

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

67. Jahrgang · Nr. 7 · Seite 189–216 · 7. April 1955

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Anwendung der Halbleiter-Theorie auf Probleme der heterogenen Katalyse

Von Prof. Dr. K. HAUFFE

Sentralinstitutt for industriell forskning, Oslo

Es wird der Stand der heutigen Katalyse-Forschung aufgezeigt und die gegenseitige Beziehung zu der Halbleiter-Theorie herausgestellt. Nach Behandlung der Grundlagen der Randschicht-Theorie der Chemisorption wird vor allem am Beispiel des  $N_2O$ -Zerfalls und der CO-Oxydation der Mechanismus des wechselseitigen Elektronenaustausches zwischen Katalysator und reagierendem Gas diskutiert. Zahlreiche weitere Beispiele zeigen, daß durch eine enge Verknüpfung der Halbleiter-Forschung mit der Katalyse-Forschung diese sich immer mehr von der reinen Empirie entfernt und systematisch betrieben werden kann.

Trotz der großen technischen Erfolge der heterogenen Katalyse ist ihr Mechanismus infolge der komplizierten Vorgänge an der Phasengrenzfläche Katalysator/gasförmige Reaktionspartner noch weitgehend ungeklärt. Ohne auf die Wirkung der Metallkatalysatoren einzugehen, sei hier die derzeitige Situation nur bei den durch oxydische Katalysatoren katalysierten Gasreaktionen diskutiert. Diese Einschränkung hat einen naheliegenden Grund. Wie man weiß, spielen bei heterogen katalysierten Reaktionen die Elektronen für die energetischen und kinetischen Eigenschaften des Katalysators eine hervorragende Rolle. Wie wir noch später im einzelnen zeigen werden, wird durch die Elektronenaffinität der reagierenden Gase die elektronische Struktur des Katalysators — zumindest im Bereich der Oberfläche — einschneidend geändert. Auf Grund der Tatsache, daß jede „echt“ katalysierte Reaktion durch eine Chemisorption eingeleitet wird und daß diese Chemisorption häufig mit einem direkten Elektronenaustausch zwischen Reaktionsgas und Katalysator verknüpft ist, wird man sich derjenigen Gruppe von Katalysatoren zuwenden, bei welcher der Mechanismus des Elektronenaustausches sich durch Gesetzmäßigkeiten (Boltzmann-Statistik, ideales Massenwirkungsgesetz) beschreiben läßt, die der Gedankenwelt der Physikochemiker bereits vertraut sind.

Aus der chemischen Physik fester anorganischer Verbindungen — wie z. B. den Oxyden und Sulfiden — ist bekannt, daß diese infolge Aufnahme eines Überschusses des sie aufbauenden Metalls oder Nichtmetalls „fehlgeordnet“ sind. Besitzt z. B. ein Oxyd die Eigenschaft, etwas Metall im Überschuß aufzunehmen, so muß mit jedem überschüssigen Metall-Ion, das ins Gitter eintritt, und positive Überschußladungen repräsentiert, aus Elektroneutralitätsgründen eine äquivalente Zahl freier Elektronen auftreten. Im umgekehrten Falle, wenn Nichtmetall im Überschuß aufgenommen wird und als Nichtmetall-Ion im Gitter zusätzlich auftritt, muß hier eine äquivalente Zahl von Elektronenlöchern (Defektelektronen, welche positive Überschußladungen repräsentieren) zur Kompensation der negativen Überschußladungen (repräsentiert durch die Me-

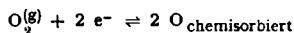
tallionen-Leerstellen) auftreten. Diese Gesetzmäßigkeiten wurden insbes. durch Wagner und Mitarbb.<sup>1)</sup> entwickelt. Wie aber auf der anderen Seite aus der Halbleiter-Physik bekannt, sind gerade diese „Elektronenfehlordnungsstellen“ für eine rasche Elektronenwanderung verantwortlich, wenn infolge eines elektrischen oder chemischen Potentialgefälles Elektronen an irgendeinem Ort „angefordert“ werden — wie z. B. im Falle der Chemisorption. Offenbar werden durch das Wechselspiel der Elektronen gerade über diese Elektronenfehlordnungsstellen besonders günstige energetische Bedingungen für eine Gasreaktion geschaffen, was in der homogenen Gasphase nicht möglich ist.

Dieser Sachverhalt wurde schon vor 30 Jahren intuitiv erkannt und führte zu der bekannten Taylorschen Hypothese von den „aktiven Zentren“ an der Oberfläche eines Katalysators. Nach Taylor kann man heute in der modernen Betrachtungsweise aktive Zentren als Orte mit besonders günstigen Elektronenaustauschbedingungen betrachten, die aber keineswegs mit den Stellen besonders ausgeprägter Löcher, Kanten und Spitzen auf der Katalysatoroberfläche identisch sind. Eine für die damalige Zeit beachtliche und ausbaufähige Erkenntnis ist in der nachfolgenden Zeit durch eine zu primitive Betrachtungsweise entwertet worden. Fast jede Darstellung erschöpfte sich in der Beschreibung der geometrischen Anordnung der Oberflächenatome des Katalysators. Ohne Zweifel ist die geometrische Anordnung der Atomschwerpunkte an der Oberfläche eines Katalysators (die „Zerklüftung der Oberfläche“) von förderndem Einfluß auf die katalytische Umsetzungsgeschwindigkeit. Jedoch ist dieser Einfluß, wie wir noch später zeigen werden, von sekundärer Bedeutung. Entscheidend und von primärer Bedeutung ist die Art und Konzentration der Elektronenfehlordnung an der Oberfläche bzw. in den oberflächennahen Bezirken des Katalysators. So kann z. B. beim heterogen katalysierten  $N_2O$ -Zerfall das als Katalysator verwandte  $Fe_2O_3$  oder  $SiO_2$  in eine noch so „wild

<sup>1)</sup> Siehe K. Hauffe, Fehlordnungserscheinungen und Leitungsvorgänge in ionen- und elektronenleitenden festen Stoffen, in Ergebn. exakt. Naturwiss. 25, 193 [1951].

zerklüftete Berg- und Tallandschaft“ verwandelt werden, ohne auch nur annähernd die guten katalytischen Eigenschaften des NiO mit hinlänglich „glatter“ Oberfläche zu erreichen.

Noch zwingender werden die Gründe, das Wechselspiel der Elektronen als wichtigstes Problem zu betrachten, wenn man die Startreaktion jeder solchen Reaktion herausgreift. Die Moleküle des Sauerstoffs, die in der homogenen Gasphase nicht in Atome dissoziieren, werden dies auch nicht an einer zerklüfteten Oberfläche tun. Im Gegensatz zur homogenen Gasphase liegen an der Oberfläche eines geeigneten Katalysators thermodynamisch ganz andere Verhältnisse vor. Infolge der Elektronenaffinität des Sauerstoffs und des Elektronenübertritts vom Katalysator zum chemisorbierenden Sauerstoff gemäß:



werden auch keine Sauerstoff-Atome, sondern überwiegend Ionen an der Oberfläche des Katalysators vorliegen. Durch diese Tatsache, die aus der Veränderung der elektrischen Eigenschaften von Oxyden in Sauerstoff aus der Halbleiterphysik hinlänglich bekannt ist, ergeben sich erheblich andere Verhältnisse im Mechanismus der Chemisorption als im Falle einer physikalischen Adsorption reaktionsträger Moleküle bei tiefen Temperaturen. Hier wird die Beschreibung der Chemisorption im Sinne der  $\mu$ -Thermodynamik neutraler Teilchen unzulässig. An ihre Stelle muß die elektrochemische Thermodynamik treten, die den elektrischen Term berücksichtigt ( $\eta = \mu + V$ ) und zu anderen Gesetzmäßigkeiten führt, als bisher verwendet wurden.

Die Beantwortung der Frage, welchen Einfluß die Elektronenfehlordnung eines nichtmetallischen Katalysators auf dessen katalytische Wirksamkeit hat, ist gegenwärtig das Ziel einer Reihe von Arbeiten auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse. Wagner und Hauffe<sup>2)</sup> begannen bereits 1936 unter diesem Gesichtspunkt mit der Untersuchung des heterogen katalysierten  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfalls sowie der CO-Oxydation an NiO und CuO, wobei sie durch Beobachtung der elektrischen Leitfähigkeit während der Katalyse Aufschlüsse über die Mitwirkung der Störelektronen des Katalysators erhielten. Eine spätere Arbeit widmet Wagner<sup>3)</sup> dem  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfall an ZnO und ZnO mit  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Zusätzen. Auf ähnlichen Vorstellungen, die jedoch durchaus nicht in voller Allgemeinheit zutreffen, basiert ein zusammenfassender Bericht über heterogene Katalyse und Fehlordnung von Dowden<sup>4)</sup>. Angeregt durch Arbeiten sowohl von Anderson<sup>5)</sup> als auch von Garner und Mitarbb.<sup>6)</sup> versucht Dowden unter Zuhilfenahme des vereinfachten Bändermodells für Halbleiter allgemeine Aussagen über den Mechanismus des Elektronenaustauschs gewisser Reaktionspartner und halbleitender Katalysatoren zu machen. Da jedoch die Elektronenfehlordnungs-Verhältnisse in der Nähe der Oberfläche des Katalysators während der Reaktion erheblich anders sind als im Innern des Katalysators, kann die Anwendung des auf der homogenen Halbleiter-Theorie fußenden Bändermodells zur Beschreibung des Mechanismus nicht ausreichen. Besonders erwähnenswert sind neuere Arbeiten von Garner, Schwab und Mitarbb.<sup>7)</sup> über die CO-Oxydation mit Sauerstoff an  $\text{Cu}_2\text{O}$  bzw. CuO als Katalysator und über den  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfall. Die hier vorliegenden Versuchsergebnisse werden noch später ausführlich diskutiert.

In einer Veröffentlichung von Weyl<sup>8)</sup> werden Gedankengänge über den Mechanismus der heterogenen Katalyse entwickelt, die dem oben angeschnittenen Fragenkreis recht ähnlich sind. Die von Weyl vorgeschlagene Anwendung der „Quanticule-Theory“ von Fajans (vgl. diese Ztschr. 66, 607/8 [1954]) bleibt aber auch zunächst in der qualitativen Beschreibung stehen.

Auf die Bedeutung der Elektronenfehlordnung und des Fehlordinungsgrades oxydischer Katalysatoren wird auch in den Un-

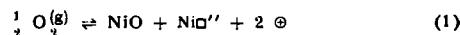
tersuchungen von Krauss<sup>9)</sup> hingewiesen, der zeigen konnte, daß das Ausmaß der  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung aus Ammoniak/Sauerstoff-Gemischen direkt vom „Sauerstoff-Überschußgehalt“ (identisch mit Defektelektronen-Konzentration) des Oxyd-Katalysators abhängt. Auch Bénard<sup>10)</sup> macht in einer allgemein gehaltenen Darstellung auf die Zusammenhänge zwischen Fehlordnung und katalytischer Aktivität von Oxyden und oxydischen Mischphasen aufmerksam. Einen ausgezeichneten Einblick in den hier skizzierten Problemkreis vermittelt der einführende Vortrag von Taylor<sup>11)</sup>, „Catalysis in Retrospect and Prospect“ auf der Faraday Society-Tagung 1950. In gleicher Weise ist ein kürzlich erschienener Artikel von Boudart<sup>12)</sup> zu nennen, in dem ebenfalls auf die Bedeutung der Wechselwirkung der Elektronen des Katalysators und der reagierenden Gasmolekülen hingewiesen wird.

Auf dem Gebiet der nichtmetallischen Katalysatoren, wie z. B. den Oxyden, erschien es uns besonders aussichtsreich, den Mechanismus der heterogenen Katalyse und die sie einleitende Chemisorption soweit als möglich an solchen Oxyden quantitativ zu studieren, deren Fehlordnung durch Leitfähigkeits-, Thermokraft- und Halleffekt-Messungen weitgehend aufgeklärt ist und deren Fehlordnung durch definierte Fremdoxydzusätze in vorher festlegbarer Weise verändert werden kann.

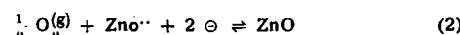
### Reaktionsmechanismus halbleitender Kristalle mit Gasen

Beeinflussung der Elektronenfehlordnung in Oxyden durch Reaktionsgase

Sauerstoff wirkt auf Oxyde in der Weise, daß bei genügend hohen Temperaturen der Sauerstoff ins Kristallgitter eingebaut wird, wodurch Ionen- und Elektronenfehlordnungsstellen erzeugt oder vernichtet werden, die sich bei hinreichender Beweglichkeit der Ionenfehlordnungsstellen im gesamten Kristall homogen verteilen. Entsprechend wird im Falle eines elektronendefektleitenden Oxyds, wie z. B. NiO, gemäß der Fehlordinungsgleichung:



die Zahl der Kationenleerstellen — hier Ni-Ionenleerstellen  $\text{Ni}^{\circ\circ}$  — und die der Defektelektronen  $\text{e}^-$  erhöht. Umgekehrt wird im Falle eines elektronenüberschüttenden Oxyds, wie z. B. ZnO, gemäß der Fehlordinungsgleichung:



die Zahl der Kationen auf Zwischengitterplätzen  $\text{Zn}^{\circ\circ}$  und die der freien Elektronen  $\text{e}^-$  erniedrigt. Diese Erscheinung, die durch die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der umgebenden Gasatmosphäre beobachtbar ist, zählt zu den best untersuchten Halbleiterphänomenen<sup>1)</sup>. Komplizierte Erscheinungen treten jedoch dann auf, wenn die Temperatur soweit erniedrigt wird, daß nunmehr die für die homogene Gleichgewichtseinstellung der Fehlordinungsstellen im gesamten Kristall in endlichen Zeiten erforderliche Platzwechselgeschwindigkeit der Ionenfehlordnungsstellen zu klein geworden ist. Unter solchen Bedingungen kommt es praktisch nur zu einer Chemisorption des Sauerstoffs an der Oberfläche des Oxyds, wenn man von den geringen Ionen-Feldtransporten in der Nähe der Oberfläche in erster Näherung absieht. Auf Grund der geringen thermischen Beweglichkeit der Ionen im Kristallgitter kann unter diesen Bedingungen kein nennenswerter Einbau von Sauerstoff in das Gitter bzw. kein Ausbau von Metall-Ionen aus dem Gitter stattfinden. Im Gegensatz zum Gittereinbau bewirkt die Chemisorption des Sauerstoffs nur eine Elektronenverschiebung

<sup>2)</sup> C. Wagner u. K. Hauffe, Z. Elektrochem. 44, 172 [1938].

<sup>3)</sup> C. Wagner, J. chem. Physics 18, 69 [1950].

<sup>4)</sup> D. A. Dowden, Chem. and Ind. 1949, 320; J. chem. Soc. [London] 1950, 242.

<sup>5)</sup> J. S. Anderson, Disc. Faraday Soc. 4, 163 [1948].

<sup>6)</sup> W. E. Garner, T. J. Gray u. F. S. Stone, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 197, 294 [1949]. G. M. Schwab u. J. Block, Z. Elektrochem. 58, 756 [1954].

<sup>7)</sup> W. A. Weyl: A new Approach to Surface Chemistry and to Heterogeneous Catalysis, The Pennsylvania State College, Bulletin Nr. 57, 1951.

<sup>8)</sup> W. Krauss, Z. Elektrochem. 53, 320 [1948].

<sup>9)</sup> J. Bénard, Ind. chim. Belge 17, 553 [1952].

<sup>10)</sup> H. S. Taylor, Disc. Faraday Soc. 8, 9 [1950].

<sup>11)</sup> M. Boudart, Ind. Engng. Chem. 45, 898 [1953].

bzw. speziell einen Übergang von freien Elektronen oder von Gitterelektronen aus dem Oxyd zum chemisorbierenden Sauerstoff.

Im Sinne der Band-Theorie der Halbleiter wird die Richtung des „Elektronenflusses“ während der Chemisorption von der Lage des *Fermi*-Niveaus (bei nicht zu hohen Elektronenfehlordnungs-Konzentrationen identisch dem elektrochemischen Potential der Elektronen) im Halbleiter und dem Elektronenniveau des chemisorbierenden Gases abhängen. Es ist evident, daß durch den stattfindenden Elektronenfluß die Elektronenniveaus beider „Phasen“ — der Chemisorptionsschicht und des Halbleiters — zumindest an der Phasengrenze Gas/Halbleiter sich weitgehend auszugleichen versuchen. Warum sie es nicht vollständig tun, werden wir gleich zeigen.

In der folgenden Betrachtung wollen wir einen Elektronenübergang vom Halbleiter zum chemisorbierenden Gas durch wellenmechanischen Tunneleffekt außer Acht lassen. Daß eine solche Möglichkeit zur „Elektronenbeförderung“ diskutabel ist, könnten kürzlich *Ilschner und Hauffe*<sup>12)</sup> in einem anderen Zusammenhang zeigen.

Die bei der Chemisorption auftretenden „chemischen“ Bindekräfte sind im allgemeinen erheblich größer als die der physikalischen Adsorption und liegen in der Größenordnung von 1 bis 3 eV. Weiterhin ist die Chemisorption durch das Auftreten einer Aktivierungsenergie gekennzeichnet. Die energetischen Verhältnisse der beiden Arten der Adsorption sind in Bild 1 schematisch im Sinne nach *Lennard-Jones*<sup>13)</sup> dargestellt.

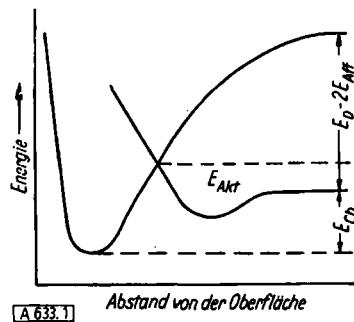


Bild 1

Energieschema der Chemisorption und der physikalischen Adsorption von Sauerstoff nach *Lennard-Jones*. Es ist die Energie als Funktion des Abstandes von der Katalysator-Oberfläche aufgetragen.  $E_{\text{Aff}}$  = Elektronenaffinität des Sauerstoffs,  $E_D$  = Dissoziationsenergie von Sauerstoffmolekeln,  $E_{\text{Ch}}$  = Chemisorptionsenergie und  $E_{\text{Akt}}$  = Aktivierungsenergie

Eine einwandfreie Definition der Chemisorption zu geben, ist insofern schwierig, als der obige Begriff „chemische Bindekräfte“ keineswegs eindeutig ist. Inwieweit die durch starke Dipolkräfte verursachte Adsorption schon zur Chemisorption zu rechnen ist, läßt sich schwer entscheiden. Gleichfalls kann das Auftreten einer Aktivierungsenergie nicht als sicheres Kriterium für eine Chemisorption angesehen werden. Aus diesem Grunde wurde von *Engell* und *Hauffe* in ihren Betrachtungen der Begriff der Chemisorption im eingeschränkten Sinne einer Chemisorption in Ionenform (Ionosorption) verwandt.

Bei der Chemisorption von Sauerstoff an einem elektronenüberschüssigem Oxyd (z. B. ZnO, CdO, TiO<sub>2</sub>) kommt es infolge des Übergangs von Elektronen vom Oxyd zum Sauerstoff zu einer Verminderung der freien Elektronen  $\Theta$  in den oberflächennahen Bezirken des Oxyds und damit zu einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit in diesen Bezirken, ohne daß sich die Elektronenfehlordnung und damit die Leitfähigkeit im

<sup>12)</sup> B. Ilschner u. K. Hauffe, Z. Elektrochem. 58, 382 [1954].  
<sup>13)</sup> J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 28, 341 [1932].

Kristallinneren ändert. Bei einem elektronendefektleitenden Oxyd (z. B. Cu<sub>2</sub>O, NiO, FeO) gehen hingegen Elektronen aus dem Valenzband der Kationen oder auch der Anionen (z. B. CaO) des Oxyds zum Sauerstoff über, so daß es hier zu einer Erhöhung der Konzentration der Defektelektronen in den oberflächennahen Bezirken des Halbleiters und somit zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit in diesen Bezirken kommt. Gibt das Gas, wie z. B. CO oder H<sub>2</sub>O, hingegen bei der Chemisorption Elektronen an den Halbleiter ab, so wird sich die Leitfähigkeit in diesen Bezirken der Überschuß- und Defektleiter im entgegengesetzten Sinne ändern.

Wie man leicht einsieht, ist ein Ab- bzw. Zufließen von Elektronen nur aus bzw. in oberflächennahe Bezirke des Halbleiters möglich, die wir gemäß einem Vorschlag von *Schottky*<sup>14)</sup> als „Randschichten“ bezeichnen, da mit jedem ausgetauschten Elektron die räumliche elektrische „Asymmetrie“ bzw. das sich aufrichtende, den Elektronenfluß bremsende, elektrische Feld größer wird. Dieses in der Randschicht vorhandene elektrische Feld „schirmt“ gleichsam das Halbleiterinnere von der Einwirkung des Gases ab. In welcher Richtung letzten Endes die Elektronen fließen, wird vom elektrochemischen Potential der Elektronen (= *Fermi*-Potential) im Halbleiter und des chemisorbierenden Gases abhängen. Es werden solange Elektronen zu- und abfließen, bis im Sinne der elektrochemischen Thermodynamik die Differenz der inneren elektrischen Potentiale  $\varphi$  im Halbleiter (Index H) und der als Oberflächenphase (Index σ) betrachteten Chemisorptionschicht gleich der Differenz der chemischen Potentiale der Elektronen ist. Ganz allgemein gilt also, wenn mit i die elektronischen Ladungsträger gekennzeichnet sind:

$$\eta_i^{(H)} \equiv \mu_i^{(H)} + z_i \varphi^{(H)} - \mu_i^{(\sigma)} + z_i \varphi^{(\sigma)} \dots \eta_i^{(\sigma)} \quad (3)$$

( $\eta_i$  = elektrochemisches Potential der Elektronen,  $z_i$  = deren Wertigkeit).

Der Abfluß von Elektronen vom oder zum Halbleiter hin ohne eine gleichzeitige Ionendiffusion muß aber, wie bereits angedeutet, zu einer Aufladung zwischen dem Halbleiterinneren und seiner Oberfläche führen. Die überschüssigen Ladungen werden dabei jeweils in der als flächenhafte Phase zu betrachtenden Chemisorptionschicht („σ-Phase“) einerseits und als Raumladung in einem oberflächennahen Bereich des Halbleiters, der Randschicht, andererseits lokalisiert sein. Damit rücken die Erscheinungen an der Grenzfläche Oxyd/Chemisorptionsschicht ganz in die Nähe der Phänomene, die an der Phasengrenze Metall/Halbleiter auftreten und sich dort in der Ausbildung von Sperrsichten bemerkbar machen und in der Theorie der Kristallgleichrichter behandelt sind. Es war daher naheliegend, gewisse Gesichtspunkte, die bei der Behandlung des elektronischen Gleichgewichts zwischen Metallen und Halbleitern angewendet wurden, auf das vorliegende Problem sinngemäß zu übertragen<sup>14, 15)</sup>. Zur Behandlung des Mechanismus der Chemisorption und der durch sie verursachten Randschichterscheinungen wird man daher die homogene Fehlordnungstheorie halbleitender Kristalle mit der Randschichttheorie der Kristallgleichrichter verknüpfen müssen. Dieser Sachverhalt wurde gleichzeitig und unabhängig voneinander von *Aigrain* und *Dugas*<sup>16)</sup> sowie von *Hauffe* und *Engell*<sup>17)</sup> veröffentlicht. Nach Vorliegen dieser

<sup>14)</sup> W. Schottky, Naturwiss. 26, 843 [1938]; Z. Physik. 113, 367 [1939]; 118, 539 [1942]. W. Schottky u. E. Spenke, Wiss. Veröffl. Siemens-Werke 18, 28 [1939].

<sup>15)</sup> B. Davidov, J. Physics [Moskau] 7, Heft 2 [1939]. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 171, 944 [1939].

<sup>16)</sup> P. Aigrain u. C. Dugas, Z. Elektrochem. 56, 363 [1952].

<sup>17)</sup> K. Hauffe u. H. J. Engell, Z. Elektrochem. 56, 366 [1952].

Arbeiten erschien dann etwas später eine Arbeit von Weisz<sup>18)</sup> mit ähnlichem Inhalt. Im folgenden sollen die theoretischen Zusammenhänge der Randschichtbildung an der Phasengrenze Halbleiter/ $\sigma$ -Phase, soweit sie für das vorliegende Problem von Wichtigkeit sind, behandelt werden, wobei wir der von Engell und Hauffe<sup>19)</sup> gegebenen Darstellung folgen.

### Randschichttheorie der Chemisorption

Verschiedentlich wurde auf die Tatsache aufmerksam gemacht<sup>20, 21)</sup>, daß für die Leitfähigkeit des Zinkoxyds und auch anderer Überschußleiter häufig nicht das kompakte Material, sondern Oberflächenschichten verantwortlich sind. Wie wir heute annehmen müssen, werden diese Oberflächenschichten während der Chemisorption eines Gases durch Übergang von Elektronen zwischen dem Halbleiter und dem chemisorbierenden Gas gebildet. Einem gleichen Mechanismus liegt auch die von Ljaschenko und Stepko<sup>22)</sup> beobachtete Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit verschiedener Halbleiter in dünnen Schichten gegenüber CO, CO<sub>2</sub> sowie Dämpfen von Äthan, Methanol, Aceton und Wasser zugrunde. Im gleichen Sinne ist die Sauerstoff-Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit gewisser Mischoxyde auch bei höheren Temperaturen zu deuten<sup>23)</sup>.

Die Annahme, daß auch Randschichten durch ausgezeichnete Energielagen der Elektronen an der Oberfläche<sup>24)</sup> entstehen, die den Elektronen gegenüber andere Bindungskräfte als das Innere des Kristalls betätigen, ist noch strittig und muß von Fall zu Fall aufgeklärt werden<sup>25)</sup>. Auf die Bedeutung derart verändert Bindungsverhältnisse der Elektronen in der Oberfläche eines Halbleiters für das Auftreten neuer stabiler Elektronenzustände hat zuerst Tamm<sup>26)</sup> hingewiesen. Im Schrifttum wird daher des öfteren von „Tamm'schen Oberflächenzuständen“ der Elektronen gesprochen. Die experimentellen Beweise für ihre Existenz sind jedoch bisher wenig überzeugend, da entweder an Luft<sup>27)</sup> oder an Kristallen gemessen wurde, die vor Versuchsbeginn der Luft ausgesetzt waren<sup>28)</sup>. Dementsprechend kann in allen diesen Fällen mit der Gegenwart chemisorbierter Fremdatome (also hier Sauerstoff) oder Anlaufschichten gerechnet werden. Experimente an im Hochvakuum erzeugten Halbleiterflächen lassen keine merkbaren Oberflächenzustände im Sinne von Tamm erkennen<sup>29)</sup>. Aus diesem Grunde werden wir für die folgenden Betrachtungen eine etwaige Existenz solcher Oberflächenzustände unberücksichtigt lassen.

Im Sinne der oben definierten Chemisorption (= Ionosorption) soll der elektronenreichere Zustand des chemisorbierten Sauerstoffs durch ein Minuszeichen als Index gekennzeichnet werden, auch wenn er nicht mit dem negativen Ion des betrachteten Gases identisch ist. Hier nach soll also bei nicht zu hohen Temperaturen die Elektronenaffinität des Sauerstoffs nur das Abfließen der Elektronen aus oberflächennahen Bezirken des Halbleiters, den sog. Randschichten, verursachen. Die Verteilung der Elektronen bzw. Defektelektronen in der Randschicht wird dadurch gegeben sein, daß an jeder Stelle der Randschicht im stationären Gleichgewicht der Diffusionsstrom der Elektronen bzw. der Defektelektronen im Konzentrations-

gefälle entgegengesetzt gleich sein muß dem Feldstrom derselben unter der elektrostatischen Wirkung der an der Oberfläche liegenden negativen Sauerstoff-Ionen. Die Chemisorption wird dann durch das Phasenschema Bild 2 und durch die folgenden Formeln beschrieben, die

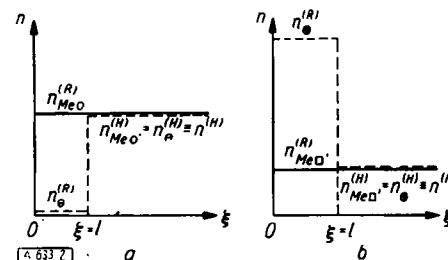
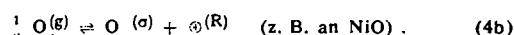
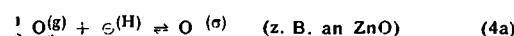


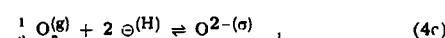
Bild 2

Vereinfachter Verlauf der Konzentrationen der Störstellen bei Ausbildung einer Raumladungsrandsschicht infolge Chemisorption nach Engell und Hauffe. Es handelt sich hier um eine elektronenverbrauchende Chemisorption, was an einem n-leitenden Oxyd (linkes Bild) zu einer Verarmung an freien Elektronen und an einem p-leitendem Oxyd zu einer Anreicherung an Defektelektronen führt. l ist die maximale Randschichtbreite

besonders bei niedrigen Temperaturen (z. B. 25 °C) gelten:



Während bei niedrigen Temperaturen überwiegend mit einer O-Bildung zu rechnen ist, wird mit steigender Temperatur das Chemisorptionsgleichgewicht, z. B.



an Bedeutung gewinnen (Index (R) = Randschicht, (H) = Innenphase, ( $\sigma$ ) =  $\sigma$ -Phase der Chemisorptionsschicht). In Bild 3 sind unter das Phasenschema die Verläufe der chemischen  $\mu$ , elektrochemischen  $\eta$  und elektrischen Potentiale  $\varphi$  der positiven und negativen Ladungsträger in

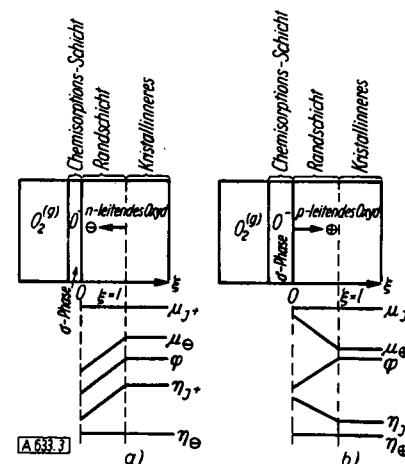


Bild 3

Der durch eine elektronenverbrauchende Chemisorption verursachte Verlauf des chemischen,  $\mu$ , elektrochemischen,  $\eta$ , und elektrischen Potentiales,  $\varphi$ , im Innern (H) und in der Randschicht (R) eines n- und eines p-leitenden Oxyds nach Engell und Hauffe

vereinfachter Form dargestellt. Der linke Teil von Bild 3 stellt die Verhältnisse für einen Überschuß-, der rechte für einen Defektleiter dar. Die tatsächlichen Verhältnisse werden durch die Bedingung (3), bzw. hier im speziellen durch:

$$\eta_{\ominus}^{(R)} = \eta_{\ominus}^{(H)}; \quad \eta_{\oplus}^{(R)} = \eta_{\oplus}^{(H)} \quad (5)$$

wiedergegeben (Index (H) = Halbleiterinneres).

- <sup>18)</sup> P. B. Weisz, J. chem. Physics 20, 1483 [1952]; 21, 1531 [1953].
- <sup>19)</sup> H. J. Engell u. K. Hauffe, Z. Elektrochem. 57, 762, 773 [1953].
- <sup>20)</sup> D. M. Bevan, J. P. Shelton u. J. S. Anderson, J. chem. Soc. [London] 1948, 1729.
- <sup>21)</sup> P. H. Miller, Jr., in Semiconducting Materials, London 1951, S. 172ff. E. E. Hahn, J. appl. Physics 22, 855 [1951]. H. K. Henisch, Z. physik. Chem. 198, 41 [1951].
- <sup>22)</sup> W. J. Ljaschenko u. J. J. Stepko, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. 16, 274 [1952].
- <sup>23)</sup> K. Hauffe u. J. Block, Z. physik. Chem. 196, 438 [1951].
- <sup>24)</sup> N. F. Mott, in Semiconducting Materials, London 1951, S. 5.
- <sup>25)</sup> H. J. Engell, „Randschichteffekte an der Grenzfläche Halbleiter/Vakuum u. Halbleiter/Gasraum“, in Halbleiterprobleme, Bd. 1, S. 249 ff, herausgeg. von W. Schottky, Braunschweig 1954.
- <sup>26)</sup> I. Tamm, Physik. Z. Sowjetunion 1, 733 [1932].
- <sup>27)</sup> W. H. Brattain u. W. Shockley, Physic. Rev. 73, 345 [1947].
- <sup>28)</sup> J. Bardeen u. W. H. Brattain, Physic. Rev. 75, 1208 [1949].
- <sup>29)</sup> W. Shockley u. G. L. Pearson, Physic. Rev. 74, 232 [1948].
- <sup>30)</sup> L. Dubar, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 202, 1330 [1936].

## Ladungsverteilung

Für die Ladungsverteilung in der Randschicht ergibt sich durch Aufteilung der elektrochemischen Potentiale in chemische und elektrische Anteile die Beziehung:

$$\frac{d\phi}{d\xi} = \frac{1}{F} \frac{d\mu_{\ominus}}{d\xi} = \frac{kT}{e} \frac{d \ln n_{\ominus}}{d\xi} \quad (6a)$$

$$\frac{d\phi}{d\xi} = - \frac{1}{F} \frac{d\mu_{\oplus}}{d\xi} = - \frac{kT}{e} \frac{d \ln n_{\oplus}}{d\xi} \quad (6b)$$

Die mit (a) bezeichneten Formeln beziehen sich hier und im folgenden auf Elektronenüberschusbleiter (n-Leiter), die mit (b) bezeichneten auf Elektronendefektleiter (p-Leiter). Wie in Bild 2 dargestellt, tritt durch die Chemisorption von Sauerstoff unter Elektronenübergang vom Halbleiter zum Chemisorbat beim n-Leiter eine Verarmung an elektronischen Ladungsträgern (hier  $\ominus$ ) und bei einem p-Leiter eine Anreicherung derselben (hier  $\oplus$ ) in der Randschicht auf. Entsprechend einem Vorschlag von Schottky<sup>14)</sup> unterscheiden wir diese beiden Fälle als Verarmungs- und Anreicherungsrandsschicht. Bezeichnen wir mit  $V(\xi)$  die Potentialdifferenz zwischen dem quasi-neutralen Halbleiterinneren und dem Ort  $\xi$  in der Randschicht und mit  $V_D$  speziell die entsprechende Differenz des elektrischen Potentials für den Ort  $\xi = 0$ , also die Potentialdifferenz zwischen dem quasi-neutralen Halbleiterinneren und der Oberfläche, so bestehen im Gebiet nicht zu hoher Elektronenfehlordnungs-Konzentrationen — bei Gültigkeit einer Boltzmann-Verteilung — zwischen den Ladungsträgerkonzentrationen in der Innenphase  $n^{(H)}$  und an der Oberfläche  $n^{(R)}$  die Beziehungen:

$$n_{\ominus}^{(R)} = n_{\ominus}^{(H)} \exp(-eV_D/kT) \quad (7a)$$

$$n_{\oplus}^{(R)} = n_{\oplus}^{(H)} \exp(+eV_D/kT) \quad (7b)$$

Im Falle einer Elektronen verbrauchenden Chemisorption eines Gases (z. B. Sauerstoff) gilt für elektrochemisches Gleichgewicht nach den allgemeinen Formeln der elektrochemischen Thermodynamik:

$$\Sigma \eta_i = 0 = -\frac{1}{2} \mu_{O_2}^{(g)} - \mu_{\ominus}^{(R)} + \mu_{O^-}^{(\sigma)} + V_D \quad (8a)$$

und

$$\Sigma \eta_i = 0 = -\frac{1}{2} \mu_{O_2}^{(g)} + \mu_{\oplus}^{(R)} + \mu_{O^-}^{(\sigma)} + V_D \quad (8b)$$

Beide Formeln gehen wegen  $\mu_{\ominus} = -\mu_{\oplus}$  ineinander über und gelten allgemein. Gehen wir von den chemischen Potentialen zu Konzentrationen über und fassen alle Grundpotentiale  $\mu_i^{(j)}$  ( $j$  = beliebiger Phasenindex) gemäß der folgenden Beziehung:

$$\mu_i^{(j)} = \mu_i^{(j)} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_i^{(j)}}{n_i^{(\sigma)}} \quad (9)$$

zusammen und setzen die Summe gleich  $\log K$ , so erhalten wir aus Gl. (7), (8) und (9):

$$\exp(eV_D/kT) = K_1 \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{n_{\ominus}^{(H)}}{n_{O^-}^{(\sigma)}} \quad (n - \text{Leiter}), \quad (10a)$$

$$\exp(eV_D/kT) = K_2 \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{1}{n_{\oplus}^{(H)} \cdot n_{O^-}^{(\sigma)}} \quad (p - \text{Leiter}), \quad (10b)$$

wobei  $n_{O^-}^{(\sigma)}$  die Oberflächenkonzentration von  $O^-$ -Ionen in der  $\sigma$ -Phase kennzeichnet. Eine weitere Beziehung zwischen  $V_D$  und  $n_{O^-}^{(\sigma)}$  liefert die Poissonsche Gleichung. Für den Potentialverlauf im Raumladungsgebiet der Randschicht und seinen Zusammenhang mit den die Raumladungsdichte  $\rho$  bestimmenden Konzentrationen der geladenen Störstellen muß außer Gl. (6a) und (6b) die Poissonsche Gleichung

$$\frac{d^2\phi}{d\xi^2} = \frac{d\rho}{d\xi} = \frac{4\pi}{\epsilon} \cdot \rho \quad (11)$$

( $\epsilon$  Feldstärke,  $\epsilon$  Dielektrizitätskonstante) erfüllt sein. Den Zusammenhang zwischen Raumladungsdichte und Störstellenkonzentration können wir im Falle einer Anreicherungsrandsschicht durch die Formel

$$\rho(\xi) = e \cdot n_{\ominus}(\xi) \quad \text{für } 0 < \xi < 1 \quad (12)$$

angeben, wenn wir in der Randschicht  $n_{\ominus}^{(R)} \gg n_{\ominus}^{(H)}$  annehmen. Mit dieser Beziehung und den Gl. (11) und (6b) ergibt sich für die Verteilung der Defektelektronen in der Randschicht die Differentialgleichung

$$\frac{kT}{e} \left\{ n_{\ominus} \frac{d^2 n_{\ominus}}{d\xi^2} - \frac{dn_{\ominus}}{d\xi} \right\} - \frac{4\pi e}{\epsilon} n_{\ominus}^3 = 0$$

Eine ganz entsprechende Differentialgleichung läßt sich auch für Verarmungsrandsschichten angeben.

Wesentlich einfacher werden die Verhältnisse, wenn wir eine rechteckige Ladungsverteilung in der durch Bild 2 dargestellten Form für die Randschichten beider Halbleitertypen annehmen. Bei geeigneter Wahl der Randschichtdicke wird diese Vereinfachung den wirklichen Sachverhalt befriedigend wiedergeben. Die Verteilung der Raumladung in Anreicherungsrandsschichten läßt sich auch exakt berechnen. Wir wollen uns jedoch hier mit dieser Näherung begnügen.

Unter der hier den Tatsachen entsprechenden Annahme,  $eV_D \gg kT$ , ist  $n_{\ominus}^{(H)} \gg n_{\ominus}^{(R)}$  bzw.  $n_{\oplus}^{(R)} \gg n_{\oplus}^{(H)}$ , d. h. im Falle eines n-Leiters mit Verarmungsrandsschicht ist die Konzentration der Leitungselektronen  $n_{\ominus}^{(R)}$  in der Randschicht und im Falle eines p-Leiters mit Anreicherungsrandsschicht die Konzentration der Defektelektronen  $n_{\oplus}^{(H)}$  in der Innenphase zu vernachlässigen. Dann wird, wie aus Bild 2 abzulesen ist,

$$\rho = e \cdot n_{\ominus}^{(H)} \quad | \quad \text{für } 0 < \xi < 1 \quad (13a)$$

$$\text{und} \quad \rho = e \cdot n_{\oplus}^{(R)} \quad | \quad \text{für } \xi > 1 \quad (13b)$$

$$\rho = 0 \quad | \quad \text{für } \xi > 1 .$$

Hier bedeutet I die bei bestimmter Temperatur und vorgegebenem Sauerstoff-Druck sich ausbildende maximale Randschichtdicke. Unter der Voraussetzung, daß jedes chemisorbierende Sauerstoff-Atom ein Elektron bindet und wegen der Forderung, daß die Zahl der Oberflächenladungen gleich der Gesamtzahl der in der Randschicht vorhandenen Leitungselektronen  $\ominus$  bzw. der neu hinzugekommenen Defektelektronen  $\oplus$  sein muß, ergeben sich für die Flächenkonzentrationen der chemisorbierten Sauerstoff-Atome  $n_{O^-}^{(\sigma)}$  ( $= n_{O^-}^{(\sigma)}$ ) die Formeln:

$$n_{O^-}^{(\sigma)} = n_{\ominus}^{(H)} \cdot I \quad (14a)$$

$$n_{O^-}^{(\sigma)} = n_{\oplus}^{(R)} \cdot I . \quad (14b)$$

Durch Einsetzen von Gl. (13) und (14) in die integrierte Poissonsche Gl. (11) erhalten wir für das Diffusionspotential  $V_D$  nach nochmaliger Integration zwischen  $\xi = 0$  und  $\xi = I$  die Ausdrücke:

$$V_D = \frac{2\pi e}{\epsilon} \frac{(n_{O^-}^{(\sigma)})^2}{n_{\ominus}^{(H)}} , \quad (15a)$$

$$V_D = \frac{2\pi e}{\epsilon} \frac{(n_{O^-}^{(\sigma)})^2}{n_{\oplus}^{(R)}} \quad (15b)$$

Während Gl. (15a) bereits in einer auswertbaren Form vorliegt, müssen wir in Gl. (15b)  $n_{\oplus}^{(R)}$  mit Gl. (7b) eliminieren und erhalten:

$$V_D \approx \frac{kT}{e} \ln \left\{ \frac{2\pi e}{\epsilon} \cdot \frac{(n_{O^-}^{(\sigma)})^2}{n_{\oplus}^{(H)}} \cdot \frac{1}{V} \right\} . \quad (15c)$$

Hier bedeutet V eine konstante Größe von der Dimension einer elektrischen Spannung. V erteilen wir in dieser Näherung den Zahlenwert 1.

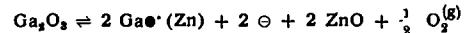
Aus Gl. (15a) und (15c) kann man nun aus den der Messung zugänglichen Oberflächenkonzentrationen die wichtige Größe  $V_D$  ermitteln, sofern  $n_{\ominus}^{(H)}$  und  $n_{\oplus}^{(H)}$  aus Hall-Effekt- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wurden.

### Chemisorption mit Randschichtbildung

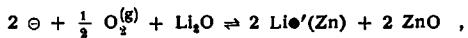
Aus Gl. (15a) läßt sich die für den Reaktionsmechanismus an einem n-Leiter wichtige chemisorbierte Sauerstoffmenge bei konstantem Sauerstoff-Druck und konstanter Temperatur angeben. Wir erhalten:

$$n_{\ominus}^{(\sigma)} \equiv n_{\ominus}^{(\sigma)} = \left( \frac{e}{2\pi e} \cdot n_{\ominus}^{(H)} \cdot V_D \right)^{\frac{1}{2}} . \quad (16)$$

Die chemisorbierte Menge ist also proportional der Wurzel aus der Fehlordnungs-Konzentration im Halbleiterinneren. Demnach sollte also ein Zusatz von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  zu Zinkoxyd infolge Erhöhung der Konzentration der freien Elektronen  $n_{\ominus}^{(H)}$



die chemisorbierte Sauerstoff-Menge erhöhen und entsprechend durch einen Zusatz von  $\text{Li}_2\text{O}$ , gemäß



erniedrigen. Versuche in dieser Richtung wurden noch nicht unternommen.

Zwar ist auch  $V_D$  von  $n_{\ominus}^{(H)}$  abhängig, wie wir noch später sehen werden, jedoch läßt sich diese (logarithmische) Abhängigkeit in erster Näherung vernachlässigen. Einen zu Gl. (16) äquivalenten Ausdruck erhalten wir aus Gl. (15b) für die chemisorbierte Sauerstoff-Menge an einem p-Leiter.

Im stationären Gleichgewicht wird die Zahl der pro Zeiteinheit chemisorbierenden Sauerstoff-Ionen gleich sein der Zahl der pro Zeiteinheit am gleichen Querschnitt desorbierenden Sauerstoff-Ionen. Gemäß Gl. (4a) ergibt sich:

$$\frac{dn_{\ominus}^{(\sigma)}}{dt} = 0 = k_a \cdot n_{\ominus}^{(\text{R})} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} - k_d \cdot n_{\ominus}^{(\sigma)} \quad (17)$$

Unter Verwendung von Gl. (7a) folgt hieraus:

$$n_{\ominus}^{(\sigma)} = \frac{k_a}{k_d} \cdot n_{\ominus}^{(H)} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-eV_D/kT) \quad (18)$$

Mittels Gl. (15a) eliminieren wir  $V_D$  und erhalten mit  $k_a/k_d = K$  (Massenwirkungskonstante):

$$n_{\ominus}^{(\sigma)} = K \cdot n_{\ominus}^{(H)} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left\{ - \frac{2\pi e^2}{e k T} \cdot \frac{(n_{\ominus}^{(\sigma)})^2}{n_{\ominus}^{(H)}} \right\} . \quad (19)$$

Wegen der starken Abhängigkeit eines solchen Ausdrückes in der Exponentialfunktion formen wir Gl. (19) um und machen hierbei von derselben Näherung Gebrauch wie in der Ableitung zu Gl. (15c). Danach ergibt sich:

$$n_{\ominus}^{(\sigma)} \approx \frac{1}{2e} \left\{ \frac{e k T}{\pi} \cdot n_{\ominus}^{(H)} \ln \left[ K^2 \cdot (n_{\ominus}^{(H)})^2 \cdot p_{\text{O}_2} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

also

$$n_{\ominus}^{(\sigma)} \approx \text{const.} \left\{ \ln p_{\text{O}_2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{für } n_{\ominus}^{(H)} \text{ und } T = \text{konst.} \quad (20a)$$

Diese Form einer Isothermen kann als charakteristisch für eine Chemisorption unter Bildung einer Raumladung an der Oberfläche eines elektronenüberschüssig leitenden Katalysators gelten. Sie unterscheidet sich grundsätzlich von den auf der Langmuirschen und modifizierten Formen aufgebauten Adsorptionsisothermen bei Vorliegen van der Waalsscher bzw. physikalischer Adsorption. Häufig, allerdings mit wenig Erfolg, hat man modifizierte Langmuirsche Adsorptionsisothermen zur Beschreibung von Chemisorptionsvorgängen angewandt\*), was nach den obigen Ausführungen unzulässig ist.

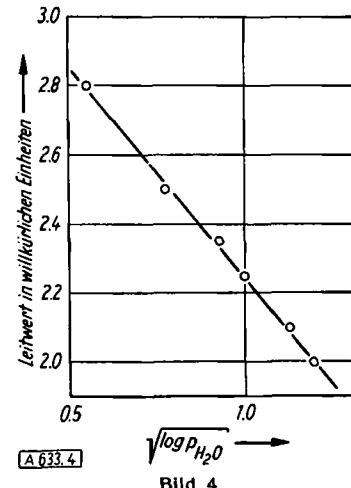
\*) Vgl. z. B. K. J. Laidler, Chemisorption, in *Catalysis*, Bd. I, S. 75 ff., New York 1954.

Das Auftreten von Chemisorption mit Raumladungs-Randschichten kann durch geeignete elektrische Messungen experimentell geprüft werden. Auf Grund von Leitfähigkeits- und Halleffekt-Messungen an polykristallinen  $\text{ZnO}$ -Proben und  $\text{ZnO}$ -Einkristallen wiesen Anderson<sup>30)</sup>, Miller<sup>31)</sup>, Hahn<sup>31)</sup> und Volger<sup>32)</sup> eine maßgebende Randschichtleitfähigkeit nach.

Eine Methode zur direkten Messung der Randschichtleitfähigkeit ist nach Kenntnis des Verfassers in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Bei dem gegenwärtigen Stand der Dinge erscheint es sinnvoll, Metallocydfilme in Randschichtbreite (100 bis 1000 Å) auf elektrisch isolierendem Trägermaterial aufzudampfen und mittels gleichzeitig an den Oxydfilmenden aufgedampften geeigneten Metallen (Au, Ag usw.) als Elektroden Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck bzw. von der chemisorbierten Sauerstoff-Menge durchzuführen. Dies geschieht zweckmäßiger Weise in einer modifizierten, empfindlichen Chemisorptions-Apparatur mit einer Leitfähigkeitsmeßanordnung.

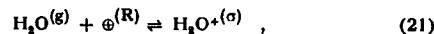
### Chemisorption von $\text{H}_2\text{O}$ auf $\text{Cu}_2\text{O}$

Bei Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf auf  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Einkristalle bei Zimmertemperatur fand Brauer<sup>33)</sup> eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, Bild 4. Wenn

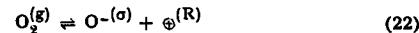


Die Randschichtleitfähigkeit  $x^{(\text{R})}$  von  $\text{Cu}_2\text{O}$  als Funktion des Wasserdampf-Druckes, gemessen von Brauer und ausgewertet von Engell

man berücksichtigt, daß  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf an  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter Abgabe von Elektronen an das Adsorbens chemisorbiert wird:



können hierdurch die im  $\text{Cu}_2\text{O}$  vorhandenen Defektelektronen in der Nähe der Oberfläche — also in einer Randschicht bestimmter Breite — weitgehend aufgefüllt werden. Die beim vorherigen Lagern des  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Luft entstandene Anreicherungsrandsschicht gemäß:



wird durch eine Chemisorption von  $\text{H}_2\text{O}$  wieder „zerstört“. Die verbleibende Defektelektronen-Konzentration und damit die Leitfähigkeit sind eine Funktion des Wasserdampfdruckes, die aus den oben abgeleiteten Ansätzen einer Verarmungsrandsschicht herzuleiten ist.

Dementsprechend muß der thermodynamische Ansatz analog Gl. (4a) lauten. Aus Gl. (21) folgt mit (15a) für das Diffusionspotential:

$$V_D = \frac{kT}{e} \ln \left\{ \left( \frac{2\pi e \cdot n_{\ominus}^{(H)}}{e \cdot V_D} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K \right\} . \quad (23)$$

Berücksichtigt man, daß sich die Leitfähigkeit des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristalls additiv aus der vom Wasserdampfdruck abhängigen Rand-

<sup>30)</sup> D. J. M. Bevan u. J. S. Anderson, Disc. Faraday Soc. 8, 238 [1950].

<sup>31)</sup> E. E. Hahn, J. appl. Physics 22, 855 [1951].

<sup>32)</sup> J. Volger, Physic. Rev. 79, 1023 [1950].

<sup>33)</sup> P. Brauer, Ann. Physik. (5), 25, 609 [1936].

schichtleitfähigkeit  $\sigma_R$  und der konstanten Innenphasenleitfähigkeit  $\sigma_H$  zusammensetzt, wenn man die Länge des Kristalls (Abstand der Elektroden) mit L, seine Dicke mit D, seine Breite mit B und die Dicke der Randschicht mit l bezeichnet, dann folgt für die gesamte Leitfähigkeit  $\sigma_{eff}$ :

$$\sigma_{eff} = \frac{x(H)}{L} \cdot \frac{B}{(D-l)} + \frac{x(R)}{L} \quad \text{für } p_{H_2O} \text{ und } T = \text{const.}$$

$x^{(R)}$  und  $x^{(H)}$  bedeuten die spez. Leitfähigkeiten von Randschicht und Innenphase. Berücksichtigt man, daß  $l = \left\{ \frac{\epsilon}{2\pi e} \cdot \frac{V_D}{n^{(H)}} \right\}^{1/2}$  und  $x \sim n$  ist, dann folgt, wie Engell<sup>25)</sup> zeigen konnte, für  $\sigma_{eff}$ , wenn man  $\exp(-eV_D/kT)$  gegen 1 vernachlässigt:

$$\sigma_{eff} \approx A \left\{ D - \left( C \frac{kT}{e} B \ln p_{H_2O} \right)^{1/2} \right\}, \quad (24)$$

wenn in A, B und C alle konstanten Glieder zusammengefaßt sind. Bild 4 gibt die der Gl. (24) entsprechende Auswertung der Messungen von Brauer wieder.

In Erweiterung obiger Überlegung auf die Chemisorption an sehr dünnen Halbleiterfilmen, deren Gesamtdicke in der Größenordnung der Randschicht liegt, gelingt Engell<sup>25)</sup> die Deutung der von Ljaschenko und Stepko beobachteten Verminderung der Leitfähigkeit von  $Cu_2O$ -Filmen durch Chemisorption von Methanol-, Äthanol-Aceton- und Wasserdämpfen.

Bezeichnen wir die Leitfähigkeit der  $Cu_2O$ -Schicht vor der Chemisorption des Gases mit  $x^{(H)}$ , die mittlere (Längs-)Leitfähigkeit nach der Chemisorption des Gases mit  $x^{(R)}$  und die Differenz  $x^{(H)} - x^{(R)}$  mit  $\Delta x$ , dann ist  $\Delta x$  proportional der Zahl der „zugestopften“ Defektelektronen und damit proportional der chemisorbierten Teilchen n; wir erhalten also:

$$1 + \frac{R}{\Delta R} = \frac{x^{(H)}}{\Delta x} = \frac{n_\oplus^{(H)} \cdot D}{n}, \quad (25)$$

wenn R den Widerstand der Schicht vor der Chemisorption,  $\Delta R$  die zu  $\Delta x$  identische Widerstandserhöhung und  $n_\oplus^{(H)}$  die Defektelektronenkonzentration der reinen Schicht mit der Dicke D bedeuten.

Da die bei der Bildung von Verarmungsrandsschichten bisher gemachte Annahme  $n_\oplus^{(R)} \ll n_\oplus^{(H)}$  im vorliegenden Fall nicht mehr erfüllt ist, da  $\Delta R/R$  in der Größenordnung von 1 liegt, müßten wir zur Berechnung von n als Funktion von  $n_\oplus^{(H)}$  und p die Differentialgleichung:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{4\pi e}{\epsilon} \left( n_\oplus^{(H)} - n_\oplus^{(x)} \right)$$

lösen, was nicht ohne größeren Aufwand möglich wäre. Aus diesem Grunde wurde von Engell ein Näherungsverfahren benutzt. Hier nach wird angenommen, daß an der dem Träger (z. B. Glasswand) zugekehrten Oberfläche des Halbleiters die Defektelektronen-Konzentration  $n_\oplus^{(T)}$  proportional der Zahl der durch Chemisorption verbrauchten Defektelektronen abnimmt:

$$n_\oplus^{(T)} = k_1 \left( n_\oplus^{(H)} - \frac{n}{D} \right). \quad (26)$$

Dann folgt analog zu Gl. (10a):

$$n = k \cdot p_{gas} \cdot n_\oplus^{(T)} \cdot \exp(-eV_D/kT),$$

bzw.

$$n = k \cdot p_{gas} \cdot \left( n_\oplus^{(H)} - \frac{n}{D} \right) \exp(-eV_D/kT). \quad (27)$$

Mit  $V_D = \frac{2\pi e}{\epsilon} \cdot n \cdot D$  folgt unter Beachtung von Gl. (25):

$$1 + \frac{R}{\Delta R} = \frac{2\pi e^2}{\epsilon kT} \cdot n_\oplus^{(H)} \cdot D^2 \left\{ \ln \frac{k}{D} \cdot p_{gas} \cdot \frac{R}{\Delta R} \right\}^{-1}.$$

$\frac{2\pi e}{\epsilon} \cdot n_\oplus^{(H)} \cdot D^2$  ist der maximal mögliche Wert von  $V_D$ , also der Wert bei  $p_{gas} \rightarrow \infty$  oder für völlige Vernichtung aller Defekstellen in der Schicht. Bezeichnen wir ihn mit  $V_M$  und  $D/k$  mit  $p^*$ , so erhalten wir:

$$\ln \left( \frac{p}{p-1} \cdot \frac{R}{\Delta R} \right) = \frac{eV_M}{kT} \frac{1}{1 + \frac{R}{\Delta R}} + \ln \frac{p^*}{p-1} \quad (28)$$

In Bild 5 sind die von Ljaschenko und Stepko ermittelten Werte gemäß Gl. (28) ausgewertet. Die sich ergebenden Werte von  $V_M$  sind an den Kurven vermerkt.

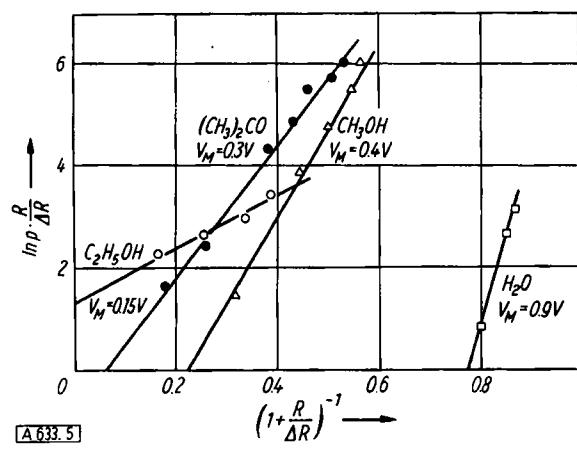


Bild 5

Die Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit dünner  $Cu_2O$ -Filme durch Chemisorption einiger organischer Dämpfe und  $H_2O$ -Dampf, gemessen von Ljaschenko und Stepko und ausgewertet von Engell. p ist der Dampfdruck in mm Hg, R der Widerstand des reinen Films und  $\Delta R$  die durch Chemisorption verursachte Widerstandzunahme

Für eine ebenfalls bevorzugte Chemisorption von Äthylalkohol, Äthyläther und Wasser zwischen 150 und 310 °C an  $Al_2O_3$ , das auf 550 °C in Luft geglättet wurde, sprechen die von Antipina und Frost<sup>29)</sup> mitgeteilten Versuchsergebnisse, die sich nicht durch eine Langmuir-Isotherme darstellen ließen, sondern durch den Ausdruck

$$1/n^{(o)} \sim 1/p_{gas}.$$

### Chemisorption an Ge- und CdS-Kristallen

Im Anschluß an Untersuchungen von Brattain und Bardeen<sup>27)</sup> über Oberflächenzustände von Germanium-Kristallen studierte Morrison<sup>28)</sup> die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und des Kontaktspotentials von p- und n-leitenden Germanium-Proben bei Einstrahlung von Licht in Abhängigkeit von der umgebenden Gasatmosphäre bei Zimmertemperatur. Als Gase wurden Sauerstoff allein und Sauerstoff-Wasserdampf-Gemische verwandt. Dies ist ein besonders interessantes Beispiel für die gleichzeitige Chemisorption eines elektronenverbrauchenden [ $O_2$ , siehe Gl. (4a) und (4b)] und eines elektronenliefernden Gases [ $H_2O$ , siehe Gl. (21)]. Wie die Bilder 6 und 7 zeigen, ist für das n-leitende Germanium der Widerstand in reinem Sauerstoff höher als im  $H_2O$ -haltigen,

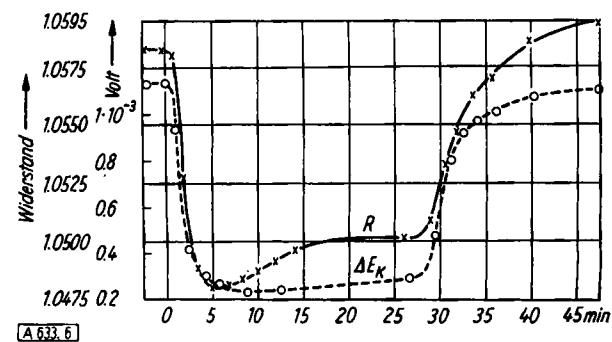


Bild 6

Zeitlicher Verlauf des elektrischen Widerstandes R und des Kontaktspotentials  $\Delta E_K$  bei Belichtung einer n-leitenden Germanium-Probe in Sauerstoff-Wasserdampf-Gemischen nach Morrison. Probe in Sauerstoff allein bei  $t = 0$ ; in  $H_2O$ -dampfhaltigem Sauerstoff bis 26 min und wieder in Sauerstoff allein bis 48 min

<sup>25)</sup> S. R. Morrison, J. phys. Chem., 57, 860 [1953].

während mit p-leitenden Germanium gerade umgekehrte Verläufe beobachtet werden. Qualitativ den gleichen Gang zeigt das in den Bildern 6 und 7 mit eingezeichnete Kontaktpotential.

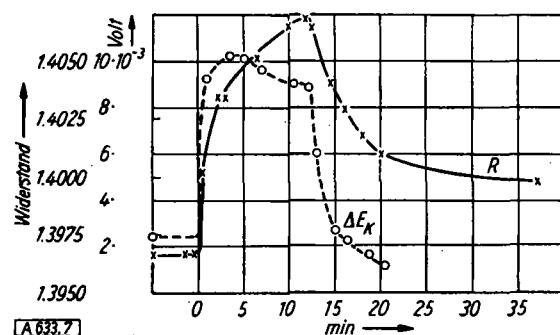


Bild 7

Zeitlicher Verlauf des elektrischen Widerstandes  $R$  und des Kontaktpotentials  $\Delta E_K$  bei Belichtung einer p-leitenden Germanium-Probe in Sauerstoff und in  $O_2/H_2O$ -Gemischen nach Morrison. Probe in Sauerstoff allein bei  $t = 0$ ; in  $H_2O$ -dampfhaltigem Sauerstoff bis 12 min und wieder in Sauerstoff allein bis 37 min

In Übereinstimmung mit dem oben skizzierten Chemisorptions-Mechanismus von Sauerstoff und Wasserdampf war das Vorzeichen des Kontaktpotentials bei Wasserdampf-Chemisorption positiv und bei Sauerstoff-Chemisorption negativ. An beiden Germanium-Proben wird die durch die Chemisorption von Sauerstoff verursachte Verminderung der Konzentration der freien Elektronen bzw. Erhöhung der Konzentration der Defektelektronen durch die bevorzugte Chemisorption von Wassermolekülen bei Verwendung von  $O_2/H_2O$ -Gemischen mit praktisch gleichem Sauerstoff-Druck weitgehend kompensiert. Ferner erkennt man aus dem zeitlichen Verlauf der Widerstandsänderung, daß die Desorption bzw. die Verdrängung des chemisorbierten Wassers durch reinen Sauerstoff an p-leitenden Germanium-Oberflächen langsamer verläuft als an n-leitenden Germanium-Oberflächen. Dies bestätigt die zunächst qualitative Annahme, daß für das „Losreißen“ der während der Chemisorption von  $H_2O$  im Valenzband eingefangenen Elektronen eine höhere Aktivierungsenergie erforderlich ist als für den gleichen Vorgang an einem n-leitenden Germanium, bei dem die zusätzlich in das Leitungsband eingetretenen Elektronen im allgemeinen die Aktivierungsenergie bzw. die Elektronenaustrittsarbeit erniedrigen, wie noch später diskutiert wird.

Muscheid<sup>35)</sup> untersuchte die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von CdS-Einkristallen im Vakuum und im Sauerstoff bei verschiedenen Drucken. Hier tritt beim Einlaß von Sauerstoff auf im Hochvakuum aufgeheizte, gutleitende CdS-Kristalle (n-Leiter) bei rd. 20 °C ein augenblicklich einsetzender scharfer Leitfähigkeitsabfall auf, der in einem größeren Bereich unabhängig vom Druck ist. (Bei einem Sauerstoff-Druck von einigen mm Hg wird etwa derselbe Effekt erzielt wie bei einem solchen von 600 mm Hg). Auch hier handelt es sich um die durch Chemisorption von Sauerstoff verursachte Vernichtung der Anreicherungsrandsschicht — allerdings hier mit freien Elektronen —, die durch den Ausbau von Schwefel aus der Oberfläche des CdS-Gitters durch das vorhergehende Ausheizen im Vakuum entstanden war.

Die Druckunabhängigkeit der Leitfähigkeitserniedrigung in dem untersuchten Druckbereich deutet darauf hin, daß bei den kleinsten hier verwandten Sauerstoff-Drucken bereits die Sättigung der Chemisorption erreicht war. Ferner wurde beobachtet, daß die Chemisorption

des Sauerstoffs bis rd. 350 °C reversibel abläuft. Übersteht man diesen Wert, so treten irreversible Veränderungen auf, die im wesentlichen auf die in diesem Temperaturbereich einsetzende Reaktion des Sauerstoffs mit dem CdS und durch Einbau von Sauerstoff zurückgeführt werden dürften.

### Chemisorption und Lumineszenz

Die Ausbildung von Randschichten an der Phasengrenze Halbleiter/Gas beeinflußt auch die Lumineszenz und die elektro-optischen Eigenschaften von Halbleitern. Hieraus ergeben sich interessante experimentelle Möglichkeiten, um den Vorgang der Chemisorption allein und den stationären Zustand von Chemisorption und Elektronenfehlordnung im Katalysator während der Katalyse messend zu verfolgen. In diesem Zusammenhang ist die von Hedvall und Mitarbb.<sup>36)</sup> veröffentlichte Beobachtung der Erhöhung der Chemisorption von gewissen Farbstoffmolekülen an ZnS allein und mit Zusätzen kleiner Mengen von Cu<sub>2</sub>S bzw. Ag<sub>2</sub>S bemerkenswert. Umgekehrte Verhältnisse wurden an CdS bei Einstrahlung von Licht geeigneter Frequenz beobachtet. Hier wurde z. B. die Chemisorption von Phenolphthalein (1 mg auf 20 cm<sup>3</sup> Lösung), die ohne Licht rd. 10% betrug, durch Belichtung auf 1% vermindert. Auch diese Versuche stellen einen unmittelbaren Beweis für die Mitwirkung der Elektronen bei der Chemisorption dar.

Eine Deutung dieser experimentellen Befunde wurde bereits von Möglich und Rompe<sup>37)</sup> vorgeschlagen. Der Deutung fehlt jedoch die wesentliche Mitwirkung des Einflusses der Energiebänder in Randschichten und ist durch diese zu erweitern. Soweit man aus den bisherigen Untersuchungen von Hedvall etwas Verbindliches sagen kann, scheint die Chemisorption des Phenolphthaleins immer dann besonders gut abzulaufen, wenn die durch eine Vakuumbehandlung verursachte Anreichungsrandsschicht durch eine Schwefel-Behandlung weitgehend vernichtet ist, wenn also die Konzentration der freien Elektronen im Leitungsband im unbelichteten Zustand des CdS genügend niedrig ist. Sobald die Konzentration an freien Elektronen ansteigt — sei es, daß man den Kristall belichtet oder höherwertige Kationen (z. B. Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) bzw. niedrigwertige Anionen (z. B. CdCl<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub>) einbaut — nimmt die chemisorbierte Menge an Phenolphthalein ab, die offensichtlich unter Abgabe von freien Elektronen an das Sulfid chemisorbiert wird. In denselben Problemkreis fallen die Untersuchungen über den Einfluß des Lichtes auf die mit Zinkoxyd katalysierte Phenol-Oxydation<sup>38, 39)</sup>.

### Elektronenaustrittsarbeit und Kinetik der Chemisorption unter Randschichtbildung

Als erste der meßbaren physikalischen Veränderungen, die ein Halbleiter durch eine Chemisorption erfährt, haben wir im vorigen Kapitel die elektrische Leitfähigkeit angeführt. Eine weitere derartige Veränderung besteht in der Beeinflussung der Elektronenaustrittsspannung bzw. des äußeren elektrischen Potentials des Halbleiters. Dieser Effekt wurde für die Deutung des Mechanismus der heterogenen Katalyse und der Chemisorption an Metallkatalysatoren von Suhrmann<sup>40)</sup> angewandt und für den

<sup>35)</sup> J. A. Hedvall, diese Ztschr. 54, 505 [1941]. J. A. Hedvall u. G. Cohn, Kolloid-Z. 88, 224 [1939].

<sup>36)</sup> F. Möglich u. R. Rompe, Physik.-Z. 44, 77 [1943].

<sup>37)</sup> T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Rankin u. McNevin, J. Amer. chem. Soc. 75, 2850 [1953].

<sup>38)</sup> M. C. Markham, M. C. Hannan u. S. W. Evans, J. Amer. chem. Soc. 76, 820 [1954].

<sup>39)</sup> R. Suhrmann, Z. Elektrochem. 56, 351 [1952]. R. Suhrmann u. K. Schulz, Naturwiss. 40, 139 [1953]. R. Suhrmann, in Advances in Catalysis, im Druck.

<sup>35)</sup> E. Muscheid, Diss. Humboldt-Universität, Berlin 1952; Ann. Physik (6) 73, 305 [1953].

Vorgang der Chemisorption an Oxyden experimentell gesichert<sup>23)</sup>. Im Anschluß hieran sollen diese Gesichtspunkte auf die aus der Randschicht-Theorie der Chemisorption erhaltenen Ergebnisse angewandt werden, um die Kinetik der Chemisorption von Sauerstoff und Wasserstoff zu beschreiben.

Zu diesem Zwecke betrachten wir zunächst den Austritt eines Leitungselektrons aus einem n-leitenden Oxyd. Diese Überführung ins ladungsfreie „Unendlich“ wollen wir in drei Anteile zerlegen:

1.) Einen konzentrationsunabhängigen Anteil, der die rein chemischen (Grund-)Arbeitsanteile umfaßt, und den wir mit  $E_L$  bezeichnen wollen. Dieser Arbeitsanteil enthält auch die Bildkraftwirkung.

2.) Ein Restarbeitsglied, das die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Arbeitsanteile berücksichtigt und das für ein n-leitendes Oxyd folgendermaßen lautet:

$$\mathfrak{A}_{\text{Rest}} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{\ominus}^{(R)}}{n_{\ominus}^{\circ}},$$

wobei mit  $n_{\ominus}^{\circ}$  die Konzentration der Leitungselektronen gemeint ist, bei der der gesamte Aufwand an chemischer Arbeit bei Überführung eines Elektrons ins ladungsfreie Unendlich gerade  $E_L$  beträgt.

3.) Schließlich ist noch ein Anteil zu berücksichtigen, der die elektrische Arbeit darstellt, die bei Überführung eines Elektrons ins ladungsfreie Unendlich zu leisten ist. Zu seiner Angabe haben wir zu berücksichtigen, daß wir das Elektron nach Überwindung der chemischen Nahwirkungskräfte noch gegen das elektrische Feld der Oberfläche eine gewisse Strecke zu bewegen haben. Nehmen wir an, daß die von den Ionenstörstellen in der Randschicht des Halbleiters ausgehenden Feldlinien sämtlich auf den in Form der chemisorbierten Gasatome vorgestellten Oberflächenladungen endigen, so können wir diesen elektrischen Arbeitsanteil durch den Ausdruck  $\mathfrak{E} \cdot a$  berücksichtigen.  $\mathfrak{E}$  ist die aus Gl. (11) erhältliche Randfeldstärke und  $a$  bedeutet die Entfernung zwischen der Oberfläche des Halbleiters und den Ladungsschwerpunkten der Gaspartikel in der  $\sigma$ -Phase.

Unter der Voraussetzung, daß nur die Randschicht-Feldstärke durch die Konzentration der chemisorbierten Teilchen verändert wird, während alle anderen strukturellen und elektrischen Anteile praktisch unbeeinflußt bleiben, ergibt sich für die betrachtete Differenz der Austrittsarbeiten der Leitungselektronen aus einer reinen und einer bedeckten Oberfläche eines n-leitenden Oxyds der Ausdruck:

$$\Delta \psi = \psi_{\text{bedeckt}} - \psi_{\text{rein}} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{\ominus}^{(R)}}{n_{\ominus}^{(H)}} - a \mathfrak{E}. \quad (29)$$

Unter Verwendung von Gl. (7a), (11) und (15a) ergibt sich hieraus:

$$\Delta \psi = - \frac{2 \pi e}{\epsilon} \left| \left( \frac{n^{(\sigma)}}{n_{\ominus}^{(H)}} \right)^2 + 2 a \cdot n^{(\sigma)} \right|. \quad (30)$$

Die entsprechende Formel für den Defektleiter ist genau analog abzuleiten, wenn man berücksichtigt, daß die Überführung eines Elektrons aus der Oberfläche eines defektleitenden Halbleiters gleichbedeutend ist mit der Schaffung einer Elektronendefektstelle in der Oberfläche. Dann ergibt sich unter Verwendung von Gl. (7b), (11) und (15b):

$$\Delta \psi = a \cdot \frac{4 \pi e}{\epsilon} \cdot n^{(\sigma)} + \frac{kT}{e} \ln \left\{ \frac{2 \pi e}{\epsilon} \cdot \left( \frac{n^{(\sigma)}}{n_{\ominus}^{(H)}} \right)^2 \cdot \frac{1}{V_D} \right\}. \quad (31)$$

Betrachten wir zunächst nur solche Chemisorptionsvorgänge, bei denen überwiegend ein Elektronenübergang vom Halbleiter zum chemisorbierenden Gas stattfindet, so können wir das Ergebnis in den folgenden Worten zusammenfassen:

Findet an einem Halbleiter eine elektronenverbrauchende Chemisorption statt (z. B. O<sub>2</sub> an NiO bzw. ZnO), so muß der Absolutwert der Elektronenaustrittsarbeiten ansteigen. Für den Anstieg der Elektronenaustrittsarbeiten ist im Falle eines n-leitenden Adsorbens eine quadratische und im Falle eines p-leitenden Adsorbens eine kombiniert linear-logarithmische Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration des chemisorbierten Gases anzunehmen. Bei einer elektronenliefernden Chemisorption, (z. B. H<sub>2</sub> an ZnO bzw. NiO) liegen die Verhältnisse umgekehrt. Experimentelle Belege fehlen z. Zt. noch. Qualitativ werden jedoch die geforderten Zusammenhänge durch die Untersuchungen von Ljaschenko und Stepko<sup>23)</sup> bestätigt.

Die in Gl. (30) und Gl. (31) abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten kann man unverändert übernehmen, wenn man mit  $\Delta \psi$  nunmehr die Volta-Spannung zwischen einer reinen und einer bedeckten Halbleiteroberfläche mit der Oberflächenkonzentration  $n^{(\sigma)}$  an chemisorbierten aufgeladenen Gasatomen oder -molekülen bezeichnet.

Eine indirekte Prüfung der Gl. (30) und (31) ist an Hand von Messungen der Kinetik der Chemisorption von Sauerstoff und Wasserstoff an Oxyden und Oxyd-Mischphasen möglich. Im folgenden wollen wir zunächst für ein konkretes Beispiel, für die Chemisorption von Sauerstoff an NiO<sup>19)</sup>, die Zusammenhänge ableiten und dann mit den Ergebnissen anderer Autoren vergleichen.

### Chemisorption von O<sub>2</sub> an NiO

Unter der Annahme eines geschwindigkeitsbestimmenden Übergangs von Elektronen zwischen Adsorbens und Adsorbat muß die Elektronenaustrittsspannung mit steigender Oberflächenbelegung zunehmen, da die von den Elektronen auf ihrem Weg zwischen Adsorbens und Adsorbat zu überwindende Energieschwelle mit steigender Oberflächenbelegung größer wird. Bezeichnen wir die Höhe dieser Energieschwelle zu Beginn der Chemisorption ( $n^{(\sigma)} = 0$ ) mit  $U_0$ , so erhalten wir ein Zeitgesetz der Form:

$$\frac{dn^{(\sigma)}}{dt} = k \exp \left\{ - \frac{e(U_0 + \Delta \psi)}{kT} \right\} \quad (32)$$

Das negative Vorzeichen von  $\Delta \psi$  röhrt daher, daß die Elektronenaustrittsspannung stets ein negatives Vorzeichen trägt. Der Häufigkeitsfaktor der Chemisorption, der proportional der Zahl der „sprungbereiten“ Elektronen ist, befindet sich in  $k$ , da er wenigstens zu Beginn der Chemisorption als konstant angesehen werden kann. Diese letzte Forderung trifft für p- und n-Leiter in guter Näherung zu, sofern sich bei der Chemisorption Anreicherungsrandschichten ausbilden. Betrachten wir den Ablauf der Chemisorption in hinreichender Entfernung vom Gleichgewicht, so kann die Rückreaktion vernachlässigt und die Zahl der sprungbereiten Elektronen als unverändert angesehen werden. Für den Vorgang der Chemisorption von Sauerstoff an NiO folgt aus Gl. (31) und (32):

$$\frac{dn^{(\sigma)}}{dt} = k \cdot \frac{e}{2 \pi e} \frac{n_{\ominus}^{(H)}}{(n^{(\sigma)})^2} \cdot V_D \exp \left\{ - \frac{eU_0 + 4 \pi e^2 a \cdot n^{(\sigma)}}{\epsilon kT} \right\}. \quad (33)$$

Die exponentiellen Glieder werden auch hier wieder den überwiegenden Einfluß auf die Beziehung zwischen Chemisorptionsgeschwindigkeit und Oberflächenkonzentration

haben. Setzen wir alle anderen Glieder als konstant und gleich  $k_0$  an und führen weiterhin  $b = \frac{4\pi e}{e}$  ein, dann erhalten wir nach Integration und Umrechnung den experimentell prüfbaren Ausdruck<sup>19</sup>:

$$n^{(o)} = \frac{2.3 kT}{eb} \log \left( 1 + \frac{t}{t_0} \right) . \quad (34)$$

Berücksichtigen wir noch, daß im Falle der zweiatomigen Gase H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> die Chemisorption unter Aufspaltung der Moleküle in Atome stattfindet, so ergibt sich für die Oberflächenkonzentration [Teilchen·cm<sup>-2</sup>] aus dem in cm<sup>3</sup> gemessenen chemisorbierten Gasvolumen V an der in cm<sup>2</sup> gemessenen Oberfläche F des Oxyds:

$$n^{(o)} = V \cdot 2 \frac{6.03 \cdot 10^{28}}{22400} \cdot \frac{1}{F} .$$

Hieraus folgt die Schlußgleichung für die Ermittlung des zeitlichen Verlaufs des chemisorbierten Gasvolumens V:

$$V = 0.855 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{kT}{ebF} \left\{ \frac{1}{t_0} + \log(t + t_0) \right\} . \quad (35)$$

Nach Gl. (35) ist also eine lineare Abhängigkeit der chemisorbierten Gasmenge vom Logarithmus  $(t + t_0)$  zu erwarten.

Bild 8 zeigt eine entsprechende Auftragung der Messungen der Chemisorption von Sauerstoff an NiO bei 25 °C bei verschiedenen Sauerstoff-Drucken. Die Konstante  $t_0$

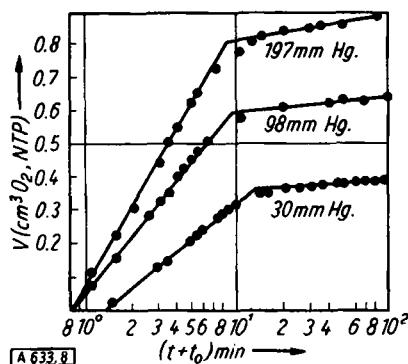


Bild 8

Zeitlicher Verlauf der Chemisorption von Sauerstoff an NiO bei 25 °C und wechselnden Sauerstoff-Drücken nach Engell und Hauffe. Das chemisorbierte Sauerstoff-Volumen ist gegen  $\log(t + t_0)$  aufgetragen;  $t$  = Versuchszeit in min;  $t_0 = \frac{kT \cdot e}{ak_0 \cdot 4\pi e^2} \cdot \exp(eU_0/kT)$  die graphisch ermittelte Konstante

wurde zu rd. 1 min ermittelt. In Bild 9 ist die Geschwindigkeit der Chemisorption an NiO bei 60 mm Hg Sauerstoff und wechselnden Temperaturen aufgetragen. Die Kurven bestehen aus zwei geradlinigen Ästen, von denen der erste Ast die Chemisorption und der zweite offenbar den Gittereinbau des Sauerstoffs darstellt. (Bei 300 °C erfolgt offenbar schon zu Beginn ein überwiegender Einbau).

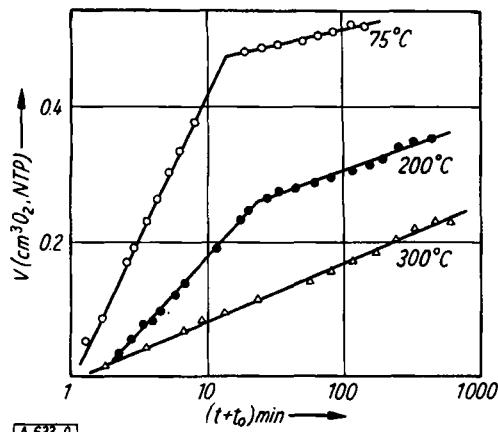


Bild 9

Zeitlicher Verlauf der Chemisorption von Sauerstoff an NiO bei 60 mm Hg Sauerstoff-Druck und wechselnden Temperaturen nach Engell und Hauffe. Auftragung wie in Bild 8

Zu einem ähnlichen Zeitgesetz wie Gl. (35) kommen Elovich und Zhabrova<sup>41</sup>), ohne jedoch den wahren Mechanismus der Chemisorption zu erfassen. Trägt man die Meßergebnisse der Chemisorption von Wasserstoff an ZnO von Taylor und Strother<sup>42</sup>) im Sinne der Gl. (35) auf (Volumen an H<sub>2</sub> gegen log Zeit), dann ergeben sich ebenfalls zwei Geraden mit verschiedener Neigung. Diese Anomalie wurde schon früher von Sickman und Taylor<sup>43</sup>) beobachtet. In einer späteren Arbeit von Taylor und Liang<sup>44</sup>) werden diese Anomalien, die bei der Chemisorption von Wasserstoff an ZnO auftreten, während des zeitlichen Ablaufs der Chemisorption durch plötzliche Temperaturänderung weiter untersucht. In ähnlicher Weise verhalten sich ZnO/MoO<sub>3</sub>-Mischoxyde<sup>45</sup>). Taylor und Mitarbeiter führen diese Bedeute auf die am ZnO herrschende Heterogenität der Oberfläche zurück. Nach Gray<sup>47</sup>), Engell und Hauffe<sup>19</sup>) scheint jedoch der Einbau von chemisorbierten Partikeln ins Gitter des Adsorbats die Ursache zu sein.

#### Chemisorption von H<sub>2</sub> an ZnO und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bild 10 zeigt den zeitlichen Verlauf der Chemisorption von Wasserstoff an ZnO bei 184 °C. Die Chemisorption

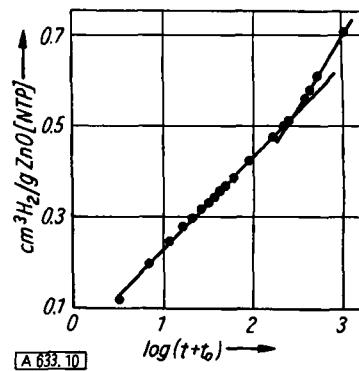
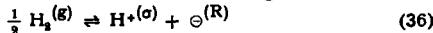


Bild 10

Zeitlicher Verlauf der Chemisorption von Wasserstoff an ZnO (1 g) bei 184 °C nach Taylor und Strother, ausgewertet nach Taylor und Thon. Auftragung wie in Bild 8

von Wasserstoff an dem n-leitenden ZnO gemäß:



führt ebenfalls wie die Chemisorption von Sauerstoff an NiO zu Anrechnungsrandsschichten, muß also das Zeitgesetz Gl. (35) erfüllen. In gleicher Weise konnten Taylor und Thon<sup>48</sup>) die Gültigkeit der logarithmischen Beziehung, Gl. (35), für die Chemisorption von Wasserstoff an Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 184 °C<sup>49</sup>) und an 2 MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 100 °C<sup>50</sup>) an früheren Meßergebnissen von Taylor und Mitarbeitern aufzeigen, Bild 11.

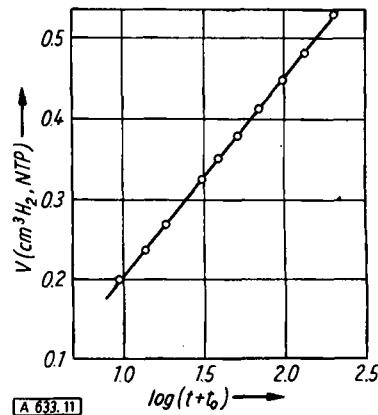


Bild 11

Zeitlicher Verlauf der Chemisorption von Wasserstoff bei 1 atm und 100 °C an 1 g 2 MnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Taylor und Thon. Auftragung wie in Bild 8

<sup>41</sup>) S. Yu. Elovich u. G. M. Zhabrova, J. physik. Chem. [Moskau] 13, 1761, 1775 [1939].

<sup>42</sup>) H. S. Taylor u. C. O. Strother, J. Amer. chem. Soc. 55, 586 [1933].

<sup>43</sup>) D. V. Sickman u. H. S. Taylor, ebenda 54, 602 [1932].

<sup>44</sup>) H. S. Taylor u. Sh. Ch. Liang, ebenda 69, 1306 [1947].

<sup>45</sup>) M. V. C. Sastri u. K. V. Ramanathan, J. physic. Chem. 56, 220 [1952].

<sup>47</sup>) T. J. Gray, private Mitteilung.

<sup>48</sup>) H. A. Taylor u. N. Thon, J. Amer. chem. Soc. 74, 4169 [1952].

<sup>49</sup>) R. L. Burwell u. H. S. Taylor, ebenda 58, 697 [1936].

<sup>50</sup>) A. T. Williamson u. H. S. Taylor, ebenda 53, 2168 [1931].

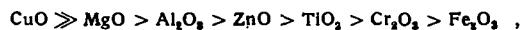
Die Geschwindigkeit der Reaktion  $H_2 + D_2 = 2 HD$  an ZnO, worauf wir im folgenden Kapitel noch näher eingehen werden, wird im oberen Bereich des untersuchten Temperaturgebietes zwischen 140 und 491 °K auf eine maßgebende Chemisorption von Wasserstoff zurückgeführt. Bei niedrigen Temperaturen finden Smith und Taylor<sup>51)</sup> jedoch bevorzugt eine physikalische Adsorption des Deuteriums.

Zur Deutung insbesondere des anfänglichen Verlaufs der Chemisorptionsgeschwindigkeit nimmt Volkenstein<sup>52)</sup> unter Zuhilfenahme der homogenen Fehlordnungstheorie — aber ohne Berücksichtigung von Randschichterscheinungen im Sinne der obigen Chemisorptionstheorie — an, daß durch das chemisorbierte Gas „aktive Zentren“ durch Ionenfehlordnung neu geschaffen werden. Jedoch erscheinen diese Annahmen sowie die von Taylor und Thon<sup>48)</sup> vorgeschlagene Möglichkeit, die Kinetik der Chemisorption im Sinne der von Volkenstein und Bonch-Brouevich<sup>53)</sup> behandelten „Theorie der Dublonen“ und der Theorie der Lumineszenz-Abklingung<sup>54,55)</sup> zu deuten, zunächst noch wenig überzeugend.

Nach der Darstellung des Mechanismus des wechselseitigen Elektronenaustausches zwischen Katalysator und reagierenden Gasmolekülen, wollen wir nun in den folgenden Kapiteln zeigen, auf welche Weise die Elektronenfehlordnung und die Randschichterscheinungen, verursacht durch die Chemisorption eines oder mehrerer Reaktionspartner, die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Erst der Elektronenaustausch zwischen Reaktionspartnern und Katalysator verursacht häufig andere Zeitgesetze und höhere Reaktionsgeschwindigkeiten.

### Reaktionsablauf einfacher Reaktionen an der Oberfläche halbleitender Katalysatoren

Wie bereits gezeigt wurde, beruhen die katalytischen Eigenschaften eines Katalysators in erster Linie auf seiner Fähigkeit, Elektronen mit einem oder mehreren Partnern der Reaktionsgase auszutauschen. Die Aufrauhung und Zerkleüftung der Oberfläche eines Katalysators trägt ebenfalls zur Erhöhung der katalytischen Aktivität bei, indem die Zahl der Plätze für den Elektronenaustausch erhöht wird, ist jedoch von zweitrangiger Bedeutung. Dies geht besonders aus dem von Schwab und Mitarbb.<sup>56)</sup> untersuchten, mit verschiedenen Oxyden heterogen-katalysierten  $N_2O$ -Zerfall hervor. Die katalytische Wirksamkeit der folgenden Oxyde für den  $N_2O$ -Zerfall fällt in der Reihenfolge:



wobei das Kupferoxyd bei weitem den anderen Oxyden überlegen ist.  $Fe_2O_3$  bzw.  $Cr_2O_3$  können selbst bei sehr zerklüfteter Oberfläche nicht annähernd die gute katalytische Wirksamkeit des CuO bzw. NiO oder CoO mit hinlänglich „glatter“ Oberfläche erreichen. Auf die Bedeutung der chemischen Affinität der Reaktionspartner zum Katalysator wurde schon — allerdings in einem anderen Zusammenhang — u. a. von Schenck<sup>57)</sup> und Hättig<sup>58)</sup> hingewiesen.

Die reaktionsbeschleunigende Wirkung des festen Katalysators beruht darauf, daß er eines oder mehrere der an der Reaktion beteiligten Gase in einen reaktionsfähigeren Zustand überführt, was durch eine Chemisorption an

<sup>51)</sup> E. A. Smith u. H. S. Taylor, ebenda 60, 362 [1938].

<sup>52)</sup> F. F. Volkenstein, J. physik. Chem. [Moskau] 23, 917 [1949].

<sup>53)</sup> F. F. Volkenstein u. V. L. Bonch-Brouevich, J. exp. theoret. Physik [Moskau] 20, 624 [1950].

<sup>54)</sup> Vgl. u. a. D. B. Gurevich, N. A. Tolstoi u. P. P. Feofilov, ebenda 20, 769 [1950].

<sup>55)</sup> E. S. Krylova, ebenda 20, 905 [1950].

<sup>56)</sup> G. M. Schwab u. H. Schultes, Z. physik. Chem., Abt. B 9, 265 [1930]; 25, 411 [1934]. G. M. Schwab, R. Staeger u. H. H. von Baumbach, ebenda 21, 26 [1933].

<sup>57)</sup> R. Schenck, diese Ztschr. 49, 649 [1936]. J. Rabes u. R. Schenck, Z. anorg. allg. Chem. 260, 154 [1949].

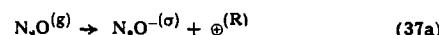
<sup>58)</sup> G. F. Hättig, Disc. Faraday Soc. 8, 215 [1950].

der Katalysator-Oberfläche bewirkt wird. Wie bereits diskutiert, kann eine Chemisorption unter Lockerung oder Aufspaltung der Bindungen der Moleküle nur dann auftreten, wenn Elektronen in diesen Vorgang eingreifen, wobei es häufig bis zu einer Ionisierung des chemisorbierten Gases („Ionosorption“) kommen kann. Jedoch soll in der späteren Darstellung mit dem Zeichen + oder — am Symbol rechts oben keineswegs die Forderung eines Überganges eines Elektrons pro chemisorbierende Partikel verknüpft sein.

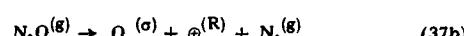
Die an einen Katalysator gestellten Forderungen sind recht vielfältig. Er soll einen oder mehrere Reaktionspartner chemisorptiv „binden“, ohne dabei wiederum durch zu große Bindefestigkeit eine Desorption bzw. Abreaktion der chemisorbierten Moleküle bzw. Atome zu erschweren oder gar zu verhindern. Ferner muß er die zur Abreaktion notwendige innige Berührung (sterischer Faktor<sup>59)</sup>) zwischen den beteiligten Gaspartikeln gewährleisten und außerdem sollen die gebildeten Endprodukte leicht desorbieren, d. h. die Einstellung des vor der Reaktion vorhandenen „Elektronenzustandes“ begünstigen. Art und Ausmaß der Elektronenfehlordnung und die beim Elektronenübergang an halbleitenden Katalysatoren auftretenden Erscheinungen (Raumladung, Veränderung des Fermi-Potentials) werden sowohl die Chemisorption als auch die Desorption maßgebend beeinflussen. Es liegt also nahe, Zusammenhänge zwischen der elektronischen Struktur (Art und Konzentration der Elektronenfehlordnungsstellen, Randschichterscheinungen) und der katalytischen Aktivität von Halbleitern zu suchen.

### Mechanismus des $N_2O$ -Zerfalls an festen Oxyden

Wir betrachten nun den Reaktionsmechanismus des  $N_2O$ -Zerfalls an einem p- und an einem n-leitenden Oxyd. Als ersten Teilschritt des  $N_2O$ -Zerfalls kann man in allen Fällen die Chemisorption des  $N_2O$  bzw. des vom  $N_2O$  stammenden Sauerstoffs ansehen, wobei im Falle eines p-leitenden Oxyds, wie z. B. NiO, die Zahl der Defektelektronen gemäß:



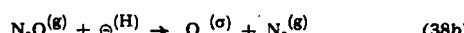
bzw.



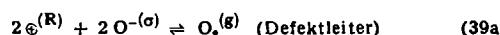
erhöht und im Falle eines n-leitenden Oxyds, wie z. B. ZnO, die Zahl der freien Elektronen gemäß:



bzw.



erniedrigt wird. Als unmittelbare Folgereaktion schließt sich die Desorption des chemisorbierten Sauerstoffs an, die entweder durch reine Desorption



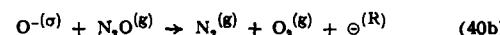
bzw.



oder durch Abreaktion mit weiterem  $N_2O$  gemäß:



bzw.



ablaufen kann.

<sup>59)</sup> Siehe u. a. A. Eucken: Lehrbuch der chem. Physik, 2. Aufl. Leipzig 1944, Bd. II, 2.

Leitfähigkeitsmessungen während der Katalyse, die einmal in einem  $O_2/N_2$ -Gemisch und zum anderen in einem reagierenden Gemisch  $O_2/N_2O$  mit gleichem vorgegebenen Sauerstoff-Partialdruck durchgeführt wurden, ergaben, daß bei einem p-leitenden Oxyd, wie z. B. NiO, die elektrische Leitfähigkeit im reagierenden Gemisch erhöht<sup>2)</sup> und bei einem n-leitenden Oxyd, wie z. B. ZnO, erniedrigt<sup>3)</sup> wird. In beiden Fällen wurde also eine Erhöhung der Oberflächenkonzentration an chemisorbiertem Sauerstoff gefunden. Aus diesen und anderen experimentellen Befunden, wie z. B. der Änderung der Zerfallsgeschwindigkeit bei Veränderung der Fehlordnungskonzentration<sup>40)</sup>, darf man auf eine geschwindigkeitsbestimmende Desorption des Sauerstoffs gemäß Gl. (39) und (40) schließen. Bei Gültigkeit dieser Annahme ist es verständlich, daß nur solche Oxyde den  $N_2O$ -Zerfall wirksam katalysieren werden, die den Teilvorgang Gl. (39) bzw. Gl. (40) beschleunigen. In vielen Fällen scheint der Vorgang Gl. (40) gegenüber Gl. (39) bevorzugt zu sein.

Diese Forderung wird aber offenbar dann besonders gut erfüllt sein, wenn man den bei der Desorption, Gl. (39), bzw. den bei der Abreaktion, Gl. (40), frei werdenden Elektronen ein niedriges Energieniveau anbietet, was mit einer gleichzeitigen Herabsetzung der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorganges verknüpft ist. Diese Forderung erfüllen aber besonders gut die p-leitenden Oxyde, wie z. B. NiO und CoO, mit großer Sauerstoff-Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, d. h. guten Chemisorptionseigenschaften. Umgekehrt müssen alle elektronenüberschüssige leitenden Oxyde, wie z. B. ZnO, CdO, TiO<sub>2</sub> mit und ohne Fremdoxydzusätze, sofern keine Elektronenfehlordnungsinvolution einsetzt, d. h. durch Fremdoxydzusatz ein p-leitendes Material entsteht<sup>7,61)</sup>, den  $N_2O$ -Zerfall nur mäßig bis schlecht katalysieren, da durch die Lage des Fermi-Potentials bzw. durch das chemische Potential der Elektronen die an sich schon rasch verlaufende Chemisorption wohl begünstigt aber die geschwindigkeitsbestimmende Desorptionsreaktion „abgebremst“ wird. Für die Richtigkeit dieser Annahmen sprechen die oben erwähnten Versuchsergebnisse.

Während alle Oxyde rechts vom CuO entweder n-Leiter oder schlecht leitende Oxyde mit einer nur geringen Tendenz zur Bildung von Elektronenfehlordnungsstellen sind — außer Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>62)</sup>, auf das wir noch zu sprechen kommen — ist CuO als Eigenhalbleiter das einzige Oxyd — außer Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>63)</sup> — mit Defektelektronen. Eine weitere Bestätigung für die Berechtigung der Annahme einer geschwindigkeitsbestimmenden Desorptionsreaktion sind die neueren Untersuchungen von Wagner<sup>8)</sup> über den  $N_2O$ -Zerfall an ZnO und ZnO + 1 Mol-% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eine Erhöhung der Zahl der freien Elektronen im Katalysator durch Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz brachte keine nennenswerte Erhöhung der Zerfalls geschwindigkeit von  $N_2O$ . Dieser Befund wird aus obigen Überlegungen verständlich. Die von Boudart<sup>63)</sup> vorgeschlagene Deutung der Wagnerschen Versuchsergebnisse ist nicht überzeugend.

In diesem Zusammenhang ist die Berechnung der Energie des Elektronenübergangs vom Halbleiter zum Chemisorbat und umgekehrt, wie sie an einigen einfachen Fällen durchgeführt wurde<sup>16, 18, 19)</sup>, wünschenswert.

Dowden<sup>4)</sup> versuchte an Hand des einfachen Bändermodells der Halbleiter die Energiebeträge abzuschätzen und physikalisch

<sup>60)</sup> K. Hauffe, R. Glang u. H. J. Engell, Z. physik. Chem. 207, 223 [1952].

<sup>61)</sup> H. J. Engell u. K. Hauffe, Z. Elektrochem. 57, 776 [1953].

<sup>62)</sup> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist ein Eigenstörstellen-Halbleiter, dessen Defektelektronen durch eine Ionen-Eigenfehlordnung erzeugt werden.

<sup>63)</sup> M. Boudart, J. chem. Physics 18, 571 [1950].

zu interpretieren. Wenn auch seine Darstellung durch eine verfeinerte Deutung des Elektronenübergangs unter Berücksichtigung der hierbei auftretenden Raumladungsscheinungen zu erweitern ist, so ist sie doch wertvoll; erstens wird der Leser auf die entscheidende Bedeutung des „Elektronenspiels“ während der Katalyse aufmerksam gemacht und zweitens wird eine vereinfachte Darstellung des Elektronen-Austauschmechanismus versucht.

In diesem Zusammenhang muß jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, daß eine zu große Vereinfachung des Bändermodells zu Fehlschlüssen führen kann. Es ist keineswegs so, daß Gase, die unter Elektronenaufnahme chemisorbiert werden, nur an n-leitenden Katalysatoren eine Chemisorption eingehen und an einem p-leitenden Katalysator bei Gegenwart von Gasen, wie z. B. CO, die unter Elektronenabgabe chemisorbiert werden, praktisch nicht chemisorbiert werden können bzw. durch das elektronenabgebende Gas verdrängt werden. Wie wir später noch zeigen werden, spielt die entscheidende Rolle die Lage des Fermi-Potentials bzw. der Wert des chemischen Potentials der Elektronen in der Randschicht des Katalysators.

### Veränderung der katalytischen Wirksamkeit

Es erhebt sich nun die Frage, auf welche Weise die katalytische Aktivität eines Katalysators bei gleichbleibender Temperatur und Zusammensetzung des Gasgemisches definiert geändert werden kann. Diese Frage konnte im Falle des  $N_2O$ -Zerfalls von Hauffe und Mitarbeitern<sup>60, 64)</sup> beantwortet und experimentell belegt werden. Wie Bild 12 zeigt, ist die katalytische Wirksamkeit von NiO in Übereinstimmung mit obigen Überlegungen erheblich besser als die von CuO. Im gleichen Sinne liegen

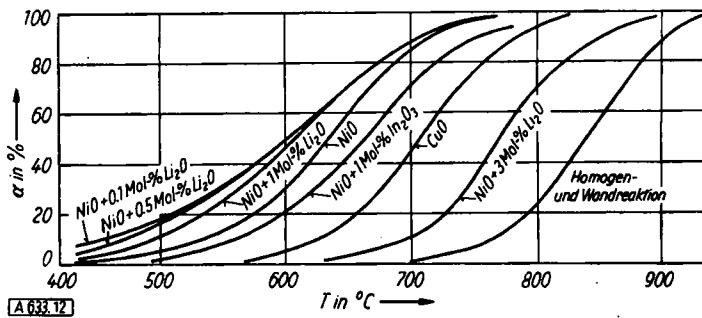
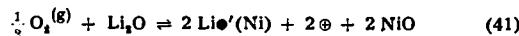


Bild 12

Temperaturabhängigkeit des Umsetzungsgrades  $\alpha$  des  $N_2O$ -Zerfalls an CuO und an NiO mit verschiedenen Zusätzen an  $Li_2O$  und  $In_2O_3$  nach Hauffe, Glang und Engell. (Gasgemisch: 14 %  $N_2O$  und 86 % Luft; Strömungsgeschwindigkeit: 1200  $cm^3/h$ )

auch die Versuchsergebnisse von Schmid und Keller<sup>65)</sup>, nach denen das defektelektronenleitende CoO den  $N_2O$ -Zerfall am wirkungsvollsten katalysiert. Durch kleine Zusätze von 0,1 bis 0,3 Mol-%  $Li_2O$  zum NiO kann durch Erhöhung der Defektelektronen-Konzentration gemäß:



die katalytische Wirksamkeit des NiO bzw. die Zerfalls geschwindigkeit von  $N_2O$  noch weiter erhöht werden. Vergrößert man hingegen den Gehalt an  $Li_2O$  im NiO auf 3 bis 5 Mol-%, wodurch die Konzentration der Defektelektronen weiter zunimmt<sup>66)</sup>, dann wird nunmehr infolge des auftretenden „Defektelektronen-Sumpfes“ die Zahl der Gitterelektronen bzw. das chemische Potential der Elektronen so gering, daß jetzt die Verhältnisse sich umkehren, d. h., daß jetzt die Chemisorption, Gl. (37), nicht mehr genügend rasch ablaufen kann und nunmehr die Chemisorption der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang wird. Die gute katalytische Wirksamkeit des NiO wird somit zerstört, Bild 12.

<sup>64)</sup> H. J. Engell u. K. Hauffe, Z. Elektrochem. 57, 776 [1953].

<sup>65)</sup> G. Schmid u. N. Keller, Naturwiss. 37, 42 [1950].

<sup>66)</sup> E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman u. F. C. Rorijn, Chem. Weekbl. 44, 705 [1948].

Diesen experimentellen Befund können wir auch aus den beiden Teilschritten verstehen:



Von den beiden Teilreaktionen ist nach den experimentellen Ergebnissen (Reaktionsgeschwindigkeit  $\sim p_{N_2O}$ ) der elektronenverbrauchende Schritt, Gl. (37a), der langsame und daher für die Chemisorption der geschwindigkeitsbestimmende. Aus Gl. (37a) folgt für die Chemisorptionsgeschwindigkeit an einem p-leitenden Katalysator der Ausdruck:

$$-\frac{dn_{N_2O}}{dt} = k_1 \cdot p_{N_2O} - k_2 n_{N_2O}^{(\sigma)} \cdot n_{\ominus}^{(H)} \cdot \exp (+eV_D/kT) \quad (43)$$

und an einem n-leitenden Katalysator:

$$-\frac{dn_{N_2O}}{dt} = k'_1 p_{N_2O} \cdot n_{\ominus}^{(H)} \cdot \exp (-eV_D/kT) - k'_2 n_{N_2O}^{(\sigma)} \quad (44)$$

Hier bedeuten  $n_{N_2O}^{(\sigma)}$  die Konzentration der chemisorbierten  $N_2O$ -Moleküle pro  $\text{cm}^2$  Oberfläche und  $n_{\ominus}^{(H)}$  die Defektelektronen-Konzentration bzw. die Konzentration der freien Elektronen in der Innenphase. Wie man erkennt, wird das zweite Glied in Gl. (43) bzw. (44) zu vernachlässigen sein, wenn im ersten Fall  $n_{\ominus}^{(H)}$  und  $V_D$  nicht zu groß und im zweiten Fall  $n_{\ominus}^{(H)}$  nicht zu klein ist. Die entsprechenden Ausdrücke für die geschwindigkeitsbestimmende Desorptionsreaktion, Gl. (40), lauten:

$$+\frac{dn_{O_2}}{dt} = k_3 \cdot n_{O_2}^{(\sigma)} \cdot p_{N_2O} \cdot n_{\ominus}^{(H)} \cdot \exp (+eV_D/kT) \quad (45)$$

bzw.

$$+\frac{dn_{O_2}}{dt} = k_4 \cdot n_{O_2}^{(\sigma)} \cdot p_{N_2O} - k_5 n_{\ominus}^{(H)} \cdot \exp (-eV_D/kT) \quad (46)$$

Die Desorptionsgeschwindigkeit muß demnach im ersten Fall, Gl. (45), mit steigender Defektelektronen-Konzentration und  $V_D$  zunehmen und im zweiten Fall, Gl. (46), mit steigender Konzentration an freien Elektronen  $\ominus$  abnehmen, aber mit steigendem  $V_D$  zunehmen. Das Experiment brachte die Bestätigung<sup>64)</sup>.

Für den zweiten Fall (n-leitendes Oxyd) konnten Schwab und Block<sup>67)</sup> zeigen, daß mit steigendem Gehalt an  $Ga_2O_3$  im Zinkoxyd die Aktivierungsenergie für den  $N_2O$ -Zerfall von 48 kcal/Mol für reines  $ZnO$  ansteigt auf 64 kcal/Mol für  $ZnO$  mit 1 bis 2 Mol-%  $Ga_2O_3$ . Ein gegenläufiger Befund wird bei Zusätzen von kleinen  $Li_2O$ -Gehalten (bis zu 0,5 Mol-%) beobachtet. Dieser Befund steht im Einklang mit der Tatsache, daß durch Herabsetzung des che-

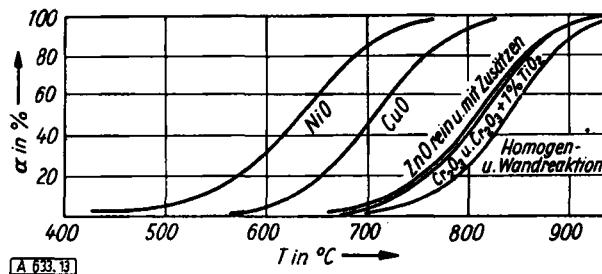


Bild 13

Temperaturabhängigkeit des Umsetzungsgrades  $\alpha$  des  $N_2O$ -Zerfalls an verschiedenen Oxyden nach Hauffe, Glang und Engell. (Gasgemisch: 14 %  $N_2O$  und 86 % Luft; Strömungsgeschwindigkeit:  $1200 \text{ cm}^3/\text{h}$ )

mischenen Potentials der Elektronen ( $\sim \ln n_{\ominus}$ ) der elektronenliefernde Desorptionsvorgang begünstigt wird. Bei weiterer Verminderung der Konzentration der freien Elektronen infolge Erhöhung des  $Li_2O$ -Gehaltes im  $ZnO$  wird wohl weiterhin die Desorption begünstigt aber die Chemisorption infolge zu geringen Angebots an freien Elektronen zu selten, so daß nunmehr der  $N_2O$ -Zerfall durch den langsam verlaufenden Chemisorptionsvorgang, Gl. (38), bestimmt wird. Dieser Mechanismus macht das Wiederansteigen der Aktivierungsenergie mit  $Li_2O$ -Gehalten  $> 0,5$  Mol-% verständlich.

<sup>64)</sup> G. M. Schwab u. J. Block, Z. physik. Chem. (NF) 1, 42 [1954].

Ahnliche Verhältnisse liegen beim p-leitenden  $NiO$  vor. Auf Grund der steigenden Defektelektronen-Konzentration infolge größeren Zusatzes von  $Li_2O$  zum  $NiO$  wird das zweite Glied in Gl. (43) immer größer und damit die Chemisorption immer langsamer, so daß die Geschwindigkeit des  $N_2O$ -Zerfalls bei höheren  $Li_2O$ -Gehalten ( $> 1$  Mol-%) des  $NiO$  durch die immer langsamer werdende Chemisorption bestimmt wird. Wie man aus Tabelle 1 erkennt, zeigt der aktivste Katalysator die niedrigste Aktivierungsenthalpie und Reaktionsordnung.

Katalysator $NiO$ mit $Li_2O$ -Zusätzen in Mol-%	Ungefähr Reaktionsordnung	Aktivierungsenergie kcal/Mol $N_2O$	Defektelektronenkonzentration $n_{\ominus}^{(H)}$ in der Innenphase Molenbruch	Randschichtbreite grob geschätzt bei 400 °C in Å
0,1	3/4	15,9	~ 0,001	rd. 1000
0,5	1	19,1	~ 0,005	< 1000
1,0	3/2	24,6	~ 0,01	< 1000
—	3/2	31,7	ca. 10 <sup>-4</sup>	> 1000
3,0	2	61,8	~ 0,03	≤ 1000

Tabelle 1

Aenderung der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenergie des  $N_2O$ -Zerfalls an  $NiO-Li_2O$ -Katalysatoren nach Hauffe, Glang und Engell

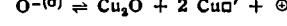
Die Abnahme der katalytischen Aktivität des  $NiO$  durch Zusätze höherwertiger Oxyde, wie z. B.  $In_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , wird ebenfalls verständlich, wenn man bedenkt, daß durch derartige Zusätze die Konzentration der Defektelelektronen  $n_{\ominus}$  und damit die geschwindigkeitsbestimmende Desorptionsreaktion herabgesetzt wird.

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die auffallend schlechte katalytische Aktivität des p-leitenden  $Cr_2O_3$ . Wie jedoch von Hauffe und Block<sup>68)</sup> gezeigt wurde, werden diese Defektelelektronen nicht wie beim  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $Cu_2O$  usw. durch Aufnahme von überschüssigem Sauerstoff, also durch eine stöchiometrische Abweichung unter Ausbildung einer äquivalenten Zahl von Defektelelektronen und Kationenleerstellen, gebildet, sondern überwiegend durch eine Eigenstörstellen-Fehlordnung gemäß:



Hierach ist evident, daß bei Verwendung von  $Cr_2O_3$ -Katalysatoren weder Teilvorgang, Gl. (37) noch Gl. (39a) bzw. Gl. (40a) katalysiert wird. Auch durch Zusätze von Fremdoxyden mit anderswertigen Kationen kann die katalytische Aktivität praktisch nicht geändert werden, Bild 13.

Während man im Bereich niedriger und mittlerer Temperaturen mit einer überwiegenden Chemisorption des Sauerstoffs rechnen darf unter Ausbildung von Raumladungsrandsschichten und nach Ausführungen von Weisz<sup>69)</sup> auch mit Polarisationserscheinungen besonders am Anfang und bei eingestelltem, stationärem Chemisorptionsgleichgewicht, ist bei höheren Temperaturen auch mit einem merklichen Einbau des Sauerstoffs ins Gitter des Katalysators zu rechnen. Durch aus dem Gitter herauswandernde Kationen, z. B. im Falle des p-leitenden  $Cu_2O$  gemäß:



werden die chemisorbierten Sauerstoff-Atome als reguläre Gitterionen angebaut. Dell, Stone und Tiley<sup>70)</sup> beobachteten an aus anoxydierten Cu-Blechen bestehenden  $Cu_2O$ -Katalysatoren, daß das beim  $N_2O$ -Zerfall auftretende chemisorbierte Sauerstoff schon bei 60 °C zu einem erheblichen Teil zur Weiteroxydation des Cu verbraucht wird.

<sup>68)</sup> K. Hauffe u. J. Block, Z. physik. Chem. (Schottky-Festband) 1958, 232 [1951].

<sup>69)</sup> P. B. Weisz, J. chem. Physics 21, 1531 [1953].

<sup>70)</sup> R. M. Dell, F. S. Stone u. P. F. Tiley, Trans. Faraday Soc. 49, 201 [1953].

Auf Grund der Tatsache, daß eine Vorbehandlung des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Katalysators mit Sauerstoff die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfalls geschwindigkeit um den Faktor 10 erhöht, Bild 14, scheint die reine Desorption, Gl. (39a), gegenüber der Abreaktion,

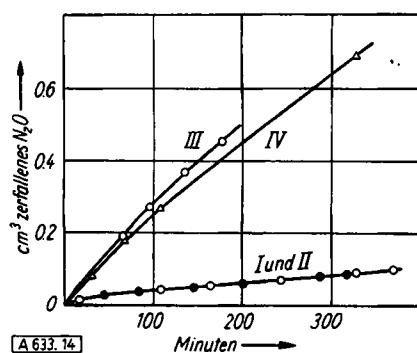


Bild 14

Der zeitliche Verlauf des  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfalls an evakuierten und mit  $\text{O}_2$  beladenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Katalysatoren bei  $60^\circ\text{C}$  nach Dell, Stone und Tiley. I und II: evakuiertes  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; III und IV: mit Sauerstoff ( $p_{\text{O}_2} = 100$  und 15 Torr) beladen

Gl. (40a), ohne Bedeutung zu sein. Die Vorbehandlung des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Katalysators mit Sauerstoff bewirkt hier im Prinzip dasselbe (Erhöhung der Defektelektronen-Konzentration in der Randschicht und Erniedrigung der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Desorptionsvorganges) wie der Einbau kleiner Mengen ( $> 0.3 \text{ Mol-}\%$ )  $\text{Li}_2\text{O}$  ins  $\text{NiO}$ -Gitter. Entsprechend sollte eine Vorbehandlung des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Katalysators mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf infolge Verringerung der Defektelektronen-Konzentration gemäß Gl. (21) den  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfall hemmen. Unter Beachtung dieser Zusammenhänge ist die oft beobachtete Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Temperatur und der Art der Vorbehandlung eines Katalysators verständlich. So fanden beispielsweise Cremer und Marshall<sup>71)</sup> im Falle des  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfalls an  $\text{CuO}$  als Katalysator, daß die Aktivierungsenergie linear von 11 bis 42 kcal/Mol mit der Vorbehandlungs-Temperatur des Katalysators steigt. Eine ähnliche Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Vorbehandlungs-Temperatur beobachteten auch Riedäcker und Mitarbb.<sup>72)</sup> beim Ammoniumsäure-Zerfall an Silber-Pulver.

In neuerer Zeit versuchte Schwab<sup>73)</sup>, die katalytische Wirkung des Zinkferrits, als Vertreter der inversen Spinelle, auf den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall und die CO-Oxydation mittels eines Elektronenmechanismus im Sinne der obigen Ausführungen zu deuten. Jedoch sind die Verhältnisse infolge noch nicht genügender Kenntnis über den Elektronenfehlordnungs- und Leitungsmechanismus in inversen Spinellen erheblich komplizierter als an den einfachen kubischen Oxyden.

#### Mechanismus der CO-Oxydation an festen Oxyden Vorgänge an $\text{Cu}_2\text{O}$ -Katalysatoren

Garner und Mitarbb.<sup>74)</sup> untersuchten die CO-Oxydation an  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter gleichzeitiger Ermittlung der Chemisorption von Sauerstoff und Kohlenoxyd. Die Chemisorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff an  $\text{Cu}_2\text{O}$ , die durch Leitfähigkeitsmessungen beobachtet wurde, verlief im Temperaturgebiet zwischen 100 und  $270^\circ\text{C}$  erheblich rascher als die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Oxydation. Dieser Befund deutet auf eine überwiegende Chemisorption des Sauerstoffs unter Rand-

<sup>71)</sup> E. Cremer u. E. Marshall, Mh. Chem. 82, 840 [1951].

<sup>72)</sup> G. Riedäcker, H. Bremer u. S. Unger, Naturwiss. 39, 57 [1952].

<sup>73)</sup> G. M. Schwab, Chimia [Zürich] 6, 247 [1952].

<sup>74)</sup> W. E. Garner, T. J. Gray u. F. S. Stone, Disc. Faraday Soc. 8, 246 [1950]. T. J. Gray u. F. S. Stone, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 197, 314 [1949]. W. E. Garner, F. S. Stone u. P. F. Tiley, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 211, 472 [1952].

schichtbildung mit einer Anreicherung an Defektelektronen, die für die überwiegende gute Randschichtleitfähigkeit verantwortlich sind. Ferner darf man hieraus folgern, daß der chemisorbierte Sauerstoff „reaktionsfreudiger“ ist als der Sauerstoff des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Gitter. Die hierbei auftretende Chemisorptionswärme fiel von 61 kcal bei 5% der maximal möglichen Bedeckung auf rd. 55 kcal/Mol bei 50% der maximal möglichen Bedeckung. Dieser Befund erfordert nicht die Annahme einer Heterogenität der Oberfläche im Sinne der alten Anschauungen<sup>75)</sup>. Vielmehr kann aus der Randschichttheorie der Chemisorption gezeigt werden, daß die Chemisorptionswärme  $\Delta H_t$  zur Zeit  $t$ , unter Verwendung von Gl. (16) durch den folgenden Ausdruck wiedergegeben wird:

$$\Delta H_t = \frac{2 \pi e}{\epsilon} \cdot \frac{1}{n_H} f_{\text{cal}} \left\{ (n_{O^-}^{(g)})_{t \rightarrow \infty} - (n_{O^-}^{(g)})_t \right\}, \quad (48)$$

Hier bedeuten  $(n_{O^-}^{(g)})_{t \rightarrow \infty}$  die Gleichgewichtskonzentration an chemisorbierten Sauerstoff bei konst. Temperatur und Sauerstoff-Druck und  $f_{\text{cal}}$  einen calorischen Umrechnungsfaktor. Bild 15 zeigt schematisch die Abnahme der Chemisorptionswärme mit steigender Oberflächenkonzentration des Chemisorbats.

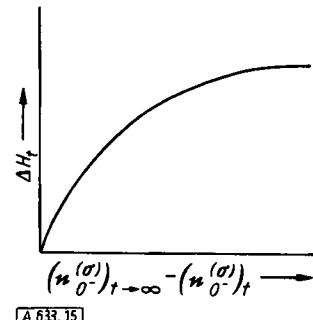
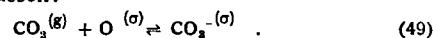


Bild 15

Schematische Darstellung der Abnahme der Chemisorptionswärme  $\Delta H_t$  mit steigender Oberflächenkonzentration des Chemisorbats.  $(n_{O^-}^{(g)})_{t \rightarrow \infty}$  ist die Oberflächenkonzentration des chemisorbierten Sauerstoffs im Gleichgewicht und  $(n_{O^-}^{(g)})_t$  die entsprechende Größe zu irgendeiner Zeit  $t$ .

Läßt man Kohlenoxyd auf einen mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Katalysator bei Zimmertemperatur mehrere Tage einwirken, so bildet sich  $\text{CO}_2$ . Ferner beobachteten Stone und Tiley<sup>76)</sup>, daß bei  $20^\circ\text{C}$  die Chemisorption von CO erheblich schneller verläuft als die von Sauerstoff und daß sie außerdem reversibel ist. Durch leichtes Erwärmen auf rd.  $50^\circ\text{C}$  wird das chemisorbierte CO wieder zurückgewonnen. Rasches Aufheizen auf  $100^\circ\text{C}$  verursacht aber bereits ein Abreagieren der chemisorbierten CO-Moleküle mit den Sauerstoff-Ionen in der Oberfläche des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Gitter bzw. den gleichzeitig chemisorbierten Sauerstoff-Atomen zu  $\text{CO}_2$ , das in die Gasphase desorbiert.

An im Vakuum vorbehandelten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Oberflächen ist die Chemisorption von  $\text{CO}_2$  sehr klein, während bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff oder vorheriger Beladung mit Sauerstoff eine beachtliche Chemisorption beobachtet wird. Aus diesem Grunde glauben Garner und Mitarbb. den folgenden Chemisorptions-Mechanismus annehmen zu müssen:

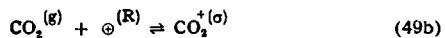
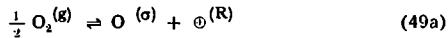


Ohne Annahme eines  $\text{CO}_3^{(g)}$ -Komplexes läßt sich der Befund auch so verstehen, wenn man den „amphoteren“ Elektronencharakter des  $\text{CO}_2$  berücksichtigt, d. h., daß  $\text{CO}_2$  sowohl als  $\text{CO}_2^-$  wie auch als  $\text{CO}_2^+$ -Chemisorbat

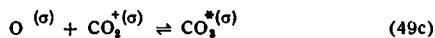
<sup>75)</sup> Vgl. z. B. H. S. Taylor, in Ann. Rev. Phys. Chem. 1, S. 271.

<sup>76)</sup> F. S. Stone u. P. F. Tiley, Disc. Faraday Soc. 8, 256 [1950]; Nature [London] 167, 654 [1951].

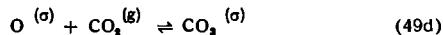
aufreten kann. Die erste Möglichkeit wird besonders bei der Chemisorption an Metallen und an n-leitenden Oxyden mit hohem chemischen Potential der Elektronen bevorzugt, während die Elektronenabgabe überwiegend an solchen Kristallen stattfindet, deren chemisches Potential der Defektelektronen genügend groß ist, was durch eine vorherige Chemisorption von Sauerstoff an  $\text{Cu}_2\text{O}$  in der Randschicht der Fall ist. Auf Grund dieser Überlegung formulieren wir den Vorgang (49) in etwas anderer Weise:



Hieran kann sich nun die Oberflächenreaktion:

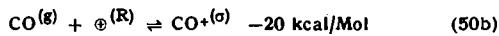
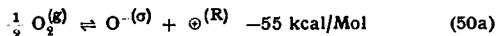


oder

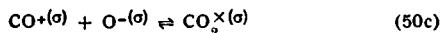


anschließen. Im Gegensatz zu Gl. (49) kommt es also zunächst in toto zu einer Chemisorption von elektrisch neutralen  $\text{CO}_2$ -Komplexen, die erst dann „Carbonat-Ionen“ bilden, wenn entweder Kationen aus dem Gitter an ihre Seite treten oder der Katalysator von sich aus ein genügend großes chemisches Potential der freien Elektronen besitzt. Neue Untersuchungen von *Kwan* und Mitarbb.<sup>77, 78) über die Chemisorption von  $\text{CO}_2$  an Spinell-,  $\text{ZnO}$ - und  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bestätigen den oben diskutierten Mechanismus der  $\text{CO}_2$ -Chemisorption.</sup>

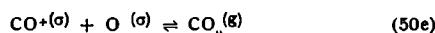
In etwas modifizierter Weise — aber ganz ähnlich wie *Garnier* und Mitarbb. — können wir das folgende Schema für die Vereinigung von CO und Sauerstoff an  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Oberflächen annehmen:



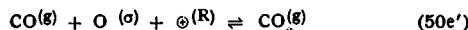
Im Gegensatz zu  $\text{CO}_2$  wird CO stets unter Elektronenabgabe chemisorbiert werden. An diese beiden Chemisorptionsvorgänge schließt sich die folgende Oberflächenreaktion an:



Hierbei wird Teilvorgang (50c) gegenüber (50d) langsam ablaufen, so daß man (50c) und (50d) als quasi in einem Akt ablaufend betrachten kann:



bzw.

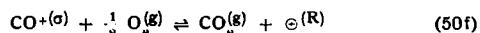


Bei Zimmertemperatur wird man nach *Garnier* die  $\text{CO}_2$ -Komplexbildung gemäß Gl. (49) bzw. (49a) bis (49c) zu berücksichtigen haben. Das Überwiegen der einen oder anderen Teilreaktion wird von den jeweiligen Elektronenfehlordnungsverhältnissen in der Randschicht des Katalysators abhängen.

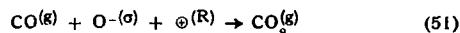
### Vorgänge an $\text{NiO}$ -, $\text{CuO}$ - und $\text{ZnO}$ -Katalysatoren

Während bei Oxydationsversuchen bei 20 °C auf Grund des kinetischen Befundes (Oxydationsgeschwindigkeit proportional dem Sauerstoff-Druck) mit einer bevorzugten CO-Chemisorption als rascher Startreaktion ge-

rechnet werden kann, so daß die Chemisorption von Sauerstoff gemäß Gl. (50a) bzw. die Bruttoreaktion:

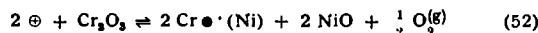


der geschwindigkeitsbestimmende Teilvergang ist, muß man bei höheren Temperaturen auf einen anderen Reaktionsmechanismus schließen<sup>2).</sup> Zwischen 250 und 725 °C verlief die CO-Oxydationsgeschwindigkeit an  $\text{NiO}$ - und  $\text{CuO}$ -Folien als Katalysator unabhängig vom Sauerstoff-Partialdruck und proportional dem CO-Partialdruck. Dieses Ergebnis wurde sowohl von *Roginskii, Tselinskaya*<sup>79)</sup> und *Parravano*<sup>80)</sup> als auch von *Schwab* und *Block*<sup>81)</sup> in einem größeren Temperaturintervall — insbesondere bei 250 °C — bestätigt. Leitfähigkeitsmessungen an  $\text{NiO}$  während der Katalyse ergaben bei gleichem vorgegebenen Sauerstoff-Partialdruck des  $\text{CO}/\text{O}_2$ -Reaktionsgemisches wie bei einem  $\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisch, wenn auch eine geringe, aber doch deutliche Abnahme der Leitfähigkeit. Beide Befunde deuten darauf hin, daß bei höheren Temperaturen die Chemisorption des Sauerstoffs rasch verläuft, während entweder die Chemisorption des CO gemäß Gl. (50b) oder die direkte Abreaktion mit den eintreffenden CO-Molekülen gemäß:

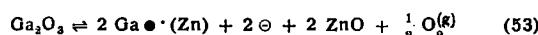


langsam und damit für den Bruttovorgang geschwindigkeitsbestimmend ist.

Da die absolute Zahl der Elektronenfehlordnungsstellen an der Oberfläche des Oxyd-Katalysators für den zeitlichen Umsatz der CO-Oxydation maßgebend ist, erscheint es plausibel, wenn die Aktivität des Katalysators bei höheren Sintertemperaturen und -zeiten infolge Verringerung der effektiven Oberfläche des Katalysators und damit auch die Geschwindigkeitskonstante abnehmen. Besonders eindrucksvoll ist jedoch die von *Schwab* und *Block*<sup>81)</sup> gefundene Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von  $\text{NiO}$  und  $\text{ZnO}$  vom Zusatz höher- und niedrigwertiger Kationen in Form von  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Entsprechend der Erniedrigung der Defektelektronenkonzentration im  $\text{NiO}$  durch  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Zusätze:



wird die Aktivierungsenergie am  $\text{NiO}$ -Katalysator mit 1 Mol-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  von 15 kcal/Mol für reines  $\text{NiO}$  auf 19 kcal/Mol erhöht. Hingegen wird im n-leitenden  $\text{ZnO}$  durch Einbau von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  die Zahl der freien Elektronen gemäß:



erhöht und die Aktivierungsenergie am  $\text{ZnO}$ -Katalysator mit 1 Mol-%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  von 28 kcal/Mol für reines  $\text{ZnO}$  auf rd. 19 kcal/Mol erniedrigt. Entgegengesetzte Verläufe werden bei  $\text{Li}_2\text{O}$ -Zusätzen gefunden.

Den Verlauf der Aktivierungsenergie der CO-Oxydation an  $\text{Li}_2\text{O}$ -haltigen  $\text{NiO}$ -Katalysatoren kann man auf folgende Weise deuten, Bild 16: Unter der Annahme einer geschwindigkeitsbestimmenden Abreaktion der CO-Moleküle mit den chemisorbierten Sauerstoff-Atomen gemäß Gl. (51) ( $k \sim p_{\text{CO}}$ ) muß mit Erhöhung der Defektelektronen-Konzentration im  $\text{NiO}$  durch  $\text{Li}_2\text{O}$ -Zusatz gemäß Gl. (41) die Aktivierungsenergie abnehmen und die Oxydationsgeschwindigkeit zunehmen. Wird hingegen der  $\text{Li}_2\text{O}$ -Zusatz bzw. die Defektelektronen-Konzentration zu groß,

<sup>77)</sup> T. Kwan, T. Kinuyama u. Yu. Fujita, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 3, 28 [1953].

<sup>78)</sup> T. Kwan u. Yu. Fujita, ebenda 2, 110 [1953]; Nature [London] 171, 705 [1953].

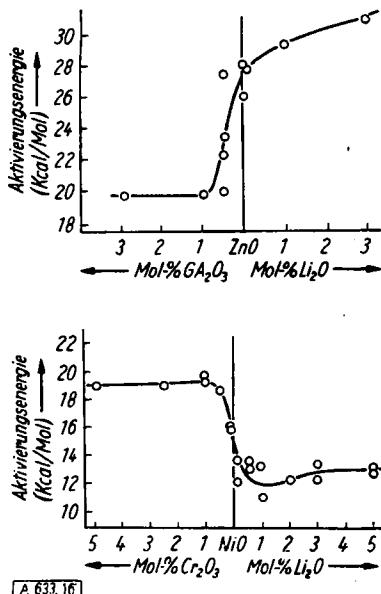
<sup>79)</sup> S. Z. Roginskii u. T. S. Tselinskaya, J. physic. Chem. [Moskau] 22, 1350 [1948].

<sup>80)</sup> G. Parravano, J. Amer. chem. Soc. 75, 1448 [1952].

<sup>81)</sup> G. M. Schwab u. J. Block, Z. Elektrochem., 58, 756 [1954].

so wird der Vorgang der Chemisorption von Sauerstoff energetisch ungünstig und so selten, daß nunmehr — ähnlich wie beim  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfall bereits diskutiert — die Chemisorption der geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang werden sollte. Dies aber wäre gleichbedeutend mit einem Ansteigen der Aktivierungsenergie bei höheren ( $> 1$  Mol-%)  $\text{Li}_2\text{O}$ -Zusätzen, was aber nach Bild 16 nicht beobachtet wird.

Aus diesem scheinbaren Widerspruch kommt man jedoch heraus, wenn man berücksichtigt, daß mit wachsender Defektelektronen-Konzentration in der Randschicht des Katalysators die CO-Chemisorption gemäß Gl. (50b) energetisch immer günstiger wird. Wenn diese Vorstellungen den Tatsachen entsprechen, dann wird man an reinem NiO als Katalysator als rasche Startreaktion eine überwiegende Chemisorption des Sauerstoffs erhalten, die mit steigendem Li<sub>2</sub>O-Gehalt des NiO-Katalysators in zunehmendem Ausmaß von einer CO-Chemisorption abgelöst



Aktivierungsenergie der CO-Oxydation an ZnO- und NiO-Katalysatoren bei steigenden Gehalten an  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nach Schwab und Block

wird. Das hat zur Folge, daß bei höherem  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gehalt nunmehr eine Abreaktion von chemisorbierten Sauerstoff-Ionen mit CO nach (50e) bzw. (50e') ohne Bedeutung wird, und wir eine überwiegende Katalyse mit Gl. (50b) als Startreaktion und Gl. (50f) als Abreaktion haben. Auf Grund des Befundes, daß auch an  $\text{NiO}-\text{Li}_2\text{O}$ -Katalysatoren  $k \sim p_{\text{CO}}$  ist, muß man von diesen beiden Teilvergängen die CO-Chemisorption als den langsamen und damit geschwindigkeitsbestimmenden Teilvergang ansehen.

Dies dürfte ein besonders eindrucksvolles Beispiel einer Reaktion sein, aus dem hervorgeht, auf welche Weise eine durch Fremdoxyd zusätzliche Änderung der Elektronenfehlordnungs-Konzentration den Reaktionsmechanismus der Katalyse entscheidend ändern kann. Die hier diskutierten Verhältnisse sind in Bild 17 schematisch dargestellt.

Kurve 1 stellt die Abnahme der Aktivierungsenergie mit steigendem Li<sub>2</sub>O-Gehalt dar. Gemäß Gl. (51) entspricht die Abnahme der Aktivierungsenergie der Zunahme der Desorptionsgeschwindigkeit. Bei der kritischen Konzentration,  $x_{\text{c}}^*$ , sollte man bei weiterem Li<sub>2</sub>O-Zusatz ein Wiederansteigen der Aktivierungsenergie entsprechend der gestrichelt gezeichneten Kurve 1 erwarten. Nach den Messungen von Schwab und Block (s. Bild 16b, unten) bleibt jedoch die Aktivierungsenergie mit steigenden Li<sub>2</sub>O-Zusätzen praktisch auf dem niedrigen Wert. Dieser experimentelle

Befund wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß mit steigender  $\text{Li}_2\text{O}$ -Konzentration im NiO die CO-Chemisorption energetisch immer günstiger wird und bei  $x_{\text{Li}}^{\text{opt}}$  die Chemisorption von Sauerstoff ablöst (s. Kurve 2). Links von  $x_{\text{Li}}^{\text{opt}}$  haben wir also eine bevorzugte Chemisorption von Sauerstoff und rechts von  $x_{\text{Li}}^{\text{opt}}$  eine bevorzugte CO-Chemisorption.

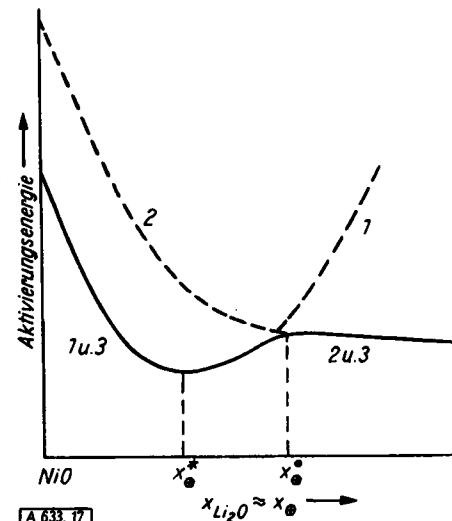


Bild 17

*Parravano*<sup>82)</sup> untersuchte ebenfalls die CO-Oxydation sowohl an NiO als auch an NiO mit Zusätzen verschiedener 1-, 3- und 4-wertiger Oxyde ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ) im Temperaturbereich von 160 bis 250 °C. Die sich hieraus ergebenden Aktivierungsenergien zeigen einen den Messungen von *Schwab* und *Block* entgegengesetzten Gang: Erhöhung der Aktivierungsenergie der CO-Oxydation durch Zusatz von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  zum NiO, Erniedrigung der Aktivierungsenergie durch die höherwertigen Zusätze. Der gegenteilige Befund lässt sich aber auf Grund unserer obigen Diskussion deuten. Bei niedrigen Temperaturen wird die kritische Konzentration  $x_c^*$  in Bild 17 soweit links liegen, daß nunmehr die Chemisorption von CO rasch, hingegen die Abreaktion gemäß (50f) langsam ist. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Erniedrigung der Aktivierungsenergie ist also demnach hier gerade durch Erniedrigung der Defektelektronen-Konzentration – also durch Zusätze von höherwertigen Oxyden – zu erreichen, wie beobachtet.

Rienäcker und Mitarbb.<sup>82, 84)</sup> studierten ebenfalls die CO-Oxydation an oxydischen Mischkatalysatoren. Auch aus diesen Versuchen geht der Einfluß kleiner Fremdoxyd-Beimengungen auf die Aktivierungsenergie der Reaktion hervor. So wurde z. B. beobachtet, daß ein Gehalt von 2 Mol-% CuO in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  die Aktivierungsenergie von 28 auf 19 kcal/Mol senkt. Bei Verwendung von  $\text{ThO}_2$ -Katalysatoren bewirkte ein Zusatz von 1 Mol-%  $\text{CeO}_2$  eine Senkung der Aktivierungsenergie von 17 auf 11 kcal/Mol<sup>84).</sup>

## **Einige weitere einfache durch Halbleiter katalysierte Reaktionen**

Wie Selwood<sup>85)</sup> durch magnetische Messungen nachweisen konnte, erhöhen auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aufgebrachte NiO-Filme erheblich ihre Defektelektronen-Konzentration, die offenbar auf eine erhöhte Chemisorption bzw. auch auf einen Einbau von Sauerstoff ins NiO-Gitter, verursacht durch das epitaxe Aufwachsen von NiO, zurückgeführt werden kann. In die gleiche Richtung führen Beobachtungen von Steiner und von Hüttig, die den Nachweis erbrachten, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$ <sup>86)</sup> bzw. ZnO und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und ferner BeO und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>87)</sup> allein nur schwache katalytische Wirk-

G. BARRAVANO, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1448 [1953].

<sup>82</sup>) G. Parravano, J. Amer. chem. Soc. 75, 1448 [1952].  
<sup>83</sup>) G. Rienäcker u. R. Burmann, Z. anorg. allg. Chem. 258, 280 [1949].

84) G. Rienäcker u. M. Birkenstaedt, ebenda 262, 81 [1950].

<sup>85</sup>) P. W. Selwood, Bull. Soc. chim. France, Documentat. 1949  
<sup>86</sup>) H. Steiner, Disc. Faraday Soc. 8, 264 [1950].

<sup>86)</sup> H. Steiner, Disc. Faraday Soc. 8, 264 [1950].  
<sup>87)</sup> G. E. Hütting, ebenda 8, 215 [1950].

<sup>87)</sup> G. F. Hüttig, ebenda 8, 215 [1950].

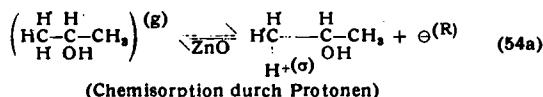
samkeit auf gewisse Dehydrierungs- und Dehydrocyclisierungs-Reaktionen zeigen, während in dünnem Film auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgebrachtes  $\text{MoO}_3$  und auf  $\text{ZnO}$  bzw.  $\text{BeO}$  aufgebrachtes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katalytisch hoch aktiv sind. Offenbar wird auch hier durch das epitaxe Aufwachsen der Oxyde auf dem Trägeroxyd eine erhöhte Elektronenfehlordnung verursacht (wahrscheinlich freie Elektronen), die für die eben erwähnten Reaktionen erforderlich sind. Im Falle des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sollte ein kleiner Zusatz von  $\text{TiO}_2$  eine gleiche Wirkung verursachen. Weitere Untersuchungen über den Zusammenhang von Trägerwirkung und Elektronenfehlordnung wären wünschenswert. Hier werden die theoretischen Vorstellungen an Doppel-Randschichten, die kürzlich von Poganski\*) zusammenfassend dargestellt wurden, der Aufklärung des Mechanismus förderlich sein. Ein Vorschlag in dieser Richtung ist in Vorbereitung.

Eine besonders interessante Gruppe von Katalysatoren bilden die Metallsulfide, die besonders als Hydrierungs- und Dehydrierungskatalysatoren von Bedeutung sind. Ohne auf die Vielzahl der technisch interessanten Untersuchungen einzugehen, sei hier nur auf den zusammenfassenden Artikel von Kirkpatrick<sup>88)</sup> hingewiesen. Es wurde beobachtet, daß Nickelsulfid besonders katalytisch aktiv mit einem Schwefel-Unterschub bzw. Metallüberschub ist. Inwieweit die intermediäre Kristallart  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  maßgebend ist, kann z. Zt. nicht entschieden werden. Die Untersuchung der Kinetik der Chemisorption von Wasserstoff und aliphatischen wie aromatischen Verbindungen bei gleichzeitiger Durchführung einfacher Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen an geeigneten Sulfiden, wie z. B. NiS und CdS, unter den oben behandelten Gesichtspunkten der Elektronenfehlordnung und Randschichterscheinungen dürfte besonders reizvoll sein. Desgleichen ist es nur eine Frage der Zeit, wann man z. B. die von Steiner<sup>89)</sup> begonnenen Arbeiten über Dehydrocyclisierungs-Reaktionen an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit und ohne Fremdoxydzusätzen und an  $\text{MoS}_2$  unter dem Gesichtspunkt der Fehlordinations- und Randschicht-Theorie fester Körper aufgreift, um zu einer sinnvollen, dem wahren Reaktionsmechanismus nahe kommenden Deutung zu gelangen. Hierbei wird es sich als nützlich erweisen, im Sinne der Untersuchungen von Winter<sup>90)</sup> zur Aufklärung des Austausch-Mechanismus zwischen Reaktionsgas und Katalysatoratome geeignete Isotope zu verwenden.

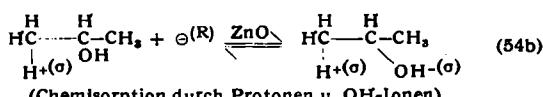
### Dehydrierung und Dehydratisierung von Alkoholen

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang der Versuch von Eucken<sup>90)</sup> und Wicke<sup>91)</sup>, die Dehydrierung und Dehydratisierung von Alkoholen insbesondere an  $\text{ZnO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Annahme eines maßgebenden Elektronenaustausches zwischen dem Alkohol und dem oxydischen Katalysator zu deuten. Der von ihnen angegebene Mechanismus läßt sich im Sinne der Chemisorptions-theorie modifizieren und dem tatsächlichen Mechanismus mehr anpassen. Zunächst einmal ist festzustellen, daß die Lage der Zn- und O-Ionen an der Oberfläche für die Selektivität — ob Dehydrierung oder Dehydratisierung bevorzugt

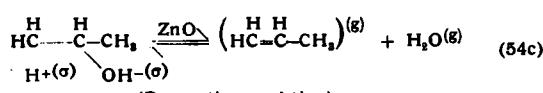
ist — nicht von primärer Bedeutung sein kann. Voraussetzung für den Reaktionsablauf in einer bestimmten Richtung ist das chemische Potential der Elektronen bzw. das Fermi-Potential im Halbleiter (= Katalysator) und die Potentialbarriere bzw. das elektrische Rand-schichtfeld, gegen das die Elektronen beim Austausch anlaufen müssen. Wir schlagen für die Dehydratisierung von iso-Propylalkohol den folgenden Mechanismus vor:



(Chemisorption durch Protonen)

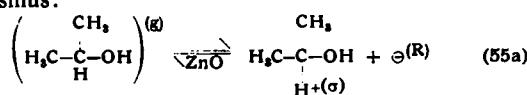


(Chemisorption durch Protonen u. OH-Ionen)

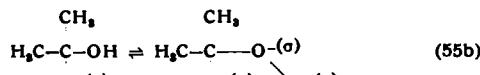


(Desorptionsreaktion)

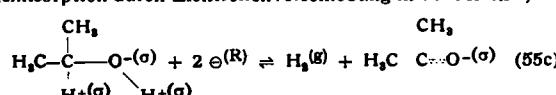
und entsprechend für die Dehydrierung den folgenden Mechanismus:



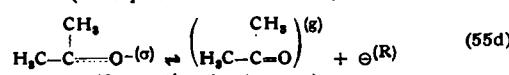
(Chemisorption durch Protonen)



(Chemisorption durch Elektronenverschiebung in der Molekel)



(Desorption des Wasserstoffs)



(Desorption des Acetons)

Um Irrtümer zu vermeiden, sei hier noch einmal erwähnt, daß das positive oder negative Zeichen an einem Atom der Molekel lediglich den Aufladungszustand relativ zur „Umgebung“ kennzeichnen soll und nur im idealen Grenzfall einer Ionosorption ein Elektron aufgenommen bzw. abgegeben wird.

Nach Wicke<sup>91)</sup> und Krücke<sup>92)</sup> scheint die Desorption des Acetons der geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang zu sein, da eine Vorbelegung mit Aceton die Dehydrierung hemmt, so daß die Dehydratisierung überwiegt. Bei Gültigkeit des Reaktionsschemas, Gl. (55), müßte bei Erhöhung der Konzentration an freien Elektronen (z. B.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Zusatz zu  $\text{ZnO}$ ) die Desorption von Aceton weiter verlangsamt werden und damit auch der Bruttovorgang der Dehydrierung. Umgekehrt müßte ein schwacher  $\text{Li}_2\text{O}$ -Zusatz zu  $\text{ZnO}$  infolge Erniedrigung der Konzentration an freien Elektronen die Dehydrierung beschleunigen. Wie Krücke zeigen konnte, muß die Desorption des Wasserstoffs nach Gl. (55c) offenbar genügend rasch ablaufen. Es wäre prinzipiell von Interesse, ob nicht p-leitende Oxyde und Sulfide mit nicht zu hohen Defektelektronen-Konzentrationen geeigneter Dehydrierungskatalysatoren sind als n-leitende Oxyde und Sulfide.

### Wasserstoff-Deuterium-Austausch

In diesem Zusammenhang recht aufschlußreich sind die von Molinari und Parravano<sup>93)</sup> veröffentlichten Untersuchungen über die Abhängigkeit der Wasserstoff/Deuterium-Austauschgeschwindigkeit vom Fremdoxyd-

\*) S. Poganski: Elektronik der Doppel-Randschichten und dünnen Zwischenschichten, in Halbleiterprobleme, Bd. 1, S. 275 ff, herausgeg. von W. Schottky, Braunschweig 1954.

\*\*) W. J. Kirkpatrick: Nickel Sulfide Catalysts, in Advances in Catalysis, Bd. III, New York 1951, S. 329. H. Adkins, D. S. Rae, J. W. Davis, G. F. Hager u. K. Hoyle, J. Amer. chem. Soc. 70, 381 [1948].

\*\*\*) E. R. S. Winter, Faraday Soc. Disc. 8, 231 [1950]. J. chem. Soc. [London] 1954, 1522. S. Houghton u. E. R. S. Winter, Nature [London] 164, 1130 [1949].

\*\*\*\*) A. Eucken, Naturwiss. 36, 48 [1949]. A. Eucken u. K. Heuer, Z. physik. Chem. 196, 40 [1950].

\*\*\*\*\*) E. Wicke, Z. Elektrochem. 52, 86 [1948]; 53, 279 [1949].

\*\*\*\*\*) E. Krücke, Diplomarbeit Göttingen 1945.

\*\*\*\*\*) E. Molinari u. G. Parravano, J. Amer. chem. Soc. 75, 5233 [1953].

Zusatz bei ZnO-Mischoxyden. Wie aus Bild 18 hervorgeht, wird die Austauschgeschwindigkeit durch einen Zusatz von  $\text{Li}_2\text{O}$  zum ZnO infolge Verringerung der Konzentration an freien Elektronen herabgesetzt und durch einen Zusatz

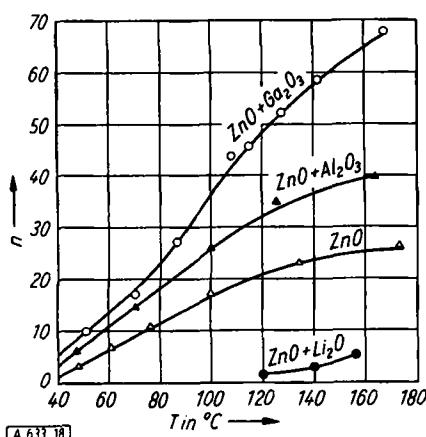
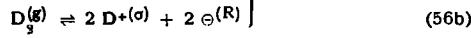
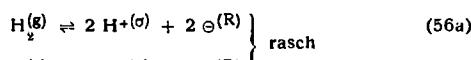


Bild 18  
Geschwindigkeit des  $\text{H}_2\text{-D}_2$ -Austausches,

$$n = \left\{ \left( \frac{n_{\text{HD}}}{n_{\text{H}_2}} \right)_t / \left( \frac{n_{\text{HD}}}{n_{\text{H}_2}} \right)_t \rightarrow \infty \right\} \cdot 100$$

als Funktion der Temperatur an gesinterten ZnO-Katalysatoren mit Fremdoxyd-Zusätzen nach Molinari und Parravano. Die Katalysatoren wurden in Wasserstoff bei  $350^{\circ}\text{C}$  „aktiviert“; Strömungsgeschwindigkeit betrug  $0,238 \text{ cm}^3/\text{sec}$

von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und besonders von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  erhöht. Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß offenbar die Desorptionsgeschwindigkeit, Gl. (56c), von  $\text{H}^+$ - und  $\text{D}^+$ -Ionen der langsame Teilvorgang ist. Wenn auch ein neu eingesetzter ZnO-Katalysator zunächst mit einer Sauerstoff-Chemisorptionsschicht bedeckt ist, so wird er jedoch bereits nach kurzer Zeit vom Sauerstoff infolge Abreaktion mit Wasserstoff befreit sein, so daß wir das folgende Reaktionsschema ansetzen können:



In Gegenwart von Sauerstoff hingegen scheint die Bildung chemisorbierter  $\text{OH}^-$ -Gruppen auf der Oberfläche des Katalysators durchaus möglich, worauf Anderson<sup>94</sup>) und Parravano<sup>93</sup>) hingewiesen haben. Durch eine Behandlung in Luft bzw. durch Lagern des aktiven Katalysators (z. B. ZnO) in Luft wird die mit Wasserstoff beladene Oberfläche wieder oxydiert, wodurch infolge einer fast stöchiometrisch zusammengesetzten Oberfläche die zur Katalyse erforderlichen freien Elektronen praktisch verschwunden und demzufolge der Katalysator inaktiv wird. Durch die Anwesenheit des Sauerstoffs also wird die mit freien Elektronen aufgefüllte Anreicherungsrandschicht zerstört. Es scheint daher von Bedeutung zu sein, die Oberfläche eines n-leitenden Oxyds vor der Verwendung mit Wasserstoff zu behandeln. Holm und Blue<sup>95</sup>) zeigen, daß verschiedene Molybdän-, Wolfram- und Uranoxyde sowie Wolframbronze erst dann für die Wasserstoff/Deuterium-Austauschreaktion aktiv werden, wenn sie ähnlich wie Zinkoxyd vorbehandelt wurden.

<sup>94</sup>) L. E. J. Roberts u. J. S. Anderson, Rev. pure appl. Chem. 2, 1 [1952].

<sup>95</sup>) V. C. F. Holm u. R. W. Blue, Ind. Engng. Chem. 44, 107 [1952].

Weiteren Aufschluß über den Mechanismus von Hydrierungsreaktionen erhält man durch die Untersuchungen über die ortho/para-Wasserstoffumwandlung an diamagnetischen Oxyden (z. B.  $\text{TiO}_2$ ) von Sandler<sup>96</sup>). Insbesondere bei tiefen Temperaturen (rd.  $90^{\circ}\text{K}$ ) wurde gefunden, daß hier allerdings die reaktionsbeschleunigende Wirkung der an Sauerstoff angereicherten  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche nicht durch eine Chemisorption von Sauerstoff-Atomen, sondern durch eine physikalische Adsorption von Sauerstoff-Molekülen verursacht wird. Auch nach längeren Reaktionszeiten (10 h) ist eine Chemisorption bei diesen Temperaturen nicht zu beobachten.

Weiteres interessantes Material liefern Kagan und Mitarbb.<sup>97</sup>), die bei  $484^{\circ}\text{C}$  an  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ -Kontakten mit Hepten eine schnellere Umwandlung zu Toluol als mit Heptan beobachteten. An demselben Katalysator konnte bei  $280^{\circ}\text{C}$  ein Deuterium-Austausch überwiegend mit dem Olefin und bei  $330^{\circ}\text{C}$  überwiegend mit dem Heptan beobachtet werden. Hieraus wurde geschlossen, daß die Aromatisierung der Paraffine langsamer verläuft als die der Olefine. In der gleichen Richtung liegen die Untersuchungen von Plate und Tarasova<sup>98</sup>) über die Umwandlungsgeschwindigkeit zu Toluol aus Heptan/Hepten-, Heptan/Toluol- und Hepten/Toluol-Gemischen bei  $480^{\circ}\text{C}$  an auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgebrachtes  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

In gleicher Weise haben Roginskii<sup>99</sup>) und Mitarbb. die hohe katalytische Wirkung für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen sowie Ringschließungs-Reaktionen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf in Oxyden und Sulfiden bewegliche freie Elektronen zurückgeführt. Griffith und Mitarb.<sup>100</sup>) bringen ebenfalls qualitative Zusammenhänge zwischen Elektronenfehlordnung und Reaktionsgeschwindigkeit. Sie wählen das n-leitende  $\text{MoO}_3$  und zeigen, daß bei steigendem Zusatz von  $\text{SiO}_2$  bei rd. 4 Mol-% sowohl ein Maximum der Oberflächenentwicklung als auch ein Minimum der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten ist. Die starke Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei  $400^{\circ}\text{C}$  beruht offenbar auf dem gleichen Mechanismus wie die von Weyl und Johnson<sup>101</sup>) beobachtete Leitfähigkeitsabnahme von anreduzierten  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{ZrO}_2$ -Zusätzen. Weiterhin wird gefolgert, daß der für den Zerfall von Kohlenwasserstoff wirksame Katalysator nicht Molybdän, sondern MoO<sub>3</sub> ist. Dies ist in Übereinstimmung mit der Auffassung von Herington und Rideal<sup>102</sup>), die für die Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus aliphatischen Oxyd als wirksam betrachten.

#### Mechanische Eigenschaften von Katalysatoren

Für die Brauchbarkeit eines Katalysators ist nicht nur die richtige Lage des Fermi-Niveaus von Bedeutung, sondern auch seine mechanischen Eigenschaften (Abriebfestigkeit) und seine Sinterfähigkeit. Ein nennenswertes Nachsintern des Katalysators bei der Betriebstemperatur während der Katalyse ist unerwünscht, da hierdurch die Oberfläche und damit die Zahl der Reaktionsorte vermindert wird. Wie Parravano<sup>93</sup>) zeigen konnte, begünstigt ein  $\text{Li}_2\text{O}$ -Zusatz zu ZnO den Sintervorgang; umgekehrt bewirkt ein Zusatz von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  eine Abnahme der Sinterfähigkeit. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Oxy-

<sup>96</sup>) Y. L. Sandler, J. physik. Chem. 58, 54, 58 [1954].

<sup>97</sup>) M. Ya. Kagan, L. A. Erivanskaja u. Z. V. Trofimova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 82, 913 [1952].

<sup>98</sup>) A. F. Plate u. G. A. Tarasova, Zhur. Obshchei Khim. 22, 765 [1952].

<sup>99</sup>) S. S. Roginskii, C. R. Acad. Sci. UdSSR 67, 97 [1949].

<sup>100</sup>) R. H. Griffith, P. H. Chapman u. P. R. Lindars, Disc. Faraday Soc. 8, 258 [1950].

<sup>101</sup>) P. Johnson u. W. A. Weyl, J. Amer. ceram. Soc. 32, 398 [1949].

<sup>102</sup>) S. Herington u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 184, 434 [1945].

dationsgeschwindigkeit von Zink-Legierungen nach Gensch und Hauffe<sup>103</sup>), die eine Zunahme durch Lithium und eine Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit durch Aluminium beobachteten. Diese Zusammenhänge sind von allgemeiner Gültigkeit<sup>1)</sup> und lassen sich auch auf andere Oxyd- und Sulfid-Katalysatoren anwenden. Durch Wahl von geeigneten Fremdoxyden und entsprechenden Mengen wird man häufig die günstigsten Bedingungen herausfinden.

### Herstellung p- und n-leitender Katalysatoren

An Hand einiger ausgewählter Reaktionen haben wir zeigen können, daß für gewisse Reaktionen p-leitende und für andere wiederum n-leitende Katalysatoren erforderlich sind. Damit erhebt sich die Frage, auf welche Weise man p- bzw. n-leitende Katalysatoren herstellen kann. Im allgemeinen ist die p- oder n-Leitung bzw. die Anwesenheit einer überwiegenden Konzentration von Defekt- oder Leitungselektronen von „Hause aus“ im Ionenkristall vorhanden. Diese Feststellung beruht auf der Tatsache, daß es Oxyde, Sulfide usw. gibt, die stets einen mehr oder minder großen Metallüberschuß bzw. -underschluß haben (Abweichung von der Stöchiometrie). Durch Variation der Temperatur und des Nichtmetall-Partialdruckes wird man wohl im allgemeinen die Konzentration der Elektronenstörstellen und die Lage des *Fermi*-Potentials im Katalysator verändern können aber nicht den Fehlordnungscharakter. Eine Ausnahme bilden die amphoteren Halbleiter, wie z. B. CaO und PbS. Hier kann man durch Senkung des Nichtmetall-Partialdruckes die anfängliche p-Leitung zu Gunsten einer überwiegenden n-Leitung aufheben. Diese Tatsache erfordert die Berücksichtigung des während der Katalyse herrschenden Nichtmetall-Partialdruckes. Bei Einstellung eines unerwünschten Partialdruckes während der Katalyse ist es also empfehlenswert, ein „Hilfsgas“ einzuführen, dessen Aufgabe es ist, das durch den unerwünschten Partialdruck unvermeidlich „abgerutschte“ *Fermi*-Potential bzw. chemische Potential der Defekt- und Leitungselektronen in der Randschicht des Katalysators wieder „aufzurichten“. Ein solcher Mechanismus kann bei heterogenen Katalysen eine Rolle spielen, bei denen Reaktionen dann besonders gut ablaufen, wenn man dem Reaktionsgemisch kleinste „Verunreinigungen“ z. B. an Sauerstoff und Schwefelwasserstoff zusetzt.

### Methode der Katalyse-Forschung

Die vorliegende Abhandlung über neue Gesichtspunkte auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse, die durch einige ausgewählte Beispiele erläutert wurden, erhebt keineswegs Anspruch auf eine umfassende Berücksichtigung der gesamten vorliegenden Literatur. Durch diese Darstellung ist vielmehr beabsichtigt, dem in der Industrie tätigen Chemiker auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse neue Anregungen zu geben.

In konsequenter Weiterführung der oben entwickelten Gedankengänge erscheint es diskutabel, die Methode der katalytischen Forschung zur Auffindung brauchbarer Katalysatoren den obigen Ausführungen anzupassen und die bisher angewandten „klassischen“ Methoden, die im wesentlichen auf einer überwiegenden Empirie basieren, zu verlassen. Hiermit erhebt sich sofort die Frage, auf welche Weise eine sinnvolle Forschung durchzuführen wäre, und wie eine solche Forschungsgruppe zusammengesetzt sein sollte.

Ohne Zweifel wird nach wie vor der Chemiker (Organiker und Anorganiker) eine zu katalysierende Reaktion vorschlagen. Die hierbei in Betracht kommenden Reaktionsmechanismen werden gemeinsam mit Spezialisten auf dem Gebiet der Molekelstruktur soweit als möglich unter dem Gesichtspunkt einer elektronischen Wechselwirkung der Reaktionspartner und Zwischenprodukte diskutiert. Schon auf Grund dieser Diskussion wird sich häufig eine kleine Gruppe von Teilvergängen herauskristallisieren, die als langsame Vorgänge in Frage kommen

und zu katalysieren sind bzw. — wenn sie in eine unerwünschte Richtung führen — auch abzubremsen sind. Dieser hieran anschließenden Fragestellungen, wie z.B. der Elektronenaustausch-Mechanismus bei der Chemisorption und Desorption und ferner die Erniedrigung der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Teilverganges oder die selektive Reaktionslenkung, werden nun in gemeinsamer Arbeit mit Physikern und Chemikern, die sich auf das Gebiet der Halbleiter spezialisiert haben, gelöst. Hat man beispielsweise erkannt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Teilvergang in einer elektronenliefernden Desorption eines Zwischenproduktes oder des Endproduktes besteht, dann ist ein solcher Halbleiter als Katalysator zu verwenden, der bereits von sich aus den bei der Desorption freiwerdenden Elektronen ein niedriges Elektronenniveau anbietet. Entsprechend den verfeinerten Verhältnissen kann nun dieses Elektronenniveau im Katalysator entweder durch homogenen Einbau geeigneter Fremdionen oder durch einen Träger in der Lage — nach unten oder oben — „korrigiert“ werden. Im Zusammenhang hiermit werden Chemisorptions- und Desorptionsmessungen der Reaktionspartner und der Endstoffe sinnvoll sein, um hierbei das Ausmaß des Elektronenaustritts bzw. -eintritts in den Katalysator zu studieren, wobei den speziellen Verhältnissen der Randschichterscheinungen besondere Beachtung zu schenken ist. Durch die fortschreitende Kenntnis der elektronischen Zustände halbleitender anorganischer Verbindungen wird der Mechanismus der Reaktionslenkung bei heterogen katalysierten Reaktionen eine weitere Aufklärung erfahren.

Besonders reizvoll erscheint es, hierbei mit einfachen organischen Reaktionen zu beginnen und die Zusammenhänge zwischen Elektronenfehlordnung (Fehlordnungsart und -konzentration, Höhe der Potentialwälle des Elektronenaustausches) und Reaktionslenkung (Dehydrierung, Cyclisierung, Spaltung, Polymerisierung) zu studieren. Trotz der großen technischen Erfolge sind die Reaktionsmöglichkeiten bei weitem noch nicht ausgenutzt. Unter diesen neuen Gesichtspunkten erschließt sich sowohl dem Chemiker wie dem Physiker ein großes reizvolles Betätigungsgebiet zwecks Auffindung des Mechanismus der Reaktionslenkung und Entwicklung neuer Katalysatoren, die „weicher“ und „selektiver“ in das Reaktionsgeschehen eingreifen, d. h. die unerwünschte Nebenreaktionen weitgehend ausschalten bzw. unterdrücken.

Ohne Zweifel sind die bisherigen Ergebnisse noch sehr bescheiden und keineswegs geeignet, um rasch neue, technisch interessante Katalysatoren zu entwickeln. Ganz im Gegenteil ist im gegenwärtigen Stadium eine zu optimistische und nicht genügend kritische Einstellung nur von Nachteil. Die erste Voraussetzung wird immer die Aufklärung der elektronischen Verhältnisse des Katalysators sein. Aus diesem Grunde ist die Halbleiterforschung eng mit dem Studium der heterogenen Katalyse zu verknüpfen. Dieser Sachverhalt wird auch der Halbleiterforschung neue Wege erschließen, so daß es durchaus sinnvoll ist, wenn die Forschungsstellen der chemischen Industrie mit den Halbleiter-Forschungsstellen der elektrotechnischen Industrie in engem Kontakt arbeiten und beide Stellen sich konsequent und programmatisch in ihren Arbeiten ergänzen. Ohne Zweifel ist die Sprache beider Gruppen eine verschiedene und der „Halbleiter-Chemiker“ muß hier nicht nur als „bindendes Glied dieser Kette“, sondern gleichzeitig als „Dolmetscher“ auftreten. Von seiner wirkungsvollen Tätigkeit wird auch das Ergebnis der Arbeiten in der Zukunft wesentlich abhängen.

<sup>103) Ch. Gensch u. K. Hauffe, Z. physik. Chem. 196, 427 [1950].</sup>