

**Der Einfluß ionen- und
elektronenleitender Oxidkeramiken
auf die Kinetik der
Methanolreformierung**

Dissertation

Von der Fakultät für Mathematik und Physik der Universität
Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Frank Allmendinger
aus Stuttgart

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Stuttgart
2003

Der Einfluß ionen- und elektronenleitender Oxidkeramiken auf die Kinetik der Methanolreformierung

Von der Fakultät für Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Frank Allmendinger
aus Stuttgart

Hauptberichter:	Prof. Dr. J. Maier
Mitberichter:	Prof. Dr. J. Wrachtrup
Tag der Einreichung:	17. Dezember 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	8. Januar 2003

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Stuttgart
2003

Für meinen Vater

Natura cupiditatem ingenuit homini veri videndi.

Die Natur hat dem Menschen die Begierde nach
Wahrheitsfindung eingepflanzt.

CICERO, DE FINIBUS 2, 46

**Gott erschuf das Volumen, der Teufel die
Oberfläche.**

WOLFGANG PAULI

Inhaltsverzeichnis

Abstract	11
Abkürzungsverzeichnis	17
Symbolverzeichnis	17
Einleitung	21
1 Grundlagen und Stand der Literatur	25
1.1 Heterogene Katalyse	25
1.1.1 Defekte als aktive Zentren	29
1.1.2 Wichtige Kenngrößen für die Katalyse	33
1.2 Methanol-Dampfreformierung	35
1.2.1 Thermodynamik und Kinetik der Reformierreaktion	35
1.2.2 Untersuchungen an Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren unter Synthesebedingungen	39
1.2.3 Bisherige Untersuchungen an Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysa- toren unter Reformierbedingungen	40
1.2.4 Struktur und Defektchemie von Zinkoxid	44
1.2.5 Defektchemie von Lithium-dotiertem Zinkoxid	49
1.2.6 Katalytische Aktivität von undotiertem und Lithium-do- tiertem Zinkoxid	51
1.3 Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern	53
2 Meßmethoden, Apparatives und Probenpräparation	57
2.1 Meßmethoden	57
2.1.1 Messung der katalytischen Aktivität	57
2.1.2 Gasanalyse im Massenspektrometer, Kalibrierung	62
2.1.3 Auswertung der Konzentrationen aus Massenspektrome- terdaten	64
2.1.4 Leitfähigkeitsmessungen	65
2.1.5 Pulver-Röntgen-Diffraktometrie	68
2.1.6 Chemische Analyse mit ICP-AES	69
2.1.7 FTIR-Spektroskopie in diffuser Reflexion	69
2.1.8 Bestimmung der spezifischen Oberfläche	69
2.1.9 Raster-Elektronen-Mikroskop und EDX	70

2.2	Probenpräparation und Charakterisierung	70
2.2.1	Protonenleiter	70
2.2.2	Donator- und Akzeptor-dotiertes SrTiO_3	72
2.2.3	Kupfer und Zinkoxid auf α -Aluminiumoxid und Aktivkohle	75
2.2.4	BASF-Katalysator R3-12	78
2.2.5	Lithium-dotierte ZnO-Proben	80
3	Elektrochemische Messungen an Barium-Zirkonat	83
3.1	Materialauswahl und Meßaufbau	83
3.2	Ergebnisse	88
4	Ergebnisse und Interpretationen zur katalytischen Aktivität	99
4.1	Protonenleiter	99
4.1.1	Katalytische Aktivität	99
4.1.2	Interpretation der Trends	103
4.2	Donator- und Akzeptor-dotiertes SrTiO_3	104
4.2.1	Katalytische Aktivität als Funktion der Dotierung	104
4.2.2	Interpretation der Trends im Rahmen der Defektchemie	108
4.3	Bestimmung der aktiven Komponente in $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren	114
4.3.1	Ergebnisse für die katalytische Aktivität	114
4.3.2	Interpretation	120
4.4	Zinkoxid	121
4.4.1	Katalytische Aktivität und elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Li-Dotierung	123
4.4.2	Interpretation	131
4.4.3	Ergebnisse für Vergleichsmaterialien	136
	Zusammenfassung und Ausblick	139
A	Ergänzungen	145
A.1	Berechnung von Ausbeuten im thermodynamischen Gleichgewicht	145
A.1.1	Methanol-Dampfreformierung	145
A.1.2	Ausbeutenberechnung der Methanol-Dampfreformierung mit Methan als Reaktionsprodukt	147
A.1.3	Methan-Dampfreformierung	149
A.2	Berechnung der Defektkonzentrationen in Zinkoxid	151
A.2.1	Nominell undotiertes Zinkoxid	151
A.2.2	Lithium-dotiertes Zinkoxid	155
A.2.3	Defektchemie von undotiertem und Lithium-dotiertem Zinkoxid mit eingefrorenem Sauerstoff-Austauschgleichgewicht	157
A.3	Berechnung der Defektkonzentrationen in SrTiO_3	159

A.3.1	Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für den Wassereinbau	159
A.3.2	Lösung des defektchemischen Modells für SrTiO_3	162
A.3.3	Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeiten und Brouwer-Näherungen	163
	Literaturverzeichnis	169
	Danksagung	181

Abstract

The present thesis addresses the influence of volume defects in materials on the catalytic activity in the context of fuel cells. Fuel cells provide an efficient possibility to convert chemical energy stored in fuels to electrical energy with high efficiency. The latter is due to the fact that current is generated directly by an electrochemical reaction and therefore the process is not a thermal process, whose degree of efficiency would be limited by the Carnot process. For decentral generation of electricity high temperature solid oxide fuel cells (SOFC) are used. Even though research and development on such SOFCs have been intensified only in the last two decades, new SOFCs achieve degrees of efficiency which almost reach those of the most modern gas power plants.

Beyond the technical possibilities of such a new technology, economic aspects are also important if SOFCs are to become a widely used source of electricity. Due to the high working temperatures of 900 to 1000 °C ceramics have to be chosen (also for the interconnect or for the sealing of fuel cell stack). For economic reasons it is desirable to reduce the working temperature that steel can be applied as interconnect material instead of ceramics while the degree of efficiency is kept high. Unfortunately, the electrical losses increase with decreasing working temperature and therefore cell power density is reduced. There are different concepts to overcome these problems. On the one hand the electrochemical processes have to be improved by a deeper understanding and on the other hand there are alternative concepts which use other electrolytes than oxygen ion conducting ZrO_2 .

Such an alternative possibility is the application of a proton conducting oxide as an electrolyte. There are perovskites which have a sufficiently high conductivity for protons. These perovskite-type oxides can incorporate water from the surrounding atmosphere by an acid-base reaction, forming protonic defects which are mobile in the oxygen sublattice. The protonic defects enable proton conductivity typically already at 600 °C, which exceeds the oxygen ion conductivity of doped ZrO_2 at 1000 °C. Fuel cells with proton conducting electrolytes (Ga-doped BaCeO_3) have been first described by Bonanos *et al.* [1] and Taniguchi *et al.* [2] with working temperatures of 600 °C. Unfortunately, BaCeO_3 is chemically unstable against CO_2 ; therefore other suitable proton conductors have to be looked for. A promising material is barium zirconate which it is being optimised in respect to its conductivity and mechanical properties [3].

Because the storage and distribution of hydrogen will still be a problem in

the near future, methanol is considered as a fuel which can be easily transported and enables a CO₂ neutral balance. The technical and energetic effort for an external reformer can be avoided if the fuel cell can be operated with methanol directly. Such *direct methanol fuel cells* produce the hydrogen for their operation by methanol steam reforming



directly at the anode (internal reforming). As a further product CO may be formed which is undesired due to its high toxicity, its electrode poisoning, and because it reduces the thermodynamic degree of efficiency of the electrochemical reaction.

For a fuel cell with a proton conducting oxide as an electrolyte working at 400 to 800 °C, efficient electrodes are needed. This statement is even more valid for direct methanol fuel cells with a proton conducting oxide as electrolyte. Due to its configuration there are several requirements on the anode: the material should both provide the transport of electrons and protons and be catalytically active for the methanol steam reforming reaction. These functional properties can be achieved in principle by a multi-component material. At the anode there is the fundamental problem that on the interface with the electrolyte, anode and gas phase (*three phase boundary*), the fuel gas has to be transformed electrochemically so that electrons are transferred to the anode and protons are incorporated into the electrolyte. If the described reactions can only take place on the three phase boundary, the efficiency of the fuel cell is limited by its geometrical dimensions. A more elegant way would be to combine more than one of these functionalities in one material by using mixed conductors that can provide electronic, protonic conductivities and possibly catalytic activity.

Hence, there were two starting points of this thesis: One, the interest in a direct methanol fuel cell with an solid proton conductor as an electrolyte, and the other was the fundamental interest in the properties of heterogeneous catalysis of methanol steam reforming using mixed conductors. Consequently, the influence of mobile volume defects such as protonic defects (OH_o[•]), oxygen vacancies (V_o^{••}), free electrons (e[']) and holes (h[']) on the catalytic activity and selectivity for methanol steam reforming have been investigated for potential electrode materials. Furthermore electrochemical measurements have been performed with a gas concentration cell based on barium zirconate to demonstrate the applicability of this material for a fuel cell.

Electrochemical measurements on a proton conducting perovskite consisting of Ce and Y doped barium zirconate (precise composition: BaZr_{0.68}Ce_{0.17}Y_{0.15}O_{3-δ}) have been performed using a gas concentration cell with pure oxygen (cathode) and a fuel gas consisting of 5% hydrogen in argon (anode). Platinum has been used as electrodes on both sides of the 1 mm thick ceramic disk. The open cell potential and current-voltage characteristics have been measured at 500, 600 and 700 °C. At 700 °C, the short circuit current density

was almost 40 mA/cm^2 , and this entirely unoptimised value is only one order of magnitude below those which were measured with SOFCs at 1000°C . If the thickness of the electrolyte can be reduced there is a chance to exceed the power densities of SOFCs and to reduce the working temperature. The following conclusions can be drawn from the differential resistance (R) of the cell: At 700°C R hardly varies with the current density, that means the major contribution can be attributed to the ohmic resistance of the electrolyte, whereas the electrodes contribute only little to the total resistance. From these encouraging results the important conclusions may be drawn that fuel cells with barium zirconate as an electrolyte should be considered to be a promising alternative concept to the existing SOFC concepts. In order to increase the power density, the thickness of the electrolyte must be reduced and the preparation optimised systematically to improve the mechanical properties such as the brittleness and electrical properties especially the grain boundary resistances. Due to the considerable contributions of the platinum electrodes to the total resistance of the investigated cell at 500°C , other materials (like for example porous Ni in the anode) must be used for an optimised fuel cell. Therefore there is a need to investigate new materials in respect of their applicability as anode and to develop better preparation procedures.

If methanol should be applied directly in such a fuel cell, there is a need for a catalytically active anode, at which methanol steam reforming or a direct electrochemical reaction can be performed. A potentially suitable class of materials are proton conducting perovskites which possibly provide a good mechanical contact of electrolyte and anode and as well an easy transfer of protons from the anode by volume path into the electrolyte. Therefore proton conducting oxides ($\text{BaTi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.80}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ca}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ and $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.55}\text{Y}_{0.45})\text{O}_3$) have been investigated in respect to their catalytic activity to classify the influence of protonic defects (OH_O^\cdot), oxygen vacancies ($\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$), free electrons (e') and holes (h^\cdot) on the catalytic properties.

Except for barium stannate the investigated proton conductors show little catalytic activity for the methanol steam reforming, only methanol decomposition is perceptibly catalyzed. On scandium doped barium titanate methane formation occurred. (Altogether the catalytic activities for methanol decomposition and methanol steam reforming are small in comparison to the reference catalyst from BASF consisting of $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$). In view of defect chemistry of these proton conductors one has to conclude that the mobile protonic defects are not sufficient for the catalytic activity of the methanol steam reforming. Electronic defects (free electrons and holes) are present only in small concentrations under given experimental conditions ($200 < T < 400^\circ\text{C}$, reducing methanol steam atmosphere). When conduction electrons are involved in decisive elementary steps of methanol steam reforming, the catalytic activities of the redox inactive proton conductors is expected to be small. The fact that redox active elementary reactions are important, may be suggested by the

experimental observation that barium stannate shows the highest catalytic activity among all investigated perovskites, which can be explained by the redox activity of tin cations (Sn^{4+} can be reduced easily).

In order to investigate separately the influence of the concentrations of free electrons and holes on the catalytic activity of the well known perovskite strontium titanate, samples with different dopant levels have been measured. Undoped SrTiO_3 shows a very small overall catalytic activity in comparison with the doped samples; the selectivity for CO_2 is dominating, i. e. the methanol steam reforming is favoured. The strongest catalytic activity among all SrTiO_3 samples has been found for 10 % La doped SrTiO_3 (donor doping), but here the CO selectivity is dominating, i. e. mainly methanol decomposition is catalyzed. For 5, 10, 20 % Fe doped SrTiO_3 (acceptor doping) the catalytic activity increases with increasing Fe content, the selectivities for CO_2 and CO are similar, and all Fe doped samples show substantial methane formation for $T \gtrsim 350^\circ\text{C}$. A 5 % Mn doped sample showed smaller selectivity for methane and higher selectivity for CO_2 than the 5 % Fe doped one. The volume concentrations of the most important defects (oxygen vacancies $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$, protonic defects $\text{OH}_\text{O}^\bullet$, free electrons e' and holes h') in SrTiO_3 have been computed by a defect chemical model for different redox inactive doping, in order to interpret the trends of the catalytic activity. The computation shows that under reaction conditions ($200 < T < 400^\circ\text{C}$, reducing conditions) only 10 % donor doped SrTiO_3 , but not undoped or acceptor doped SrTiO_3 , exhibits a high concentrations of free electrons, which have a positive effect on the catalytic activity for methanol decomposition. In undoped and 10 % acceptor doped SrTiO_3 the concentrations of free electrons and holes are too small to have a perceptible effect on catalytic activity. The catalytic activity of Fe doped and Mn doped SrTiO_3 can be explained by the redox activity of the Fe and Mn cations, the differences in selectivity for methane by the position of the redox level in the band gap. All in all, it is valid that high concentrations of protonic defects and oxygen vacancies are not sufficient to catalyse the methanol steam reforming reaction.

In order to determine the most active component in the commercially used Cu/ZnO/ Al_2O_3 catalyst (originally designed as catalyst for methanol synthesis) samples were prepared with systematically varied compositions and their catalytic activities have been measured. It was found that pure copper possesses only a small catalytic activity whereas pure zinc oxide shows a substantial catalytic activity accompanied by a very high selectivity for CO_2 . From these experiments the conclusion can be drawn that zinc oxide is mainly accountable for the high catalytic activity of the BASF catalyst under the conditions of the methanol steam reforming. Interactions of copper and zinc oxide are apparently responsible for the higher catalytic activity of the BASF catalyst compared to ZnO at about 220°C . Above $\approx 300^\circ\text{C}$ the catalytic activity of ZnO exceeds that one of the BASF catalyst. The CO_2 selectivity persists high for ZnO.

In order to investigate the high activity and selectivity for methanol steam

reforming undoped and lithium doped zinc oxide samples have been studied. Lithium can be incorporated in small concentrations of a few 100 ppm per formula unit. Li is incorporated as Li'_{Zn} on a regular zinc site as well as interstitial Li_i , but under the reaction conditions $[\text{Li}'_{\text{Zn}}] > [\text{Zn}'_{\text{Zn}}]$ and therefore the Li doping acts as a slight but perceptible acceptor doping. The effect of the Li doping as acceptor doping has been verified experimentally by a decreasing electrical conductivity compared with the undoped material. Conductivity measurements under oxidising conditions showed a higher activation enthalpy for the Li doped sample than for the undoped one; this is also an indication of a smaller concentration of free electrons. By the Li doping of zinc oxide the concentration of free electrons is reduced and by this the Fermi level shifted downward. A clear correlation of Li doping and the catalytic activity for methanol steam reforming has been demonstrated.

This experimental result could be interpreted in the framework of the electron theory of semi-conductors. Starting from literature results about the elementary steps in methanol steam reforming on a $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, which considers the dehydrogenation of the adsorbed methoxy groups to formaldehyde as the rate determining step, a model has been worked out; focusing on the way by which electrons are exchanged between the methoxy group and zinc oxide during the reaction. The rate determining step for this mechanism is the formation of electrically neutral but chemically active hydrogen radicals from the adsorbed positively charged protons at the surface. Nevertheless the amphoteric properties of the zinc oxide surfaces are essential for the adsorption of methanol and water by an acid-base mechanism.

On the basis of these results two issues can be suggested for future research: The catalytic activity of zinc oxide for methanol steam reforming should be improved by doping with a trivalent cation like e. g. aluminium. According to the prediction of the electron theory of catalysis the electrically neutral but chemically reactive state of the hydrogen radical would be more strongly occupied due to the higher concentrations of free electrons. Furthermore zinc oxide should be used as a catalytically active anode material, because it is also able to perform the transport of the electrons in the anode due to its high electronic conductivity under reducing conditions. Since the presumable working temperature is at least $400\text{ }^\circ\text{C}$, the persisting high selectivity for CO_2 is for a favourable characteristic for obtaining a high efficiency for the conversion of the chemical energy of methanol to electrical energy.

Abkürzungsverzeichnis

BET	Nach <i>Brunauer</i> , <i>Emmett</i> und <i>Teller</i> benannte Isotherme, aus der die Oberfläche poröser Adsorbentien bestimmt werden kann.
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FTIR	Fourier Transformed Infrared (Spectroscopy)
ICP	Inductive Coupled Plasma
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TPO	Temperature Programmed Oxidation
TPD	Temperature Programmed Desorption
UHV	Ultrahochvakuum
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Symbolverzeichnis

e	Elementarladung ($e = 1.602176462 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
h^{\cdot}	Elektronisches Loch mit der Ladung e
e^{\cdot}	Freies Elektron mit der Ladung $-e$
$V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$	Sauerstoffleerstelle (relativ zum idealen Gitter zweifach positiv geladen)
$\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}$	protonischer Defekt (relativ zum idealen Gitter einfach positiv geladen)
Zn_i^{\times}	neutrale Zinkinterstitial
Zn_i^{\cdot}	Zinkinterstitial (einfach positiv geladen)
$\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$	Zinkinterstitial (zweifach positiv geladen)
V_{Zn}^{\times}	neutrale Zinkleerstelle
V_{Zn}^{\cdot}	Zinkleerstelle (einfach negativ geladen)
$V_{\text{Zn}}^{\cdot\cdot}$	Zinkleerstelle (zweifach negativ geladen)

$[\dots]$	Konzentration eines beliebigen Stoffes pro Volumeneinheit
D_i^*	Tracer-Diffusionskoeffizient für eine Spezie i
D_i^δ	chemischer Diffusionskoeffizient für eine Spezie i
\overrightarrow{k}_i	Ratenkonstante einer Reaktion mit dem Index i
\overleftarrow{k}_i	Ratenkonstante einer Rückreaktion mit dem Index i
\mathcal{R}_i	Rate einer Reaktion mit dem Index i
TOF	Turn Over Frequency (Definition: siehe S. 34)
T	Temperatur in °C
T_E	Einfrier-Temperatur in °C
$\Delta_r G_i^\ominus$	Freie Reaktionsenthalpie einer Reaktion i unter Standardbedingungen und Standardtemperatur T^\ominus (25 °C)
$\Delta_r G_i^\circ$	Freie Reaktionsenthalpie einer Reaktion i unter Standardbedingungen
$\Delta_r H_i^\circ$	Reaktionsenthalpie einer Reaktion i unter Standardbedingungen
$\Delta_r S_i^\circ$	Reaktionentropie einer Reaktion i unter Standardbedingungen
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
p_{tot}	Gesamt-Druck
k_B	Boltzmann-Konstante
m	Masse
m_{e^-}	Ruhemasse des Elektrons ($m_{e^-} = 9.10938 \cdot 10^{-31}$ kg)
$m_{e'}^*$	effektive Masse des Elektrons e'
m_h^*	effektive Masse des elektronischen Loches h'
P	Leistung
E_g	Bandlücke
η_i^0	relative Bedeckung eines neutralen Partikels i
η_i^+	relative Bedeckung eines positiv geladenen Partikels i
η_i^-	relative Bedeckung eines negativ geladenen Partikels i
η_{td}	thermodynamischer Wirkungsgrad
ϵ_F	Fermi-Energie
E	theoretische reversible Zellspannung

E°	Standardzellspannung (reversible Zellspannung für den Fall, daß die beteiligten Stoffe in ihren Standardzuständen vorliegen)
E_{exp}	Experimentell bestimmte offene Zellspannung
μ	chemisches Potential
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential
N_C	effektive Zustandsdichte an der Leitungsbandkante
N_V	effektive Zustandsdichte an der Valenzbandkante
K_i	Massenwirkungskonstanten einer Reaktion i
σ	elektrische Leitfähigkeit

Einleitung

Motivation

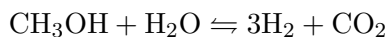
Brennstoffzellen bieten eine effiziente Möglichkeit, die in Brennstoffen gespeicherte chemische Energie mit einem hohen Wirkungsgrad direkt in elektrische Energie sowie Wärme umzuwandeln. Seit der Entdeckung des Prinzips durch Grove [4, 5] im Jahre 1839 ist die Brennstoffzelle angesichts knapper werdender Ressourcen erst in den letzten Jahren zu einer wichtigen Alternative zu herkömmlichen Kraftwerken und Verbrennungskraftmaschinen herangereift. Gerade die Möglichkeit, dezentral Strom und Wärme beim Verbraucher zu gewinnen und so die Verluste, die bei der Verteilung von Strom und Wärme von einem zentralen Kraftwerk zu den jeweiligen Haushalten unvermeidlich sind, zu verhindern, ist ein wichtiges Argument für den Einsatz von Brennstoffzellen in dezentralen Blockheizkraftwerken. Für Brennstoffzellen spricht auch der hohe Wirkungsgrad, da der Strom direkt aus einer elektrochemischen Reaktion gewonnen wird und deshalb diese nicht den Effizienzbeschränkungen des Carnotschen Kreisprozesses unterliegen, wie dies bei Verbrennungskraftmaschinen der Fall ist. Für den Einsatz zur dezentralen Stromerzeugung werden Hochtemperaturbrennstoffzellen (sogenannte SOFCs, „Solid Oxide Fuel Cells“) eingesetzt. Obgleich die Forschung und Entwicklung solcher SOFC-Anlagen erst in den letzten beiden Dekaden intensiviert worden ist, erreichen solche neuen SOFC-Anlagen mit Wärme-Kraft-Kopplung bereits Wirkungsgrade, die schon fast jene der modernsten Gaskraftwerke erreichen.

Neben den technischen Effizienzbetrachtungen spielen ökonomische Aspekte eine ebenso wichtige Rolle, wenn SOFC-Anlagen eine weite Verbreitung finden sollen, denn die Kosten für solche Anlagen dürfen nicht wesentlich über jenen von konventionellen Anlagen liegen. Da die Betriebstemperatur von heutzutage betriebenen SOFCs 900 – 1000 °C beträgt, benötigt man für die Verarbeitungsmaterialien Keramiken, die höchste Anforderungen im Hinblick auf chemische und thermische Stabilität erfüllen müssen und dementsprechend teuer sind. Es wäre deshalb wünschenswert, wenn die Betriebstemperatur so weit verringert werden könnte, daß herkömmliche Verarbeitungsmaterialien d. h. Stähle eingesetzt werden könnten, die Effizienz der SOFC aber dennoch hoch bliebe. Leider nehmen mit sinkender Betriebstemperatur die elektrischen Verluste zu und wegen des zunehmenden Zellwiderstandes sinkt die Zell-Leistung ab. Durch Grundlagenforschung [6] versucht man, einerseits die elektrochemischen

Prozesse in der SOFC besser zu verstehen und andererseits die elektrischen Verluste zu reduzieren, aber es wird auch an alternativen Konzepten gearbeitet, die nicht auf einem Sauerstoffionen-leitenden Elektrolyten basieren.

Eine Alternative ist die Verwendung eines protonenleitenden Oxides als Elektrolyt. Es gibt Perowskite, die so hohe Leitfähigkeiten für Protonen besitzen, daß sie im Prinzip als alternative Elektrolytmaterialien anstelle von Sauerstoff-Ionenleiter eingesetzt werden können. Diese Oxide haben Perowskitstruktur und können Wasser aus der umgebenden Atmosphäre über eine Säure-Base-Reaktion aufnehmen. Das aufgenommene Wasser führt zu protonischen Defekten, die im Sauerstoffgitter der Perowskitstruktur beweglich sind. Die protonischen Defekte können schon bei 600 °C zu Leitfähigkeiten führen, welche die Sauerstoff-Leitfähigkeit der Oxidionenleiter bei 1000 °C deutlich übertreffen. Erste Brennstoffzellen mit protonenleitenden Elektrolyten (Ga-dotiertes BaCeO₃) wurden von Bonanos *et al.* [1] und Taniguchi *et al.* [2] mit Betriebstemperaturen von 600 °C beschrieben. Leider ist BaCeO₃ nicht chemisch stabil, so daß andere geeignete oxidische Protonenleiter gesucht werden mußten. Ein vielversprechendes Material ist Barium-Zirkonat (BaZrO₃), das zur Zeit hinsichtlich seiner Leitfähigkeit und seiner mechanischen Eigenschaften optimiert wird [3].

Da Wasserstoff in einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft in absehbarer Zeit nicht flächendeckend zur Verfügung stehen wird, wird Methanol als Brennstoff, der leicht transportiert und im Prinzip CO₂-neutral hergestellt werden kann, favorisiert. Auf den technischen und energetischen Aufwand für einen externen, vorgeschalteten Reformier für die Wasserstoffgewinnung aus Methanol und Wasser über die Methanol-Dampfreformierung kann verzichtet werden, wenn die Brennstoffzelle direkt mit Methanol betrieben werden kann. Solche *Direktmethanol-Brennstoffzellen* erzeugen den Wasserstoff für ihren Betrieb ebenfalls über die Methanol-Dampfreformierung



durch *interne Reformierung* direkt an der Anode. Als ein weiteres Produkt kann CO entstehen, das wegen seiner hohen Giftigkeit und dem geringeren thermodynamischen Wirkungsgrad der elektrochemischen Reaktion unerwünscht ist.

Für eine Brennstoffzelle mit einer Betriebstemperatur von ca. 400 bis 800 °C und einem Protonen-leitenden Oxid als Elektrolyten benötigt man effektive Elektroden, an denen die Elektrodenreaktionen möglichst ohne große Hemmungen ablaufen können. Dies gilt umsomehr für eine Direktmethanol-Brennstoffzelle mit Elektrolyten bestehend aus einem protonenleitenden Oxid. Aus dieser Anordnung ergeben sich folgende grundsätzliche Anforderungen an die Anode: Es wird ein Material gesucht, das sowohl den Transport von Elektronen und Protonen übernimmt, als auch für die Methanol-Reformierung katalytisch aktiv ist. Diese funktionellen Eigenschaften können durch ein Mehrkomponen-

ten-Material erreicht werden, wobei die jeweiligen Komponenten verschiedene Funktionen übernehmen. An der Anode besteht das grundsätzliche Problem, daß das Brenngas an der Grenzfläche von Elektrolyt, Anode und Gasphase (die *Dreiphasengrenze*) chemisch adsorbieren und reagieren muß, Elektronen auf die Anode übertragen und Protonen in den Elektrolyten eingebaut werden müssen. Können die beschriebenen Teilreaktionen nur an der Dreiphasengrenze stattfinden, ist die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle durch die geometrische Ausdehnung der Dreiphasengrenze limitiert. Daher wäre es ein viel eleganterer Weg, könnte man mehr als eine der drei Funktionalitäten in einem Material vereinigen. Mischleiter für Elektronen und Protonen würden beide Transport-Funktionen erfüllen, eine katalytisch aktive Komponente die Methanol-Reformierung übernehmen. Ein anderer Weg wäre ein Material, das für die Methanol-Reformierung katalytisch aktiv ist und protonenleitend ist; in diesem Fall fände der Transport der Elektronen in einer zweiten Komponente statt. Es ist auch die Kombination aus einem katalytisch aktiven Elektronenleiter und einem Protonenleiter denkbar.

Protonenleitende Oxide bieten, als Elektrodenmaterial eingesetzt, eine gute chemische und mechanische Anpassung von der Anode zum Elektrolyten und sorgen für den Volumen-Transport der Protonen zum Elektrolyten, die aus dem gasförmigen Methanol an der Oberfläche der Anode durch katalytische Methanol-Reformierung entstehen. Es ist daher naheliegend, ihre katalytischen Eigenschaften hinsichtlich der Methanol-Reformierung zu untersuchen. Auch die Möglichkeit, durch Dotierung eine gezielte Steuerung der katalytischen Aktivität zu erreichen, kann untersucht werden. Durch Dotieren können z. B. gezielt die Säure-Base-Eigenschaften verändert werden, indem die Konzentrationen (genauer die Aktivitäten) von Sauerstoffleerstellen und/oder protonischen Defekten verändert werden. Die Redoxaktivität kann ebenfalls durch Dotierungen im Prinzip verändert werden. Im Unterschied zu einem externen Methanol-Reformer, der gasförmigen Wasserstoff produziert (Wasserstoff-Desorption), ist bei einer katalytisch aktiven Anode die Wasserstoff-Resorption oder Nicht-Freisetzung durch die Anode eine gewünschte Eigenschaft, denn dann kann der Wasserstoff direkt als Proton von der Anode in den Elektrolyten transportiert werden.

Zielsetzung

Daher wurden in dieser Arbeit folgende Fragestellungen bearbeitet: Zum einem wurden die prinzipielle Eignung von Barium-Zirkonat als Elektrolytmaterial demonstriert und zum anderen potentielle Anodenmaterialien und ihre katalytische Aktivität für die Methanol-Dampfreformierung untersucht.

Die katalytische Aktivität von protonenleitenden Oxiden ($\text{BaTi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.80}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ca}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ and $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.55}\text{Y}_{0.45})\text{O}_3$) für die Methanol-Dampfreformierung sollte bestimmt

und mögliche Zusammenhänge zwischen katalytischer Aktivität und den Volumendefekten wie protonischen Defekten, Sauerstoffleerstellen, elektronischen Löchern und Elektronen betrachtet werden. In einem Übersichtartikel von Gellings und Bouwmeester [7] wird der Einfluß von protonischen Defekten und Sauerstoffleerstellen auf die Katalyse von Oxidationsreaktion an vielen Beispielen diskutiert, und es ist daher naheliegend zu untersuchen, ob unter den reduzierenden Bedingungen der Methanol-Dampfreformierung solche Defekte eine Rolle spielen.

Neben der Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Protonenleitern ist die Aufklärung der Funktionsweise des industriell für die Methanolsynthese eingesetzten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators unter den deutlich verschiedenen Bedingungen der Methanol-Reformierung naheliegend. Insbesondere ist es fundamental zu untersuchen, welche Komponente im Synthese-Katalysator für die Methanol-Dampfreformierung hauptsächlich aktiv ist oder ob mehrere Komponenten im Zusammenspiel für die Aktivität sorgen. Dazu wurde eine systematische Variation der Komponenten des Synthese-Katalysators durchgeführt und die Aktivität bezüglich der Methanol-Dampfreformierung bestimmt. Aus diesen Messungen ergab sich, daß Zinkoxid unter diesen Bedingungen und in diesen Proben die aktivste Komponente ist.

Es werden in der Literatur verschiedene Mechanismen für die Methanol-Reformierung diskutiert. Dabei ist u. a. die Art und Bedeutung eines Ladungstransfers zwischen Edukt oder Zwischenprodukt und Katalysator unklar. Es wird vermutet, daß ein Zusammenhang zwischen der energetischen Lage des Fermi-Niveaus und der katalytischen Aktivität besteht. Durch Dotieren des Zinkoxides kann das Fermi-Niveau verschoben werden, insbesondere wirkt der Einbau von Lithium-Ionen partiell als Akzeptor-Dotierung, die zu einer Absenkung des Fermi-Niveaus führt. Durch eine Lithium-Dotierung des Zinkoxides konnte die katalytische Aktivität verringert und eine Korrelation mit der Leitfähigkeit als Volumeneigenschaft hergestellt werden. Aus der Leitfähigkeit lassen sich weitere Volumeneigenschaften wie die Konzentration der freien Elektronen bestimmen. Insbesondere wurde der Einfluß der Defektchemie auf die katalytische Aktivität untersucht und versucht, Reaktionen und deren Kinetik mit der Beteiligung von Defekten zu erklären. Es ist hier im Auge zu behalten, daß die Bedeutung von Defekten im Volumen und an der Oberfläche für die katalytischen Eigenschaften im Bereich der heterogenen Katalyse nur selten diskutiert wird [8, 9].

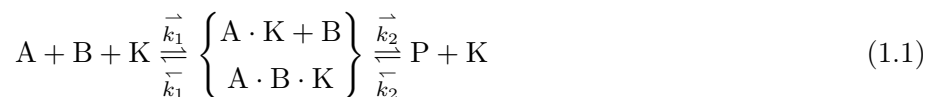
1 Grundlagen und Stand der Literatur

In diesem Kapitel werden grundlegende Definitionen für die heterogene Katalyse gegeben und die Beschreibung der katalytischen Aktivität durch charakteristische Größen vorgestellt. Anschließend wird die Thermodynamik und Kinetik der Methanol-Dampfreformierung anhand ihrer Teilreaktionen besprochen. Außerdem werden wichtige Literaturergebnisse für die Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren vorgestellt, die grundlegenden Eigenschaften (Struktur, elektrische Eigenschaften, Defektchemie) von Zinkoxid sowie die Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern beschrieben.

1.1 Heterogene Katalyse

Bereits 1835 entdeckte *Berzelius*, daß es Stoffe gibt, die scheinbar durch ihre bloße Gegenwart den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion stark verändern können. Solche Stoffe bezeichnete er als *Katalysatoren*. Eine genauere Definition gab *Ostwald* (1895), der sinngemäß formulierte: *Katalysatoren* sind Stoffe, deren Zusatz bereits in sehr geringen Mengen die Geschwindigkeit einer Reaktion beeinflusst. Charakteristisch ist, daß diese Stoffe chemisch unverändert vor und nach der Reaktion in gleicher Menge vorliegen. Das bedeutet, daß sie sich entweder am eigentlichen chemischen Vorgang gar nicht explizit beteiligen, oder aber, daß sie bei der Reaktion *Zwischenprodukte* oder *Intermediate* bilden, die dann unter Rückbildung des Katalysators wieder zerfallen [10]. Neben der Beschleunigung einer Reaktion kann ein Katalysator auch dafür sorgen, daß von mehreren möglichen Reaktionsprodukten die Bildung eines Produktes bevorzugt werden kann.

Heute weiß man, daß man für eine katalysierte Reaktion z. B. von zwei Reaktanden A und B zu einem oder mehreren Produkten P schreiben muß:



Dabei wird angenommen, daß einer der Reaktanden (A, oberer Fall, oder beide Reaktanden (A und B, unterer Fall) mit dem Katalysator K reagieren und Zwischenprodukte bilden. Die Bildung des Produktes oder der Produkte P aus den Zwischenprodukten geschieht unter der Rückbildung des Katalysators K. Bei der Bildung der Zwischenprodukte wird K verbraucht, bei der Bildung von

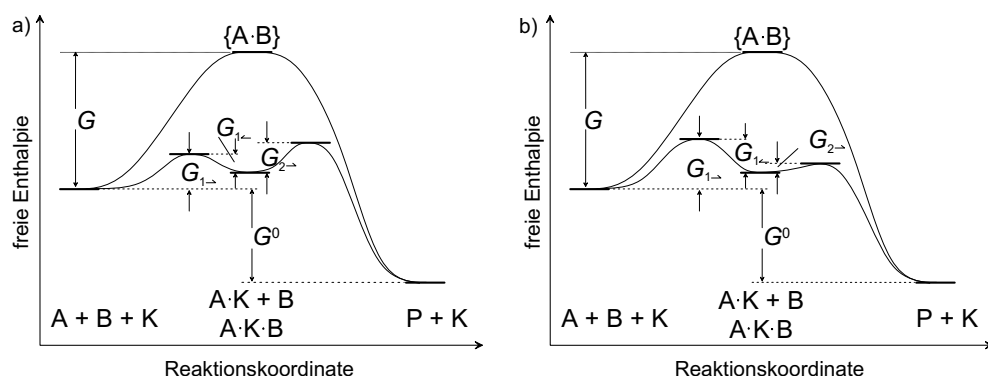


Abbildung 1.1: Einfluß des Katalysators K auf die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger

P aus den Zwischenprodukten wird K wieder gebildet. Der Katalysator K fällt somit aus der summarischen Reaktionsgleichung heraus.

Betrachtet man die Wirkung eines Katalysators im Rahmen der Theorie des aktivierten Komplexes (siehe [10], S. 933ff), so ist ΔG^\ddagger die Freie Aktivierungsenthalpie für den aktivierten Komplex $\{A \cdot B\}^\ddagger$. In Abb. 1.1 ist die Freie Enthalpie gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. Durch den Katalysator wird die Freie Aktivierungsenthalpie für die Zwischenprodukte $A \cdot K + B$ bzw. $A \cdot B \cdot K$ erniedrigt sein¹, wobei sowohl die Bildung des Zwischenproduktes als auch der Zerfall des Zwischenproduktes unter Rückbildung des Katalysators einen aktivierten Prozeß darstellen. Aus diesem Grund wird eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichen Reaktionsparametern erreicht. Dies ist in Abb. 1.1 für zwei mögliche Fälle dargestellt. In a) ist sowohl die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{1\rightarrow}^\ddagger$ für die Bildung des Zwischenproduktes als auch $\Delta G_{1\leftarrow}^\ddagger$ für die Rückbildung der Ausgangsstoffe kleiner ist als $\Delta G_{2\rightarrow}^\ddagger$, die Freie Aktivierungsenthalpie für den Zerfall des Zwischenproduktes in die Produkte und den Katalysator K. In b) sind die Verhältnisse skizziert für $\Delta G_{1\rightarrow}^\ddagger > \Delta G_{1\leftarrow}^\ddagger \gg \Delta G_{2\rightarrow}^\ddagger$. Bei a) ist der Zerfall, bei b) die Bildung des Zwischenproduktes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Aus dieser exemplarischen Betrachtung oder direkt aus Gl. 1.1 folgt die wichtige Erkenntnis, die ganz allgemein für die Katalyse gilt: die Freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 ist für die nicht katalysierte und die katalysierte Reaktion identisch. Das bedeutet, daß durch einen Katalysator das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Edukten A und B und dem Produkt oder den Produkten P nicht beeinflußt werden kann. Eine thermodynamisch nicht mögliche Reaktion kann auch durch einen Katalysator nicht erzwungen werden. Ein Katalysator hat nur Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, und Hin- und Rückreaktion werden (zumindest in Gleichgewichtsnähe) in gleichem Maße beschleunigt [11].

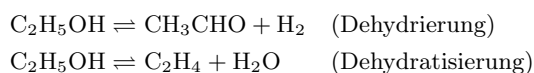
¹Prinzipiell könnte auch der präexponentielle Faktor durch den Katalysator erhöht werden, der einer Versuchsfrequenz entspricht

Eine weitere sehr wichtige Eigenschaft von Katalysatoren ist, daß sie *selektiv* wirken können, daß beispielsweise Ethanol zu Acetaldehyd dehydriert oder zu Ethen dehydratisiert werden kann², je nach Wahl des Katalysators. Ein zweites Beispiel wird in Abschnitt 1.2.1 beschrieben: Methanol kann je nach Katalysator zu Wasserstoff und CO zersetzt werden oder zu Methan, Wasser und CO₂ reagieren.³ Eine solche *Selektivität* steht nicht im Widerspruch zur Tatsache, daß ein Katalysator die Lage eines Gleichgewichtes nicht beeinflussen kann, vielmehr sind die verschiedenen Reaktionen alle thermodynamisch möglich. Die Ursache für die *Selektivität* ist, daß der eine oder der andere Reaktionsweg durch einen speziellen Katalysator begünstigt wird, indem von den möglichen Parallelreaktionen die eine oder die andere stark bevorzugt wird. Da man das thermodynamische Gleichgewicht i. d. R. wegen der langen Zeit, die dazu nötig ist, nicht erreicht, erhält man meist eine Produktverteilung, die sich erheblich von jener im thermodynamischen Gleichgewicht unterscheidet (siehe z. B. in Abschnitt 1.2.1). Häufig will man sogar das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreichen, um ein Produkt zu erhalten, das zwar schneller gebildet, aber nicht das thermodynamisch bevorzugte Produkt von mehreren möglichen ist (*kinetische Kontrolle*).

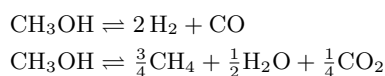
Man teilt die Katalyse in zwei Gruppen ein: in die *homogene* und in die *heterogene* Katalyse. Bei der ersten liegen die Reaktanden, Katalysatoren und Produkte in der gleichen (gasförmigen oder flüssigen) Phase vor. Bei der *heterogenen Katalyse* ist dies nicht der Fall. In der Regel sind Reaktanden und Produkte gasförmig oder flüssig, die Katalysatoren sind meist Feststoffe. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Systemen liegen die Reaktanden im gasförmigen, die Katalysatoren im festen Zustand vor. Allgemein gilt für die heterogene Katalyse, daß der Ort des reaktiven Geschehens die Oberfläche des Katalysators (Grenzfläche Katalysator und Reaktanden) ist. Aufgrund dieser Situation treten bei heterogen katalysierten Reaktionen i. allg. fünf Schritte auf:

1. die Diffusion der Reaktanden zum Katalysator
2. a) die Adsorption eines Reaktanden an der Katalysatoroberfläche (Fall oben in Gl. (1.1) oder
b) die Adsorption beider Reaktanden an der Katalysatoroberfläche (Fall unten in Gl. (1.1))

²Die Reaktionsgleichungen lauten:

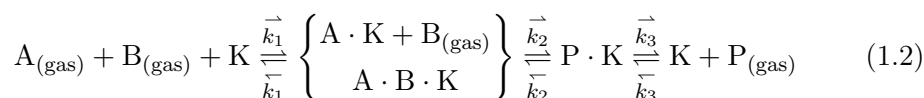


³Die beiden Reaktionen sind:



3. die Reaktion zwischen den Reaktanden
4. die Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
5. die Diffusion der Produkte vom Katalysator weg

Die Schritte 2 und 4 kommen bei der heterogenen Katalyse zu den anderen Schritten hinzu, welche die homogene Katalyse bereits hinreichend charakterisieren. Die Oberflächen-Konzentrationen der Reaktanden und Produkte sind über die Adsorptions- bzw. Desorptionsgleichgewichte mit den Volumen-Konzentrationen (im Fall von Gasen: Partialdrücken) verknüpft. Das exemplarische Reaktionsschema (1.1) muß deshalb für die heterogene Katalyse um die Adsorption und Desorption erweitert werden:



In der Regel ist der Mechanismus noch komplexer. Eine katalytische Reaktion besteht aus mehreren Schritten mit unterschiedlich großen Raten. Der *ratenbestimmende Schritt* (rbS) ist jener mit der kleinsten Rate, die von der Eduktkonzentration, der Versuchsfrequenz und dem Aktivierungsbeitrag $e^{\Delta G^\ddagger/k_B T}$ mit der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger abhängt. Dies ist der einfachste Fall, es existieren auch Reaktionen mit mehreren ungefähr gleich schnellen Schritten. In Gl. (1.2) treten prinzipiell drei aktivierte Schritte auf⁴, wobei die Frage nach dem ratenbestimmenden Schritt nie allgemein sondern nur für ein spezifisches System unter gegebenen Bedingungen beantwortet werden kann. Die Gleichgewichte zwischen den Schritten, die dem ratenbestimmenden Schritt *vor-* bzw. *nachgelagert* sind, sind häufig in einem quasi-thermodynamischen Gleichgewichtszustand.

Damit ein Katalysator für eine gegebene Reaktion katalytisch wirken kann, müssen *aktive Zentren* vorhanden sein, an denen aktivierte Komplexe mit möglichst geringer Energie gebildet werden können und so (im Vergleich mit der reinen Gasphasenreaktion) für die Beschleunigung der Reaktion sorgen kann. Neben den aktiven Zentren sorgt u. U. schon die höhere effektive Teilchendichte der adsorbierten Teilchen zu einer erhöhten Reaktionswahrscheinlichkeit und damit zu einem beschleunigenden Effekt [9].

Der allgemeine Reaktionsweg (1.2) kann durch Unterscheidung zweier Reaktionsmechanismen weiter klassifiziert werden. Im ersten Fall adsorbieren beide Reaktanden A und B auf der Katalysatoroberfläche, und es gilt jeweils ein Adsorptionsgleichgewicht für die Reaktanden A bzw. B. Die adsorbierten Reaktanden können teilweise zum ebenfalls adsorbierten Produkt P reagieren. Für P gilt dann wiederum ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen der Gasphase und dem adsorbierten Produkt. Charakteristisch für diesen *Langmuir-Hinshelwood-*

⁴Die Adsorption kann nicht oder nur schwach aktiviert sein

Mechanismus ist, daß beide Reaktanden vor der Reaktion adsorbiert sein müssen. Dieser Reaktionsweg ist in Gl. (1.2) allgemein durch den unteren Fall in der Klammer formuliert.

Ein anderer möglicher Reaktionsweg besteht darin, daß nur ein Reaktand an der Oberfläche adsorbiert wird (z. B. A) und der Reaktand B sich aus der Gasphase dem adsorbierten A nähert, einen Adsorptionskomplex mit diesem oder dem Katalysator bildet, und schließlich das Produkt P entsteht. Charakteristisch für diesen *Eley-Rideal*-Mechanismus ist, daß nur ein Molekül vor der Reaktion mit dem anderen adsorbiert sein muß. In Gl. (1.2) ist dieser Weg durch den oberen Fall in der Klammer beschrieben. Weitere Komplizierungen basieren auf Transportphänomenen auf und im Festkörper. Durch Oberflächendiffusion können reaktive Zentren lateral beweglich sein. Durch Volumendiffusion kann die Reaktionszone auf untere Oberflächenschichten verbreitert werden.

Aus der Notwendigkeit der Existenz aktiver Zentren für die katalytische Aktivität, an denen sich die aktivierten Komplexe bilden können, ergeben sich wichtige Fragestellungen für die Forschung an heterogenen Katalysatorsystemen: Was ist das aktive Zentrum für eine bestimmte Reaktion? Wie kommt es zu einer Absenkung der Aktivierungsbarriere für den aktivierten Komplex? Daran schließt sich die technologisch relevante Frage an, wie die Anzahl der aktiven Zentren erhöht werden und/oder deren Aktivität erhöht werden kann. Die Beantwortung solcher Fragestellungen ist leider sehr komplex und aufwendig, so daß erst für wenige Systeme der atomistische Mechanismus weitgehend aufgeklärt werden konnte, der in fast allen Fällen speziell nur für das betrachtete System gilt. Ein bekanntes Beispiel ist die Ammoniak-Synthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren, bei dem Eisen das aktive Zentrum darstellt (siehe z. B. [12]). Bei diesem Prozeß wird die Dreifachbindung in N_2 gebrochen, und es bilden sich auf dem Katalysator zwei adsorbierte Stickstoffatome, die anschließend hydriert werden können. Die Brechung der Dreifachbindung ist ein energetisch sehr aufwendiger Prozeß, der nur an der Katalysatoroberfläche mit einer ausreichend niedrigen freien Aktivierungsenthalpie stattfinden kann.

1.1.1 Defekte als aktive Zentren

In der heterogenen Katalyse können viele Reaktionen mit dem Austausch von Elektronen zwischen den Adsorbaten und dem Absorbens erklärt werden, so daß auf diese Weise aktivierte Komplexe an der Oberfläche gebildet werden. Dazu können *redoxaktive* Zentren im Katalysator dienen, die z. B. aus einem Kationen wie Cu, Sn, Mn o. ä. bestehen, das seine Oxidationszahl ändern und so Elektronen aufnehmen oder abgeben kann.

Neben redoxaktiven Zentren können auch bewegliche ionische Defekte als aktive Zentren bei entsprechenden Reaktionen wirken. In einem Übersichtsartikel von Gellings und Bouwmeester werden der Einfluß von Defekten in Festkörpern auf die Katalyse von Oxidationsreaktionen diskutiert [7]. Insbesondere werden

die Rolle von Sauerstoffleerstellen und protonischen Defekten bei Oxidationsreaktionen diskutiert. Häufig können katalysierte Reaktionen in den Begriffen von Säure- und Basen-Reaktionen beschrieben werden. Im Folgenden werden deshalb die allgemeinen Reaktionsschemata für die Säure- bzw. Base-Katalyse vorgestellt.

1.1.1.1 Säure- und Base-Katalyse

Wie in der homogenen Katalyse spielen die *Säure-* und *Base-Katalyse* auch in der heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle. Es hat sich gezeigt, daß der Säure- und Base-Begriff weit gefaßt werden muß. Die folgende Darstellung soll zunächst auf Systeme beschränkt sein, in denen ein Reaktionsschritt durch einen Protonenübergang auf ein Edukt E oder vom Edukt E charakterisiert ist. Dennoch ist es sinnvoll, andere Säure-Base-Begriffe einzuführen und insbesondere auch in der Katalyse zu verwenden. Im Folgenden ist im *Brönstedtschen* Sinn eine Säure HA oder BH^+ ein Protonendonator und eine Base A^- oder B ein Protonenakzeptor. HA und A^- , BH^+ und B sowie EH^+ und E sind konjugierte Säure-Base-Paare. In den Reaktionen kann ein weiterer, explizit weder saurer noch basischer Reaktionspartner R auftreten; das Produkt oder die Produkte sind mit P bezeichnet.

Der allgemeine Reaktionsweg für die *Säure-Katalyse* lautet: Das Edukt reagiert mit der Säure HA (Katalysator), indem ein Proton auf das Edukt übergeht:



Dies entspricht der Bildung des Zwischenproduktes in Abb. 1.1. In einem weiteren Schritt reagiert EH^+ , u. U. mit einem weiteren Reaktionspartner R, zum Produkt oder den Produkten P weiter:



In Gl. (1.2 a) wurde die Rückreaktion mit $\overleftarrow{k_2}$ vernachlässigt, da es sich um den rbS handeln soll. Das Proton wird von der Base A^- wieder aufgenommen, und es gilt das Gleichgewicht



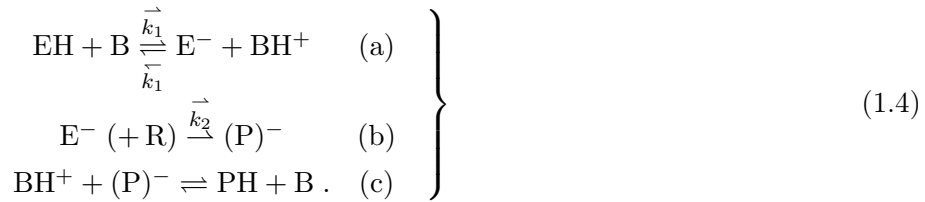
so daß die Summe der Reaktionen (1.2 a) bis (1.2 c)



ergibt, die Konzentration der Säure HA (Katalysator) vor und nach der Reak-

tion also konstant bleibt, wie dies für einen katalytischen Prozeß gelten muß.

Die *Base-Katalyse* läßt sich analog zur Säure-Katalyse formulieren. Ein schwach saures Edukt EH, das auf dem Katalysator adsorbiert ist, reagiert mit der Base B (Katalysator) durch Protonenaustausch von Edukt EH zum Produkt PH wie folgt:



Eine Säure- oder Base-Katalyse muß nicht immer durch einen Protonenübergang charakterisiert sein, sondern solche Reaktionen können auch ohne Protonen stattfinden. Diese Reaktionen lassen sich im Rahmen des Säure-Base-Begriffe nach *Lewis* beschreiben; nach Lewis ist eine Säure ein *Elektronenpaarakzeptor* (elektrophiles Partikel), eine Lewis-Base ist ein *Elektronenpaardonator* (nucleophiles Partikel). Die Säure-Katalyse kann nach Lewis wie folgt formuliert werden (| bezeichnet ein Elektronenpaar, \cdots stellt einen Bindungszustand jeglichen Typs dar):

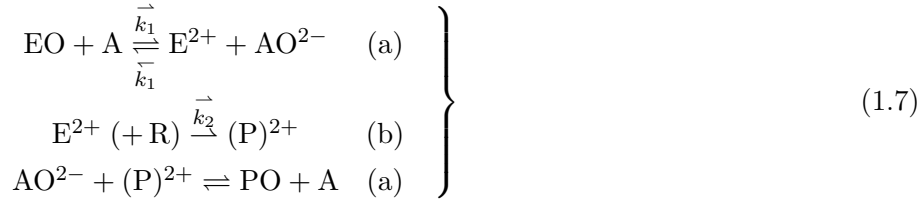


Die Base-Katalyse nach Lewis kann analog formuliert werden:



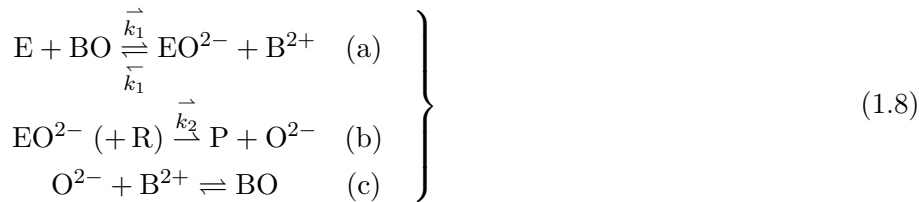
Wie zu Beginn dieses Abschnittes geschrieben, gibt es weitere Definitionen für das Säure-Base-Verhalten. Für Reaktionen an Oxidoberflächen, wenn keine Protonen übertragen werden, ist die Definition nach Lux und Flood nützlich, die das Säure-Base-Verhalten auf das Oxidion O^{2-} bezieht [13, 14, 15]. Eine Base ist in dieser Definition ein *Oxidionen-Donator* und eine Säure ein *Oxidionen-Akzeptor*. Mit dieser Definition können z. B. Oxidoberflächen nach ihrem Säure-Base-Verhalten klassifiziert werden. Die Säure-Katalyse hat damit die

allgemeine Formulierung:



A bezeichnet auch hier den Katalysator, der während der Reaktion ein O^{2-} (Gl. (1.7 a)) aufnimmt und nach der Produktbildung (Gl. (1.7 b)) wieder an das Produkt abgibt (Gl. (1.7 c)).

Die Base-Katalyse lautete in der Formulierung mit O^{2-} :



BO ist hier der Katalysator, der ein O^{2-} an das Edukt abgibt (Gl. (1.8 a)). Nach der Produktbildung aus EO^{2-} und ggf. R (Gl. (1.8 b)) wird das O^{2-} -Ion wieder von der Base B^{2-} (Katalysator) aufgenommen (Gl. (1.8 c)). Mit dieser Definition kann z. B. die Reaktion von einem basischen adsorbierten Molekül, Ion oder Atom und einer Sauerstoffleerstelle $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ ⁵, die als saures Zentrum wirkt, beschrieben werden. Beispiele für den Einfluß von sauren und basischen Eigenschaften von Oxiden (ZrO_2 , MgO , ZnO , TiO_2) auf die Katalyse von aromatischen Säuren zu Benzaldehyd werden von Iglesia *et al.* diskutiert.

Ein schönes Beispiel für den Einfluß von Volumendefekten auf die katalytische Aktivität eines ionisch leitenden Materials wurde von Maier und Murugaraj in [17, 18] für die Dehydrohalogenierung von Tertiärbutylchlorid an AgCl gegeben. AgCl ist ein Silberionenleiter, der Majoritätsladungsträger ist die Silberleerstelle V'_{Ag} und diese für die Ionen-Leitfähigkeit verantwortlich. Durch eine „heterogene Dotierung“ mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kann die Konzentration der V'_{Ag} durch einen Raumladungseffekt erheblich erhöht werden. Experimentell wurde ein deutlicher Effekt der Dotierung auf die katalytische Aktivität festgestellt; es wurde eine gleichläufige Korrelation von katalytischer Aktivität und der Konzentration der V'_{Ag} gefunden. Die Silberleerstelle wurde dabei als basisches Zentrum für die Abstraktion des Wasserstoffes in dieser Reaktion betrachtet.

Doshi, Alcock, Gunasekaran und Carberry [19] untersuchten die Oxidation von CO und Methan an folgenden oxidischen Katalysatoren und diskutieren die Ergebnisse im Rahmen der (Volumen-)Defektchemie: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_{1-x}\text{B}_y$ -

⁵In dieser Arbeit werden die Defekte mit der Schreibweise nach Kröger-Vink [16] bezeichnet

$O_{3-\delta}$ mit $M = \text{Co, Cr, Fr, Mn}$ und Y ; $B = \text{Nb, Ti}$; sowie die supraleitenden Systeme $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. Die katalytische Aktivität wurde in oxidierender Atmosphäre bestimmt; für die CO-Oxidation wurde eine Mischung von 2 Vol% CO in Sauerstoff, für die Methan-Oxidation wurde eine Mischung von 2 Vol% Methan in Luft in den Reaktor eingeleitet. Die Autoren fanden den allgemeinen Trend, daß die CO-Oxidation an Oxiden mit hoher Löcherkonzentration (p -Leitung) ab 200°C deutlich beschleunigt wird im Vergleich zu Oxiden mit freien Elektronen als Ladungsträger (n -Leitung) oder wenigen Ladungsträgern. Für die Aktivierung des CO an der Katalysatoroberfläche wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Dieser Schritt wurde als ratenbestimmender Schritt (rbS) vermutet. Die anschließende Oxidation des Ions $\text{CO}_{(\text{ad})}^+$ durch adsorbierten Sauerstoff zu CO_2 ist dann ein energetisch einfacher Schritt, an dessen Ende eine positive Ladung von den Adsorbaten an das Adsorbens abgegeben wird und wieder ein h^{\cdot} im Oxid gebildet wird. Im Falle der Methanoxidation konnte kein eindeutiger Trend gefunden werden, die katalytische Beschleunigung wurde auch erst bei Temperaturen $> 300^\circ\text{C}$ signifikant. Es wurde jedoch vermutet, daß eine gute Sauerstoffionen-Leitfähigkeit zusammen mit geringen Dotierungen zu höherer katalytischer Aktivität führt.

1.1.2 Wichtige Kenngrößen für die Katalyse

Um die katalytischen Eigenschaften eines Stoffes zu charakterisieren, bedient man sich einiger typischer Kenngrößen, die Aussagen darüber treffen, wie stark ein Stoff eine Reaktion beschleunigen kann und wie stark eine bestimmte Reaktion vor anderen bevorzugt wird.

Der Umsatz ist der Anteil des Eduktes (in %), der am Katalysator zu Produkten umgesetzt wird:

$$\text{Umsatz} := \frac{[\text{Edukt unter Reaktionsbedingungen}]}{[\text{Edukt ohne Reaktion}]} =: \frac{[\text{Edukt}]}{[\text{Edukt}]_0} \quad (1.10)$$

Die Selektivität gibt an, welcher Anteil (in %) des umgesetzten Eduktes zu einem von mehreren möglichen Produkten reagiert:

$$\text{Selektivität} = \frac{[\text{Produkt}]}{[\text{Edukt}]_0 - [\text{Edukt}]} \quad (1.11)$$

Die TOF (turn over frequency) beschreibt die Aktivität eines Katalysators und ist i. a. (siehe [20]) definiert als

$$TOF = \frac{1}{\text{Zahl der aktiven Zentren}} \times \frac{d(\text{Zahl der Moleküle})}{dt} \quad (1.12)$$

$$TOF = \frac{1}{n_{\text{aktive Zentren}}} \cdot \frac{dn_{\text{Molekül}}}{dt}$$

Mit Hilfe der TOF ist es möglich, verschiedene Katalysatoren zu vergleichen, wenn sie unter gleichen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck und Edukt-Strom betrieben werden. Für diese Arbeit konnte diese Definition so nicht verwendet werden, da die Zahl bzw. Konzentration der aktiven Zentren nicht bekannt war, so daß unter stationären Bedingungen die TOF als Vergleichsgröße in der modifizierten Form

$$TOF = \frac{\text{Zahl der Moleküle eines Produktes}}{\text{Oberfläche} \times \text{Zeit}} \quad (1.13)$$

verwendet wurde. Diese Größe hat die Einheit⁶ eines flächennormierten Molenstromes und wurde in dieser Arbeit gemessen in

$$[TOF] = \text{mmol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2) . \quad (1.14)$$

Die Definition (1.13) gilt nur für die Bildung von Produkten, aber sie kann sinnvoll erweitert werden, wenn man den Molenstrom des umgesetzten Eduktes auf die Katalysatoroberfläche normiert: Damit erhält man ein Maß dafür, wie groß die katalytische Aktivität eines Stoffes ist, ein bestimmtes Edukt (unabhängig in welche Produkte) umzusetzen

In allen Diagrammen dieser Arbeit für die Methanol-Dampfreformierung wurden stets einheitliche Symbole für die Selektivitäten und die *TOF* verwendet:

Selektivität zu CO₂: ● *TOF* für umgesetztes Methanol: ■
 Selektivität zu CO: ○ *TOF* für H₂: □
 Selektivität zu CH₄: ●

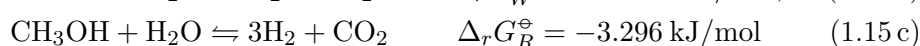
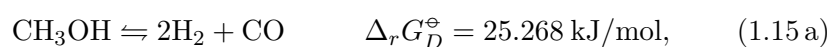
Details zur Auswertung findet man in Abschnitt 2.1.3.

⁶Hier bezeichnen die eckigen Klammern [...] ausnahmsweise keine Konzentration!

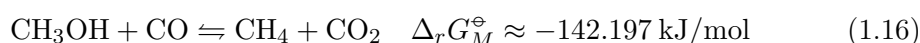
1.2 Methanol-Dampfreformierung

1.2.1 Thermodynamik und Kinetik der Reformierreaktion

Für den Einsatz von Methanol als Brenngas in einer Brennstoffzelle ist die *Methanol-Dampfreformierung* (Gl. (1.15 c)) wichtig. Die Methanol-Dampfreformierung (1.15 c) kann als Linearkombination zweier Reaktionen beschrieben werden: Werden die Gln. für die Methanolzersetzung (1.15 a) und die Wassergasreaktion (1.15 b) addiert, erhält man die Gl. der Methanol-Dampfreformierung (1.15 c), wobei sich CO als Zwischenprodukt heraushebt:



Neben den Gleichungen sind die Freien Standardreaktionsenthalpien $\Delta_r G^\ominus$ angegeben. Standardbedingungen beziehen sich auf 1 bar Gesamtdruck, eine Temperatur von 25 °C und die Aktivitäten der Reaktanden vom Wert 1. Man erkennt, daß die Methanolzersetzung (Index *D*) endergonisch, die Wassergasreaktion (Index *W*) dagegen exergonisch ist. In der Summe ist die Methanol-Dampfreformierung (Index *R*) leicht exergonisch. Wie die CO₂-Bildung tatsächlich abläuft, d. h. ob über die Bildung von gasförmigen CO oder direkt aus Methanol über Zwischenprodukte, die an der Oberfläche des Katalysators gebildet und verbraucht werden, spielt für die Thermodynamik keine Rolle. In Tabelle 1.1 sind die wichtigsten thermodynamischen Daten der Reaktionen für verschiedene Temperaturen angegeben. Man findet dort die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G^\ominus$, die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\ominus$ und die Reaktionsentropie $\Delta_r S^\ominus$. Da sich als wichtigstes Nebenprodukt Methan nach der folgenden Gleichung



bilden kann, wurde die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_M G^\ominus$ der Tabelle hinzugefügt. Man erkennt, daß die Methanbildung wegen des stärker negativeren $\Delta_r G^\ominus$ der Methanol-Dampfreformierung thermodynamisch bevorzugt ist.

Aus den thermodynamischen Daten der Reformierreaktion wurde die Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktanden CH₃OH, H₂O, H₂, CO₂ und CO berechnet. Die Temperatur wurde als Parameter von 25 bis 500 °C variiert. Es wurde davon ausgegangen, daß die Aktivitäten durch Molenbrüche ersetzt werden können, d. h. daß die Aktivitätskoeffizienten gleich eins gesetzt werden können (siehe z. B. in [10]). Um zu untersuchen, welches Verhältnis von Methanol zu Wasser bezüglich der Wasserstoffausbeute und einer möglichst hohen CO₂-Selektivität optimal ist, wurde die Berechnung der Ausbeute für verschiedene Wasser-Methanol-Verhältnisse durchgeführt. Die Details der Rechnung sind in Abschnitt A.1.1 des Anhangs beschrieben. Die Ergebnisse wurden mit Litera-

T °C	$\Delta_r G_D^\circ$ kJ/mol	$\Delta_r G_W^\circ$ kJ/mol	$\Delta_r G_R^\circ$ kJ/mol	$\Delta_r G_M^\circ$ kJ/mol
25	25.268	-28.564	-3.296	-142.197
200	-14.873	-21.431	-36.304	-138.943
400	-63.117	-13.903	-77.020	-131.561

T °C	$\Delta_r H_D^\circ$ kJ/mol	$\Delta_r S_D^\circ$ J/mol K	$\Delta_r H_W^\circ$ kJ/mol	$\Delta_r S_W^\circ$ J/mol K	$\Delta_r H_R^\circ$ kJ/mol	$\Delta_r S_R^\circ$ J/mol K
25	90.626	219.210	-41.138	-42.170	49.488	177.040
200	97.018	236.176	-40.020	-39.356	56.998	196.820
400	101.846	244.974	-38.120	-36.024	63.727	208.956

Tabelle 1.1: Oben sind die freien Reaktions-Enthalpien $\Delta_r G$ für die Methanol-Zersetzung (D), das Wassergas-Gleichgewicht (W) und die Methanol-Reformierung (R) sowie die Methanbildung (M) (Seitenreaktion) für die Standardtemperatur von 25, für 200 und 400 °C und dem Standarddruck von 1025 hPa zu finden. Unten sind die Reaktions-Enthalpien $\Delta_r H$ und die Reaktions-Entropien $\Delta_r S$ für die Reaktionen D , W und R angegeben. Die thermodynamische Daten, die der Berechnung zugrunde gelegt wurden, sind [21] entnommen.

turangaben verglichen, die von Lwin *et al.* in [22] für 500 K gemacht wurden und für diese Temperatur stimmen die Resultate überein. In Abb. 1.2 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die fünf Gleichgewichtsmolenbrüche für CH_3OH , H_2O , H_2 , CO_2 und CO sind für drei verschiedene Wasser-Methanol-Verhältnisse in den drei Graphen a, b und c gegen die Temperatur aufgetragen. Das Wasser-Methanol-Verhältnis ist definiert als

$$\xi := \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^0}{x_{\text{CH}_3\text{OH}}^0} \quad \text{mit} \quad x_{\text{H}_2\text{O}}^0 + x_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = 1 \quad (1.17)$$

und ist in den Graphen jeweils angegeben. Der obere Index 0 zeigt an, daß diese Molenbrüche als Anfangswert vorgelegt worden sind; in Abhängigkeit davon stellen sich die Gleichgewichtsmolenbrüche ein.

Erwartungsgemäß wird Methanol für alle Temperaturen zum großen Teil verbraucht, der Molenbruch nimmt mit zunehmender Temperatur ab und nähert sich der Nulllinie. Allen drei Wasser-Methanol-Zusammensetzungen ist gemeinsam, daß das Maximum des thermodynamisch möglichen Wasserstoffanteils bei ca. 170 °C liegt. Vergleicht man Graph a mit Graph b findet man, daß für $\xi = 1.0$ zwar mehr Wasserstoff produziert wird als für $\xi = 1.5$, aber auch insbesondere für Temperaturen ≥ 300 °C auch mehr CO. Die Erhöhung des

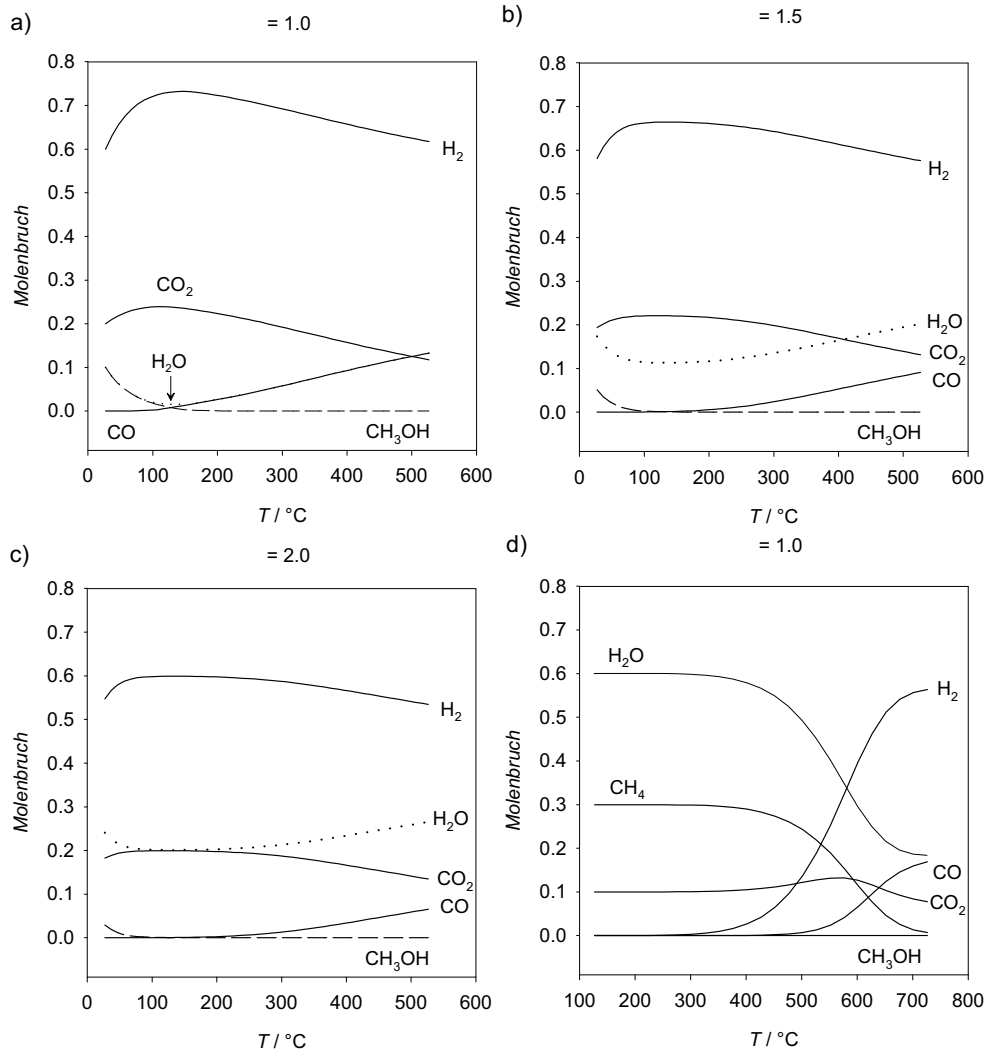


Abbildung 1.2: Graphen a, b und c: Gleichgewichtsmolenbrüche der Reaktanden CH₃OH, H₂O, H₂, CO₂ und CO für Wasser-Methanol-Verhältnisse von $a = 1.0, 1.5$ und 2.0 aufgetragen gegen die Temperatur. Graph d: Gleichgewichtsmolenbrüche unter der Berücksichtigung der Methanbildung für $a=1.0$.

Wasseranteils auf $\xi = 2.0$ in Graph c führt zwar zu einem noch geringeren CO-Anteil, aber der Wasserstoff-Molenbruch wird ebenfalls deutlich kleiner im Vergleich mit dem Ergebnis für $\xi = 1.5$. Aus diesen Ausbeuteberechnungen kann also geschlossen werden, daß die quantitative Edukt-Zusammensetzung hinsichtlich der CO-Bildung und Umsatz-Effizienz optimal ist für eine H₂O-Methanol-Mischung im Verhältnis ca. 1.5:1, da in diesem Fall im Vergleich zur 1:1-Mischung zwar etwas weniger Wasserstoff als für $\xi = 1.0$ entsteht, aber die CO-Bildung deutlich geringer wird. Dies ist wegen der extrem hohen Giftigkeit von CO ein offensichtliches Ziel. Außerdem wird durch hohe CO-Konzentrationen im Abgas der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle herabgesetzt, da jene Energie, die durch die Oxidation von CO zu CO₂ frei wird, nicht in der Brennstoffzelle genutzt werden kann. Außerdem ist CO für viele Katalysatoren ein Katalysatorgift.

Zwar ist die Ausbeute für Wasserstoff rein thermodynamisch betrachtet für $T \approx 170^\circ\text{C}$ maximal, aber wegen der kinetischen Hemmungen bei dieser tiefen Temperatur ist die Gleichgewichtseinstellung auch über geeignete Katalysatoren langsam, so daß als Reaktionstemperatur mindestens 220°C oder höher gewählt werden muß, um ausreichend hohe Umsätze zu erzielen.

In Abb. 1.2 findet man in Graph d das Ergebnis für den Fall, daß neben den Reaktanden CH₃OH, H₂O, H₂, CO₂ und CO auch das Nebenprodukt Methan bei der Berechnung berücksichtigt wird. Die Gleichgewichtsmolenbrüche wurden in diesem Fall von 400 bis 1000 K ebenfalls analytisch berechnet. Die Details der Rechnung finden sich im Abschnitt A.1.2 des Anhangs. Da die Methanbildung (1.16) im Vergleich zur Methanolzersetzung (1.15 a) und zur Methanol-Dampfreformierung (1.15 c) wegen der stark negativen freien Reaktionsenthalpie für $T \gtrsim 400^\circ\text{C}$ thermodynamisch bevorzugt ist, ist der Methananteil dominierend. Unter diesen Bedingungen reagiert das Methanol beinahe quantitativ zu Methan. Aus den Daten kann man schließen, daß die folgende Reaktion abläuft:



Erst für $T \gtrsim 400^\circ\text{C}$ beginnt die Wasserstoffbildung nach Reaktion (1.15 c) wichtig zu werden, erkennbar an dem stärkeren CO₂-Anteil; für $T \gtrsim 600^\circ\text{C}$ steigt auch der CO-Molenbruch deutlich an, während der CO₂-Molenbruch wieder etwas abnimmt.

Messungen an realen Katalysatoren wie z. B. an einem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator der BASF zeigen, daß die Methanbildung trotz der großen thermodynamischen Triebkraft kaum stattfindet, da die kinetischen Hemmungen für die Reaktion (1.16) zu hoch sind, um bei einer technisch relevanten Arbeitstemperatur von 220°C große Mengen Methan zu bilden. Die kinetische Hemmung der Methanbildung sorgt für die Selektivität des Katalysators, die in Abschnitt 1.1 angesprochen wurde. In diesem Fall findet nicht nur die Methanbildung kaum statt, sondern es wird weniger CO gebildet, als der Konzentration im ther-

modynamischen Gleichgewicht entspricht (vgl. Abb. 1.2). Dies gilt nicht nur für üblicherweise verwendete Temperatur von 220 °C, sondern auch bis 400 °C. Dies bedeutet, daß die CO-Bildung kinetisch „umgangen“ wird, indem kein CO als Zwischenprodukt gebildet wird [23] und CO₂ an der Katalysatoroberfläche gebildet wird.

1.2.2 Untersuchungen an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren unter Synthesebedingungen

Methanol wird industriell aus CO₂/CO/H₂-Mischungen im Verhältnis 10:10:80 bei $p_{\text{tot}} = 50 - 100$ bar und $T \approx 250$ °C hergestellt [24]. Waugh berichtet in einem Übersichtsartikel [24], daß die BASF 1923 entdeckte, daß Methanol als Hauptprodukt der Hydrierung von CO über Mischungen aus Zinkoxid und Chromoxid entstand. Obwohl Kupferkatalysatoren kurz danach entdeckt wurden, wurden sie wegen ihrer starken Abnahme der katalytischen Aktivität während des Betriebes (*Deaktivierung*) über vier Dekaden nicht eingesetzt. Erst 1966 wurden durch die ICI ein Präparationsverfahren entwickelt, mit dem das Problem der Deaktivierung überwunden werden konnte und welches zum heute hauptsächlich eingesetzten Katalysator-Typ mit seiner hohen katalytischen Aktivität und Selektivität führte.

Einen Überblick über die Methanol-Synthese und die dafür verwendeten Katalysatoren gibt Hansen in [25]. Die industriell eingesetzten Katalysatoren enthalten Kupfer, Zink und Aluminium. Bei der Herstellung wird i. A. über eine Kopräzipitation aus den Nitraten des Kupfers, Zinks und Aluminiums mit Hilfe eines basischen komplexbildenden Agens (z. B. Carbonate, Hydroxycarbonate und Hydroxide von Alkalimetallen) ein *Precursor* hergestellt, der anschließend an Luft kalziniert wird. Dabei zersetzen sich die Carbonate zu den Oxiden, die Zersetzungstemperaturen variieren von 523 bis 674 K. Hansen berichtet weiter, daß sowohl der Zink- als auch der Kupfer-Anteil nach der Kalzinierung stets als kristallines Zinkoxid bzw. CuO vorliegt, während das Aluminium meist als amorphes Aluminiumoxid existiert, obwohl auch CuAl₂O₄ Spinellphasen gefunden worden sind. Anschließend wird der kalzinierte Precursor in einer Wasserstoff-haltigen Atmosphäre reduziert und damit *aktiviert*. Dabei werden die reduzierenden Bedingungen so gewählt, daß lediglich das Kupferoxid, welches sich bei den vorangegangenen Schritten gebildet hatte, zu metallischem Kupfer reduziert wird, während Zn und Al weiterhin als Oxide vorliegen. Es gibt von diesem grundlegenden Verfahren viele leicht veränderte Verfahren, die darauf abzielen, die katalytische Aktivität, Selektivität und chemische und morphologische Stabilität unter Arbeitsbedingungen zu verbessern. Es gibt einige Artikel, in denen beschrieben wird, wie durch eine geänderte Präparation die katalytische Aktivität erhöht werden kann (z. B. [26]). Die katalytische Aktivität wird üblicherweise dadurch erhöht, in dem man die Oberfläche des Katalysators im Verhältnis zum Volumen erhöht.

Dieser Katalysator-Typ wird sehr erfolgreich für die Methanol-Synthese ein-

gesetzt, dennoch werden noch einige grundlegende Fragen in der Wissenschaft diskutiert, die sich wie folgt zusammenfassen lassen: (i) welches sind die aktiven Zentren; (ii) welche Rolle spielt das Zinkoxid und andere Katalysator-Bestandteile; (iii) was ist der Reaktionsmechanismus, insbesondere ist CO oder CO₂ der entscheidende Reaktand?

Waugh berichtet in einem Übersichts-Artikel [24] zusammenfassend über systematische thermische Desorptions-Experimente an Proben aus Cu, Zinkoxid [27] und Al₂O₃, die sowohl als reine Komponenten, wie auch als Mehrkomponentensystem mit den Reaktionsgasen H₂, CO, CO₂ und Zwischenprodukten wie Formaldehyd und HCOOH in Kontakt gebracht wurden. Aus Untersuchungen mit Kohlenstoffisotopen wurde geschlossen, daß das Methanol über CO₂ gebildet wird (vgl. Gl. (1.15 c)); aus den Desorptionsmessungen unter UHV-Bedingungen folgt, daß auf dem Cu die relevanten Zwischenprodukte gebildet werden, die dann letztendlich als Methanol desorbieren. Die Rolle des zugesetzten CO besteht demnach darin, das Kupfer in einem stärker reduzierten (damit aktiveren) Zustand zu halten, der höher ist als jener, der mit Wasserstoff alleine erreicht werden kann. Die Rate der Methanolbildung ist proportional zur Oberfläche des metallischen Kupfers. Die Tatsache, daß die Aktivität des Kupfers durch Zinkoxid weiter erhöht werden kann, bleibt erklärungsbedürftig. Insbesondere weist Spencer in [28] darauf hin, daß man große Vorsicht walten lassen muß, wenn man mit den Ergebnissen für (Kupfer)-Oberflächen unter UHV-Bedingungen das Verhalten eines realen Katalysators unter Synthese-Bedingungen erklären will. Die Rolle von Zinkoxid als effektive Unterlage (Support-Material) ist aber unzweifelhaft. Daß Zinkoxid darüber hinaus entscheidend durch „eigene“ katalytische Aktivität zur Aktivität des ganzen Katalysators beiträgt, scheint möglich.

In dem oben in [24] zitierten Artikel [27] von Bowker, Houghton und Waugh konnte mittels Desorptionsmessungen gezeigt werden, daß CO₂ an der teilweise reduzierten ZnO-Komponente adsorbiert wird. Deshalb könnte mehr CO₂ für Oberflächenreaktionen an der Oberfläche zur Verfügung stehen als ohne die ZnO-Komponente. Auf Basis dieser und anderer Messungen geben Thomas und Thomas in Kapitel 8.1 in [20] auf Seite 515 ff. einen Reaktionsmechanismus an, in dem die Grenzfläche von Kupfer und ZnO eine wichtige Rolle spielt.

1.2.3 Bisherige Untersuchungen an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren unter Reformierbedingungen

Die Methanol-Dampfreformierung findet unter anderen Druck- und Temperatur-Bedingungen als die Methanol-Synthese statt – Wasserstoff wird aus einer H₂O/-Methanol-Mischung im Verhältnis ca. 60:40 bei $p_{\text{tot}} = 1$ bar und für Temperaturen von 220 bis 330 °C gewonnen. Insbesondere werden möglichst vollständiger Umsatz und kleine CO-Konzentrationen angestrebt. Es gibt einige Arbeiten, in denen durch Variationen in der Katalysator-Präparation bzw. -Herstellung versucht wurde, Verbesserungen der katalytischen Aktivität zu

erreichen [29, 30].

Shen, Fujita, Matsumota und Takezawa berichten [30] über ihre Untersuchungen an binären Cu/ZnO-Katalysatoren. Diese Katalysatoren wurden nach der Kopräzipitationsmethode für molare Cu/Zn-Verhältnisse von 100/0 bis 0/100 aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Mischungen hergestellt, indem mit NaHCO_3 Mischungen aus „ ZnCO_3 “ und „ CuCO_3 “ ausgefällt wurden. Die Niederschläge wurden filtriert, ausgewaschen und bei 100°C getrocknet, bei 500°C kalziniert und anschließend in 3 Vol%-igem Wasserstoff reduziert. Die katalytische Aktivität für die Methanol-Dampfreformierung (Reaktionsgleichung (1.15 c)) wurde bei 220°C bestimmt, und die Autoren schlossen aus ihren Daten, daß metallisches Kupfer die reaktiven Zentren für die katalytische Aktivität darstellt.

Idem und Bakhshi [31, 32] untersuchten Cu-Al-Katalysatoren und behaupteten, daß fein disperses Kupfer für die katalytische Aktivität verantwortlich ist. Die Autoren berichten, daß in den mit Kopräzipitation hergestellten Proben nach der Aktivierung unter reduzierenden Bedingungen metallisches Kupfer und eine CuO_2 -Phase vorhanden war, die beide für die Methanol-Dampfreformierung wichtig sind. Nach Meinung der Autoren gibt es Optimum für das Verhältnis von metallischem Kupfer und CuO_2 , die zu einer maximalen katalytischen Aktivität führt. Die selben Autoren berichten in [33] über die Variation des Trägermaterials: Sie untersuchten Manganoxid, Chromoxid und Zinkoxid und erreichten mit allen drei Trägermaterialien höhere katalytische Aktivitäten. Dies spricht wiederum für die Bedeutung des Trägermaterials, das wahrscheinlich selbst katalytisch aktiv ist.

Wang *et al.* untersuchten in [34] die katalytische Aktivität von Katalysatoren mit verschiedenen Zusammensetzungen aus Raney-Kupfer und Zinkoxid für die Methanol-Synthese und die Methanol-Dampfreformierung. Für die letzte Reaktion fanden sie, daß die katalytische Aktivität mit steigendem Zinkoxid-Anteil zunimmt.

Lindström und Pettersson berichten in [35] über die Präparation von binären, ternären Mischungen von Cu, ZnO und ZrO_2 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und deren katalytische Aktivität. Sie fanden für alle Zusammensetzungen ähnliche Aktivitäten, die Beimischung von ZrO_2 führte zu einer etwas höheren CO_2 -Selektivität. Da diese Messungen auf einem katalytisch aktiven Träger durchgeführt wurden, ist es schwer, diese Messungen im Hinblick auf die Ursache der gemessenen Befunde zu beurteilen.

Velu *et al.* berichten in [36] über systematische spektroskopische Messungen mit XPS, XANES und EXAFS an $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Misch-Oxid-Katalysatoren, im Rahmen derer die Komponenten variiert wurden [37].

In einer anderen Arbeit berichtet Velu zusammen mit anderen Autoren über die Ergebnisse von CuZnAl(Zr)-Katalysatoren mit Zusammensetzungen, die auch Nickel und Kobalt enthalten [38]. Neben den spektroskopischen Untersuchungen machen die Autoren auch Angaben über die katalytischen Aktivitäten der Materialien, allerdings benutzen sie den Umsatz als Kriterium für die katalytischen Aktivität und beziehen ihn auf die Masse des eingesetzten

Katalysators.

Allen zitierten Arbeiten ist gemeinsam, daß die untersuchten Katalysatoren durch Kopräzipitation hergestellt wurden und die Morphologie der Oberflächen, die für die katalytische Aktivität wichtig ist, unbekannt ist. Fast immer ist davon auszugehen, daß noch amorphe Restphasen und/oder Mischphasen vorliegen, die eine Beurteilung hinsichtlich der Identität der aktiven Komponente schwierig machen.

Eine Reihe von Veröffentlichungen [39, 40, 41, 42] beschreiben kinetische Untersuchungen an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren. Agrell *et al.* führten in [43] kinetische Messungen durch und diskutierten ihre Resultate durch ein kinetisches Modell für die Methanol-Dampfreformierung und kamen zu dem Ergebnis, daß durch eine geringe Zugabe von Sauerstoff zu der Methanol-Dampfmischung der CO-Anteil in der Produktgaszusammensetzung gesenkt werden kann.

In [40] konnten Peppley, Amphlett, Kearns und Mann nachweisen, daß alle drei Reaktionen (1.15 a), (1.15 b) und (1.15 c) wichtig sind und in einem kinetischen Modell berücksichtigt werden müssen. Die gleichen Autoren leiten in [41] aus den kinetischen Messungen ein Reaktionschema mit Elementarschritten für die Methanol-Dampfreformierung und die Methanolzersetzung ab, das in Abb. 1.3 dargestellt ist. Die Existenz der angegebenen Zwischenprodukte konnte durch IR-Spektroskopie-Experimente nachgewiesen werden. Es wird dabei davon ausgegangen, daß die Methanol-Dampfreformierung und die Methanol-Zersetzung an zwei verschiedenen reaktiven Zentren erfolgt. Dabei soll jeweils Wasserstoff an einem separaten aktiven Zentrum adsorbieren, während die anderen Moleküle konkurrierend an einem anderen aktiven Zentrum adsorbieren. Es wird angenommen – wie auch in anderen Arbeiten [44] behauptet –, daß Kupfer die aktiven Zentren bildet. In Abb. 1.3 sind die Reaktionsschritte, wie sie Peppley *et al.* angeben, dargestellt. Auf der linken Seite findet man die Methanol-Dampfreformierung (Gl. 1.15 c), auf der rechten die Methanol-Zersetzung (Gl. 1.15 a). Die Schritte (1) bis (2) sind Adsorptionsreaktionen, dabei wird das Methanol heterogen in eine Methoxy-Gruppe und ein Proton gespalten. Der ratenbestimmende Schritt (3) ist demnach die Bildung von Formaldehyd aus dem Methoxy-Zwischenprodukt, bei der ein Wasserstoff von der Methoxy-Gruppe abstrahiert werden muß. Die folgenden Reaktionen zum Halbacetal (4), Methylformiat (5), Ameisensäure (6) und schließlich zum Formiat (7) laufen dann mit schnelleren Raten ab. Das Formiat zerfällt schließlich in CO₂ und ein Proton (8) und die Produkte H₂ (9) und CO₂ (10) desorbieren schließlich in die Gasphase. Ganz links unten ist die CO-Bildung und Desorption dargestellt. Da die CO-Bildung auf diesem Wege (11) sehr langsam ist, kann dies als der Grund für die hohe CO₂-Selektivität betrachtet werden.

Der angegebene Mechanismus wurde ohne explizite Ladungen der Zwischenprodukte formuliert. Diese sind aber für das volle Verständnis notwendig, denn nur dann, wenn die Ladungen der Zwischenprodukte bekannt sind, kann die Frage beantwortet werden, ob und wie Elektronen zwischen Molekülen und Katalysator ausgetauscht werden. Offen bleibt auch die Frage nach der Identi-

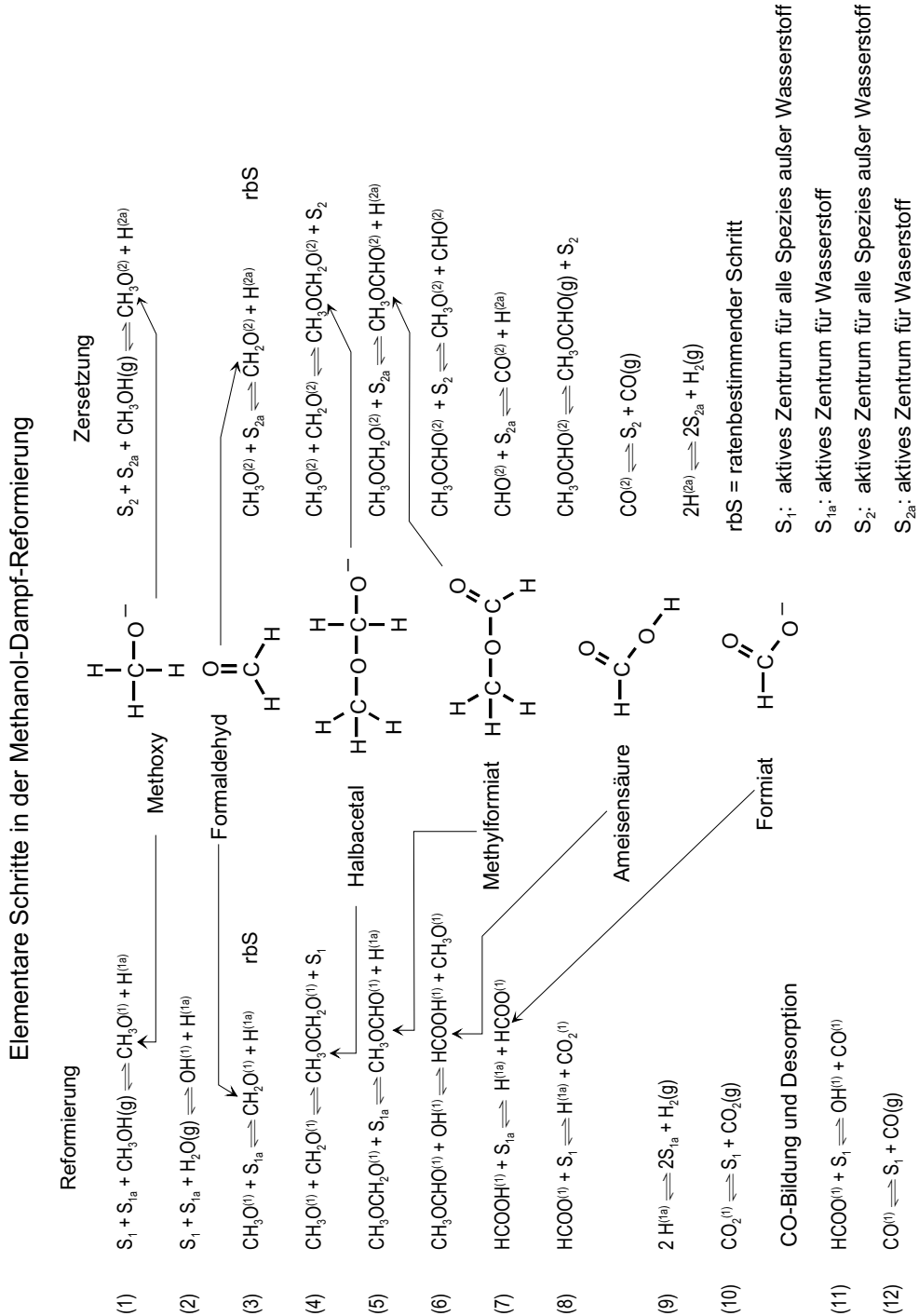


Abbildung 1.3: Elementarschritte der Methanol-Dampfreformierung und der Methanol-Zersetzung nach [40, 41] auf einem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator

tät der aktiven Zentren, insbesondere auf welcher Katalysator-Komponente die Reaktionen hauptsächlich ablaufen. Die Resultate von Günter *et al.* [45, 46] an Cu/ZnO-Katalysatoren zeigen, daß metallisches Kupfer alleine nicht für die katalytische Aktivität verantwortlich ist.

1.2.4 Struktur und Defektchemie von Zinkoxid

Die relevante Kristallstruktur von Zinkoxid ist die Wurtzit-Struktur, die in Abb. 1.4 dargestellt ist⁷. In dieser hexagonalen Struktur bilden die Sauerstoffanionen O^{2-} eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, in der die Hälfte der Tetraederlücken mit Zn^{2+} -Kationen besetzt ist (siehe z. B. S. 1040 in [47]), so daß sowohl die Zn^{2+} -Kationen als auch die O^{2-} -Anionen von dem jeweiligen Gegenion tetraedrisch umgeben sind.

Die elektronische Bandstruktur von Zinkoxid wurde von Powell, Spicer and McMenamin [48] 1972 mit Photoemissions-Spektroskopie untersucht. Aus diesen (und anderen) Messungen können folgende Erkenntnisse abgeleitet werden. Die grundlegenden Eigenschaften der Bandstruktur sind recht ähnlich zu den meisten halbleitenden und isolierenden Metalloxiden, d. h. es gibt ein Valenzband, das durch O-Orbitale gebildet wird, und ein Leitungsband, das durch die äußeren Orbitale des Zinks aufgebaut wird. Die Bandlücke beträgt $E_g = 3.45\text{eV}$ bei 0 K.

Zinkoxid weist einen Kationenüberschuß (bzw. Sauerstoffunterschluß) auf, der es zu einem n -leitenden Halbleiter macht, da der kationische Überschuß durch freie Elektronen kompensiert wird (siehe z. B. [49, 50]). Die elektrische Leitfähigkeit hängt von der Temperatur und dem Sauerstoff-Partialdruck ab. Die Nichtstöchiometrie von Zinkoxid kommt durch den Sauerstoffausbau aus dem Gitter zustande, wobei dies zur Bildung von Sauerstoffleerstellen ∇_{O} oder von Zinkkationen auf Zwischengitterplätzen (*Zink-Interstitials* $Zn_i^{\cdot\cdot}$) führt. Die verwendete Notation für die Sauerstoffleerstelle und das Zinkkation auf einem Zwischengitterplatz geht auf Kröger und Vink zurück [16]. Das ∇ bezeichnet dabei eine Leerstelle (vacancy), der untere Index den Platz (auf einem regulären Sauerstoffgitterplatz oder dazwischen (interstitial)) und der obere Index die Ladung relativ zum Gitter (nicht absolut).

Die Defektchemie in ZnO wird nicht einheitlich beschrieben: aus der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in doppeltlogarithmischer Auftragung (Brouwer- oder Kröger-Vink-Diagramm, siehe S. 168ff in [11]) geht lediglich hervor, daß ein effektiv zweifach positiv geladener Majoritätsladungsträger vorliegen muß [51]. Der Exponent des Sauerstoff-Partialdruckes p_{O_2} beträgt $-\frac{1}{6}$ bei Temperaturen $> 800^\circ\text{C}$ (siehe z. B. [52]). In undotiertem Zinkoxid kommen dafür nur doppeltonisierte Zinkkationen im

⁷Die dreidimensionale Darstellung wurde auf Basis der kristallographischen Daten für Zinkoxid (JCPDS-Nummer 36-1451) mit dem Programm PowderCellTM for Windows (Version 2.3) erstellt. Mit POVRayTM for Windows wurde die Beleuchtung der Struktur berechnet.

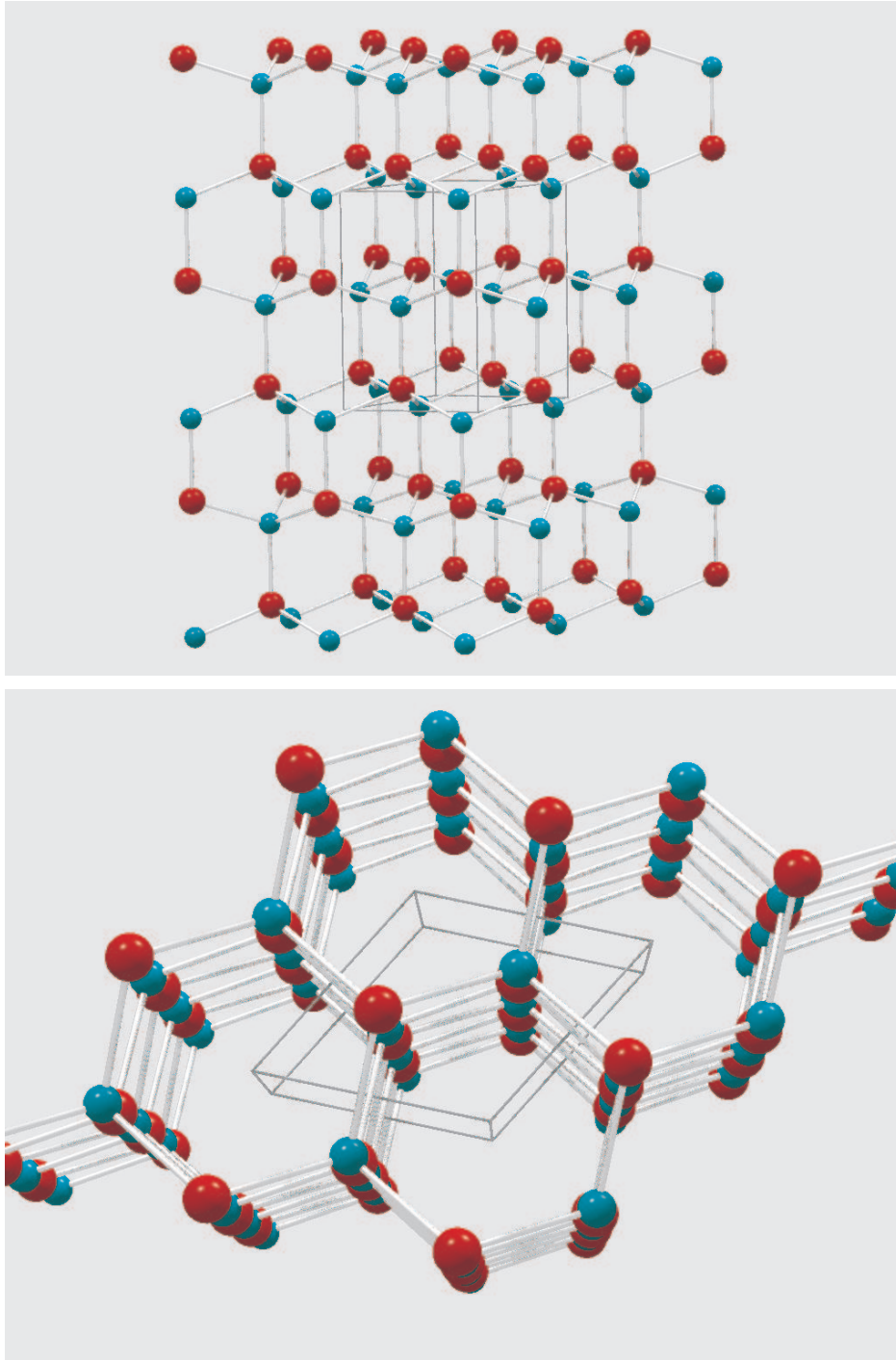


Abbildung 1.4: Wurtzit-Struktur von Zinkoxid

Zwischengitter $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$ oder Sauerstoffleerstellen $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ in Frage [50, 53, 54]. Leider läßt sich keiner der beiden potentiellen Majoritätsladungsträger mit einem einfachen Experiment eindeutig identifizieren und deswegen werden in der Literatur zwei Defektmodelle diskutiert und angewendet.

Eine der grundlegenden systematischen Arbeiten wurde von Hagemark und Chacka 1975 geleistet [51], die systematisch die elektrischen Transporteigenschaften insbesondere als Funktion der Temperatur und des Sauerstoff-Partialdruckes untersuchten. Hagemark formulierte aufgrund dieser Messungen ein Defektmodell mit Zink im Zwischengitter $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$ als Majoritätsdefekt, aber zur Erklärung der experimentellen Daten mußte er einen unbekanntes Donator einführen [55].

Mahan entwickelte auf der Basis der Daten von Hagemark ein Defektmodell [56], das $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ als Majoritätsdefekt betrachtet. Er begründet dies mit einer theoretischen Berechnung der Massenwirkungskonstanten für die Reaktion der Zinkleerstelle $\text{V}_{\text{Zn}}^{\times}$, die sich nur mit Hagemarks Konstanten in gute Übereinstimmung bringen ließ, wenn $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ als nativer Donator auftritt. Dabei stützte er sich auf berechnete Bildungsenthalpien von 8 eV für Zink im Zwischengitter und 3 eV für die Sauerstoffleerstelle, die nicht mit den später experimentell bestimmten Aktivierungsenthalpien übereinstimmen (vgl. z. B. [50, 54]). Schwing und Hoffmann stellen in [57] ein Defektmodell für die Mikrokontakte von ZnO-Varistoren vor, das auf dem Modell von Hahan basierte.

Sukkar und Tuller präsentierten 1983 in [50] ein Modell mit $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$ als Majoritätsdefekt, das wiederum auf dem Modell von Hagemark aufbaute und sie gaben folgende Argumente an, warum doppelgeladene Zinkkationen $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$ im Zwischengitter bis 1300 °C der dominierende Defekt sind: Diese Aussagen werden durch neuere Messungen zusätzlich unterstützt und wurden deshalb in ihre Argumentation miteinbezogen:

1. Die Wurtzitstruktur besitzt relativ zu anderen Strukturen große Zwischengitterplätze (Oktaederplätze), die energetisch überschüssige Zinkkationen *interstiziell* aufnehmen können. Somit sind $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$ geometrisch möglich.
2. Aus den gemessenen Tracer-Diffusionskoeffizienten für Zink [52, 53] und Sauerstoff [58, 59] in Zinkoxid-Einkristallen kann trotz großer Datenstreuung zwischen den verschiedenen Experimenten geschlossen werden, daß die Zinkdiffusion bis zu Temperaturen von ~ 1300 °C schneller ist als die Sauerstoffdiffusion ($D_{\text{Zn}}^* > D_{\text{O}}^*$). Außerdem wird beobachtet, daß die Zinkdiffusion zunimmt, wenn der Zinkpartialdruck ansteigt. Der höhere Tracerdiffusionskoeffizient und die kleinere Aktivierungsenthalpie bei höheren Zink-Partialdrücken deuten darauf hin, daß die Tracer-Diffusion eher über Zink im Zwischengitter als über Zinkleerstellen stattfindet. Beide Beobachtungen zeigen, daß das dominierende Defektgleichgewicht mit dem Zinkuntergitter in Verbindung steht; dies ist ebenfalls konsistent mit der vermuteten Frenkel-Fehlordnung.

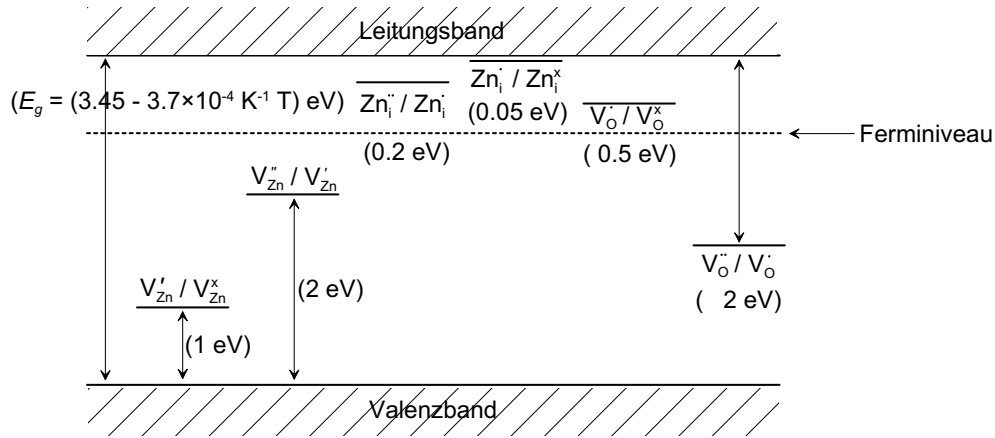


Abbildung 1.5: Experimentell bestimmte Energieniveaus der nativen Defekte nach [50, 60] bei 600°C und einem Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 10^{-15} \text{ Pa}$.
 Donatoren: Zn_i^+ , Zn_i^0 , V_O^+ und V_O^0
 Akzeptoren: V_{Zn}^+ und V_{Zn}^-

- Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bzw. Zinkpartialdruck bei Temperaturen größer als 800°C zeigt (vgl. [51, 52]), daß der Majoritätsladungsträger ein doppelt ionisierter nativer Donator sein muß. In undotiertem ZnO können dies entweder Zn_i^+ oder V_O^+ sein. Die Ionisierungsenergie beträgt für $Zn_i^+ \approx 0.2 \text{ eV}$ und $V_O^+ \approx 2.0 \text{ eV}$. Wegen der hohen Ionisierungsenergie kann auch bei Temperaturen $\geq 800^\circ\text{C}$ keine so hohe Sauerstoffleerstellen-Konzentration $[V_O^+]$ vorliegen, daß die Elektroneutralitätsbedingung $n \approx 2[V_O^+]$ erfüllt werden kann.

Aufgrund dieser Argumentation, die zwar kein strenger Nachweis, aber plausibel ist, kann man annehmen, daß für Temperaturen $< 1300^\circ\text{C}$ Frenkel-Fehlordnung mit Zinkzwischen-gitterdefekten als mobilem Ladungsträger dominiert. Daher wird dieses Modell in dieser Arbeit verwendet. Für ansteigende Temperaturen ist dennoch anzunehmen, daß die Sauerstoffleerstellenkonzentration zunimmt und für die Defektchemie wichtiger wird [54].

Pöpl und Völkel berichten in [61, 62, 63] über ESR-Messungen an Sauerstoffleerstellen in ZnO-Pulvern. Durch eine optische Anregung mit einer Quecksilberdampflampe konnten sie Übergänge zwischen den verschiedenen ionisierten Sauerstoffleerstellen (V_O^+ , V_O^0 und V_O^-) erzeugen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und der Temperatur von flüssigem Stickstoff durchgeführt. Den Zerfall der Anregung erklärten sie mit dem Übergang $V_O^+ \rightleftharpoons V_O^0 + e'$. Allerdings konnten sie keine Aussagen zur Konzentration der Defekte machen. Wichtig ist die Aussage, daß sie in undotiertem Zinkoxid bei tiefen Temperaturen Sauerstoffleerstellen in den beiden Ionisierungsstufen V_O^0 und V_O^- gefunden

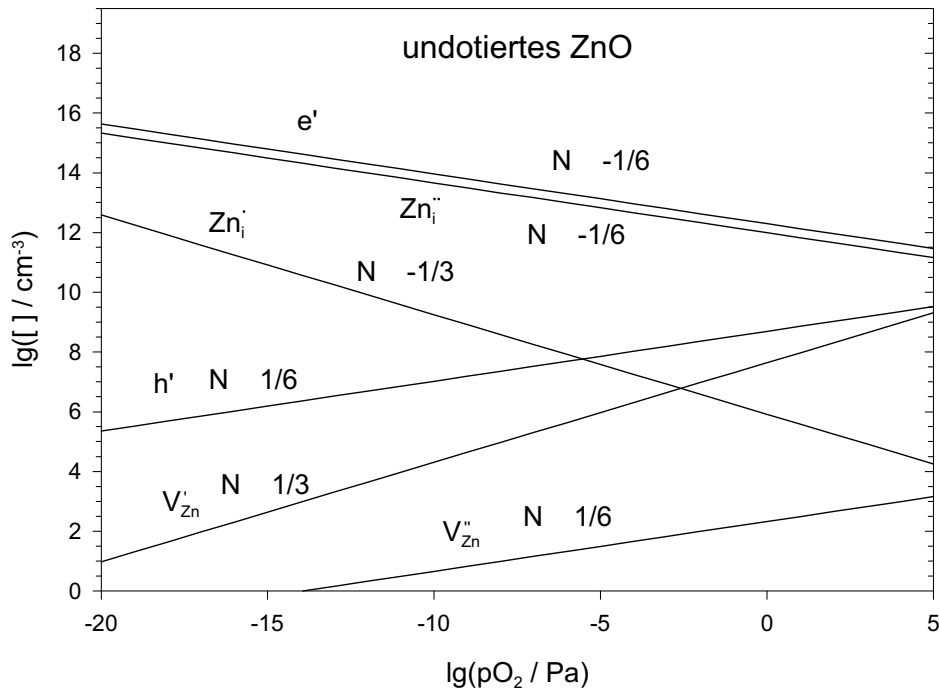
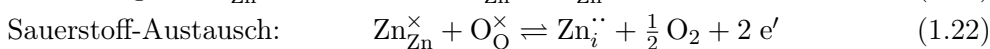
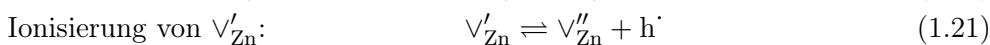
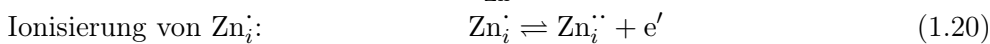
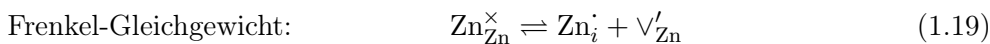


Abbildung 1.6: *Brouwer*-Diagramm der Defekte in undotiertem ZnO bei 600 °C nach dem Defektmodell mit Zink im Zwischengitter als Majoritätsdefekt. (Defektchemische Berechnung auf Basis der Daten aus [50, 54])

haben. Aus diesen Messungen läßt sich nicht ableiten, daß der Majoritätsdefekt $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ist, denn aus der Tatsache, daß keine Zink-Interstitials (sei als ungeladener, einfach oder doppelt ionisierter Defekt) mit ESR beobachtet werden können, kann die Existenz dieser Defekte nicht sicher ausgeschlossen werden, insbesondere nicht, daß diese in deutlich höheren Konzentrationen vorliegen können als die Sauerstoffleerstellen. Allgemein gilt, daß Untersuchungen, in denen weitere Defekte nachgewiesen werden, nicht im Widerspruch zu dem benutzten Modell mit Zn_i^+ als Majoritätsladungsträger stehen.

In Abb. 1.5 ist das Bandschema von ZnO (nach Gupta [60] und Sukkar und Tuller [50]) und die Lage der Defekte in der Energielücke dargestellt. Wegen den oben ausgeführten Argumenten kann das Defektmodell wie folgt formuliert werden:



Das Frenkel-Gleichgewicht (1.19) wurde nicht mit den neutralen Zn_i^\times und $\text{V}_{\text{Zn}}^\times$, sondern über die einfach ionisierten Defekte Zn_i' und V_{Zn}' formuliert, da die Ionisierungsenergien für Zn_i' 0.05 eV und V_{Zn}' 1.0 eV betragen und damit für die relevanten Temperaturen fast alle Zn_i^\times und $\text{V}_{\text{Zn}}^\times$ ionisiert vorliegen; d. h., ihre Konzentrationen sind sehr klein. Zu den fünf Gleichgewichten (1.19) bis (1.23) gehören fünf Massenwirkungsgesetze, welche die Konzentrationen der sechs Defekte e' , h' , Zn_i' , Zn_i'' , V_{Zn}' und V_{Zn}'' als Variablen enthalten. Für die Konzentrationen der Defekte gilt außerdem die folgende Elektroneutralitätsbedingung:

$$n + [\text{V}_{\text{Zn}}'] + 2[\text{V}_{\text{Zn}}''] = p + [\text{Zn}_i'] + 2[\text{Zn}_i''] \quad (1.24)$$

Gl. (1.24) ergänzt die Gln. (1.19) bis (1.23) zu einem vollständig bestimmten nichtlinearen Gleichungssystem. Dabei gilt $n := [e']$ und $p := [h']$.

Das Defektmodell mit Zink im Zwischengitter als Majoritätsdefekt wurde auf Grundlage der Daten von Sukkar und Tuller [50] und Han *et al.* [54] ausgewertet. In Abb. 1.6 ist das *Brouwer*-Diagramm für die Defekte in undotiertem ZnO zu dargestellt. Details der Berechnung inklusive aller eingesetzten Konstanten sind im Anhang in Abschnitt A.2 angegeben. Die Rechnung wurde analytisch ohne weitere Näherungen durchgeführt. Man findet für e' und Zn_i'' die höchsten Konzentrationen, aber auch relativ viele Zn_i' ; es gilt die vereinfachte Elektroneutralitätsbedingung oder *Brouwer-Näherung* $2[\text{Zn}_i''] \approx [e']$. Allgemein gilt für die Exponenten im Brouwer-Diagramm, daß im Bereich der Gültigkeit einer Brouwer-Näherung die Steigung des Logarithmus der Konzentration als Funktion des Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} gegeben ist durch

$$\left. \frac{\partial \ln c_k}{\partial \ln p_{\text{O}_2}} \right)_T = N_k. \quad (1.25)$$

Diese Exponenten sind in Abb. 1.6 für die entsprechenden Kurven angegeben.

1.2.5 Defektchemie von Lithium-dotiertem Zinkoxid

Durch Lithium-Dotierung können die elektrischen Eigenschaften von Zinkoxid modifiziert werden. Hauffe berichtet in [49] über Untersuchungen von Li in ZnO, die von Lander bzw. Hutson in den fünfziger und sechziger Jahren durchgeführt wurden. Lander berichtet in [64] über die Eigenschaften von Li in ZnO, daß Li sowohl als Akzeptor unter oxidierenden Bedingungen als auch als Donator unter reduzierenden Bedingungen wirken kann. Unter reinem Sauerstoff fand er eine Absenkung des Fermi-Niveaus um ~ 1.5 eV in die Mitte der Energielücke von ~ 3 eV durch die Lithium-Dotierung. Lithium wirkt als Akzeptor, wenn Lithium auf einem regulären Zinkplatz eingebaut wird (Li_{Zn}'), und als Donator, wenn es sich im Zwischengitter befindet (Li_i'). Zwischen den beiden Defekten besteht ein Platzwechsel-Gleichgewicht, das folgendermaßen

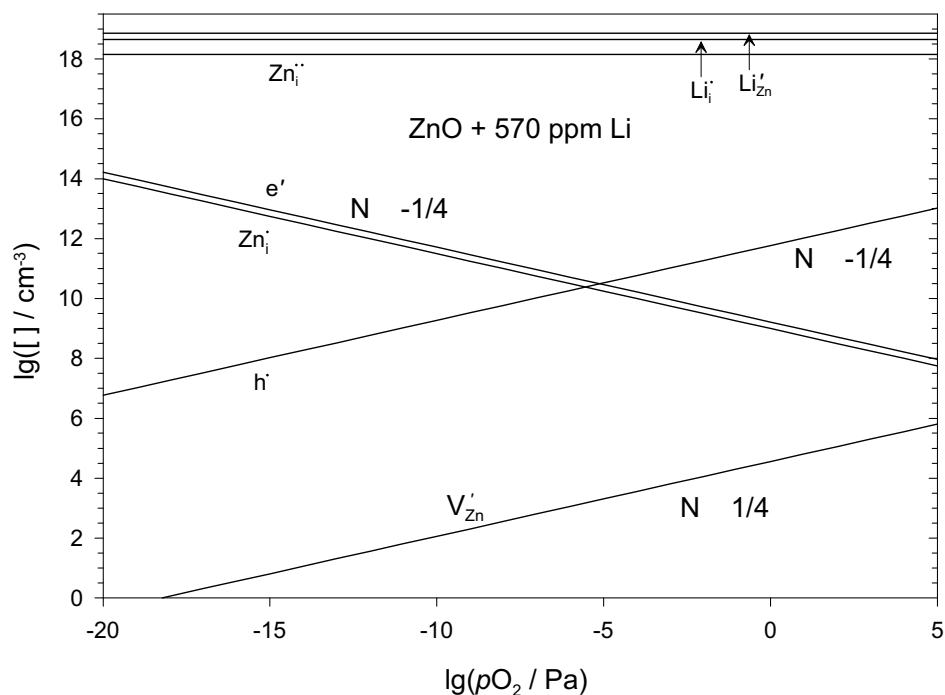


Abbildung 1.7: *Brouwer*-Diagramm der Defekte in mit 570 ppm Lithium-dotierten Zinkoxid bei 600 °C nach dem Defektmodell mit Zink im Zwischengitter als Majoritätsdefekt. (Defektchemische Berechnung auf Basis der Daten aus [50, 54, 64])

geschrieben werden kann:



Über die Konzentrationen der e' und Zn_i^- in (1.26) hängen die Konzentrationen von Li'_{Zn} und Li_i^- mit den anderen Gleichgewichten (1.19), (1.20), (1.21), (1.22) und (1.23) zusammen. Experimentell konnten auch Bonasewics *et al.* [65] an Zinkoxidfilmen und Savage und Dodson in [66] in Einkristallen die Akzeptorwirkung von Lithium nachweisen.

Lander konnte aus seinen Messungen eine Massenwirkungskonstante für die Reaktion (1.26) für 600 und 500 °C berechnen. Mit dieser Konstanten und einer Erhaltungsgleichung für den Lithium-Gehalt kann die Defektchemie des Lithium-dotierten Zinkoxides behandelt und die Defektkonzentrationen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} berechnet werden. Die Erhaltungsgleichung lautet:

$$[\text{Li}'_{\text{Zn}}] + [\text{Li}_i^-] = [\text{Li}]_0 \quad (1.27)$$

Dabei bezeichnet $[\text{Li}]_0$ die Gesamtkonzentration des Lithiums im Zinkoxid. Die beiden Lithium-Defekte ändern auch die Elektroneutralitätsbedingung, die nun die folgenden Form hat:

$$n + [\text{V}'_{\text{Zn}}] + 2[\text{V}''_{\text{Zn}}] + [\text{Li}'_{\text{Zn}}] = p + [\text{Zn}_i] + 2[\text{Zn}_i'] + [\text{Li}_i] \quad (1.28)$$

Die Details der Rechnung sind in Abschnitt A.2 des Anhangs zu finden. In Abb. 1.7 ist das Brouwer-Diagramm für 600 °C und eine Lithium-Dotierung von 570 ppm zu sehen; auffallend ist, daß die Majoritätsladungsträger Li'_{Zn} , Li_i und Zn_i' sind. Die nahezu konstante Konzentrations-Differenz $[\text{Li}'_{\text{Zn}}] - [\text{Li}_i]$ legt die Konzentration von Zn_i' fest. Als vereinfachte Elektroneutralitätsbedingung gilt nun $[\text{Li}'_{\text{Zn}}] - [\text{Li}_i] \simeq 2[\text{Zn}_i']$. Die Exponenten der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der Konzentrationen haben sich für die extrinsischen Lithium-Dotierung im Vergleich zum undotierten ZnO in Abb. 1.6 verändert (für Details siehe Seite 155ff im Anhang). Die Elektronenkonzentration ist im Vergleich etwas niedriger, die Löcherkonzentration dafür deutlich höher, und bei einem Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ Pa wird ein Übergang von einem n -leitenden in ein p -leitendes Regime vorhergesagt. Bei der Unsicherheit der eingesetzten Massenwirkungskonstanten insbesondere jener für die Reaktion (1.26) kann die Lage des Schnittpunkt zwischen $[e']$ und $[h']$ leicht auch nach Sauerstoffpartialdrücken verschoben sein, die höher als $p_{\text{O}_2} = 10^5$ Pa sind. In dünnen Zinkoxid-Filmen konnte mit einer Stickstoff-Dotierung im Sauerstoffgitter in der Tat p -Leitfähigkeit nachgewiesen werden [67, 68].

1.2.6 Katalytische Aktivität von undotiertem und Lithium-dotiertem Zinkoxid

In diesem Abschnitt werden Arbeiten vorgestellt, in denen einige wichtige Eigenschaften im Hinblick auf die Katalyse untersucht worden sind. Boreskow und Matwejew [69] fanden 1955 für die Methanol-Zersetzung an verschiedenen präparierten Zinkoxid-Proben, die unterschiedliche Leitfähigkeiten aufwiesen, daß sich unter den Reaktionsbedingungen die elektrische Leitfähigkeit und gleichzeitig die katalytische Aktivität erhöhte und bei allen Proben sich am Ende der Reduktion durch die Methanol-Atmosphäre die gleiche katalytische Aktivität einstellte. In dieser Arbeit wird auf den Einfluß der freien Elektronen auf die katalytische Aktivität hingewiesen.

Wolkenstein behauptet in seinem Buch [70] „Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern“ über die Reaktion von Ethylalkohols an ZnO, die zu Acetaldehyd (Dehydrierung) oder zu Ethen (Dehydratisierung) verlaufen kann, daß die Lage des Fermi-Niveaus entscheidend für die Aktivität der beiden Reaktionswege und somit für die Selektivität ist. Er nennt auch experimentelle Arbeiten, die dies bestätigen; insbesondere wurde gefunden, daß die Selektivität zur Dehydrierung höher als für die Dehydratisierung ist.

Bremer et al. [71, 72] präparierten ZnO-Pulverproben mit (Li-)Akzeptor-

und (Ga-,Fe-)Donatordotierungen, um die theoretischen Vorhersagen Wolkensteins mit der Isopropanol-Zersetzung an ZnO zu überprüfen. Die Lithium-dotierten Proben konnten einphasig hergestellt werden und zeigten eine gleichläufige Korrelation von Leitfähigkeit und Aktivität, die Selektivität war hingegen stets fast vollständig auf der Seite der Dehydrierung.

Uematsu und Hashimoto berichten 1977 in [73] über Messungen an undotiertem und Lithium-dotiertem Zinkoxid. Sie fanden für die Isomerisierung von *cis*-2-Buten, daß die katalytische Aktivität durch die Lithium-Dotierung reduziert wurde. Die Konzentration der freien Elektronen bestimmten sie mit einer Methode, bei der die Wasserstoffentwicklung aus HCl als quantitatives Maß für die Konzentration der freien Elektronen genommen wurde. Sie fanden eine gleichläufige Korrelation von katalytischer Aktivität und Elektronenkonzentration.

Neben den Messungen an Pulverproben unter typischen Katalysebedingungen (Normaldruck, erhöhte Temperatur) gibt es viele Arbeiten, die sich mit den Wechselwirkungen von adsorbierten Gasen an wohl definierten Oberflächen unter Hochvakuum beschäftigen. Ein wichtiges Beispiel sind die Arbeiten von Becker *et al.* [74, 75] zur Wechselwirkung von Wasserstoff und einer ZnO-Oberfläche mit der Indizierung (0001). An diesen Oberflächen fanden sie mittels Molekularstrahlstreuung, XPS und LEED, daß die Wasserstoff-Adsorption zu einer (1×1)-Struktur führt. Der gemessene Haftkoeffizient für Wasserstoff ist signifikant höher als jener für Wasserstoff auf Kupfer. Sie folgern aus diesen Messungen, daß ZnO in der Methanol-Synthese dazu dient, den molekularen Wasserstoff zu dissoziieren und den für die Hydrogenierung der an das Kupfer gebundenen Zwischenprodukte erforderlichen atomaren Wasserstoff zu liefern.

Die Umwandlung von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure an einer polaren Zink-terminierten (0001)-ZnO-Oberfläche⁸ wurde von Vohs und Barbeau unter UHV-Bedingungen untersucht [77]. Sie fanden, daß an diesen Oberflächen zum einen die Dehydrierung von Methanol zu CO und CH₂O mit Hilfe von adsorbierten Methoxy-Molekülen und zum anderen die Oxidation zu CO₂ mit den adsorbierten Formiat-Molekülen stattfindet. Sie berichten, daß die Selektivität für die Dehydrierung und die Oxidation davon abhing, wie stark die Oberfläche reduziert war. Ein weiteres wichtiges Resultat ist, daß die Sauerstoff-terminierte polare Oberfläche eine geringere katalytische Aktivität als die Zink-terminierte polare Oberfläche aufweist. Dies wurde von Autoren auf die Abwesenheit von lateral benachbarten Säure-Base-Paaren, die für die heterogene Adsorption von Methanol notwendig sind, zurückgeführt. Die entstehende Methoxygruppe wird von einem sauren Adsorptionszentrum aufgenommen, das Proton von einem basischen Adsorptionszentrum, die beide nur an der reduzierten ZnO-Oberfläche in großem Maße vorhanden sind. Diese Arbeit unterstützt die Angabe der Elementarschritte in Abb. 1.3 nach [41].

⁸Oberflächenstrukturen von ZnO: Siehe z. B. [76]

1.3 Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern

Bei Reaktionen mit Ladungsübertrag von adsorbierten Molekülen zum Katalysator oder umgekehrt, werden die elektronischen Eigenschaften des Katalysators wichtig. Deshalb formulierte Th. Wolkenstein um die Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts eine Elektronen-Theorie der heterogenen Katalyse an Halbleitern [70]. Für die katalytische Aktivität eines Stoffes sind die auf Seite 27 des Abschnittes 1.1 beschriebenen Schritte wichtig. Diese Theorie versucht die Adsorption der Reaktanden (Schritt 2), die Reaktion der Reaktanden (Schritt 3) und die Desorption der Reaktanden an die Oberfläche (Schritt 4) für den Fall einer Halbleiteroberfläche zu beschreiben. Ausgangspunkt sind dabei die elektronischen Volumen-Eigenschaften des Halbleiters und die daraus resultierende katalytische Aktivität der Oberfläche.

In dieser Theorie werden prinzipiell drei verschiedene Formen der Chemisorption betrachtet: Zunächst die „schwache“ Form der Chemisorption, bei der kein(e) Elektron(en) zwischen Adsorbat und Adsorbens (Katalysator) übertragen werden. Als weitere Formen der Chemisorption unterscheidet Wolkenstein die „feste“ von der „schwachen“ Chemisorption, bei der ein oder mehrere Elektronen zwischen Adsorbat und Adsorbens ausgetauscht werden. Diese „feste“ Form untergliedert sich in zwei mögliche Formen: Bei der *festen Donatorbindung* geht ein Elektron vom Adsorbat auf das Adsorbens über, und es bildet sich eine lokalisierte Donatorbindung aus. Bei der *festen Akzeptorbindung* wird ein Elektron vom Adsorbat aufgenommen und es bildet sich eine lokalisierte Akzeptorbindung aus. Die Begriffe „fest“ und „schwach“ sind nicht direkt im energetischen Sinne gemeint, sondern die Definition bezieht sich auf den Austausch von Elektronen zwischen Adsorbat und Adsorbens.

In Abb. 1.8 ist die Situation dieser drei möglichen Bindungen im Bandschema eines typischen Halbleiters schematisch dargestellt. In der Energielücke befinden sich ein Akzeptor- (A) und ein Donator-Niveau (D), das durch die elektronische Struktur des chemisorbierten Partikels gebildet wird. Ein solches Partikel kann ein Atom, Molekül oder Ion sein. An einem realen System kann es sein, daß wegen der energetischen Verhältnisse nur zwei oder auch nur eine der drei Formen der Chemisorption realisiert sind. Zwischen den Chemisorptionsformen sind thermische Übergänge möglich. Diese führt zu einer thermodynamischen Gleichgewichtsverteilung zwischen den drei Chemisorptionsformen. Diese Gleichgewichtsverteilung kann für eine gegebene Anzahl n von Partikeln pro Katalysator-Oberfläche allgemein berechnet werden. Von diesen n Partikeln befinden sich

$$\eta^0 = \frac{n^0}{n} \quad \text{im Zustand der schwachen Bindung}$$

$$\eta^- = \frac{n^-}{n} \quad \text{im Zustand der festen Akzeptorbindung}$$

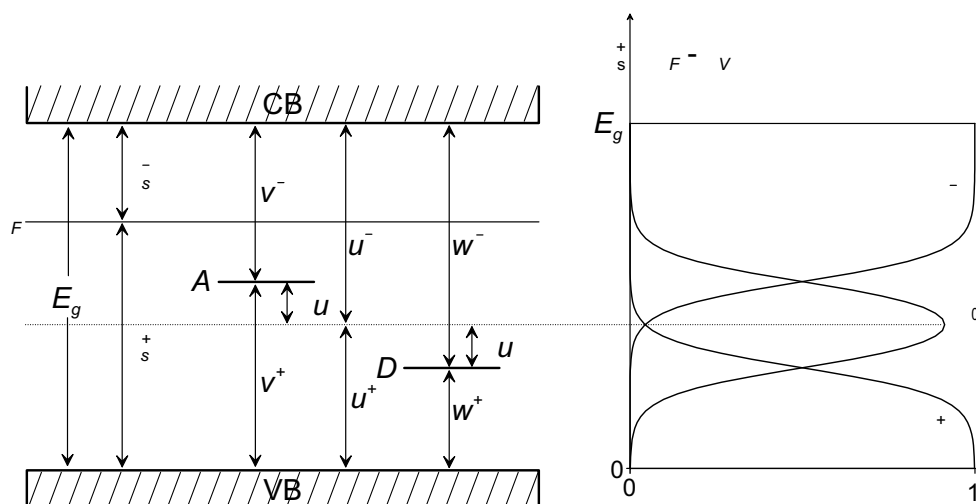


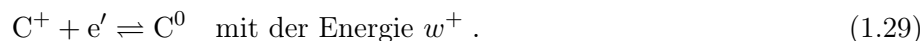
Abbildung 1.8: Bandschema eines typischen Halbleiters mit einem Akzeptor- (A) und einem Donator-Niveau (D). Rechts die relativen Bedeckungen η^0 , η^+ und η^- für die „schwache“ Chemisorptionsbindung, die „feste“ Donator-Chemisorptionsbindung und die „feste“ Akzeptor-Chemisorptionsbindung

$$\eta^+ = \frac{n^+}{n} \quad \text{im Zustand der festen Donatorbindung}$$

Offensichtlich gilt

$$\eta^0 + \eta^- + \eta^+ = 1 .$$

Für die *relativen Bedeckungen* η lassen sich Ausdrücke aufgrund der Massenwirkungsgesetze für die nach Abb. 1.8 möglichen Reaktionen ableiten. Im Falle eines chemisorbierten Partikels C lautet eine mögliche Reaktion



Auf der linken Seite von Gl. (1.29) befindet sich C im Zustand der festen Akzeptorbindung, auf der rechten Seite im Zustand der schwachen Chemisorptionsbindung. Für andere Übergänge mit den Energien E_g (Band-Band-Gleichgewicht), v^- , v^+ und w^- gelten analoge Gleichungen und man erhält für die relativen Bedeckungen mit den Bezeichnungen aus Abb. 1.8:

$$\eta^0 = \frac{1}{1 + 2e^{-\frac{\Delta u}{k_B T}} \cosh \frac{\epsilon_s^+ - u^+}{k_B T}} \quad (1.29 a)$$

$$\eta^- = \frac{e^{\frac{\epsilon_s^+ - (u^+ + \Delta u)}{k_B T}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta u}{k_B T}} \cosh \frac{\epsilon_s^+ - u^+}{k_B T}} \quad (1.29 b)$$

$$\eta^+ = \frac{e^{-\frac{\epsilon_s^+ - (u^+ - \Delta u)}{k_B T}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta u}{k_B T}} \cosh \frac{\epsilon_s^+ - u^+}{k_B T}} \quad (1.29 \text{ c})$$

Auf der rechten Seite von Abb. 1.8 sind die relativen Bedeckungen η^0 , η^- und η^+ als Funktion des Fermi-Niveaus (parametrisiert über den Abstand ϵ_s^- von der Leitungsbandkante) dargestellt⁹.

Das Fermi-Niveau bestimmt im wesentlichen diese Verteilung. Die unterschiedlichen Chemisorptionsformen haben i. a. verschiedene chemische Reaktivitäten und so wird die Weiterreaktion des Adsorbats z. B. mit Adsorbaten anderer Art wegen der geringeren Aktivierungsenergie hauptsächlich über die Chemisorptionsform mit der höchsten Reaktivität stattfinden und/oder jene, welche die höchste Konzentration aufweist. Das ist für jedes System spezifisch.

Aus dieser Theorie folgt, daß die grundlegenden Eigenschaften der Chemisorption und Katalyse einer Oberfläche durch die Lage des Fermi-Niveaus an der Katalysatoroberfläche bestimmt werden. Das Fermi-Niveau bleibt trotz möglicher Bandverbiegungen konstant. Von der Lage des Fermi-Niveaus hängen ab:

1. die Chemisorptionsfähigkeit der Oberfläche, d. h. die Gesamtzahl der chemisorbierten verschiedenartigen Partikel, die im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase bei gegebenen Druck und gegebener Temperatur an der Oberfläche gebunden werden
2. Größe und Vorzeichen der Oberflächenladung bei einer bestimmten Bedeckung durch an der Oberfläche chemisorbierter Partikel
3. der relative Anteil der an der Oberfläche vorhandenen verschiedenen Chemisorptionsformen, die sich durch den Charakter der Bindung des chemisorbierten Partikel mit der Oberfläche unterscheiden
4. die Reaktionsfähigkeit des chemisorbierten Partikels, d. h. die Wahrscheinlichkeit, mit der es in einem Radikal- oder im Valenz-gesättigten Zustand verbleibt
5. die katalytische Aktivität der Oberfläche hinsichtlich einer bestimmten Reaktion
6. die Selektivität eines Katalysators für zwei (oder mehr) parallel ablaufende Reaktionen

Das Fermi-Niveau tritt somit als Kontrollparameter der Chemisorptions- und katalytischen Eigenschaften der Halbleiter-Oberfläche auf und ist dadurch im

⁹Der obere Index hebt darauf ab, daß das Fermi-Niveau an der Oberfläche gemeint ist

Rahmen dieser Theorie der Schlüssel für die Steuerung der Aktivität eines Katalysators. Das Fermi-Niveau wird aber selbst wiederum von der Art des Adsorbats beeinflusst, denn ein Adsorbat, das z. B. mehrheitlich im Zustand der festen Donatorbindung chemisorbiert ist, bringt in den Katalysator zusätzliche freie Elektronen, die das Fermi-Niveau anheben. Deswegen hinaus können auch Bandverbiegungen auftreten. Existieren viele Oberflächenzustände in der Bandlücke, so nimmt der Einfluß des Fermi-Niveaus auf die Oberflächeneigenschaften ab. Wolkenstein bezeichnet eine solche Oberfläche als „quasi-isoliert“.

Eine Anwendung dieser Elektronen-Theorie auf die Sauerstoffadsorption an Zinkoxid wurde z. B. von Geistlinger in [78] vorgestellt.

In dieser Theorie werden andere bewegliche Volumendefekte als freie Elektronen und Löcher nicht berücksichtigt, – d. h. genau die oben angesprochenen Säure-Base-Partikel – die allerdings durchaus für Systeme entscheidend sind, bei denen die Reaktion über den Austausch von ionischen Defekten (wie z. B. Sauerstoffleerstellen, protonischen Defekte) stattfindet. Es ist aus Leitfähigkeitsuntersuchungen wohl bekannt, daß auch für diese Ladungsträger Raumladungseffekte [17, 18] eine große Rolle spielen. Im Sinne der Wolkensteinschen Theorie sind dann auch das elektrochemische Potential der ionischen Ladungsträger und damit das chemische Potential der Komponenten in Rechnung zu stellen.

2 Meßmethoden, Apparatives und Probenpräparation

2.1 Meßmethoden

2.1.1 Messung der katalytischen Aktivität

Die katalytische Aktivität der Oxide für die Methanol-Dampfreformierung bzw. Methanolzersetzung wurde an Pulverproben bestimmt. In einem Durchflußreaktor wurden die Pulverproben einem Methanol-Wasserdampf-Gemisch ausgesetzt und die Reaktionsprodukte mit einem Massenspektrometer als Funktion der Temperatur quantitativ analysiert, die von von 150 – 400 °C variiert wurde. Der Reaktor ist ein sogenannter „Plug-Flow-Reaktor“ von 14 mm Durchmesser und die typische Schütthöhe der Probe betrug einige mm. Die Probe wurde auf eine Quarzglasfritte der Porosität 3 gelagert. Man kann bei diesem Reaktor und dieser Art der Probenschüttung davon ausgehen, daß eine „Pfropfenströmung“ durch das Pulver vorliegt. Der Reaktor wurde mit einem Röhrenofen beheizt, der mit einem Eurotherm[®]-Regler 902 P gesteuert wurde. Als Trägergas wurde Argon eingesetzt, das als inertes Gas nicht an den Reaktionen beteiligt ist. Als Trägergas mußte Argon verwendet werden, da Stickstoff wegen seines Fragmentierungsmusters die Messung der anderen Gase unmöglich macht (siehe Abschnitt 2.1.2).

In Abb. 2.1 ist der Aufbau der Meßapparatur schematisch gezeichnet. Die Gaskonzentrationen wurden mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers quantitativ gemessen. Die Grundlagen der quantitativen Gasanalyse mittels Massenspektrometer sind u. a. in [79, 80] beschrieben, die Details der Auswertung der Massenspektrometerdaten für die hier beschriebenen Experimente findet man in Abschnitt 2.1.2. Für die quantitative Gasanalyse wurde kein FTIR-Spektrometer verwendet, da Wasserstoff nicht IR-aktiv ist und somit nicht gemessen werden kann. Gaschromatographie wurde nicht benutzt, da durch diese Technik Gaskonzentrationen nur in einem zeitlichen Intervall von ca. 15 min erfaßt werden können und somit keine kontinuierliche Signalerfassung möglich ist. Die Temperatur am Katalysator wurde mit einem Nickel-Chrom/Nickel-Aluminium-Thermoelement (Typ K) in einer Quarzglas-Röhre im Reaktor nahe der Probe gemessen und die Spannung sowohl an einem Anzeigegerät als Temperatur angezeigt als auch über den Analogeneingang der Massenspektrometer-Elektronikeinheit QME 200 in den Meßrechner und die Software des Massenspektrometers (Quadstar[®]) eingelesen.

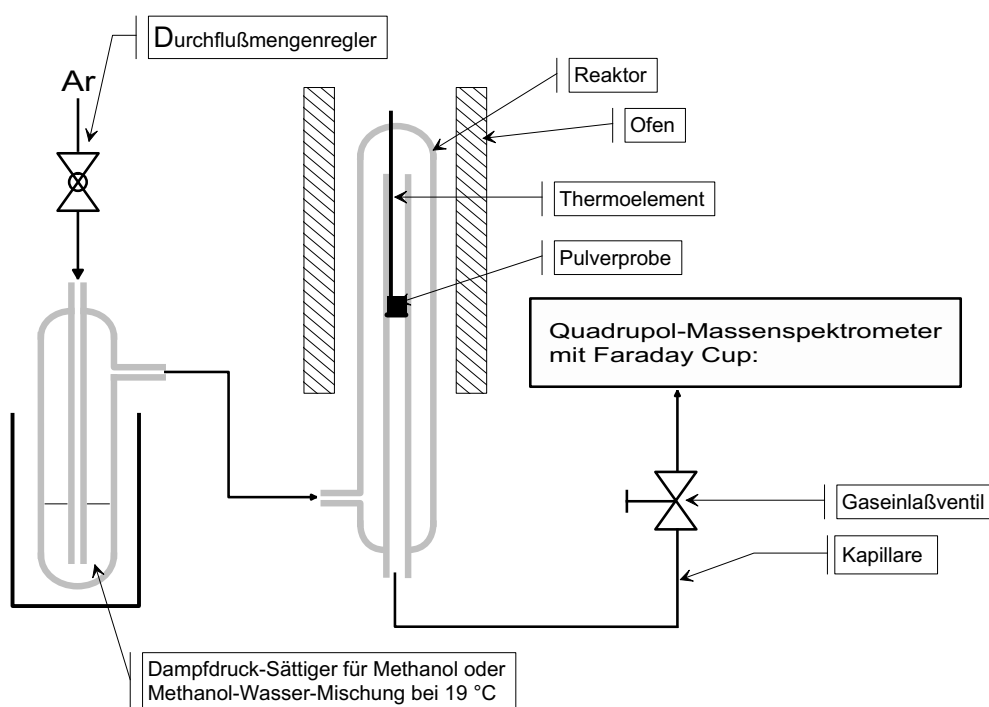


Abbildung 2.1: Aufbau für die Messung der katalytischen Aktivität

Der Eduktgasstrom aus Methanol und H_2O wurde aus flüssigem Methanol und Wasser gewonnen, indem Methanol und Wasser in einer Gaswaschflasche, die durch einen Thermostaten auf 19°C gehalten wurde, verdampft und mit dem Trägergas Argon zum Reaktor transportiert wurde. Der Argon-Gasfluß ist in diesem Aufbau so klein ($4.4 - 20.0 \text{ ml/min}$), daß das Dampfdruckgleichgewicht zwischen dem flüssigen und gasförmigen Methanol bzw. H_2O nicht gestört wird und man annehmen darf, daß die Gaszusammensetzung der Argon-Methanol- H_2O -Mischung durch die Gleichgewichtspartialdrücke $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ gegeben ist. Wie in Abschnitt 1.2.1 beschrieben, ist für ein molares Mischungsverhältnis von 1.5:1 von H_2O und Methanol die CO -Bildung bei gleichzeitig hoher H_2 -Konzentration minimal, und deshalb wurde dieses Mischungsverhältnis in der Gasphase angestrebt. Da Methanol einen höheren Dampfdruck als Wasser besitzt, hat eine Methanol-Wasser-Mischung eine Methanolreichere Gasmischung über der flüssigen Mischung zur Folge. Entsprechend der thermodynamischen Daten aus [81] wurde eine flüssige Mischung hergestellt, die zu einer Gasmischung von Methanol und H_2O von ca. 1:1.5 führte. Dazu wurde Wasser mit Methanol im Verhältnis 1:0.316 vermischt (typische Mengen waren 68 ml Wasser und 21.5 ml Methanol). Es wurde bidestilliertes Wasser verwendet, um möglichst kleine Konzentrationen an Fremdstoffen insbesondere an gelöstem CO_2 im Eduktgemisch zu haben. Es wurde wasserfreies Methanol der Firma Merck (SeccoSolv) verwendet, das einen maximalen Was-

seranteil von 0.005 Gew-% aufweist, dies war insbesondere für die Kalibrierung des Massenspektrometers sehr wichtig (siehe Abschnitt 2.1.2).

Eine leichte Änderung des Mischungsverhältnisses wegen der höheren Verdampfungsrate des Methanols im Vergleich zu jener von Wasser konnte über die typische Meßdauer von ca. drei Tagen hinweg beobachtet werden, jedoch führten diese kleinen Variationen der Bedingungen zu keinen meßbaren Auswirkungen auf die katalytischen Kenngrößen. Deshalb konnte auf den Aufbau einer komplizierteren Verdampferanlage verzichtet werden. Die Flußraten des Trägergases Argon wurden je nach katalytischer Aktivität der Proben von 4.4 bis 20.0 ml/min verändert, um unterschiedliche Verweilzeiten und auf diese Weise unterschiedlich hohe Umsätze zu erreichen. Mit den genannten Flußraten ergeben sich bei einer typischen Höhe der Pulverschüttung von ca. 3 mm *Verweilzeiten* des Gasgemisches an der Proben von ~ 7 bis 1.4 s. Die Flüsse wurden mit einem Massendurchflußregler mit 100 ml/min Maximalfußrate der Firma Tylan geregelt. Kleine Flüsse waren notwendig, um an schwach katalytisch aktiven Proben bzw. niedrigeren Temperaturen (ca. 150–250 °C) meßbare Umsätze zu erhalten; hohe Flüsse dienten dazu, bei stark katalytisch aktiven Proben nicht allzu hohe Umsätze zu messen, was zu folgenden Schwierigkeiten für die Auswertung führt.

Wenn das Edukt Methanol über verschiedenen Proben vollständig verbraucht wird (vollständig in dem Sinne, daß die durch die Thermodynamik bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen erreicht werden), kann die verbleibende Methanolkonzentration meßtechnisch nicht mehr nachgewiesen werden, und dann ist es unmöglich, Unterschiede in den katalytischen Aktivitäten der Proben zu bestimmen, da über die angebotene Stoffmenge Methanol hinaus noch mehr Edukt-Stoffmenge umgesetzt werden kann. Bei höheren Flüssen wird das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht und eine Unterscheidung der katalytischen Aktivitäten ist möglich.

Möchte man aus den kinetischen Daten Hinweise auf die Elementarschritte ziehen, ist es wichtig, daß die Messungen fern vom thermodynamischen Gleichgewicht durchführt werden, so daß die Rückreaktion, die in gleichem Maße wie die Hinreaktion katalysiert wird, keinen Einfluß hat. Deshalb wurde versucht, die Probenstoffmenge so zu wählen, daß man einen meßbaren Umsatz erzielte, die Messung aber dennoch noch weit entfernt vom Gleichgewicht erfolgte. Um für alle Proben ähnliche Meßbedingungen zu erhalten, wurden die Probenmengen so gewählt, daß die Gesamt-Oberflächen der Proben, die über die spezifische Oberfläche (zur Bestimmungsmethode: siehe 2.1.8) und die Masse gegeben ist, ungefähr gleich 1 bis 4 m² waren.

Um auszuschließen, daß der Quarzglasreaktor und/oder andere Teile des Aufbaues als Katalysator die Methanol-Dampfreformierung beschleunigt, wurden Leermessungen durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß erst bei Temperaturen über 500 °C unter diesen Bedingungen die Zersetzung der Edukte in der Gasphase wichtig wird und in den Bereich der meßbaren Konzentrationen rückt; bei Temperaturen $T \leq 400$ °C spielt sie jedoch noch keine Rolle für den

Gesamtumsatz und kann vernachlässigt werden.

Als Reaktionsprodukte wurden Wasserstoff, CO, CO₂ und Methan quantitativ mit einem Quadrupol-Massenspektrometer QMS 200 der Firma Balzers mit einem Faraday Cup zur Messung des Ionenstromes und einem Meßbereich von 1 bis 100 atomaren Masseneinheiten (amu bzw. m/e) nachgewiesen. Als Ionenquelle wurde eine Yttrium-beschichtete Iridium-Kathode verwendet. Das für die Gasanalyse notwendige Vakuum wurde mit einem Balzer-Pumpstand bestehend aus einer Membran-Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe erzeugt; der Druck im Rezipienten wurde mit einem Leybold-Kombivakuum-Meßgerät, das für die niedrigen Drücke von 10^{-3} bis 10^{-10} mbar eine Penning-Röhre verwendet, gemessen. Der Druck im Rezipienten betrug während den Messungen ca. $1.0 \cdot 10^{-6}$ mbar. Bei geschlossenem Gaseinlaßsystem betrug der Druck weniger als $5 \cdot 10^{-10}$ mbar, die Restgasmenge war unter der Nachweisgrenze des Detektors.

Die Einleitung des Gasgemisches zur Analyse im Massenspektrometer erfolgte über ein zweistufiges Gaseinlaßsystem: Das Gaseinlaßsystem GES 010 der Firma Balzers erlaubt es, ein Gasgemisch von hohem Druck (z. B. atmosphärischer Druck) ohne Änderung der prozentualen Zusammensetzung einem Hochvakuumrezipienten entmischungsfrei zuzuführen. Durch eine Edelstahlkapillare (Länge: 1 m, Innen-Durchmesser der Kapillare: 0.15 mm) wird das Gasgemisch aus dem Abgasstrom des Reaktors in den Ventilkörper gepumpt, von dem es wieder über ein Nadelventil, das als variabler Durchströmwiderstand dient, durch eine kleine Membranpumpe laminar abgepumpt wird. Die Spitze der Kapillare wurde mit Hilfe eines Swagelock[®]-T-Stückes in der Mitte des kontinuierlich fließenden Abgasstromes fixiert; die Dichtung erfolgt über eine Teflon[®]-Klemmringdichtung. Der Druck im Ventilkörper beträgt ca. 1 mbar und wurde mit dem oben erwähnten Nadelventil geregelt und mit einer Leybold-Pirani-Meßröhre überwacht. Ein kleiner Teil dieses Gases kann aus dem Ventilkörper durch eine Edelstahlfritte in den Meßrezipienten molekular einströmen. Obwohl diese Strömung molekular, d. h. massenabhängig ist, findet keine Entmischung (Veränderung der prozentualen Zusammensetzung) statt, da das Gas über die Turbomolekularpumpe am Rezipienten ebenfalls molekular abgepumpt wird.

In der Kapillare herrscht laminare Strömung und somit gilt das Hagen-Poiseuille-Gesetz. Dies bedeutet, daß der Strömungswiderstand der Kapillare auch von der Viskosität der strömenden Gase abhängt, die Temperatur-abhängig ist. Ändert sich die Temperatur, so ändert sich auch der Druckabfall über die Länge der Kapillare und es ergibt sich ein anderer Druck im Gaseinlaßkörper und schließlich im Rezipienten. Änderungen im Rezipienten haben erhebliche Auswirkungen auf die Ionisierung des Gasstromes durch die Kathode der Ionenquelle. Um solche Störungen zu verhindern, wurde die Kapillare auf einer konstanten Temperatur gehalten. Die Kapillare besitzt dazu werkseitig montiert ein Pt-100-Widerstands-Thermometer und Heizbänder, die zur Regelung der Temperatur auf 50°C benutzt wurden. Um zu verhindern, daß sich im

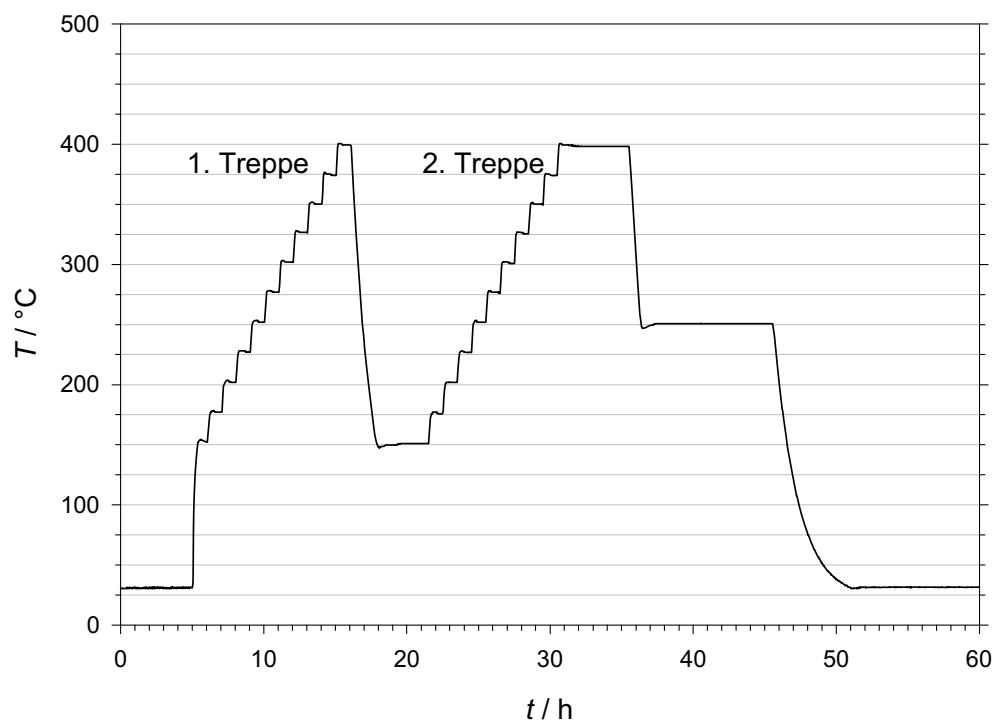


Abbildung 2.2: Temperatur-Programm einer Messung der katalytischen Aktivität

Gaseinlaßsystem und im Rezipienten Dämpfe niederschlagen können, wurden das gesamte Einlaßsystem einschließlich der Kapillare und der Rezipient mit Heizbändern beheizt und ebenfalls auf 50 °C gehalten.

Für den Aufbau wurden nur Edelstahlwellschläuche, Viton[®]-Dichtungen und hochvakuumtaugliche Swagelok[®]-Kugelhähne und -Verschraubungen und Glasteile mit polierten Flanschen verwendet. Es wurde ein Helium-Lecktest durchgeführt, um sicher zu sein, daß Luft-Stickstoff oder sonstige Gase aus der Umgebung nicht in den Aufbau eindringen konnten, welche die quantitative Bestimmung der Gaskonzentrationen (insbesondere die von CO wegen der Überlappung der Signale) erheblich stören.

Am Übergang von Kapillare und Gaseinlaßsystem benutzt die Firma Balzers eine konische Dichtung aus Teflon[®] mit konischen Dichtflächen, deren Dichtigkeit den Anforderungen an die Meßgenauigkeit nicht gerecht wurde und durch eine Eigenkonstruktion ersetzt wurde, die aus einer Quetschverschraubung mit Viton-Dichtring, der auf eine passende Überwurfmutter aufgelötet wurde, bestand. Diese Konstruktion wurde auf das Gewinde des Gaseinlaßkörpers mit Teflon-Band hochvakuumdicht verschraubt.

Eine typische Messung wurde mit dem folgenden Temperaturprogramm durchgeführt, das in Abb. 2.2 dargestellt ist. Das Programm wurde in den Eurotherm[®]-Regler 902 P eingegeben, der den Röhrenofen für den Reaktor

mit Hilfe eines zweiten Thermoelementes direkt an der Wandung des Röhrenofens regelte.

Zu Beginn jeder Messung wurde über einen Zeitraum von 5 Stunden bei $T = 30^\circ\text{C}$ gemessen, um die Konzentrationen ohne Umsatz einen stationären Wert erreichen zu lassen. Danach folgte die erste Temperaturreppe mit 25 K-Schritten von $150 - 400^\circ\text{C}$ mit jeweils einer Stunde Haltezeit.

2.1.2 Gasanalyse im Massenspektrometer, Kalibrierung

Eine quantitative Gasanalyse mit einem Massenspektrometer erfordert prinzipbedingt stets eine Kalibrierung. Die Messung eines Gases in einem Massenspektrometer führt hauptsächlich wegen der Ionenstoßionisation (Prinzip: $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$) zu einer Fragmentierung in verschiedene geladene Ionenfragmente, die auch verschieden hoch geladen sein können. Das Muster der m/e -Signale (d. h. die Fragmentierung auf die verschiedenen m/e -Verhältnisse) kann als Fingerabdruck für ein bestimmtes Gas genommen werden. Die quantitative Bestimmung der Gaszusammensetzung ist mit guter Genauigkeit nur für Gasmischungen möglich, deren Zusammensetzung sich nicht allzu sehr von jener unterscheidet, für die das Massenspektrometer kalibriert wurde, da die Ionenfragmente miteinander reagieren können (Beispiel: $\text{H}^+ + {}^{40}\text{Ar} \rightarrow {}^{40}\text{ArH}^+$) und die Fragmentierungsmuster prinzipiell von Druck und Zusammensetzung abhängen.

Bei diesem Experiment wurden als Edukte Methanol und H_2O , als Produkte H_2 , CO_2 , CO und Methan gemessen. Bevor mit den Messungen begonnen werden konnte, wurden deshalb für jedes Gas je einzeln mit dem Trägergas Argon das Fragmentierungsmuster bestimmt. Dabei mußte darauf geachtet werden, daß die Signale von Argon und dem jeweiligen Gas nicht überlappen dürfen. So konnte z. B. Wasser nur für die m/e -Werte 16 und 17 gemessen werden, da für $m/e = 18$ auch ein Signal eines Argon-Isotopes (${}^{36}\text{Ar}^{2+}$) erscheint.

Aus der Kalibrierung der Signale auf die Konzentrationen erhält man die Einträge für eine Kalibriermatrix, mit deren Hilfe aus den Signalen für eine beliebige Mischung der Gase, auf die zuvor kalibriert wurde, die jeweiligen Konzentrationen näherungsweise berechnet werden können. Die Kalibriermatrix ist definiert durch

$$(I_i) = (k_{ij})(c_j) \quad (2.1)$$

$$\text{mit } i = \frac{m}{e} \in \{2, 12, 14, 15, 16, 17, 20, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 38, 40, 44\}$$

$$\text{und } j \in \{\text{Ar}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4\};$$

I_i bezeichnet den Ionenstrom für das Massen-Elektronen-Verhältnis $i = m/e$, c_j ist die Konzentration des Moleküls oder Atoms mit dem Index j . Gl. (2.1) stellt ein überstimmtes Gleichungssystem für die unbekanntenen Konzentrationen c_j dar. Die Konzentrationen c_j können aus den gemessenen Ionenströmen

$$(k_{ij}) = \begin{pmatrix} \text{Ar} & \text{CH}_3\text{OH} & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{H}_2 & \text{CH}_4 & m/e \\ \begin{matrix} 0 & 0.1896 & 0.07285 & 0 & 0 & 6.687 & 0.01202 \\ 0 & 0.01195 & 0 & 0.01406 & 0.01719 & 0 & 0.0358 \\ 0 & 0.04929 & 0 & 0.003802 & 0 & 0 & 0.2461 \\ 0 & 0.2774 & 0 & 0.0001287 & 0 & 0 & 1.25 \\ 0 & 0.01046 & 0.0237 & 3.058e^{-5} & 0 & 0 & 1.377 \\ 0 & 0.007858 & 0.3004 & 0 & 0 & 0 & 0.01554 \\ 0.04605 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.1093 & 0 & 1.075 & 0.05839 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5163 & 0 & 0.0112 & 7.652e^{-5} & 0 & 0 \\ 0 & 0.09738 & 0 & 0.001577 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5793 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.3662 & 0 & 0 & 0.0002183 & 0 & 0 \\ 0 & 0.00578 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.0004372 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 7.57e^{-5} & 0 & 0 & 0.7534 & 0 & 0 \end{matrix} & \begin{matrix} 2 \\ 12 \\ 14 \\ 15 \\ 16 \\ 17 \\ 20 \\ 28 \\ 29 \\ 30 \\ 31 \\ 32 \\ 33 \\ 38 \\ 40 \\ 44 \end{matrix} \end{pmatrix}^T$$

Abbildung 2.3: Zur Berechnung der Gaskonzentrationen c_i aus den Ionenströmen I_j über die Kalibriermatrix $(k_{i,j})$. Die Elemente der Kalibriermatrix $(k_{i,j})$ wurden durch Kalibriermessungen bestimmt. Es wurde $k_{\text{Ar},40} =: 1$ gesetzt.

I_i näherungsweise mit Hilfe von (2.1) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden. Dazu wird das lineare Optimierungsproblem $\|(k_{ij})(c_j) - (I_j)\|_2 \stackrel{!}{=} \min$ gelöst ($\|\dots\|_2$ bezeichnet die quadratische Norm eines Vektors; zu den Details der Berechnung: siehe z. B. [82]). In die Quadstar[®]-Software ist ein Auswertalgorithmus implementiert, welcher die Berechnung der Konzentration nach der Messung übernimmt. Zur Kontrolle wurde mit Hilfe der Numeriksoftware Matlab[®] die Ergebnisse exemplarisch berechnet und verglichen. Beide Programme führten zu übereinstimmenden Resultaten. Dabei war die korrekte Normierung der Konzentrationen zu beachten: $\sum_j c_j = 1$. Das Verfahren mit einer konzentrationsunabhängigen Kalibriermatrix hat Grenzen, da die Ionenfragmente auch miteinander im Massenspektrometer reagieren können und so Fehler bei der Konzentrationsberechnung unvermeidlich sind. Da alle Kalibrierfaktoren k_{ij} relative Größen sind, ist es notwendig, einen Kalibrierfaktor fest vorzugeben. Da Argon in dem zu analysierenden Gasgemisch

stets die Hauptkomponente ist, wurde das stärkste Argon-Signal von $^{40}\text{Ar}^+$ für $m/e = 40$ gleich 1 gesetzt: $k_{\text{Ar},40} = 1$. Die vollständige Kalibriermatrix (k_{ij}) ist in Abb. 2.3 dargestellt. Durch sechs Kalibriermessungen wurden die Einträge k_{ij} für die rechts neben der Matrix angegebenen m/e -Verhältnisse bestimmt. Über der Matrix sind zur Verdeutlichung die analysierten Moleküle angegeben. Die gefundenen Einträge können interpretiert werden, denn sie entsprechen den jeweils bei der Stoßionisation entstehenden Fragmenten des Moleküls. Dies soll an zwei Beispiele illustriert werden (In Klammern ist das m/e -Verhältnis angegeben):

Argon: $^{40}\text{Ar}^+$ (40), $^{38}\text{Ar}^+$ (38), $^{40}\text{Ar}^{++}$ (20)
 CH_4 : $^{13}\text{CH}_4^+$ (17), $^{12}\text{CH}_4^+$ und $^{13}\text{CH}_3^+$ (16), $^{12}\text{CH}_3^+$ und $^{13}\text{CH}_2^+$ (15)
 $^{13}\text{CH}^+$ und $^{12}\text{CH}_2^+$ (14) und $^{13}\text{C}^+$ und $^{12}\text{CH}^+$ (13), $^{12}\text{C}^+$ (12)
 H_2 (2) (Reaktion: $2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2^+$)

Für die anderen fünf Moleküle können in analoger Weise die Ionenströme und somit die k_{ij} den jeweiligen Fragmenten unter Berücksichtigung von Isotopen zugeordnet werden¹. Die gefundenen Kalibrierfaktoren wurden auf diese Weise auf ihre Plausibilität hin überprüft.

2.1.3 Auswertung der Konzentrationen aus Massenspektrometerdaten

Die Gaskonzentrationen und die Temperatur wurden während des Versuchsablaufes nach Abb. 2.2 mit der Software Quadstar[®] einmal pro Minute aufgezeichnet. Es wurden „Basisgeraden“ für CO , CO_2 , H_2 und CH_4 aus den gemessenen Daten bei Zimmertemperatur vor und nach dem eigentlichen Temperaturprogramm (1. und 2. „Treppe“) bestimmt und die jeweilige Konzentration damit über die gesamte Meßzeit korrigiert. Der Ursprung dieser „Basisgeraden“ sind Reaktionen der Fragmente, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser und Methanol auftraten und bei einer Kalibrierung prinzipbedingt nicht berücksichtigt werden können. Die Gerade für die Methanolkonzentration ohne Umsatz wurde ebenfalls auf diese Weise bestimmt und mit dieser Geraden die langsame Abnahme der Methanolkonzentration im Sättiger (und damit auch in der Gasphase) korrigiert. Nachdem die Konzentrationen um ihre „Basisgeraden“ korrigiert und die Summe auf 100% normiert worden waren, konnte der Umsatz nach Gl. (1.10) und die Selektivitäten nach Gl. (1.11) für CO_2 , CO und ggfs. CH_4 berechnet werden. Zur Kontrolle wurden aus den Konzentrationen Bilanzen für die drei Elemente H, O und C ausgerechnet, die im Rahmen der Meßgenauigkeit über die Meßzeit im Falle einer katalysierten Reaktion konstant sein mußten.

¹Im Falle des Methanols sind die Fragmente komplizierter als für Methan, es wird auch ein Ionenstrom für $m/e = 44$ gemessen, der auf die Reaktion von Fragmenten zu einem größeren Fragment zurückzuführen ist

Um die *TOF* nach Gl. (1.13) bestimmen zu können, wurde aus den Konzentrationen Stoffströme q_i für Methanol und Wasserstoff mit Hilfe der verwendeten Flußrate des Trägergases $q_{\text{Ar}}^{(0)}$ berechnet. Die spezifische Oberfläche $A_{\text{spez.}}$ und die Masse m wurden vor der Messung der katalytischen Aktivität bestimmt. Für jene Proben, bei denen sich signifikante Änderungen der spezifischen Oberfläche durch die Behandlung in der reduzierenden Wasser-/Methanol-Atmosphäre ergaben, wurde der Wert für $A_{\text{spez.}}$ eingesetzt, den die Probe bei einer zweiten Messung der spezifischen Oberfläche Katalyse-Messung aufwies. Es wurden folgende Formeln für die Auswertung verwendet:

$$\text{Stoffstrom:} \quad q_i = \frac{c_i}{c_{\text{Ar}}} \cdot q_{\text{Ar}}^{(0)} \quad (2.2)$$

$$\text{Wasserstoff:} \quad TOF = \frac{q_{\text{H}_2}}{A_{\text{spez.}} \cdot m_{\text{H}_2}} \quad (2.3)$$

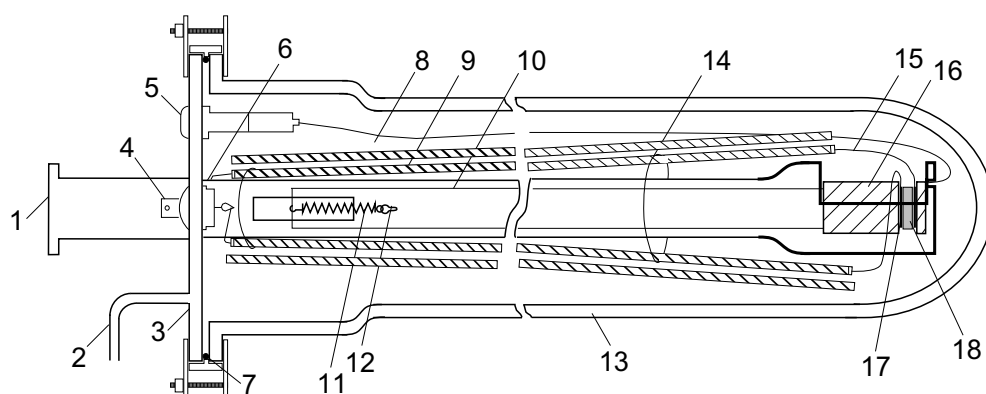
$$\text{Methanol:} \quad TOF = \frac{q_{\text{CH}_3\text{OH}}^{(0)} - q_{\text{CH}_3\text{OH}}}{A_{\text{spez.}} \cdot m_{\text{H}_2}} \quad (2.4)$$

$q_{\text{CH}_3\text{OH}}^{(0)}$ ist der Methanolstoffstrom ohne Umsatz, mit Hilfe dessen eine *TOF* für das umgesetzte Methanol berechnet wurde (Gl. (2.4) bedeutet eine zur Definitionsgleichung (1.12) modifizierte *TOF*).

Die gefundenen Daten für den Umsatz, die Selektivitäten und die beiden *TOF* für den entwickelten Wasserstoff und das umgesetzte Methanol lagen als Funktion der Zeit vor. Für die Interpretation ist die Darstellung als Funktion der Temperatur notwendig. Die Auswertung für diese Auftragung wurde an der zweiten „Treppe“ (siehe Abb. 2.2) durchgeführt, indem jeweils die letzten fünf Werte (entsprechen fünf Minuten) vor dem Anstieg zur nächsten Temperaturstufe gemittelt wurden und die Selektivitäten bzw. die *TOFs* gegen die Temperatur aufgetragen wurden.

2.1.4 Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeit von undotiertem Zinkoxid ist recht hoch, sie beträgt z. B. auch in reiner Sauerstoff-Atmosphäre $\sigma \approx 10^{-2} \text{ S/cm}$ bei 600°C (vgl. [52]), für Sauerstoff-ärmere Atmosphären ist sie noch deutlich höher und erreicht unter reduzierenden Bedingungen ($p_{\text{O}_2} \approx 10^{-25} \text{ Pa}$) Werte von $\sigma \gtrsim 1 \text{ S/cm}$. Dies führt bei den typischen Proben in runder Pillenform mit Durchmessern von ca. 5.8 mm und 2.5 mm Dicke zu Widerständen im Bereich von $R = 0.5 \Omega$. Diese hohen Leitfähigkeiten erfordern mehr Aufwand bei der Messung des elektrischen Widerstandes als bei hochohmigen Proben und sind nur mit *Vierpunktmethoden* sinnvoll möglich, um zu vermeiden, daß die elektrischen Widerstände der Meßleitungen den eigentlichen Probenwiderstand verfälschen. Eine klassische Vierpunkt-Methode mit Gleichstrom ist die Widerstandsmessung nach *van der Pauw*. Diese Anordnung besteht aus vier möglichst punktförmigen Elektroden, die eine Seite einer flachen Probe, die aber ansonsten eine belie-



- | | |
|--|--|
| 1. Vakuumschluß und Gaseinlaß | 2. Gasauslaß |
| 3. Flansch NW 50 | 4. BNC-Durchführung |
| 5. Thermoelementdurchführung | 6. inneres Quarzglasrohr |
| 7. O-Ring aus Viton® | 8. Thermoelement |
| 9. Aluminiumoxid-Rohr mit Kupfergeflecht | 10. Aluminiumoxid-Rohr zum Anpressen der Probe |
| 11. Anpreßfeder | 12. Haken |
| 13. äußeres Quarzglasrohr | 14. Aluminiumoxidrohrbefestigung |
| 15. Golddraht | 16. Quarzglasdistanzscheibe |
| 17. Goldfolie | 18. Probe |

Abbildung 2.4: Meßzelle für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von hochleitenden Proben. Die Meßzelle wurde mit Helium auf Lecks getestet.

bige Geometrie haben darf, kontaktieren (Details findet man z. B. in [83, 84]). Das Problem dieser Art von Messung bestand in diesem Fall darin, daß zwischen den „punktförmigen“ Elektroden aus Platin-Drähten, an deren Ende eine kleine Kugel (Durchmesser ≈ 0.1 mm) durch Erhitzen im Wasserstoffbrenner hergestellt wurde, und der plangeschliffenen Oberfläche der Zinkoxid-Probe ein zu großer Kontaktwiderstand vorhanden war, so daß die Auswertung über die *van der Paw*-Formel zu großen Fehlern führte und die Volumenleitfähigkeit nicht mit der notwendigen Genauigkeit bestimmt werden konnte. Um Ströme im gut meßbaren Bereich zu erhalten, wären Spannungen nötig gewesen, die deutlich größer als 2 V und damit oberhalb der Zersetzungsspannung von Zinkoxid gewesen wären.

Als alternative Methode wurde die Impedanzspektroskopie mit vier Meßleitungen eingesetzt, die verhindert, daß die Widerstände der Meßleitungen zu Fehlern bei der Bestimmung des Probenwiderstandes führen. Dazu wurde eine Meßzelle mit vier Meßleitungen konstruiert, die in Abb. 2.4 dargestellt ist. Die Meßleitungen bestanden aus Golddraht, da Gold eine sehr hohe Leitfähigkeit im Vergleich zu Platin aufweist und bei den niedrigen Meßtemperaturen (< 650 °C) keine Materialerweichungen auftreten konnten. Die Meßleitungen

wurden in Quarzglaskapillaren bis kurz vor die Probe verlegt und mit einem Kupfergeflecht abgeschirmt. Die Abschirmungen der Meßleitungen wurden mit dem Metallflansch der Meßzelle verbunden und schlossen die Meßleitungen von den BNC-Durchführungen bis zum Anfang der Glaskapillaren ein, so daß die gesamte Abschirmung auf einheitlichem Potential lag. Es wurde darauf geachtet, daß die Abschirmung keine geschlossenen Schleifen bildete, um zu verhindern, daß sich störende Effekte aufgrund von Induktionen ergeben konnten. Zur Isolierung von Meßleitung und Abschirmung vom Übergang der BNC-Stecker zu den Glaskapillaren wurden hochohmige Schrumpfschläuche eingesetzt. Die Kontaktierungsbleche wurden ebenso wie die Meßleitungen aus Silber hergestellt, und jedes der beiden Bleche wurde je mit zwei Meßleitungen mit Hilfe einer Punktschweißmaschine verbunden. Da man hier nun zwei Meßleitungen je Elektrode hat, kann über die eine der Strom und über die andere die Spannung gemessen werden, und so die ohmschen Verluste der Zuleitungen vermieden werden.

Bevor mit den Leitfähigkeits-Messungen begonnen wurde, wurde die Streukapazität des Probenhalters bestimmt, um sicherzustellen, daß die Kapazität des Probenhalters deutlich niedriger ist als die der Proben. Die Streukapazität wird bestimmt durch die Kapazität der Meßleitungen und der Kontaktierungsbleche. Dabei ist zu beachten: die Kapazität der Meßleitungen ist um so niedriger, je besser diese abgeschirmt sind; die Kontaktierungsbleche tragen ebenfalls zur Streukapazität bei und ihr Beitrag ist näherungsweise – wie bei einem Plattenkondensator – dem reziproken Abstand zwischen den Blechen proportional. Mit Hilfe einer runden Al_2O_3 -Scheibe, die ungefähr die gleichen Dimensionen wie die Proben hatte, wurde der Abstand der Bleche fixiert. Die Messung der Streukapazität bei 1 MHz ergab ca. 30 fF; dies ist ein sehr kleiner Wert im Verhältnis zur Kapazität der Probe von $5 \cdot 10^{-11}$ F, die über die Geometrie und der Dielektrizitätskonstanten für Zinkoxid nach $\epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d}$ bestimmt wurde, so daß es zu keiner Verfälschung der Ergebnisse durch eine zu große Gesamtkapazität kommen konnte.

Für die Messung wurde ein Frequenz-Analysator HP 4284 A (Precision LCR Meter) von Hewlett-Packard eingesetzt, der einen Frequenz-Arbeitsbereich von 20 Hz – 1 MHz besitzt. Dieses Gerät besitzt Möglichkeiten zur Kompensation von störenden Effekten, die helfen, die Genauigkeit von Meßergebnissen zu verbessern. Folgende Korrekturen am Gerät wurden benutzt:

1. die „short“-Korrektur: Dazu wurden die Elektrodenbleche (ohne Probe) in Kontakt gebracht und mit der Feder, die bei der eigentlichen Messung die Elektrodenbleche gegen die Probe drückt, gegeneinander gepreßt. Der Frequenzanalysator kann nun aus dem elektrischen Widerstand der Meßleitungen und Elektrodenbleche eine Korrektur berechnen, die bei der Messung mit Probe diese Widerstände berücksichtigt.
2. die „open“-Korrektur berücksichtigt die elektrischen Effekte (Induktivitäten, Streukapazitäten), wenn die Elektrodenbleche offen sind, d. h. der

Widerstand zwischen den Blechen praktisch unendlich groß ist. Da diese Korrektur offensichtlich auch vom Abstand der Bleche abhängt, wurden diese mit Hilfe einer runden Al_2O_3 -Scheibe auf einen Abstand gehalten, welcher der Dicke einer Probe entsprach.

Es wurden Messungen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes durchgeführt. Dazu wurde die Leck-getestete Meßzelle mit der entsprechenden Gas Mischung begast und auf 650°C gebracht. Die Proben wurden bei dieser Temperatur 24 Stunden lang äquilibriert und dieser Prozeß durch stündliche Widerstandsmessungen verfolgt. Anschließend wurde von 650°C in Stufen von 25 K abwärts mit einer Stunde Haltezeit Meßpunkte aufgenommen, wobei jeweils bei 600, 500 und 400°C fünf Stunden lange Haltezeiten durchlaufen wurden. Für die Messung unter Reformierbedingungen wurde die gleiche Methanol-Wasser-Mischung wie bei den Experimenten zur katalytischen Aktivität verwendet, die ebenfalls mit einem Thermostaten auf 19°C gehalten wurden. Diese Messungen und jene unter feuchtem 2%-igen Wasserstoff wurden ebenfalls von 650°C aus gestartet. Da die Messungen auch den Temperaturbereich von 400 bis 200°C abdecken mußten, wurden Haltezeiten bei 300 und 200°C von 4 Tagen eingehalten.

Die gefundenen Impedanzspektren wurden mit Hilfe des Programms Zview[®] ausgewertet. Die Impedanzspektren wurden als komplexer Widerstand Z in der komplexen Ebene aufgetragen und konnten durch einen Halbkreis angepaßt werden. Lediglich die Impedanzspektren, die unter reduzierenden Bedingungen gemessen worden waren, hatten Widerständen unter $2\ \Omega$ und wiesen trotz des oben beschriebenen experimentellen Aufwandes Induktivitätsbeiträge auf, es konnten aber dennoch aus dem rechten Schnittpunkt des Spektrums mit der reellen Achse sinnvolle Volumenwiderstände bestimmt werden. Korngrenzbeiträge, die sich in einer Verbreiterung bzw. Abflachung des Halbkreises bemerkbar machten, konnten nur in oxidierenden Atmosphären für $T \lesssim 400^\circ\text{C}$ beobachtet werden.

2.1.5 Pulver-Röntgen-Diffraktometrie

Als Meßmethode zur Überprüfung der Kristallstruktur wurde die *Röntgen-Pulver-Diffraktometrie* eingesetzt. Mit dieser Methode konnte während der Präparation überprüft werden, ob die gewünschte Struktur vorhanden war und sich keine Zweitphase gebildet hatte. Desweiteren konnte nach dem Ende der Messung der katalytischen Aktivität überprüft werden, ob durch die Exposition des Pulvers an die reaktive Methanol-Dampf-Atmosphäre Phasenumwandlungen bzw. Festkörperreaktionen z. B. in Form von Zweiphasenbildungen oder vollständigen Phasenumwandlungen stattgefunden haben. Die Empfindlichkeit dieser Methode auf Zweiphasen beträgt einige Mol% (dies hängt von der Chemie der Zweitphase und auch der Erstphase ab).

Es wurde ein Pulver-Diffraktometer der Fa. Philips eingesetzt, dessen Leistungseinheit vom Typ PW 1730 und dessen Goniometer vom Typ PW 3020

ist und eine fokussierende Bragg-Brentano-Geometrie aufweist. Das Gerät besitzt einen gekrümmten Graphit-Monochromator zur Eliminierung der K_{α_2} -Strahlung; ein Nickelfilter absorbiert die Cu- K_{β} -Strahlung. Die Röhre wurde mit 40 kV und 30 mA betrieben, die Strahlung mit einem Strichfokus mit 10 mm Länge und einer Breite von 0.1 mm fokussiert (Long-Line-Fokus). Die verwendete Wellenlänge der Cu- K_{α_1} betrug $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. Als Detektor diente ein Gasproportionalzähler.

2.1.6 Chemische Analyse mit ICP-AES

ICP ist eine Methode zur quantitativen chemischen Analyse und die Abkürzung steht für *Inductiv Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy*. Die untersuchten oxidischen Proben wurden in einer Mischung aus HCl und HNO₃ gelöst.

2.1.7 FTIR-Spektroskopie in diffuser Reflexion

Die Lithium-dotierten Zinkoxidpulverproben wurden mittels FTIR Spektroskopie (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) in diffuser Reflexion untersucht. Diese Methode ist oberflächen-sensitiv und erfordert keine weitere Verarbeitung der Proben, wie dies z. B. bei einer Transmissionsmessung notwendig ist, für die Pulverproben mit KBr zu Presslingen verarbeitet werden müssen. Weiter muß die richtige Proben-Konzentration experimentell herausgefunden werden, um ein Spektrum zu erhalten, das ausgewertet werden kann. Ein Nachteil der Messung in diffuser Reflexion ist, daß die Signalstärke im Vergleich zu einer Transmissionsmessung kleiner ist. Für die Messungen wurde ein Bruker FFS 66 eingesetzt, das mit einem pyroelektrischen dTGS-Detektor (dTGS: deuteriertes Triglycinsulfat) ausgerüstet war. Als Strahlungsquelle diente ein Globar aus Siliziumcarbid.

2.1.8 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

An den Pulverproben wurden mit BET-Messungen die spezifische Oberfläche bestimmt. Es wurde eine Anlage des Typs Autosorb-1 von der Firma Quantachrom verwendet. Die Grundlagen dieser Methode ist z. B. auf S. 431 in [10] beschrieben. Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt.

Bei dieser Methode wird die Oberfläche der Probe mit einer einmolekularen Lage eines Gases (bei der benutzter Anlage war dies Stickstoff) belegt. Aus der hierfür nötigen Gasmenge kann die spezifische Oberfläche eines Materials ermittelt werden. Um sicher zu stellen, daß sich auf der Probe vor dem Beginn der Messung keine anderen Moleküle befinden, werden die Proben unter einem Vakuum von 10^{-5} mbar bei erhöhter Temperatur getrocknet (für die verwendeten Proben betrug die Ausheizzeit mindestens 120 °C für 24 h). Die eigentliche Messung wird bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt: bei

Raumtemperatur und in flüssigem Stickstoff ($T = -295.79^\circ\text{C}$). Die Auswertung der Meßwerte übernimmt bei der Anlage Autosorb-1 ein Programm des Herstellers, das über die BET-Isotherme letztendlich die spezifische Oberfläche berechnet.

Durch Einwaage passender Mengen für die Katalyse konnten ungefähr gleich große Probenoberflächen untersucht werden, die Vergleiche der Aktivitäten unter ähnlichen kinetischen Bedingungen zulassen. Da katalytisch schwach aktive Proben zu geringem Umsatz führten, wurden von diesen Pulvern eine größere Mengen eingewogen, um die Meßgenauigkeit zu erhöhen.

2.1.9 Raster-Elektronen-Mikroskop und EDX

Für die optische Proben-Charakterisierung diente ein Rasterelektronenmikroskop (REM) von Leica (Typ Stereoscan 420). Neben diesem bildgebenden Verfahren mit einer lateralen Auflösung von ca. $0.1\ \mu\text{m}$ konnte auch eine Elementanalyse des abgebildeten Probenbereichs mittels *Energy Dispersive X-Ray Analysis* (EDX) durchgeführt werden. Die eingestrahnten Elektronen aus der Elektronenröhre des REM mit einer Energie von ca. 20 keV führen zu einer Röntgenemission der Elemente in der Probe. Diese Röntgenemission ist ein elementspezifisches Linienspektrum (K_α , K_β , L_α usw.) über einem niedrigen Untergrund, der durch die kontinuierliche Bremsstrahlung erzeugt wird (siehe z. B. S. 639ff in [85]). Mit dieser Methode können Elemente mit höherer Ordnungszahl wie Kupfer, Zink o. a. besser nachgewiesen werden als leichte Elemente wie Wasserstoff oder Kohlenstoff. Diese Methode ist halb-quantitativ und benötigt eine Kalibrierung. Die Detektionsschwelle liegt bei einem molaren Anteil von ca. 2 Mol% für schwere Elemente. Die elementspezifische Röntgenstrahlung kann mit einem stickstoffgekühlten Halbleiterdetektor aus Lithiumdotiertem Silizium nachgewiesen werden. Das verwendete Gerät der Fa. Gresham Scientific Instruments (Typ Sirius) erlaubte nach einer Kalibrierung auf die untersuchten Elemente quantitative Messungen mit einer Genauigkeit von mindestens 2 Mol%.

2.2 Probenpräparation und Charakterisierung

2.2.1 Protonenleiter

Es wurden folgende oxidischen Protonenleiter untersucht: $\text{BaTi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.80}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ca}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ und $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.55}\text{-Y}_{0.45})\text{O}_3$. Die Pulverproben wurden von Frau A. Fuchs präpariert.

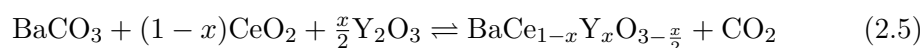
Die vermessenen oxidischen Protonenleiter besitzen alle Perowskitstruktur, deren allgemeine Summenformel ABO_3 lautet. A steht für ein Kation auf dem A-Platz, B für ein Kation auf dem B-Platz und O für den Sauerstoff. Der A-Platz ist zwölfmal vom Sauerstoff koordiniert, der B-Platz sechsfach. Alle un-

tersuchten Oxide, die i. d. R. eine kubische Struktur haben, wurden durch Akzeptordotierung von II-IV-Perowskiten abgeleitet. Die Akzeptordotierung dient dazu, Sauerstoffleerstellen im Oxid zu bilden. Wegen der hohen Bandlücke der untersuchten Oxide findet die Ladungskompensation bevorzugt über die Bildung von Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ statt, während die Kompensation durch freie Löcher wegen der großen Energielücke von untergeordneter Bedeutung ist, so daß bei Temperaturen unter ca. $T \leq 1000$ °C die Konzentration der freien Löcher in guter Näherung vernachlässigt werden darf. Diese protonenleitenden Oxide lösen Wasser aus der Gasphase und werden dadurch protonenleitend [86]. Der „OH⁻-Teil“ des H₂O-Moleküls besetzt eine Sauerstoffleestelle, der „H⁺-Teil“ erzeugt zusammen mit dem regulären O²⁻ ein weiteres OH⁻-Ion.

Protonenleiter	Sintertemperatur °C	Sinterzeit Stunden
BaTi _{0.95} Sc _{0.05} O ₃	1300	5
BaCe _{0.9} Y _{0.1} O ₃	1650	10
BaZr _{0.80} Ce _{0.05} Y _{0.15} O ₃	1700	10
BaZr _{0.95} Y _{0.05} O ₃	1700	10
Ba(Ca _{0.5} Nb _{0.5})O _{2.75}	1500	10
Ba(Sn _{0.55} Y _{0.45})O ₃	1600	10

Tabelle 2.1: Die Sinterbedingungen der untersuchten Protonenleiter.

Alle Protonenleiter wurden mit Hilfe des Mischoxid-Verfahrens hergestellt. Anhand des Beispiels Barium-Cerates soll dieses Verfahren beschrieben werden. Für BaZr_{0.95}Y_{0.05}O₃ wurden BaCO₃, ZrO₂ und für die Dotierung Y₂O₃ im entsprechenden molaren Verhältnis eingewogen. Diese drei Stoffe eignen sich wegen ihrer Stabilität unter Normalbedingungen gut zur Darstellung von Y-dotierten Barium-Cerates. Um Fehler bei der Einwaage durch Oberflächenwasser zu vermeiden, wurden die Stoffe im Ofen bei ca. 200 °C über Nacht ausgeglüht und über die prozentuale Massenabnahme durch die Desorption des Oberflächenwassers ein Korrekturfaktor, der Ausglühfaktor, bestimmt. Damit konnte die Einwaage korrigiert werden, indem je nach Wasseranteil eine größere Stoffmenge eingewogen wurde, um im Ergebnis die gewünschte molare Zusammensetzung der Kationen Ba, Ce und Y zu erhalten. Die Einwaage erfolgte nach der folgenden Gleichung:



Die abgewogenen Stoffmengen BaCO₃ und ZrO₂ wurden zusammen mit der Dotierung, die als Y₂O₃ dazugegeben wurde, intensiv im Mörser gemischt und

eine Stunde lang bei ca. 1200 °C an Luft kalziniert. Anschließend wurde das Pulver zwei Stunden in einer Kugelmühle (Retsch) in einem ZrO₂-Mahlbecher gemahlen, um das Pulver zu homogenisieren für die zweite Kalzinierung für 12 Stunden bei 1300 °C an Luft. Während der zweiten Kalzinierung bildete sich die Perowskitstruktur aus. Anschließend wurde das Pulver nochmals zwei Stunden lang in der Kugelmühle gemahlen, um ein feinkörniges Pulver für die Keramikherstellung zu erhalten.

Protonenleiter	spezifische Oberfläche m ² /g
BaTi _{0.95} Sc _{0.05} O ₃	5.9
BaCe _{0.9} Y _{0.1} O ₃	3.8
BaZr _{0.80} Ce _{0.05} Y _{0.15} O ₃	1.2
BaZr _{0.95} Y _{0.05} O ₃	6.0
Ba(Ca _{0.5} Nb _{0.5})O _{2.75}	5.0
Ba(Sn _{0.55} Y _{0.45})O ₃	3.8

Tabelle 2.2: Die spezifischen Oberflächen der untersuchten Protonenleiter, die nach der BET-Methode bestimmt wurden.

Um die vollständige Bildung der Perowskit-Struktur zu überprüfen, wurde ein Röntgen-Pulver-Diffraktogramm aufgenommen. Anhand des Diffraktogramms und der bekannten Beugungsreflexe für Barium-Cerat konnte folgendes nachgewiesen werden: Die Bildung des Perowskiten ist vollständig, Beugungsreflexe von anderen Phasen treten nicht auf. Zum anderen kann aus einer leichten Verschiebung der Beugungsreflexe geschlossen werden, daß die Y-Dotierung auf der B-Position im Barium-Cerat eingebaut worden ist. Aus der chemischen Analyse mit ICP erhält man das molare Kationenverhältnis und damit den Nachweis, daß die gewünschte Zusammensetzung im Perowskit vorhanden ist.

Die anderen Protonen-leitenden Perowskite BaTi_{0.95}Sc_{0.05}O₃, BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃, BaCe_{0.05}Zr_{0.80}Y_{0.15}O₃, Ba(Ca_{0.5}Nb_{0.5})O_{2.75} und Ba(Sn_{0.55}Y_{0.45})O₃ wurden in ähnlicher Weise präpariert.

Um für die Messung der katalytischen Aktivität größere spezifische Oberflächen zu erhalten, wurden die Pulver in Isopropanol mit einer Planetenmühle (Fritsch, Pulverisette 5) in einem ZrO₂-Mahlbecher gemahlen und anschließend im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Die spezifischen Oberflächen der präparierten Protonenleiter-Pulver sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

2.2.2 Donator- und Akzeptor-dotiertes SrTiO₃

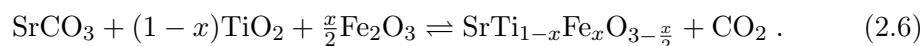
Die thermodynamisch stabile Oberfläche von SrTiO₃ ist die (100) Orientierung, von der es eine Titan- und eine Strontium-terminierte Variante gibt,

die beide elektrisch neutral sind. Es wird bei der Untersuchung von gesinter-ten Pulverproben davon ausgegangen, daß man an Körneroberflächen mißt, die weitgehend im (lokalen) thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, also eine stabile Oberfläche (in Abhängigkeit der Atmosphäre) gebildet haben.

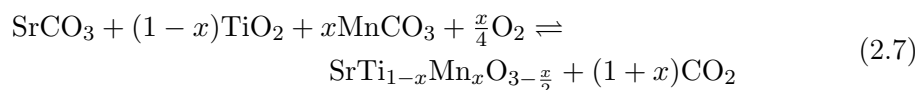
Für die Messung der katalytischen Aktivität wurden drei verschiedene SrTiO₃-Dotierungen präpariert: Es wurden Akzeptor-dotierte und Donatator-dotierte SrTiO₃-Proben hergestellt, die mit den Resultaten für eine nominell undotierte Probe verglichen wurden.

Für das nominell undotierte SrTiO₃ wurde SrTiO₃-Pulver von Johnson Matthey, Alfa verwendet, das eine Reinheit von 99+% aufwies. Die Hauptverunreinigung ist Fe mit 50 ppm pro Formeleinheit.

Um in SrTiO₃ eine Akzeptor-Dotierung zu erreichen, wurden Eisen und Mangan als Dotierung verwendet. Der größte Anteil des Eisens liegt als Fe³⁺ (abhängig vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur) vor und wirkt deshalb auf dem B-Platz eingebaut als Akzeptor. Die Kompensation findet über Sauerstoffleerstellen statt:



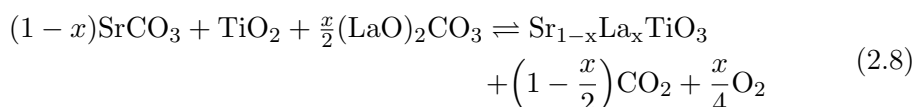
Der Effekt von Eisen und Mangan auf die Defektchemie von SrTiO₃ ist ähnlich, da sich Eisen- und Mangan-Kation in diesem Zusammenhang chemisch nicht allzu stark unterscheiden. Der Kompensationsmechanismus ist ähnlich, findet ebenfalls über Sauerstoffleerstellen statt und wird durch eine zu Gleichung 2.6 analoge Gleichung beschrieben. Mangan liegt hauptsächlich als Mn³⁺ im Perowskit vor, das zweiwertige Mn²⁺ im Carbonat wird mit Luftsauerstoff beim Einbau in das SrTiO₃ oxidiert:



Durch elektronische Effekte ist der Sauerstoffgehalt in den Proben leicht verändert. Es wurden SrTiO₃-Pulverproben mit drei verschiedenen Fe-Akzeptor-dotierungen von 5, 10 und 20 % Fe-Gehalt hergestellt. Darüber hinaus wurde auch eine Probe mit 5%-iger Mn-Dotierung präpariert, um den Effekt auf die katalytische Aktivität zwischen den beiden Dotierkationen untersuchen zu können. Das Redox-Niveau von Mn²⁺/Mn³⁺ über jenem von Fe⁴⁺/Fe³⁺ in der Bandlücke von SrTiO₃.

Diese Akzeptor-dotierten Proben wurden ebenfalls wie die Protonenleiter in Abschnitt 2.2.1 über Mischoxidtechnik präpariert, so daß auf die genaue Darstellung verzichtet werden kann. Als Einwaagen wurde SrCO₃ (von Merck, Selectipur[®]) und TiO₂ (Aldrich, Reinheit von 99.9+%) zusammen mit Fe₂O₃ (Alfa, Puratronic[®], Reinheit: 99.99%) verwendet. Für die Mn-dotierten Proben wurde MnCO₃ der Firma Riedel de Häen in der Qualität „zur Analyse“ eingewogen.

Neben den Akzeptor-dotierten SrTiO₃-Proben wurden auch eine Donator-dotierte Probe mit einer 10%-igen La-Dotierung auf dem A-Platz hergestellt. Dieses Material wird von R. Moos in [87] detailliert beschrieben, so daß an dieser Stelle nur auf die wichtigsten Punkte der Präparation eingegangen werden muß. Lanthan wird bei diesem Material auf die eigentlich zweiwertige A-Position als La³⁺ eingebaut und führt deswegen zu einem Überschusselektron, das die zusätzliche positive Ladung des La³⁺ anstelle von Sr²⁺ kompensiert. Das Lanthan liegt stets als La³⁺ im Perowskit vor und verändert seine Oxidationsstufe nicht. Die Einbaureaktion lautet demgemäß:



(LaO)₂CO₃ wurde als Einwaage-Substanz gewählt, da diese Lanthan-Verbindung nicht hygroskopisch ist wie La₂O₃, das mit der Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur eine Verbindung mit der ungefähren Zusammensetzung La(OH)₃ mit weiteren Kristallwassermolekülen unbekannter Zahl bildet. Eine eindeutige Zusammensetzung, d. h. stabile Form einer Einwaage-Substanz ist wesentlich, um keine Stöchiometriefehler in der Zusammensetzung der Endsubstanz zu erhalten. Das La₂O₃ wurde im Röhrenofen bei 800 °C zunächst unter einer O₂-Atmosphäre eine Stunde lang getrocknet und anschließend 24 Stunden unter CO₂-Atmosphäre zum Lanthanoxidcarbonat umgewandelt. Die weiteren Prozessschritte waren die gleichen wie bei den Akzeptor-dotierten SrTiO₃-Proben.

Probentyp	spezifische Oberfläche m ² /g
SrTiO ₃	3.6
SrTi _{0.95} Fe _{0.05} O ₃	1.7
SrTi _{0.90} Fe _{0.10} O ₃	1.7
SrTi _{0.80} Fe _{0.20} O ₃	1.3
SrTi _{0.95} Mn _{0.05} O ₃	1.3
Sr _{0.9} La _{0.1} TiO ₃	9.72

Tabelle 2.3: Die spezifischen Oberflächen der untersuchten SrTiO₃ Pulverproben, die nach der BET-Methode bestimmt wurden.

Für alle Proben wurde eine chemische Analyse mittels ICP durchgeführt, die dazu diente, die korrekte Stöchiometrie zu überprüfen, insbesondere das Verhältnis der Kationen. Bei den verwendeten Proben stimmte die Zusammensetzung im Rahmen der Fehlergenauigkeit der ICP-Anlage mit den eingewogenen

Kationenverhältnissen überein. An allen Pulverproben wurde die spezifische Oberfläche mittels BET bestimmt. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 2.3 zu finden.

2.2.3 Kupfer und Zinkoxid auf α -Aluminiumoxid und Aktivkohle

2.2.3.1 Kupfer auf α -Aluminiumoxid

Al_2O_3 -Pulver der Firma Fluka mit einer Reinheit von 99.99% und einem Anteil der α -Form von $> 95\%$ (Produktnummer 06280) wurde zusammen mit Cu-(II)-Nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) der Firma Merck in einem Schlenkhalskolben unter Schutzgas (Argon) in ca. 150 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt und mit einem Magnetrührer in Suspension gehalten. Das molare Verhältnis von α - Al_2O_3 zu Cu betrug 10:1. Ascorbinsäure (Vitamin C, Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) wurde in destilliertem Wasser gelöst und in dreifachem Überschuß zum Kupfernitrat der Suspension zugegeben. Die Zugabe der Ascorbinsäure diente dazu, das Cu^{2+} zu reduzieren und als metallisches Kupfer auszufällen. Das metallische Kupfer bildet einen Niederschlag und wegen der großen Oberfläche des suspendierten α - Al_2O_3 schlägt sich das Kupfer zu einem überwiegenen Anteil auf dem Aluminiumoxid nieder. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde die Suspension auf 80°C erwärmt und unter einem Rückflußkühler drei Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. In dieser Zeit änderte sich die grüne-milchige Farbe der Suspension in ein trübes Beigebraun; dies ist ein experimenteller Hinweis, daß die gelösten Cu-Kationen zu unlöslichem metallischen Kupfer reduziert wurden.

Der Niederschlag wurde in einer Filternutsche (Hersteller: Robu[®], Porosität 5) mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe abfiltriert und durch mehrmaliges Spülen mit destilliertem Wasser wurde die verbliebene Ascorbinsäure und die Reste des Nitrates entfernt. Für den letzten Spülgang wurde Aceton verwendet, damit möglichst wenig Wasser in dem Niederschlag zurückbleibt. Anschließend wurde die Filternutsche mit dem Niederschlag zunächst in einen Exsikkator eingebracht und unter Vakuum bei einem Druck von 10^{-4} mbar getrocknet. Um den Niederschlag vollständig bis zur Trockne einzudampfen, wurde die Filternutsche für zwölf Stunden bei 120°C in einen Trockenschrank gestellt. Das entstandene Pulver wurde mit Röntgendiffraktometrie, ICP, REM in Kombination mit EDX und BET charakterisiert.

Mittels der Röntgendiffraktometrie konnte festgestellt werden, daß in der Pulverprobe neben α - Al_2O_3 zweiwertiges Kupferoxid (CuO) enthalten war. Das CuO hatte sich während der Trocknung des Pulvers an Luft im Trockenschrank gebildet. Es konnten keine Beugungsreflexe, die für ein anderes Oxid des Kupfers typisch wären, gefunden werden. Reflexe für metallisches Kupfer konnten nicht gefunden werden, die Detektionsschwelle des Röntgendiffraktometers liegt bei ca. 4 Mol%, so daß der molare Anteil weiterer Phasen kleiner als 4 Mol% sein muß.

Auf der Oberfläche des CuO-beschichteten α -Al₂O₃ konnte mit dem REM in Kombination mit dem EDX Agglomeration zu Körnern detektiert werden. Es wurde der Bildausschnitt mehrmals lateral verschoben, aber es konnten keine Bereiche mit höherem oder kleinerem Kupferoxidanteil gefunden werden. Eine Variation der Vergrößerung führte im Rahmen der Meßgenauigkeit zu keinen unterschiedlichen molaren CuO-Anteilen. Insbesondere konnten bei den untersuchten Vergrößerungen keine einzelnen Kupferoxid-Körner identifiziert werden. Das bedeutet, daß das Kupferoxid auf der Oberfläche der α -Al₂O₃-Körner homogen verteilt vorlag. Der molare CuO-Elementanteil wurde mit ≈ 4 Mol% bestimmt. Die Analyse mittels ICP ergab einen molaren CuO-Anteil von 5.9 Mol%. Die mit EDX gemessene CuO-Konzentration stimmt im Rahmen der oben angesprochenen Genauigkeit gut mit den deutlich genaueren ICP-Daten überein. Die Proben wurden während der Messung im Reaktor durch den Methanol-Dampf reduziert, dabei entstand metallisches Kupfer.

2.2.3.2 ZnO auf α -Aluminiumoxid

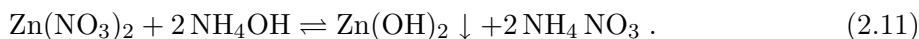
Um ZnO auf α -Al₂O₃ abzuscheiden, wurde ein geeignetes Fällungsmittel für Zinkkationen (Zn²⁺) in wässriger Lösung verwendet. Als Zinkquelle wurde Zinknitrat verwendet. Bei der Vollanalyse wird Urotropin als Fällungsmittel für Zn²⁺ eingesetzt (vgl. S. 267f in [88]); (Urotropin ist der Trivialname für Hexamethylenetetramin ((CH₂)₆N₄)) und in wässriger Lösung besteht folgendes Gleichgewicht.



Für das nach Gleichung (2.9) gebildete Ammoniak gilt das Säure-Base-Gleichgewicht:



Ammoniak wirkt somit als schwache Base, und es kann die folgende Fällungsreaktion ablaufen:



Zinkhydroxid fällt nicht quantitativ aus; die Ausfällung wird aber durch Temperatur-Erhöhung thermodynamisch (und kinetisch) begünstigt.

α -Al₂O₃ (Fluka) wurde mit destilliertem Wasser versetzt, und in einem Schlenkhalskolben gegeben; Zn(NO₃)₂ (Firma Merck) und Urotropin im dreifachen Überschuß wurde separat in destilliertem Wasser mit Hilfe von Ultraschall gelöst und die klare Lösung ebenfalls in den Kolben gegeben. Die Suspension wurde vier Stunden lang im Rückfluß unter Argon bei 80 °C gehalten. Es bildete sich ein feiner weißer Niederschlag (zusätzlich zum α -Al₂O₃), dies war das überschüssige Zinkhydroxid, das sich nicht auf α -Al₂O₃-Körnern nieder-

geschlagen hatte. Die Suspension wurde in einer Filternutsche (Porosität 5) mit destilliertem Wasser und einer Wasserstrahlpumpe gespült. Zum Abschluß wurde das Pulver nochmals in Aceton gewaschen und getrocknet. Das trockene Pulver wurde im Ofen thermisch für 14 Stunden an Luft bei 600 °C behandelt, um das Zinkhydroxid zu Zinkoxid zu dehydratisieren und die organischen Reste der Reaktionsprodukte des Urotropins, die möglicherweise nicht ausgewaschen werden konnten, zu verbrennen. Die Zersetzungstemperatur von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ liegt bei 145 °C [89].

Das Röntgendiffraktogramm des temperaturbehandelten Pulvers zeigte neben den Peaks für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und ZnO keine weiteren Peaks. Wie bei dem Cu-beschichtetem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde das Pulver unter dem REM mit EDX auf die Verteilung der ZnO-Körner untersucht, und es konnte bei verschiedenen Vergrößerungen keine Bereiche mit höherem oder niedrigerem molarem ZnO-Anteil gefunden werden; die gemessenen ZnO-Anteile betragen stets ca. 4.5 Mol% ZnO. Dieses Ergebnis entspricht im Rahmen der Fehlertoleranzen der EDX-Methode gut dem Ergebnis der ICP-Analyse, mit deren Hilfe ein molarer ZnO-Anteil von 4.19 Mol% bestimmt wurde.

2.2.3.3 ZnO und CuO auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Um die Wechselwirkung von Cu und ZnO auf dem Träger $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu untersuchen, wurde die Oberfläche von pulverförmigem Aluminiumoxid wie oben beschrieben zunächst mit Cu beladen. Anschließend wurde das Cu-beschichtete Pulver mit ZnO beschichtet, ebenfalls nach dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Verfahren. Die Reihenfolge der Beschichtungsschritte kann bei diesen Präparations-Verfahren nicht geändert werden, denn ZnO löst sich in der sauren Umgebung der Ascorbinsäure auf und man erhielte eine Probe, die nur mit Cu bzw. CuO beschichtet wäre. Das mit Cu und Zinkhydroxid bedeckte Pulver wurde für 14 Stunden an Luft bei 600 °C behandelt, um die organischen Reste zu verbrennen und das Zinkhydroxid zu ZnO zu hydrolysieren. Dabei bildete sich ebenfalls wie bei der oben beschriebenen reinen Cu-Beschichtung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ das Cu(II)-Oxid. Die auf diese Weise hergestellte Probe wurde ebenfalls mit Röntgendiffraktometrie untersucht, und es wurden neben den Reflexen für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sowohl CuO- als ZnO-Peaks gefunden. Es konnten keine weiteren Phasen nachgewiesen werden; eine Diffusion von Zn in CuO ist jedoch durchaus möglich, wie sie zum Beispiel in [46] beschrieben worden ist. Die Untersuchung mit REM und angeschlossenem EDX zeigte wie bei der nur mit Cu bzw. ZnO beschichteten Probe keine räumliche Häufung einer Komponente, sondern CuO und ZnO lagen homogen verteilt vor.

2.2.3.4 Kupfer auf Aktivkohle

Um mögliche Wechselwirkungen von oxidischem Substrat und der Kupfer-Beschichtung zu untersuchen, wurde Kupfer auch auf einen nicht-oxidischen Trä-

Probe	spezifische Oberfläche / m^2g^{-1}	
	nach Präparation	nach Messung
reines Al_2O_3 (Fluka)	6.7	–
reine Aktiv-Kohle	743	–
Cu auf Al_2O_3	7.92	8.6
ZnO auf Al_2O_3	7.55	7.8
ZnO und Cu auf Al_2O_3	7.2	11.7
ZnO 99.999%	12.0	–
CuO auf Aktiv-Kohle	548	–
Kupfer-Pulver	0.8	1.2
BASF-Katalysator R3-12	126	136

Tabelle 2.4: Die spezifischen Oberflächen der Pulverproben, an denen die katalytische Aktivität bestimmt wurde, um die aktivste Komponente zu bestimmen. Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode bestimmt.

ger abgeschieden. Da Aktiv-Kohle eine große spezifische Oberfläche und keine katalytische Aktivität zeigt, wurde dieses Material als Träger ausgewählt, um das Kupfer fein dispers auf einem inaktiven Substrat abzuscheiden. Es wurde eine Aktivkohle von Merck mit einer Korngröße $< 50 \mu\text{m}$ und einer spezifischen Oberfläche von $743 \text{ m}^2/\text{g}$ verwendet (die Korngröße ist deutlich kleiner als jene des verwendeten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers). Die Präparation wurde wie in dem Abschnitt über die Kupfer-Beschichtung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mittels Kupfernitrat und Ascorbinsäure durchgeführt.

Zur Vervollständigung der Meßreihe wurde auch die katalytische Aktivität von reinem Kupfer bestimmt. Dazu wurde Kupferpulver der Firma Ventron mit der Produktnummer LT 040112407 verwendet, dessen spezifische Oberfläche in Tabelle 2.4 mit $0.8 \text{ g}/\text{m}^2$ angegeben ist.

An allen Pulvern wurde die spezifische Oberfläche vor und nach der Messung der katalytischen Aktivität bestimmt; die Resultate sind in Tabelle 2.4 zu finden. Die Vergrößerung der spezifischen Oberflächen kann damit erklärt werden, daß durch die reduzierenden Bedingungen bei der Methanol-Dampferformierung CuO zu metallischem Kupfer reduziert wird und dieses eine größere Oberfläche hat als das CuO.

2.2.4 BASF-Katalysator R3-12

Als Referenzmaterial wurde der Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysator der BASF mit der Bezeichnung R3-12 untersucht, der aus porösen Pellets besteht. Dieser Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysator wurde für die Methanolsynthese optimiert. Die

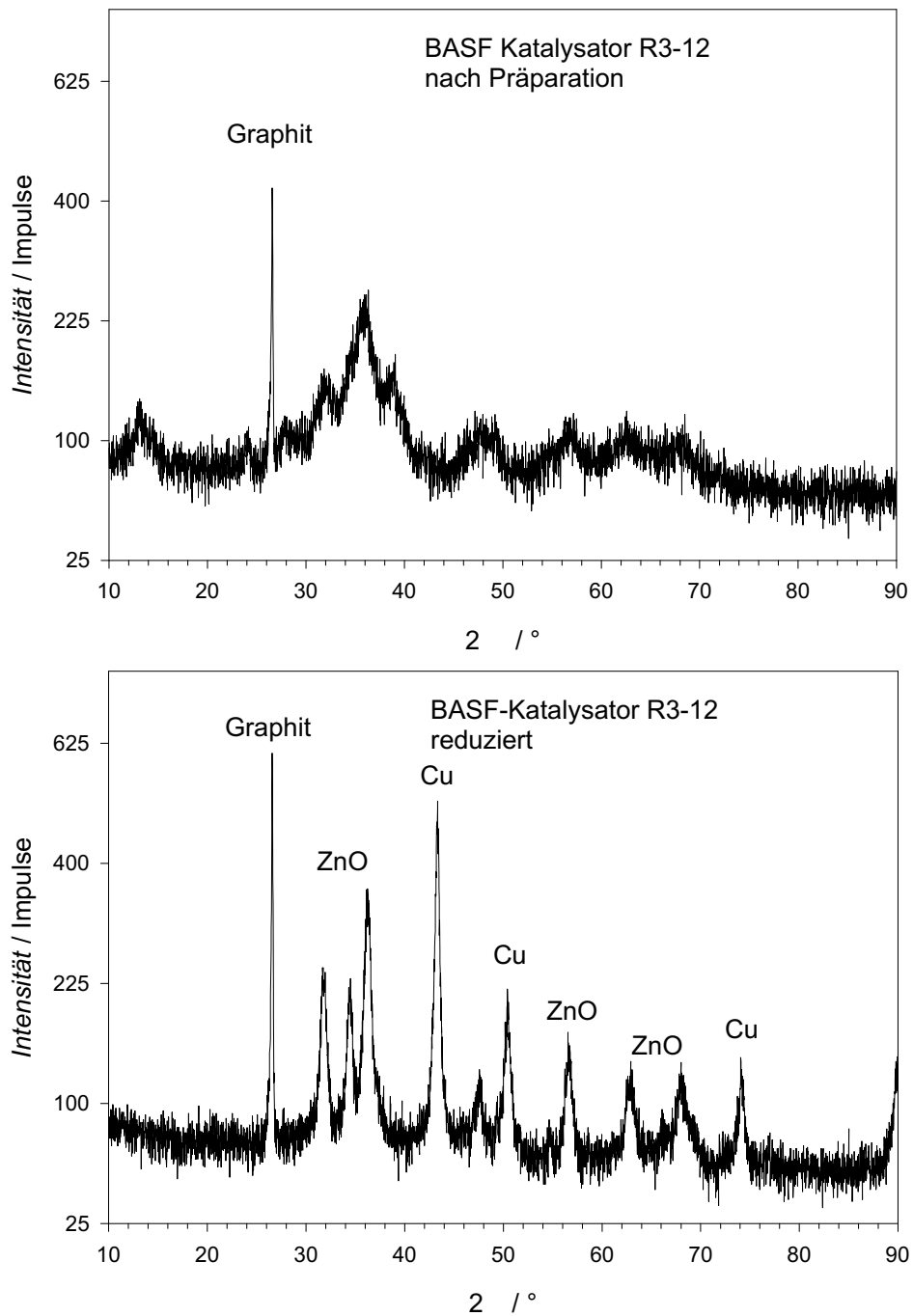


Abbildung 2.5: Röntgendiffraktogramme des BASF-Katalysators R3-12: a) nach der Präparation (Auslieferungszustand) b) nach der Reduktion unter Reformierbedingungen ($p_{\text{O}_2} \approx 10^{-25}$ bar)

Probe	spezifische Oberfläche / m^2g^{-1}
ZnO 99.999%	12.
ZnO + 320 ppm Li	1.6
ZnO + 570 ppm Li	2.3

Tabelle 2.5: Die spezifischen Oberflächen der Lithium-dotierten ZnO-Pulverproben wurde nach der BET-Methode bestimmt.

chemische quantitative Analyse des BASF Katalysators mit ICP ergab folgende Zusammensetzung:

Cu	24.8 Gew%
Zn	24.8 Gew%
Al	9.4 Gew%
O	17.5 Gew%

Beim Aufschluß in HCl und HNO₃ blieb ein unlöslicher schwarzer Rückstand, der mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie als Graphit identifiziert werden konnte. In Abb. 2.5 sind die Röntgendiffraktogramme des BASF-Katalysators abgebildet. Im oberen Teil findet man das Diffraktogramm für den Katalysator nach der Präparation (bzw. im Auslieferungszustand) und im unteren jenes für den durch die Methanol-Dampfreformierung reduzierten Katalysator. Man erkennt, daß durch die Reduktion unter Reformierbedingungen aus dem zuvor amorphen Zustand (vom geringen Graphitanteil abgesehen) kristalline Kupfer- und Zinkphasen entstanden sind.

2.2.5 Lithium-dotierte ZnO-Proben

Um den Einfluß der Defektchemie auf die katalytische Aktivität bzgl. der Methanol-Reformierung zu untersuchen, wurden Proben aus Li-dotiertem ZnO präpariert. Die Präparation der Lithium-dotierten Proben folgt der in [71] vorgestellten Methode unter Verwendung von LiNO₃. Versuche mit Li-Hydroxid (LiOH) und Li₂CO₃ führten nicht zum Ziel.

ZnO hat eine begrenzte Löslichkeit für Li, die nach [71] bei 850 °C 0.14 Mol% (pro ZnO-Formeleinheit) beträgt. Lander gibt in [90] Daten für die Lithium-Löslichkeit als Funktion der Temperatur an und stellte fest, daß die Lithium-Löslichkeit mit abnehmender Temperatur abnimmt.

Als Lithium-Quelle wurde Lithium-Nitrat (LiNO₃) verwendet, da dieses eine stabile Einwaage erlaubt und auch nach einer längeren Lagerzeit im Gegensatz zu LiOH an der Oberfläche des Pulvers kaum Li₂CO₃ durch Reaktion mit Luft-CO₂ gebildet wird.

Es wurden Ansätze aus Lithium-Nitrat und ZnO in molaren Mischungsverhältnissen von 2 und 5 Mol% Li pro ZnO-Formeleinheit eingewogen. Das

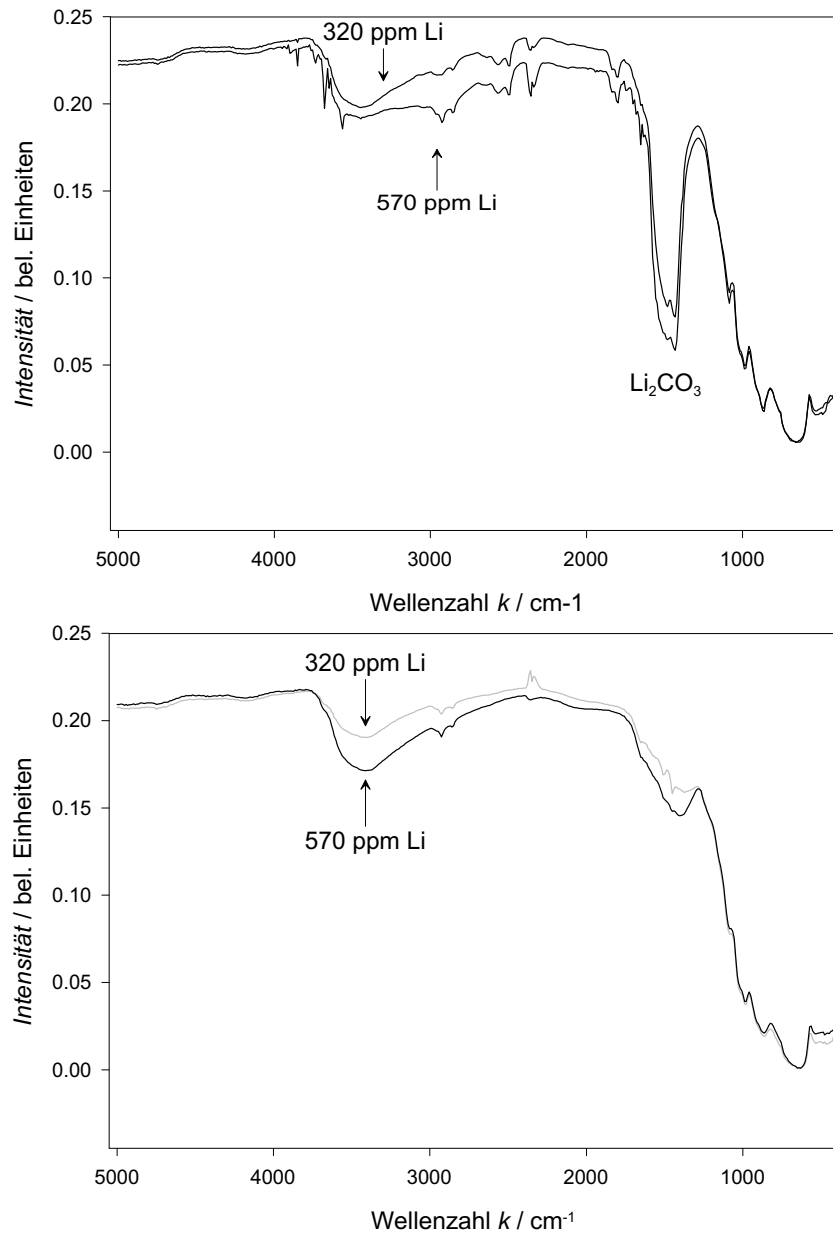


Abbildung 2.6: FTIR-Spektren der ZnO-Proben mit Lithium-Konzentrationen von 570 und 320 ppm pro Mol ZnO

Lithium-Nitrat wurde in Aceton (um den Lösungsvorgang zu beschleunigen, wurde Ultraschall eingesetzt) gelöst und die Lösung dem ZnO-Pulver zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch in einem Al₂O₃-Glühkasten in einen Röhrenofen gestellt und unter eine O₂-Atmosphäre (Reinheit 5.0) gebracht. Das Gemisch wurde bei 30 °C für zehn Stunden bis zur Trockne eingedampft und anschließend bei 900 °C für zehn Stunden thermisch unter derselben O₂-Atmosphäre behandelt. Die Raten der Temperaturrampen betragen 120 K/h. Die O₂-Atmosphäre diente zum einen dazu, das in der Luft enthaltene CO₂ von der Probe fernzuhalten, um die Li₂CO₃-Bildung zu minimieren und zum anderen dazu, den Zn-Dampfdruck zu reduzieren, indem durch den hohen p_{O_2} die Sublimation von ZnO bei einer Temperatur von 900 °C gehemmt wurde.

Mit FTIR-Spektroskopie wurde überprüft, ob noch Li₂CO₃ an der Oberfläche vorhanden war. Überschüssiges Li₂CO₃ wurde, wie in [71] beschrieben, mit Wasser ausgewaschen, indem das Pulver in einer Filternutsche (Porosität 5) mit destilliertem Wasser gespült wurde. Falls noch Li-Carbonat-Banden gefunden wurden, wurde der Reinigungsschritt ggfs. solange wiederholt, bis kein Li-Carbonat mehr nachgewiesen werden konnte.

In Abb. 2.6 sind die FTIR-Spektren der Proben mit einer Lithium-Konzentration von 570 und 320 ppm Li pro Mol ZnO dargestellt. Die FTIR-Spektren wurden in diffuser Reflexion aufgenommen. Oben sind die Spektren der Proben, bevor sie in destilliertem Wasser ausgewaschen wurden und unten jene danach abgebildet. Im unteren Graphen findet man kein Li-Carbonat-Absorptionssignal bei $\approx 1500 \text{ \AA}$ mehr, es liegt also kein Li₂CO₃ mehr an der Oberfläche vor. In Tabelle 2.5 sind die spezifischen Oberflächen zusammen mit der undotierten Vergleichsprobe zu finden. Als nominell undotiertes Material wurde Zinkoxid der Fa. Aldrich mit einer Reinheit von 99.999% verwendet.

Nach der vollständigen Auswaschung des Lithium-Carbonates von der Oberfläche der Körner wurde der Lithium-Gehalt von der Firma Mikrolabor Pascher bestimmt, da die im Institut vorhandene ICP-Anlage in Bezug auf die Li-Analyse für die notwendige Genauigkeit nicht eingerichtet war. Es wurde für den Ansatz mit 2 Mol% ein molarer Lithium-Anteil von 320 ppm gefunden, für den 5 Mol% Ansatz ein molarer Li-Anteil von 570 ppm.

3 Elektrochemische Messungen an Barium-Zirkonat

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen an einer Gaskonzentrationszelle dargestellt, die aufgebaut wurde, um die Eignung von Y- und Ce-dotiertem Barium-Zirkonat als Elektrolyten in einer Brennstoffzelle zu demonstrieren.

3.1 Materialauswahl und Meßaufbau

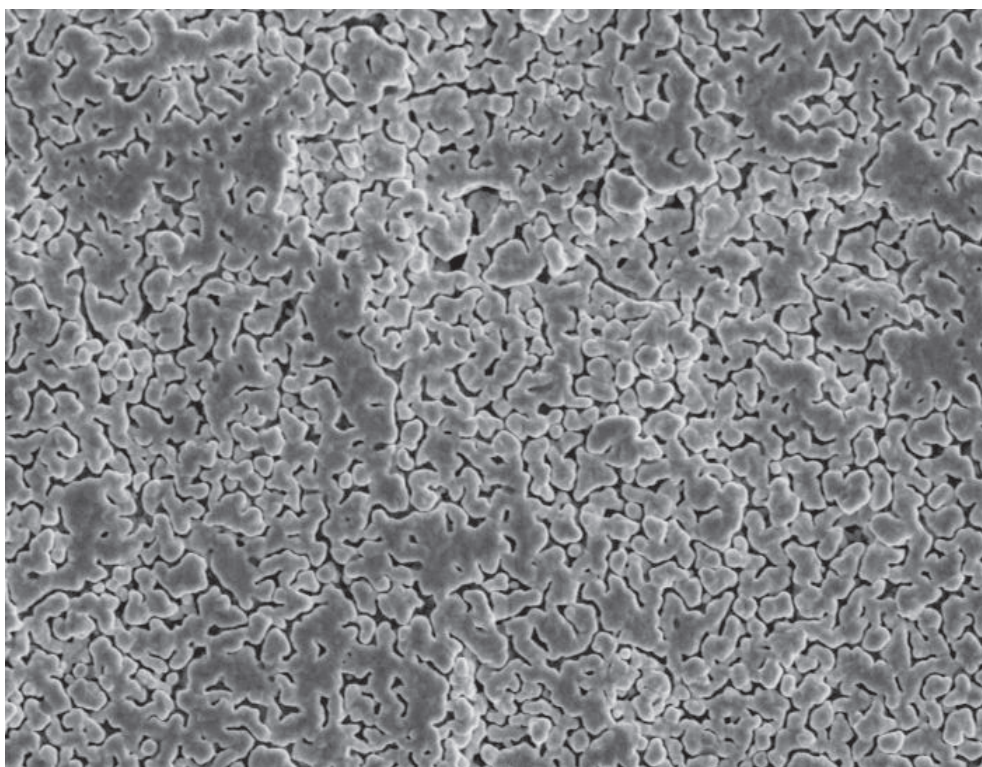
In Barium-Zirkonat werden durch eine Y-Dotierung Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ erzeugt. Setzt man das Material einem Wasserpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ aus, so werden die Sauerstoffleerstellen partiell mit protonischen Defekten $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ in Abhängigkeit von der Temperatur und des Wasserpartialdruckes $p_{\text{H}_2\text{O}}$ besetzt. Die Einbaugleichung lautet



Die Präparation des Materials wurde in Abschnitt 2.2.1 exemplarisch am Barium-Zirkonat beschrieben. Barium-Zirkonat zeigt eine hohe Volumenleitfähigkeit dieser protonischen Defekte von ca. 10^{-1}S/cm bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ [3, 91]; Korngrenzen können allerdings die Gesamtleitfähigkeit einer Keramik durch zusätzliche Widerstände stark herabsetzen. Die Korngrenzwiderstände variieren deutlich zwischen verschiedenen Chargen. Dies bedeutet allerdings auch, daß es durch Korngrenzdesign aussichtsreich ist, Keramiken mit hoher protonischer Leitfähigkeit herzustellen. Aufgrund seiner hohen Volumenleitfähigkeit im Vergleich mit anderen oxidischen Protonenleitern wurde Barium-Zirkonat als Testmaterial ausgewählt.

Da reines Barium-Zirkonat ein sehr sprödes Material ist, ist die Keramik-Verarbeitung, insbesondere die Herstellung von großen Proben schwierig; diese weisen nach dem Sintern häufig Sprünge auf oder zerbrechen. Substituiert man Zirkonium partiell durch Cer, kann die Sprödigkeit reduziert werden. Entsprechend der bisherigen Materialoptimierung [3] wurde für die Messungen die Zusammensetzung $\text{BaZr}_{0.68}\text{Ce}_{0.17}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ausgewählt, die sich hinsichtlich der Wahl des Dotieranions (Y) und dessen Konzentration (15%) als die vorläufig optimale Zusammensetzung erweist.

Die Keramik wurde isostatisch mit 2 kbar zu einem zylinderförmigen Grünkörper in einer Kautschukform gepreßt und bei $1680 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 Stunden an Luft



┆ 1 m

Abbildung 3.1: REM-Aufnahme der Platin-Elektrode nach der thermischen Behandlung bei 900 °C für fünf Stunden an Luft. Vergrößerung: 5000-fach. Klar zu erkennen ist die perkolierende Struktur der Platinbeschichtung und die darin enthaltenen „Löcher“. In den Zwischenräumen ist die Oberfläche des Elektrolyten aus Barium-Zirkonat zu sehen, die im REM schwarz erscheint.

gesintert. Die Dichte des zylinderförmigen Sinterkörpers betrug 94% der theoretischen Dichte; die Keramik ist somit gasdicht. Die chemisch erforderliche Unterbindung des Gasaustausches zwischen Anoden- und Kathodenraum ist eine notwendige Voraussetzung für den Einsatz als Elektrolyten in einer Brennstoffzelle. Der Sinterkörper wurde rundgeschliffen und in Scheiben zersägt und diese planparallel geschliffen. Der Durchmesser betrug 10 mm und die Dicke 1 mm.

Wie in der Einleitung bereits ausgeführt, benötigt eine Brennstoffzelle effiziente Elektroden, um einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen. Eine möglichst große Länge von Dreiphasengrenzen ist dafür entscheidend, sofern das Elektrodenmaterial nicht gemischt leitend ist. Für diesen ersten Test des Elektrolyten wurde als Elektroden-Material Platin eingesetzt, da mit diesem Edelmetall auf einfache Weise poröse und gut elektronisch leitende Schichten hergestellt wer-

den können. Dazu wurde auf beide Seiten der Scheibe 5000 Å Platin im Sputter-Verfahren aufgebracht. Die Scheibe wurde anschließend für fünf Stunden an Luft bei 900 °C in einem Röhrenofen behandelt. Diese Temperaturbehandlung diente dazu, das flächig verteilte Platin zusammenlaufen zu lassen, um eine zwar perkolierende, aber dennoch stark poröse Schicht zu erhalten. Die Struktur der Elektroden wurde vor und nach der Temperaturbehandlung unter einem Raster-Elektronen-Mikroskop untersucht, wobei nachher eine deutliche Änderung der Struktur hin zu mehr tropfenförmigen „Platin-Körnern“ festgestellt werden konnte. Weiter wurde durch die Messung des elektrischen Widerstandes zwischen verschiedenen Bereichen auf den Elektrodenoberflächen überprüft, ob die Elektroden durchgängig elektrischen Kontakt hatten, das Platin also ein perkolierendes Netzwerk bildet.

In Abb. 3.2 ist der Aufbau der Gaskonzentrationszelle dargestellt. Der Elektrolyt sitzt zwischen den beiden dünnen Al_2O_3 -Rohren und wird mit zwei O-Ringen aus Gold abgedichtet. Die beiden symmetrischen Rohre mit den Gaszuführungen wurden in einem Al_2O_3 -Rohr mit 4 cm Durchmesser mit Distanzringen und Endköpfen aus Aluminium in Position gehalten. Ein Endkopf wurde mit Klemmschrauben mit dem Innenrohr fest verbunden, während das andere Innenrohr in der Durchführung des anderen Probenkopfes frei beweglich gelagert wurde.

Die beiden Rohre und der Elektrolyt wurden mit der Kraft einer Feder gegeneinander gepreßt. Dazu wurde im Außenrohr eine Feder zwischen einem auf dem beweglichen Innenrohr mit Klemmschrauben fixierten zylinderförmigen Widerlager und der Innenseite des Probenkopfes eingebaut. Durch die Variation der Position des Widerlagers konnte die Kraft, mit der die beiden Innenrohre gegeneinander gepreßt wurden, eingestellt werden. Die kreisförmigen Kontaktflächen der beiden Innenrohre wurden auf einer Drehbank plan und parallel geschliffen. Die Platin-Elektroden wurden nicht auf die ganze Fläche des Elektrolyten aufgebracht, um erstens eine glattere Dichtfläche für die Golddichtungen zu erhalten, und zweitens, um zu verhindern, daß die Luft auf der Anodenseite die Einstellung des elektrochemischen Potentials der Anode mit dem Brenngas durch die von außen an die Anode gelangende Luft gestört wurde. Als Brenngas wurde 5% Wasserstoff in Argon eingesetzt, d. h. es wurde unter einem $p_{\text{H}_2} \approx 50$ hPa gemessen. Auf der Kathodenseite wurde reiner Sauerstoff technischer Qualität verwendet. Um einen effizienten Gasaustausch an der Elektrode des Elektrolyten zu bekommen, wurden auf beiden Seiten die Quarzglas-Gaszuführungen so gestaltet, daß das einströmende Gasgemisch direkt auf den Elektrolyten geblasen wurde und somit die Abgase möglichst effizient von der Elektrolytoberfläche weggeführt wurden.

Die Platin-Meßleitungen wurden durch das innere Gaszuführungsrohr an die Platin-Elektroden herangeführt. An die Meßleitungen wurde an beiden Seiten jeweils ein Stück Platin-Folie mit den Dimensionen 4×2 mm mit der Punkt-Schweißanlage befestigt. Diese Folien wurden von beiden Seiten mit einer kleinen Feder außen hinter dem inneren Gaszuführungsrohr gegen die Elektroden

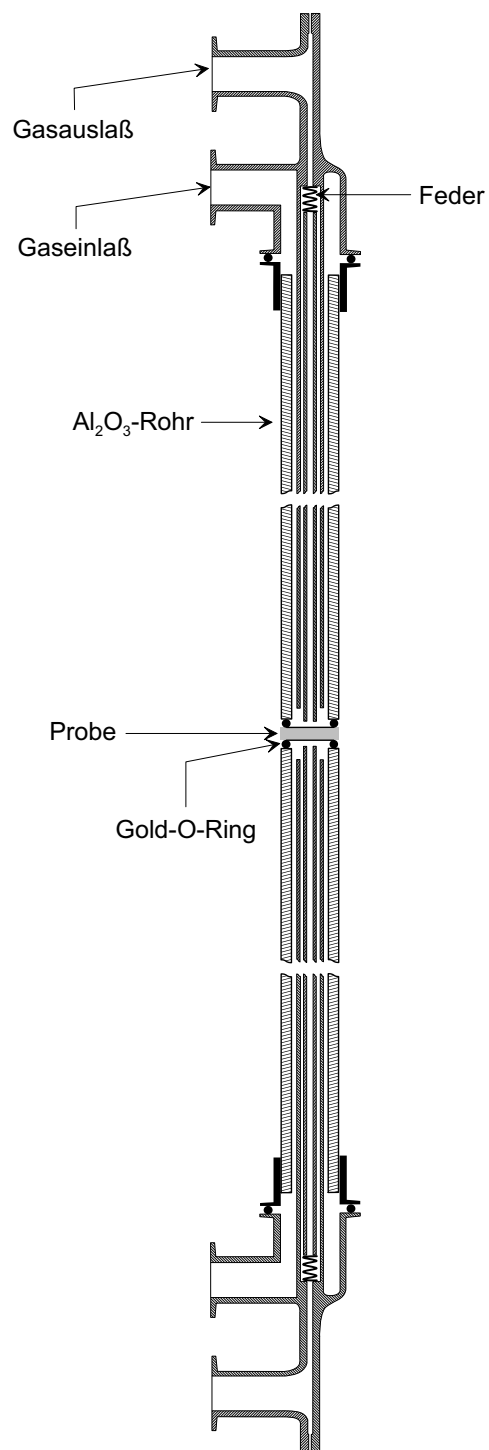


Abbildung 3.2: Aufbau der Gaskonzentrationszelle

gedrückt, um einen guten elektrischen Kontakt zu gewährleisten. Um den Ein- und Ausbau der Probe zu ermöglichen, wurde im Außenrohr ein Ausschnitt in die Mitte des Aluminiumoxid-Rohres gesägt, so daß die Elektrolytscheibe mit den Platin-Elektroden eingebaut werden konnte.

Um den Elektrolyten mit den Platin-Elektroden auf die gewünschte Temperatur zu bringen, wurde der ca. 1.20 m lange Aufbau so in einen 40 cm langen Röhrenofen gebracht, daß sich der Elektrolyt in der Mitte des Ofenrohres befand. Der Ofen wurde mit einer Ofensteuerung des Types Eurotherm 902 gesteuert, die Regel-Temperatur wurde mit einem Nickel-Chrom/Nickel-Aluminium-Thermoelement (Typ K) in der Nähe des Elektrolyten gemessen. Zur besseren elektrischen Abschirmung wurde um das Außenrohr eine hochtemperaturfeste nicht-oxidierende Metallfolie (ähnlich Hastalloy[®]) befestigt.

Das Experiment wurde folgendermaßen durchgeführt: Bevor die eigentlichen Messungen beginnen konnten, wurde die Anlage in trockener Atmosphäre auf 850 °C mit einer Rate von 60 K/h gebracht. Durch beide Gaszuführungen wurde trockener Stickstoff geleitet, um zu verhindern, daß Wasser von der Probe aufgenommen wurde und sich dadurch eine Längenänderung ergeben würde, die dann bei starken Temperaturänderungen zu Rissen in der Pille hätte führen können. Die Goldringe wurden aus 1 mm dickem Golddraht mit einem Wasserstoffbrenner zu O-Ringen verschweißt, mit einer Glasplatte planparallel geschliffen und vor dem Einbau in einem Ofen bei 900 °C für fünf Stunden an Luft geglüht, um die Verfestigungen durch das Umformen rückgängig zu machen. Die Gold-O-Ringe wurden bei 850 °C weich und dadurch entstanden unter dem Druck der Feder gasdichte Dichtungen zwischen den Innenrohren und dem Elektrolyten. Für den Vorgang der Abdichtung wurde dem Gold zwei Tage Zeit gegeben. Dann wurde die Anlage mit 10 K/h auf 700 °C gebracht.

Anschließend wurde der Elektrolyt schrittweise mit Wasser beladen. Dazu wurde Stickstoff durch eine auf 5 °C thermostatisierte Gaswaschflasche geleitet, um den Dampfdruck des Wassers (bidestilliert) niedrig ($p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 8.7 \text{ hPa}$) zu halten, damit die Beladung des Barium-Zirkonates nicht mit einem zu großen Sprung im Wasser-Partialdruck stattfand. Nach zehn Stunden Beladung mit diesem Dampfdruck wurde der Dampfdruck erhöht, indem der programmierbare Thermostat die Wassertemperatur in der Gaswaschflasche von 5 auf 20 °C mit einer Rampe innerhalb von 10 Stunden erhöhte. Dies entspricht $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 23 \text{ hPa}$.

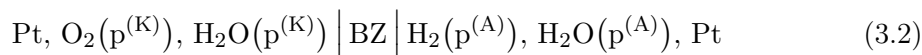
Die Beladung des Elektrolyten konnte mittels Impedanzspektroskopie *in situ* beobachtet werden, da der elektrische Widerstand des Elektrolyten entsprechend der Zunahme der Konzentration der protonischen Defekte abnahm. Nachdem die Konzentration der protonischen Defekte $[\text{OH}_\text{O}^\bullet]$ ihren Gleichgewichtswert erreicht hatte (vgl. dazu die Messungen in [3]), konnte der Gaswechsel auf 5%-igen Wasserstoff und reinen Sauerstoff durchgeführt werden. Sowohl das Brenngas als auch der Sauerstoff wurden in je einer Gaswaschflasche weiterhin mit dem Wasserpartialdruck von $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 23 \text{ hPa}$ von bidestilliertem Wasser bei 20 °C befeuchtet. Prinzipiell benötigt die Kathodenseite keine Befeuchtung,

da unter Brennstoffzellen-Bedingungen Protonen auf diese Seite transportiert werden, dennoch ist die Befeuchtung notwendig, um zu verhindern, daß die Kathodenseite „austrocknet“ und so mechanische Probleme entstehen, die z. B. zu Rissen führen können.

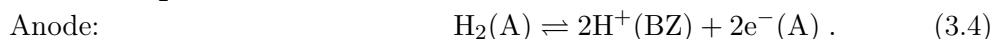
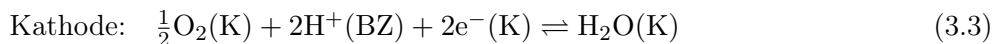
3.2 Ergebnisse

An dieser Zelle wurden unter Brennstoffzellen-Bedingungen elektrochemische Messungen durchgeführt. Zum ersten wurde die offene Zellspannung E gemessen und zum zweiten Strom-Spannungs-Kennlinien aufgezeichnet. Für diese Messung wurde ein Keithley 617 Electrometer und für die Messung der Kennlinien ein EG&G Potenziostat 283 eingesetzt. Das gemessene E wurde dazu verwendet, den Anfangspunkt der Kennlinie zu bestimmen. Der Potenziostat wurde über die Meßsoftware Corrware[®] angewiesen, die Spannung E an die Zelle anzulegen, gleichzeitig die Stromstärke zu messen (die für die offene Zellspannung Null sein sollte), anschließend die angelegte Spannung schrittweise auf 0 V zu reduzieren und bei jedem Schritt die Stromstärke zu messen. Die Kennlinien wurden für drei verschiedene Temperaturen aufgenommen: 700, 600 und 500 °C. Die Zelle wurde mit 10 K/h von einer Temperatur auf die nächste gebracht, um dem Elektrolyten genügend Zeit zu lassen, die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration $[\text{OH}^-_{\text{O}}]$ unter dem Wasserpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ zu erreichen, ohne daß dadurch zu große Gradienten in $[\text{OH}^-_{\text{O}}]$ im Elektrolyten und damit wegen unterschiedlicher Gitterkonstanten mechanische Spannungen auftreten konnten.

Um die gemessenen offenen Zellspannungen mit den thermodynamischen Werten für die reversible Zellspannung (EMK) zu vergleichen, benötigt man die folgenden thermodynamischen Überlegungen. Dazu betrachtet man die folgende Konzentrationszelle:

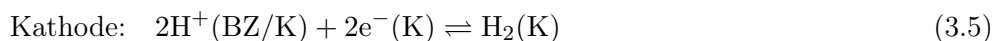


Dabei bezeichnen die Indices (K) und (A) die Kathode bzw. Anode, BZ steht für den Elektrolyten aus dotiertem Barium-Zirkonat. Die thermodynamische Formulierung der Teilreaktionen der elektrochemischen Umsetzung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser lautet:



In den Klammern hinter den Reaktionspartnern ist angegeben, wo die Spezies auftreten. Die beim Einbau des Wasserstoffes in den Elektrolyten an der Anode freigesetzten Elektronen werden über den äußeren Stromkreis zur Kathode geleitet, wo sie vom Sauerstoff aufgenommen werden und schließlich Wasser bilden.

Für die entstehenden Zellspannungen sind die Einbaugleichgewichte des Wasserstoffes an den beiden Elektroden (genauer an der Drei-Phasengrenze, die gebildet wird von Kathode bzw. Anode, Elektrolytoberfläche und der jeweiligen Gasphase) entscheidend (siehe auch S. 400 in [11]).



Für die Zellspannung ist dabei wichtig, welcher Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} sich an der Kathode einstellt; p_{H_2} ist dort klein, da der thermodynamischen Triebkraft ΔG wegen die Reaktion zum Wasser bevorzugt ist. Die Addition der beiden Elektrodenreaktionen (3.5) und (3.6) ergibt



somit liegt eine Wasserstoffkonzentrationszelle vor. Die elektrochemischen Potentiale des Wasserstoffs an den Phasengrenzen Kathode/Elektrolyt und Anode/Elektrolyt verhalten sich folgendermaßen:



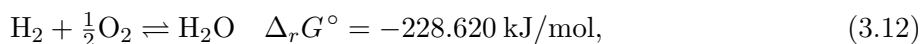
Bildet man die Differenz an den beiden Phasengrenzen, so findet man:

$$E \cdot F = -\Delta_{(\text{K A})}\tilde{\mu}_{\text{e}^-} = -\frac{1}{2}\Delta_{(\text{K A})}\tilde{\mu}_{\text{H}^+} + \frac{1}{2}\Delta_{(\text{K A})}\mu_{\text{H}_2} \quad (3.10)$$

Wird die Spannung über ein hochohmiges Voltmeter gemessen, ist der Gesamtstrom durch die Zelle nahezu Null und wegen der zu vernachlässigenden Elektronenleitfähigkeit im Barium-Zirkonat ist auch der Protonenstrom Null. Da im Barium-Zirkonat eine endliche Protonen-Leitfähigkeit besteht, ist auch die Differenz im elektrochemischen Potential der Protonen Null, und es ergibt sich mit $\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln p_{\text{H}_2}/p^\circ$ (p° ist der Normaldruck von 1 bar, auf den der Partialdruck bezogen wird) die Nernstsche Gleichung der Zelle

$$E = \frac{1}{2F}\Delta_{(\text{K A})}\mu_{\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}(\text{K})}{p_{\text{H}_2}(\text{A})} . \quad (3.11)$$

In den beiden Gasräumen der Zelle wird durch eine thermostatisierte Befeuchtung ein konstanter $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$ vorgegeben. Das bedeutet, daß sich an beiden Elektroden das Knallgasgleichgewicht



in Abhängigkeit von $p_{\text{O}_2}^\circ$ bzw. $p_{\text{H}_2}^\circ$ gemäß dem Massenwirkungsgesetz

$$K_K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{p^\circ}}{p_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = 4.779 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{2.5062\text{eV}}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

einstellt. Die Partialdrücke $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{O_2} und p_{H_2} können über die Gleichung (3.13) berechnet werden. Für den Anodenraum wurde der Partialdruck des einströmenden Wasserstoffes eingesetzt. Auf der Kathodenseite stellt sich ein niedrigerer Wasserstoffpartialdruck $p_{\text{H}_2}(\text{K})$ ein, der durch (3.13) bestimmt ist. Ersetzt man für $p_{\text{H}_2}(\text{K})$ das Massenwirkungsgesetz (3.13) ein, so erhält man für die reversible Zellspannung E

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2}(\text{A}) \sqrt{p_{\text{O}_2}(\text{K})}}{p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{K})}\right) \quad (3.14)$$

mit $E^\circ := \frac{RT}{2F} \ln(K_K)$.

E° steht für die *Standardzellspannung* der Zelle, das ist der Wert der reversiblen Zellspannung, wenn die Aktivitäten aller Komponenten (H_2 , O_2 und H_2O) den Wert 1 haben. E° ist i. a. eine Funktion der Temperatur, in der Elektrochemie werden allerdings Standardbedingungen von 1 bar und 25°C gewählt. Berücksichtigt man die Beziehung $\Delta G_K^\circ = -RT \ln(K_K)$, findet man den fundamentalen Zusammenhang

$$E^\circ = -\frac{\Delta G_K^\circ}{2F} = -\frac{\Delta H_K^\circ - T\Delta S_K^\circ}{2F}. \quad (3.15)$$

Die Freie Reaktionsenthalpie ΔG_K bestimmt die reversible Zellspannung, im reversiblen Betrieb (kein Stromfluß) kann ΔG_K vollständig in elektrische Energie umgewandelt werden. Der (theoretisch mögliche) thermodynamische Wirkungsgrad ist gegeben durch

$$\eta_{\text{td}} = \frac{\Delta G_K}{\Delta H_K} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (3.16)$$

In Tabelle 3.1 sind die thermodynamischen Daten ΔG_K° und ΔH_K° , sowie die reversiblen Zellspannungen E° und E bei Standardbedingungen bzw. Meßbedingungen angegeben; zusätzlich wurde noch der thermodynamische Wirkungsgrad η_{td} berechnet. E° wurde über Gl. (3.15) berechnet. Man stellt fest, daß aufgrund der Partialdruckverhältnisse bei allen drei Temperaturen $E > E^\circ$ gilt.

In Tabelle 3.2 sind die Werte der Zellspannungen als Funktion der Temperatur einander gegenüber gestellt. Der Vergleich der reversiblen Zellspannungen E mit den gemessenen Zellspannungen zeigt, daß erwartungsgemäß die gemessenen offenen Zellspannungen ΔE_0 kleiner sind. Die Differenzen der gemessenen Zellspannungen zu den reversiblen Zellspannungen nehmen mit stei-

$T / ^\circ\text{C}$	$\Delta G_K^\circ / (\text{kJ/mol})$	$\Delta H_K^\circ / (\text{kJ/mol})$	E° / V	E / V	$\eta_{\text{td}} / \%$
500	-205.019	-246.226	1.0624	1.1114	83.3
600	-199.643	-246.987	1.0346	1.0899	80.8
700	-194.184	-247.678	1.0063	1.0679	78.4

Tabelle 3.1: Die Freie Reaktionsenthalpie ΔG_K° , die Reaktionsenthalpie ΔH_K° , die reversible Zellspannung E° unter Standardbedingungen, die reversible Zellspannung E unter den Meßbedingungen und der thermodynamische Wirkungsgrad η_{td} der Reaktion $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ für die drei Meßtemperaturen. Die thermodynamische Daten, die der Berechnung zugrunde liegen, sind [21] entnommen.

$T / ^\circ\text{C}$	500	600	700
E / V	1.1114	1.0899	1.0679
$E_{\text{exp.}} / \text{V}$	0.949	0.903	0.713

Tabelle 3.2: Vergleich der theoretischen reversiblen Zellspannungen E mit den gemessenen offenen Zellspannung $E_{\text{exp.}}$.

gender Temperatur zu. Diese Abweichungen vom idealen Verhalten kann mit der zunehmenden elektronischen Leitfähigkeit erklärt werden, die durch einen thermisch aktivierten Hopping-Mechanismus der Löcher zustande kommt.

In Abb. 3.3 sind die Kennlinien für die drei Temperaturen als Funktion der Stromdichte dargestellt. Die Stromdichte ist bei gegebener Spannung die spezifische Größe, die dazu dient, die Leistungsfähigkeiten verschiedener Zellen zu vergleichen. Für 700°C erhält man ein $E = 0.713 \text{ V}$ und einen Kurzschlußstrom von fast 40 mA/cm^2 . Da die Kennlinie nur eine kleine Abweichung von einem linearen Verhalten aufweist, deutet dieses Verhalten darauf hin, daß bei dieser Temperatur der ohmsche Elektrolyt-Widerstand für die protonischen Defekte OH_O den Zellwiderstand dominiert. Die Kinetik der Gas-Festkörper-Reaktionen an den Elektroden ist für 700°C so schnell, daß der Beitrag der Elektroden zum Zellwiderstand im Verhältnis zum Elektrolytwiderstand klein ist. Für 600°C nimmt E auf 0.903 V zu, der Kurzschlußstrom bis auf einen Wert von 12 mA/cm^2 ab. Für 500°C steigt die offene Zellspannung auf $E = 0.949 \text{ V}$ an, die Kurzschlußstromstärke sinkt auf $\approx 2 \text{ mA/cm}^2$.

In Abb. 3.4 ist die Leistungsdichte als Funktion der Stromdichte für 500 , 600 und 700°C aufgetragen. Man erkennt, daß die Leistungsdichte der Zelle sich stark mit der Temperatur ändert, da die Leitfähigkeit der protonischen Defekte mit der Temperatur stark zunimmt. Der Anstieg der Beweglichkeit der protonischen Defekte überkompensiert die Abnahme der Konzentration protonischer Defekte durch den Ausbau von Wasser. Daß für 700°C die elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten wegen der thermisch aktivierten Löcherleitung zunimmt und zu einer deutlich kleineren offenen Zellspannung führt, ist für die

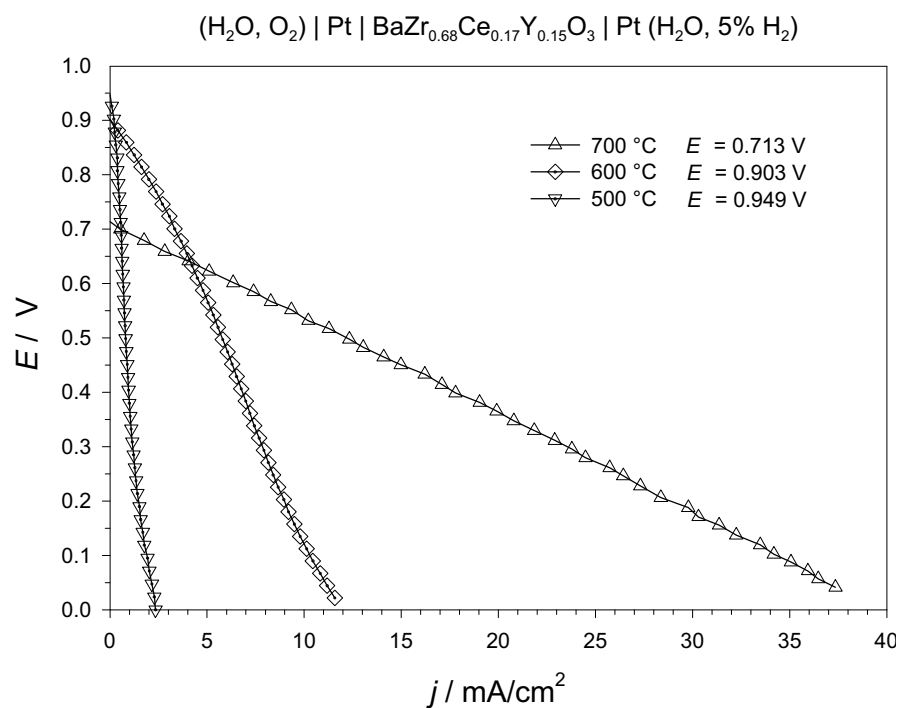


Abbildung 3.3: Strom-Spannungs-Kennlinien der Gaskonzentrationszelle bei den Temperaturen 500, 600 und 700 °C

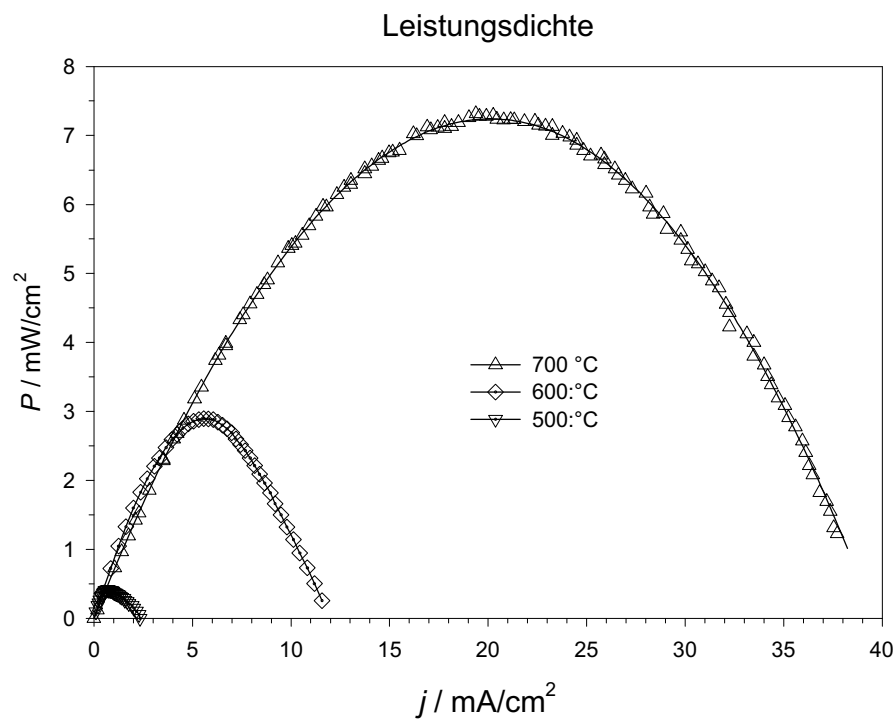


Abbildung 3.4: Leistungsdichte der Gaskonzentrationszelle als Funktion der Stromdichte j bei 500, 600 und 700 °C

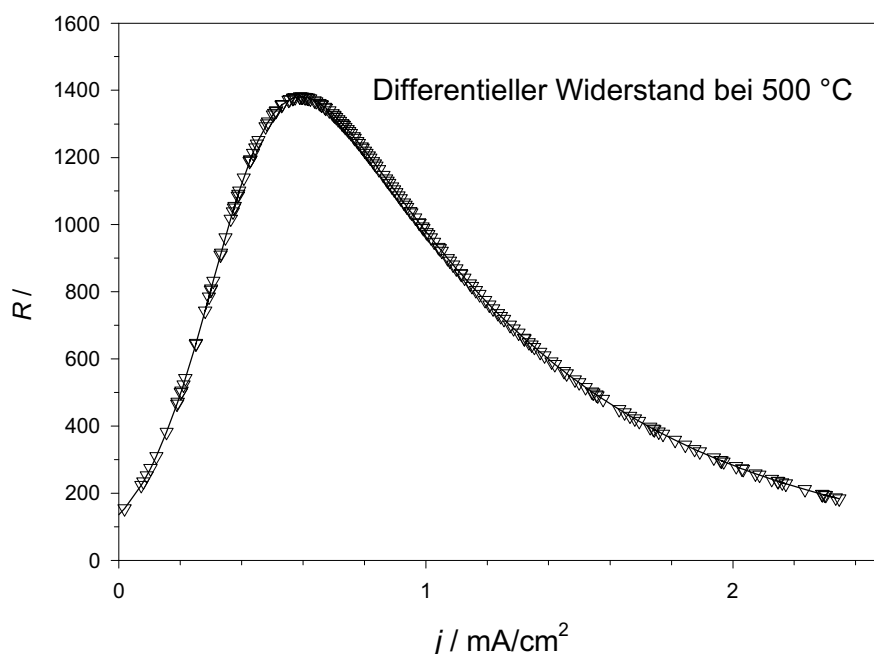


Abbildung 3.5: Differenzieller Widerstand $R = \frac{dU}{dI}$ der Gaskonzentrationszelle als Funktion der Stromdichte j bei 500 °C

Leistungsdichte nicht so entscheidend, da die Überführungszahl für die Elektronen noch deutlich kleiner ist als jene für die Protonen.

In den Abb. 3.5, 3.6 und 3.7 ist jeweils der differentielle Widerstand der Zelle als Funktion der Stromdichte aufgetragen. Der differentielle Widerstand ist gegeben durch $\frac{dU}{dI}$ und wurde durch die Ableitung der Fitkurven an die Kennlinien in Abb. 3.3 bestimmt. Mit Hilfe dieser Diagramme und der Beachtung zusätzlicher Gesetzmäßigkeiten können plausible Aussagen über die Widerstands-Beiträge zum Zellwiderstand gemacht werden. Für 500 °C findet man eine starke Variation des Widerstandes mit der Stromdichte, d. h. der Zellwiderstand variiert ebenfalls erheblich mit der Zellspannung ΔE . Da sich sowohl der Volumen- als auch der Korngrenz-widerstand nicht mit der anliegenden Spannung ändern und somit einen konstanten additiven Beitrag zum Zellwiderstand beitragen, kann aus dieser ausgeprägten Spannungsabhängigkeit geschlossen werden, daß bei dieser Temperatur kinetische Hemmungen an den Elektroden eine große Rolle spielen und dadurch ein merklicher Beitrag zum Zellwiderstand entsteht. Man kann aus diesen Daten nicht schließen, welche Elektrode für den größeren Beitrag zum Elektrodenwiderstand sorgt. An der Platin-Abode wird Wasserstoff in Protonen (H^+) und Elektronen (e^-) gespalten, und die Protonen über eine Dreiphasengrenze in das Barium-Zirkonat eingebaut. An der Kathode reagieren Protonen mit dissoziativ adsorbierten Sauerstoff zu Wasser. Die Reaktionen sind auf beiden Seiten komplex und mit Überspannungen verbunden.

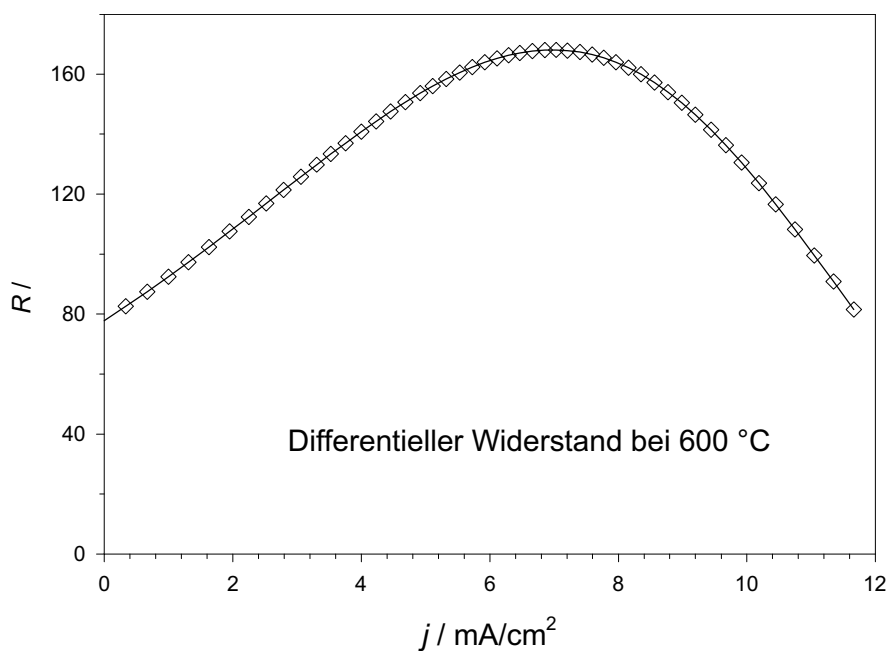


Abbildung 3.6: Differenzieller Widerstand $R = \frac{dU}{dI}$ der Gaskonzentrationszelle als Funktion der Stromdichte j bei 600 °C

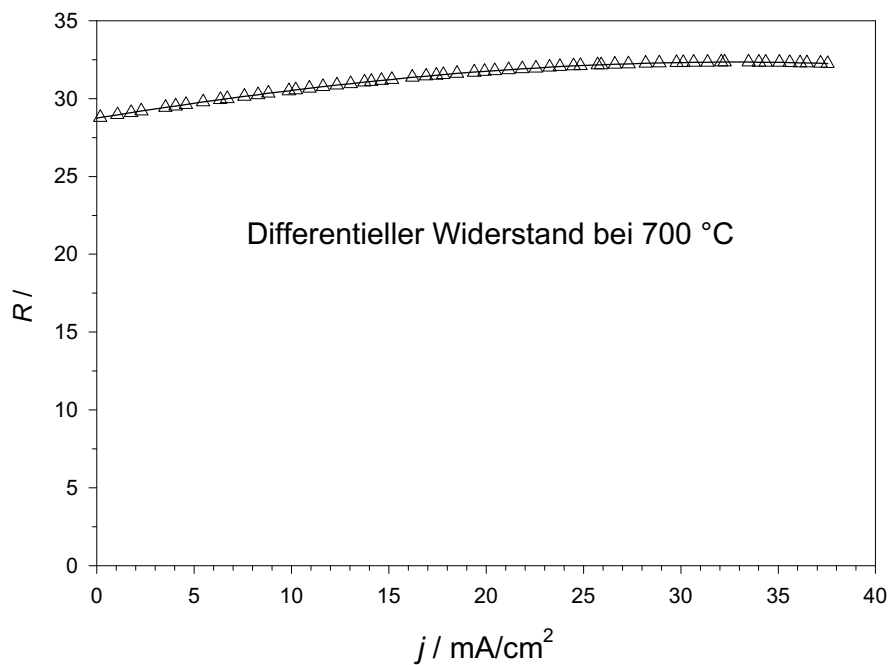


Abbildung 3.7: Differenzieller Widerstand $R = \frac{dU}{dI}$ der Gaskonzentrationszelle als Funktion der Stromdichte j bei 700 °C

Bei 700 °C ist der Zellwiderstand nochmals erheblich geringer als für 600 °C; die Spannungsabhängigkeit ist ebenfalls bei dieser Temperatur deutlich reduziert. Auch dies ist plausibel, denn der Elektrolytwiderstand nimmt mit der Temperatur ab, d. h. die Elektroden-Kinetik wird schneller und trägt bei dieser Temperatur deutlicher weniger zum Zellwiderstand bei.

Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, daß sich $\text{BaZr}_{0.68}\text{Ce}_{0.17}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ prinzipiell als Elektrolyt einer Brennstoffzelle eignet. Die gefundenen Stromdichten liegen um ca. einen Faktor 20 über denen, die von Altmayer [92] an Strontium-Zirkonat gemessen wurden. Bei 700 °C werden ohne weitere Optimierungen Stromdichten erreicht, die groß genug sind, um dieses Material als Alternative zum Y-dotiertem ZrO_2 interessant erscheinen zu lassen. In der Stromdichte unterscheiden sich typische SOFC-Daten (s. z. B. Seite 141 in [93]), die bei ca. 1000 °C gemessen wurden, um ca. eine Größenordnung. Wenn es gelingt, die Elektrolytdicke von 1 mm auf wenige μm zu verringern, und das Material gasdicht herzustellen, kann eine solche Zelle Stromdichten bei 700 °C liefern, die über SOFCs mit Sauerstoffionenleitern als Elektrolyten liegen. Da diese Stromdichten bei 700 °C und darunter erreicht werden, bedeutet dies, daß viele Materialprobleme wie z. B. die Korrosion, die Auswahl geeigneter und billiger Abdichtungsmaterialien, die bei einer Betriebstemperatur von 1000 °C in einer SOFC auf Basis eines Sauerstoffionenleiters auftreten, vermieden werden können.

Mit diesen Messungen konnte der Nachweis geführt werden, daß Brennstoffzellen auf Basis von Barium-Zirkonat als oxidischem Protonenleiter prinzipiell möglich sind. Um hohe Stromdichten zu erzielen, sind neben dünnen, gasdichten Elektrolyten effiziente Elektroden notwendig. Sollen anstelle von Wasserstoff alternative Brenngase wie Methan, Methanol etc. eingesetzt werden, werden Anodenmaterialien gebraucht, die für die katalytische Umsetzung des Brenngases zu Wasserstoff sorgen. Das Konzept der Direktmethanoldampfzelle mit einem Elektrolyten aus einem oxidischen Protonenleiter kann nur dann realisiert werden, wenn die Prozesse der Methanoldampfreformierung an Katalysatoren, die als Anode dienen können, im Detail bekannt sind. Insbesondere ist es wichtig zu wissen, wie und in welcher Form der Wasserstoff (atomar, molekular oder als Proton) auf der Katalysatoroberfläche entsteht, um so Möglichkeiten zu finden, die Effizienz der Elektroden zu erhöhen.

Neben Wasserstoff werden in SOFCs häufig Methan oder Synthesegas, eine Mischung aus H_2 und CO , als Brenngas eingesetzt. Im Hinblick auf die Verwendung dieser Brenngase in einer Brennstoffzelle mit oxidischem Protonenleiter wird in einem Übersichtsartikel von Brian Steele und Angelika Heinzl [94] behauptet, daß eine Brennstoffzelle mit einem oxidischen Protonenleiter bei einer Betriebstemperatur von ca. 500 °C kein CO zu CO_2 elektrochemisch oxidieren könne, da wegen der (praktisch) nicht vorhandenen Sauerstoffionenleitfähigkeit keine O^{2-} -Ionen von der Kathode zur Anode transportiert werden, die dort mit CO zu CO_2 reagieren können. Diese Behauptung ist richtig, wenn als Brenngas für eine Brennstoffzelle mit protonenleitendem Oxid-Elektrolyten Synthesegas

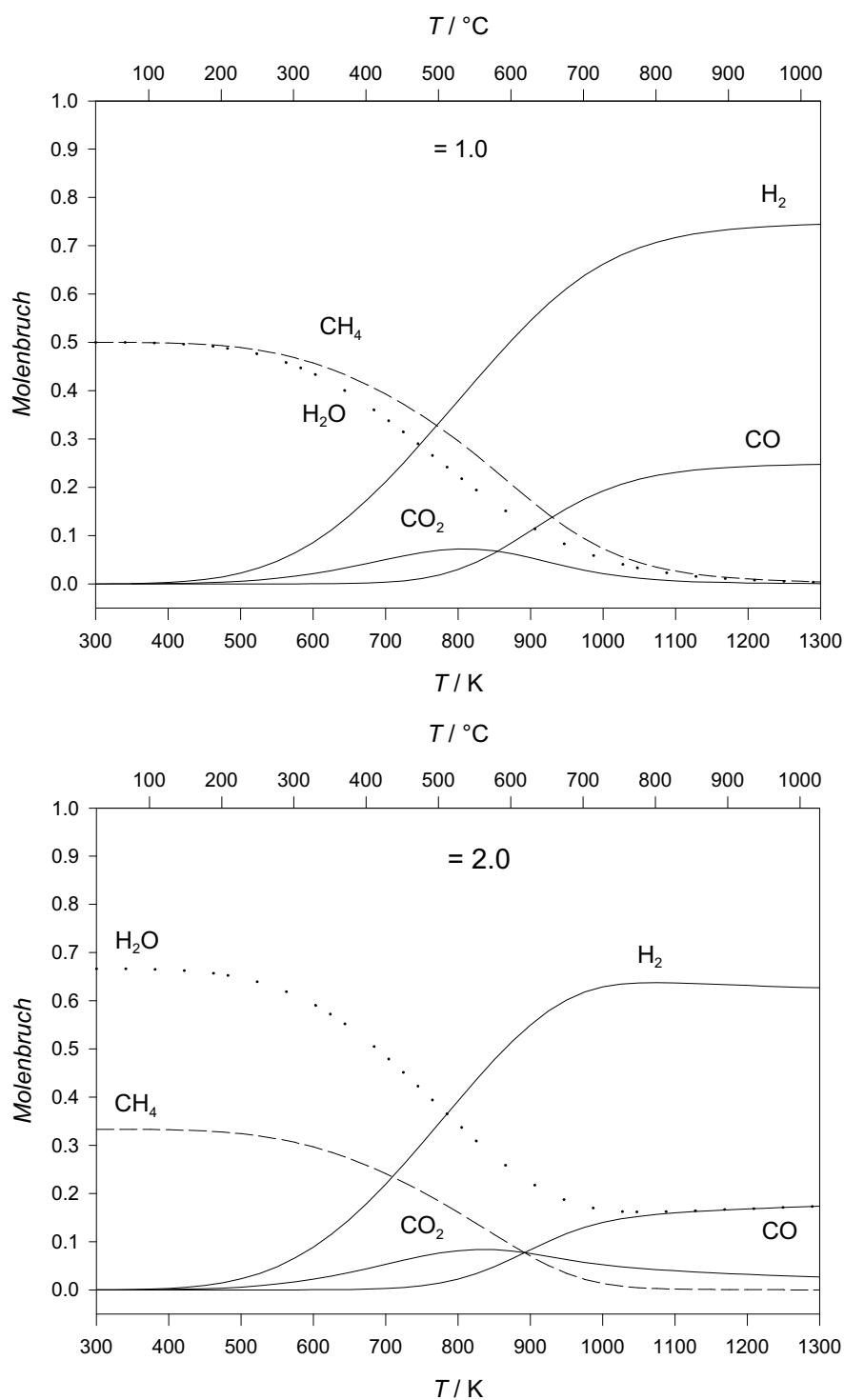
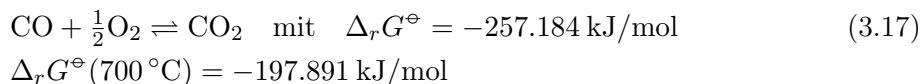


Abbildung 3.8: Gleichgewichtsmolenbrüche für die Reformierung von Methan nach der Reaktionsgleichung

eingesetzt werden soll. Dann wird nur die Freie Reaktionsenthalpie der Wasserstoffoxidation (Gleichung 3.12) ausgenutzt, die CO-Oxidation zu CO_2 gemäß der Reaktionsgleichung



kann nicht stattfinden; die Energie aus dieser Reaktion kann nicht für die Brennstoffzelle genutzt werden. Zu beachten ist weiter, daß die Anode mit Wasser befeuchtet werden muß, damit der protonenleitende Elektrolyt hydratisiert bleibt und seine Protonen-Leitfähigkeit behält. Dies heißt aber, daß gemäß der Gleichung (1.15 b) für das Wassergasgleichgewicht und dem zugehörigen Massenwirkungsgesetz (A.2) CO_2 gebildet wird.

Neben dem Betrieb mit Synthesegas, gibt es aber noch andere Möglichkeiten der internen Reformierung, z. B. die Dampf-Reformierung von Methan zu CO_2 , die mit folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben wird [95]:



Die Methan-Dampfreformierung (3.18) ist bei Standardbedingungen eine endergonische Reaktion, allerdings nimmt mit zunehmender Temperatur das Vorzeichen von $\Delta_r G_{MR}^\ominus$ ab und wird schließlich negativ, da die Freie Bildungsenthalpie von Methan bei ca. 550°C das Vorzeichen wechselt. Bei 700°C beträgt die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G_{MR}^\ominus = -20.148 \text{ kJ/mol}$, und man kann relevante Ausbeuten für Wasserstoff und CO erwarten. Aus der Summe dieser beiden Gleichungen (3.18) und (1.15 b) fällt CO als Zwischenprodukt formal heraus, und man kann im Prinzip vier Wasserstoffmoleküle pro Methan- und Wassermolekül gewinnen. Die thermodynamisch zu erwartenden Molenbrüche wurden als Funktion der Temperatur berechnet und sind in der Abbildung 3.8 für zwei Methan/-Wasser-Verhältnisse angegeben. Man findet, daß bei ca. 700 bis 800°C ein flaches Maximum im CO_2 -Molenbruch auftritt, während der CO-Molenbruch gering ist. Dies wirkt sich positiv auf den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle aus. Im Übrigen kann das CO dazu benutzt werden, mit Hilfe einer Nachverbrennung die Zelle auf Arbeitstemperatur zu halten und/oder zusätzlich noch Wärme zu erzeugen. Als Fazit kann man ziehen: Auch Methan kann als Brenngas in einer Brennstoffzelle mit einem oxidischen Protonenleiter als Elektrolyten eingesetzt werden.

4 Ergebnisse und Interpretationen zur katalytischen Aktivität

In diesem Kapitel werden die Messungen der katalytischen Aktivität der Proben für Methanol-Dampfreformierung, deren Präparation in Abschnitt 2.2 beschrieben ist, vorgestellt und interpretiert. In Abschnitt 4.1 werden die Resultate für die Protonenleiter und in Abschnitt 4.2 jene für das Modellsystem Strontium-Titanat beschrieben. An SrTiO_3 wurde die katalytische Aktivität als Funktion der Dotierung untersucht und im Rahmen der Defektchemie diskutiert. Abschnitt 4.3 beschreibt die Messungen an den Proben, in denen die Komponenten des industriell eingesetzten $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators variiert wurden, um die aktivste(n) Komponente(n) zu bestimmen. In Abschnitt 4.4 werden schließlich die Messungen an undotiertem und Lithium-dotiertem Zinkoxid vorgestellt. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen an Keramiken konnte der Nachweis geführt werden, daß Lithium als Akzeptor-Dotierung wirkt und die katalytische Aktivität reduziert. Die experimentellen Befunde werden mit Hilfe eines kinetischen Modells auf Basis der Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern interpretiert.

4.1 Protonenleiter

Für eine Reihe von oxidischen Protonenleitern mit Perowskitstruktur wurde die katalytische Aktivität für die Methanol-Zersetzung (1.15 a) und die Methanol-Dampfreformierung (1.15 c) gemessen und die Ergebnisse im Rahmen der Defektchemie diskutiert. Über die Basizitäten der Oxide (Elektronendichte am O^{2-}) können folgende Aussagen gemacht werden: Barium-Titanat ist das sauerste Oxid, Barium-Calcium-Niobat und Barium-Stannat sind etwas weniger sauer, dann folgt Barium-Zirkonat und Barium-Cerat ist in dieser Reihe das am stärksten basische Oxid – dies zeigt sich auch in der Zersetzung zu Barium-Oxid. Lediglich Barium-Stannat weist wegen des Zinn-Kations, das seine Oxidationsstufe wechseln kann, eine ausgeprägte Redoxaktivität auf.

4.1.1 Katalytische Aktivität

Für alle Pulverproben, deren Präparation und Charakterisierung in Abschnitt 2.2.1 beschrieben ist, wurde die katalytische Aktivität für die Methanol-Dampfreformierung in einem Durchflußreaktor mit anschließender quantitativer mas-

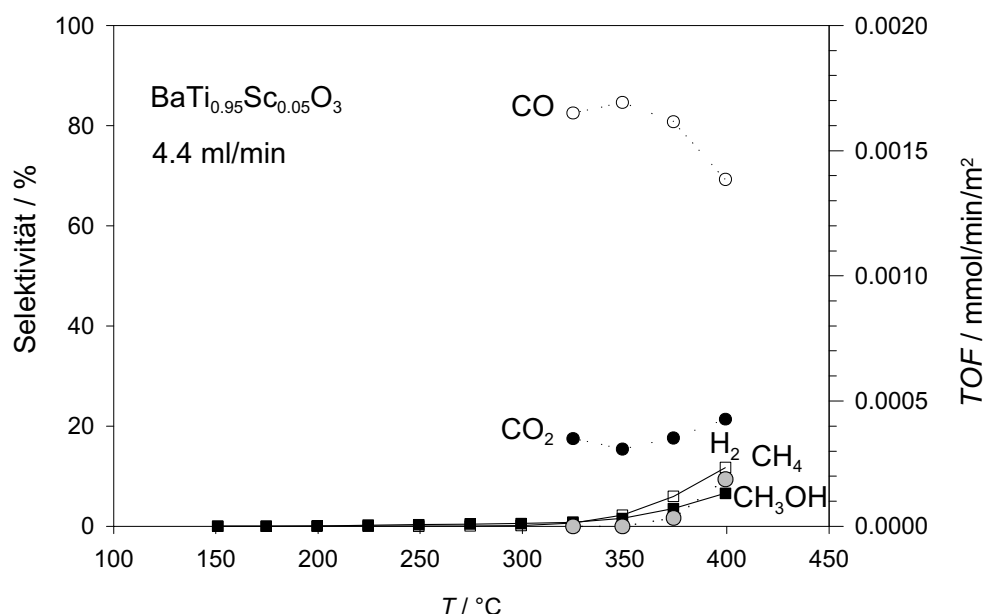


Abbildung 4.1: Katalytische Aktivität (gemessen als TOF) und Selektivität der $BaTi_{0.95}Y_{0.05}O_3$ -Probe bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

senspektrometrischer Gasanalyse bestimmt. Die Details der Apparatur, Messung und Auswertung sind in den Abschnitten 2.1.1 bis 2.1.3 dargestellt.

4.1.1.1 $BaTi_{0.95}Sc_{0.05}O_3$

In Abb. 4.1 ist die katalytische Aktivität (gemessen als TOF (turn over Frequency)¹ für Wasserstoff und umgesetztes Methanol gemäß Gl. (2.3) bzw. Gl. (2.4)) als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Auswertung erfolgte wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, es wurde also die zweite „Temperaturtreppe“ ausgewertet. Man findet, daß $BaTi_{0.95}Sc_{0.05}O_3$ insgesamt wenig aktiv ist und nur mit niedriger Aktivität die Methanol-Zersetzung katalysiert und dementsprechend nur eine geringe CO_2 -Selektivität (d. h. geringe Aktivität für die Methanol-Dampfreformierung) zeigt.

4.1.1.2 $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$

$BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$ ist ein Perowskit mit stark basischen Eigenschaften und unter den Katalysebedingungen nicht stabil, sondern reagiert mit dem bei der Katalyse gebildeten CO_2 zu $BaCO_3$ und CeO_2 . Damit ist diese Verbindung definitionsgemäß kein Katalysator, da sie sich mit der Reaktion irreversibel verändert (siehe S. 25). Der Zerfall der Perowskitstruktur wurde durch Röntgendiffrak-

¹Zur Definition: Gl. (1.13)

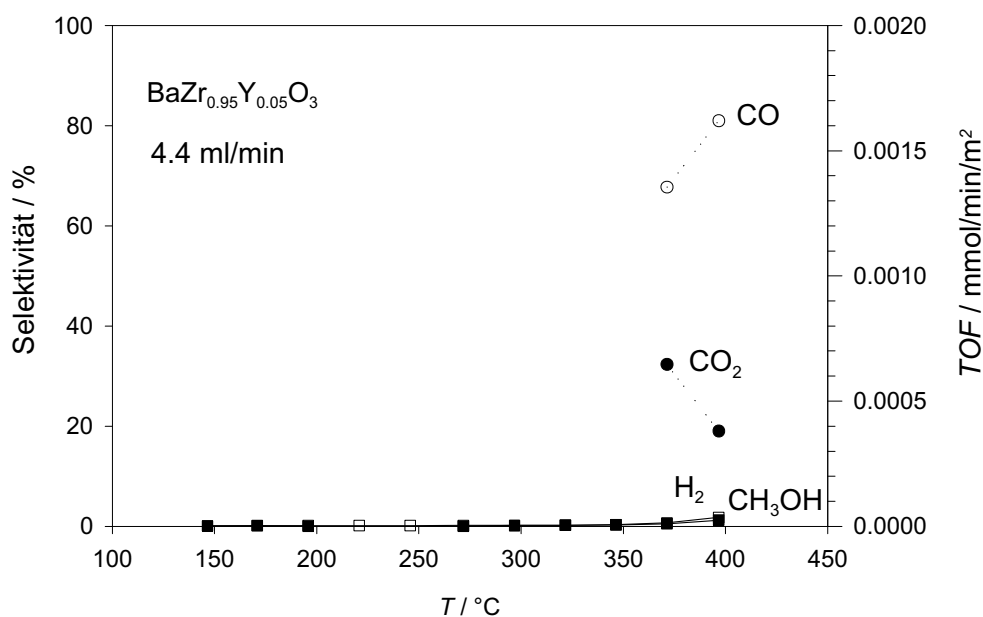


Abbildung 4.2: Katalytische Aktivität und Selektivität der $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$ -Probe bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

tometrie nachgewiesen, es treten die typischen Bragg-Reflexe der Zerfallsprodukte CeO_2 und BaCO_3 auf.

4.1.1.3 $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$

Die Resultate für $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$ sind in Abb. 4.2 dargestellt. Dieses dotierte Barium-Zirkonat ist schwach katalytisch aktiv und zeigt eine niedrige CO_2 -Selektivität.

4.1.1.4 $\text{BaZr}_{0.80}\text{Ce}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$

$\text{BaZr}_{0.80}\text{Ce}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ (s. Abb. 4.3) ist zwar etwas stärker katalytisch aktiv als $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$, aber dennoch schwach katalytisch aktiv und zeigt eine sehr niedrige CO-Selektivität, d. h. es wird die Methanol-Zersetzung in geringem Umfang katalysiert.

4.1.1.5 $\text{Ba}(\text{Ca}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{2.75}$

Die Ergebnisse für $\text{Ba}(\text{Ca}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ sind in Abb. 4.4 dargestellt. Dieser Protonenleiter ist ebenfalls schwach katalytisch aktiv und zeigt eine niedrige CO_2 -Selektivität.

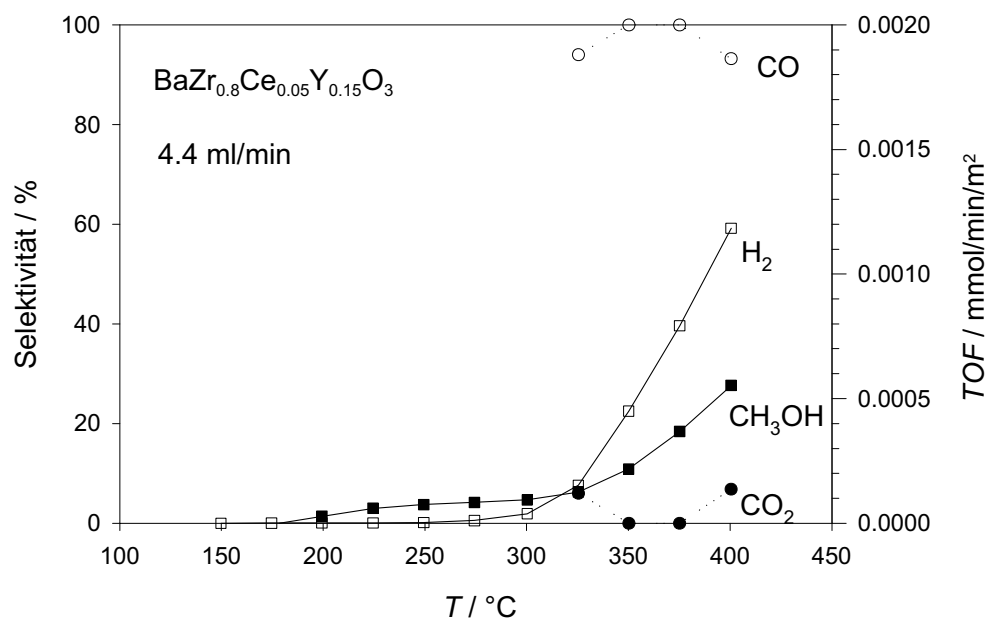


Abbildung 4.3: Katalytische Aktivität und Selektivität der BaZr_{0.80}Ce_{0.05}Y_{0.15}O₃-Probe bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

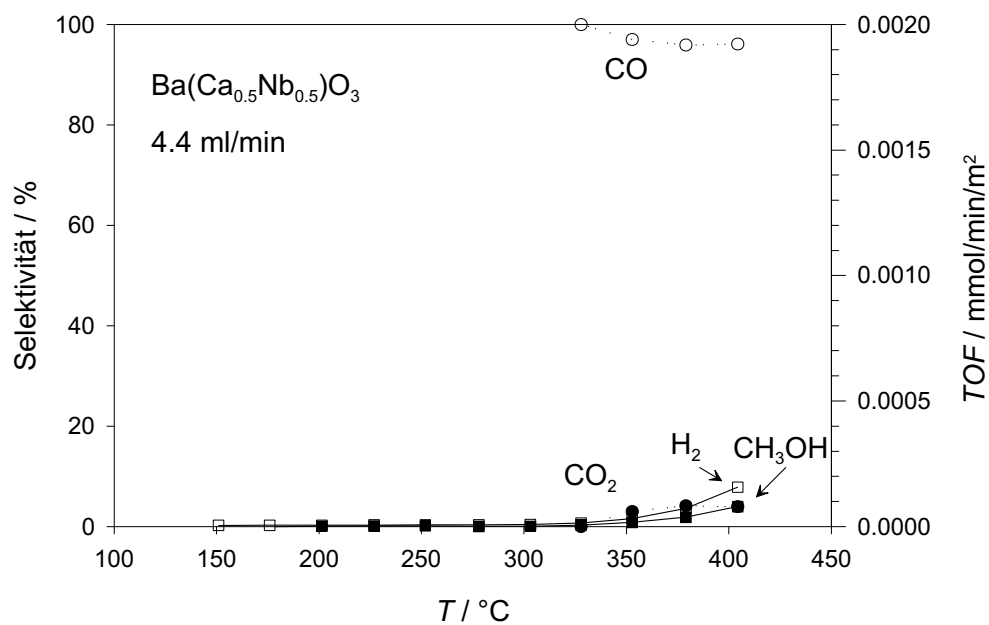


Abbildung 4.4: Katalytische Aktivität und Selektivität der Ba(Ca_{0.5}Nb_{0.5})O₃-Probe bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

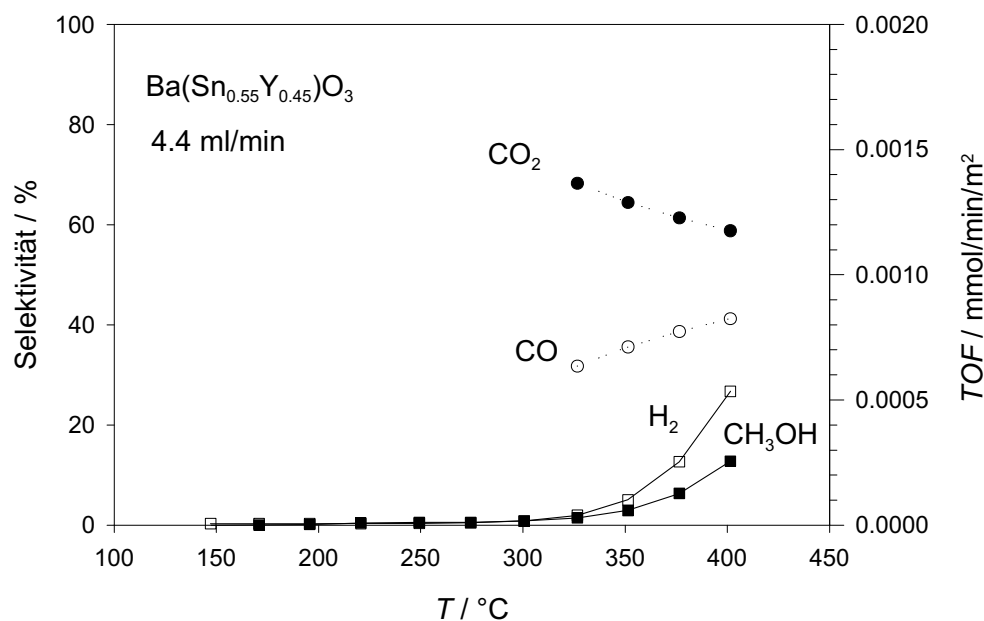


Abbildung 4.5: Katalytische Aktivität und Selektivität der $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.55}\text{Y}_{0.45})\text{O}_3$ -Probe bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

4.1.1.6 $\text{BaSn}_{0.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$

Die Ergebnisse für $\text{BaSn}_{0.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ sind in Abb. 4.5 zu finden. Dieser Perowskit ist katalytisch zwar schwächer aktiv als $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$, zeigt aber (im Vergleich zu den anderen oxidischen Protonenleitern) eine hohe CO_2 -Selektivität. Diese Selektivität könnte mit der Redoxaktivität des Zinn-Kations zusammenhängen, aufgrund derer es möglich ist, daß Elektronen zwischen den adsorbierten Zwischenprodukten und dem Barium-Stannat ausgetauscht werden können (Sn^{4+} kann leicht reduziert werden).

4.1.2 Interpretation der Trends

Die katalytische Aktivität für die Methanol-Dampfreformierung ist bei allen angesprochenen Protonenleitern im Vergleich zum Referenzmaterial des BASF-Katalysators aus $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sehr schwach, lediglich die Methanol-Zersetzung wird etwas stärker katalysiert. Die katalytische Aktivität ist erst bei Temperaturen $> 300\text{ °C}$ deutlich von Null verschieden. Die potentielle Säure-Base-Aktivität durch Sauerstoffleerstellen und protonischen Defekte in diesen Oxiden ist nicht für die Methanol-Dampfreformierung hinreichend, sondern es wird lediglich die Methanol-Zersetzung schwach katalysiert. Lediglich das Barium-Stannat zeigt, wahrscheinlich wegen des redoxaktiven Zinn-Kations eine stärkere Aktivität für die Methanol-Dampfreformierung. Zudem tritt bei $T > 350\text{ °C}$ bei einigen Oxiden Methanbildung auf, welche für die Eignung als

Anodenmaterial in einer Direkt-Methanolbrennstoffzelle mit einem oxidischen Protonenleiter eine unerwünschte Eigenschaft ist.

Da alle diese untersuchten Materialien unter den Katalysebedingungen nur niedrige Konzentrationen an freien Elektronen und/oder Löchern aufweisen, ist es naheliegend zu untersuchen, ob ähnliche Stoffe wie die zuvor untersuchten Protonenleiter mit Perowskitstruktur katalytisch stärker aktiv sind, wenn durch eine geeignete Dotierung freie Elektronen im Oxid vorhanden sind. SrTiO_3 wurde für diese Untersuchungen ausgewählt, da die Defektchemie und insbesondere die Massenwirkungskonstanten für die Defekte vollständig bekannt sind, und man durch Dotierungen die Konzentration freier Elektronen und Löcher sowie von protonischen Defekten beeinflussen kann.

4.2 Donator- und Akzeptor-dotiertes SrTiO_3

4.2.1 Katalytische Aktivität als Funktion der Dotierung

4.2.1.1 Nominell undotiertes SrTiO_3

In Abb. 4.6 sind die katalytische Aktivität und die Selektivitäten für undotiertes SrTiO_3 dargestellt. Man findet eine sehr geringe katalytische Aktivität. Bei der Beurteilung der Selektivitäten ist zu beachten, daß wegen der geringen katalytischen Aktivität nur geringe Umsätze gemessen werden und deshalb bei der Berechnung der Selektivitäten große Fehler entstehen, insbesondere bei $T \leq 350^\circ\text{C}$. Deshalb wurden die Selektivitäten nur für Temperaturen darüber angegeben. Für die darüber hinaus gemessenen Temperaturen stellt man fest, daß die Selektivität zu CO_2 etwas größer ist als jene für CO , bei $T \approx 400^\circ\text{C}$ findet man schließlich Methanbildung.

4.2.1.2 Donator-dotiertes SrTiO_3 ($\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$)

Die katalytische Aktivität und die Selektivitäten sind für das 10% La-dotierte Sr-Titanat ($\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$) in Abb. 4.7 zu finden. Das Material zeigt eine im Vergleich zum undotierten Material deutlich höhere Aktivität für die Methanolzersetzung schon bei $T \gtrsim 250^\circ\text{C}$, aber geringe CO_2 -Selektivität, d. h. die Methanolreformierung (1.15 c) wird kaum katalytisch beschleunigt.

4.2.1.3 Akzeptor-dotiertes SrTiO_3 ($\text{SrTi}_{1-x}(\text{Fe}, \text{Mn})_x\text{O}_3$)

Die Ergebnisse für das Strontium-Titanat mit einer 10%-gen Fe-Dotierung ($\text{SrFe}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$) sind in Abb. 4.8 dargestellt. Das Akzeptor-dotierte Material zeigt im Vergleich zum undotierten Material eine höhere katalytische Aktivität. Die Methanolzersetzung (1.15 a) und die Methanolreformierung (1.15 c) werden ab 300°C ähnlich stark beschleunigt. Dies kann an den Selektivitäten für CO und CO_2 abgelesen werden. Ab $T \gtrsim 350^\circ\text{C}$ tritt Methanbildung auf.

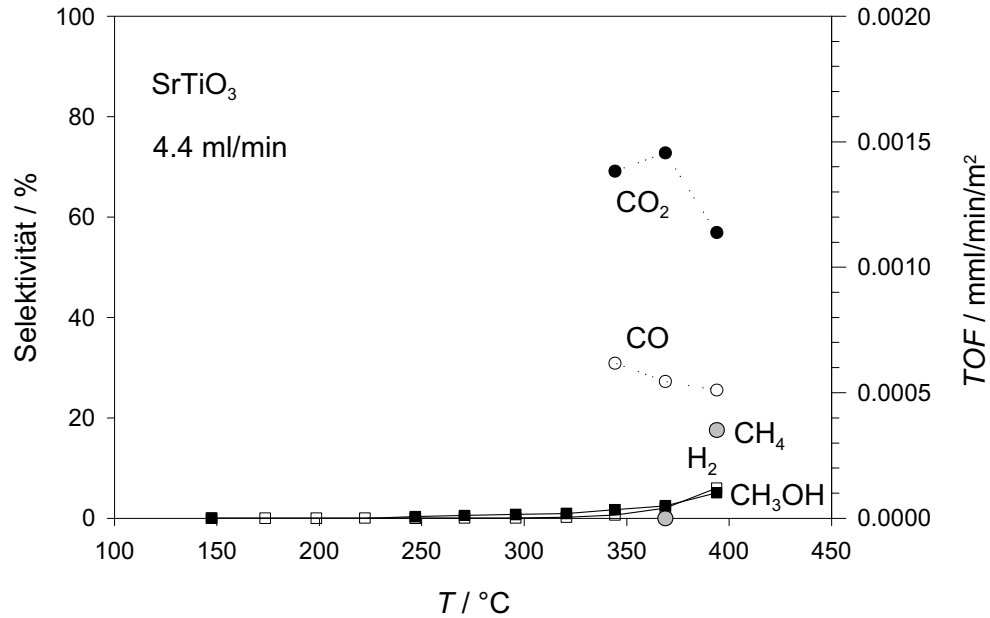


Abbildung 4.6: Katalytische Aktivität und Selektivität der SrTiO₃-Probe bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

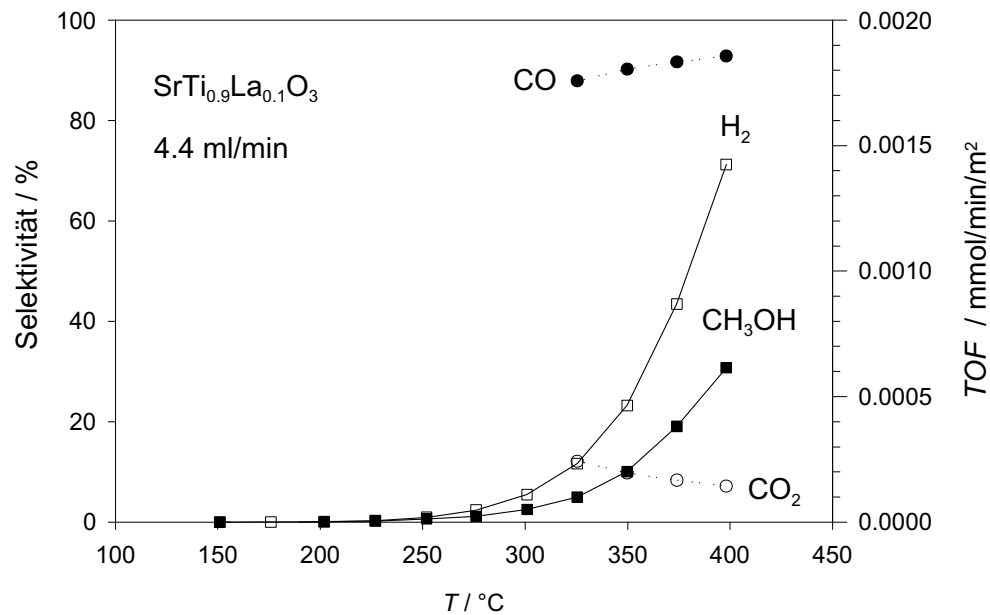


Abbildung 4.7: Katalytische Aktivität und Selektivität der Sr_{0.9}La_{0.1}TiO₃-Probe bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

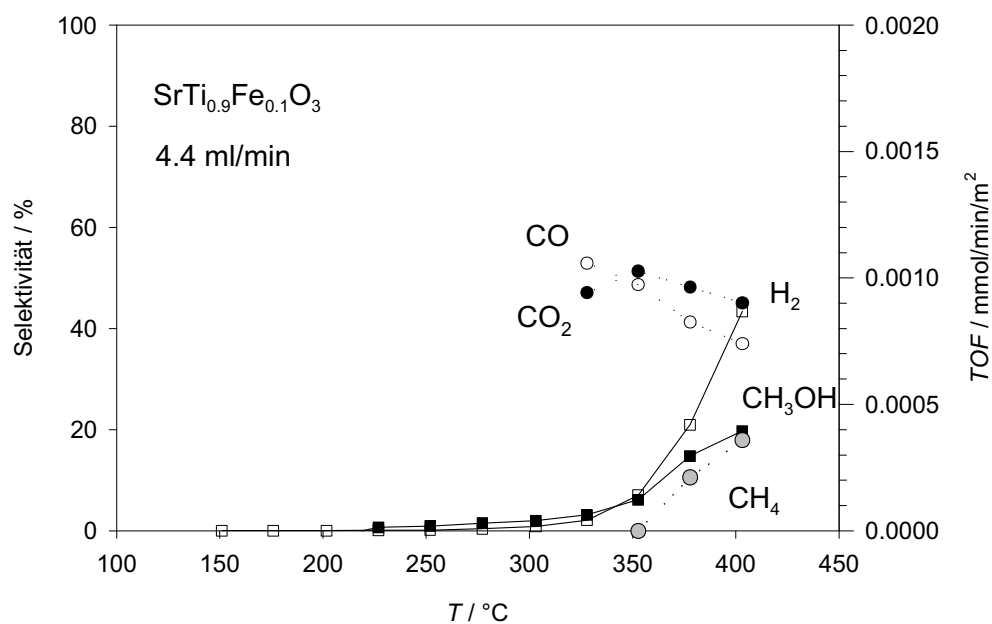


Abbildung 4.8: Katalytische Aktivität und Selektivität der SrTi_{0.9}Fe_{0.1}O₃-Probe bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

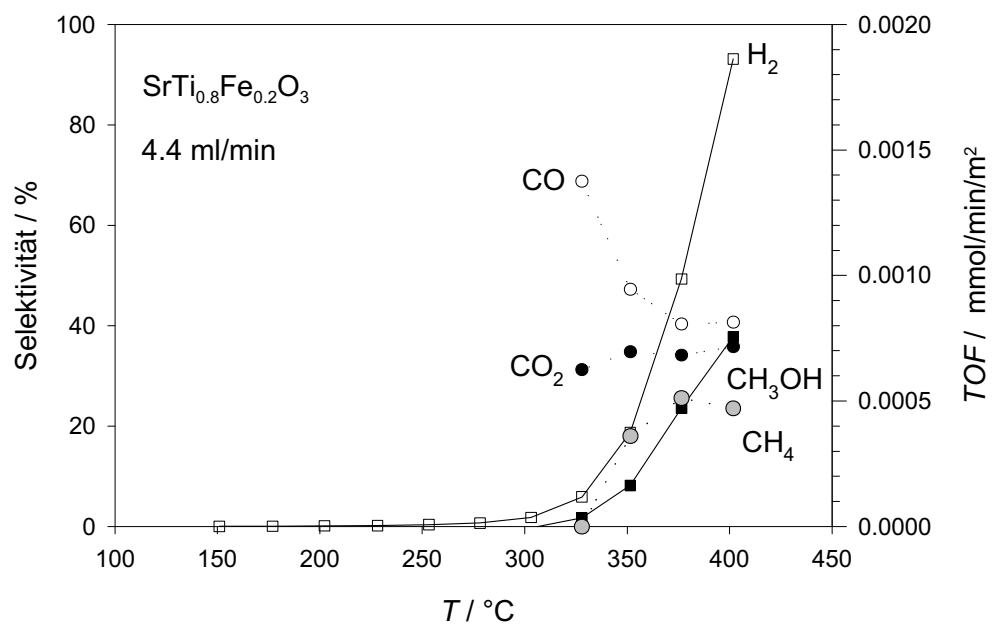


Abbildung 4.9: Katalytische Aktivität und Selektivität der SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O₃-Probe bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

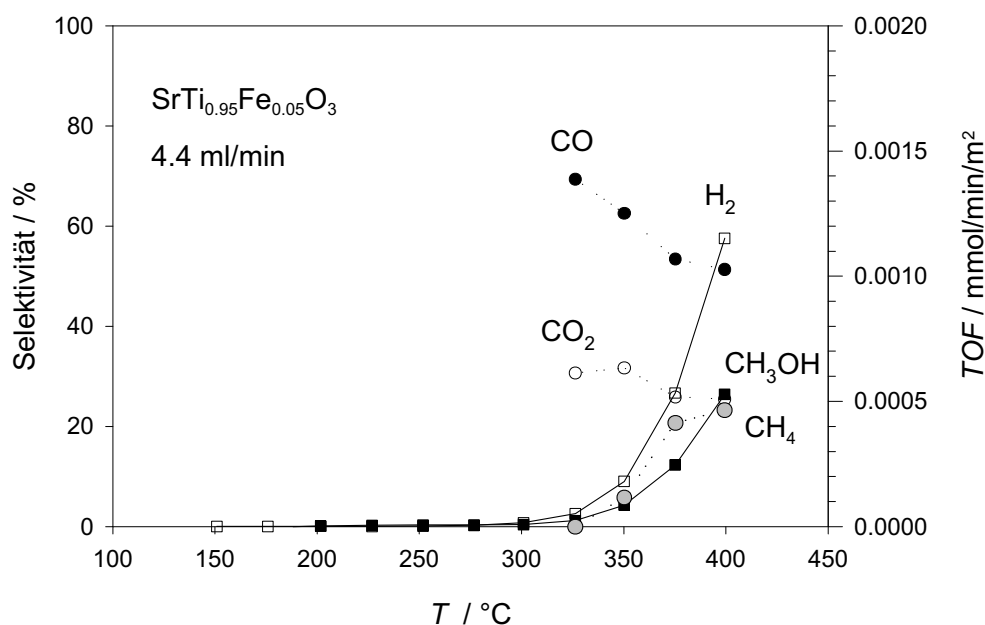


Abbildung 4.10: Katalytische Aktivität und Selektivität der SrTi_{0.95}Fe_{0.05}O₃-Probe bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

Vergleicht man die katalytische Aktivität der 20% Eisen dotierten Strontium-Titanat-Probe, die in Abb. 4.9 dargestellt ist, mit jener für die mit 10% Eisen dotierte Probe, stellt man bei der höher dotierten Probe eine stärkere Aktivität fest. Die Selektivitäten für CO und CO₂ ist ähnlich, die Produktverteilung ist somit gleich.

In Abb. 4.9 sind die Ergebnisse für das 20% Eisen-dotierte Sr-Titanat zu finden. Das qualitative Verhalten ist ähnlich zu der 10%-Eisendotierung, d. h. die Produktverteilung identisch, man findet jedoch eine deutlich höhere Aktivität mit steigender Eisen-Dotierkonzentration.

Die katalytische Aktivität nimmt mit abnehmender Eisen-Dotierung weiter ab, wie in Abb. 4.10 an der Messung mit SrTi_{0.95}Fe_{0.05}O₃ zu erkennen ist. Die Selektivitäten unterscheiden sich nicht wesentlich, dabei ist zu berücksichtigen, daß sich bei der Berechnung der Selektivitäten Meßfehler in den Konzentrationen zu erheblichen Fehlern führen können, insbesondere bei kleinen Umsätzen, d. h. bei kleinen Produktkonzentrationen von CO und CO₂. In Abb. 4.10 ist für den Meßpunkt bei ≈ 400 °C die katalytische Aktivität scheinbar höher als für die 10% Eisen-dotierte Probe in Abb. 4.8, dies ist allerdings darauf zurückzuführen, daß der Umsatz im Falle der 10%-igen Eisendotierung so hoch war, daß durch die Annäherung an das chemische Gleichgewicht es zu einer deutlichen Reduzierung der Freien Reaktionsenthalpie kommt und die Rückreaktionen der Reaktionsgleichungen (1.15 a) und (1.15 c) wichtig werden. Die möglichen Adsorptionsplätze für die Edukte an der Oberfläche werden durch

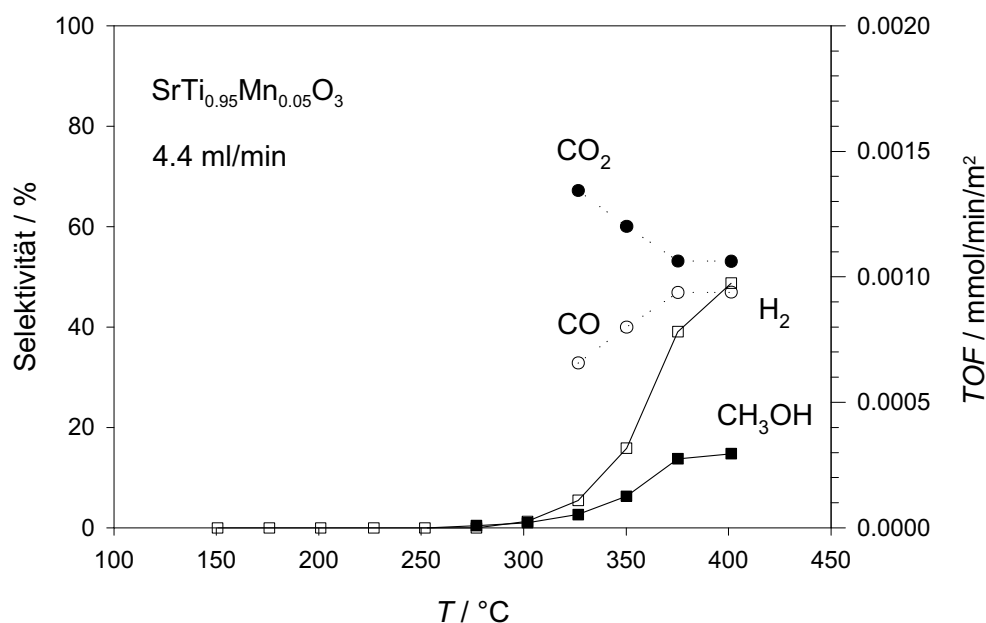


Abbildung 4.11: Katalytische Aktivität und Selektivität der $\text{SrTi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ -Probe bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

die Produkte verringert und $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$ sinkt. Dies führt dann zu einem typischen Sättigungsverhalten.

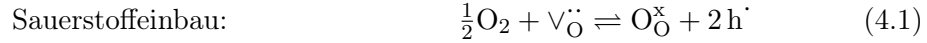
In Abb. 4.11 sind die Daten für eine 5%-ige Mangan-Dotierung dargestellt. Im Vergleich mit der 20% Eisen-dotierten Probe in Abb. 4.9 stellt man eine ähnlich hohe Aktivität für Temperaturen bis 350 °C fest. Die Selektivitäten für CO und CO₂ ändern sich im Vergleich zu einer Fe-Dotierung signifikant: Es wird für alle Temperaturen mehr CO₂ gebildet, d. h. die Reformierungsreaktion (1.15 c) wird stärker beschleunigt als die Methanolzersetzung (1.15 a). Bemerkenswert ist außerdem, daß keine Methanbildung auftritt, wie bei den Eisen-dotierten Proben.

4.2.2 Interpretation der Trends im Rahmen der Defektchemie

Um die experimentell gemessenen Trends für die katalytische Aktivität im Rahmen der Volumen-Defektchemie zu interpretieren, wurden die Gleichgewichtskonzentrationen der Defekte e' , h' , V_{O}^{\bullet} , $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ in SrTiO_3 im Rahmen eines defektchemischen Modells [96] als Funktion des Sauerstoff-Partialdruckes bzw. der Temperatur berechnet. Das Modell wurde für das undotierte Material, eine Donator-Dotierung (10%) und eine Akzeptor-Dotierung (10%), die beide als nicht redoxaktiv angenommen wurden, exakt ausgewertet².

²In [97] wurde von F. Poulsen eine ähnliche Rechnung beschrieben, der mit einer Näherungslösung und einem numerischen Verfahren die Defekt-Konzentrationen berechnete. Das hier benutzte exakte Verfahren ist dagegen analytisch.

Es wurden die drei folgenden Reaktionen betrachtet:



Zu den Reaktionen (4.1), (4.2) und (4.3) gehören drei Massenwirkungsgesetze. Das unterbestimmte Gleichungssystem aus den drei Massenwirkungsgesetzen für die fünf Variablen e' , h^{\cdot} , $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}$ und $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ wird dann vollständig bestimmt, wenn die Elektroneutralitätsbedingung und die Platzrestriktion im Sauerstoffuntergitter berücksichtigt werden.

Elektroneutralitätsbedingung:

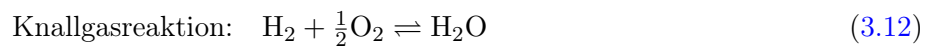
$$2 [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}] + [\text{h}^{\cdot}] + [\text{D}^{\cdot}] - [e'] - [\text{A}^{\cdot}] = 0 \quad (4.4)$$

Platzrestriktion:

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}] + [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] = [\text{O}]_0 = \text{const} \quad (4.5)$$

$[\text{A}^{\cdot}]$ und $[\text{D}^{\cdot}]$ sind die Konzentrationen der Akzeptor- bzw. der Donator-Kationen; $[\text{O}]_0$ bezeichnet die konstante Dichte der Plätze im Sauerstoffuntergitter, also drei pro Einheitszelle in der Perowskitstruktur.

Der Festkörper steht mit der Gasphase, die entsprechend den experimentellen Bedingungen der Methanol-Dampfreformierung modelliert wurde, im thermodynamischen Gleichgewicht. Dies bedeutet, daß ein Wasserpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 20$ hPa (entspricht der experimentellen Wasserdampf-Konzentration von ca. 2%) und ein Wasserstoffpartialdruck $p_{\text{H}_2}^0$ oder ggfs. ein Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} vorgegeben wurde. Aus diesen beiden vorgegebenen Partialdrücken wurden über das Massenwirkungsgesetz der



die Ausbeuten für $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{H_2} und p_{O_2} berechnet. Die Summe der Partialdrücke p_{H_2} , p_{O_2} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ entspricht nicht dem Gesamtdruck der Atmosphäre ($p_{\text{atm.}}$); es wird daher angenommen, daß die verbleibende Druckdifferenz durch den Partialdruck des inerten Trägergases (z. B. Ar) gegeben ist. Das Gleichgewicht der Knallgasreaktion (3.12) liegt stark auf der Wasserseite; dies führt dazu, daß, wenn $p_{\text{H}_2}^0$ und $p_{\text{O}_2}^0$ nicht zu groß gewählt werden ($p_{\text{H}_2}^0 + p_{\text{O}_2}^0 \leq p_{\text{atm.}} - p_{\text{H}_2\text{O}}$), der Gesamtdruck $p_{\text{atm.}}$ nicht erreicht wird.

Die Massenwirkungskonstanten für die Reaktionen (4.1), (4.3) sind in anderen Experimenten [96, 98] bestimmt worden. Die Massenwirkungskonstante K_W für den Wassereinbau (4.2) wurde aus thermogravimetrischen Messungen an akzeptor-dotiertem SrTiO₃ (5% Sc-dotiert) unter einem konstanten Wasserpartialdruck von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 23$ hPa bzw. $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ hPa bestimmt. Dabei wurde angenommen, daß sich die Massenwirkungskonstanten nicht beim Übergang von einem Akzeptor-dotiertem zu einem Donator-dotiertem System ändern.

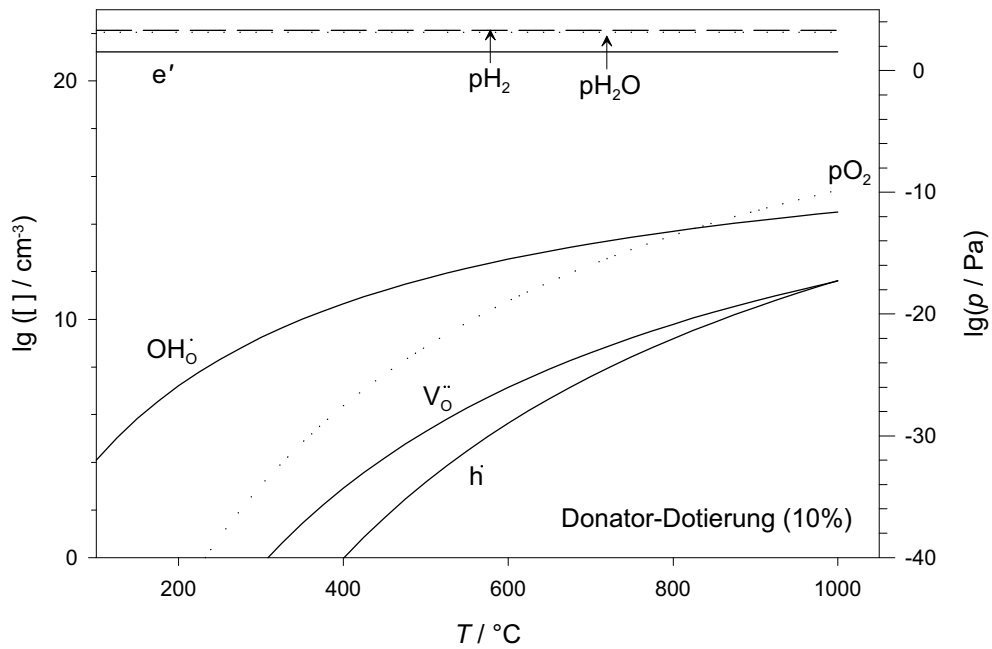


Abbildung 4.12: Konzentrationen von e' , h , $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ und $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ in undotiertem SrTiO_3 als Funktion der Temperatur T unter Reformierbedingungen.

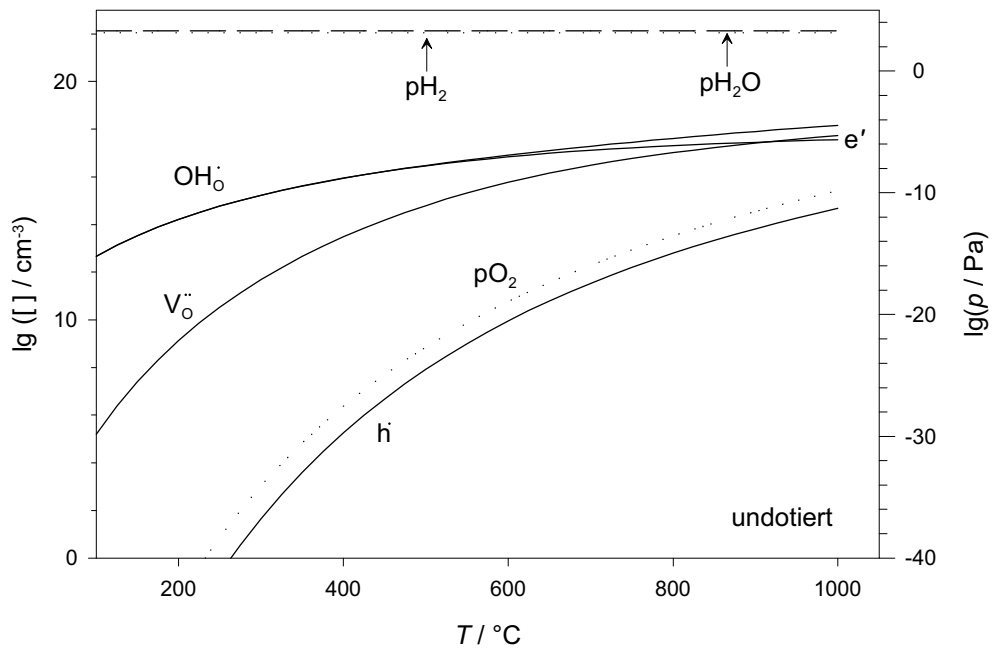


Abbildung 4.13: Konzentrationen von e' , h , $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ und $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ in undotiertem SrTiO_3 als Funktion der Temperatur T unter Reformierbedingungen.

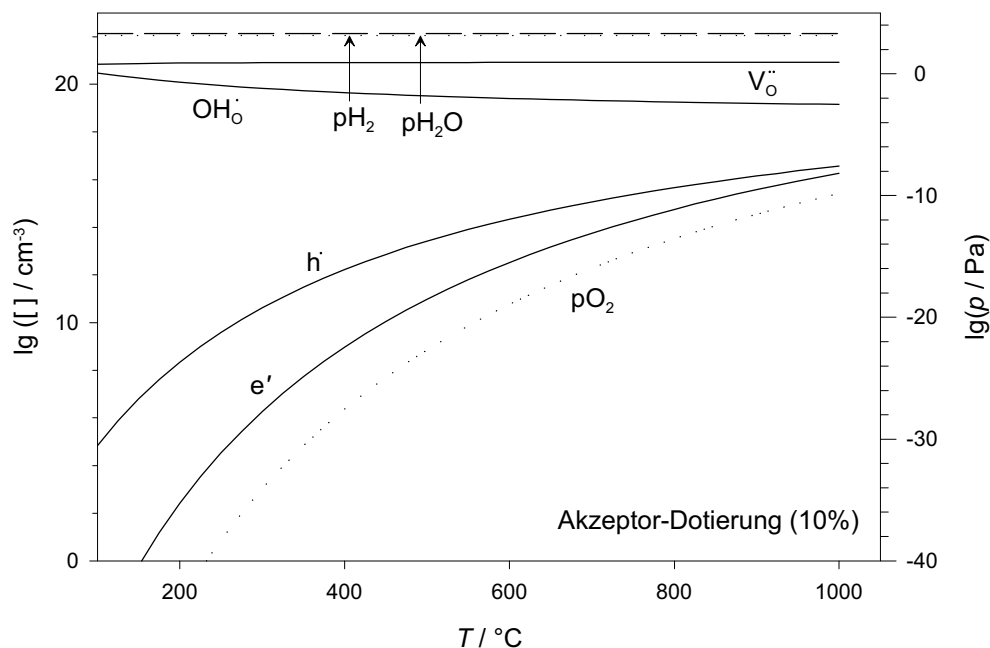


Abbildung 4.14: Konzentrationen von e' , h' , $V_O^{\bullet\bullet}$ und OH_O^{\bullet} in 10% Akzeptor-dotiertem SrTiO₃ als Funktion der Temperatur T unter Reformierbedingungen.

Die Details der Auswertung finden sich im Anhang unter dem Abschnitt [A.3](#).

Mit diesem defektchemischen Modell wurden die Defekt-Konzentrationen als Funktion der Temperatur unter Katalysebedingungen berechnet. Desweiteren wurde bei einer vorgegebenen Temperatur von 400 °C der Sauerstoffpartialdruck variiert und auf diese Weise ein Brouwer-Diagramm berechnet. Der Einfluß der Dotierung wurde untersucht, indem das Modell für ein undotiertes SrTiO₃, eine 10%-ige Donator-Dotierung und eine 10%-ige Akzeptor-Dotierung in SrTiO₃ gelöst wurde. Ein Valenzwechsel der Dotierung wurde dabei ausgeschlossen.

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde $p_{H_2} = 13$ hPa gesetzt, dies entspricht einer Wasserstoff-Konzentration von 1.33% in der Gasphase, die der optimalen Eduktzusammensetzung 1.5:1 von Wasser und Methanol entspricht, wie in Abschnitt [1.2.1](#) gezeigt wurde.

In [Abb. 4.12](#) sind die Defektkonzentrationen als Funktion der Temperatur im Bereich von 100 – 1000 °C dargestellt. Zusätzlich sind die sich einstellenden Partialdrücke p_{H_2O} , p_{H_2} und p_{O_2} eingezeichnet³. Man stellt fest, daß die Konzentration der freien Elektronen e' sehr hoch ($\approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) und wegen der Donator-Dotierung erwartungsgemäß extrinsisch ist. Die Konzentration der protonischen Defekte OH_O^{\bullet} ist zwar größer als die Konzentration der Sauer-

³Das Knallgasgleichgewicht ([3.12](#)) ist bei Temperaturen über ≈ 300 °C an einer katalytisch aktiven Oberfläche ziemlich sicher eingestellt, während die Gleichgewichtseinstellung bei tieferen Temperaturen i. d. R. kinetisch gehemmt ist.

stoffleerstellen, aber dennoch recht klein und variiert gleichläufig mit $[V_{\ddot{O}}]$. Der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} ist sehr niedrig (bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ $p_{O_2} \approx 10^{-25}\text{ Pa}$) und nimmt entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Massenwirkungskonstanten K_K für die Reaktion (3.12) für kleinere Temperaturen ab.

In Abb. 4.13 findet man für undotiertes SrTiO_3 für die Konzentrationen der Sauerstoffleerstellen und der protonischen Defekte ein qualitativ ähnliches Verhalten, die Konzentrationen sind aber deutlich höher. Die e' -Konzentration ist im intrinsischen Fall um einige Größenordnungen niedriger und zeigt die typische Temperatur-Abhängigkeit.

In Abb. 4.14 ist schließlich der Fall für eine Akzeptor-Dotierung eingezeichnet. Die Konzentration der protonischen Defekte $\text{OH}_{\dot{O}}$ ist sehr hoch und erreicht für niedrige Temperaturen ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$) fast die Konzentration der Sauerstoffleerstellen $V_{\ddot{O}}$, aber bleibt stets kleiner (wirkt auf die Probe $p_{\text{H}_2\text{O}} = 100\text{ hPa}$ ein, so erhält man noch eine deutlich höhere $\text{OH}_{\dot{O}}$ -Konzentration, die fast der Akzeptor-Dotierung entspricht). Die Akzeptor-Dotierung führt demnach hauptsächlich zur Bildung von $V_{\ddot{O}}$, während die Bildung von Löchern h' geringer ist.

Zur Überprüfung der analytischen Rechnungen wurden die Defektkonzentrationen nicht nur als Funktion der Temperatur, sondern auch als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} berechnet. Die Ergebnisse werden im Anhang in Abschnitt A.3.3 für undotiertes, Donator- und Akzeptor-dotiertes SrTiO_3 als Brouwerdiagramme vorgestellt, aus denen die Exponenten für die p_{O_2} -Abhängigkeit näherungsweise abgelesen werden konnten. Diese Exponenten können über die sogenannte Brouwer-Näherung und die Massenwirkungsgesetze für die Reaktionsgleichungen (4.1), (4.2) und (4.3) zusätzlich verifiziert werden (siehe S. 167ff und S. 197f in [11]). Die Rechnung für die drei Fälle (undotiertes, Donator- und Akzeptor-dotiertes SrTiO_3) ist im Anhang ebenfalls in Abschnitt A.3.3 dargestellt.

4.2.2.1 Schlußfolgerungen

Unter zwei Annahmen können aus diesen berechneten Volumenkonzentrationen Rückschlüsse auf die katalytischen Eigenschaften der Oberfläche gezogen werden: Es wird angenommen, daß sich die Konzentrationen der Defekte an der Oberfläche nicht völlig anders verhalten als im Volumen, Raumladungseffekte und Effekte der Oberflächenenergie also vernachlässigt werden können. Weiter sollen Defekte (freie Elektronen e' , Löcher h' , protonische Defekte $\text{OH}_{\dot{O}}$, Sauerstoffleerstellen $V_{\ddot{O}}$) in den ratenbestimmenden Schritten der katalysierten Reaktion involviert sein.

Bei nominell undotiertem SrTiO_3 sind unter den Bedingungen der Methanol-Dampf-Reformierung, die für $350\text{ }^\circ\text{C}$ einem $p_{O_2} \approx 10^{-25}\text{ Pa}$ entspricht, nur wenige freie Elektronen und protonische Defekte vorhanden, die Konzentrationen der Sauerstoffleerstellen und protonischen Defekte sind vernachlässigbar klein. Wegen der geringen katalytischen Aktivität kann geschlossen werden, daß Elek-

tronen und/oder Löcher an einem (oder auch mehreren) Teilschritt(en) teilnehmen und in diesem System in zu geringen Konzentrationen an der Oberfläche vorhanden sind, als daß sie die Reaktion wesentlich beeinflussen könnten.

In 10% Donator-dotiertem SrTiO₃ ist eine hohe Konzentration an freien Elektronen vorhanden, die in die Teilschritte der katalysierten Reaktion involviert sein können. Alle anderen Defekte sind zu vernachlässigen. Die meßbare katalytische Aktivität für die Methanol-Zersetzung (hohe CO-Selektivität) schon ab einer Temperatur von 250 °C zeigt, daß die freien Elektronen an der Zersetzungsreaktion teilnehmen, aber die Methanol-Dampfreformierung nicht katalysieren. Obwohl die Volumenkonzentration der $\ddot{V}\ddot{O}$ auch unter den reduzierenden Bedingungen klein ist, wird an der Oberfläche dennoch eine höhere Konzentration an Sauerstoffleerstellen vorhanden sein, die als saures Zentrum dienen können. Dies wurde in der Tat von Crandles *et al.* [99] mit optischen Untersuchungen an undotiertem SrTiO₃ unter reduzierenden Bedingungen festgestellt.

10% Akzeptor-dotiertes SrTiO₃ weist eine hohe Konzentration von Sauerstoffleerstellen und protonischen Defekten auf, die Konzentrationen an freien Elektronen und Löchern ist dagegen sehr gering und spielen in der katalytischen Reaktion keine Rolle. Bei den Akzeptor-dotierten Proben existiert bei dem unter Reformierbedingungen herrschenden Sauerstoff-Partialdrücken (ausgeprägter noch bei reiner Methanol-Atmosphäre) eine hohe Konzentration von Oberflächen-Sauerstoffleerstellen, die als plausible aktive Zentren für die Methanbildung dienen können.

In undotiertem und 10% Akzeptor-dotiertem SrTiO₃ ist die freie Löcher- und Elektronenkonzentration zu niedrig, um damit einen deutlichen Effekt auf die katalytische Aktivität begründen zu können. Die unterschiedliche katalytische Aktivität von Fe-dotiertem und Mn-dotiertem SrTiO₃ kann demnach nur plausibel mit der Redoxaktivität des Fe-Kations und des Mn-Kations, die Unterschiede in der Methan-Selektivität mit der Lage des Redox-Niveaus in der Bandlücke erklärt werden. Insbesondere der Unterschied in der Selektivität zu Methan ist auffallend. Das Niveau Mn^{2+/3+} liegt über dem Niveau Fe^{3+/4+} und deshalb könnten andere Zwischenprodukte durch den Austausch von Elektronen an der Strontium-Titanat-Oberfläche entstehen.

Insgesamt gilt, daß eine hohe Konzentration von protonischen Defekten und Sauerstoffleerstellen die Methanol-Dampfreformierung nicht hinreichend katalysiert, daß also für diese Reaktion eine Säure-Base-Aktivität durch protonische Defekte und/oder Sauerstoffleerstellen alleine nicht ausreicht.

In der Veröffentlichung von Aas, Pringle und Bowker [100] wurde die Adsorption und Zersetzung von Methanol auf Titanoxid (TiO₂), Strontiumoxid (SrO) und Strontiumtitanat mit Hilfe von Temperatur-kontrollierter Desorption und XPS untersucht. Als Reaktionsprodukte wurden für Strontiumtitanat unter den UHV-Bedingungen, die für die XPS-Messungen notwendig sind, hauptsächlich Methan neben Formaldehyd und Methanol gefunden. Aus den XPS-Messungen konnte als wichtigstes Zwischenprodukt Methoxy-Gruppen an der

Oberfläche detektiert werden. Diese Messungen können aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen nicht unmittelbar mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden. In dieser Arbeit wurde die Messungen unter Normaldruck durchgeführt, in der zitierten Arbeit im UHV.

Yoshikawa und Bowker berichten in [101] über TPD-Messungen (Temperature Programmed Desorption) an (110)-Oberflächen von SrTiO₃. Sie fanden als Reaktionsprodukte Methan und Ethan, wobei sie eine Abhängigkeit von der „Vorgeschichte“ der Probe und der Defekte an der Oberfläche und im Volumen feststellten. Da in die Proben zusätzliche Defekte durch eine Argon-Beschuß eingebracht wurden, können diese Resultate nicht mit den hier vorgestellten verglichen werden, denn die hier vermessenen Proben weisen Oberflächen auf, die näherungsweise im thermodynamischen Gleichgewicht sind.

4.3 Bestimmung der aktiven Komponente in Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren

In den Abschnitten 1.2.2 und 1.2.3 wurden wichtige Literaturergebnisse zum Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatorsystem zusammengefaßt. Für den Fall der Methanolsynthese wurde durch viele Arbeiten nachgewiesen, daß die Kupferkomponente einen wichtigen Beitrag zur katalytischen Aktivität leistet. Von diesem Befund im Falle der Methanol-Synthese wurde geschlossen (s. Abschnitt 1.2.3), daß auch unter den Bedingungen der Methanol-Dampfreformierung das Kupfer die entscheidenden aktiven Zentren bereitstellt. Diese Behauptung wurde in dieser Arbeit durch eine systematische Variation der Zusammensetzung untersucht. In Abschnitt 2.2.3 wurde die Präparation der untersuchten Systeme beschrieben. Die Bestimmung der katalytischen Aktivitäten wurde auch für diese Materialien in der Apparatur untersucht, die in Abschnitt 2.1.1 beschrieben ist.

4.3.1 Ergebnisse für die katalytische Aktivität

Folgende Resultate ergaben sich aus den Experimenten mit den in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Materialien.

4.3.1.1 α -Al₂O₃

An reinem α -Al₂O₃ wurde eine Kontrollmessung durchgeführt. Es konnte für den vermessenen Temperaturbereich von 150 bis 400 °C keine katalytische Aktivität gemessen werden. Erst bei Temperaturen ≥ 500 °C konnte ein kleiner Umsatz des Methanols in Wasserstoff und CO (Methanol-Zerfall (1.15 a)) beobachtet werden. Man kann also davon ausgehen, daß das Substratmaterial Al₂O₃ keinen eigenen Beitrag zur katalytischen Aktivität der untersuchten Proben liefert. Aufgrund der nicht meßbaren katalytischen Aktivität kann auf eine graphische Darstellung verzichtet werden.

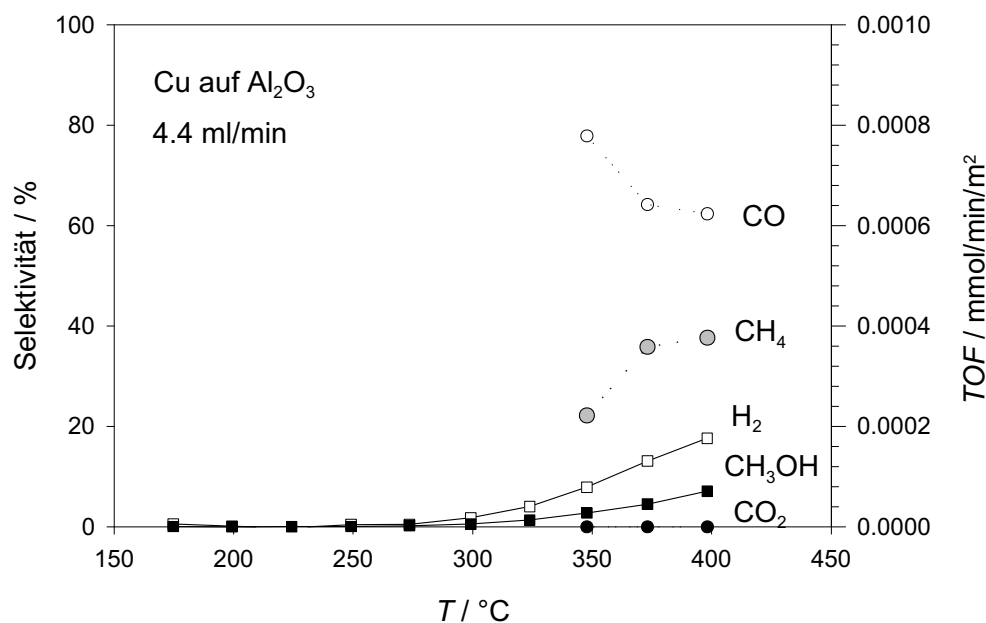


Abbildung 4.15: Katalytische Aktivität und Selektivität von metallischem Kupfer auf α -Al₂O₃ bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

4.3.1.2 Kupfer auf α -Al₂O₃

In Abb. 4.15 sind die Ergebnisse für metallisches Kupfer auf α -Al₂O₃ dargestellt. Zu Beginn der Messung, genauer während des Durchlaufens der ersten „Temperaturtreppe“ (siehe dazu Abb. 2.2 auf Seite 61) unter der reduzierenden Methanol-Wasserdampf-Atmosphäre ($p_{O_2} \approx 10^{-30}$ bar bei 300 °C) wurde das Kupferoxid, das während der Präparation entstanden war, zu metallischem Kupfer reduziert. Der experimentelle Beweis ist die CO₂-Entwicklung während der ersten „Temperaturtreppe“, die bei der zweiten nicht mehr auftrat. Dies führte dazu, daß die Sauerstoffbilanz der gasförmigen Reaktionsprodukte während des Durchlaufens der ersten „Temperaturtreppe“ einen Sauerstoffüberschuß aufwies, der nur von der Probe kommen kann und während der zweiten „Temperaturtreppe“ nicht mehr auftritt. Es wurde eine Abschätzung der Zeit vorgenommen, die notwendig ist, das Kupferoxid vollständig zum Metall zu reduzieren. Hierzu wurde für die vorliegende Stoffmenge Kupferoxid die für die Reduktion notwendige Stoffmenge Wasserstoff (plus einem Sicherheitsfaktor) berechnet, die aus Methanol-Molenstrom im Reaktor entsteht. Es wurde angenommen, daß aus $\approx 1\%$ CH₃OH $\approx 2\%$ H₂ gebildet werden. Das Ergebnis dieser Abschätzung ist, daß schon nach zwei Stunden bei 300 °C das Kupfer vollständig reduziert wird.

Wegen der kleinen katalytischen Aktivität dieser Probe ist die Berechnung der Selektivitäten so stark fehlerbehaftet, daß deren Angabe sehr unsicher ist. Dennoch kann festgestellt werden, daß die Probe eine sehr kleine CO₂-Selekti-

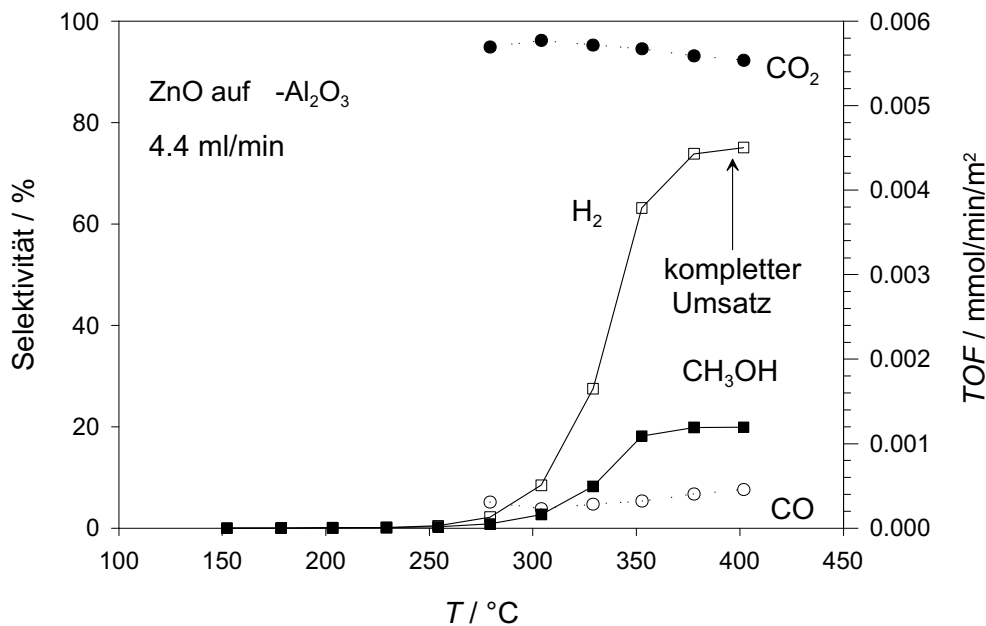


Abbildung 4.16: Katalytische Aktivität und Selektivität von ZnO auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

vität aufweist. Die Methanbildung nach Gleichung (1.16) wird für $T \geq 375^\circ\text{C}$ ebenfalls katalysiert.

4.3.1.3 ZnO auf Al_2O_3

ZnO auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigt eine hohe Aktivität ab 250°C , die mit steigender Temperatur deutlich zunimmt, sowie eine hohe CO_2 -Selektivität. Die Daten sind in Abb. 4.16 dargestellt. Man findet für $T \geq 375^\circ\text{C}$ einen vollständigen Methanol-Umsatz. Da die TOF auf die Katalysatoroberfläche normiert ist, findet man für die hohen Temperaturen ein Sättigungsverhalten, da die mangelnde Methanol-Zufuhr limitierend wird. Die katalytische Aktivität nähme weiter zu, wenn noch mehr Methanol auf die Katalysator-Oberfläche gelangen würde. Bemerkenswert ist die hohe CO_2 -Selektivität auch bei 400°C , die im Falle von Cu auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nahe Null ist.

4.3.1.4 ZnO und Cu auf Al_2O_3

Die Ergebnisse für ZnO und Cu auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sind in Abb. 4.17 dargestellt. Man stellt deutliche Unterschiede zu der Probe mit ZnO auf $\alpha\text{-Aluminiumoxid}$ fest. Die katalytische Aktivität ist etwas geringer, die Selektivität zu CO ist etwas größer, und man findet eine geringe Selektivität zu Methan bei hohen Temperaturen (ähnlich wie bei Kupfer auf $\alpha\text{-Al}_3\text{O}_3$). Diese Unterschiede zu ZnO auf $\alpha\text{-Al}_3\text{O}_3$ können mit der unterschiedlichen Morphologie der Probenober-

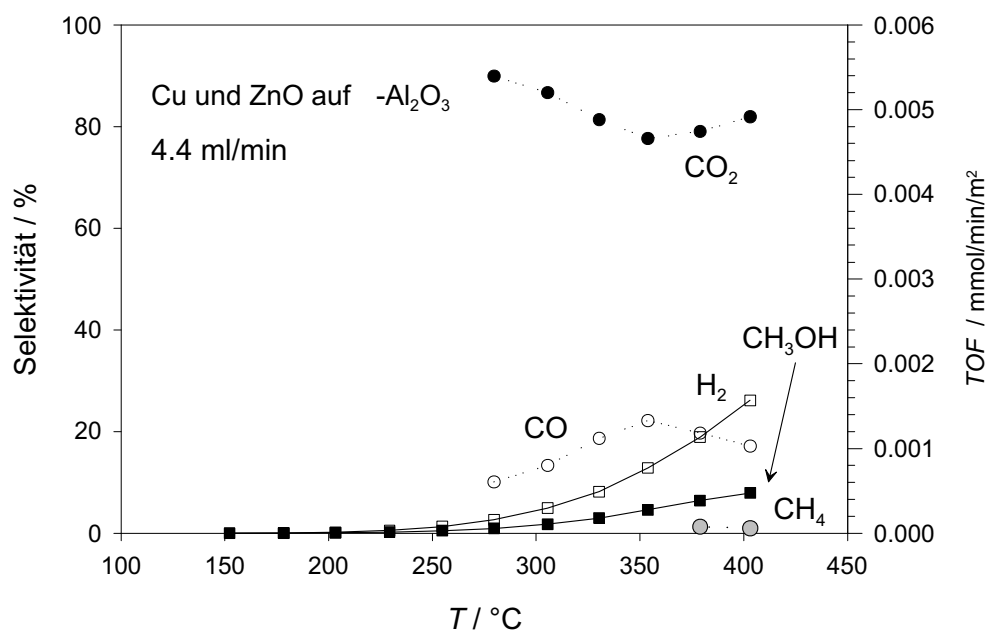


Abbildung 4.17: Katalytische Aktivität und Selektivität von metallischem Kupfer und Zinkoxid auf α -Al₂O₃ mit einer spezifischen Oberfläche von 7.2 m²/g bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

flächen begründet werden. Die geringere CO₂-Selektivität kann mit der freien Kuperoberfläche erklärt werden, die nach den Daten für Kupfer auf α -Al₃O₃ eine hohe CO-Selektivität aufweist.

4.3.1.5 Kupfer auf Aktivkohle

Kupfer auf Aktivkohle wurde als Referenzmaterial präpariert, um eine mögliche Wechselwirkung zwischen Aluminiumoxid und Kupfer-Partikeln auszuschließen. Die Probe wurde zunächst 14 Stunden lang bei 400 °C gehalten, um das abgeschiedene Kupferoxid (CuO) vollständig zu metallischem Kupfer zu reduzieren und die potentiell noch vorhandenen organischen Verbindungen aus der Präparation zu beseitigen, die trotz sorgfältigen Auswaschens der Probe noch zurückgeblieben sein konnten.

Die Ergebnisse sind in Abb. 4.18 zu finden. Diese Probe zeigt eine sehr kleine katalytische Aktivität, die darauf zuführen ist, daß die TOF eine auf die Oberfläche normierte Größe ist und die spezifische Oberfläche der Aktiv-Kohle mit 548 m²/g sehr viel größer ist als jene der anderen Proben, deren spezifische Oberflächen im Mittel um zwei Größenordnungen kleiner sind (vom industriell eingesetzten BASF-Katalysator R3-12 abgesehen). Deshalb war es nicht möglich, die Umsätze bei Temperaturen unterhalb von 250 °C auszuwerten. Beachtenswert ist die niedrige CO₂-Selektivität, die entsprechend der Thermodynamik (vgl. Abschnitt 1.2.1) mit der Temperatur abnimmt. Sie ist aber

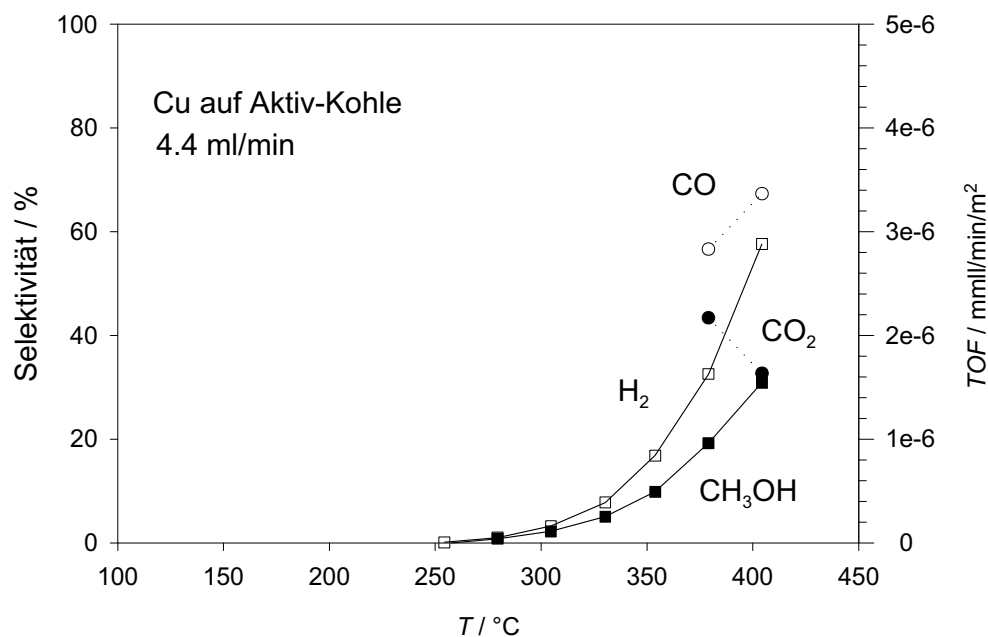


Abbildung 4.18: Katalytische Aktivität und Selektivität von metallischem Kupfer auf Aktive-Kohle mit hoher spezifischer Oberfläche von $548 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem Ar-Fluß von $4.4 \text{ ml}/\text{min}$.

signifikant größer als bei Kupfer auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Methan-Bildung wurde nicht gefunden.

4.3.1.6 Reines Kupfer

Der Vollständigkeit wegen wurde auch die Aktivität von reinem Kupfer untersucht; in Abb. 4.19 sind die Ergebnisse dargestellt. Man findet eine insgesamt geringe Aktivität und eine im Vergleich mit den ZnO-haltigen Proben geringe CO_2 -Selektivität.

Aus den Messungen an Kupfer auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Kupfer auf Aktivkohle und reinem Kupfer muß wegen der verschiedenen Selektivitäten zu Methan auf einen Substrateffekt geschlossen werden.

4.3.1.7 Reines Zinkoxid

Die Ergebnisse für reines Zinkoxid sind in Abb. 4.20 zu finden. Nominell reines ZnO zeigt eine ähnlich hohe Aktivität wie ZnO auf α -Aluminiumoxid (Abb. 4.16). Wegen des kompletten Umsatzes des vorgelegten Methanols für Temperaturen oberhalb von $325 \text{ }^\circ\text{C}$ (dies bedeutet das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes) findet man für die TOF eine Sättigung. Das Material hat für $T > 350 \text{ }^\circ\text{C}$ eigentlich eine viel größere TOF , die man allerdings bei

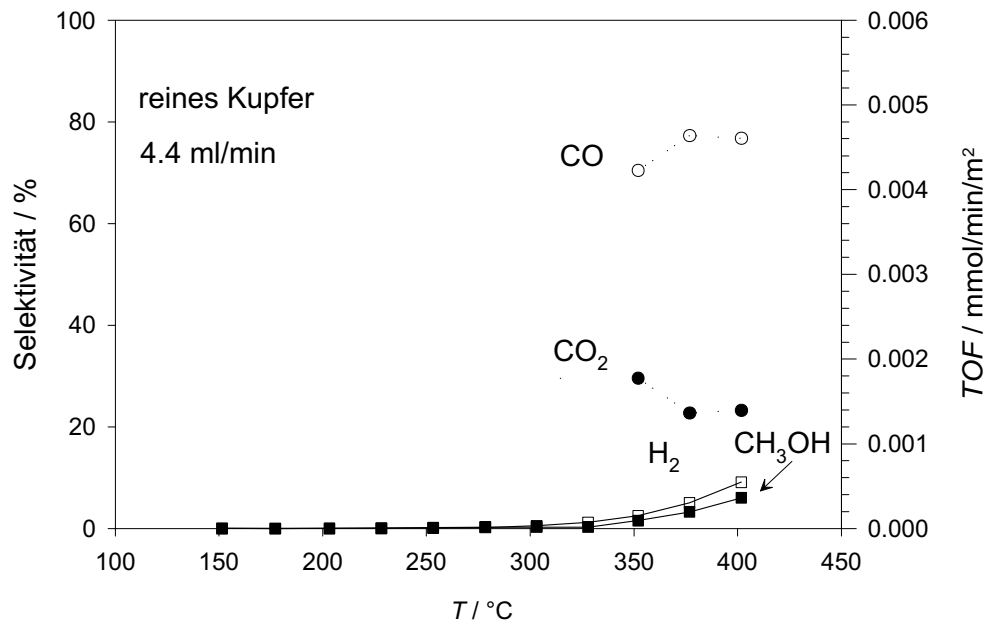


Abbildung 4.19: Katalytische Aktivität und Selektivität von reinem metallischem Kupfer bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

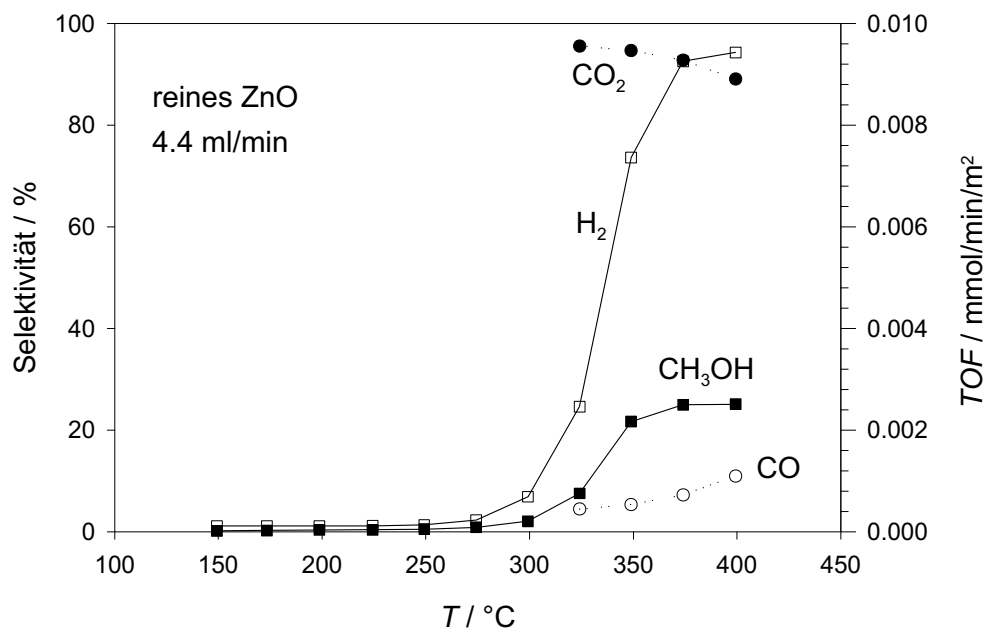


Abbildung 4.20: Katalytische Aktivität und Selektivität von reinem Zinkoxid bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

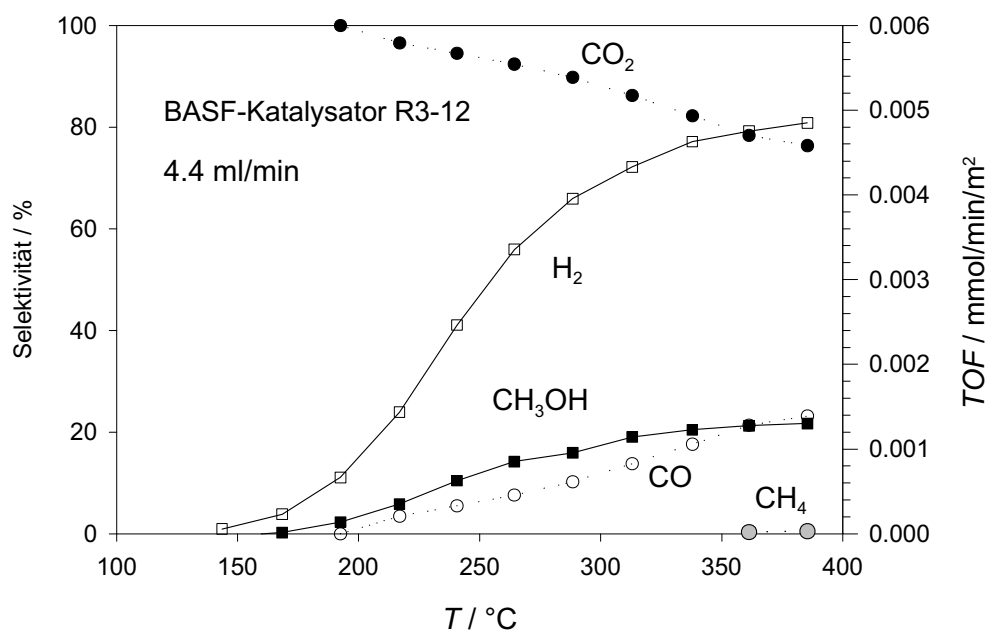


Abbildung 4.21: Katalytische Aktivität und Selektivität des BASF-Katalysators R3-12 bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

diesem Trägergasfluß nicht messen kann, da diese durch mangelnde Methanol-Zufuhr limitiert wird. Um die *TOF* für solche Fälle zu bestimmen, muß entweder der Methanol-Strom erhöht oder die reaktive Gesamtoberfläche reduziert werden. Dies wurde weiter unten in diesem Abschnitt beim Vergleich von reinem ZnO und dem BASF-Katalysator durchgeführt.

4.3.1.8 BASF-Katalysator R3-12

Als Referenzmaterial wurde der Cu/-ZnO/-Al₂O₃-Katalysator R3-12 der Firma BASF vermessen; in Abb. 4.21 sind die Ergebnisse für diesen industriellen Methanol-Synthese-Katalysator angegeben. Er zeigt für niedrigere Temperaturen als 300 °C eine höhere Aktivität als reines ZnO, für Temperaturen > 300 °C zeigt der BASF-Katalysator eine etwas kleinere Aktivität. Die spezifische Oberfläche des BASF-Kats beträgt ca. 136 m²/g und ist damit mehr als einen Faktor 10 größer als die des untersuchten reinen ZnO-Pulvers (der BASF-Katalysator wurde für den industriellen Einsatz optimiert).

4.3.2 Interpretation

Aus den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Ergebnissen für die katalytische Aktivität dieser Proben können nun folgende Schlüsse gezogen werden: Metallisches Kupfer ist kein guter Katalysator für die Methanol-Dampfreformierung. Es ist daher ein zulässiger Schluß zu behaupten, daß in Mischsystemen

aus Cu/ZnO/Al₂O₃ das metallisch vorliegende Kupfer nicht in erster Linie für die katalytische Aktivität verantwortlich sein kann, sondern die Wechselwirkung mit dem Substrat einen wichtigen Einfluß auf die katalytische Aktivität hat. Diese Behauptung wird z. B. durch die Ergebnisse von Günter [46] unterstützt, der für reines Kupfer keine katalytische Aktivität nachweisen konnte. Nur wenn Zinkoxid als weitere Komponente hinzukam, fand er eine katalytische Aktivität.

Aufgrund von diesen experimentellen Befunden kann vermutet werden, daß Zinkoxid unter den Bedingungen der Methanol-Dampfreformierung die katalytisch aktive Komponente ist, welche insbesondere für die hohe CO₂-Selektivität sorgt. Man beachte, daß die hohe Selektivität auch bei Temperaturen bis 400 °C im Gegensatz zu Kupfer erhalten bleibt. Dieses Resultat paßt zu den Untersuchungen von Ellis, Sakakini, Torbatti and Waugh [102], die mittels TPO (Thermal Programmed Oxidation) an einem Cu/ZnO/Al₂O₃-Synthesekatalysator, der zu Beginn der Messung Methanol und Sauerstoff ausgesetzt worden war, nachweisen konnten, daß für $T \gtrsim 250$ °C die Produktentwicklung von der Reaktion auf der Zinkoxid-Komponente dominiert wurde.

Der Vergleich mit dem BASF-Katalysator zeigt, daß es bei Temperaturen < 200 °C durch Wechselwirkungen der Komponenten weitere katalytisch aktive Zentren geben muß, die ein anderes Temperaturverhalten der katalytischen Aktivität mit einer geringeren Aktivierungsenergie als jene Zentren auf reinem Zinkoxid aufweisen.

4.4 Zinkoxid

Da Zinkoxid nach den in Abschnitt 4.3 diskutierten Messungen für die Methanol-Dampfreformierung katalytisch aktiv ist, wurde dieses Material durch Lithium-Dotierung modifiziert, um den Einfluß der Punktdefekte auf die katalytische Aktivität zu untersuchen. Die Proben-Präparation ist in Abschnitt 2.2.5 beschrieben. Es wurden die katalytischen Aktivitäten der Lithium-dotierten und nominell undotierten Pulverproben bestimmt und miteinander verglichen. An Keramikproben aus Lithium-dotiertem ZnO und undotiertem ZnO wurden temperatur- und p_{O_2} -abhängige Impedanzmessungen durchgeführt, und hieraus Volumen-Leitfähigkeiten bestimmt. Aus den Leitfähigkeiten lassen sich Rückschlüsse auf die Defektchemie ziehen und der Einbau des Lithiums als effektiv wirkende Akzeptordotierung nachweisen. Mit Hilfe der experimentellen Daten für die katalytische Aktivität und den Defektkonzentrationen kann ein semi-quantitatives Modell für die Methanol-Dampfreformierung an Zinkoxid einschließlich des ratenbestimmenden Schrittes formuliert werden.

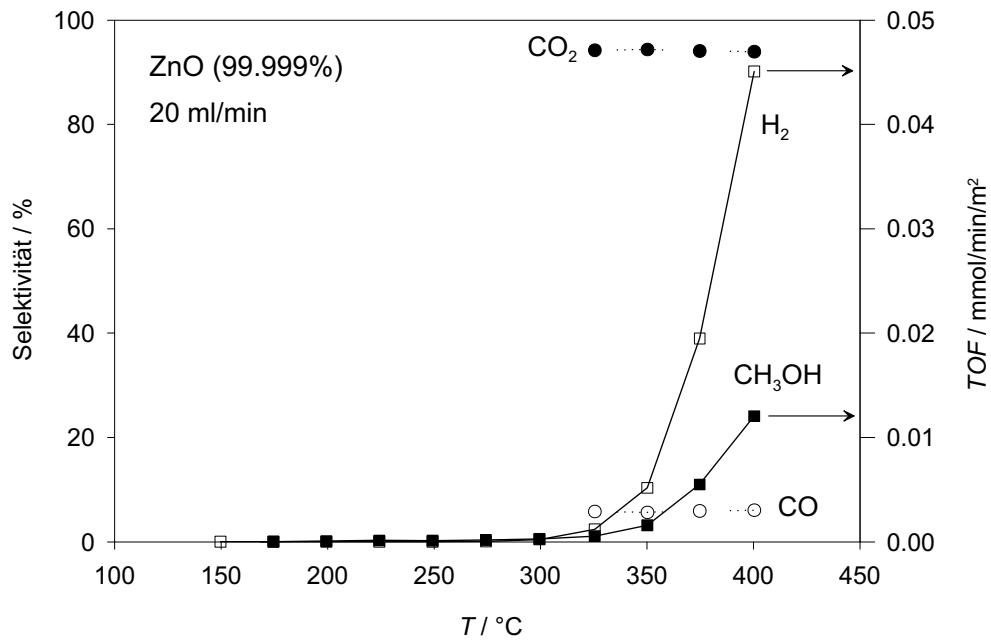


Abbildung 4.22: Katalytische Aktivität und Selektivität der ZnO-Probe mit einer Reinheit von 99.999 % bei einem Ar-Fluß von 20 ml/min.

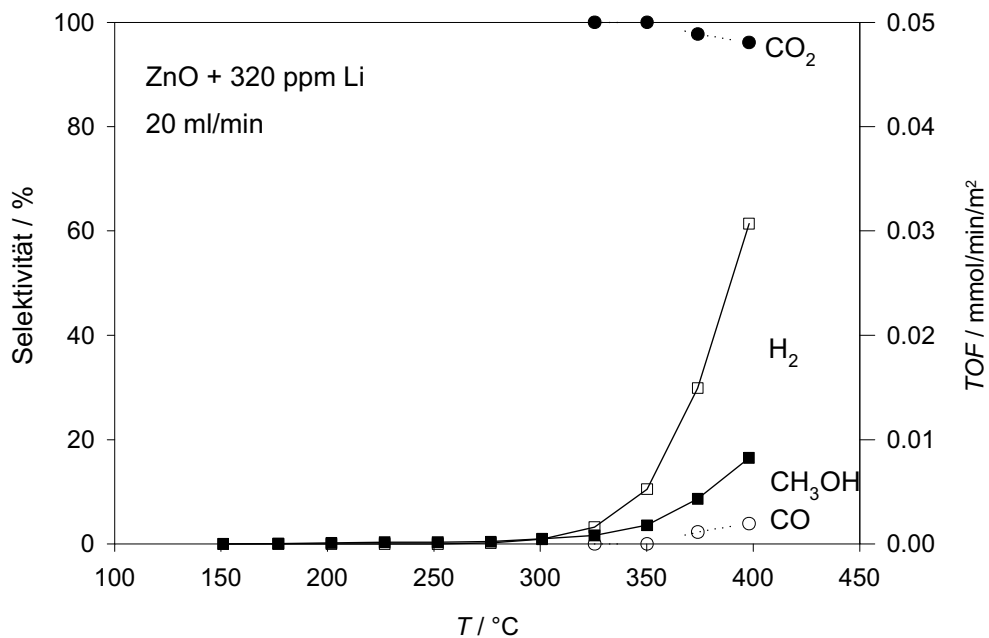


Abbildung 4.23: Katalytische Aktivität und Selektivität der ZnO-Probe mit 320 ppm Li bei einem Ar-Fluß von 20 ml/min.

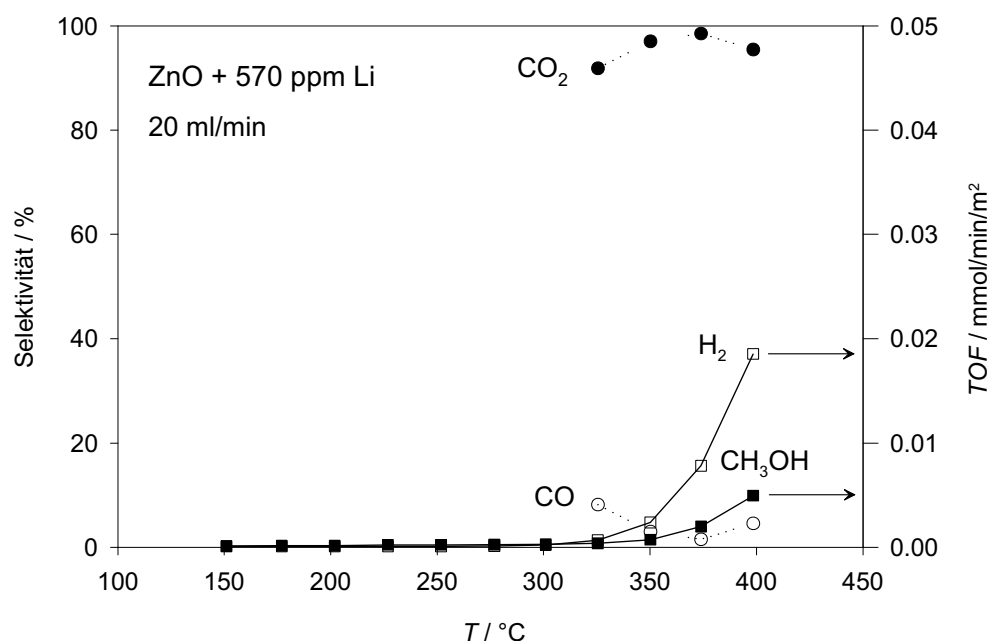


Abbildung 4.24: Katalytische Aktivität und Selektivität der ZnO-Probe mit 570 ppm Li bei einem Ar-Fluß von 20 ml/min.

4.4.1 Katalytische Aktivität und elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Li-Dotierung

Bei der Messung der katalytischen Aktivität wurde der Trägergasstrom von 4.4 ml/min auf 20 ml/min erhöht, da sonst bei Temperaturen $> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Umsatz so groß wird, daß ein Sättigungsverhalten in der katalytischen Aktivität (wie in Abb. 4.20) beobachtet wird.

In Abb. 4.22 sind katalytische Aktivität und Selektivität als Funktion der Temperatur von nominell undotiertem Zinkoxid mit 99.999% Reinheit für einen Trägergasstrom von 20 ml/min dargestellt. Man findet wie in Abschnitt 4.3 eine hohe katalytische Aktivität neben einer hohen CO₂-Selektivität, die auch für Temperaturen $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaum abnimmt.

Die katalytische Aktivität und Selektivität ist für die Probe mit 320 ppm Lithium in Abb. 4.23 und für die Probe mit 570 ppm Lithium in Abb. 4.24 ebenfalls als Funktion der Temperatur bei einem Fluß von 20 ml/min dargestellt; man findet, daß mit zunehmendem Lithium-Gehalt die katalytische Aktivität reduziert wird, die CO₂-Selektivität ändert sich nicht und bleibt unverändert hoch. Die Messungen wurden bei Trägergasstrom von 20 ml/min durchgeführt, damit der Umsatz bei 400 °C noch so klein bleibt, daß kein starker Sättigungseffekt auftritt. Da die katalytische Aktivität mit der Temperatur stark zunimmt, ist für einen Trägergasstrom von 20 ml/min der Umsatz bei 300 °C bereits so klein, daß die Auswertung ungenau wird. Deshalb wurden auch Versuche mit einem Trägergasstrom von 8.8 ml/min durchgeführt, um auch für den Tem-

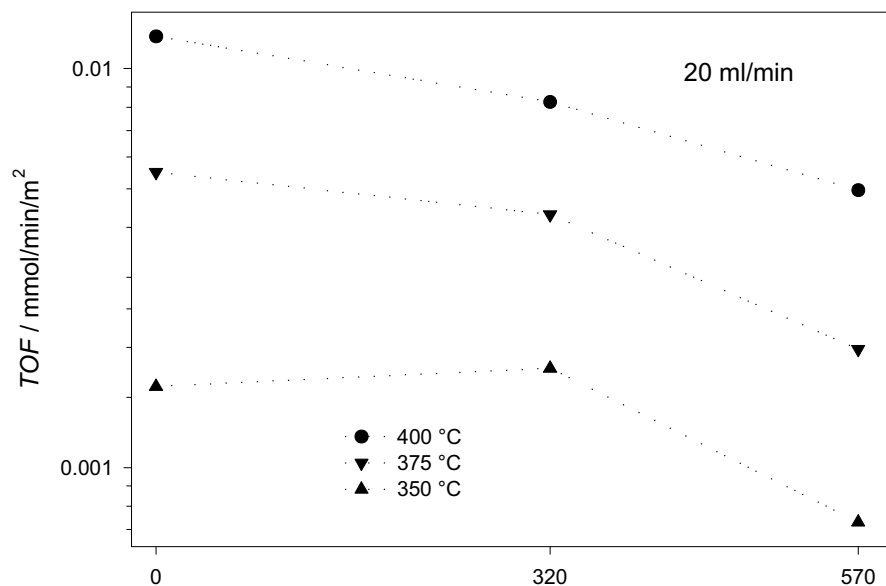


Abbildung 4.25: *TOF* des umgesetzten Methanols als Funktion des Lithium-Gehaltes bei einem Trägergasstrom von 20 ml/min.

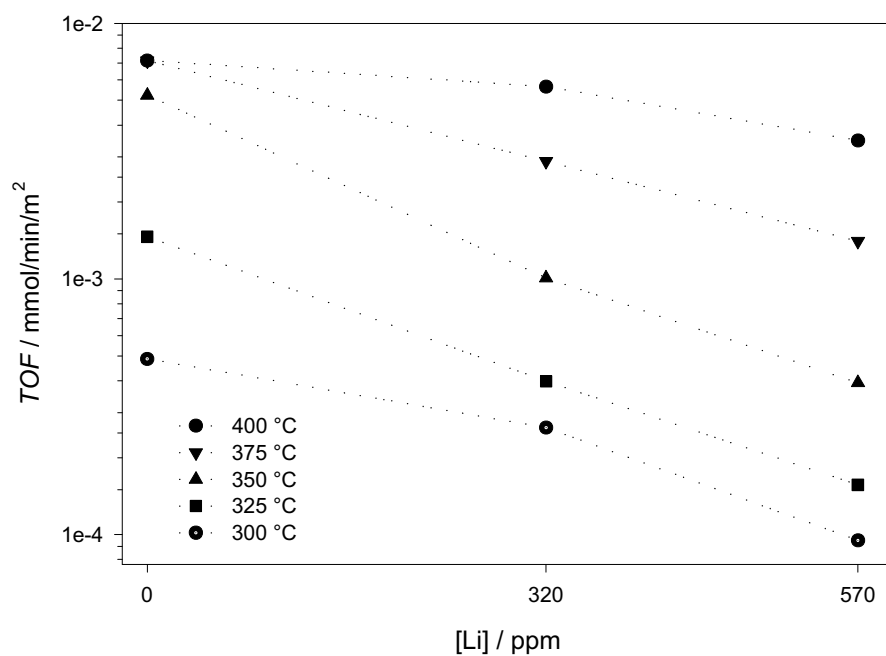


Abbildung 4.26: *TOF* des umgesetzten Methanols als Funktion des Lithium-Gehaltes bei einem Trägergasstrom von 8.8 ml/min.

peraturbereich um 300 °C genaue Daten zu messen. In der Abb. 4.25 sind die katalytische Aktivität als Funktion der Lithium-Dotierung für einen Trägergasstrom von 20 ml/min für den Temperaturbereich von 350 – 400 °C dargestellt. In Abb. 4.26 sind die Daten für den Temperaturbereich 300 – 400 °C für einen Trägergasstrom von 8.8 ml/min) dargestellt. Man erkennt auf den beiden Diagrammen auf Seite 124, daß im Rahmen der Meßungenauigkeiten undotiertes Zinkoxid die höchste katalytische Aktivität zeigt, die Probe mit 320 ppm Lithium zeigt eine etwas geringere katalytische Aktivität, die Probe mit 570 ppm Lithium weist die geringste katalytische Aktivität auf. Der Datenpunkt für die *TOF* für die undotierte Probe bei 400 °C für einen Trägergasstrom von 8.8 ml/min liegt wegen der Sättigung des Umsatzes auf der gleichen Höhe wie die *TOF* bei 375 °C.

Die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen an der nominell undotierten Zinkoxid-Keramik (99.999 %) sind in Abb. 4.27 in Arrheniusdarstellung zu sehen. Die Messungen wurden für verschiedene Partialdrücke durchgeführt, der eingestellte p_{O_2} ist jeweils an den entsprechenden Leitfähigkeitskurven angegeben. Man findet für die Sauerstoffpartialdrücke von p_{O_2} von 1 bis 10^{-5} bar eine Temperaturabhängigkeit, die einem Halbleiter entspricht: die Leitfähigkeit nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Für Temperaturen > 550 °C zeigt die Leitfähigkeit ein Verhalten, das durch eine konstante Aktivierungsenthalpie ΔH beschrieben werden kann, welche durch die Anpassung einer Geraden in der halblogarithmischen Arrhenius-Darstellung an die Meßpunkte zwischen 650 und 500 °C bestimmt wurde. Mit abnehmendem Sauerstoff-Partialdruck nimmt auch ΔH ab, die Leitfähigkeit nimmt dagegen zu.

In Abb. 4.28 sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an der mit 570 ppm Li dotierten ZnO-Keramik in Arrhenius-Darstellung gezeigt. An die Kurven ist jeweils der p_{O_2} angegeben, unter dem die Keramik vermessen wurde. Die Aktivierungsenthalpie wurde im Temperaturbereich von 650 – 500 °C bestimmt. Unterhalb dieser Temperatur ist in der Arrhenius-Darstellung kein exponentielles (linear in halblogarithmischer Auftragung) Verhalten gegeben; es liegt also kein einfach aktivierter Prozeß vor, der mit einer einzigen Aktivierungsenthalpie beschrieben werden kann. Vergleicht man die Leitfähigkeiten der undotierten ZnO-Keramik (Abb. 4.27) mit jener der Lithium-dotierten (Abb. 4.28), stellt man eine Differenz in der Leitfähigkeit von ungefähr einer Größenordnung fest. Die Differenz wird mit abnehmenden Sauerstoffpartialdruck ebenfalls kleiner.

Um eine Korrelation der Leitfähigkeit mit der katalytischen Aktivität herstellen zu können, müssen die beiden Eigenschaften unter den gleichen Bedingungen bestimmt werden, in diesem Fall also unter den Bedingungen der Methanol-Dampfreformierung und im Temperaturbereich von 200 – 400 °C. Dazu wurden die Keramikproben im Impedanz-Probenhalter der gleichen Atmosphäre aus Methanol und Wasser ausgesetzt. Diese Mischung entspricht stark reduzierenden Bedingungen mit einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-30}$ mbar bei 300 °C, mit zunehmender Temperatur nimmt p_{O_2} zu. Der Verlauf der Tem-

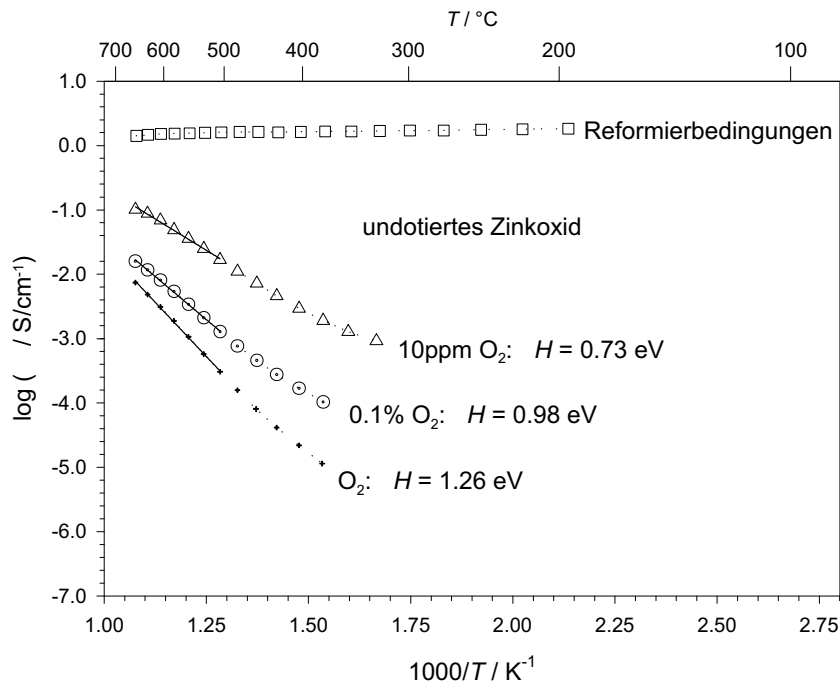


Abbildung 4.27: Leitfähigkeit der undotierten ZnO-Probe als Funktion der Temperatur in Arrhenius-Darstellung bei verschiedenen Partialdrücken.

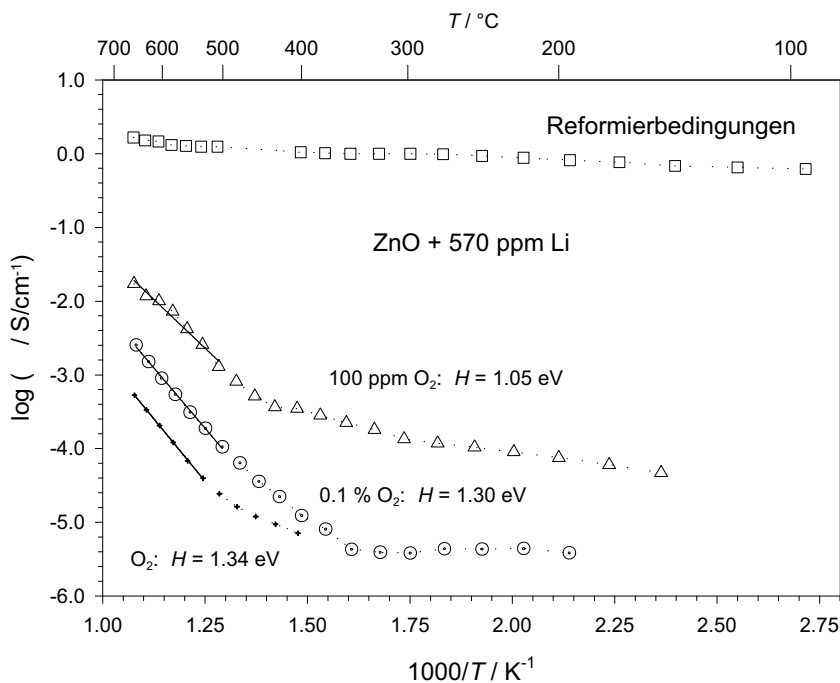


Abbildung 4.28: Leitfähigkeit der ZnO-Probe mit 570 ppm Li als Funktion der Temperatur in Arrhenius-Darstellung bei verschiedenen Partialdrücken.

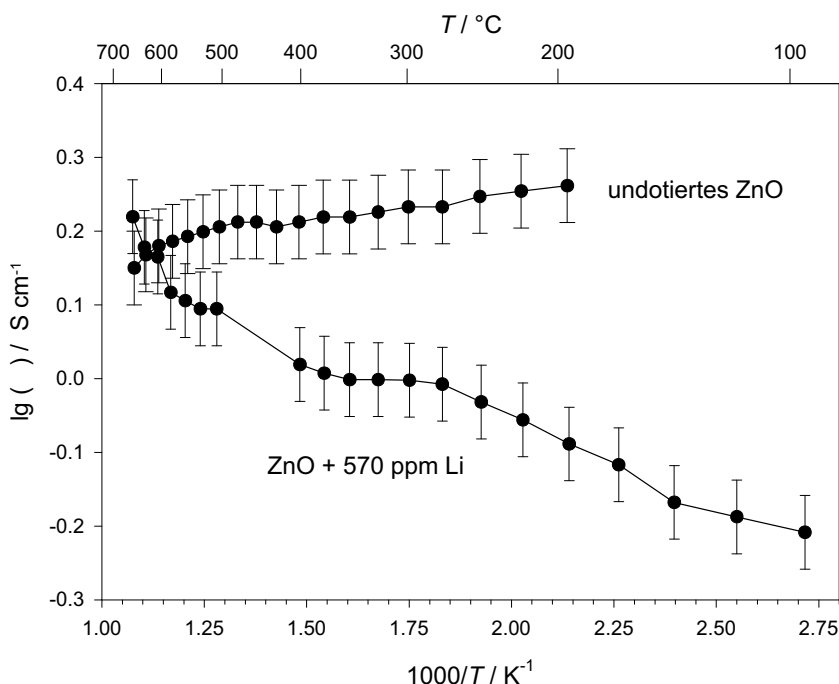


Abbildung 4.29: Vergleich der Leitfähigkeiten der undotierten ZnO-Probe und einer ZnO-Probe mit 570 ppm Li als Funktion der Temperatur unter Reformierbedingungen (Methan-Wasserdampf-Mischung mit $p_{\text{H}_2} \approx 20$ hPa und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 23$ hPa). Die Meßfehler wurden abgeschätzt aus den Fehlern der Meßaufbaues.

peraturabhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes findet man in Abschnitt 4.2 auf Seite 110 in Abb. 4.13. Dieser Berechnung liegt ein $p_{\text{H}_2\text{O}} = 20$ hPa und ein $p_{\text{H}_2} = 13$ hPa zugrunde; das Ergebnis dieser Rechnung ist im Falle der Leitfähigkeitsmessung auch für die Methanol-Wasserdampf-Mischung relevant, denn man kann davon ausgehen, daß das Methanol zu Wasserstoff reagiert, insbesondere die Platin-Elektroden auf der Keramikprobe sorgen als Katalysator für die Einstellung des Gleichgewichtes an der Probenoberfläche. Der lokal an der Grenzfläche von Platin-Elektrode und Zinkoxid-Keramik gebildete Wasserstoff sorgt für den niedrigen Sauerstoffpartialdruck. Ein experimenteller Beweis ist die Tatsache, daß Messungen in einer Atmosphäre von 2% Wasserstoff in Argon, das mit Wasser bei 20 °C ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 23$ hPa) angefeuchtet wurde, zu vergleichbaren Resultaten führten; die Methanol-Wasserdampf-Atmosphäre führte sogar im Vergleich mit der feuchten Wasserstoffatmosphäre zu noch ein wenig höheren Leitfähigkeiten, d. h. die Methanol-Wasserdampf-Atmosphäre ist noch ein wenig reduzierender als die feuchte 2%-ige Wasserstoff-Atmosphäre.

Für das undotierte Material findet man unter Reformierbedingungen eine Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, die jener eines Metalles entspricht, d. h. die Leitfähigkeit nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Die Leitfähigkeit der mit 570 ppm Li dotierten Probe nimmt hingegen mit zunehmender

Temperatur zu. Betrachtet man die Absolutwerte der Leitfähigkeit, so findet man, daß für den Temperaturbereich von 100 bis 500 °C die Leitfähigkeit der Lithium-dotierten Keramik signifikant geringer ist. Dies ist ein direkter Nachweis, daß das Lithium in das Volumen eingebaut wurde und effektiv auch unter Reformierbedingungen als Akzeptor wirkt, also die Konzentration der freien Elektronen durch das Lithium reduziert wird.

4.4.1.1 Defektchemische Überlegungen

Aus den Leitfähigkeitsdaten in Sauerstoff-haltigen Atmosphären für die undotierte (Abb. 4.27) und die Lithium-dotierte Keramik (Abb. 4.28) erkennt man, daß die Daten unterhalb ca. 500 °C vom einfach exponentiellen Verhalten stark abweichen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Defekte in den Proben sich nicht vollständig mit der umliegenden Atmosphäre äquilibrieren konnten. Dies folgt auch aus dem Defektmodell in Abschnitt 1.2.4, wenn man über den Zusammenhang $\sigma = e u_e n$ und den z. B. von Seitz und Whitmore gemessenen Beweglichkeiten $u_{e'} \approx 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ die Konzentration n der freien Elektronen e' berechnet⁴ und mit der entsprechenden Konzentration aus dem Defektmodell bei der entsprechenden Temperatur, die in Abb. 1.6 auf Seite 48 als Brouwer-Diagramm für 600 °C angegeben sind, vergleicht. Für Temperaturen $\gtrsim 500$ °C ist die Übereinstimmung der theoretischen und gemessenen Daten besser als für Temperaturen unterhalb. Diese Differenz ist darauf zurückzuführen, daß innerhalb der benutzten Meßzeiten, die von Meßpunkt zu Meßpunkt fünf, bei $T < 400$ °C zehn Stunden betragen, sich das Gleichgewicht der Zink-Interstitials nach Gl. (1.22) nicht vollständig einstellen konnte.

Eine einfache Abschätzung für die Äquilibrierzeiten für ein 1 μm großes Zinkoxid-Korn bestätigt diesen Effekt ebenfalls. Es wurde davon ausgegangen, daß die Zink-Interstitials der „langsamste“ Defekt sind und die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes verhindern. Von Wuensch und Tuller wurden Tracer-Diffusionsdaten veröffentlicht [53], die auf 600 und 300 °C extrapoliert wurden⁵:

$$D_{\text{Zn}}^*(600 \text{ °C}) = 3.9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (4.6)$$

$$D_{\text{Zn}}^*(300 \text{ °C}) = 3.9 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (4.7)$$

Der Tracerdiffusionskoeffizienten ist nicht mit dem hier relevanten chemischen Diffusionskoeffizienten identisch; der Tracerdiffusionskoeffizient bezieht sich auf

⁴Die freien Elektronen e' werden als stark beweglicher Majoritätsladungsträger betrachtet

⁵Handeda *et al.* geben in [58] Daten für den Sauerstoff-Tracerdiffusionskoeffizienten an, die mittels ¹⁸O-Sauerstoffaustausch und SIMS bestimmt wurden. Wegen der geringen Sauerstoffdefektkonzentration (Summe aus V_{O} , V_{O}^{\bullet} , $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) ist der chemische Diffusionskoeffizient viele Größenordnungen größer als der Tracerdiffusionskoeffizient, der bei 600 °C $D^* \approx 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ beträgt. D. h. der chemische Diffusionskoeffizient ist wegen der geringen Sauerstoffdefektkonzentration dennoch so groß, daß die Keramik bei einer Korngröße von $\sim 1 \mu\text{m}$ vollständig äquilibrieren kann.

alle Zinkatome, während der chemische Diffusionskoeffizient die ambipolare Diffusion der beweglichen Zinkinterstials (zusammen mit den allerdings viel leichter beweglichen freien e') beschreibt. Im Fall eines „elektronenreichen Elektronenleiters“ (vgl. Seite 301 in [11]) gilt näherungsweise

$$D_{\text{Zn}}^{\delta} \simeq \frac{c_{\text{Znz}_n}^{\times}}{c_{\text{Zn}_i}^{\cdot}} D_{\text{Zn}}^{\star} \quad (4.8)$$

Über Gleichung (4.8) und den Defektkonzentrationen $c_{\text{Zn}_i}^{\cdot}$ ⁶ aus dem Defektmodell wurde der chemische Diffusionskoeffizient berechnet zu:

$$\begin{aligned} D_{\text{Zn}}^{\delta}(600\text{ }^{\circ}\text{C}) &= 3.1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_{\text{Zn}}^{\delta}(300\text{ }^{\circ}\text{C}) &= 3.6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Mit der Formel (vgl. S. 306 in [11])

$$t_{\text{eq.}} \simeq \frac{L^2}{2 D_{\text{Zn}_i}^{\delta}} \quad (4.9)$$

erhält man eine grobe Abschätzung der Äquilibrierzeit. Man findet für eine typische Korngröße von $L = 1 \mu\text{m}$ folgende Äquilibrierzeiten:

$$\begin{aligned} t_{\text{eq.}}(600\text{ }^{\circ}\text{C}) &\approx 2 \text{ s} \\ t_{\text{eq.}}(300\text{ }^{\circ}\text{C}) &\approx 100 \text{ h} \end{aligned}$$

Die eingesetzte Länge ist aus folgenden Gründen sinnvoll, denn der mittlere Durchmesser der Körner wurde im REM mit einige μm bestimmt; beide Keramiken wiesen eine Struktur mit offener Porosität auf, die den Gasaustausch auch im „Inneren“ der Keramik ermöglichte. Aus dieser Abschätzung kann *cum grano salis* geschlossen werden, daß bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Defektgleichgewichte während der Messung eingestellt waren, aber bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sicher nicht vollständig. Auch bei den langen Messungen über vier Tage unter reduzierenden Bedingungen muß davon ausgegangen werden, daß sich kein vollständiges Gleichgewicht einstellen konnte. Da aber beide Proben mit dem gleichen Temperaturprogramm vermessen wurden und die gleiche Geometrie aufwiesen, kann davon ausgegangen werden, daß beide Keramik-Proben miteinander verglichen werden können.

Diese Situation kann im Rahmen der Defektchemie mit der Annahme teilweiser eingefrorener Defektgleichgewichte behandelt werden. Die Anwendung teilweiser eingefrorener Defektgleichgewichte wurden von Sasaki, Claus und Maier in [103, 104, 105] an $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, $\text{SrZrO}_3(\text{Y}_2\text{O}_3)$ und SrTiO_3 demonstriert. Die folgenden Überlegungen basieren auf diesen Vorstellungen. Es wur-

⁶Für $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde $p_{\text{O}_2} = 10^{-20}$ Pa eingesetzt, für $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ $p_{\text{O}_2} = 10^{-32}$ Pa.

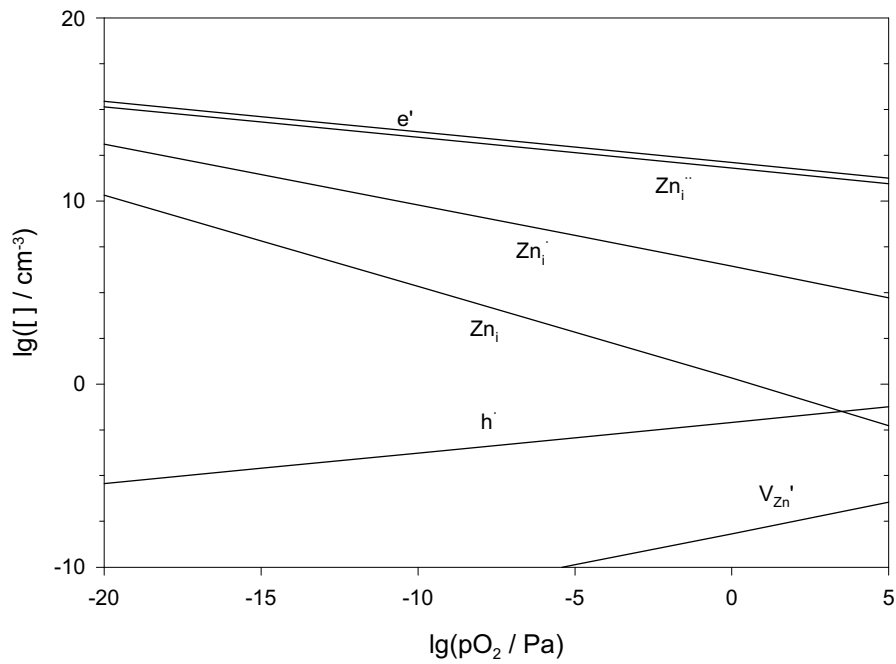


Abbildung 4.30: Brouwer-Diagramm für nominell undotiertes Zinkoxid: $T_E = 600^\circ\text{C}$
 $T = 300^\circ\text{C}$

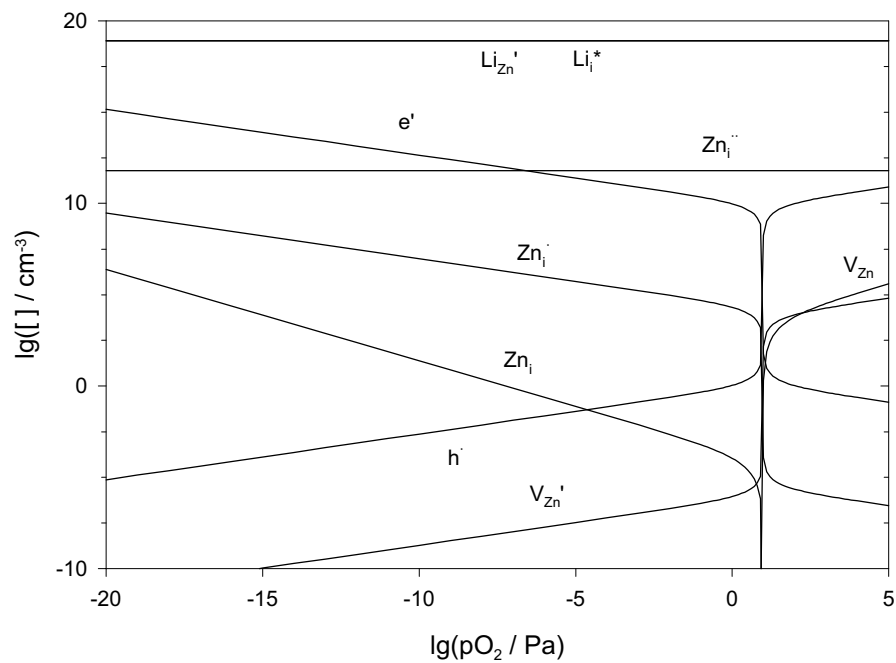


Abbildung 4.31: Brouwer-Diagramm für Zinkoxid mit einer Lithium-Dotierung von 570 ppm: $T_E = 600^\circ\text{C}$, $T = 300^\circ\text{C}$

de davon ausgegangen, daß bei einer Temperatur von 600 °C das Sauerstoffeingleichgewicht nach Gl. (1.22) noch eingestellt ist, während es bei 300 °C als eingefroren betrachtet werden muß. Die inneren Defektgleichgewichte (1.20), (1.21), (1.23) sollen sich unter der Randbedingung konstanter Sauerstoff-Nichtstöchiometrie noch vollständig einstellen können. Details der Rechnung sind im Anhang in Abschnitt A.2 angegeben. Bei Lithium-dotiertem ZnO muß die Lithium-Interstitial-Konzentration ebenfalls in die Stöchiometriebedingung aufgenommen werden. In den Abb. 4.30 und 4.31 sind die Ergebnisse der Berechnung der eingefrorenen Defektgleichgewichte als Brouwer-Diagramm bei 300 °C dargestellt. Man findet ähnliche Elektronenkonzentrationen wie aus den experimentell beobachteten Leitfähigkeitsdaten. Die Konzentration der freien Elektronen ist für das Lithium-dotierte ZnO kleiner als jene des undotierten ZnO und dies entspricht dem experimentellen Ergebnis. Ob sich durch die Lithium-Dotierung bei $p_{\text{O}_2} \approx 1 \text{ Pa}$ tatsächlich ein Wechsel vom n - in ein p -leitendes Regime stattfindet, bleibt experimentell unbewiesen. Im Übrigen gelten die Bemerkungen zur p -Leitung aus Abschnitt 1.2.4 des Grundlagenkapitels auch hier.

4.4.2 Interpretation

In Abb. 4.32 ist der Logarithmus der katalytischen Aktivität des umgesetzten Methanols bei einem Trägergasstrom von 8.8 ml/min gegen den Logarithmus der Leitfähigkeit für Temperaturen von 300 – 400 °C aufgetragen. Man erkennt, daß die katalytische Aktivität mit zunehmender Volumenleitfähigkeit ebenfalls zunimmt. Über die Beweglichkeit der freien Elektronen $u_{e'}$ kann die Konzentration n und damit die Lage des Fermi-Niveaus über

$$n = N_C e^{-\frac{\epsilon_C - \epsilon_F}{k_B T}}$$

berechnet werden (N_C ist effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes, siehe A.2 im Anhang). Aus den gemessenen Leitfähigkeiten konnte so der Abstand des Fermi-Niveaus von der Leitungsbandkante ($\epsilon_C - \epsilon_F$) für verschiedene Temperaturen errechnet werden. In Abb. 4.33 ist der Logarithmus der katalytischen Aktivität gegen den Abstand ($\epsilon_C - \epsilon_F$) aufgetragen. Man findet, daß mit zunehmender Temperatur das Fermi-Niveau in Richtung Valenz-Band verschoben ist. Da alle Datenpaare von Lithium-dotierter und undotierter ZnO ähnliche Steigungen aufweisen (lediglich das Datenpaar für 400 °C fällt wegen der Sättigung der TOF wegen zu hohem Umsatzes heraus), daß der Prozeß an beiden Stoffen ähnlich aktiviert ist und sich lediglich die Vorfaktoren in der Rate, die durch die TOF angegeben wird, unterscheiden.

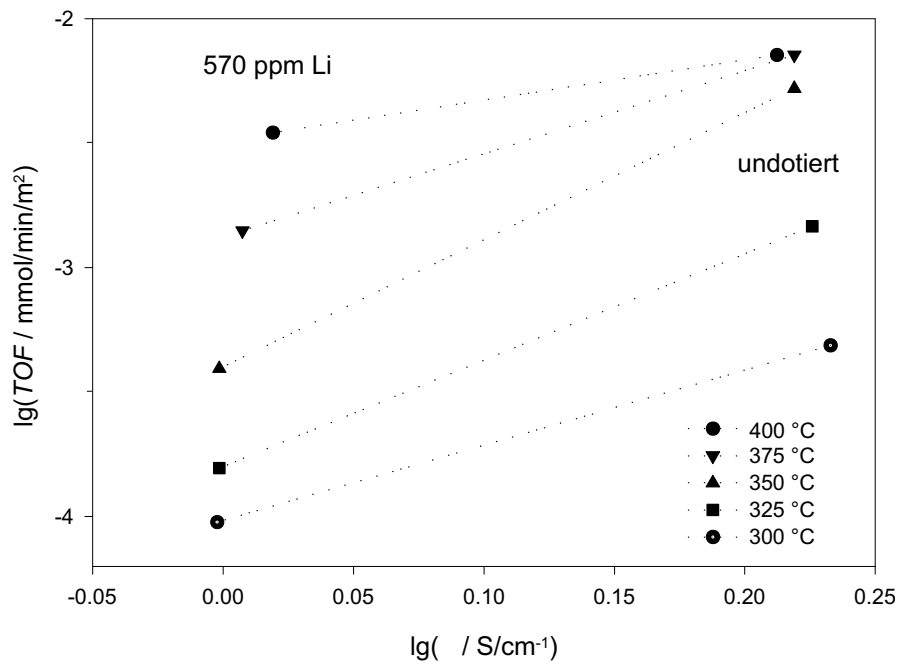


Abbildung 4.32: $\lg(TOF)$ des umgesetzten Methanols als Funktion des Logarithmus der Leitfähigkeit bei Temperaturen von 300 bis 400 °C

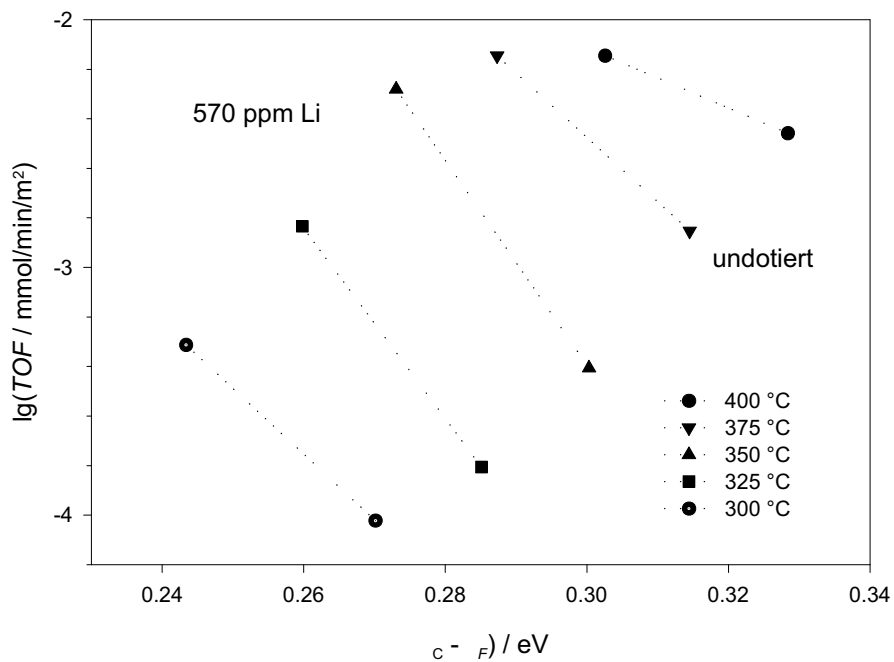


Abbildung 4.33: $\lg(TOF)$ des umgesetzten Methanols als Funktion des Abstandes des Fermi-Niveaus ϵ_F von der Leitungsbandkante ϵ_C bei Temperaturen von 300 bis 400 °C

4.4.2.1 Anwendung der Elektronentheorie der Katalyse auf die Methanol-Dampfreformierung an undotiertem und Lithium-dotierten ZnO

In Abschnitt 1.3 wurden die wichtigsten Aussagen der Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern vorgestellt. Diese Theorie kann auch auf die Methanol-Dampfreformierung an Zinkoxid angewendet werden, speziell kann der Effekt der Lithium-Dotierung auf die katalytische Aktivität gedeutet werden. Desweiteren können aufgrund der gefundenen Abhängigkeit der Lithium-Dotierung plausible Vermutungen über die Reaktionschritte an der Katalysatoroberfläche angestellt werden.

Die gefundene Korrelation zwischen der Konzentration der freien Elektronen und der katalytischen Aktivität kann im Rahmen der Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern dazu benutzt werden, um die Elementarschritte der Methanol-Dampfreformierung zu untersuchen. Dazu wurde aufbauend auf den Ergebnissen von Peppley *et al.* [40, 41] ein vereinfachtes Modell der Methanol-Dampfreformierung ausgearbeitet, deren Ergebnisse in Abschnitt 1.2.3 dargestellt sind; auf Seite 43 findet man die Elementarschritte der Methanol-Dampfreformierung, für die die Autoren als ratenbestimmenden Schritt die Reaktion der Methoxy-Gruppe zum Formaldehyd (siehe Gleichung (3) in Abb. 1.3) angeben.

Es darf angenommen werden, daß die Wasserstoff-Chemisorption in der „festen“ Akzeptorbindung keine Rolle spielt, da diese Chemisorptionsform zu einem energetisch unwahrscheinlichen Hydrid führt. Eine eventuelle Bandverbiegung an der Zinkoxid-Oberfläche hat keinen qualitativen Einfluß auf die Rechnung, denn sie führt lediglich zu einer linearen Verschiebung auf der Energieskala. Für die Energielücke E_g gilt, daß sie nahezu unabhängig von einer solchen Bandverbiegung ist.

Die Raten für die Bildung der beiden Zwischenprodukte Methoxy-Gruppe (Index: M) und Formaldehyd (Index: F) lauten:

$$\mathcal{R}_M = \frac{dn_M}{dt} = \overset{\leftarrow}{k}_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} - \overset{\leftarrow}{k}_1 n_{M^-} \cdot n_{\text{H}^+} - \overset{\leftarrow}{k}_2 n_{M^-} \cdot n_{\text{H}^0} \quad (4.10)$$

$$\mathcal{R}_F = \frac{dn_F}{dt} = \overset{\leftarrow}{k}_2 n_{M^-} \cdot n_{\text{H}^0} - \overset{\leftarrow}{k}_3 n_F \quad (4.11)$$

Die Gleichungen gelten unter der Annahme, daß die Methanolkonzentration an der Oberfläche klein ist und die Adsorption der Reaktionsprodukte keine Rolle spielen; d. h. die Reaktion verläuft weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht ab. Unter stationären Bedingungen gilt wegen $\mathcal{R}_M = \mathcal{R}_F = 0$

$$\overset{\leftarrow}{k}_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} = \overset{\leftarrow}{k}_1 n_{M^-} n_{\text{H}^+} + \overset{\leftarrow}{k}_2 n_{M^-} n_{\text{H}^0} \quad (4.12)$$

$$\overset{\leftarrow}{k}_2 n_{M^-} n_{\text{H}^0} = \overset{\leftarrow}{k}_3 n_F \approx \mathcal{R}_R. \quad (4.13)$$

Die Gleichung (4.12) ist mit der Rate \mathcal{R}_R der Methanol-Dampfreformierung

(die Gesamtrate der Reaktion) nahezu identisch, da angenommen wurde, daß die Formaldehydbildung für die Gesamtreaktion ratenbestimmend ist und deshalb die nachgelagerten Reaktionen schneller sind. Aus den Gleichungen (4.12) und (4.13) kann \mathcal{R}_R bestimmt werden:

$$\mathcal{R}_R = \frac{1}{1 + \frac{\overrightarrow{k_1} \eta_{H^+}}{\overrightarrow{k_2} \eta_{H^0}}} \overrightarrow{k_{CH_3OH}} p_{CH_3OH} = \frac{1}{1 + \frac{\overrightarrow{k_1} \eta_{H^+}}{\overrightarrow{k_2} \eta_{H^0}}} \overrightarrow{k_{CH_3OH}} p_{CH_3OH} \quad (4.14)$$

Nimmt man an, daß $\overrightarrow{k_1} \eta_{H^+} \gg \overrightarrow{k_2} \eta_{H^0}$ gilt, dann erhält man für

$$\mathcal{R}_R \simeq \frac{\overrightarrow{k_2} \eta_{H^0}}{\overrightarrow{k_1} \eta_{H^+}} \overrightarrow{k_{CH_3OH}} p_{CH_3OH} \quad (4.15)$$

Mit den in Abschnitt 1.3 angegebenen Beziehungen für die relativen Anteile η^0 (Gl. 1.29 a) und η^+ (Gl. 1.29 c) der Chemisorptionsformen des chemisorbierten atomaren Wasserstoffes gilt

$$\frac{\eta_{H^0}}{\eta_{H^+}} = e^{\frac{\epsilon_s^+ - w_H^+}{k_B T}}. \quad (4.16)$$

ϵ_s^+ ist die Differenz $\epsilon_F - \epsilon_V^s$ an der Zinkoxidoberfläche und w_H^+ die Energie des elektronischen Überganges zwischen der Valenzbandkante und dem Donator-Niveau des chemisorbierten atomaren Wasserstoffes. Berücksichtigt man $E_g = \epsilon_C - \epsilon_F$, faßt E_g , w_H^+ und Aktivierungsenergie der Formaldehyd-Bildung an der Zinkoberfläche zu einer konstanten Energie E zusammen, erhält man für die Reaktionsrate der Methanol-Dampfreformierung ($\overrightarrow{k_1}$ und $\overrightarrow{k_2}$ werden zu einer effektiven Ratenkonstante $\overrightarrow{k_R}$ zusammengefaßt)

$$\mathcal{R}_R = \overrightarrow{k_R} e^{-\frac{E - (\epsilon_F - \epsilon_C)}{k_B T}}. \quad (4.17)$$

Die abgeleitete Rate \mathcal{R}_R (4.17) für die Methanol-Dampfreformierung hängt von der Lage des Fermi-Niveaus ab. In Abb. 4.17 sind die Ergebnisse dieser Betrachtungen dargestellt. Oben sind die Elementarschritte von der Methanol-Adsorption und die heterogene Spaltung in eine Methoxy-Gruppe und ein Proton dargestellt, die zu einer Donator- bzw. Akzeptorbindung zur Zinkoxid-Oberfläche führt. Darunter findet man die Wasserstoff-Radikalbildung und die Dehydrierung der Methoxy-Gruppe zum Formaldehyd, das dann die als schneller angesehenen Folgeschritte zu Wasserstoff und CO_2 wie in Abb. 1.3 auf Seite 43 durchläuft. Im Bandschema sind schließlich die relativen Bedeckungen $\eta_{H^0}^0$ und $\eta_{H^+}^+$ nach den Gleichungen 1.29 a und 1.29 c sowie die Rate \mathcal{R}_R maßstäblich für die energetischen Verhältnisse in Zinkoxid als Funktion von $\epsilon_s^+ = \epsilon_F - \epsilon_V$

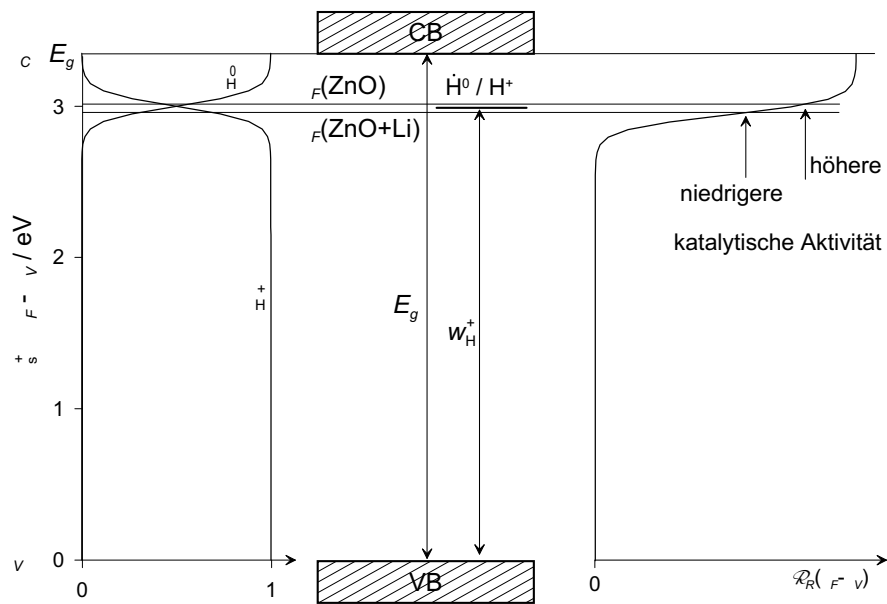
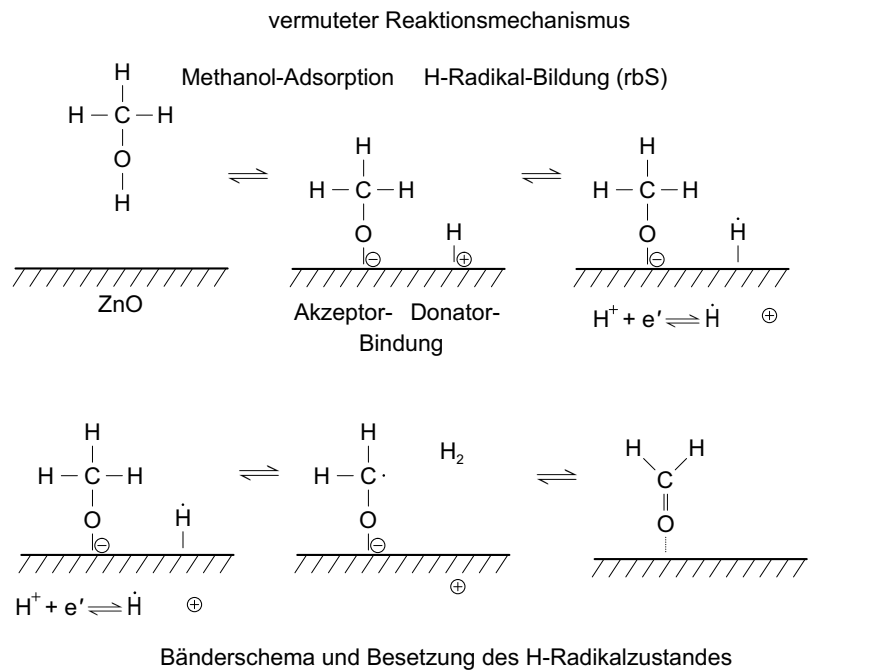


Abbildung 4.34: Relative Bedeckungen η_{H}^0 , η_{H}^+ und die Rate der Methanol-Dampfreformierung als Funktion der Lage des Fermi-Niveaus bei 300 °C. η_{H}^+ entspricht der Donatorform der Chemisorption von Wasserstoff auf Zinkoxid (chemisch wenig aktiv), η_{H}^0 beschreibt die neutrale Form der Chemisorption, die als H-Radikal ($\dot{\text{H}}$) chemisch aktiver ist. Die Lithium-Dotierung führt zu einer geringen relativen Bedeckung η_{H}^0 und somit sinkt die katalytische Aktivität (Details des Modells sind im Text beschrieben)

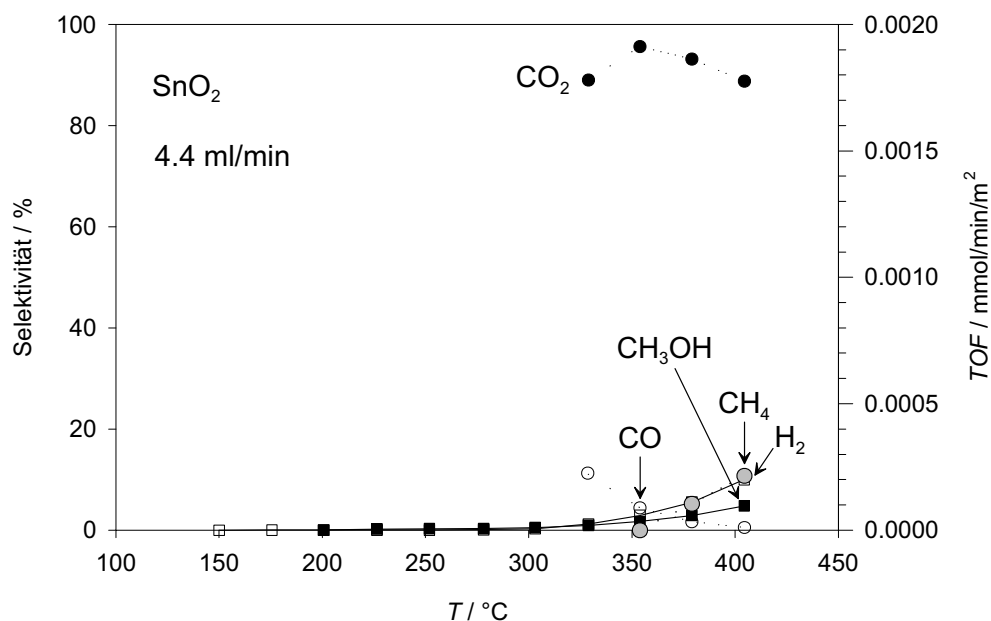


Abbildung 4.35: Katalytische Aktivität und Selektivität von SnO_2 bei einem Ar-Fluß von 4.4 ml/min.

aufgetragen. Für die Ratenkonstante \vec{k}_R wurde ein beliebiger Wert gewählt, Gl. (4.17) in Gl. (4.14) eingesetzt und schließlich ausgewertet. Die Lage des eingetragenen Donator-Niveaus für den chemisorbierten atomaren Wasserstoff konnte zwar nicht exakt ermittelt werden, aber es muß hoch in der Bandlücke in der Nähe des Fermi-Niveaus liegen, denn nur dann ist ein deutlicher Effekt durch eine Verschiebung des Fermi-Niveaus auf die Rate meßbar. In der Notation von Wolkenstein ist demnach die Methanol-Dampfreformierung eine *Akzeptorreaktion*, da sie um so schneller abläuft, je höher das Fermi-Niveau liegt. Die amphoteren Eigenschaften von Zinkoxid sind dennoch essentiell für die katalytische Aktivität. Die Adsorption von Methanol und Wasser läuft für beide Partikel nach einem Säure-Base-Mechanismus ab. Die Raten dieser Reaktionsschritte sind aber viel größer als jene des ratenbestimmenden Schrittes der Dehydrierung der Methoxy-Gruppe.

4.4.3 Ergebnisse für Vergleichsmaterialien

Aufgrund des experimentellen Befundes, daß für die Katalysierung der Methanol-Dampfreformierung (1.15c) eine hohe Konzentration an freien Elektronen eine notwendige Voraussetzung ist, wurden weitere Vergleichsmaterialien untersucht.

Zinnoxid (SnO_2) ist ein Oxid, das ebenfalls ein Sauerstoff-Defizit und deshalb eine hohe Konzentration an freien Elektronen aufweist und *n*-leitend ist. Die Defektchemie ist besser bekannt als jene von Zinkoxid. Da die Kristallstruktur

anders ist als die von Zinkoxid, liegen auch andere Oberflächenstrukturen vor.

In Abb. 4.35 sind die Ergebnisse für das SnO_2 graphisch dargestellt. Man findet für SnO_2 im Vergleich zu Zinkoxid eine deutlich geringere katalytische Aktivität für die Methanol-Dampfreformierung, verbunden aber mit einer hohen CO_2 -Selektivität, die wie bei Zinkoxid für höhere Temperaturen ($> 350^\circ\text{C}$) wegen der thermodynamischen Bevorzugung der CO -Bildung etwas abnimmt. Auffällig ist die erhöhte Selektivität zu Methan.

Wolframoxid (WO_3) ist ebenfalls ein n -Halbleiter. Bei der Messung der katalytischen Aktivität zeigte sich, daß zunächst die Pulverprobe reduziert wurde und sich eine Wasserstoffbronze der Zusammensetzung $\text{H}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ bildete und danach eine starke Deaktivierung folgte. Lediglich eine deutliche katalytische Aktivität für die Methanbildung blieb erhalten.

4.4.3.1 Zinkoxid als mögliches Anoden-Material

Aufgrund der hohen katalytischen Aktivität und Selektivität für CO_2 auch bei 400°C kann Zinkoxid möglicherweise als Anodenmaterial in einer Direktmethanolbrennstoffzelle mit einem Elektrolyten aus Barium-Zirkonat eingesetzt werden. Auch die hohe elektronische Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen ist möglicherweise ausreichend, um den Transport der Elektronen durch die Anode zu leisten. Den Transport der Protonen zum Elektrolyten könnte durch eine zweite, Protonen-leitende Komponente erfolgen. Ein erster grober Test wurde durchgeführt, um die chemische Stabilität von Zinkoxid und Barium-Zirkonat zu testen. Dazu wurde ZnO -Pulver und Barium-Zirkonat-Pulver intensiv vermischt und für 100 Stunden bei 900°C ausgelagert. Im Röntgendiffraktogramm konnten keine Reflexe einer eventuellen Mischphase gefunden werden. Dieses Resultat beweist zwar nicht, daß Zinkoxid als Anode eingesetzt werden kann, ist aber ermutigend.

Zusammenfassung und Ausblick

Ausgangspunkte der vorliegenden Arbeit waren zum einen die Idee, eine Direktmethanol-Brennstoffzelle mit einem Elektrolyten aus einem protonenleitenden Oxid aufzubauen, und zum anderen das fundamentale Interesse an den Eigenschaften der heterogenen Katalyse der Methanol-Dampfreformierung an verschiedenen Ionen- und Elektronen-leitenden Oxiden. Für eine Brennstoffzelle mit einem Elektrolyten aus einem protonenleitenden Oxid benötigt man Elektroden, an denen die Elektrodenreaktionen bei Arbeitstemperaturen von ca. 400 – 800 °C möglichst ohne große Hemmungen ablaufen können. An der Kathode einer solchen Zelle läuft die Reaktion der Protonen, die aus dem Elektrolyten an dessen Oberfläche durchtreten, mit dem adsorbierten Sauerstoff unter Elektronenaufnahme zu Wasser ab. An der Anode findet die Adsorption des Wasserstoffes, die heterogene Spaltung des Wasserstoffes in Protonen und Elektronen und der Einbau der Protonen in den Elektrolyten statt. Soll in dieser Zelle Methanol als Brennstoff verwendet werden, muß die Anode zusätzlich noch für die Methanol-Dampfreformierung katalytisch aktiv sein, um den benötigten Wasserstoff bereitzustellen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an potentiellen Anoden-Materialien der Einfluß von beweglichen Volumendefekten wie protonische Defekte ($\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$), Sauerstoffleerstellen ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$), freie Elektronen (e') und Löcher (h') auf die katalytische Aktivität und Selektivität für die Methanol-Dampfreformierung untersucht. Außerdem wurden elektrochemische Messungen mit einer Gaskonzentrationszelle an Barium-Zirkonat durchgeführt, um die Eignung dieses Elektrolytmaterials für eine Brennstoffzelle zu demonstrieren. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt, und es wird ein Ausblick auf mögliche weiterführende Experimente gegeben.

In einer Gaskonzentrationszelle wurde an einem protonenleitenden Perowskiten aus Ce- und Y-dotiertem Barium-Zirkonat (genaue Zusammensetzung: $\text{BaZr}_{0.68}\text{Ce}_{0.17}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$) elektrochemische Messungen vorgenommen. Auf der Kathodenseite wurde Sauerstoff, auf der Anodenseite ein Brenngas aus 5 % Wasserstoff in Argon verwendet. Als Elektroden wurde Platin auf beiden Seiten der Keramik, die eine Dicke von 1 mm aufwies, eingesetzt. Bei 500, 600 und 700 °C wurden die offene Zellspannung und Strom-Spannungskennlinien gemessen. Für 700 °C liegt der Kurzschlußstrom bei nahezu 40 mA/cm² und dieser völlig unoptimierte Wert liegt nur etwas mehr als eine Größenordnung unter jenen Werten, die mit SOFCs bei ca. 1000 °C gemessen wurden. Kann die Elektrolytdicke reduziert werden, hat man mit Barium-Zirkonat die Chance,

die Leistungsdichten von SOFCs zu überbieten und damit die Arbeitstemperatur zu senken. Aus den gemessenen differentiellen Widerständen der Zelle können folgende Schlüsse gezogen werden: Bei 700 °C variiert R kaum mit der Stromdichte, dies bedeutet, daß der Hauptanteil durch den ohmschen Widerstand des Elektrolyten verursacht wird, während die Elektroden nur einen kleinen spannungsabhängigen Beitrag zum Gesamtwiderstand leisten. Bei 500 °C variiert R hingegen erheblich mit der Stromdichte; dies ist ein eindeutiger Hinweis, daß die Elektroden bei dieser Temperatur erheblich zum Gesamtwiderstand beitragen. Aus diesen Ergebnissen kann der wichtige Schluß gezogen werden, daß eine Brennstoffzelle mit Barium-Zirkonat als Elektrolyten eine vielversprechende Alternative zu den bestehenden SOFC-Konzepten darstellt. Um die Leistungsdichte zu erhöhen, muß die Dicke des Elektrolyten reduziert und die Präparation systematisch optimiert werden, vor allem, um die mechanischen Eigenschaften wie die Sprödigkeit und die Korngrenz Widerstände von Barium-Zirkonat weiter zu reduzieren. Wegen den erheblichen Beiträgen der Platin-Elektroden zum Gesamtwiderstand der untersuchten Zelle müssen für die Elektroden einer optimierten Brennstoffzelle andere Materialien (wie z. B. poröses Ni für die Anode) verwendet werden. Deshalb besteht die Notwendigkeit, neue Materialien insbesondere auf ihre Eignung als Anode zu untersuchen und bessere Präparationsverfahren zu entwickeln.

Soll Methanol in einer solchen Brennstoffzelle direkt als Brennstoff eingesetzt werden, benötigt man eine katalytisch aktive Anode, an der die Methanol-Dampfreformierung stattfinden kann. Eine potentielle Materialgruppe sind protonenleitende Perowskite, die u. U. einen guten mechanischen Anschluß von Elektrolyt und Anode bieten könnten. Die untersuchten Protonenleiter ($\text{BaTi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.80}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ca}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ und $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.55}\text{-Y}_{0.45})\text{O}_3$) zeigen bis auf Barium-Stannat eine schwache katalytische Aktivität für die Methanol-Dampfreformierung, lediglich die Methanol-Zersetzung wird etwas stärker katalysiert. An Scandium-dotiertem Barium-Titanat findet Methan-Bildung statt. Insgesamt sind die katalytischen Aktivitäten für alle Reaktionen sehr klein im Vergleich zum Referenzkatalysator der BASF aus $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Diskutiert man die gemessenen Trends im Rahmen der Defektchemie der Protonenleiter, so stellt man fest, daß die beweglichen protonischen Defekte in diesen Perowskiten nicht hinreichend sind für die katalytische Aktivität bzgl. der Methanol-Dampfreformierung. Elektronische Defekte (freie Elektronen und Löcher) sind in diesen Perowskiten unter den gegebenen Versuchsbedingungen ($200 < T < 400$ °C, reduzierende Methanol-Wasserdampf-Atmosphäre) nur in geringer Konzentration vorhanden und können nicht an möglichen redox-aktiven Teilreaktionen der Methanol-Dampfreformierung teilnehmen. Daß redox-aktive Teilreaktionen wichtig sind, folgt auch aus dem experimentellen Befund, daß Barium-Stannat von allen untersuchten Perowskiten die stärkste katalytische Aktivität aufweist, welche plausibel mit der Redoxaktivität des Zinn-Kations begründet werden kann.

Um den Einfluß der Konzentration von freien Elektronen und Löcher auf die katalytische Aktivität isoliert an einem System zu untersuchen, wurde die katalytische Aktivität des gut bekannten Perowskiten Strontium-Titanat für verschiedene Dotierungen bestimmt. An undotiertem SrTiO_3 wurde im Vergleich mit den dotierten Proben eine insgesamt geringe katalytische Aktivität gemessen, die CO_2 Selektivität ist dominierend, d. h. die Methanol-Dampfreformierung wird bevorzugt. Für 10% La-dotierten SrTiO_3 (Donator-Dotierung) findet man die stärkste katalytische Aktivität unter allen SrTiO_3 -Proben, allerdings ist die CO-Selektivität dominierend, d. h. es findet hauptsächlich die Methanol-Zersetzung statt. Für die Eisen-dotierten (Akzeptor-Dotierung) SrTiO_3 -Proben findet man mit zunehmendem Eisengehalt (5, 10, 20%) eine zunehmende katalytische Aktivität, die CO_2 - und CO-Selektivität sind ungefähr gleich groß, an allen Fe-dotierten Proben findet für $T \gtrsim 350^\circ\text{C}$ Methanbildung statt. Eine mit 5% Mn Akzeptor-dotierte Probe zeigte eine geringere Methan-Selektivität und eine höhere CO_2 -Selektivität als die mit 5% Eisendotierte Probe. Es wurden die Volumenkonzentrationen der wichtigen Defekte (Sauerstoffleerstellen $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, protonische Defekte $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$, Elektronen e' und Löcher h^{\bullet}) in SrTiO_3 mit Hilfe eines defektchemischen Modells für verschiedene nicht redox-aktive Dotierungen berechnet, um die gefundenen Trends der katalytischen Aktivität zu interpretieren. Die Rechnung zeigt, daß unter Reaktionsbedingungen ($200 < T < 400^\circ\text{C}$, reduzierende Bedingungen) nur in 10% Donator-dotiertem SrTiO_3 im Vergleich zu undotiertem und Akzeptor-dotiertem SrTiO_3 eine hohe Konzentration von Elektronen vorhanden ist, die einen positiven Einfluß auf die katalytische Aktivität hat. In undotiertem und 10% Akzeptor-dotiertem SrTiO_3 ist die freie Löcher- und Elektronenkonzentration zu niedrig, um damit einen deutlichen Effekt auf die katalytische Aktivität begründen zu können. Die katalytische Aktivität von Fe-dotiertem und Mn-dotiertem SrTiO_3 kann plausibel mit der Redoxaktivität des Fe-Kations und des Mn-Kations, die Unterschiede in der Methan-Selektivität mit der Lage des Redox-Niveaus in der Bandlücke erklärt werden. Insgesamt gilt, daß eine hohe Konzentration von protonischen Defekten und Sauerstoffleerstellen für die Methanol-Dampfreformierung nicht hinreichend ist.

Um die katalytisch aktivste Komponente in dem kommerziell eingesetzten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator der BASF zu bestimmen, wurden Proben mit systematisch variiertem Zusammensetzung hergestellt und deren katalytische Aktivität bestimmt. Es wurde gefunden, daß reines Kupfer eine sehr kleine katalytische Aktivität aufweist, während Zinkoxid alleine bereits für Temperaturen $\lesssim 250^\circ\text{C}$ eine erhebliche katalytische Aktivität bei einer gleichzeitig sehr hohen CO_2 -Selektivität zeigt. Aus diesen Experimenten konnte geschlossen werden, daß Zinkoxid hauptsächlich für die hohe katalytische Aktivität des BASF-Katalysators unter den Bedingungen der Methanol-Dampfreformierung verantwortlich ist. Wechselwirkungen zwischen Kupfer und Zinkoxid sind scheinbar wichtig für die hohe katalytische Aktivität des BASF-Katalysators bei Temperaturen um 200°C . Die katalytische Aktivität von reinem Zinkoxid

ist jedoch für $T \gtrsim 300^\circ\text{C}$ höher als jene des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators.

Um die hohe Aktivität und Selektivität für die Methanol-Dampfreformierung von Zinkoxid zu studieren, wurden undotierte und Lithium-dotierte Proben untersucht. Lithium kann in Zinkoxid in geringen Konzentrationen von einigen 100 ppm pro Formeleinheit eingebaut werden. Die Lithium-Dotierung wirkt als Akzeptor-Dotierung, da Lithium zwar sowohl als Li'_{Zn} auf einen regulären Zinkplatz als auch interstizielles Li_i eingebaut wird, aber unter den Reaktionsbedingungen ist $[\text{Li}'_{\text{Zn}}] > [\text{Zn}'_{\text{Zn}}]$ und somit eine schwache, aber dennoch wirksame Akzeptordotierung vorhanden. Der Effekt der Lithium-Dotierung als Akzeptordotierung unter den Bedingungen der Methanol-Dampfreformierung wurde experimentell durch eine im Vergleich zur undotierten Probe kleinere elektrische Leitfähigkeit nachgewiesen. Leitfähigkeits-Messungen unter oxidierenden Bedingungen zeigten bei der Lithium-dotierten Probe eine höhere Aktivierungsenthalpie als die undotierte; dies deutet ebenfalls auf eine geringere Konzentration an freien Elektronen hin. Mit der Lithium-Dotierung von Zinkoxid konnte die Konzentration der freien Elektronen e' verringert und so das Fermi-Niveau nach unten verschoben werden. Es konnte ein eindeutiger Zusammenhang von Lithium-Dotierung und katalytischer Aktivität für die Methanol-Dampfreformierung aufgezeigt werden.

Dieses experimentelle Resultat konnte im Rahmen der Elektronen-Theorie der Katalyse an Halbleitern interpretiert werden. Dazu wurde ausgehend von einem Literaturergebnis für die Elementarschritte der Methanol-Dampfreformierung auf einem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator ein Modell formuliert, das als ratenbestimmenden Schritt die Dehydrierung des Methoxy-Zwischenproduktes zu Formaldehyd betrachtet. Mit Hilfe des Modells konnte gezeigt werden, wie die Elektronen zwischen der Methoxygruppe und dem Zinkoxid ausgetauscht werden können. Der ratenbestimmende Schritt für diesen Mechanismus ist die Bildung von elektrisch neutralen aber chemisch aktiven Wasserstoffradikalen an der Oberfläche, die für die Dehydrierung der Methoxy-Gruppe gebraucht wird. Dennoch sind die amphoteren Eigenschaften von Zinkoxid wesentlich für Adsorption von Methanol und Wasser jeweils durch einen Säure-Base-Mechanismus.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse werden folgende Vorschläge, für weitergehende Untersuchungen gemacht: Die katalytische Aktivität für die Methanol-Dampfreformierung von Zinkoxid sollte sich durch die Zugabe eines dreiwertigen Ions wie z. B. Aluminium verbessern lassen, da nach den Aussagen der Elektronen-Theorie der Katalyse der elektrisch neutrale, chemisch reaktive Zustand des Wasserstoff-Radikals wegen der höheren Konzentration der freien Elektronen dann stärker besetzt wäre. Die hohe CO₂-Selektivität bliebe dabei unverändert. Außerdem könnte Zinkoxid als katalytisch aktives Anodenmaterial in einer Direktmethanol-Brennstoffzelle eingesetzt werden, da es zudem wegen seiner guten elektronischen Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen für den Transport der Elektronen in der Anode sorgen könnte. Aufgrund der angenommenen Betriebstemperatur von mindestens 400 °C ist die hoch bleibende

CO₂-Selektivität von Zinkoxid ebenfalls eine notwendige Voraussetzung, um eine hohe Effizienz in der Umwandlung der chemischen Energie des Methanols in elektrische Energie zu erzielen.

A Ergänzungen

A.1 Berechnung von Ausbeuten im thermodynamischen Gleichgewicht

A.1.1 Methanol-Dampfreformierung

Für die Berechnung der Ausbeute bzw. der Gleichgewichtslage bei gegebenem Wasser-Methanol-Verhältnis kann man von zwei der drei Reaktions-Gleichungen ausgehen. Die Methanol-Dampfreformierung ist vollständig beschrieben mit der Reformierreaktion und dem Wassergas-Gleichgewicht (die Methanolzersetzung ergibt sich durch Subtraktion):



In den Reaktionen erscheinen fünf unbekannte Molenbrüche : x_{H_2} , x_{CO_2} , x_{CO} , $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ und $x_{\text{H}_2\text{O}}$. Für diese fünf Molenbrüche gelten fünf Gleichungen: dies sind zum einen die beiden zugehörigen Massenwirkungsgesetze¹:

$$\frac{(x_{\text{H}_2})^3 \cdot x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{CH}_3\text{OH}}} = K_R \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{x_{\text{H}_2} \cdot x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{CO}}} = K_W \quad (\text{A.2})$$

Zum anderen gelten drei Bilanzgleichungen, die zweckmäßig über Teilchenzahlen n_i ($i \in \{\text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}\}$) formuliert werden, wobei definitiungemäß der Zusammenhang

$$x_i := \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} \quad \text{mit} \quad n_{\text{ges}} = \sum_i n_i \quad (\text{A.3})$$

besteht; n_i^0 die „vorgelegte“ Molzahl. Es gelten:

Kohlenstoff-Bilanz (C):

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} \quad (\text{A.4})$$

¹Es wird angenommen, daß die Aktivitätskoeffizienten = 1 gesetzt werden können und somit die Molenbrüche x_i mit den Aktivitäten a_i identisch sind.

Sauerstoff-Bilanz (O):

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} \quad (\text{A.5})$$

Wasserstoff-Bilanz (H₂):

$$2n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 2n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} \quad (\text{A.6})$$

Aus (A.5) - 2·(A.4) folgt:

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - n_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (\text{A.7})$$

Schließlich folgt für n_{CO_2} , n_{H_2} und n_{ges} :

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{A.8})$$

$$n_{\text{H}_2} = 2(n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - n_{\text{CH}_3\text{OH}}) + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{A.9})$$

$$n_{\text{ges}} = 3n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - 2n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (\text{A.10})$$

Berücksichtigt man Definition (A.3) und setzt in (A.1) und (A.2) ein, so erhält man zwei Gleichungen, die nur noch Funktionen der Variablen $n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ und $n_{\text{H}_2\text{O}}$ und der konstanten Parameter $n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$ und $n_{\text{H}_2\text{O}}^0$ sind.

$$n_{\text{CO}_2} \cdot (n_{\text{H}_2})^3 = n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_R \cdot (3n_{\text{CH}_3\text{OH}} - 2n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^0)^2 \quad (\text{A.1}')$$

$$\begin{aligned} & \left(2(n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - n_{\text{CH}_3\text{OH}}) + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}} \right) \cdot (n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}}) \\ & = K_W \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - n_{\text{CH}_3\text{OH}}) \end{aligned} \quad (\text{A.2}')$$

Die K_R - bzw. K_W -Werte wurden mit den Freien Standard-Reaktionsenthalpien ΔG_R° und ΔG_W° qua $K_R = \exp(-\Delta G_R^\circ(T)/k_B T)$ berechnet. ΔG_R° und ΔG_W° wurden aus den Freien Elementbildungs-Enthalpien ΔG_F° berechnet, die dem Tafelwerk [21] entnommen wurden. Die thermodynamischen Daten sind in diesem Tafelwerk in 100K-Schritten tabelliert, für andere als die tabellierten Temperaturen wurden die thermodynamischen Daten durch lineare Interpolation hinreichend genau bestimmt. Die Temperatur wurde als freier Parameter variiert. Die Gleichungen (A.1') und (A.2') können mit Hilfe des Algebraprogrammes Maple[®] analytisch gelöst werden. Für jede Temperatur wurde die Lösung neu berechnet. Die analytische Lösungsmenge des Gleichungssystems aus (A.1') und (A.2') enthält Lösungen, die unphysikalisch sind. Um die physikalisch richtige Lösung zu finden, wurde durch einen Suchalgorithmus die einzige nicht-komplexe Lösung ausgewählt, die nur positive Molzahlen enthält. Aus den Molzahlen konnten anschließend mit Hilfe der Gesamtmolzahl (A.10) und der Definition (A.3) die Molenbrüche berechnet werden. Als weitere Parameter wurde das Methanol-Wasser-Verhältnis variiert und die Gleichungen (A.1') und (A.2') für $a = 1.0, 1.5$ und 2.0 gelöst. Die graphische Darstellung

der Ergebnisse sind auf Seite 37 des Grundlagenkapitels 1 zu finden.

A.1.2 Ausbeutenberechnung der Methanol-Dampfreformierung mit Methan als Reaktionsprodukt

In Abschnitt 1.2.1 wurde das Ergebnis der Berechnung der thermodynamischen Ausbeute diskutiert, wenn zusätzlich zu den Reaktionsprodukten Wasserstoff, CO und CO₂ auch die Bildung von Methan berücksichtigt wird. Nimmt man das Methan als weiteres Reaktionsprodukt hinzu, so muß für die Methan-Bildung nach Gleichung (1.16)



die eine linear unabhängige Reaktionsgleichung zu den beiden Reaktionsgleichungen (1.15 c) und (1.15 b) darstellt, als weitere Gleichung das zugehörige Massenwirkungsgesetz

$$\frac{x_{\text{CH}_4} \cdot x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot x_{\text{CO}}} = K_M \quad (A.11)$$

verwendet werden, um das Gleichungssystem zu vervollständigen. Die Gleichung (A.11) hat mit Molzahlen n_i und mit Molenbrüchen x_i geschrieben die gleiche Form, da in Zähler und Nenner die gleiche Zahl an Teilchen steht. Aus der Gleichung (1.16) und den Bilanzen für

Kohlenstoff (C)

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} \quad (A.12)$$

Sauerstoff (O)

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} \quad (A.13)$$

und Wasserstoff (H₂)

$$2n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 2n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} + 2n_{\text{CH}_4} \quad (A.14)$$

können Ausdrücke für die Produkte H₂, CO, CO₂ und CH₄ berechnet werden, die nur von den Anfangsmolenzahlen $n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$ und $n_{\text{H}_2\text{O}}^0$ und den Molzahlen $n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ und $n_{\text{H}_2\text{O}}$ der Edukte abhängen. Man findet

$$n_{\text{H}_2} = \frac{2(n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{CH}_3\text{OH}} - n_{\text{H}_2\text{O}})}{\mp \sqrt{(n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}})^2 + 4K_M n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (A.15)$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\mp \sqrt{(n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}})^2 + 4K_M n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (A.16)$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{1}{2}(n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}})^2 + 4K_M n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{A.17})$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{1}{2}(n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O}}^0) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}})^2 + 4K_M n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}} . \quad (\text{A.18})$$

Die Diskriminante ist stets positiv, so daß die Lösungen reell sind. Dennoch liefert nur die Lösung für das obere Vorzeichen vor den Wurzeln physikalisch sinnvolle Ergebnisse. Mit Hilfe der Gleichungen (A.15) bis (A.18) können die Massenwirkungsgesetze der Methanolreformierung (A.1) und der Wassergasreaktion (A.2) analog zu Abschnitt A.1.1 so umgeschrieben werden, daß sie nur Funktionen von $n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ und $n_{\text{H}_2\text{O}}$ sind. Dazu benötigt man noch die Gesamtteilchenzahl, die durch

$$\begin{aligned} n_{\text{ges}} &= n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} \\ &= 3n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 + 2n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2n_{\text{CH}_3\text{OH}} - n_{\text{H}_2\text{O}} \\ &\quad - \sqrt{(n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}})^2 + 4K_M n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

gegeben ist. Setzt (A.15) bis (A.18) und (A.19) unter Berücksichtigung des Zusammenhanges von Molenbruch n_i und Molzahl x_i (A.3) in die Massenwirkungsgesetze (A.1) und (1.15 b) ein, findet man:

$$\begin{aligned} &\left(2(n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{CH}_3\text{OH}} - n_{\text{H}_2\text{O}}) - \sqrt{\dots}\right)^3 \cdot \\ &\frac{1}{2}\left(n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - n_{\text{CH}_3\text{OH}} + \sqrt{\dots}\right) = K_R \cdot n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \\ &\quad \left(3n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 + 2n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{CH}_3\text{OH}} - n_{\text{H}_2\text{O}} - \sqrt{\dots}\right)^2 \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} &\left(2(n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{CH}_3\text{OH}} - n_{\text{H}_2\text{O}}) - \sqrt{\dots}\right) \cdot \\ &\frac{1}{2}\left(n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}} + \sqrt{\dots}\right) \\ &= K_W n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \left(n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - n_{\text{CH}_3\text{OH}} - \sqrt{\dots}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Dabei ist $\sqrt{\dots} := \sqrt{(n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}})^2 + 4K_M n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}$. Die beiden Gleichungen (A.20) und (A.21) können in Maple[®] analytisch gelöst werden. Dazu wurden die Massenwirkungskonstanten K_R , K_W und K_M für die jeweilige Temperatur analog zu Abschnitt A.1.1 über den Zusammenhang $K_R = \exp(-\Delta G_R(T)/k_B T)$ aus den Freien Reaktionsenthalpien berechnet. Die Temperatur wurde als freier Parameter variiert und die Lösungen der obigen Gleichungen (A.20) und (A.21) für jede Temperatur neu bestimmt. Aus der Lö-

sungsmenge wurde die einzige Lösung über einen Suchalgorithmus ausgewählt, die nicht-komplex, positive und darüber hinaus auch noch sinnvolle Werte hatte, d. h. daß

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} \leq n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 \quad \text{und} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} \leq n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{1}{2}n_{\text{CH}_2\text{OH}}^0 \quad (\text{A.22})$$

gelten mußte. Die zweite Bedingung in (A.22) hat diese Form, da im Falle der Methanbildung nach Gleichung (1.16) mehr Wasser als die vorgelegte Zahl $n_{\text{H}_2\text{O}}^0$ über die Wassergasreaktion (1.15 b) von rechts nach links entstehen kann. Aufgrund der stöchiometrischen Koeffizienten kann im Extremfall das Methanol je zur Hälfte zu Methan und CO_2 reagieren, so daß wiederum über die Wassergasreaktion maximal dann die gleiche Molzahl an Wasser entstehen kann. In Formeln ausgedrückt beträgt die maximal mögliche Wassermolzahl demnach: $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2}n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$. Die Lösungen der Gleichungen (A.20) und (A.21) wurden für eine vorgelegtes 1:1-Gemisch von Methanol und Wasser ($a = 1$) und über die Gleichungen (A.15) bis (A.18) die Molzahlen für H_2 , CO , CO_2 und CH_4 berechnet. Über die Gesamt molzahl (A.19) und die Definition (A.3) wurden die Molenbrüche für alle Reaktanden bestimmt. Die graphische Darstellung ist auf Seite 37 zu finden.

A.1.3 Methan-Dampfreformierung

In Abschnitt 3.2 des Kapitels über die elektrochemischen Messungen an Bariumzirkonat wurden die thermodynamischen Gleichgewichtslagen für die Methan-Dampfreformierung (im folgenden mit dem Index MR bezeichnet) bis zum CO_2 diskutiert, die mit den folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben wird:



Wie in den beiden vorausgegangenen Abschnitten liegt mit den Massenwirkungsgesetzen zu den beiden Reaktionsgleichungen für die Methanreformierung (3.18) und die Wassergasreaktion (1.15 b) und den Bilanzgleichungen für den Kohlenstoff, den Wasserstoff und den Sauerstoff ein vollständiges Gleichungssystem mit fünf Gleichungen und fünf Variablen vor. Das Massenwirkungsgesetz für die Methanreformierung lautet

$$\frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2}^3}{x_{\text{CH}_4} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}} = K_{MR} \quad (\text{A.23})$$

und das Massenwirkungsgesetz für die Wassergasreaktion ist durch Gleichung (A.2) gegeben. Die Bilanzgleichungen haben die Form:

Kohlenstoff-Bilanz (C):

$$n_{\text{CH}_4}^0 = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} \quad (\text{A.24})$$

Sauerstoff-Bilanz (O):

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} \quad (\text{A.25})$$

Wasserstoff-Bilanz (H₂):

$$2n_{\text{CH}_4}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 2n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{H}_2} \quad (\text{A.26})$$

Aus den Bilanzen (A.24), (A.25) und (A.26) und den Massenwirkungsgesetzen (A.23) und (A.2) können Ausdrücke für H₂, CO und CO₂ abgeleitet werden, die nur von den Molzahlen n_{CH_4} und $n_{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. deren vorgelegten Anfangsmolzahlen $n_{\text{CH}_4}^0$ und $n_{\text{H}_2\text{O}}^0$ abhängen. Man findet:

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CH}_4} - n_{\text{CH}_4}^0 \quad (\text{A.27})$$

$$n_{\text{H}_2} = 2(n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4}) + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{A.28})$$

$$n_{\text{CO}} = 2(n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4}) + n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O}}^0. \quad (\text{A.29})$$

Die Gesamtmolzahl $n_{\text{ges}} = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2}$ ist gegeben durch

$$n_{\text{ges}} = 3n_{\text{CH}_4}^0 - 2n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}^0. \quad (\text{A.30})$$

Setzt man die Ausdrücke (A.27), (A.28) und (A.29) in die Massenwirkungsgesetze (A.23) und (A.2) unter der Berücksichtigung der Definition (A.3) ein, erhält man die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} & ((2(n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4}) + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}})^3 \cdot (2(n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4}) + n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O}}^0)) \\ & = K_{MR} \cdot n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 3n_{\text{CH}_4}^0 - 2n_{\text{CH}_4})^2 \end{aligned} \quad (\text{A.23}')$$

$$\begin{aligned} & ((2(n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4}) + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CH}_4} - n_{\text{CH}_4}^0)) \\ & = K_W \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (2(n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4}) + n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O}}^0) \end{aligned} \quad (\text{A.2}')$$

Aus diesen beiden Gleichungen können für ein vorgelegtes Eduktverhältnis $\xi := n_{\text{H}_2\text{O}}^0/n_{\text{CH}_4}^0$ die unbekanntenen Gleichgewichtsmolzahlen $n_{\text{H}_2\text{O}}$ und $n_{\text{CH}_4}^0$ analytisch berechnet werden. Mit Hilfe des Algebraprogrammes Maple[®] wurden diese Gleichgewichtsmolzahlen $n_{\text{H}_2\text{O}}$ und n_{CH_4} bestimmt und über die Gleichungen (A.27), (A.29) und (A.28) die Ausbeuten als Molzahlen für n_{CO_2} , n_{CO} und n_{H_2} berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.8 auf Seite 96 graphisch dargestellt.

A.2 Berechnung der Defektkonzentrationen in Zinkoxid

In Abschnitt 1.2.4 wurde die Defektchemie in ZnO anhand von Literaturergebnissen behandelt. Es wurde ein Defektmodell mit Zn_i^\times als positiver Majoritätsladungsträger einschließlich der zugehörigen defektchemischen Reaktionen vorgestellt. Die aus diesem Defektmodell resultierenden Defektkonzentrationen für nominell undotiertes Zinkoxid wurden in Abb. 1.6 auf Seite 48 in einem *Brouwer*-Diagramm graphisch verdeutlicht. In Abschnitt 1.2.5 wurde die Defektchemie in Lithium-dotiertem Zinkoxid diskutiert. Die relevanten Defektreaktionen wurden angegeben und in Abb. 1.7 auf Seite 50 die aus diesem Defektmodell resultierenden Defekt-Konzentrationen dargestellt. Die Details der Rechnungen einschließlich der eingesetzten (Massenwirkungs)-Konstanten sind im folgenden dargestellt.

Anschließend wird die Defektchemie von nominell undotiertem und Lithium-dotiertem Zinkoxid in Abschnitt A.2.3 bei eingefrorenem Sauerstoff-Austauschgleichgewicht besprochen, deren Resultate in 4.4.1.1 zur Interpretation der gemessenen Leitfähigkeiten von nominell undotiertem und Lithium-dotiertem Zinkoxid herangezogen werden.

A.2.1 Nominell undotiertes Zinkoxid

Es wurden die folgenden Defektgleichgewichte betrachtet. Unter den Reaktionsgleichungen findet man jeweils das zugehörige Massenwirkungsgesetz und die Massenwirkungskonstante. Die Bezeichnungen und Indices entsprechen jenen von Han *et al.* in [54], die im wesentlichen auf der Veröffentlichung [50] von Sukkar und Tuller basieren.

Frenkel-Gleichgewicht:



$$K_F^\star = [\text{Zn}_i^\times] [\text{V}'_{\text{Zn}}] = K_F \frac{K_2 K_5}{K_i} \quad (A.31)$$

$$K_F^\star = 4.485 \cdot 10^{44} \exp\left(-\frac{(5.065 + 3.70 \cdot 10^{-4}) \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^{-6}$$

Ionisierung von Zn_i^\times :



$$K_2 = \frac{[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}] n}{[\text{Zn}_i^\times]} = 2 N_C \exp\left(\frac{-0.207 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^{-3} \quad (A.32)$$

Ionisierung von V'_{Zn} :



$$K_6 = \frac{[\text{V}''_{\text{Zn}}] p}{[\text{V}'_{\text{Zn}}]} = 2 N_V \exp\left(\frac{-2.892 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^{-3} \quad (A.33)$$

Sauerstoff-Austausch:



$$K_R^* = [\text{Zn}_i^{\cdot}] p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} n^2 = K_R K_1 K_2 \quad (A.34)$$

$$K_R^* = N_C^2 1.56 \cdot 10^{29} \exp\left(\frac{-5.829 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^{-9}$$

Band-Band-Gleichgewicht:



$$K_i = n p = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right). \quad (A.35)$$

Um die Konstanten der Massenwirkungsgesetze (A.31) und (A.34) zu bestimmen, wurden die Massenwirkungskonstanten folgender Reaktionen eingesetzt:

Reduktion von Zinkoxid:



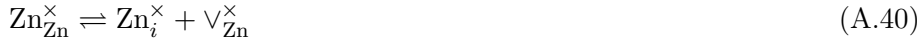
$$K_R = [\text{Zn}_i^{\times}] p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} = 1.56 \cdot 10^{29} \exp\left(\frac{-5.57 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (A.37)$$

Oxidation von Zinkoxid:



$$K_O = [\text{V}_{\text{Zn}}^{\times}] p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} = 1.15 \cdot 10^{16} \exp\left(\frac{-1.86 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (A.39)$$

Frenkel-Gleichgewicht (mit ungeladenen Defekten):



$$K_F = [\text{Zn}_i^{\times}] [\text{V}_{\text{Zn}}^{\times}] = 1.8 \cdot 10^{45} \exp\left(\frac{-7.43 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^{-6} \quad (A.41)$$

Ionisierungs-Gleichgewicht einfach ionisierter Zink-Interstitials:



$$K_1 = \frac{[\text{Zn}_i^{\cdot}] n}{[\text{Zn}_i^{\times}]} = \frac{1}{2} N_C \exp\left(\frac{-0.052 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^{-3} \quad (A.43)$$

Ionisierungs-Gleichgewicht einfach ionisierter Zink-Leerstellen:



$$K_5 = \frac{[\text{V}'_{\text{Zn}}] p}{[\text{V}_{\text{Zn}}^{\times}]} = \frac{1}{2} N_C \exp\left(\frac{-0.207 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^{-3}. \quad (A.45)$$

Die Reduktion (A.37) und Oxidation (A.38) beschreiben die Bildung von Zink-Interstitials bzw. Zink-Leerstellen durch den Austausch von Sauerstoff aus dem Kristallgitter mit der umgebenden Atmosphäre. Die beiden Gleichungen sind nicht unabhängig voneinander, und es gilt z. B. $K_F = K_O K_R$, so daß es genügt, eine der beiden Reaktionen zu betrachten. Die Konstanten der Massenwir-

kungsgesetze (A.31) und (A.34) wurden mit Hilfe der Massenwirkungsgesetze (A.32), (A.35) und (A.45) bzw. (A.32), (A.37) und (A.43) umgerechnet.

In den Massenwirkungsgesetzen bedeuten die Konstanten:

Effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes:

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} = 7.155 \cdot 10^{14} T^{\frac{3}{2}} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{A.46})$$

Effektive Zustandsdichte des Valenzbandes:

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} = 2.244 \cdot 10^{15} T^{\frac{3}{2}} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{A.47})$$

Effektive Masse der Elektronen:

$$m_{e'}^* = 0.28 m_{e^-} \quad (\text{A.48})$$

Effektive Masse der Löcher:

$$m_h^* = 0.60 m_{e^-} \quad (\text{A.49})$$

mit $m_{e^-} = 9.10938 \cdot 10^{-31}$ kg als Ruhemasse des Elektrons

Bandlücke von Zinkoxid:

$$E_g = E_g(T = 0) - \beta_g T = (3.45 - 3.7 \cdot 10^{-4} T) \text{ eV} . \quad (\text{A.50})$$

Die Faktoren 2 und $\frac{1}{2}$ vor N_C bzw. N_V in den Massenwirkungsgesetzen (A.32), (A.33) (A.43) und (A.45) sind Entartungsfaktoren, mit denen das Pauli-Prinzip berücksichtigt wird.

Die fünf Massenwirkungsgesetze (A.31), (A.32), (A.33), (A.34) und (A.35) enthalten sechs unabhängige Konzentrationen n , p , $[\text{Zn}_i^{\cdot}]$, $[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}]$, $[\text{V}'_{\text{Zn}}]$ und $[\text{V}''_{\text{Zn}}]$ als Variablen. Für die Konzentrationen dieser Defekte muß außerdem die Elektroneutralitätsbedingung

$$n + [\text{V}'_{\text{Zn}}] + 2 [\text{V}''_{\text{Zn}}] = p + [\text{Zn}_i^{\cdot}] + 2 [\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}] \quad (1.24)$$

erfüllt sein. Gl. (1.24) ergänzt das Gleichungssystem der fünf Massenwirkungsgesetze (A.31) bis (A.35) zu einem eindeutig bestimmten nichtlinearen Gleichungssystem. Dieses Gleichungssystem kann analytisch in Maple[®] für numerisch vorgegebene Koeffizienten gelöst werden. Die analytische Lösungsmenge des Gleichungssystems der sechs Gl. (A.31) bis (1.24) enthält Lösungen, die unphysikalisch sind. Um die physikalisch richtige Lösung zu finden, wurde durch einen Suchalgorithmus die einzige nicht-komplexe Lösung ausgewählt, die nur positive Konzentrationen enthielt. Das Gleichungssystem wurde für Sauerstoff-Partialdrücke p_{O_2} von 10^{-20} Pa bis 10^5 Pa für jede Zehner-Potenz neu gelöst; die Berechnung wurde für $T = 600$ °C vorgenommen. Die Ergebnisse wurde als Brouwer-Diagramm in Abb. 1.6 dargestellt.

In dieser Abbildung sind die Steigungen der Konzentrationen im doppelt-logarithmischen Diagramm eingezeichnet; die Steigungen sind die Exponenten

der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit. Das nichtlineare Gleichungssysteme kann näherungsweise mit einer vereinfachten Elektroneutralitätsbedingung gelöst werden. Unter diesen Temperatur- und Partialdruckbedingungen sind die Majoritätsladungsträger die Elektronen e^- und die doppelt-ionisierten Zink-Interstitials $Zn_i^{..}$. In der Elektroneutralitätsbedingung (1.24) können demnach alle anderen Defekte außer den beiden oben genannten vernachlässigt werden und man erhält als Brouwer-Näherung

$$n = 2 [Zn_i^{..}] . \quad (A.51)$$

Setzt man diese Brouwer-Näherung (A.51) in Gl. (A.34) ein und substituiert das Ergebnis für n und $[Zn_i^{..}]$ in die anderen vier Gl. (A.31), (A.32), (A.33) und (A.35), findet man sukzessive für die Konzentrationen der sechs Defekte:

$$n = 2^{\frac{1}{3}} (K_1 K_2 K_R)^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (A.52)$$

$$p = 2^{-\frac{1}{3}} K_i (K_1 K_2 K_R)^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (A.53)$$

$$[Zn_i^{..}] = 2^{-\frac{2}{3}} (K_1 K_2 K_R)^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (A.54)$$

$$[Zn_i^{\cdot}] = 2^{-\frac{1}{3}} (K_1 K_R)^{\frac{2}{3}} K_2^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{3}} \quad (A.55)$$

$$[V''_{Zn}] = 2^{\frac{2}{3}} K_O (K_R K_1 K_2)^{\frac{2}{3}} K_5 K_6 K_i^{-2} p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (A.56)$$

$$[V'_{Zn}] = 2^{\frac{1}{3}} K_O (K_R K_1 K_2)^{\frac{1}{3}} K_5 K_i^{-1} p_{O_2}^{\frac{1}{3}} . \quad (A.57)$$

Allgemein gilt für die Steigungen im Brouwer-Diagramm, daß im Bereich der Gültigkeit einer Brouwer-Näherung die Steigung der Konzentration als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} gegeben ist durch

$$\left(\frac{\partial \ln c_k}{\partial \ln p_{O_2}} \right)_T = N_k . \quad (1.25)$$

c_k steht dabei für eine Konzentration des Defektes k . Wertet man den logarithmischen Differentialquotienten (1.25) für die Konzentrationen (A.52) bis (1.21) aus, findet man die folgenden Exponenten für die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Konzentration der sechs Defekte $Zn_i^{..}$, Zn_i^{\cdot} , e' , h' , V'_{Zn} und V''_{Zn} :

$$\begin{aligned} N_{e'} &= -\frac{1}{6} & N_{Zn_i^{..}} &= -\frac{1}{6} & N_{Zn_i^{\cdot}} &= -\frac{1}{3} \\ N_{h'} &= \frac{1}{4} & N_{V''_{Zn}} &= \frac{1}{6} & N_{V'_{Zn}} &= \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (A.58)$$

Diese Exponenten entsprechen jenen, die in Abb. 1.6 aufgrund des exakt gelösten Modells gefunden wurden.

A.2.2 Lithium-dotiertes Zinkoxid

Zusätzlich zu den im vorherigen Abschnitt angegebenen Massenwirkungsgesetzen (A.31), (A.32), (A.33), (A.34) und (A.35) müssen im Fall der Lithium-Dotierung zwei weitere Defekte berücksichtigt werden: Lithium im Zwischen-gitter (Li_i^\cdot) und Lithium auf einem regulären Zinkplatz (Li'_{Zn}). Zwischen diesen beiden Defekten existiert ein Platzwechselgleichgewicht



Die Massenwirkungskonstante für das Gleichgewicht (1.26) wurde von Lander [64] für 600 und 500 °C gemessen. Aus diesen beiden Datenpunkten wurde durch Extrapolation eine Aktivierungsenthalpie und ein Vorfaktor bestimmt:

$$K_{\text{Li}} = \frac{[\text{Li}'_{\text{Zn}}][\text{Zn}_i^\cdot]}{[\text{Li}_i^\cdot]n} = 10100 \exp\left(-\frac{1.1 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (A.59)$$

Für die Konzentrationen der Defekte Li'_{Zn} und Li_i^\cdot gilt außerdem die Erhaltungsgleichung des Lithium-Gehalts $[\text{Li}]_0$:

$$[\text{Li}'_{\text{Zn}}] + [\text{Li}_i^\cdot] = [\text{Li}]_0 \quad (1.27)$$

Zusammen mit der um die Lithium-Defekte ergänzten Elektroneutralitätsbedingung

$$n + [V'_{\text{Zn}}] + 2[V''_{\text{Zn}}] + [\text{Li}'_{\text{Zn}}] = p + [\text{Zn}_i^\cdot] + 2[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}] + [\text{Li}_i^\cdot] \quad (1.28)$$

liegt somit ein nichtlineares Gleichungssystem von acht Gleichungen mit acht unabhängigen Konzentrationen vor, das ebenfalls in Maple[®] mit numerisch gegebenen Koeffizienten analytisch gelöst werden kann. Aus der Lösungsmenge wurde mit dem gleichen Suchalgorithmus die physikalisch sinnvolle Lösung mit positiven, reellen Konzentrationen bestimmt. Das Modell wurde für 600 °C gelöst und das Ergebnis ist als Brouwer-Diagramm in Abb. 1.7 graphisch dargestellt.

Im Falle von Lithium-dotiertem Zinkoxid gilt unter den hier betrachteten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruck-Bedingungen die folgende Näherung für die Elektroneutralitätsbedingung (1.28)

$$[\text{Li}'_{\text{Zn}}] \simeq 2[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}] + [\text{Li}_i^\cdot] . \quad (A.60)$$

Mit dieser vereinfachten Elektroneutralitätsbedingung (A.60) können zusammen mit den anderen Gleichungen (A.31), (A.32), (A.33), (A.34), (A.35) und (1.27) die Konzentrationen näherungsweise berechnet werden. Mit den Gl. (1.27) und (A.60) findet man einen Zusammenhang für $[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}]$, der in das Ionisierungs-Gleichgewicht (A.32) eingesetzt,

$$[\text{Zn}_i^\cdot] = [\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}] n K_2^{-1} = ([\text{Li}'_{\text{Zn}}] - \frac{1}{2}[\text{Li}]_0) n K_2^{-1} \quad (A.61)$$

ergibt. Substituiert man dieses Resultat (A.61) in das Lithium-Platzwechsellgleichgewicht (A.59) und berücksichtigt (1.27), findet man:

$$[\text{Li}'_{\text{Zn}}](\text{Li}'_{\text{Zn}} - \frac{1}{2}[\text{Li}]_0) = K_2 K_{\text{Li}}([\text{Li}]_0 - [\text{Li}'_{\text{Zn}}]) \quad (\text{A.62})$$

Die Lösung dieser Gleichung (A.62) lautet:

$$[\text{Li}'_{\text{Zn}}] = \frac{1}{4}[\text{Li}]_0 - K_{\text{Li}} K_2 \pm \frac{1}{4} \sqrt{[\text{Li}]_0^2 + 12K_{\text{Li}}K_2[\text{Li}]_0 + 4K_{\text{Li}}^2K_2^2} \quad (\text{A.63})$$

Nur das positive Vorzeichen der Wurzel liefert physikalisch sinnvolle Ergebnisse, die im folgenden mit $\sqrt{\dots}$ abgekürzt werden soll. Durch sukzessives Einsetzen von (A.63) findet man:

$$[\text{Li}'_{\text{Zn}}] = \frac{1}{4}[\text{Li}]_0 - \frac{1}{2}K_{\text{Li}}K_2 + \frac{1}{4}\sqrt{\dots} \quad (\text{A.64})$$

$$[\text{Li}_i] = \frac{3}{4}[\text{Li}]_0 + \frac{1}{2}K_{\text{Li}}K_2 - \frac{1}{4}\sqrt{\dots} \quad (\text{A.65})$$

$$[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}] = -\frac{1}{4}[\text{Li}]_0 - \frac{1}{2}K_{\text{Li}}K_2 + \frac{1}{4}\sqrt{\dots} \quad (\text{A.66})$$

$$n = (K_R K_1 K_2)^{\frac{1}{2}} p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} \left(-\frac{1}{4}[\text{Li}]_0 - \frac{1}{2}K_{\text{Li}}K_2 + \frac{1}{4}\sqrt{\dots} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{A.67})$$

$$p = K_i (K_R K_1 K_2)^{-\frac{1}{2}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \left(-\frac{1}{4}[\text{Li}]_0 - \frac{1}{2}K_{\text{Li}}K_2 + \frac{1}{4}\sqrt{\dots} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.68})$$

$$[\text{Zn}_i] = (K_R K_1)^{\frac{1}{2}} K_2^{-\frac{1}{2}} p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} \left(-\frac{1}{4}[\text{Li}]_0 - \frac{1}{2}K_{\text{Li}}K_2 + \frac{1}{4}\sqrt{\dots} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.69})$$

$$[\text{V}'_{\text{Zn}}] = K_F K_R^{-\frac{1}{2}} (K_1 K_2)^{\frac{1}{2}} K_5 K_i^{-1} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \left(-\frac{1}{4}[\text{Li}]_0 - \frac{1}{2}K_{\text{Li}}K_2 + \frac{1}{4}\sqrt{\dots} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{A.70})$$

$$[\text{V}''_{\text{Zn}}] = K_F K_1 K_2 K_5 K_6 K_i^{-2} \left(-\frac{1}{4}[\text{Li}]_0 - \frac{1}{2}K_{\text{Li}}K_2 + \frac{1}{4}\sqrt{\dots} \right)^{-1} \quad (\text{A.71})$$

Wertet man den logarithmischen Differentialquotienten (1.25) aus, findet man die folgenden Exponenten für die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Konzentration der acht Defekte Li'_{Zn} , Li_i^{\cdot} , $\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}$, Zn_i^{\cdot} , e' , h^{\cdot} , V'_{Zn} und V''_{Zn} :

$$\begin{aligned} N_{\text{Li}'_{\text{Zn}}} &= 0 & N_{\text{Li}_i^{\cdot}} &= 0 \\ N_{e'} &= -\frac{1}{4} & N_{h^{\cdot}} &= \frac{1}{4} \\ N_{\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}} &= 0 & N_{\text{V}''_{\text{Zn}}} &= 0 \\ N_{\text{Zn}_i^{\cdot}} &= -\frac{1}{4} & N_{\text{V}'_{\text{Zn}}} &= \frac{1}{4} \end{aligned} \quad (\text{A.72})$$

Diese Exponenten entsprechen jenen, die in Abb. 1.7 aufgrund des exakt gelösten Modells gefunden wurden.

A.2.3 Defektchemie von undotiertem und Lithium-dotiertem Zinkoxid mit eingefrorenem Sauerstoff-Austauschgleichgewicht

In Abschnitt 4.4.1.1 wurde ein Defektmodell für undotiertes und Lithium-dotiertes Zinkoxid mit eingefrorenem Sauerstoff-Austauschgleichgewicht diskutiert. Es wurde angenommen, daß bei 600 °C das Sauerstoff-Austauschgleichgewicht (1.22) noch eingestellt ist; bei 300 °C ist der Sauerstoff-Einbau aufgrund der kinetischen Hemmungen so langsam, daß in endlicher (Meß-)Zeit der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird, dieses Gleichgewicht somit als „eingefroren“ betrachtet werden muß. Um diese Tatsache in einem Modell zu berücksichtigen, müssen die für das Modell im thermodynamischen Gleichgewicht benutzten Gleichungen modifiziert werden.

Für das undotierte Zinkoxid im thermodynamischen Gleichgewicht wurden die Massenwirkungsgesetze (A.31), (A.32), (A.33), (A.34) und (A.35) sowie die Elektroneutralitätsbedingung (1.24) zur Berechnung der Defekt-Konzentrationen verwendet. Bei einer Äquilibrier-Temperatur T_E wird angenommen, daß alle Gleichgewichte eingestellt sind. Macht man nun einen Temperatursprung, der bei langsamer Kinetik nicht sehr schnell sein muß, auf eine tiefere Temperatur T , dann ist das Sauerstoff-Austauschgleichgewicht eingefroren und es finden bei konstanter Sauerstoff-Stöchiometrie lediglich Umladungen der anderen Defekte statt. Um diese Situation zu modellieren, benötigt man den Sauerstoffunterschuß in Zinkoxid bei der Äquilibrier-Temperatur T_E . Dieser Unterschuß an O^{2-} -Anionen C_O wird durch die anderen Defekte kompensiert. Für den Fall der undotierten Probe lautet die Stöchiometrie-Bedingung:

$$C_O^E = [Zn_i^\times] + [Zn_i^\cdot] + [Zn_i^{\cdot\cdot}] - [V_{Zn}^\times] - [V_{Zn}^\cdot] - [V_{Zn}^{\cdot\cdot}] \quad (A.73)$$

C_O tritt an die Stelle des Massenwirkungsgesetzes für den Sauerstoff-Ausbau (A.34). Da in C_O jetzt auch die Konzentrationen der neutralen Defekte Zn_i^\times und V_{Zn}^\times enthalten sind, steigt die Zahl der Variablen von sechs auf acht an. Damit das Gleichungssystem wieder eindeutig bestimmt ist, müssen die Ionisierungs-Gleichgewichte für Zn_i^\times (Gl. (A.43)) und V_{Zn}^\times (Gl. (A.45)) hinzugekommen werden.

Das nichtlineare Gleichungssystem der acht Gl. (A.31), (A.32), (A.33), (A.35), (1.24), (A.43), (A.45) und (A.73) kann in Maple[®] mit numerisch gegebenen Koeffizienten analytisch gelöst werden. Dazu wurde zunächst für eine Äquilibrier-Temperatur $T_E = 600$ °C und einem gegebenen Sauerstoff-Partialdruck p_{O_2} über das Gleichungssystem für Zinkoxid im thermodynamischen Gleichgewicht die Konzentrationen $[Zn_i^{\cdot\cdot}]_E$, $[Zn_i^\cdot]_E$, $[e^\cdot]_E$, $[h^\cdot]_E$, $[V_{Zn}^\cdot]_E$ und $[V_{Zn}^{\cdot\cdot}]_E$ analog zu Abschnitt A.2.1 berechnet (der Index E bedeutet, daß dies die Konzentrationen für T_E sind). Über Gl. (A.43) und (A.45) sind dann $[Zn_i^\times]_E$ bzw. $[V_{Zn}^\times]_E$ gegeben. Mit diesen acht Konzentrationen ist dann die Konstante C_O^E in Gl. (A.73) festgelegt. Mit C_O^E konnte dann das Gleichungssystem aus den acht Gl.

(A.31), (A.32), (A.33), (A.35), (1.24), (A.43), (A.45) und (A.73) in den acht Variablen ($[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}]$, $[\text{Zn}_i^{\cdot}]$, $[e']$, $[h^{\cdot}]$, $[\text{V}'_{\text{Zn}}]$, $[\text{V}''_{\text{Zn}}]$, $[\text{Zn}_i^{\times}]$ und $[\text{V}^{\times}_{\text{Zn}}]$) für $T = 300^\circ\text{C}$ gelöst werden. Diese Lösungsprozedur wurde für Sauerstoff-Partialdrücke von 10^{-20} bis 10^5 Pa durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.30 als Brouwer-Diagramm dargestellt.

Für Lithium-dotiertes Zinkoxid müssen die Konzentrationen von Li'_{Zn} und Li_i^{\cdot} in die Stöchiometrie-Bedingung aufgenommen werden:

$$C_{\text{O}}^E = [\text{Zn}_i^{\times}] + [\text{Zn}_i^{\cdot}] + [\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}] + [\text{Li}_i^{\cdot}] - [\text{V}^{\times}_{\text{Zn}}] - [\text{V}'_{\text{Zn}}] - [\text{V}''_{\text{Zn}}] - [\text{Li}_{\text{Zn}}'] \quad (\text{A.74})$$

Da die beiden Konzentrationen $[\text{Li}'_{\text{Zn}}]$ und $[\text{Li}_i^{\cdot}]$ in die Stöchiometrie-Bedingung (A.74) eingehen, ist nun ein nichtlineares Gleichungssystem in zehn Variablen zu lösen. Das Lösungsverfahren war analog zum undotiertem Zinkoxid: Zuerst wurde analog zu dem in Abschnitt A.2.2 beschriebenen Verfahren die Gleichgewichtskonzentrationen bei $T_E = 600^\circ\text{C}$ bestimmt; anschließend die Gleichgewichtskonzentrationen $[\text{Zn}_i^{\times}]_E$ und $[\text{V}^{\times}_{\text{Zn}}]$ über Gl. (A.43) bzw. (A.45). Damit konnte die Sauerstoff-Stöchiometrie C_{O}^E mit Gl. (A.74) berechnet werden. Für die Berechnung der Konzentrationen bei $T = 300^\circ\text{C}$ war nun ein nichtlineares Gleichungssystem von zehn Gleichungen mit zehn Variablen zu lösen: Gl. (A.31), (A.32), (A.33), (A.35), (1.28) (A.43), (A.45), (A.74), (A.59) und (1.27). Auch dieses komplizierte Gleichungssystem konnte in Maple[®] mit numerisch vorgegebenen Koeffizienten analytisch gelöst werden. Die Konzentrationen wurden für Sauerstoff-Partialdrücke von 10^{-20} bis 10^5 Pa berechnet. Das Ergebnis ist als Brouwer-Diagramm in Abb. 4.31 dargestellt. Bei ca. 10 Pa ändern sich die Konzentrationen deutlich und deshalb wurde von 5 bis 50 Pa das Gleichungssystem mit einer dichteren Folge von p_{O_2} gelöst, um den Verlauf der Kurven genauer zu erfassen. Zudem wurde mit einer Genauigkeit von 20 Nachkommastellen gerechnet, um die Rundungsfehler bei den analytischen Umformungen zu vermindern.

A.3 Berechnung der Defektkonzentrationen in SrTiO₃

In Abschnitt 4.2.2 wurden die Ergebnisse der exakten analytischen Rechnung diskutiert. Für diese Rechnung wurden experimentelle Daten eingesetzt, die über andere Experimente [3] bestimmt worden sind.

A.3.1 Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für den Wassereinbau

Dieser Abschnitt des Anhangs enthält die Meßdaten und deren Auswertung auf Basis einer thermogravimetrischen Messung des Wassereinbaues an 5% Sc-dotiertem SrTiO₃. In Abb. A.1 ist die Gleichgewichtskonzentration der protonischen Defekte OH_O[•] als Funktion der Temperatur bei einem Wasserpartialdruck von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 23 \text{ hPa}$ dargestellt. Die Konzentration in Mol-% pro SrTiO₃-Formeleinheit wurde aus der Massenzunahme in einer thermogravimetrischen Messung bestimmt, wobei die Einstellung des Gleichgewichtes für jeden Temperatur-Meßpunkt abgewartet wurde. Diese Messung wurde von K.-D. Kreuer durchgeführt [3]. Die Gleichgewichtskonstante für die Einbaureaktion (4.2) ist definiert durch das Massenwirkungsgesetz (A.75)

$$K_{\text{W}} = p^{\circ} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} [\text{O}_{\text{O}}^{\times}]^{-1} [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]^{-1} [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2 . \quad (\text{A.75})$$

p° bezeichnet den Standarddruck von 10^5 Pa . Um aus dieser Gleichung die unbekannte Massenwirkungskonstante K_{W} zu berechnen, muß die unbekannte Sauerstoffleerstellenkonzentration auf bekannte Konzentrationen zurück geführt werden. Im unbeladenen, d. h. wasserfreien Perowskit entspricht

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}] \simeq \frac{1}{2} [\text{Sc}'_{\text{Ti}}] , \quad (\text{A.76})$$

denn die Konzentration der regulären Sauerstoffanionen $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ weicht auch bei sehr hohen Temperaturen wegen der Gleichgewichtslage des Sauerstoffeinbaugleichgewichtes (4.1) nicht erheblich von der Dalton-Zusammensetzung ab, die gegeben ist durch $\text{SrTi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{2.95}$. Berücksichtigt man, daß durch den Wassereinbau reguläre Sauerstoffanionen und Sauerstoffleerstellen verbraucht werden, dann gilt in sehr guter Näherung

$$K_{\text{W}} = p^{\circ} \frac{[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} \left([\text{O}_{\text{O}}^{\times(0)}] - [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] \right) \left(\frac{1}{2} [\text{Sc}'_{\text{Ti}}] - [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] \right)} . \quad (\text{A.77})$$

Dabei bezeichnet in (A.77) $[\text{O}_{\text{O}}^{\times(0)}]$ die Konzentration der regulären Sauerstoffanionen im wasserfreien Perowskit und ist gegeben durch

$$[\text{O}_{\text{O}}^{\times(0)}] = 2.975/d^3 = 4.988 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \quad \text{mit} \quad d = 3.907 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-3} . \quad (\text{A.78})$$

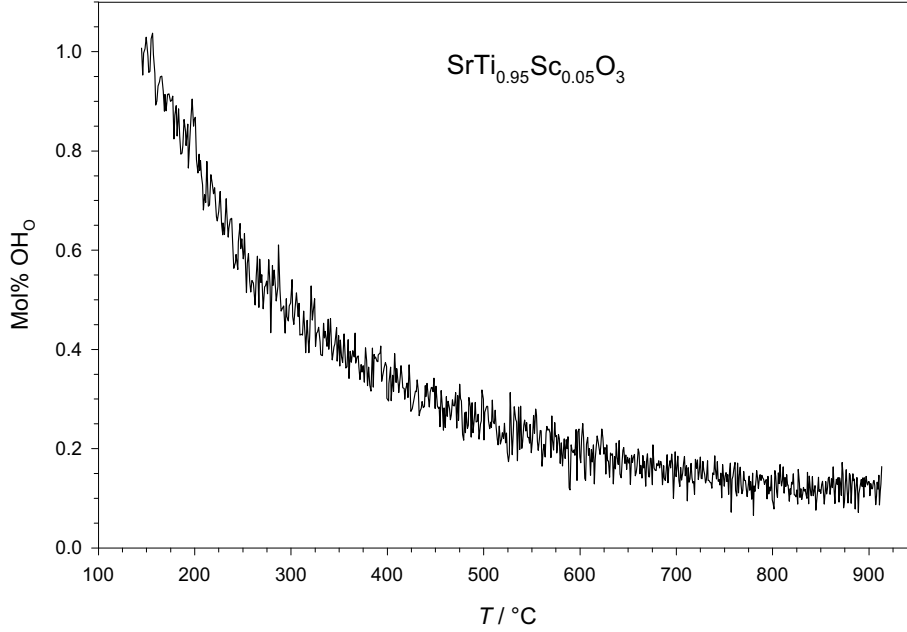


Abbildung A.1: Die Wasserbeladung vom $\text{SrTi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ bei einem Wasserpartialdruck von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 23 \text{ hPa}$. Gleichgewichtskonzentration der protonischen Defekte OH'_{O} in Mol-% (pro SrTiO_3 -Formeleinheit) als Funktion der Temperatur.

d ist die Gitterkonstante des kubischen Perowskiten $\text{SrTi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{2.95}$, die durch Röntgendiffraktometrie bestimmt wurde. Die Sc-Dotierung beträgt

$$[\text{Sc}'_{\text{Ti}}] = 0.05/d^3 \simeq 8.384 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}. \quad (\text{A.79})$$

Setzt man in (A.77) die bekannten bzw. die gemessenen Werte ein, so erhält man K_{W} , die in Abb. A.2 in der Arrhenius-Darstellung gezeichnet ist. Die Massenwirkungskonstante K_{W} in Abb. A.2 kann durch eine Gerade gut approximiert werden und man findet für den Achsenabschnitt -9.930 und die Steigung $3.311 \cdot 10^{-3} \text{ K}$. Aus der Steigung kann die Standard-Reaktionsenthalpie ΔH° berechnet werden:

$$\Delta H_{\text{W}}^\circ = 0.285 \text{ eV} \quad (\text{A.80})$$

Aus der Geradengleichung kann für die Standard-Temperatur von $T^\circ = 298.15 \text{ K}$ aus dem Ordinatenwert die Massenwirkungskonstante für Standard-Bedingungen über $\ln K^\circ = -\Delta G^\circ/k_{\text{B}}T^\circ$ die Freie Reaktionsenthalpie bestimmt werden:

$$\ln(K_{\text{W}}(T^\circ)) = 1.1752 = -\frac{\Delta G_{\text{W}}^\circ}{k_{\text{B}}T^\circ} \implies \Delta G_{\text{W}}^\circ \approx -30 \text{ meV} \quad (\text{A.81})$$

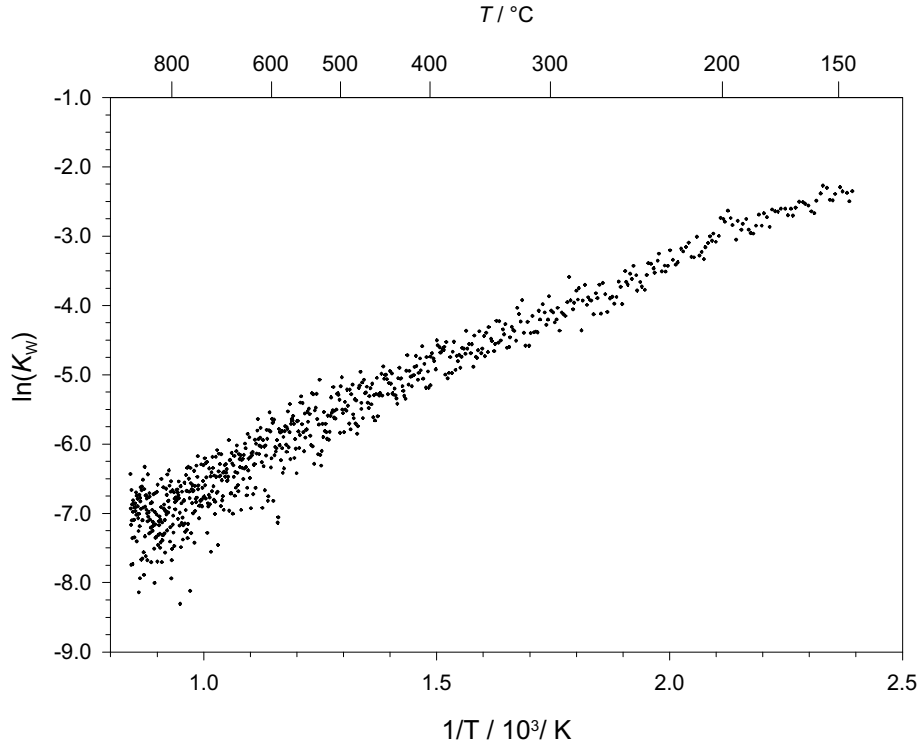


Abbildung A.2: Die Massenwirkungskonstante K_W (dimensionslos) des Wassereinkbaues in $\text{SrTi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ bei einem Wasserpartialdruck von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 23 \text{ hPa}$ als Funktion der inversen Temperatur.

$$\text{und } K_W^\ominus = K_W^\circ(T^\circ) = 3.2386 \quad (\text{A.82})$$

Durch eine bestimmte Integration der van't Hoff'schen Reaktionsisobare

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{kT^2}$$

erhält man die Beziehung (siehe z. B. S. 387 in [10])

$$K_W(T) = K_W^\circ(T^\circ) \exp\left(\frac{\Delta H_W}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{T} \right) \right), \quad (\text{A.83})$$

die gültig ist, wenn die Standard-Reaktionenthalpie temperaturunabhängig ist. Setzt man in (A.83) die obigen Werte für die Konstanten ein und berücksichtigt, daß $K_W^{(p)} = K_W/p^\circ$ mit $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ gilt, so findet man

$$\begin{aligned} K_W^{(p)}(T) &= p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} [\text{O}_\text{O}^\times]^{-1} [\text{V}_\text{O}^\bullet]^{-1} [\text{OH}_\text{O}^\cdot]^2 \\ &= 4.93 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{0.285 \text{ eV}}{k_B T} \right) \text{ Pa}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A.84})$$

A.3.2 Lösung des defektchemischen Modells für SrTiO₃

Für die anderen Massenwirkungskonstanten der Defektchemie in SrTiO₃ wurden folgenden Daten benutzt, die von I. Denk gemessen worden sind (siehe [98] und [96]):

Band-Band-Gleichgewicht:

$$K_B = [e'] [h'] = 7.67 \cdot 10^{42} \cdot \exp\left(-\frac{3.3 - (6.0 \cdot 10^{-4}) \cdot T}{k_B T}\right) \text{ cm}^{-6} \quad (\text{A.85})$$

Sauerstoff-Einbau:

$$K_O = p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} [\text{V}_\text{O}^\bullet]^{-1} [\text{h}']^2 = 1.02 \cdot 10^{23} \cdot \exp\left(-\frac{1.63 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ Pa}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{ cm}^{-3} \quad (\text{A.86})$$

Im Massenwirkungsgesetz (A.86) des Sauerstoff-Austausches ist die Konzentration der regulären Sauerstoff-Anionen O_O^\times nahezu konstant und wurde deshalb als Konstante in den Vorfaktor miteinbezogen. Da sich wegen des Wasser-Einbaues nach Gleichung (4.2) die Konzentration der O_O^\times ändert, wurde der Sauerstoff-Austausch mit der folgenden Massenwirkungskonstanten berechnet:

$$K'_\text{O} = p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} [\text{V}_\text{O}^\bullet]^{-1} [\text{h}']^2 [\text{O}_\text{O}^\times] = [\text{O}_\text{O}^\times] \cdot K_O \quad (\text{A.87})$$

Aus den vorgegebenen Partialdrücken für den Wasserdampf $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$, den Wasserstoff $p_{\text{H}_2}^0$ und den Sauerstoff $p_{\text{O}_2}^0$ wurden Gleichgewichtspartialdrücke für die Knallgasreaktion



bestimmt. Dazu wurde mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die Ausbeute x berechnet:

$$K_K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{p^\circ}}{p_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = 4.779 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{2.5062 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (\text{3.13})$$

$$K_K^{(p)} = \frac{K_K}{\sqrt{p^\circ}} = 1.5114 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{2.5062 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ Pa}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{A.88})$$

$$\text{Ausbeute: } K_K = \sqrt{p^\circ} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0 - x}{(p_{\text{H}_2}^0 + x) \sqrt{p_{\text{O}_2}^0 + \frac{1}{2}x}} \quad (\text{A.89})$$

Mit der Lösung für x in (A.89) wurden dann die Gleichgewichtspartialdrücke mit den Relationen

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^0 - x \quad p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}^0 + x \quad p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}^0 + \frac{1}{2}x$$

berechnet. Für die Berechnung der Konzentrationen als Funktion der Temperatur wurden die vorgelegten Wasser- und Wasserstoff-Partialdrücke entspre-

chend den Bedingungen der Methanol-Dampfreformierung gewählt: $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 20$ hPa und $p_{\text{H}_2} = 1.333$ hPa.

Das Gleichungssystem aus den drei Massenwirkungsgesetzen (A.75), (A.86) und (A.87) sowie der Elektroneutralitätsbedingung (4.2.2) und der Platzrestriktion (4.5) wurde in Maple[®] analytisch gelöst und aus den Lösungsmenge die physikalisch sinnvolle Lösung gewählt, die auf nicht-komplexe und positive Konzentrationen für h^\cdot , e^\cdot , $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$, $\text{OH}_{\text{O}}^\cdot$ und $\text{O}_{\text{O}}^\times$ führte. Für jede Temperatur wurde das Gleichungssystem neu gelöst. Die Konzentration der Akzeptoren ($[A^\cdot]$) bzw. Donatoren ($[D^\cdot]$) wurde gleich $1.677 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ gesetzt; dies entspricht einer Dotierung von 10%.

A.3.3 Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeiten und Brouwer-Näherungen

Die analytische Berechnung der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit unter einem gleichzeitig aufgebrachten Wasserpartialdruck von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 20$ hPa wurde bei 400 °C durchgeführt, da bei dieser Temperatur eine deutliche katalytische Aktivität gemessen werden konnte. Es ergaben sich für das Donator-dotierte, die undotierte und das Akzeptor-dotierte SrTiO₃ folgende Brouwer-Diagramme.

In Abb. A.3 ist die p_{O_2} -Abhängigkeit der Defekt-Konzentrationen für ein 10% Donator-dotiertes SrTiO₃ dargestellt. Die Konzentration der Elektronen (e^\cdot) ist praktisch unabhängig von p_{O_2} und wegen der hohen Donator-Dotierung sehr hoch und praktisch konstant, die Konzentration der Löcher (h^\cdot) ist so klein, daß sie nicht auf die Skala paßt und liegt praktisch konstant bei ca. 10^{-17} cm^{-3} . Die Konzentration der protonischen Defekte ($[\text{OH}_{\text{O}}^\cdot]$) nimmt ebenso wie die Sauerstoffleerstellen-Konzentration ($[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$) mit fallendem p_{O_2} zu, beide sind aber insgesamt äußerst gering. In der doppelt-logarithmischer Darstellung findet man für $[\text{OH}_{\text{O}}^\cdot]$ einen Exponenten von $\approx -\frac{1}{4}$, für $[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ findet man $\approx -\frac{1}{2}$.

In Abschnitt 4.2.2 wurden die Ergebnisse der vollständigen analytischen Rechnung gezeigt und darauf hingewiesen, daß man mit Hilfe einer geeigneten Brouwer-Näherung die Resultate überprüft werden können.

Die Ergebnisse in Abb. A.3, die über eine exakte analytische Rechnung gewonnen wurden, können über die Brouwer-Näherung in der Elektroneutralitätsbedingung und die Massenwirkungsgesetze für die Reaktionsgleichungen (4.1), (4.2) und 4.3) zusätzlich verifiziert werden (siehe S. 167ff und S. 197f in [11]). Für die folgenden Überlegungen kann die Konzentration der regulären Sauerstoffanionen $\text{O}_{\text{O}}^\times$ als Konstante angesehen werden und in die Massenwirkungskonstanten miteinbezogen werden; d. h. die Platzrestriktion (4.5) kann vernachlässigt werden, da $[\text{O}_{\text{O}}^\times] = \text{const.}$ angenommen wird. Die Massenwirkungsgesetze lauten dann:

$$\text{Sauerstoffeinbau:} \quad K_{\text{O}} = p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} [V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]^{-1} [h^\cdot]^2 \quad (\text{A.90})$$

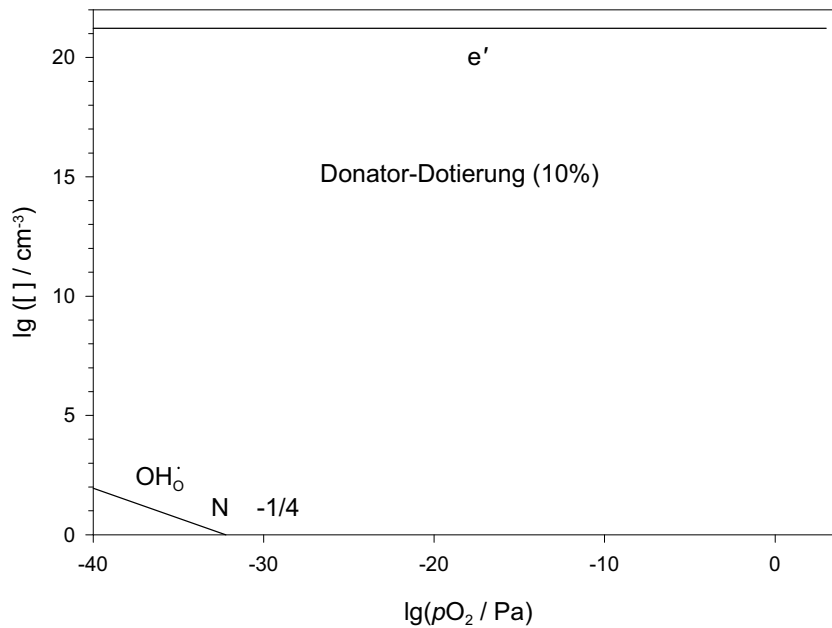


Abbildung A.3: Konzentrationen von e' , h' , V_{O}^{\bullet} und $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ in 10% Donator-dotiertem SrTiO_3 als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} bei 400°C und einem vorgelegten Wasserdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 20 \text{ hPa}$.

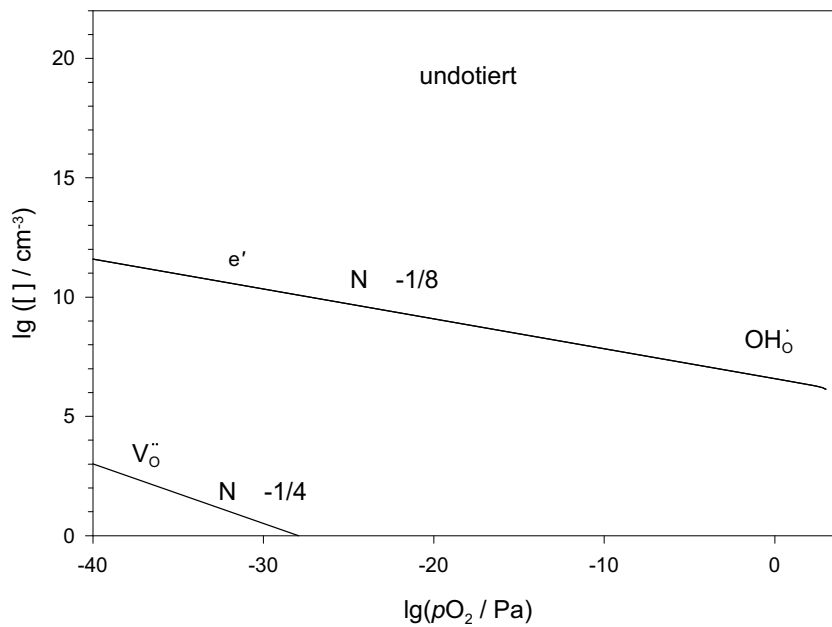


Abbildung A.4: Konzentrationen von e' , h' , V_{O}^{\bullet} und $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ in undotiertem SrTiO_3 als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} bei 400°C und einem vorgelegten Wasserdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 20 \text{ hPa}$.

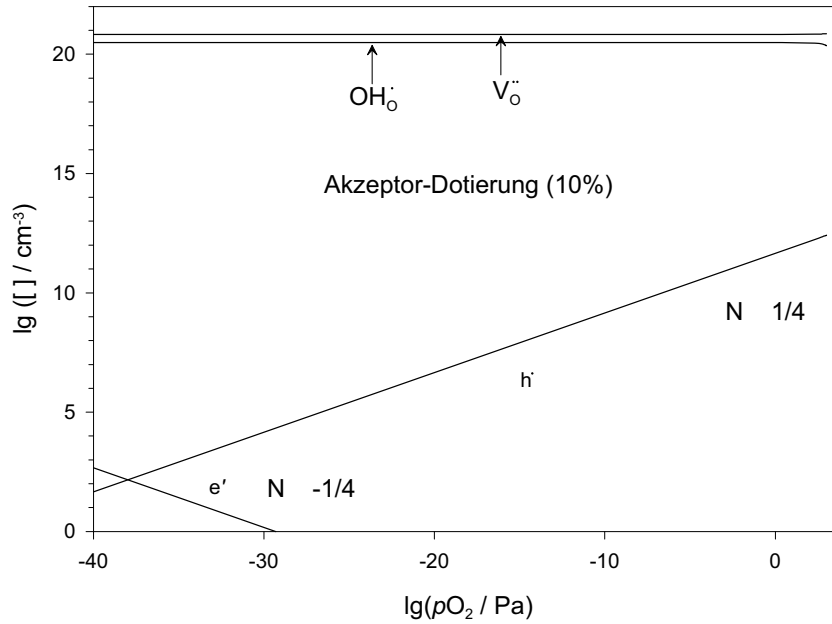


Abbildung A.5: Konzentrationen von e' , h' , $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ und $\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}$ in 10% Akzeptor-dotiertem SrTiO₃ als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} bei 400 °C und einem vorgelegten Wasserdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 20$ hPa.

$$\text{Wassereinbau:} \quad K_{\text{W}}^{(p)'} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} [V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]^{-1} [\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}]^2 \quad (\text{A.91})$$

$$\text{Band-Band-Gleichgewicht:} \quad K_{\text{B}} = [e'][h'] \quad (\text{A.92})$$

Eine starke Donator-Dotierung bedeutet in SrTiO₃, daß e' die Majoritätsladungsträger sind, und die vereinfachte Elektroneutralitätsbedingung (Brouwer-Näherung) lautet:

$$[D^{\cdot}] \simeq [e'] \quad (\text{A.93})$$

Wird diese Näherung in das Band-Band-Gleichgewicht eingesetzt, erhält man wegen der konstanten Konzentration der freien Elektronen für die Löcherkonzentration

$$[h'] = \frac{K_{\text{B}}}{[D^{\cdot}]}, \quad (\text{A.94})$$

die, wie erwartet, ebenfalls konstant ist. Für die Konzentration der Sauerstoffleerstellen ergibt sich mit (A.94) in (A.90) eingesetzt:

$$[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] = p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} [D^{\cdot}]^{-2} K_{\text{O}}^{-1} K_{\text{B}}^2. \quad (\text{A.95})$$

Für die Konzentration der protonischen Defekte findet man:

$$[\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}] = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}} p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} [D^{\cdot}]^{-1} K_{\text{B}} K_{\text{O}}^{-\frac{1}{2}} K_{\text{W}}^{(p)'\frac{1}{2}} \quad (\text{A.96})$$

Wertet man den logarithmische Differentialquotienten für $c_{e'}$, $c_{h\cdot}$, c_{O_2} und $c_{OH\cdot_O}$ aus, erhält man für die Steigungen N_k :

$$N_e = 0 \quad N_{h\cdot} = 0 \quad N_{V\ddot{O}} = -\frac{1}{2} \quad N_{OH\cdot_O} = -\frac{1}{4} \quad (A.97)$$

Dies Steigungen findet man auch in Abb. A.3 und bestätigen das Ergebnis der vollständigen analytischen Rechnung.

Die p_{O_2} -Abhängigkeit der Defektkonzentrationen im undotierten SrTiO₃ ist in Abb. A.4 dargestellt. Sowohl die Konzentration der freien Elektronen $[e']$ als auch die Konzentration der protonischen Defekte $[OH\cdot_O]$ nimmt mit abnehmenden p_{O_2} zu, die Löcher-Konzentration $[h\cdot]$ steigt mit zunehmendem p_{O_2} erwartungsgemäß an. Zu beachten ist, daß die Konzentration der protonischen Defekte $[OH\cdot_O]$ mit $[e']$ praktisch identisch ist und diese beiden Defekte sind die Majoritätsladungsträger in diesem Regime, obwohl die absoluten Konzentrationen ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ bei $p_{H_2O} = 10^{-25} \text{ Pa}$) nicht sehr hoch sind. Um das Ergebnis zu überprüfen und plausibel zu machen, werden auch im undotierten Fall die Exponenten der p_{O_2} -Abhängigkeiten über eine Brouwer-Näherung ermittelt, die in diesem Fall

$$[OH\cdot_O] \simeq [e'] \quad (A.98)$$

ist. Substituiert man (A.91) und (A.92) in (A.90) um eine Gleichung zu erhalten, die nur Konzentrationen der freien Elektronen $[e']$ und protonischen Defekte $OH\cdot_O$ enthält, findet man

$$K_O = p_{O_2}^{-\frac{1}{2}} p_{H_2O} [e']^{-2} [OH\cdot_O]^{-2} K_B^2 K_W^{(p)'} \quad (A.99)$$

Einsetzen der Brouwer-Näherung (A.98) ergibt die folgenden Abhängigkeiten für die Konzentrationen:

$$[e'] = p_{O_2}^{-\frac{1}{8}} p_{H_2O}^{\frac{1}{4}} K_B^{\frac{1}{2}} K_W^{(p)'\frac{1}{4}} K_O^{-\frac{1}{4}} \quad (A.100)$$

$$[h\cdot] = p_{O_2}^{\frac{1}{8}} p_{H_2O}^{-\frac{1}{4}} K_B^{\frac{1}{2}} K_W^{(p)'\frac{1}{4}} K_O^{\frac{1}{4}} \quad (A.101)$$

$$[OH\cdot_O] = p_{O_2}^{-\frac{1}{8}} p_{H_2O}^{\frac{1}{4}} K_B^{\frac{1}{2}} K_W^{(p)'\frac{1}{4}} K_O^{-\frac{1}{4}} \quad (A.102)$$

$$[V\ddot{O}] = p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} p_{H_2O}^{-\frac{1}{2}} K_B K_W^{(p)'\frac{1}{2}} K_O^{-\frac{1}{2}} \quad (A.103)$$

Die Exponenten der Partialdruckabhängigkeit erhält man wieder mit Hilfe der Definition (1.25) und sie entsprechen den Steigungen im exakt gelösten Brouwer-Diagramm in Abb. A.4:

$$N_{e'} = -\frac{1}{8} \quad N_{h\cdot} = \frac{1}{8} \quad N_{OH\cdot_O} = -\frac{1}{8} \quad N_{V\ddot{O}} = -\frac{1}{4} \quad (A.104)$$

Damit konnte gezeigt werden, daß die verwendete Brouwer-Näherung (A.98) zu

Abhängigkeiten führt, die konsistent mit der vollständigen analytischen Rechnung sind.

Abb. A.5 zeigt das Brouwerdiagramm für den Fall einer Akzeptordotierung von 10%. Die Konzentrationen der Sauerstoffleerstellen $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ und der protonischen Defekte $[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]$ sind praktisch unabhängig vom Partialdruck. Darüberhinaus sind sie erstens beide sehr hoch ($7.2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $2.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) im Vergleich zum undotierten und Donator-dotierten Fall, und zweitens sind sie in diesem Fall die Majoritätsladungsträger. Dieses extrinsische Verhalten ist die Folge der hohen Akzeptordotierung und führt zu folgender Näherung:

$$[A'] \simeq [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]. \quad (\text{A.105})$$

Diese Näherung ist nicht so einfach wie in den beiden anderen Fällen, da die Konzentrationen der Sauerstoffleerstellen und der protonischen Defekte in der gleichen Größenordnung liegen und deshalb beide berücksichtigt werden müssen. Deshalb komplizieren sich die Ausdrücke für die Konzentrationsabhängigkeiten. Substituiert man die Sauerstoffleerstellenkonzentration im Massenwirkungsgesetz für den Wassereinbau (A.91) durch die vereinfachte Elektroneutralitätsbedingung (A.105), so erhält man als Lösung der quadratischen Gleichung für $[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]$:

$$[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = -\frac{1}{2}p_{\text{H}_2\text{O}}K_{\text{W}}^{(p)'} \pm \sqrt{\frac{1}{4}p_{\text{H}_2\text{O}}^2K_{\text{W}}^{(p)'}{}^2 + p_{\text{H}_2\text{O}}K_{\text{W}}^{(p)'}[A']}. \quad (\text{A.106})$$

Die Lösung mit positiven Vorzeichen ist physikalisch sinnvoll, da alle Terme in (A.106) per definitionem positiv sind, so daß eine positive Lösung für $[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]$ nur mit dem positiven Wurzelvorzeichen möglich ist. Aus dieser Lösung berechnet sich die Sauerstoffleerstellenkonzentration zu

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [A'] + \frac{1}{2}p_{\text{H}_2\text{O}}K_{\text{W}}^{(p)'} - \sqrt{\frac{1}{4}p_{\text{H}_2\text{O}}^2K_{\text{W}}^{(p)'}{}^2 + p_{\text{H}_2\text{O}}K_{\text{W}}^{(p)'}[A']}. \quad (\text{A.107})$$

Für die Löcher- und Elektronenkonzentration findet man mit Hilfe der Massenwirkungsgesetze (A.90) und (A.92):

$$[h^{\bullet}] = p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}}K_{\text{O}}^{\frac{1}{2}} \cdot \left([A'] + \frac{1}{2}p_{\text{H}_2\text{O}}K_{\text{W}}^{(p)'} - \sqrt{\frac{1}{4}p_{\text{H}_2\text{O}}^2K_{\text{W}}^{(p)'}{}^2 + p_{\text{H}_2\text{O}}K_{\text{W}}^{(p)'}[A']} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.108})$$

$$[e'] = p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}}K_{\text{O}}^{-\frac{1}{2}}K_{\text{B}} \cdot \left([A'] + \frac{1}{2}p_{\text{H}_2\text{O}}K_{\text{W}}^{(p)'} - \sqrt{\frac{1}{4}p_{\text{H}_2\text{O}}^2K_{\text{W}}^{(p)'}{}^2 + p_{\text{H}_2\text{O}}K_{\text{W}}^{(p)'}[A']} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.109})$$

Die Exponenten der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit ergeben sich wie in den beiden oben diskutierten Fällen mit Hilfe von (1.25) und stimmen mit den

Steigungen im exakt gelösten Brouwer-Diagramm in Abb. A.5 überein:

$$N_{e'} = -\frac{1}{4} \quad N_{h'} = \frac{1}{4} \quad N_{\text{OH}_o} = 0 \quad N_{\text{V}_o} = 0 \quad (\text{A.110})$$

Literaturverzeichnis

- [1] BONANOS, N. ; ELLIS, B. ; MAHMOOD, M. N.: Construction and operation of fuel cell based on the solid electrolyte BaCeO₃:Gd. In: *Solid State Ionics* 44 (1991), Januar – Februar, S. 305–311
- [2] TANIGUCHI, Noburo ; HATOH, Kazuhito ; NIIKURA, Junji ; GAMO, Takaharu: Proton conductive properties of gadolinium-doped barium cerates at high-temperatures. In: *Solid State Ionics* 53–56 Part II (1992), Juli – August, S. 998–1003
- [3] KREUER, Klaus-Dieter ; ADAMS, Stefan ; MÜNCH, Wolfram ; FUCHS, Annette ; KLOCK, Udo ; MAIER, Joachim: Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. In: *Solid State Ionics* 145 (2001), Dezember, Nr. 1–4, S. 295–306
- [4] GROVE, Sir William R.: On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. In: *Philosophical Magazine and Journal of Science* 14 (1839), Januar, Nr. 3, S. 127–130
- [5] GROVE, Sir William R.: On the Gas Voltaic Battery. In: *Philosophical Magazine and Journal of Science* 24 (1844), S. 268–278
- [6] SAHIBZADA, M. ; STEELE, B. C. H. ; ZHENG, K. ; RUDKIN, R. A. ; METCALFE, I. S.: Development of solid oxide fuel cells based on Ce(Gd)O_{2-x} electrolyte film for intermediate temperature operation. In: *Catalysis Today* (1997)
- [7] GELLING, Paul J. ; BOUWMEESTER, Henny J. M.: Solid state aspect of oxidation catalysis. In: *Catalysis Today* 58 (2000), April, Nr. 1, S. 1–53
- [8] MAIER, Joachim: Defect Chemistry – Composition, Transport, and Reactions in the Solid-state 1. Thermodynamics. In: *Angewandte Chemie International Edition* 32 (1993), März, Nr. 3, S. 313–335
- [9] MAIER, Joachim: Defect Chemistry – Composition, Transport, and Reactions in the Solid-state 2. Kinetics. In: *Angewandte Chemie International Edition* 32 (1993), April, Nr. 4, S. 528–542
- [10] WEDLER, Gerd: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Weinheim, BRD : Wiley-VCH, 1997

- [11] MAIER, Joachim: *Festkörper – Fehler und Funktion*. Stuttgart : Teubner, 2000 (Chemie)
- [12] SCHLÖGL, R. ; SCHOONMAKER, R. C. ; MUHLER, R. C. ; ERTL, G.: Bridging the “material gap” between single crystal studies and real catalysts. In: *Catalysis Letters* 1 (1988), Nr. 6–7, S. 237–241
- [13] LUX, Hermann: “Acids” and “bases” in a fused salt bath: the determination of oxygen-ion. In: *Zeitschrift für Elektrochemie* 45 (1939), S. 303–309
- [14] FLOOD, H. ; FORLAND, T.: The acidic and basic properties of oxides. II. The thermal decompositions of pyrosulfates. In: *Acta Chemica Scandinavica* 1 (1947), S. 781–790
- [15] MAIER, Joachim: Acid-Base Centers and Acid-Base Scales in Ionic Solids. In: *Chemistry – A European Journal* 7 (2001), November, Nr. 22, S. 4762–4770
- [16] KRÖGER, F. A. ; VINK, H. J.: Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. In: SEITZ, Frederick (Hrsg.) ; TURNBULL, David (Hrsg.): *Solid State Physics* Bd. 3. 1. Academic Press, 1956, S. 307–435
- [17] MAIER, J. ; MURUGARAJ, P.: The effect of heterogeneous doping on heterogeneous catalysis - dehydrohalogenation of tertiary butyl chloride. In: *Solid State Ionics* (1990)
- [18] MURUGARAJ, P. ; MAIER, J.: Heterogeneous catalysis with composite electrolytes. In: *Solid State Ionics* 32-33 (1989), Februar, S. 993–999
- [19] DOSHI, R. ; ALCOCK, C. B. ; GUNASEKARAN, N. ; CARBERRY, J. J.: Carbon Monoxide and Methane Oxidation Properties of Oxide Solid Solution Catalysts. In: *Journal of Catalysis* 140 (1993), April, Nr. 2, S. 557–563
- [20] THOMAS, John M. ; THOMAS, W. J.: *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. VCH, 1997
- [21] BARIN, Ihsan: *Thermodynamical Data of Pure Substances*. Weinheim : VCH, 1989
- [22] LWIN, Ye ; DAUD, Wan Ramli W. ; MOHAMAD, Abu B. ; YAAKOB, Zahira: Hydrogen production from steam-methanol reforming: thermodynamic analysis. In: *International journal of hydrogen energy* (2000)
- [23] BREEN, John P. ; MEUNIER, Frederic C. ; ROSS, Julian R. H.: Mechanistic aspects of the steam reforming of methanol over a CuO/ZnO/ZrO₂/-Al₂O₃ catalyst. In: *Chemical Communications* 22 (1999), S. 2247–2248

- [24] WAUGH, K. C.: Methanol Synthesis. In: *Catalysis Today* 15 (1992), Mai, Nr. 1, S. 51–75
- [25] HANSEN, J. B.: Methanol Synthesis. In: ERTL, Gerhard (Hrsg.) ; KNÖTZINGER, Helmut (Hrsg.) ; WEITKAMP, Jens (Hrsg.): *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 1. Wiley–VCH, 1997. – ISBN 3–527–29212–8, Kapitel 3.5, S. 1856–1876
- [26] ZHANG, Yulong ; SUN, Qi ; DENG, Jingfa ; WU, Dong ; CHEN, Songying: A high activity Cu/Zn/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis: Preparation and catalytic properties. In: *Applied Catalysis A: General* 158 (1997), September, S. 105–120
- [27] BOWKER, Michael ; HOUGHTON, Hilary ; WAUGH, Kenneth C.: Mechanism and Kinetics of Methanol Synthesis on Zinc-Oxide. In: *Journal of the Chemical Society / Faraday Transactions* 77 (1981), S. 3023–3036
- [28] SPENCER, M. S.: Role of ZnO in methanol synthesis on copper catalysts. In: *Catalysis Letters* 50 (1998), Nr. 1–2, S. 37–40
- [29] ALEJO, L. ; LAGO, R. ; NA, M. A. P. ; FIERRO, J. L. G.: Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over Cu-Zn-based catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* (1997)
- [30] SHEN, Gua-Cheng ; FUJITA, Shin-ichiro ; MATSUMOTO, Susumu ; TAKEZAWA, Nobutsun: Steam reforming of methanol on binary Cu/ZnO catalysts: Effects of preparation condition upon precursors, surface structure and catalytic activity. In: *Journal of Molecular Catalysis A* 124 (1997), Oktober, Nr. 2-3, S. 123–136
- [31] IDEM, Raphael O. ; BAKHSHI, Narendra: Production of Hydrogen from Methanol. 1. Catalyst Characterization Studies. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (1994), September, Nr. 9, S. 2047–2055
- [32] IDEM, Raphael O. ; BAKHSHI, Narendra: Production of Hydrogen from Methanol. 2. Experimental Studies. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (1994), September, Nr. 9, S. 2056–2065
- [33] IDEM, Raphael O. ; BAKHSHI, Narendra: Production of Hydrogen from Methanol over Promoted Coprecipitated Cu-Al Catalysts: The Effects of Various Promoters and Catalyst Activation Methods. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995), Mai, Nr. 5, S. 1548–1557
- [34] WANG, D. ; MA, L. ; JIANG, C. J. ; TRIMM, D. L. ; WAINWRIGHT, M. S. ; KIM, D. H.: The effect of zinc oxide in Raney copper catalysts on methanol synthesis, water gas shift, and methanol steam reforming reaction. In: *11th international congress on catalysis - 40th anniversary*,

- Parts A and B, studies in surface science and catalysis* Bd. 101, Elsevier Science Publication, Juli 1996, S. 1379–1387
- [35] LINDSTRÖM, Bård ; PETTERSSON, Lars J.: Steam reforming of methanol over copper-based monoliths: the effect of zirconia doping. In: *Journal of Power Sources* 106 (2002), April, Nr. 1–2, S. 264–273
- [36] VELU, S. ; SUZUKI, K. ; GOPINATH, Chinnakonda S. ; YOSHIDA, H. ; HATTORI, T.: XPS, XANES and EXAFS investigations of CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ mixed oxide catalysts. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002), Mai, Nr. 10, S. 1990–1999
- [37] VELU, S. ; SUZUKI, K. ; KAPOOR, M. P. ; OHASHI, F. ; OSAKI, T.: Selective production of hydrogen for fuel cells via oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* 213 (2001), Mai, Nr. 1, S. 47–63
- [38] VELU, S. ; SUZUKI, K. ; OSAKI, T.: A comparative study of reactions of methanol over catalysts derived from NiAl- and CoAl-layered double hydroxides and their Sn-containing analogues. In: *Catalysis Letters* 69 (2000), Nr. 1–2, S. 43–50
- [39] AMPHLETT, J. C. ; MANN, R. F. ; PEPPLEY, B. A.: The steam reforming of methanol: Mechanism and kinetics compared to the methanol synthesis process. In: *Natural Gas Conversion II (Studies in Surface Science and Catalysis 81)* 81 (1994), S. 409–411
- [40] PEPPLEY, Brant A. ; AMPHLETT, John C. ; KEARNS, Lyn M. ; MANN, Ronald F.: Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 1. The reaction network. In: *Applied Catalysis A: General* 179 (1999), April, Nr. 1–2, S. 21–29
- [41] PEPPLEY, Brant A. ; AMPHLETT, John C. ; KEARNS, Lyn M. ; MANN, Ronald F.: Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model. In: *Applied Catalysis A: General* 179 (1999), April, Nr. 1–2, S. 31–49
- [42] JIANG, C. J. ; TRIMM, D. L. ; WAINWRIGHT, M. S.: Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst. In: *Applied Catalysis A: General* 97 (1993), April, Nr. 2, S. 145–158
- [43] AGRELL, Johann ; BIRGERSSON, Henrik ; BOUTONNET, Magali: Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: A kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation. In: *Journal of Power Sources* 106 (2002), April, Nr. 1–2, S. 249–257

- [44] BREEN, John P. ; ROSS, Julian R. H.: Methanol reforming for fuel-cell applications: Development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts. In: *Catalysis Today* 51 (1999), jul, Nr. 3–4, S. 521–533
- [45] GÜNTER, M. M. ; RESSLER, T. ; JENTOFT, R. E. ; BEMS, B.: Redox Behavior of Copper Oxide/Zinc Catalysts in the Steam Reforming of Methanol Studied by *in Situ* X-Ray Diffraction and Absorption Spectroscopy. In: *Journal of Catalysis* 203 (2001), Oktober, Nr. 1, S. 133–149
- [46] GÜNTER, Marco M.: *Structure and Activity of Copper/Zinc Oxide Catalysts studied using X-ray Diffraction and Absorption Spectroscopy*. Berlin, Technische Universität Berlin, Diss., Juli 2001. – erstellt am Fritz-Haber-Institut bei Prof. Schlögl
- [47] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, Egon: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 33. Berlin : Walter de Gruyter, 1985. – ISBN 3–11–007511–3
- [48] POWELL, R. A. ; SPICER, W. E. ; MCMENAMIN, J. C.: Photoemission Studies of Wurtzite Zinc Oxide. In: *Physical Review B* 6 (1972), Oktober, Nr. 8, S. 3056–65
- [49] HAUFFE, Karl ; BECKE-GOEHRING, Margot (Hrsg.): *Reaktionen in und an festen Stoffen*. 2. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 1966 (Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen)
- [50] SUKKAR, M. H. ; TULLER, H. L.: Defect equilibria in ZnO varistor materials. In: YAN, Man F. (Hrsg.) ; HEUER, Arthur H. (Hrsg.): *Additives and Interfaces in electronic ceramics* Bd. 7. Columbus, Ohio : The American Ceramic Society, 1983. – ISBN 0–916094–54–5, S. 71–90
- [51] HAGEMARK, K. I.: Electrical Properties of Zn Doped ZnO. In: *Journal of Solid State Chemistry* 15 (1975), S. 261–270
- [52] TOMLINS, Gregor W. ; ROUTBORT, Jules L. ; MASON, Thomas O.: Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped single crystal zinc oxide. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Januar, Nr. 1, S. 117 – 123
- [53] WUENSCH, Bernhardt J. ; TULLER, Harry L.: Lattice diffusion, grain boundary diffusion and defect structure of ZnO. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 55 (1994), Oktober, Nr. 10, S. 975–984
- [54] HAN, Jiaping ; MANTAS, P. Q. ; SENOS, A. M. R.: Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO. In: *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002), Januar, Nr. 1, S. 49–59
- [55] HAGEMARK, K. I.: Defect Structure of Zn-Doped ZnO. In: *Journal of Solid State Chemistry* 16 (1976), S. 293–299

- [56] MAHAN, G. D.: Intrinsic defects in ZnO varistors. In: *Journal of Applied Physics* 54 (1983), Juli, Nr. 7, S. 3825–3832
- [57] SCHWING, Ulrich ; HOFFMANN, Bernd: Model experiments describing the microcontact of ZnO varistors. In: *Journal of Applied Physics* 57 (1985), Juni, Nr. 12, S. 5372–5379
- [58] HANEDA, H. ; J.TANAKA ; HISHITA, S. ; T.OHGAKI ; OHASHI, N.: Oxygen Diffusion in Zinc Oxide Single Crystals. In: *Key Engineering Materials* 157 – 158 (1999), S. 221 – 226
- [59] TOMLINS, Gregory W. ; ROUTBORT, Jules L.: Oxygen Diffusion in Single-Crystal Zinc Oxide. In: *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998), Nr. 4, S. 869–876
- [60] GUPTA, Tapan K.: Application of Zinc Oxide Varistors. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990), Juli, Nr. 7, S. 1817–1840
- [61] PÖPPL, A. ; VÖLKEL, G.: ESR Investigations of the Oxygen Vacancy in Pure and Bi₂O₃-Doped ZnO Ceramics. In: *Physica Status Solidi A* 115 (1989), September, Nr. 1, S. 247–255
- [62] PÖPPL, A. ; VÖLKEL, G.: ESR and Photo-ESR investigations of the V_O^+ centre in ZnO raw material and Li-doped ZnO ceramic powder. In: *Physica Status Solidi A* 121 (1990), September, S. 195–204
- [63] PÖPPL, A. ; VÖLKEL, G.: ESR and Photo-ESR Investigations of Zinc Vacancies and Interstitial Oxygen Ions in Undoped ZnO Ceramics. In: *Physica Status Solidi A* 125 (1991), Juni, S. 571–581
- [64] LANDER, J. J.: Reactions of Lithium as a donor and an acceptor in ZnO. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 15 (1960), Nr. 3–4, S. 324–334
- [65] BONASEWICZ, P. ; HIRSCHWALD, W. ; NEUMANN, G.: Influence of surface processes on electrical, photochemical, and thermodynamical properties of zinc oxide films. In: *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986), November, Nr. 11, S. 2270–2278
- [66] SAVAGE, J. A. ; DODSON, E. M.: Vapor Growth of Cu and Li-doped Single crystal Zinc Oxide in the Resistivity Range 50 to 10³ ohm cm. In: *Journal of Materials Science* 4 (1969), Nr. 9, S. 809–813
- [67] JOSEPH, Mathew ; TABATA, Hitoshi ; KAWAI, Tomoji: p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (1999), November, Nr. 11 A, S. 1205–1207

- [68] ТАБАТА, Hitoshi ; SAEKI, M. ; GUO, S. L. ; CHOI, J. H. ; KAWAI, T.: Control of the electric and magnetic properties of ZnO films. In: *Physica B* 308–310 (2001), Dezember, S. 993–998
- [69] МАТВЕЈЕВ, К. И. ; БОРЕСКОВ, Г. К.: Влияние способов приготовления на каталитическую активность и проводимость окиси цинка (Einfluß der Präparation auf die katalytische Aktivität und die Leitfähigkeit von Zinkoxid). In: *Проблемы кинетики и катализа (Probleme der Kinetik und Katalyse)* Bd. 8. Verlag unbekannt, 1955, S. 165–174
- [70] WOLKENSTEIN, Th.: *Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1964
- [71] BREMER, H. ; SCHÖDEL, R. ; VOGT, F. ; WENDLANDT, K.-P.: Studies on Oxide Catalysts. XVI. Composition and Structure of Doped Zinc-Oxide Catalysts. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 405 (1974), S. 19–32
- [72] BREMER, H. ; SCHÖDEL, R. ; VOGT, F. ; WENDLANDT, K.-P.: Studies on Oxide Catalysts, XVII. On the relation between Electric and Catalytic Properties of Doped Zinc-Oxide Catalysts. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 405 (1974), S. 33–45
- [73] UEMATSU, T. ; HASHIMOTO, H.: Excess Electron Concentration of Pure and Doped Zinc Oxide. In: *Journal of Catalysis* 47 (1977), S. 48–54
- [74] BECKER, Th. ; HÖVEL, St. ; KUNAT, M. ; BOAS, Ch. ; BURGHAUS, U. ; WÖLL, Ch.: Interaction of hydrogen with metal oxides: the case of the polar ZnO(0001) surface. In: *Surface Science* 486 (2001), Juli, Nr. 3, S. 502–506
- [75] BECKER, Th. ; HÖVEL, St. ; KUNAT, M. ; BOAS, Ch. ; BURGHAUS, U. ; WÖLL, Ch.: Interaction of hydrogen with metal oxides: the case of the polar ZnO(0001) surface. In: *Surface Science* 495 (2001), Dezember, Nr. 3, S. 234. – Erratum zu [74]
- [76] HENRICH, Victor E. ; COX, P. A.: *The Surface of Metal Oxides*. 1. Cambridge : Cambridge University Press, 1994. – ISBN 0 521 44389
- [77] VOHS, J. M. ; BAREAU, M. A.: Conversion of methanol, formaldehyde and formic acid on the polar faces of zinc oxide. In: *Surface Science* 176 (1986), Oktober, Nr. 1–2, S. 91–114
- [78] GEISTLINGER, H.: The influence of chemisorption on the defect equilibrium of metal oxide thin films. In: *Journal of Applied Physics* 80 (1996), August, Nr. 3, S. 1370–1380

- [79] GROSSE BLEY, W.: Quantitative Gasanalyse mit dem Quadrupol-Massenspektrometer: Möglichkeiten und Grenzen. In: *Vakuum-Technik* 1–2 (1988), S. 9–17
- [80] MACIEJEWSKI, M. ; BAIKER, A.: Quantitative calibration of mass spectrometric signals measured in coupled TA-MS system. In: *thermochimica acta* (1997)
- [81] OHE, Shuzo: *Vapor-liquid equilibrium data*. Kodansha, 1989
- [82] GOLUB, Gene H. ; VAN LOAN, Charles F.: *Matrix computations*. Baltimore, Md. : Johns Hopkins University Press, 1988 (Johns Hopkins series in the mathematical sciences 3). – ISBN 0–8018–3010–9
- [83] VAN DER PAUW, L. J.: A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. In: *Philipps Research Reports* 13 (1958), Februar, Nr. 1, S. 1–9
- [84] GRIETSCHNIG, D. ; SITTE, W.: Electrochemical-cell for composition dependent electronic conductivity measurements on mixed conductors and application to silver tellurides. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 168 (1990), S. 143–159
- [85] GERTHSEN, Christian ; VOGEL, Helmut: *Gerthsen Physik*. 19. Berlin, Heidelberg : Springer, 1997. – ISBN 3–540–62988–2
- [86] STOTZ, S. ; WAGNER, C.: Die Löslichkeit von Wasserdampf und Wasserstoff in festen Oxiden. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 70 (1966), S. 781
- [87] MOOS, Ralf: *Donatordotierungen in Strontiumtitanat: Elektrische Eigenschaften und modellhafte Beschreibung*. VDI Verlag, 1994 (Reihe 5: Grund- und Werkstoffe 362)
- [88] JANDER, Gerhard ; BLASIUS, Ewald: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. Stuttgart : S. Hirzel Verlag, 1985. – ISBN 3–7776–0379–1
- [89] WEAST, Robert C. (Hrsg.) ; ASTLE, Melvin J. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 61st. Boca Raton, Florida : CRC Press, 1980 (CRC Handbook)
- [90] LANDER, J. J.: Concentrations of hydrogen and semiconductivity in ZnO under hydrogen-ion bombardment. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 3 (1957), S. 87–94
- [91] BOHN, Hans G. ; SCHÖBER, Tilman: Electrical Conductivity of the High-Temperature Proton Conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), April, Nr. 4, S. 768–772

- [92] ALTMAYER, Michael: *Aufbau und Inbetriebnahme einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle auf der Basis oxidischer Hochtemperatur-Protonenleiter*, Universität Saarbrücken, Diss., 1997
- [93] KORDESCH, Karl ; SIMADER, Güter: *Fuel Cells and Their Applications*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo : VCH, 1996
- [94] STEELE, Brian C. H. ; HEINZEL, Angelika: Materials for fuel-cell technologies. In: *Nature* 414 (2001), November, S. 345–352
- [95] CLARKE, Stephen H. ; DICKS, Andrew L. ; POINTON, Kevin ; SMITH, Thomas A. ; SWANN, Angie: Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells. In: *Catalysis Today* 38 (1997), Nr. 4, S. 411–423
- [96] DENK, Ingrid ; MÜNCH, Wolfram ; MAIER, Joachim: Partial conductivities in SrTiO₃: Bulk polarization experiments, oxygen concentration cell measurements, and defect-chemical modeling. In: *Journal of the American Ceramic Society* 78 (1995), Dezember, Nr. 12, S. 3265–3272
- [97] POULSEN, Finn W.: Method for calculating ionic and electronic defect concentrations in proton containing perovskites. In: *Journal of Solid State Chemistry* 143 (1998), Februar, Nr. 1, S. 115–121. – Brouwer diagram, calculation, trial and error, protonic, electronic, defects, perovskite
- [98] DENK, Ingrid: *Partielle Leitfähigkeiten, Sauerstoffdiffusionskinetik und Korngrenzverhalten in akzeptordotiertem SrTiO₃*, Universität Stuttgart, Diss., Mai 1995
- [99] CRANDLES, D. A. ; DREHER, C. ; HOMES, C. C. ; MCCONNELL, A. W. ; CLAYMAN, B. P. ; GONG, W. H. ; GREEDAN, J. E.: Optical properties of highly reduced SrTiO_{3-x}. In: *Physical Review B* 59 (1999), Mai, S. 12842–12846
- [100] AAS, Nina ; PRINGLE, Thomas J. ; BOWKER, Michael: Adsorption and Decomposition of Methanol on TiO₂, SrTiO₃ and SrO. In: *Journal of the Chemical Society / Faraday Transactions* 90 (1994), April, Nr. 7, S. 1015–1022
- [101] YOSHIKAWA, Tatsuya ; BOWKER, Michael: Reductive coupling desorption of methanol on reduced SrTiO₃(110). In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999), S. 913–920
- [102] ELLIS, S. ; SAKAKINI, B. H. ; TORBATTI, R. ; WAUGH, K. C.: The partial Oxidation of CH₃OH to CO₂ and H₂ over a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. In: *Catalysis Letters* 82 (2002), Oktober, Nr. 3–4, S. 261–270

- [103] SASAKI, K. ; CLAUS, Jürgen ; MAIER, Joachim: Defect chemistry of oxides in partially frozen-in states: case studies for $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, $\text{SrZrO}_3(\text{Y}_2\text{O}_3)$, and SrTiO_3 . In: *Solid State Ionics* 121 (1999), Juni, S. 51–60
- [104] SASAKI, K. ; MAIER, J.: Low-temperature defect chemistry of oxides: I. General aspects and numerical calculations. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), November, Nr. 10, S. 5422–5433
- [105] SASAKI, K. ; MAIER, J.: Low-temperature defect chemistry of oxides. II. Analytical relations. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), November, Nr. 10, S. 5434–5443

Folgende Veröffentlichungen sind im Zusammenhang mit dieser Arbeit entstanden

ALLMENDINGER, Frank ; MERKLE, Rotraut ; KREUER, Klaus-Dieter ; MAIER, Joachim Catalytic activity of ZnO for methanol reforming: Influence of Li doping on catalytic activity. In Vorbereitung zur Einreichung bei: *Journal of Catalysis*

MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E. V. Anode material with catalytic activity Europäische Patentanmeldung Nr. 020238334.7

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt und zu ihrem Gelingen beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Joachim Maier danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Abteilung, die interessante Themenstellung, die hervorragenden Forschungsbedingungen, das Interesse am Fortgang der Arbeit und die Übernahme des Hauptberichtes.

Herrn Prof. Dr. Jörg Wrachtrup danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichtes.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Klaus-Dieter Kreuzer danke ich für die zahlreichen Diskussionen und Vorschläge, die für die konkrete Bearbeitung des Themas entscheidend waren, und für sein motivierendes Interesse an der Arbeit.

Ganz herzlich danke ich Frau Dr. Rotraut Merkle für ihr Interesse an der Arbeit, ihre ausdauernde Diskussionsbereitschaft, viele hilfreiche Vorschläge zur Durchführung der Experimente, die zum Gelingen der Arbeit entscheidend beigetragen haben, und das intensive Korrekturlesen der Arbeit.

Frau Gabriele Götz und Herrn Laslo Vician danke ich für die Messung vieler Röntgendiffraktogramme, Frau Dr. Ortrud Buresch für die chemischen Analysen, Herrn Wolfgang König für die Messung der FTIR-Spektren und Frau Annette Fuchs für viele BET-Messungen und REM-Aufnahmen, sowie für die Bereitstellung der Protonenleiterproben.

Der Glasbläserei danke ich für die Herstellung der glastechnischen Apparaturen, ohne die die Durchführung der Experimente nicht möglich gewesen wäre; Herrn Wilhelm Kussmaul, Herrn Peter Senk und Herrn Udo Klock für ihre Hilfe bei der Umsetzungen meiner technischen Ideen und Herrn Uwe Traub für eine funktionierende EDV. Der Kristallpräparation danke ich für die Bearbeitung der Keramik-Proben.

Dr. Dietmar Preißer danke ich für das genaue Korrekturlesen der Arbeit und das Nachrechnen der Formeln, Herrn Dr. Ulrich Eberle für die Hilfe beim Zeichnen der Zinkoxidstruktur.

Meinen Zimmerkollegen Herrn Dr. Sebastian Scharner, Herrn Dr. Hans-Georg Herz und Frau Behnaz Rahmati für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Meinen Freunden danke ich für ihre freundschaftliche Motivation.

Meinen Eltern danke ich dafür, daß sie mir diese Ausbildung ermöglicht und mich stets unterstützt haben. Daß mein Vater das Ende meiner Promotion nicht miterleben konnte, macht mich traurig.

Meiner Freundin Christine Maier danke ich dafür, daß sie mich stets liebevoll motiviert und viel Geduld gezeigt hat, wenn ich mal wieder länger als geplant im Institut gearbeitet habe.