über die ^1H -chemische Verschiebung der Hydroxy-Resonanz in der Flüssigphase zwischen den Partikeln des Katalysatorbetts verfolgt werden. Damit besteht die Möglichkeit, das Fortschreiten der Reaktion auf nichtinvasive Weise zu messen. Abbildung 3a zeigt einen 2D-Schnitt durch ein ^1H -3D-Kernspintomogramm der Katalysatorpartikel im Festbett. Die Katalysatorpartikel erscheinen als schwarze Kreise. Drei Querschnitte im Abstand von 4.5 nm wurden ausgewählt und ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert. Wenn das Experiment unter Flussbedingungen ausgeführt wurde, konnte man spezifische räumliche Abweichungen innerhalb dieser drei Querschnitte erkennen. In Abbildung 3b sind die zehn Teilvolumen eingezeichnet (nur für den Querschnitt III), an denen das volumenselektive Experiment ausgeführt wurde. Die Abbildung 3c zeigt, dass das NMR-Signal um 7 ppm, das von den OH-Gruppen in der Flüssigphase stammt und von deren Zusammensetzung abhängig ist, bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auftritt. Das bedeutet, dass innerhalb von Querschnitt III der katalytische Umsatz signifikant schwankt. Eine genauere Analyse ergibt, dass die Umsatzschwankungen etwa 22 % betragen. Die gleiche Analyse

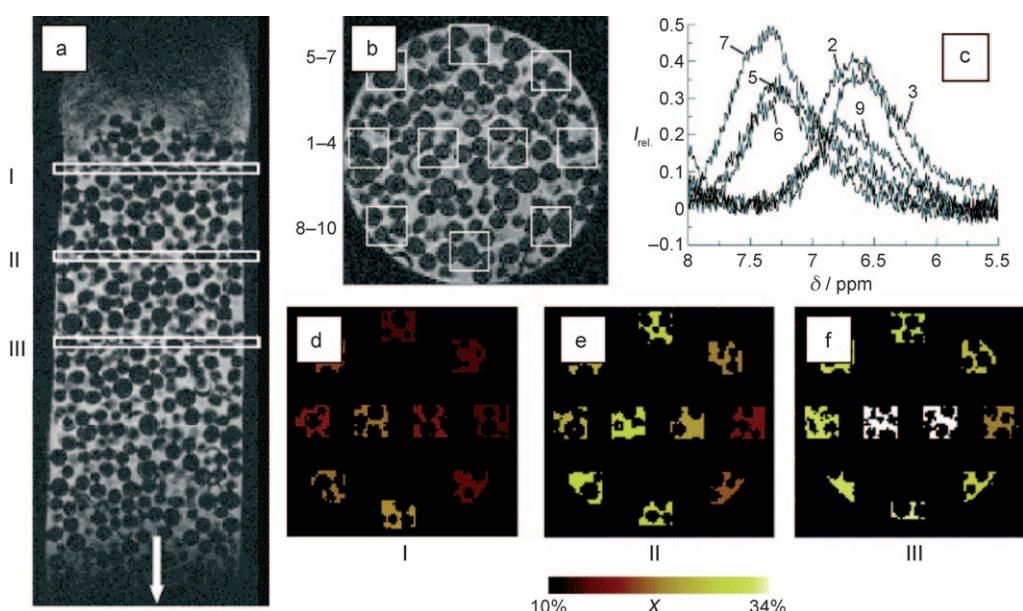


Abbildung 3. Anwendung der In-situ-MRI zur Messung der räumlichen Gradienten in einem Festbettreaktor bei der Veresterung von Methanol mit Essigsäure am Ionenaustauscherharz Amberlyst-15: a) Ein 2D-Schnitt durch ein ^1H -3D-RARE-Kernspintomogramm des mit Katalysatorpartikeln (schwarz) gefüllten Festbettreaktors. Eingezeichnet sind drei Ausschnitte, in denen die volumenselektiven ^1H -NMR-Spektren aufgenommen wurden, sowie die Flussrichtung der Reaktanten. b) Zehn ausgewählten Volumen im Ausschnitt III. c) Volumenselektive ^1H -NMR-Spektren der in (b) eingezeichneten Volumen. d-f) Katalytischer Umsatz in den Schnitten I, II und III. Wiedergabe nach Lit. [17], Copyright Elsevier Science B.V., 2002.

wurde auch auf die Querschnitte I und II angewendet, und die Ergebnisse sind in Abbildung 3d-f zusammengefasst. Man findet erwartungsgemäß, dass der Umsatz in Flussrichtung der Reaktanten steigt, dass aber auch signifikante Heterogenitäten in der Querrichtung des Katalysatorbetts auftreten.

Koptyug et al. nutzten die Kernspintomographie, um das Verhalten eines Modellreaktors mit Gas-flüssig-fest-Übergang zu untersuchen. Als Modellreaktion wurde die Hydrierung von α -Methylstyrol (AMS) zu Cumol bei erhöhten Temperaturen mit $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ als Katalysatormaterial verwendet.^[18] Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4a skizziert. Der Modellreaktor, der direkt im MRI-Instrument platziert werden kann, ist mit einem System für die Zuführung von H_2 und flüssigem AMS ausgerüstet. Mit der Messanordnung wurde ein 3D-MRI-Experiment mit zwei räumlichen und einer spektralen Koordinate ausgeführt. Ein solches Experiment ergibt ein 2D-Diagramm der Flüssigkeitsverteilung in einem Längsschnitt durch das Katalysatorbett, wobei pro Bildpixel ein NMR-Spektrum aufgezeichnet wird. Ein 2D-Schnitt des gesamten 3D-Datensatzes ist in Abbildung 4b gezeigt. Der Schnitt hat eine räumliche (vertikal) und eine spektrale Koordinate (horizontal). Die integrale Projektion dieses Datensatzes auf die vertikale Achse (Abbildung 4c) ergibt die Verteilung der Flüssigphase entlang der Längsachse von Abbildung 4b, während jeder horizontale Querschnitt ein NMR-Spektrum der Flüssigphase an der entsprechenden Stelle innerhalb der Längsachse darstellt (z.B. Abbildungen 4d-f). Die ^1H -NMR-Spektren von reinem AMS und Cumol in der Flüssigphase sind in den Abbildungen 4g und 4h zum Vergleich gezeigt. Trotz der beträchtlichen Linienverbreiterung, die auftritt, wenn eine Flüssigkeit einen porösen Festkörper durchdringt, sind die beiden Spektren

immer noch gut unterscheidbar. Die wichtigsten Merkmale sind 1) das breite Signale bei 5.2 ppm in Abbildung 4g und dessen Fehlen in Abbildung 4h, 2) der unterschiedliche Abstand zwischen den beiden jeweils äußeren Banden und 3) das umgekehrte Verhältnis ihrer Intensitäten. Diese Unterschiede können in den Spektren in Abbildung 4d-f deutlich beobachtet werden. Sie zeigen klar an, dass im oberen Teil des Reaktors fast ausschließlich AMS vorhanden ist, während am Rektorauslass nahezu reines Cumol und in der Reaktormitte eine Mischung der beiden Spezies vorliegt. Mithilfe der Kernspintomographie konnte also ein Ansteigen des Produkt/Reaktant-Verhältnisses beim Durchgang durch das Katalysatorbett (in der hier gezeigten Darstellung von oben nach unten) beobachtet werden.

Zur Untersuchung von Kohlenwasserstoffreaktionen mit In-situ-MRI hat man grundsätzlich die Wahl zwischen der ^1H - und der ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Aufgrund der natürlichen Häufigkeit des ^1H -Kerns von 99.9 % und der entsprechend hohen MRI-Empfindlichkeit ist die ^1H -Variante normalerweise die Methode der Wahl. Der Nachteil der ^1H -MRI ist jedoch, dass die chemische Verschiebung der ^1H -Signale in einem relativ engen Spektralbereich liegt. Ebenfalls problematisch sind die große Zahl der ^1H -Resonanzen in einem typischen Spektrum und die starke Signalverbreiterung, die infolge der großen Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase und des damit verbundenen Absinkens der Spin-Spin-Relaxationszeiten auftreten. Dies macht die Zuordnung und Quantifizierung der Signale relativ schwierig und verkompliziert die Anwendung der ^1H -MRI zur Untersuchung katalytischer Reaktionen. Dagegen haben ^{13}C -NMR-Spektren einen sehr viel breiteren Spektralbereich, weshalb kaum überlappende Resonanzen auftreten und die Signalzuord-

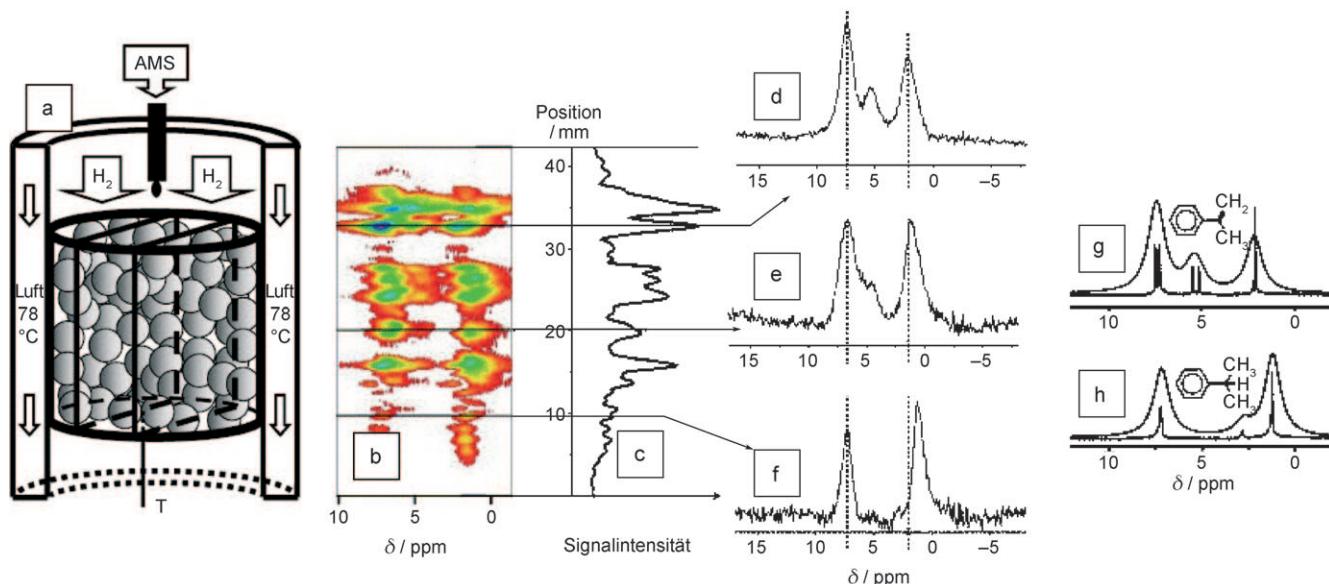


Abbildung 4. a) Schematischer Aufbau des Festbettreaktors, der für die MRI-Untersuchung der Hydrierung von α -Methylstyrol (AMS) zu Cumol an einem Pd/Al₂O₃-Katalysator verwendet wurde. Das Katalysatormaterial wird in eine Glaszelle gebracht und das flüssige AMS durch eine Kapillare von oben in den Reaktor injiziert. Der Wasserstoffstrom wird ebenfalls von oben angelegt. Der Reaktor wird thermostatisiert, indem warme Luft durch die doppelwandige Reaktorhülle geleitet wird. Am unteren Ende des Reaktorvolumens befindet sich ein Thermoelement (T). b) Ein gemischtes räumlich-spektrales ^1H -2D-Tomogramm, das entlang der Reaktorlängsachse aufgenommen wurde. c) Die Verteilung der Flüssigphase entlang der Reaktorlängsachse, erhalten durch integrale Projektion von (b) auf die vertikale Achse. d–f) ^1H -NMR-Spektren der Flüssigphase bei verschiedenen Reaktorhöhen (siehe die Pfeile). Die beiden vertikalen gestrichelten Linien verdeutlichen die unterschiedlichen relativen Positionen der äußersten Signale. g, h) ^1H -NMR-Spektren von AMS bzw. Cumol. Die unteren Spuren sind die experimentellen Spektren der Flüssigphase. Die oberen Spuren wurden durch numerische Verbreiterung der einzelnen NMR-Linien der Flüssigkeitsspektren von einigen wenigen Hz auf 300 Hz erhalten, um so den Einfluss der porösen Matrix auf die Linienbreite zu simulieren. Wiedergabe nach Lit. [18], Copyright Elsevier Science B.V., 2004.

nung deutlich einfacher ist. Leider beträgt die natürliche Häufigkeit von ^{13}C nur 1.07 %, und die MRI-Empfindlichkeit ist sehr viel geringer als beim ^1H -Kern. Zwar bestünde die Möglichkeit, die interessierenden Moleküle mit ^{13}C anzureichern, für In-situ-MRI-Experimente unter Flussbedingungen wäre dies aber äußerst kostspielig.

Um dieses Problem zu umgehen, entwickelten Akpa et al. eine MRI-Methode, die der natürlichen Häufigkeit von ^{13}C Rechnung trägt und als DEPT-MRI bezeichnet wird (DEPT = zerstörungsfreie Verstärkung durch Polarisationstransfer; distortionless enhancement by polarization transfer).^[19] Der Ansatz wurde verwendet, um die konkurrierende Veretherung und Hydratation von 2-Methyl-2-buten (2M2B) an einem Ionenaustauscherharz in einem Festbettreaktor zu untersuchen. Die Reaktionsprodukte der Veretherung und Hydratation sind *tert*-Amylmethylether (TAME) und *tert*-Amylalkohol (TAOH). Die Abbildungen 5a–c illustrieren, wie eine doppelphasig codierte ^{13}C -DEPT-MRI-Pulssequenz sowohl die räumliche als auch die spektrale Auflösung im Reaktor erzielt. Die Abbildung 5a zeigt ein ^1H -2D-Spin-Echo-Bild des Reaktors mit einem überlagerten Gitternetz, das die Position der zwei orthogonalen phasencodierten Ebenen (z und x) angibt. Die Mittelpunkte der Volumenelemente, an denen die Daten genommen wurden, sind durch die Schmittpunkt der weißen Linien gegeben. Die entsprechenden Volumenelemente im Realraum sind in Abbildung 5b gezeigt. Die einzelnen Volumenelemente sind getrennt dargestellt, bilden aber in Wirklichkeit eine kontinuierliche Anordnung. Sie ergeben das in Abbildung 5c ge-

zeigte ^{13}C -NMR-Spektrum. Zu beachten ist, dass die sinkende Signalintensität in der Nähe der Reaktorwand nur daraus resultiert, dass die zur Datensammlung verwendeten Volumen kleiner werden. Abbildung 5d zeigt die räumlich aufgelösten ^{13}C -DEPT-NMR-Spektren für die konkurrierende Veretherung und Hydratation von 2M2B zu TAME bzw. TAOH. Die Spektren wurden bei unterschiedlichen Reaktorhöhen aufgenommen (siehe Abbildung 5a). Die mittleren Umsätze und Selektivitäten, die aus diesen Spektren abgeleitet wurden, sind in Abbildung 5e in Abhängigkeit von der axialen Position innerhalb der Spalten 1–5 zusammengefasst. Man findet, dass entlang einer Katalysatorstrecke von 1.5 cm der Umsatz um etwa 30 % steigt, während die Selektivität konstant im Bereich von 75–80 % liegt. Der Umsatz variiert auch innerhalb der axialen Schnitte. Insbesondere wurde gefunden, dass die relativ niedrigen Umsätze in den Spalten 1 und 5 mit den höheren Flussgeschwindigkeiten an den Reaktorwänden und den entsprechend geringeren Kontaktzeiten zwischen Flüssigkeit und Katalysator in Einklang sind.

Mithilfe der räumlich auflösenden ^{13}C -DEPT-MRI untersuchten Sederman et al. die Hydrierung von 1-Octen an einem Pd/Al₂O₃-Katalysator mit 1 Gew.-% Pd in einem Rieselbettreaktor.^[20] Die Abbildung 6a,b zeigt 2D-Diagramme von ^{13}C -DEPT-NMR-Spektren, die in Längsrichtung des Reaktors räumlich aufgelöst sind. Jeder horizontale Schnitt durch die 2D-Diagramme entspricht einem ^{13}C -1D-DEPT-NMR-Spektrum (Abbildung 6d,e). Die beiden horizontalen weißen Linien markieren den Anfang und das Ende der Katalysatorschüttung im Reaktor. Ober- und unterhalb der

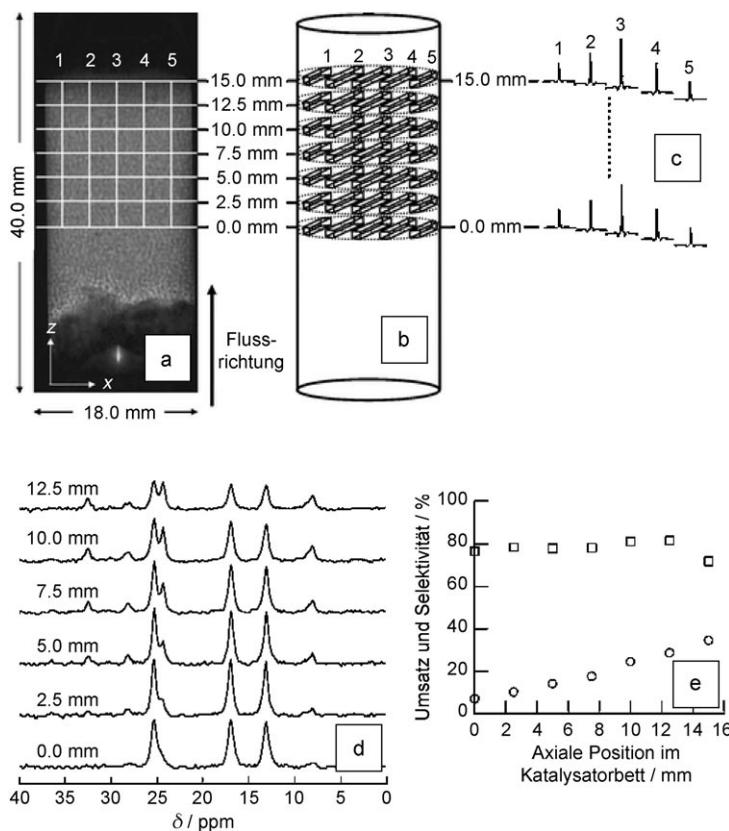


Abbildung 5. Prinzip der doppelphasencodierten ^{13}C -DEPT-MRI-Pulssequenz, die zur Analyse der konkurrierenden Veretherung und Hydratation von 2-Methyl-2-buten (2M2B) am Ionenaustauscherharz in einem Katalysatorreaktor verwendet wurde. a) Ein 2D- ^1H -Spin-Echo-Bild des Katalysatorbets mit überlagertem Gitternetz, das die Position der beiden orthogonalen phasencodierten Ebenen angibt. b) Die entsprechenden Volumenelemente im Realraum. c) Die zu diesen Volumenelementen gehörenden ^{13}C -NMR-Spektren. d) Räumlich aufgelöste ^{13}C -DEPT-MRI-Spektren für die Umwandlung von 2M2B in *tert*-Amylmethylether (TAME) und *tert*-Amylalkohol (TAOH). Die Spektren wurden in unterschiedlichen Höhen des Katalysatorbets aufgenommen. e) Umsatz (○) und Selektivität für TAME (□) an verschiedenen axialen Positionen im Katalysatorbett. Wiedergabe nach Lit. [19], Copyright Royal Society of Chemistry, 2005.

weißen Linien ist der Reaktor nur mit reinem Al_2O_3 -Träger befüllt. Der Reaktor wurde unter H_2 -armen Bedingungen betrieben, sodass die Umsätze erwartungsgemäß niedrig waren. Abbildung 6c zeigt ein ^1H -2D-Bild der Flüssigkeitsverteilung im Katalysatorbett. Das ^1H -Signal aller vorhandenen flüssigen Spezies wurde aufgezeichnet, wobei höhere Flüssigkeitsgehalte durch hellere Farbschattierungen gekennzeichnet sind. Eine qualitative Interpretation der Daten ergibt, dass oberhalb der Katalysatorschüttung ausschließlich 1-Octen vorliegt, zu erkennen anhand der Signale bei $\delta = 114$ und 139 ppm. Sobald das 1-Octen das Katalysatormaterial erreicht, treten zusätzliche Signale bei $\delta = 124$ und 131 ppm auf, die die überwiegende Bildung von 2-Octen-Isomeren anzeigen. Die integrale Signalintensität in der olefinischen Region sinkt, was bestätigt, dass entlang des Katalysatorbets ein gewisses Ausmaß an Hydrierung zum Octan stattgefunden hat. Eine genauere Analyse der einzelnen Spektren zeigt: 1) einen Rückgang der Intensität für das Signal bei $\delta = 34$ ppm, im Einklang mit dem Verschwinden von 1-Octen,

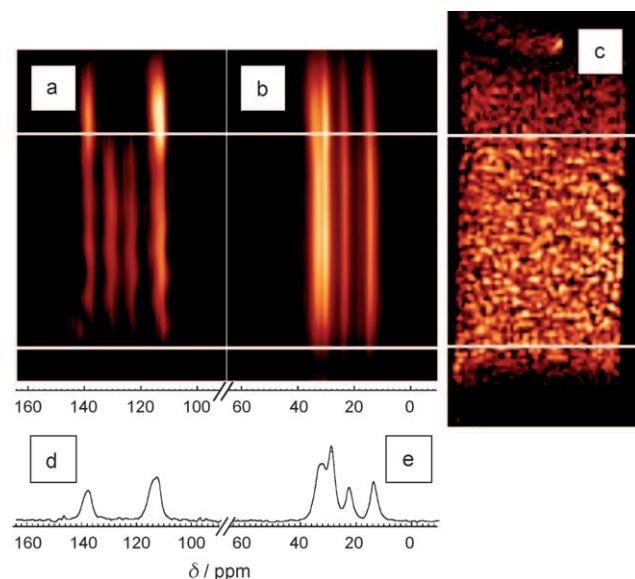


Abbildung 6. a,b) 2D-Diagramme von ^{13}C -DEPT-MRI-Spektren für die Isomerisierung und Hydrierung von 1-Octen an einem $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit 1 Gew.-% Pd in einem Rieselbettreaktor. Für die olefinischen (a) und aliphatischen Bereiche (b) der ^{13}C -DEPT-MRI-Spektren wurden separate Datensammlungen vorgenommen. c) 2D- ^1H -Kernspintomogramm der räumlichen Verteilung der Flüssigphase im Katalysatorbett. Höhere Flüssigkeitsanteile entsprechen helleren Farbschattierungen. Die weißen horizontalen Linien kennzeichnen Anfang und Ende der Katalysatorschüttung, außerhalb dieser Zone ist der Reaktor mit reinem Al_2O_3 befüllt. d,e) Die ^{13}C -DEPT-MRI-Spektren, die an der Grenzfläche zwischen dem $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und der Al_2O_3 -Schüttung aufgenommen wurden, entsprechend den 2D-Diagrammen in (a) bzw. (b). Wiedergabe nach Lit. [20], Copyright Springer, 2005.

2) das Auftauchen eines Signals bei $\delta = 18$ ppm, das die Bildung von *trans*-2-Octen bestätigt, und 3) eine nur sehr geringe Bildung von 3- und 4-Octen, da bei $\delta = 129$ ppm keine Signale zu beobachten sind.

Ein letztes Fallbeispiel für die Anwendung der In-situ-MRI zum Studium katalytischer Reaktionen betrifft die Verwendung von Para-Wasserstoff (Para- H_2). Bei MRI-Studien von Gasphasenreaktionen tritt

das Problem niedriger Empfindlichkeiten auf, weshalb es schwierig ist, gasgefüllte Räume, z. B. in porösen Materialien, abzubilden. Man hat hyperpolarisierte Edelgase wie ^{129}Xe , ^3He und ^{83}Kr eingeführt, um diese Einschränkung zu überwinden, diese sind aber teuer, ebenso wie die zugehörigen Polarisationsinstrumente. Eine andere Methode zur Erzeugung hyperpolarisierter Fluide beruht auf der Verwendung von billigem Para- H_2 , das den Gesamtdrehmoment null hat ($I=0$) und deshalb in NMR-Experimenten nicht detektierbar ist. Para- H_2 kann leicht erzeugt werden, indem man Wasserstoffgas bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff (-196°C) über einen Eisenkatalysator leitet. Bouchard et al. nutzten die Signalverstärkung durch Para- H_2 zur Bildgebung einer katalytischen Gasphasenreaktion. Die untersuchte Reaktion war die Hydrierung von Propen zu Propan an einem Kieselglas-immobilisierten Wilkinson-Katalysator ($[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2]\text{-SiO}_2$).^[21,22] Die aus dem Para- H_2 stammenden Protonen im gebildeten Propan behalten ihren Singulett-Kernspinzustand bei. Das Reaktant/Produkt-Gemisch

wird adiabatisch in die Hochfeldzone des NMR-Magneten geführt, wodurch spezifische Besetzungsdifferenzen der Spinzustände erzeugt werden. Das experimentelle Schema trägt die Bezeichnung ALTADENA (adiabatic longitudinal transport and dissociation engenders net alignment). Man erhält ein deutlich stärkeres NMR-Signal als es durch rein thermische Besetzung der Spinzustände erreichbar wäre. Für den Propengasfluss in einem porösen Medium ergab ein Vergleich der 2D-Bilder eine deutliche Verstärkung der ALTADENA-polarisierten Propansignale gegenüber den Signalen von unpolarisiertem Propen.

2.1.2. Rh/Al₂O₃- und Rh/Pt/Al₂O₃-Katalysatoren in der Partialoxidation von Methan: In-situ-Analyse mit räumlich auflösender Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die katalytische Partialoxidation von Methan an trägerfixierten Edelmetallpartikeln wie Rh und Pt gilt als einer der vielversprechendsten Prozesse für die Wasserstofferzeugung. Grunwaldt et al. untersuchten die Partialoxidation von Methan zu CO, H₂, CO₂ und H₂O am Rh/Al₂O₃-Katalysator in einem Mikroreaktor und beobachteten starke räumliche Schwankungen des Oxidationszustands von Rh. Durch Röntgenabsorptionsspektroskopie der Nahkantenstruktur (XANES) mit einer CCD-Kamera und einer geeigneten Reaktionskammer mit Gaszuführung sowie nachgeschalteter Massenspektrometrie konnte eine 2D-Karte des Reaktors erstellt werden.^[23] Abbildung 7a illustriert den experimentellen Ansatz. Die Methode wurde genutzt, um die vollständi-

ge Verteilung von oxidierten und reduzierten Rh-Spezies als Funktion der Reaktorkoordinate, der Reaktionszeit und -temperatur und der Raumgeschwindigkeit zu kartieren. Abbildung 7b–g zeigt die 2D-Röntgentransmissionsbilder des Katalysators, die schrittweise bei unterschiedlichen Energien aufgenommen wurden. Für jeden eingestellten Energiewert können Metallpartikel anhand ihrer spezifischen Röntgenabsorption identifiziert werden. Unterhalb der Energie der K-Kante von Rh (d.h. unter 23220 eV, Abbildung 7b) ist die Röntgenabsorption viel geringer als oberhalb der Kante (siehe die 2D-Bilder bei 23230, 23235 und 23240 eV, Abbildung 7d–f). Des Weiteren ist die Absorption unterhalb der K-Kante über das gesamte Katalysatorbett ähnlich, während oberhalb der K-Kante, insbesondere bei 23235 und 23240 eV, die Absorption auf der linken Seite des Reaktors, an der der Gaseinlass liegt, höher ist. Die hohe Röntgenabsorption (entsprechend den helleren Flecken auf der linken Seite) kann durch die Gegenwart von mehr oxidiertem Rh auf der linken Seite erklärt werden (die oxidierten Spezies sind weit stärkere Weißlichtabsorber als die reduzierten Spezies). Durch Rekonstruktion der Röntgenabsorptionsspektren für jede Position in der Reaktorquerschnittsfläche und Angleichen an Spektren der unterschiedlichen Rh-Spezies nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konnte ein 2D-Diagramm für die Verteilung der Rh-Oxidationszustände im Reaktor erstellt werden. Ein Beispiel für ein solches 2D-Diagramm ist in Abbildung 7h,i gezeigt. Auf der linken Seite wird hauptsächlich Rh³⁺ gefunden (Abbildung 7i), während auf der rechten Seite Rh⁰ nachgewiesen wird (Abbildung 7h). Es gibt eine scharfe, etwa 100–200 μm schmale Gradientenzone im Reaktor mit einer kegelförmigen Verteilung der reduzierten Rh-Spezies.

In nachfolgenden Studien wurde gezeigt, dass die Lage der Rh³⁺/Rh⁰-Front eine Funktion der Raumgeschwindigkeit und der Reaktionstemperatur ist.^[24,25] Die Rh³⁺/Rh⁰-Front bewegte sich in Richtung Reaktorauslass (entsprechend einem steigenden Rh³⁺-Anteil im Reaktor), wenn die Raumgeschwindigkeit erhöht wurde. Erwartungsgemäß schlugen sich Änderungen in der Raumgeschwindigkeit im katalytischen Verhalten nieder, denn die Ausbeuten an H₂ und CO sanken. Eine Temperaturerhöhung bewirkte hingegen, dass sich die Rh³⁺/Rh⁰-Front in Richtung Reaktoreinlass bewegte (entsprechend einem sinkenden Rh³⁺-Anteil im Reaktor). Anhand dieser räumlichen Gradienten können Überlegungen zum Reaktionsmechanismus angestellt werden. Unterhalb der Zündungstemperatur der Methanpartialoxidation liegt Rh weitgehend im oxidierten Zustand vor. Oberhalb der Zündungstemperatur korreliert die Menge des produzierten H₂ und CO mit der Position der Rh³⁺/Rh⁰-Front im Reaktor. Die Front verschiebt sich in Richtung Reaktoreinlass, wenn die Selektivität für H₂ und CO ansteigt. In der Literatur sind zwei Mechanismen beschrieben:

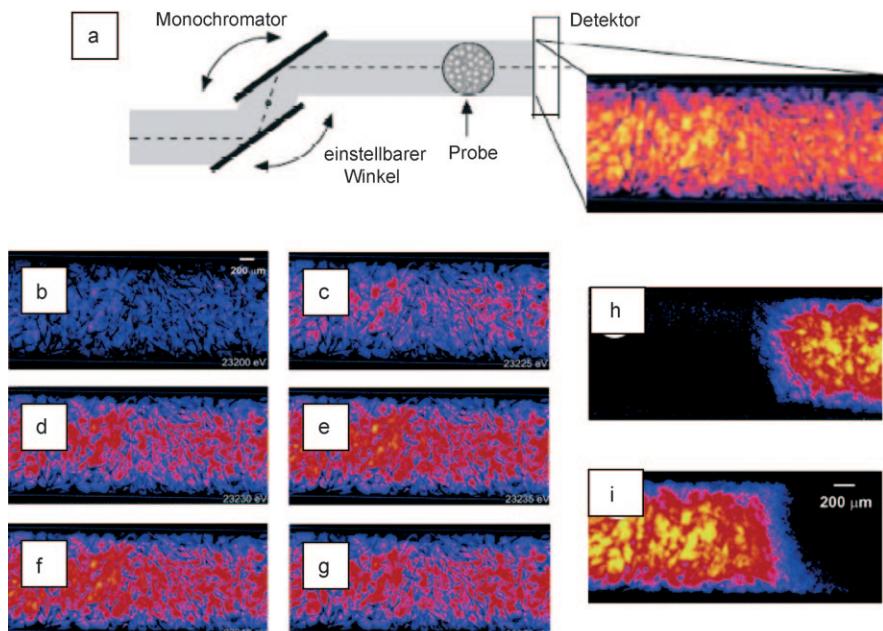


Abbildung 7. a) Seitenansicht des experimentellen Aufbaus für die räumlich auflösende Röntgenabsorptionsspektroskopie eines Reaktors zur In-Situ-Analyse eines Rh/Al₂O₃-Katalysators in der Partialoxidation von Methan. Für die Vollfeldbildgebung kommen ein ortsempfindlicher Detektor und ein konventioneller, schrittweise abtastender Monochromator zum Einsatz. b–g) Flach- und dunkelfeldkorrigierte 2D-Röntgentransmissionsbilder des Rh/Al₂O₃-Katalysators in der Spektroskopiezeile bei unterschiedlichen Energien (283 °C). h, i) 2D-Diagramme der Menge an oxidierten (i) und reduzierten Rh-Spezies (h), erhalten aus den in (b)–(g) dargestellten Daten. Wiedergabe nach Lit. [23], Copyright American Chemical Society, 2006.

1) die katalytische Verbrennung und Reformierung und 2) die direkte Partikeloxidation zu H_2O und CO_2 . Solange Rh im oxidierten Zustand vorliegt, wird Methan ganz offensichtlich vollständig verbrannt. Das Auftreten von H_2 und CO im Gasauslass ist im Einklang mit der Bildung von Rh^0 -Spezies im hinteren Teil des Reaktors, die die katalytische Verbrennung und Reformierung vermitteln.

2.1.3. NO_x -Speicherung und -Reduktion an $Pt\text{-Ba/CeO}_2$, Alkandehydrierung an $Cr\text{/Al}_2O_3$, und Pt-Elektrokatalysatoren: Bildgebung durch Infrarot-, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie

Urakawa et al. untersuchten einen $Pt\text{-Ba/CeO}_2$ -Katalysator für die NO_x -Speicherung und -Reduktion (NSR) durch Infrarot-Fourier-Transformation bei diffuser Reflexion (DRIFT; diffuse reflectance infrared Fourier transformation) in Kombination mit Raman-Spektroskopie.^[26] Das Experiment war so aufgebaut, dass zwischen DRIFT- und Raman-Spektroskopie hin- und hergeschaltet werden konnte. Der verwendete Ppropfenstromreaktor (Abbildung 8a) ermöglicht den schnellen Wechsel zwischen Schwachgas- (oxidative Atmosphäre) und Starkgasbedingungen (reduktive Atmosphäre). Die spektrale Detektion findet senkrecht zur Längsrichtung des Katalysatorbetts statt und ermöglicht die Aufzeichnung von Gradienten und die Identifizierung chemischer Spezies entlang des Katalysatorbetts. Während der Schwachgasperioden wird NO an Pt zu NO_2 oxidiert und am Ba-Oxid in Form von Nitraten gespeichert. Während der Starkgasperioden wird gespeichertes NO_x freigesetzt und an Pt zu N_2 reduziert; das Ba-Oxid wird für die erneute NO_x -Speicherung regeneriert. Abbildung 8b zeigt die NO_x -Konzentrationen während eines NSR-Zyklus. Während der ersten 30 s der Schwachgasperiode wurde die fast vollständige Speicherung des NO_x beobachtet. Danach fiel die Speicher-

geschwindigkeit ab, wobei insgesamt ca. 90 % des eintretenden NO_x gespeichert blieben. Sehr wenig NO_2 wurde während der Schwachgasperiode im Abgas beobachtet, was bedeutet, dass alles NO_2 , das an den Pt-Zentren gebildet wurde, durch das Ba-Oxid und/oder die CeO_2 -Oberfläche abgefangen wurde. Nach Umschalten auf Starkgasbedingungen nahm die NO -Konzentration rasch ab. Die 2D-Diagramme der DRIFT- und Raman-Spektren während eines NSR-Zyklus an drei Reaktorpositionen sind in den Abbildungen 8c–e bzw. 8f–h gezeigt. Entlang des Katalysatorbetts wurden bemerkenswert unterschiedliche Spektren beobachtet. Die Bildung von Nitriten und Nitraten war merklich verzögert, und die Bandenintensitäten sanken vom vorderen zum hinteren Bereich des Katalysatorbetts hin beträchtlich. Der augenfälligste Unterschied, der während der Schwachgasperiode in den DRIFT-Spektren auftritt (Abbildung 8c–e), betrifft die Nitritbildung. Die Bildung von Nitrit wurde an der vorderen Position unmittelbar nach Beginn der Einspeisung gemessen, konnte im mittleren und hinteren Bereich aber erst mit einer Verzögerung von 70 bzw. 120 s beobachtet werden. Die Bildung von Nitraten wurde dagegen an allen drei Messstellen von Beginn an beobachtet. Die Zeitprofile der Nitratbanden bei 1028 und 1570 cm^{-1} hatten eine ähnliche Form wie die Bande bei 1260 cm^{-1} . Die chemischen Veränderungen während des NSR-Zyklus gehen vermutlich mit einer allmählichen Strukturumlagerung einher, die auftritt, wenn Nitrat von der Oberfläche in die Volumenphase des Ba-Oxids einsickert. Des Weiteren wurde in der Starkgasperiode ein bemerkenswerter Unterschied im Reduktionsverhalten der Nitrite und Nitraten nachgewiesen. Wie die deutliche Verzögerung der entsprechenden Signale im mittleren und hinteren Bereich des Reaktors belegt, wurde zuerst Nitrit reduziert oder von der Oberfläche des Ba-Oxids des Katalysators desorbiert, dann folgte die Reduktion des Nitrats. Die großen Mengen an NO , die am Beginn der Starkgasperiode entstehen, korrelieren mit dem Verschwin-

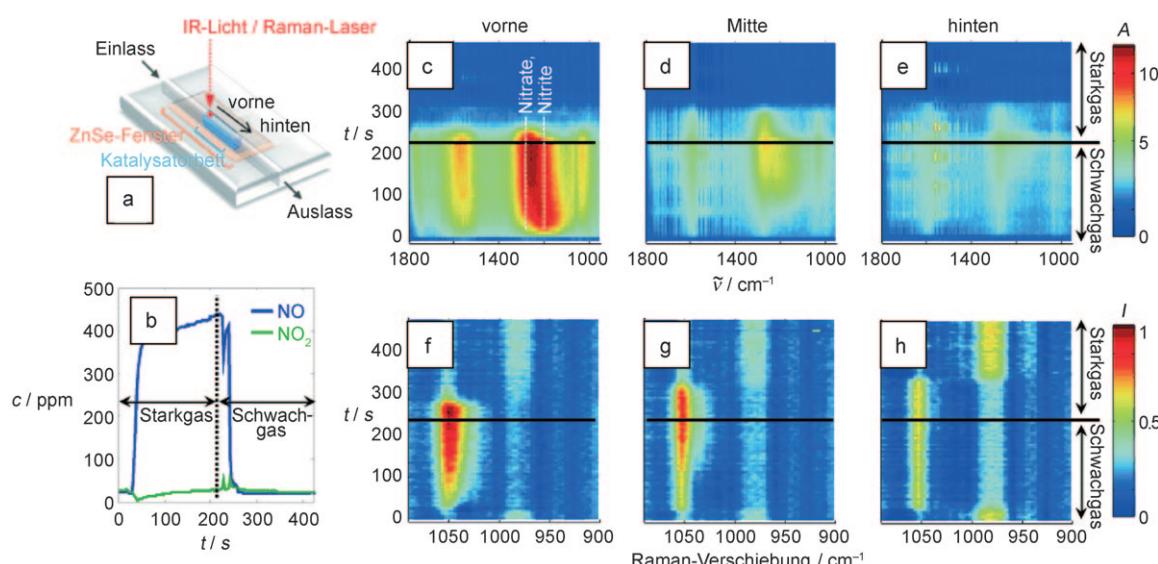


Abbildung 8. a) Aufbau der Reaktionszelle für räumlich und zeitlich auflösende IR-/Raman-spektroskopische Messungen. b) NO_x -Konzentration als Funktion der Zeit unter Schwach- und Starkgasbedingungen. c–e) 2D-Diagramme der zeitaufgelösten DRIFT-Spektren während der NSR an Positionen im vorderen, mittleren und hinteren Bereich des Katalysatorbetts. f–h) 2D-Diagramme der zeitaufgelösten Raman-Spektren während der NSR an Positionen im vorderen, mittleren und hinteren Bereich des Katalysatorbetts. Wiedergabe aus Lit. [26].

den von Oberflächennitriten, was auf eine Zersetzung der Nitrite mit anschließender Freisetzung von NO in die Gasphase schließen lässt. Darüber hinaus zeigen die Raman-Spektren in Abbildung 8 f–h klar, dass unterschiedliche Mengen an $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ gebildet werden. Im vorderen Bereich stieg die Menge drastisch an, während im hinteren Bereich deutlich weniger gebildet wurde. Ein ähnlicher Trend geht auch aus den DRIFT-Spektren hervor, die beim Durchgang durch das Katalysatorbett ein deutliches Absinken der Nitrit- und Nitratbanden zeigen. Bemerkenswert ist, dass von den 90 % des NO_x , die am Ende der Schwachgasperiode gespeichert waren, der größte Anteil im vorderen Bereich des Katalysatorbetts gespeichert wurde (durch Ba-Oxid).

Nijhuis et al. untersuchten einen $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator für die Propandehydrierung in aufeinanderfolgenden Dehydrierungs-Regenerations-Zyklen mit einer Kombination aus UV/Vis-Spektroskopie mit diffuser Reflexion und Raman-Spektroskopie.^[27] Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 9 a skizziert. Eine Reaktoröhre mit Quarzfenstern optischer Qualität wurde vertikal in der Mitte eines langen röhrenförmigen Ofenblocks platziert, der auf einer Seite eine horizontale Öffnung für die 1D-Raman-Messungen und auf der anderen Seite einen Schlitz für die 1D-UV/Vis-Messungen bei unterschiedlichen Höhen des Katalysatorbetts hat. Abbildung 9 b zeigt das katalytische Verhalten während eines 4 h langen Dehydrierungszyklus. Man erkennt einen deutlichen Gang des katalytischen Umsatzes mit der Zeit. Während der

ersten 2 h steigt der Umsatz, um dann langsam wieder zu sinken. Der hohe Propanumsatz zu Beginn des Zyklus wird durch die Verbrennung von Propan verursacht, das hierbei den Katalysator reduziert. Dies erklärt auch die niedrigere Anfangsselektivität. Die einzigen Beiprodukte, die außer dem bei der Propanverbrennung entstehenden Wasser und Kohlendioxid noch in signifikanter Menge gebildet werden, sind Ethen und Methan. Der Rest des 20 % nichtselektiv umgesetzten Propans muss daher als Koks anfallen. Nähere Einzelheiten über Ausmaß und Art der Koksbildung konnten durch UV/Vis- und Raman-spektroskopische Studien des Katalysatorbetts erhalten werden (Abbildung 9 c, d). Abbildung 9 c zeigt die UV/Vis/NIR-Absorption bei 1000 nm (in diesem Bereich treten keine spezifischen Banden auf) an vier unterschiedlichen Höhen des Katalysatorbetts. Diese Absorption wurde verwendet, um die Dunkelung der Probe während der Propandehydrierung zu verfolgen. Die Raman-Intensitäten der beiden Koks-Hauptbanden bei 1577 und 1320 cm^{-1} in der Mitte des Reaktorbetts sind in Abbildung 9 d gezeigt. Aus den unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten (Abbildung 9 c) geht eindeutig hervor, dass die Koksbildung hauptsächlich am Ende des Reaktorbetts stattfindet. Hieraus kann gefolgt werden, dass es sich um eine Sekundärreaktion des Produkts Propen handeln muss. In Abbildung 9 d ist zu sehen, dass die Bande bei 1320 cm^{-1} zu Beginn intensiver ist. Mit fortschreitender Dauer des Experiments sinkt die Intensität dieser Bande unter die Intensität der

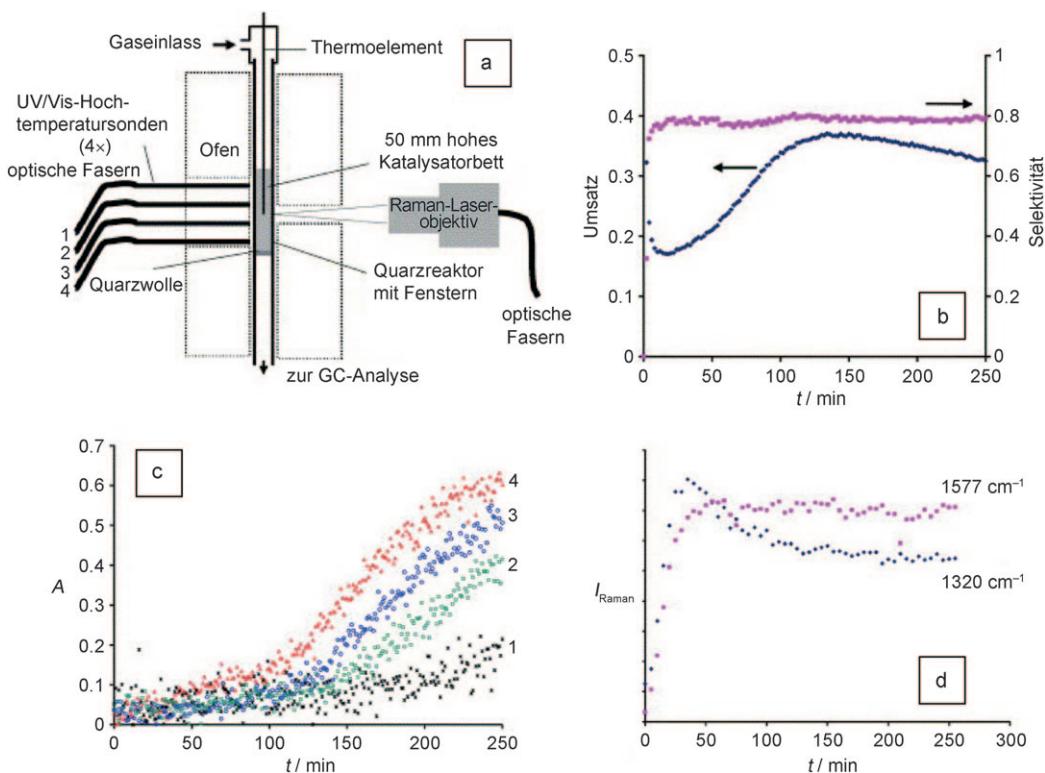


Abbildung 9. a) Aufbau des UV/Vis/NIR-/Raman-Experiments für die Messung räumlich und zeitlich aufgelöster Spektren eines $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators für die Propandehydrierung in einem Festbettreaktor. b) Selektivität und Umsatz während eines einzelnen Propandehydrierungszyklus bei 550°C . c) UV/Vis/NIR-Absorption des Katalysators bei 1000 nm als eine Funktion der Reaktionszeit. Die vier Kurven messen die Verkokung bei unterschiedlichen Höhen des Reaktorbetts (1 bis 4, von oben nach unten). d) Raman-Intensitäten der Banden der beiden vorherrschenden Verkokungsspezies als eine Funktion der Reaktionszeit. Wiedergabe nach Lit. [27], Copyright Elsevier Science B.V., 2004.

Banden bei 1577 cm^{-1} . Diese Verschiebung ist im Einklang mit der allmählichen Bildung einer graphitischen Koksschicht auf dem Katalysator. Nimmt man die Informationen aus Abbildung 9b und c zusammen, so zeigt sich, dass während der ersten 2 h der Dehydrierungsreaktion eine langsame Koksbildung auf dem Katalysator stattfindet, während zur gleichen Zeit die katalytische Aktivität steigt. Geht man davon aus, dass der Katalysator bereits reduziert war und nicht weiter reduziert wird als auf die Stufe des Cr^{3+} , so ergibt sich als die wahrscheinlichste Erklärung für den Aktivitätsanstieg, dass sich die Koksbildung vorteilhaft auf die katalytische Aktivität auswirkt. Nach 2 h Reaktionszeit steigt die sichtbare Menge an Koks auf dem Katalysator, während der Umsatz zu sinken beginnt. Hier wäre anzumerken, dass nach 2 h die Geschwindigkeit, mit der die UV/Vis-Absorption der Probe steigt, höher wird; dies bedeutet aber nicht, dass die tatsächliche Geschwindigkeit der Koksbildung ebenfalls steigt. Die Selektivität der Dehydrierung ändert sich während der gesamten Zeit nicht, was bedeutet, dass weder mehr Propan noch mehr Propen in Koks umgewandelt wird. Der Anstieg der Absorption kann am besten damit erklärt werden, dass die verkohlenen Stellen wachsen und sich verbinden, bis sie die gesamte Katalysatoroberfläche bedecken und so die Streuung und Reflexion des Lichts effektiv blockieren. Mit zunehmender Bedeckung des Chromoxids sind immer weniger aktive Zentren zugänglich, und die Aktivität des Katalysators sinkt. Da sich diese Zone vollständiger Koksbedeckung zuerst am Ende des Reaktors bildet und nur langsam in Richtung Einlass fortschreitet, sinkt der Gesamtumsatz nur langsam.

Morsch et al. untersuchten die katalytischen Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Pt und Elektrolyt in einer elektrochemischen Zelle durch Infrarotspektroskopie bei abgeschwächter Totalreflexion (ATR-IR; attenuated total reflection infrared spectroscopy) in Kombination mit einem FPA-Detektor (focal plane array).^[28] Diese Messanordnung ermöglichte die In-situ-Aufnahme von mikroskopischen Bildern des Katalysatormaterials und seiner Adsorbate bei der Elektrooxidation von CO an polykristallinem Pt. Abbildung 10 zeigt 2D-Diagramme der integralen Signalintensitäten des CO-Peaks als Funktion der Ortskoordinaten bei unterschiedlichen Strömen. Rote Farben zeigen hohe, blaue Farben niedrige CO-Bedeckungen an. Bei anliegenden Strömen bis 1.3 mA weichen die Werte des CO-Peaks nur wenig vom Wert für die maximale CO-Bedeckung ab. In diesem Bereich ist die Elektrodenoberfläche daher noch immer vollständig durch CO bedeckt. Erhöht man den Strom allmählich auf 1.8 mA, so werden im untersuchten Bereich zwei unterschiedliche Regionen beobachtet: In der einen ist die integrale Intensität unverändert gegenüber der vollständig bedeckten Oberfläche, in der zweiten hingegen ist kein CO-Peak mehr detektierbar – die Oberfläche ist hier also nahezu frei von CO. Je höher der Strom, umso größer ist die CO-freie Region. Beide Regionen können mit der katalytischen Aktivität korreliert werden, d. h., es gibt eine inaktive CO-beckte Region und eine aktive CO-abgoreicherte Region.

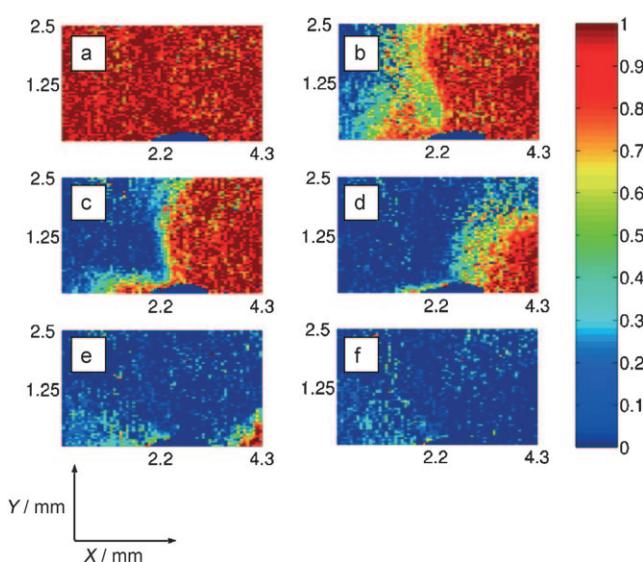


Abbildung 10. 2D-Diagramme der integralen Signalintensitäten des CO-Peaks als Funktion der Ortskoordinaten bei unterschiedlichen Strömen für polykristallines Pt an der Grenzfläche zum Elektrolyten während der Elektrooxidation von CO, gemessen mit ATR-IR-Spektroskopie in Kombination mit einem FPA-Detektor: a) 0.3 mA, b) 1.4 mA, c) 1.5 mA, d) 1.7 mA, e) 1.75 mA und f) 1.8 mA. Rote Farben zeigen hohe, blaue Farben niedrige CO-Bedeckungen an. Wiedergabe nach Lit. [28], Copyright American Chemical Society, 2008.

2.2. Räumliche Heterogenitäten in millimetergroßen Katalysatorkörpern

2.2.1. Bildung und Zersetzung von Co-Mo-Keggin-Komplexen in Al_2O_3 -Katalysatorkörpern: gezielte Steuerung durch Anwendung von kombinierter Raman- und UV/Vis-Mikroskopie

Mit einer Kombination aus Raman- und UV/Vis-Mikroskopie untersuchten Bergwerff et al. den Zerfall und die Bildung von $[\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}]^{5-}$ -Komplexen in den Poren von Al_2O_3 -Katalysatorkörpern.^[29] Der experimentelle Ansatz ist in Abbildung 11 skizziert. Katalysatorkörper wurden während des Imprägnierungsprozesses zu bestimmten Zeitpunkten dem Synthesereaktor entnommen und senkrecht zur Längsachse halbiert. An den Schnittflächen wurden 1D-Spektren an unterschiedlichen Positionen innerhalb des Katalysatorkörpers aufgenommen. Die Verwendung der Raman-Spektroskopie zur Aufnahme der 1D-Spektren wurde ursprünglich von Mang et al. vorgeschlagen^[30] und durch Bergwerff et al.^[31] weiterentwickelt. Die Methode wurde später von Van de Water et al.^[32] sowie Espinosa Alonso et al.^[33] auf die UV/Vis- bzw. IR-Mikroskopie erweitert.

Die Vorgehensweise in Abbildung 11 wurde genutzt, um die Imprägnierung von Al_2O_3 -Katalysatorkörpern durch eine wässrige $[\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}]^{5-}$ -Lösung zu untersuchen. Nach 15 und 180 min Imprägnierungsdauer wurden Raman- und UV/Vis-Spektren an unterschiedlichen Positionen innerhalb der extrahierten Katalysatorkörper aufgenommen.^[29] Die räumlich aufgelösten Raman- und UV/Vis-Spektren zu diesen Zeitpunkten sind in Abbildung 12 gezeigt. Nach 15-minütiger Imprägnierung wird gefunden, dass der in den Al_2O_3 -Poren befindliche $[\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}]^{5-}$ -Komplex, der anhand seiner

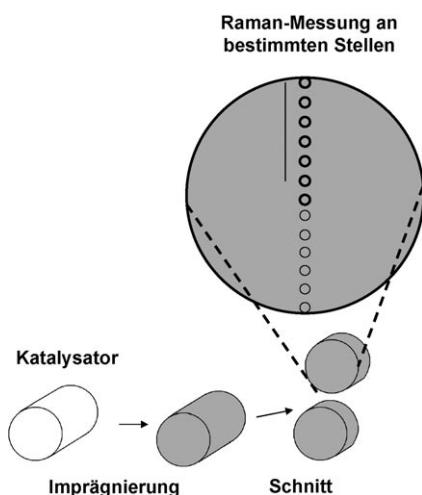


Abbildung 11. Prinzip der räumlich auflösenden Messungen an Katalysatorkörpern: Ein einzelnes Pellet wird nach Imprägnierung halbiert, getrocknet oder kalziniert und dann mit Raman-, IR- oder UV/Vis-Mikroskopie analysiert. Die Schnitte werden zu bestimmten Zeitpunkten x während des Imprägnierungsprozesses erzeugt. Wiedergabe aus Lit. [29].

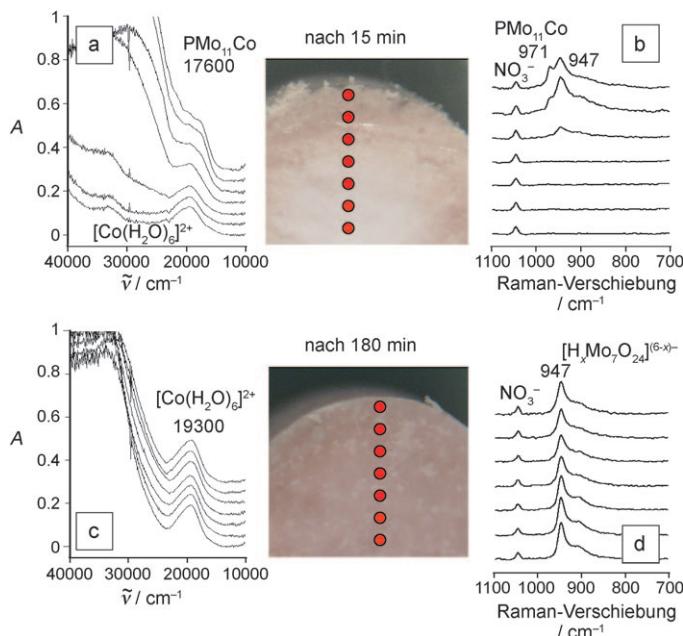


Abbildung 12. Räumlich und zeitlich aufgelöste UV/Vis- (a, c) und Raman-Spektren (b, d), aufgenommen von einem halbierten Al_2O_3 -Katalysatorkörper nach 15 min (a, b) und 180 min (c, d) Imprägnierung mit einer wässrigen Lösung von $[\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}]^{5-}$ -Komplexen. Die Bilder zeigen die Katalysatorkörper; die roten Punkte markieren die Stellen, an denen Spektren aufgenommen wurden. Wiedergabe aus Lit. [29].

charakteristischen Raman-Bande bei 971 cm^{-1} identifiziert wird, nur in der äußeren Schale der Körper vorkommt (Abbildung 12 b). Weiter im Innern des Katalysatorkörpers liegt Mo als $[\text{H}_x\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{(6-x)-}$ -Spezies vor, wie aus der Mo-O-Streckschwingung bei 947 cm^{-1} geschlossen werden kann. In der Nähe des Katalysatorkerns zeigt allerdings das Fehlen der Mo-O-Streckschwingungsbande an, dass keinerlei Mo^{6+} -

Komplexe vorhanden sind. Diese Raman-mikroskopischen Befunde stimmen völlig mit den UV/Vis-Spektren überein, die an denselben Punkten des halbierten Pellets nach 15 min Imprägnierung erhalten wurden (Abbildung 12 a). Tatsächlich wird eine deutliche Schulter bei 17600 cm^{-1} beobachtet, und der Anfang der $\text{O} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ -Ladungstransferbande wird in den sichtbaren Bereich des Spektrums verschoben. Dies bestätigt die Gegenwart des $[\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}]^{5-}$ -Komplexes in der äußeren Schale der Trägerkörper nach 15 min. Andererseits scheint hin zum Kern des Pellets sämtliches Co^{2+} als $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vorzuliegen, und die Absorptionsbande für den $\text{O} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ -Ladungstransfer verschwindet, was den Raman-mikroskopisch gemessenen Gradienten der Mo-Konzentration bestätigt. Nach 180 min Imprägnierung wird eine homogene Verteilung des $[\text{H}_x\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{(6-x)-}$ -Komplexes im Katalysatorkörper beobachtet (Abbildung 12 d). Die relative Intensität des Raman-Signals bei 947 cm^{-1} bezogen auf den internen NO_3^- -Standard ist an allen Positionen innerhalb der Al_2O_3 -Körper identisch. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung, dass die Absorptionsbande für den $\text{O} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ -Ladungstransfer an allen Positionen entlang des Querschnitts gemessen wird (Abbildung 12 c). Eine homogene Verteilung des $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ist ebenfalls gegeben, zu erkennen an den identischen Absorptionsbanden für den d-d-Übergang von Co^{2+} bei 19300 cm^{-1} .

Die oben beschriebenen Beobachtungen können wie folgt erklärt werden: Von Phosphat weiß man, dass es in saurer Umgebung mit der Al_2O_3 -Oberfläche reagiert und eine AlPO_4 -Phase auf der Oberfläche bildet. Auf diese Weise wird Phosphat aus der in den Al_2O_3 -Poren befindlichen Lösung entfernt, sodass hin zur Mitte des Katalysatorkörpers ein sinkender Phosphat-Gradient erwartet wird. Sobald die Imprägnierlösung mit dem $[\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}]^{5-}$ -Komplex in die Al_2O_3 -Pellets einsickert, führt die Reaktion des Phosphats mit der Al_2O_3 -Oberfläche zu einer niedrigeren Phosphatkonzentration in den Poren des Trägerkörpers. Dies hat die Bildung von $[\text{H}_x\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{(6-x)-}$ und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ zur Folge, die dann beide mit ihrer eigenen Geschwindigkeit zum Pelletkern wandern. Experimentelle Belege für die Oberflächenreaktion zwischen Al_2O_3 und Phosphat fanden Lysova et al. [34] mithilfe von ^{31}P -MRI-Studien, in denen die Imprägnierung eines Al_2O_3 -Katalysatorkörpers mit einer H_3PO_4 -Lösung verfolgt wurde. Ein Vergleich der ^1H -Tomogramme des in die Poren eindringenden Wassers mit den ^{31}P -Tomogrammen offenbarte die starke Wechselwirkung (und folglich den langsamen Transport) des Phosphats im Al_2O_3 -Trägermaterial. Abbildung 13 zeigt die 2D- ^{31}P -Tomogramme für die Verteilung von Phosphat in den Al_2O_3 -Pellets. Die Abbildungen 13 a und b zeigen nur die räumliche Verteilung des Phosphats in Lösung; das an den Wänden der Al_2O_3 -Poren adsorbierte Phosphat sollte keine nennenswerten Beiträge zu den Tomogrammen liefern. Es konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass die räumlichen Verteilungen von gelöstem und adsorbiertem Phosphat korrelieren. Hierzu wurde der Imprägniervorgang 100 min nach Beginn unterbrochen, und nach Trocknung des Pellets wurde ein 2D- ^{31}P -Tomogramm des Phosphats in der Festphase aufgenommen (Abbildung 13 c). Das Tomogramm bestätigt eine Kern-Schale-Verteilung des Phosphats. In einem anderen Experiment

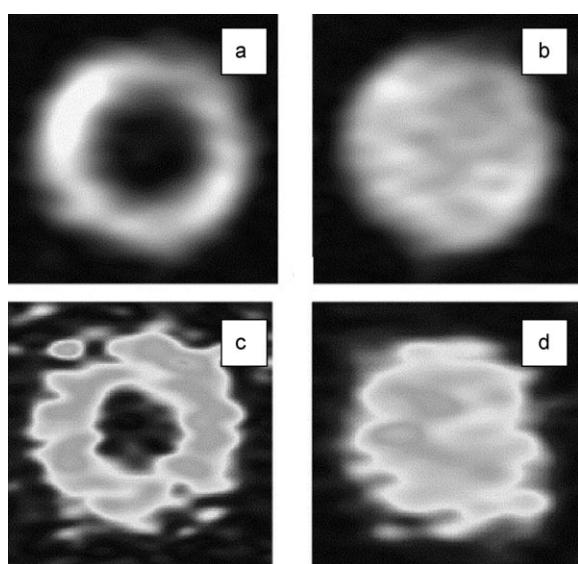


Abbildung 13. 2D- ^{31}P -Tomogramme für die Verteilung von Phosphat in Al_2O_3 -Katalysatorkörpern. a, b) Verteilung von Phosphat in der Flüssigphase, aufgenommen während der Imprägnierung des Katalysatorkörpers mit einer wässrigen H_3PO_4 -Lösung 100 min (a) und 18.5 h (b) nach Beginn des Imprägnierungsvorgangs. c, d) Verteilung von Phosphat in der Festphase, aufgenommen nach Abbruch der Imprägnierung 100 min (c) und 18.5 h (d) nach Beginn des Imprägnierungsvorgangs und Trocknung der Katalysatorkörper. Hellere Grautöne entsprechen höheren Signalintensitäten. Wiedergabe aus Lit. [18], Copyright Elsevier, 2007.

wurde der Imprägnierungsvorgang vollständig zu Ende geführt, d.h., das Pellet wurde erst nach 18.5 h entnommen, getrocknet und tomographiert. Wie aus Abbildung 13d hervorgeht, korreliert die Verteilung des Phosphats in der flüssigen und festen Phase mit der Verteilung während der Imprägnierung (Abbildung 13b). Dieses Ergebnis belegt die Eignung der MRI für dynamische Imprägnierungsstudien. Die Studie zeigt, dass die Menge an freiem Phosphat ein entscheidender Faktor bei der Bildung spezifischer Co-Mo-Komplexe in den Poren der Al_2O_3 -Katalysatorkörper ist. Mit diesen Erkenntnissen war es möglich, $[\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}]^{5-}$ -Komplexe gezielt in den Poren von Al_2O_3 -Katalysatorkörpern zu erzeugen, indem man die Menge an freiem Phosphat in der Imprägnierung erhöhte.^[29] Hierbei führte die Reaktion des freien Phosphats mit dem Trägermaterial zu einer niedrigeren Phosphatkonzentration in den Poren, wodurch optimale Bedingungen für die Bildung des $[\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}]^{5-}$ -Komplexes hergestellt werden konnten.

2.2. Änderung der makroskopischen Verteilung von Co-Komplexen in Al_2O_3 -Katalysatorkörpern während der Imprägnierung, Trocknung und Kalzinierung: Analyse durch kombinierte Kernspintomographie und UV/Vis-Mikroskopie

Die für die Herstellung industrieller Katalysatoren verwendeten Imprägnierungslösungen enthalten neben Metallsalzen als Vorstufen oft auch organische Komplexierungsmittel wie Citrat. Dies hat zur Folge, dass sich in der Imprägnierungslösung je nach pH-Wert und Metallionenkonzentration unterschiedliche Metall-Chelat-Komplexe bilden. Da in den Katalysatorkörpern nach der Imprägnierung pH-Gradienten auftreten können, sollte es zu verschiedenartigen Wechselwirkungen zwischen den Metallkomplexen und der Oberfläche des Trägermaterials kommen. Dies sollte wiederum unterschiedliche Transportgeschwindigkeiten innerhalb der Katalysatorkörper zur Folge haben. Bergwerff et al. verwendeten eine Kombination aus Kernspintomographie und UV/Vis-Mikroskopie, um Transportphänomene und makroskopische Verteilungen von Co^{2+} -Komplexen im Inneren von $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorkörpern zu visualisieren.^[35,36] Während die UV/Vis-Mikroskopie molekulare Informationen über die Co^{2+} -Komplexe lieferte, konnte deren makroskopische Verteilung durch MRI bestimmt werden. Tatsächlich war die MRI geeignet, um paramagnetische Spezies wie Co^{2+} -Komplexe indirekt abzubilden, weil deren ungepaarte Elektronen die Relaxationszeit der ^1H -Kerne verkürzen. Mithilfe spezifischer Pulssequenzen ist es möglich, zwischen gestörten und ungestörten ^1H -Kernen der in den Poren eingeschlossenen Imprägnierungslösung zu unterscheiden. Anders ausgedrückt kann die Menge an paramagnetischen Kernen innerhalb eines Katalysatorkörpers räumlich und zeitlich verfolgt werden, indem man die Lösung des ^1H -MRI-Signals aufzeichnet.^[35-37]

Ein Beispiel für diese Methode liefern die Daten für die Imprägnierung eines Al_2O_3 -Katalysatorkörpers mit einer 0.2 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung: Abbildung 14a zeigt einen Satz von 2D- ^1H -Tomogrammen eines Al_2O_3 -Katalysatorkörpers nach verschiedenen Imprägnierungsdauern, aus dem ein quantitatives Verteilungsdiagramm der Co^{2+} -Ionen abgeleitet wurde (Abbildung 14b). Es kann gefolgt werden, dass der Transport der Co^{2+} -Ionen in den Poren in zwei Stufen stattfindet. In der ersten Stufe werden Co^{2+} -Ionen mit dem kapillaren Fluss des

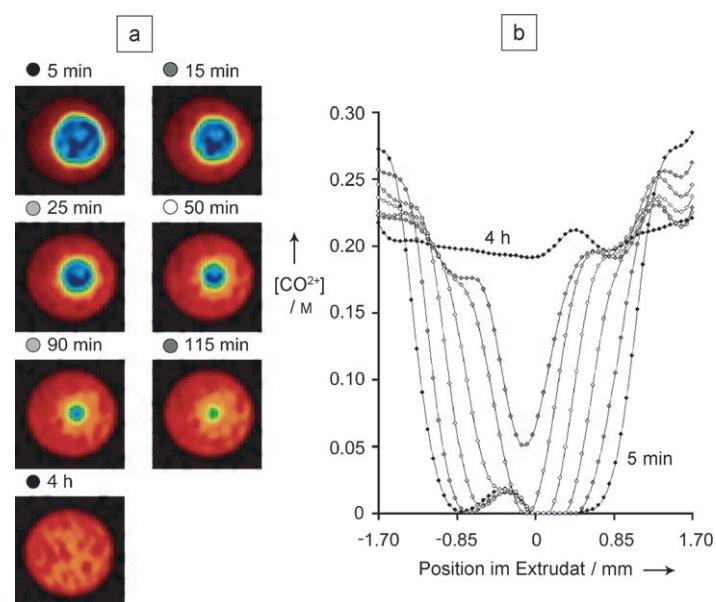


Abbildung 14. a) 2D- ^1H -Tomogramme eines Al_2O_3 -Katalysatorkörpers nach verschiedenen Imprägnierungsdauern mit einer 0.2 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. Blau: hohe ^1H -NMR-Intensität (entsprechend niedriger Co^{2+} -Konzentration); rot niedrige ^1H -NMR-Intensität (entsprechend hoher Co^{2+} -Konzentration). b) Quantitative Verteilungsdiagramme der Co^{2+} -Ionen innerhalb des Katalysatorkörpers, abgeleitet aus den 2D- ^1H -Tomogrammen. Wiedergabe nach Lit. [35].

Lösungsmittels (Wasser) in den Katalysatorkörper transportiert. Die Co^{2+} -Komplexe adsorbieren an die Al_2O_3 -Oberfläche, indem die koordinierenden Wassermoleküle gegen Sauerstoffatome substituiert werden. Auf diese Weise baut sich unmittelbar nach Beginn des Imprägnierprozesses ein Konzentrationsgradient an Co^{2+} auf. Da ohne Überschuss an Lösung imprägniert wurde, blieb die Gesamtmenge an Co^{2+} im Katalysatorkörper über die Zeit konstant. Deswegen war die Co^{2+} -Konzentration nahe der äußeren Oberfläche des Katalysatorkörpers anfangs höher als 0.2 M. Der Konzentrationsgradient entlang des Katalysatorkörpers führte nun zur Diffusion der Co^{2+} -Komplexe hin zum Körperzentrum. Die Co^{2+} -Front wanderte in den Katalysatorkörper, und nach 4 h wurde eine homogene Verteilung der Metallkomplexe sowie eine mittlere Co^{2+} -Konzentration von 0.2 M beobachtet.

In einer nachfolgenden Studie wurde der Einfluss der Citrat-Ionen auf die Beweglichkeit und die chemische Natur von Co^{2+} -Komplexen in Al_2O_3 -Katalysatorkörpern untersucht. Als Beispiel diskutieren wir die Imprägnierung durch eine wässrige Lösung mit einem Co/Citrat-Verhältnis von 1 bei pH 5. Abbildung 15a zeigt das 2D- ^1H -Kernspintomogramm

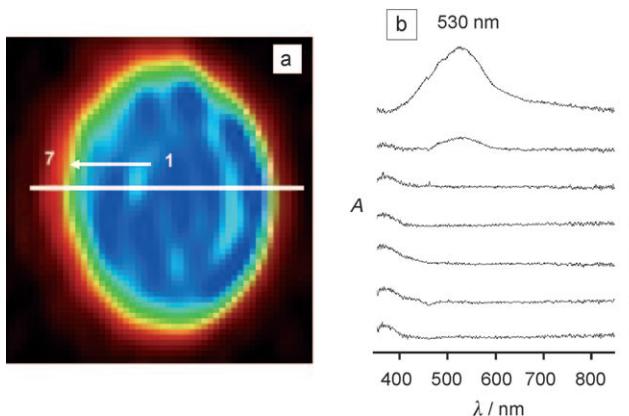


Abbildung 15. a) 2D- ^1H -Kernspintomogramm eines Al_2O_3 -Katalysatorkörpers nach 15 h Imprägnierung mit einer Lösung von 0.2 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und 0.2 M Citrat bei pH 5. Blau: hohe ^1H -NMR-Intensität (entsprechend niedriger Co^{2+} -Konzentration); rot: niedrige ^1H -NMR-Intensität (entsprechend hoher Co^{2+} -Konzentration). b) 1D-UV/Vis-Spektren, die vom halbierten Al_2O_3 -Katalysatorkörper aufgenommen wurden. Die Stellen, an denen die 1D-Messungen vorgenommen wurden, sind durch den Pfeil im 2D- ^1H -Tomogramm angedeutet. Wiedergabe aus Lit. [36].

gramm der Katalysatorkörper nach 15 h Imprägnierdauer. Unmittelbar nach der Imprägnierung zeichnet sich im Bereich der äußeren Oberfläche des Katalysatorkörpers ein scharfer Ring mit niedriger ^1H -NMR-Intensität ab. Da die roten Bereiche des Tomogramms hohen und die blauen Bereiche niedrigen Konzentrationen von Co^{2+} -Komplexen entsprechen, lässt das 2D-Tomogramm deutlich eine deutliche Kern-Schale-Verteilung der Co^{2+} -Komplexe erkennen. Die UV/Vis-Spektren, die vom halbierten Katalysatorkörper aufgenommen wurden, zeigen eine Absorptionsbande um 530 nm, die auf d-d-Übergänge des Co^{2+} zurückzuführen ist. Dass diese Bande nur in der Nähe der äußeren Oberfläche erscheint, bestätigt das tomographisch beobachtete Kern-

Schale-Profil. Durch systematisches Variieren des Co/Citrat-Verhältnisses und des pH-Werts der Imprägnierlösung konnte die makroskopische Verteilung der Co^{2+} -Komplexe im imprägnierten Katalysatorkörper vom ausgeprägten Kern-Schale-Profil über Profile mit breiteren Schalen bis hin zu einer einheitlichen Verteilung gesteuert werden.

In einer weiteren Studie, die eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit räumlich-zeitlich auflösender Methoden demonstriert, wurde die UV/Vis-Mikroskopie genutzt, um Unterschiede in der makroskopischen Verteilung und chemischen Natur von Co^{2+} -Ionen in Al_2O_3 -Katalysatorkörpern nach Imprägnierung mit wässriger oder ethanolischer Co^{2+} -Lösung, Trocknung und Kalzinierung zu erfassen.^[38] Van de Water et al. fanden, dass Co^{2+} -Ionen langsamer in das Zentrum des Katalysatorkörpers wandern, wenn eine ethanolische statt einer wässrigen Imprägnierlösung verwendet wird. Die komplexen Spektren, die von dieser Probe erhalten wurden, konnten mit der Bildung von Co-Al-Hydrotalcitspezies erklärt werden, die durch Co^{2+} -unterstützte Auflösung von Al_2O_3 entstehen. Andererseits zeigten die mit der wässrigen Imprägnierlösung erhaltenen Proben nach der Kalzinierung starke Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum, die auf die Bildung immobilisierter Co_3O_4 -Nanopartikel hinweisen. Es konnte gefolgt werden, dass die Co_3O_4 -Nanopartikel homogen über den gesamten Katalysatorkörper verteilt sind, da keine größeren Unterschiede zwischen der Randregion und dem Zentrum des Katalysatorkörpers festgestellt wurden. Dagegen waren die UV/Vis-Spektren der mit ethanolischer Lösung imprägnierten und kalzinierten Katalysatorkörper weitaus komplexer, und man konnte verschiedenartige Regionen identifizieren. Ein Schnitt des Katalysatorkörpers enthielt in der Randregion hauptsächlich Co_3O_4 , während an anderen Stellen CoAl_2O_4 gefunden wurde. Die CoAl_2O_4 -Phase entsteht durch die Kalzinierung der Co-Al-Hydrotalcitspezies an solchen Stellen, an denen während der Trocknung keine Oxidation des Co^{2+} stattfindet.

2.2.3. Bildung von Aluminiumpolymolybdat- und MoO_3 -Kristalliten bei der Produktion von $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorkörpern: Analyse durch kombinierte Raman-Mikroskopie und energiedispersive Beugungstomographie

Bergwerff et al. untersuchten die Imprägnierungs-, Trocknungs- und Kalzinierungsprozesse von Al_2O_3 -Katalysatorkörpern mit einer Molybdänverbindung.^[39] Abbildung 16a zeigt einen typischen Satz von 1D-Raman-Spektren, die von halbierten Al_2O_3 -Katalysatorkörpern mit 19 Gew.-% Mo-Gehalt nach Imprägnierung mit einer Ammoniumheptamolybdat(AHM)-Lösung bei pH 6 aufgenommen wurden. Raman-Banden bei 895 und 940 cm^{-1} werden an fast allen Stellen innerhalb der Katalysatorkörper beobachtet. Diese Banden beweisen das Vorliegen von MoO_4^{2-} - und $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ -Ionen in den Al_2O_3 -Poren. Ein Raman-Spektrum der äußeren Oberfläche enthält interessanterweise Banden bei 947, 899, 572, 355 und 218 cm^{-1} , die das Vorliegen von $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ -Ionen anzeigen. Nach Trocknung des Katalysatormaterials war schon mit bloßem Auge eine weiße Schicht an den Kanten des Katalysatorkörpers zu erkennen, die auch im SEM-Bild eines halbierten Katalysatorkörpers zu

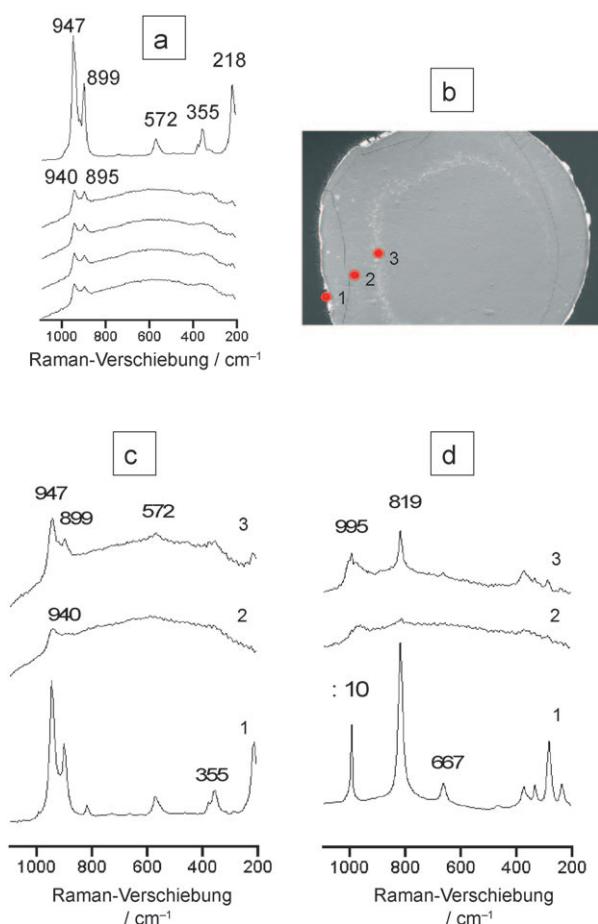


Abbildung 16. a) 1D-Raman-Spektren eines halbierten Al_2O_3 -Katalysatorkörpers nach 1 h Imprägnierung mit einer wässrigen Lösung von 1.8 M Ammoniumheptamolybdat (AHM) bei pH 6. b) SEM-Bild eines halbierten Al_2O_3 -Katalysatorkörpers, der auf die gleiche Weise wie in (a) präpariert wurde. c) 1D-Raman-Spektren, die an unterschiedlichen Stellen des halbierten Al_2O_3 -Katalysatorkörpers aufgenommen wurden. Der Katalysatorkörper wurde ebenfalls mit 1.8 M AHM-Lösung bei pH 6 imprägniert, die Messung erfolgte nun aber bei 120 °C. Die Messungen wurden ungefähr an den Punkten 1–3 im SEM-Bild (b) vorgenommen. d) 1D-Raman-Spektren der gleichen Probe wie in (c) nach Kalzinierung bei 500 °C. Die Messungen wurden ungefähr an den Punkten 1–3 im SEM-Bild (b) vorgenommen. Wiedergabe aus Lit. [39]. Copyright Elsevier Science B.V., 2006.

sehen war (Abbildung 16b). Aus den Raman-Spektren dieses halbierten Katalysatorkörpers (Abbildung 16c) konnte gefolgert werden, dass die Kruste an der Außenseite des getrockneten Katalysatorkörpers aus $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ besteht, zu erkennen an den intensiven Raman-Banden bei 947, 899, 563 und 355 cm^{-1} . Ähnliche Raman-Banden wurden auch im Bereich des helleren Rings gefunden, der im SEM-Bild zu sehen ist (Abbildung 16b). Ansonsten fanden sich im Volumen der Probe vor allem $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ -Komplexe, die anhand der Raman-Bande bei 940 cm^{-1} zu identifizieren waren. Die $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ -Kruste entsteht aus aufgelöstem Al_2O_3 -Material. Unter sauren Bedingungen werden Al^{3+} -Ionen durch die Oxomolybdat-Komplexe koordiniert. Die hohe Mo-Konzentration, die an der Außenseite der Katalysatorkörper nach der Imprägnierung vorliegt, führt zu

einer Art Kettenreaktion: Al^{3+} -Ionen werden aus dem Al_2O_3 -Material gelöst und für die Bildung von $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ verbraucht. Die niedrige Löslichkeit von $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ führt zur Abscheidung dieser Verbindung. Die Al^{3+} -Konzentration in der Lösung wird daher niedrig gehalten, sodass immer mehr Al_2O_3 aufgelöst und in Form einer $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ -Schicht abgeschieden wird. Im Inneren des Katalysatorkörpers steigt dagegen der pH-Wert in den Poren durch die puffernde Wirkung des Trägermaterials, und es entstehen MoO_4^{2-} -Komplexe statt Al^{3+} -Ionen. Diese Spezies wird dann beim Trocknungsprozess in $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ überführt.

Der Kern-Schale-Aufbau mit Mo imprägnierter Al_2O_3 -Katalysatorkörper konnte von Beale et al. durch Anwendung der TEDDI-Methode bestätigt werden.^[40] TEDDI ist eine nichtinvasive Methode, bei der einzelne Volumenelemente im Innern von Katalysatorkörpern mithilfe von harter weißer Röntgenstrahlung analysiert werden (Abbildung 17a). Das TEDDI-Signal liefert sowohl das Beugungsmuster als auch einen Fluoreszenzpeak des untersuchten Volumenelements. Als Beispiel zeigt Abbildung 17b das TEDDI-Signal für einen $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorkörper. Durch Abrastern der gesamten y - z -Ebene des Katalysatorkörpers können 2D-Diagramme bestehend aus der $\text{Mo}_{\text{K}\alpha 1,2}$ -Fluoreszenz und den (311)- γ - Al_2O_3 - und (210)- MoO_3 -Beugungssignalen erhalten werden. Die Abbildungen 17c und d zeigen beispielsweise ein spezifisches y - z - $\text{Mo}_{\text{K}\alpha 1,2}$ -2D-Diagramm bzw. ein y - z - MoO_3 -2D-Beugungsdiagramm. Aus letzterem Diagramm ist abzulesen, dass bei der Kalzinierung kristallines MoO_3 aus den $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ -Komplexen gebildet wird und eine Kern-Schale-Verteilung dieser MoO_3 -Kristallite im Katalysatorkörper vorliegt. Am oberen und unteren Ende der Probe lassen sich hellere Bereiche der Mo-Korona ausmachen, die auf die kürzere Weglänge der ausgehenden Fluoreszenzsignale von der Probe zurückzuführen sind. Die Kern-Schale-Verteilung wird von den 1D-Raman-Spektren in Abbildung 16d bestätigt. Die von den Kanten des Katalysatorkörpers erhaltenen Raman-Spektren enthalten Banden um 995, 819, 667, 378, 337, 290 und 242 cm^{-1} , die der MoO_3 -Spezies zugeschrieben werden können. In anderen Bereichen der Katalysatorkörper wurde amorphes MoO_x nachgewiesen.

2.3. Räumliche Heterogenitäten in mikrometergroßen

Zeolithkristallen

2.3.1. Einblick in Diffusionsphänomene, Transportwiderstände und die Porenarchitektur in Zeolithen durch Messung von Molekülkonzentrationen mithilfe von Interferenzmikroskopie und konfokaler Fluoreszenzmikroskopie

Kenntnisse über den Transport von Molekülen durch Zeolithmaterialien und die Beziehung zwischen der Porenstruktur und der Reaktivität sind wichtig für die Weiterentwicklung und Anwendung von Zeolithen als Heterogenkatalysatoren. Verschiedene makroskopische Techniken wurden angewendet, um die Be- und Entladung mit Gastmolekülen in Zeolithen zu untersuchen. Leider liefern diese Techniken aber keinerlei Informationen über die zeitliche Entwicklung interner Konzentrationsprofile. Eine leistungs-

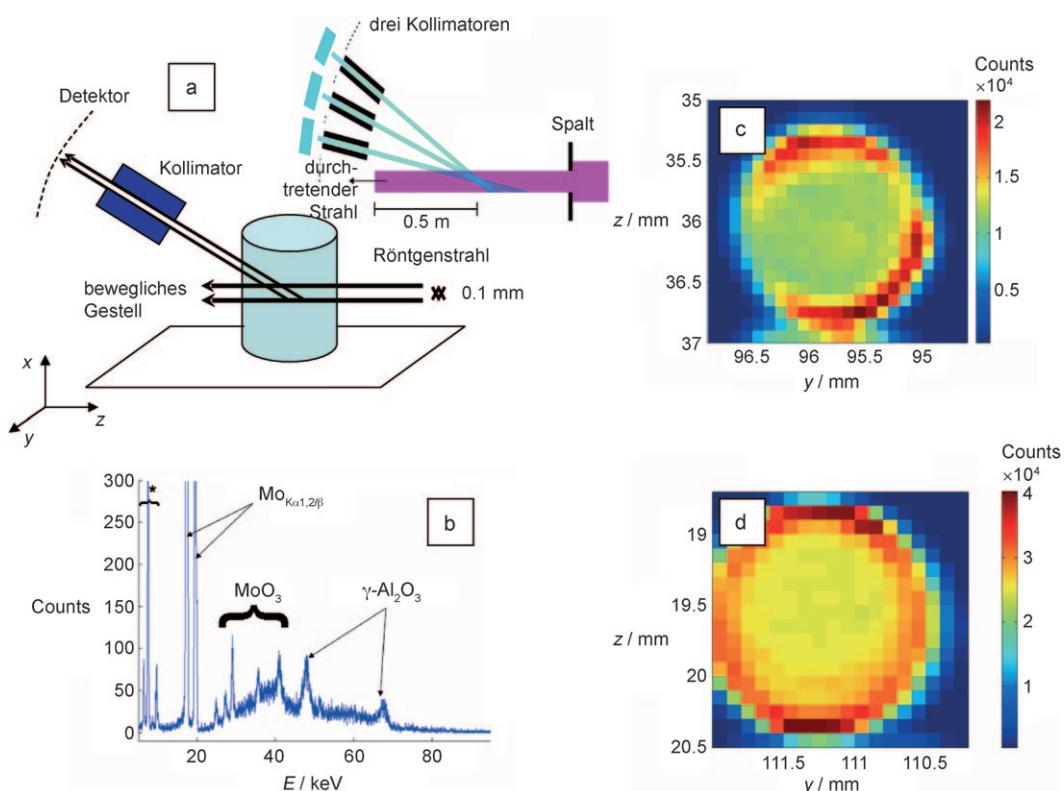


Abbildung 17. a) Experimenteller Aufbau zur Messung zeit- und raumaufgelöster Fluoreszenz- und Beugungsmuster von spezifischen Volumenelementen im Innern von Katalysatorkörpern durch energiedispersive Beugungstomographie (TEDDI). b) Signal eines Mo/Al₂O₃-Katalysatorkörpers nach Kalzinierung bei 500 °C. c) Typisches y-z-Diagramm des Mo_{Kα1,2}-Fluoreszenzsignals eines Mo/Al₂O₃-Katalysatorkörpers nach Trocknung bei 120 °C. d) Typisches y-z-Beugungsdiagramm (basierend auf dem (210)-Reflex von MoO₃-Kristallen) des Mo/Al₂O₃-Katalysatorkörpers nach Kalzinierung bei 500 °C. Wiedergabe nach Lit. [40].

fähige Methode, die in der Arbeitsgruppe um Kärger^[41–44] intensiv erforscht wurde und eine detaillierte räumliche und zeitliche Auflösung ermöglicht, ist die Interferenzmikroskopie. Diese Technik nutzt die Tatsache, dass die optische Dichte eines Zeolithkristalls von der Menge und Art der Gastmoleküle abhängt. Die Phasenverschiebung zwischen zwei Lichtstrahlen, von denen der eine durch den Zeolithkristall und der andere durch die umgebende Atmosphäre geht, ist dann ein Maß für die mittlere Gastkonzentration entlang des kristallgängigen Strahls. Das Prinzip der Interferenzmikroskopie ist in Abbildung 18a–c dargestellt. Durch Analyse der Interferenzmuster der beiden Strahlen können Konzentrationsprofile zu unterschiedlichen Zeitpunkten erhalten werden. Abbildung 18e–g zeigt die Anwendung der Interferenzmikroskopie zur Untersuchung der Adsorption und Desorption von Methanol an einem Ferrieritkristall, dessen Struktur in Abbildung 18d schematisch dargestellt ist.^[41] Die Ergebnisse zeigen, dass sich schon unmittelbar nach Beginn des Adsorptionsexperiments ein Konzentrationsprofil aufbaut, das dem „Dach“-Teil des Ferrieritkristalls entspricht. Bei der Desorption des Methanols verschwindet dieser Anteil rasch wieder. Des Weiteren werden die Konzentrationsgradienten, die die Richtung des Massetransports in den Kristall anzeigen, ausschließlich in y-Richtung beobachtet. Diese Befunde können mit den besonderen Eigenschaften der Kanäle in z-Richtung erklärt werden. Diese Kanäle werden aus Zehnerringen gebildet. Da die Kanäle in y-Richtung aus

kleineren Achterringen aufgebaut sind, kann man erwarten, dass der intrakristalline Massetransfer in z-Richtung schneller ist. Dies ist der Grund, dass das dachähnliche Teil des Kristalls sofort nach Beginn des Adsorptionsexperiments durch Methanolmoleküle besetzt wird und sofort nach Beginn des Desorptionsexperiments auch wieder geleert wird. Ein weiteres interessantes Merkmal der Konzentrationsprofile ist, dass im quaderförmigen Hauptteil des Ferrieritkristalls kein Konzentrationsgradient in z-Richtung auftritt. Offensichtlich sind in diesem Bereich des Kristalls die Kanäle in z-Richtung blockiert, während sie im Dachbereich weit geöffnet sind. Infolgedessen kann jeglicher Massetransfer im Hauptteil des Kristalls nur in y-Richtung entlang der von Achterringen gebildeten Kanäle erfolgen. Dieses Muster der Porenblockade führt also zu der Situation, dass der Massetransport im Hauptteil des Kristalls nur in y-Richtung stattfindet, auch wenn in z-Richtung wegen des größeren Poresystems die Molekülbeweglichkeit viel größer ist. Dies ist ein direkter Beleg für die Existenz eines Transportwiderstands an der äußeren Oberfläche von Ferrieritkristallen, der zu spezifischen Konzentrationsprofilen der Gastmoleküle im Inneren des porösen Festkörpers führt.

Der gleiche Ansatz wurde von Tzoulaki et al. genutzt, um die Adsorption und Desorption von Isobutan in sargförmigen MFI-Kristallen zu untersuchen.^[42] Abbildung 19 zeigt die Konzentrationsprofile während der Be- und Entladung mit Isobutan. In Abbildung 19a ist die Verteilung der Isobutan-

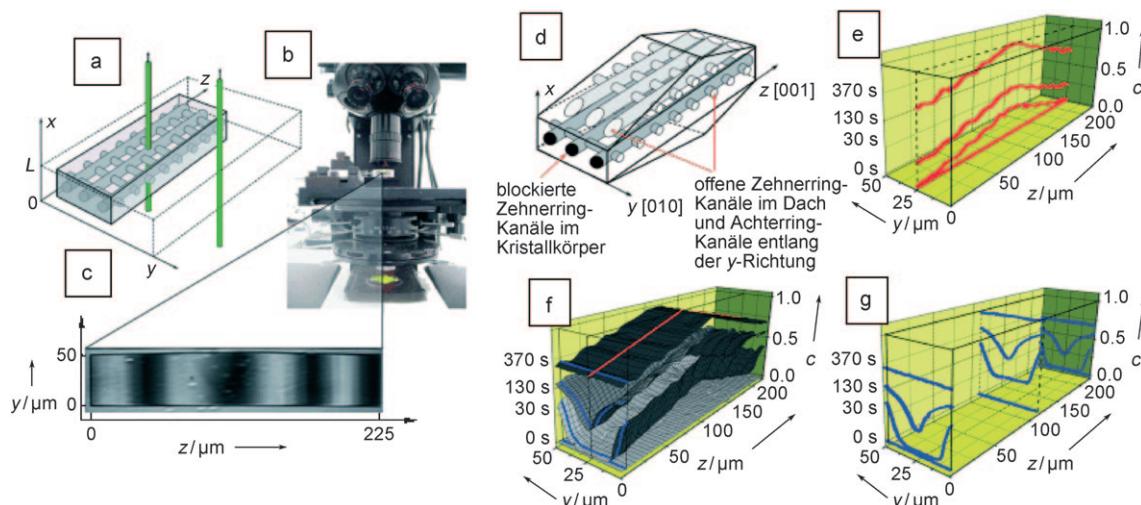


Abbildung 18. Prinzip der Interferenzmikroskopie am Beispiel der Adsorption von Methanol an einem Ferrieritkristall. a) Zwei Lichtstrahlen, von denen einer den Kristall und der andere die umgebende Atmosphäre durchdringt. b) Interferenzmikroskop. c) Interferenzmuster, das entsteht, wenn die beiden Strahlen Medien mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften durchdringen. d) Form und Porenstruktur des Ferrieritkristalls. e) Konzentrationsprofile von Methanol in z-Richtung bei $y=25 \mu\text{m}$. f) 2D-Konzentrationsprofile von Methanol in y- und z-Richtung. g) Konzentrationsprofile von Methanol in y-Richtung im Kristallzentrum ($z=120 \mu\text{m}$) und an zwei kantennahe Stellen. Wiedergabe nach Lit. [41].

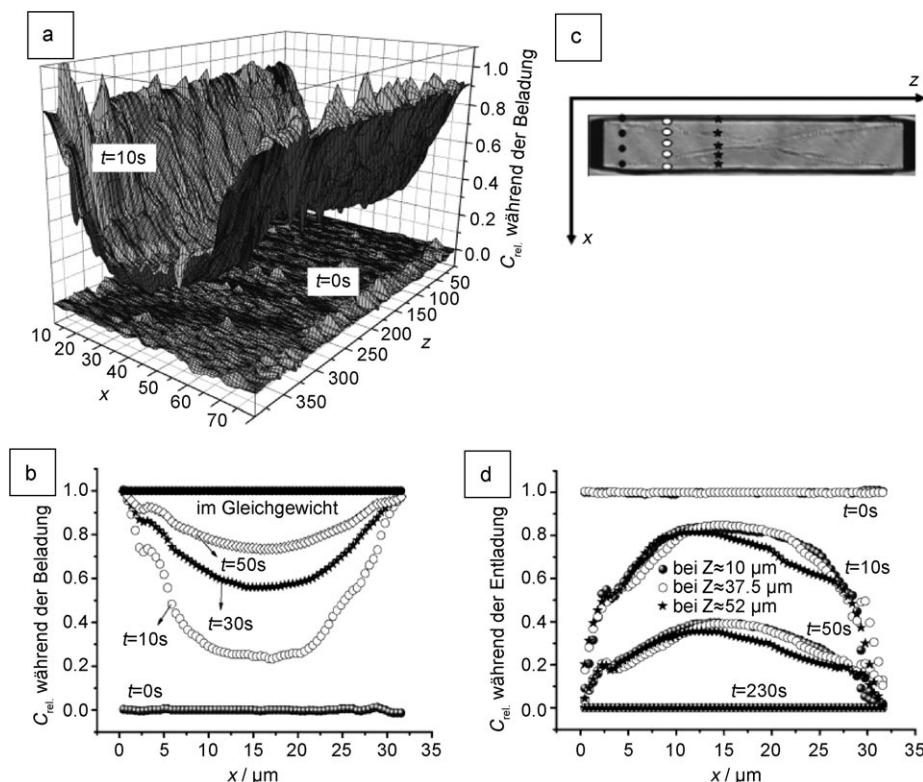


Abbildung 19. Zeitabhängige Konzentrationsprofile für die Be- und Entladung eines Silicalith-1-Kristalls mit Isobutan. a) 2D-Konzentrationsprofil 10 s nach Beginn der Isobutan-Adsorption. b) Konzentrationsprofil von Isobutan entlang der x-Achse bei $z=10 \mu\text{m}$ während der Beladungsphase. c) Silicalith-1-Kristall mit markierten Stellen z , auf die im Diagramm (d) Bezug genommen wird. d) Konzentrationsprofile von Isobutan entlang der x-Achse bei unterschiedlichen z -Werten während der Entladungsphase. Wiedergabe aus Lit. [42].

Konzentration im Kristall 10 s nach Beginn des Adsorptionsexperiments dargestellt, während Abbildung 19b die Profile der integralen Konzentration in der x-Richtung des Kristalls

tionsverhaltens von Isobutan an zwei unterschiedlichen Kristallen von ZSM-5, von denen der eine geätzt worden war, der andere nicht, wurde gefunden, dass Kristalldefekte die

zeigt. Abbildung 19d zeigt schließlich einen Vergleich der Profile während der Beladung entlang der x-Achse bei unterschiedlichen z -Werten. Es ist klar zu erkennen, dass die Beladung praktisch unabhängig von der z -Position im Zeolithkristall ist. Wichtiger noch ist, dass sowohl im Adsorptions- als auch im Desorptionsexperiment die Randkonzentration sofort den Gleichgewichtswert annimmt. Dieses Ergebnis unterscheidet sich vom Befund der Ferrierit-Studie, und es bedeutet, dass keine zusätzlichen Transportwiderstände oder Oberflächenbarrieren auf der äußeren Kristalloberfläche existieren. Hierbei ist anzumerken, dass die Kristallite vor der Kalzinierung mit verdünnter Natronlauge behandelt wurden, die die amorphe Kieselglasschicht leicht ablösen kann, sodass offensichtlich barrierefreie Kristallite resultierten. Dass MFI-Kristalle Oberflächenbarrieren aufweisen können – vermutlich in Form amorpher Kieselglasschichten –, wurde in Arbeiten von Kortunov et al. aufgezeigt.^[43] Durch Vergleich des Adsorptions- und Desorp-

Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit entweder erhöhen oder verringern können. Der erstere Effekt kann mit Rissen in der Kristalloberfläche in Verbindung gebracht werden, während der zweite Effekt auf Strukturänderungen an der äußeren Kristalloberfläche beruht, die zu Transportbarrieren führen. Darüber hinaus können MFI-Kristalle auch intrakristalline Diffusionsbarrieren enthalten. Tatsächlich zeigten Geier et al. für die Adsorption und Desorption von Isobutan, dass die internen Verwachsungsstellen von MFI-Kristallen nicht als Transportkanäle an die äußere Oberfläche dienen.^[44] Stattdessen lieferten die gemessenen und simulierten zeitabhängigen Isobutanprofile starke Hinweise, dass Isobutan über die äußere Oberfläche transportiert wird, während die internen Oberflächen nur als schwache Barrieren fungieren und den Isobutantransport bremsen.

Weitere Hinweise für das Vorliegen von Kompartimenten in sargförmigen ZSM-5-Kristallen und das zugehörige Auftreten interner Oberflächenbarrieren erhielten Roeffaers et al. durch Messungen mit konfokaler Fluoreszenzmikroskopie.^[45,46] Zu diesem Zweck wurde die säurekatalysierte Selbstkondensation von Furfurylalkohol in Dioxan als Testreaktion für die Bildgebung der katalytischen Aktivität von ZSM-5-Kristallen genutzt (Schema 1). Damit die Reaktion ablaufen kann, müssen die Moleküle im Kristall diffundieren können, und es müssen Brønsted-saure Zentren verfügbar sein. Bei der Kondensation von zwei Molekülen Furfurylalkohol entsteht zunächst ein farbloses Bis(furfuryl)methyl-Derivat. Dieses kann leicht ein Hydridion an ein primäres Furfurylcarbeniumion abgeben, das aus einem weiteren Molekül Furfurylalkohol gebildet wurde. Das resultierende resonanzstabilisierte Bisfurylcarbeniumion **A** absorbiert nun im Sichtbaren, ebenso wie das konjugierte Analogon **B**, das durch Protonenabgabe gebildet wird (Schema 1). Die Verbindungen **A** und **B**, ebenso wie ihre Derivate, fluoreszieren bei Anregung

mit sichtbarem Licht. Der Grad an Oligomerisierung und Konjugation lässt sich erhöhen, wobei die Absorptions- und Emissionswellenlängen der Chromophore rotverschoben werden. Durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie war es möglich, die emittierenden Reaktionsprodukte dreidimensional im Zeolithkristall zu lokalisieren. Einige Ergebnisse sind in Abbildung 20a–c gezeigt. Die Befunde belegen klar,

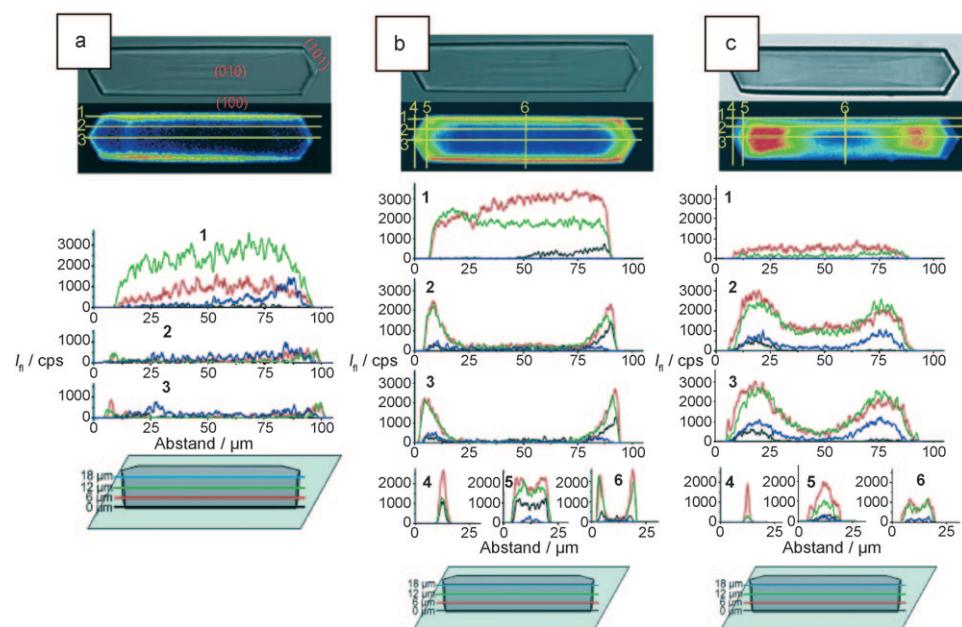
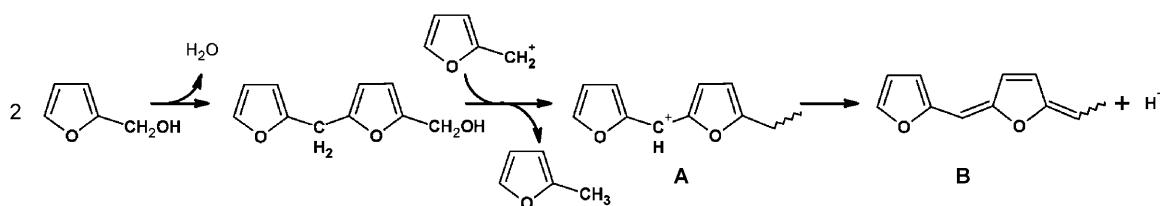


Abbildung 20. Konfokale Fluoreszenztomogramme für die Kondensation von Furfurylalkohol an einem katalytischen H-ZSM-5-Zeolithkristall nach a) 10 min, b) 16 h und c) 50 Tagen Reaktionszeit, zusammen mit der jeweiligen optischen Transmission (Graustufen) für unterschiedliche Querschnitte und Tiefenprofile. Wiedergabe aus Lit. [45].

dass die Produktbildung raum- und zeitabhängig ist. Bei einem ZSM-5-Kristall, der auf seiner (010)-Fläche liegt, verläuft der Strahlengang entlang der (100)-Fläche, und die akkumulierte Fluoreszenz an dieser Fläche verursacht den hellen Kranz, der nach 10 min Reaktionszeit zu beobachten ist (Abbildung 20a). Die räumliche Auflösung der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie ist hoch genug, um Details der Fluoreszenzintensität an jedem beliebigen Punkt im ZSM-5-Kristall zu verfolgen. Durch Erstellung von Tiefenprofilen im Kristall oder durch Messung von Linienscans an unterschiedlichen Positionen parallel zur (100)-Ebene kann die relative Intensität der fluoreszierenden Reaktionsprodukte ermittelt werden. Man erkennt deutlich die Bildung eines Kranzes von fluoreszierenden Molekülen in den ZSM-5-

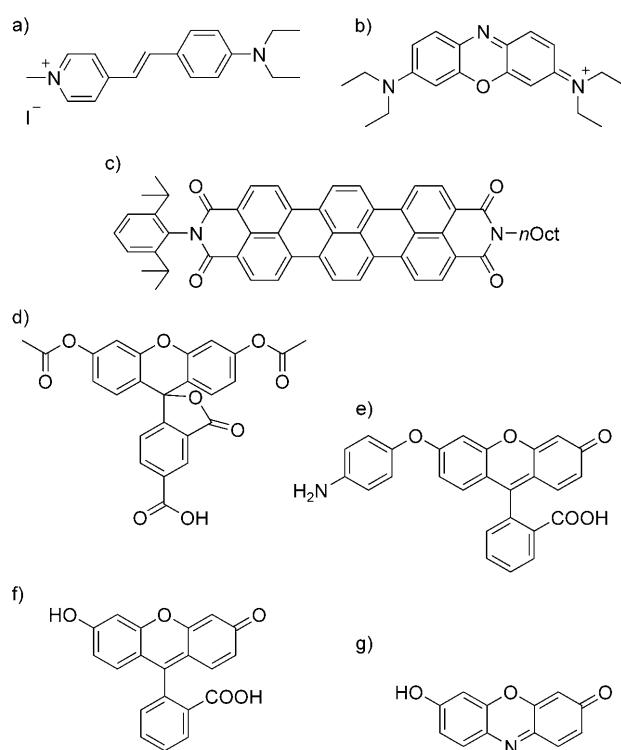


Schema 1. Säurekatalysierte Selbstkondensation von Furfurylalkohol.

Kristallen. Nach 16 h Reaktionszeit hat sich die Fluoreszenz auch entlang der langen Achse des Kristalls in die Kristallkanten ausgebreitet, wie die Längsschnitte in Abbildung 20 b zeigen. Es scheint, dass die Furfurylmoleküle jede Zone im Kristall erreichen können. Interessanterweise wird nach 50 Tagen Reaktionszeit eine umgekehrte Situation beobachtet, da nun die Endsegmente die intensivste Fluoreszenz emittieren. Es wurde argumentiert, dass die mikroporösen Zeolithkatalysatoren bei derart langen Reaktionszeiten durch Verstopfung der Poren deaktiviert werden. Die Desorption der Produktmoleküle von den Kantensegmenten ist ein langsamer Prozess, sodass vielfältige Folgereaktionen wie Oligomerisierungen stattfinden können. Dies ist im Einklang mit der Existenz interner Verwachsungsgrenzflächen, die als Diffusionsbarrieren fungieren und die schnelle Produktdiffusion verhindern.

Die Hydrothermalsynthese von Zeolithen erfordert üblicherweise die Verwendung von Templatmolekülen. Diese werden anschließend durch thermische Zersetzung wieder entfernt, wobei lichtabsorbierende und lichtemittierende Spezies gebildet werden. Hierbei handelt es sich oft um konjugierte aromatische Verbindungen, die durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie räumlich und zeitlich visualisiert werden können. Da die Untereinheiten des porösen Netzwerks aufgrund interner Diffusionsbarrieren unterschiedlich gut zugänglich sind, besteht die Möglichkeit, die einzelnen Bausteine großer Zeolithkristalle zu visualisieren, indem man das Entfernen des Templat-zeitlich verfolgt. Dieser Ansatz wurde von Karwacki et al. verwendet, um Verwachsungen und Diffusionsgrenzen in CHA- (SAPO-34), AFI- (SAPO-5 und CRAPO-5) und MFI-Strukturen (ZSM-5) zu untersuchen.^[47] Bei ZSM-5-Kristallen ergaben Tiefenprofilanalysen des Zeolithkristalls ein sanduhrförmiges Muster, und man konnte einzelne Untereinheiten ausmachen, deren Zahl und Form von der Morphologie des Kristalls abhingen.

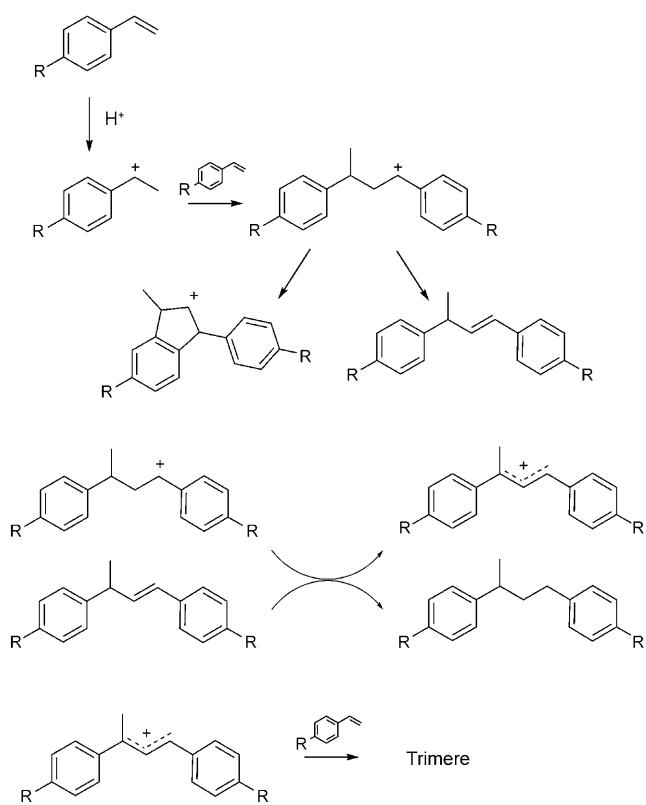
Seebacher et al. stellten Untersuchungen darüber an, wie Moleküle in die porösen Netzwerke großer ZSM-5- und AlPO₄-5-Molekülsiebe einsickern.^[48] Hierzu wurden Kristallproben in Lösungen der Testverbindungen 4-(4-Diethylaminostyryl)-1-methylpyridiniumiodid (DAMPI) und Oxazin-1 eingetaucht (Schema 2). Die unkalzinierten Molekülsiebe zeigten im konfokalen Fluoreszenzmikroskop keinerlei Fluoreszenz im Festkörperinnern. Dies ist nicht überraschend, da die Farbstoffmoleküle zu groß sind, um in das Mikroporensystem der Molekülsiebe einzudringen. Beim kalzinierten Material können dagegen beide Farbstoffe in die Kristalle diffundieren. In allen Fällen wurden relativ komplexe und inhomogene Fluoreszenzspektren beobachtet, die mit der Bildung von internen Defekten in der Zeolithstruktur erklärt wurden. DAMPI wurde auch von Roeffaers et al. verwendet, um eine Reihe von großen ZSM-5-Kristallen zu untersuchen.^[49] Anhand der Adsorption der Moleküle wurden lineare Poren innerhalb der ZSM-5-Struktur visualisiert, und es wurde argumentiert, dass bei geeignet behandelten Kristallen keine Mesoporen in die Kristallite einwachsen. Wie Seebacher et al. zeigten,^[48] könnten Mesoporen solche DAMPI-Moleküle beherbergen.



Schema 2. Molekülstrukturen von a) 4-(4-Diethylaminostyryl)-1-methylpyridiniumiodid, b) Oxazin-1, c) Terrylen diimid, d) 5-Carboxyfluorescein diacetat, e) Aminophenylfluorescein, f) Fluorescein und g) Resorufin.

2.3.2. Ausrichtung von Molekülen, Formselektivität und Reaktivitätsmuster in Zeolithkristallen: Analyse durch kombinierte UV/Vis-, Fluoreszenz- und Infrarotmikroskopie

Kox et al.^[50] und Stavitski et al.^[51,52] untersuchten große sargförmige ZSM-5-Kristalle mit einer Kombination aus drei In-situ-Mikroskopietechniken, nämlich UV/Vis-, Fluoreszenz- und IR-Mikroskopie. Die säurekatalysierte Oligomerisierung von Styrol wurde als Testreaktion genutzt, um eine räumlich und zeitlich aufgelöste Analyse der Brønsted-Acidität zu erhalten (Schema 3). Die kationischen Zwischenprodukte der Styrol-Oligomerisierung zeigen bei Photoanregung intensive optische, Schwingungs- und Fluoreszenzspektren und fungieren als Reportermoleküle für die katalytische Aktivität. H-ZSM-5-Kristalle wurden 4-Methoxystyrol ausgesetzt, in der In-situ-Zelle erhitzt und UV/Vis-spektroskopisch erfasst. Die Kristalle färben sich beim Erwärmen violett, allerdings sieht man bei genauerer Betrachtung, dass die Ränder und der Hauptkörper des Kristalls unterschiedliche Farben aufweisen (Abbildung 21 a). Die optischen Spektren (Abbildung 21 b) lassen zwei Bandenmaxima bei 590 und 635 nm mit unterschiedlichem Intensitätsverhältnis erkennen. Entsprechend dem Reaktionspfad (Schema 3) kann die Bande bei 590 nm einem dimeren, allylischen Carbokation und die Bande bei 635 nm einem trimeren Carbokation zugeordnet werden. Es ist offensichtlich, dass unterschiedliche Bereiche des Kristalls in ihrem katalytischen Verhalten abweichen. Um die uneinheitlichen katalytischen Eigenschaften des H-ZSM-5-Kristalls besser zu verstehen, ist ein tieferer



Schema 3. Säurekatalysierte Oligomerisierung von Styrol.

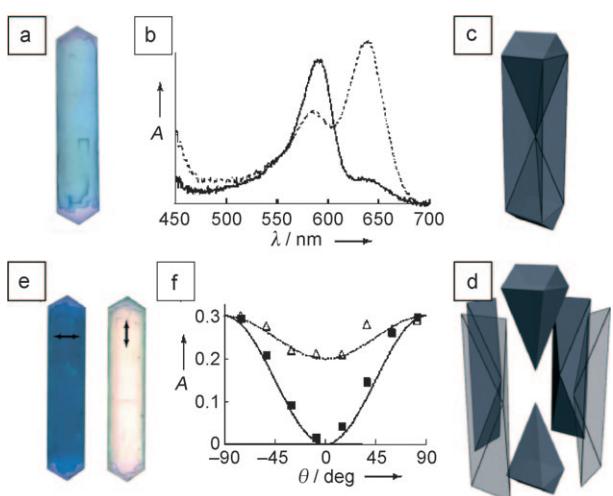


Abbildung 21. a) Optisches Mikrophotogramm eines H-ZSM-5-Kristalls nach Zusatz von 4-Methoxystyrol. Der Kristallkörper (blau) und die Kristallränder (violett) sind unterschiedlich gefärbt. b) Räumlich aufgelöste optische Absorptionsspektren, gemessen in der langen Achse des Kristalls nach Reaktion an den Rändern (durchgezogene Linie) und am Kristallkörper (gepunktete Linie); c, d) Dreidimensionales Modell für die Verwachsungsstruktur eines H-ZSM-5-Kristalls. e) Mikrophotogramm von H-ZSM-5 nach Zusatz von 4-Methoxystyrol, gemessen mit polarisiertem Licht (Polarisation durch Pfeile markiert). f) Winkelabhängigkeit der optischen Absorption bei 590 nm am Kristallkörper (Quadrate) und an den Kristallrändern (Dreiecke). Wiedergabe aus Lit. [50].

Einblick in dessen mikroskopische Struktur erforderlich. H-ZSM-5 kristallisiert in der MFI-Struktur mit einem Poren-System bestehend aus sich überschneidenden geraden Kanälen von $5.3 \times 5.1 \text{ \AA}^2$ Durchmesser und Zickzack-Kanälen von $5.6 \times 5.3 \text{ \AA}^2$ Durchmesser. Große MFI-Kristalle bestehen aus verwachsenen einkristallinen Untereinheiten, die ungefähr 90° um die gemeinsame kristallographische [001]-Achse verdreht sind (siehe Abbildung 21 c,d). Weitere experimentelle Belege für das Auftreten einer Verwachsungsstruktur wurden durch Elektronenrückstreuung (EBSD) in Kombination mit Ionenstrahlätzten erhalten.^[53] Falls die Oligomerisierung innerhalb der Zeolithkanäle abläuft, sollte man erwarten, dass die Carbokationen fixiert und in den Poren ausgerichtet werden. Eine solche Ausrichtung könnte durch optische Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht aufgedeckt werden, da die photoaktiven Moleküle parallel zu ihrem Dipolmomentvektor polarisiertes Licht absorbieren. Mit unpolarisiertem und polarisiertem Licht aufgenommene Mikrophotogramme ergeben, dass der Kristallkörper lichtdurchlässig bleibt, wenn die Polarisation parallel zur langen Achse des Kristalls eingestellt wird, dagegen aber stark absorbiert, wenn man den Polarisator in eine andere Richtung dreht (Abbildung 21 a,e). Das bedeutet, dass in diesem Bereich die Carbokationen in den geraden Kanälen ausgerichtet sind. An den Rändern des Kristalls ändert sich die Absorption bei Drehung des Polarisators nur geringfügig (Abbildung 21 e), was darauf hinweist, dass die Moleküle überwiegend kollinear zum einfallenden Licht orientiert sind. Die Verwachsungsstruktur lässt vermuten, dass die geraden Kanäle der Randzonen Öffnungen zur Oberfläche aufweisen, während die Kanäle des Hauptkörpers parallel zur Oberfläche verlaufen und über die Zickzackporen zugänglich sind. Mit dieser Information kann gefolgt werden, dass an den Randzonen das Carbokation-Dimer in den geraden Kanälen nahe der Oberfläche gefangen wird, wodurch weiteren Monomeren der Zugang versperrt und die Bildung höherer Oligomere verhindert wird. Im Kristallkörper dagegen können nach der Dimer-Bildung weitere Monomere über die Zickzackkanäle in die geraden Kanäle eindiffundieren.

In weiteren Studien mit dem H-ZSM-5/4-Methoxystyrol-System wurde eine Reihe von großen H-ZSM-5-Kristallen mit unterschiedlich substituierten Styrolerderivaten beladen, um die Faktoren aufzufinden, die die katalytische Aktivität und Selektivität beeinflussen.^[51] Nach der Oligomerisierung sind die Kristalle von gelbbraun über blau bis violett gefärbt (Abbildung 22 a). In allen Fällen, in denen eine katalytische Reaktion auftrat, wurde eine uneinheitliche Färbung des Kristalls beobachtet. Die beobachteten Farbunterschiede können auf zwei Faktoren zurückgeführt werden: 1) Sehr sperrige, hoch substituierte Styrolmoleküle sind nicht in der Lage, in die Poren des Zeoliths zu diffundieren; in diesem Fall wurden lichtdurchlässige Kristalle erhalten. 2) Die Stabilität des anfangs gebildeten Carbokations bestimmt die Reaktivität in den Kanälen. Im Fall von 4-Chlorstyrol destabilisiert das elektronenziehende Halogenatom in *para*-Stellung am aromatischen Ring das Carbokation. Beim 3-Chlorstyrol dagegen wirkt das Chloratom in *meta*-Stellung destabilisierend. Die uneinheitliche Färbung entsteht durch unterschiedliche Intensitätsverhältnisse der

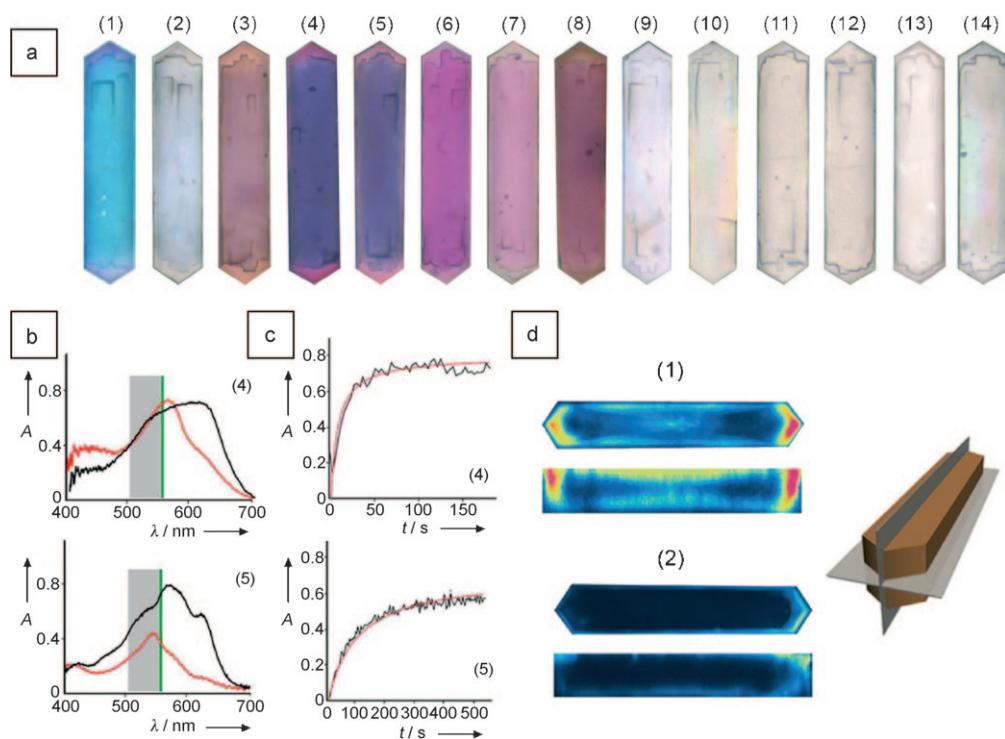


Abbildung 22. a) Optische Mikrophotogramme von H-ZSM-5-Kristallen nach der Oligomerisierung von 14 verschiedenen Styrolderivaten: 1) 4-Methoxystyrol; 2) 4-Ethoxystyrol; 3) 4-Methylstyrol; 4) 4-Bromstyrol; 5) 4-Chlorstyrol; 6) 4-Fluorstyrol; 7) β -Methoxystyrol; 8) *trans*- β -Methylstyrol; 9) 3-Chlorstyrol; 10) 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol; 11) α -Methylstyrol; 12) 3-Trifluormethylstyrol; 13) 3,4-Dichlorstyrol; 14) 2,6-Dichlorstyrol. b) Optische Absorptionsspektren des H-ZSM-5-Kristalls nach Oligomerisierung von 4-Bromstyrol (4) und 4-Chlorstyrol (5) bei 100°C, gemessen am Hauptkörper (schwarz) und an den Randzonen (rot) des Kristalls. Die grauen Bereiche markieren den Anregungswellenlängenbereich der fluoreszenzmikroskopischen Experimente (510–560 nm). Die grünen Linien markieren die Laserwellenlänge der konfokalen Fluoreszenzmessungen (561 nm). c) Zeitliche Entwicklung der optischen Absorptionsbanden der dimeren Carbokationen von 4-Bromstyrol (4) und 4-Chlorstyrol (5). d) Konfokalmikroskopische Aufnahme von H-ZSM-5-Kristallen nach Oligomerisierung von 4-Methoxystyrol (1) und 4-Ethoxystyrol (2). Zwei Querschnitte entsprechend dem rechts dargestellten 3D-Modell sind gezeigt. Wiedergabe nach Lit. [51].

Hauptbanden (Abbildung 22b). Für alle Styrolerivate werden die Spektren der Randzone von einer Absorptionsbande des dimeren Carbokations dominiert. Im Hauptkörper erscheinen weitere Banden bei größeren Wellenlängen, die höheren Oligomeren zuzuordnen sind. Um einen genaueren Einblick in die Oligomerisierungskinetik zu gewinnen, führten Stavitski et al. zeitauflösende Experimente aus.^[51] Aus diesen Daten wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die unterschiedlichen Styrolerivate berechnet (Abbildung 22c), die mit der Stabilisierung der anfänglich gebildeten Styrolcarbokationen korreliert werden konnten. Nebenbei bemerkt beeinflussen die Diffusionseigenschaften der Styrolmoleküle ebenfalls die katalytische Aktivität, wie aus dem Vergleich der Reaktivitäten von 4-Methoxystyrol und 4-Ethoxystyrol zu ersehen ist. Aus den konfokalen Fluoreszenzmessungen rekonstruierte 3D-Kristalle zeigen, dass sich die Oligomerisierung des 4-Methoxystyrols fast im gesamten Kristallvolumen abspielt, während beim 4-Ethoxystyrol nur eine dünne oberflächennahe Schicht des Zeolithkristalls aktiv ist (Abbildung 22d).

Die beschriebenen UV/Vis- und fluoreszenzmikroskopischen Methoden haben sich als außerordentlich leistungsfähig für die räumlich aufgelöste Bildgebung der katalytischen Aktivität in Zeolithkristallen erwiesen. Um jedoch die chemische Natur der in einer Reaktion gebildeten Spezies ein-

deutig aufklären zu können, bedarf es zusätzlicher Verfahren. Eine Möglichkeit hierfür sind IR-mikroskopische Messungen mithilfe von Synchrotronstrahlung.^[52] Abbildung 23a zeigt ein IR-Spektrum des Kristallkörpers eines mit 4-Fluorstyrol getränkten H-ZSM-5-Kristalls (oben). Darin sind zwei markante Banden bei 1534 cm⁻¹ (mit der Schulter bei 1521 cm⁻¹) und 1510 cm⁻¹ sichtbar. Die breiten Banden bei 1600–1700 cm⁻¹ und 1000–1300 cm⁻¹ werden Oberschwingungen des Zeolithgitters zugeordnet. Ein Vergleich dieses IR-Spektrums mit dem Spektrum von reinem 4-Fluorstyrol (Abbildung 23a, unten) ergibt, dass die Bande bei 1510 cm⁻¹ mit der des Reaktanten zusammenfällt. Verfolgt man die Reaktion bei 100°C durch Aufnahme von IR-Spektren, so nimmt die Intensität der 4-Fluorstyrol-Bande ab, während diejenige der IR-Bande für oligomere Styrolspezies bei 1534 cm⁻¹ ansteigt (Abbildung 23b). Da die Synchrotron-IR-Strahlung intrinsisch polarisiert ist, können Polarisationsexperimente ausgeführt werden. Abbildung 23c zeigt IR-Spektren, die mit parallel und senkrecht zur langen kristallographischen Achse polarisiertem Licht aufgenommen wurden. Wie man sieht, hängt die Intensität der Bande bei 1534 cm⁻¹ von der Polarisierung des IR-Lichts ab. Dass die Intensitätsänderung der Bande bei 1510 cm⁻¹ weniger signifikant ist, kann mit der geringeren Größe des Styrolmonomers erklärt werden, die zu einer weniger starren Ausrichtung

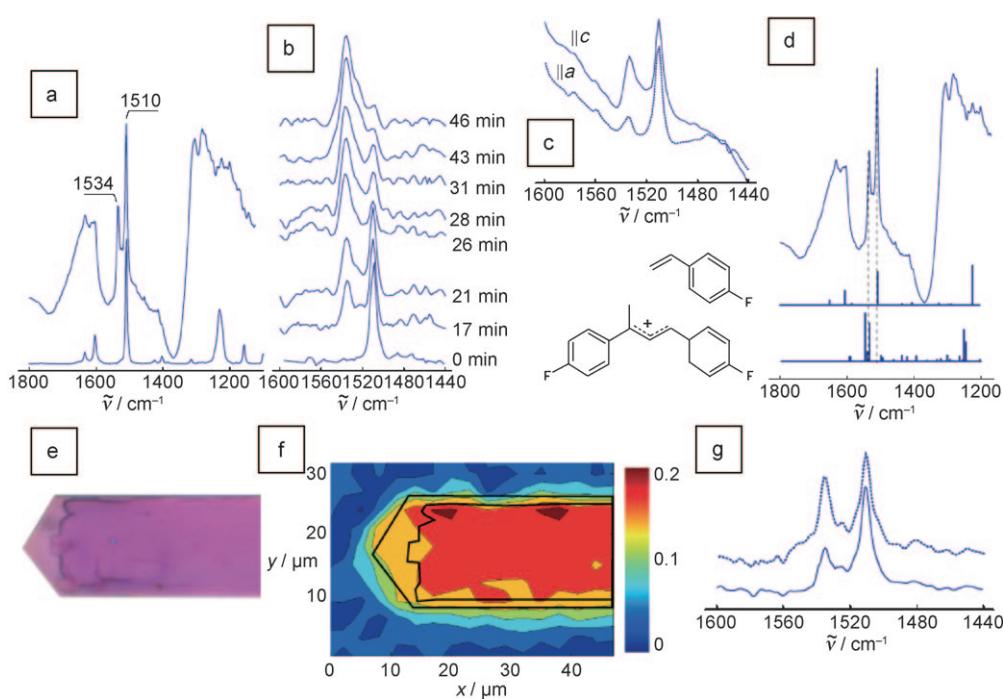


Abbildung 23. a) IR-Spektren eines H-ZSM-5-Kristalls im Kontakt mit 4-Fluorstyrol (oberes Spektrum) und reinem flüssigem 4-Fluorstyrol (unteres Spektrum). b) IR-Spektren ($1440\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$), aufgenommen während der Oligomerisierung von 4-Fluorstyrol als Funktion der Reaktionszeit. Die Spektren sind hintergrundkorrigiert. c) IR-Spektren, aufgenommen bei Polarisation des Lichts parallel zur langen ($\parallel c$) und kurzen Kristallachse ($\parallel a$). d) Experimentelle und berechnete Spektren von Fluorstyrol und seinem Dimerisierungsprodukt. e) Ein Ausschnitt aus dem optischen Mikrophotogramm des ZSM-5-Kristalls nach Reaktion mit 4-Fluorstyrol. f) 2D-Intensitätsdiagramm der IR-Bande des H-ZSM-5-Kristalls bei 1534 cm^{-1} . g) IR-Spektren, aufgenommen von der Randzone (durchgezogene Linie) und vom Hauptkörper (gepunktete Linie) des Kristalls. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse sind deutlich zu erkennen. Wiedergabe nach Lit. [52].

in den Kanälen führt. Um die Zuordnung der IR-Bande bei 1534 cm^{-1} zu bestätigen, wurden DFT-Rechnungen (Geometrieeoptimierungen und Schwingungsfrequenzberechnungen) für Reagentien und mögliche Produkte vorgenommen. Beim Schwingungsspektrum des 1,3-Bis(4-fluorophenyl)-2-buten-1-ylumkations wurde eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden. Außerdem konnte durch Abrastern des Kristalls unter dem IR-Mikroskop die Verteilung dieses Reaktionsprodukts über den gesamten Kristall kartiert werden (Abbildung 23 f).

Kox et al.^[54] haben diesen kombinierten Ansatz verwendet, um den Einfluss der Mesoporosität auf die katalytischen Eigenschaften von H-ZSM-5-Kristallen zu untersuchen. Zwei Proben wurden untersucht, von denen die eine unbehandelte H-ZSM-5-Kristalle enthielt (Abbildung 24 a), während die zweite Probe mit alkalischer Lösung behandelt wurde, was zur selektiven Herauslösung von Silicium aus dem Kristallgitter und zur Entstehung von Mesoporen führte (Abbildung 24b). Durch Messung der konfokalen Fluoreszenz während der Templatentfernung gelang es, die Verwachungsstruktur der bootförmigen ZSM-5-Kristalle zu visualisieren. Wie Abbildung 24 c–e zeigt, bestehen die Kristalle aus drei Hauptbausteinen. Die unbehandelten und behandelten Proben wurden mit 4-Methoxy- oder 4-Fluorstyrol getränkt und bei 100°C getempert. Die mikroporösen Kristalle wiesen die stärkste Färbung im Bereich der oberen Auswachslungen auf, die mesoporösen Kristalle waren vor allem in den äußeren Kristallzonen gefärbt (Abbildung 24 f, g). Dieser Befund

ist damit zu erklären, dass die Auswachslungen durch den Alkalizusatz lokalisiert weggeätzt werden, wodurch der Massetransport in das Zeolithvolumen erleichtert wird. Die Auswachslungen der mikroporösen Kristalle erzeugen eine Barriere für die Diffusion der Reaktanten in den Zeolithen. Ähnlich wie bei den sargförmigen ZSM-5-Kristallen enthalten die optischen Absorptionsspektren der mikroporösen Kristalle zwei Banden bei 595 und 650 nm für 4-Methoxystyrol und 560 und 600 nm für 4-Chlorstyrol, die den dimeren bzw. trimeren Spezies zuzuordnen sind. Die Bande mit der größeren Wellenlänge verschwindet vollständig, wenn die Oligomerisierung im mesoporösen Zeolithen ausgeführt wird, was belegt, dass die Bildung von trimeren oder höheren Carbokationen eingeschränkt ist (Abbildung 24 h, i). Im Fall der mikroporösen Kristalle können dimere Produktmoleküle, die an Brønsted-sauren Zentren in den Mikroporen gebildet wurden, auf andere Säurezentren treffen und so trimere und höhere Oligomere bilden. In weiteren Experimenten wurde der Einfluss unterschiedlicher Styrolkomponenten von jeweils spezifischer Reaktivität auf das Fluoreszenzverhalten in räumlicher Auflösung analysiert, wobei eine inhomogene Verteilung der Brønsted-Säurestärke festgestellt wurde. Konfokale Fluoreszenzbilder, die nach Oligomerisierung der verschiedenenartigen Styrolerivate aufgenommen wurden, zeigen deutliche Unterschiede in den Fluoreszenzmustern (Abbildung 24 j). Als Ursache für die unterschiedlichen Färbungen wurde angenommen, dass infolge der Entfernung von Silicium spezifische Si/Al-Verhältnisse in unterschiedli-

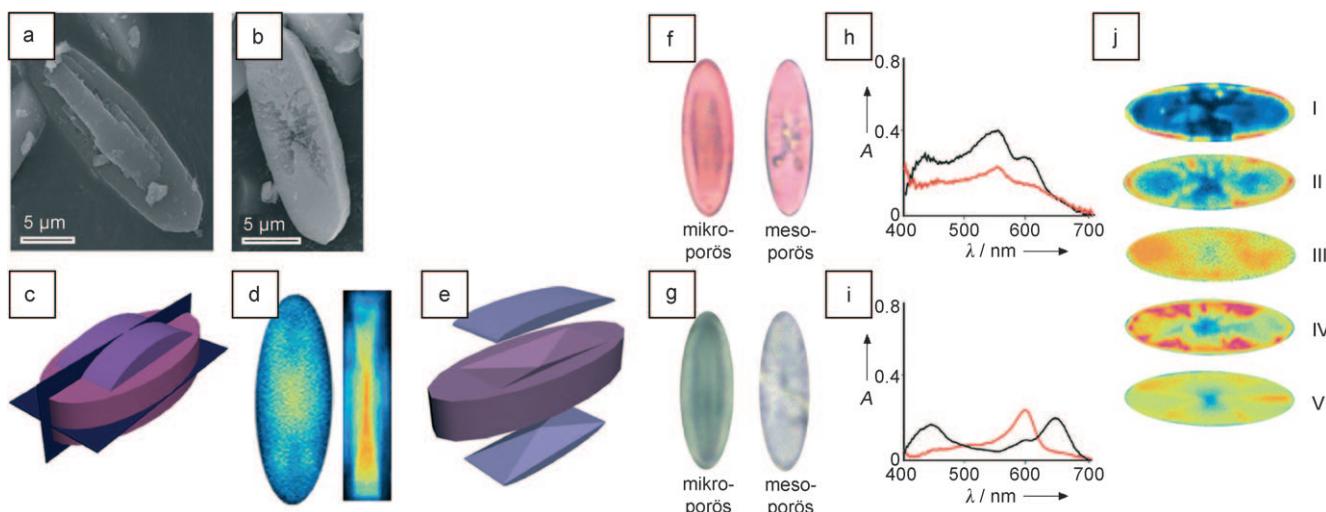


Abbildung 24. a, b) SEM-Bilder der mikroporösen (a) und mesoporösen (b) H-ZSM-5-Kristalle. c) Modell eines mikroporösen H-ZSM-5-Kristalls. d) Konfokale Fluoreszenzmikrophotogramme, aufgenommen von den horizontalen und vertikalen Querschnitten in (c). e) Explosionsdarstellung der einzelnen Bausteine eines H-ZSM-5-Kristalls. f, g) Mikrophotogramme der mikro- und mesoporösen Kristalle nach Oligomerisierung von 4-Chlorstyrol (f) und 4-Methoxystyrol (g). h, i) Optische Absorptionsspektren der mikroporösen (schwarz) und mesoporösen (rot) H-ZSM-5-Kristalle nach Oligomerisierung von 4-Chlorstyrol (h) und 4-Methoxystyrol (i). j) Konfokale Fluoreszenzbilder von horizontalen Querschnitten der mesoporösen Kristalle nach Oligomerisierung von 4-Fluor- (I), 4-Chlor- (II), 4-Ethoxy- (III), 4-Brom- (IV) und 4-Methoxystyrol (V). Wiedergabe aus Lit. [54].

chen Bereichen des Kristalls vorliegen, wodurch ein Gradient der Brønsted-Säurestärke entsteht. Dies hat zur Folge, dass sehr reaktive Styrolerivate wie 4-Methoxystyrol und 4-Bromstyrol ein gleichmäßigeres Fluoreszenzmuster ergeben, weil sie sowohl an stark als auch schwach Brønsted-sauren Zentren reagieren. Dagegen reagieren weniger reaktive Derivate wie 4-Chlor- und 4-Fluorstyrol nur an sehr stark Brønsted-sauren Zentren.

In einer ähnlichen Studie setzten Mores et al. kombinierte UV/Vis- und fluoreszenzmikroskopische Messungen ein, um die Bildung von Koks und Koksvorstufen in H-ZSM-5- und H-SAPO-34-Kristallen in räumlicher und zeitlicher Auflösung zu verfolgen.^[55] Als Testreaktion wurde der Methanol-zu-Olefin(MTO)-Prozess verwendet. In H-ZSM-5 bildet sich Koks zunächst in den Randzonen, und die Färbung des Kristalls intensiviert sich bei Erhöhung der Reaktionstemperatur. Zeitabhängige Profile der UV/Vis-Banden lassen die Bildung zweier spezifischer Kokssysteme erkennen, nämlich methylierte aromatische Systeme sowie graphitische Koksspezies, welche die Porenöffnungen blockieren. Mit konfokaler Fluoreszenzmikroskopie wurde die bevorzugte Anreicherung von Koks an den Randzonen bestätigt. Mit zunehmender Durchströmzeit ließ sich dann eine ins Kristallzentrum bewegliche Front aus methylierten aromatischen Systemen verfolgen. Der Transport dieser sperrigeren aromatischen Verbindungen im H-ZSM-5-Kristall wurde eindeutig durch die internen Grenzflächen zwischen den Verwachsungen behindert. Im Fall von H-SAPO-34 wurde die schnelle Bildung von methylsubstituierten aromatischen Verbindungen an den Ecken und Kanten des Kristalls beobachtet. Konfokale Fluoreszenzexperimente bestätigten, dass die Bildung von fluoreszierenden Koksspezies an den Ecken des H-SAPO-34-Kristalls einsetzt und dass die meisten dieser Spezies an den Kristallkanten lokalisiert bleiben und so die weitere Koksbildung im Kristallzentrum verlangsamen.

2.4. Räumliche Heterogenitäten auf der Ebene der Katalysatornanopartikel und auf Einzelmolekülebene

2.4.1. Fluoreszenzmikroskopische Messung der Diffusionsmuster einzelner Moleküle: Porosität und Zugänglichkeit von Katalysatormaterialien

Zurner et al.^[56] sowie Jung et al.^[57] nutzten eine Kombination aus hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und Fluoreszenzmikroskopie bei ihren detaillierten Einzelmolekülstudien an fluoreszierenden Farbstoffmolekülen in mesoporösen hexagonalen Kieselglasfilmen. Als Farbstoffmolekül diente das stark fluoreszierende Terrylen diimid (TDI, Schema 2). Anhand der überlagerten Fluoreszenz- und elektronenmikroskopischen Bilder kann die poröse Struktur des mesoporösen Kieselglasfilms direkt mit der Diffusionsdynamik des TDI-Moleküls in Verbindung gebracht werden. Auf diese Weise ließ sich erstmals nachweisen, dass die Diffusionswege von Molekülen in einem porösen Material mit der Porenausrichtung des zweidimensionalen hexagonalen mesoporösen Materials korrelieren. Für das Experiment wurde eine komplexe Syntheseprozedur entwickelt, die den Zusatz von Polystyrolharzkugelchen und Goldkolloiden zum mesoporösen Filmmaterial einschließt.

Abbildung 25a zeigt das Fluoreszenzbild, in dem die einzelnen TDI-Moleküle mit einem charakteristischen Fluoreszenz-Intensitäts-Profil erscheinen. Aus den Streifenmustern können die Position des Farbstoffmoleküls und die Orientierung seines Übergangsdipolmoments berechnet werden. Es wurde gefolgt, dass die Übergangsdipolmomente aller TDI-Moleküle im gesamten Bild gleichsinnig ausgerichtet sind und die charakteristischen Domänen in einem hoch strukturierten mesoporösen Material abbilden. Eine Bildfolge zeigte außerdem, dass die Moleküle unbeweglich blieben, wenn der mesoporöse Film der Luft ausgesetzt war (bei 40 %

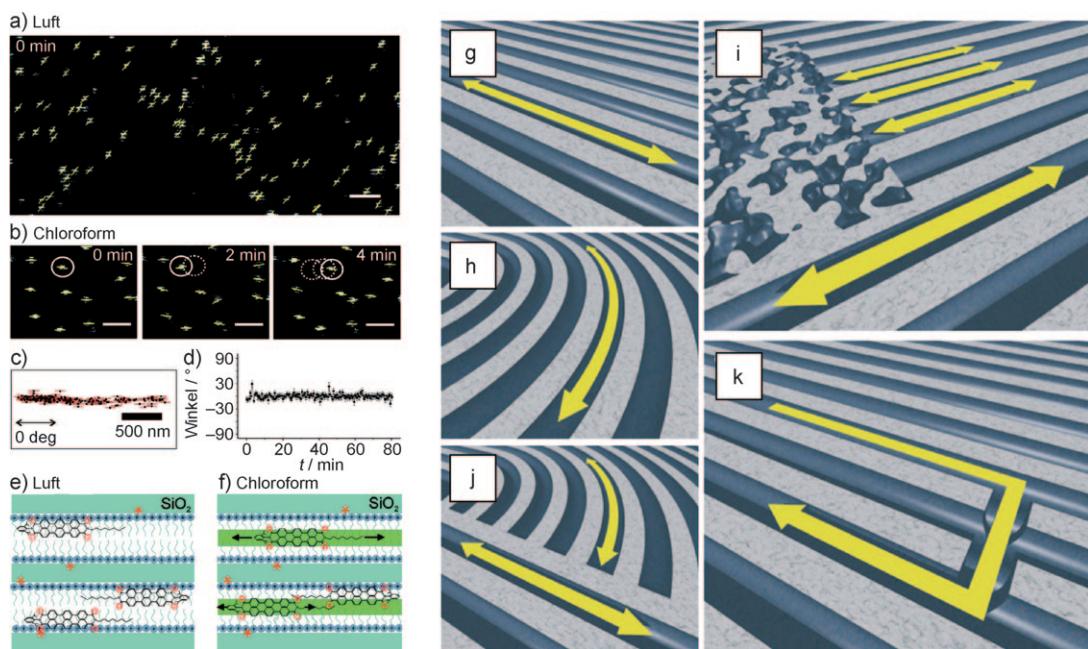


Abbildung 25. Ausrichtung und Diffusion einzelner Tarrylendiimid(TDI)-Moleküle in den hoch geordneten Strukturdomänen eines mesoporösen Kieselglasfilms: a) Fluoreszenzbild von parallelen Kanälen eingebetteten TDI-Molekülen unter Luftatmosphäre. b) Sequenz von Fluoreszenzbildern, die eine lineare Diffusion einzelner TDI-Moleküle in einer Chloroform-Atmosphäre zeigt. c) Die Trajektorie eines einzelnen TDI-Moleküls (in (b) weiß umkreist). d) Berechnete Winkel-Zeit-Trajektorie desselben TDI-Moleküls. e) Schematische Darstellung der im mesoporösen Material unter Luftatmosphäre immobilisierten TDI-Moleküle. f) Gleiche Darstellung wie in (e) in einer Chloroform-Atmosphäre. Die TDI-Moleküle werden solvatisiert (grüner Streifen) und diffundieren durch die Kanäle. Gelegentlich wird die Diffusion durch Adsorptionereignisse unterbrochen. g) Gerade Segmente innerhalb des mesoporösen Kieselglasfilms. h) Gekrümmte Segmente. i) Domänengrenzen zwingen Moleküle zur Umkehr. j) Domänengrenzen zwingen Moleküle zur Umkehr. k) Laterale Bewegung durch benachbarte Kanäle. Wiedergabe nach Lit.[56, 57], Copyright American Chemical Society, 2008, und Nature Publishing Group, 2007.

Luftfeuchtigkeit). Bei höheren Luftfeuchtigkeiten können die Farbstoffmoleküle langsam diffundieren.

Eine hohe Beweglichkeit der TDI-Moleküle wurde dagegen beobachtet, wenn der mesoporöse Film in eine gesättigte Chloroform-Atmosphäre gebracht wurde. Die drei Fluoreszenzbilder in Abbildung 25b wurden nach 0, 2 und 4 min aufgenommen. Die Trajektorie des in Abbildung 25b markierten TDI-Moleküls ist in Abbildung 25c dargestellt. Verblüffenderweise verharrten die TDI-Moleküle wieder, wenn die Probe von der Chloroform- zurück in die Luftatmosphäre gebracht wurde. Dies demonstriert klar, dass die Diffusion der TDI-Moleküle im mesoporösen Film durch Wechsel der Umgebung einfach und reversibel ein- und ausgeschaltet werden kann. Abbildung 25d zeigt die zeitliche Entwicklung des Winkels des Übergangsdipolmoments des TDI-Moleküls. Der Winkel ist nahezu konstant, was ein klarer Beleg für den festen Sitz der TDI-Moleküle in den mesoporösen hexagonalen Kanälen mit 2–3 nm Durchmesser ist. Da die Mesoporen nach wie vor mit Templatmolekülen gefüllt sind, ist das effektive Volumen, das den TDI-Molekülen zur Verfügung steht, noch weiter eingeschränkt. Abbildung 25e,f zeigt schematisch die Umgebung des TDI-Moleküls im Kristall unter einer Luft- bzw. Chloroform-Atmosphäre. Dass die TDI-Moleküle in der Luftatmosphäre unbeweglich sind, liegt höchstwahrscheinlich an ihrer Wechselwirkung mit den Templatmolekülen. Zusätzlich treten Wechselwirkungen der TDI-Moleküle mit aktiven Silanolgruppen und Defektstellen in den Wänden der mesoporösen

Kanäle auf. In der Chloroform-Atmosphäre sind die TDI-Moleküle hingegen hoch beweglich, weil Chloroform ein gutes Lösungsmittel für TDI ist und als eine Art Schmierstoff wirkt.

In weiteren Experimenten wurden die Trajektorien von TDI-Molekülen mit hoher räumlicher Genauigkeit in verschiedenen mesoporösen Umgebungen gemessen (Abbildung 25g–k). Insbesondere konnte die Diffusion von TDI-Molekülen in linearen oder stark gekrümmten Abschnitten des hexagonalen Films verfolgt werden (Abbildung 25g,h). Abbildung 25j veranschaulicht, wie die TDI-Moleküle an einer Domänengrenze stark abgebremst werden und sogar abprallen können. In Abbildung 25i ist eine Situation dargestellt, in der TDI-Moleküle auf einen weniger geordneten Kristallbereich treffen. Abbildung 25k zeigt schließlich, wie ein Moleköl von seinem Hauptkanal über ein Verbindungsstück in einen anderen Hauptkanal wandern kann. Man erkennt also klar, dass die Diffusion eines TDI-Moleküls eine unterbrochene Zufallsbewegung ist („random walk“) und von Heterogenitäten im mesoporösen Material sowie der Gelegenheit von Adsorptionszentren, an denen die TDI-Moleküle eingefangen werden können, bestimmt wird.

In einer ähnlichen Studie nutzten Kirstein et al.^[58] den oben beschriebenen Ansatz, um zwischen der Diffusion von TDI-Molekülen auf der äußeren Oberfläche und innerhalb des Poresystems zu unterscheiden. Die Diffusion in einem lamellaren mesoporösen System schien sehr viel langsamer zu sein als die Diffusion in einer hexagonalen mesoporösen

Struktur. Es war sogar möglich, den Transport von TDI-Molekülen von der einen Umgebung – dem hexagonalen Kanalsystem – in eine andere Umgebung – das lamellare Kanalsystem – zu verfolgen. Weiterhin fanden Lebold et al., dass die Beweglichkeit der TDI-Moleküle von den funktionellen Gruppen an der mesoporösen Kieselglaswand abhängt.^[59] Sie führten diesen Befund auf die Abschirmung der Hydroxygruppen an der Kieselglasoberfläche im Zusammenspiel mit Änderungen in der micellaren Packung des Kieselglasfilms sowie auf richtungsabhängige Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen und den TDI-Molekülen zurück.

Wir können resümieren, dass die Detektion einzelner Farbstoffmoleküle in porösen Strukturen eine Vielzahl von Informationen über die Topologie, den nanoskaligen Aufbau und die Zugänglichkeit der Kanäle eines porösen Katalysatormaterials liefert.

2.4.2. Basenkatalysierte Reaktionen und Bromierungen einzelner Moleküle in einem Doppelhydroxidkatalysator: fluoreszenzmikroskopische Analyse

Roeffaers et al. analysierten zwei basenkatalysierte Reaktionen an schichtförmigen Doppelhydroxid(LDH)-Kristallen von 10–20 µm Größe mithilfe der Fluoreszenzmikroskopie.^[60] Sie untersuchten die Hydrolyse und Umesterung von 5-Carboxyfluoresceindiacetat (C-FDA, Schema 2) mit dem Ziel, die aktiven Zentren in einem LDH-Katalyatorpartikel zu charakterisieren. Der Ansatz ist in Abbildung 26 a skizziert. C-FDA-Moleküle fluoreszieren erst nach Hydrolyse oder Umesterung mit z. B. 1-Butanol. Sobald man LDH-Kristalle Lösungen von C-FDA aussetzt, beobachtet man helle Fluoreszenzpunkte, die auf die Bildung einzelner Produktmoleküle zurückzuführen sind. Photobleichung verursacht ein rasches Verschwinden der Fluoreszenzpunkte,

sodass eine kontinuierliche Detektion der katalytischen Aktivität in unterschiedlichen Bereichen der LDH-Kristalle und die Ermittlung räumlich aufgelöster Informationen über ihre Reaktivität möglich ist.

Vorherige Studien hatten bereits gezeigt, dass die katalytische Aktivität von LDH-Katalysatoren nicht einheitlich ist und dass die aktivsten Zentren vermutlich an den Kanten und Ecken des Kristalls verteilt sind. Abbildung 26 a veranschaulicht die Lage der katalytischen Zentren an der {0001}-Grundfläche eines LDH-Kristalls sowie der OH[−]-Ionen an den {1010}-Flächen, die in der Mikroskopieaufnahme als Kanten dieser Grundfläche erscheinen. Nach der Umesterung von C-FDA mit 1-Butanol waren die Fluoreszenzpunkte über die Grundfläche verteilt, ohne dass eine bevorzugte Lokalisierung an den Kristallkanten zu beobachten war (Abbildung 26 b, c). Da die den LDH-Kristall umgebende Lösung keine Fluoreszenzsignale zeigte, kann gefolgt werden, dass die Umesterung ausschließlich durch das LDH-Material katalysiert wird. Wurde die Esterhydrolyse statt in einem Alkoholsolvans in wässriger Lösung ausgeführt, detektierte man die meisten Fluoreszenzpunkte an den Kristallkanten und sehr viel weniger an der Grundfläche (Abbildung 26 d, e). Aus den erhaltenen Daten zogen die Autoren den Schluss, dass die katalytische Aktivität der LDH-Materialien von unterschiedlichen Arten aktiver Zentren ausgeht: Die Umesterung findet vor allem an der {0001}-Fläche statt, während die Hydrolyse an den {1010}-Flächen abläuft, wo ausgetauschte OH[−]-Ionen am Eingang der LDH-Gallerien als die aktiven Zentren fungieren könnten.

Im weiteren Verlauf der Studien wurden in zeitabhängigen Experimenten die Reaktionsgeschwindigkeiten beider katalytischer Reaktionen ermittelt. Für die Umesterung von C-FDA mit 1-Butanol wurde eine typische Geschwindigkeit von $7.2 \times 10^{-13} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ gefunden, die mit an makroskopischen LDH-Proben gemessenen Umesterungsgeschwindig-

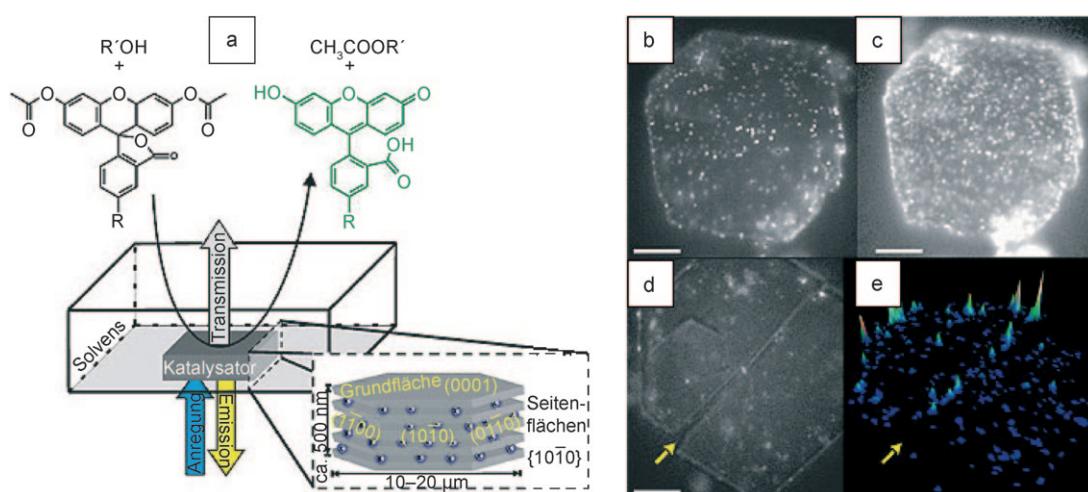


Abbildung 26. a) Experimenteller Aufbau zur fluoreszenzmikroskopischen Messung der katalytischen Umwandlung eines Fluoresceinesters an einem LDH-Partikel auf Einzelmolekülebene. R = H für FDA und R = COOH für C-FDA. b, c) 2D-Fluoreszenztomogramme für die Umesterung von C-FDA mit 1-Butanol bei Esterkonzentrationen von 40 nm bzw. 700 nm am gleichen LDH-Partikel. d) 2D-Fluoreszenztomogramm für die Hydrolyse von 600 nm C-FDA an einem LDH-Kristall. Die Bildung der einzelnen Produktmoleküle findet überwiegend an den Kristallrändern statt. e) Intensitätsverteilung im selben Kristall, akkumuliert über 256 aufeinanderfolgende Tomogramme. Wiedergabe aus Lit. [60], Copyright Nature Publishing Group, 2006.

keiten übereinstimmt. Für die Hydrolyse von C-FDA in Wasser an einem LDH-Partikel konnten zwei Arten von aktiven Zentren ausgemacht werden. Die an den {1010}-Flächen der Kristalle gebildeten Fluoreszenzpunkte entsprechen mindestens 85 % der Gesamtaktivität mit einer mittleren Geschwindigkeit von $4.7 \times 10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Für die restliche Hydrolyseaktivität, die von der {0001}-Ebene der LDH-Kristalle stammt, ergibt sich eine Geschwindigkeit von nur $1.7 \times 10^{-13} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Diese Einzelmolekülstudie zeigt also, wie durch Auszählen einzelner Ereignisse die Kinetik heterogenkatalysierter Reaktionen an einzelnen Kristallflächen quantifiziert werden kann.

In einer ähnlichen Studie untersuchten Martinez et al. Einzelmolekülereignisse in einem LDH-Kristall nach Ionenaustausch mit WO_4^{2-} . Die entstehende Kristallspezies kann als ein anorganisches Haloperoxidase-Mimetikum aufgefasst werden.^[61] Das katalytische Material wurde in der Reaktion von Bromid mit H_2O_2 zu Hypobromit (HOBr) getestet. HOBr kann organische Verbindungen bromieren oder zerstört H_2O_2 in Singulett- O_2 und Wasser, und man erwartete zunächst, dass es in das Reaktionsmedium wandert und dort die Bromierung ausführt. Nach Einführung eines nichtfluoreszierenden Derivats, Aminophenylfluorescein (APF, Schema 2), war es möglich, die Bromierung von APF zu lokalisieren. APF reagiert schnell und hoch spezifisch mit HOBr zum stark emittierenden Fluorescein (Schema 2), das dann fluoreszenzmikroskopisch detektiert werden kann. Mithilfe dieses Ansatzes konnten die Autoren experimentell bestätigen, dass HOBr die Bromierung tatsächlich in der Lösung in der Umgebung eines einzelnen WO_4^{2-} -LDH-Kristall ausführt, denn die Fluoresceinbildung wurde in mehr als 800 nm Entfernung zur Kristallkante beobachtet.

2.4.3. Redox- und Photokatalyse: fluoreszenzmikroskopische Analyse auf der EinzelmolekülEbene

Xu et al.^[62] untersuchten die Umwandlung der nichtfluoreszierenden Verbindung Resazurin in das fluoreszierende Resorufin auf EinzelmolekülEbene (Schema 2). Die Umsetzung erfolgte an kolloidalen Goldnanokügelchen durch Zusatz von NH_2OH . Einzelne Goldnanopartikel von ca. 6 nm Größe wurden an einer aminfunktionalisierten Glasoberfläche immobilisiert und mit Fluoreszenzmikroskopie bei interner Totalreflexion (TIRFM) untersucht. Der experimentelle Ansatz und einige der Ergebnisse sind in Abbildung 27 dargestellt. Ein Videofilm der stochastischen Fluoreszenzausbrüche an lokализierten Punkten auf der beschichteten Glasoberfläche wurde aufgezeichnet (siehe die Momentaufnahme in Abbildung 27b). In Abbildung 27c ist eine typische Zeittrajektorie der Fluoreszenzintensität an einem dieser Punkte dargestellt. Dabei treten über die gesamte Filmlänge stochastische An-Aus-Vorgänge auf. Die gleichbleibende Höhe der Einschaltsignale belegt, dass jeder Fluoreszenzausbruch von der Umsetzung eines einzelnen Resorufin-Moleküls an einem einzelnen Goldnanopartikel verursacht wird.

Produktbildung und -dissoziation sind innerhalb der Zeitauflösung des Experiments (im Millisekundenbereich) unmessbar schnell und werden als Intensitätssprünge in den Fluoreszenztrajektorien gemessen. Dagegen ist die „Wartezeit“, die für die vorher stattfindende Diffusion, Bindung oder thermische Aktivierung des Substrates benötigt wird, sehr viel länger. Dies ist in Abbildung 27c veranschaulicht. τ_{off} und τ_{on} sind die in den Trajektorien beobachteten Wartezeiten im aus- bzw. eingeschalteten Zustand. Die Einzelwerte von τ_{off} und τ_{on} sind stochastisch, folgen aber statistisch der zugrundeliegenden Reaktionskinetik. Die statistischen $\langle \tau_{\text{off}} \rangle^{-1}$ -

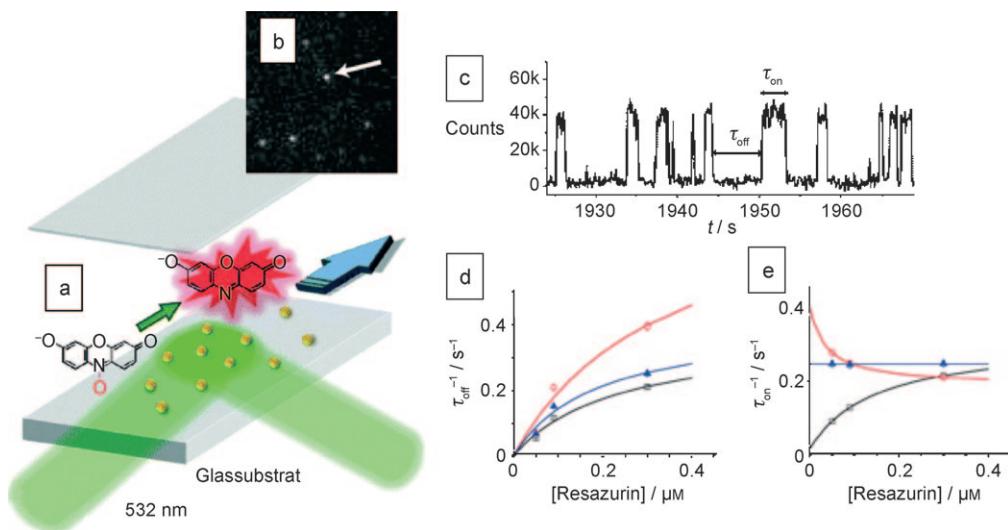


Abbildung 27. Detektion einzelner Reaktionsereignisse an katalytischen Au-Nanopartikeln. a) Aufbau für ein Experiment mit Fluoreszenzmikroskopie bei interner Totalreflexion. b) Typische Aufnahme von fluoreszierenden Produkten während der Katalyse (100 ms Aufnahmedauer pro Einzelbild). Die Pixelgröße ist ca. 270 nm. c) Ein Ausschnitt aus der Fluoreszenztrajektorie des in (b) mit einem Pfeil markierten Fluoreszenzpunkts (0.05 M Resazurin, 1 mM NH_2OH). d) Abhängigkeit von $\langle \tau_{\text{off}} \rangle^{-1}$ von der Resazurinkonzentration. e) Abhängigkeit von $\langle \tau_{\text{on}} \rangle^{-1}$ von der Resazurinkonzentration. Die roten, blauen und schwarzen Kurven entsprechen drei exemplarischen Au-Nanopartikeln. Wiedergabe nach Lit. [62], Copyright Nature Publishing Group, 2008, und Royal Society of Chemistry, 2009.

und $\langle\tau_{\text{on}}\rangle^{-1}$ -Werte geben daher die zeitgemittelten Einzelpartikelgeschwindigkeiten der Produktbildung bzw. Produktdissoziation wieder. Mittelt man die τ_{off}^{-1} -Werte (die Geschwindigkeit der katalytischen Produktbildung) über die Trajektorien vieler Goldnanopartikel, so ergibt sich erwartungsgemäß für $\langle\tau_{\text{off}}\rangle^{-1}$ eine Abhängigkeit von der Resazurinkonzentration [S], und zwar in Form einer Sättigungs-kinetik. Interessanterweise hängt $\langle\tau_{\text{on}}\rangle^{-1}$ (die Geschwindigkeit der Produktdissoziation) auf andere Weise von [S] ab, was darauf hinweist, dass das Substrat an der Produktdissoziation beteiligt ist.

Die Abhängigkeit von $\langle\tau_{\text{off}}\rangle^{-1}$ von [S] kann durch einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben werden. Demnach ist der katalytischen Umwandlung des Substrats zum Produkt an einem Nanopartikel ein schnelles Adsorptionsgleichgewicht des Substrats vorgelagert. Allerdings zeigen die $\langle\tau_{\text{off}}\rangle^{-1}$ -Werte einzelner Nanopartikel spezifische Sättigungswerte und Anfangssteigungen (Abbildung 27d). Die $\langle\tau_{\text{on}}\rangle^{-1}$ -Werte einzelner Nanopartikel zeigen sogar drei unterschiedliche Arten von [S]-Abhängigkeit (Abbildung 27e). Bei genauerer Betrachtung ergeben 66 % der Goldnanopartikel einen asymptotischen Anstieg mit steigendem [S], gleichbedeutend damit, dass diese Nanopartikel den substratunterstützten Dissoziationsweg bevorzugen. 19 % der Goldnanopartikel ergeben eine asymptotische Abnahme von $\langle\tau_{\text{on}}\rangle^{-1}$ mit steigendem [S]; diese Nanopartikel bevorzugen den Weg der direkten Dissoziation. Für die restlichen 15 % der Nanopartikel bleibt $\langle\tau_{\text{on}}\rangle^{-1}$ konstant. Es liegen also drei Dissoziationswege mit jeweils spezifischer Reaktionskinetik vor, was die Heterogenität des Katalyseprozesses widerspiegelt.

In einer anderen Einzelmolekülstudie untersuchten Naito et al. die photokatalytische Aktivität von porösen TiO_2 -Nanoröhren durch Zählen einzelner OH-Radikale mithilfe einer spezifischen Fluoreszenzsonde.^[63] Der experimentelle Aufbau beruhte ebenfalls auf einer TIRFM-Messung. Die TiO_2 -Nanoröhren wiesen lineare Makroporen mit Mesoporen zwischen den Anatas-Nanopartikeln auf. Die photokatalytische Aktivität der porösen Struktur wurde anhand der Bildung von Hydroxylradikalen ($^{\bullet}\text{OH}$) mithilfe von APF (Schema 2) detektiert. In der photokatalytischen Reaktion wird das $^{\bullet}\text{OH}$ -Radikal durch Reduktion und/oder photochemische Zersetzung von H_2O_2 gebildet, das durch die Reduktion von O_2 durch das Leitungsband und/oder vom TiO_2 eingefangene Elektronen entsteht. Die TiO_2 -Nanoröhre wird in der Reaktionskammer platziert und mit UV-Licht bestrahlt. Mit einem Ar^+ -Laser erzeugtes Evaneszenzlicht (488 nm) dient zur Anregung von Fluorescein (Schema 2), das katalytisch aus APF gebildet wird. Durch den zeitlich und räumlich aufgelösten Nachweis der photokatalytisch erzeugten Fluoresceinmoleküle ließ sich eindeutig aufzeigen, dass der Transport der Reagentien im Poresystem eng mit der photokatalytischen Aktivität verbunden ist. Darüber hinaus konnte die heterogene räumliche Verteilung der Reaktionszentren in einer isolierten TiO_2 -Nanoröhre demonstriert werden.

2.4.4 Chemische Kartierung des Fischer-Tropsch-Verfahrens auf der Nanoskala mit Rastertransmissionsröntgenmikroskopie

De Smit et al. verwendeten STXM, um die Phasenänderungen in einem Fischer-Tropsch-Katalysator zu untersuchen und die in der Katalysereaktion entstehenden Kohlenstoffspezies mit räumlicher Auflösung nachzuweisen und chemisch zu identifizieren.^[64] Die Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) verwandelt in einer Oberflächenpolymerisation Synthesegas, d. h. ein Gemisch von CO und H_2 , in Kohlenwasserstoffe. Der in dieser Studie untersuchte Katalysator bestand aus in SiO_2 dispergiertem Fe-Oxid mit Cu-Oxid und K-Oxid als Promotoren. Das Hauptproblem bei der Verwendung von In-situ-STXM ist die starke Abschwächung der weichen Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Materie. Um diesen Effekt zu minimieren, wurde ein spezieller Nancoreaktor eingesetzt, der ursprünglich für In-situ-TEM-Experimente entwickelt worden war.^[65] Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 28a dargestellt. Der Reaktor besteht aus einer Reaktionskammer, in der mikrometergroße Strömungskanäle verlaufen. Zwei SiN_x -Fenster trennen den Reaktor von der Umgebung. Die Fenster werden auf eine Dicke von 10 nm heruntergeätzt, um eine möglichst hohe Transmission der Röntgenstrahlung zu gewährleisten. Geheizt wird mit einer Pt-Spirale, die in eines der Fenster eingearbeitet ist. Der Reaktor ist über einen Adapter auf ein steuerbares Gestell montiert, das die Probe nanometergenau in den Röntgenstrahl fahren kann. Mit dieser Technik gelang die Aufnahme von STXM-Bildern in Schrittgrößen von $35 \times 35 \text{ nm}^2$.

Abbildung 28b–e zeigt 2D-STXM-Diagramme des FTS-Katalysators nach Kalzinierung, nach Reduktion in H_2 bei 350 °C und während der CO-Hydrierung bei 250 °C, wobei die C-K-, O-K-, Fe-L₂- und Fe-L₃-Kanten aufgezeichnet wurden. Mit diesem Messverfahren war es möglich, die vorliegenden Fe- und C-Phasen auf der Nanometerskala präzise zu identifizieren. Aus der Abbildung 28b wurde gefolgt, dass der ursprünglich eingesetzte FTS-Katalysator die Fe-Phase überwiegend in Form von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ enthält. Nach 2 h in Gegenwart von H_2 bei 350 °C hat sich die Zusammensetzung des Katalysatormaterials beträchtlich verändert. Das 2D-Diagramm in Abbildung 28c belegt, dass das Fe_2O_3 vollständig in ein Gemisch aus anderen Fe-Oxiden und metallischem Fe umgewandelt wurde. Insbesondere wurde gefunden, dass Bereiche, die ursprünglich Fe_2O_3 aufwiesen, nun wechselnde Mengen an Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 und Fe^0 enthielten. Während der folgenden FTS-Reaktion im Synthesegas wird die Fe_3O_4 -Phase weiter in Fe^0 und Fe_2SiO_4 umgewandelt. Abbildung 28d zeigt das STXM-Diagramm des untersuchten Bereichs nach 4 h Reaktionszeit. Eine quantitative Analyse der Fe-L₂- und Fe-L₃-Kantenspektren im quadratischen Ausschnitt 1 ergibt eine Zusammensetzung der Katalysatorphase von 20 % Fe^0 , 75 % Fe_2SiO_4 und 5 % Fe_3O_4 . Der Ausschnitt 2 hat dagegen eine Zusammensetzung von ungefähr 40 % Fe^0 , 50 % Fe_2SiO_4 und 10 % Fe_3O_4 . Interessanterweise ermöglicht die Methode auch die Charakterisierung der Kohlenstoffspezies auf der Nanoskala über ihre C-Kante. Abbildung 28e zeigt, dass die Fe-Phase in eine Fe-Carbid-Phase umgewandelt wird. Interessanterweise werden im Bereich mit

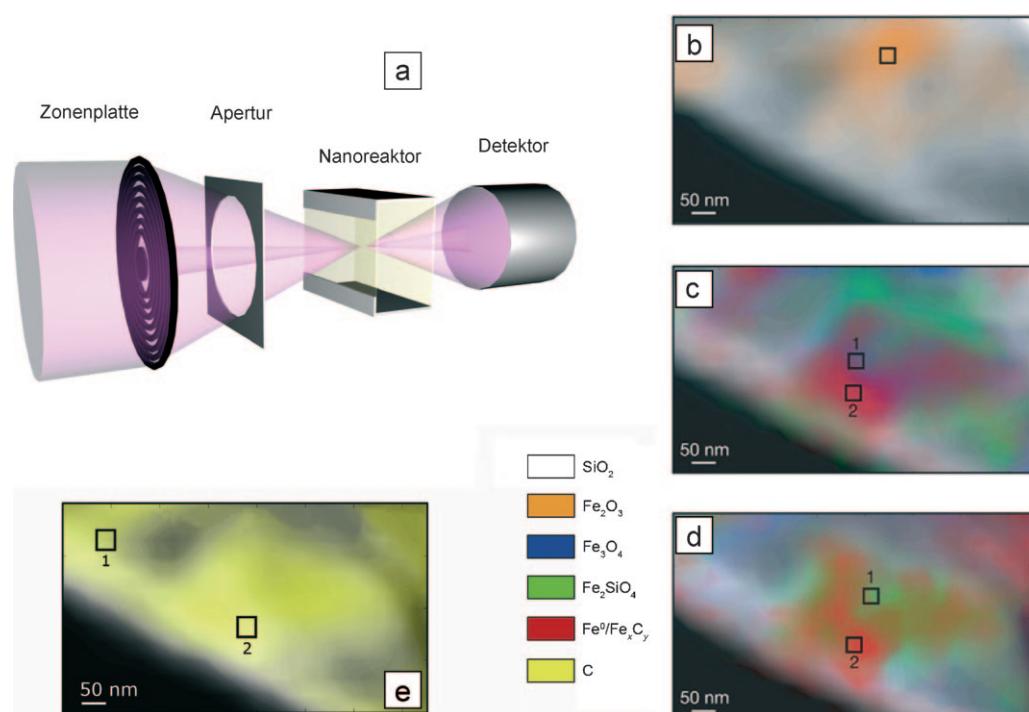


Abbildung 28. a) Experimentelles Prinzip der Rastertransmissionsröntgenmikroskopie (STXM) für die In-situ-Untersuchung eines Fe-basierten Katalysatorpartikels für die Fischer-Tropsch-Reaktion. b-e) 2D-STXM-Diagramm eines 400×750 nm² großen Bereichs: b) vor Beginn der Reaktion bei Raumtemperatur in He, c) nach 2 h in Gegenwart von H₂ bei 350°C, d) nach 4 h in Gegenwart von Synthesegas bei 250°C, e) nach 4 h in Gegenwart von Synthesegas bei 250°C. Das Diagramm zeigt die überlagerten Verteilungen der Kohlenstoff- und Fe-Spezies. Wiedergabe nach Lit. [64], Copyright Nature Publishing Group, 2008.

weniger Fe (Bereich 1) Kohlenstoffablagerungen mit sp³-armer Hybridisierung beobachtet, die auf die Bildung von FTS-Produkten hinweisen. Das Vorliegen von C-Spezies in Fe-armen Bereichen deutet darauf hin, dass das Trägermaterial an einem „Spillover“ von Kohlenwasserstoffspezies vom ak-

tiven Metall zum Träger beteiligt sein könnte und so die Blockade der aktiven Zentren des Katalysatormaterials verhindert.

In einer ähnlichen Studie verglichen De Smit et al.^[66] das per STXM ermittelte Reduktionsverhalten eines FTS-Katalysators auf Fe-Basis mit den gemittelten Oxidationszuständen, wie sie mit dem makroskopischen Messverfahren der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) erhalten wurden. Abbildung 29 zeigt die 2D-STXM-Diagramme eines FTS-Katalysatorpartikels, die in situ bei steigenden Reduktionstemperaturen in einem H₂-Strom gemessen wurden. Der gemittelte Oxidationszustand von Fe kann durch Summierung der Einzelbeiträge aller 35×35 nm² großen Pixel berechnet werden. Die Zahlen lassen sich direkt mit den per TPR gemessenen Oxidationszuständen vergleichen, und man findet eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Dieses Ergebnis demonstriert, dass es mit In-situ-STXM möglich ist, Unterschiede im Redoxverhalten eines Katalysatormaterials auf der Nanoskala aufzudecken, dass diese komplizierten Differenzen aber stets mit dem makroskopischen Verhalten des Katalysatormaterials in Einklang zu bringen sind.

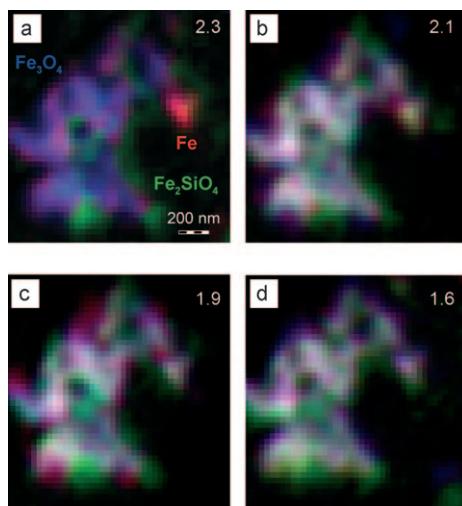


Abbildung 29. 2D-STXM-Bilder eines Fe-basierten Katalysatorpartikels für die Fischer-Tropsch-Reaktion. Die Bilder zeigen die räumliche Verteilung der unterschiedlichen Fe-Spezies in 1 bar H₂ bei a) 250°C, b) 300°C, c) 350°C und d) 450°C. Die Pixelgröße beträgt 35×35 nm². Die gemittelten Oxidationsstufen des gesamten Katalysatorpartikels sind jeweils oben rechts angegeben. Wiedergabe aus Lit. [66].

3. Ausblick

Die oben diskutierten Fallbeispiele veranschaulichen das enorme Potenzial, das die Analyse dynamischer Vorgänge und räumlicher Heterogenitäten in katalytischen Festkörpern in sich birgt. Da sich das Forschungsgebiet noch in den An-

fängen befindet, sind noch viele Entwicklungen zu erwarten. Ich persönlich glaube, dass vor allem in den drei nachfolgend geschilderten Bereichen entscheidende Durchbrüche erzielt werden.

3.1. Mikroskopie markierter Proben und markierungslose Mikroskopie

Eines der Ziele in der heterogenen Katalyse ist die Aufklärung von Reaktionswegen. Dies erfordert die sichere Identifizierung von Reaktanten, möglichen Zwischenstufen und Produktmolekülen einer katalytischen Umwandlung. Als außerordentlich zuverlässige Methoden für die Identifizierung und Quantifizierung von Molekülen haben sich optische (UV/Vis- und Fluoreszenz-), Schwingungs- (IR- und Raman-) und NMR-spektroskopische Messungen sowie Kombinationen dieser Verfahren bewährt. Jede dieser Techniken kann auch in einer mikroskopischen Weise eingesetzt werden. Daneben sind chemisch und zeitlich auflösende Verfahren gleichermaßen von Bedeutung. Hier stellt die optische Spektroskopie die empfindlichsten Methoden bereit, ihre Anwendung erfordert jedoch spezifische Testreaktionen und die Verwendung von Markermolekülen, die dann durch UV/Vis- oder Fluoreszenzmikroskopie im katalytischen Festkörper sichtbar gemacht werden, vorzugsweise in 3D. Eine Vielzahl solcher Fluoreszenzsonden und molekularer Markierungen werden vor allem in der Biologie und den Lebenswissenschaften bereits eingesetzt. Wie wir anhand etlicher Beispiele in diesem Aufsatz gesehen haben, findet die Mikroskopie markierter Proben langsam aber sicher ihren Weg in die chemische Bildgebung von heterogenen Katalysatoren. Ein klarer Vorteil dieser Methodik ist das ausgeprägte optische Verhalten spezifischer Testreaktionen, das in manchen Fällen sogar Einzelmolekülnachweise ermöglicht. Infolgedessen wird die weitere Entwicklung und Anwendung von Fluoreszenzsonden, einschließlich der Möglichkeit der 3D-Tomographie (z.B. durch konfokale Mikroskopie) und der Einzelmoleküldetektion, die Fluoreszenzmikroskopie zu einer leistungsfähigen und breit einsetzbaren Bildgebungs-methode für die heterogene Katalyse machen.^[67] Die meisten der bisher entwickelten Testreaktionen sind Säure-Base-Reaktionen, und deshalb besteht ein deutlicher Bedarf an vielseitigeren optischen Markern. So ist es möglich, die Größe des optischen Markers so zu wählen, dass bestimmte Mikro- und Mesoporen selektiv angesteuert werden können, während zu kleine Poren für die Marker unzugänglich bleiben. Die größenverschiedenen Marker könnte man so derivatisieren, dass sie spezifische Reaktivitäten und Selektivitäten erhalten. Damit wäre man in der Lage, Säure-Base- und Redoxeigenschaften im Innern katalytischer Festkörper aufzuklären.

Bei allen Vorteilen, die mit der Verwendung optischer Marker verbunden sind, wird auch intensiv nach markerfreien Methoden gesucht, um Reaktanten und Reaktionsprodukte unter möglichst realen Prozessbedingungen in 2D oder 3D aufzzeichnen zu können. Infrarotabsorption und Raman-Streuung sind für solche Vorhaben ideal geeignet, weil sie die Möglichkeit bieten, charakteristische Schwingungen chemischer Bindungen und ganzer funktioneller Gruppen direkt zu

messen. Ein weiterer Vorteil ist, dass bekannte molekulare Sonden wie CO, NO und Pyridin bereits für IR-spektroskopische Methoden genutzt wurden, um z.B. die Eigenschaften von Säurezentren und trägerfixierten Metallnanopartikeln zu ermitteln. Die räumliche Auflösung der IR-Mikroskopie ist zwar beschränkt, kann aber durch Verwendung von Synchrotron-IR in Verbindung mit FPA-Detektoren deutlich erhöht werden.^[68] Auf der anderen Seite verfügt die spontane Raman-Mikroskopie über eine ähnlich gute räumliche Auflösung wie die Fluoreszenzmikroskopie, ist aber relativ unempfindlich und auch langsam. Die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) bietet hier jedoch deutlich verbesserte Empfindlichkeiten. Es war sogar möglich, SERS-Messungen an einzelnen Farbstoffmolekülen an Ag-Kolloiden vorzunehmen.^[69] Ein Beispiel für die Anwendung von In-situ-SERS ist die Untersuchung der Citratoxidation an Ag-Nanopartikeln.^[70] Eine weitere Raman-Methode ist die CARS-Mikroskopie (kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung),^[71] bei der zeitlich und räumlich überlappende Anregungs- und Stokes-Pulse scharf auf die Probe fokussiert werden, wodurch das Signal in einem sehr kleinen Volumen erzeugt wird. Die Methode ist weitaus empfindlicher als die spontane Raman-Mikroskopie. Ein erstes vielversprechendes Beispiel für die Anwendung der CARS-Mikroskopie in der Katalyse wurde von Schäfer et al. beschrieben.^[72] Hierbei gelang es, die Konzentrationsprofile für die Protonentransferreaktion zwischen Pyrrolidin und Essigsäure mit einer 3D-Auflösung im Submikrometerbereich zu quantifizieren. Ein Nachteil der CARS-Mikroskopie ist das Auftreten nichtresonanter Hintergrundsignale, die die Signalzuordnung und Interpretation der Tomogramme erschweren und die Nachweisempfindlichkeit einschränken. Eine vielversprechende Alternative zur CARS-Mikroskopie ist die stimulierte Raman-Streuung (SRS), eine 3D-Mehrphotonenschwingungstomographie-technik. In jüngsten Studien zur biomedizinischen Bildgebung wurden die Stärken dieser Methode demonstriert.^[73]

3.2. Optische In-situ-Tomographie auf der Nanoskala

Für die Zukunft stehen technische Entwicklungen in Aussicht, die räumlich-laterale Auflösung unterhalb der Beugungsgrenze des Lichts (etwa 250 nm für UV/Vis; Tabelle 1) sowie Verfahren der Einzelmolekülbildgebung ermöglichen werden. Um etwa die Signale zweier identischer fluoreszierender Moleküle im Abstand von nur wenigen Nanometern auseinanderhalten zu können, muss der experimentelle Aufbau gewährleisten, dass die Moleküle nicht simultan mit den gleichen Emissionseigenschaften emittieren. In den letzten 10 Jahren sind etliche experimentelle Ansätze speziell für Anwendungen in den Lebenswissenschaften entwickelt worden, die solchen Anforderungen gerecht werden und laterale Auflösungen von 20–50 nm ermöglichen. Beispiele sind die von Hell und Mitarbeitern entwickelte STED-Technik (stimulated emission depletion)^[74] sowie FPALM (fluorescence photoactivated localization microscopy)^[75] und STORM (stochastic optical reconstruction microscopy).^[76] Diese Techniken bieten extrem gute 2D-Auflösungen, allerdings wäre es wünschenswert, auch eine dritte Dimension

hochauflösend darstellen zu können. Die konfokale Mikroskopie liefert axiale Auflösungen von ca. 500 nm,^[77] die mit Hilfe von 4Pi- und I⁵M-Mikroskopie^[78] weiter auf ca. 100 nm gesenkt werden können. Eine Kombination von STED und 4Pi-Geometrie erreichte eine axiale Auflösung von 30–50 nm,^[79] und ein kürzlich entwickeltes 3D-STORM-Verfahren kann die axiale und laterale Position einzelner fluoreszierender Moleküle nanometergenau bestimmen.^[80] Es ist zu erwarten, dass die Einführung dieser leistungsfähigen fluoreszenzmikroskopischen Verfahren in das Gebiet der heterogenen Katalyse tiefe Einblicke in die Porenarchitektur und Reaktionsmechanismen komplexer katalytischer Festkörper ermöglichen wird.

Ein ähnlicher Trend hin zu besseren 2D- und 3D-Auflösungen zeichnet sich im Bereich der Röntgenmikroskopie ab, die die „Lücke der räumlichen Auflösung“ zwischen der optischen und der Elektronenmikroskopie füllt. Zwar ist die Herstellung hochauflösender Röntgenlinsen noch eine technische Herausforderung, doch es steht zu erwarten, dass die Katalysewissenschaften in den kommenden Jahren von instrumentellen Fortschritten im Bereich der Röntgenmikroskopie profitieren werden. Röntgenstrahlen haben eine sehr kurze Wellenlänge und sind deshalb ideal geeignet, um hohe räumliche Auflösungen zu erzielen. Zum Beispiel beträgt die räumliche Auflösung der Röntgenbildgebung an der C1s-Kante 4 nm.^[81] Darüber hinaus ermöglicht die Röntgentomographie eine zerstörungs- und markerfreie Bildgebung von katalytischen Festkörpern. Ein erstes ermutigendes Beispiel für die Anwendung von Computermikrotomographie und Mikroröntgenfluoreszenz zur Untersuchung katalytischer Festkörper wurde von Jones et al. vorgestellt.^[82] Es gibt derzeit zwei Arten von Röntgentomographen, die für Studien auf der Nanoskala tauglich sind:^[83] Mikroskope, die optische Vorrichtungen wie Zonenlinsen benötigen, und solche, die ohne fokussierende Optik auskommen. Zur ersten Klasse gehören das Vollfeldtransmissionsröntgenmikroskop (TXM) und das Rastertransmissionsröntgenmikroskop (STXM). In der zweiten Klasse unterscheidet man linsenlose Projektionsmikroskope (PIM; projection imaging microscope) und Beugungsmikroskope (DIM; diffraction imaging microscope). Am einfachsten in der Anwendung ist das TXM, das sehr schnelle Einzelbildaufnahmen ermöglicht, wenngleich Strahlenschäden zum Problem werden können. Derzeit sind Auflösungen unter 15 nm erreichbar,^[84] und weitere Verbesserungen der Optiken stehen in Aussicht.^[85] Höhere räumliche Auflösungen lassen sich auch durch Kombination von Röntgenbeugung mit STXM erreichen, wie Thibault et al.^[86] kürzlich zeigen konnten. Die in dieser Studie entwickelte STXM-Technik erreichte eine räumliche Auflösung von 10 nm, indem man zur Erstellung der STXM-Bilder winkelauflöste Beugungsmuster anstelle der vollständigen Beugungsmuster verwendete.

3.3. Korrelationsmikroskopie

Es ist naturgemäß von Vorteil, Katalysatoren aus verschiedenenartigen Perspektiven mit mehr als einer Technik zu analysieren. In den letzten Jahren wurden etliche Ansätze

entwickelt, um mehrere Spektroskopiemethoden in einem einzigen Gerät zu integrieren, wodurch die korrelative spektroskopische Untersuchung eines Katalysators unter identischen Bedingungen und ohne den Transfer der Probe möglich wird.^[87] Beispiele für solche kombinierten Ansätze sind XRD/XAFS,^[88] ESR/UV-Vis,^[89] Raman/UV-Vis,^[90] NMR/UV-Vis,^[91] Raman/IR,^[92] XAFS/IR,^[93] IR/UV-Vis,^[94] XAFS/Raman/UV-Vis,^[95] ESR/UV-Vis/Raman^[96] und XAFS/SAXS/WAXS/UV-Vis/Raman.^[97] Korrelierte Verfahren haben nicht nur den Vorteil, dass sie komplementäre strukturelle, elektronische und kinetische Informationen über einen katalytischen Prozess liefern, sie bieten außerdem die Möglichkeit, die Verlässlichkeit der Messungen per Gegenprobe von zwei oder mehr Sätzen spektroskopischer Daten zu prüfen. Dieser letzte Punkt ist vor allem dann wichtig, wenn mit Lasern oder Synchrotronstrahlung gearbeitet wird. Bei High-Flux-Synchrotronquellen der dritten Generation besteht beispielsweise die Gefahr, dass röntgeninduzierte lokale Heizeffekte oder Probenabbau und Reduktionsphänomene die Verlässlichkeit der Messungen massiv beeinträchtigen.^[98]

Idealerweise beruhen die verschiedenen mikroskopischen Methoden, die in einem Korrelationsexperiment eingesetzt werden, auf der gleichen Vorgehensweise. Naheliegende Kombinationen ergeben sich aus optischen Methoden, z. B. IR/Raman, UV-Vis/Raman und UV-Vis/Fluoreszenzmikroskopie. Einige solcher Geräte sind bereits kommerziell erhältlich oder in der letzten Entwicklungsphase. Kombinationen anderer Mikroskopietechniken, die für andere Anwendungsfelder bereits verfügbar sind, könnten ebenfalls ihren Weg in das Gebiet der heterogenen Katalyse finden. Ein solcher Aufbau, die Kombination von konfokaler Fluoreszenzmikroskopie mit der NMR-Mikroskopie, wurde von Majors et al. entwickelt.^[99] Ein anderes Beispiel ist die Kombination von Fluoreszenzmikroskopie mit Transmissionsselektronenmikroskopie. Die TEM ermöglicht detaillierte Strukturstudien von Katalysatormaterialien mit Nanometer- oder Ångström-Auflösung. Allerdings ist die Rasterung vollständiger TEM-Gitter aufgrund der hohen räumlichen Auflösung der TEM extrem zeitaufwändig. Um dieses Problem zu überwinden, hat man daher Anstrengungen zur Entwicklung von Bildgebungsmethoden unternommen, die TEM-Messungen mit Fluoreszenz-^[100] oder Raman-Mikroskopie^[101] kombinieren. Im Fall der Fluoreszenzmikroskopie kamen bisher meist zwei separate Versuchsaufbauten zum Einsatz.^[104] Zuerst wird die Fluoreszenzmikroskopie eingesetzt, um Bereiche von Interesse zu identifizieren, als zweites wird dann im TEM-Experiment die Feinstruktur der Probe kartiert. Natürlich ist es mühsam, solche Experimente mit zweier separater Instrumente auszuführen, und das Hauptproblem besteht darin, die fluoreszenzmikroskopisch identifizierte Region im TEM-Bild exakt zu bestimmen. Das Verfahren ist zeitaufwändig und fehleranfällig, selbst wenn mit beiden Techniken detektierbare Marker verwendet werden. Darüber hinaus erfordert das Überführen der Probe vom Fluoreszenzmikroskop zum TEM zusätzliche Arbeitsschritte, die die Probe beeinträchtigen können. Viele ausgeklügelte Protokolle wurden daher vorgeschlagen, um die Erfolgsquote korrelativer Mikroskopietechniken zu erhöhen. Eine neuere Entwicklung war die Integration eines Laser-

Rasterfluoreszenzmikroskops in ein TEM-Mikroskop.^[102] Mit diesem Ansatz wird die Suche nach Bereichen von Interesse stark vereinfacht, und der Zeitaufwand des Experiments ist deutlich geringer. Man kann prognostizieren, dass diese und künftige korrelative Methoden neue Einblicke in die heterogene Katalyse gewähren.

Ein letztes vielversprechendes Gebiet der Korrelationsmikroskopie ist die Kombination von Rasterkraftmikroskopie (AFM)^[103] mit optischen Techniken wie Fluoreszenz-, Infrarot- und Raman-Techniken. Besonders interessant ist die optische Rasternahfeldmikroskopie (SNOM), die räumliche Auflösungen unter 100 nm ergibt und deshalb als echte nanoskopische Methode betrachtet werden kann.^[104] AFM-Methoden wurden bereits erfolgreich im Feld der heterogenen Katalyse eingesetzt, z.B. zur Untersuchung der Oberflächentopographie von mikroporösen Materialien wie Zeolithen und zur Charakterisierung von FCC-Katalysatoren (fluid catalytic cracking).^[105] Kommerzielle Instrumente, die SNOM mit der Raman- und/oder Fluoreszenzmikroskopie koppeln, sind bereits verfügbar, und über ihre Anwendung in Studien katalytischer Festkörper unter In-situ-Bedingungen wird sicher bald berichtet werden. Ein erster Versuch in diese Richtung wurde von Fokas und Deckert unternommen, die SERS-Effekte von Benzol auf Ag/Pd-Substraten unter nichtreaktiven Bedingungen untersuchten.^[106] Ein weiterer Ansatz ist die spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie (TERS), die räumliche Auflösungen von 15 nm ermöglicht und einzelne Moleküle auf wohldefinierten Oberflächen detektieren kann.^[107] Andere interessante Nahfeldtechniken sind die Rasternahfeldinfrarotmikroskopie (SNIM)^[108] und die Terahertz-Nahfeldmikroskopie.^[109] SNIM kann als markerfreie Technik verwendet werden und lokale Infrarotspektren mit einer räumlichen Auflösung von nur 30 nm messen.

B.M.W. dankt der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO-CW: Van der Leeuw, VICI und TOP), dem Advanced Chemical Technology for Sustainability Program (ACTS-ASPECT), Top Research School Combination Catalysis (NRSC-Catalysis), Albemarle Catalysts, Toyota, Dow Chemicals, BASF, Total, SK Energy und Shell für finanzielle Unterstützung. Dieser Aufsatz ist den vielen Doktoranden, Postdoktoranden und Mitarbeitern an der Universität Utrecht für ihre Beiträge zum Gebiet der räumlich und zeitlich auflösenden In-situ-Spektroskopie gewidmet.

Ein eingegangen am 19. Januar 2009

Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim

- [1] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [2] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [3] H. F. Rase, *Handbook of Commercial Catalysts*, CRC, New York, 2000.
- [4] *Supported Metals in Catalysis* (Hrsg.: J. A. Anderson, M. Fernandez Garcia), Imperial College Press, London, 2005.

- [5] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
- [6] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis, An Introduction*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, 2007.
- [7] Ein typisches Beispiel für einen heterogenen Katalysator, der verschiedenste Arten von aktiven Zentren mit jeweils spezifischer Reaktivität enthält, ist der Cr/SiO₂-Katalysator von Phillips, der für rund 40% der weltweiten Produktion von High-Density- und linearem Low-Density-Polyethylen (HDPE und LLDPE) eingesetzt wird. Dieser Katalysator enthält zahlreiche Cr²⁺- und Cr³⁺-Spezies mit diversen Koordinationsmustern und entsprechend unterschiedlichen Polymerisationsaktivitäten. Die Verteilung dieser Spezies kann durch chemische oder thermische Behandlung beeinflusst werden. Einzelheiten hierzu: B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, R. A. Schoonheydt, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3327; B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Catal. Today* **1999**, 51, 215; E. Groppe, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 115; C. N. Nenu, E. Groppe, C. Lamberti, A. M. Beale, T. Visser, A. Zecchina, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1465.
- [8] Zur In-situ-Spektroskopie von katalytischen Festkörpern liegen bislang zwei Bücher vor: *In-situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: J. F. Haw), Wiley-VCH, Weinheim, 2002; *In-Situ Spectroscopy of Catalysts* (Hrsg.: B. M. Weckhuysen), American Scientific Publishers, 2004.
- [9] Mehrere Aufsätze befassen sich mit der In-situ-Spektroskopie von katalytischen Festkörpern mithilfe von Punktmessungen: B. M. Weckhuysen, *Chem. Commun.* **2002**, 97; B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4351; M. Hunger, J. Weitkamp, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2954; M. A. Banares, *Catal. Today* **2005**, 100, 71; C. Lamberti, E. Groppe, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, *Adv. Catal.* **2007**, 51, 1; P. C. Stair, *Adv. Catal.* **2007**, 51, 75; J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, G. Sankar, *Chem. Commun.* **2002**, 2921; J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3588; H. Topsøe, J. *Catal.* **2003**, 216, 155.
- [10] Beispiele für die Entwicklung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen im Bereich der Metallkatalyse: M. Tada, Y. Akatsuka, Y. Yang, T. Sasaki, M. Kinoshita, K. Motokura, Y. Iwasawa, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9252; M. Tada, Y. Iwasawa, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2702; T. Yamamoto, A. Suzuki, Y. Nagai, T. Tanabe, F. Dong, Y. Inada, M. Nomura, M. Tada, Y. Iwasawa, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9253; M. Tada, R. Coquet, J. Yoshida, M. Kinoshita, Y. Iwasawa, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7220; J. Singh, E. M. C. Alayon, M. Tromp, O. V. Safonova, P. Glatzel, M. Nachtegaal, R. Frahm, J. A. van Bokhoven, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9260; E. Bus, D. E. Ramaker, J. A. van Bokhoven, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8094; J. A. van Bokhoven, C. Louis, J. T. Miller, M. Tromp, O. V. Safonova, P. Glatzel, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4651; F. C. Meunier, A. Goguet, S. Shekhtman, D. Rooney, H. Daly, *Appl. Catal. A* **2008**, 340, 196; F. C. Meunier, A. Goguet, C. Hardacre, R. Burch, D. Thompsett, *J. Catal.* **2007**, 252, 18; F. C. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* **2007**, 247, 277; J. M. Thomas, R. Raja, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 708; J. M. Thomas, R. Raja, D. W. Lewis, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6614; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6456.
- [11] Beispiele für die Entwicklung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen im Bereich der Metalloxidkatalyse: M. V. Martinez-Huerta, G. Deo, J. L. G. Fierro, M. A. Banares, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11441; H. Si-Ahmed, M. Calatayud, C. Minot, E. L.

- Diz, A. E. Lewandowska, M. A. Banares, *Catal. Today* **2007**, 126, 96; M. V. Martinez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, M. A. Banares, *Catal. Today* **2006**, 118, 279; M. A. Banares, S. J. Khatib, *Catal. Today* **2004**, 96, 251; C. L. Zhao, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11363; T. Kim, A. Burrows, C. J. Kiely, I. E. Wachs, *J. Catal.* **2007**, 246, 370; H. J. Tian, E. I. Ross, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 9593; I. E. Wachs, *Catal. Today* **2005**, 100, 79; I. E. Wachs, Y. Chen, J. M. Jehng, L. E. Briand, T. Tanaka, *Catal. Today* **2003**, 78, 13; S. W. Yang, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8987; M. D. Argyle, K. D. Chen, C. Resini, C. Krebs, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2345; M. D. Argyle, K. D. Chen, C. Resini, C. Krebs, A. T. Bell, E. Iglesia, *Chem. Commun.* **2003**, 2082; E. Gropallo, C. Lamberti, F. Cesano, A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2453; S. Bordiga, S. Bertarione, A. Damin, C. Prestipino, G. Spoto, C. Lamberti, A. Zecchina, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 204, 527; Z. L. Wu, P. C. Stair, *J. Catal.* **2006**, 237, 220; Y. Zhang, A. T. Bell, *J. Catal.* **2008**, 255, 153; M. H. Groothaert, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7629; S. Bordiga, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 4854; G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3524; S. O. Lee, R. Raja, K. D. M. Harris, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, G. Sankar, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1520.
- [12] G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3524; J. Wolff, A. G. Papathanasiou, Y. Kevrekidis, H. H. Rotermund, G. Ertl, *Science* **2001**, 294, 134; C. Sachs, M. Hildebrand, S. Volkering, J. Wintterlin, G. Ertl, *Science* **2001**, 293, 1635; M. Kim, M. Bertram, M. Pollmann, A. van Oertzen, A. S. Mikhailov, H. H. Rotermund, G. Ertl, *Science* **2001**, 292, 1357.
- [13] Es muss betont werden, dass der Film die Realität nicht exakt widerspiegelt. Insbesondere verwendet die gezeigte Industrieanlage keine in Überkäfigen von Zeolith Y eingeschlossenen Pt-Sn-Nanopartikel, wie es der Film suggeriert, sondern einen Cr/Al₂O₃-Katalysator. Einzelheiten zum Houdry-Prozess der Alkandehydrierung finden sich bei: B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Catal. Today* **1999**, 51, 223. Der Film kann als Lehrmaterial für Katalysevorlesungen empfohlen werden. Bei entsprechender Verwendung bitten wir, auf den vorliegenden Aufsatz zu verweisen.
- [14] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12663; A. Zecchina, E. Gropallo, S. Bordiga, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2440.
- [15] N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **2007**, 316, 732; D. Feldheim, *Science* **2007**, 316, 699; Y. Xiong, B. J. Wiley, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7157.
- [16] H. Su, E. S. Yeung, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7422; H. Su, Y. Hou, R. S. Houk, G. L. Schrader, E. S. Yeung, *Anal. Chem.* **2001**, 73, 4434; H. Su, E. S. Yeung, *Appl. Spectrosc.* **2002**, 56, 1044; R. A. Potyrailo, J. P. Lemmon, T. K. Leib, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 4676; G. Li, D. Hu, G. Xia, J. M. White, C. Zhang, *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, 79, 074101; F. Aiouache, H. Oyama, K. Kitagawa, *AICHe J.* **2006**, 52, 1516; C. M. Snively, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach, *Catal. Today* **2001**, 67, 357; P. Kubanek, O. Busch, S. Thomson, H. W. Schmidt, F. Schüth, *J. Comb. Chem.* **2004**, 6, 420; O. M. Busch, W. Brijoux, S. Thomson, F. Schüth, *J. Catal.* **2004**, 222, 174; R. J. Hendershot, R. Vijay, B. J. Feist, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Meas. Sci. Technol.* **2005**, 16, 302.
- [17] E. H. L. Yuen, A. J. Sederman, L. F. Gladden, *Appl. Catal. A* **2002**, 232, 29; L. F. Gladden, M. D. Mantle, A. J. Sederman, *Adv. Catal.* **2006**, 50, 1.
- [18] I. V. Koptyug, A. A. Lysova, R. Z. Sagdeev, V. N. Parmon, *Catal. Today* **2007**, 126, 37; A. A. Lysova, I. V. Koptyug, A. V. Kulikov, V. A. Kirilov, R. Z. Sagdeev, V. N. Parmon, *Chem. Eng. J.* **2007**, 130, 101; I. V. Koptyug, A. A. Lysova, A. V. Kulikov, V. A. Kirilov, V. N. Parmon, R. Z. Sagdeev, *Appl. Catal. A* **2004**, 267, 143.
- [19] B. S. Akpa, M. D. Mantle, A. J. Sederman, L. F. Gladden, *Chem. Commun.* **2005**, 2741.
- [20] A. J. Sederman, M. D. Mantle, C. P. Dunckley, Z. Huang, L. F. Gladden, *Catal. Lett.* **2005**, 103, 1.
- [21] L. S. Bouchard, K. V. Kovtunov, S. R. Burt, M. S. Anwar, I. V. Koptyug, R. Z. Sagdeev, A. Pines, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4064.
- [22] L. S. Bouchard, S. R. Burt, M. S. Anwar, K. V. Kovtunov, I. V. Koptyug, A. Pines, *Science* **2008**, 319, 442.
- [23] J. D. Grunwaldt, S. Hannemann, C. G. Schroer, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8674.
- [24] S. Hannemann, J. D. Grunwaldt, N. van Vegt, A. Baiker, P. Boye, C. G. Schroer, *Catal. Today* **2007**, 126, 54.
- [25] J. D. Grunwaldt, B. Kimmerle, A. Baiker, P. Boye, C. G. Schroer, P. Glatzel, C. N. Borca, F. Beckmann, *Catal. Today* **2009**, DOI: 10.1016/j.cattod.2008.11.002.
- [26] A. Urakawa, N. Maeda, A. Baiker, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9256.
- [27] T. A. Nijhuis, S. J. Tinnemans, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59, 5487.
- [28] R. Morsch, J. Bolten, A. Bonnefont, K. Krischer, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 9548.
- [29] J. A. Bergwerff, L. G. A. van de Water, T. Visser, P. de Peinder, B. R. G. Leliveld, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4591.
- [30] T. Mang, B. Breitscheidel, P. Polanek, H. Knözinger, *Appl. Catal. A* **1993**, 106, 239.
- [31] J. A. Bergwerff, T. Visser, B. R. G. Leliveld, B. A. Rossenaar, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14548; J. A. Bergwerff, L. G. A. van de Water, A. A. Lysova, I. V. Koptyug, T. Visser, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2006**, 162, 175; J. A. Bergwerff, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Catal. Today* **2008**, 130, 117.
- [32] L. G. A. van de Water, J. A. Bergwerff, T. A. Nijhuis, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5024; L. G. A. van de Water, J. A. Bergwerff, B. R. G. Leliveld, B. M. Weckhuysen, K. P. de Jong, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 14513.
- [33] L. Espinosa Alonso, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 7201.
- [34] A. A. Lysova, I. V. Koptyug, R. Z. Sagdeev, V. N. Parmon, J. A. Bergwerff, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11916.
- [35] J. A. Bergwerff, A. A. Lysova, L. Espinosa Alonso, I. V. Koptyug, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7224.
- [36] J. A. Bergwerff, A. A. Lysova, L. Espinosa Alonso, I. V. Koptyug, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2363.
- [37] Die indirekte ¹H-MRI-Methode kann weiter verfeinert werden, indem man sich die Eigenschaft zunutze macht, dass in Poren von Katalysatorkörpern eingeschlossene Übergangsmetallkomplexe unterschiedlichen Relaxationszeiten haben. Ein jüngstes Beispiel wurde für Ni²⁺-Komplexe beschrieben: L. Espinosa-Alonso, A. A. Lysova, P. de Peinder, K. P. de Jong, I. V. Koptyug, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6525. Des Weiteren können Übergangsmetallionen durch EPR-Mikroskopie auch direkt detektiert werden. Im Feld der heterogenen Katalyse wurde diese Technik erstmals durch Zu et al. zur räumlichen Detektion von V⁴⁺ und Mo⁵⁺ in SiO₂-Katalysatorkörpern angewendet: Y. Zu, M. Furusawa, M. Ikeya, Y. Kera, K. Kuwata, *Chem. Lett.* **1991**, 293. Daneben gibt es zwei weitere Arbeiten zur Anwendung der EPR-Mikro-

- skopie auf katalytische Festkörper: O. E. Yakimchenko, E. N. Degtyarev, V. N. Parmon, Y. S. Lebedev, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2038; Z. Xiang, Y. Xu, *Appl. Magn. Reson.* **1997**, 12, 68.
- [38] L. G. A. van de Water, G. L. Bezemer, J. A. Bergwerff, M. Versluijs-Helder, B. M. Weckhuysen, K. P. de Jong, *J. Catal.* **2006**, 242, 287.
- [39] J. A. Bergwerff, M. Jansen, B. R. G. Leliveld, T. Visser, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* **2006**, 243, 292.
- [40] A. M. Beale, S. D. M. Jacques, J. A. Bergwerff, P. Barnes, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8988; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8832.
- [41] J. Kärger, P. Kortunov, S. Vasenkov, L. Heinke, D. B. Shah, R. A. Rakoczy, Y. Traa, J. Weitkamp, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7846.
- [42] D. Tzoulaki, L. Heinke, W. Schmidt, U. Wilczok, J. Kärger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4018; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3954.
- [43] P. Kortunov, S. Vasenkov, C. Chmelik, J. Kärger, D. M. Ruthven, J. Wloch, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3552.
- [44] O. Geier, S. Vasenkov, E. Lehmann, J. Kärger, U. Schemmert, R. A. Rakoczy, J. Weitkamp, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 10217.
- [45] M. B. J. Roeffaers, B. F. Sels, H. Uji-i, B. Blanpain, P. L'hoest, P. A. Jacobs, F. C. De Schryver, J. Hofkens, D. E. De Vos, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1706.
- [46] M. B. J. Roeffaers, R. Ameloot, A. J. Bons, W. Mortier, G. De Cremer, R. De Kloe, J. Hofkens, D. E. De Vos, B. F. Sels, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13516.
- [47] L. Karwacki, E. Stavitski, M. H. F. Kox, J. Kornatowski, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7228.
- [48] C. Seebacher, J. Rau, F. W. Deeg, C. Bräuchle, S. Altmaier, R. Jäger, P. Behrens, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1374.
- [49] M. B. J. Roeffaers, R. Ameloot, M. Baruah, H. Uji-i, M. Bulut, G. De Cremer, U. Müller, P. A. Jacobs, J. Hofkens, B. F. Sels, D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5763.
- [50] M. H. F. Kox, E. Stavitski, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3652.
- [51] E. Stavitski, M. H. F. Kox, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7057.
- [52] E. Stavitski, M. H. F. Kox, I. Swart, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3543; R. A. Schoonheydt, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9188.
- [53] E. Stavitski, M. R. Drury, D. A. M. de Winter, M. H. F. Kox, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5719; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5637.
- [54] M. H. F. Kox, E. Stavitski, J. C. Groen, J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1718.
- [55] D. Mores, E. Stavitski, M. H. F. Kox, J. Kornatowski, U. Olsbye, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11320.
- [56] A. Zürner, J. Kirstein, M. Döblinger, C. Bräuchle, T. Bein, *Nature* **2007**, 450, 705.
- [57] C. Jung, J. Kirstein, B. Platschek, T. Bein, M. Budde, I. Frank, K. Müllen, J. Michaelis, C. Bräuchle, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1638.
- [58] J. Kirstein, B. Platschek, C. Jung, R. Brown, T. Bein, C. Bräuchle, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 303.
- [59] T. Lebold, L. A. Mühlstein, J. Blechinger, M. Riederer, H. Amenitsch, R. Köhn, K. Peneva, K. Müllen, J. Michaelis, C. Bräuchle, T. Bein, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1661.
- [60] M. B. J. Roeffaers, B. F. Sels, H. Uji-i, F. C. De Schryver, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, J. Hofkens, *Nature* **2006**, 439, 572; B. M. Weckhuysen, *Nature* **2006**, 439, 548.
- [61] V. M. Martinez, G. De Cremer, M. B. J. Roeffaers, M. Sliwa, M. Baruah, D. E. De Vos, J. Hofkens, B. F. Sels, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13192.
- [62] W. Xu, J. S. Kong, Y. T. E. Yeh, P. Chen, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 992; W. Xu, J. S. Kong, P. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 2767.
- [63] K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 934.
- [64] E. De Smit, I. Swart, J. F. Creemer, G. H. Hoveling, M. K. Gilles, T. Tyliszczak, P. J. Kooyman, H. W. Zandbergen, C. Morin, B. M. Weckhuysen, F. M. F. De Groot, *Nature* **2008**, 456, 222; A. T. Bell, *Nature* **2008**, 456, 185; J. M. Thomas, J. C. Hernandez-Garrido, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3904.
- [65] J. F. Creemer, S. Helveg, G. H. Hoveling, S. Ullmann, A. M. Molenbroek, P. M. Sarro, H. W. Zandbergen, *Ultramicroscopy* **2008**, 108, 993.
- [66] E. De Smit, I. Swart, J. F. Creemer, C. Karunakaran, D. Berwistle, H. W. Zandbergen, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3632.
- [67] M. B. J. Roeffaers, G. De Cremer, H. Uji-i, B. Muls, B. F. Sels, P. A. Jacobs, F. C. De Schryver, D. E. De Vos, J. Hofkens, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 12603; M. B. J. Roeffaers, J. Hofkens, G. De Cremer, F. C. De Schryver, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, B. F. Sels, *Catal. Today* **2007**, 126, 44.
- [68] J. Susini, M. Cotte, K. Scheidt, O. Chubar, F. Polack, P. Dumas, *Synchrotron Radiat. News* **2007**, 20, 13; L. M. Miller, R. J. Smith, G. L. Carr, *Synchrotron Radiat. News* **2007**, 20, 25; P. Lasch, D. Naumann, *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.* **2006**, 1758, 814; L. H. Kidder, I. W. Levin, E. N. Lewis, V. D. Kleinman, E. J. Heilweil, *Opt. Lett.* **1997**, 22, 742; L. H. Kidder, V. F. Kalasinsky, J. L. Luke, I. W. Levin, E. N. Lewis, *Nat. Med.* **1997**, 3, 235.
- [69] L. Brus, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1742; S. M. Nie, S. R. Emery, *Science* **1997**, 275, 1102; K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1667.
- [70] H. Tada, J. Bronkema, A. T. Bell, *Catal. Lett.* **2003**, 92, 93. Die meisten Beispiele für SERS-Anwendungen im Bereich der Katalyse finden sich bei elektrochemischen Reaktionen in flüssiger Phase. Die Verwendung von SERS für Gasphasenreaktionen an festen Oberflächen ist dagegen selten.
- [71] A. Zumbusch, G. R. Holtom, X. S. Xie, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 4142; J. X. Cheng, X. S. Xie, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 827; L. Li, J. X. Cheng, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 1576; C. L. Evans, X. S. Xie, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, 1, 883.
- [72] D. Schäfer, J. A. Squier, J. Van Maarseveen, D. Bonn, M. Bonn, M. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11592.
- [73] C. W. Freudiger, W. Min, B. G. Saar, S. Lu, G. R. Holtom, C. He, J. C. Tsai, J. X. Kang, X. S. Xie, *Science* **2008**, 322, 1857.
- [74] S. W. Hell, *Opt. Lett.* **1994**, 19, 780; T. A. Klar, S. W. Hell, *Opt. Lett.* **1999**, 24, 954; T. A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, S. W. Hell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, 97, 8206; S. W. Hell, *Science* **2007**, 316, 1153.
- [75] S. T. Hess, T. K. P. Giriajan, M. D. Mason, *Biophys. J.* **2006**, 91, 4258; S. T. Hess, T. J. Gould, M. V. Gudheti, S. A. Maas, K. D. Mills, J. Wichmann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 17370.
- [76] M. J. Rust, M. Bates, X. Zhuang, *Nat. Methods* **2006**, 3, 793; M. Bates, B. Huang, G. T. Dempsey, X. Zhuang, *Science* **2007**, 317, 1749.
- [77] P. Torok, T. Wilson, *Opt. Commun.* **1997**, 137, 127; W. R. Zipfel, R. M. Williams, W. W. Webb, *Nat. Biotechnol.* **2003**, 21, 1369.
- [78] M. Nagorni, S. W. Hell, *J. Struct. Biol.* **1998**, 123, 236; A. Egner, S. W. Hell, *Trends Cell Biol.* **2005**, 15, 207.
- [79] S. W. Hell, *Nat. Biotechnol.* **2003**, 21, 1347.
- [80] B. Huang, W. Wang, M. Bates, X. Zhuang, *Science* **2008**, 319, 810.

- [81] A. P. Hitchcock, J. J. Dynes, G. Johansson, J. Wang, G. Botton, *Micron* **2008**, 39, 741.
- [82] K. W. Jones, H. Feng, A. Lanzirotti, D. Mahajan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2005**, 241, 331; K. W. Jones, H. Feng, A. Lanzirotti, D. Mahajan, *Top. Catal.* **2005**, 32, 263.
- [83] M. A. Le Gros, G. McDermott, C. A. Larabell, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2005**, 15, 593; D. Y. Parkinson, G. McDermott, L. D. Etkin, M. A. Le Gros, C. A. Larabell, *J. Struct. Biol.* **2008**, 162, 380; C. A. Larabell, M. A. Le Gros, *Mol. Biol. Cell* **2004**, 15, 957; G. Mitrea, J. Thieme, P. Guttmann, S. Heim, S. Gleber, *J. Synchrotron Radiat.* **2008**, 15, 26.
- [84] K. V. Kaznatcheev, C. Karunankaran, U. D. Lanke, S. G. Urquhart, M. Obst, A. P. Hitchcock, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2007**, 582, 96; W. Chao, B. Harteneck, J. A. Liddle, E. H. Anderson, D. Attwood, *Nature* **2005**, 435, 1210; H. C. Kang, H. Yan, R. P. Winarski, M. V. Holt, J. Maser, C. Liu, R. Conley, S. Vogt, A. T. Macrander, G. B. Stephenson, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 221114; T. Koyama, S. Ichimaru, T. Tsuji, H. Takano, Y. Kagoshima, T. Ohchi, H. Takenaka, *Appl. Phys. Express* **2008**, 1, 117003.
- [85] Zur räumlichen Auflösung ist die Anwendung harter Röntgenstrahlen (ca. 30 nm) weniger gut entwickelt als die Anwendung weicher Röntgenstrahlen, zumal letztere auch die elementspezifische Analyse ermöglichen. Mit den derzeit verfügbaren Zonenplatten erreichen weiche Röntgenstrahlen räumliche Auflösungen bis 10 nm.
- [86] P. Thibault, M. Direolf, A. Menzel, O. Bunk, C. David, F. Pfeiffer, *Science* **2008**, 321, 379; H. N. Chapman, *Science* **2008**, 321, 352.
- [87] A. Brückner, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2003**, 45, 97; S. J. Tinnemans, J. G. Mesu, K. Kervinen, T. Visser, T. A. Nijhuis, A. M. Beale, D. E. Keller, A. M. J. van der Eerden, B. M. Weckhuysen, *Catal. Today* **2006**, 113, 3; A. Iglesias-Juez, A. M. Beale, M. G. O'Brien, M. A. Newton, W. Bras, B. M. Weckhuysen, *Synchrotron Radiat. News* **2009**, 22, 22.
- [88] I. J. Shannon, T. Maschmeyer, G. Sankar, J. M. Thomas, R. D. Oldroyd, M. Sheehy, D. Madill, A. M. Waller, R. P. Townsed, *Catal. Lett.* **1997**, 44, 23; J. W. Couves, J. M. Thomas, D. Waller, R. H. Jones, A. J. Dent, G. E. Derbyshire, G. N. Greaves, *Nature* **1991**, 354, 465.; B. S. Clausen, L. Grabaek, G. Steffensen, P. L. Hansen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* **1993**, 20, 23; J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsøe, H. Topsøe, B. S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, 194, 452.
- [89] A. Brückner, *Chem. Commun.* **2001**, 2122; M. S. Kumar, M. Schidder, W. Grünert, A. Brückner, *J. Catal.* **2004**, 227, 384.
- [90] T. A. Nijhuis, S. J. Tinnemans, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4361; S. J. Tinnemans, M. H. F. Kox, T. A. Nijhuis, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 211; S. J. Tinnemans, M. H. F. Kox, M. W. Sietering, T. A. Nijhuis, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2413.
- [91] M. Hunger, W. Wang, *Chem. Commun.* **2004**, 584; W. Wang, Y. J. Jiang, M. Hunger, *Catal. Today* **2006**, 113, 102; J. Jiang, J. Huang, V. R. Reddy, O. Y. Sang, M. Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 105, 132; J. Huang, Y. J. Jiang, M. V. R. Reddy, O. Y. Sang, M. Hunger, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 1107.
- [92] G. Le Bourdon, F. Adar, M. Moreau, S. Morel, J. Reffner, A. S. Mamede, C. Dujardin, E. Payen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4441.
- [93] M. A. Newton, B. Jyoti, A. J. Dent, S. G. Fiddy, J. Evans, *Chem. Commun.* **2004**, 2382; M. A. Newton, A. J. Dent, S. G. Fiddy, B. Jyoti, J. Evans, *Catal. Today* **2007**, 126, 64; M. A. Newton, C. Belver-Coldeira, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 528; A. J. Dent, J. Evans, S. G. Fiddy, B. Jyoti, M. A. Newton, M. Tromp, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5356; J. Evans, A. Puig-Molina, M. Tromp, *MRS Bull.* **2007**, 32, 1038; M. A. Newton, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2644; A. J. Dent, J. Evans, S. G. Fiddy, B. Jyoti, M. A. Newton, M. Tromp, *Faraday Discuss.* **2008**, 138, 287.
- [94] T. Bürgi, *J. Catal.* **2005**, 229, 55; T. Bürgi, A. Baiker, *Adv. Catal.* **2006**, 50, 227.
- [95] A. M. Beale, A. M. J. van der Eerden, K. Kervinen, M. A. Newton, B. M. Weckhuysen, *Chem. Commun.* **2005**, 3015.
- [96] A. Brückner, *Chem. Commun.* **2005**, 1761; A. Brückner, E. Kondratenko, *Catal. Today* **2006**, 113, 16; A. Brückner, *Adv. Catal.* **2007**, 51, 265.
- [97] A. M. Beale, A. M. J. van der Eerden, S. D. M. Jacques, O. Leynaud, M. G. O'Brien, F. Meneau, S. Nikitenko, W. Bras, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12386; S. Nikitenko, A. M. Beale, A. M. J. van der Eerden, S. D. M. Jacques, O. Leynaud, M. G. O'Brien, D. Detollenaere, R. Kapteijn, B. M. Weckhuysen, W. Bras, *J. Synchrotron Radiat.* **2008**, 15, 632; M. G. O'Brien, A. M. Beale, S. D. M. Jacques, B. M. Weckhuysen, *Top. Catal.* **2009**, im Druck; M. G. O'Brien, A. M. Beale, S. D. M. Jacques, T. Buslaps, V. Honkimaki, B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 4890.
- [98] J. G. Mesu, A. M. J. van der Eerden, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4042; J. G. Mesu, A. M. Beale, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 17671.
- [99] P. D. Majors, K. R. Minard, E. J. Ackerman, G. R. Holtom, D. F. Hopkins, C. I. Parkinson, T. J. Weber, R. A. Wind, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, 73, 4329; R. A. Wind, K. R. Minard, G. R. Holtom, P. D. Majors, E. J. Ackerman, S. D. Colson, D. G. Cory, D. S. Daly, P. D. Ellis, N. F. Metting, C. I. Parkinson, J. M. Price, X. W. Tang, *J. Magn. Reson.* **2000**, 147, 371.
- [100] A. Sartori, R. Gatz, F. Beck, A. Rigort, W. Baumeister, J. M. Plitzko, *J. Struct. Biol.* **2007**, 160, 135; H. Schwarz, B. Humbel in *Electron Microscopy: Methods and Protocols* (Hrsg.: J. Kuo), Humana Press, Totowa, **2007**, S. 229; T. Takizawa, J. M. Robinson, *Methods Mol. Med.* **2006**, 121, 351.
- [101] Y. Tian, D. Chassaing, A. G. Nasibulin, P. Ayala, H. Jiang, A. S. Anisimov, E. I. Kauppinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7188.
- [102] A. V. Agronskaia, J. A. Valentijn, L. F. van Driel, C. T. W. M. Schneijdenberg, B. M. Humbel, P. M. P. van Bergen en Henegouwen, A. J. Verkleij, A. J. Koster, H. C. Gerritsen, *J. Struct. Biol.* **2008**, 164, 183.
- [103] D. J. Müller, Y. F. Dufrene, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 261.
- [104] Zum Beispiel: G. Kaupp, *Atomic Force Microscopy, Scanning Near-Field Optical Microscopy and Nanoscratching*, Springer, Berlin, **2006**; *Handbook of Microscopy for Nanotechnology* (Hrsg.: N. Yao, Z. L. Wang), Kluwer, Boston, **2005**. Erste Überlegungen, die Beugungsgrenze der optischen Mikroskopie mithilfe des Konzepts des optischen Nahfelds zu durchbrechen, wurden 1928 durch Synge vorgestellt. Als optisches Nahfeld bezeichnet man den innerhalb einer Wellenlänge befindlichen Bereich um eine Lichtquelle. Im optischen Nahfeld tritt keine Beugung auf, und die Auflösung ist lediglich eine Funktion des Abstands zwischen der Lichtquelle und der Probe. Die Idee, eine Lichtquelle herzustellen, die viele kleiner ist als die Wellenlänge des Lichts und diese sehr nah an das Objekt zu bringen, wurde erst 1984 mit der Einführung des ersten optischen Nahfeldmikroskops realisiert.
- [105] Zum Beispiel: M. L. Occelli, S. A. C. Gould, G. D. Stucky, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 485; M. L. Occelli, J. P. Olivier, A. Auroux, *J. Catal.* **2002**, 209, 385; S. Sugiyama, S. Yamamoto, O. Matsuoka, T. Honda, H. Nozoye, S. Qiu, J. Yu, O. Terasaki, *Surf. Sci.* **1997**, 377–379, 140; M. W. Anderson, T. Ohsuna, Y. Sakamoto, Z. Liu, A. Carlsson, O. Terasaki, *Chem. Commun.* **2004**, 907; L. I. Meza, M. W. Anderson, J. R. Agger, C. S. Cundy, C. B. Chong, R. J. Blaisted, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129,

- 15192; R. Brent, M. W. Anderson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5327.
- [106] C. Fokas, V. Deckert, *Appl. Spectrosc.* **2002**, *56*, 192.
- [107] B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554–555*, 293; B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *Single Mol.* **2002**, *3*, 285; A. Hartschuh, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8178; B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 096101; T. Kodama, T. Umezawa, S. Watanabe, H. Ohtani, *J. Microsc.* **2008**, *229*, 240.
- [108] J. S. Samson, G. Wollny, E. Burndermann, A. Bergner, A. Hecker, G. Schwaab, A. D. Wieck, M. Havenith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 753; M. M. Qazilbash, M. Brehm, B. G. Chae, P. C. Ho, G. O. Andreev, B. J. Kim, S. J. Yun, A. V. Balatsky, M. B. Maple, F. Keilmann, H. T. Kim, D. N. Basov, *Science* **2007**, *318*, 1750; K. Mueller, X. Yang, M. Paulite, Z. Fakhraai, N. Gunari, G. C. Walker, *Langmuir* **2008**, *24*, 6946; A. J. Huber, A. Ziegler, T. Köck, R. Hillenbrand, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 153.
- [109] A. J. Huber, F. Keilmann, J. Wittborn, J. Aizpurua, R. Hillenbrand, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3766; P. Planken, *Nature* **2008**, *456*, 454.
- [110] I. I. Smolyaninov, C. C. Davis, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 625.
- [111] C. L. Degen, M. Poggio, H. J. Mamin, C. T. Rettner, D. Rugar, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2009**, *106*, 1313; P. C. Hammel, *Nature* **2009**, *458*, 844.