

Press release**Paul Scherrer Institut (PSI)****Dr. Mirjam van Daalen**

06/09/2021

<http://idw-online.de/en/news770441>Research results, Scientific Publications
Chemistry, Physics / astronomy
transregional, national**Wie Katalysatoren altern**

PSI-Forschende haben eine neues Tomografie-Verfahren entwickelt, mit dem sie chemische Eigenschaften im Inneren von Katalysator-Materialien in 3-D extrem genau und schneller als bislang messen können. Die Anwendung ist gleichermassen für Forschung und Industrie wichtig. Ihre Ergebnisse veröffentlichten die Forschenden heute in der Fachzeitschrift Science Advances.

Die Materialgruppe der Vanadium-Phosphor-Oxide (VPO) ist in der chemischen Industrie weit verbreitet als Katalysator. Bereits seit den 1970er-Jahren werden VPO bei der Herstellung von Maleinsäure-Anhydrid eingesetzt; dies wiederum ist Ausgangsmaterial zur Herstellung bestimmter Arten von Plastik, darunter zunehmend biologisch abbaubarer Kunststoffe. In der Industrie werden die Katalyse-Materialien über mehrere Jahre genutzt, denn sie spielen zwar für den Ablauf der chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle, werden dabei selbst aber nicht verbraucht. Dennoch verändert sich der VPO-Katalysator durch diesen Einsatz mit der Zeit.

Forschende aus zwei Einheiten des Paul Scherrer Instituts PSI – dem Forschungsbereich für Photonenforschung sowie dem Bereich Energie und Umwelt – haben nun in Zusammenarbeit mit der ETH Zürich und der Schweizer Firma Clariant AG den Alterungsprozess von VPO genau untersucht – und in diesem Zuge auch ein neues experimentelles Verfahren entwickelt.

Zwei Methoden...

Die Clariant AG ist ein weltweit führendes Unternehmen für Spezialchemie. Clariant stellte dem PSI zwei Proben zur Verfügung: Erstens eine Probe aus bislang ungenutztem VPO und zweitens VPO, das vier Jahre lang als Katalysator im industriellen Betrieb eingesetzt worden war. Dass sich das VPO mit den Einsatzjahren verändert und seine gewünschten Eigenschaften leicht einbüsst, war schon lange bekannt. Nicht restlos geklärt war jedoch bisher, welche Prozesse in der Nano-Struktur und auf der Ebene der Atome hierfür verantwortlich sind.

Dieser Frage gingen die PSI-Forschenden mittels hochmoderner Methoden der Materialcharakterisierung nach. Um den chemischen Aufbau der Proben auf der Nano-Skala sichtbar zu machen, kombinierten sie zwei Verfahren: Erstens eine bestimmte, zuvor am PSI entwickelte Tomografie-Methode namens ptychografische Röntgen-Computertomografie, die die Röntgenstrahlung der Synchrotron Lichtquelle Schweiz SLS nutzt und zerstörungsfrei das Innere der Probe in 3-D und mit Nano-Auflösung abbilden kann. Zweitens nahmen die Forschenden eine lokale Transmissionsspektroskopie-Methode hinzu, die zusätzlich in jedem Volumenelement der Tomogramme die chemischen Eigenschaften des Materials aufzeigte.

«Im Grunde haben wir 4-dimensionale Daten erhoben», erklärt Johannes Ihli, Forscher am PSI und einer der Studien-Autoren: «Wir haben eine hochaufgelöste 3-D-Darstellung unserer Probe rekonstruiert, bei der die einzelnen Volumenelemente – genannt Voxel – eine Kantenlänge von nur 26 Nanometern haben. Zusätzlich haben wir zu jedem dieser Voxel ein quantitatives Röntgen-Transmissionsspektrum, dessen Analyse uns die Chemie genau dort verrät.»

Anhand dieser Spektren ermittelten die Forschenden für jedes Voxel einige der grundlegendsten chemischen Grössen: Die Elektronendichte, die Vanadiumkonzentration und der Oxidationsgrad des Vanadiums. Da es sich bei den untersuchten VPO-Katalysatoren um ein sogenanntes heterogenes Material handelt, ändern sich diese Grössen in verschiedenen Massstäben über das gesamte Probenvolumen. Dies wiederum bestimmt oder begrenzt die Leistungsfähigkeit des Katalysatormaterials.

... und ein neuer Algorithmus

Das schrittweise Vorgehen, um diese Daten zu erhalten, bestand darin, die Probe zunächst für ein 2-D-Projektionsbild zu vermessen, sie dann ein winziges Stück zu drehen, wiederum zu vermessen und so weiter. Dieser Prozess wurde dann bei verschiedenen Energien wiederholt. Nach dem bisherigen Verfahren wären dabei rund fünfzigtausend einzelne 2-D-Aufnahmen nötig gewesen, die zu etwa hundert Tomogrammen zusammengesetzt worden wären. Für jede der beiden Proben hätte dies etwa eine Woche reine Messzeit bedeutet.

«Die Experimentierplätze an der SLS sind sehr begehrt und rund ums Jahr ausgebucht», erklärt Manuel Guizar-Sicairos, ebenfalls PSI-Forscher und Leiter dieser Studie. «Wir können es uns daher nicht erlauben, Messungen durchzuführen, die so lange dauern.» Die Datenerhebung musste effizienter werden.

Dies gelang Zirui Gao, Erstautor der Studie, in Form eines neuen Prinzips der Datenaufnahme und einem zugehörigen Rekonstruktions-Algorithmus. «Für die 3-D-Rekonstruktion von Tomogrammen braucht man Aufnahmen aus vielen Winkeln», erklärt Gao. «Unser neuer Algorithmus aber schafft es, die benötigte Menge an Information auch dann zu gewinnen, wenn man den Abstand zwischen den Winkeln ungefähr verzehnfacht – also nur rund ein Zehntel der 2-D-Bilder aufnimmt.» So gelang es den Forschenden, die benötigten Daten in nur rund zwei Tagen Messzeit zu gewinnen und folglich viel Zeit und damit auch Kosten zu sparen.

Grössere Poren und fehlende Atome

Die Messungen der beiden Proben zeigten: Das frische VPO hatte wie erwartet viele kleine Poren, die gleichmässig im Material verteilt waren. Diese Poren sind wichtig, denn sie stellen die Oberfläche bereit, an der die Katalyse ablaufen kann. In der VPO-Probe dagegen, die vier Jahre lang in Gebrauch gewesen war, hatte sich die Struktur auf der Nano-Skala umgebaut: Es gab grössere und dafür weniger Hohlräume. Das Material dazwischen zeigte grössere, länglich-kristalline Formen.

Auch auf molekularer Ebene zeigten sich Veränderungen: Mit der Zeit waren im Atom-Gitter Fehlstellen, auch genannt Löcher, entstanden. Deren Existenz war bisher nur vermutet worden. Mit ihrem neu erhaltenen Wissen über die Probenchemie auf der Nanoskala konnten die Forschenden nun diese Löcher bestätigen und ihre genaue Lage bestimmen: an der Stelle bestimmter, nunmehr fehlender Vanadium-Atome. «Dass der relative Gehalt an Vanadium mit der Zeit abnimmt, war schon vorher bekannt», so Gao. «Aber wir konnten jetzt erstmals zeigen, an welcher Stelle im Kristallgitter diese Atome fehlen. Zusammen mit unseren anderen Ergebnissen bestätigt dies eine bisherige Vermutung: dass nämlich diese Fehlstellen im Atomgitter als zusätzliche aktive Stellen für den Prozess der Katalyse dienen können.»

Dies bedeutet, dass diese zunehmenden Fehlstellen ein willkommener Effekt sind: Sie erhöhen die katalytische Aktivität und wirken so zumindest teilweise dem Aktivitätsverlust entgegen, der entsteht, wenn die Zahl der Poren abnimmt. «Unsere neuen, detaillierten Ergebnisse könnten Industrie-Unternehmen helfen, ihre Katalysatoren zu optimieren und langlebiger zu machen», so Gao.

Text: Paul Scherrer Institut/Laura Hennemann

Über das PSI

Das Paul Scherrer Institut PSI entwickelt, baut und betreibt grosse und komplexe Forschungsanlagen und stellt sie der nationalen und internationalen Forschungsgemeinde zur Verfügung. Eigene Forschungsschwerpunkte sind Materie und Material, Energie und Umwelt sowie Mensch und Gesundheit. Die Ausbildung von jungen Menschen ist ein zentrales Anliegen des PSI. Deshalb sind etwa ein Viertel unserer Mitarbeitenden Postdoktorierende, Doktorierende oder Lernende. Insgesamt beschäftigt das PSI 2100 Mitarbeitende, das damit das grösste Forschungsinstitut der Schweiz ist. Das Jahresbudget beträgt rund CHF 400 Mio. Das PSI ist Teil des ETH-Bereichs, dem auch die ETH Zürich und die ETH Lausanne angehören sowie die Forschungsinstitute Eawag, Empa und WSL.

contact for scientific information:

Zirui Gao

Paul Scherrer Institut, Forschungsstrasse 111, 5232 Villigen PSI, Schweiz

Telefon: +41 56 310 29 10, E-Mail: zirui.gao@psi.ch [Englisch, Chinesisch]

Dr. Manuel Guizar-Sicairos

Paul Scherrer Institut, Forschungsstrasse 111, 5232 Villigen PSI, Schweiz

Telefon: +41 56 310 34 09, E-Mail: manuel.guizar-sicairos@psi.ch [Englisch, Spanisch]

Dr. Johannes Ihli

Paul Scherrer Institut, Forschungsstrasse 111, 5232 Villigen PSI, Schweiz

Telefon: +41 56 310 40 50, E-Mail: johannes.ihli@psi.ch [Deutsch, Englisch]

Dr. Mirko Holler

Paul Scherrer Institut, Forschungsstrasse 111, 5232 Villigen PSI, Schweiz

Telefon: +41 56 310 36 13, E-Mail: mirko.holler@psi.ch [Deutsch, Englisch]

Original publication:

Sparse ab initio X-ray transmission spectro-tomography for nanoscopic compositional analysis of functional materials

Z. Gao, M. Odstrcil, S. Böcklein, D. Palagin, M. Holler, D. Ferreira Sanchez, F. Krumeich, A. Menzel, M. Stampanoni, G.

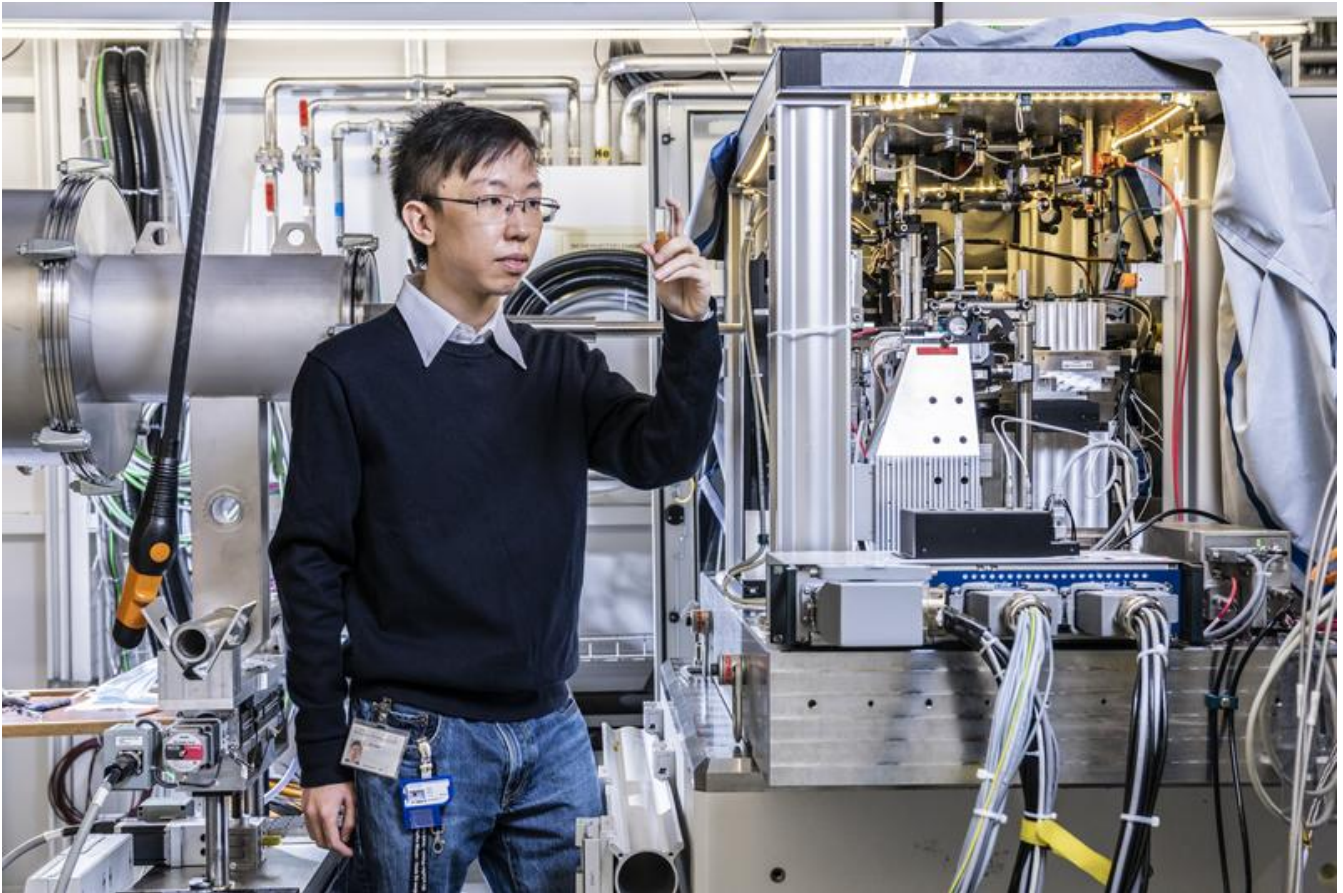
Mestl, J.A. van Bokhoven, M. Guizar-Sicairos, J. Ihli

Science Advances 9, Juni 2021 (online)

DOI: <https://dx.doi.org/10.1126/sciadv.abf6971>

URL for press release: <http://psi.ch/de/node/45305> – Darstellung der Mitteilung auf der Webseite des PSI und Bildmaterial

URL for press release: <http://psi.ch/de/node/33008> – Nanowelten in 3-D (Ein Text vom 11. März 2020)



Zirui Gao, Forscher am PSI, hat für experimentelle Untersuchungen einen neuen Algorithmus entwickelt, der die Dauer bestimmter Messungen, die sonst zu langwierig wären, deutlich verkürzt.

Markus Fischer

Paul Scherrer Institut



Die PSI-Forscher Mirko Holler, Zirui Gao, Johannes Ihli und Manuel Guizar-Sicairos (von links) vor der Synchrotron Lichtquelle Schweiz SLS, an der die Messungen stattfanden.

Markus Fischer

Paul Scherrer Institut