

Diss. Nr. 5210

CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN ZUR UNTERSUCHUNG VON
ZINKOXIDKATALYSATOREN UNTER SPEZIELLER BERUECK-
SICHTIGUNG DER ELEKTRISCHEN LEITFAEHIGKEIT

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N

H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

PIETRO VITTORIO FONTANA

Dipl. Ing. Chem. ETH

geboren am 7. Mai 1943

von Tesserete (Kt. Tessin)



Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. N. Ibl, Referent

PD Dr. G. Gut, Korreferent

1973

In Erinnerung an meinen verstorbenen Vater
und meiner Mutter in Dankbarkeit gewidmet

Herrn PD Dr. G. Gut möchte ich sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit und deren Unterstützung als auch für die gewährte Freiheit bei deren Gestaltung danken.

Herrn Prof. Dr. N. Ibl danke ich für die Uebernahme des Referates.

Der Firma BALZERS AG, dem Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH und dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie II der ETH gilt mein Dank für die grosszügige Zurverfügungstellung ihrer Apparaturen. Insbesondere sei Herrn Dr. L. Wegmann und Fräulein E. Grauer-Cartensen für die Photoelektronenemissionsaufnahmen, Herrn J. P. Decosterd und Herrn Dr. R. Buhl für die Augeranalysen, Herrn Dr. E. Löbach für die SIMS Analysen, Herrn R. Wessiken für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, Herrn A. Rub für die thermogravimetrischen Untersuchungen und Herrn F. Küderli für die Quecksilberdruckporosimetermessungen gedankt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Problemstellung	4
2.	Einleitung	5
3.	Herstellung von katalytisch aktivem Zinkoxid	8
4.	Herstellung homogener Katalysatorzylinder unterschiedlicher Porosität	11
5.	Apparatur zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit	18
6.	Kontaktierung der Zinkoxidkatalysatoren	23
7.	Untersuchung der Zinkoxidoberfläche durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen	26
8.	Elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxid beim kontinuierlichen Aufheizen in Luft	36
8.1	Literatur	36
8.2	Leitfähigkeitsmessungen, Thermogravimetrie und Desorptionsspektren von Zinkoxid	40
8.3	Deutung des beobachteten Leitfähigkeitsverhaltens	45
9.	Elektrische Aktivierungsenergie	55
10.	Leitfähigkeit des Systems Magnesiumhydroxid-Magnesiumoxid-Zinkoxid	62
11.	Leitfähigkeitsverhalten von Proben unterschiedlicher Porosität	64
12.	Thermische Stabilität der Kristallite und der Porenstruktur von Zinkoxid und Zinkoxid-Magnesiumoxid Katalysatoren	66
12.1	Reines Zinkoxid und BASF Zinkoxidkatalysator	66
12.11	Röntgenographische Untersuchungen	66

12.111	Modifikationsänderungen	66
12.112	Gitterverzerrung und Kristallitgröße in Funktion der Vorbehandlungstemperatur	68
12.113	Kristallitwachstumsgeschwindigkeit	73
12.12	Porenvolumen und Porenradienverteilung in Funktion der Temperatur	81
12.13	Spezifische Oberfläche in Funktion der Temperatur	84
12.14	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	88
12.15	Oberflächenanalyse von Zinkoxiden durch Auger- elektronenmikroskopie	91
12.2	Zinkoxid APC	95
12.21	Qualitative Analyse und Nachweis einer che- mischen Zersetzung durch Röntgenpulveraufnahmen	95
12.22	Thermisches Verhalten von Zinkoxid APC und quantitative Analyse des darin vorhandenen Magnesiumhydroxids	97
12.23	Porenvolumen, Porenradienverteilung und spezi- fische Oberfläche in Funktion der Temperatur	99
12.24	Rasterelektronenmikroskopische und energie- dispersive röntgenanalytische Untersuchungen	103
12.25	Mischkristallbildung zwischen Magnesiumoxid und Zinkoxid	108
13.	Zinkoxid als Katalysator zur Dehydrierung von Methylcyclohexanol zu Methylcyclohexanon	115

14.	Untersuchung der Zinkoxidkatalysatoren mittels Photoelektronenemissionsmikroskop	121
15.	Thermische Desaktivierung von Zinkoxid	127
16.	Untersuchung eines Zinkoxidkatalysators durch Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)	132
17.	Zusammenfassung	136
	Abstract	138
18.	Literaturverzeichnis	139

1. Problemstellung

In den letzten Jahren wurde die Elektronentheorie der Katalyse stark ausgebaut. In diesem Zusammenhang wurden denn auch vielfach elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Halbleitern durchgeführt und diese auf verschiedene Art und Weise mit der Aktivität von Katalysatoren zu korrelieren versucht. Es zeigte sich aber, dass die elektrische Leitfähigkeitsmessung als alleinige Untersuchungsmethode zu wenig eindeutige Informationen liefert, weil die Leitfähigkeit von einer ganzen Reihe von Parametern abhängt. So wird diese beispielsweise ausser durch Adsorptionen bzw. Desorptionen gasförmiger Stoffe auch durch die Oberflächenchemie und Dotierung der den Katalysator aufbauenden Komponenten, sowie deren Modifikationsänderungen und Sinterverhalten u.a.m. beeinflusst.

Die vorliegende Arbeit hatte deshalb zum Ziel elektrische Leitfähigkeitsmessungen kombiniert mit anderen Methoden für die Untersuchung von Katalysatoren einzusetzen. Als Modellsubstanz wurde Zinkoxid gewählt, da diese Verbindung ein Halbleiterkatalysator darstellt der in der Industrie für Hydrierungen (z.B. Methanolsynthese), für Dehydrierungen zahlreicher Alkohole sowie zur Entschwefelung von Erdölfraktionen Verwendung findet. In die vorliegende Untersuchung werden sowohl aus reinem Zinkoxid hergestellte wie auch kommerzielle Zinkoxidkatalysatoren einbezogen. Zusätzlich soll das katalytische Verhalten solcher Systeme am Beispiel einer Alkoholdehydrierung näher betrachtet werden. Besonderes Interesse soll zugleich der thermischen Stabilität der Katalysatorsysteme entgegengebracht werden, da die Dehydrierungsreaktionen höhere Temperaturen erfordern und auch eine Regenerierung (Abbrennen von Polymerisat) nur im höheren Temperaturbereich erfolgreich durchgeführt werden kann.

2. Einleitung

Bei der heterogenen Gasphasenkatalyse wird mindestens ein Reaktionsteilnehmer an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Der Festkörper beeinflusst den Verlauf der chemischen Reaktion über diese adsorbierte Phase. Die ersten Adsorptionsmodelle wurden von LANGMUIR aufgestellt (1). TAYLOR (2) fand, dass die Oberfläche eines Katalysators keinen homogenen Charakter aufweist, sondern einzelne aktive Zentren für die Umsetzung verantwortlich sind. BALANDIN (3) führte den Begriff des geometrischen Faktors ein. Die vom Katalysator erzeugte Herabsetzung der Reaktionsaktivierungsenergie beruht nach der Elektronentheorie der Katalyse auf einem Elektronenübergang zwischen Substrat und Katalysator (HAUFFE, WAGNER (4) HAUFFE, STECHEMESSER (5), WOLKENSTEIN (6). HAUFFE und WAGNER suchten als erste einen Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität und den elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers. HAUFFE bezeichnet die heterogene Katalyse mit Elektronenaustausch als "elektronische Schichtaustauschkatalyse." Der Elektronenaustausch zwischen Adsorbat und Halbleiter erzeugt bei der Chemisorption einerseits eine Änderung der Anzahl beweglicher Ladungsträger im Halbleiter, andererseits wird dabei eine Raumladungszone aufgebaut, durch welche eine Oberflächenenergiebarriere gebildet werden kann. Die relative Lage des Fermi-niveaus bzw. der Energiebandkanten des Festkörpers und des Elektronenaustauschniveaus des adsorbierten Stoffes bestimmt, ob ein adsorbierter Stoff vom Festkörper Elektronen aufnimmt oder an ihn abgibt. So gibt ein physisorbierter Stoff dann ein Elektron an den Katalysator ab, wenn die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes an der Oberfläche z.B. rein thermisch ermöglicht wird und sein Austauschenergieniveau oberhalb des Fermipotentials liegt. Besteht der geschwindigkeitslimitierende Reaktionsschritt eines katalytischen Prozesses in einem Elektronenübergang vom Substrat zum Katalysator spricht SCHWAB (7) von einer Donatorreaktion.

Diese Art von Reaktion wird besonders dann erleichtert, falls im Katalysator tiefliegende Elektronenenergieterme vorhanden sind. SCHWAB zeigte, dass die Aktivierungsenergie solcher Donatorreaktionen von der Lage des niedrigsten unbesetzten Energiezustandes im Katalysator abhängt. Typische Donatorreaktionen sind z.B. Dehydrierungsreaktionen von Ameisensäure und Aethanol. Im Gegensatz dazu ist die Oxidation von Kohlenmonoxid an Zinkoxid eine Akzeptorreaktion.

Die Lage der Energieterme in einem Katalysator kann durch Dotierung variiert werden. Die elektrische Leitfähigkeit wiederum verläuft in solchen Systemen proportional zur Dotierung und daher zur katalytischen Aktivität (SCHWAB (8)). Durch eine kombinierte Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Anzahl freier Ladungsträger mittels Hallmessungen, konnten ZHRAVLEV, KUZHLIUK und YURKEVICH (9) zeigen, dass die katalytische Aktivität nicht nur durch die Ladungsträgerdichte, sondern auch durch deren Beweglichkeiten beeinflusst wird.

Während die bisher zitierten Autoren versuchten die katalytische Aktivität von Halbleiterkatalysatoren aufgrund ihres Leitfähigkeitsverhaltens vor der katalytischen Reaktion mit ihrem Aktivitätsverhalten während der eigentlichen Umsetzung zu korrelieren, versuchte eine andere Gruppe von Autoren das Leitfähigkeitsverhalten während der eigentlichen Umsetzung näher zu untersuchen. So fanden MATVEEV und BORESKOV (10) beispielsweise, dass die elektrische Leitfähigkeit des Zinkoxids im Verlauf der Methanolzersetzung ansteigt und sich gleichzeitig mit der zunehmenden Leitfähigkeit auch die katalytische Aktivität des Katalysators verbessert. BIELANSKI (11) stellte fest, dass eine lineare Beziehung zwischen der katalytischen Reaktionsgeschwindigkeit von Dehydrierungsreaktionen und der logarithmischen Änderung der Leitfähigkeit besteht.

Die Leitfähigkeitsänderung ergab sich aus Messungen der Leitfähigkeit vor bzw. während der Reaktion.

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen sind im Vergleich zu katalytischen Aktivitäts- und Selektivitätsmessungen relativ einfach auszuführen und beanspruchen wenig Zeit. Falls die entsprechenden Korrelationen gefunden werden wäre durch diese Methode eine Möglichkeit zur Katalysatorselektion gegeben.

3. Herstellung von katalytisch aktivem Zinkoxid

Bei der heterogenen Gasphasenkatalyse an porösen Feststoffen findet die Umsetzung an den aktiven Zentren der Oberfläche statt. Aus diesem Grunde sollten Katalysatoren eine möglichst grosse aktive Oberfläche aufweisen. Bei der Fällung und Zersetzung von Zinkhydroxiden wurde daher versucht Zinkoxidchargen herzustellen, deren Oberfläche nach Möglichkeit auch noch bei höheren Temperaturen bestehen blieb.

AIGUEPERSE, ARGHIROPOULOS und TEICHNER (13) beschreiben eine Methode, nach der aus ϵ -Zinkhydroxid, das bei 120°C im Vakuum zersetzt wurde, ein Zinkoxid mit einer Oberfläche von $30\text{ m}^2/\text{g}$ entstehen soll. GIOVANOLI, OSWALD und FEITKNECHT (14, 15) und PONSOLLE (16) zeigten jedoch, dass aus ϵ -Zinkhydroxid hergestelltes Zinkoxid schon bei tiefen Temperaturen stark sintert. So wies eine während 4 Stunden auf 150°C erhitzte Zinkoxidprobe, die ursprünglich eine Oberfläche von $24\text{ m}^2/\text{g}$ hatte, nur noch eine solche von $5.5\text{ m}^2/\text{g}$ auf (16). Zinkoxide die durch Zersetzung verschiedener Zinkhydroxidmodifikationen erhalten wurden, wiesen unterschiedliche Sintereigenschaften auf (14, 15). Um nun nicht vom stark zum Sintern neigenden ϵ -Zinkhydroxid auszugehen, wurde das von AIGUEPERSE (13) beschriebene Herstellungsverfahren wie folgt modifiziert: Aus einer Zinkchloridlösung wurde das Zink nicht mit 2N-Natronlauge sondern mit 2N-Sodalösung gefällt, filtriert, gewaschen und in Ammoniak aufgelöst. Zur Gewinnung des "Hydroxids" wurde das Ammoniak bei einer ersten Charge bei 40°C abgedampft. Der so erhaltene Niederschlag wurde anschliessend durch mehrstündiges Erhitzen im Vakuum bei 240°C in Zinkoxid überführt. Auf diese Weise wurde ein Zinkoxid mit einer Oberfläche von $38.0\text{ m}^2/\text{g}$ erhalten. Eine zweite Zinkoxidcharge wurde in gleicher Weise hergestellt, das Ammoniak wurde aber bei 10°C im Vakuum abgedampft. Die Zersetzung erfolgte ebenfalls bei 240°C ; die Oberfläche dieses Zinkoxids betrug $30.5\text{ m}^2/\text{g}$. Die nach der beschriebenen Methode hergestellten Zinkoxidproben zeigten eine wesentlich grössere Temperaturstabilität der Oberfläche als solche, die aus ϵ -Zinkhydroxid erhalten wurden.

Zur näheren Charakterisierung wurde das Ausgangsprodukt für die Zinkoxidherstellung in einem DTA-TG-MS-System untersucht, bei dem eine METTLER Thermowaage mit einem BALZERS Quadrupolmassenspektrometer und einem von MUELLER VONMOOS entwickelten speziellen Einlasssystem kombiniert worden war (17). Die Thermogravimetrie (TG) zeigte eine zweistufige Gewichtsabnahme (Fig.1/TG). In der Differentialthermoanalyse (DTA) sind die entsprechenden, getrennten endothermen Ausschläge sichtbar (Fig.1/DTA). Die kombinierte massenspektroskopische Analyse ergab, dass in einer ersten Phase Wasser abgespalten wird und bei weiterer Temperatursteigerung gleichzeitig Wasser und Kohlendioxid freigesetzt werden (Fig.1/H₂O, CO₂). Die Temperatur der ersten Stufe (140°C) entspricht der von GIOVANOLI et al. (14, 15) in einer Thermowaage ermittelten Zersetzungstemperatur von ε-Zinkhydroxid. Durch Vergleich der aus einer Guinier Aufnahme des Fällungsproduktes stammenden Reflexe mit den in der ASTM Kartei für Zinkhydroxid vorhandenen Daten, konnte dieses röntgenographisch nachgewiesen werden.

Die Temperatur der zweiten Stufe (235°C) entspricht der Zersetzung eines Hydroxidcarbonats (27).

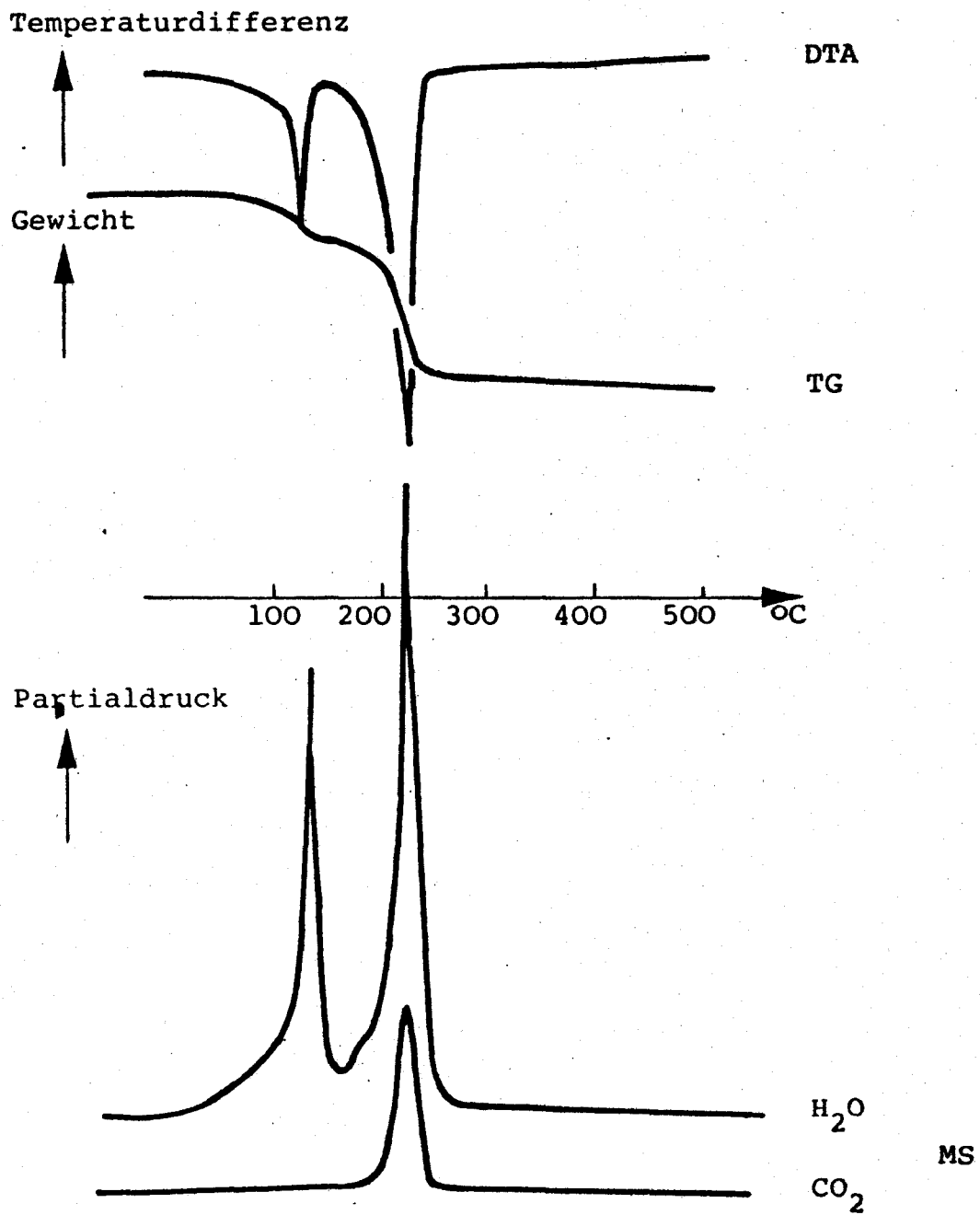


Fig. 1 Thermoanalytisch- massenspektroskopische Untersuchung
des Ausgangsstoffes für die Zinkoxidherstellung

4. Herstellung homogener Katalysatorzylinder unterschiedlicher Porosität

Das als Pulver angefallene Zinkoxid musste zur weiteren Verwendung tablettiert werden. Da für die nachfolgenden Untersuchungen Körper mit homogener Textur erwünscht waren, musste der Tablettierung besondere Beachtung geschenkt werden.

In allen Fällen wurden Tabletten von 4 mm Durchmesser hergestellt, wobei die Länge und/oder die Porosität variiert wurden. Die Fertigung der Presslinge erfolgte in einer STOCKES Tablettiermaschine mit zwei beweglichen Stempeln. Es wurden Tabletten von 2.2, 4.5 und 7.0 mm Länge mit Porositäten von je 0.61, 0.70 und 0.80 hergestellt. Für jede Tablette wurde die entsprechende Zinkoxidmenge auf einer Analysenwaage abgewogen. Die hergestellten Tabletten sind nachfolgend durch einige Messgrößen charakterisiert.

Die mechanische Resistenz der Katalysatorzylinder wird im Folgenden durch die Grenzlast charakterisiert, bei welcher die Tablette bei steigender Belastung dem Druck nicht mehr standhält. Die Messungen wurden mit einer INSTRON TT DM Apparatur durchgeführt und ergaben für die Grenzlast gut reproduzierbare Werte ($\pm 5\%$). Ein typisches Messprotokoll ist in Figur 2 wiedergegeben. In Figur 3 ist die Grenzlast von Zinkoxidzylindern (Durchmesser 4 mm, Höhe 2 mm) in Funktion der Porosität (ϵ) aufgetragen. Wie daraus zu entnehmen ist, ergibt die Darstellung \log Grenzlast gegen Porosität im Gebiet von $\epsilon = 0.65-0.80$ eine abfallende Gerade. Die Grenze von $\epsilon = 0.65$ ergab sich aus der zur Verfügung stehenden STOCKES Tablettiermaschine, welche die Verpressung des Zinkoxidpulvers bei einem maximalen Pressdruck von 25 kp/cm^2 ermöglichte. Vom praktischen Standpunkt aus war $\epsilon = 0.8$ die grösste Porosität bei welcher Tabletten noch eine genügende Stabilität aufwiesen, so dass sie ohne zu brechen für die Untersuchungen eingesetzt werden konnten. In der vorliegenden Arbeit wurden daher Tablet-

ten variabler Höhe und einer jeweiligen Porosität von 0.61, 0.70 und 0.80 untersucht.

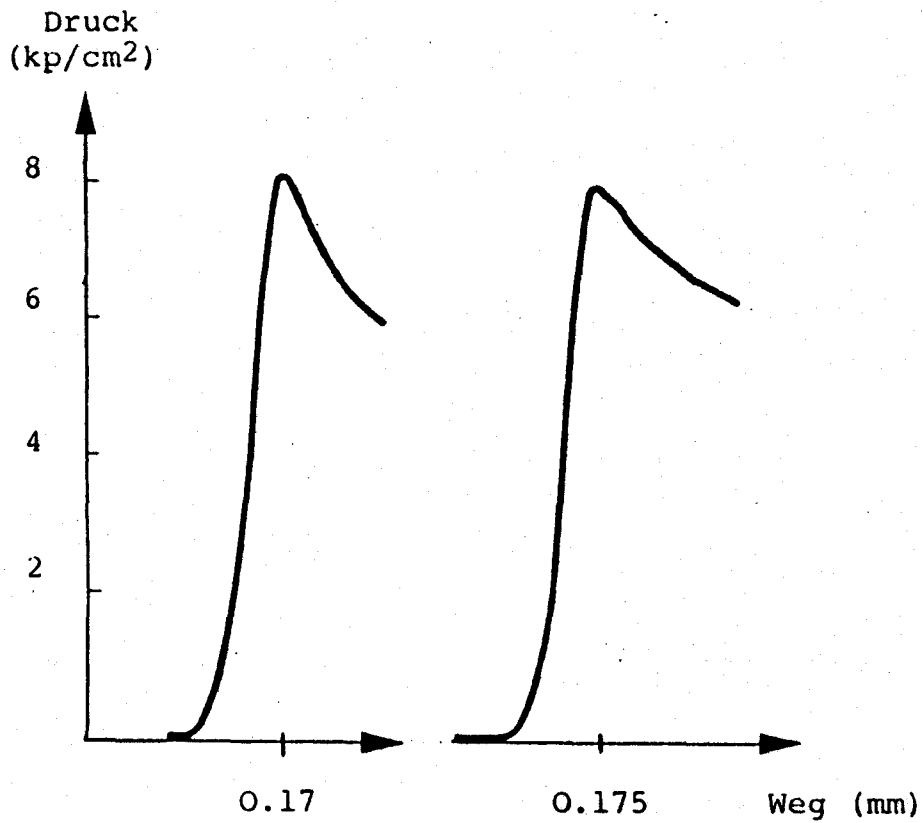
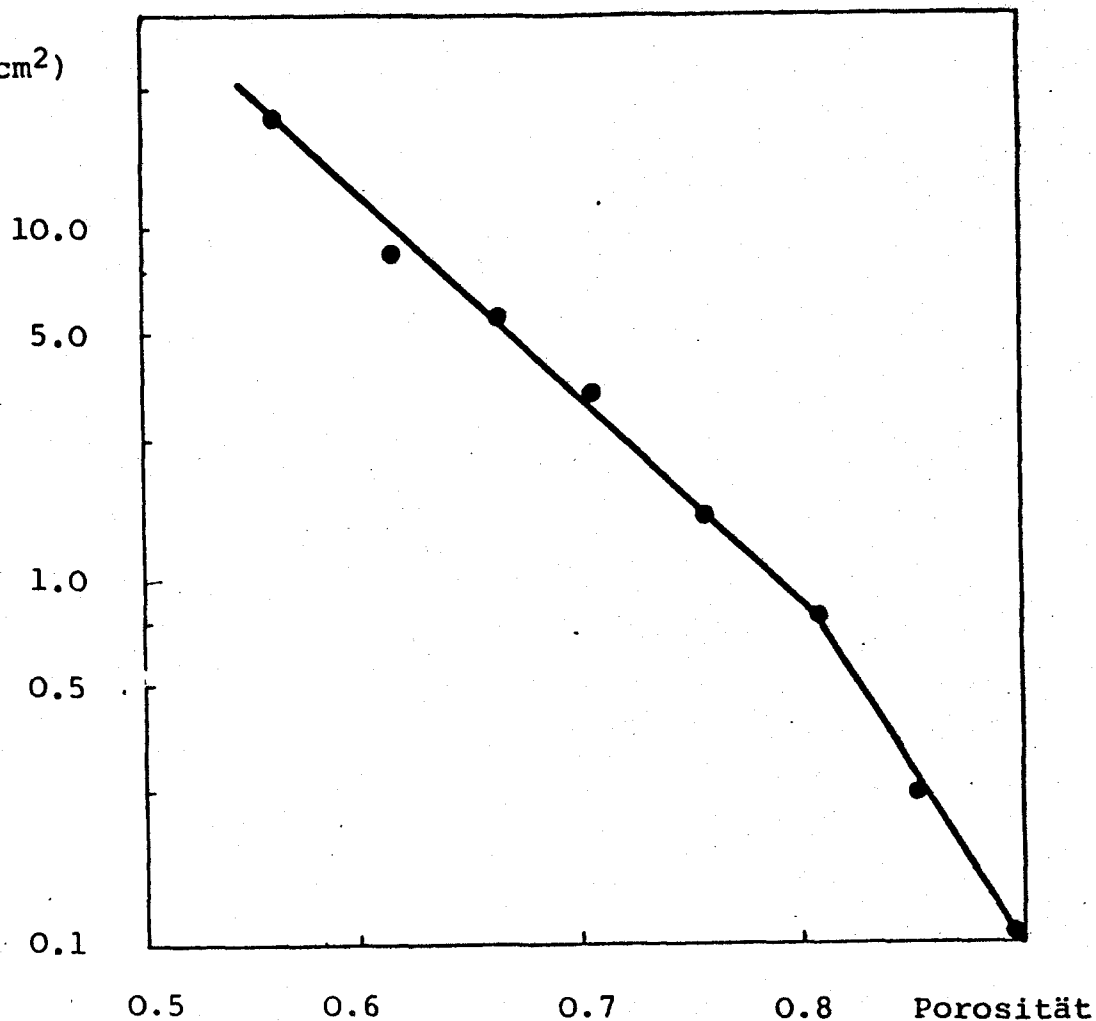


Fig. 2 Druck-Weg-Diagramm von zwei Zinkoxidpresskörpern
Zylinder: $d = 4 \text{ mm}$, $h = 2 \text{ mm}$, $\epsilon = 0.80$

Grenzlast

(kp/cm²)Fig. 3 Grenzlast in Funktion der PorositätZylinder: $d = 4 \text{ mm}$, $h = 2 \text{ mm}$

Um innerhalb einer einzelnen Tablette eine homogene Textur zu erreichen, sind folgende Ueberlegungen von Bedeutung: Wird ein loses Pulver durch Druckeinwirkung komprimiert, so streben die Teilchen die dichtest mögliche Packung an, indem grössere Zwischenräume aufgefüllt werden und kleinere Teilchen in die Hohlräume von grösseren geschoben werden. Es entsteht eine immer engere Porenradienverteilung. Dieser Mechanismus ist deutlich in der integralen Porenradienverteilung von drei Zylindern identischer Dimensionen, jedoch unterschiedlicher Porosität erkennbar (Fig. 4). Der Vorgang ist beendet, wenn die Teilchen immobil werden. Bei weiterer Druckerhöhung erfolgt die Komprimierung unter elastischer und plastischer Deformation.

JONES (18) zeigte, dass der Verdichtungsdruck in einer Tablette in Richtung der Achse des Presstempels exponentiell abnimmt. Diese Abnahme des Kompressionsdruckes wird von einigen Autoren ganz der interpartikulären Reibung, von andern der Reibung an der Matrizenwand zugeschrieben. Eine gute Literaturübersicht gibt VERGNON (19).

Da der Verdichtungsdruck exponentiell mit der Entfernung vom Presstempel abnimmt und zugleich radiale Dichtegradienten in der Tablette auftreten können, kann durch eine Reduktion des Verhältnisses Tablettenlänge/Durchmesser eine Verbesserung der Homogenität erzielt werden. Eine Tablette gegebener Länge und Durchschnittsdichte kann auf zwei Arten hergestellt werden: Die Kompression des zu verdichtenden Pulvers in einer Matrize erfolgt entweder durch zwei sich gleichzeitig gegeneinander bewegende Stempel oder lediglich durch einen bewegten Stempel. Wie in Fig. 5 schematisch dargestellt ist, ergibt die zweiseitige Kompression eine homogenere Dichte und damit eine gleichmässige Porenradienverteilung.

% Porenvolumen

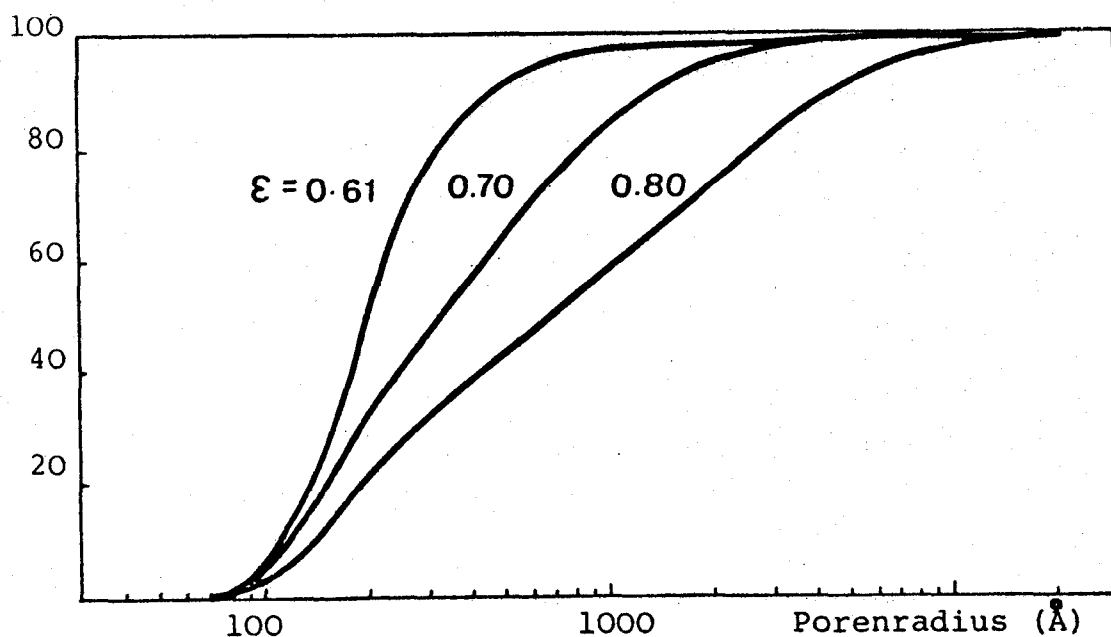


Fig. 4 Integrale Porenradienverteilung in Funktion der Porosität bei Zylindern gleicher Dimensionen
 $d = 4 \text{ mm}, h = 7 \text{ mm}$

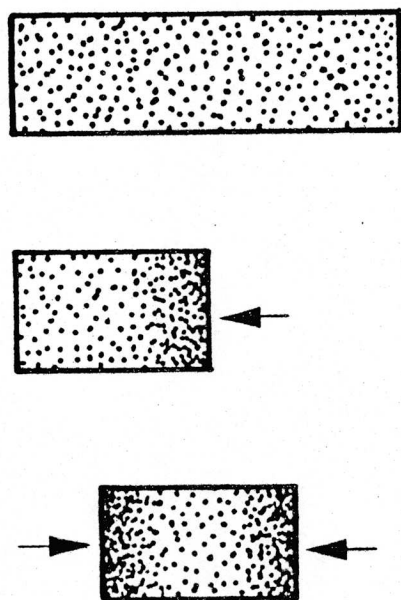


Fig. 5 Schematische Darstellung der durch eine einseitige bzw. zweiseitige Kompression erzeugten Tablette gleicher Durchschnittsdichte.

Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich die zweiseitige Kompression auf die integralen Porenradienverteilung bei unterschiedlichen Tablettenlängen (2.2 bzw. 7.0 mm) und verschiedenen Porositäten (0.61 bzw. 0.80) auswirkt.

Der Einfluss des exponentiellen Abfalls des Verdichtungsdruckes auf die Homogenität eines Presskörpers gleicher Porosität aber unterschiedlicher Länge ist besonders deutlich bei Tabletten grosser Porosität ersichtlich (Fig. 6). Wäre der Verdichtungsdruck innerhalb der Tabletten konstant, würde die integrale Porenradienverteilung bei allen Tabletten gleicher Porosität jedoch unterschiedlicher Länge identisch verlaufen. Der exponentielle Abfall des Verdichtungsdruckes bewirkt aber, dass die mittleren Tablettenzonen weniger stark komprimiert werden und somit grössere Poren aufweisen. Mit zunehmender Tablettenlänge werden diese Zonen, kleinerer Dichte, immer grösser. Bei grosser Porosität des Presskörpers ist der zur Erzielung der gewünschten Durchschnittsdichte aufzuwendende Pressdruck in erster Näherung unabhängig von der Tablettenlänge, d.h. die integrale Porenradienverteilung im Bereich der kleinen Poren ist Tablettenunabhängig (siehe Fig. 6).

Bei der Kompression von Pulver zu Zylinder höherer konstanter Durchschnittsdichten bewirkt der Verdichtungsdruckabfall, dass im Zentrum der Tabletten wiederum Zonen kleinerer Dichten entstehen. Zur Erzielung der gleichen gewünschten Gesamtdichte von solchen Tabletten variabler Längen, sind mit zunehmender Tablettenlänge höhere Pressdrücke erforderlich, d.h. die integrale Porenradienverteilungskurve verschiebt sich mit zunehmender Tablettenlänge nicht nur nach grösseren Porenradien, sondern auch nach kleineren (siehe Fig. 7).

Im Falle des Zinkoxids ergeben sich bei der zweiseitigen Kompression Tabletten mit der höchsten Homogenität, wenn die Zylinder bei gegebenem Durchmesser eine relativ geringe Höhe und eine möglichst homogene Dichte aufweisen.

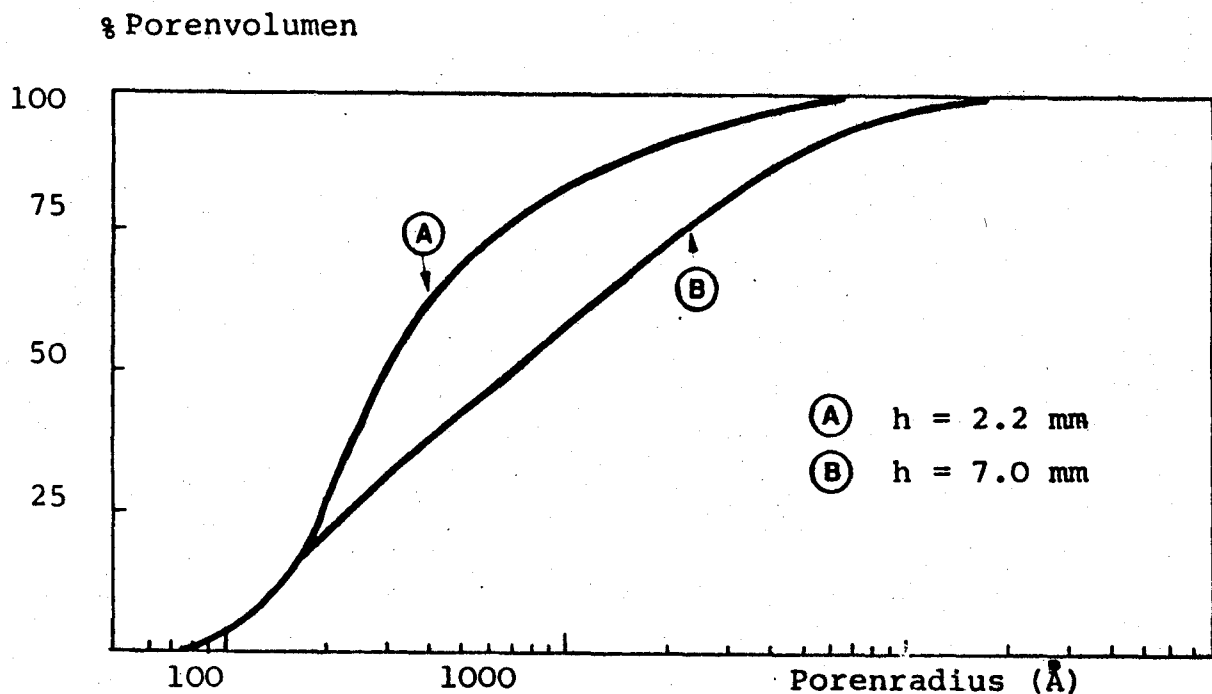


Fig. 6 Integrale Porenradienverteilung von Zylindern gleicher Porosität (0.80) aber unterschiedlicher Höhe (h).

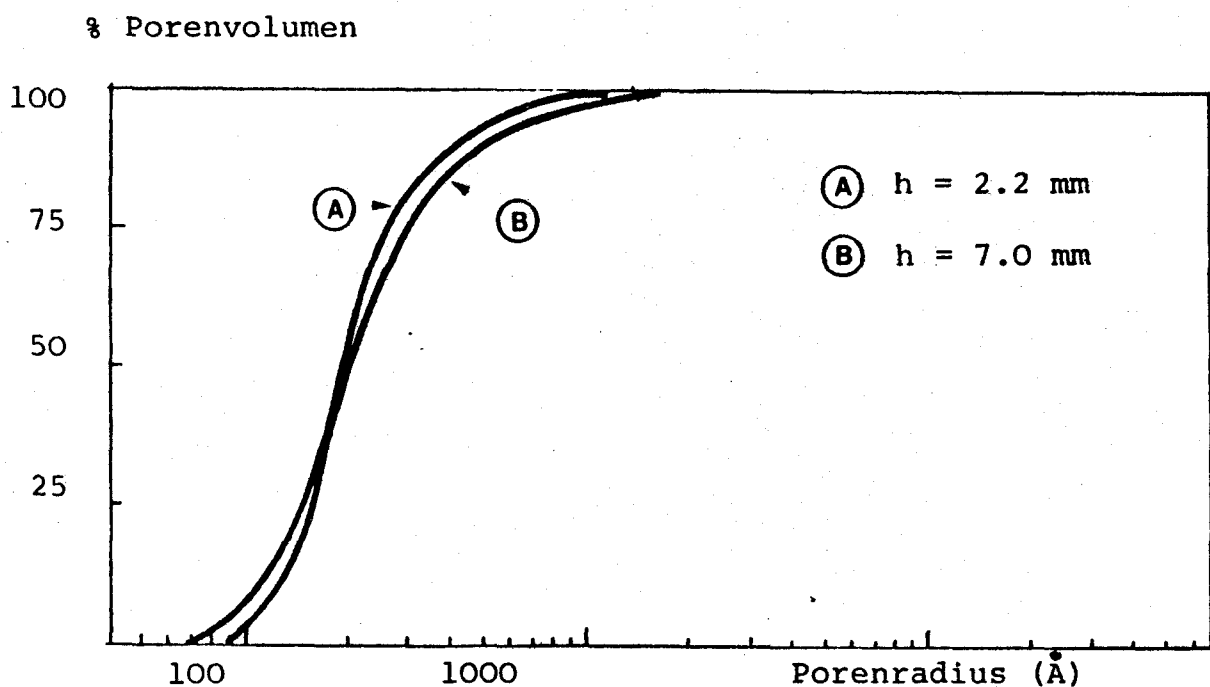


Fig. 7 Integrale Porenradienverteilung von Zylindern gleicher Porosität (0.61) aber unterschiedlicher Höhe (h).

5. Apparatur zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Katalysatoren sind in der Literatur zwei Typen von Messanordnungen beschrieben worden. Die erste Art ermöglicht die Leitfähigkeitsmessung an losen Katalysatorpulvern (20, 21). Diese Anordnung hat den Nachteil, dass wenig Informationen über den Zustand des gemessenen Pulvers wie z.B. das Porenvolumen oder die Porenradienverteilung erhalten werden. Dadurch ist es schwieriger bei Messungen am gleichen Pulver reproduzierbare Werte zu erhalten. Beim zweiten Typ werden vorgängig komprimierte Körper verwendet, die vor der Messung genau charakterisiert werden können (22). Der Vorteil der ersten Bauart liegt darin, dass der Katalysator direkt in der Messanordnung formiert und anschliessend gemessen werden kann. Beim zweiten Verfahren muss Rücksicht auf die mechanische Stabilität der verwendeten Zylinder genommen werden, wodurch das für die Herstellung des Katalysators benötigte Ausgangsstoffgemisch sich ohne Zusatz von Gleitmitteln (Verunreinigung) nicht ohne weiteres so stark komprimieren lässt, dass nach einer eventuellen Zersetzung oder Formierung noch eine stabile Tablette erhalten wird. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Leitfähigkeit direkt an den für die Dehydrierungsreaktion eingesetzten Katalysatorzylindern messen zu können.

1. Prototyp:

SCHEVE und SCHULZ (22) beschrieben eine Apparatur zur Messung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermo-EMK eines halbleitenden Mischoxidkatalysators. Es wurde eine solche Messzelle aus Pyrexglas nachgebaut. Als Heizung wurde ein kleiner elektrischer Ofen verwendet. Dieses System bewährte sich nicht, da der elektrische Widerstand des Glases als Parallelwiderstand zum Katalysatorkorn eine beträchtliche Verfälschung der hohen Widerstandswerte der Katalysatorzylinder in Luftatmosphäre ergab.

Aus den mit dieser Messzelle durchgeführten Vorversuchen zeigte sich aber eindeutig die grosse Temperaturempfindlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit, sowie deren unreproduzierbarer Verlauf beim Aufheizen. Im weiteren wurden beim Tablettenwechsel jeweils grosse Streuungen der einzelnen Messwerte beobachtet, die sich teilweise aus der starken Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der umgebenden Gasatmosphäre erklären liessen.

2. Prototyp:

Aufgrund der mit Prototyp 1 gemachten Erfahrungen wurde eine neue Apparatur aus Quarzglas entwickelt. Diese wurde in den Luftthermostaten eines Gaschromatographen eingebaut, womit eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ gewährleistet war. Durch ein Temperaturprogramm konnte zudem reproduzierbar aufgeheizt werden. Für die Gasdosierung wurde das im Gaschromatographen vorhandene System entsprechend modifiziert.

Die eigentliche Apparatur war wie folgt aufgebaut: Um vergleichende Messungen unter genau identischen Bedingungen durchführen zu können, wurden drei Elektroden in das zylindrische Gefäss plaziert. Die Elektroden konnten zwecks gleichmässiger Kontaktierung bzw. Belastung der Zinkoxidprobe mit variablen Gewichten beschwert werden. Die dreiteilige Apparatur konnte durch zwei Planschliffe getrennt werden, die mit Spezialklammern zusammengedrückt wurden. Ein besonderes Problem stellte das Abdichten dar. Da bei den Versuchstemperaturen bis 450°C sich alle im Handel erhältlichen Hochtemperaturfette zersetzten, musste auf Schliffett verzichtet werden. Da auch O-Ringe aus organischem Material ungeeignet waren, wurden zwei solche aus Gold hergestellt. Mit diesem zweiten Prototyp gelang es reproduzierbare Widerstandswerte von den drei gleichzeitig gemessenen Proben zu erhalten, doch konnte das Dichtungsproblem nie ganz befriedigend gelöst werden.

Eigentliche Messapparatur

Aufgrund der Erfahrungen mit den zwei Prototypen wurde die eigentliche Apparatur gebaut (Vergl. Foto). Bei dieser waren die Planschliffe durch einen Kugelschliff bzw. drei Kegelschliffe ersetzt worden. Bei der Konstruktion wurde speziell darauf geachtet, dass sich die zu messenden Katalysatoren in einem möglichst kleinen Reaktorvolumen befanden, damit sich kleine Verweilzeiten der durchströmenden Reaktionsgase ergaben. Vom elektrischen Standpunkt aus wäre die Verwendung von Quarzglas zur völligen gegenseitigen Isolation der Elektroden optimal gewesen. Kugelschliffe aus Quarzglas werden jedoch nur als Hohlschliffe hergestellt, wodurch bei deren Einbau eine wesentliche Vergrößerung des Reaktorvolumens verursacht worden wäre. Dies erzwang den Einsatz eines Pyrexglaskugelschliffs, der aus einer gefüllten Glaskugel bestand. Die einzelnen Elektrodenhalter bestanden aber aus Quarzglas. Alle Uebergänge auf Pyrexglas erfolgten durch 8 verschiedene aufeinander abgestimmte Glassorten, die den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzglases kontinuierlich demjenigen von Pyrexglas anpassten. Die frei beweglichen oberen, ganz aus Quarzglas hergestellten Elektroden wurden in Pyrexglasröhrchen so geführt, dass die Elektrodenflächen genau parallel zu den unteren Elektrodenflächen verliefen.

Die auf die Elektrodenhalter aufgekitteten eigentlichen Elektroden bestanden aus vergoldeten Platinscheiben von 5 mm Durchmesser.

Die ganze Messanordnung wurde an der Türe eines Gaschromatographen befestigt. Zum Auswechseln der drei gleichzeitig unabhängig voneinander messbaren Katalysatorzylinder konnte die Apparatur in vertikaler Richtung geöffnet werden. Der auf einer verschiebbaren Platte montierte obere Messapparaturenteil konnte durch eine Schraube in der Trennstellung befestigt werden. Dadurch wurden die drei unteren Elektroden leicht zugänglich (Fig. 8). Zur Leitfähigkeitsmessung konnten die Katalysatorzylinder auf die vergoldeten Platinelektroden gestellt, der abgetrennte Teil in der mechanischen Führung gesenkt und die oberen Elektroden auf die Tabletten gedrückt werden. Ein konstanter Pressdruck der

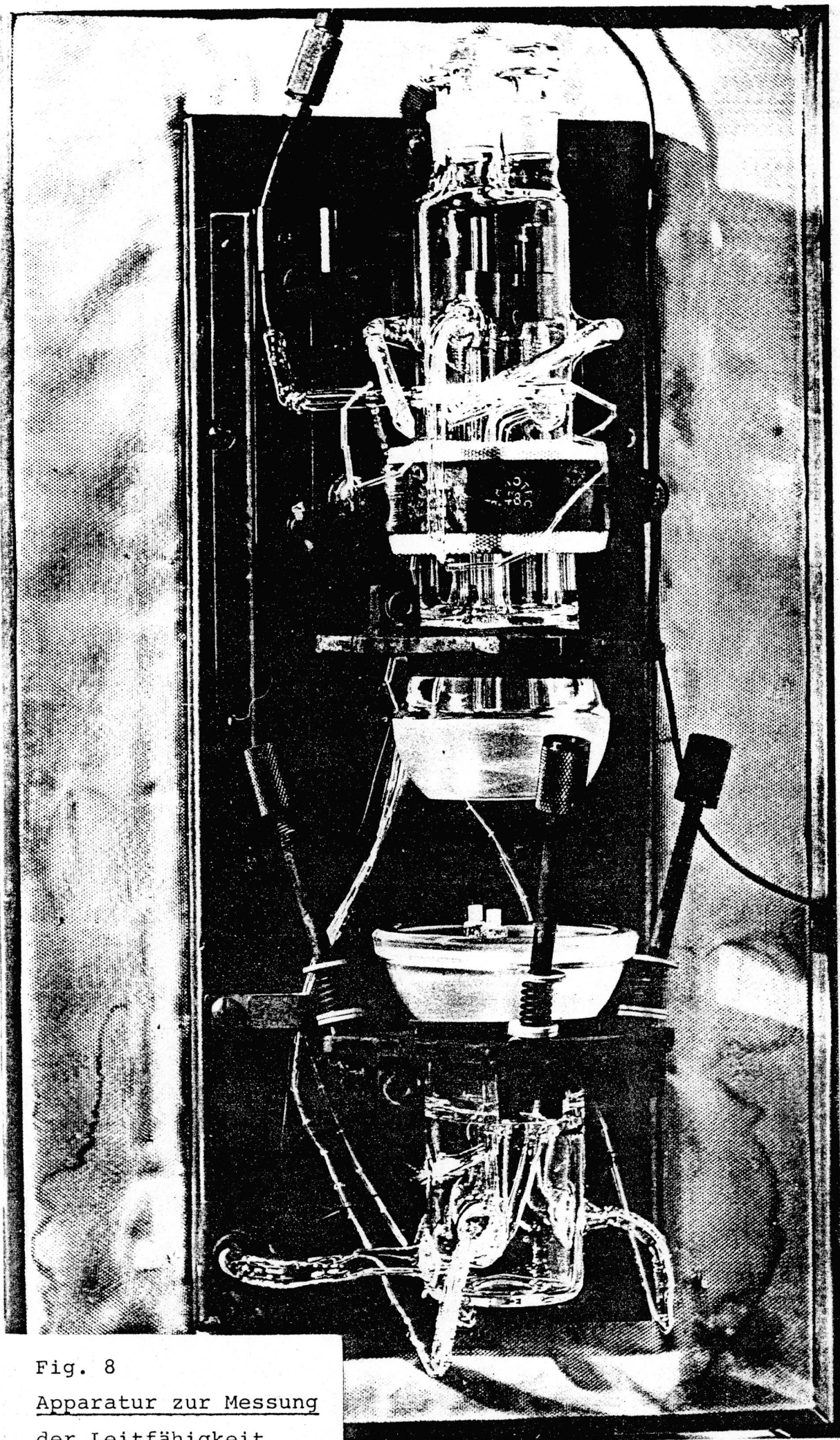


Fig. 8

Apparatur zur Messung
der Leitfähigkeit

Elektroden war durch variable Tantalgewichte, die durch separate Kegelschliffe einzeln ausgewechselt werden konnten, gegeben. Tantal wurde seines grossen spezifischen Gewichtes wegen verwendet, da die Dimension der Messanordnung an die Abmessungen des Luftthermostaten des Gaschromatographen gebunden war. Der Kugelschliff konnte mit einem zweiteiligen Dreipunktflansch durch wärmebeständige Druckfedern aus Nimonic zusammengespannt werden. Die Schliffstopfen wurden durch Klammern gegen Ueberdruck gesichert. Um zusätzliche Thermospannungen auszuschliessen, wurden sämtliche elektrischen Leitungen aus Platindraht angefertigt. Die mit Quarzglasperlen isolierten Platinleitungen wurden in einzelnen Quarzglasröhren durch die Gaschromatographentüre durchgezogen. Darauf folgte der Uebergang auf elektrisch abgeschirmte Kupferleitungen, die zu den Messgeräten führten.

Die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit einer automatisch abgleichenden Widerstandsmessbrücke bei 1592 Hz, (WAYNE KERR AUTOBALANCE UNIVERSAL BRIDGE B 641). Ein KEITHLEY ELEKTROMETER 610 B diente zur Gleichstrommessung. Die Messungen wurden kontinuierlich durchgeführt und auf Schreibern registriert.

Die Temperaturen konnten an einem Potentiometer des Gaschromatographen $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ genau eingestellt werden, bzw. mit einem Temperaturprogrammer mit frei wählbarer konstanter Aufheizgeschwindigkeit gesteigert werden. Die Temperaturmessung in der Leitfähigkeitsmesszelle erfolgte durch ein eingebautes PHILIPPS Chromel-Alumel Thermoelement, dessen Thermospannung auf einem weiteren Schreiber registriert wurde.

6. Kontaktierung der Zinkoxidkatalysatoren

Unbehandelte Zinkoxidzylinder lieferten unreproduzierbare Leitfähigkeitswerte. Es zeigte sich, dass die Oberflächenrauigkeit viel grösser als die durch die Kristallitdurchmesser ($\sim 300 \text{ \AA}$) gegebene Rauigkeit war. Die Oberflächenrauigkeit wie sie mit einem HOMMELTESTER T 3 ermittelt wurde ist in Fig. 9 gezeigt.

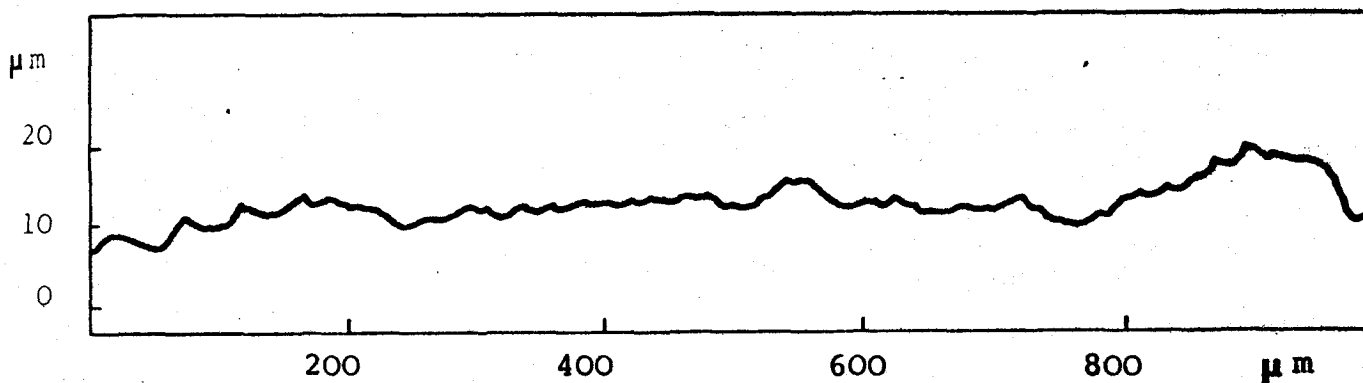


Fig. 9 Oberflächenrauigkeit einer Zylinderdeckfläche

Durch Aufdampfen einer $0,8 \mu\text{m}$ dicken Goldschicht auf Grund- und Deckflächen der Zylinder ergab sich eine homogene Potentialverteilung an der Oberfläche. Dies führte alsdann zu gut reproduzierbaren Widerstandswerten.

Das Aufdampfen des Goldes erfolgte bei 10^{-6} Torr in einer BALZERS Anlage. Dabei befanden sich die Zinkoxidtabletten in einer Matrize, die verhinderte, dass die Zylindermantelflächen bedampft wurden. Mit dieser Matrize konnten gleichzeitig 350 Probenkörper auf einer Seite mit Gold beschichtet werden.

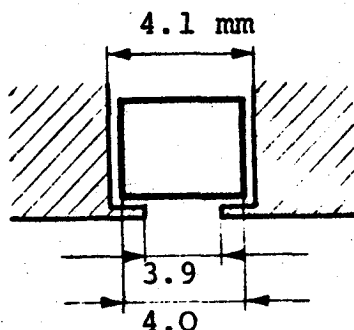


Fig. 10 Teilansicht eines Längsschnittes durch die Matrize mit einem Katalysatorzylinder.

Neben Gold wurden auch Aluminiumelektroden bzw. eine dünne aufgedampfte Indiumschicht, die mit Gold überdampft wurde, verwendet. Der direkte Vergleich dieser Elektrodensysteme zeigte keinen signifikanten Unterschied in den Leitfähigkeiten der Proben, bzw. deren Verhalten bei Temperaturänderung in Heliumatmosphäre. In der Folge wurden immer reine Goldelektroden verwendet, da diese chemisch resistent waren. Die so erhaltenen Kontakte zeigten ein ohm'sches Verhalten.

In Fig. 11 ist der elektrische Widerstand in Funktion der Tablettenlänge aufgetragen. Zur Messung wurden Tabletten mit einer Länge von 2.2, 4.5 und 7.0 mm und einer Porosität von 0.61 verwendet. Auf beiden Stirnseiten war zur Kontaktierung $0.8\mu\text{m}$ Gold aufgedampft worden. Aus der Figur 11 geht hervor, dass der Widerstand eine lineare Funktion der Tablettenlänge ist; da die Extrapolation des Widerstandswertes auf die Tablettenlänge Null auch Null ergibt, ist bewiesen, dass der Potentialabfall gleichmässig über die Tablettenlänge verteilt und nicht nur auf den Metallhalbleiterübergang konzentriert ist.

Widerstand
M Ω

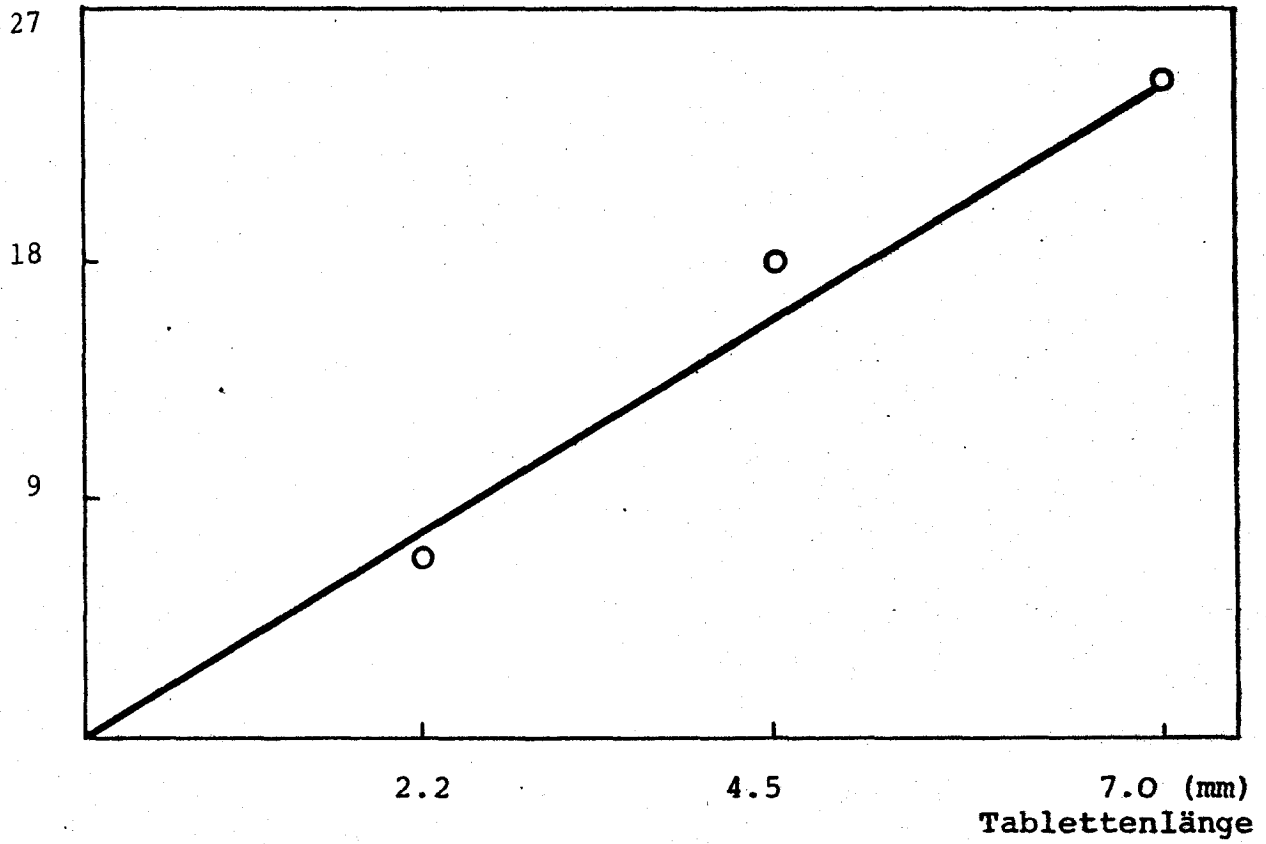
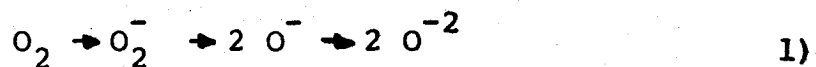


Fig. 11 Elektrischer Widerstand in Funktion der Tablettenlänge
gemessen bei 300°C in Heliumatmosphäre.

7. Untersuchung der Zinkoxidoberfläche durch Leitfähigkeitsmessungen.

In der Literatur ist der Mechanismus der Sauerstoffadsorption an Zinkoxid vielfach beschrieben worden. Aufgrund von ESR Spektren postulierten HORIGUCHI, SETAKE, SANCIER und KWAN (23), dass bei der Adsorption von Sauerstoff folgende Transformationen stattfinden:

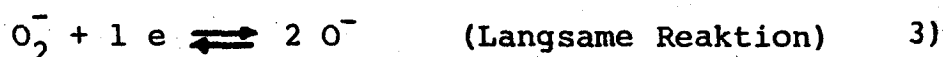


CHON und PAJARES (24) bestimmten mit Hilfe von Halleffektmessungen im Temperaturbereich von 100 - 250°C den Leitungselektronenverlust des Zinkoxids in Abhängigkeit der adsorbierten Sauerstoffmenge. Das Verhältnis, Elektronenverlust pro Molekül Sauerstoff, beträgt bei 150°C eins, bei 230°C zwei. Dieser Wechsel wird dem Uebergang von O_2^- bei 150°C zu O^- bei 230°C zugeschrieben. In eigenen Messungen wurde nun versucht, ob diese Uebergänge der Chemisorptionsstufen an den eine grosse innere Oberfläche aufweisenden Katalysatorzylindern durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit sichtbar werden. Solche Veränderungen könnten eventuell für die katalytischen Eigenschaften von Zinkoxid von entscheidender Wichtigkeit sein. Zu diesem Zwecke wurden drei 7 mm lange Zinkoxidzylinder mit einem Durchmesser von 4 mm, die je eine BET Oberfläche von 4 m² aufwiesen, in der Leitfähigkeits-Messapparatur solange auf 150°C erhitzt, bis ihre Leitfähigkeit konstant blieb. Bei der anschließenden Erhöhung der Temperatur von 150 auf 225°C wurde festgestellt, dass die Leitfähigkeit ein Maximum durchlief, obwohl die Temperatur im Messsystem bereits einen konstanten Wert erreicht hatte. Dieses sogenannte Ueberschwingen der Leitfähigkeit war umso stärker, je grösser die Aufheizgeschwindigkeit war (Fig. 12). Eine mögliche Erklärung für das Ueberschwingen der Leitfähigkeit könnte folgende sein: Das Ueberschwingen setzt sich aus zwei gleichzeitig auftretenden Vorgängen zusammen:

1. Die Temperaturerhöhung bewirkt im Halbleiter eine augenblickliche Erhöhung der Leitfähigkeit

$$\sigma = \sigma_0 \exp - E/kT \quad (\text{Schnelle Reaktion}) \quad 2)$$

2. Die Temperatursteigerung erzeugt eine Verschiebung des folgenden chemischen Gleichgewichtes:



Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts. Durch diesen Vorgang werden dem Zinkoxid an der Oberfläche bewegliche Ladungsträger entzogen, wodurch die Leitfähigkeit wieder abfällt. Je langsamer nun das System aufgeheizt wird, umso mehr Zeit steht der Umwandlung von O_2^- in $2 O^-$ zur Verfügung, wobei sich das Gleichgewicht kontinuierlich einstellen kann. Eine höhere Aufheizgeschwindigkeit hat zur Folge, dass während der viel kürzeren Aufheizzeit weniger O^- entstehen kann. Das Maximum der Leitfähigkeit beim Erreichen des oberen konstanten Temperaturniveaus müsste somit umso grösser sein, je grösser die Konzentration an O_2^- auf der Oberfläche ist. Der Leitfähigkeitsverlauf beim Temperaturwechsel von 150°C auf 225°C mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten ist aus Fig. 12 ersichtlich.

Leitfähigkeit

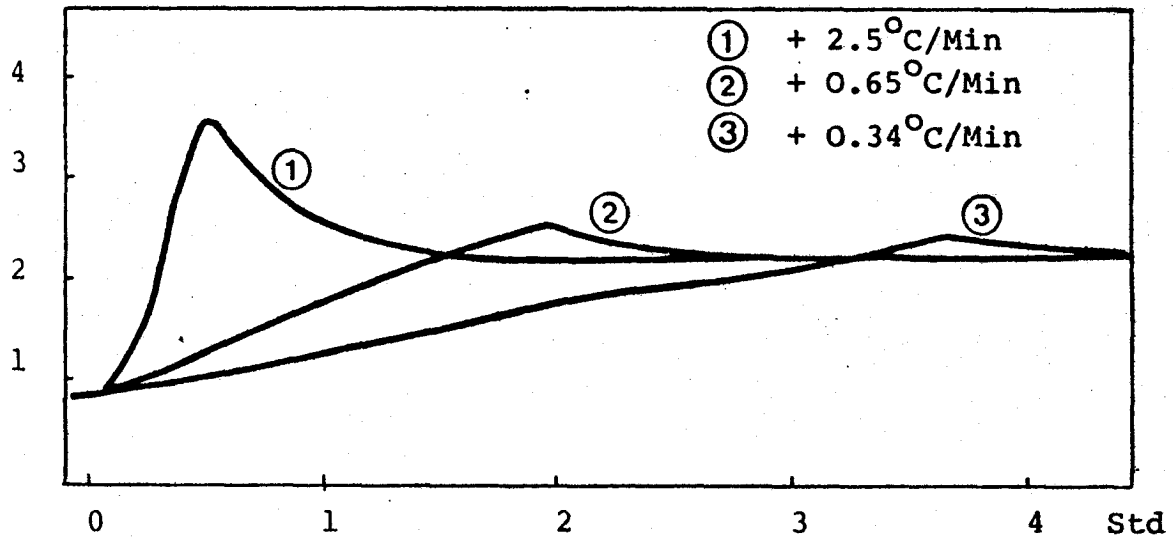
 $\mu\Omega$ 

Fig. 12 Leitfähigkeitsverlauf beim Temperaturwechsel von 150°C auf 225°C mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten.

Beim Abkühlen von 225°C auf 150°C und anschliessendem Konstanthalten der Temperatur auf 150°C durchlief die Leitfähigkeit einen Minimalwert, worauf sie wieder anstieg (Fig. 13).

Dieses Unterschwingen der Leitfähigkeit könnte sich aus folgenden zwei Vorgängen zusammensetzen:

1. Mit sinkender Temperatur verkleinert sich die Leitfähigkeit des Halbleiters

$$\sigma = \sigma_0 \exp - E/kT$$

(Schnelle Reaktion) [2]

2. Beim Senken der Temperatur verschiebt sich das chemische Gleichgewicht auf die Seite von O_2^- . Diese Rückreaktion liefert dem Zinkoxid erneut bewegliche Ladungsträger (Elektronen), wodurch die Leitfähigkeit wieder ansteigt.



Leitfähigkeit

$\mu\Omega$

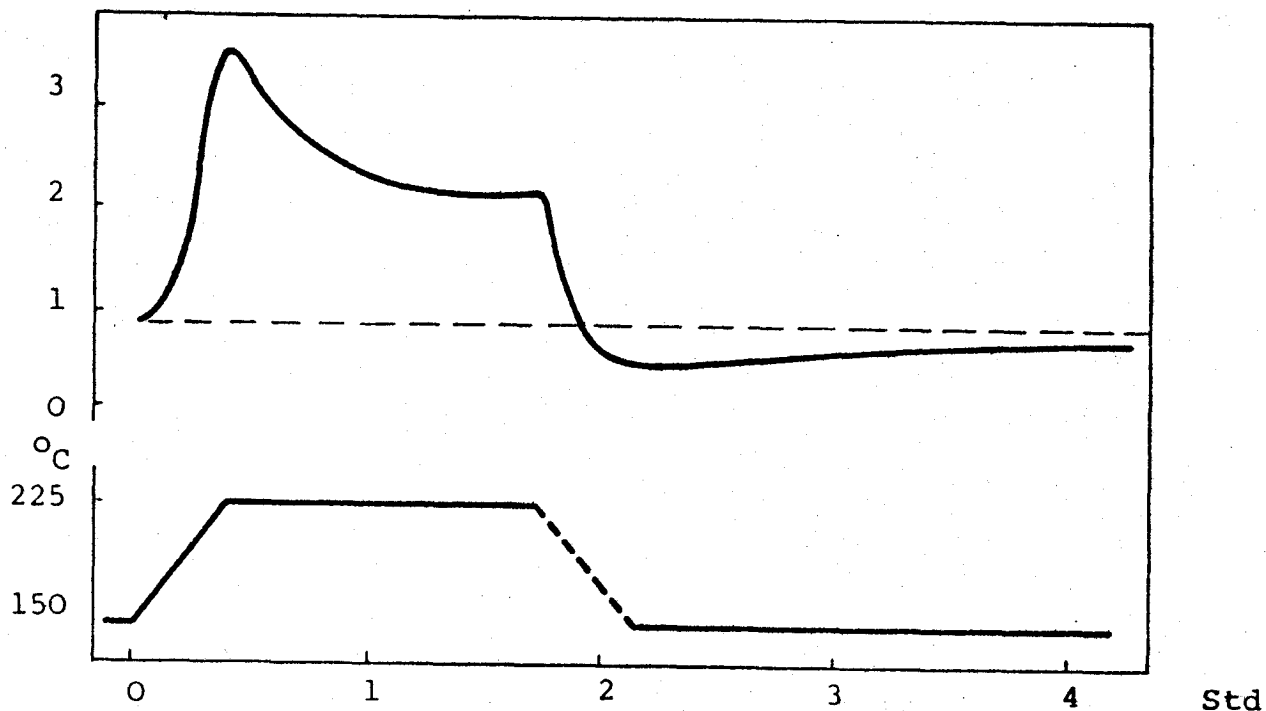


Fig. 13 Leitfähigkeitsverlauf und entsprechender Temperaturverlauf beim periodischen Temperaturwechsel 150 - 225 - 150°C.

Wird nun die Probe gerade nach dem Erreichen des unteren Temperaturniveaus von 150° erneut auf 225°C aufgeheizt, so wird das Ueberschwingen der Leitfähigkeit bei gleicher Aufheizgeschwindigkeit stark reduziert (Fig. 14). Da die Probe nur kurze Zeit auf dem unteren Temperaturniveau von 150°C verblieb, konnte sich das Gleichgewicht (O^-/O_2^-) offenbar noch nicht vollständig einstellen und es kann nur wenig O_2^- vorliegen, das sich alsdann bei 225°C in O^- umwandeln kann.

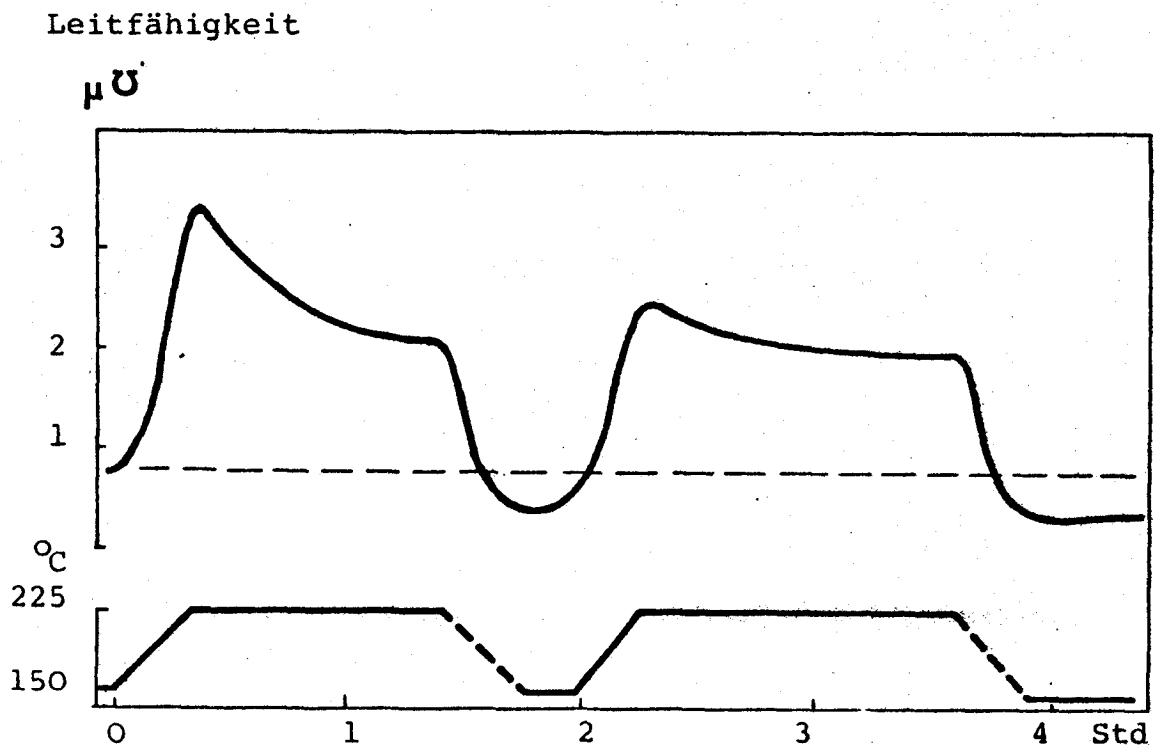
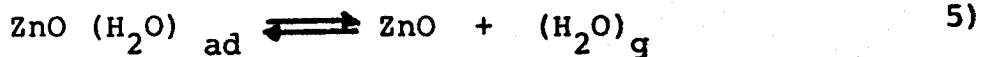


Fig. 14 Leitfähigkeitsverlauf einer Zinkoxidprobe nach dem sofortigen Wiederaufheizen mit derselben Aufheizgeschwindigkeit.

Eine zweite Interpretationsmöglichkeit besteht darin, dass diese Erscheinung auf einer reversiblen Wasseradsorption/desorption beruht.



Dabei weist die mit adsorbiertem Wasser beladene Oberfläche eine bessere Leitfähigkeit auf, als die wasserfreie. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde die Feuchtigkeit des durch die Messzelle fließenden Heliums mit einem SAW Hygrometer gemessen. Dabei wurde ein Feuchtigkeitsgehalt von 350 ppm ermittelt, der jeweils nach der Temperatursteigerung leicht anstieg (Wasserdesorption des ZnO). Durch Ausheizen der Stahlzuleitungen und Einbau von Molekularsiebadsorbern erreichte man alsdann eine Restfeuchtigkeit von nurmehr 20 ppm. Bei diesem Feuchtigkeitsgehalt konnte das Ueber- und Unterschwingen der LF nicht mehr beobachtet werden (Fig. 15). Daraus muss geschlossen werden, dass die reversible Wasseradsorption/desorption bei einem Feuchtigkeitsgehalt des durch die Messzelle strömenden Heliums von rund 350 ppm für die beobachteten Erscheinungen des Unter- bzw. Ueberschwingens verantwortlich war.

Das Ueber- bzw. Unterschwingen setzt sich demzufolge aus folgenden zwei gleichzeitig auftretenden Vorgängen zusammen:

1. Die Temperaturänderung bewirkt im Zinkoxid eine augenblickliche Erhöhung bzw. Senkung der Leitfähigkeit.

$$\sigma = \sigma_0 \exp - E/kT \quad 2)$$

2. Die Temperaturänderung erzeugt eine langsame reversible Wasseradsorption/desorption.

Diese Leitfähigkeitsmessungen wurden wie bereits beschrieben im Temperaturbereich zwischen 150 und 225°C ausgeführt. Aufgrund der gemessenen Effekte muss angenommen werden, dass das Wasser ein absolut reversibles Adsorptions/Desorptionsverhalten zeigt.

Leitfähigkeit

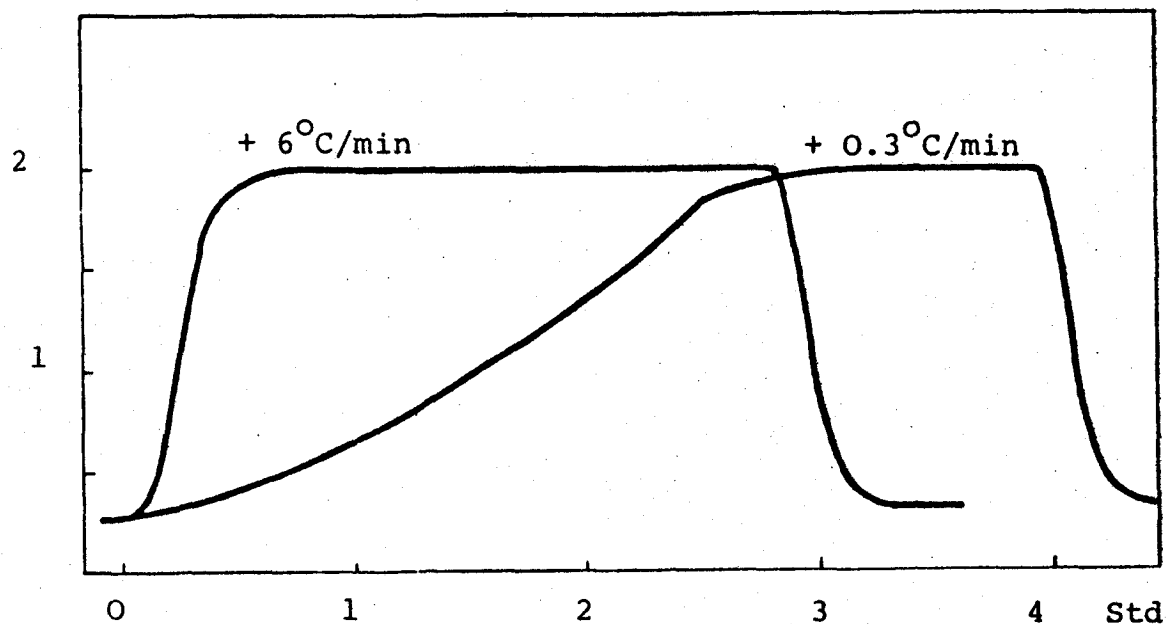
 $\mu\Omega$ 

Fig. 15 Leitfähigkeitsverlauf beim periodischen Temperaturwechsel $150 - 225 - 150^\circ\text{C}$ mit variablen Aufheizgeschwindigkeiten in Heliumatmosphäre mit 20 ppm Feuchtigkeit.

Diese These findet dann auch in den Messungen von EGOROV, DOBROVOLSKII, KISELEV und FURMAN (25) eine Stütze, die eine quantitativ reversible Dehydratisierung und Rehydratisierung von Zinkoxid sogar bis zu Behandlungstemperaturen von $500 - 700^\circ\text{C}$ nachwies. MORIMOTO, NAGAO und HIRATA (26) stellten durch Immersionsmessungen in Abhängigkeit der Vorbehandlungstemperatur von Zinkoxid fest, dass bis zu Temperaturen von 200°C alle Oberflächenhydroxidgruppen am Zinkoxid erhalten blieben, so dass nur noch eine physikalische Adsorption beim Eintauchen in Wasser erfolgte, bzw. bis zu diesen Temperaturen eine konstante Immersionswärme auftrat. Auch die Untersuchungen von MATTMANN, OSWALD und SCHWEIZER (27) weisen auf eine physikalische Adsorption von Wasser im Temperaturbereich bis zu 220°C hin. Diese Forscher

nahmen Infrarotdesorptionsspektren von Zinkoxidtabletten auf, wobei im Temperaturbereich $50 - 220^{\circ}\text{C}$ hauptsächlich die von stark assoziierten OH-Gruppen herstammenden Banden sich mit zunehmender Temperatur verkleinerten, während die von freien bzw. schwach assoziierten OH-Gruppen erzeugten Banden konstant blieben (Vergleiche die aus jener Publikation übernommene Fig. 21). Zusammenfassend kann aus den Messungen von MORIMOTO et al und MATTMANN et al geschlossen werden, dass das beobachtete Leitfähigkeitsverhalten von Zinkoxid einer reversiblen Physisorption von Wasser zugeschrieben werden muss. Es stellt sich noch die Frage, wieweit eine Physisorption von Wasser auch vom Sauerstoffgehalt der Zinkoxidoberfläche abhängig ist. Auf einen Zusammenhang zwischen diesen Grössen deuten den auch die Untersuchungen von EGOROV et al (25) hin. Diese stellten fest, dass bei einer im Vakuum bei 400°C dehydratisierten Zinkoxidoberfläche die nachträglich einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt wurde eine Reduktion der Wasseradsorptionskapazität und der Adsorptionswärme auftrat. Sie schreiben dies der Oxidation von Zinkatomen zu, schliessen jedoch einen elektronischen Mechanismus nicht aus, der durch die negative Oberflächenladung des adsorbierten Sauerstoffs verändert wird. Nach diesen Autoren ist die Chemisorption von Wasser eine Funktion der Sauerstoffbelegung der Zinkoxidoberfläche. Um abzuklären, wieweit eine Sauerstoffbelegung der Zinkoxidoberfläche auch die Physisorption von Wasser zu beeinflussen vermag, wurden drei Zinkoxidtabletten gleicher Dimension mit 2.7, 4.0 und 5.3 m^2 Oberfläche bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 350 ppm einmal im Heliumgasstrom und darauf im Luftstrom im Temperaturbereich $150 - 225^{\circ}\text{C}$ untersucht (Fig. 16). Dabei zeigte sich, dass neben der erwarteten Senkung der Leitfähigkeit in Gegenwart des Sauerstoffs kein Unterschied im wiederum sehr gut reproduzierbaren Leitfähigkeitsverhalten eintrat. Die gleichen prozentualen Aenderungen des Leitfähigkeitswertes bei einer gegebenen Aufheizgeschwindigkeit (Maximalwert/stabiler Wert) traten sowohl im Luftstrom als auch im Heliumstrom auf. Daraus ist zu schliessen, dass die Physisorption im Gegensatz zur Chemisorption des Wassers unabhängig von der Sauerstoffbelegung der Oberfläche ist.

Leitfähigkeit
 $\mu\Omega$

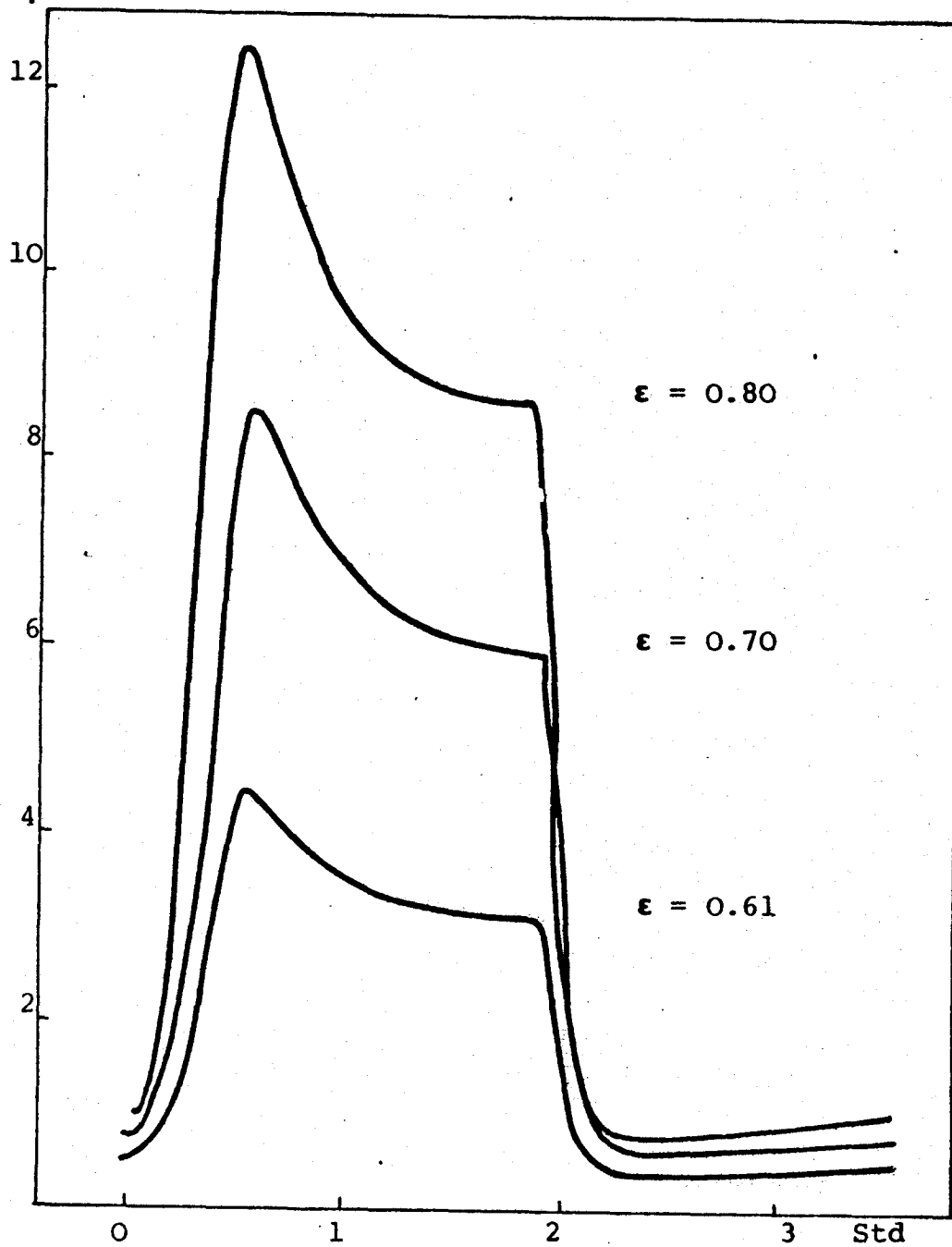


Fig. 16A Leitfähigkeitsverlauf beim Temperaturwechsel
150 - 225 - 150°C
bei Zinkoxidzylindern unterschiedlicher
Porosität in Heliumatmosphäre

Leitfähigkeit
 $\mu\Omega$

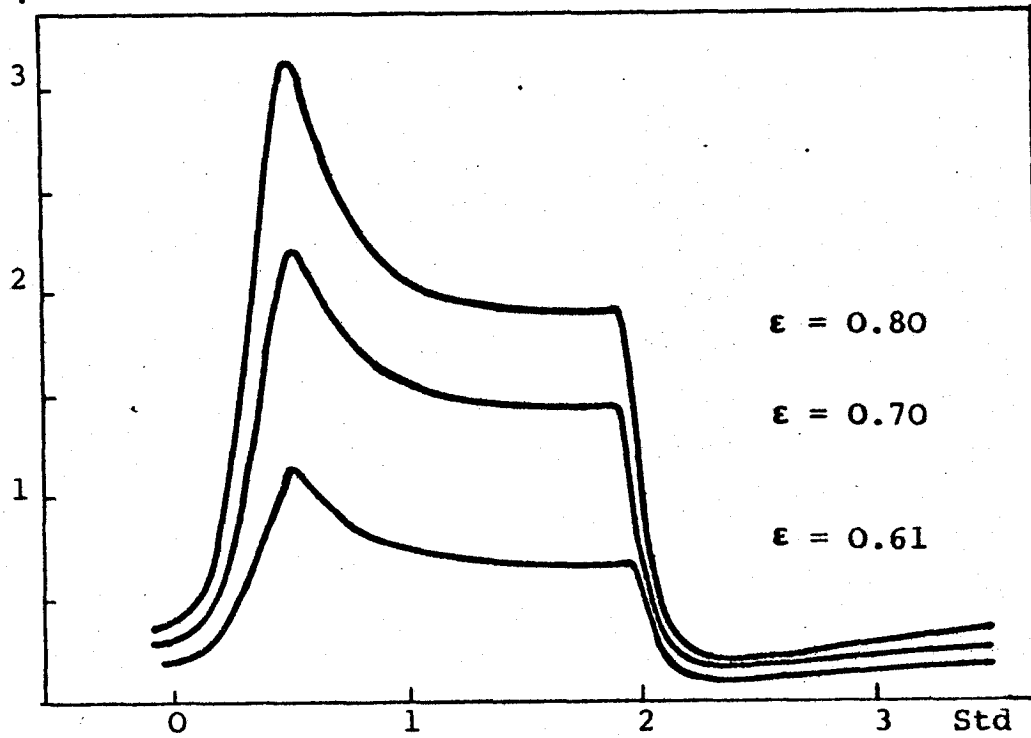


Fig. 16B Leitfähigkeitsverlauf beim Temperaturwechsel
150 - 225 - 150°C
bei Zinkoxidzylindern unterschiedlicher
Porosität in Luftatmosphäre

8. Elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxid beim kontinuierlichen Aufheizen in Luft

Den eigenen Untersuchungen über das Leitfähigkeitsverhalten von Zinkoxid in Luft in Abhängigkeit der kontinuierlichen Temperatursteigerung soll ein kurzer Ueberblick über die Veröffentlichungen sowie die aufgestellten Theorien vorangestellt werden.

8.1 Literatur

MORRISON (28) teilte das Leitfähigkeitsverhalten von Zinkoxid in folgende drei Bereiche ein:

Temperatur kleiner als 20°C: Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen, gesinterten und aufgedampften Zinkoxidproben in Funktion der Temperatur lieferten übereinstimmende Resultate. In diesem Temperaturbereich ist die Leitfähigkeit unabhängig von Oberflächeneffekten FRITSCH (29), HARRISON (30). Gefundene unterschiedliche Elektronenbeweglichkeiten beruhen nach MORRISON (28) auf der "Vorgeschichte" der Proben.

Temperatur grösser als 500°C: Die Leitfähigkeit (6) von gepressten und gesinterten Zinkoxidpulvern ist eine eindeutige Funktion des Sauerstoffdruckes der Umgebung, unabhängig von der Probenvorbehandlung BEVAN, ANDERSON (31), BARRY, STONE (32), ARGHIROPOULOS, TEICHNER (33).

$$\sigma = k P_{O_2}^{-1/4} \quad 6)$$

Temperatur zwischen 20 und 500°C: Dieser Temperaturbereich zeichnet sich durch ein irreguläres bzw. irreversibles Leitfähigkeitsverhalten aus, d.h. beim Aufheizen der Proben werden gegenüber dem Abkühlen unterschiedliche Leitfähigkeitswerte erhalten.

STOECKMANN (34) führte Leitfähigkeitsmessungen an aufgedampften Zinkoxidschichten unter Verwendung konstanter Aufheizgeschwindigkeiten durch. Die Leitfähigkeit durchlief bei 250°C ein Maximum und nahm anschliessend bis 400°C ab.

MORRISON (28) nimmt aufgrund dieser Messungen an, dass Sauerstoff bei tieferen Temperaturen als O^{2-} und bei höheren Temperaturen als O^- an der Oberfläche vorliegt. Dabei besteht ein Gleichgewicht zwischen O^{2-} und O^- . Eine weitere Annahme besteht darin, dass sich ein Gleichgewicht zwischen O^{2-} und dem Elektronenübergang ins Leitungsband ausbildet. Wird die Temperatur nun erhöht, gibt O^{2-} ein Elektron an das Leitungsband ab, wodurch die Leitfähigkeit steigt. Wird der neue Gleichgewichtszustand zwischen O^{2-} und O^- erreicht, so wird eine neue Chemisorption von Sauerstoff ermöglicht, wodurch die Leitfähigkeit nach Ueberschreiten eines Maximums wieder abnimmt.

Das abnorme Leitfähigkeitsverhalten in Funktion der Temperatur wurde von FUJITA und KWAN (35) der Desorption und Adsorption von Sauerstoff zugeschrieben. Bei der Temperatursteigerung desorbiert O_2^- von der Oberfläche unter Abgabe eines Elektrons, wodurch die Leitfähigkeit vergrössert wird. In der Nähe der Temperatur des Leitfähigkeitsmaximums wird Sauerstoff erneut als O^- oder O^{2-} adsorbiert, wodurch die Leitfähigkeit wieder abnimmt.

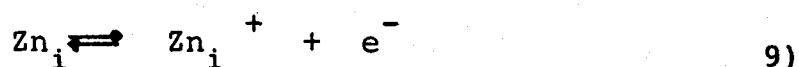
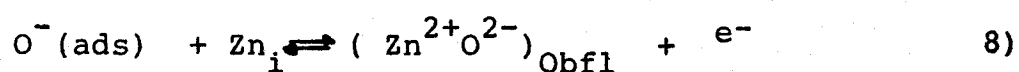
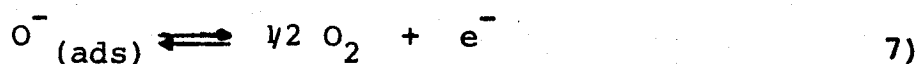
DEREN, HABER und WILKOWA (36) untersuchten die LF von nicht gesinterten ZnO Tabletten in Luftatmosphäre. Beim Abkühlen der Probe von 600°C auf Zimmertemperatur und anschliessendem sofortigen Wiederaufheizen, ergaben sich dieselben Leitfähigkeitswerte. Die Autoren stellten fest, dass bei erneutem Aufheizen dieser Proben ein Leitfähigkeitsmaximum bei ca. 300°C durchlaufen wird, das umso ausgeprägter auftrat, je länger die Probe in Luft gelagert wurde. Bei bis zu 1000°C gesinterten Proben, wurde ein analoges Verhalten beobachtet, mit dem Unterschied, dass die Extrema weniger stark ausgebildet waren. Diese Beobachtungen wurden folgendermassen interpretiert:

Sauerstoff wird bei der Chemisorption unter Entzug von Elektronen aus dem Leitungsband gebunden. Dabei entsteht eine negative Oberflächenladung und eine entsprechend gleichgrosse positive Raumladung. Infolge des dadurch entstehenden starken elektrischen Feldes (10^5 V/cm) können die Zwischengitterzinkionen der Randschicht trotz ihrer geringen Beweglichkeit zur Oberfläche diffundieren, wodurch das ZnO Gitter weiter wächst und ein Teil des adsorbierten Sauerstoffs ins Gitter eingebaut wird. Durch diese Diffusion erniedrigt sich aber wiederum das Randschichtpotential. Beim Erhitzen sinkt daher die Leitfähigkeit der Probe durch die nun erneut mögliche Sauerstoffchemisorption. MORRISON (28) zeigte, dass die Geschwindigkeit der Chemisorption proportional zu $\exp - E/kT$ ist, wobei E das Oberflächenpotential darstellt. Das Maximum der Leitfähigkeit entsteht durch Verkleinerung der Leitfähigkeit infolge der Chemisorption von Sauerstoff, dessen Wert grösser ist als der durch die thermische Aktivierung von Donatoren erzeugte Leitfähigkeitsanstieg.

Dasselbe irreversible Verhalten der Leitfähigkeit beim erstmaligen Aufheizen der Zinkoxidprobe in Luft wurde von ARGHIROPOULOS und TEICHNER (33) beobachtet. Sie erklärten dieses Verhalten im Temperaturbereich von 20 - 500°C durch die sich konkurrierenden, elektronenliefernden bzw. elektronenentziehenden Oberflächenreaktionen. Die Chemisorption von Sauerstoff entzieht der Probe Leitungselektronen, wodurch die Leitfähigkeit des n-Halbleiters sinkt. Andererseits wird durch die negative Oberflächenladung der chemisorbierten Sauerstoffionen ein starkes elektrisches Feld in den Zinkoxidpartikeln aufgebaut. Durch dieses gelangen neue Elektronendonatoren zur Oberfläche, die durch die thermische Aktivierung Ladungsträger erzeugen, die die Leitfähigkeit erhöhen. Je nachdem der eine oder andere Vorgang überwiegt werden beim Aufheizen Extremwerte der Leitfähigkeit erzeugt.

CIMINO, MOLINARI und CRAMAROSSA (37) stellten ein Leitfähigkeitsmaximum beim Aufheizen der nicht vorbehandelten Zinkoxidproben von Zimmertemperatur bis 350°C bei 60°C fest. Die Autoren interpretieren ihre Messungen folgendermassen: Im Temperaturgebiet von 20 - 130°C ist schwach gebundener, reversibel chemisorbierter Sauerstoff vorhanden, der in dieser Form die Leitfähigkeit der Probe erhöht. Durch die Temperatursteigerung wird dieser Sauerstoff desorbiert. Der daraus resultierende Leitfähigkeitsabfall wird durch die thermisch erzeugte Leitfähigkeitserhöhung erst dann kompensiert, wenn höhere Temperaturen erreicht werden. Die erneute Sauerstoffadsorption beim Abkühlen ist ein langsamer Prozess, wodurch die Leitfähigkeitshysterese erzeugt wird. Der positive Einfluss der Sauerstoffadsorption auf die Leitfähigkeit wird durch die Anwesenheit einer p-Inversionsschicht an der Oberfläche des ZnO erklärt, die durch Erhitzen der Probe im Vakuum bei 450°C entfernt wird.

CHANDRA, TARE und SINHA (38) stellten bei frischen Zinkoxidschichten beim Aufheizen ein Maximum der Leitfähigkeit bei 325°C und ein Minimum bei 370°C fest. Sie schlagen daher folgenden mit BARRY und STONE (39) übereinstimmenden Mechanismus vor, nach welchem drei gleichzeitig an der Oberfläche auftretende Gleichgewichte im Kontakt mit Sauerstoff vorliegen



Alle diese Gleichgewichte verschieben sich mit zunehmender Temperatur nach rechts. Die Enthalpie der Reaktion 8) ist grösser als diejenige von Reaktion 7), wodurch bei tieferen Temperaturen Reaktion 7) überwiegt. Bei hohen Temperaturen wird Reaktion 8) dominierend, wodurch O^- und Zn_i verbraucht

werden. Um das Gesamtgleichgewicht aufrecht zu erhalten, müssen sich die Reaktionen 7) und 9) nach links verschieben. Dadurch sinkt die Anzahl der Ladungsträger und der Widerstand der Probe steigt entsprechend mit zunehmender Temperatur.

Aus den Veröffentlichungen über das thermische Verhalten der Leitfähigkeit von Zinkoxid in sauerstoffhaltiger Atmosphäre geht hervor, dass sich zahlreiche z.T. widersprechende Theorien gegenüberstehen. Ziel der folgenden Untersuchung war es daher das Leitfähigkeitsverhalten im Temperaturbereich von 20 - 450°C näher zu untersuchen.

8.2 Leitfähigkeitsmessungen, Thermogravimetrie und Desorptionsspektren von Zinkoxid

Für die ersten Messungen wurde je eine in Luft während 3 Tagen bei 750°C vorbehandelte sowie eine aus bei 240°C hergestelltem Zinkoxid sonst aber unbehandelte Zinkoxidtablette gleicher Dimension eingesetzt. Beide Katalysatorzylinder wiesen aufgedampfte Goldelektroden auf. Das Aufheizen bei den Leitfähigkeitsmessungen erfolgte mit 2°C/Min (Fig. 17). Die Leitfähigkeit der unbehandelten Probe durchlief bei 200°C ein Maximum und sank alsdann bis 400°C. Demgegenüber stieg die Leitfähigkeit der gesinterten Probe bis ca. 300°C an und blieb bis 400°C ungefähr konstant. Diese Beobachtung entspricht qualitativ ungefähr dem aus der Literatur bekannten Leitfähigkeitsverhalten. Die Proben wurden alsdann während 12 Stunden bei 400°C belassen und hierauf die Leitfähigkeiten erneut gemessen. Dabei wurde festgestellt, dass sich diejenige der gesinterten Probe etwas gesenkt hatte, während die Leitfähigkeit der unbehandelten Probe auf das 3.5 fache angestiegen war (Fig. 17).

Leitfähigkeit (relative Einheiten)

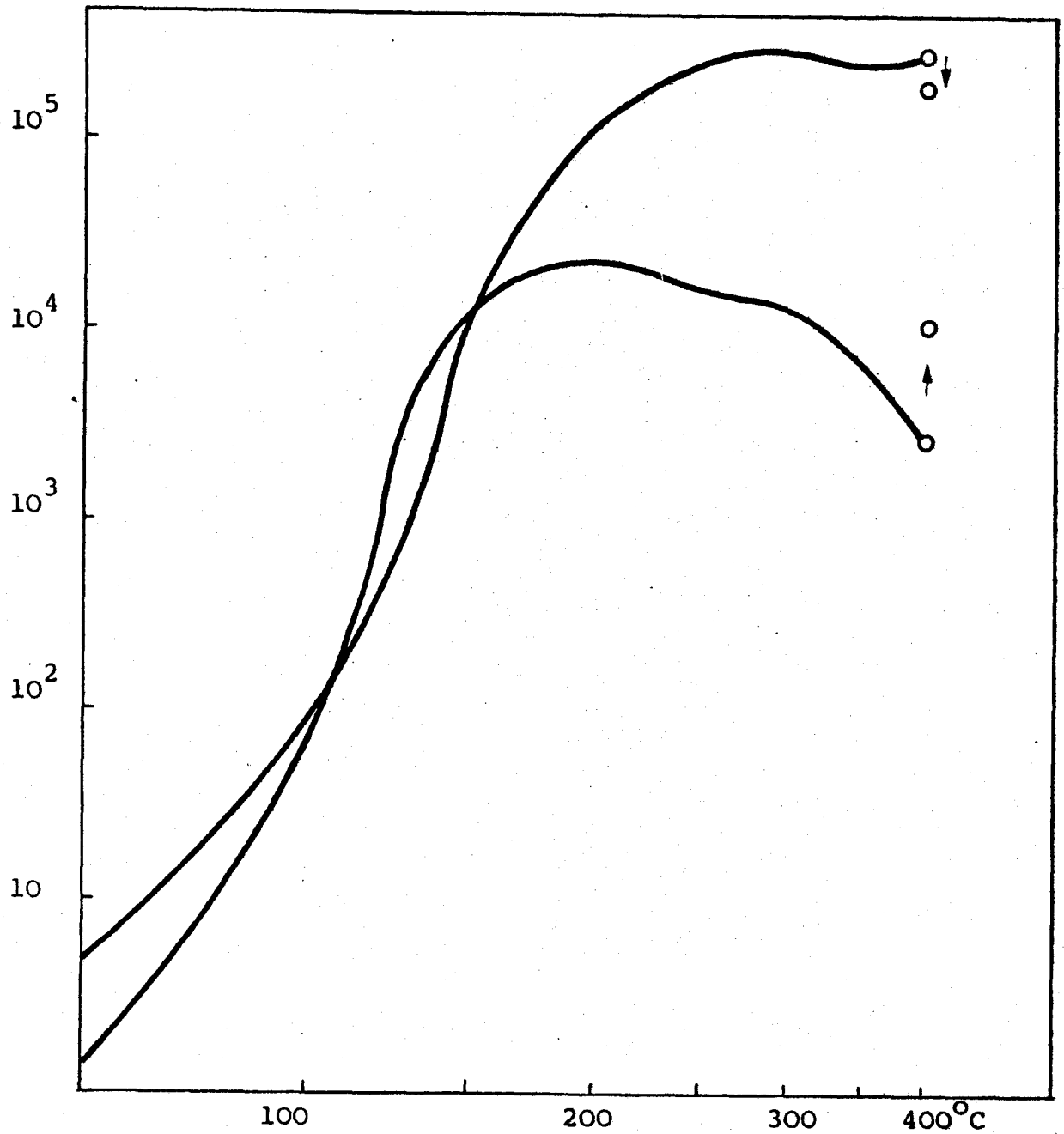


Fig. 17 Leitfähigkeitsverlauf einer unbehandelten und einer gesinterten Zinkoxidprobe bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2°C/Min in Luft

Gewichtsverlust mg

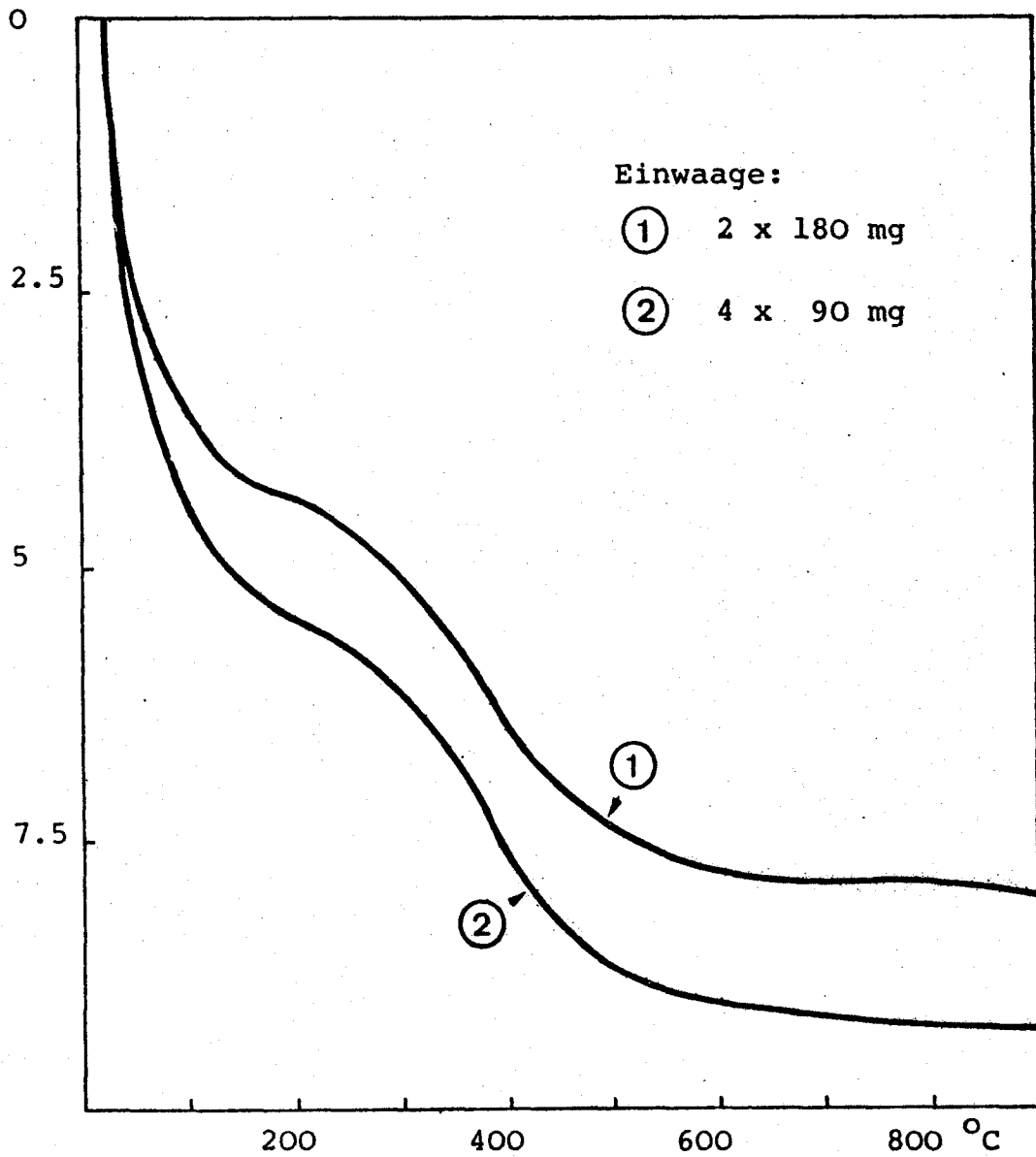


Fig. 18 Gewichtsverlauf von je 360 mg unbehandelten Zinkoxids bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 0.5°C/Min in Luft

Zur Deutung dieses Leitfähigkeitsverhaltens wurde versucht, durch verfolgen des Gewichtsverlaufes beim Erwärmen noch zusätzliche Informationen zu erhalten. Die Thermogravimetrie unbehandelter Zinkoxidproben zeigte eine zweistufige Gewichtsabnahme (Fig. 18). Es stellte sich nun die Frage, um was für Stoffe es sich bei der mehrstufigen Gasdesorption handle. Zu diesem Zweck wurden 800 mg des unbehandelten Zinkoxids mit $10^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ in einem Argonträgergasstrom in einer Thermowaage aufgeheizt. Die in diesen Inertgasstrom desorbierenden Substanzen wurden in einem Massenspektrometer analysiert. Argon wurde gewählt, damit auch die CO bzw. N_2 Desorption mitverfolgt werden konnte. Es musste eine so hohe Aufheizgeschwindigkeit gewählt werden, damit grössere Gasmengen pro Zeiteinheit desorbierten, wodurch die Nachweisempfindlichkeit der einzelnen Komponenten gesteigert werden konnte (Fig. 19).

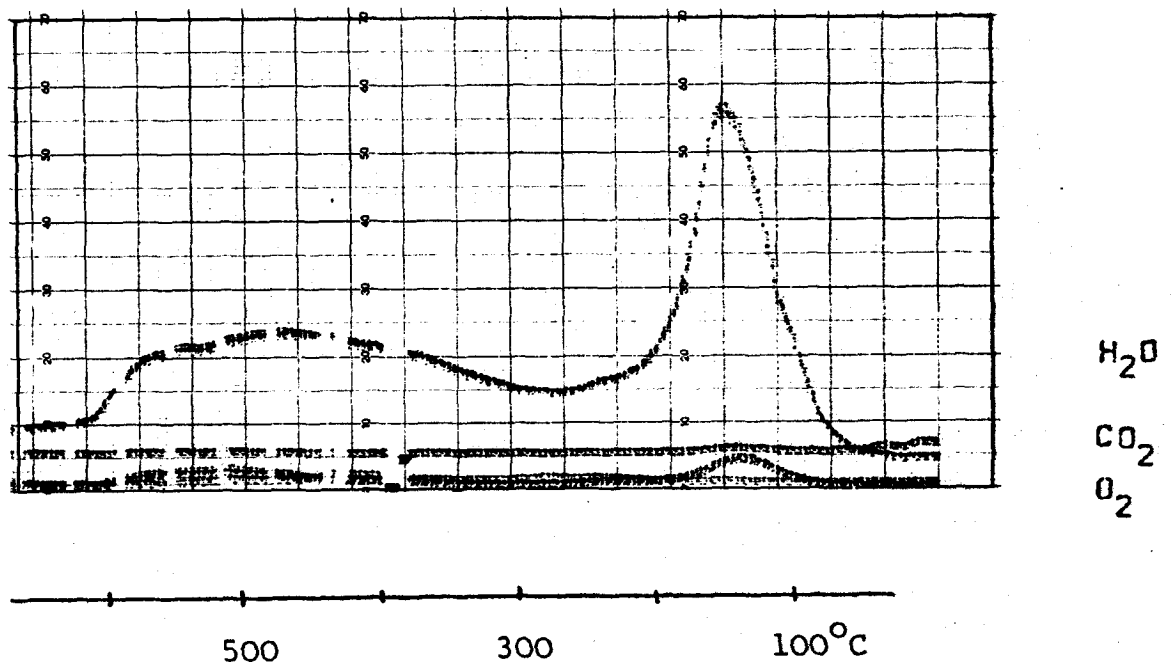


Fig. 19 In Argonatmosphäre aufgenommene MS Analyse
der vom Zinkoxid desorbierenden Gase

In Fig. 19 sind deutlich die beiden zur zweistufigen Gewichtsabnahme führenden sich leicht überlagernden Bereiche erkennbar. Die erste Stufe wird durch die Desorption von physisorbiertem Wasser bei 120°C sowie durch die Desorption kleiner ebenfalls physisorbierter Kohlendioxidmengen bei ca. 100°C gebildet. Die Temperaturangaben beziehen sich auf das Desorptionsmaximum. Daran anschliessend desorbiert erneut Wasser. Dieses Wasser liegt chemisorbiert vor und desorbiert im Gegensatz zum physisorbierten Wasser in einem viel breiteren Temperaturintervall der sich von ca. 300°C bis etwa 700°C erstreckt. Bei 500°C lässt sich wiederum eine kleinere Menge von desorbiertem Kohlendioxid erkennen. Im weiteren ist von 300°C an eine leichte Desorption von Sauerstoff festzustellen.

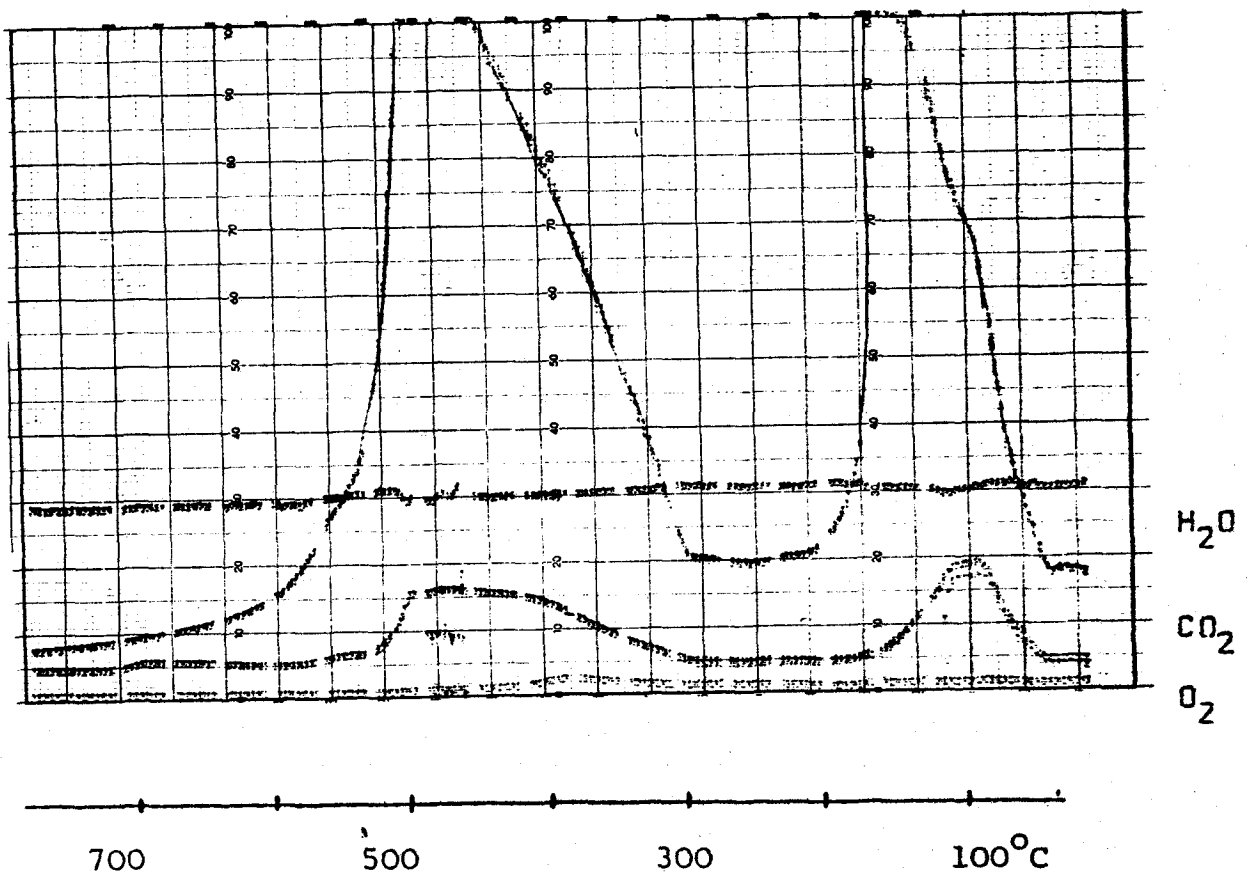


Fig. 20 In Argonatmosphäre aufgenommene MS Analyse der vom speziell gelagerten Zinkoxid desorbierenden Gase

In einem weiteren Versuch wurde Zinkoxid der gleichen Herstellungscharge in einem Exsikkator während zwei Tagen einer mit Wasser gesättigten Luft-Kohlendioxidatmosphäre bei Zimmertemperatur ausgesetzt und eine Analyse der von der Oberfläche in Funktion der Temperatur desorbierenden Gase durchgeführt. Wie aus dem Vergleich der Figuren 19 und 20, die auf dieselbe Art und Weise mit identischen Massennachweisempfindlichkeiten des Spektrometers aufgenommen wurden hervorgeht, stieg nicht nur die Menge des physisorbierten Wassers und Kohlendioxids in der so vorbehandelten Probe an, sondern vor allem auch die Menge der chemisorbierten Stoffe, Wasser und Kohlendioxid. Dies bedeutet, dass der Uebergang von Physisorption zur Chemisorption bei Zimmertemperatur bzw. beim Aufheizen der Probe vor der Desorption der physisorbierten Partikel stattfindet.

8.3 Deutung des beobachteten Leitfähigkeitsverhaltens

Das aus der Literatur bekannte Adsorptionsverhalten der in den Desorptionsspektren (Fig. 19, 20) gefundenen Stoffe, (Wasser, Kohlendioxid und Sauerstoff), sowie deren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit, soll anschliessend kurz zusammengefasst werden.

Wasser

a) Adsorptions/Desorptionsverhalten

MORIMOTO, NAGAO und TOKUDA (40) nahmen Wasseradsorptionsisothermen an Zinkoxid bei verschiedenen Temperaturen und Drucken auf. Sie fanden, dass Zinkoxid schon bei geringen Wasserdampfdrucken eine starke Tendenz zur Wasseradsorption aufweist. Diese tritt nach MATTMANN (27) schon unterhalb einem Wasserdampfpartialdruck von 0.05 Torr auf.

So zeigte auch NOBBS (41) dass eine Erhöhung der Wasserdampfkonzentration in der Zinkoxid umgebenden Gasatmosphäre von 20 auf 100 ppm einen wesentlichen Einfluss auf die Photoleit-

fähigkeit ausübt. Dieses anfängliche Ansteigen der Photoleitfähigkeit wurde von den Autoren derart interpretiert, dass das Wasser die Photodesorption von Sauerstoff katalysiert. Die ausserordentlich starke Affinität von Zinkoxid zu Wasser bei Zimmertemperatur ist auch aus folgendem Versuch ersichtlich: Der Gewichtsverlust beim Aufheizen von vier 90 mg-Tabletten wurde mit demjenigen von zwei 180 mg-Tabletten derselben Dimension verglichen (Fig. 18). Die Expositionszeit an Luft bei der Herstellung dieser Proben (Einwaage und Tablettieren) war bei den untersuchten Zinkoxidzylindern ungefähr um den Faktor 2 verschieden. Die Thermogravimetrie zeigt, dass das länger der Luft ausgesetzte Zinkoxid (4 x 90 mg) eine vergleichsweise grössere physisorbierte Wassermenge aufwies, während die chemisorbierten Wassermengen in beiden Fällen ungefähr gleichgross waren.

Die von MATTMANN, OSWALD und SCHWEIZER (27) erhaltenen IR Desorptionsspektren, welche in einer evakuierten IR Küvette erhalten wurden, sind in Fig. 21 dargestellt. Daraus ist die physisorbierte wie auch die chemisorbierte Wassermenge an Zinkoxid zu erkennen. Die für physisorbiertes Wasser charakteristischen Banden treten bis etwa 220°C auf, die für chemisorbiertes können bei 640°C nicht mehr festgestellt werden, was mit den Befunden der Thermogravimetrie (Fig. 18) bzw. der massenspektroskopischen Analyse der desorbierenden Gase (Fig. 19) übereinstimmt. Im weiteren bestimmten MORIMOTO, NAGAO und TOKUDA (40) ebenfalls die Desorptionstemperaturen von chemisorbiertem Wasser an Zinkoxid. Wie aus Fig. 22 ersichtlich, sinkt der als Hydroxylgruppen pro 100 Å² errechnete Wassergehalt von ungefähr 8 bei 200°C auf ca. 1 bei 400°C, alsdann erfolgt eine sehr langsame Desorption des restlichen Wassers, welches erst bei 1000°C total desorbiert ist.

Transmission %

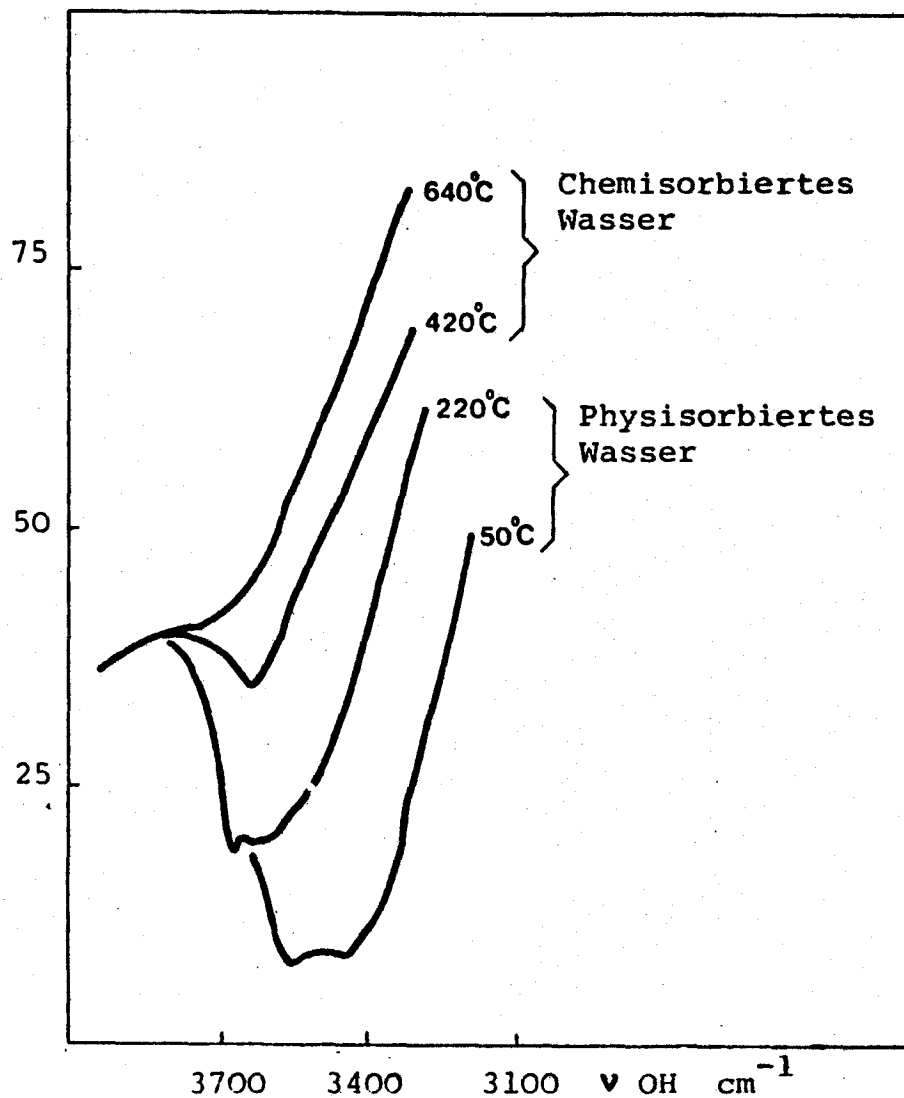


Fig. 21 IR Desorptionsspektrum einer Zinkoxidprobe (27)

OH Gruppen/100 \AA^2

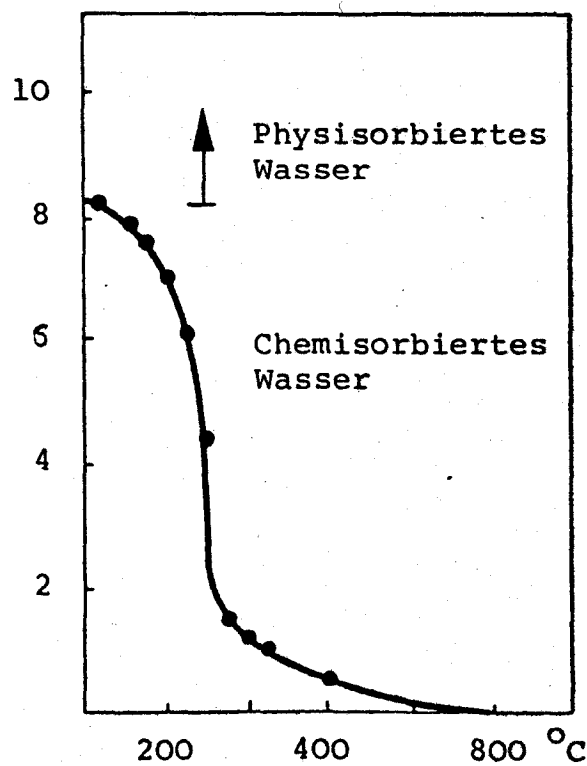


Fig. 22 Chemisorbierter Wassergehalt einer Zinkoxidprobe (40)

EGOROV et al. (25) zeigen, dass bei höheren Temperaturen erzeugtes und längere Zeit in wasserhaltiger Atmosphäre gelagertes Zinkoxid nur Oberflächenwasser enthielt, d.h. der Festkörper selbst nicht hydratisiert wird. Bis zu Behandlungstemperaturen von 500°C - 700°C ist die Dehydratisierung und Rehydratisierung quantitativ reversibel.

b. Leitfähigkeitseinfluss

Nach SCHUTTLER, JANTON und DOUZON (42) erzeugt die Anwesenheit von Wasser eine Herabsetzung der Leitfähigkeit von Zinkoxid. Der Leitfähigkeitsabfall ist jedoch nicht so ausgeprägt wie in Gegenwart von Sauerstoff. Daraus schliessen die Autoren, dass bei der Wasseradsorption negative Ionen entstehen, deren Energieniveau unterhalb desjenigen von Sauerstoff liegt.

Nach WATANABE et al. (43) weist im Gegensatz zu den Beobachtungen von SCHUTTLER et al. eine mit adsorbiertem Wasser versehene Zinkoxidprobe eine höhere Leitfähigkeit als eine wasserfreie Probe auf. Wurde eine solche wasserhaltige Probe auf -60°C abgekühlt und anschliessend erhitzt, so trat ein Leitfähigkeitsmaximum bei -20°C auf. Dieser abnormale Verlauf trat bei vorerst auf 100°C erwärmtem Zinkoxid nicht auf. Ein Vergleich mit dem in der vorliegenden Arbeit gezeigten Desorptionsverhalten aufgrund der Thermogravimetrie zeigt, dass es sich hierbei um einen Effekt von physisorbiertem Wasser handeln muss, da die Oberfläche beim Erwärmen auf lediglich 100°C mit grosser Wahrscheinlichkeit nicht ganz entwässert werden konnte. Das Wasser wird nach obigen Autoren in Form von H_2O^+ adsorbiert.

HIDEO und KIKUSHIMA (44) untersuchten den Effekt der Wasseradsorption an Zinkoxid, wobei sie eine mit der Adsorptionstemperatur zunehmende Leitfähigkeit bis 260°C feststellten. Oberhalb dieser Temperatur konnte keine weitere Leitfähigkeitszunahme mehr beobachtet werden. Sie schlossen daraus

dass bei dieser Grenztemperatur von 260° das physisorbierte Wasser in einen chemisorbierten Zustand übergang.

Auch ARTHUR, BLISS und BUTT (45) stellten eine leicht erhöhte Leitfähigkeit von Zinkoxid in Gegenwart von Wasserdampf fest.

GRIMBLOT, ALLUARD, BONELLE und BEAUFILS (46) stellten bei ihren Leitfähigkeitsmessungen an Zinkoxid fest, dass bei 225°C der Widerstand einen Minimalwert aufwies. Sie fanden zudem, dass bei dieser Temperatur unter Einwirkung von Sauerstoff eine Wasserdesorption stattfand. Den beobachteten Anstieg des Wassergehaltes in der Gasatmosphäre nach der Sauerstoffzugabe bei 225°C erklärten sie durch folgende zwei Mechanismen:

1. Der Sauerstoff verdrängt bei der Adsorption das Wasser welches an denselben Adsorptionszentren adsorbiert ist.
2. Im Zinkoxid ist "gelöster Wasserstoff" vorhanden, der von einer bestimmten Temperatur an oxidiert wird.



Dieser zweite postulierte Vorgang führt neben der durch die Ionisation von Sauerstoff bei dessen Adsorption erzeugten Abnahme der Leitfähigkeit zu einem zusätzlichen Ansteigen des Widerstandes.

Kohlendioxid

a) Adsorptionsverhalten

Aufgrund der Messungen der Adsorptionswärme von Kohlendioxid an Zinkoxid lässt sich zeigen, dass dieses auf zwei verschiedene Arten an die Oberfläche gebunden wird. Die Adsorptionswärme bei Raumtemperatur beträgt 10 kcal/Mol während bei $300 - 400^{\circ}\text{C}$ 30 kcal/Mol (47) gefunden wurden. Es wäre dies eine Erklärung für den experimentell festgestellten zweistufigen Desorptionsprozess von Kohlendioxid (Fig. 19, 20)

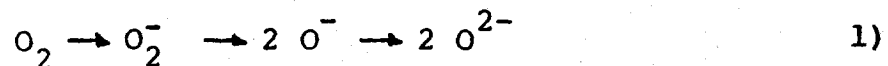
b) Leitfähigkeitseinfluss

Nach AMIGUES, (51) erzeugt die Chemisorption von Kohlendioxid bei Drucken unterhalb 200 Torr an einer im Vakuum entgasten Zinkoxidprobe im Temperaturbereich von 25 - 350°C keine Änderung der Leitfähigkeit, CO₂ wird somit hauptsächlich in neutraler Form adsorbiert. Die Wechselwirkung von CO₂ mit schon an der Oberfläche adsorbierten Gasen kann jedoch eine Veränderung der Leitfähigkeit bewirken. So wurde gezeigt, dass die Leitfähigkeit eines mit O⁻ beladenen Zinkoxidkatalysators durch die Adsorption von CO₂ vergrößert wird.

Sauerstoff

a) Adsorptions/Desorptionsverhalten

Nach Horiguchi, Setake, Sancier und Kwan (23) erfolgt folgende Transformation des Sauerstoffs bei dessen Sorption:



Tanaka und Blyholder (52) nahmen Desorptionsspektren an Zinkoxidproben auf, die bei 415 - 435°C entgast und anschliessend bei verschiedenen Temperaturen einem Sauerstoffdruck von 80 Torr ausgesetzt worden waren. Nach der Sauerstoffexposition bei Raumtemperatur zeigten sich beim Wiederaufheizen 2 Desorptionsmaxima nämlich bei 180 - 190°C (O₂⁻) bzw. bei 285 - 295°C (O⁻). Erfolgte die Sauerstoffadsorption bei 200°C konnte nur noch eine kleine Menge O₂⁻ neben einer unveränderten O⁻ Menge gefunden werden, während die Sauerstoffadsorption bei 415°C keine Desorptionspeaks mehr zeigte. Daraus geht hervor, dass die Art wie Sauerstoff an die Oberfläche gebunden wird und die nachträgliche desorbierbare Menge durch die Adsorptionstemperatur bestimmt werden.

b) Leitfähigkeitseinfluss

Eine gute Zusammenstellung über das Leitfähigkeitsverhalten von Zinkoxid in Funktion des Sauerstoffdruckes bei den verschiedenen Sauerstoffadsorptionsarten geben ROUSSEL und TEICHNER (53). Da bei der Desorption des ionosorbierten Sauerstoffs Elektronen freigesetzt werden und Zinkoxid ein n-Halbleiter darstellt, steigt die Anzahl der Leitungselektronen und die Leitfähigkeit steigt an. In der Literatur wurde nur von CININO et al. (37) beobachtet, dass die Leitfähigkeit von Zinkoxid bei der Sauerstoffdesorption sank. Dieses Verhalten wurde durch die Anwesenheit einer oberflächlichen p-Schicht erklärt.

Durch Vergleich des ermittelten thermischen Desorptionsverhaltens von Zinkoxid mit dem aus vorangehender Literaturzusammenstellung ersichtlichen Einfluss der desorbierenden Gase auf die elektrische Leitfähigkeiten derselben Proben kann das in Fig. 17 ersichtliche charakteristische Leitfähigkeitsverhalten einer gesinterten sowie einer ungesinterten Probe folgenderweise interpretiert werden: Die Temperatursteigerung bewirkt einerseits eine Erhöhung der Leitfähigkeit des Zinkoxids die einsetzende Desorption von Wasser andererseits eine Erniedrigung der Leitfähigkeit. Bei der gewählten Aufheizgeschwindigkeit von $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ zeigte sich ein deutliches Ueberschwingen der Leitfähigkeit bei einem anschliessenden Konstanthalten der Temperatur (Fig.12). Dies bedeutet, dass dadurch beim kontinuierlichen Aufheizen der Probe die Desorption der letzten physisorbierten Wassermengen mit der einsetzenden Desorption von chemisorbiertem Wasser überlappt. Je mehr Wasser vor dem Aufheizen auf der Oberfläche vorhanden ist, umso stärker wird die thermisch bedingte Leitfähigkeitszunahme durch die von der Desorption des Wassers erzeugten Leitfähigkeitsabnahme überlagert. Daher sinkt die Leitfähigkeit der nicht vorbehandelten Zinkoxidprobe nach Durchlaufen eines Maximums mit zunehmender Temperatur. Der viel geringere Wassergehalt der bei 750°C vorbehandelten Probe hat einen weniger

ausgeprägten Einfluss auf das totale Leitfähigkeitsverhalten der Zinkoxidprobe. Die Desorption des Kohlendioxids übt keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Zinkoxids aus, während durch die auch von anderen Autoren (23) beobachtete Sauerstoffdesorption die Leitfähigkeit des Zinkoxids erhöht wird. Diese bis dahin gegebene Deutung des Leitfähigkeitsverlaufes erklärt aber noch nicht, warum die Leitfähigkeit des erstmals erhitzten Zinkoxids nach einer zwölfstündigen Lagerung bei 400°C auf den 3.5-fachen Wert angestiegen war, während die gleichzeitig gemessene Leitfähigkeit einer bei 750°C unter denselben Bedingungen leicht stark. Inwieweit dieses Phänomen auf einem Sinter-effekt beruht, soll auf Seite 73 näher untersucht werden. Diese Deutung des irregulären Verhaltens der Leitfähigkeit von Zinkoxid auf Grund des desorbierenden Wassers wird auch durch folgenden Versuch gestützt: Eine Zinkoxidtablette, die zuvor während einem Tag in der Messapparatur auf 200°C erhitzt worden war, damit das physisorbierte Wasser desorbieren konnte, wurde anschliessend auf 125°C abkühlen gelassen und mit $0.5^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ aufgeheizt (Fig. 23/I) Dabei durchlief die Leitfähigkeit wieder um einen Maximalwert bei 230°C und einen Minimalwert bei 275°C . Nach dem Erreichen von 400°C wurde die Temperatur erneut auf 125°C gesenkt. Die Leitfähigkeit der Probe zeigte nach dem Erwärmen auf 400°C alsdann eine um ca. eine Zehnerpotenz geringere Leitfähigkeit. Dies kann damit erklärt werden, dass bei der vorgängigen thermischen Behandlung das, die Leitfähigkeit erhöhende Wasser desorbierte. Das erneute Aufheizen nach 12 Stunden mit derselben Aufheizgeschwindigkeit zeigt kein ausgeprägtes Maximum mehr, sondern nur noch einen Sattelpunkt. Dies kommt daher, weil erneut kleine Mengen Wasser aus dem 20 ppm Wasser enthaltenden Luftstrom bei 125°C adsorbiert wurden. Dieser geringe Wassergehalt der Oberfläche vermag beim Durchlaufen der Desorptionstemperaturen nicht mehr einen die thermische Zunahme überwiegenden Leitfähigkeitsabfall hervorzurufen (Fig. 23 II). [Vergleiche dazu das schon früher beschriebene Leitfähigkeitsverhalten einer sofort nach dem Abkühlen wieder aufgeheizten Probe bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 350 ppm (Fig. 14).]

Leitfähigkeit (relative Einheiten)

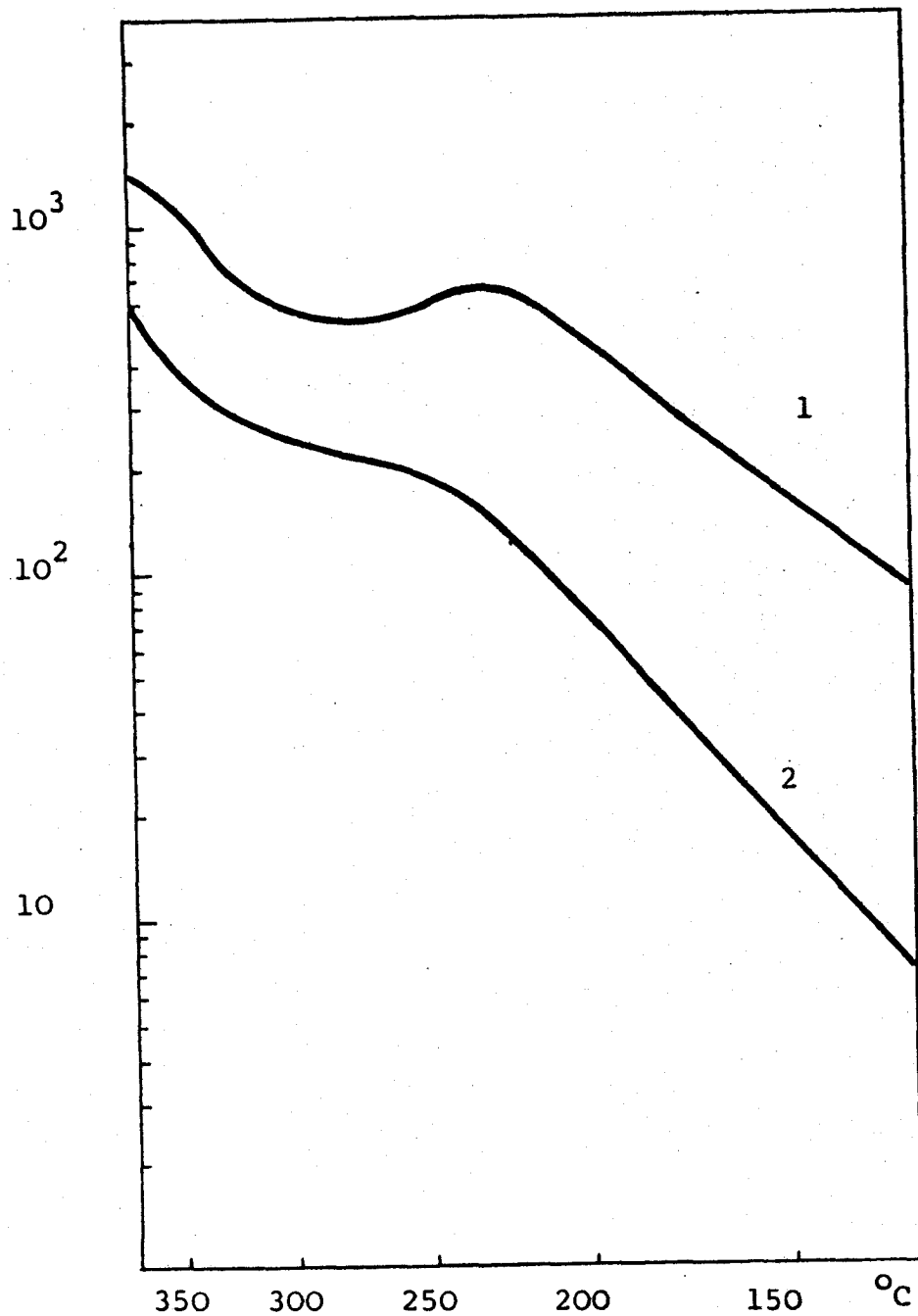


Fig. 23 LF Verhalten der gleichen ZnO Probe bei identischer Aufgeschwindigkeit ($0.5^{\circ}\text{C}/\text{Min}$).

1. Nach Desorption des physisorbierten Wassers bei 200°C und anschliessendem Abkühlen.
2. Nach dem Abkühlen von 400°C .

Aufgrund der vorliegenden Resultate zeigt sich, dass das Leitfähigkeitsverhalten von Zinkoxid stark durch die Wasserkonzentration an der Oberfläche geprägt ist. Das von DEREN et al. (36) beschriebene Leitfähigkeitsverhalten von Zinkoxid ist identisch mit den oben beschriebenen Beobachtungen, stellten diese Autoren doch ein umso grösseres Ueberschwingen der Leitfähigkeit (Maximum/Minimum) fest, je länger sie ihre Proben an der Luft aufbewahrten. Die gemachten Erfahrungen zeigten, dass mit Sicherheit angenommen werden muss, dass bei der Lagerung in feuchter Atmosphäre eine Wasseradsorption eintritt, wodurch der von den Autoren beobachtete Leitfähigkeitsanstieg mit zunehmender Luftexposition eine einfache Erklärung findet. Diese Deutung steht zudem in Einklang mit der von EGOROV et al. (25) gefundenen reversiblen Dehydratisierung und Rehydratisierung.

9. Elektrische Aktivierungsenergie

Aufgrund der besprochenen Untersuchungen steht fest, dass bei Zinkoxidproben Wasser bis zu Temperaturen von 640 bis 1000°C desorbieren kann (Eigene Versuche 700°C, MATTMANN 640°C MORIMOTO 1000°C) Aus technischen Gründen war es unmöglich in der bestehenden Leitfähigkeitsmessapparatur Temperaturen von dieser Größenordnung zu erreichen. Beim Einbringen der zu messenden Zinkoxidtabletten, die zuvor in einem anderen Ofen auf höhere Temperaturen erhitzt worden waren, in die Leitfähigkeitsmessapparatur, kamen diese erneut, wenn auch nur kurze Zeit, mit der Feuchtigkeit der Luftatmosphäre in Berührung. Dadurch waren die Zinkoxidproben niemals absolut wasserfrei. Zudem ist zu berücksichtigen, dass das Trägergas in jedem Fall noch mindestens 20 ppm Feuchtigkeit enthielt. Um trotzdem Zinkoxidkatalysatoren aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften untereinander vergleichen zu können, wurde folgendes standardisierte Untersuchungsverfahren angewandt. Die Proben wurden mit 2°C/Min auf 400°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur während 10 Stunden in Heliumatmosphäre in der Messapparatur gelagert. Darnach wurde für die Messungen die Temperatur schrittweise um je 50°C gesenkt, worauf die Leitfähigkeiten von drei verschiedenen Katalysatorproben gleichzeitig einzeln gemessen werden konnten. Aus diesen Messwerten wurden die elektrischen Aktivierungsenergien ermittelt, die für die einzelnen Proben gut reproduzierbar waren. Vor dem Eintreten auf die eigenen Messresultate sollen die wichtigsten aus der Literatur bekannten Ergebnisse der beim Abkühlen der Proben erhaltenen elektrischen Aktivierungsenergien kurz zusammengefasst werden.

ARGHIROPOULOS und TEICHNER (54) zeigten, dass Zinkoxidpulver, welches im Vakuum auf höchstens 450°C aufgeheizt worden war, sich beim Abkühlen wie ein Halbleiter verhielt, d.h. die Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur abnahm. AMIGUES (51) demonstrierte, dass die elektrische Aktivierungsenergie sich

beim vorgängigen Erhitzen auf unterschiedliche Temperaturen im Vakuum änderte. Er führte dies auf die sich mit zunehmender Behandlungstemperatur steigende Elektronendonatorkonzentration zurück, indem das Erwärmen von Zinkoxid auf 200 bis 400°C zur Ausbildung eines nicht stöchiometrischen Zinkoxids mit an der Oberfläche angereichertem Zink führt. Dieses gebildete Zink belegt nach KRYLOVA, DANCEVKAJA und KOBOSEV (55) Zwischengitterplätze. Des weiteren zeigte AMIGUES (51), dass im Vakuum Temperaturen von über 450°C zur Ausbildung eines metallischen Leitfähigkeitsverhaltens führen, wodurch die Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur zunahm. HIRSCHWALD (56), führte die Reduktion von Zinkoxid bei Temperaturen oberhalb 300°C mit Wasserstoff bei einem Druck von 0.01 Torr aus. Dabei stellte er fest, dass der Leitfähigkeitskoeffizient beim Abkühlen bis 200°C praktisch gleich Null war und beim weiteren Senken der Temperatur schwach negativ wurde.

Nachfolgend wird auf das Leitfähigkeitsverhalten von zwei Zinkoxidkatalysatoren, die nach dem vorgängig beschriebenen Standardverfahren gemessen wurden, näher eingegangen. Die eine Probe war bei 600°C vorbehandelt worden, die andere erfuhr keine Vorbehandlung. Ein charakteristisches Verhalten einer solchen Messreihe in Heliumatmosphäre ist aus Fig. 24 A ersichtlich. Anschliessend wurden die Proben erneut aufgeheizt und einer 5% Wasserstoff enthaltenden Heliumatmosphäre ausgesetzt. Dabei ergaben sich ab 300°C geringere Aktivierungsenergien. Es wird vermutet, dass das anfänglich starke Sinken der Leitfähigkeit bis zu 300°C auf die im Helium bzw. Wasserstoff vorhandenen Sauerstoffspuren zurückzuführen ist. Dadurch wäre auch erklärbar, dass bei diesen Versuchsbedingungen noch kein metallisches Verhalten von Zinkoxid gefunden werden konnte (Fig. 24 B). Schlussendlich wurden dieselben Proben in Luft aufgeheizt und in Luftatmosphäre mit absteigender Temperatur erneut die Leitfähigkeit gemessen. Wie aus Fig. 24 C hervorgeht, sank hierbei die Leitfähigkeit wie erwartet, während die elektrische Aktivierungsenergie vergleichsweise beträchtlich anstieg. Diese Versuchsreihen zeigten

Leitfähigkeit (Relative Einheiten)

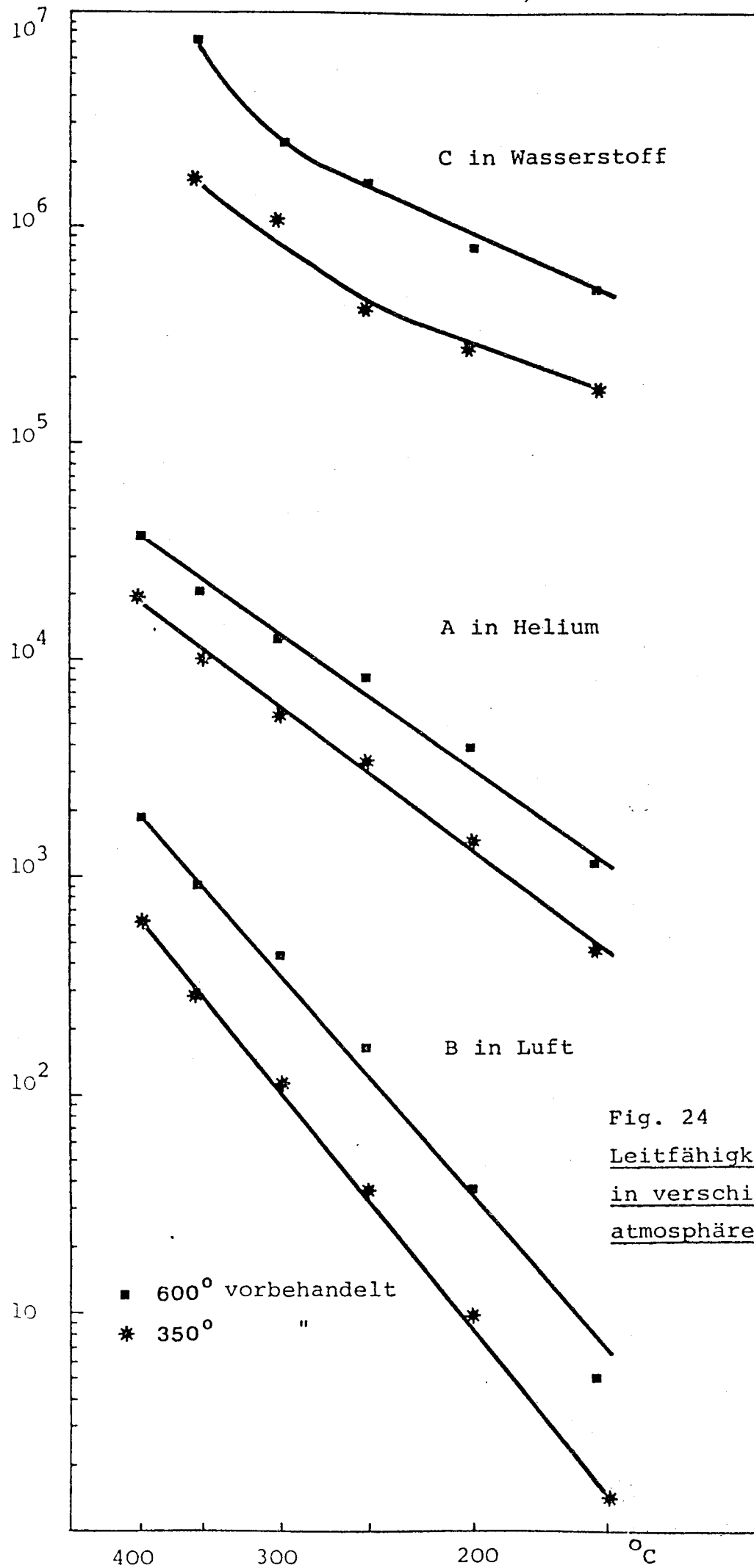


Fig. 24

Leitfähigkeit von ZnO
in verschiedenen Gas-
atmosphären

■ 600° vorbehandelt
* 350° "

deutlich, dass gleich hergestellte Katalysatoren auch nach einer vorgängigen thermischen Behandlung unter identischen Messbedingungen ein gleiches Leitfähigkeitsverhalten zeigten, was qualitativ mit den Beobachtungen der Literatur übereinstimmt.

In einer weiteren Messreihe wurden drei unterschiedliche Katalysatoren gleichzeitig untersucht. Dabei wurde ein ungebrauchtes Zinkoxid mit einem als Katalysator für die Dehydrierung von Methylcyclohexanol verwendeten bezüglich Leitfähigkeitsverhalten verglichen. Das gebrauchte Katalysator-korn wies einen Kohlenstoffgehalt von 1 Gew% auf. Dieser Kohlenstoffgehalt wurde bei gleichzeitig mit verkohlten Katalysatoren ermittelt. Als dritte Probe wurde Zinkoxid-BASF eingesetzt, welches keiner vorgängigen thermischen Behandlung ausgesetzt worden war. Ein Vergleich der in Helium gemessenen Aktivierungsenergien (Fig. 25 A) ergibt, dass der verkohlte Zinkoxidkatalysator die grösste elektrische Aktivierungsenergie von 9.1 kcal/Mol aufwies, darauf folgte das reine Zinkoxid mit 8.3 kcal/Mol und alsdann der BASF Katalysator mit 6.3 kcal/Mol. Nun wurde die Kohle während 36 Stunden im Luftstrom bei 400°C abgebrannt, und darauf in Heliumatmosphäre nach dem Standardverfahren die Leitfähigkeiten gemessen. Wie aus Fig. 25 B hervorgeht, blieb die Aktivierungsenergie des unbehandelten Zinkoxidkatalysators mit 8.4 kcal/Mol praktisch unverändert, während diejenige des ursprünglich verkohlten Zinkoxids auf 8.5 kcal/Mol abnahm, d.h. praktisch denselben Wert wie die unbehandelte Zinkoxidprobe erreichte. Der BASF Katalysator zeigte einen Anstieg der elektrischen Aktivierungsenergie auf 7.8 kcal/Mol.

Leitfähigkeit (relative Einheiten)

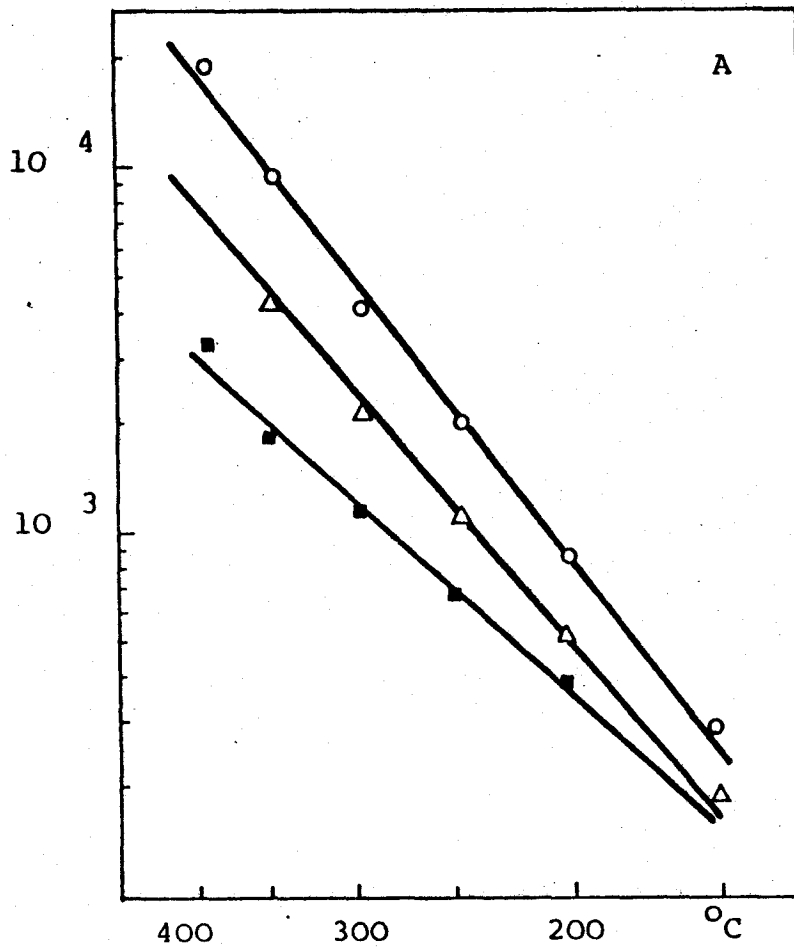


Fig. 25 Elektrische Leitfähigkeit in Funktion der Temperatur in Helium.

A vor dem Abbrennen der Kohle.

○ Zinkoxid verkohlt

△ Zinkoxid rein

■ Zinkoxid BASF

Leitfähigkeit (relative Einheiten)

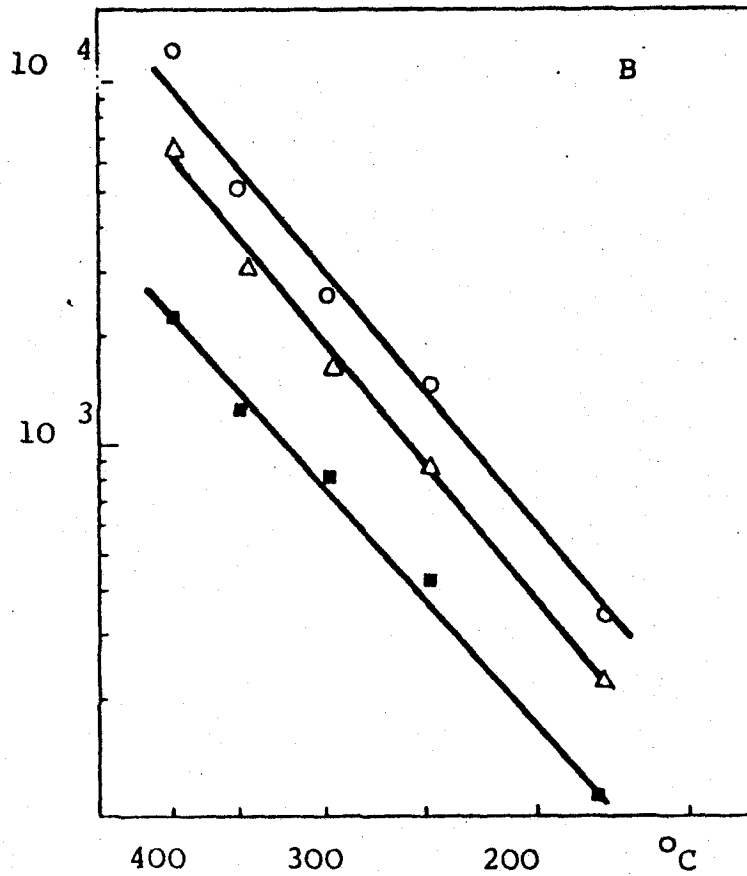


Fig. 25 Elektrische Leitfähigkeit in Funktion der Temperatur in Helium.

B nach dem Abbrennen der Kohle.

O Zinkoxid "verkohlt"

Δ Zinkoxid rein

■ Zinkoxid BASF

Die Bestimmung der elektrischen Aktivierungsenergien verschieden thermisch vorbehandelter BASF Katalysatoren ergab in Heliumatmosphäre stark unterschiedliche Werte:

keine Vorbehandlung	6.3	kcal/Mol
600°C	25.7	"
750°C	15.2	"
900°C	11.0	"

Die Katalysatoren wurden dabei jeweils vor der Messung während drei Tagen bei der entsprechenden Temperatur in Luftatmosphäre gesintert. Da gezeigt werden konnte, dass reine Zinkoxidproben nahezu dieselben Aktivierungsenergien aufweisen, ob sie vorerst auf 600°C erhitzt wurden, oder keine thermische Vorbehandlung erfahren hatten (Fig. 24 A, B), müssen in diesem Falle unterschiedliche Leitfähigkeitsmechanismen vorliegen. Es wird vermutet, dass je nach Höhe der Vorbehandlungstemperatur unterschiedliche Zusammensetzungen der Oberflächenschichten vorliegen. Mit Hilfe der Oberflächenanalyse durch Augerelekttronenspektroskopie wird dieses Phänomen auf Seite 91 weiter untersucht.

10. Leitfähigkeit des Systems Magnesiumhydroxid-Magnesiumoxid-Zinkoxid.

Abschliessend soll ein Zinkoxidkatalysator untersucht werden, der eine zweite Komponente in grösserer Konzentration enthielt. Als besonders geeignet erschien ein kommerzieller Zinkoxidkatalysator der AZOTE & PRODUITS CHIMIQUES S.A., der neben Zinkoxid, wie in einem späteren Abschnitt noch gezeigt wird, 24 Gew% Magnesiumhydroxid enthielt, das sich bei 400°C unter Wasserabspaltung in Magnesiumoxid zersetzte. Der extrudierte APC Katalysator wurde auf Zylinder von wiederum 4 mm Durchmesser abgedreht und auf eine Länge von 7 mm zugeschnitten. Anschliessend wurde auf die Grund- und Deckflächen der erhaltenen Zylinder in bekannter Weise Gold aufgedampft. Im Heliumgasstrom wurde ein solcher Katalysator auf 300°C aufgeheizt und in Schritten von 50°C die Temperatur hernach wiederum auf 150°C gesenkt, wobei gleichzeitig die Leitfähigkeit gemessen wurde (Fig. 26 I). Alsdann wurde das System sofort mit 2°C/Min auf 450°C aufgeheizt. Der kontinuierlich gemessene Leitfähigkeitsverlauf ist in Fig. 26 II dargestellt. Während die Leitfähigkeit des reinen als Referenz mitgemessenen Zinkoxids keinen Maximalwert durchlief, bildete sich bei 400°C - der Zersetzungstemperatur des Magnesiumhydroxids - ein scharfes Maximum aus. Darauf wurde die Messtemperatur erneut gesenkt und die Leitfähigkeit gemessen (Fig. 26 III). Es zeigte sich dabei, dass die daraus erhaltene Aktivierungsenergie derjenigen des erstmaligen Abkühlens von 300 auf 150°C entsprach, die Leitfähigkeit des Systems jedoch gesamthaft ungefähr um den Faktor 15 verkleinert wurde.

Leitfähigkeit (relative Einheiten)
Zersetzung des $Mg(OH)_2$

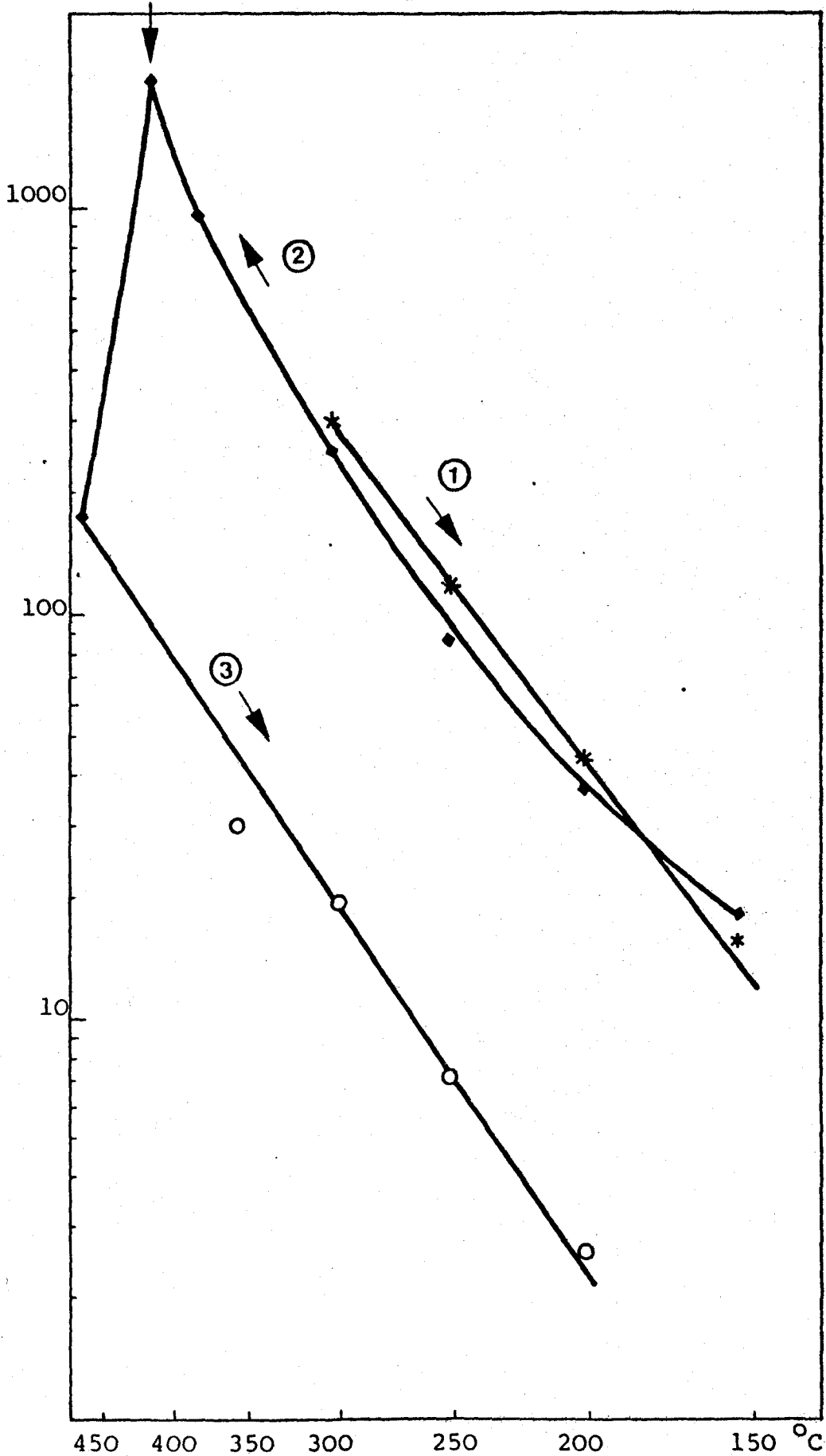


Fig. 26 Leitfähigkeitsverlauf eines APC Katalysators in Helium

1. Abkühlen nach dem Erreichen von $300^{\circ}C$
2. Aufheizen auf $450^{\circ}C$ ($+ 2^{\circ}C/Min$)
3. Abkühlen von $450^{\circ}C$

11. Leitfähigkeitsverhalten von Proben unterschiedlicher Porosität

MORRISON (28) zeigte, dass die Leitfähigkeit von Zinkoxid hauptsächlich von der Oberfläche der Probe abhängt, falls das Verhältnis Oberfläche/Volumen den Wert 10^3 cm^{-1} erreicht. Diese Grösse entspricht einem Zinkoxidpulver mit einer Oberfläche von $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, d.h. ungefähr einem Partikeldurchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben wiesen alle deutlich höhere spezifische Oberflächen auf, d.h. die gemessenen Leitfähigkeiten sind keine Bulk-Leitfähigkeiten.

Als Modell für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Porosität wurde das von SON FREY (57) für binäre Aggregate hergeleitete Leitfähigkeitsverhalten benützt. Dieses wurde durch den Autor obiger Publikation an porösen isolierenden Körpern, die durch einen Elektrolyten von bekannter Leitfähigkeit durchdränkt waren, experimentell bestätigt. Aus Analogie zu jenem Versuch denkt man sich die Zinkoxidtablette aus zwei Komponenten aufgebaut. Das Zinkoxid als Leiter bildet ein zusammenhängendes Netzwerk, während die Gasatmosphäre, die das Porenvolumen der Tablette ausmacht, den Isolator darstellt. Aus dem spezifischen Gewicht der verschieden stark komprimierten Tabletten und dem spezifischen Gewicht des reinen Zinkoxids wurde der Volumenbruchteil von reinem Zinkoxid in den betreffenden Tabletten bestimmt. Aus Fig. 7 (57) konnte dadurch der berechnete Leitfähigkeitswert ermittelt werden. Die Leitfähigkeit der Tablette mit der grössten Dichte wurde dabei gleich 100% gesetzt und die anderen Leitfähigkeiten entsprechend umgerechnet. Diese so erhaltenen prozentualen Leitfähigkeitswerte wurden mit den experimentell im Heliumstrom an drei Zinkoxidzylindern unterschiedlicher Dichte gleichzeitig gemessen und umgerechneten prozentualen Leitfähigkeitswerte in Fig. 27 aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass eine sehr gute Uebereinstimmung mit dem theoretischen Leitfähigkeitsverhalten binärer Aggregate nach SON FREY besteht.

Leitfähigkeit

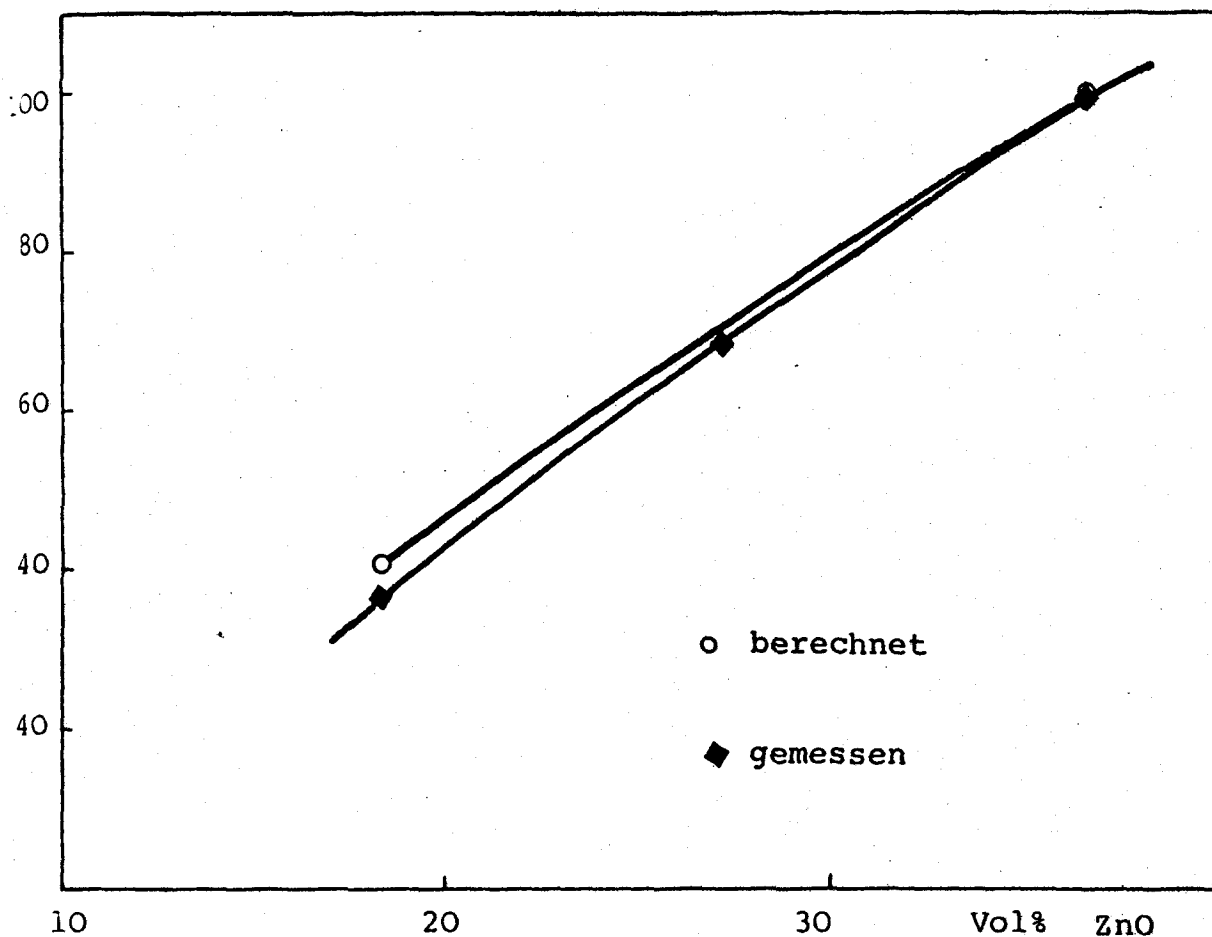


Fig. 27 Prozentuale Leitfähigkeit von Zinkoxidtabletten unterschiedlicher Dichten verglichen mit einem theoretischen Leitfähigkeitsmodell binärer Aggregate nach SON FREY.

Im untersuchten Dichtebereich der Zinkoxidzylinder ist die gemessene elektrische Aktivierungsenergie gleichzeitig gemessener Proben untereinander gleich.

12. Thermische Stabilität der Kristallite und der Porenstruktur von Zinkoxid und Zinkoxid-Magnesiumoxid-Katalysatoren

Bei der Durchführung von Dehydrierungen an zinkoxidhaltigen Katalysatoren können zwei Phänomene beobachtet werden. Einerseits nimmt bei den Reaktionsbedingungen die Aktivität zeitlich gesehen ab, andererseits wird bei höheren Reaktions-temperaturen eine kleinere Aktivierungsenergie gemessen als bei niedrigeren (vergleiche dazu Lit. 58 - 63). Die Gründe hierfür können vielfältig sein (Vergiftung, Porenstrukturveränderung, Kristallstrukturänderung, Änderung des geschwindigkeitslimitierenden Reaktionsschrittes u.a.m.).

Um nun einen gewissen Einblick in den Mechanismus der thermischen Veränderung der Systeme Zinkoxid bzw. Zinkoxid-Magnesiumoxid zu erhalten, wurden die Partikelgrößen bei verschiedenen Temperaturen und Zeitintervallen nach röntgenographischen Methoden bestimmt und daneben die Oberfläche, das Porenvolumen, die Porenradienverteilung gemessen sowie Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop gemacht.

12.1 Reines Zinkoxid und BASF-Zinkoxidkatalysator

12.11 Röntgenographische Untersuchungen

Mittels Pulverdiffraktometer wurden Untersuchungen über Modifikationsänderungen, Gitterverzerrungen und Kristallitgrößenwachstum durchgeführt.

12.111 Modifikationsänderungen

Fein pulverisierte Zinkoxidproben wurden im Philips Pulverdiffraktometer NORELCO geröntgt.

Während der Aufnahme wird die Probe um eine senkrecht zum Primärstrahl stehende Achse gedreht, wobei sich gleichzeitig mit doppelter Winkelgeschwindigkeit das Zählrohr des Diffraktometers um dieselbe Achse dreht. Der einfallende Röntgenstrahl trifft auf die im Präparat willkürlich orientierten Kristallite. Falls ihre Netzebenen die BRAGG'sche Beugungsbedingung erfüllen, wird der Primärstrahl an diesen "reflektiert". Die Probe wird im Verlauf der Aufnahme mit konstanter Winkelgeschwindigkeit gedreht. Dabei bildet der Primärstrahl mit dem Präparat stets den Winkel θ und mit dem Detektor entsprechend den Winkel 2θ . Die gebeugten Strahlen gelangen im Verlaufe der Drehung in den Detektor. Dieser gibt proportional zur Intensität der registrierten Strahlung ein Signal auf einen synchron zu seiner Drehung laufenden Schreiber ab.

Vor den Messungen wurden die aus der gleichen Herstellungsladung stammenden Zinkoxidproben auf 200, 300, 400, 500 und 600°C erhitzt und anschliessend im Pulverdiffraktometer bei Raumtemperatur geröntgt. Aufgrund des zwischen den einzelnen Proben festgestellten Interferenzverhaltens wurde auf die Gleichheit der Kristallarten der verschieden thermisch behandelten Zinkoxide geschlossen, d.h. es konnte festgestellt werden, dass keine irreversible Modifikationsänderung stattfindet. Um sicher zu sein, dass auch keine enantiotropen Umwandlungen stattfinden, wurden die Zinkoxidpulver zusätzlich in einem Heizdiffraktometer direkt bei den oben erwähnten Temperaturen untersucht. Die Lage der Interferenzlinien blieb auch in diesem Fall, abgesehen von minimalen Verschiebungen infolge der thermischen Ausdehnung des Kristallgitters unverändert. Wie sich zeigt, konnte weder im Pulverdiffraktometer noch im Heizdiffraktometer im untersuchten Temperaturbereich eine röntgenographisch erkennbare Modifikationsänderung des Zinkoxids gefunden werden.

12.112 Gitterverzerrung und Kristallitgrösse in Funktion der Vorbehandlungstemperatur

Im Verlaufe der Untersuchung einer eventuellen Modifikationsänderung von Zinkoxid mit Hilfe des Pulverdiffraktometers bei Raumtemperatur zeigte sich, dass die auf verschiedene Temperatur erhitzten Proben anschliessend unterschiedliche Intensitäten und Halbwertsbreiten derselben Röntgenreflexe ergaben. Das charakteristische Verhalten einer Interferenzlinie in Funktion der Behandlungstemperatur ist in Fig. 29 dargestellt. Dabei wurde der 100 Reflex von Zinkoxid verwendet, da dieser eine hohe Intensität aufweist und von keinem anderen Reflex überlagert wird. Zusätzlich ist die $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ Aufspaltung bei diesem Beugungswinkel ($\theta = 15, 87^\circ$) noch klein. Eine Verbreiterung der Röntgenreflexe bei Raumtemperatur beruht entweder auf Gitterverzerrungen die durch Spannungen bzw. Baufehler des Kristalls hervorgerufen werden oder auf der Anwesenheit von Kristallen die kleiner als 10^{-5} cm sind. Die physikalische Linienbreite (β) verläuft beim Vorliegen von Gitterverzerrungen direkt proportional zum Tangens des Beugungswinkel (θ)

$$\beta \sim \operatorname{tg} \theta \quad 11)$$

und bei einer teilchengrössenabhängigen Verbreiterung umgekehrt proportional zum Cosinus des Beugungswinkels

$$\beta \sim \frac{1}{\cos \theta} \quad 12)$$

Daher besteht eine Separationsmöglichkeit dieser beiden eine Verbreiterung bewirkenden Ursachen: Wird der Beugungswinkel (θ) gegen $\beta \cos \theta$ aufgetragen, so ergibt sich einerseits beim Vorhandensein einer reinen Teilchengrössenverbreiterung eine Gerade parallel zur Abszisse. Andererseits entsteht bei einer reinen Verzerrungsbreite beim Auftragen von $\beta / \operatorname{tg} \theta$ gegen den Beugungswinkel eine entsprechende Parallele zur Abszisse (68).

Der Verlauf der Beugungswinkelabhängigkeit obiger Grössen des Ausgangsmaterials und des drei Tage auf 600°C erwärmten gleichen Katalysators ist in Fig. 28 gezeigt.

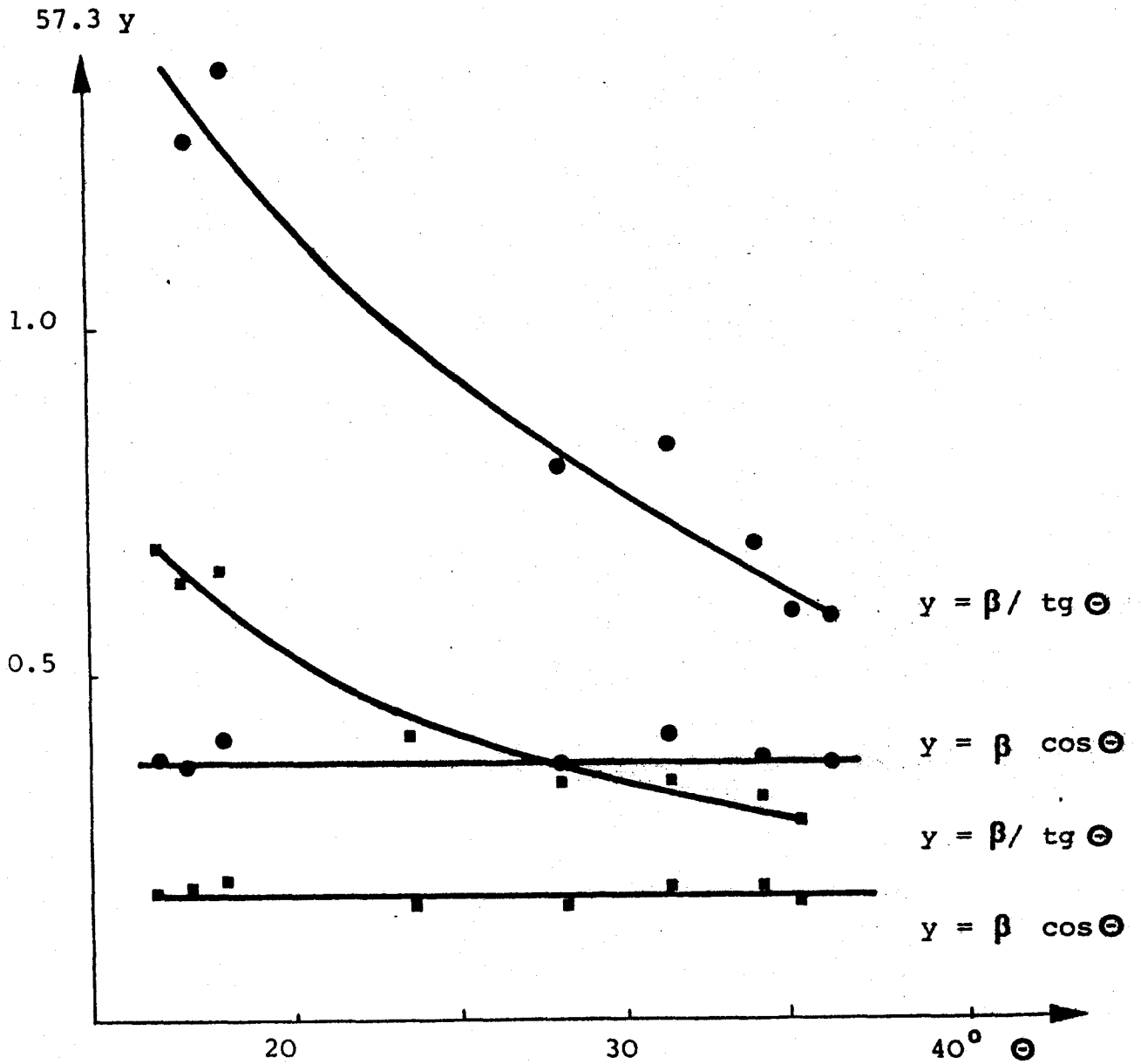


Fig. 28 Winkelabhängigkeit der physikalischen Linienbreite vom Beugungswinkel.

(● Startmaterial, ■ 600°C)

Unabhängig von der Behandlungstemperatur des Zinkoxids ergab die beugungswinkelabhängige Darstellung von $\beta \cos \theta$ eine zur Abszisse parallel verlaufende Gerade. Da in diesem Falle eine reine Teilchengrößenverbreiterung vorliegt, lassen sich auf Grund der beobachteten Variation der Halbwertsbreite direkt die nach einer bestimmten thermischen Behandlung vorliegenden Kristallitgrößen bestimmen.

Nach SCHERRER (64) gilt:

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{D \cos \theta} \quad 13)$$

β reine physikalische Halbwertsbreite des Röntgenreflexes im Bogenmass

D Kristallitgrösse \AA

θ Beugungswinkel

λ Wellenlänge der Röntgenstrahlung \AA

K Konstante (Von der Definition von D und β und der Kristallform abhängig)

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Fig. 39) zeigten dass die Zinkoxid Kristallite bis 900°C in guter Näherung als Kugeln betrachtet werden können. Daher wurde für die Kristallitgrösse D die von MURDOCK (65) vorgeschlagene Definition

$D_{\text{VOL}} = (\text{Kristallvolumen})^{1/3}$ verwendet.

Wird dabei für β die integrale Halbwertsbreite eingesetzt, ergibt sich die Konstante in 13 nach STOKES und WILSON (66) bzw. PATTERSON (67) zu $K = 1.0747$.

Die Auswertung der Pulverdiffraktometeraufnahmen geschah nach KLUG und ALEXANDER (68) wie folgt: Zuerst wurden aus den im Pulverdiffraktometer erhaltenen 100 Reflexe die integralen Halbwertsbreiten (B_0) der Zinkoxide ermittelt. Als Eichsubstanz eignete sich grobkristallines Siliziumpulver das dem Zinkoxidpulver beigemischt wurde, damit unter gleichen geometrischen Bedingungen die integrale Halbwertsbreite dieser Standardsubstanz gemessen werden konnte ($\text{ZnO } 100 \theta = 15.87^\circ$, $d = 2.816 \text{ \AA}$; $\text{Si } 111 \theta = 14.23^\circ$, $d = 3.14 \text{ \AA}$). Die durch die $K_{a_1} - K_{a_2}$ - Aufspaltung erzeugte Reflexverbreiterung wurde durch Fig. 9.5 (68) berücksichtigt, wodurch sich aus B_0 bzw. b_0 die Werte B bzw. b ergaben. Nach Eliminieren der instrumentellen Linienverbreiterung von B bzw. b mittels Fig. 9.8 (68) konnten die gesuchten physikalischen Halbwertsbreiten (β) erhalten werden. Nach Umrechnung von β ins Bogenmass wurden die Kristallitgrößen D_{VOL} nach der SCHERRER-Formel 13 berechnet.

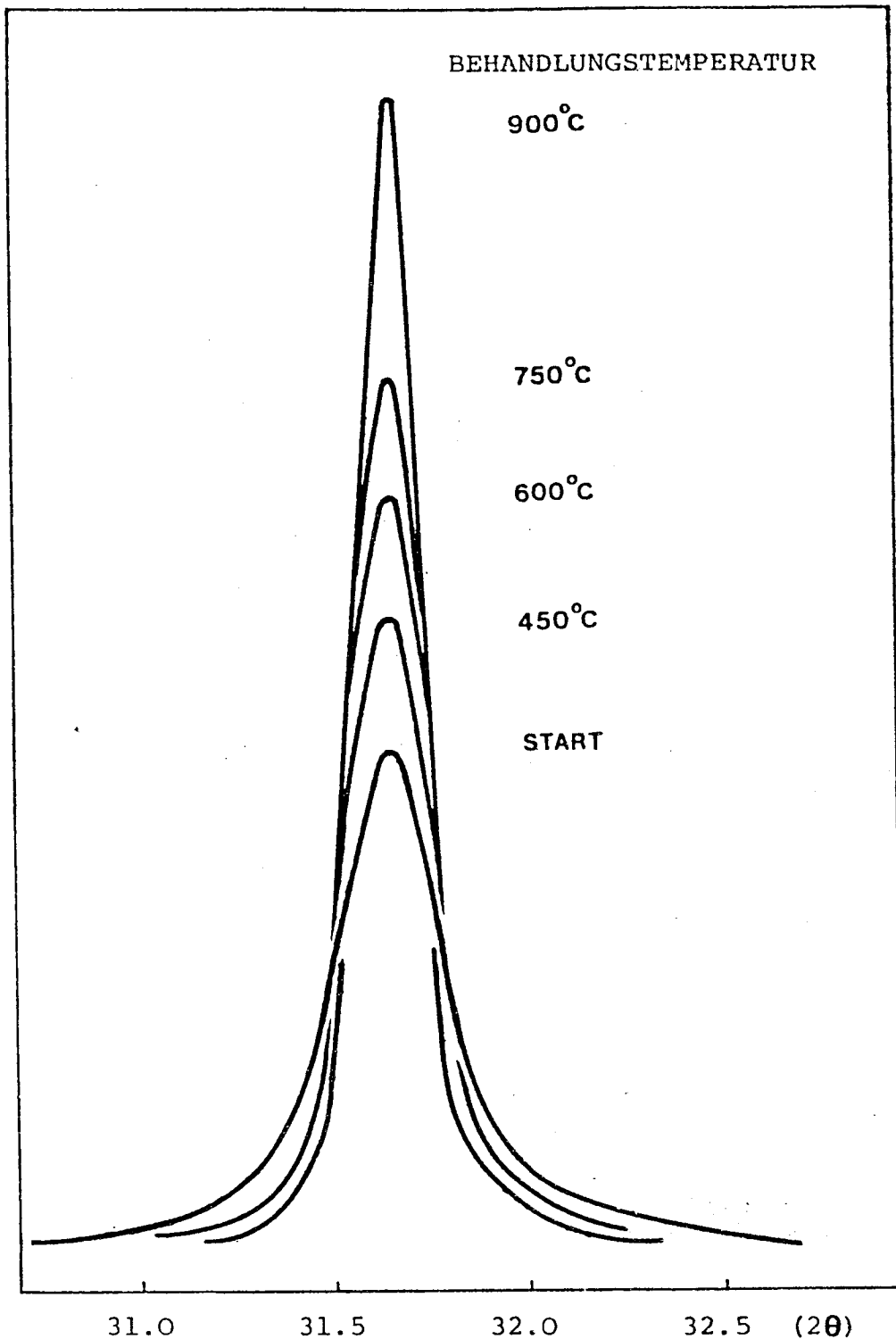


Fig. 29 Nach verschiedenen Sintertemperaturen im Pulverdiffraktometer
aufgenommener 100 Reflex eines Zinkoxidkatalysators
(Divergenzblenden 2° , Zählrohrblende 0.2 mm, Aufnahmege-
schwindigkeit $1/8^\circ (2\theta)/\text{min}$, 4×10^3 cps range, Zeit-
konstante 0.5 sec)

An Zinkoxidproben die während 1,5, 3, 6 und 9 Tagen auf bestimmte Temperaturen in Luftatmosphäre erhitzt worden waren, wurde festgestellt, dass diese schon nach 1,5 Tagen eine konstante Kristallitgrösse erreicht hatten. Bei mehreren Messungen wurde beobachtet, dass diese Kristallitdimensionen für den jeweiligen Katalysator reproduzierbare, charakteristische Grössen darstellen, die durch die Behandlungstemperatur festgelegt sind. DOLLIMORE und SPOONER (69, 70) stellten dasselbe Verhalten an aus Zinkoxalat hergestelltem Zinkoxid fest. In Fig. 30 sind die nach dreitägigem Sintern erhaltenen Kristallitgrössen logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Unabhängig von der Herstellungsart ergeben die beiden reinen Zinkoxidproben bei dieser Darstellung eine Gerade mit derselben Steigung.

Zinkoxid-BASF zeigt ein unterschiedliches Verhalten, indem bei tieferen Temperaturen ein verzögertes Wachstum auftritt, das mit steigender Temperatur progressiv zunimmt und sich den Werten einer analogen reinen Zinkoxidprobe nähert. Wie Analysen zeigten besteht der Katalysator Zinkoxid-BASF aus 92 Gew% Zinkoxid, 2.5 Gew% Magnesiumoxid und 0.8 Gew% Kohlenstoff (Vergleiche dazu auch die qualitative Augeranalyse Seite 92). Dieser Kontakt erfuhr offenbar beim Herstellungsprozess eine Oberflächenbehandlung mit einem organischen Stoff, wodurch eine Oberflächenschutzschicht erzeugt wurde, die bei höheren Temperaturen aber inaktiv wird.

12.113 Kristallitwachstumsgeschwindigkeit

Bei den vorliegenden Untersuchungen interessierte vor allem die Wachstumsgeschwindigkeit der Zinkoxidkristallite bei 450°C ; es ist dies die höchstmögliche Temperatur bei welcher die elektrische Leitfähigkeit in der auf Seite 20 beschriebenen Apparatur noch gemessen werden konnte. Ziel dieser Untersuchung war es abzuklären, inwiefern die bei dieser Temperatur beobachtete zeitliche Leitfähigkeitszunahme (Fig. 17) mit der

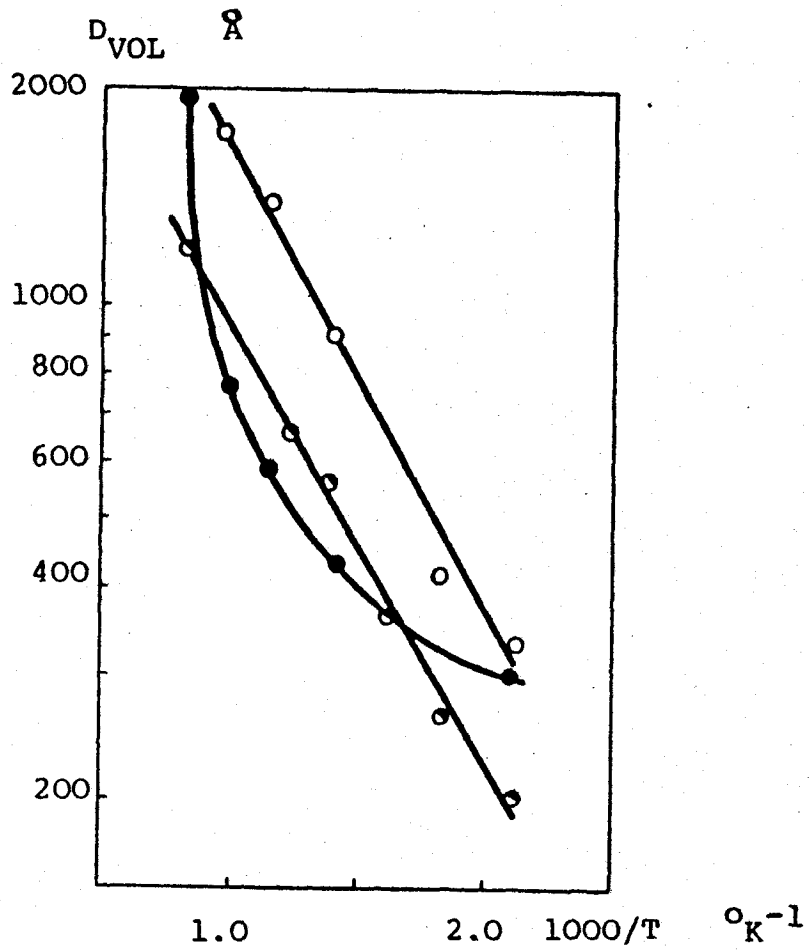


Fig. 30 Kristallitgrösse D_{VOL} nach dreitägigem Sintern der Katalysatoren in Luftatmosphäre

- ZnO_A
- ◐ ZnO_B
- ZnO BASF

Kristallitvergrößerung des Zinkoxids in Zusammenhang gebracht werden kann. Gleichzeitig sollte festgestellt werden, wie dieses Wachstum beeinflusst werden kann.

Für diese Messungen wurde ein Philips Heizdiffraktometer eingesetzt, wobei Zinkoxidpulver auf 450°C erhitzt und in gewissen Zeitintervallen geröntgt wurde.

Bei der Auswertung der Messdaten musste berücksichtigt werden, dass die mit steigender Temperatur zunehmende Wärmeschwingung der Ionen um ihre Ruhelagen eine "Aufrauhung der Netzebenen" bewirkt. Damit wiederum direkt aus der Halbwertsbreite eines Reflexes die Kristallitgröße bestimmt werden konnte, musste vorerst der Einfluss der Temperatur auf die Halbwertsbreite in stationärem Zustand untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurde eine bei 1250°C gesinterte Zinkoxidprobe bei verschiedenen Temperaturen im Heizdiffraktometer geröntgt. Die Probe wurde zuerst bei einer so hohen Temperatur gesintert, damit sie bei den tieferen Temperaturen stabil blieb, d.h. kein Kristallitwachstum mehr zeigte. Im untersuchten Bereich ergab sich mit steigender Temperatur nur ein Rückgang der Intensität des Reflexes, nicht aber eine Vergrößerung der Halbwertsbreite. Dieser Intensitätsrückgang beruht auf zusätzlichen Phasendifferenzen der gebeugten Strahlen an einer thermisch aufgerauhten Netzebene (Fig. 31).

Dies bedeutet, dass aus den im Heizdiffraktometer bei einer gewünschten Temperatur erhaltenen Halbwertsbreiten analog zum Pulverdiffraktometer bei Raumtemperatur direkt die im Pulver zur gegebenen Aufnahmezeit vorhandenen Kristallitgrößen bestimmt werden können.

Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt:

Zinkoxidpulver wurde auf dem elektrisch heizbaren Präparatehalter auf 450°C erhitzt und dabei periodisch geröntgt. Eine optimale Aufnahme des wiederum verwendeten 100 Reflexes betrug 10 Minuten. Ein typischer zeitlicher Verlauf des ausgewählten Röntgenreflexes einer solchen Untersuchung ist in Fig. 32 gezeigt. Die daraus bestimmten Halbwertsbreiten lieferten die

Zählrate

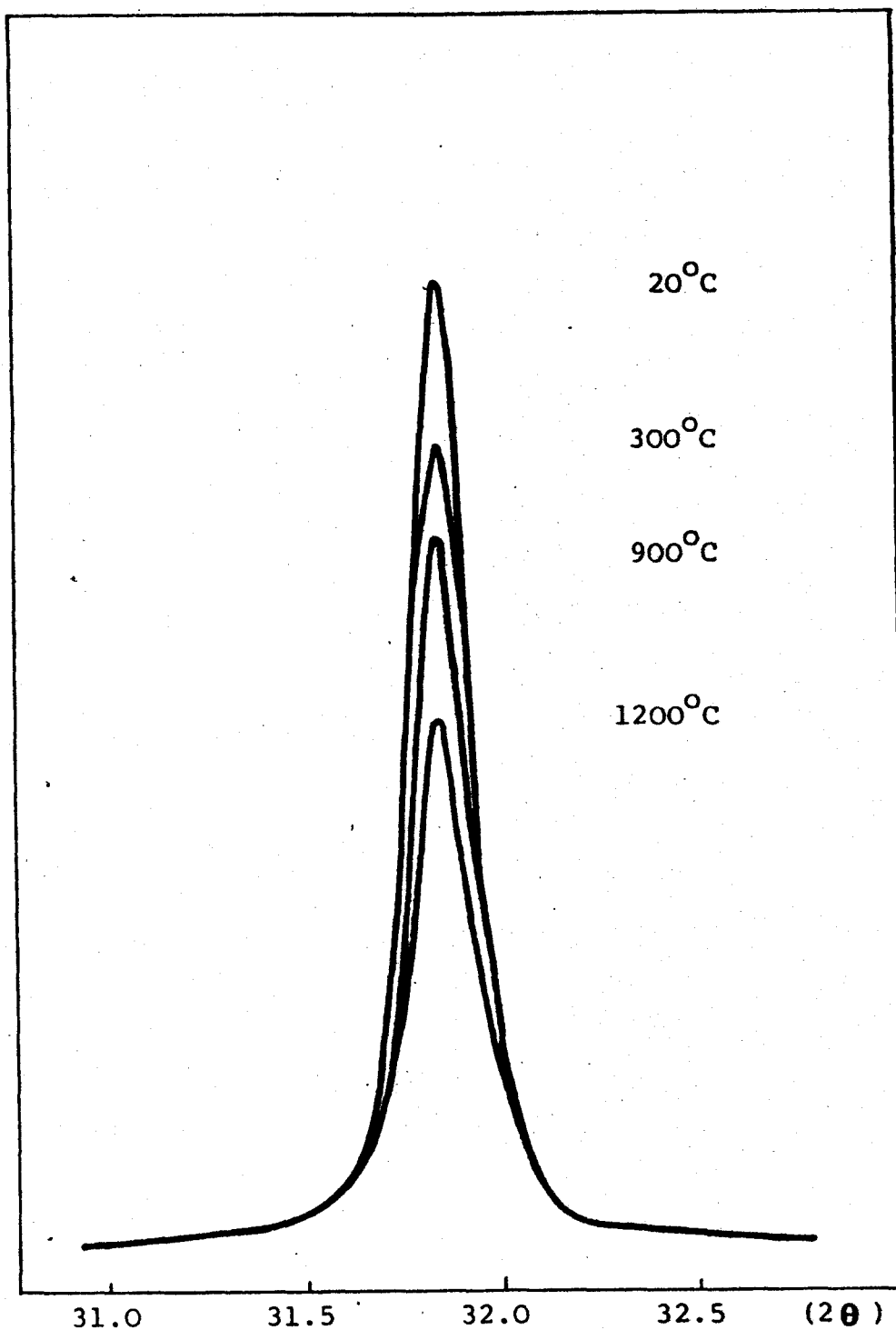


Fig. 31 Einfluss der Wärmeschwingungen auf den 100 Reflex
einer zuvor bei 1250°C gesinterten Zinkoxidprobe

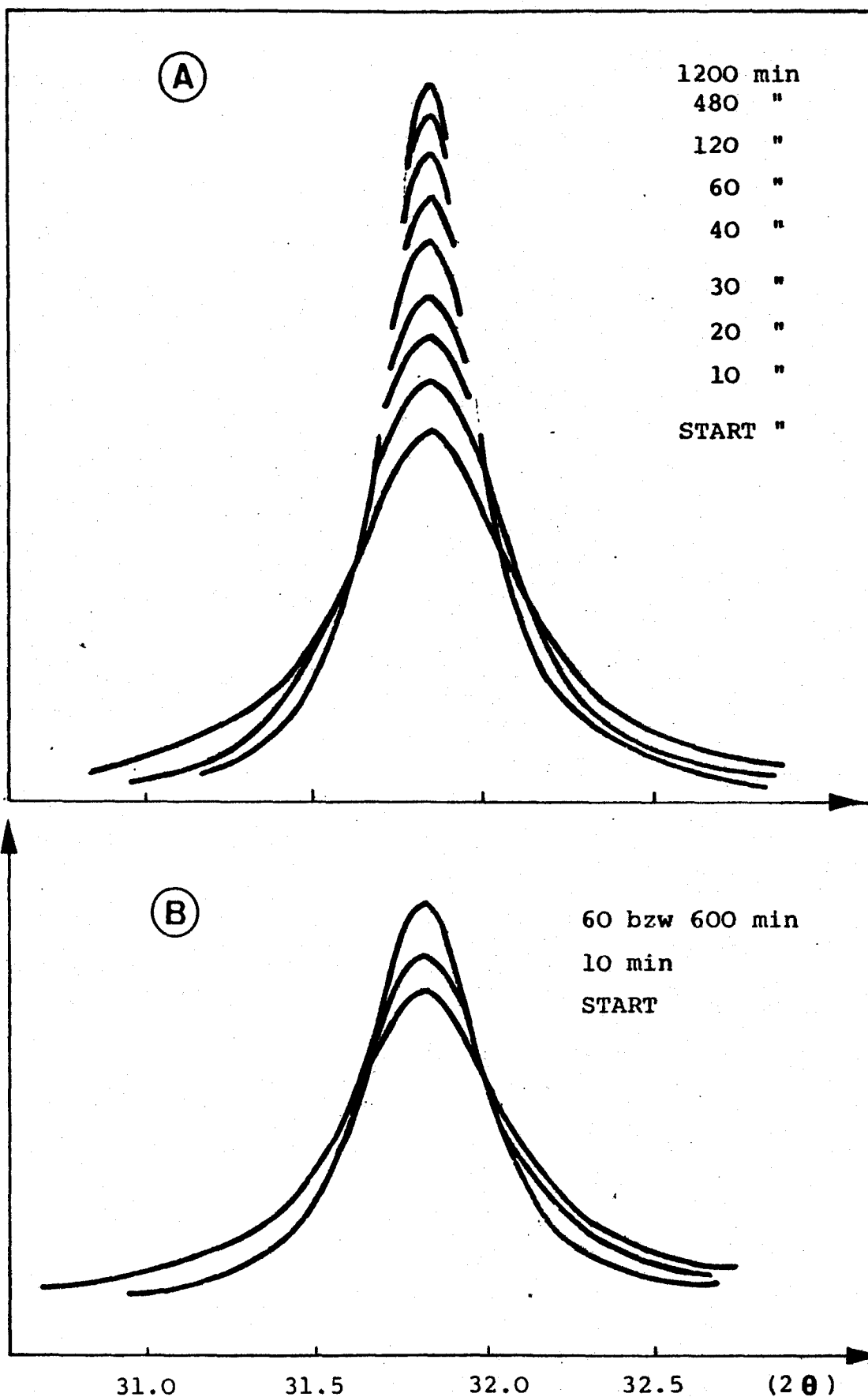


Fig. 32 Zeitlicher Ablauf des 100 Reflexes im Heizdiffraktometer bei 450°C.

A Reines Zinkoxid

B Zinkoxid + 100 Gewichts% Quarzpulver (2 - 5 μ m)

D_{VOL} Werte die in Funktion der Zeit nach dem Erreichen von 450°C in Fig. 33 dargestellt sind. Aus dieser Figur geht hervor, dass die Wachstumsgeschwindigkeit in den ersten beiden Stunden nach der Temperatursteigerung am höchsten ist. Alsdann findet nur noch eine stark reduzierte Kristallitvergrößerung statt.

Eine vorerst 10 Stunden auf 600°C erhitzte Zinkoxidprobe wurde anschliessend während 24 Stunden auf 450°C erwärmt. Bei dieser tieferen Temperatur konnte auch nach 24 Stunden kein zusätzliches Wachstum mehr beobachtet werden. Dieses Resultat stimmt mit Angaben von DOLLIMORE und SPOONER (69,70) überein, die feststellten, dass sich nach einem bei einer bestimmten Temperatur durchgeführten Sinterprozess eine "Endpunktoberfläche" ergab, die bei tieferen Temperaturen auch nach längeren Zeiten unter gleicher Gasatmosphäre nicht mehr änderte. Dieses Experiment erklärt das konstante Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit einer bei 600°C vorbehandelten Zinkoxidtablette bzw. die zunehmende Leitfähigkeit eines erstmals erhitzten Zinkoxidkörpers nach Erreichen der Untersuchungstemperatur von 400°C (Fig. 17).

Es wurde nun eine Möglichkeit gesucht, dieses Kristallitwachstum zu verhindern. Dabei wurde gefunden, dass die sterische Separation der Zinkoxidkristallite durch einen zugegebenen Inertstoff ein stark reduziertes Kristallitwachstum erzeugte. Die Auswirkung der Verdünnung des reinen Zinkoxids mit Quarzpulver auf die Kristallvergrößerung liefert der Vergleich der Figuren 32 A und B bzw. die Fig. 33. Das zugesetzte Quarzpulver bewirkt eine Trennung der Zinkoxidpartikel. Diese gelingt umso leichter, je besser die Korngrösse des zugefügten Inertstoffes mit derjenigen des Zinkoxids übereinstimmt; ideale Durchmischung der beiden Phasen ist dabei vorausgesetzt (Fig. 34).

partikeldurchmesser D_{VOL}
 μ

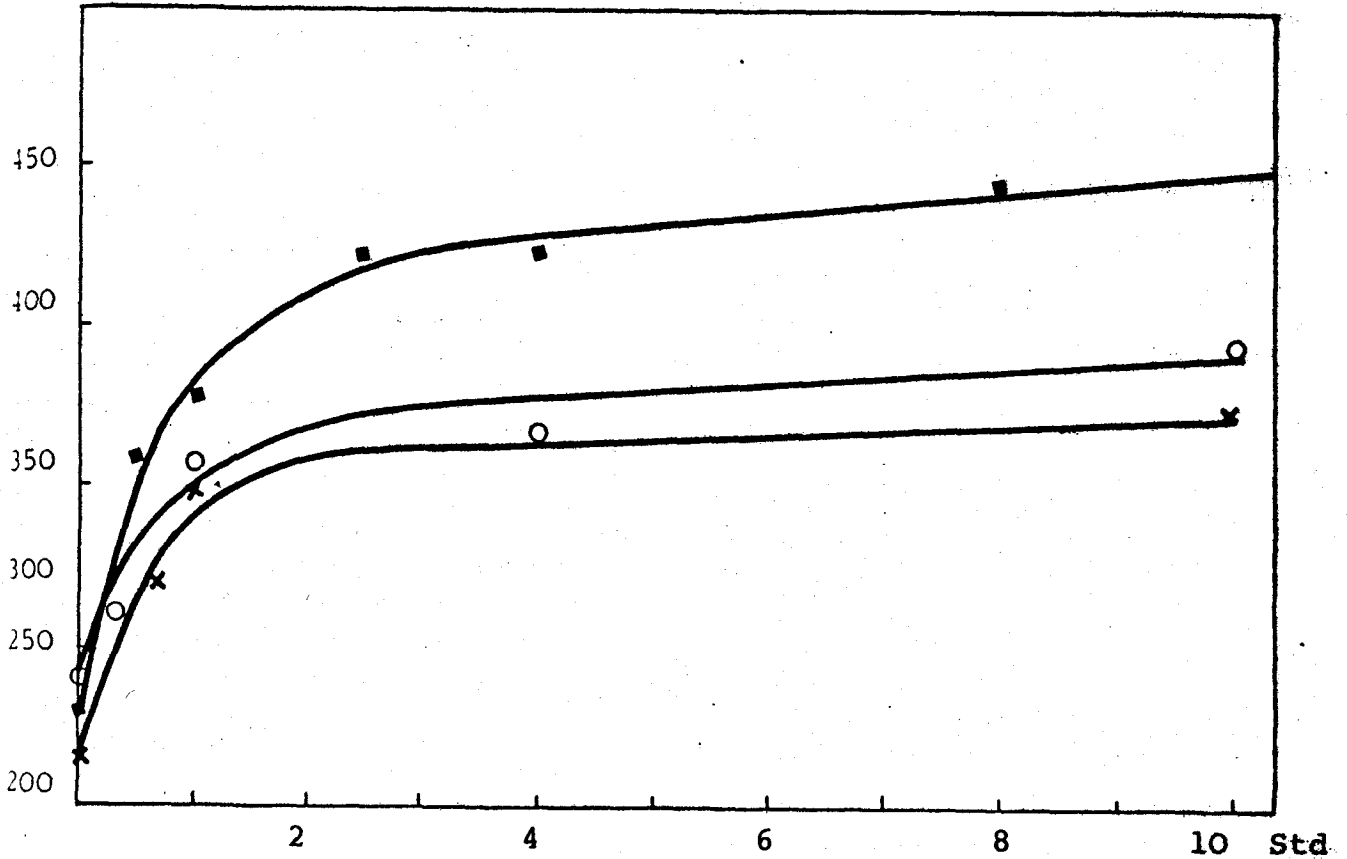


Fig. 33 Kristallitwachstum bei 450°C

- reines Zinkoxid
- reines Zinkoxid + 100 Gewichts% Quarzpulver 2 - 5 μ m
- x reines Zinkoxid + 10 Gewichts% Quarzpulver 2 μ m

Das Sintern von Zinkoxid beruht auf zwei Mechanismen. Bei Temperaturen unterhalb 600°C entsteht dieses durch einen Diffusionsprozess, bei höheren Temperaturen findet ein Verdampfungs-Kondensationsmechanismus statt (15, 71 - 74). Die treibende Kraft dieses bei höheren Temperaturen ablaufenden Sinterprozesses ist der Dampfdruckunterschied der einzelnen Partikel. Dabei wird Material bevorzugt in der Gasphase von gittergestörten Stellen bzw. von solchen mit kleineren Krümmungsradien zu ungestörten bzw. solchen mit grösseren Krümmungsradien transportiert.

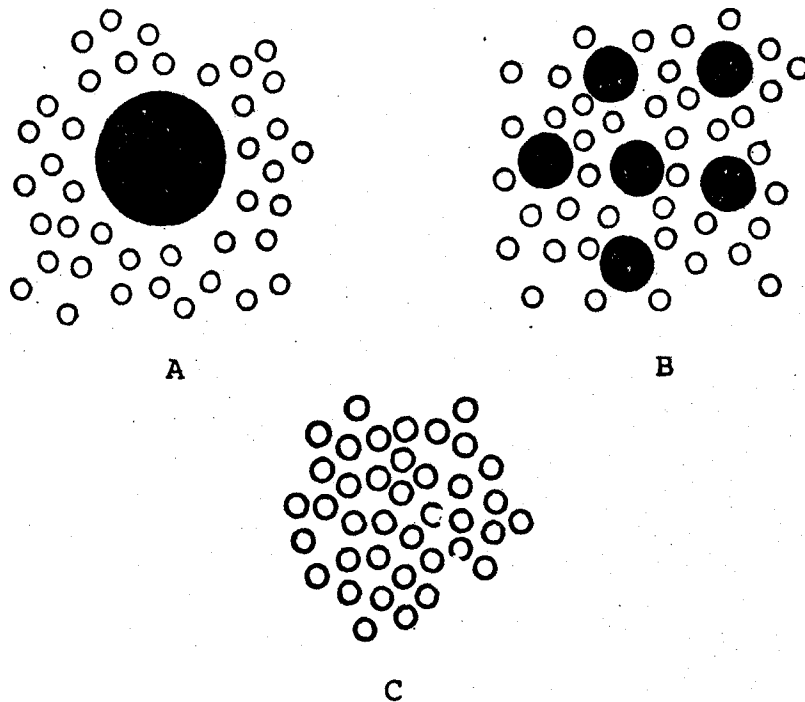


Fig. 34 Separationsmöglichkeit der Zinkoxidkristallite

A, B Partikelgrößenabhängigkeit des Inertstoffes

C Oberflächenbehandelte Partikel

Die erhaltenen Resultate lassen sich nun folgendermassen interpretieren: Die sterische Separation der Zinkoxidpartikel erschwert das Wachstum welches durch den Diffusionsmechanismus bedingt ist. Erst bei höheren Temperaturen, bei welchen das Wachstum durch den beschriebenen Verdampfungs-Kondensationsprozess erfolgt wird die sterische Separation unwirksam, da der Materialtransport über die Gasphase verläuft.

12.12 Porenvolumen und Porenradienverteilung in Funktion der Temperatur

Als weiteres Kriterium für die thermische Stabilität wurde das Porenvolumen und die Porenradienverteilung von bei verschiedenen Temperaturen formierten Katalysatorkörnern mittels Quecksilberdruckporosimetrie ermittelt.

Das Druckporosimeter arbeitet nach folgendem Prinzip:

Dem Eindringen einer nicht benetzenden Flüssigkeit in die Poren wird durch die Oberflächenspannung ein Widerstand entgegengesetzt. Durch Anwendung eines äusseren Druckes wird dieser überwunden und die Flüssigkeit dringt in die Poren ein. Der Penetrationsdruck ist dem Porenradius umgekehrt proportional. Durch volumetrische Messung der eingedrungenen Flüssigkeitsmenge in Funktion des Druckes lässt sich die Porenradienverteilung bestimmen. Gleichzeitig ergibt sich aus der total eingedrungenen Quecksilbermenge das Porenvolumen.

Die Proben wurden im Vakuum bei 150°C während 12 Stunden getrocknet. 1 gr der evakuierten Probe wurde bei Zimmertemperatur mit Quecksilber überdeckt und der Druck stufenweise im automatisierten Quecksilberporosimeter auf 1000 atm erhöht (75, 76). Aus der in den Fig.35 u.36 gezeigten integralen Porenradienverteilungskurven ist ersichtlich, wie sich das Porenvolumen aus verschiedenen Poren zusammensetzt. Diese Verteilung ist in der heterogenen Katalyse von grosser Bedeutung, da bei gegebener Porosität einerseits ein grosser mittlerer Porenradius eine kleine spezifische Oberfläche pro Katalysatorgewicht ergibt, andererseits bei aktiven Katalysatoren bei denen die chemische Reaktion schneller als die Transportreaktion verläuft, in kleinen Poren eine Substratverarmung stattfindet und die innere Oberfläche nicht voll ausgenützt werden kann.

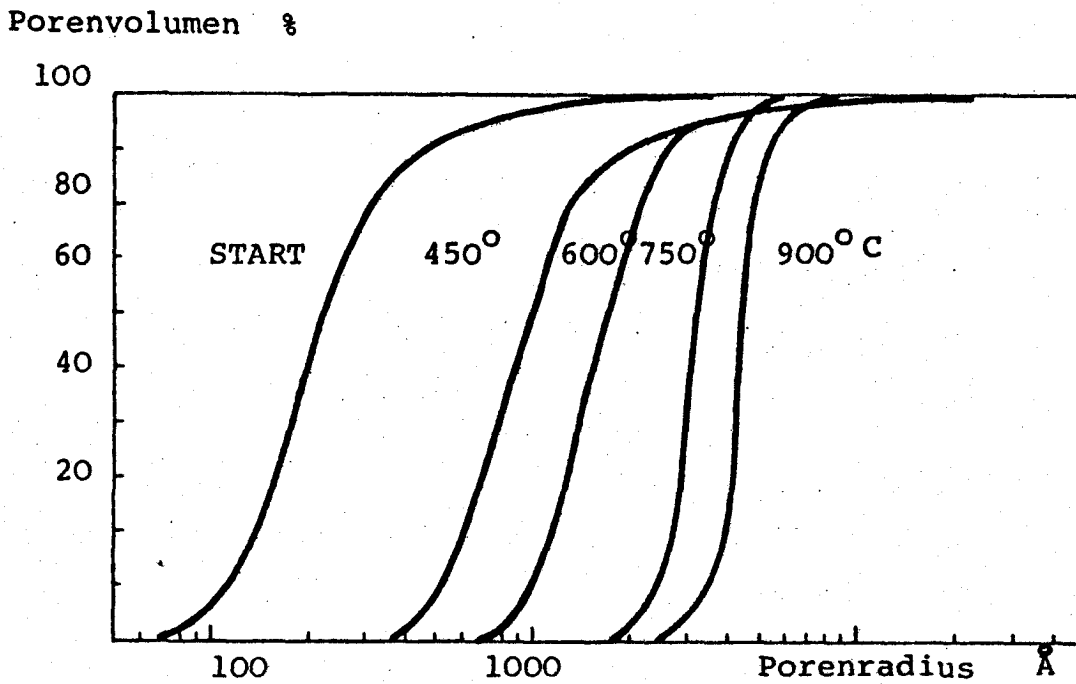


Fig. 35 Integrale Porenradienverteilung des reinen Zinkoxids in Funktion der dreitägigen Sintertemperatur in Luftatmosphäre

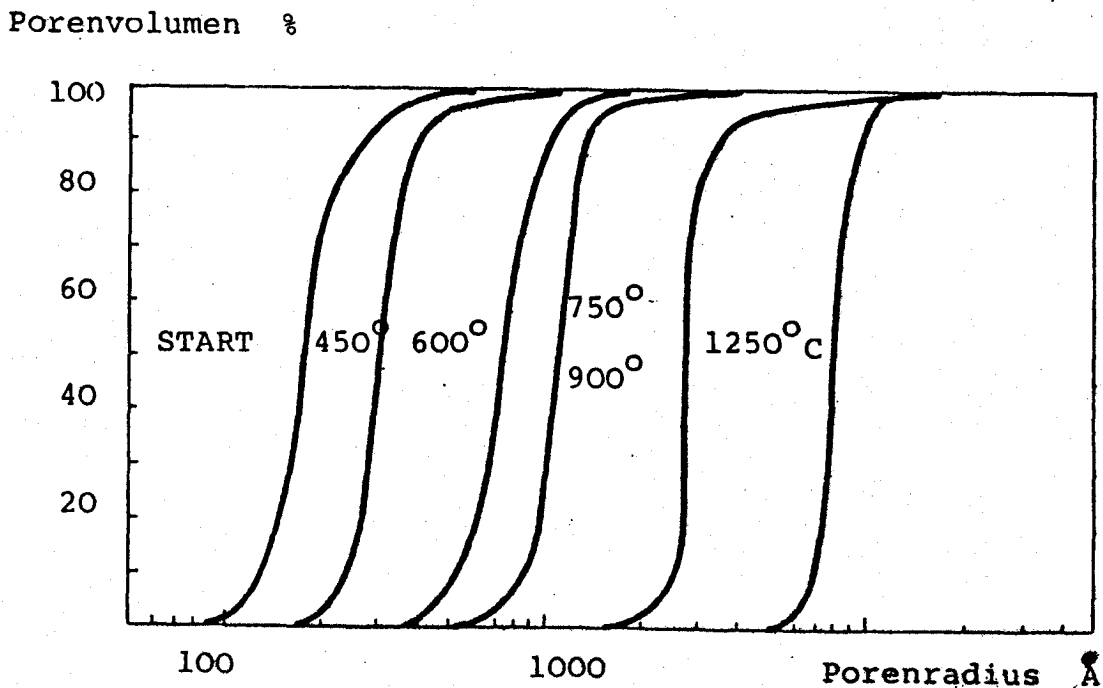


Fig. 36 Integrale Porenradienverteilung des ZnO-BASF in Funktion der dreitägigen Sintertemperatur in Luftatmosphäre

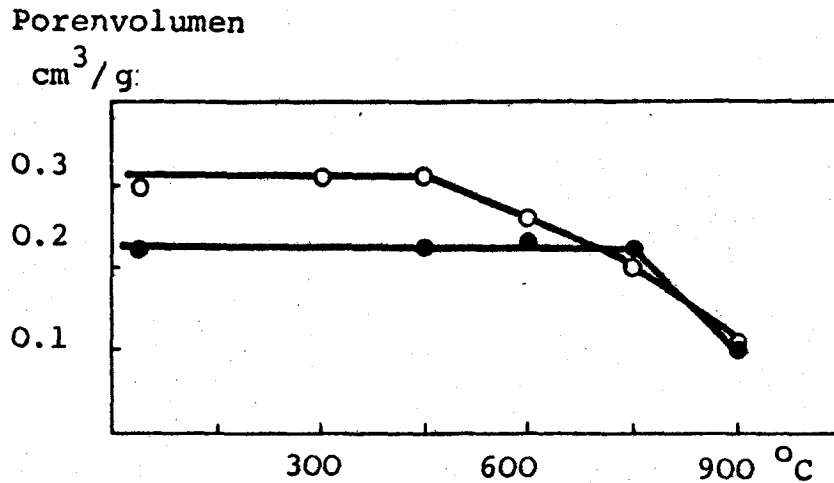


Fig. 37 Porenvolumen in Funktion der dreitägigen Behandlungstemperatur

- BASF Katalysator
- Zinkoxid A

In der Fig. 35 ist die integrale Porenradienverteilung eines reinen Zinkoxidkatalysators in Funktion einer dreitägigen Behandlungstemperatur gezeigt. Unter gleichen experimentellen Bedingungen wurde auch ein oberflächenbehandelter Zinkoxidkatalysator der BASF ausgemessen (Fig. 36). Ein Vergleich der erhaltenen Resultate ergibt, dass unabhängig vom verwendeten Katalysator in einer ersten Phase das Kristallitwachstum bei konstanter Korngometrie zu einer reinen Porenradienvergrößerung führt. Da dabei das totale Porenvolumen noch konstant bleibt (Fig. 37) und die durchschnittliche Porengröße wächst, muss die totale Porenzahl abnehmen. In einer zweiten Phase schrumpft das Korn alsdann zusammen, wodurch das Porenvolumen abnimmt. Dadurch reduziert sich die totale Porenzahl noch schneller. Der mittlere Porenradius vergrößert sich bei der thermischen Behandlung je nach Temperatur um eine bis zwei Zehnerpotenzen. Das bei den oberflächenhandelten Zinkoxidproben (BASF)erhaltene anfänglich verzögerte Kristallitwachstum führt zu einer grösseren thermischen Stabilität des Katalysators. Dies wirkt sich sowohl auf die Porenradienverteilung als auch

auf das totale Porenvolumen aus wie ein Vergleich der Figuren 35, 36 und 37 deutlich zeigt.

Im Gegensatz zu den durch Variation der Dichte beim Tabletieren von kleinen Kristalliten erhaltenen grossen Poren, weisen die durch das Kristallitwachstum erzeugten grossen Poren eine viel engere Porenradienverteilung auf (vgl. Fig. 4 und 35).

12.13 Spezifische Oberfläche in Funktion der Sintertemperatur

Aus der Gasadsorptionsisotherme lässt sich nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (77) die Oberfläche eines Festkörpers bestimmen. Dabei wird die adsorbierte Gasmenge in Funktion des Druckes bestimmt. Aus der BET - Gleichung erhält man daraus die für eine monomolekulare Bedeckung notwendige Gasmenge. Die Oberfläche errechnet sich aus dem Platzbedarf eines am Festkörper adsorbierten Moleküls (Für Stickstoff 16.32 \AA^2). Nach HAUL und DUMBGEN (78) kann die Oberflächenbestimmung vereinfacht aus der Messung eines einzelnen Punktes der Gasadsorptionsisotherme durchgeführt werden. JOHN und SEVERI (79) untersuchten die Messgenauigkeit des auf diesem Verfahren aufgebauten Areameters. Dabei stellten sie fest, dass die reproduzierbar erhaltenen Oberflächenwerte mit den aus Mehrpunktmessungen erhaltenen übereinstimmten. Im folgenden sind die aus den Areametermessungen erhaltenen Oberflächen den aufgrund der röntgenographischen Partikelgrössenmessungen sowie den aus den Druckporosimetermessungen berechneten Oberflächen gegenübergestellt.

Aus der Porenradienverteilung und dem Porenvolumen der Katalysatoren kann unter Annahme zylindrischer Poren die innere Oberfläche berechnet werden.

Die Oberflächen wurden auch aus den röntgenographisch bestimmten Kristallitgrössen (D_{VOL}) erhalten. Aus der geometrischen Umrechnung $D_{VOL} = \text{Volumen}^{1/3} = \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} D$ folgt der für die Oberflächenberechnung benötigte Kugeldurchmesser D .

Tab. 1 Vergleich der gemessenen spezifischen Oberflächen mit den berechneten Werten

<u>BASF KATALYSATOR</u>			
TEMPERATUR	OBERFLAECHE m ² /gr		
	Areameter	Drupo	Röntgen
240°C *	25.2	24.4	28.5
450°C	12.0	14.9	20.0
600°C	6.0	6.4	14.6
750°C	3	3.6	11.3
900°C	0.5	0.7	4.4
<u>REINES ZINKOXID</u>			
240°C *	28	30.5	25.9
450°C	7	7.8	9.6
600°C	4	3.4	6.1
750°C	1	1.4	4.9

* Zersetzungstemperatur des basischen Carbonates

Die Uebereinstimmung zwischen dem mit dem Areameter gemessenen Oberflächen und den aus dem Quecksilberdruckporosimeter errechneten ist gut, trotz der grossen Abweichung der Porengestalt von der eigentlichen Zylinderform (sieh Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen).

Die aus den Röntgendaten erhaltenen Oberflächenwerte weichen mit steigender Temperatur immer stärker von den gemessenen ab. Das kann durch das Zusammensintern zweier Körner erklärt werden, die dadurch eine Reduktion der messbaren Oberfläche erzeugen, rönt-

genographisch jedoch noch als zwei isolierte Körner erfasst werden und daher eine scheinbar höhere Oberfläche ergeben. Die Röntgenmethode hat jedoch den Vorteil, dass die Sinterung dynamisch verfolgt werden kann. Die beobachtete starke Abnahme der spezifischen Oberfläche in Funktion der Temperatur ist in guter Uebereinstimmung mit den von EGOROV und Mitarbeitern (25) erhaltenen Resultaten. Diese stellten eine Oberflächenreduktion um den Faktor sechs beim Erhitzen des aus Zinkkarbonat hergestellten Zinkoxids von 200 auf 500° fest. Von mehreren Autoren wurde festgestellt, dass die Sintergeschwindigkeit von Zinkoxid im Temperaturbereich von 400 - 1000°C mit der umgebenden Gasatmosphärenzusammensetzung und ihrem Druck variiert (81 - 83). DOLLIMORE und SPOONER (69, 70) untersuchten das Sintern von Zinkoxid, welches sie durch thermische Zersetzung von Zinkoxalat im Sauerstoffstrom bei 350°C erhalten hatten (spezifische Oberfläche: 70 m²/gr). Dabei beobachteten sie, dass sich bei einer anschliessenden Temperaturbehandlung (400 - 700°C) je nach Temperatur, Druck und Zusammensetzung der umgehenden Atmosphäre stabile "Gleichgewichtswerte" der spezifischen Oberfläche ausbildeten.

Wird $\log (S_T/S_M)$ gegen T/T_M aufgetragen ergibt sich eine Gerade.

S_T Oberfläche (m²/gr) des Oxids bei Temperatur T°K

S_M Oberfläche (m²/gr) des Oxids bei Zersetzungstemperatur

T_M Schmelztemperatur von Zinkoxid [2248°K, (80)]

Die in Fig.38 aufgetragenen Werte beziehen sich auf einen Sinterversuch, der unter 6 Torr Stickstoffdruck durchgeführt wurde. Die eigenen experimentellen Daten stammen aus einer jeweils drei Tage dauernden thermischen Behandlung des Zinkoxids in Luftatmosphäre unter 720 Torr.

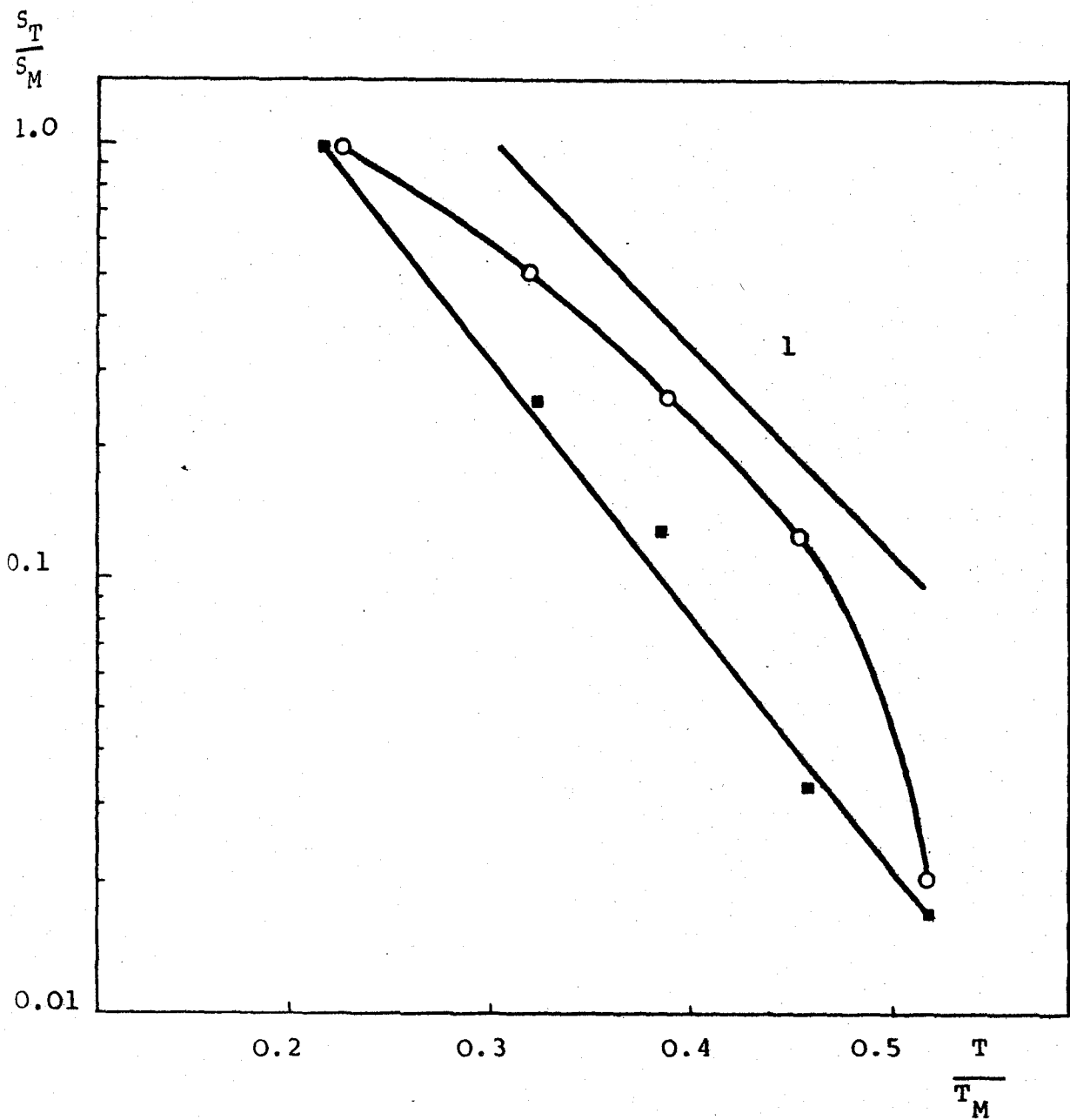


Fig. 38 Spezifische Oberflächen in Funktion der Sintertemperatur von Zinkoxid in Luft

1 Messungen von DOLLIMORE und SPOONER (69,70)

■ reines selbsthergestelltes Zinkoxid

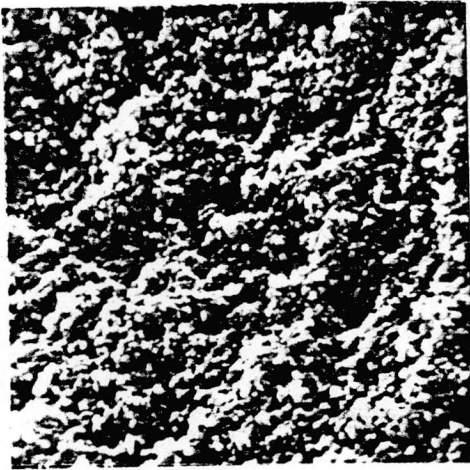
○ Zinkoxid BASF

Die Oberflächenwerte des reinen Zinkoxids ergibt nach der erwähnten Darstellungsart ebenfalls eine Gerade, die im Vergleich zur ebenfalls in Fig. 38 eingezeichneten Messwerten von DOLLIMORE und SPOONER eine leicht grössere Steigung aufweist. Demgegenüber zeigt Zinkoxid BASF ein deutlich verschiedenes Verhalten. Es dürfte dies wiederum auf die stabilisierende Wirkung der Oberflächenbehandlung dieses Zinkoxids zurückzuführen sein.

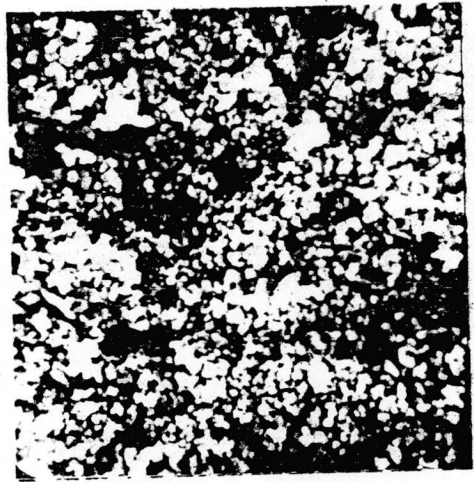
12.14 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

In diesem Abschnitt soll mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops die Morphologie und das Zusammenwachsen der Zinkoxidkristallite sowie die Porengestalt untersucht werden. Im folgenden ist eine Zinkoxidkatalysatorserie gezeigt, die während drei Tagen in Luft bei 450, 600, 750, 900 sowie 1250°C gesintert worden war. Die zylindrischen Katalysatorkörner wurden in der Längsachse gespalten und auf die erhaltenen Bruchflächen zur Verhinderung der elektrostatischen Aufladungen eine dünne Goldschicht aufgedampft. Die in Fig. 39 gezeigten Bilder sind alle ca. 11000 fach vergrössert. Daraus erhält man folgende Informationen:

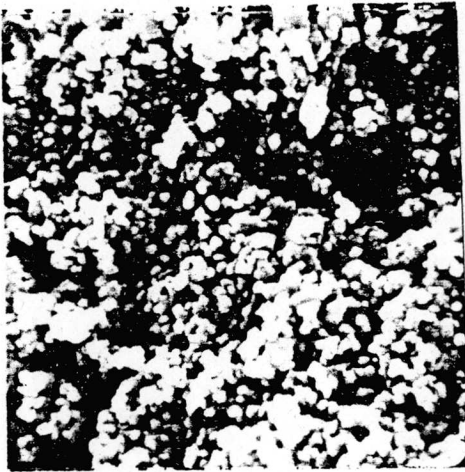
Morphologie der Kristallite: Die Teilchen können bis 900°C in erster Näherung als Kugeln angesehen werden. Diese Tatsache ermöglichte die Verwendung der für Kugeln charakteristischen Wertes der Konstanten K in der Scherrerformel 13) die zur röntgenographischen Partikelgrössenbestimmung verwendet wurde (siehe Seite 70). Von 900°C an beginnen sich mehr und mehr einzelne Kristallflächen abzuzeichnen. Besonders deutlich ist dies bei einer nach dreitägigem Sintern bei 1350°C erhaltenen Probe sichtbar, in welcher es ausser der durch das Spalten der Tablette entstandenen Bruchstrukturen in einer noch vorhandenen Pore gelang grössere singuläre Kristallflächen zu beobachten (Fig. 40).



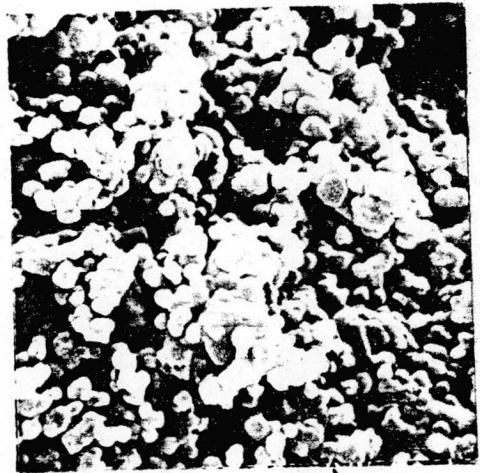
ungesintert



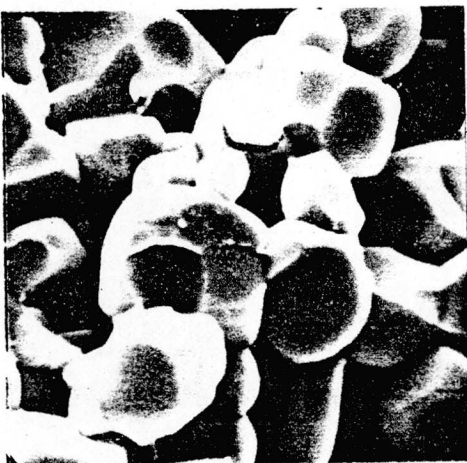
450°C



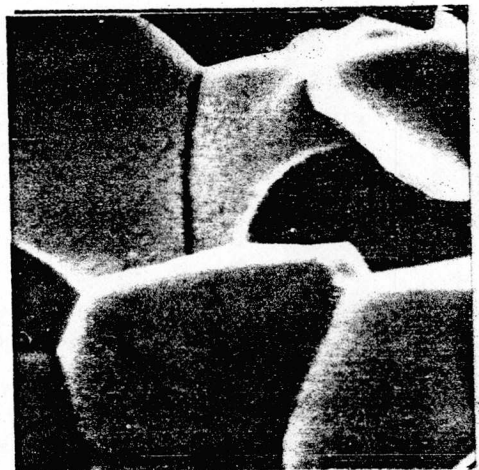
600°C



750°C



900°C



1250°C

Fig. 39 ca 11000 fach vergrösserte Rasterelektronenmikroskopische Verfolgung des Sinterprozesses eines Zinkoxidkatalysators



Fig. 40 Zinkoxid nach dreitägigem Sintern bei 1375°C
ca 1400fach vergrössert.

Zusammenwachsen der Kristallite: Die Bilderfolge zeigt im weiteren, wie mit zunehmender Temperatur immer mehr Kristallite zu grösseren Verbänden zusammenwachsen. Die aufgrund der freien Kugeln aus den röntgenographisch bestimmten Durchmessern berechneten Oberflächen weichen deshalb mit zunehmender Behandlungstemperatur immer stärker von den im Areameter gemessenen Werten ab. Dies bedeutet, dass die Verkleinerung der spezifischen Oberfläche von Zinkoxidkatalysatoren in Funktion der Behandlungstemperatur durch zwei Mechanismen hervorgerufen wird: Einerseits wird sie durch das reine Grössenwachstum der Kristallite aufgrund des Verhältnisses Oberfläche/Kugelvolumen reduziert und andererseits erfolgt durch das Zusammenwachsen der einzelnen Partikel eine zusätzliche Reduktion.

Partikelgrösse: Da die Proben zur Verhinderung der elektrostatischen Aufladungen mit einer Goldschicht überzogen werden mussten und in der Aufdampfapparatur noch kein Schichtdickenmessgerät eingebaut worden war, wurde auf eine quantitative Auswertung verzichtet. Mit Hilfe dieser Aufnahmen konnte jedoch gezeigt werden, dass jeweils eine relativ enge Partikelgrössenverteilung vorliegt.

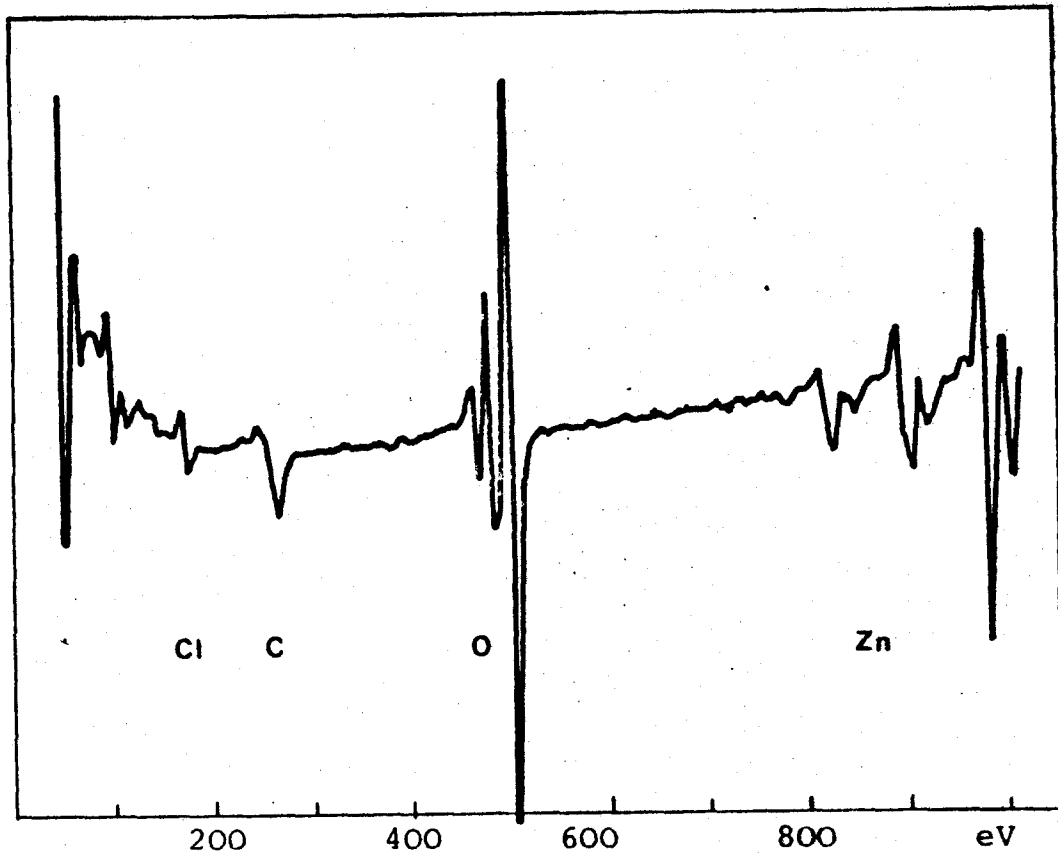
Porengestalt: Es ist erstaunlich, dass die über das Porenvolumen und die entsprechende Porenradienverteilung unter Annahme von zylindrischen Poren berechneten Oberflächen so gut mit den Areametermessungen übereinstimmen, da die im Rasterelektronenmikroskop beobachteten Poren auf eine kompliziertere Porengeometrie hinweisen.

12.15 Oberflächenanalyse von Zinkoxiden durch Augerelektronenspektroskopie

Die elementare Oberflächenzusammensetzung des selbst hergestellten und des Zinkoxid-BASF-Katalysators der ein verzögertes Kristallitwachstum zeigte, wurde mit Hilfe der Auger Elektronenspektroskopie ermittelt (84 - 87). Diese Analyse-methode wurde angewandt, da bei Röntgenpulveraufnahmen neben den Zinkoxidreflexen keine zusätzlichen Interferenzlinien gefunden werden konnten und vermutet wurde, dass einerseits das unterschiedliche Kristallitwachstum und andererseits die unterschiedlichen elektrischen Aktivierungsenergien auf einer verschiedenen Oberflächenzusammensetzung beruhen könnten.

Die Analyse der untersuchten Katalysatoren erfolgte an unmittelbar vor dem Einbau ins Augerspektrometer durch Spaltung der Zylinder erhaltenen Oberflächen.

Der aus Zinkchlorid über das basische Karbonat hergestellte reine Zinkoxidkatalysator enthielt neben Zink und Sauerstoff noch Kohlenstoff sowie kleinere Mengen Chlor (Fig. 41). Der Kohlenstoff dürfte aus dem adsorbierten Kohlendioxid stammen. Die eventuellen Natriumverunreinigungen können aufgrund des Augerelektronenspektrums in Gegenwart von Zink nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Ebenso kann prinzipiell kein Wasserstoff mit dieser Methode nachgewiesen werden was in der Natur des Augerelektronenemission begründet liegt. Der durch Atomadsorptions-Spektrophotometrie ermittelte Zinkoxid-Gehalt des BASF Katalysators betrug 93.5 Gew%. Neben Zink und Sauer-

$$\frac{dN(E)}{dE}$$


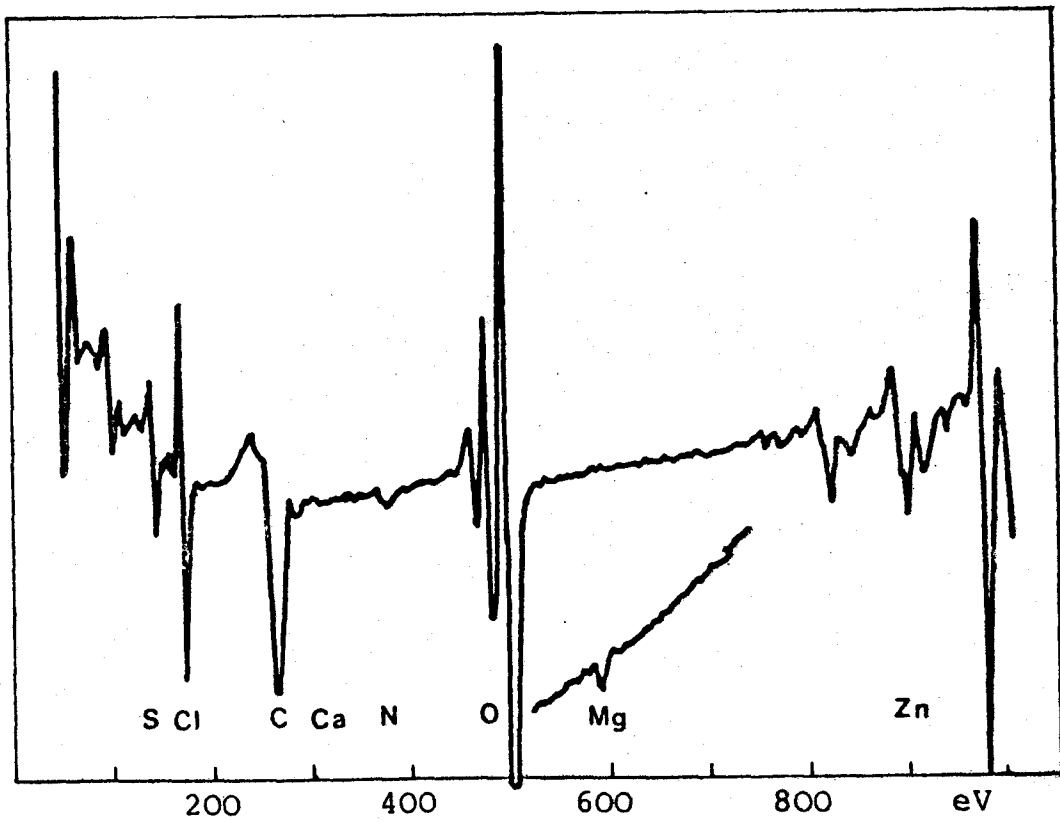
$$\frac{dN(E)}{dE}$$


Fig. 41 Augerelektronenspektrum des reinen Zinkoxidkatalysators

Fig. 42 Augerelektronenspektrum des ZnO - BASF

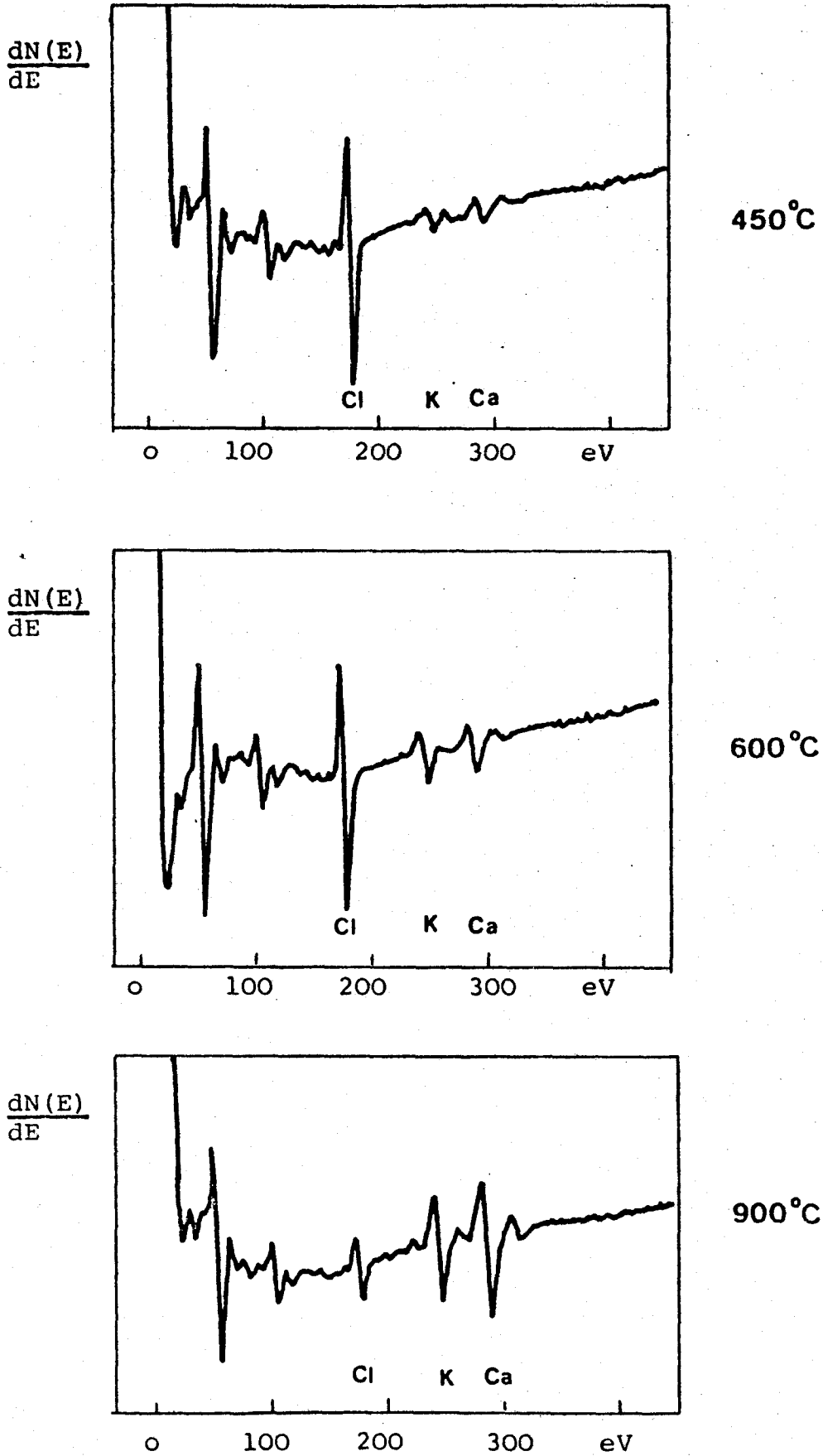


Fig. 43 Augerelektronenspektren des Zinkoxid-BASF
in Funktion der Behandlungstemperatur.

stoff fällt ein deutlich höherer Kohlenstoff und Chlorgehalt auf. Daneben konnte noch Calcium, Schwefel sowie Stickstoff gefunden werden (Fig. 42). Da der Herstellungsprozess dieses Katalysators nicht bekannt ist, kann über die Herkunft dieser Elemente nichts bestimmtes gesagt werden.

Aufnahmebedingungen der Augerspektren: Vakuum 10^{-10} Torr

Primärelektronenenergie: 2 KV - Primärelektronenstrom 15 μ A.

Da die bei verschiedenen Temperaturen in Luftatmosphäre gesinterten Zinkoxidkatalysatoren - BASF stark verschiedene elektrische Aktivierungsenergieenaufwiesen, war es besonders interessant abzuklären, inwieweit dieses Verhalten auf eine unterschiedliche Oberflächenkonzentration zurückzuführen ist. Daher wurden Augerelektronenspektren dieser bei verschiedenen Temperaturen gesinterten Katalysatoren aufgenommen. Wie aus den Spektren der Fig. 43 hervorgeht, sind die Proben nach dem Sintern kohlenstofffrei. Ebenso ist der beim Ausgangsmaterial nachgewiesene Schwefel schon ab 450°C nicht mehr zu erkennen. Der Chlorgehalt sinkt von 600°C an wesentlich. Im Gegensatz dazu reichert sich die Oberfläche mit zunehmender Sintertemperatur mit Kalium und Calcium an.

12.2 Zinkoxid-APC

12.21 Qualitative Analyse und Nachweis einer chemischen Zersetzung durch Röntgenpulveraufnahmen

Zur qualitativen Analyse des APC Katalysators wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Beim Pulververfahren gelangt monochromatisches Röntgenlicht auf fein gepulverte, beliebig orientierte Kristallite. Es erfolgt eine Reflexion des Primärstrahls an den Netzebenen, wenn die BRAGG'sche Gleichung $2d \sin \theta = n \lambda$ erfüllt ist (d = Netzebenenabstand [\AA], θ = Glanzwinkel = Komplement des Einfallwinkels [$^\circ$], λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA], n = ganze Zahl). Die an der gleichen Netzebene von verschiedenen Kristallen reflektierten Röntgenstrahlen befinden sich auf einem Kegel, dessen Achse der Primärstrahl ist und dessen halber Öffnungswinkel 2θ beträgt. Diese Beugungskegel schneiden den Röntgenfilm. Aus der Lage der Reflexe bezogen auf den Primärstrahl lassen sich ihre Glanzwinkel bestimmen. Bei bekannter Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ergeben sich aus dem BRAGG'schen Gesetz die entsprechenden d -Werte. Die Identifikation einer Substanz beruht auf dem Vergleich der d -Werte und der Intensitäten ihrer Röntgenreflexe mit denjenigen der in einer Kartei der American Society of Testing Material für zahlreiche Verbindungen gesammelten Daten. Eine weitere Möglichkeit besteht im direkten Vergleich eines Pulverdiffraktogramms mit einer Referenzaufnahme. Beim Vorhandensein mehrerer Kristallarten überlagern sich deren Interferenzlinien. Die relativen Intensitäten der Reflexe von zwei Gemischkomponenten sind durch deren Mengenanteil am Gesamtgemisch gegeben. Daher treten bei einer geringen Konzentration einer Komponente nur noch deren stärkste Interferenzlinien auf. Die Nachweisgrenze für eine Kristallart liegt im Bereich einiger weniger Prozente.

Die Pulveraufnahme wurde mit einer GUINIER-Kamera durchgeführt. Das für Pulververfahren erforderliche monochromatische Röntgenlicht wird durch Reflexion des Primärstrahls an einem Monochromatorkristall erhalten. Der Röntgenstrahl trifft darnach auf das

fein pulverisierte Präparat. Die kleinen, auf eine röntgenamorphe Trägerfolie geklebten Kristallite, werden hierbei durchstrahlt. Bei Erfüllung der BRAGG'schen Gleichung gelangen die einzelnen Netzebenen zur " Reflexion ". Die Interferenzlinienintensität und das Auflösungsvermögen werden dadurch erhöht, dass in dieser Kamera ein fokussierendes Verfahren angewandt wird. Die Geometrie der GUINIER-Kamera ist derart ausgelegt, dass alle vom konvergierend auf die Probe einfallenden Primärstrahl an einer Netzebene reflektierten Strahlen sich in einem Punkt schneiden. An dieser Stelle befindet sich der Röntgenfilm. Dadurch kann auch die Aufnahmezeit gegenüber dem Lebye-Scherrer Verfahren wesentlich verkürzt werden. Es lassen sich dabei gleichzeitig vier verschiedene Substanzen untersuchen.

Fig. 44 zeigt eine Guinieraufnahme in welcher der ursprüngliche APC Katalysator (II) und derselbe Katalysator nach dem Erhitzen auf 400°C (III) neben Zinkoxid (I) sowie Magnesiumoxid (IV) als Referenzsubstanzen vorhanden sind.

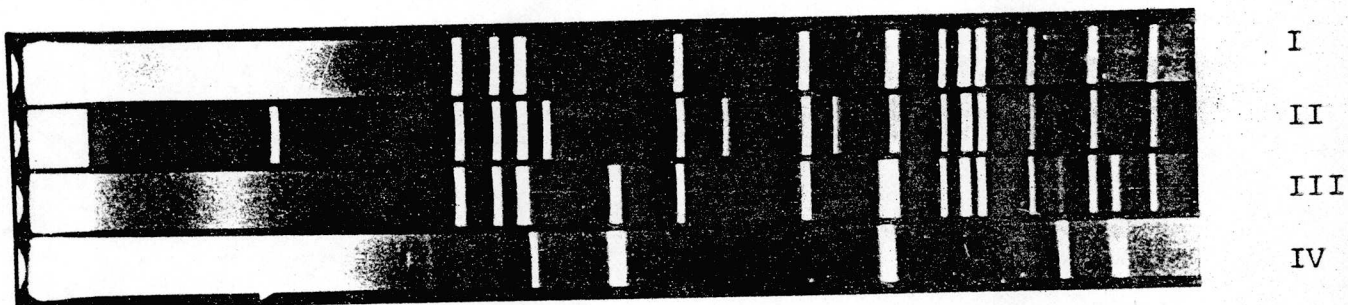


Fig. 44 Guinieraufnahme nach dreistündiger Belichtung

(Kupferstrahlung 20 mA, 50 kV)

I Zinkoxid

II APC Katalysator vor dem Erhitzen

III APC Katalysator nach dem Erhitzen auf 400°C

IV Magnesiumoxid

Es ist leicht zu erkennen, dass der unbehandelte APC-Katalysator gegenüber dem auf 400°C erhitzten veränderte Reflexe aufweist. Aus den Pulverdiagrammen wurden die den einzelnen Reflexen zugeordneten d-Werte ermittelt und mit der ASTM Kartei verglichen. Dabei konnte Magnesiumhydroxid sowie Zinkoxid im unbehandelten APC Katalysator identifiziert werden. Die für Magnesiumhydroxid charakteristischen Reflexe verschwanden vollständig im auf 400°C erhitzten APC Katalysator, wobei diejenigen von Magnesiumoxid gefunden wurden.

12.22 Thermisches Verhalten von Zinkoxid-APC und quantitative Analyse des darin vorhandenen Magnesiumhydroxids

Pulverisierter Zinkoxid-APC Katalysator wurde im kombinierten DTA-TG-MS-System mit 4°C/Min aufgeheizt. Das Resultat ist in Fig. 45 aufgezeichnet. Daraus geht hervor, dass zuerst wenig physisorbiertes Wasser und Kohlendioxid entweichen. Bei ca. 290°C ist die Zersetzung kleiner Mengen basischen Zinkkarbonats erkennbar. Der Hauptgewichtsverlust entsteht bei 400°C. Diese Zersetzung, bei welcher hauptsächlich Wasser neben Spuren von Kohlendioxid frei werden, entspricht der Zersetzung von Magnesiumhydroxid (siehe dazu Guinieraufnahme Fig. 44). Der aus der Einwaage der Probe und ihrem Gewichtsverlust berechnete Magnesiumoxidgehalt beträgt 16.5 Gew% (bzw. 23.9 Gew% Magnesiumhydroxid). Durch Atomadsorption konnte ein Magnesiumoxidgehalt von 15.9 Gew% bestimmt werden. Der erneute Gewichtsverlust des APC Katalysators bei 680°C ist, wie aus dem MS ersichtlich ist, auf eine reine Kohlendioxidabspaltung zurückzuführen. Diese beruht vermutlich auf der Zersetzung von Magnesiumkarbonat, das in so kleinen Mengen vorliegt, dass es röntgenographisch nichtmehr erfasst werden konnte.

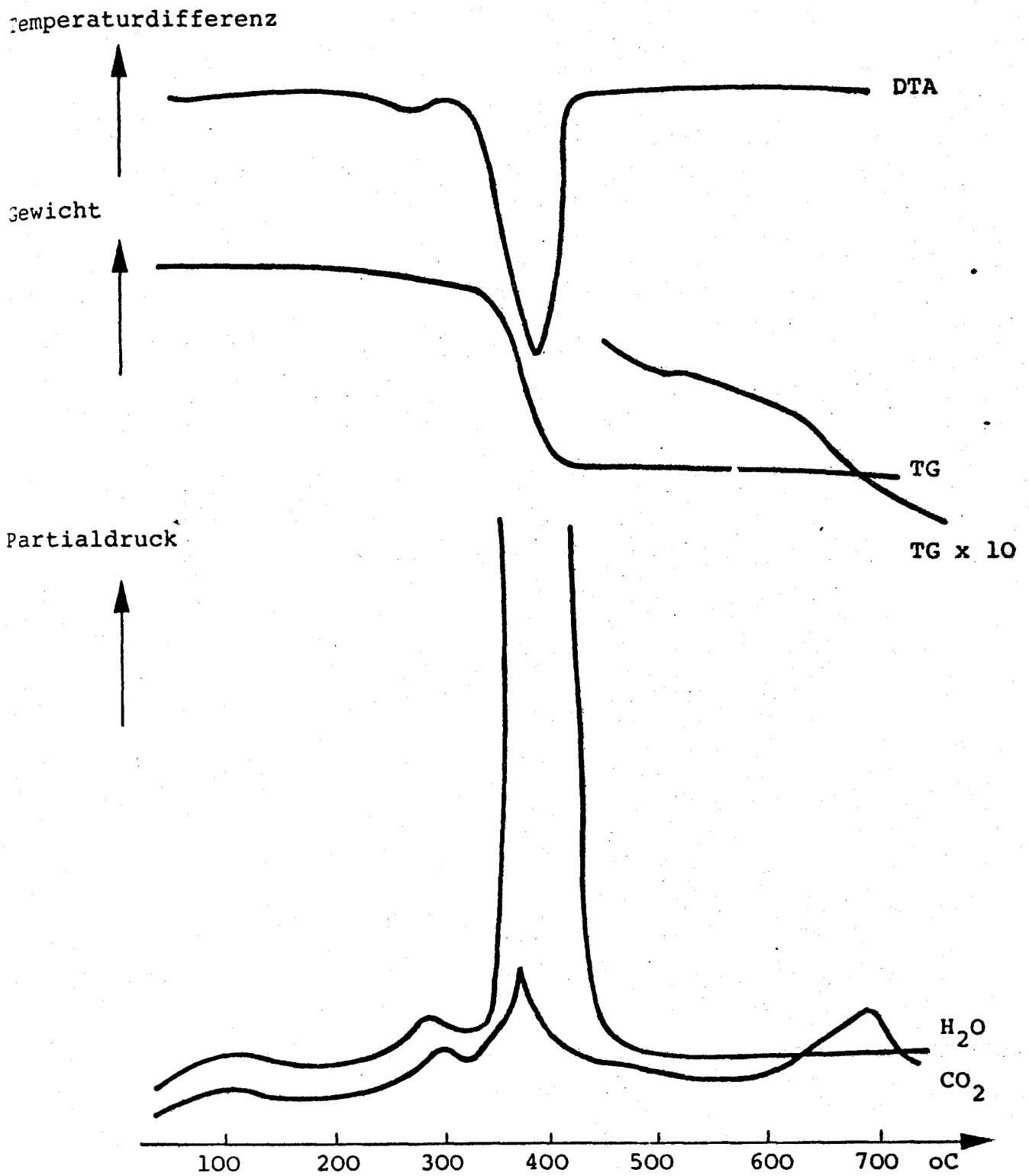


Fig. 45 Thermoanalytisch-massenspektroskopische Untersuchung eines APC Zinkoxidkatalysators

12.23 Porenvolumen, Porenradienverteilung und spezifische Oberfläche in Funktion der Temperatur

Eine bei der Katalysatorherstellung häufig angewandte Methode Vergrößerung der Porosität eines Katalysators besteht darin, eine Komponente eines gepressten Substanzgemisches zu zersetzen. Diese Zersetzung im Katalysatorkorn kann, wie es hier gezeigt wurde, rein thermisch erfolgen oder aber durch eine chemische Reaktion einer Gemischkomponenten mit einem Gas durchgeführt werden.

Der Verlauf des Porenvolumens in Funktion der Behandlungstemperatur des Zinkoxid-APC Katalysators ist aus Fig. 46 ersichtlich. Nach der thermischen Zersetzung von Magnesiumhydroxid, bei welcher unter Wasserabspaltung Magnesiumoxid entsteht, steigt das Porenvolumen von 0.16 auf 0.26 cm³/g an. Bei weiterer Temperatursteigerung bleibt dieses konstant und im Gegensatz zu reinem Zinkoxid auch bei 900°C noch erhalten. Dies ist auf die mechanische Separation der Zinkoxidkristallite durch Magnesiumoxidpartikel zurückzuführen. Bei noch höheren Temperaturen fällt das Porenvolumen dann ebenfalls zusammen.

Die angegebenen Werte des Porenvolumens beziehen sich auf die dem Quecksilber zugänglichen Poren des Katalysators. Die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung von Querschnitten der bei 1250°C gesinterten Zinkoxidkatalysatorkörner zeigte das Vorhandensein von mehreren grösseren Poren, die nach einer groben Abschätzung ein grösseres Porenvolumen als das gemessene ergeben sollten (Vergleiche Fig. 51). Dies deutete auf die Anwesenheit von in sich geschlossenen Porensystemen hin. Um dies zu überprüfen, wurden bei 1250°C gesinterte APC Katalysator-Proben pulverisiert und erneut das Porenvolumen gemessen. Dabei wurde ein Anstieg des Porenvolumens von 0.025 auf 0.144 cm³/g gemessen. Die integrale Porenradienverteilung blieb dabei nahezu konstant. Bei sehr fein pulverisierten Katalysatorproben ergab die Messung wiederum ein kleineres Porenvolumen, da hierbei offenbar die im Quecksilberdruckporosimeter erfassbaren Poren zerstört worden waren. Damit ist bewiesen, dass nach dem Sintern bei 1250°C ca. 83% des Porenvolumens durch ein in sich

geschlossenes Porensystem gebildet wird und nur ca. 17% frei zugänglich sind.

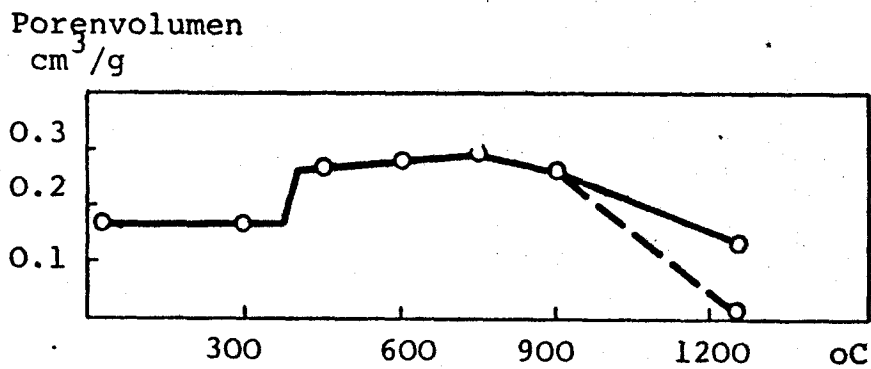


Fig. 46 Porenvolumen des Zinkoxid-APC Katalysators nach dreitägigen Behandlungstemperaturen in Luftatmosphäre

Das Startmaterial weist eine relativ enge Porenradienverteilung mit einem Maximum bei 450 \AA auf. Nach der Zersetzung des Magnesiumhydroxids bei 450°C bleibt dieses Maximum noch bestehen. Gleichzeitig entsteht jedoch ein zweites Häufigkeitsmaximum bei 125 \AA . Dieses feinere Porensystem bildet sich aus den kleinen Magnesiumoxidkristalliten (siehe dazu die Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des zersetzten APC Katalysators).

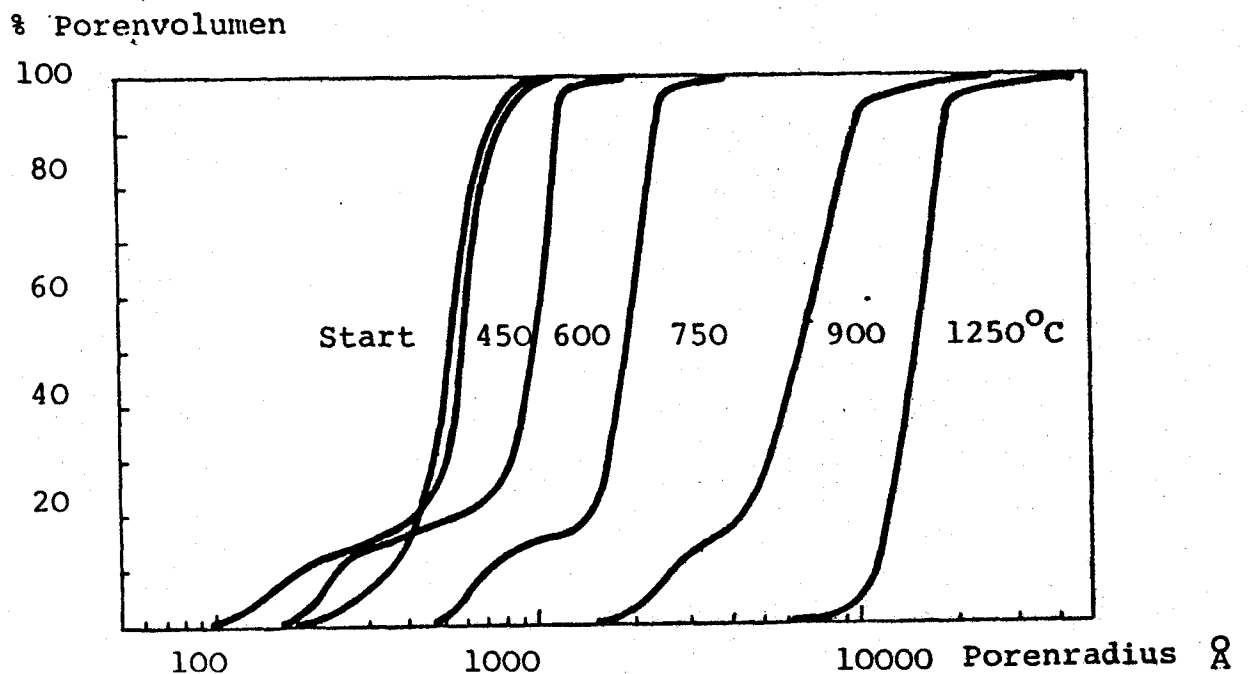


Fig. 47 Integrale Porenverteilung des APC Katalysators in Funktion der Sintertemperatur

Mit zunehmender Temperatur wandern die beiden Porenhäufigkeitsmaxima zu höheren Werten, wobei der von Magnesiumoxid gebildete Anteil am Porenvolumen immer kleiner wird und bei 1250°C nicht mehr zu erkennen ist. In Fig. 47 ist die integrale Porenradienverteilungskurve in Funktion der jeweiligen dreitägigen Behandlungstemperatur in Luftatmosphäre dargestellt.

Deutlich ist daraus zu erkennen, dass das aus Magnesiumoxid aufgebaute Porensystem anfänglich langsamer zusammensintert als das Zinkoxidsystem. Dies stimmt mit den Messungen von ROYEN und TROEMEL (88, 89) überein. Diese Forscher untersuchten das Kristallitwachstum von aus Magnesiumhydroxid hergestelltem Magnesiumoxid. Dabei fanden Sie, dass sich die mittlere Teilchengrösse nur verdoppelte, als die Temperatur von 400°C auf 1400°C erhöht wurde. Die durch die thermische Zersetzung aus den grösseren Magnesiumhydroxidpartikel entstandenen kleineren Magnesiumoxidkristallite bewirken eine Vergrösserung der spezifischen Oberfläche. Das bei zunehmender Temperatur beobachtete Kristallitwachstum führt alsdann oberhalb 450°C zur Oberflächenabnahme (Fig. 48).

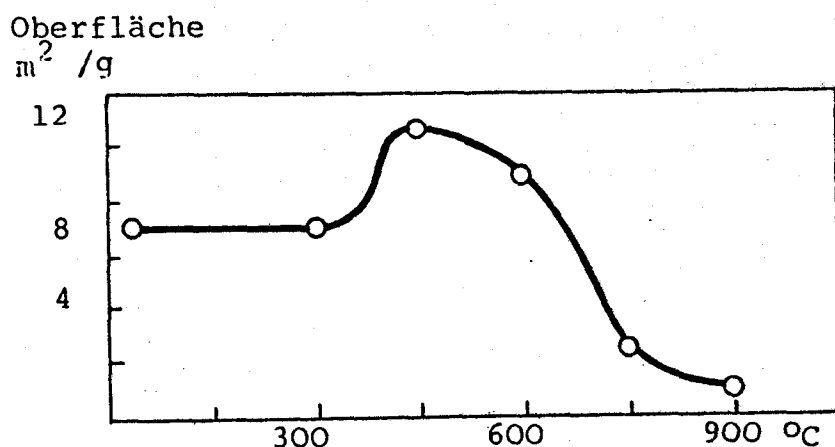


Fig. 48 Spezifische Oberfläche des Systems $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{MgO} - \text{ZnO}$
in Funktion der Sintertemperatur

12.24 Rasterelektronenmikroskopische und energiedispersive
röntgenanalytische Untersuchungen

Fig. 49 ist ein charakteristisches Bild eines Zinkoxid APC Katalysators, der während drei Tagen bei 750°C gehalten wurde. Bei den kleinen eher länglichen Partikeln handelt es sich um Magnesiumoxid, bei den gröberen (Bildmitte) um Zinkoxid. Aus der Aufnahme ist ersichtlich, dass der Katalysator Anhäufungen von Magnesiumoxid bzw. Zinkoxid aufweist.

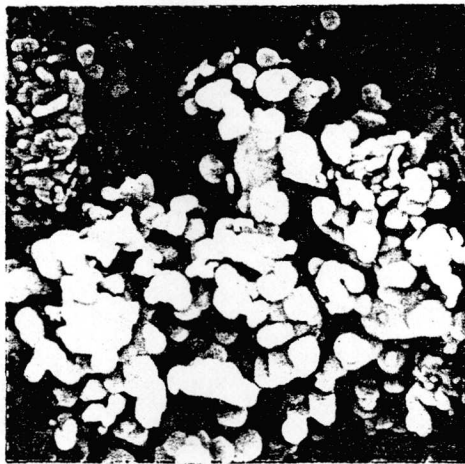


Fig. 49 APC Katalysator nach dreitägigem Sintern bei 750°C
ca. 7000-fach vergrößert.

Nachdem eine solche Probe auf 1250°C erhitzt worden war, zeigten sich Körner mit und ohne Stufen (siehe Fig. 50).

Im folgenden soll diese Stufenbildung näher untersucht werden.

Im Rasterelektronenmikroskop wurde eine lokale Analyse von verschiedenen Körnern mit dem Energie dispersiven Röntgenanalysensystem EDAX durchgeführt (90 - 92). Dabei werden die durch den Primärelektronenstrahl, der auf die gewünschte Präparatstelle lokalisiert wird, ausgelösten Röntgenstrahlen nach ihren Energien aufgetrennt und in einem Vielkanalysator gespeichert. Die Energie der emittierten Röntgenquanten ist proportional der Ordnungszahl eines Elementes. Die für ein Element charakteristischen Energien werden dem Bremsspektrum überlagert. Das während der Analyse entstehende Energiespektrum wird auf einem Bildschirm sichtbar.

Im folgenden wurden Partikel mit und ohne Stufen mit dem EDAX System untersucht. Ein reproduzierbares Analysenresultat ist in Fig. 50 gezeigt. Besonders deutlich sind die beiden Stellen auf welche der Primärelektronenstrahl lokalisiert wurde als Punkte sichtbar. Das Korn ohne Terrassen zeigt neben dem Goldsignal (2.15 keV), (Gold wurde zur Verhinderung der elektrostatischen Aufladung aufgedampft), den L-Peak von Zink (1.03 keV). Das mit Stufen bedeckte Korn zeigt zusätzlich den K_{α} Peak von Magnesium (1.30 keV).

Damit ergibt sich eindeutig, dass das Vorhandensein von Terrassen bei den untersuchten Bedingungen mit der Anwesenheit von Magnesiumoxid gekoppelt ist.

Zur Bestimmung der Verteilung von Magnesiumoxid im Zinkoxidkatalysator wurde ein bei 1250°C gesintertes Katalysatorkorn in Araldit eingebettet. Die Probe wurde anschliessend mit einer 0.25 μm Diamantpaste poliert und alsdann zur Vermeidung einer elektrostatischen Aufladung eine Kohleschicht aufgedampft. Bei konstanten geometrischen Aufnahmebedingungen ist die Elektronenemission (Sekundärelektronen und elastisch gestreute Primärelektronen) einer Fläche umso grösser je höher die Ordnungszahl der sie aufbauenden Elemente ist. In Fig. 51 (A) ist die so erhaltene rasterelektronenmikroskopische Aufnahme gezeigt. Die dunkel erscheinenden Zonen sind magnesiumhaltig, während die helleren Regionen durch Zinkoxid aufgebaut werden. Die mit Araldit ausgefüllten Poren erscheinen schwarz.

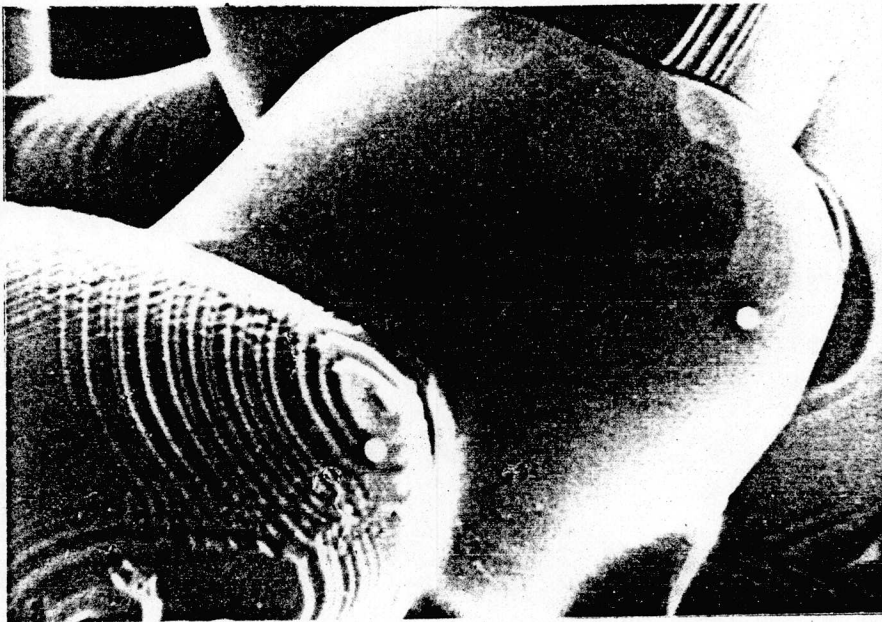
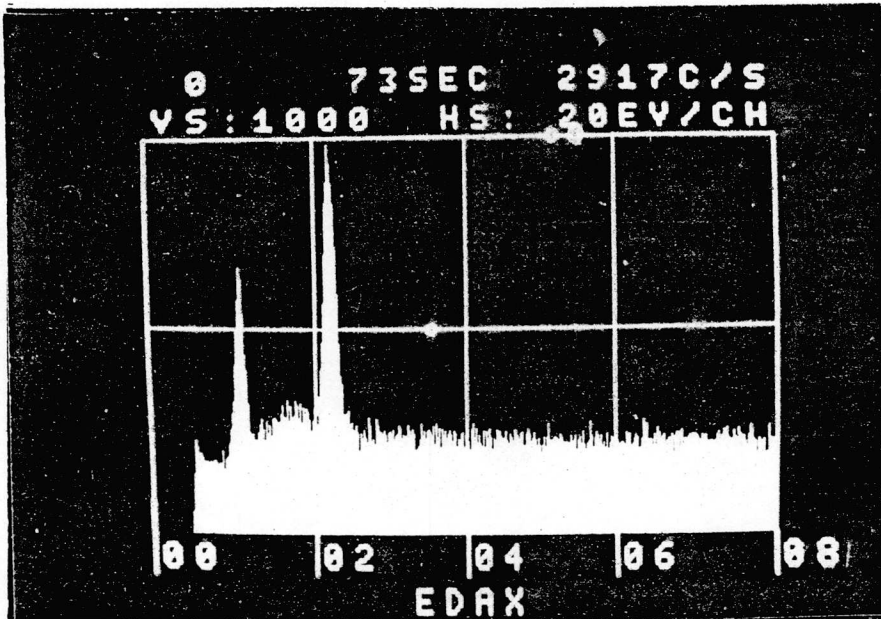
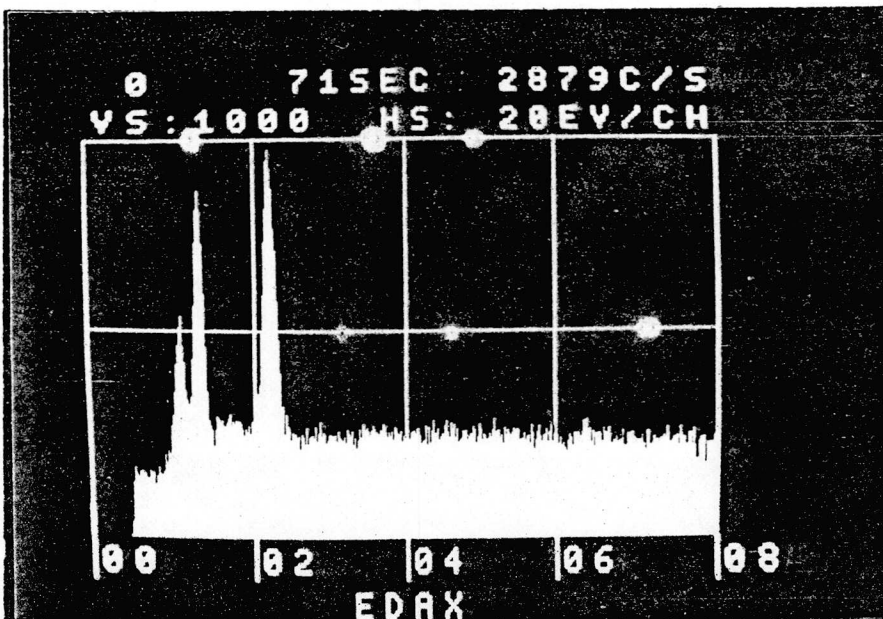


Fig. 50
Partikel
mit und ohne
Stufen

—
2 μm



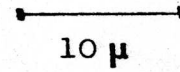
EDAX-
Analyse des
Partikels
ohne Stufen
(Zink, Gold)



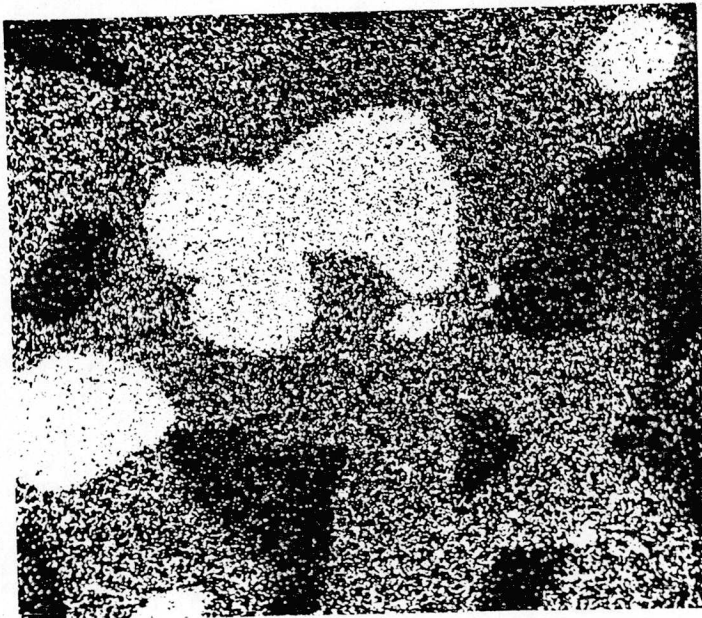
EDAX-
Analyse des
Partikels
mit Stufen
(Zink, Magne-
sium, Gold)



Fig. 51
Rasterelektronen-
mikroskopische
Aufnahmen
ca 2000-fach ver-
grössert

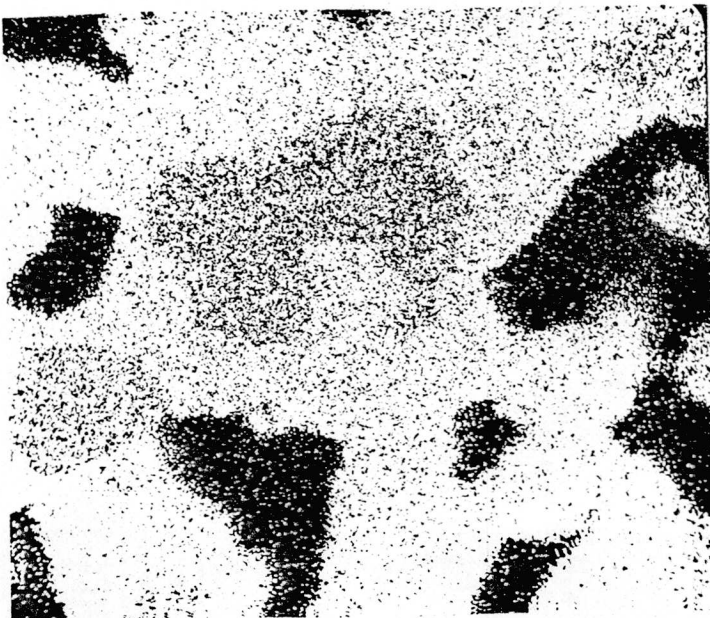


A Elektronenmission



B Röntgenverteilungs-
bild

(Mg-K_α Linie)



C Röntgenverteilungs-
bild

(Zn - L Linie)

Dieselbe Probenstelle wurde bei gleicher Vergrößerung (2000-fach) mit der Magnesium K_{α} -Linie und anschliessend mit der Zink L-Linie abgebildet. Das Röntgenverteilungsbild von Magnesium (B) zeigt scharf abgegrenzte Bezirke, die einen grossen Kontrastunterschied zur Umgebung aufweisen. Dies bedeutet, dass die Probe stark unterschiedliche Magnesiumkonzentrationen besitzt. Im Gegensatz dazu tritt bei der Zinkverteilung (C) nur ein diffuser Kontrast zwischen den scharf abgegrenzten Bezirken auf. Daraus kann man schliessen, dass Konzentrationsunterschiede des Zinks weniger ausgeprägt sind. Auch die EDAX-Analysen der stufenreichen Partikel (Fig. 50) zeigten eine deutliche Zinkkonzentration.

Im Folgenden wird diejenige Schichtdicke der Substanz, aus der die durch den eintreffenden Primärelektronenstrahl erzeugten Röntgenstrahlen emittiert werden, als Informationstiefe bezeichnet. Sie beträgt nach WINTSCH (93) $0.2 - 3 \mu\text{m}$. Die Röntgenanalyse ergibt eine "Summeninformation" der in dieser Schichtdecke vorhandenen Elemente. Die gegenseitige Verteilung der analysierten Elemente im Röntgenemissionsvolumen ist daraus nicht ersichtlich. In Fig. 52 ist schematisch dargestellt, wie verschiedene Strukturen dasselbe Röntgenverteilungsbild ergeben.

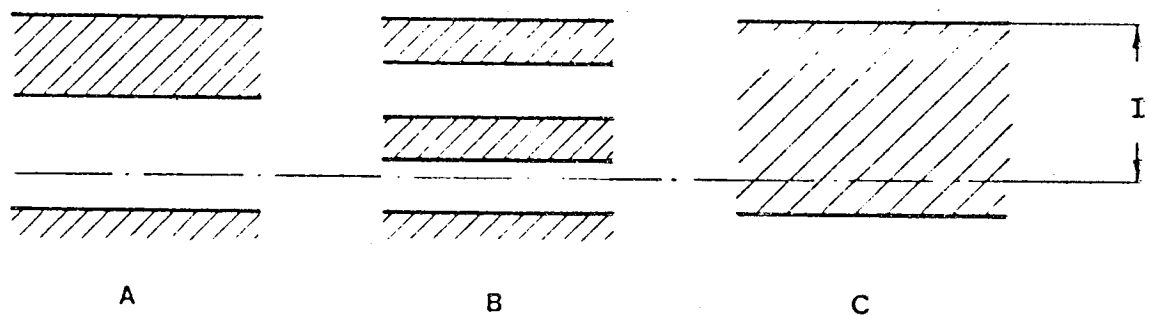


Fig. 52 Schematische Darstellung von zwei Schichtstrukturen bestehend aus reinen MgO bzw. ZnO Bereichen (A, B) und einem Mischkristall der beiden Komponenten die zu denselben Verteilungsbildern führen. (C)
(I = Informationstiefe)

Die erhaltenen Verteilungsbilder lassen sich nun so erklären, dass entweder das Magnesiumoxid in so dünnen Schichten im Zinkoxid vorliegt, dass der zur Röntgenstrahlenemission angeregte Bereich auch reines Zinkoxid enthält, oder dass ein Mischkristall von Magnesiumoxid und Zinkoxid in den magnesiumhaltigen Regionen vorliegt. Die zinkhaltigen Bereiche sind deutlich viel "reiner". Eine kleine darin enthaltene Magnesiumkonzentration kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Bei der Interpretation des Magnesiumverteilungsbildes muss beachtet werden, dass im Verteilungsbild gleichzeitig das im Energiebereich der Magnesium K_{α} -Linie liegende Bremspektrum abgebildet wird.

12.25 Mischkristallbildung zwischen Magnesiumoxid und Zinkoxid

Da speziell die in Fig. 52 A und B gezeigten Schichtstrukturen zur Erklärung der beobachteten Stufen in den Magnesiumoxid enthaltenden Partikel verwendet werden können, soll im vorliegenden Abschnitt untersucht werden, ob im Magnesiumoxid-Zinkoxidkatalysator eine Mischkristallbildung auftritt, wodurch das Modell der Schichtstruktur unwahrscheinlicher würde. Die während drei Tagen verschiedenen Temperaturen ausgesetzten APC Katalysatorproben wurden anschliessend in einer GUINIER- DE WOLFF Kamera geröntgt (Fig. 53). Bei der Betrachtung dieser Aufnahmen fällt auf, dass sich die einzelnen Braggreflexe des Magnesiumoxids mit steigender Behandlungstemperatur nach kleineren Beugungswinkeln (Θ) verschieben, während einige von Zinkoxid sich nur wenig nach grösseren Beugungswinkeln verlagern. Eine Verschiebung der Röntgenreflexe in Richtung kleinerer Θ entsteht durch eine Aufweitung des Kristallgitters. Grössere Θ Werte des gleichen Reflexes sind auf eine Schrumpfung des Gitters zurückzuführen. Die zunehmende Temperatur führt durch das Kristallitwachstum zu schärferen Reflexen.

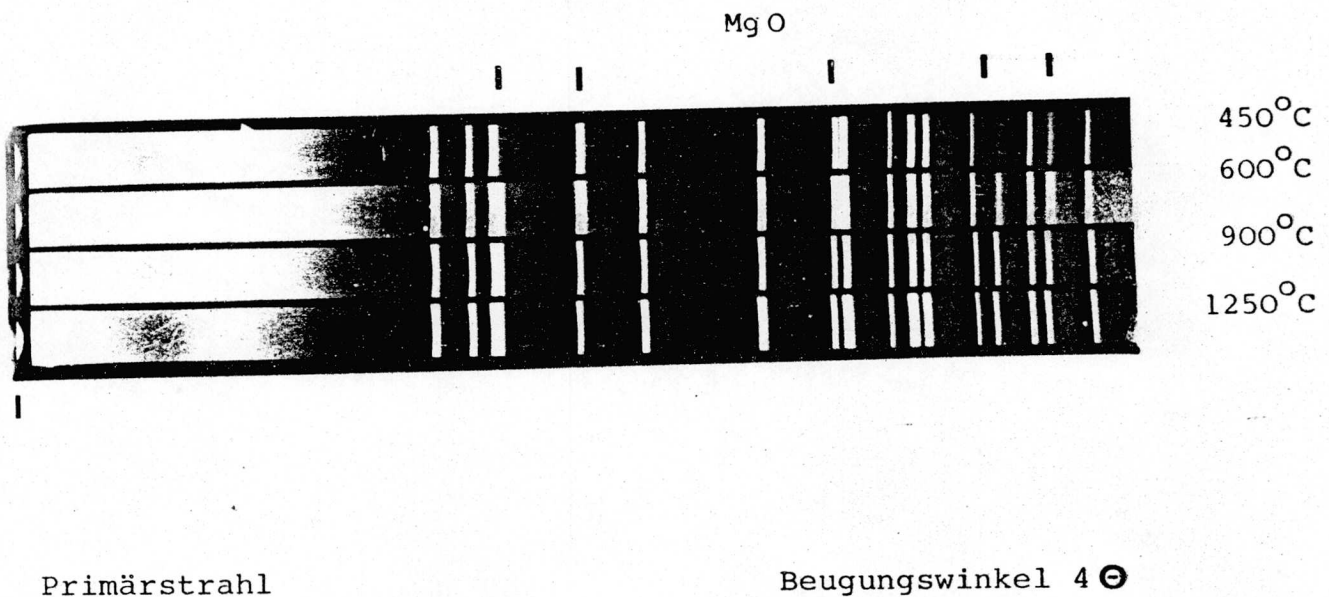


Fig. 53 Guinier de Wolffaufnahme der während drei Tagen bei 450°, 600°, 900° und 1250°C gesinterten APC-Katalysatoren (ohne Siliziumzusatz).

Um quantitativ auswertbare Aufnahmen zu erhalten wurden gesinterte Zinkoxid-Magnesiumoxid-Katalysatoren mit ca. 10% Siliziumpulver gemischt. Auf Grund der genau bekannten Reflexlagen dieser Standardsubstanz wurden alsdann die im "Nonius Guinier Viewer" abgelesenen 2Θ Werte korrigiert.

Aus der für kubische Substanzen herleitbaren Beziehung:

$$d = \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2} \quad 14)$$

folgt unter Verwendung der Braggschen Gleichung $2d \sin \Theta = n \lambda$ direkt die Beziehung

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4} \frac{1}{\sin^2 \Theta} (h^2 + k^2 + l^2)$$

welche die Gitterkonstante a mit den gemessenen d Werten korreliert. (λ = Wellenlänge der verwendeten $\text{Cu}_{k\alpha_1}$ Strahlung, h, k, l = MILLER'sche Indices).

Die aus den kubischen Mischkristallreflexen des Magnesiumoxid-Zinkoxid-Systems berechneten Gitterkonstanten wurden gemittelt und in Fig. 54 aufgetragen.

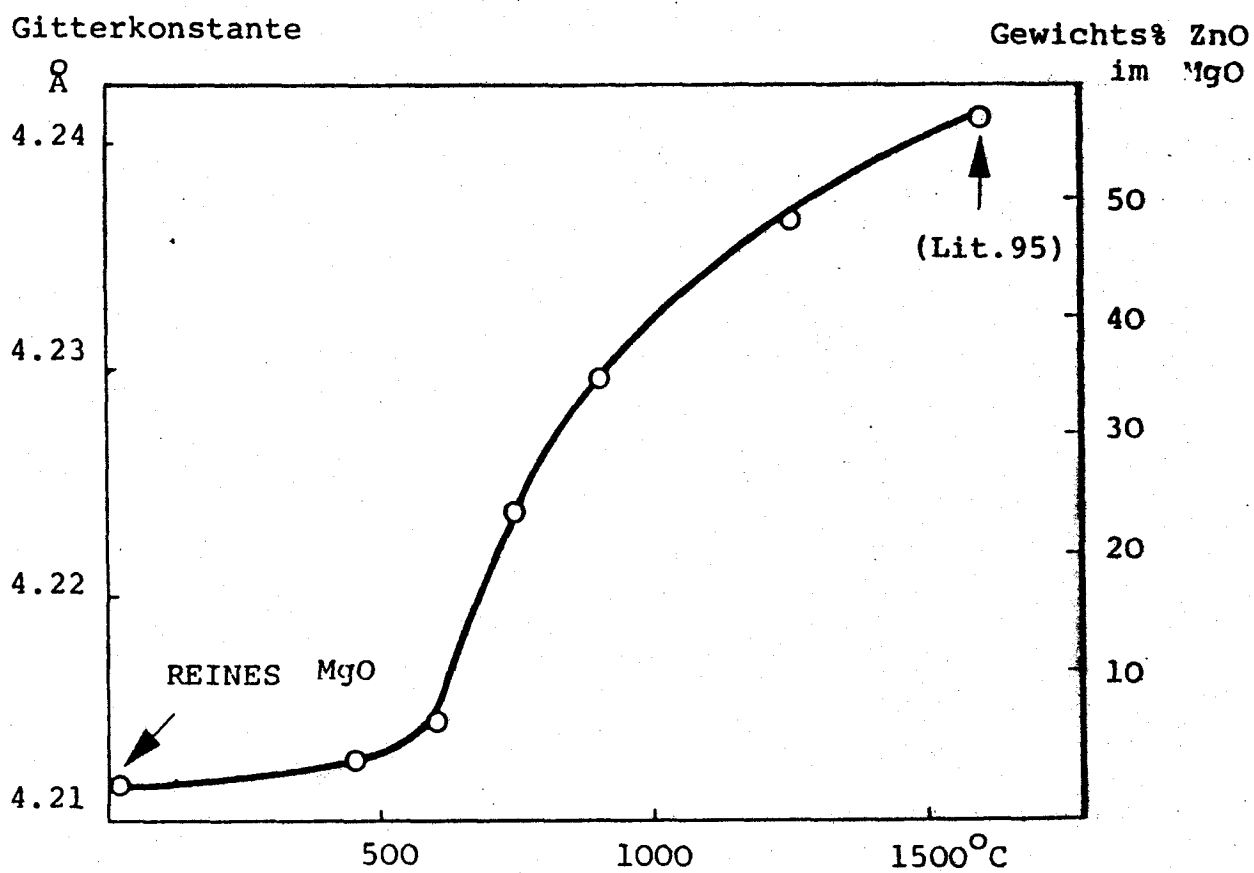


Fig. 54 Verlauf der Gitterkonstanten des "Magnesiumoxids" in Funktion der Sintertemperatur.

Aus den von RIGAMONTI (94) publizierten Gitterkonstanten der Mischkristalle von Magnesiumoxid mit verschiedenem Zinkoxidgehalt geht hervor, dass sich diese linear zur Zinkoxidkonzentration ändern. Die Kenntnis der einerseits von SEGNI (95) bei einer gewichtsmässigen Zusammensetzung von 56% Zinkoxid und 44% Magnesiumoxid ermittelten Gitterkonstanten von $4,2412 \text{ \AA}$ und der Gitterkonstante des reinen MgO von $4,211 \text{ \AA}$ andererseits, erlaubt die Konzentration der Mischkristalle aus den gemessenen Gitterkonstanten zu bestimmen.

Diese wurde in Fig. 54 in Funktion der Behandlungstemperatur aufgetragen. Die Einbaufähigkeit von Zinkoxid ins Magnesiumoxid ist eine Funktion der Temperatur, wobei ab 600°C die Konzentration von Zinkoxid im Magnesiumoxid stark ansteigt. Die von SEGNI (95) publizierte Gitterkonstante eines Mischkristalls bei 1600°C ist ebenfalls in Fig. 54 eingetragen. Aus der Guinier-Aufnahme Fig. 53 ist ersichtlich, dass sich einige Reflexe von Zinkoxid mit zunehmender Behandlungstemperatur nach höheren Beugungswinkeln verlagern, während andere nahezu konstant bleiben. Die aus mit Silizium (Innerer Standard) verdünnten Proben erhaltenen Θ Werte wurden zur Berechnung der Gitterkonstanten des hexagonalen Zinkoxids verwendet. Jene sind in Funktion der Sinter-temperatur in Fig. 55 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die grössten Veränderungen der Gitterkonstanten zwischen 600 und 900°C stattfinden. Anschliessend ist eine Sättigung zu erkennen, d.h. bei einer Temperatursteigerung von 900 auf 1250°C wird nur noch wenig zusätzliches Magnesiumoxid ins Zinkoxid eingelagert. Nach SARVER (96) beträgt die Löslichkeitsgrenze von Magnesiumoxid im Zinkoxid bei 1300°C 1 Gew%.

Der Einbau von Magnesiumoxid ins Zinkoxid erzeugt eine Dehnung der Elementarzelle in Richtung der a Achsen bzw. eine Kontraktion in Richtung der c Achse.

%Abweichung der
Gitterkonstanten
von den ASTM Daten
für reines Zinkoxid.

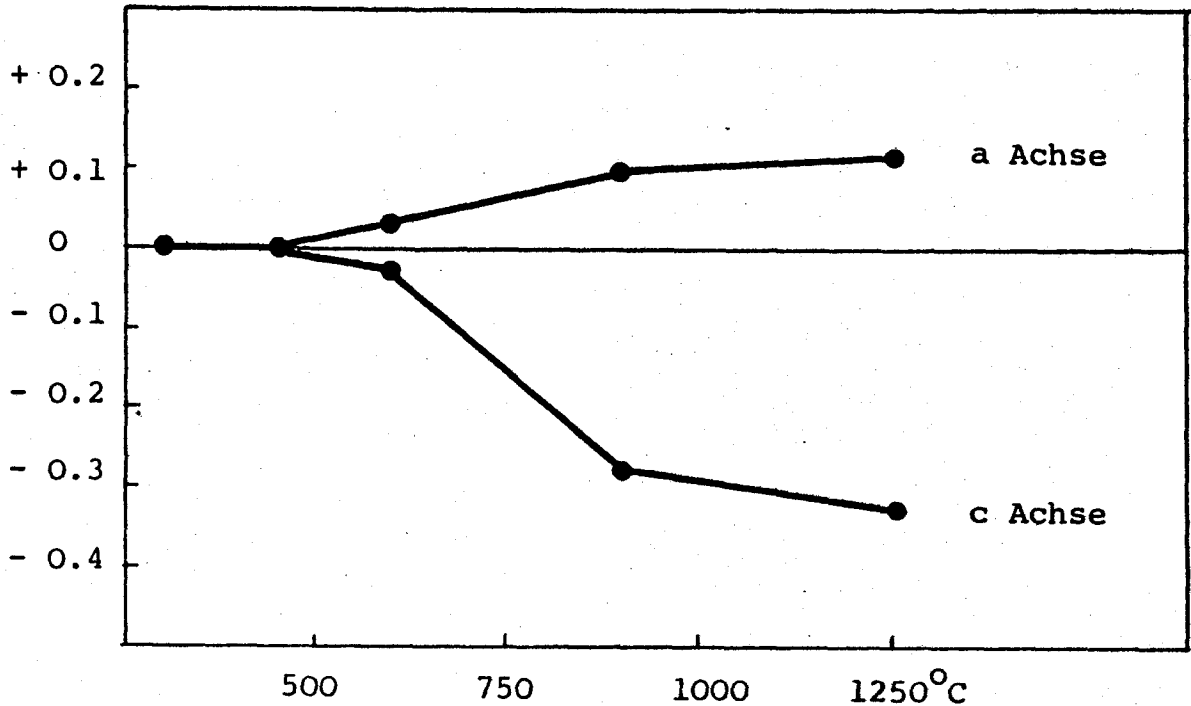


Fig. 55 Verlauf der Gitterkonstanten des "Zinkoxids" in Funktion der Sintertemperatur

Die anfängliche inhomogene Verteilung von Magnesiumhydroxid im APC Zinkoxidkatalysator führt beim Sintern zur Bildung grösserer Magnesiumoxid Zinkoxid-Mischkristallen, so wiesen denn gespaltene Katalysatorkörner nach einer solchen thermischen Behandlung hauptsächlich Bruchstrukturen der zusammengesinterten Kristallite auf. An der Zylinderoberfläche des Katalysatorkorns gelang es hingegen eine Agglomeration solcher Mischkristalle nach dem Sintern bei 1250°C mit dem Rasterelektronenmikroskop aufzunehmen. Besonders schön ist die kubische Symmetrie dieser Stufenanordnung in einem isolierten Magnesiumoxid/Zinkoxid-Mischkristall erkennbar (4 dreizählige und eine vierzählige Symmetrieachse sind dabei sichtbar).



Fig. 56 Agglomeration kubischer Magnesiumoxid-Zinkoxid Mischkristalle ca. 8000-fach vergrößert.

Bei der näheren Betrachtung von Fig. 56 fällt auf, dass diese Stufen die in den senkrecht auf den dreizähligen Achsen stehenden Ebenen vorhanden sind, sich gegenseitig beeinflussen. Bei dieser Wechselwirkung treten interferenzähnliche Erscheinungen auf, die in Abbildung 57 im Anfangsstadium sichtbar sind.



Fig. 57 Interferenzähnliche Wechselwirkungen zwischen den sich treffenden Stufen. ca. 11'000-fach vergrößert.

13. Zinkoxid als Katalysator zur Dehydrierung von Methylcyclohexanol zu Methylcyclohexanon

Nachfolgend wird das katalytische Verhalten verschiedener Zinkoxidkatalysatoren bei der Dehydrierung von Methylcyclohexanol besprochen. Als Testapparatur diente ein Gaschromatograph, in dessen Verdampfer ein Katalysatorkorn eingesetzt wurde. Während die Temperatur des Verdampfers beliebig bis 400°C geregelt werden konnte, blieb die Trennsäulentemperatur, d.h. die Trenncharakteristik der Säule konstant. Bei konstanter Heliumträgergasgeschwindigkeit (60 ml/min) wurden jeweils 0.6 µl Methylcyclohexanol in den über den Katalysator führenden Heliumstrom eingespritzt. Nach erfolgter Umsetzung am Katalysatorzylinder, dessen Temperatur mit einem Thermoelement gemessen werden konnte, gelangten die Reaktionsprodukte in eine CCW-1500 Trennsäule (Polyaethylenglycol auf Teflon) in welcher die Auftrennung bei 120°C erfolgte. Die Analyse wurde mit einem Flammenionisationsdetektor durchgeführt.

Sämtliche Katalysatoren wurden vorerst während einer Stunde auf 400°C erhitzt, anschliessend auf 200°C abkühlen gelassen und schrittweise wieder aufgeheizt. Ein typisches Verhalten eines reinen Zinkoxidkatalysators ist aus Fig. 58 ersichtlich. Daraus geht hervor, dass beim erstmaligen Aufheizen und Abkühlen unterschiedliche Umsätze erhalten wurden. (Einfahren des Katalysators) Bei einer erneuten Temperatursteigerung/senkung, wie auch bei den weiter durchgeführten Versuchsreihen ergaben sich keine Temperatur-Umsatzänderungen mehr. Ein nach derselben Methode untersuchter BASF Zinkoxidkatalysator zeigte schon zu Beginn ein stabiles Verhalten, wurde doch ein viel weniger ausgeprägter Umsatzrückgang registriert (Fig. 59).

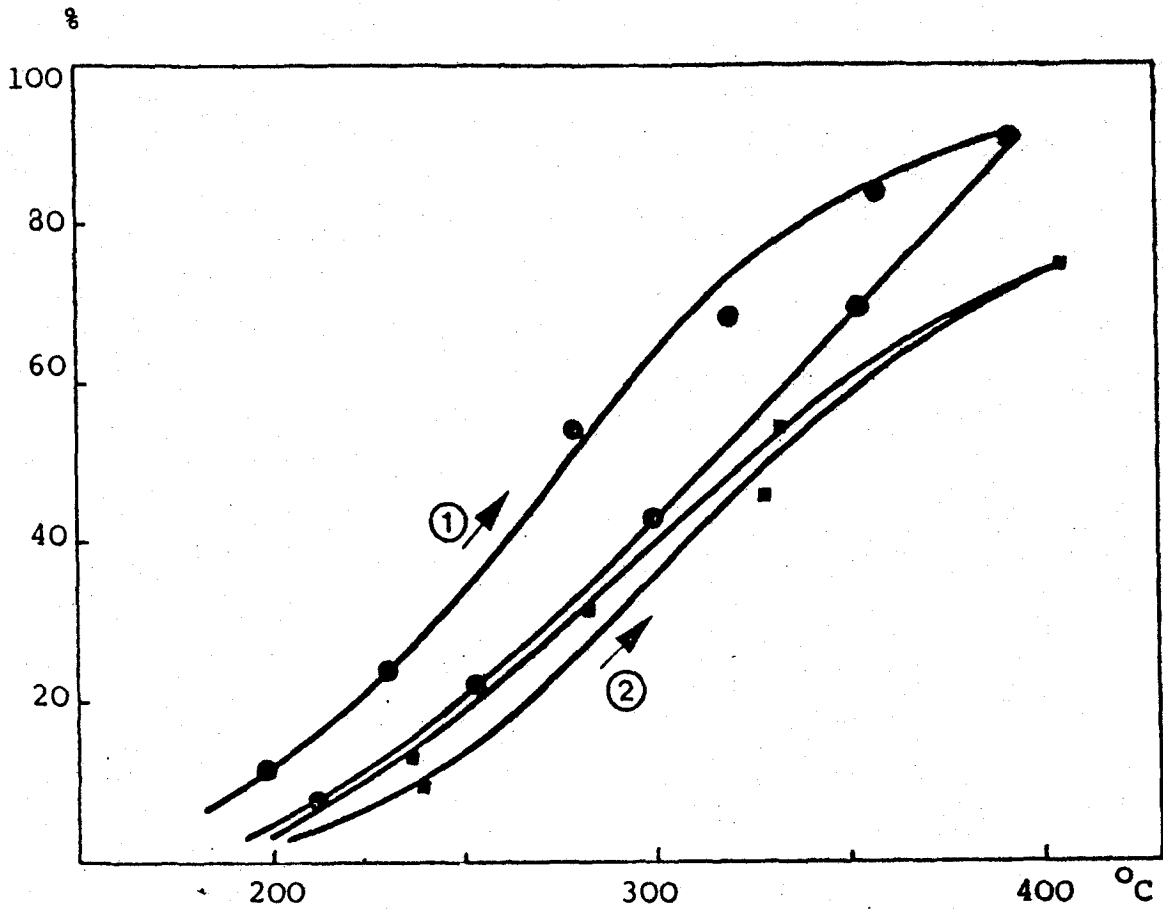


Fig. 58 Temperatur-Umsatz Verhalten von reinem Zinkoxid
 1 erstes Aufheizen und Abkühlen 2 weitere Versuche

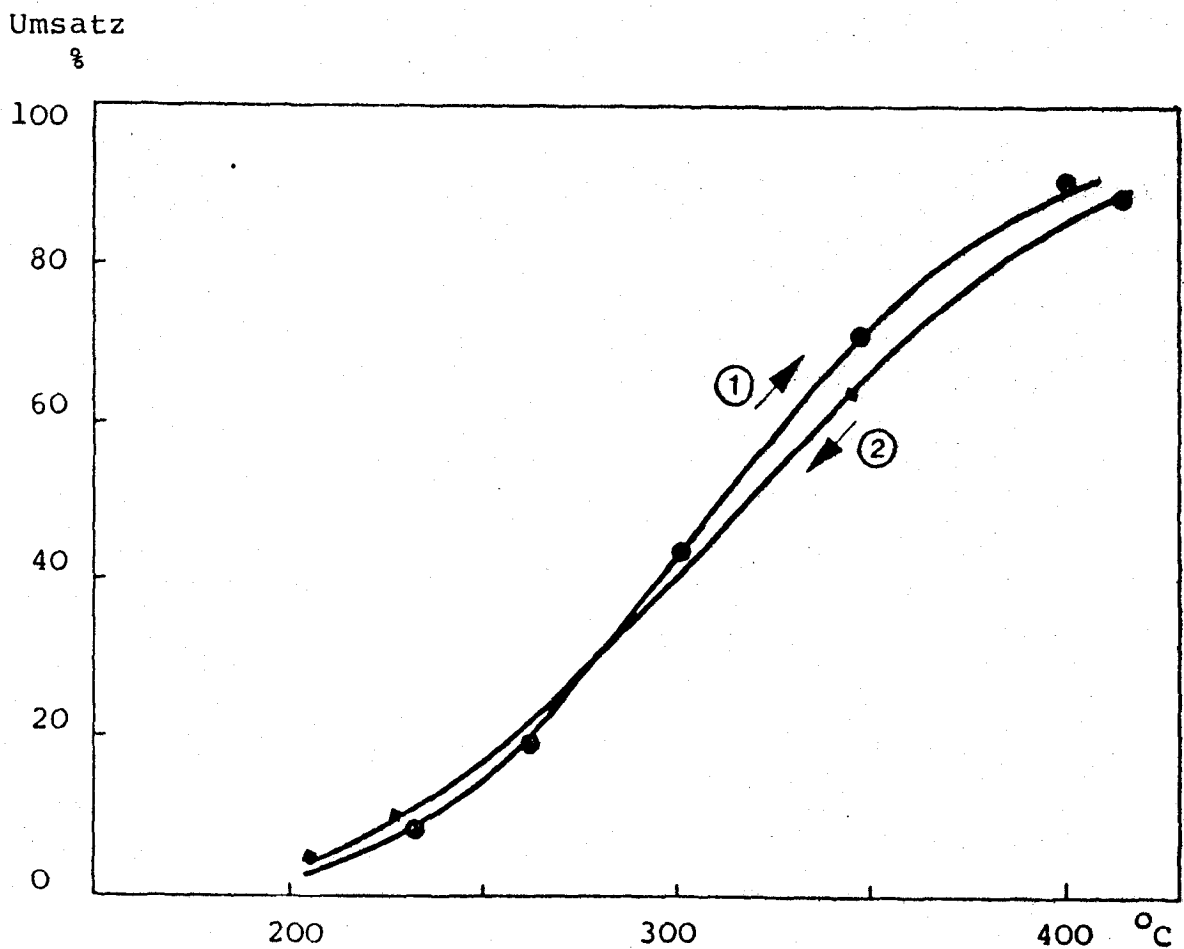


Fig. 59 Temperatur-Umsatz Verhalten eines BASF Zinkoxidkatalysators

Es stellte sich nun die Frage, durch was diese anfängliche Desaktivierung hervorgerufen wird. Beim Auswechseln der Proben fiel auf, dass sich die gebrauchten Katalysatoren dunkel gefärbt hatten. Eine Augeranalyse des verkohlten Katalysators zeigte neben der starken Zunahme des Kohlenstoffsignals keine zusätzliche Änderung der elementaren Zusammensetzung.

Da im weiteren ein Sintern der Oberfläche während der Reaktion durch die jeweilige thermische Formierung bei 400°C ausgeschlossen werden konnte, muss die anfängliche Desaktivierung der Ablagerung schwerflüchtiger Dehydrierungsnebenprodukte zugeschrieben werden.

Falls keine Stofftransportphänomene die chemische Reaktion limitieren, d.h. die gesamte innere Oberfläche des Katalysators am Reaktionsgeschehen teilnimmt müsste im vorliegenden Fall die innere Oberfläche während der Umsetzung gleichmässig mit kohlenstoffreichen Verbindungen überzogen werden.

Wird andererseits die Reaktion durch Porendiffusion gehemmt, so bildet sich ein Konzentrationsgradient im Katalysatorkorn aus, wodurch im Extremfall nur der Katalysatormantel verkohlt. Mit zunehmender Reaktionszeit vergrössert sich diese Zone, indem die Verkohlungsfront in das Katalysatorinnere vorstösst.

Fig. 60 zeigt die Spaltflächen eines frischen und eines nur kurzfristig für die Dehydrierung verwendeten Katalysatorzylinders aus reinem Zinkoxid. Es ist deutlich erkennbar, dass der gebrauchte Katalysator im Innern noch nicht mit Kohle überzogen ist. Dies deutet auf eine stofftransportlimitierte Verkohlungsreaktion hin. In der Folge wurde die Verkohlungsgeschwindigkeit bei der Dehydrierung des Methylcyclohexanols in einem Reaktor an ca 30 Katalysatorkörnern konstanter Geometrie untersucht. Zu diesem Zwecke wurde eine Methylcyclohexanoldosierung von 5.1 Nlt Dampf/h bei einer Stickstoffdosierung 4.5l Nlt/h gewählt. Die Reaktionstemperatur betrug 350°C . Der mittlere Kohlenstoffgehalt der Katalysatoren ergab sich aus der Mikroanalyse der einzelnen Katalysatorkörner nachdem diese pulverisiert worden waren. Das Resultat die-

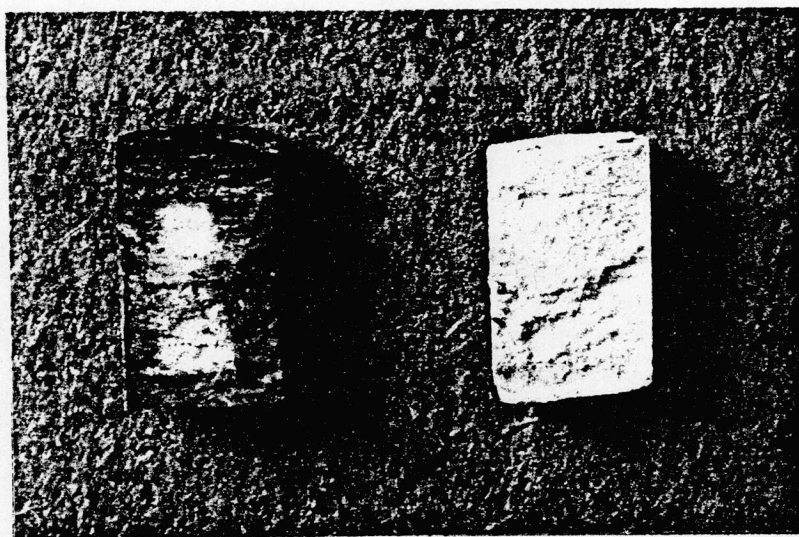


Fig. 60 Spaltflächen eines gebrauchten und eines nichtgebrauchten reinen Zinkoxidkatalysators

Abmessung der Katalysatorzylinder: $h = 7 \text{ mm}$, $d = 4 \text{ mm}$
Gewicht = 180 mg

ser Messreihe ist in Fig. 61 dargestellt. Wie daraus hervorgeht ist die Kohlenstoffzunahme des reinen Zinkoxids und des Zinkoxids-BASF etwa gleichgross. Der Unterschied besteht aber darin, dass der BASF-Katalysator schon vor Beginn der Versuche einen Kohlenstoffgehalt von 0.4 Gew% aufwies (Vgl auch AUGER Analysen

Fig. 41 und Fig. 42). Es wird daher vermutet, dass der anfängliche Kohlenstoffgehalt dieses Katalysators stabilisierend auf seine Aktivität wirkt. Der reine Zinkoxidkatalysator wies denn auch beim erstmaligen Aufheizen verglichen zum BASF Katalysator eine höhere Aktivität auf. Der APC Zinkoxidkatalysator zeigte die stärkste Verkohlung und wies zugleich die grösste Streuung der Messpunkte auf. Dieser Katalysator hatte einen anfänglichen Kohlenstoffgehalt von 0.6 Gew%.

Gew% Kohlenstoff

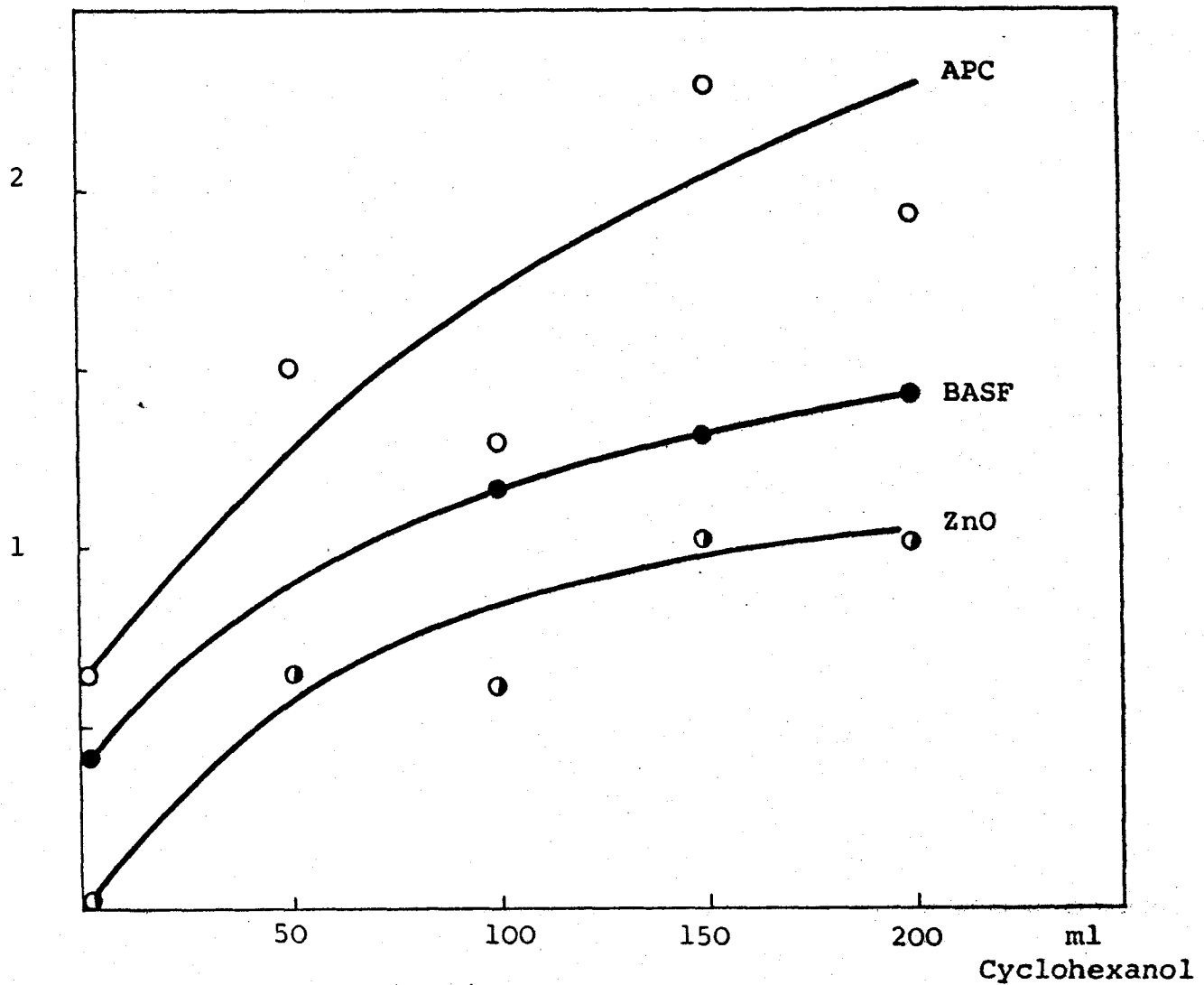


Fig. 61 Verkohlungskurven verschiedener Zinkoxidkatalysatoren in Funktion der zudosierten Methylcyclohexanolvmenge
 ● reines Zinkoxid ● BASF Zinkoxid ○ APC Zinkoxid

Bei einer Katalysatordeaktivierung durch Verkohlung kann es, vorausgesetzt das "Gift" wird stark adsorbiert, zu einer sogenannten Porenmundvergiftung und damit zum Verstopfen der Poreneingänge mit den feinsten Oeffnungen kommen. Um dies zu überprüfen wurde die integrale Porenradienverteilung von Katalysator-Proben (reines Zinkoxid) vor und nach der Reaktion ermittelt (Fig. 62). Wie daraus hervorgeht, tritt praktisch keine Verschiebung der Porenradienverteilung auf. Die im Area-meter ermittelte spezifische Oberfläche von $19 \text{ m}^2/\text{g}$ blieb ebenfalls konstant. Daraus kann geschlossen werden, dass die Verkohlung im vorliegenden Fall den Stofftransport nicht derart beeinflussen kann, dass daraus der starke Aktivitätsabfall erklärbar wäre. Es wurde daher untersucht, wieweit sich die elektronischen Eigenschaften der Katalysatoroberfläche durch eine Kohlebedeckung verändern.

% Porenvolumen

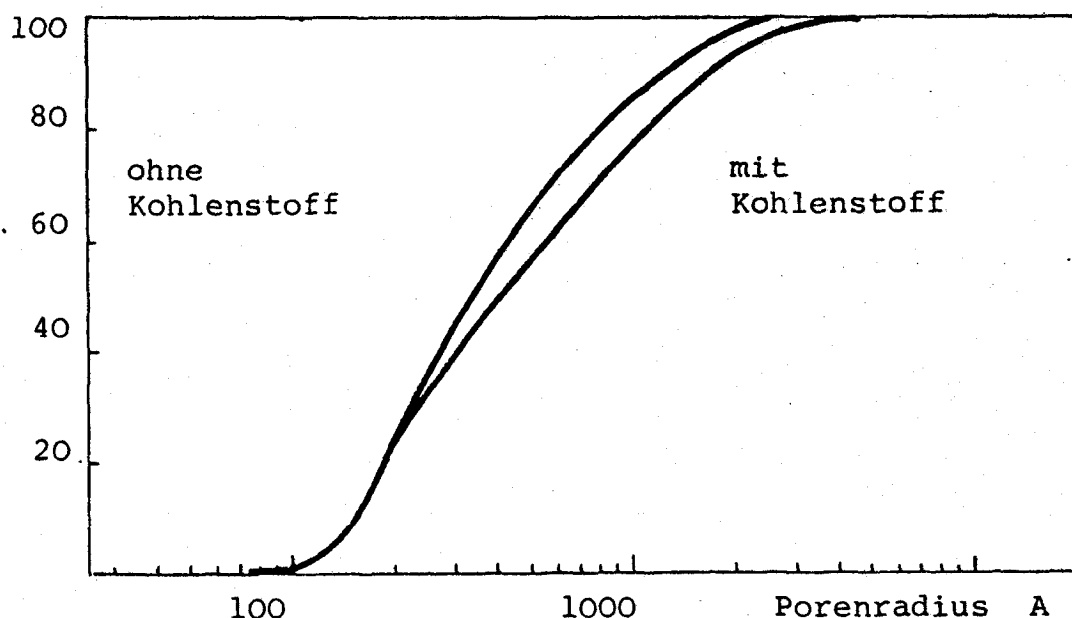


Fig. 62 Integrale Porenradienverteilung von reinen Zinkoxidkatalysatoren vor und nach der Verkohlung bei 350°C (gebrauchter Kat. C-Gehalt: 1.0 Gew %).

14. Untersuchung der Zinkoxidkatalysatoren mittels Photoelektronen-Emissionsmikroskop

Im Photoelektronenemissionsmikroskop (PEEM) Metioskop KE 3 der Firma BALZERS wurden die elektronischen Veränderungen der Oberflächen von Zinkoxidkatalysatoren durch vergleichende Messungen der photoelektrischen Elektronenaustrittsarbeit gebrauchter und frischer Katalysatoren untersucht.

Im PEEM werden gebündelte UV-Strahlen ($2968 \pm 100\text{\AA}$) auf das Objekt gerichtet. Die durch den Photoeffekt ausgelösten Elektronen werden durch ein elektrisches Feld zwischen Objektoberfläche und Anodenblende beschleunigt und gelangen in ein dreistufiges elektromagnetisches Elektronenmikroskop. Das vergrösserte Emissionsbild wird auch dem Leuchtschirm sichtbar oder kann auf einer Photoplatte festgehalten werden. Als Richtwert für die Informationstiefe bei einem PEEM Bild nimmt WEGMANN einen Wert von 100\AA an. Eine ausführliche Beschreibung des Gerätes mit zahlreichen Anwendungsbeispielen gibt WEGMANN (97, 98).

Es gilt folgendes: Das Elektronenemissionsbild der Probenoberfläche ist umso heller, je kleiner deren photoelektrische Elektronenaustrittsarbeit ist. Mit dem Metioskop KE3 war es nicht möglich, absolute Messungen durchzuführen, da die Grautöne der Elektronenemissionsbilder auch von den Beobachtungsbedingungen und den Belichtungszeiten sowie den Entwicklungsbedingungen der Photoplatten abhängig waren. Aus diesem Grunde wurde ein Vergleich der Katalysatoren unter identischen Aufnahmebedingungen (Simultanaufnahme) durchgeführt. Es geschah dies wie folgt: Der zylindrische Präparatehalter wurde durch eine Aluminiumfolie längs der Zylinderachse in zwei Kammern unterteilt und die eine Kammer mit der feinpulverisierten "verkohlten" Katalysatorprobe zu einem Viertel gefüllt und das lockere Pulver alsdann gegen eine plane Oberfläche leicht angepresst. Anschliessend konnte die noch leere zweite Kammer mit dem frischen Katalysator auf dieselbe Weise gefüllt und die Trennwand entfernt werden. Bevor die Tablette als Ganzes in dem als Matrize dienenden Präparatehalter mit einem Stempel gegen eine polierte Unterlage gepresst wurde, musste noch der unter-

schiedliche Füllgrad der beiden ursprünglichen Kammern ausgeglichen werden, damit beide Hälften unter identischen Bedingungen gepresst werden konnten. Solchermassen präparierte Pulverpresslinge wurden alsdann bei 300°C untersucht. Diese Temperatur wurde gewählt, weil sich die Proben bei Raumtemperatur infolge zu geringer elektrischer Leitfähigkeiten elektrostatisch aufluden. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein an die Tablettenrückseite angepresstes Thermoelement. Die höhere Untersuchungstemperatur führte jedoch zu einer stärkeren Entgasung der Zinkoxidtablette, was zu Funkenüberschlägen im PEEM führte. Dadurch wurde die Probenoberfläche zerstört. Um dies zu vermeiden wurden die Proben zuerst ohne angelegtes elektrisches Feld auf 350°C erhitzt und während ca. einer Stunde entgast.

Eine zusätzliche Schwierigkeit ergab sich durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Pulverpresslings und der Metallmatrize, was bewirkte, dass die Tablette beim Erwärmen aus dem Präparatehalter herausfiel. Durch Drehen eines Gewindes in die Matrize konnte auch dieses Problem gehört werden.

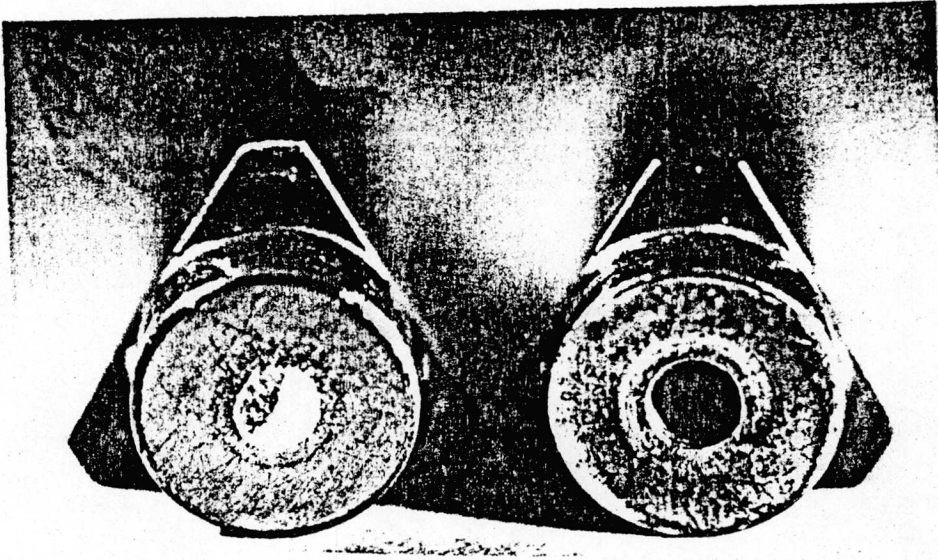


Fig. 63 Im Präparatehalter ist links der verkohlte und rechts der reine Zinkoxidkatalysator zu erkennen.

Im leeren Präparatehalter ist das Gewinde sichtbar.
(3-fach vergrössert)

ZnO + 1.5% C

reines ZnO



Fig. 64 Simultanes Photoelektronenemissionsbild eines gebrauchten (links) und eines frischen Zinkoxidkatalysators (rechts)
(300 fach vergrössert)

ZnO-BASF + 1.4% C

ZnO-BASF + 0.4% C

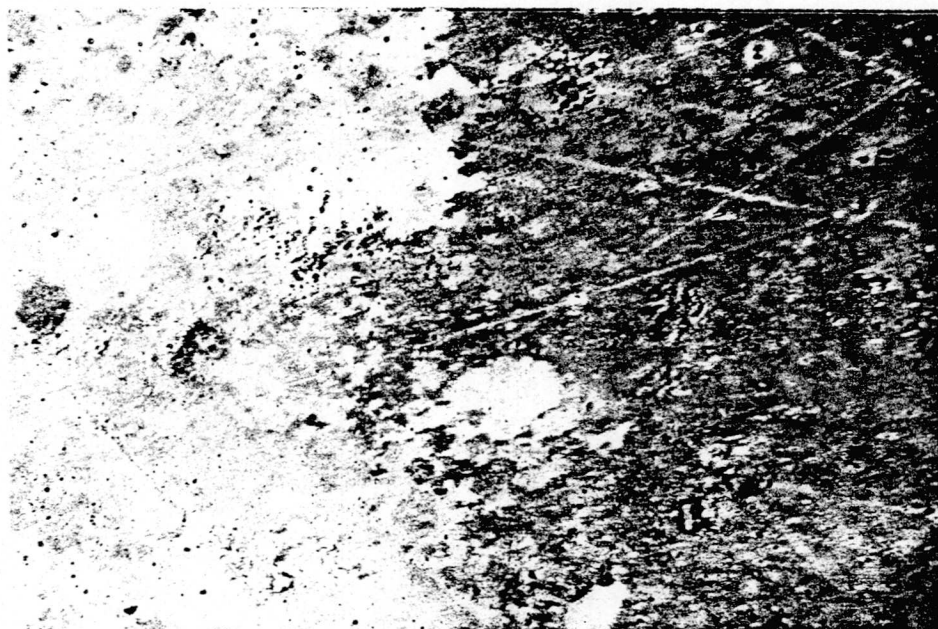


Fig. 65 Simultanes Photoelektronenemissionsbild eines gebrauchten und eines ungebrauchten BASF Zinkoxidkatalysators
(300 fach vergrössert)

Dieses Vorgehen ermöglichte erstmals die Untersuchung von pulverförmigen Substanzen im PEEM. Die erhaltenen Resultate sind reproduzierbar.

Fig. 64 zeigt bei 300-facher Vergrößerung ein typisches Photoelektronenemissionsbild derart präparierter Katalysatorproben.

Wie daraus hervorgeht, ist ein starker Kontrast zwischen der reinen Zinkoxidprobe und derjenigen die mit Kohlenstoff belegt wurde vorhanden. Die dunkle Region entspricht dabei dem reinen Zinkoxid. Die Bedeckung dieses Zinkoxids mit Crackprodukten erniedrigt die Elektronenaustrittsarbeit derart, dass das Photoelektronenemissionsbild weiss erscheint. Der mittlere Kohlenstoffgehalt der Probe betrug 1.5 Gew%.

Bei gleicher Vergrößerung ist in Fig. 65 eine Simultanaufnahme von gebrauchtem und frischem Zinkoxid-BASF gezeigt. Der mittlere Kohlenstoffgehalt des gebrauchten Katalysators betrug 1.4 Gew% während der ungebrauchte Katalysator bereits einen Kohlenstoffgehalt von 0.4 Gew% aufwies. Die Betrachtung dieser Aufnahme zeigt einen sehr viel schwächer ausgebildeten Kontrast. Wiederum ist die Elektronenaustrittsarbeit des mit Crackprodukten belegten Katalysators kleiner als diejenige des ursprünglichen Katalysators, wodurch diese Region im Emissionsbild heller erscheint.

Fig. 66 stellt ein 2000-fach vergrössertes Photoelektronenemissionsbild desselben Systems wie in Fig. 64 dar. Dabei zeigen sich im gebrauchten reinen Zinkoxid unterschiedliche Grautöne, die eine Funktion des Kohlenstoffbedeckungsgrades sind. Hieraus kann abgeleitet werden, dass die Kohlenstoffablagerung im pulverisierten Katalysatorkorn nicht homogen verteilt ist. Dies steht in Uebereinstimmung mit Untersuchungen von FCNTANA, DECOSTERD und WEGMANN (99) nach denen unterschiedliche Konzentrationen von Kohlenwasserstoffpolymerisat an einer Siliziumoberfläche ebenfalls verschiedene Grautöne im PEEM ergeben. Da die photoelektrische Austrittsarbeit des Siliziums grösser als diejenige der mit Kohlenwasserstoffpolymerisaten belegten Oberfläche ist wird dort die Photoelektronenmission durch die zunehmende Belegung der Oberfläche mit solchen Produkten verkleinert.

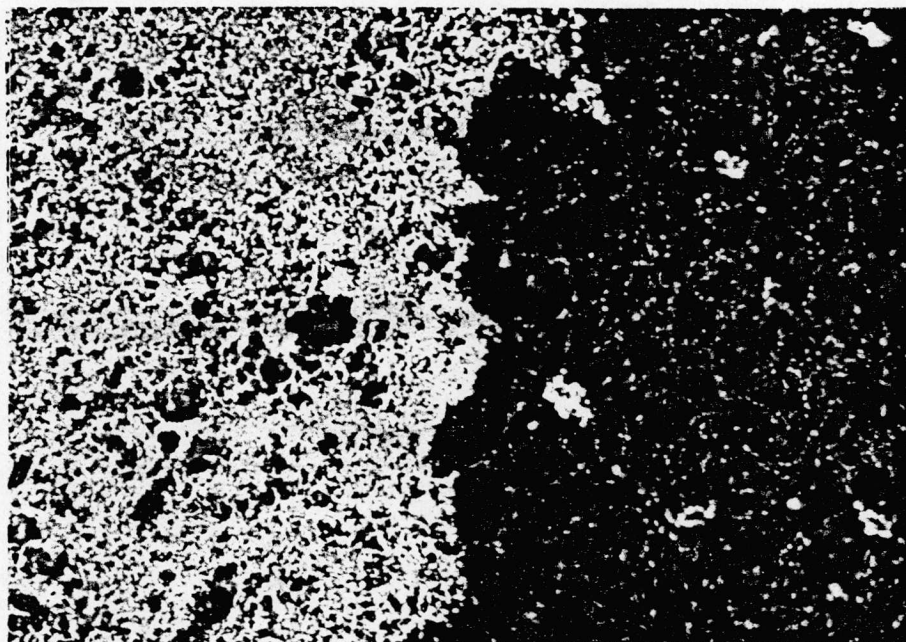


Fig. 66 2000-fach vergrösserte Simultanaufnahme von reinem (rechts) und verkohlten (links) Zinkoxid (Gleiches System wie Fig. 64)

Aus den gezeigten Photoelektronenemissionsbildern geht hervor, dass eine Belegung einer reinen Zinkoxidoberfläche durch Crackprodukte eine drastische Änderung der Elektronenaustrittsarbeit bewirkt. Der anfänglich kohlenstoffhaltige Katalysator weist eine viel kleinere Austrittsänderung auf. Es wird daher vermutet, dass ein direkter Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und katalytischer Aktivität besteht, d.h. eine grosse katalytische Aktivitätsänderung verläuft dabei parallel zu einer grossen Elektronenaustrittsänderung.

Wie bereits erwähnt beruhen die bis dahin beobachteten Vergiftungserscheinungen der Zinkoxidkatalysatoren ausschliesslich auf der Verkohlung der Oberfläche. Die eventuellen, durch reine Temperatureinwirkung entstehenden Aktivitätsänderungen, wurden dadurch eliminiert, dass die betrachteten Katalysatoren vorgängig alle bei der höchsten Reaktionstemperatur formiert worden waren.

15. Thermische Desaktivierung von Zinkoxid

Die thermische Behandlung von Zinkoxid führt einerseits zur Abnahme der inneren Oberfläche des Katalysators infolge Kristallitwachstums, gleichzeitig werden geordnetere kristalline Bereiche ausgebildet, indem die Zahl der Gitterbaufehler zurückgeht. GRAUE und KOEPPEN (100) zeigten mit Hilfe der Emaniermethode, dass die katalytische Aktivität proportional der Gesamtoberfläche eines Zinkoxidkatalysators verläuft, wobei das Erhitzen von Zinkoxid zu einer Verkleinerung der wirksamen Oberflächen führt. Zur selben Schlussfolgerung gelangten SCHLEEDE, RICHTER und SCHMIDT (101) sowie SILLER (102). FROST, IVANNIROV, SHAPIRO und ZOLOTOV (103) fanden, dass die katalytisch aktiven Zentren des Zinkoxids an Unregelmässigkeiten des Kristallgitters auftreten. Ebenso zeigten FRICKE und MEYRING (104), dass die katalytische Aktivität des Zinkoxids im wesentlichen auf Gitterstörungen beruht. Nach HUETTIG und GOERK (105) liegt die Ursache der individuellen katalytischen Eigenart der aus verschiedenen Ausgangsprodukten erzeugten Zinkoxide in der Eigenart ihrer Gitterbaufehler und ihres molekularen Porensystems. Wie diese Autoren feststellten, erfolgt ein Aktivitätsrückgang beim Erwärmen dieser Oxide infolge der Verminderung der Gitterunregelmässigkeiten.

Im Gegensatz hierzu fanden TAKAHASHI und TSUTSUMI (106) bei von Zinkoxid katalysierten Flüssigphasenreaktionen, dass die katalytische Aktivität mit zunehmender Gitterverzerrung des Zinkoxids abnahm.

Nach SCHWAB und SCHWAB-AGALLIDIS (107) findet mit zunehmender thermischer Behandlung eine Selektivitätsänderung bezüglich der Dehydrierung bzw. Dehydratisierung von Alkoholen statt, indem die Temperaturbehandlung hauptsächlich ein Rückgang der Dehydratisierung bewirkt. Um den thermischen Einfluss auf die katalytische Dehydrierungsaktivität des Zinkoxids festzustellen, wurden in einer ersten Phase Zinkoxidzylinder ($d = 4$ mm, $H = 7$ mm, $G = 180$ mg) hergestellt und während je drei Tagen bei 450, 600, 750 und 900°C getempert. Die sich durch das Kristallitwachstum ergebenden Verän-

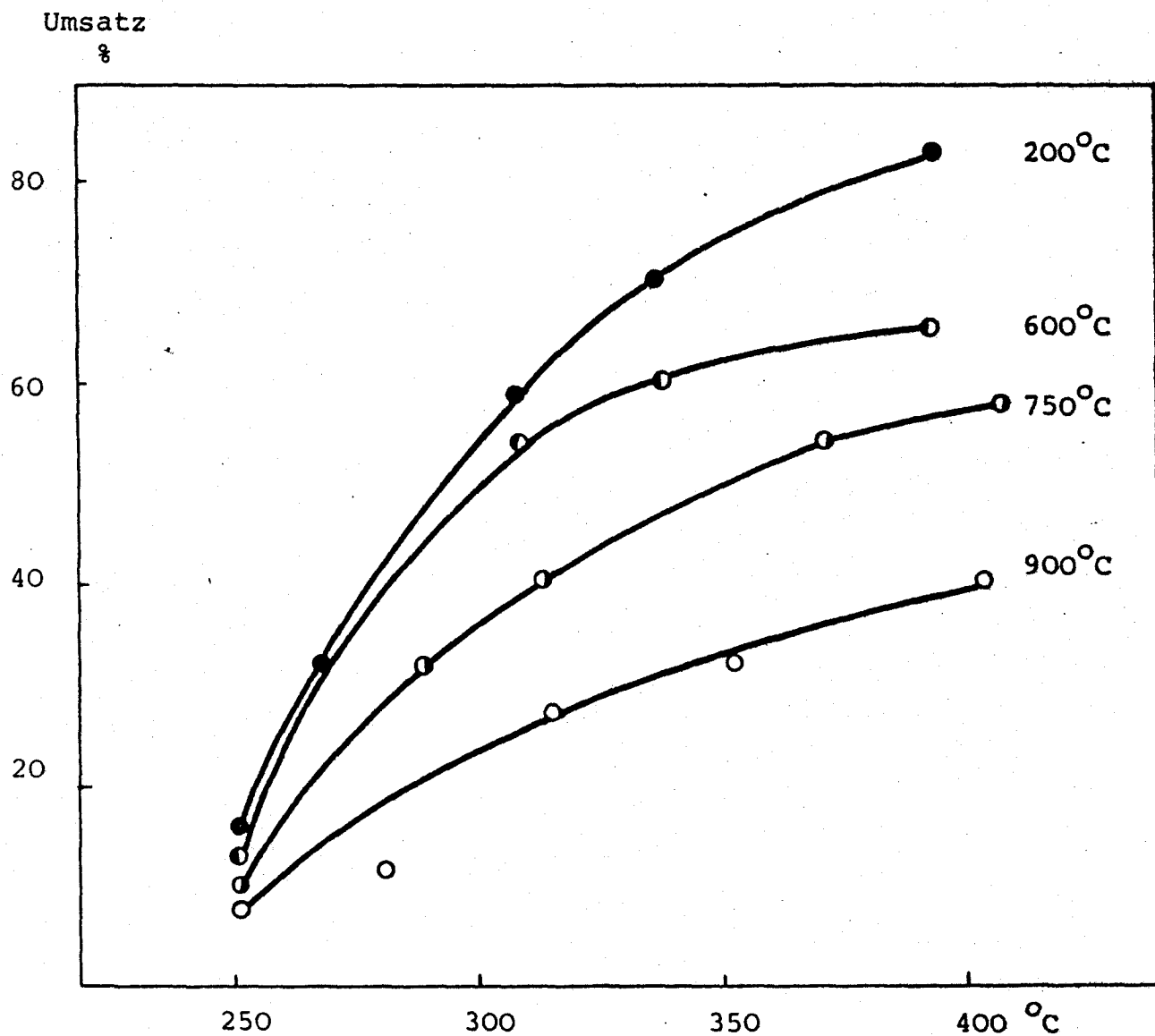


Fig. 67 Umsatz in Funktion der Reaktionstemperatur bei verschiedenen Vorbehandlungstemperatur

Ausgangsmaterial: reines Zinkoxid, Zylinder $d = 4 \text{ mm}$, $h = 7 \text{ mm}$
Gewicht = 180 mg

derungen der spezifischen Oberfläche und der Porenradienverteilung sind aus der Tabelle 1 bzw. der Fig. 35 ersichtlich. In einer zweiten Phase wurden diese verschiedenen präparierten Katalysatoren im Gaschromatographen getestet. Dabei wurden die Zylinder jeweils eine Stunde bei 400°C formiert und nach Abkühlen auf 200°C wieder schrittweise aufgeheizt. Bei jeweils konstanter Temperatur wurden pro Messpunkt zwei bis drei Methylcyclohexanoleinspritzungen vorgenommen. Dadurch herrschten für sämtliche Katalysatoren dieselben Reaktionsverhältnisse. Der hierbei erzielte Methylcyclohexanolumsatz ist in Fig. 67 dargestellt. Daraus geht hervor, dass die auf die Gewichtseinheit von Zinkoxid bezogene katalytische Aktivität durch die thermische Behandlung stark reduziert wird. Ob aus diesen Werten direkt unter der Verwendung der gemessenen spezifischen Oberflächen auf die katalytische Aktivität pro Flächeneinheit geschlossen werden darf, musste im Folgenden noch untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden zwei Zylinder mit je 90 bzw. 180 mg Zinkoxid mit gleichen Dimensionen ($d = 4\text{ mm}$, $h = 7\text{ mm}$) hergestellt. Dies bedeutet, dass der zweite Katalysatorzylinder die doppelte innere Oberfläche aufweisen muss. Falls bei der Reaktion die gesamte innere Oberfläche ausgenutzt wird (kein Porendiffusionseinfluss) sollte der Umsatz pro Flächeneinheit vorausgesetzt, dass die Gleichgewichtskonzentration noch nicht erreicht worden ist, konstant bleiben. Das Experiment zeigt jedoch, dass obwohl das von LUSTENBERGER (108) berechnete Gleichgewicht der nichtvolumenkonstanten Reaktion noch nicht erreicht wurde der Umsatz bezogen auf das Katalysatorkorn konstant blieb (Fig. 68). Dieser Versuch weist wiederum darauf hin, dass der Katalysatorausnutzungsgrad nicht gleich eins sein kann. Auf den vorliegenden Fall angewandt bedeutet dies, dass es nicht gelang die Aktivitätsänderung pro Oberflächeneinheit in Funktion der Sintertemperatur zu erfassen. Damit kann auch nicht entschieden werden wie weit Gitterstörungenänderungen die durch die Oberflächenverkleinerung bedingte Aktivitätsabnahme überlagern. Wie gezeigt werden konnte ist die Desaktivierung von Zinkoxidkatalysatoren auf eine Ablagerung kohlenstoffreicher Verbindungen zurückzuführen. Durch Abbrennen der bei der Dehydrierung erzeugten Crackprodukte

Umsatz
%

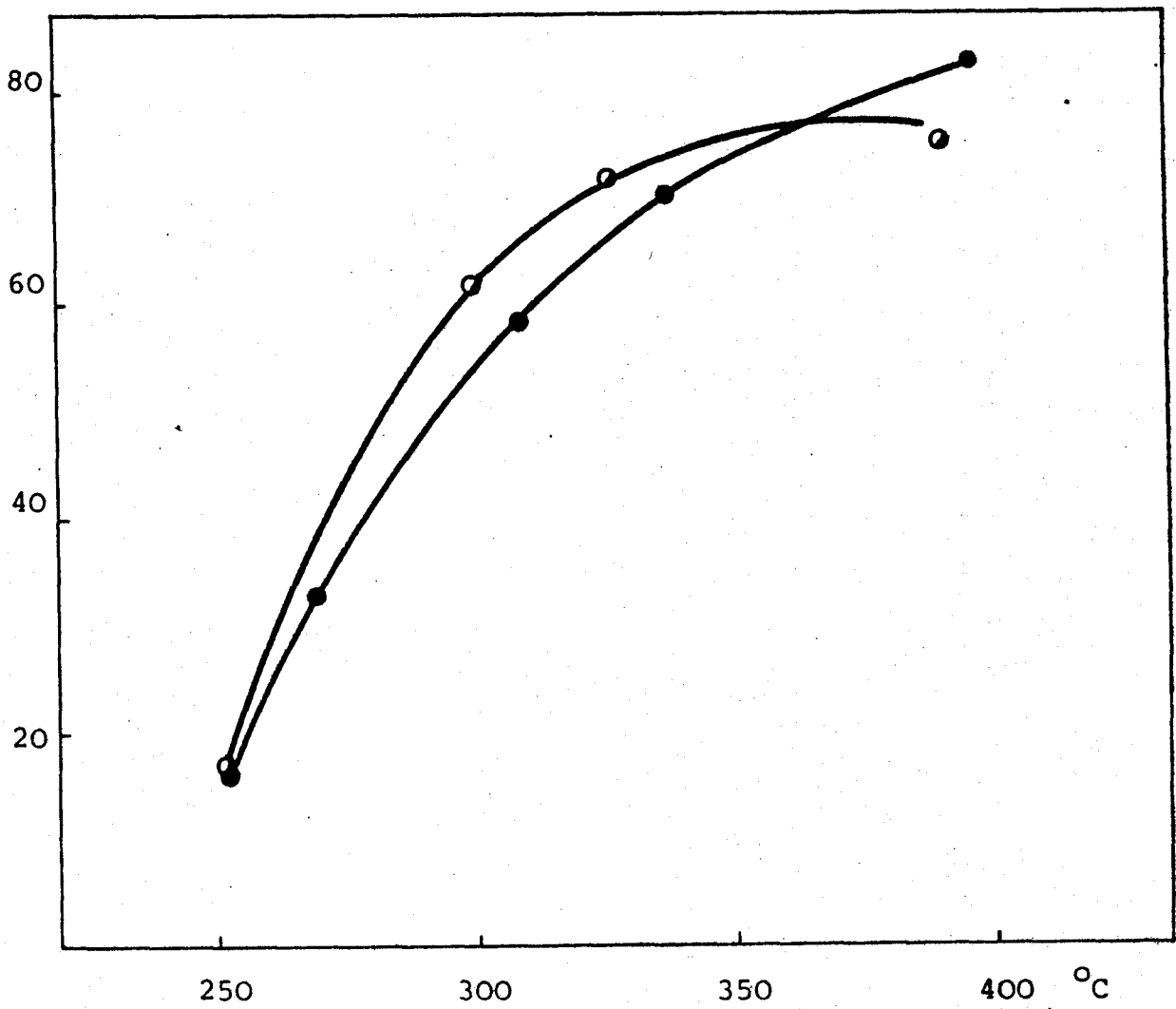


Fig. 68 Umsatz in Funktion der Reaktionstemperatur bei einem Katalysator gleicher Dimension jedoch unterschiedlicher spezifischer Oberfläche

Katalysatorzylinder $d = 4 \text{ mm}$, $h = 7 \text{ mm}$,

○ $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ● $20 \text{ m}^2/\text{g}$

kann der Zinkoxidkatalysator reaktiviert werden. Aufgrund des hier gezeigten Temperatureinflusses auf die für den Praktiker wesentliche Katalysatoraktivität pro Gewichtseinheit, ergibt sich für die Prozessführung der Zinkoxidregeneration folgende Konsequenz:

Die Oxydation der organischen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche hat bei möglichst tiefen Temperaturen zu erfolgen ($< 450^{\circ}\text{C}$). Dies bedeutet, dass der Sauerstoffpartialdruck des Regenerationsgases zur Vermeidung von " hot spots " anfänglich klein gehalten werden muss und nur allmählich gesteigert werden darf.

16. Untersuchung eines Zinkoxidkatalysators durch Sekundärionen- Massenspektroskopie (SIMS)

Abschliessend soll noch versucht werden, mittels Sekundärionenmassenspektrometrie die Katalysatoroberfläche näher zu charakterisieren. Die Oberflächenanalyse durch Sekundärionenmassenspektroskopie ist durch BENNINGHOVEN (109-112) ausführlich beschrieben worden. Das Verfahren beruht darauf, dass ein Festkörper im Hochvakuum mit Primärionen (Argon) beschossen wird, die während der Implantation in den Kristall ihre Energie an die sie umgebenden Gitteratome abgeben. Durch einen komplexen Stosskaskadenprozess können nun Partikel (Neutralteilchen oder Ionen) die sich an der Oberfläche befinden soviel Energie aufnehmen, dass sie sich von dieser lösen. Die Sekundärionen werden alsdann in einem Quadrupolmassenfilter nach ihren Massen aufgetrennt und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher nachgewiesen. Die SIMS erlaubt eine chemische Analyse der obersten Atomlagen der Oberfläche.

Es wurden nun selbst hergestellte Zinkoxidkatalysatoren in gebrauchtem Zustand nach dieser Methode untersucht.

Die starke elektrostatische Aufladung der ungebrauchten nicht verkohlten Zinkoxidkatalysatoren verhinderte vorerst eine Referenzaufnahme der reinen Zinkoxidoberflächen, weil die positive Aufladung der Probe während der Untersuchung zur Abschirmung des Targets gegen die Primärionen Ar^+ und gleichzeitig zur scheinbaren Erhöhung der Anfangsenergie der Sekundärionen führte, was eine schlechtere Massendiskriminierung im Quadrupol ergab. Da in der SIMS Apparatur keine Targetheizung und keine Neutralisationsquelle eingebaut war, wurde die Leitfähigkeit der Probe dadurch vergrössert, dass dem Zinkoxidpulver vor dem Verpressen 20 Gew% Goldstaub zugemischt wurde.

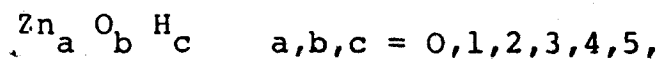
Gold wurde deshalb verwendet, weil dieses eine hohe Massenzahl (197) aufweist, wodurch eine Ueberlagerung mit den Zinkoxidisotopenkombinationen vermieden werden kann.

Bei der SIMS Analyse von Zinkoxid muss nachfolgendes beachtet werden:

Zink besteht aus 5 Isotopen mit folgenden Massenzahlen und entsprechenden Häufigkeiten

64	48,89 %
66	27,81
67	4,11
68	18,57

Im Sekundärionenmassenspektrum einer Zinkoxidoberfläche sind folgende Mehrfachkombinationen der Oberflächenbausteine zu erwarten.



Mit zunehmender Grösse der Indices a, b, c , nimmt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der entsprechenden Massen im SIMS stark ab. Die grosse Isotopenzahl von Zink erzeugt eine breite Massenverteilung einer gegebenen Zink-Sauerstoff-Wasserstoff-Kombination.

Tritt im Verlaufe der Dehydrierungsreaktion eine partielle Reduktion des Zinkoxidkatalysators auf, so müsste an der Oberfläche eine Zinkanreicherung beobachtet werden können. Im Sekundärionenmassenspektrum sollte daher im Vergleich zum ungebrauchten Katalysator eine verstärkte Zinkionenemission beobachtet werden bzw. der Index a müsste sich auf Kosten vom Sauerstoffindex b vergrössern.

Die in Figur 59 gezeigte schematische Darstellung der Katalysatoroberfläche verdeutlicht die steigende Emissionswahrscheinlichkeit von zinkreicheren Bruchstücken mit zunehmendem Reduktionsgrad.

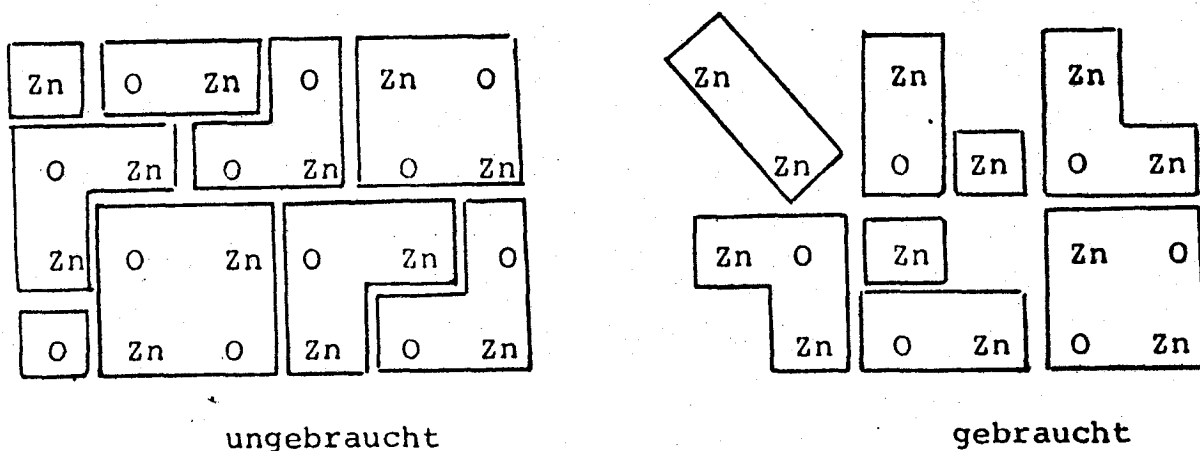


Fig. 69 Schematische Darstellung der von der Katalysatoroberfläche emittierten Bruchstücke

Tabelle 2 Signalverhältnis von Sekundärionen bei ungebrauchten und gebrauchten Zinkoxidkatalysatoren

SIGNALVERHAELTNIS	KATALYSATOR	
	UNGEBRAUCHT	GEBRAUCHT
Zn^+ / ZnO^+	1.9	4.3
Zn^+ / ZnO_2^+	23.7	18.1
Zn_2^+ / ZnO^+	4.2	12.5
Zn_2^+ / Zn_2O^+	0.65	1.1
$Zn_2^+ / Zn_2O_2^+$	0.96	2.17
$Zn_2O^+ / Zn_2O_2^+$	1.5	2.1

Wie die in Tabelle 2 zusammengestellten Signalhöhenverhältnisse zeigen, nimmt die Wahrscheinlichkeit für das Benachbartsein von Zink und Sauerstoff beim Vergleich von ungebrauchtem und gebrauchtem Katalysator ab, wodurch beispielsweise das Zn^+/ZnO^+ Verhältnis beim nichtgebrauchten Katalysator ($\text{Zn}^+/\text{ZnO}^+ = 1.9$) kleiner als das des gebrauchten Katalysators ($\text{Zn}^+/\text{ZnO}^+ = 4.3$) ist. Durch diese vergleichende Messung kann die unterschiedliche Emissionswahrscheinlichkeit der einzelnen Partikel eliminiert werden. Mit Hilfe der SIMS-Methode konnte somit eindeutig gezeigt werden, dass der eingesetzte Katalysator bei den gegebenen Reaktionsbedingungen teilweise reduziert wurde.

17. Zusammenfassung

1. Es wurde eine Apparatur zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit entwickelt und mit derselben das Leitfähigkeitsverhalten von Zinkoxid- bzw. Zinkoxid-Magnesiumhydroxid-(Magnesiumoxid)-Katalysatoren im Temperaturbereich von 20 - 450°C gemessen.
2. Zwischen 150 und 400°C wurde ein irregulärer Leitfähigkeitsverlauf festgestellt. Durch die Kombination von Thermogravimetrie und Massenspektroskopie konnten Wasser, Kohlendioxid sowie Sauerstoff teils in physisorbierter und teils in chemisorbierter Form nachgewiesen werden. Leitfähigkeitsmessungen in feuchter Atmosphäre (350 ppm Wasser) lieferten alsdann den Beweis, dass das irreguläre Leitfähigkeitsverhalten des Zinkoxids auf einer reversiblen Wassersorption beruht.
3. Die Leitfähigkeit von Zinkoxidzylindern unterschiedlicher Porosität stimmte mit einem von SON FREI (57) aufgestellten Leitfähigkeitsmodell für binäre Systeme überein.
4. Das Leitfähigkeitsverhalten eines magnesiumhydroxidhaltigen Zinkoxids wurde vor, während und nach der thermischen Zersetzung gemessen.
5. Erstmals aufgeheizte Zinkoxidproben zeigten bei konstanter höherer Temperatur eine zeitlich zunehmende Leitfähigkeit. Mittels Heizdiffraktometer konnte nachgewiesen werden, dass diese Erscheinung in Zusammenhang mit dem bei höheren Temperaturen zu beobachtenden Kristallitwachstum steht.
6. Die thermische Stabilität von reinen Zinkoxid- sowie Zinkoxid-Magnesiumoxid-Proben wurde bis zu einer Temperatur von 1250°C untersucht, indem die Kristallitdimensionen zu verschiedenen Zeiten bei unterschiedlichen Temperaturen durch eine röntgenographische Methode bestimmt, sowie die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenradienverteilung gemessen wurden. Die Veränderung dieser Größen ist durch das Kristallitwachstum bedingt. Durch Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur von 200 auf 1200°C vergrößert sich beispielsweise der mittlere Porenradius von ca. 100 auf 10 000 Å bei einem scharf ausge-

bildeten Radienverteilungsmaximum. Die einerseits aus dem Porenvolumen und den Porenradienverteilungen und andererseits aus den röntgenographisch erhaltenen Kristallitdurchmessern berechneten Oberflächen wurden den gemessenen gegenübergestellt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ergänzten diese Untersuchungen.

7. Die thermische Zersetzung von Magnesiumhydroxid im System Zinkoxid-Magnesiumhydroxid gibt Anlass zur Bildung kleinerer Poren. Beim weiteren Erhitzen werden Magnesiumoxid-Zinkoxid-Mischkristalle gebildet, wobei Zinkoxid relativ gut im Magnesiumoxid, Magnesiumoxid jedoch schlecht in Zinkoxid löslich ist. Dies wurde einerseits durch GUINIER-Aufnahmen und andererseits mit dem EDAX-Analysengerät im Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen.
8. Augerelektronenspektroskopische Analysen von Zinkoxidkatalysatoren ergaben eine je nach Vorbehandlungstemperatur variierende Oberflächenzusammensetzung.
9. In einem sogenannten Pulsreaktor wurde die katalytische Aktivität der Katalysatoren am Beispiel der Dehydrierung von Methylecyclohexanol zu Methylcyclohexanon gemessen. Mittels Sekundärionenmassenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass hierbei die Kontaktfläche partiell reduziert wird. Für die langsame Desaktivierung ist eine Belegung mit Crackprodukten verantwortlich. Im Photoelektronenmissionsmikroskop konnte nachgewiesen werden, dass durch die Belegung mit Crackprodukten die Elektronenaustrittsarbeit erniedrigt wird. Da keine Porenverstopfung und durch Augeranalysen mit Ausnahme von Kohlenstoff auch keine zusätzlichen Elemente an der Oberfläche gefunden werden konnten, wird vermutet, dass die starke Austrittsleistungsänderung die Ursache für die Desaktivierung des Katalysators darstellt.

Abstract

An apparatus for determining the electrical conductivity of catalyst pellets has been developed. The electrical conductivity of ZnO catalyst pellets was measured in the 150°C - 450°C temperature range. The conductivity behaviour in this region was irregular due to reversible watersorption. Crystal growth occurred during the measurements, causing higher conductivity values. The thermal stability of pure ZnO and ZnO-MgO catalysts was tested in the range 25°C - 1250°C. Changes were observed in crystallite growth and morphology, specific surface area, pore volume and pore radius distribution. The formation of mixed MgO-ZnO crystals was observed using Guinier and EDAX x-ray methods. Auger spectroscopic measurements showed different elemental surface compositions when the same commercial ZnO catalyst pellet was heated to different temperatures. In the catalytic dehydrogenation reaction of methylcyclohexanol it could be shown, by using secondary ion mass spectroscopy, that some of ZnO on the catalyst surface was reduced. The observed deactivation of the catalyst under reaction conditions is assumed to arise from the change in work function (observed by photoelectronemission microscope) as a result of the deposit of cracking products on the catalyst surface.

18. Literaturverzeichnis

- (1) J. LANGMUIR, Trans. Faraday, Soc. 17, 617 (1921)
- (2) H. S. TAYLOR, J. Amer. Chem. Soc. 53, 578 (1931)
- (3) A. A. BALANDIN, Advan. Catal. Relat. Subj. 19 1 (1969)
- (4) C. WAGNER, K. HAUFFE, Z. Elektrochem. 44, 172 (1938)
- (5) K. HAUFFE, R. STECHEMESSER, Electronic Phenomena in Chemosorption and Catalysis on Semiconductors, W. DE GRUYTER & Co. Berlin 1969.
- (6) T. WOLKENSTEIN, gleiche Literaturstelle wie (5)
- (7) G.M. SCHWAB, G. GREGER, S. KRAWCZNSKI, J. PENZKOFER
Z. Phys. Chem. NF 15, 363 (1958)
- (8) G. M. SCHWAB, Angew. Chem. 75, 149 (1963)
- (9) V. A. ZHRVLEV, A. A. KUZHLIYUK, M. L. YURKEVICH, Russ.
J. Phys. Chem. 40 1286 (1966)
- (10) K. N. MATVEEV, G.K. BORESKOV, Probl. Kinetiki i kataliza,
Akad. Nauk SSSR 8, 165 (1955)
- (11) A. BIELANSKI, Catalysis and Chemical Kinetics Acad. Press.
Inc. 1964
- (12) H. WATANABE, Jap. J. Appl. Phys. 9, 418 (1970)
- (13) J. AIGUEPERSE, B. ARGHIROPOULOS, S. J. TEICHNER,
C. R. H. ACAD. Sci. 250, 550, (1960)
- (14) R. GIOVANOLI, H. R. OSWALD, W. FEITKNECHT, J. Microscopie
4, 711(1965)
- (15) R. GIOVANOLI, H. R. OSWALD, W. FEITKNECHT, Helv. Chim Acta
49, 1971 (1966)
- (16) L. PONSOLLE, These de l'Université de Lille (1962)
- (17) M. MUELLER VONMOOS, R. MUELLER, A. RUB, Thermochemica acta,
in Vorbereitung
- (18) W. D. JONES, Fundamental Principles of Powder Metallurgy,
(Pub. Ed. Arnold, London 1960)
- (19) P. VERGNON, Rev. Int. Hautes Tempér. et Refract. 3, 399 (1966)

- (20) P. R. CHAPMAN, R. H. GRIFFITH, J. D. MARSH, Proc. Roy. Soc. 224, 419 (1954)
- (21) B. ARGHIROPOULOS, These de l'Université de Lyon (1962)
- (22) J. SCHEVE, I. SCHULZ, Experimentelle Tech. der Phys. 12, 435 (1964)
- (23) H. HORIGUCHI, M. SETAKA, K. SANCIER, T. KWAN, IV Int. Congress on Catalysis Moskau (1968)
- (24) H. CHON J. PAJARES, J. Cat. 14, 257 (1969)
- (25) M. EGOROV, N. DOBROVOLSKII, V. KISELEV, G. FURMAN, Russ. J. Phys. Chem 39, 1639 (1965)
- (26) T. MORIMOTO, M. NAGAO, M. HIRATA, Kolloid-Z. Z. Polym 225, 29 (1968)
- (27) G. MATTMANN, H. R. OSWALD, F. SCHWEIZER, Helv. Chim. Acta 55, 1249 (1972)
- (28) S. R. MORRISON, Advan. Cat. Relat. Subj. 7, 260 (1955)
- (29) O. FRITSCH, Ann. Physik, 22 375 (1935)
- (30) E. HARRISON, Phys. Rev. 93, 52 (1954)
- (31) D. BEVAN, J. ANDERSON, Discuss. Faraday. Soc. 8, 238 (1950)
- (32) T. BARRY, F. STONE, Proc. Roy. Soc. (London) A255, 124 (1960)
- (33) B. ARGHIROPOULOS, S. J. TEICHNER, J. Cat. 3, 477 (1964)
- (34) F. STOECKMANN, Z. Physik 127, 563 (1950)
- (35) J. FUJITA, T. KWAN, J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 24 (1959)
- (36) J. DEREN, J. HABER, T. WILKOWA, Z. Physik 155, 453 (1959)
- (37) A. CIMINO, E. MOLINARI, F. CRAMAROSSA, J. Cat. 2, 315 (1963)
- (38) P. CHANDRA, V. TARE, P. SINHA, Indian J. Pure. App. Phys. 5, 314 (1967)
- (39) T. BARRY, F. STONE, Proc. Roy. Soc. (London) A255, 124 (1964)
- (40) T. MORIMOTO, M. NAGAO, F. TOKUDA, Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 1533 (1968)
- (41) J. M. NOBBS, J. Phys. chem. Solids 29 439 (1968)
- (42) SCHUTTER, JONATAN, DONZON, C. R. M. Acad. Sci. 250, 506 (1960)
- (43) H. WATANABE, M. WADA, T. TAKAHASHI, Rep. Res. Inst. Elect. Commun. Tohoku Univ. 18, 159 (1966)
- (44) H. HIDEO, K. KIKUSHIMA, Nippon Kagaku Zasshi, 90, 112 (1969)
C.A. 70, 71821 Z (1969)
- (45) D. ARTHUR, H. BLISS, J. BUTT, J. Cat. 28, 183 (1973)

- (46) J. GRIMBLOT, B. ALLUARD, J. BONNELLE, J. BEAUFILS, Bull. Soc. Chim. France 10, 3463 (1971)
- (47) R. L. BURWELL, H. S. TAYLOR, J. Amer. Chem. Soc. 59, 697 (1937)
- (48) W. E. GARNER, E. J. VEAL, J. Chem. Soc. 1487 (1935)
- (49) T. KWAN, T. KINUYAMA, Y. FUJITA, J. Res. Inst. Cat. (Hokkaido Univ) 3, 31 (1953)
- (50) P.M. HART, F. SEBBA, Trans. Faraday Soc. 56, 551 (1960)
- (51) P. AMIGUES, These de l'Université de Lyon (1964)
- (52) K. TANAKA, G. BLYHOLDER, J. Phys. Chem. 76, 3184 (1972)
- (53) PH. ROUSSEL, S.J. TEICHNER, Cat. Rev. 6, 133 (1972)
- (54) B. M. ARGHIROPOULOS, S. J. TEICHNER, J. Cat. 3, 477 (1964)
- (55) I. V. KRYLOVA, M. N. DANCEVKAJA, N. I. KOBOSEV, Zurnal Fiziceskoj Khimii 9, 1684 (1955)
- (56) W. HIRSCHWALD, Dissertation Berlin (1961)
- (57) G. S. SON FREY, Z. Elektrochem. 38, 260 (1932)
- (58) H. DOHSE, Z. Phys. Chem. Abt. B, 8, 159 (1930)
- (59) E. WICKE, W. BROTZ, Chem. Ing. Techn. 32, 801 (1949)
- (60) H. ALDER, Dissertation ETH 3270
- (61) P. FUDERER-LUETIC, I. SVIBEN, J. Cat. 4, 109 (1965)
- (62) K. WENCKE, G. HEISE, Monatber. Deut. Akad. Wiss. Berlin 7, 887 (1965)
- (63) F. MORELLI, M. G. GIORGINI, R. GUERRINI, R. TARTARELLI, J. Cat. 27, 471 (1972)
- (64) P. SCHERRER, Göttinger Nachrichten, 2, 98 (1918)
- (65) C. C. MURDOCK, Phys. Rev. 31, 304 (1928); Phys. Rev. 35, 35 (1930)
- (66) A. STOKES, A. WILSON, Proc. Cambridge Phil. 38, 313 (1942)
- (67) A. L. PATTERSON, Phys. Rev. 56, 972 (1939)
- (68) H. KLUG, L. ALEXANDER, X Ray Diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous Materials, John Wiley & Sons inc. (1954)
- (69) D. DOLLIMORE, P. SPOONER, Proc. Brit. Ceram. Soc. 12, 253 (1969)
- (70) D. DOLLIMORE, P. SPOONER, Trans. Faraday Soc, 67 2750 (1971)
- (71) T. J. GRAY, J. Amer. Ceram. Soc. 37, 536 (1954)
- (72) H. MAGDANZ, I. HERING, Farbe und Lack 70, 603 (1964)
- (73) D. F. ANTHROP, A. W. SEARCY, J. Phys. Chem. 68, 2335 (1964)

- (74) L. F. NORRIS, G. PARAVANO, J. Amer. Ceram. Soc. 46, 449 (1963)
- (75) A. GUYER, B. BOEHLEN, A. GUYER, Helv. Chim Acta 42, 2103 (1959)
- (76) A. GUYER, B. BOEHLEN, Chimia 17, 82 (1963)
- (77) S. BRUNAUER, P. EMMETT, E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, (1938)
- (78) R. HAUCH, G. DUENBGEN, Chem. Ing. Tech. 35, 586 (1963); 32, 34 (1960)
- (79) R. JOHNE, D. SEVERIN, Chem. Ing. Tech. 37, 57 (1965)
- (80) HANDBOOK Of Chemistry and Physics 1970/71
- (81) J. P. ROBERTS, J. HUTCHINS, Trans. Faraday, Soc. 55, 1394 (1959)
- (82) V. J. LEE, G. PARAVANO, J. Appl. Phys. 30, 1735 (1959)
- (83) T.J. GRAY, J. Amer. Ceram. Soc. 37, 434 (1954)
- (84) P. AUGER, J. Phys. Radium 6, 205 (1925)
- (85) P. W. PALMBERG, G. K. BOHN. J. C. TRACY, Appl. Phys. Lett. 15, 84 (1969)
- (86) D. F. STEIN, R. E. WEBER, P. W. PALMBERG, J. Metals (1971)
- (87) C. C. CHANG, Surface Sci. 25, 53 (1971)
- (88) P. ROYEN, M. TROEMEL, Ber. Bunsenges Phys. Chem. 67, 908 (1963)
- (89) P. ROYEN, M. TROEMEL, Ber. Bunsenges Phys. Chem. 67, 918 (1963)
- (90) W. SEND, L. ALBERT, Beiträge elektronenmikroskopischer Direktabbildung von Oberfläche, Verlag Remy Münster 3 (1970)
- (91) R. PLATTNER, D. SCHUENEMANN, BEDO-Band 4/2 (1971)
- (92) J. C. RUSS, BEDO-Band 4/2 (1971)
- (93) W. WINTSCH, Technische Rundschau Sulzer (1972)
- (94) R. RIGAMONTI, Gazz. Chim. Ital. 76, 474 (1946)
- (95) E. R. SEGNET, A. E. HOLLAND, J. Amer. Ceram. Soc. 48, 409 (1965)
- (96) J. F. SARVER, F. L. KATNACK, F. A. HUMMEL, J. Electrochem. Soc. 106, 960 (1959)
- (97) L. WEGMANN, J. Mikroskopy 96, I (1972)
- (98) L. WEGMANN, Mikroskopie 26, 99 (1970)
- (99) P. V. FONTANA, J. P. DECOSTERD, L. WEGMANN, J. Electrochem. Soc. im Druck
- (100) G. GRAUE, R. KOEPPEN, Z. Anorg. Allge. Chem. 228, 49 (1936)

- (101) A. SCHLEEDE, M. RICHTER, W. SCHMIDT, Z. Anorg. Allge. Chem. 223, 49 (1935)
- (102) C. W. SILLER, J. Amer. Chem. Soc. 65, 431 (1943)
- (103) A. V. FROST, P. Y. IVANNIKOV, M. I. SAHPIRO, M. N. ZOLOTOV, Acta Physicochim. U.R.S.S. 1, 511 (1934)
- (104) R. FRICKE, K. MEYRING, Z. Anorg. Allge. Chem. 230, 366 (1937)
- (105) G. F. HUETTIG, H. GOERK, Z. Anorg. Allge. Chem. 231, 249 (1937)
- (106) H. TAKAHASHI, K. TSUTSUMI, Rept. Inst. Sci. Technol. Univ. Tokyo 20, 1 (1970)
- (107) G. M. SCHWAB, E. SCHWAB-AGALLIDIS, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1806 (1949)
- (108) A. LUSTENBERGER, Diss. ETH in Vorbereitung
- (109) A. BENNINGHOVEN, Z. Physik 230, 403 (1970)
- (110) A. BENNINGHOVEN, Phys. Letters 32A, 427 (1970)
- (111) A. BENNINGHOVEN' Surface Sci. im Druck
- (112) A. BENNINGHOVEN, E. LOEBACH, Rev. Sci. Instr. 42, 49 (1971)

Lebenslauf

Am 7. Mai 1943 kam ich als Sohn des späteren Divisionskommandanten Vittorio Carlo Fontana und der Barbara geborene Zürcher in Zürich zur Welt. Nach sechs Jahren Primarschule in Thalwil durchlief ich von 1956 - 1962 die Private Allgemeine Mittelschule Dr. E. Buchmann in Zürich, die ich mit der Eidgenössischen Maturität (Typus B) abschloss. Anschliessend trat ich an die Eidgenössisch Technische Hochschule in Zürich über und legte das Schlussdiplom im Herbst 1967 als Dipl. Ing. Chem. ab. Dazwischen wurde das Studium durch längere Militärdienste unterbrochen. Nach dem Abverdiene des Leutnants begann ich im Herbst 1968 unter der Leitung von Herrn PD Dr. G. Gut am Technisch Chemischen Institut der ETH in Zürich mit der vorliegenden Promotionsarbeit. Gleichzeitig war ich als chemischer Berater im Prozessentwicklungslaboratorium der Firma FASELEC AG tätig, wobei ich mich unter anderem mit Oberflächenuntersuchungen von integrierten Schaltungen beschäftigte. Während einem Jahr war ich zudem Praktikumsassistent am Technisch Chemischen Institut.