

ELEKTRONENOPTISCHE UNTERSUCHUNG VON KATALYSATOREN*

Von

M. MOSER, L. VAJTA und I. SZEBÉNYI

(Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität Budapest)

(Eingegangen am 31. Oktober 1970)

Am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Technischen Universität Budapest werden seit Jahren Forschungen zur Klärung des Mikrogefüge-Aufbaus von Katalysatorträgern und zur Verfolgung der Lebensdaueränderung der Katalysatoren vorgenommen. Diese Untersuchungen beziehen sich vor allem auf die Untersuchung von Platinkatalysatoren für die Benzinreformierung [1].

Ein Mangel der zur Untersuchung von Katalysatoren und zur Charakterisierung ihrer Wirkungsweise allgemein verwendeten Methoden ist, daß sie nur selten zur exakten Beschreibung des Mikrogefüges und zur unmittelbaren genauen Beobachtung und Festhaltung der Mikrogefügeänderungen fähig sind.

Die Rolle und Bedeutung der Mikrotextur von Katalysatoren ist allgemein bekannt. Menge, Zusammensetzung, Ausmaß, Form und Anordnung der die Katalysatoren aufbauenden einzelnen Phasen sind alle Faktoren, durch die die Eigenschaften grundlegend beeinflußt werden.

Im Laufe unserer Forschungen wurden mit Licht- und Elektronenmikroskopie, Thermoanalyse, Röntgenographie, Chemisorptionsmessung, ferner mit der BET-Methode und mit der Mikrosonde zahlreiche Katalysatorarten eingehend untersucht, so z. B. Platinkatalysatoren an γ - Al_2O_3 -Träger für die Benzinreformierung [1], sowie andere Aluminiumoxide, Aluminiumsilikate und Siliziumkarbid-Träger. Unter den angeführten Typen finden die ersten drei weitgehende Verwendung.

Siliziumkarbid wird in den letzten Jahren stets verbreiteter als Katalysatorträger bei Oxydations-, Hydrierungs-, Dehydrierungs-, Oxyhalogenierungs-, usw. Reaktionen vor allem in Form einer Masse verwendet, die mit einem Bindemittel von kleinem Porenvolumen verformt wird [2, 3].

Unter den aufgezählten Katalysator-Untersuchungsmethoden ermöglicht das Elektronenmikroskop unter günstigen Umständen eine unmittelbare Untersuchung, doch werden die Dünnschnittpräparate von kleiner Festigkeit bei längerer Beanspruchung im Elektronenmikroskop deformiert, und weisen auch weitere Änderungen auf, infolgedessen genaue und reproduzierbare Untersuchungen nur schwer durchzuführen sind.

* Prof. Dr. Z. Csűrös zum 70. Geburtstag gewidmet.

An dem mit einem Philips Modell EM—300 Elektronenmikroskop aufgenommenen Bild kann z. B. die Mikrogefügestruktur des Platinkatalysators an γ - Al_2O_3 -Träger gut beobachtet werden. Obzwar die Aufnahme über die Größe, Form und Verbindungsart der Mikroporen ein ziemlich gutes Bild gibt, ist ihre Tiefenschärfe schwach, so daß sie die feineren und genaueren

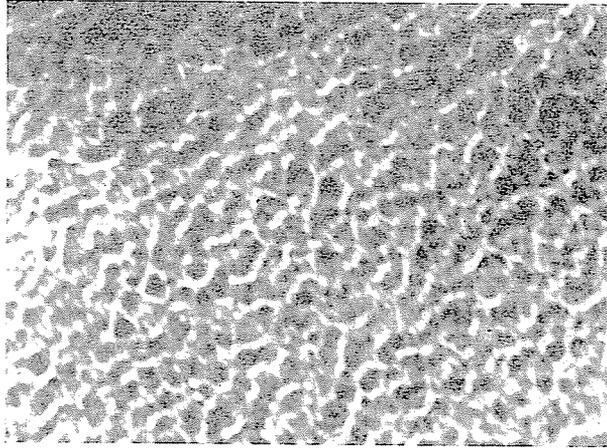


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Platinkatalysators an einem γ - Al_2O_3 -Träger von Bezeichnung RD—150 C. Philips EM—300. 1.237 000 \times

morphologischen Einzelheiten des Mikrogefüges bzw. der Mikroporen nicht anzeigt. Ebenso erhalten wir keinen Aufschluß über die genaue Anordnungsweise der Platin-Kristallite. Die genaue individuelle Abbildung der Platin-Kristallite stößt heute noch wegen ihrer kleinen Abmessungen (etwa 50 Å) auf Schwierigkeiten. Über die vergleichende Untersuchung der relativen Änderung der Platin-Konzentration ist hingegen die Mikrosonde bereits geeignet. Die relative Änderung der Platin-Konzentration entlang einer Linie an der ausgewählten Oberfläche des Katalysators zeigt Abb. 2 auf Grund von Messungen mit der Mikrosonde.

Von Katalysatorträger großer Härte, z. B. SiC-Träger können derzeit noch keine Dünnschnitte gemacht werden, so daß diese nicht unmittelbar mit dem Elektronenmikroskop untersucht werden können, bzw. nur der Abdruck der Probe studiert werden kann. Diese Aufnahmen liefern auch viele wertvolle Daten. An Bild 3 kann die Struktur des mit keramischem Bindemittel gebundenen SiC-Trägers von kleiner Oberfläche, die Phasengrenze von SiC und keramischer Phase bis zu den kleinsten Einzelheiten gut studiert werden.

Wenn hingegen die Änderungen in der Struktur und Zusammensetzung der Katalysator-Komponenten verfolgt, oder die verschiedenen morphologi-

schen Elemente und deren Änderungen an den Elektronenmikroskop-Aufnahmen identifiziert werden sollen, sind dazu Abdrücke selbstverständlich ungeeignet. Doch ist diese letztere Anforderung zur genauen Kenntnis und zur exakten Charakterisierung der Katalysatoren unerlässlich. Auf diesem Gebiet geben die durch die Mikrosonde gelieferten Daten nützliche Auskünfte.

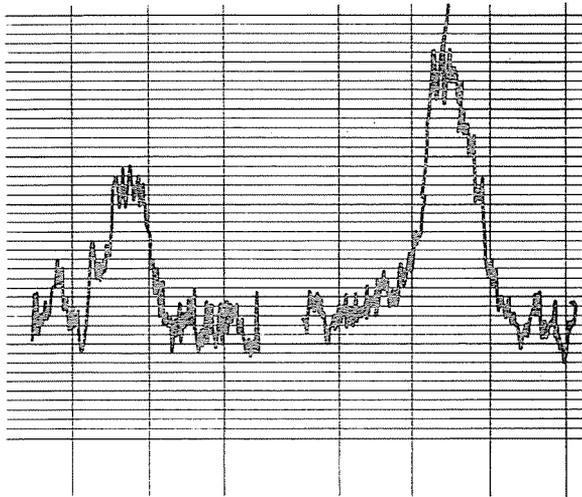


Abb. 2. Linienverteilung des Platingehalts eines Platinkatalysators an γ - Al_2O_3 -Träger. a) bei etwa 0,35% Pt, b) bei etwa 0,55% Pt

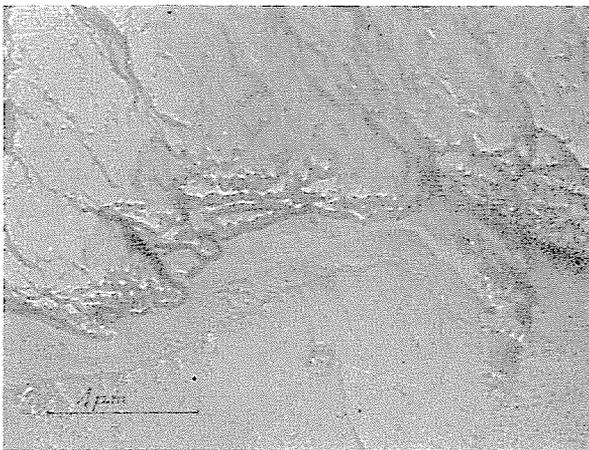


Abb. 3. Phasengrenze des keramisch gebundene SiC-Körner enthaltenden Katalysatorträgers, 32 000 \times

Die elektronenoptischen Zusammensetzungs- und topographischen Aufnahmen der angeführten Katalysatorträger auf Korund- und Silikatbasis, sowie die Kz-aufnahmen der den Träger aufbauenden verschiedenen Haupt-



Abb. 4. Zurückgestreutes Elektronenbild eines Korund-Trägers. Zusammensetzungsbild 600 ×

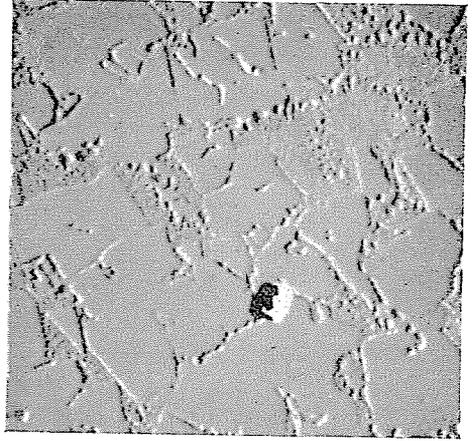


Abb. 5. Zurückgestreutes Elektronenbild eines Korund-Trägers. Topographisches Bild 600 ×

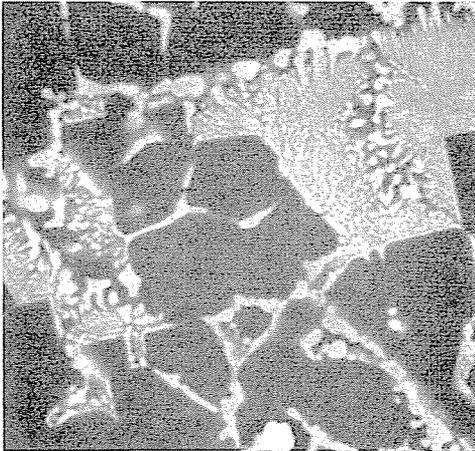


Abb. 6. Zurückgestreutes Elektronenbild eines Korund-Trägers. Zusammensetzungsbild 1200 ×

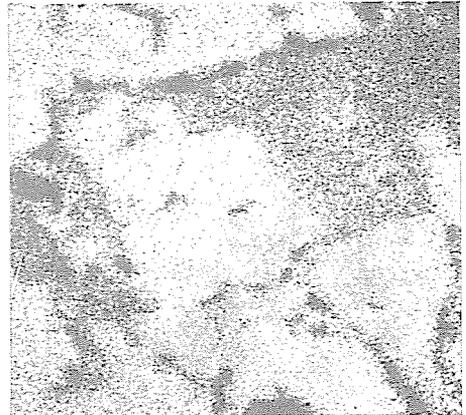


Abb. 7. Al K α -Bild eines Korund-Trägers 1200 ×

elemente und Verunreinigungselemente kennzeichnen bereits näher den Aufbau des Katalysators.

Außer den Vorteilen der Untersuchung mit der Mikrosonde müssen auch die Grenzen dieser Methode erwähnt und beachtet werden. Die Messungen erfordern reine, relieffrei polierte Probenoberflächen. Die nichtleitenden und gegen Aufladung empfindlichen Katalysatoren müssen mit einer Metallschicht von einigen 100 Å Dicke überzogen werden. Die kleinste Oberfläche, die noch zu untersuchen ist, ist von einer Größenordnung von 1 μm^2 . Mit

schen Elemente und deren Änderungen an den Elektronenmikroskop-Aufnahmen identifiziert werden sollen, sind dazu Abdrücke selbstverständlich ungeeignet. Doch ist diese letztere Anforderung zur genauen Kenntnis und zur exakten Charakterisierung der Katalysatoren unerlässlich. Auf diesem Gebiet geben die durch die Mikrosonde gelieferten Daten nützliche Auskünfte.

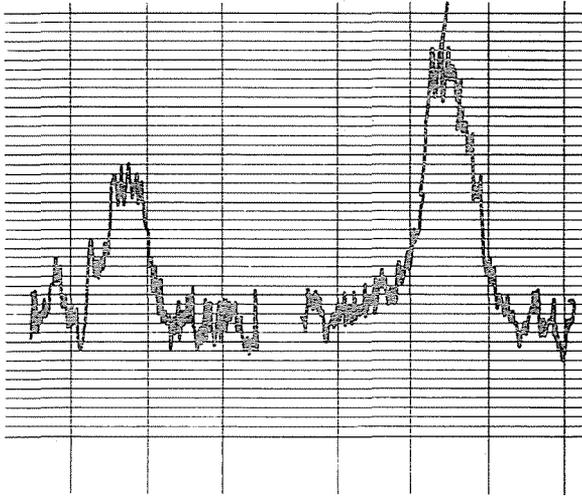


Abb. 2. Linienverteilung des Plattingehalts eines Platinkatalysators an γ - Al_2O_3 -Träger. a) bei etwa 0,35% Pt, b) bei etwa 0,55% Pt

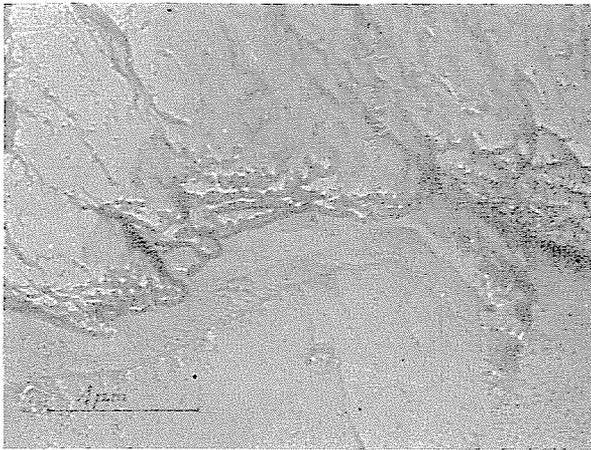


Abb. 3. Phasengrenze des keramisch gebundene SiC-Körner enthaltenden Katalysatorträgers, 32 000 \times

Die elektronenoptischen Zusammensetzungs- und topographischen Aufnahmen der angeführten Katalysatorträger auf Korund- und Silikatbasis, sowie die Kz-aufnahmen der den Träger aufbauenden verschiedenen Haupt-



Abb. 4. Zurückgestreutes Elektronenbild eines Korund-Trägers. Zusammensetzungsbild 600 ×

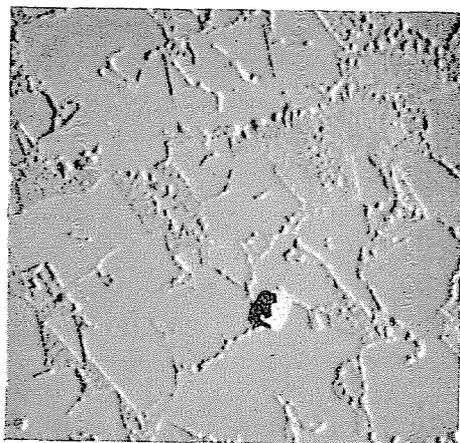


Abb. 5. Zurückgestreutes Elektronenbild eines Korund-Trägers. Topographisches Bild 600 ×

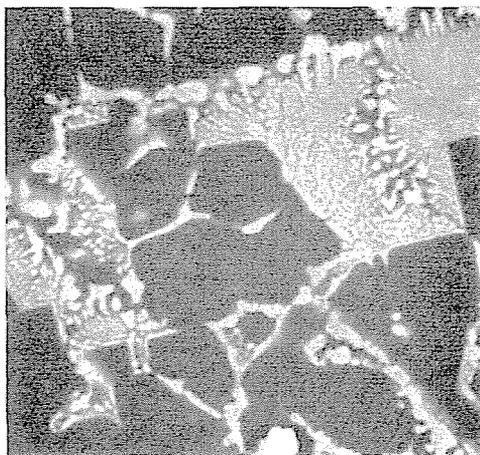


Abb. 6. Zurückgestreutes Elektronenbild eines Korund-Trägers. Zusammensetzungsbild 1200 ×



Abb. 7. Al K α -Bild eines Korund-Trägers 1200 ×

elemente und Verunreinigungselemente kennzeichnen bereits näher den Aufbau des Katalysators.

Außer den Vorteilen der Untersuchung mit der Mikrosonde müssen auch die Grenzen dieser Methode erwähnt und beachtet werden. Die Messungen erfordern reine, relieffrei polierte Probenoberflächen. Die nichtleitenden und gegen Aufladung empfindlichen Katalysatoren müssen mit einer Metallschicht von einigen 100 Å Dicke überzogen werden. Die kleinste Oberfläche, die noch zu untersuchen ist, ist von einer Größenordnung von 1 μm^2 . Mit

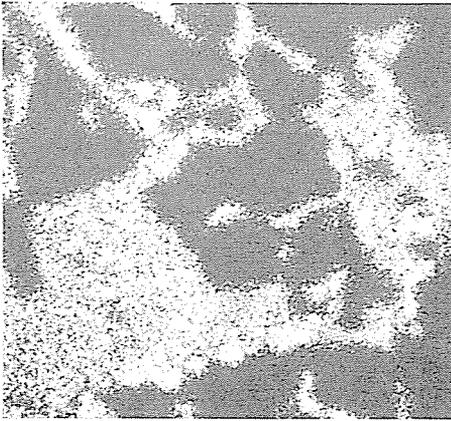


Abb. 8. Zr K α -Bild eines Korund-Trägers 1200 \times

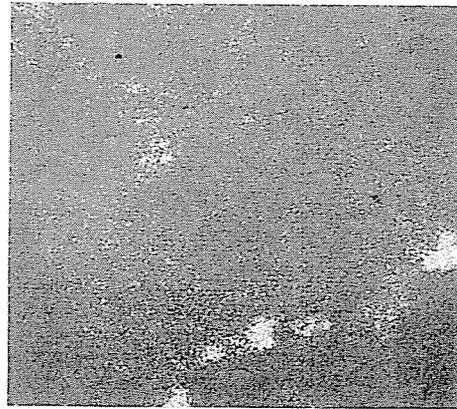


Abb. 9. Ca K α -Bild eines Korund-Trägers 1200 \times

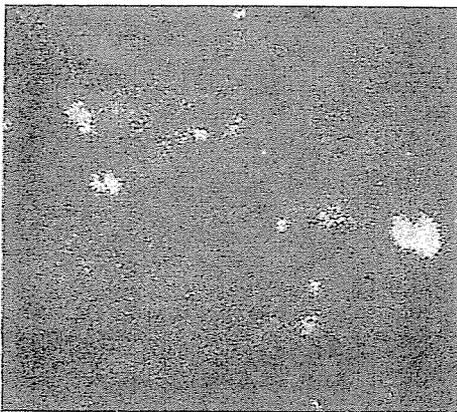


Abb. 10. Ti K α -Bild eines Korund-Trägers 1200 \times

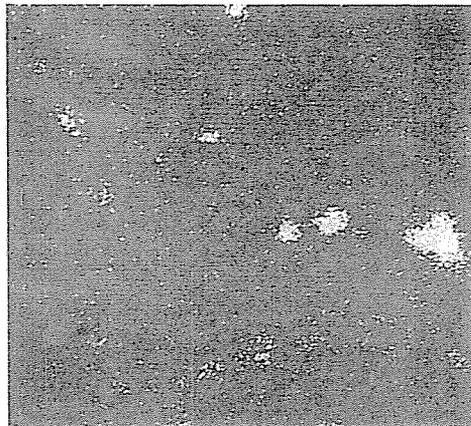


Abb. 11. Si K α -Bild eines Korund-Trägers 1200 \times

einer Mikrosonde kann daher der ursprüngliche dreidimensionelle Aufbau der Katalysatoren nicht untersucht werden. Eine Kenntnis der Raumstruktur ist jedoch zur genauen Verfolgung des Katalysatorenverbrauchs sehr wichtig. Zu diesem Zweck ist das in der letzten Zeit z. B. von der Japanischen Elektronenoptischen Gesellschaft entwickelte Scanning-Mikroskop Model JSM—U3 geeignet, welches besonders den Möglichkeiten und dem Erfolg der morphologischen Forschungen einen fast revolutionären Antrieb gab.

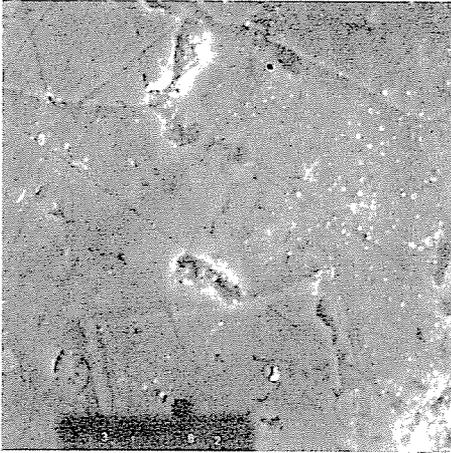


Abb. 12. Sekundäres Elektronenbild eines Aluminiumsilikat-Trägers 1000 \times

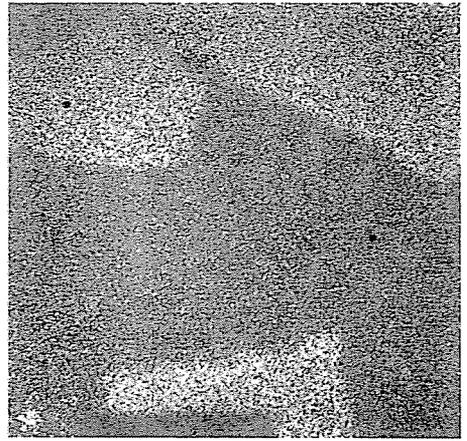


Abb. 13. Al K α -Bild eines Aluminiumsilikat-Trägers 1000 \times

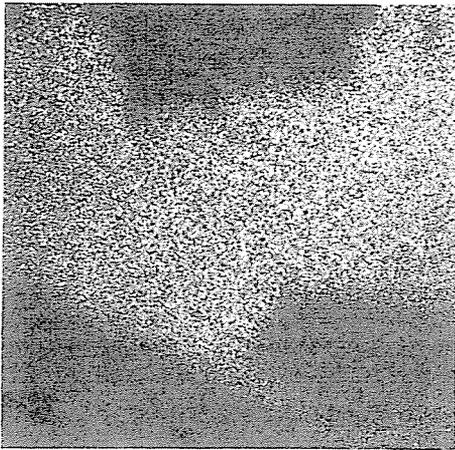


Abb. 14. Si K α -Bild eines Aluminiumsilikat-Trägers 1000 \times

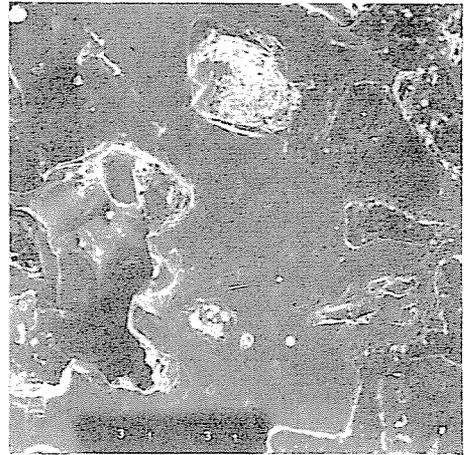


Abb. 15. Sekundäres Elektronenbild eines Aluminiumsilikat-Trägers 100 \times

Arbeitsweise des Scanning-Mikroskops (4)

Das Scanning-Mikroskop JEOL JSM—U3 ist ein Instrument, welches die Möglichkeiten der Mikrosonde, des Elektronenmikroskops und des optischen Mikroskops in sich vereinigt. Sein Auflösungsvermögen von etwa 200 Å übertrifft weit dasjenige des optischen Mikroskops. Seine elektronenmikroskopischen Bilder können mit den mittels Replikmethode aufgenommenen Aufnahmen des Transmissions-Elektronenmikroskops verglichen werden. Das Scanning-

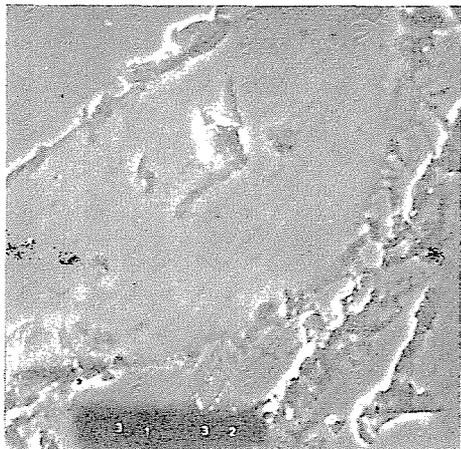


Abb. 16. Sekundäres Elektronenbild eines Aluminiumsilikat-Trägers 1000 \times

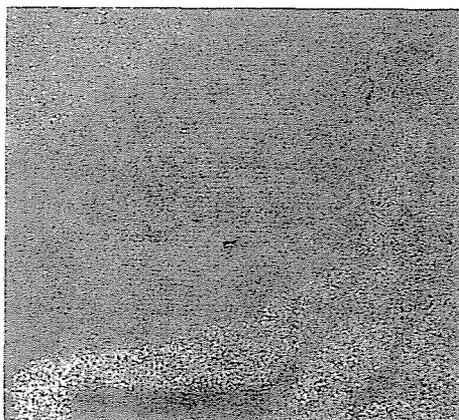


Abb. 17. Al K α -Bild eines Aluminiumsilikat-Trägers 1000 \times

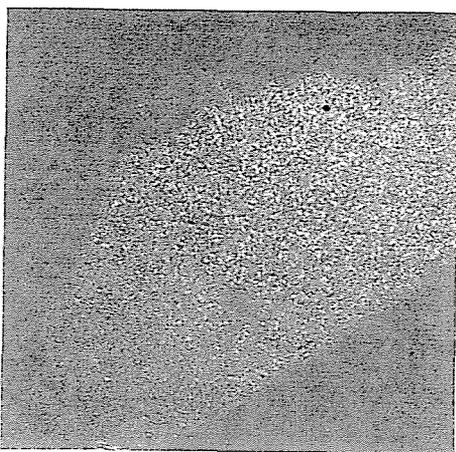


Abb. 18. Si K α -Bild eines Aluminiumsilikat-Trägers 1000 \times

Mikroskop liefert ein dreidimensionales, besonders reines, scharfes Bild. Seine Vergrößerung kann zwischen 22 \times und 140 000 \times geändert werden. Ein wesentlicher Vorteil dieses Mikroskops ist, daß aus der zu untersuchenden Probe weder ein Dünnschliff, noch ein Schliff oder ein Abdruck bereitet werden muß.

Mit den dem Instrument angeschlossenen Röntgenspektrometern kann auch die Elementanalyse der Probe von Berillium mit Ordnungszahl 4 bis zu Uran mit Ordnungszahl 92 vorgenommen werden, und zwar an einem Punkt der Probenoberfläche, entlang einer Linie, oder auch an der Oberfläche

der Probe. Der Durchmesser des Elektronenstrahls der JEOL-Sonde ist bedeutend kleiner als der der üblichen Mikrosonden: statt $1\ \mu\text{m}$ — $0,2\ \mu\text{m}$ ist der Durchmesser bloß $0,01\ \mu\text{m}$ oder noch kleiner.

Untersuchungsmöglichkeiten mit dem Scanning-Elektronenmikroskop JSM—U3

Das Arbeitsprinzip des Scanning-Elektronenmikroskops JSM—U3 ist aus Abb. 19 ersichtlich.

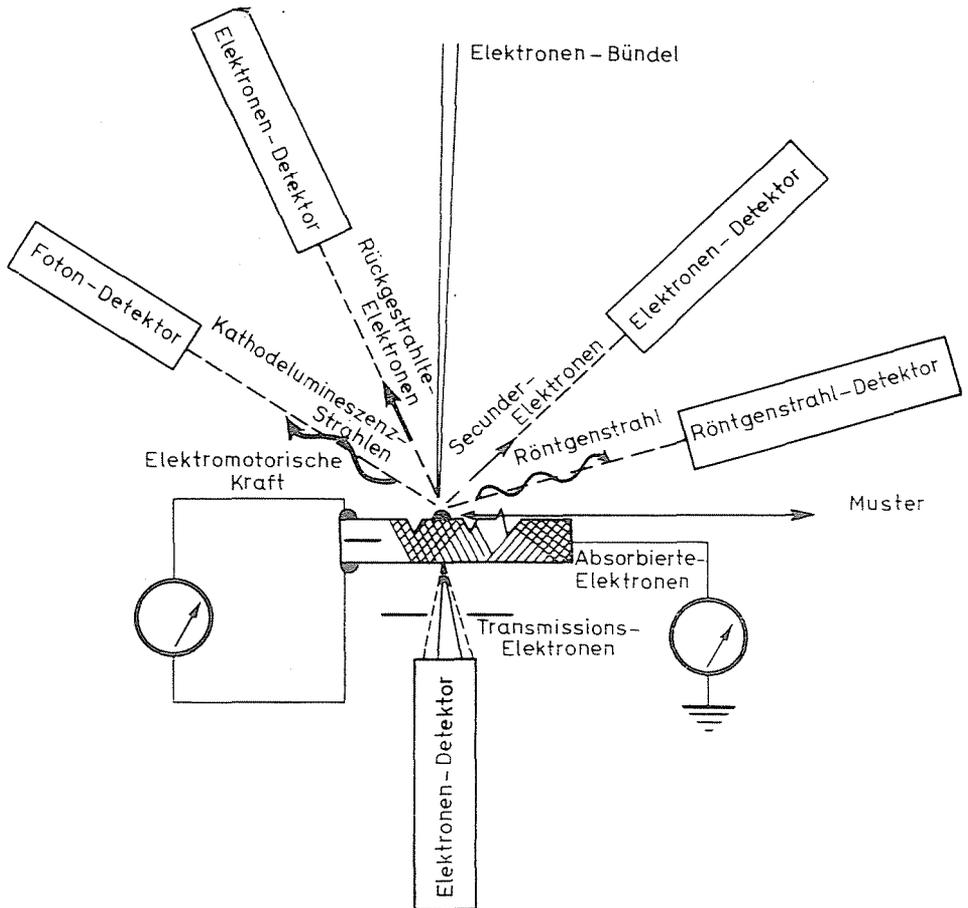


Abb. 19. Untersuchungsmöglichkeiten mit dem JSM—U3 Mikroskop

Sekundäres Elektronenbild

Im wesentlichen ist dies das elektronenmikroskopische Bild der Probenoberfläche, doch ist es ein viel plastischeres dreidimensionales Bild von besserer Tiefenschärfe, das noch mit einer beliebigen Verteilung eines ausgewählten Elements entlang einer Linie erweitert werden kann.

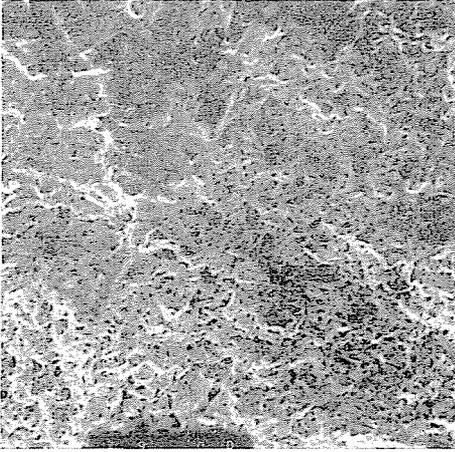


Abb. 20. Sekundäres Elektronenbild eines SiC-Trägers 100 \times

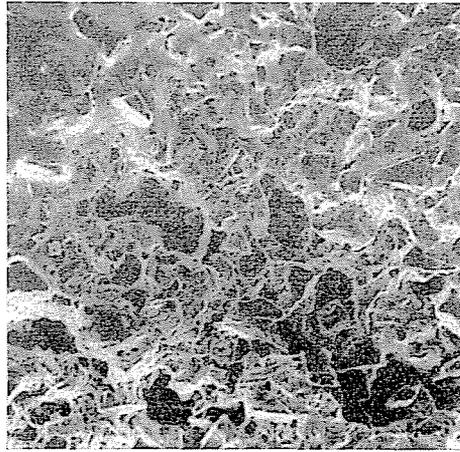


Abb. 21. Sekundäres Elektronenbild eines SiC-Trägers 300 \times

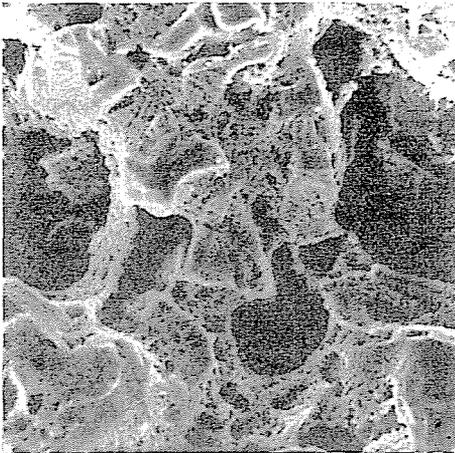


Abb. 22. Sekundäres Elektronenbild eines SiC-Trägers 1000 \times



Abb. 23. Sekundäres Elektronenbild eines SiC-Trägers 3000 \times

Absorbiertes Elektronenbild

Die Absorption der Elektronen steigt mit der Ordnungszahl an. Aus der Schwärzung des Bildes kann auf die Atomzahl-Verteilung der Oberfläche gefolgert werden.

Zurückgestreutes Elektronenbild

Mit einem entsprechenden Detektorpaar kann das Bild auf ein topographisches Bild und ein Zusammensetzungsbild getrennt werden. In bezug auf Kontrast ist es einem seitlich schief belichteten optischen Bild ähnlich. Der

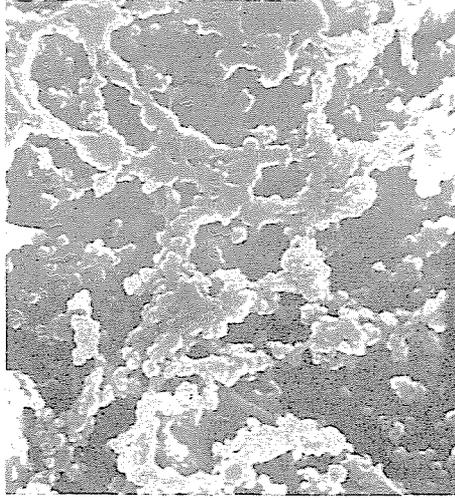


Abb. 24. Sekundäres Elektronenbild eines SiC-Trägers 10 000 \times

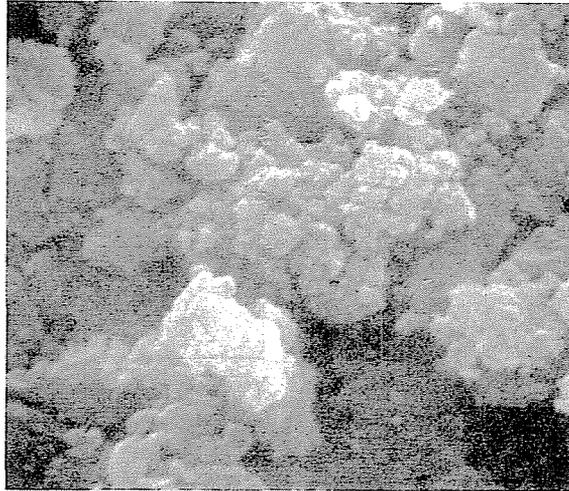


Abb. 25. Sekundäres Elektronenbild eines γ -Al₂O₃ Trägers 30 000 \times

Kontrasteffekt wird durch die Atomzahl-Änderung der Oberfläche verursacht: das Elektronen-Reflexionsvermögen der Atome von größerer Konzentration und höherer Ordnungszahl ist größer. Im Vergleich zu einem optischen Bild von derselben Vergrößerung besitzt das zurückgestreute Elektronenbild eine größere Tiefenschärfe.

Transmissions-Elektronenbild

Zur Beobachtung von dickeren Proben mit kleinerem Kontrasteffekt ist dieses Bild geeigneter als das elektronenmikroskopische Bild.

Die infolge von Elektronenbombardierung auftretende Probendeformation und der Energieverlust der Elektronen können in diesem Fall vernachlässigt werden. Mit dem entsprechenden Detektor erhält man ein Bild von dunklem oder hellem Gesichtsfeld.

K α -Röntgenbild

Die Intensität des K α -Röntgenstrahls ändert sich auch proportional der Konzentrationsverteilung des gesuchten Elements. Das Bild, welches ebenfalls mit einer Verteilung entlang einer Linie erweitert werden kann, hellt sich dementsprechend auf.

Ein großer Vorteil der Scanning-Technik ist, daß sie die Lage des kleinsten morphologischen Elements treu, in drei Dimensionen wiedergibt. Zur Veranschaulichung der Methode führen wir die Bilder eines γ -Al₂O₃ Trägers und der mit keramischem Bindemittel geformten, SiC-Körner enthaltenden Katalysatorträger an.

Die Bilder mit dem Scanning-Mikroskop wurden von unseren Proben im JEOL Laboratorium (Tokio) aufgenommen. Die Autoren wollen auch an dieser Stelle für die Aufnahmen ihren Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Die Verfasser untersuchten Platinkatalysatoren für die Benzinreformierung, Korund- und Aluminiumsilikat-, ferner Siliziumkarbid-Träger mit klassischen und mit elektronenoptischen Methoden. Aufgrund zahlreicher Bilder (photographische Aufnahmen) werden die herkömmlichen und neueren Untersuchungsmethoden gemeinsam ausgewertet, und die zeitgemäßen Methoden zur Untersuchung des Mikrogefüges der Katalysatoren gezeigt.

Schrifttum

1. VAJTA, L., MÁNDY, T., MOSER, M., SCHAY, Z., SZEBÉNYI, I.: Periodica Polytechnica Chem, Eng. 13, 19 (1969).
2. Montecatini: Italienisches Patent No. 638 312, 1961, Chem. Abstr. 59, 6141 h, 1962.
3. Stamicarbon: Belgisches Patent No. 614 584, 1962, Chem. Abstr. 59, 449 d, 1963.
4. STEWART, D. C.—ELION, H. A.: Analytical Chemistry, Ser. IX, 5, Pergamon Press 1966.

Dr. Miklós MOSER
Prof. Dr. László VAJTA
Dr. Imre SZEBÉNYI

} Budapest XI., Budafoki út 8, Ungarn