

Röntgenkleinwinkelstreuung mit Kontrastvariation durch anomale Streuung

H.-G. Haubold, Forschungszentrum Jülich

Röntgen Kleinwinkelstreuexperimente dienen der **Strukturaufklärung im Größenbereich von 1 bis 100 Nanometer**. Mit sichtbarem Licht lassen sich Mikrostrukturen dieser Feinheit nicht mehr auflösen; man kann jedoch mit dem wesentlich kurzwelligeren „Licht“ der Röntgenstrahlung mit Wellenlängen im 0.1 nm Bereich Streuexperimente durchführen.

Im Röntgen Kleinwinkelstreuexperiment wird die Probe mit monoenergetischer Röntgenstrahlung durchstrahlt und die Intensität der diffus gestreuten Röntgenstrahlung bei kleinen Streuwinkeln unterhalb von etwa 5 Grad gemessen, Abb.1. Hierbei wird über das Ensemble aller Streuer in der Probe gemittelt und eine gemittelte Strukturinformation erhalten. Diese ist meist auch die interessierende Größe, die mit physikalischen Proben-Eigenschaften in Zusammenhang steht.

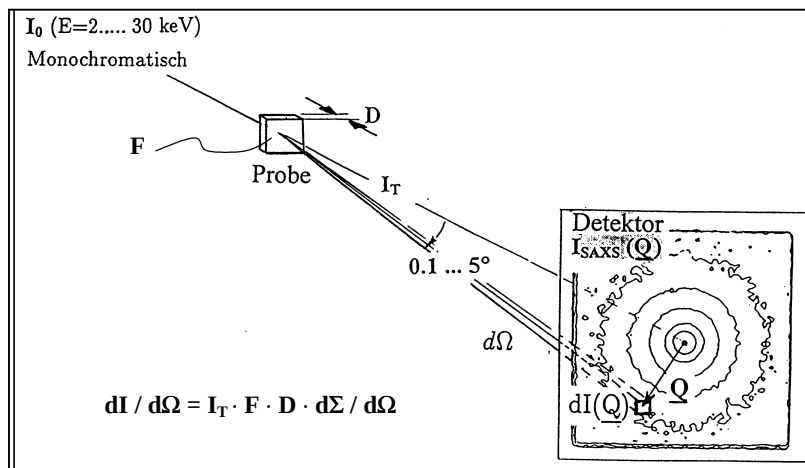


Abb.1: Prinzipieller Aufbau eines Röntgenkleinwinkelstreuexperimentes mit Punktkollimation und 2- dimensional ortsauflösendem Detektor

Damit eine Probe bei kleinen Winkeln streut, muß sie auf der Nanometer Längenskala einen **Streukontrast** zu ihrer Umgebung aufweisen. Dies können **Inhomogenitäten topologischer (Poren) oder chemischer (unterschiedliche Atomsorten) Art** sein. Ohne derartige Inhomogenitäten in der Elektronendichte erscheint eine Probe für die Kleinwinkelstreuung homogen, da die diskreten Atompositionen auf ihrer 0.1 nm Längenskala nicht aufgelöst werden.

Normiert man den auf das Probenvolumen bezogenen makroskopischen Streuwirkungsquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ einer Probe aus Atomen mit einer atomaren Streuamplitude f , ihrem Atomformfaktor, und einer Teilchenzahldichte n auf den Streuwirkungsquerschnitt [e.u.] eines einzelnen Elektrons, so erhält man beispielsweise für Streukontrast-Inhomogenitäten in einer ansonsten für die Kleinwinkelstreuung homogenen Probe für

- **Poren:**

$$d\Sigma / d\Omega = c \cdot |n \cdot f \cdot V|^2 \cdot F(QR)^2 \cdot \psi(Q)$$

- **Teilchen einer zweiten Atomsorte** mit Streuamplitude f_T und Teilchenzahldichte n_T :

$$d\Sigma / d\Omega = c \cdot |(n_T \cdot f_T - n \cdot f) \cdot V|^2 \cdot F(QR)^2 \cdot \psi(Q)$$

Der Streuvektor Q ist die Differenz der Streuvektoren von einfallender und gestreuter Röntgenwelle. $F(QR)$ ist der auf das Teilchenvolumen V normierte Einteilchenformfaktor der Teilchens oder Poren, beispielsweise in Gestalt von Kugeln mit Radius R , Abb.2. Für die Vorwärtsstreuung ist $F(QR=0) = 1$.

Falls die Teilchen in der Probe nicht zufällig verteilt vorliegen, kann die Korrelation in den Teilchenlagen durch eine Interferenzfunktion $\psi(Q)$ beschrieben werden. Sie ist die Fouriertransformierte der über das Probenvolumen gemittelten Paarkorrelationen in den Teilchenabständen. Für regellos in der Probe angeordnete Teilchen ist $\psi(Q) = 1$.

Den **Teilchen Formfaktor $F(Q)$** erhält man durch Aufsummation der Streuamplituden aller Atome im Volumen des Teilchens und ist auf diese Weise durch **Teilchengröße und Gestalt** festgelegt. Eine Analyse des gemessenen Streuverlaufs in Abhängigkeit vom Streuvektor erlaubt daher eine Bestimmung dieser beiden Größen.

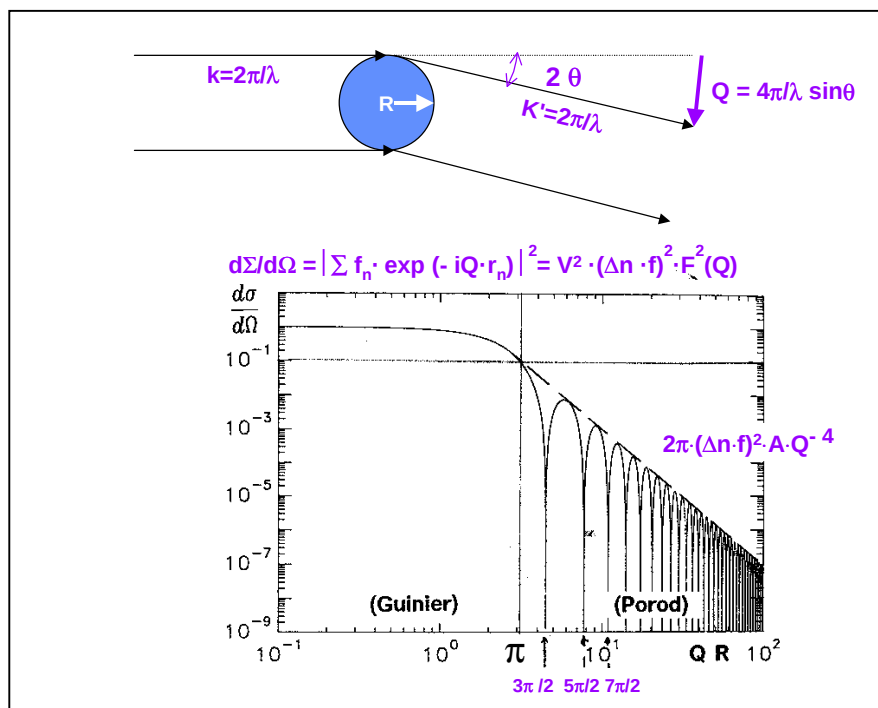


Abb. 2: Kleinwinkelstreuwirkungsquerschnitt einer kugelförmigen Streuinhomogenität

Die **Natur des Teilchens**, z.B. Pore oder Ausscheidung einer zweiten Atomsorte, ist durch seine Dichte und Zusammensetzung gegeben. Sie bestimmen seinen **Streukontrast** ($n_T \cdot f_T - n \cdot f$).

Röntgenkleinwinkelstreuexperimente werden im allgemeinen bei nur einer einzigen Röntgenenergie durchgeführt, der charakteristischen Röntgenstrahlung von Röntgenröhren. Es ist das große **Dilemma dieser „klassischen“ Kleinwinkelstreuung, daß der Streukontrast in solchen Experimenten nicht bestimmt werden kann**: Er geht immer in Verbindung mit der Teilchenkonzentration in den Streuwirkungsquerschnitt ein und kann daher nicht separiert werden. Dies führt dazu, daß sich die Natur des Streuers, beispielsweise Pore oder Teilchen aus einer zweiten Atomsorte, nicht ermitteln läßt und sich überlagernde Streubeiträge unterschiedlicher Nanostrukturen häufig nicht zweifelsfrei separieren und anschließend getrennt analysieren lassen.

Heute stehen leistungsstarke Synchrotronstrahlungsquellen für Röntgenstreuexperimente im gesamten Röntgenenergie Bereich zur Verfügung. Durch Verwendung geeigneter Monochromatoren lassen sich die Experimente jetzt auch mit monoenergetischer Röntgenstrahlung bei **Röntgenenergien E in der Nähe von K-, L-, ... Röntgenabsorptionskanten** der zum Streukontrast beitragenden **unterschiedlichen Atomsorten** durchführen. Die K-, L-, ... Elektronen dieser Atome tragen in diesem kantennahen Energiebereich resonant oder „anomal“ zur Streuung bei. Aus dieser „**anormalen**“ **Streuung** (**ASAXS** = Anomalous Small Angle X-Ray Scattering) resultiert eine **Energieabhängigkeit** der Streuamplitude dieser Atome, ihres **Atomformfaktors f**, Abb.3.

$$f(E, Z) = f_0(Q) + f'(E) + if''(E)$$

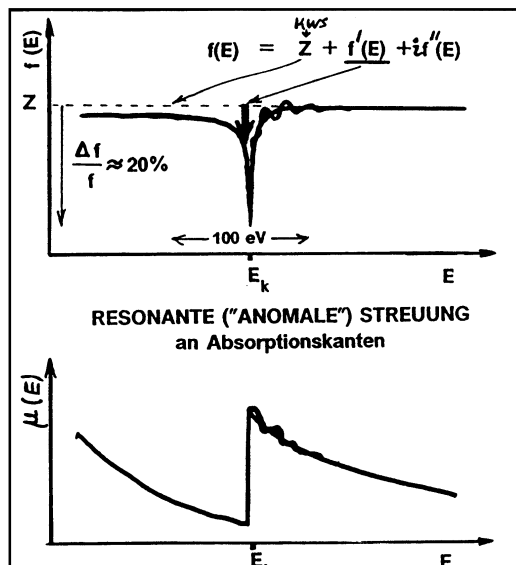


Abb.3: Energieabhängigkeit der Atomformfaktoren.. Die f' und f'' Werte können im Vorkantenbereich der K- und L- Kanten mit sehr guter Genauigkeit (besser als 0.1 e.u.) aus Cromer-Liberman Rechnungen für freie Atome bestimmt werden. Dazu ist es nötig, in einer Absorptionsmessung die Energielage der Absorptionskante zu messen und die Energieskala der Rechnung auf die tatsächlich im Absorptionsexperiment gemessene Kantenlage zu beziehen (Korrektur auf den „chemical shift“). Im Nachkantenbereich müssen wegen der XANES- und EXAFS- Strukturen im Absorptionsspektrum die f' und f'' Werte über das optische Theorem und die Kramers-Kronig Beziehung aus den gemessenen linearen Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ berechnet werden:

$$f''(E) = (m c / 4 \pi e^2 h.) E \mu(E)$$

$$f'(E) = 2/\pi \int E' f''(E') / (E'^2 - E^2) dE'$$

Kleinwinkelstreuexperimente werden bei kleinen Streuvektoren durchgeführt. Der Energie-unabhängige Anteil $f_0(Q \rightarrow 0) = Z$ ist hier unabhängig vom Streuwinkel und nur durch die Ordnungszahl Z der Elemente bestimmt. Durch Messung im Vorkantenbereich kann der Formfaktor durch die $f'(E)$ und $f''(E)$ Beiträge um etwa 20% variiert werden.

Durch die Nutzung der **anormalen** (oder resonanten) **Röntgenstreuung** ist es daher möglich, den **Streukontrast in Kleinwinkelstreuexperimenten gezielt zu variieren** und in vielfältiger Weise zu nutzen: Es ist mit der Synchrotronstrahlung möglich, **Streukontraste unterschiedlichen Ursprunges elementspezifisch hervorzuheben und auf diese Weise unabhängig von anderen strukturellen Parametern zu analysieren**. In Experimenten mit Streukontrastvariation lassen sich auf diese Weise auch **Streubeiträge unterschiedlichen Ursprunges zweifelsfrei separieren und getrennt analysieren**.

ASAXS Experimente können an unserer JUSIFA Meßstrecke routinemäßig durchgeführt werden. Ein Beispiel für ein derartiges Experiment ist die **Separation von Poren- und Katalysatorstreuung poröser Elektroden**, wie sie in Niedertemperatur Brennstoffzellen Verwendung finden, Abb.4 und 5.

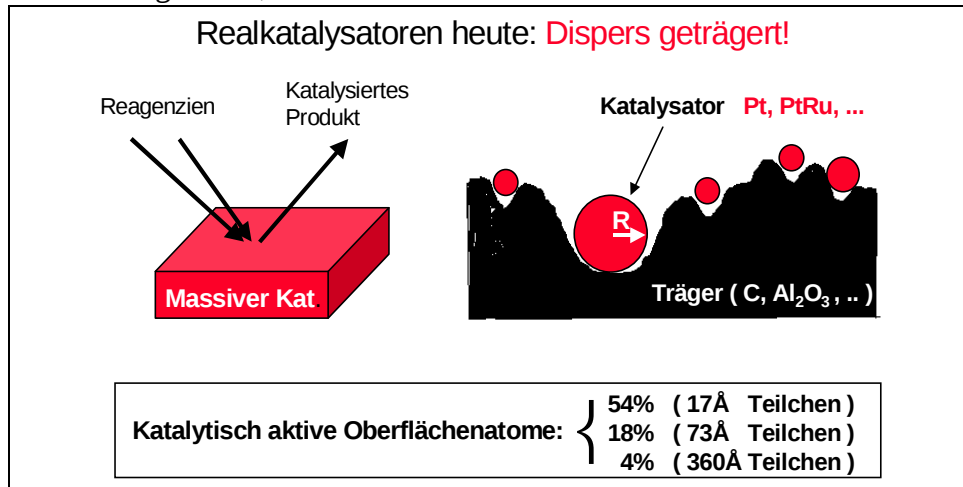


Abb.4: Prinzip geträgerter Katalysatoren für industrielle Anwendungen

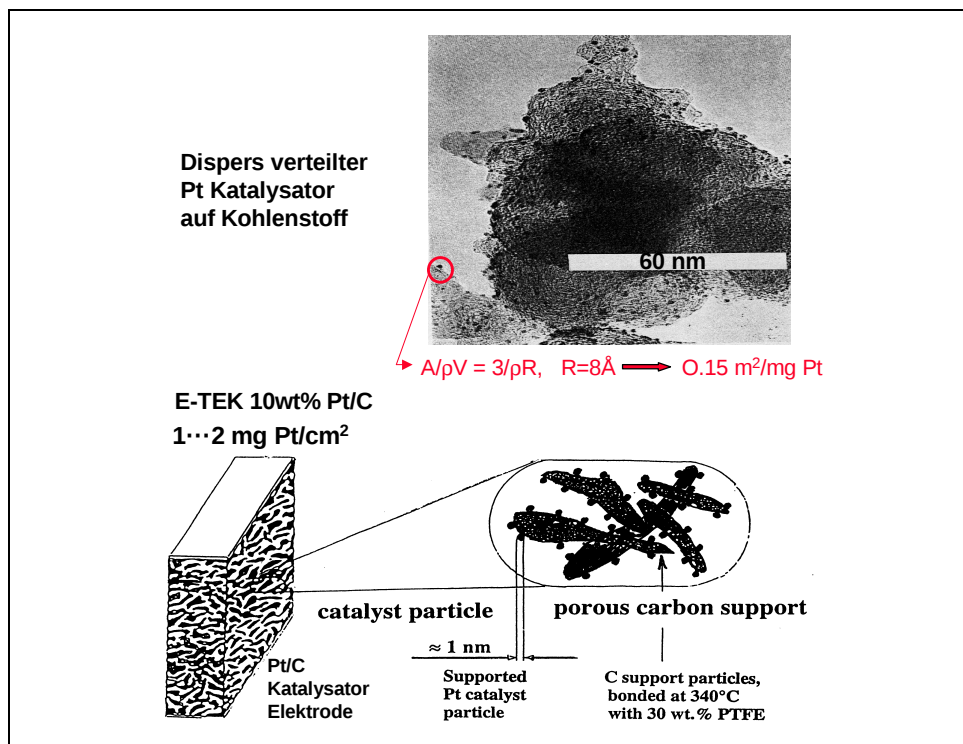


Abb.5: Aufbau von Elektroden für Niedertemperatur Brennstoffzellen mit Kohlenstoff geträgertem Platin Katalysator

Die Kleinwinkelstreuung der Elektroden wurde bei 2 Röntgenenergien 10.2 und 11.55 keV im Vorkantenbereich der L_3 -Röntgenabsorptionskante des Platins gemessen. Die Platin Teilchen tragen in diesem Energiebereich mit unterschiedlichem Atomformfaktor zum Streukontrast bei, während der Streubeitrag der Poren in der porösen Elektrode unverändert bleibt. Die bei den zwei Energien gemessenen Streuwirkungsquerschnitte unterscheiden sich nur durch unterschiedliche Streubeiträge der Platin Teilchen. Durch Differenzbildung lässt sich daher in direkter Weise die Streuung der Katalysator Teilchen bestimmen, Abb.6 und 7.

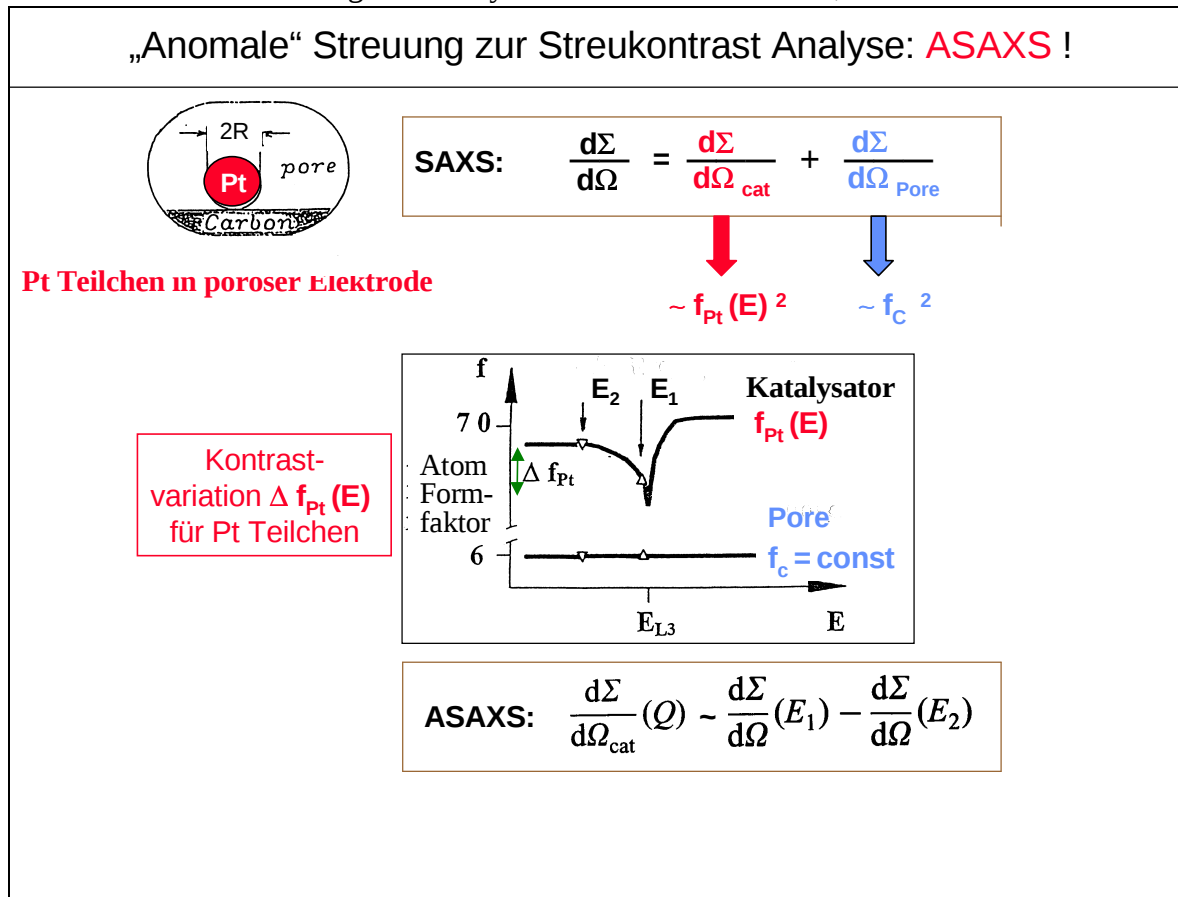
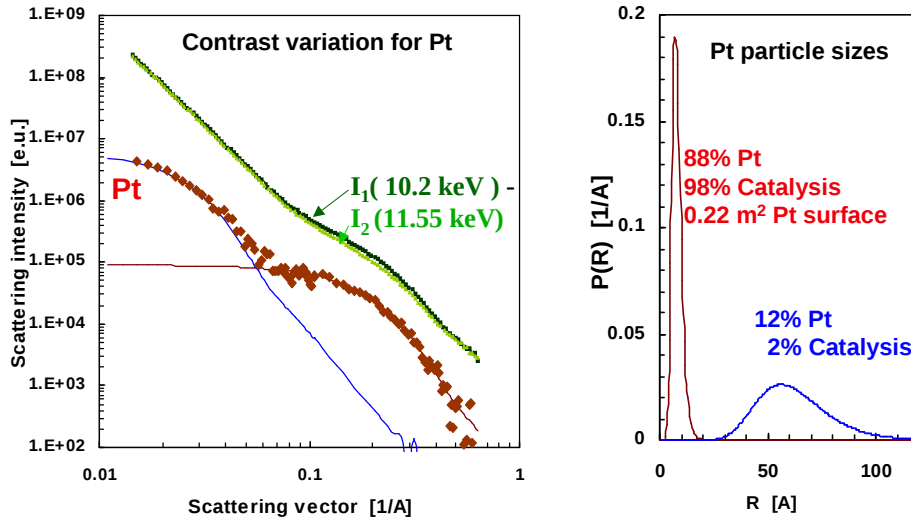


Abb.6: Prinzip eines Kontrastvariationsexperimentes zur Separation von Poren und Teilchenstreuung

E-TEK 10wt% Pt/C Elektrode



$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}_{\text{Kat}}(Q) = c \cdot n \cdot f_{\text{Pt}}(E)^2 \cdot \int V(R)^2 \cdot S_1(Q) \cdot \mathbf{P(R)} \cdot dR$$

Teilchen Größenverteilung: $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{R\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{\ln^2 R/R_0}{2\sigma^2}\right)$

Abb.7: Streuwirkungsquerschnitte einer Brennstoffzellen Elektrode mit Kohlenstoff geträgerten Pt Katalysator Teilchen. Messung bei 2 Röntgenenergien im Vorkantenbereich der Pt L₃-Kante mit variiertem Streukontrast des Katalysators und Bestimmung der Katalysatorstreuung durch Differenzbildung. Fit einer bimodalen Teilchen Größenverteilung kugelförmiger Katalysatorpartikel..

In situ Röntgenkleinwinkelstreuexperimente in elektrochemischen Zellen

In Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten lassen sich an der JUSIFA Meßstrecke auch **elektrochemische Prozesse in situ untersuchen**. Auf dem Gebiet der Elektrokatalyse sind hochaktuelle Forschungsvorhaben beispielsweise Untersuchungen der elektrokatalytischen Oxidation von Methanol.

Methanol kann in Brennstoffzellen bei Verwendung geeigneter Katalysatoren und Ionenleitern zur direkten Erzeugung elektrischer Energie genutzt werden (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC). Bei diesem Brennstoffzellen Konzept ist zum Betrieb kein externer Reformier notwendig, der aus Methanol in einem vorgeschalteten Schritt zuerst Kohlenmonoxid und Wasserstoff erzeugt, der anschließend in einer nachgeschalteten Wasserstoff-Sauerstoff Brennstoffzelle zu Wasser oxidiert wird. Während letztere heute schon zur technischen Reife entwickelt ist, wird bei der DMFC gegenwärtig noch an einer effektiveren Katalyse gearbeitet.

Durch in situ Meßverfahren in elektrochemischen Halbzellen ist es möglich, an der JUSIFA Meßstrecke Reaktionsabläufe wie den der direkten Methanol Elektrooxidation mit der Kleinwinkelstreuung und der Röntgenabsorption zu untersuchen. Von Interesse ist es in diesem Zusammenhang, das Entstehen von Adsorbaten aus nur unvollständig oxidiertem Methanol auf den Oberflächen der Katalysator Teilchen in Abhängigkeit vom elektrischen Potential in situ zu verfolgen. Zu diesem Zweck wird das elektrische Potential zyklisch variiert und simultan mit dem Oxidationsstrom die integrale Intensität der Kleinwinkelstreuung gemessen. Da das Entstehen einer Adsorbatschicht auf den Oberflächen der Katalysator Teilchen ihre Steuintensität ändert, kann auf diese Weise das Entstehen von Zwischenprodukten im elektrochemischen Reaktionsablauf in situ verfolgt werden, wobei sich auch der zeitliche Aufbau der Adsorbatschicht verfolgen läßt. Ein Beispiel für eine solche Messung zeigen Abb.8 und 9.

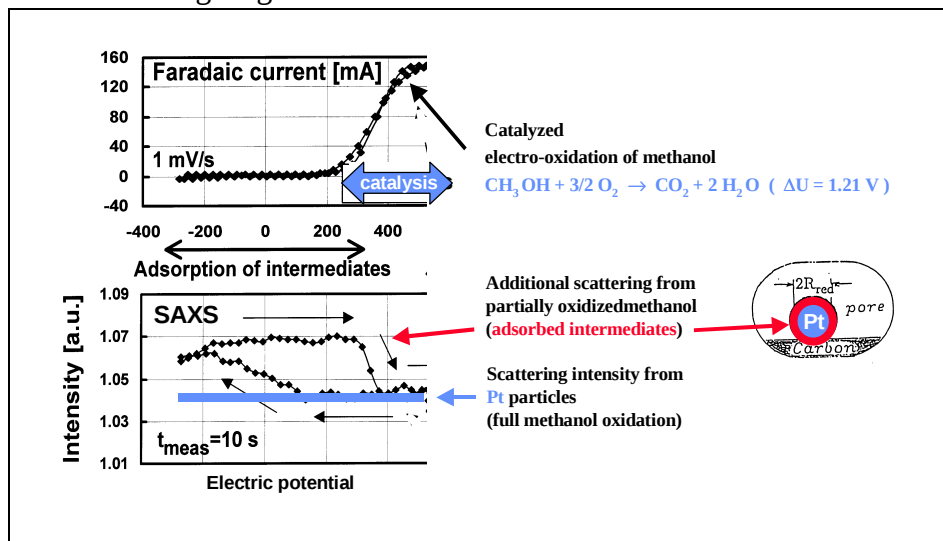


Abb.8: Katalytische Elektrooxidation von Methanol durch Pt-Katalysatoren. Die vollständige Elektrooxidation von Methanol $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta U = 1.21 \text{ V}$) zu CO_2 erfolgt erst oberhalb eines elektrischen Potentials von etwa 200 mV, da eine **Adsorbatschicht aus unvollständig oxidiertem Methanol** die Katalysator Oberfläche bei niedrigeren Potentials bedeckt. Die Oxidationsreaktion läuft nicht vollständig bis zum Endprodukt Kohlendioxid ab, sondern bleibt in einem stabilen Zwischenzustand stehen.

**Methanol
Elektro-oxidation:
Formation and stripping
of intermediates**

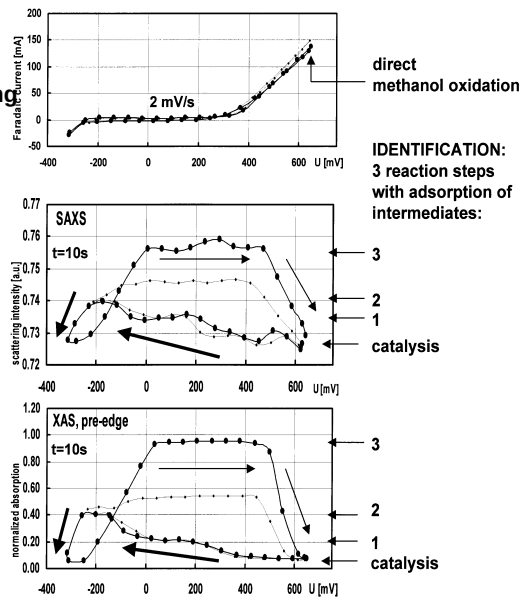


Abb.9: Auf- und Abbau von Adsorbatschichten während der Elektrooxidation von Methanol durch Platin Katalysatoren. Nachweis durch Messung der integralen Kleinwinkelstreuintensität (SAXS) und der Röntgenabsorption (XAS).