



Thomas Götsch. Foto: Gerardo Algara-Siller

*Seit 100 Jahren ermöglicht die Katalyse einen kontinuierlichen wirtschaftlichen Fortschritt für die Gesellschaft. Ihr Verständnis basiert auf empirischen Konzepten, da wir immer noch zu wenig über die genaue Anordnung der Atome auf der Oberfläche und den elektronischen Zustand der Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen wissen. Hierzu bietet der Beitrag einen illustrativen Ansatz mit detaillierten Einblicken basierend auf Elektronenmikroskopie und Synchrotron-Photoelektronenspektroskopie unter Reaktionsbedingungen. Diese Methoden bieten vielversprechende Möglichkeiten, um die Katalyse über eine rein empirische Wissenschaft weiterzuentwickeln und Katalysatoren rational zu entwickeln.*

# Katalysatoren bei der Arbeit über die Schulter geschaut

Einblicke aus Mikroskopie und Spektroskopie

Von Thomas Götsch, Franz-Philipp Schmidt, Daniel Cruz, Axel Knop-Gericke, Thomas Lunkenbein & Robert Schlögl

## Was treibt uns an? Unsere Motivation

Haben sie sich schon einmal gefragt, warum die Windel Ihres Kindes so selten ausläuft? Der Grund ist ein Kunststoff, den es ohne die Hilfe eines Katalysators so nicht geben würde: Die in der Windel enthaltenen Superabsorber basieren auf einem Wasser-absorbierenden Polyelektrolyt-Gerüst, deren Grundbausteine, unterschiedliche Acrylsäure-Derivate, katalytisch direkt aus dem Erdölfragment Propan erhalten werden. Superabsorber können das 1000-fache<sup>1</sup> ihrer eigenen Masse an Wasser aufnehmen.

Obwohl das Prinzip der heterogenen Katalyse schon seit mehr als einem Jahrhundert bekannt ist, ist es schwierig, solche funktionalen Materialien maßgeschneidert herzustellen. So unterliegt die Entwicklung von zum Beispiel neuen industriellen Verfahren zur effizienten Stoffumwandlung immer noch empirischen Konzepten. Die Gründe hierfür sind vielfältig und können unter anderem mit einem fehlenden Verständnis der genauen Anordnung und des genauen Zustandes der Atome sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche erklärt werden. Der Zugang zu dieser Information ist nicht trivial, da zum einen das

Auftreten von Defekten die ideale Anordnung von Atomen im Volumen und an der Oberfläche stören kann, was die katalytische Reaktion maßgeblich beeinflusst, und zum anderen ein Katalysator unter Arbeitsbedingungen dynamisch ist. Dies bedeutet, dass diese ihre geometrische und elektronische Struktur bei der Stoffumwandlung ändern. Während eines katalytischen Prozesses wird ein Katalysator einer definierten Flüssigkeits- oder Gaszusammensetzung ausgesetzt und auf die gewünschte Temperatur von mehreren 100°C geheizt. Die Drücke innerhalb eines katalytischen Reaktors liegen dabei oftmals um ein

Vielfaches oberhalb des Atmosphärendruckes.

Aus den dargestellten Problematiken ergeben sich insgesamt zwei mögliche Forschungsansätze, die detaillierte Einblicke in die Funktionsweise eines Katalysators gewähren können. Zum einen werden lokale Methoden benötigt, um die strukturellen Verschiedenheiten des Volumens und der Oberfläche greifbar zu machen, zum anderen müssen diese Methoden auch fähig sein, um Katalysatoren bei der Arbeit unter Reaktionsbedingungen zu untersuchen.

Basierend auf diesen zwei Forschungsansätzen wollen wir innerhalb des Sonderforschungsbereichs 247 gemeinsam mit unseren Kooperationspartnern herausfinden, welche Struktur motive relevant für die

Funktionsweise eines Katalysators sind. Als katalytische Modelle untersuchen wir oxidische Materialien, die auf Kobalt und Eisen basieren. In unserem Teilprojekt kombinieren wir atomar aufgelöste Informationen über die Anordnung der Atome im Volumen und an der Oberfläche mit der Kenntnis ihres chemischen Zustandes, um vertiefte Einblicke in die Funktionsweise eines Katalysators zu erhalten. Methodisch greifen wir dabei auf Elektronenmikroskopie und unterschiedliche Techniken der Röntgenspektroskopie zurück. Beide Methoden sind komplementär und erlauben zudem die Untersuchung von Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen.

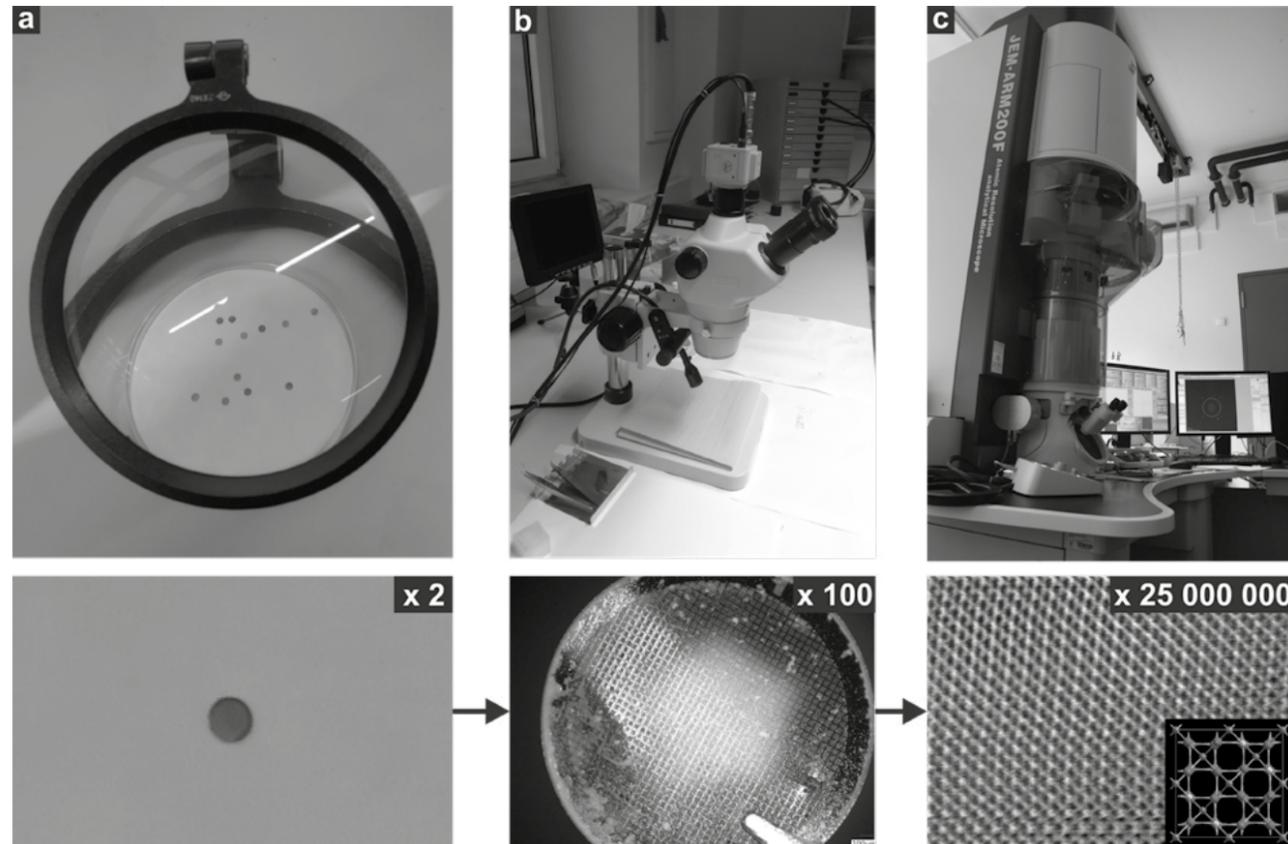
In der nachfolgenden Abhandlung sollen die Grundlagen der angewandten mikroskopischen und

spektroskopischen Methoden vermittelt werden. Weiterhin sollen die Fähigkeit und die Schwierigkeit, die diese Methoden mit sich bringen, um Katalysatoren unter Realbedingungen zu beobachten, dargestellt werden. Abschließend werden kurz zwei Beispiele diskutiert, die zeigen, wie sich die Methoden ergänzen.

### Wie arbeiten wir? Unsere Methoden

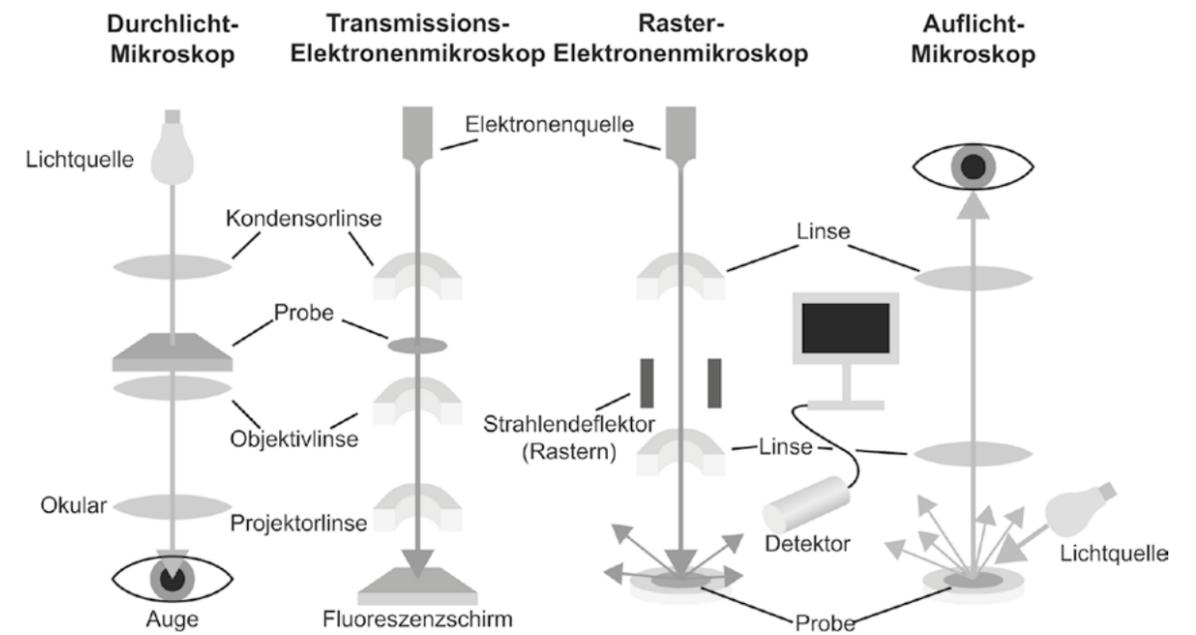
*Wie sieht das Material aus? V  
erstehen durch Sehen*

Wenn es darum geht Dinge besser zu verstehen, war und ist das häufig damit verbunden, sie „unter die Lupe zu nehmen“. Reicht die Auflösung des menschlichen Auges nicht aus, um kleine Details zu erkennen,



(1) a) Lupe (oben) und Probenträger mit einem Durchmesser von 3mm (unten). Der Probenträger erscheint unter der Lupe etwa zweifach vergrößert. b) Optisches Lichtmikroskop (oben) und Probenträger rund hundertfach vergrößert (unten). c) Transmissions-Elektronenmikroskop (oben) und stark vergrößerte Probe (Kobaltoxid Nanopartikel) auf dem Probenträger bei rund 25-millionenfacher Vergrößerung (unten). Das Bild zeigt die Kristallstruktur eines sogenannten Kobaltspinells mit atomarer Auflösung. Vergleiche mit der Modellstruktur unten rechts, welche die Gitterpositionen der Sauerstoff- (groß) und Kobaltatome (klein) einer Spinell-Struktur zeigt. Der Abstand benachbarter Atome liegt im Bereich von 1.9 Ångstrom (das entspricht etwa einem Fünfmillionstel Millimeter).

Quelle: ???



(2) Die verschiedenen Typen an Elektronenmikroskopen im Vergleich mit den entsprechenden Lichtmikroskopen.

Quelle: eigene Darstellung

so war es tatsächlich die Lupe (Abb. 1a), mit der man Details auflösen und somit sichtbar machen konnte, die zuvor unerkannt und deshalb unbekannt waren. Durch die Kombination mehrerer Lupen – genauer gesagt Linsen – konnten Lichtmikroskope realisiert werden, und mit ihnen das Auflösungsvermögen, bis zu einem gewissen Limit – dem sogenannten Abbe-Limit, welches nach dem deutschen Physiker Ernst Karl Abbe benannt wurde – verbessert werden (Abb. 1b). Dieses besagt, dass zwei benachbarte Punkte nur dann unterschieden werden können, wenn ihr Abstand größer als etwa die halbe Wellenlänge des Lichts ist, mit dem die beiden Objekte betrachtet werden. Für optische Mikroskope bedeutet dies, dass ein Limit von etwa 200 nm nicht unterschritten werden kann. Werden aber anstelle von Licht schnelle Elektronen verwendet (Elektronenmikroskop, Abb. 1c), so kann man Details auflösen, die um ein Vielfaches kleiner sind, da ihre Wellenlänge nur einige wenige Pikometer beträgt. Diese ist um etwa 100.000-mal kleiner als die Wellen-

länge für sichtbares Licht. Die Auflösung und Unterscheidung einzelner Atome wird dadurch möglich.

Alternativ können auch Röntgenstrahlen verwendet werden. Wie sichtbares Licht sind Röntgenstrahlen ebenfalls Photonen, allerdings besitzen sie eine kleinere Wellenlänge. Daher können mit Hilfe von Röntgenmikroskopen kleinere Details aufgelöst werden, als dies mit konventionellen Lichtmikroskopen möglich ist. Aufgrund der limitierenden Optik, ist hier allerdings die Auflösung einzelner Atome nicht möglich.

Oftmals handelt es sich bei Katalysatoren um Kleinstpartikel (Nanopartikel), deren Oberfläche eine besondere Rolle einnehmen: Die chemischen Reaktionen, die aus dem gasförmigen oder flüssigen Ausgangsstoff (Edukt) das gewünschte Produkt erzeugen, finden hauptsächlich an der Oberfläche der Katalysatorpartikel statt. Deshalb sind sowohl die strukturelle (welche Kristallstruktur) als auch die chemische Zusammensetzung (welche Elemente und wie sind diese miteinander

verknüpft) der Oberflächen dieser Kleinstpartikel von entscheidender Bedeutung. Da das Auflösungsvermögen optischer Mikroskope nicht ausreicht, um die während der Katalyse relevanten Bereiche aufzuklären, kommen in diesem Projekt Elektronenmikroskope zum Einsatz (Abb. 1c). Damit können Details bis weniger als 1 Ångstrom aufgelöst werden<sup>2</sup>. Dies entspricht einem Zehnmillionstel eines Millimeters! Diese Auflösung ist erforderlich, da somit die obersten Atomlagen der Katalysatoroberflächen untersucht und beobachtet (abgebildet) werden können – jener Bereich, der katalytisch aktiv ist.

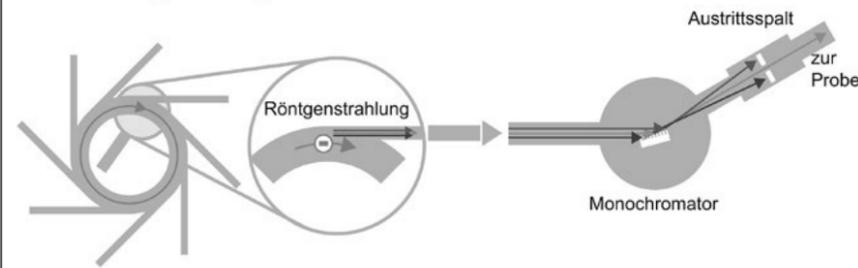
Zum besseren Verständnis des Arbeitsprinzips von Mikroskopen ist in Abbildung (2) der Aufbau von Licht- und Elektronenmikroskopen gezeigt. Das Prinzip der verschiedenen Typen ist ähnlich: In allen Fällen wird eine Quelle benötigt, mit der das zu untersuchende Objekt beziehungsweise durchleuchtet wird. Bei Lichtmikroskopen wird eine Lichtquelle verwendet, bei Elektronenmikroskopen eine Elektronen-

quelle, die anstatt von Licht (Photonen), Elektronen emittiert. Außerdem kommen Linsen zum Einsatz. Im Fall von Lichtmikroskopen sind das Glaslinsen, die das eingesammelte Licht bündeln beziehungsweise aufweiten, den Strahlengang des Lichts durch das Mikroskop festlegen und damit auch die Vergrößerung des untersuchten Objekts bestimmen. Im Fall von Elektronenmikroskopen sind das Spulen, durch die ein bestimmter Strom geschickt wird. Die dabei erzeugten Magnetfelder haben auf den Elektronenstrahl eine vergleichbare Wirkung, wie Glaslinsen auf einen Lichtstrahl: Sie bündeln beziehungsweise weiten den Elektronenstrahl und bedingen am Ende die gewünschte Vergrößerung. Prinzipiell unterscheidet man bei Lichtmikroskopen zwischen einer Durchlicht- (Abb. 2, links) und Aufricht-Konfiguration (Abb. 2, rechts). Analog dazu existieren bei Elektronenmikroskopen diese zwei Arten in Form von Transmissions- (Abb. 2, Mitte links) und Raster-Elektronenmikroskopen (Abb. 2, Mitte rechts). Auch hier wird die Probe einmal durchleuchtet beziehungsweise die Elektronen reflektiert beziehungsweise gestreut. Beide Elektronenmikroskop-Typen ermöglichen eine höhere Auflösung als ihre optischen Pendanten<sup>2</sup>. Das Transmissions-Elektronenmikroskop liefert im Vergleich die höchste Auflösung, wengleich die Anforderung an die Probenpräparation bedeutend höher ist. In diesem Projekt kommen sämtliche Arten der Mikroskopie zum Einsatz.

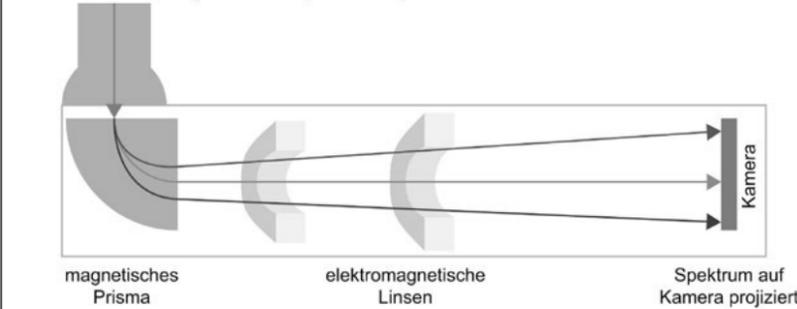
#### Wie sind die Atome verknüpft? Verstehen durch Anregen

Mit Hilfe der eben beschriebenen mikroskopischen Methoden können wir verschiedene Formen eines Katalysators, also die Morphologie, abbilden, sowie die atomare Struktur, in anderen Worten die Anordnung der Atome, analysieren. Für ein Verständnis der Materialien müssen wir jedoch noch wissen, wie genau die

#### a Elektronen-Speicherring



#### b Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie



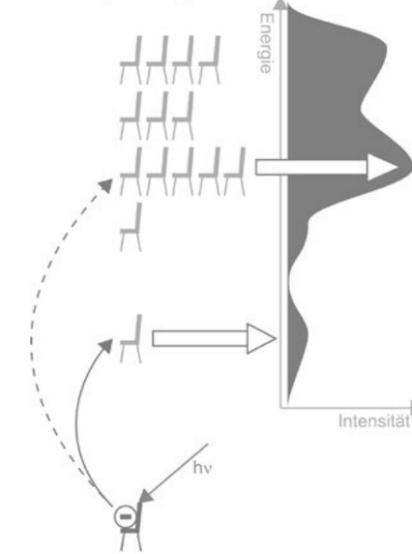
(3) Die Anregung elektronischer Übergänge mit a) einem Elektronen-Speicherring und b) einem Elektronen-Energieverlust-Spektrometers.  
Quelle: eigene Darstellung

Atome miteinander verbunden sind. Dies können wir mit Hilfe von spektroskopischen Techniken entschlüsseln, die es uns erlauben, die elektronische Struktur, also im Wesentlichen die Verteilung der Elektronen innerhalb des Materials, zu analysieren.

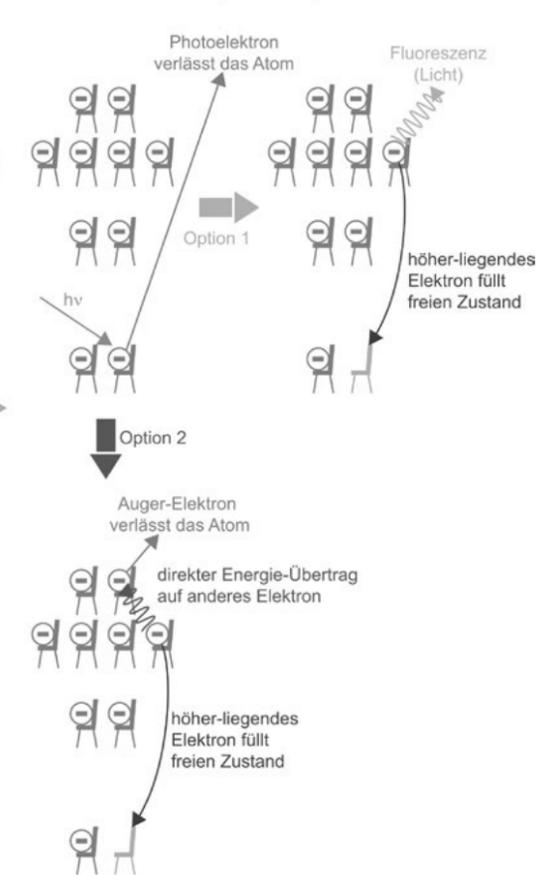
Bei der Spektroskopie regen wir unsere Probe mit Photonen (z.B. Licht) oder Elektronen an und beobachten, was für eine Antwort wir abhängig von der Energie der einfallenden Strahlung bekommen. Dies kann zum Beispiel eine Abschwächung der einfallenden Strahlung (Absorption) sein, oder auch beispielsweise ein Aussenden von Licht durch die Probe (Fluoreszenz) – um nur einige wenige Beispiele zu nennen. In unserem Projekt werden hier primär zwei Techniken eingesetzt: Spektroskopie mit Röntgenstrahlen, siehe unten für weitere Erläuterungen und Abbildung (3a), sowie Spektroskopie mit Elektronen in der Form von Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie in einem Transmissions-Elektronenmikroskop (siehe Abb. 3b).

Abbildung (3) zeigt die Funktionsweisen eines Elektronenspeicherrings (a) und eines Elektronen-Energieverlust-Spektrometers (b). Ein Elektronenspeicherring hat einen Durchmesser von einigen zehn bis hundert Metern. In diesem Ring fliegen Elektronen mit nahezu Lichtgeschwindigkeit im Kreis. Dadurch, dass Elektronen negativ geladen sind und über große Magnete auf eine Kreisbahn gezwungen werden, strahlen sie ständig Licht aus, wie durch die vergrößerte Aufnahme in der Lupe in Abbildung (3a) dargestellt. Dieses Licht kann dabei von Infrarotstrahlung (vergleichbare Wärmelampen, 780 nm–1 mm), über den sichtbaren Bereich und UV-Strahlung (Wellenlänge: 100–400 nm) bis hin zu Röntgenstrahlung (kleiner als 10 nm) reichen. Der Durchmesser des Rings und die Energie der Elektronen bestimmen den Wellenlängenbereich des Lichtes, das von den Elektronen abgestrahlt wird. Diese Strahlung gelangt dann in lange Stahlrohre, in denen sich verschiedene optische Elemente

#### a Absorptions-Spektroskopie



#### b Photoelektronen-Spektroskopie



(4) Spektroskopie mit Röntgenstrahlen und Elektronen: a) Absorptions-Spektroskopie (Röntgenabsorption, Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie), b) Photoelektronen-Spektroskopie.  
Quelle: eigene Darstellung

befinden. Ein wesentlicher Teil in einem Strahlrohr ist der sogenannte Monochromator (rechts in Abb. 3a), welcher uns erlaubt Strahlung bestimmter Wellenlänge, die auch einer definierten Energie entspricht, auszuwählen. Dieses Licht mit eingestellter Wellenlänge trifft dann auf die Probe. Dies bedeutet, wenn wir Spektroskopie betreiben wollen, wählen wir am Monochromator eine bestimmte Energie, leiten dann die entsprechende Strahlung auf die Probe und beobachten die Antwort, bevor wir die Energie leicht verändern und wieder die Antwort des Katalysators abwarten und so weiter. Dadurch erzeugen wir nach und nach ein Spektrum, bei dem wir die Antwort des Materials gegen die Energie der Anregung auftragen. Ein solches Spektrum wird als Röntgen-

absorptionsspektrum bezeichnet<sup>3</sup>.

Ein Elektronen-Energieverlust-Spektrometer kann im Wesentlichen als eine alternative Version desselben Prinzips angesehen werden. Der Hauptunterschied ist, dass wir hier mit Elektronen anregen und nicht mit Röntgenstrahlung. Außerdem regen wir die Probe generell nur mit einer fixen Energie eines Elektronenstrahls an und bestimmen anschließend, wie viel Energie der Elektronenstrahl verloren hat. Dies ist gegensätzlich zum Elektronen-Speicherring, wo wir zuerst die Energie wählen und diese laufend ändern. Daher leitet sich auch der Name „Energieverlust-Spektroskopie“ ab. Ein weiterer Unterschied ist, dass das gesamte Spektrum gleichzeitig aufgenommen wird: Wie in Abbildung (3b) ersichtlich, separiert

ein magnetisches Prisma Elektronen mit unterschiedlicher Energie räumlich – ähnlich wie ein gläsernes Prisma weißes Licht in seine Bestandteile aufspaltet. Langsamere Elektronen, also jene mit weniger Energie, werden dabei im Magnetfeld stärker abgelenkt als schnellere Elektronen. Diese verschiedenen Strahlen werden dann von einer elektromagnetischen Optik, ähnlich zu der im Transmissions-Elektronenmikroskop selbst, auf eine Kamera projiziert. Dadurch kann, je nachdem wo das Elektron auf die Kamera trifft, auf dessen Energie rückgeschlossen werden.

Im Allgemeinen weist die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie eine bessere örtliche Auflösung auf als die Röntgenabsorptions-Spektroskopie. In modernen Geräten

können sogar einzelne Atome abgebildet werden, während am Elektronen-Speicherring die Ortsauflösung schlechter ist, dagegen aber über weite Strecken eine bessere Energieauflösung erreicht wird. Dies bedeutet, man sieht feinere Details im Spektrum, welche sonst untergehen würden. Es gibt aber Ausnahmen: So können es moderne Elektronen-Energieverlust-Spektrometer durchaus mit einem Elektronen-Speicherring aufnehmen, was die Energieauflösung angeht, und es gibt auch Fälle, bei denen Röntgen-

strahlungs-basierte Methoden eine sehr gute Ortsauflösung erreichen können.

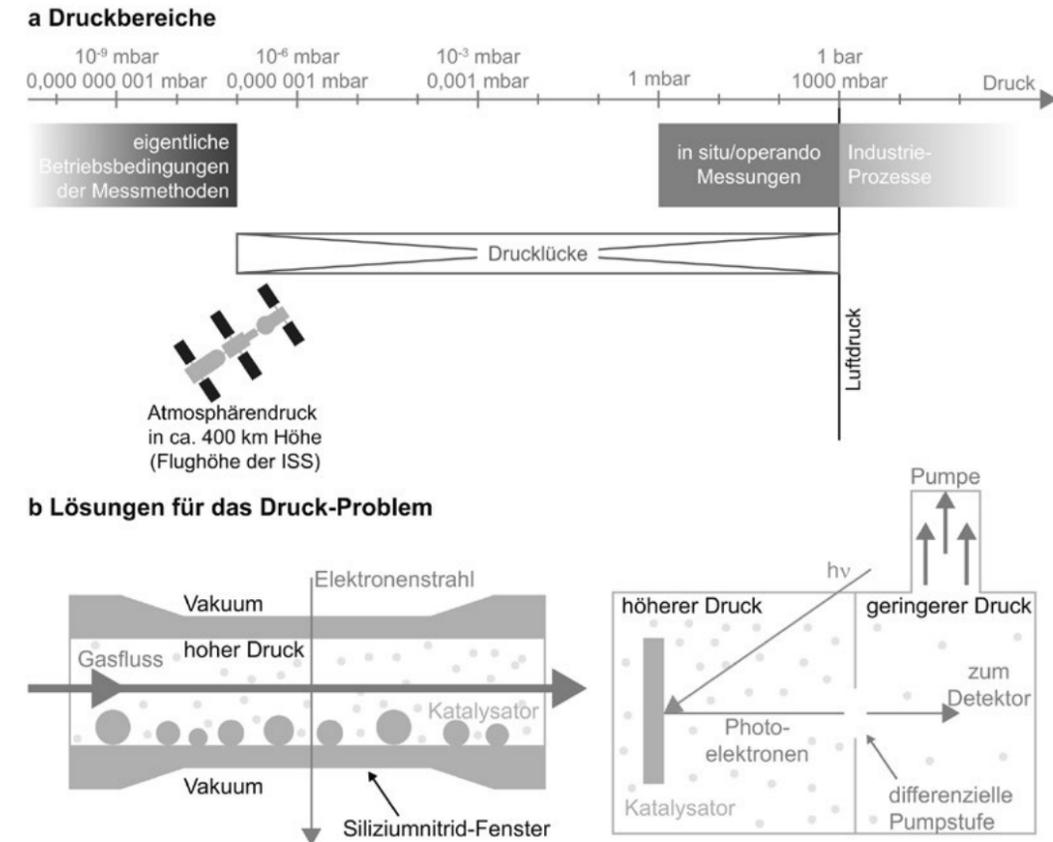
Nun haben wir zwar erklärt, wie die Techniken eigentlich funktionieren, doch wie können wir daraus auf die elektronische Struktur schließen? Dafür müssen wir uns kurz ansehen, was genau im Katalysator passiert, wenn wir ihn für die Spektroskopie anregen. Abbildung (4) zeigt die Schemata von zwei Prozessen, die auftreten können: Absorption und Photoelektronen-Emission. Um diese Vorgänge verstehen zu können,

muss man wissen, dass die Elektronen der jeweiligen Atome im Katalysator bestimmte Energien haben, je nachdem, in welcher „Schale“ diese liegen (um auf das in der Schule unterrichtete Schalenmodell von Bohr und Sommerfeld zurückzugreifen). Dabei muss man differenzieren zwischen Elektronen, die „kernnah“, somit energetisch tiefer liegen und daher stärker gebunden sind, sowie solche, welche eine höhere Energie besitzen, weniger stark an das Atom gebunden sind und dieses somit leichter verlassen können.

Nicht alle höherliegenden Energiezustände sind mit Elektronen besetzt. Es gibt also auch unbesetzte Zustände innerhalb des atomaren Verbundes. Wird ein „kernnahes“ Elektron nun von einem Stimulus angeregt – dieser Stimulus kann beispielsweise die Röntgenstrahlung sein oder der Elektronenstrahl in einem Transmissions-Elektronenmikroskop – so kann die Anregungsenergie teilweise auf das Elektron übertragen werden und dieses wird in die unbesetzten Zustände angehoben. Abbildung (4a) zeigt dies schematisch, wobei die verfügbaren Zustände illustrativ als „Plätze“ durch Stühle dargestellt sind. Blaue Stühle, die mit einer negativen Ladung gekennzeichnet sind, werden als besetzt bezeichnet, wohingegen graue Stühle unbesetzte Zustände darstellen. Je nachdem, wie viele Zustände nun für eine bestimmte Energie verfügbar sind, bekommt man im Absorptionsspektrum mehr oder weniger Intensität (siehe Spektrum in Abbildung (4a)). Es muss allerdings angemerkt werden, dass nicht alle Übergänge erlaubt sind und es auch verbotene gibt, welche durch quantenmechanische Betrachtungsweise erklärt werden können. Eine weiterführende Beschreibung würde allerdings den Rahmen dieser Abhandlung übersteigen. Wie viele Zustände bei welcher Energie verfügbar sind hängt von der sogenannten „chemischen Umgebung“ des Atoms ab: also welche anderen Atome in der Nähe sind, wie sie



Franz-Philipp Schmidt. Foto: Timo Bobert



(5) In-situ-Methoden: a) Druckbereiche, welche wir überbrücken müssen; b) Wege, bei erhöhtem Druck zu messen. Die hellgrauen Punkte stellen die Gasteilchen dar, um Bereiche unterschiedlichen Drucks zu kennzeichnen. Quelle: eigene Darstellung

miteinander verbunden sind. Somit ist es möglich, aus der Form des Spektrums Rückschlüsse auf die chemische Natur, zum Beispiel Oxidationszustand, zu schließen<sup>3</sup>. Dieser Informationsgewinn ist sowohl mit Röntgenstrahlung, als auch mit Elektronen möglich.

Alternativ kann auch der sogenannte photoelektrische Effekt (Abb. 4b), für den Albert Einstein 1921 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde, auftreten und detektiert werden. Dabei wird durch die einfallende Röntgenstrahlung mehr Energie auf ein Elektron übertragen als bei der Röntgenabsorption. Dies hat zur Folge, dass das Elektron nicht in die unbesetzten Zustände angehoben wird, sondern genug Energie bekommt, um das Atom beziehungsweise den Katalysator selbst zu verlassen. Dieses Elektron verlässt dann als „Photoelektron“

den Atomverbund. Durch Messung der Geschwindigkeit dieses Photoelektrons kann bestimmt werden, welche Energie es im Atom hatte. Diese Energie ist ebenfalls von der chemischen Umgebung abhängig. Diese Form der Spektroskopie nennt man dann Photoelektronen-Spektroskopie<sup>3</sup>.

Wenn das kernnahe Elektron das Atom verlässt, hinterlässt es einen leeren Zustand in der Nähe des Kerns. Dieser wird dann in der Regel von einem Elektron aus den höheren Schalen befüllt, da es für Elektronen aus den höheren Schalen günstig ist, tieferliegende Zustände zu besetzen. Dadurch, dass jenes Elektron allerdings nun einen energetisch niedrigeren Zustand befüllt, muss es die überschüssige Energie (also die Energiedifferenz zwischen dem ursprünglichen und dem neuen Platz) abgeben. Dies kann entweder

in Form von Licht sein (dann nennt man es Fluoreszenz, Option 1 in Abb. 4b), oder die Energie kann direkt auf ein Elektron in einem höherliegenden Zustand abgegeben werden, für welches diese ausreichend ist, um das Atom ebenfalls zu verlassen. Dieses Elektron nennt man Auger-Elektron (benannt nach dem französischen Physiker Pierre Auger) und der Vorgang wird als Auger-Prozess bezeichnet<sup>3</sup>. Dieser ist als Option 2 in Abbildung (4b) schematisch dargestellt.

#### Wie arbeitet der Katalysator? Verstehen durch Messen unter Realbedingungen

Mit den bisher beschriebenen Techniken können wir ein Verständnis über die Materialien gewinnen, welche eingesetzt werden. Doch hilft uns das dabei, zu erkennen,

wie die katalytischen Prozesse ablaufen? Nicht wirklich, denn wie man den Fahrkomfort eines Autos nicht einfach durch Probesitzen im Showroom ermitteln kann, sondern bei einer Testfahrt bestimmen muss, müssen auch wir unsere Analysemethoden anwenden während die Reaktion läuft, um ein vollständiges Bild zu erhalten. Dann sprechen wir von sogenannten „in situ“ (lat. für „am Ort des Geschehens“) Techniken. Wenn wir gleichzeitig noch mitbestimmen, wie aktiv der Katalysator ist, also wie schnell die Reaktion abläuft, nennt man dies eine „operando“-Messung (lat. für in etwa „in arbeitendem Zustand“). Die Messung der Aktivität kann für Gasphasenreaktionen, bei welchen gasförmige Ausgangsstoffe an einer Katalysatoroberfläche umgewandelt werden, zum Beispiel mit einem Massenspektrometer geschehen. Damit lässt sich auch die Zusammensetzung von Gasen bestimmen.

Das Messen während der Reaktion bringt größere technische

Schwierigkeiten mit sich, denn wie oben beschrieben brauchen unsere Messgeräte ein starkes Vakuum. Dieses liegt im Bereich von  $10^{-7}$  mbar, was zehn Milliarden Mal weniger als der normale Luftdruck, der uns umgibt, ist. Das entspricht dem Atmosphärendruck in rund 400 Kilometer Höhe über dem Meeresspiegel – also die Höhe, in welcher die Internationale Raumstation ISS unseren Planeten umkreist. Da der Katalysator der Umwandlung von gasförmigen oder flüssigen Stoffen dient, welche im Vakuum laut Definition nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind, werden für die Reaktion höhere Drücke benötigt. In großen Produktionsprozessen können hier durchaus (Über-) Drücke von bis zu hundertfachem Atmosphärendruck herrschen.

Natürlich können wir unsere Geräte nicht solch hohen Drücken aussetzen. Allerdings können wir Kompromisse finden und bei etwas geringeren Drücken messen, um uns so Schritt für Schritt den realen

Bedingungen anzunähern. Damit ist es möglich, die sogenannte Drucklücke, also den Druckunterschied zwischen dem für die Anwendung der Messmethode notwendigen Druck und dem Druck des realen heterogen katalytischen Prozesses, zu überbrücken. So können wir ein realistisches Bild der katalytischen Reaktion erhalten. Meistens sind dabei Messungen zwischen rund 1 mbar und 1 bar möglich. Dies ist allerdings mit großem Aufwand verbunden, da sichergestellt werden muss, dass ein ausreichend starkes Messsignal detektiert werden kann. In vielen Fällen hat dies zur Folge, dass nur in einem kleinen Bereich in Probennähe ein erhöhter Druck vorliegt. Jedoch gibt es unterschiedliche Ansätze, die Druckproblematik zu adressieren.

Eine Möglichkeit ist es, die Probe durch spezielle „Fenster“ vom Rest des Experiments abzukoppeln. Dies ist in Abbildung (5b) gezeigt. Dies bedeutet jedoch, dass das Fenster für die Röntgenstrahlen beziehungsweise die Elektronen durchlässig

sein muss. Gleichzeitig muss das Fenster aber eine Barriere für Gase und Flüssigkeiten darstellen. Damit Elektronen und Röntgenstrahlung durch das Fenster gelangen können, muss das Fenster sehr dünn sein. Dies bringt allerdings eine geringere mechanische Stabilität mit sich, was die Dichtheit herabsetzt. In der Praxis nimmt man hierfür extrem dünne Fenster aus Siliziumnitrid, deren Dicken unterhalb von 100 Nanometern, einem Zehntausendstel eines Millimeters, liegen. Ein menschliches Haar ist im Vergleich rund fünfhundertmal dicker als dieses Fenster. Durch die Fenster kann die Abschwächung der Signale niedrig gehalten werden, der Katalysator aber kann einem verhältnismäßig hohen Druck ausgesetzt werden. Diese Technik findet zum Beispiel in unseren Transmissions-Elektronenmikroskopen Verwendung, womit Drücke von knapp über Atmosphärendruck erreicht werden können. Zudem wird dies für Anwendungen mit Flüssigkeiten auch beispielsweise am Elektronen-Speicherring benutzt – dort geht man teilweise sogar noch einen Schritt weiter und reduziert das Fenster auf eine einzelne Atomlage mittels Graphen. Dies entspricht einer einzelnen Schicht von Graphit, die zum Beispiel durch Abziehen eines Bleistifts mit einem Klebefilm erzeugt werden kann.

Alternativ zum Fenster kann man auch den Probenraum mit einer gewissen Menge an Gas füllen (typischerweise im Bereich von 1 Millibar, also ein Tausendstel des Luftdrucks) und die empfindlichen Teile der Apparaturen schützen, indem man sogenannte „differenzielle Pumpstufen“ einbaut (siehe Abb. 5b). Dabei handelt es sich um nichts anderes als um kleine Löcher, die zum Beispiel in dem Pfad, den die Elektronen- und Röntgenstrahlen nehmen, eingebracht werden können, und hinter denen eine Pumpe sitzt. Dadurch kann vor und nach der kleinen Öffnung ein relativ großer Druckunterschied herrschen. Somit können Detektoren dennoch bei extrem

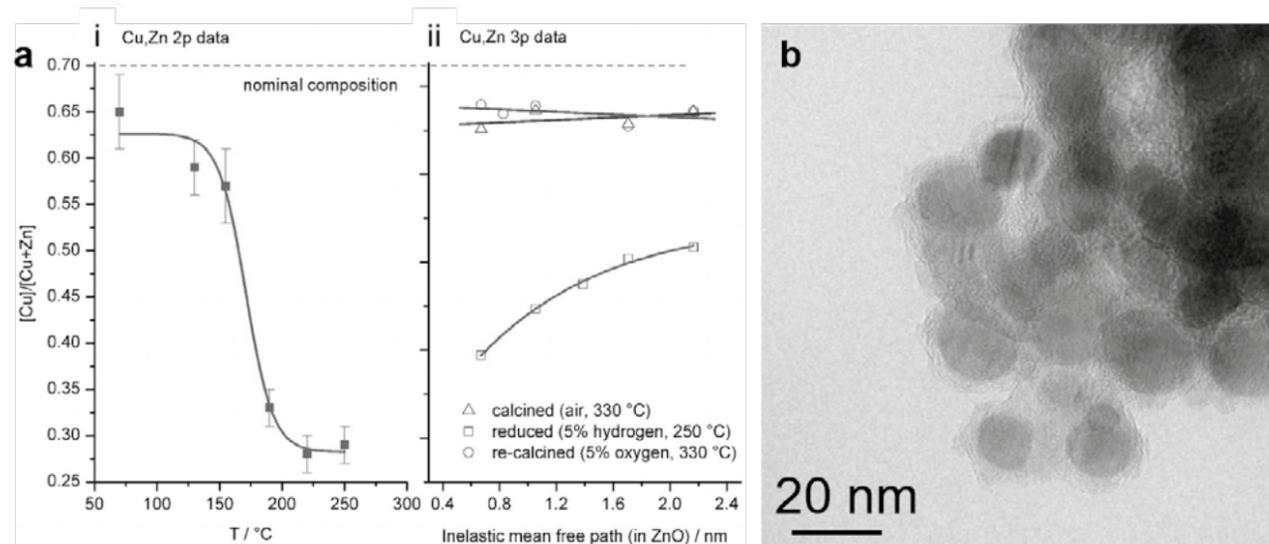
geringen Drücken von  $10^{-7}$  mbar betrieben werden, während die Probe einem 10-Millionen-fach erhöhten Druck ausgesetzt ist. Dies kommt zum Beispiel am Elektronen-Speicherring oder bei Raster-Elektronenmikroskopen zum Einsatz.

#### Warum diese in situ/operando-Methoden? Verstehen durch Vergleichen

Die aufgeführten elektronenmikroskopischen und spektroskopischen Methoden sind komplementär

und können, wenn vergleichend angewandt, gemeinsam vertiefende Kenntnisse über die geometrische und elektronische Struktur von (Funktions-)Materialien liefern. Anhand zweier Beispiele soll die Komplementarität beider Methoden nachfolgend erläutert werden:

In beiden Beispielen besteht die Hauptkomponente des Katalysatorsystems aus Cu. In der Katalyseforschung ist Cu ein weitverbreiteter industrieller Katalysator. Er stellt die Basis des zurzeit gängigen Katalysatorsystems für die Methanol-Syn-



(6) Struktur eines aktivierten Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators. a) Veränderung der Oberflächenzusammensetzung des Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators während der reduktiven Aktivierung, welche aus Photoelektronen-Spektroskopie-Daten, am Elektronen-Speicherring aufgenommen, extrahiert wurden. (i) Veränderung des molaren Cu Anteil an der Oberfläche während der Reduktion in 0,25 mbar Wasserstoff. (ii) Cu Anteil der geheizten, reduzierten und erneut geheizten Probe als Funktion der Informationstiefe. (b) Transmissions-Elektronenmikroskopie-Abbildung eines Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Agglomerates. Die gelb hervorgehobenen Bereiche zeigen die ZnO-Anteile auf, wohingegen die rot markierten Positionen die Cu-Partikel hervorheben sollen.

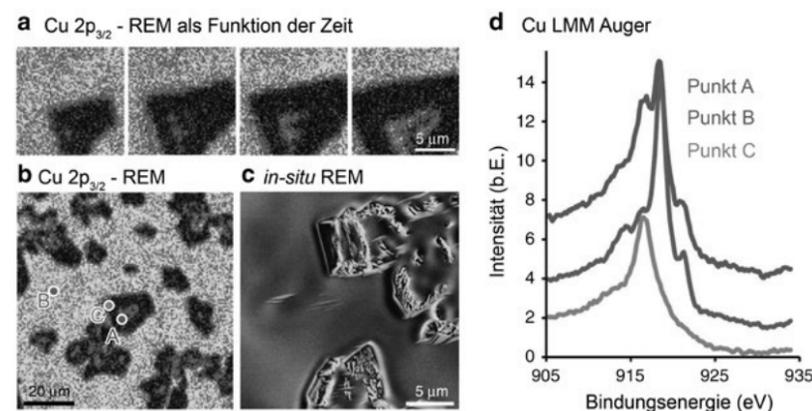
Quelle: Übernommen aus copyright: Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Kühl, S.; Hävecker, M.; Abild-Pedersen, F.; Zander, S.; Girgsdies, F.; Kurr, P.; Knip, B.L.; Tovar, M.; Fischer, R. W.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R. "The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Industrial Catalysts". Science (2012), Vol. 336, Issue 6083, 893–897. Lunkenbein, T.; Schumann, J.; Behrens, M.; Schlögl, R.; and Willinger, M.G. "Formation of a ZnO Overlayer in Industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Induced by Strong Metal-Support Interactions" Angew. Chem. Int. Ed., (2005), 54: 4544–4548.



these dar. Außerdem findet Kupfer auch in der selektiven Oxidation von Methanol zu Formaldehyd Anwendung. Aufgrund seiner mannigfachen katalytischen Funktionalität sind Cu-Katalysatoren auch in der akademischen Forschung weitläufig gern angewandte Modelle, welche dazu dienen, das Zusammenspiel zwischen Katalysator und Reaktand grundlegend zu studieren und zu verstehen. Dieser vielfältige Forschungscharakter an Cu-Katalysatoren findet sich auch in den ausgewählten Beispielen wieder.

Zunächst soll auf eine detaillierte Beschreibung des Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators (Cu-Anteil: 70%) für die Methanol-Synthese fokussiert werden, bei der Elektronenmikroskopie und Spektroskopie maßgeblich zum Strukturverständnis beitragen (Abb. 6). Methanol ist nicht nur ein zentrales Molekül für die chemische Industrie, sondern auch für die chemische Energieumwandlung. Industriell wird Methanol bei erhöhten Drücken (ca. 30 bar) und 230 °C aus Kohlenstoffdioxid, einem Treibhausgas, und Wasserstoff hergestellt. In den letzten Jahren hat sich vor allem die sogenannte Cu-ZnO Synergie als wesentlicher Aktivitätsbestandteil dieses Katalysators herausgestellt. Diese Synergie bildet sich während der reduktiven Aktivierung aus und ist vor allem durch das Auftreten von starken Metall-Träger-Wechselwirkungen charakterisiert.

Durch das Zusammenspiel von hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie und oberflächensensitiver in situ Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie konnten strukturelle Details dieser Synergie aufgeklärt werden<sup>4,5</sup>. Dabei zeigten die während der Reduktion aufgenommenen Röntgenspektroskopie-Daten eine Abnahme des Cu/Zn-Verhältnisses bei Temperaturen unterhalb von 250 °C, welches eine ZnO<sub>1-x</sub>-Anreicherung auf der Oberfläche anzeigt (Abbildung 6a)<sup>4</sup>. Hochaufgelöste Transmissions-Elektronenmikroskopie des bei 250 °C reduzierten Katalysatorsystems



(7) a: Cu<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> REM-Bilder, die in 20 Pa mit 4% O<sub>2</sub> und 96% H<sub>2</sub> bei 650°C aufgenommen wurden. Die Sequenz der Abbildungen wurde aus der Intensität des Photoemissionssignal innerhalb eines 2 eV breiten Energiefensters um 932.7 eV erstellt. b: Durch das Abpumpen der Reaktionsgase wurde die Morphologie unter Hochvakuumbedingungen bei 650°C eingefroren. Drei repräsentative Punkte wurden ausgewählt und der Oxidationszustand des Kupfers wurde mit Auger Spektroskopie bestimmt. Punkt A befindet sich in einem Reduktionsbereich, Punkt B liegt zwischen Kupferoxidinseln und Punkt C liegt auf dem Rand einer Kupferoxidinsel. c: in situ Raster-Elektronenmikroskopie Bild zum Vergleich der Oberflächenstrukturen d: Cu LMM Spektren der Punkte A (Mischung aus Cu und Cu<sub>2</sub>O), Punkt B (metallisches Kupfer) und Punkt C Cu<sub>2</sub>O.<sup>6</sup>

Quelle: eigene Darstellung

gewährte fundamentale Einblicke in die räumliche Anordnung dieser ZnO<sub>1-x</sub> Anreicherung, die als eine dünne Schicht, welche die Oberfläche der Cu-Nanopartikel umgibt, interpretiert wurde (Abbildung 6b)<sup>5</sup>. Eine detaillierte Auswertung der Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen erlaubte eine Einordnung der ZnO-Phase an der Oberfläche als ein spezielles metastabiles ZnO-Polymorph mit graphit-ähnlicher Struktur.

Kombinierte mikroskopische und röntgenspektroskopische Untersuchungen an Kupferkatalysatoren in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Gemischen zeigen, dass an den Phasengrenzen einer Kupferfolie, die bei Temperaturen zwischen 600-800 °C in unterschiedlichen Wasserstoff-Sauerstoffgemischen bei Drücken zwischen 0,2-0,5 mbar geheizt wird, ein komplexes dynamisches Verhalten als Funktion der Zeit und des Ortes auftritt<sup>6</sup>. Die Anwendung von bildgebenden und spektroskopischen in situ Methoden belegt, dass sich der Katalysator unter diesen Bedingungen nicht statisch verhält, sondern dass das

Zusammenwirken der Phasen in ein dynamisches Gleichgewicht führt.

In der Abbildung 7 sind Cu 2p<sub>3/2</sub> Raster Photoelektronen Mikroskopiebilder einer Kupferfolie in 0,2 mbar (4% O<sub>2</sub> und 96% H<sub>2</sub>) bei einer Temperatur von 650°C dargestellt. Die Aufnahmen wurden an dem „ESCA Mikroskopie Strahlrohr“ der Synchrotronstrahlungsquelle ELETTRA in Trieste aufgenommen<sup>7</sup>. Es wurde eine feste Photonenenergie verwendet. Mit einem sehr kleinen Strahldurchmesser wurde die Probe gerastert und kartiert. So wurde das Cu<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> Raster Photoelektronen-Mikroskopiebild erhalten. Hierzu wurde eine spezielle Reaktionszelle entworfen, welche die Probe in der gewünschten Reaktionsatmosphäre hält. Eine kleine Apertur von 300 μm sorgt wie eine differenzielle Pumpstufe dafür, dass der Druck im Elektronenanalysator so klein bleibt, dass dieser trotz des Anlegens von Hochspannungen betrieben werden kann.

In Abbildung (7a) sieht man von links nach rechts die Veränderung der Kupferfolie in einem

Bereich von ca. 20 x 20 μm<sup>2</sup>. Der dunkle Bereich, welcher weniger Cu Atome enthält und Cu<sub>2</sub>O entspricht, wächst als Funktion der Zeit. Für eine Zuordnung der verschiedenen Bereiche zu einem Oxidationszustand des Kupfers, wurde ein Zustand der Probe „eingefroren“, indem die Reaktionsgase abgepumpt wurden. In diesem Zustand wurden Auger Cu LMM Spektren (Abb. 7d) an drei verschiedenen Punkten im Vakuum aufgenommen. Diese sind mit A, B und C in der Abbildung (7b) markiert. Es ist klar zu erkennen, dass der helle Bereich, in dem sich der Punkt A befindet, eine Mischung aus Cu Metall und Cu<sub>2</sub>O darstellt. Dagegen ist der Punkt B in einem metallischen Bereich der Kupferfolie und der Punkt C zeigt ein charakteristisches Cu<sub>2</sub>O Auger Cu LMM Spektrum. Zum Vergleich ist in der Abbildung (7c) eine Rasterelektronenmikroskopie Aufnahme eines gleichgroßen Bereichs der Kupferfolie unter identischen Bedingungen gezeigt. Die Aufnahme dieses Bildes benötigt nur 30 Sekunden, während die Raster Photoelektronen Mikroskopiebilder jeweils etwa fünf Minuten benötigen. Letztere enthalten dafür aber auch Informationen über den Kupferoxidationszustand.

Das Beispiel zeigt, dass die entgegengesetzte Wirkung von oxidierendem Sauerstoff und reduzierenden Gasen wie zum Beispiel Wasserstoff auf die Phasenstabilität einer Kupferoberfläche dazu führt, dass das gesamte System in ein dynamisches Gleichgewicht übergeht. Dieses ist durch Oszillationen von metallischen und oxidischen Zuständen charakterisiert. Eine detaillierte Analyse der Sauerstoff 1s Spektren zeigt die Beteiligung von Cu<sub>2</sub>O und zwei metallischen Kupferzuständen, die unterschiedliche Sauerstoff-Terminierungen aufweisen.

## Summary

Over the past 100 years, catalysis has become a key social technology whose products simplify our daily lives. In short, catalysts accelerate the reaction rate towards a desired product. Nevertheless, the improvement of established catalytic processes is still subject to empirical optimization. Among other things, this can be attributed to a lack of understanding about the local arrangement of atoms

and their electronic states, both in the bulk phase and at the surface, and their dynamic changes under reaction conditions. In this way, we are trying to understand what the catalyst looks like, how the atoms are connected, and how catalysis works.

To address these problems, this paper shows an illustrative approach with detailed insights based on electron microscopy and synchrotron-based X-ray spectroscopy under in-situ and operando conditions. The interplay of these methods can pro-



vide new insights into the mode of action of catalysts, which will enable the future replacement of previous exploratory approaches with new design approaches to specifically enhance the performance of catalysts.

Finally, two examples of two different reactions are presented that focus on the dynamic properties related to Cu-based catalyst systems. These examples show how by representing the local electronic and geometric structure, structural and dynamic concepts in catalysis can be

described in detail, highlighting the complementarity of electron microscopy and X-ray spectroscopy.



Axel Knop-Gericke. Foto: Timo Bobert

#### Anmerkungen/Literatur

- 1) Horie, K.; Barón, Máximo; Fox, R. B.; He, J.; Hess, M.; Kahovec, J.; Kitayama, T.; Kubisa, P.; Maréchal, E.; Mormann, W.; Stepto, R. F. T.; Tabak, D.; Vohlidal, J.; Wilks, E. S.; Work, W. J. "Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC Recommendations 2003)". *Pure Appl. Chem.*, (2004), Vol. 76, No. 4, 889–906.
- 2) Williams, D. B.; Carter, C. Barry. "Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science". Springer US, (2009)
- 3) Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd ed. (Ed.: H. K. G. Ertl, F. Schüth and J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2008)
- 4) Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Kühl, S.; Hävecker, M.; Abild-Pedersen, F.; Zander, S.; Girgsdies, F.; Kurr, P.; Knip, B.L.; Tovar, M.; Fischer, R. W.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R. "The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Industrial Catalysts". *Science* (2012), Vol. 336, Issue 6083, 893–897.
- 5) Lunkenbein, T.; Schumann, J.; Behrens, M.; Schlögl, R.; and Willinger, M.G. "Formation of a ZnO Overlayer in Industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Induced by Strong Metal-Support Interactions" *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2005), 54: 4544–4548.
- 6) Cao, J.; Rinaldi, A.; Plodinec, M.; Huang, X.; Willinger, E.; Hammud, A.; Hieske, S.; Beeg, S.; Gregoratti, L.; Colbea, C.; Schlögl, R.; Antonietti, M.; Greiner, M.; Willinger M. "In situ observation of oscillatory redox dynamics of copper". *Nature Comm.* (2020)11–3554
- 7) Sezen, H.; Al-Hada, M.; Amati, M; Gregoratti, L. "In situ chemical and morphological characterization of copper under near ambient reduction and oxidation conditions". *Surf. Interface Anal.* (2017)

#### Die Autor\*innen

**Thomas Götsch** erhielt seinen Dokortitel 2018 nach einem Chemiestudium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Innsbruck. Dort arbeitete er an der Herstellung von Dünnschichten funktionaler Oxide sowie deren Charakterisierung mit Fokus auf der Bestimmung von Phasenübergängen und der elektronischen Struktur. Er wechselte daraufhin als Post-Doc ans Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (Abteilung für Anorganische Chemie), wo er sich mit Synchrotron-basierten Röntgenspektroskopie-Messungen und Elektronenmikroskopie beschäftigt. Primär arbeitet er an in situ Elektrochemie-Experimente und operando Oxidationsreaktionen an (komplexen) Oxiden sowie Festoxid-Brennstoffzellen und an Methodenentwicklung.

**Franz-Philipp Schmidt** ist Physiker und arbeitet als PostDoc in der Arbeitsgruppe „Elektronenmikroskopie“ der Abteilung Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft. Er beschäftigt

sich mit hochauflöser Elektronenmikroskopie und -spektroskopie und untersucht multi-näre Oxide, die in der heterogenen Katalyse Einsatz finden. Dabei werden neuartige in situ- und quasi in situ-Methoden entwickelt, welche ein besseres Verständnis der kristallographischen und elektronischen Struktur der Katalysatoren vor, während und nach Gas- und Flüssigphasen-Katalyse ermöglichen sollen.

**Daniel Cruz** studierte Chemie und Physikingenieurwesen an der Universidad Nacional de Colombia und der Universidad Autonoma de Nuevo León (Monterrey, Mexiko). Er promovierte in Kolloid- und Grenzflächenchemie am Max-Planck-Institut für Kolloide und Grenzflächenforschung unter der Leitung von Prof. Markus Antonietti. Seit 2020 ist er Mitglied der Gruppe für elektronische Strukturen in der anorganischen Abteilung des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft und des Max-Planck-Instituts für Chemische Energiekonversion. Seine Forschung konzentriert sich hauptsächlich auf Projekte, die sich mit Materialien für die chemische Energieumwandlung befassen, und auf das Verständnis des involvierten Prozesses unter Reaktionsbedingungen mit operando-/in-situ-Synchrotron-Photoelektronenspektroskopie.

**Axel Knop-Gericke** ist Physiker und Leiter der Arbeitsgruppe „Elektronische Struktur“ der Abteilung Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft. Er arbeitet an der Entwicklung von operando-Messmethoden zur Untersuchung der elektronischen Struktur von aktiven gasförmig/fest und flüssig/fest Grenzflächen mit Synchrotron basierten Meßmethoden wie Röntgenabsorptionsspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie im weichen Energiebereich.

**Thomas Lunkenbein** ist anorganischer Festkörperchemiker und Leiter der Arbeitsgruppe „Elektronenmikroskopie“ der Abteilung Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft. Gemeinsam mit den Teammitgliedern befasst er sich mit dem Aufklären und Analysieren atomarer Strukturen und lokaler Unterschiede innerhalb heterogener Katalysatoren und der Entwicklung von operando-Methoden zur Charakterisierung von gasförmig/festen, flüssig/gasförmigen und fest/festen Grenzflächen anorganischer Festkörper mittels Transmissions- und Raster-Elektronenmikroskopie.

**Robert Schlögl** ist Direktor der Anorganischen Chemie am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft sowie Gründungsdirektor am Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion in Mülheim/Ruhr. Schwerpunkt seiner Forschung ist die heterogene Katalyse, insbesondere die Verknüpfung von wissenschaftlicher Durchdringung mit technischer Anwendbarkeit sowie Fragestellungen zur Entwicklung nanochemisch optimierter Materialien für Energiespeicherkonzepte. Im Juni 2020 ist er in den Nationalen Wasserstoffrat der Bundesregierung berufen

worden. Er ist Vizepräsident der Leopoldina und unter anderem Mitglied bei acatech und der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften (BBAW).



Thomas Lunkenbein. Foto: Timo Bobert

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

ub | universitäts  
bibliothek

Dieser Text wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt. Die hier veröffentlichte Version der E-Publikation kann von einer eventuell ebenfalls veröffentlichten Verlagsversion abweichen.

**DOI:** 10.17185/duepublico/75360

**URN:** urn:nbn:de:hbz:464-20220128-124617-3

Erschienen in: UNIKATE 57 (2021), S. 89-102

Alle Rechte vorbehalten.