

Heterogene Katalyse

Harte Röntgen-Nanotomographie zur 3D-Analyse der Verkokung in Nickel-basierten Katalysatoren

Sebastian Weber, Darren Batey, Silvia Cipiccia, Matthias Stehle, Ken L. Abel, Roger Gläser und Thomas L. Sheppard*

Abstract: Das Verständnis der Katalysatordeaktivierung durch Verkokung ist entscheidend für ein wissensbasiertes Katalysator- und Prozessdesign bei Reaktionen mit Kohlenstoffverbindungen. Die Katalysatorverkokung wird dabei typischerweise durch Post-Mortem-Analyse untersucht. In der vorliegenden Arbeit wird ptychographische Röntgenomographie (PXCT) zur Analyse von künstlich verkokten Ni/Al₂O₃-Katalysatoren für die CO₂-Methanisierung und CH₄-Trockenreformierung verwendet. PXCT liefert dabei 3D-Informationen der lokalen Elektronendichte mit ca. 80 nm Auflösung und ermöglicht somit die Visualisierung und Untersuchung der Ausprägung der Verkokung in Katalysatorpartikeln mit einem Durchmesser von ca. 40 µm. Die Verkokung wurde hauptsächlich im nanoporösen Festkörper identifiziert und konnte nicht in den aufgelösten Makroporen gefunden werden. Die Kohlenstoffbildung wurde unabhängig dazu mittels operando Raman-Spektroskopie bestätigt. PXCT wird als aufkommende Charakterisierungstechnik hervorgehoben, die eine nanoskalige Identifizierung, Lokalisierung und möglicherweise Quantifizierung von verschiedenen Deaktivierungsphänomenen mit 3D-Auflösung in kompletten Katalysatorpartikeln ermöglicht.

Das Verständnis der Deaktivierung in der heterogenen Katalyse ist von fundamentaler Bedeutung, sowohl für die industrielle als auch akademische Forschung, insbesondere im Hinblick darauf die Katalysatorstabilität und Aktivität zu verbessern. Die Bildung und Abscheidung von festen Kohlenstoffverbindungen auf Katalysatoren ist ein häufiger Deaktivierungsmechanismus in Reaktionen, die Kohlenstoffverbindungen involvieren. Dieser Mechanismus wird häufig auch als Verkokung bezeichnet und kann die aktiven Zentren oder Poren blockieren.^[1–3] Die CH₄-Trockenreformierung und die CO₂-Methanisierung sind zwei Reaktionen,

die CO₂ als Rohstoff nutzen und typischerweise an geträgerten Ni-Katalysatoren durchgeführt werden.^[6–9] Für die Trockenreformierung ist die Koksbildung ein hauptsächlicher Deaktivierungsweg,^[6,7] wobei dieser auch für Methanisierungskatalysatoren diskutiert wird.^[8–10] Eine Anpassung des Katalysatorporensystems durch die Einführung hierarchischer Meso- (2–50 nm) und Makroporen (> 50 nm) wurde vorgeschlagen, um die Stabilität und Aktivität von Katalysatoren zu verbessern. Insbesondere große Poren für den molekularen Transport oder die Diffusion können dabei helfen die Blockierung von Poren zu vermeiden.^[11,12] Dabei ist ein detailliertes ortsaufgelöstes Verständnis der Koksbildung zur Beurteilung eines optimierten Porensystems und für ein rationales Katalysatordesign zur Unterdrückung der Verkokung nötig. Normalerweise wird die Verkokung mit Methoden untersucht, die hauptsächlich integrale Informationen, wie die Menge oder elementare Zusammensetzung des Koks, liefern.^[4,5] Dies liegt zum Teil an der Schwierigkeit verschiedene Koksspezies auf/von dem festen Katalysator zu separieren oder zu unterscheiden. Andererseits können mit mikroskopischen oder anderen 2D-räumlich-aufgelösten Charakterisierungen (z. B. FTIR- oder Raman-Spektroskopie) Koksspezies direkt auf der Katalysatoroberfläche untersucht werden, ohne dass eine Separation notwendig ist. Es gibt nur einige wenige bekannte Techniken, die eine räumlich aufgelöste Charakterisierung in 3D ermöglichen und damit ein repräsentativeres Bild der Probenstruktur liefern können. Diese umfassen Elektronenmikroskopie (EM),^[13,14] Atomsondentomographie (APT)^[15] und weiche Röntgen-Transmissionsmikroskopie (STXM).^[16] Ein großer Nachteil dieser Methoden ist, dass sie nur eine eingeschränkte Längenskala abdecken können, wobei die Verkokung als Phänomen von Mesoporen über ganze Katalysatorpartikel bis zur Reaktorskala auftritt. Idealerweise sollte eine hohe räumliche Auf-

[*] S. Weber, M. Stehle, Dr. T. L. Sheppard
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstr. 20, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: thomas.sheppard@kit.edu

S. Weber, Dr. T. L. Sheppard
Institut für Katalyseforschung und -technologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)

Dr. D. Batey
Diamond Light Source, Harwell Science and Innovation Campus
Fermi Ave, Didcot OX11 0DE (Großbritannien)

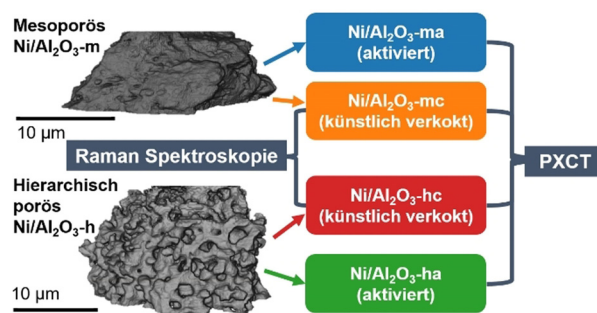
Dr. S. Cipiccia
Dept. of Medical Physics & Biomedical Engineering, University College London
Malet Place, Gower Street, London WC1E 6BT (Großbritannien)
K. L. Abel, Prof. Dr. R. Gläser
Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig
Linnéstr. 3, 04103 Leipzig (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202106380> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

lösung über ausgedehnte Probenlängen in einer Einzelmessung oder durch komplementäre Methoden erlangt werden, um Informationen verschiedener Skalen zu umfassen.^[17] Dies ist insbesondere von Bedeutung bei Materialien mit hierarchischen Meso- und Makroporen (oder anderen heterogenen Proben), bei denen das Porensystem den nm- bis μm -Bereich und die Katalysatorpartikel den μm - bis cm-Bereich umfassen können. EM und APT ermöglichen eine hohe Auflösung im nm-Bereich, jedoch sind sie nur für limitierte und lokalisierte Probenvolumen geeignet. STXM kann den Bereich von nm bis μm abdecken und direkte Informationen über die Kohlenstoffspezies durch Röntgenabsorptionsspektroskopie an der C-K-Kante bereitstellen, jedoch ist die nötige weiche Röntgenstrahlung limitiert auf die Untersuchung relativ dünner Proben durch die starke Abschwächung des transmittierten Strahles. Bildgebende Verfahren mit harter Röntgenstrahlung können diese Limitierungen bewältigen und haben möglicherweise das größte Potential für die hochauflösende Abbildung größerer Proben. Ptychographie und die 3D-analoge ptychographische Röntgencomputertomographie (PXCT) sind aufkommende Methoden, die eine quantitative Analyse der lokalen Elektronendichte (N_e) in 2D oder 3D ermöglichen.^[18–21] Die Phasenverschiebung, die bei der Interaktion der Röntgenstrahlen mit der Probe auftritt, kann dabei durch einen iterativen Algorithmus ermittelt werden, von dieser kann ohne vorheriges Wissen dann direkt die 3D- N_e berechnet werden.^[18–20,22] Die N_e aus PXCT stellt chemische Informationen über die Probe zur Verfügung, z. B. die Lokalisation von Poren, Zeolith oder Ton in Fluid Catalytic Cracking (FCC) Katalysatoren.^[23,24] Zusätzlich zu den chemischen Informationen ermöglicht PXCT eine bemerkenswerte räumliche Auflösung unter harten Röntgenmethoden, mit bisher berichteten 10 nm für Proben mit der Größe einiger μm .^[20,25] Kürzlich wurde die Röntgen-Holotomographie vorgestellt, welche die Kokslokalisierung in FCC-Partikeln mit 60 μm Durchmesser bei einer Auflösung von ca. 200 nm ermöglicht. Jedoch war dieser andere Kontrastansatz nur sensitiv bezüglich relativer Änderungen der N_e in einer Skala beliebiger Einheit ohne echte physikalische Einheit. Außerdem übersteigt die bisher gezeigte mögliche maximale Auflösung von PXCT die der Holotomographie.^[26]

In dieser Studie demonstrieren wir das Potential von PXCT zur 3D-Analyse der Verkokung von Ni/Al₂O₃-Katalysatoren, welche für die CO₂-Methanisierung oder CH₄-Trockenreformierung verwendet werden können. Die Katalysatoren wurden über zwei verschiedene Routen hergestellt, um durch eine homogene Abscheidungs-Ausfällung^[27] ein mesoporöses (Ni/Al₂O₃-m) und durch eine modifizierte Sol-Gel-Methode^[17,28] ein hierarchisch meso-/markoporöses Material (Ni/Al₂O₃-h) zu erhalten. Die Porosität der Proben wurde in vorangegangenen Studien untersucht, welche die Anwesenheit von Makroporen im Bereich von 50 bis 100 nm ausschließen.^[17,27] Beide Katalysatoren haben eine ähnliche Ni-Beladung von 17 Gew.% (Ni/Al₂O₃-m) und 18 Gew.% (Ni/Al₂O₃-h). Die Proben wurden in einem Quarzkapillaren-Aufbau behandelt, um, wie in Schema 1 illustriert, jeweils eine aktivierte und künstlich verkokte Probe zu erhalten (Details siehe Hintergrundinformationen). Alle Proben wurden zunächst in 25 % H₂/He ($\dot{V}_{\text{tot}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$) akti-



Schema 1. Experimente zur Untersuchung der Kokslokalisierung bei zwei Ni/Al₂O₃-Katalysatoren mit verschiedenen Porenstrukturen. Die Behandlungen setzen sich zusammen aus Aktivierung, CO₂-Methanisierung und zusätzlich künstlicher Verkokung (siehe Hintergrundinformationen). Die Verkokung wurde mittels operando Raman-Spektroskopie verfolgt. Alle behandelten Proben wurden mit PXCT untersucht.

viert, gefolgt von 30 min CO₂-Methanisierung in 20 % H₂/5 % CO₂/He ($\dot{V}_{\text{tot}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$, 673 K), um die aktivierten Katalysatorproben Ni/Al₂O₃-ma und Ni/Al₂O₃-ha (Abbildung S1,2) zu erhalten. Währenddessen wurde die katalytische Aktivität durch Online-Massenspektrometrie quantifiziert (siehe Hintergrundinformationen). In einem separaten Experiment wurde zusätzlich eine künstliche Verkokung in 4 % CH₄/He ($\dot{V}_{\text{tot}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$, 673 K, 30 min) durchgeführt, ähnlich zu den Bedingungen von Mutz et al.^[29] Die Behandlung der künstlich verkokten Proben Ni/Al₂O₃-mc und Ni/Al₂O₃-hc wurde mit operando Raman-Spektroskopie verfolgt, welche die Bildung von Kohlenstoffspezies bestätigte.

Abbildung 1 zeigt die Online-Massenspektrometrie Daten sowie die Temperaturprofile für die künstlich verkokten Proben zusammen mit 2D-Darstellungen der operando Raman-Spektren. Keine der Proben zeigte signifikante Raman-Banden bevor der künstlichen Verkokung. Mit Beginn der Verkokung konnte die Bildung typischer Kohlenstoffbanden für Ni/Al₂O₃-mc (Abbildung 1 b,c) und Ni/Al₂O₃-hc (Abbildung 1 e,f) beobachtet werden. Die D1-Bande ($\approx 1340 \text{ cm}^{-1}$) kann der Schwingung des fehlgeordneten Graphit-Gitters (A_{1g} Symmetrie) und die G-Bande ($\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$) der Schwingung des idealen Graphit-Gitters (E_{2g} Symmetrie) zugeordnet werden.^[29–31] Somit bestätigt die operando Raman-Spektroskopie für beide Proben, Ni/Al₂O₃-mc und Ni/Al₂O₃-hc, die Anwesenheit von Kohlenstoffspezies, allerdings ermöglicht diese Charakterisierung nur eingeschränkte Informationen bezüglich der Lokalisation der Kokspezies innerhalb der Katalysatorpartikel.

Die Proben Ni/Al₂O₃-ma, Ni/Al₂O₃-mc, Ni/Al₂O₃-ha und Ni/Al₂O₃-hc wurden anschließend mittels PXCT untersucht, um die Verteilung von Kohlenstoffspezies innerhalb der Katalysatorpartikel aufzuklären. Mittels eines Zwei-Strahl-Ionenfeinstrahl-Rasterelektronenmikroskopes (FIB-SEM) wurden von den Katalysatorpulvern nach den Behandlungen jeweils ein geeignetes Partikel mit einem Durchmesser von 30 bis 50 μm ausgewählt und auf einer Al-Tomographie-Nadel montiert (Abbildung S3,4). PXCT-Experimente wurden an der I13-1 Strahllinie der Diamond Light Source (Oxford, Vereinigtes Königreich)^[33] durchgeführt. Die 2D-Ptychogra-

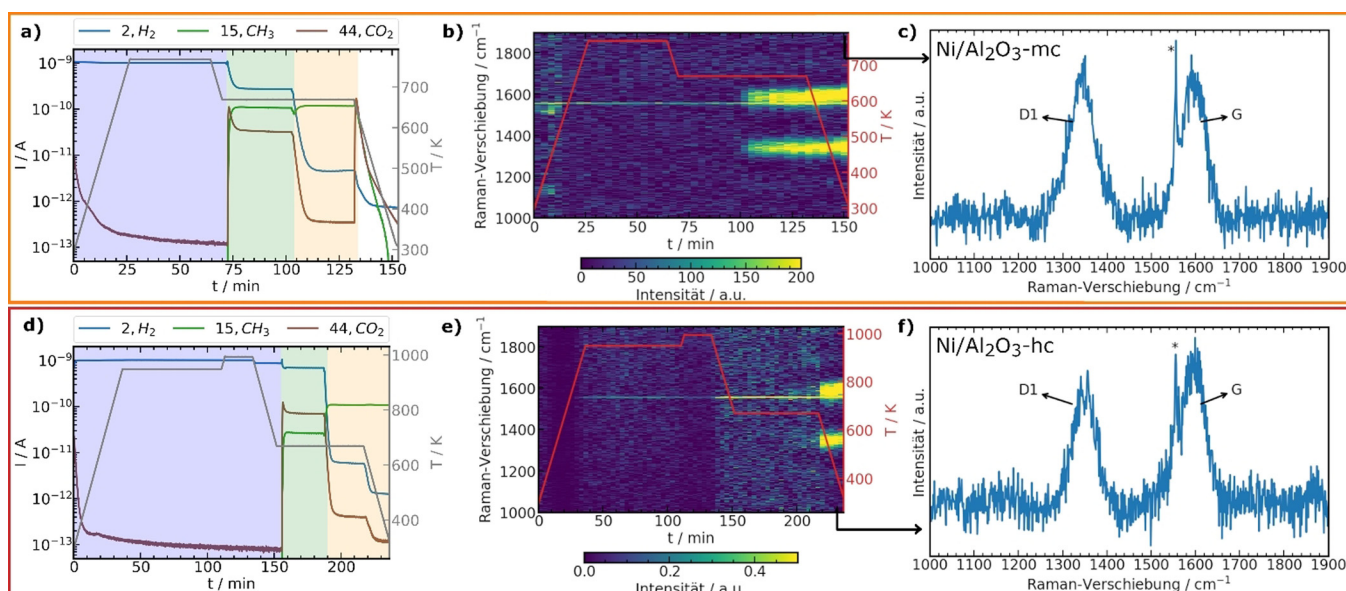


Abbildung 1. Operando Raman-Spektroskopie von Ni/Al₂O₃-mc (a–c) und Ni/Al₂O₃-hc (d–f). a,d) ausgewählte Massenspektrometrie-Spuren während der Aktivierung (blau), Reaktion (grün) und künstlichen Verkokung (orange) mit der Temperatur (T, grau); Abkühlen in He (weiß). b,e) 2D-Darstellung der Raman-Spektren (zwei Spektren summiert) und dem letzten Spektrum in (c,f) mit den Kohlenstoffbanden (D1 und G). * Linie bei 1557 cm⁻¹ in (b,c,e,f) durch O₂ in der Luft.^[32]

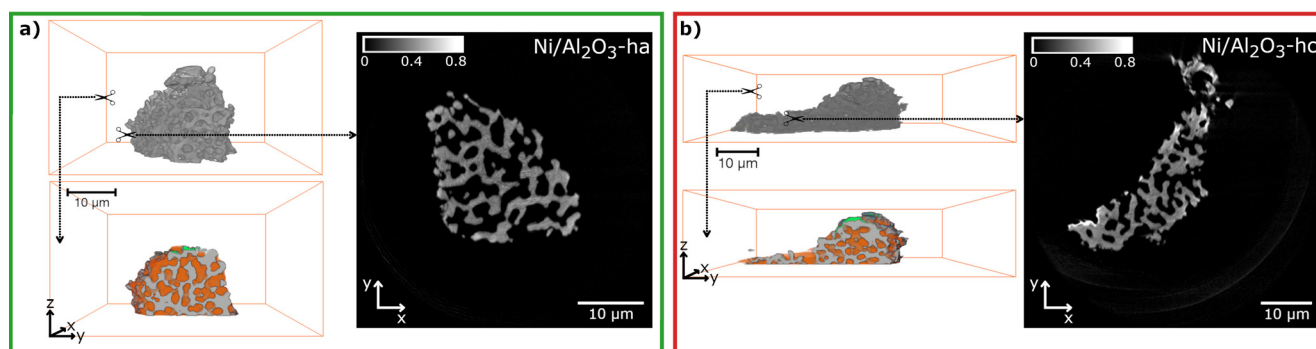


Abbildung 2. PXCT des aktivierten Ni/Al₂O₃-ha-Katalysators (a) und des künstlich verkokten Ni/Al₂O₃-hc (b). Das rekonstruierte Volumen (grau) ist jeweils mit einem Schnitt durch die Mitte mit den segmentierten Tomogrammen gezeigt (grau = nanoporöser Katalysatorkörper, orange = Poren, grün = Kontamination) und einer typischen Schicht des Volumens mit der N_e -Grauskala (Farbbalken $N_e / e^{-\text{Å}^{-3}}$, N_e wurde auf 0 bezüglich der Luft Nahe der Probe referenziert, siehe Hintergrundinformationen).

phie-Projektionen wurden durch 400 Iterationen mit dem PtyREX Paket^[34] basierend auf dem ePIE-Algorithmus^[35] erhalten (siehe Hintergrundinformationen, Tabelle S1). Die Tomogramme wurden mittels des Skriptes von Odstrčil et al.^[36] ausgerichtet und rekonstruiert mit resultierenden Voxelgrößen von ca. 37 nm für alle vier Proben. Die effektive Auflösung der Tomogramme, bestimmt durch Fourier Shell Correlation (FSC), liegt zwischen 74 und 83 nm (Abbildung S5–8). Die N_e -Tomogramme wurden von den komplexen Brechungsindex ($\delta(r)$) Tomogrammen berechnet (siehe Hintergrundinformationen).^[18,19] Somit konnte eine quantitative 3D-Verteilung der N_e in den Katalysatorpartikeln von Ni/Al₂O₃-h (Abbildung 2) und Ni/Al₂O₃-m (Abbildung S10) erhalten werden. Die Ergebnisse der Ni/Al₂O₃-m Proben werden in den Hintergrundinformationen gezeigt und diskutiert. Besonders für Ni/Al₂O₃-mc wurden einige Phasenarte-

fakte gefunden, welche nicht gelöst werden konnten, jedoch möglicherweise die Ausrichtung der Projektionen und erhaltenen N_e -Werte beeinflussen und somit die Verlässlichkeit der Verkokungsanalyse limitieren. Dieses Problem beeinflusst nicht die Ni/Al₂O₃-h-Daten, welche folgend diskutiert werden. Für die N_e -Analyse wurden die Partikel zunächst von der umgebenden Luft separiert und als gesamter Partikel gelabelt. Diese Label wurden basierend auf Schwellenwerten weiter segmentiert in Poren (orange), Katalysatorkörper (grau) und Kontamination (grün) (Abbildung 2, Abbildung S10–12,17,18). Die Kontamination stammt dabei von Pt, welches in der FIB-Probenpräparation verwendet wurde und basierend auf der relativ hohen N_e separiert und von der weiteren Analyse ausgeschlossen werden konnte. Es können klar die verschiedenen Porenstrukturen der beiden Systeme erkannt werden. Für Ni/Al₂O₃-h (Abbildung 2) ist ein zu-

sammenhängendes Netzwerk an Makroporen feststellbar, während für Ni/Al₂O₃-m (Abbildung S10) nur einige Hohlräume im Partikel vorliegen. Im Falle von Ni/Al₂O₃-hc konnte keine klare Koksbildung innerhalb der Makroporen oder Hohlräume beobachtet werden (Abbildung 2 b).

Die erlangte Auflösung (ca. 80 nm) ist nicht ausreichend, um das Vorliegen und die Lokalisation des Koks durch einen Schwellenwert und Bildsegmentierung zu unterscheiden, was eine generelle Limitierung aller momentanen harten Röntgenmikroskopie-Methoden darstellt. PXCT, wie hier gezeigt, hat jedoch den Vorteil, dass quantitative Informationen über die lokale N_e -Verteilung erhalten werden können. Diese Eigenschaft kann somit verwendet werden, um die Koksbildung objektiv, basierend auf Variationen der N_e in der Probe, zu beurteilen. Allerdings ist die N_e prinzipiell sensitiv bezüglich der elementaren Zusammensetzung, Atomanordnung und anderer struktureller Änderungen. Abbildung 3 a zeigt die N_e -Verteilung innerhalb der gesamten Partikel des Ni/Al₂O₃-h-Systems. Vor der Analyse wurde die N_e auf 0 referenziert bezüglich der Luft Nahe der Probe (Details siehe Hintergrundinformationen). Ein Peak bei $0.0 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ kann der Luft in den Makroporen zugeordnet werden, während ein zweiter Peak mit einem Maximum bei $0.4 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ den nanoporösen Katalysatorkörper und Peaks bei höheren N_e -Werten die Pt-Kontamination zeigen. Im Falle von Ni/Al₂O₃-hc (Abbildung 3 a) konnte keine eindeutige Verschiebung des N_e -Maximum der künstlich verkokten Probe im Vergleich zu Ni/Al₂O₃-ha beobachtet werden. Jedoch kann das Erscheinen einer leichten Schulter bei größeren N_e -Werten identifiziert werden, was in den normalisierten N_e der Katalysatorkörper-Label verdeutlicht ist (Abbildung S23). Da die operando Raman-Spektroskopie eindeutig die Verkokung unter den angewandten Bedingungen zeigt, ordnen wir diese auftauchende Schulter der Koksbildung im nanoporösen Katalysatorkörper von Ni/Al₂O₃-hc zu. Es sollte angemerkt sein, dass N_e generell sensitiv bezüglich jeder Variation der lokalen chemischen Struktur oder Bindungs-/Atomkonfiguration ist. Dies stellt eine mächtige Charakterisierungsmöglichkeit dar, bedarf aber auch Vorsicht in der Interpretation. Die relative Zunahme der N_e kann nicht nur von koksgefüllten Poren stammen, sondern auch Effekte wie der Zusammenbruch der

Porenstruktur, Sintern der aktiven Metallzentren, kristallographische Änderungen des Katalysatorträgers oder Ähnliches können eine Rolle spielen. Da die Behandlungen der Ni/Al₂O₃-ha und Ni/Al₂O₃-hc Proben im Kapillaraufbau sich nur durch den künstlichen Verkokungsschritt unterscheiden, der bei niedrigerer Temperatur als die vorhergehende Aktivierung durchgeführt wurde, können wir schlussfolgern, dass die beobachteten N_e -Änderungen ein Ergebnis der Verkokung sind.

Für eine detailliertere räumlich-aufgelöste Analyse der Tomogramme wurde zunächst die Abhängigkeit des N_e -Mittelwertes des gesamten Katalysatorpartikels abhängig von den Tomogrammschichten geprüft (Abbildung S22). Dadurch konnten Regionen mit starker Pt-Kontamination erkannt und ausgeschlossen werden. Basierend darauf wurde die weitere Analyse auf die Schichten 1 bis 200 beschränkt. Die schichtabhängige Analyse des Mittelwertes der N_e der Ni/Al₂O₃-h Proben zeigt eine Zunahme der N_e für die verkokte Probe (Abbildung 3 b, siehe Hintergrundinformationen Tabelle S3). Das Maximum der N_e ist nahezu identisch für Ni/Al₂O₃-ha und Ni/Al₂O₃-hc (Abbildung S24), jedoch zeigt die Standardabweichung (σ) eindeutig vermehrte Beiträge von Regionen höherer N_e für Ni/Al₂O₃-hc und damit eine signifikante Zunahme der N_e (Abbildung 3 b, Abbildung S24).

Da die schichtabhängige Analyse nur Informationen entlang der z -Achse der Tomogramme ermöglicht, haben wir die Tomogramme zusätzlich basierend auf der normalisierten N_e -Verteilung der Katalysatorkörper-Label segmentiert, um die Lokalisierung von Regionen mit stärker vorherrschender Verkokung abzuschätzen (Abbildung S23). Dazu haben wir für die schwellenbasierte Segmentierung ein eindeutig erkennbares Merkmal gewählt. Es wurde der Punkt gewählt, an dem sich die normalisierte N_e -Verteilung der Katalysatorkörper-Label von Ni/Al₂O₃-hc und Ni/Al₂O₃-ha unterscheiden (Abbildung S23). Die so erhaltenen Katalysatorkörper-Label für Ni/Al₂O₃-hc sind in der Abbildung 3 c gezeigt und wurden weiter unterteilt in aktivierte und verkokte Katalysatorkörper-Label basierend auf den gewählten Schwellenwerten (Tabelle S3). Dabei kann beobachtet werden, dass das Koks-Label stärker im äußeren Bereich des Partikels vorliegt. Ausgehend davon postulieren wir, dass die Verkokung mög-

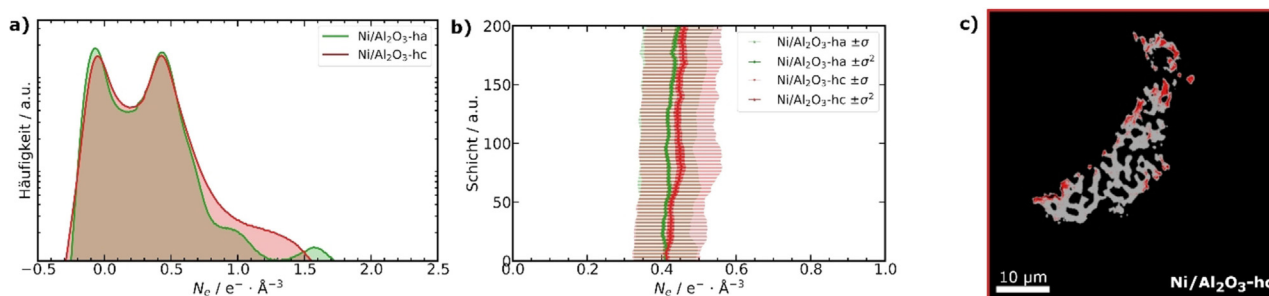


Abbildung 3. N_e -Verteilung der PXCT der gesamten Partikel-Label der aktivierten und künstlich verkokten Katalysatoren des Ni/Al₂O₃-h-Systems (a). Mittelwert, Standardabweichung (σ) und Varianz (σ^2) der N_e der segmentierten Katalysatorkörper-Label in einem ausgewählten Schichtbereich (b). Segmentierte Schicht des Tomogramms von Ni/Al₂O₃-hc (c) zeigt weniger elektronendichte (grau, gelabelt als aktivierter Katalysatorkörper) und elektronendere (rot, gelabelt als verkokter Katalysatorkörper) Bereiche basierend auf einem binären Schwellenwert der normalisierten N_e -Verteilung (Abbildung S21). Die Verlässlichkeit der Schwellenwert-basierten Segmentierung wurde für weitere Schwellenwerte getestet (Abbildung S23).

licherweise in den Mesoporen am Rand des Katalysatorpartikels beginnt und sich mit zunehmender Reaktionszeit in das Zentrum ausbreitet. Dies wird zusätzlich unterstützt durch den Vergleich mehrerer höherer Schwellenwerte für die aktivierten und verkokten Proben (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S25). Dabei sollte beachtet werden, dass der Vergleich nur qualitativer Natur basierend auf der N_e ist und die Auflösung nicht groß genug ist, um eindeutig einzelne Voxel der Verkokung zuzuordnen. Ein ähnlicher Gradient der N_e bei Koksbildung wurde auch bei FCC-Katalysatorpartikeln gefunden, die mittels Röntgen-Holotomographie untersucht wurden.^[26] Allerdings sind weitere detailliertere Versuche für unterschiedliche Stadien der Verkokung nötig, um diese Schlussfolgerung zu bestätigen.

Die gleiche Analyse wurde auch für das Ni/Al₂O₃-m-System durchgeführt und ist in den Hintergrundinformationen berichtet. Dabei wurde ein ähnlicher Trend für die PXCT der Ni/Al₂O₃-m-Proben gefunden, mit einer ausgeprägteren Verschiebung der N_e bei Verkokung (Abbildung S13–18). Allerdings liegen vor allem in der Ni/Al₂O₃-mc-Probe Phasen-Vortex-Artefakte vor, welche die Ausrichtung der Projektionen und N_e -Werte beeinflussen können. Deshalb sollten diese Ergebnisse nur unterstützend und mit Vorsicht bewertet werden. Die genannten Artefakte können durch ausgeprägte Kanten oder stark absorbierende Merkmale der Probe hervorgerufen werden und sind eine generelle Herausforderung in der ptychographischen Rekonstruktion größerer Proben. Kürzlich wurde der „VortRem“-Algorithmus berichtet, welcher Artefakte, die auf der nicht konvergenten ptychographischen Rekonstruktion beruhen, entfernen kann.^[37] Dies zeigt sogleich potenzielle Limitierungen der PXCT abhängig von der untersuchten Probe und die Notwendigkeit einer sorgfältigen Probenwahl und -präparation in zukünftigen Studien.

Ein entscheidender Vorteil von PXCT gegenüber integralen Analysen ist, dass Desaktivierungsphänomene nicht nur charakterisiert, sondern die Ergebnisse direkt in 3D mit Auflösungen < 100 nm innerhalb kompletter Katalysatorpartikel visualisiert werden können. Basierend auf der Natur der N_e , welche grundsätzlich einzigartig für jede unterscheidbare Konfiguration von Atomen im 3D-Raum ist, ist eine chemische Unterscheidung verschiedener Koksspezies abhängig der N_e wie von Vesely et al. vorgeschlagen möglich, da z. B. graphitischer Koks oder Aktivkohle verschiedene N_e aufweisen.^[26] Für solch genaue Unterscheidung ist eine höhere räumliche Auflösung jedoch unerlässlich, um die N_e innerhalb der 3D-Probenstruktur genau zuzuordnen. Basierend auf dem erstaunlichen Entwicklungsprozess seit ihrer Erfindung vor einem Jahrzehnt, ist PXCT eine ideale Technik, um die Katalysatorforschung voranzubringen.^[18] Nach unserem besten Wissen existiert momentan keine Datenbank der N_e verschiedener Koksspezies innerhalb von Katalysatorporen, wobei wir glauben, dass die Erstellung dieser ein wichtiger methodischer Schritt für eine wahrhaft quantitative 3D-Abbildung verkokter Katalysatorkörper ist.

Zusammenfassend wurde PXCT als herausragende Technik unter bekannten harten Röntgenmikroskopie-Techniken basierend auf ihrer beispiellosen räumlichen Auflösung (hier ca. 80 nm) und Möglichkeit der quantitativen N_e -Be-

stimmung präsentiert. Die orts aufgelöste Analyse der Verkokung von Katalysatorpartikeln ist somit mit Auflösungen unterhalb 100 nm möglich. Mit den aktuellen Umstellungen zu beugungslimitierten Synchrotron-Strahlenquellen, Fortschritten in Versuchsaufbauten (Hardware) und Rekonstruktionsalgorithmen (Software) sowie weiterer Faktoren erwarten wir, dass die mögliche Auflösung von PXCT auf < 10 nm bei gleichbleibender Probengröße verbessert werden kann, die nur realistisch mittels harter Röntgenmikroskopie untersucht werden können.^[20,38] Eine höhere Auflösung ermöglicht zusätzlich eine bessere Unterscheidung von überlagerten Merkmalen in der N_e -Verteilung und somit ein quantitatives Labeln. PXCT ist deshalb eine einzigartige Technik zur Untersuchung von Katalysatordeaktivierungsphänomenen mit hoher Auflösung und textuellen sowie chemischen Informationen, die das Potential hat, ein fortgeschrittenes fundamentales Verständnis von Desaktivierungsprozessen in der Katalyse zu erlangen.

Danksagung

Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) -406914011. Wir danken Jan-Dierk Grunwaldt für Diskussion der Ergebnisse im Rahmen des SPP2080 der DFG. Diese Arbeit wurde teilweise an der Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF), einer Helmholtz-Forschungsinfrastruktur am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt, welche Zugang zum FIB Instrument durch das Proposal 2019-022-026980 ermöglichte. Danke an Sabine Schlabach für Unterstützung bei der FIB-Präparation. Danke an Marc-André Serrer für die Bereitstellung der ursprünglichen Ni/Al₂O₃-m Probe. Diese Arbeit wurde durch Unterstützung der Diamond Light Source, Instrument I13-1 (Proposal MG24079-1) durchgeführt. Wir danken dem KIT und der DFG für die Finanzierung des Raman-Spektrometers (INST121384/73-1). Wir schätzen sehr, dass die cSAXS Gruppe der Synchrotron Lichtquelle Schweiz ihre Rekonstruktionsskripte für die Tomographie frei zugänglich bereitstellt. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: CO₂ Methanisierung · Kohlenstoff · Nickel · Raman-Spektroskopie · Röntgenptychographie

[1] P. Forzatti, L. Liette, *Catal. Today* **1999**, *52*, 165–181.

[2] *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[3] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.

[4] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal.* **1989**, *54*, 1–27.

[5] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A* **2001**, *212*, 83–96.

- [6] N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. A. Tarboush, J. Zeaiter, M. N. Ahmad, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, *82*, 2570–2585.
- [7] K. Wittich, M. Krämer, N. Bottke, S. A. Schunk, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 2130–2147.
- [8] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, *Fuel* **2016**, *166*, 276–296.
- [9] M. Younas, L. Loong Kong, M. J. K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, S. Sethupathi, *Energy Fuels* **2016**, *30*, 8815–8831.
- [10] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su, S. H. Chan, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4048–4058.
- [11] P. Mougin, M. Pons, J. Villermaux, *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*, 2293–2302.
- [12] G. Wang, M. O. Coppens, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 2344–2351.
- [13] J. R. Rostrup-Nielsen, *Catalysis: Science and Technology, Vol. 5*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, **1984**.
- [14] E. Tracz, R. Scholz, T. Borowiecki, *Appl. Catal.* **1990**, *66*, 133–148.
- [15] J. E. Schmidt, J. D. Poplawsky, B. Mazumder, Ö. Attila, D. Fu, D. A. M. de Winter, F. Meirer, S. R. Bare, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11173–11177; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11339–11343.
- [16] I. K. van Ravenhorst, C. Vogt, H. Oosterbeek, K. W. Bossers, J. G. Moya-Cancino, A. P. van Bavel, A. M. J. van der Eerden, D. Vine, F. M. F. de Groot, F. Meirer, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11957–11962; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 12133–12138.
- [17] S. Weber, K. L. Abel, R. T. Zimmermann, X. Huang, J. Bremer, L. K. Rihko-Struckmann, D. Batey, S. Cipiccia, J. Titus, D. Poppitz, C. Kübel, K. Sundmacher, R. Gläser, T. L. Sheppard, *Catalysts* **2020**, *10*, 1471.
- [18] M. Dierolf, A. Menzel, P. Thibault, P. Schneider, C. M. Kewish, R. Wepf, O. Bunk, F. Pfeiffer, *Nature* **2010**, *467*, 436–439.
- [19] A. Diaz, P. Trtik, M. Guizar-Sicairos, A. Menzel, P. Thibault, O. Bunk, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 020104.
- [20] F. Pfeiffer, *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 9–17.
- [21] H. M. L. Faulkner, J. M. Rodenburg, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 023903.
- [22] J. M. Rodenburg, H. M. L. Faulkner, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4795–4797.
- [23] J. Ihli, R. R. Jacob, M. Holler, M. Guizar-Sicairos, A. Diaz, J. C. Da Silva, D. Ferreira Sanchez, F. Krumeich, D. Grolimund, M. Taddei, W. C. Cheng, Y. Shu, A. Menzel, J. A. van Bokhoven, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 809.
- [24] J. C. Da Silva, K. Mader, M. Holler, D. Haberthür, A. Diaz, M. Guizar-Sicairos, W. C. Cheng, Y. Shu, J. Raabe, A. Menzel, J. A. Vanbokhoven, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 413–416.
- [25] M. Holler, A. Diaz, M. Guizar-Sicairos, P. Karvinen, E. Färm, E. Härkönen, M. Ritala, A. Menzel, J. Raabe, O. Bunk, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1–5.
- [26] M. Veselý, R. Valadian, L. Merten Lohse, M. Toepperwien, K. Spiers, J. Garrevoet, E. T. C. Vogt, T. Salditt, B. M. Weckhuysen, F. Meirer, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 2494–2507.
- [27] B. Mutz, M. Belimov, W. Wang, P. Sprenger, M.-A. Serrer, D. Wang, P. Pfeifer, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6802–6814.
- [28] J. Herwig, J. Titus, J. Kullmann, N. Wilde, T. Hahn, R. Gläser, D. Enke, *ACS Omega* **2018**, *3*, 1201–1212.
- [29] B. Mutz, P. Sprenger, W. Wang, D. Wang, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt, *Appl. Catal. A* **2018**, *556*, 160–171.
- [30] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 14095–14107.
- [31] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **2005**, *43*, 1731–1742.
- [32] F. Pauer, J. Kipfstuhl, W. Kuhs, *Geophys. Res. Lett.* **1996**, *23*, 177–180.
- [33] D. Batey, S. Cipiccia, X. Shi, S. Williams, K. Wanelik, A. Wilson, S. Pérez-Tamarit, P. Cimavilla, M. A. Rodríguez-Pérez, C. Rau, *Microsc. Microanal.* **2018**, *24*, 42–43.
- [34] D. Batey, *Ptychographic Imaging of Mixed States*, University of Sheffield, **2014**.
- [35] A. M. Maiden, J. M. Rodenburg, *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 1256–1262.
- [36] M. Odstrčil, M. Holler, J. Raabe, M. Guizar-Sicairos, *Opt. Express* **2019**, *27*, 36637.
- [37] I. Zanette, R. Clare, D. Eastwood, C. Venkata, F. Pfeiffer, P. Cloetens, P. Thibault, *Phys. Rev. Appl.* **2020**, *14*, 1.
- [38] C. G. Schroer, I. Agapov, W. Brefeld, R. Brinkmann, Y. C. Chae, H. C. Chao, M. Eriksson, J. Keil, X. Nuel Gavaldà, R. Röhlberger, O. H. Seeck, M. Sprung, M. Tischer, R. Wanzenberg, E. Weckert, *J. Synchrotron Radiat.* **2018**, *25*, 1277–1290.

Manuskript erhalten: 12. Mai 2021

Veränderte Fassung erhalten: 13. Juli 2021

Akzeptierte Fassung online: 2. August 2021

Endgültige Fassung online: 31. August 2021