

*Das Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale (ICAN) vereint einen breiten Pool an Analysegeräten und wissenschaftlicher Expertise für eine eingehende morphologische, strukturelle und chemische Charakterisierung von Nanomaterialien bis hinunter auf die atomare Ebene. Es ist eine zentrale Anlaufstelle zur Erforschung katalytischer Materialien, die im Mittelpunkt der Arbeiten im Sonderforschungsbereich/Transregio 247 stehen.*

# Auf Spurensuche im Nanokosmos

Katalysforschung im Interdisciplinary  
Center for Analytics on the Nanoscale

Von Nils Hartmann

Viele großtechnische Verfahren zur Herstellung von Medikamenten, Dünge- und Futtermitteln, Farben, Kunststoffen und anderen uns allen bekannten Materialien und Produkten erfordern den Einsatz von Katalysatoren.<sup>1-2</sup> Letztere ermöglichen die schnelle, gezielte Durchführung chemischer Reaktionen, im Idealfall ohne selbst dabei verbraucht zu werden. Die Entwicklung und Optimierung von Katalysatoren ist entscheidend, um den Energie- und Ressourcenaufwand in den entsprechenden indus-

triellen Herstellungsverfahren zu verringern. Dies begründet die enorme wirtschaftliche Bedeutung der Katalysforschung und deren Rolle als Schlüsseltechnologie in der chemischen Industrie.<sup>1</sup> In der heterogenen Katalyse, die im Fokus dieses Themenheftes steht, liegen der Katalysator und die Reaktanten in unterschiedlichen Phasen vor. Der Katalysator ist beispielsweise fest, und die Reaktanten sind gasförmig oder flüssig. Oft handelt es sich bei den Katalysatoren um Nanopartikel und

andere Nanomaterialien, das heißt um Materialien, die charakteristische Größen im Nanometerbereich aufweisen. Ein Nanometer (1 nm) entspricht dabei gerade einmal dem Millionstel eines Millimeters (Abb. 1). Die Anfänge der Katalysforschung reichen weit über hundert Jahre zurück. Nanomaterialien standen damit im Fokus der Katalysforschung lange bevor die heutigen Begriffe Nanowissenschaften und Nanotechnologie geprägt wurden und zunehmend ins öffentliche Bewusstsein rückten.



Nils Hartmann. Foto: Vladimir Urakovic

### Ein hoch komplexer, dynamischer Prozess

Die zentralen chemischen Reaktionen während der heterogenen Katalyse finden auf der Oberfläche der Nanomaterialien statt.<sup>2-3</sup> Die entscheidenden Eigenschaften werden dabei primär durch die obersten Atomlagen bestimmt. Eine besondere Rolle spielen kleine Strukturen auf der Oberfläche, die aktiven Zentren. Diese bestehen oft nur aus wenigen Atomen und zeichnen sich durch eine besonders hohe katalytische Aktivität aus. Strukturell können aktive Zentren atomare Defekte an der Oberfläche darstellen (Abb. 2). Das sind beispielsweise Fehlstellen, also unbesetzte Gitterplätze in den idealen Oberflächenstrukturen, die sich aus dem atomar hoch geordneten Kristallgitter der zugrundeliegenden Festkörpermateriale ergeben. Auch atomare Stufen und Kanten an der Oberfläche können eine erhöhte katalytische Aktivität aufweisen. Grundsätzlich wird die katalytische Aktivität von Nanomaterialien maßgeblich durch deren reale Struktur mit allen ihren Abweichungen von den idealen Oberflächenstrukturen beeinflusst. Insbesondere bei hohen Temperaturen können zudem Eigenschaften und Prozesse an Einfluss gewinnen, die durch das Volumen im Inneren der Nanomaterialien bestimmt werden.

Insgesamt betrachtet stellt die Katalyse einen hoch komplexen, dynamischen Prozess auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen dar, in dem sich die Oberfläche ständig verändert und die Struktur der aktiven Zentren erst während der chemischen Reaktionen ausgebildet werden.<sup>3</sup> Trotz erheblicher Erfolge erschwert dies bis heute die gezielte, wissenschaftliche Synthese von optimierten, realen Katalysatoren, wie sie in der chemischen Industrie bei hohen Temperaturen und Drücken eingesetzt werden.<sup>1-2</sup>

### Im Fokus des SFB/TRR 247

Im Mittelpunkt des Sonderforschungsbereichs/Transregio 247 (SFB/TRR 247) steht die Oxidationskatalyse in flüssiger Phase unter milden Reaktionsbedingungen bei niedrigen Temperaturen. Die katalytische Reaktion kann hierbei grundsätzlich auf unterschiedlichen Wegen induziert werden: durch leichtes Erhitzen (thermisch), durch elektrischen Strom (elektrochemisch) oder durch Licht (photochemisch). Als Reaktanten werden beispielsweise einfache Kohlenwasserstoffe betrachtet. Als Reaktionsprodukte entstehen Epoxide, Alkohole, Aldehyde oder Ketone – das sind wichtige Grundchemikalien in der chemischen Industrie, die heute großtechnisch nur mit großem Energie- und Ressourcenaufwand hergestellt werden können. Dieser Anwendungsbezug ist nicht unbedeutend, vorrangiges Ziel des Verbundprojekts ist es jedoch, das notwendige Grundlagenwissen aufzubauen, um die gezielte, wissenschaftsbasierte Synthese von katalytisch aktiven Nanomaterialien zu ermöglichen. Betrachtet werden eisen- und kobalthaltige Spinelle und Perowskite, insbesondere  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  mit  $0 \leq x \leq 2$  und  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  mit  $0 \leq x \leq 1$ .<sup>5-7</sup> Der tiefgestellte Index  $x$  gibt hier die durchschnittliche Anzahl der Eisenatome pro Formeleinheit an und ist damit ein Maß für den Eisengehalt in den jeweiligen Kristallstrukturen. Diese Metalloxide besitzen grundlegend notwendige chemische Eigenschaften für den Einsatz als Oxidationskatalysatoren. Kobalt und Eisen können beispielsweise als zweifach und dreifach geladene Ionen vorliegen, das heißt als  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  beziehungsweise  $\text{Co}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ , und zwischen diesen Ladungsbeziehungsweise Oxidationszuständen leicht wechseln. Somit können sie Elektronen aufnehmen und auch wieder abgeben und damit eine Katalyse der betrachteten Reaktionen ermöglichen. Darüber hinaus können entsprechende Nanomateri-

alien auf vielfältige Weise mit variierender realer Struktur synthetisiert werden. Hierzu gehören Nanopartikel in unterschiedlichen Größen und Formen oder grundsätzlich Nanomaterialien, die sich in der Art und Anzahl von Defekten unterscheiden. Ein synthetischer Ansatz verfolgt die Bildung von Mischkristallen durch die kontrollierte Variation des Eisenbeziehungsweise Kobaltanteils (siehe oben). A priori ist dabei zunächst nicht klar, welche reale Struktur sich ausbildet und gegebenenfalls welche Defekte eine hohe katalytische Aktivität bedingen. In einer großen Vergleichsstudie unterschiedlicher Nanomaterialien können jedoch solche identifiziert werden, die eine hohe katalytische Aktivität zeigen. Die Aufklärung der zugrundeliegenden realen Struktur mit allen Defekten und Abweichungen vom idealen Kristallgitter und den daraus resultierenden Oberflächenstrukturen erfordert dann eine umfassende Analyse, quasi eine Spurensuche im Nanokosmos, so dass letztendlich eine Korrelation zwischen der realen Struktur und der katalytischen Aktivität möglich ist. Perspektivisch

lassen sich so langfristig die Strukturen aktiver Zentren Hand in Hand mit geeigneten Synthesewegen bestimmen.

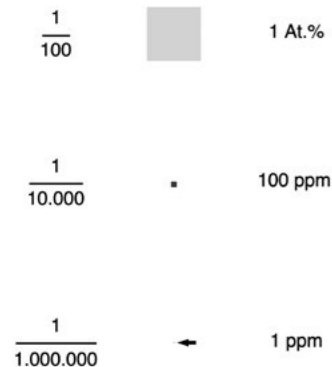
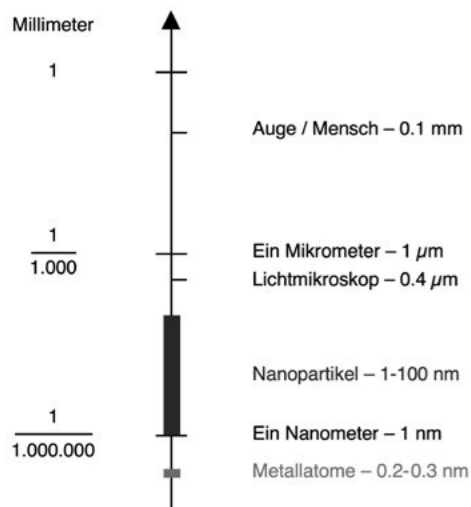
### Bis an die Grenzen des Machbaren

Analytischen Methoden kommt in der Katalysatorforschung naturgemäß eine zentrale Bedeutung zu.<sup>2-3</sup> Die Herausforderung an die Analytik ist enorm, und die Anforderungen an die Methoden sind vielschichtig. Letztendlich ist eine fundierte Bearbeitung wissenschaftlicher Fragestellungen in der Katalysatorforschung nur durch Kombination vieler unterschiedlicher Analysemethoden möglich. Zum einen bedarf es oberflächenempfindlicher Methoden, zum anderen mikroskopischer Methoden, um die zugrundeliegenden Strukturen und Mechanismen bis in den atomaren Bereich aufzuklären. Aufgrund der inhärenten komplexen Dynamik sind dabei Methoden erforderlich, die es erlauben, die chemischen Reaktionen direkt *während* der Katalyse, das heißt *in operando*, zu verfolgen.<sup>3</sup> Die fortschreitende

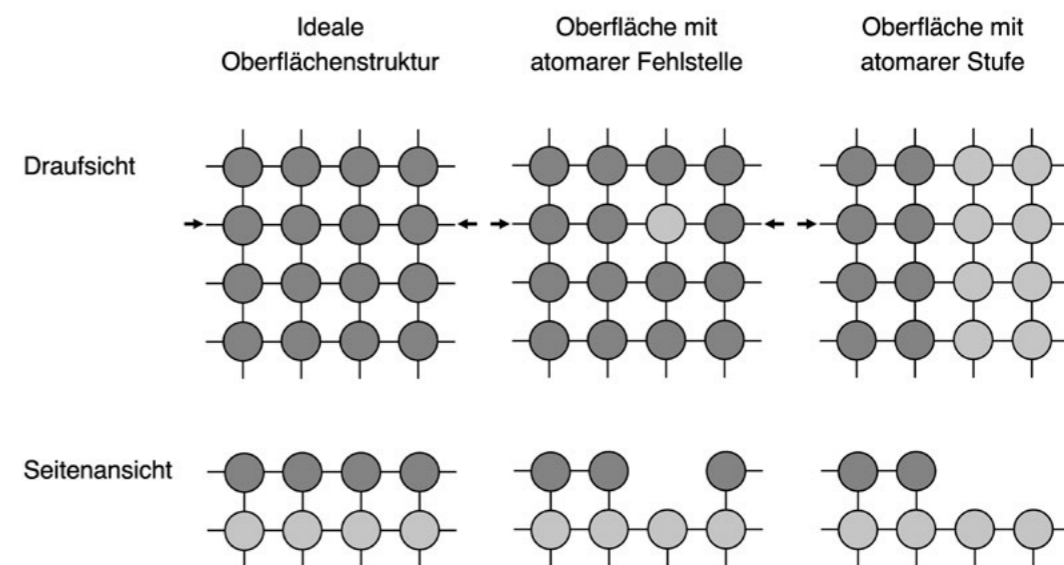
Entwicklung in der Oberflächen- und Nanoanalytik stößt hier immer wieder bis an die Grenzen des Machbaren vor. Gleichwohl können wichtige Informationen auch durch Strukturanalysen der katalytischen Nanomaterialien gewonnen werden, die *vor* oder *nach* der Katalyse, das heißt *ex situ*, durchgeführt werden. Dies gilt insbesondere bei dem im SFB/TRR 247 verfolgten Ansatz: Bei niedrigen Temperaturen unter milden Reaktionsbedingungen kann davon ausgegangen werden, dass die Nanomaterialien hinreichend stabil sind, so dass strukturelle Änderungen während der Katalyse auf die Oberfläche oder gegebenenfalls auf die aktiven Zentren selbst beschränkt bleiben.

### ICAN – ein zentrales Analytikzentrum






Das Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale (ICAN) vereint Methoden und fachliche Kompetenz zur Analytik auf der Nanometerskala ([www.uni-due.de/ican](http://www.uni-due.de/ican)).<sup>4</sup> Es wird



(1) Logarithmische Skala zur Illustration von Größenangaben (oben). Angegeben sind: das Auflösungsvermögen des menschlichen Auges und eines einfachen Lichtmikroskops, die Größeneinheiten Mikro- und Nanometer, die typischen Größenbereiche von Nanopartikeln und Metallatomen (dunkel- bzw. hellgraue Balken). Illustration zum relativen Größenverhältnis von Konzentrationsangaben (unten). Relativ zur Fläche des großen, schwarz umrandeten, weißen Quadrats entspricht: 1 At.% der Fläche des hellgrauen Quadrats (im weißen Quadrat, oben), 100 ppm der Fläche des dunkelgrauen Quadrats (im weißen Quadrat, in der Mitte), 1 ppm der Fläche des direkt vor der Pfeilspitze eingezeichneten winzigen schwarzen Quadrats (im weißen Quadrat, unten). Quelle: Gestaltung und Zusammenstellung: Nils Hartmann/ICAN.



(2) Exemplarische Oberflächenstrukturen und -defekte in schematischer Darstellung: Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Die Seitenansicht zeigt jeweils einen Querschnitt an den mit schwarzen Pfeilen in der Draufsicht markierten Positionen. Zur besseren Illustration sind Atome in der ersten und zweiten Lage in unterschiedlichen Grautönen ausgeführt. Quelle: Gestaltung und Zusammenstellung: Nils Hartmann/ICAN.

Methode / Gerät	Auflösungsvermögen	Oberflächenempfindlichkeit	Nachweisempfindlichkeit
 <p>XPS</p>	$\leq 10 \mu\text{m}$	5-10 nm	0.1-1 At.%
 <p>SIMS</p>	$\leq 100 \text{ nm}$	$\leq 1 \text{ nm}$	ppm-Bereich
 <p>AFM</p>	$\leq 20 \text{ nm}$	$< 1 \text{ nm}$	Materialkontrast
 <p>SAM</p>	$\leq 10 \text{ nm}$	5-10 nm	0.1-1 At.%
 <p>STEM</p>	$\leq 0.1 \text{ nm}$	Informationstiefe $\leq 100 \text{ nm}$	$> 1 \text{ At.}\%$

(3) Großgeräte im Mikroskopiezentrum des ICAN mit Angaben zu den charakteristischen Leistungsmerkmalen Auflösungsvermögen, Oberflächen- und Nachweisempfindlichkeit. XPS, SIMS, AFM und SAM bieten eine große Oberflächenempfindlichkeit. Das SAM ist zusätzlich mit einem EDX-Detektor zur Materialanalyse bis in eine Tiefe von mehreren Mikrometern ausgestattet. Auch das STEM besitzt zusätzlich einen EDX-Detektor und des Weiteren einen Energiefilter für EELS-Messungen. Mit dem STEM lassen sich jedoch nur sehr kleine, durchstrahlbare Objekte und dünne Proben analysieren. Die Analyse ist auf Proben mit einer Dicke von ca. hundert Nanometern limitiert, da Elektronen durch dickere Proben nicht hindurchtreten können. Dies bedingt die angegebene Informationstiefe. Vom Messprinzip her ist die Transmissionselektronenmikroskopie keine oberflächenempfindliche Methode. Das AFM ermöglicht keine Analyse der chemischen Zusammensetzung, bietet aber verschiedene Betriebsmodi, mit denen sich über einen Wechselwirkungs-kontrast materialbedingte Unterschiede an einer Oberfläche abbilden lassen.

Quelle: Gerätefotos: Steffen Franzka/ICAN (2015). Gestaltung und Zusammenstellung: Nils Hartmann/ICAN.

seit 2014 als zentrales Analytikzentrum an der Universität Duisburg-Essen durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.<sup>5-10</sup> Den Schwerpunkt bildet ein Mikroskopiezentrum mit fünf hochmodernen, zueinander komplementären Großgeräten zur Oberflächen- und Nanoanalytik, die in Abbildung (3) gezeigt sind (die in Klammern angegebenen Abkürzungen sind Akronyme der korrespondierenden englischen Bezeichnungen):

- Ein Röntgen-Photoelektronenspektrometer (XPS)
- Ein Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS)
- Ein Rasterkraftmikroskop (AFM)
- Ein Raster-Augerelektronenmikroskop (SAM)
- Ein Raster-Transmissionselektronenmikroskop (STEM)

Die Leistungsfähigkeit dieser Geräte unterscheidet sich unter anderem in dem Auflösungsvermögen, der Oberflächen- und der Nachweisempfindlichkeit. Das Auflösungsvermögen bezeichnet den kleinsten Abstand zwischen zwei Punkten oder Linien, bei dem diese noch getrennt abgebildet werden können. Das menschliche Auge hat ein Auflösungsvermögen von etwa einem Zehntel Millimeter. Strukturen, die dichter zusammen liegen, nehmen wir nicht mehr getrennt wahr. Das Auflösungsvermögen eines einfachen Lichtmikroskops, wie es auch im Schulunterricht verwendet wird, liegt knapp unterhalb eines halben Mikrometers. Ein Mikrometer ( $1 \mu\text{m}$ ) ist ein Tausendstel Millimeter (Abb. 1).

Das höchste Auflösungsvermögen im Mikroskopiezentrum von ICAN bietet das STEM. Eine speziell korrigierte Elektronenoptik erlaubt die morphologische und strukturelle Charakterisierung von Nanomaterialien auf einer Längenskala unterhalb von einem Nanometer, das heißt im atomaren Bereich (Abb. 1). Ein Detektor zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und ein Energiefilter zur

Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) erlauben zudem eine räumlich hochaufgelöste chemische Analyse. Nur wenige andere Analysemethoden ermöglichen eine direkte Abbildung atomarer Strukturen. Der modernen Elektronenmikroskopie kommt daher eine große Bedeutung in der Katalyseforschung zu.<sup>5-8</sup>

Die Oberflächenempfindlichkeit korreliert mit der Informationstiefe. Letztere entspricht der maximalen oder typischen Tiefe unterhalb der Oberfläche eines Materials, aus der noch ein Beitrag zur insgesamt gewonnenen Information resultiert. Je kleiner die Informationstiefe ist, umso höher ist die Oberflächenempfindlichkeit der Methode und umgekehrt. Die Informationstiefe beim Sehen hängt erfahrungsgemäß sehr stark vom Material ab. Durch klares Wasser können wir bis in große Tiefen auf den Grund blicken. Von den meisten anderen Materialien und Gegenständen nehmen wir hingegen nur die direkt zugewandte Oberfläche wahr. Die zentralen Prozesse in der heterogenen Katalyse finden auf der Oberfläche der Katalysatoren statt. Dies begründet die besondere Bedeutung oberflächenempfindlicher Analysemethoden in der Katalyseforschung (siehe oben). Die höchste Oberflächenempfindlichkeit in ICAN bietet das AFM, mit dem Oberflächenstrukturen detailgenau abgebildet werden können. Darüber hinaus können mit dem AFM auch chemische, mechanische und elektrische Materialeigenschaften an Oberflächen quantitativ bestimmt werden. Damit ergeben sich naturgemäß viele Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyseforschung.<sup>9</sup> Auch das SAM, das XPS und das SIMS bieten eine hohe Oberflächenempfindlichkeit. Im SAM ist zudem ein EDX-Detektor integriert. Dies erlaubt eine Materialanalyse bis in eine Tiefe von mehreren Mikrometern, so dass in Kombination die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche und im Inneren von katalytisch aktiven Nanomaterialien gemessen und verglichen werden kann, beispielsweise

um Anreicherungsprozesse an Oberflächen zu untersuchen.

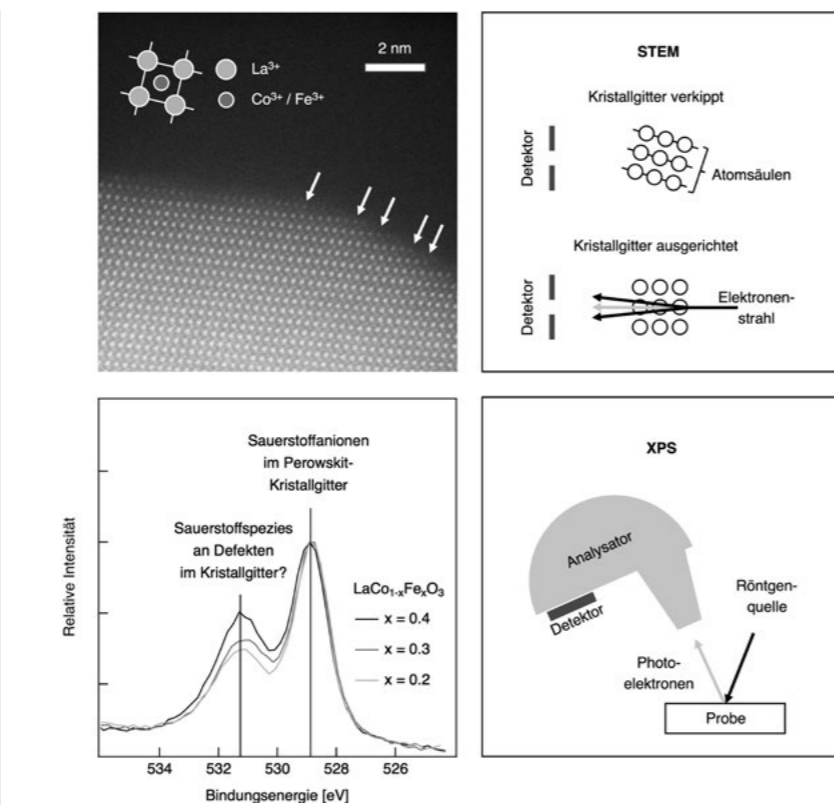
Die Nachweisempfindlichkeit bezeichnet schließlich in der chemischen Analytik die kleinste Konzentration, die mit einer bestimmten spektroskopischen oder spektrometrischen Methode noch bestimmt werden kann. Die Geschmacksempfindlichkeit des Menschen, als ein analoges Beispiel, hängt von vielen individuellen Faktoren und natürlich vom Geschmacksstoff und weiteren Inhaltsstoffen des Nahrungsmittels ab. Einen halben Teelöffel Zucker aufgelöst in einer großen Tasse Kaffee können wir noch gut schmecken. Das entspricht etwa einer Konzentration von einem Gramm Zucker auf hundert Millilitern beziehungsweise hundert Gramm Wasser, das heißt etwa einem Gewichtsprozent. Allerdings können wir nicht oder schlecht zwischen unterschiedlichen Süßungsmitteln unterscheiden. Zudem benötigen wir eine vergleichsweise große Menge der Flüssigkeit zur Geschmacksprüfung. Im Fokus der chemischen Oberflächen- und Nanoanalytik stehen naturgemäß kleinste Materialmengen. Von besonderem Interesse ist die chemische Zusammensetzung, insbesondere die Konzentration der enthaltenen chemischen Elemente, gegebenenfalls vom Wasserstoff bis zum Uran. Die Nachweisempfindlichkeit vieler Methoden liegt bei etwa einem Atomprozent (At.%). Das entspricht einer Konzentration von einem Atom in hundert Atomen (Abb. 1). Die höchste Nachweisempfindlichkeit der im ICAN betriebenen Geräte bietet das SIMS, mit dem noch Konzentrationen von einem ppm nachgewiesen werden können.<sup>10</sup> Ein ppm leitet sich vom englischen Ausdruck *parts per million* ab und bezeichnet die Konzentration von einem Atom in einer Million Atomen (Abb. 1). Messungen mit dem SIMS können im Wechsel mit einem schichtweisen Materialabtrag durchgeführt werden, so dass eine 3D-Analyse der untersuchten Materialien möglich ist.<sup>10</sup>

Konzentrationen von wenigen Atomprozent bis in den ppm-Bereich sind sehr klein, können aber einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität von Nanomaterialien haben, beispielsweise wenn sich entsprechende Elemente an Oberflächen anreichern und/oder essentiell für die Ausbildung der aktiven Zentren sind. Auch können kleinste Konzentrationen von Katalysatorgiften ausreichen, um die katalytische Aktivität von Nanomaterialien drastisch zu reduzieren.

Die katalytischen Eigenschaften eines Materials hängen schließlich nicht nur von der Konzentration der enthaltenen Elemente ab. Entscheidend ist auch, welche chemischen Bindungen die Elemente untereinander eingehen. Damit verbunden ist die Frage nach der Art und Anzahl der direkt benachbarten Elemente. Eine Analyse solcher Bindungszustände ist mit dem XPS im ICAN möglich.<sup>5-7</sup> Die Bedeutung von Bindungszuständen zeigt sich ganz allgemein in vielen Materialien, die uns auch aus dem Alltag bekannt sind. Besonders markant ist beispielsweise der Vergleich zwischen Graphit und Diamant. Ersteres wird als schwarzes, weiches Material in Bleistifminen eingesetzt. Letzterer wird als transparentes, schillerndes und hoch festes Material unter anderem als Schmuckstein verwendet. Beide Materialien sind aus reinem Kohlenstoff. Die unterschiedlichen Eigenschaften ergeben sich allein aus den unterschiedlichen chemischen Bindungen, die die Kohlenstoffatome untereinander eingehen.

### Viele Möglichkeiten und ein Beispiel

Der vorangegangene Absatz gab einen kleinen Einblick in die vielfältigen Möglichkeiten der in ICAN betriebenen Großgeräte in der Katalyseforschung.<sup>4-9</sup> Hinzukommen zahlreiche Kleingeräte zur Analyse und Probenpräparation. Als DFG-gefördertes Analytikzentrum bietet das ICAN damit eine breit-



(4) Exemplarische Ergebnisse einer mit dem STEM und dem XPS *ex situ* vor der Katalyse durchgeführten Analyse von  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  Nanopartikeln mit  $x = 0.2-0.4$  Eisenatomen pro Formeleinheit. Eine elektronenmikroskopische Dunkelfeldaufnahme (oben links, mit Maßbalken) zeigt das atomar hoch geordnete Kristallgitter eines Nanopartikels mit einem vergleichsweise hohem Eisengehalt ( $x = 0.4$ ). An der Oberfläche des Nanopartikels sind in der Seitenansicht atomare Stufen zu erkennen (markiert durch weiße Pfeile). Oben links in der elektronenmikroskopischen Aufnahme skizziert ist die Anordnung der Kationen im zugrunde liegenden Perowskit-Kristallgitter. Die in der Aufnahme nicht sichtbaren Sauerstoffanionen sind nicht gezeigt. Anmerkung: Das Kristallgitter erscheint in der Aufnahme aufgrund eines thermischen Drifts während der Messung leicht verzerrt. Eine schematische Abbildung (oben rechts) illustriert die Anordnung und Justage des Kristallgitters zwischen Elektronenstrahl und Detektor bei der Messung mit dem STEM. Der Detektor hat in der Mitte eine Öffnung, so dass nur die abgelenkten Elektronen (schwarze Pfeile) auf den Detektor gelangen und detektiert werden. Nicht oder nur sehr schwach abgelenkte Elektronen (grauer Pfeil) passieren die Öffnung im Detektor und werden folglich nicht detektiert. Photoelektronenspektren von Nanopartikeln mit  $x = 0.2-0.4$  (unten links) zeigen zwei Peaks im für Sauerstoff charakteristischen Energiebereich. Eine schematische Abbildung (unten rechts) illustriert die Anordnung der Probe zwischen Röntgenquelle, Analysator und Detektor bei der Messung mit dem XPS.

Quelle: Materialsynthese: Baris Alkan/Institute for Combustion and Gasdynamics/UDE.<sup>7</sup> Messdaten: Markus Heilmann/ICAN und Ulrich Hagemann/ICAN.<sup>7</sup> Gestaltung und Zusammenstellung: Nils Hartmann/ICAN.

gefächerte Plattform zur Analyse katalytischer Nanomaterialien in Verbundprojekten wie dem SFB/TRR 247.<sup>4-7</sup> Viele Ergebnisse der im ICAN durchgeführten Analysen sind Teil der Arbeiten, die in diesem Themenheft beschrieben werden.<sup>5-7</sup>

Exemplarisch werden hier kurz Ergebnisse einer *ex situ* durchgeführten Analyse von  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  Nanopartikeln mit unterschiedlichem Eisengehalt diskutiert ( $x = 0.2-0.4$ , Abb. 4),<sup>7</sup> um die komple-

mentären Möglichkeiten des STEM und des XPS zu illustrieren. Nanopartikel mit vergleichsweise hohem Eisengehalt,  $x = 0.4$ , zeigen eine im Vergleich höhere katalytische Aktivität in der elektrochemisch induzierten Sauerstoffbildungsreaktion, eine technisch bedeutende Reaktion mit Modellcharakter in der Oxidationskatalyse. In Abbildung (4) ist ein elektronenmikroskopisches Bild gezeigt, das vor der Katalyse in einer Analyse mit dem STEM aufgenom-

men wurde. Zur Analyse werden die Nanopartikel mit einem stark fokussierten Elektronenstrahl auf atomarer Längenskala von einer Seite abgerastert und die dabei durch die Nanopartikel hindurch gelassenen Elektronen auf der anderen Seite detektiert. In der Messung wird der Probenhalter, auf dem sich die Partikel befinden, gekippt, so dass Atome in unterschiedlichen Tiefenebenen in Richtung des Elektronenstrahls direkt hintereinander liegen. Die abgebildeten punktförmigen Strukturen entsprechen daher nicht einzelnen Atomen, sondern Atomsäulen, in denen jeweils mehrere Atome deckungsgleich hintereinander angeordnet sind. Das elektronenmikroskopische Bild in Abbildung (4) wurde im Dunkelfeld aufgenommen. In diesem Betriebsmodus des STEM werden nur die Elektronen detektiert, die beim Durchgang durch die Nanopartikel leicht abgelenkt, das heißt gestreut, werden. Der Anteil der gestreuten Elektronen hängt von der Masse beziehungsweise der Ordnungszahl der im Partikel enthaltenen chemischen Elemente ab. Schwere Elemente (hier die Kationen  $\text{La}^{3+}$  und etwas schwächer  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Co}^{3+}$ ) erscheinen daher im Dunkelfeld hell, während leichte Elemente (hier  $\text{O}^{2-}$  Anionen) praktisch kein Signal liefern. Die Aufnahme offenbart ein atomar hoch geordnetes Kristallgitter im Inneren der Nanopartikel. An der Partikeloberfläche sind zudem verschiedene Defekte zu erkennen, beispielsweise atomare Stufen.

Mit dem STEM kann somit die atomare Struktur der Nanopartikel im Volumen und an der Oberfläche direkt abgebildet werden. Zwar ergibt sich aus der Aufnahme in Abbildung (4) die Anordnung der Kationen im Kristallgitter, entsprechende Informationen zu den korrespondierenden Sauerstoffanionen fehlen jedoch. Rückschlüsse auf chemische Bindungszustände sind insgesamt nur sehr eingeschränkt möglich. Ergänzend wurden die Materialien daher vor der Katalyse

auch mit dem XPS analysiert. Hierbei wird die Probe Röntgenstrahlung einer bestimmten Energie ausgesetzt. Die Energie der Röntgenstrahlung reicht aus, um Elektronen aus den Atomen beziehungsweise Ionen an der Oberfläche des Materials herauszuschlagen. Die Energie dieser Photoelektronen ist charakteristisch für die im Material enthaltenen chemischen Elemente und die chemischen Bindungszustände, in denen sie sich befinden. In der Analyse wird die Bindungsenergie der Elektronen in den im Material enthaltenen chemischen Elementen gemessen – aufgetragen in der Einheit Elektronenvolt (eV). In Abbildung (4) dargestellt sind Photoelektronenspektren von  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  Nanopartikeln mit variierendem Eisengehalt,  $x = 0.2-0.4$ , im für Sauerstoff charakteristischen Energiebereich. Deutlich zu erkennen sind zwei Maxima. Diese Peaks in den Spektren weisen somit auf zwei Sauerstoffspezies hin, die sich in chemisch unterschiedlichen Bindungszuständen befinden. Der eine Peak ist charakteristisch für die Sauerstoffanionen ( $\text{O}^{2-}$ ) im idealen Perowskit-Kristallgitter. Der andere Peak könnte beispielsweise auf die Bildung von Hydroxylgruppen ( $\text{OH}^-$ ) oder Hyperoxidanionen ( $\text{O}_2^-$ ) an der Oberfläche zurückzuführen sein. Solche funktionellen Gruppen stellen reaktive Spezies in der Oxidationskatalyse dar. Weitere Untersuchungen mit dem STEM lassen schließlich vermuten, dass sich bei höherem Eisengehalt ausgedehnte Defektstrukturen aus Sauerstofffehlstellen bilden, die vom Inneren bis an die Oberfläche der Nanopartikel reichen. Solche Defektstrukturen können eine Änderung des Bindungszustands der benachbarten Sauerstoffanionen im Kristallgitter zur Folge haben und ebenfalls den zweiten Peak in den Photoelektronenspektren erklären. Auffällig ist, dass die Intensität des zweiten Peaks mit steigendem Eisengehalt zunimmt. Bei einer Anzahl von  $x = 0.4$  Eisenatomen pro Formeleinheit ist somit eine erhöhte Konzen-

tration der entsprechenden Sauerstoffspezies zu beobachten.

Welche Strukturen und Defekte tatsächlich die experimentell beobachtete höhere katalytische Aktivität bei höherem Eisengehalt bedingen, muss noch geklärt werden. Weitere *ex situ* durchgeführte Analysen werden zunächst untersuchen, welche Strukturen sich nach der Katalyse zeigen. Damit ergeben sich im Vergleich wertvolle Hinweise, um besonders aussichtsreiche Materialien auszuwählen und schließlich aufwendige *in operando* durchgeführte Analysen zu planen.

### Ausblick

Die leidenschaftliche Suche nach dem kleinsten Detail im Kleinen gehört von jeher zum Wesen der Analytik im Allgemeinen und der Mikroskopie im Speziellen. Antoni van Leeuwenhoek (1632–1723), einer der Gründerväter der Mikroskopie schrieb über seine Entdeckungsreisen im Mikrokosmos: „Wie viel Zeit ich auf solche Beobachtungen verwendet habe, wird nicht leicht jemand glauben; aber ich habe es mit Freuden getan.“ In diesem Sinne werden die hier kurz skizzierten Arbeiten auch weiterhin entscheidend zur Materialcharakterisierung im SFB/TRR 247 beitragen. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen stützt sich auf die Möglichkeiten, die ICAN als zentrale Serviceeinrichtung in der *ex situ* durchgeführten Oberflächen- und Nanoanalytik bietet. Besondere Perspektiven in der Forschung ergeben sich darüber hinaus durch neuere Entwicklungen in der Mikrotechnik und -fluidik, das heißt durch spezielle Reaktionszellen, die es erlauben, katalytische Prozesse in flüssiger Phase *in operando* zu verfolgen.

## Summary

In view of the rich complexity and highly dynamic nature of heterogeneous catalysis, comprehensive analysis represents an essential ingredient on the way towards the rational design of catalytically active nanomaterials. The real structure of nanomaterials is of particular interest in this respect, e. g. the size and shape of nanoparticles including all defects in the bulk and at the surface, which are generally assumed to determine the catalytic activity. During oxidation catalysis in the liquid phase at low temperatures and mild conditions, as targeted in the Collaborative Research Centre/Transregio 247 (CRC/TRR 247), structural variations are expected to be confined to the surface of the materials. For this reason, a detailed *ex situ* analysis appears especially helpful and promising in order to reveal the real structure of the as synthesized and aged catalysts prior to and after catalysis respectively. The Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale ([www.uni-due.de/ican](http://www.uni-due.de/ican)) combines a broad pool of complementary analytical equipment and scientific expertise for an in-depth morphological, structural and chemical characterization of nanomaterials on length scales down to the atomic level. This provides an ideal basis for the exploration of real structure-activity relationships in the comparative study of the CRC/TRR 247, focusing on spinel and perovskite nanomaterials with adjustable iron and cobalt contents. Ultimately, this approach yields helpful information in order to identify suitable synthesis routes and determine catalytically active sites in corresponding *in operando* studies during the catalytic reactions.

## Literaturangaben

- 1) Schüth, Ferdi: Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie: Heterogene Katalyse, in *Chemie in unserer Zeit*, 40/2006, 92–103.
- 2) Ertl, Gerhard; Knözinger, Helmut; Weitkamp, Jens (Hrsg.): *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 1–5, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, 1–2801.
- 3) Schlögl, Robert: Heterogeneous Catalysis, in *Angewandte Chemie International Edition*, 54/2015, 3465–3520.
- 4) Hartmann, Nils: Knotenpunkt für Analysen in der Nanodimension, in *nanotechnologie aktuell*, 7/2014, 34–36.
- 5) Waag, Friedrich; Gökce, Bilal; Kalapu, Chacrapani; Bendt, Georg; Salamon, Soma; Landers, Joachim; Hagemann, Ulrich; Heidelmann, Markus; Schulz, Stephan; Wende, Heiko; Hartmann, Nils; Behrens, Malte; Barcikowski, Stephan: Adjusting the Catalytic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles by Pulsed Laser Fragmentation in Water with Defined Energy Dose, in *Scientific Reports*, 7/2017, 13161-1–13161-13.
- 6) Saddeler, Sascha; Hagemann, Ulrich; Schulz, Stephan: Effect of the Size and Shape on the Electrocatalytic Activity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanoparticles in the Oxygen Evolution Reaction, in *Inorganic Chemistry*, 59/2020, 10013–10024.
- 7) Alkan, Baris; Medina, Danae; Landers, Joachim; Heidelmann, Markus; Hagemann, Ulrich; Salamon, Soma; Andronescu, Corina; Wende, Heiko; Schulz, Christof; Schuhmann, Wolfgang; Wiggers, Hartmut: Spray-Flame-Prepared  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  Perovskite Nanoparticles as Active OER Catalysts: Influence of Fe Content and Low-Temperature Heating, in *ChemElectroChem*, 7/2020, 2564–2574.
- 8) Ortega, Karl Friedel; Rein, Denise; Lüttmann, Christian; Heese, Justus; Özcan, Fatih; Heidelmann, Markus; Folke, Jan; Kähler, Kevin; Schlögl, Robert; Behrens, Malte: Ammonia Decomposition and Synthesis over Multinary Magnesioferrites: Promotional Effect of Ga on Fe Catalysts for the Decomposition Reaction, in *ChemCatChem* 9/2017, 659–671.
- 9) Tjaberings, Stefanie; Heidelmann, Markus; Tjaberings, Alexander; Steinhaus, Andrea; Franzka, Steffen; Walkenfort, Bernd; Gröschel, André H.: Terpolymer Multicompartment Nanofibers as Templates for Hybrid Pt Double Helices, in *ACS Applied Materials & Interfaces* 12/2020, 39586–39594.
- 10) Maculewicz, Franziska; Wagner, Thorsten; Arzi, Khaled; Hartmann, Nils; Weimann, Nils; Schmechel, Roland: Experimental Evidence for the Separation of Thermally Excited Bipolar Charge Carriers within a p-n Junction: A New Approach to Thermoelectric Materials and Generators, in *Journal of Applied Physics*, 125/2019, 184502-1–184502-7.

## Der Autor

**Nils Hartmann** hat an der Universität Bremen Chemie studiert mit Studien- und Forschungsaufenthalten am Centre de Recherche Paul Pascal in Bordeaux-Pessac/Frankreich und am Fritz-Haber-Institut (FHI) in Berlin. Anschließende Forschungsarbeiten am FHI und an der Universität Hannover schloss er 1997 mit der Promotion an der Freien Universität Berlin ab. Es folgte ein Auslandsaufenthalt an der Stanford University in Kalifornien/USA, bevor er an die Fakultät für Chemie am Campus Essen der Universität Duisburg-Essen (UDE) wechselte. 2006 habilitierte er sich dort im Fach Physikalische Chemie. Für seine Habilitationsschrift wurde er 2007 mit dem Gottschalk-Diederich-Baedeker-Preis der G. D. Baedeker-Stiftung in Essen ausgezeichnet. 2013 wechselte er zum Campus Duisburg der UDE, wo er den Aufbau des Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale in seiner heutigen Struktur und Organisation als DFG-gefördertes Gerätezentrum vorantrieb. Seit 2015 ist er außerplanmäßiger Professor an der Fakultät für Chemie der UDE. Seit 2017 ist er mit dem wissenschaftlichen Service rund um das Sekundärionenmassenspektrometer im Mikroskopiezentrum von ICAN beauftragt. Der Ursprung seines Interesses an der Katalyseforschung und Oberflächenchemie geht zurück auf seine Zeit am FHI. Wissenschaftliche Fragestellungen in der Oberflächen- und Nanoanalytik begleiten seine Forschung seitdem. Er ist Antragsteller des laufenden Serviceprojekts im SFB/TRR 247.

# 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/75365

**URN:** urn:nbn:de:hbz:464-20220128-140552-0

Erschienen in: UNIKATE 57 (2021), S. 139-148

Alle Rechte vorbehalten.