

# Leitfähigkeitsmessungen an Kupferoxyd bei verschiedenen Drucken und Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff und Stickoxydul

Von

O. Bobleter und E. Fessler

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 29. November 1956)

Es wird eine Apparatur zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Kupferoxydfolien in verschiedenen Gasatmosphären beschrieben. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß die Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Gasdruck völlig reversibel gemessen werden konnte.

Die Temperaturabhängigkeit der Kupferoxydleitfähigkeit läßt sich im *Arrhenius*-Diagramm durch zwei Gerade darstellen, die sich bei  $T = 880^\circ \text{K}$  schneiden. Die zugehörigen Aktivierungsenergien sind 0,7 eV (bei hohen Temperaturen) und 0,1 eV (bei niedrigen Temperaturen). Die den niederen Versuchstemperaturen zugehörige Leitfähigkeit ist hauptsächlich durch Sauerstoffbelegung bedingt.

Die Einstellung der Gleichgewichtswerte wurde bei verschiedenen Sauerstoff- und Stickoxyduldrucken kinetisch verfolgt. Dabei entspricht einem bestimmten Sauerstoffdruck quantitativ der halbe Stickoxydulpartialdruck. Dasselbe Ergebnis ließ sich auch an Hand anderer Arbeiten für den Katalysator NiO nachweisen.

## Einleitung

Die Bedeutung der Fehlstellen bei der heterogenen Katalyse wurde zuerst von *Wagner* und Mitarbeitern<sup>1</sup> eingehend diskutiert. In verschiedenen Arbeiten wurde besonders von diesen Autoren zur Bestimmung des Fehlordnungszustandes der Kupferoxyde die Messung der elektrischen

<sup>1</sup> Siehe z. B. *K. Hauffe*, Reaktionen in und an festen Stoffen. Berlin: Springer-Verlag. 1955.

Leitfähigkeit<sup>2</sup> des Katalysators herangezogen. Eine Parallelität der katalytischen Wirksamkeit und der Leitfähigkeit des CuO konnte auch von *Cremer* und *Marschall*<sup>3</sup> aufgezeigt werden. Dabei fiel bei verschiedenen hoch vorerhitzten Kupferoxydkontakten die Leitfähigkeit linear mit steigender Aktivierungswärme ab.

Um Rückschlüsse auf das Verhalten des Katalysators unter den Bedingungen des N<sub>2</sub>O-Zerfalles ziehen zu können, sollte in der vorliegenden Arbeit die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Kupferoxyd

1. von der Temperatur,

2. vom Stickstoff-, Sauerstoff- und Stickoxyduldruck unter Bedingungen, die die Einstellung von Gleichgewichtsverhältnissen an der Katalysatoroberfläche zulassen, näher untersucht werden.

Wir haben hierzu die *Wagnersche* Folienmethode<sup>4</sup> angewendet und gingen dabei von 4,3  $\mu$  starken Kupferfolien aus. Folien dieser Dicke haben eine genügende Stabilität, reagieren bei 800° C leicht zu CuO und zeigen eine verhältnismäßig schnelle Einstellung des Fehlstellengleichgewichtes, so daß sie gut reproduzierbare, nicht durch Hysteresiserscheinungen gestörte Resultate ergeben.

### Versuchsordnung

Verwendet wurde eine Vakuumapparatur (Abb. 1) mit einem Reaktionsrohr (*R*) aus Quarzglas, in das über den Schliff (*S*<sub>1</sub>) die Cu- bzw. CuO-Folie und deren Widerstandsmeßleitung eingeführt werden konnte, während über den Schliff (*S*<sub>2</sub>) die Volummeßanordnung sowie die Gaszufuhr- und Abpumpvorrichtung angeschlossen war. Ein Ofen (*B*) ließ sich mit Hilfe eines Widerstandes so regeln, daß unter genauer Berücksichtigung des Heizstromes am Amperemeter (*A*) die Temperaturkonstanz in der Nähe der Ablesegenauigkeit (1° C) lag. Zur Temperaturmessung diente ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement mit Millivoltmeter (MV). Die Halterung der CuO-Folie war aus Jenaer Glas mit Platindurchführungen hergestellt und ist in Abb. 1a dargestellt.

Zur Messung des Widerstandes wurde eine *Wheatstonesche* Brückenschaltung mit einer Kaskadenschaltung nach *Raps* und *Feussner*<sup>5</sup> in einer Hartmann & Braun-Anlage angewendet. Als Nullinstrument wurde ein Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von 2,2 · 10<sup>-8</sup> A/mm verwendet. Die Kupferfolien wurden vor ihrer Oxydation an beiden Enden

<sup>2</sup> *H. H. v. Baumbach*, *H. Dünwald* und *C. Wagner*, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 226 (1933). — *J. Gundermann* und *C. Wagner*, *ibid.* **37**, 157 (1937). — *H. Dresmandt*, Z. Physik **115**, 369 (1940). — *K. Haujfe* und *H. Grunewald*, Z. physik. Chem. **198**, 248 (1951). — *K. Haujfe* und *J. Block*, *ibid.* **198**, 232 (1951). — *C. Hogarth*, *ibid.* **198**, 30 (1951). — *G. M. Schwab* und *J. Block*, Z. Elektrochem. **58**, 756 (1954).

<sup>3</sup> *E. Cremer* und *E. Marschall*, Mh. Chem. **82**, 840 (1951).

<sup>4</sup> *J. Gundermann*, *K. Haujfe* und *C. Wagner*, Z. physik. Chem., Abt. B **37**, 157 (1937).

<sup>5</sup> *H. v. Steinwehr*, Handbuch der Physik, Bd. XVI, S. 424.

mehrfach um zwei starke Kupferdrähte gewickelt und mit diesen punktverschweißt. Diese Drähte wurden dann unter Zwischenschaltung eines Ag-Übergangsstückes an die Pt-Durchführungen angeschmolzen. Die

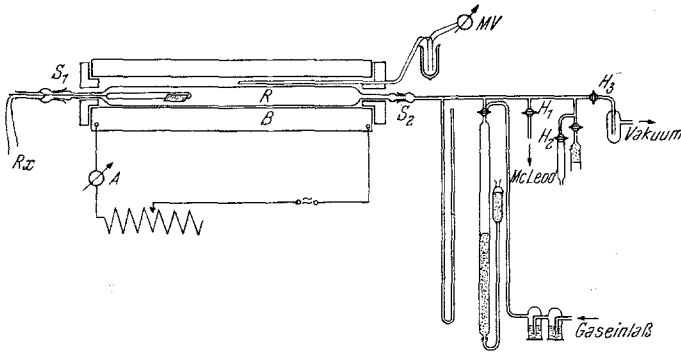


Abb. 1. Skizze der Apparatur zur Messung der Leitfähigkeit von Kupferoxyd

Kupferdrähte behielten auch noch nach der Oxydationszeit eine Cu-Seele; eine direkte Reaktion zwischen Platin und der CuO-Folie konnte dadurch vermieden werden. Die durch elektrolytische Abscheidung erhaltenen

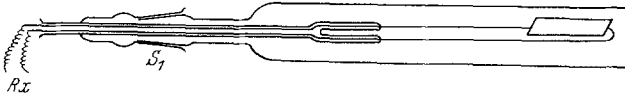


Abb. 1a. Apparaturteil zur Einführung der Kupferoxydfolie

Cu-Folien hatten durchschnittlich Dimensionen von  $4,0 \cdot 1,8$  cm und eine Dicke von  $4,3 \mu$ . Diese Folien wurden bei  $750$  bis  $800^\circ \text{C}$  12 Stdn. einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Nach dem Abkühlen konnte gravimetrisch festgestellt werden, daß sie praktisch quantitativ in CuO übergegangen waren.

## Meßergebnisse

### 1. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeitswerte, die sich nach einiger Zeit bei atmosphärischem Luftdruck einstellten, erwiesen sich zwischen  $200$  und  $800^\circ \text{C}$  als gut reproduzierbar. Dabei waren die genauen Werte von der Einstellrichtung der Temperatur unabhängig; es war also gleichgültig, ob man das Reaktionsgefäß von höheren oder niedrigeren Temperaturen auf die Versuchstemperatur brachte. Bei Verwendung verschiedener Folien ergaben sich nur geringfügige Schwankungen, die sich leicht durch kleine Unterschiede im Querschnitt erklären lassen. Es wurde daher eine „Querschnittskorrektur“ eingeführt, indem stets die bei Normaldruck gemessenen Werte an einem Punkt zur Deckung gebracht wurden. In

Abb. 2 wurden die an fünf verschiedenen Folien gewonnenen Ergebnisse im  $\log \kappa$ - gegen  $1/T$ -Diagramm dargestellt. Kurve I bezieht sich auf Messungen bei 715 mm Hg Luft, während Kurve II bei 0,005 mm Hg Luft gemessen wurde. Die Kurve II ist ein Beispiel für eine Reihe von Messungen im Vakuum. Allerdings zeigten diese bei niederen Drucken aufgenommenen Kurven häufig Hysteresiserscheinungen und waren daher schlechter reproduzierbar als die Messungen bei hohen Drucken.

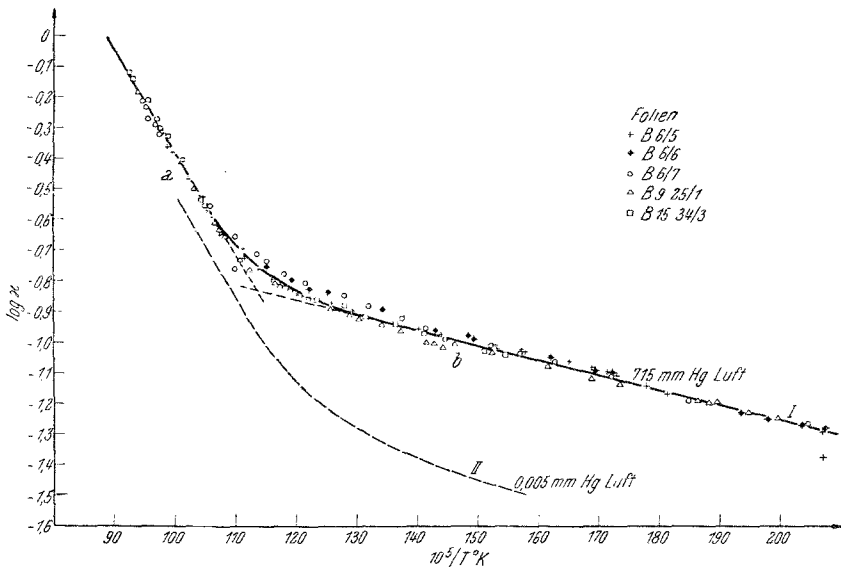


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Kupferoxydfolien, Kurve I bei 715 mm Hg Luftdruck, Kurve II bei 0,005 mm Hg Luftdruck

Kurve I läßt sich in zwei Gerade (*a* und *b*) auflösen, die sich bei zirka 610° C schneiden. Aus dem Anstieg der Geraden lassen sich nach Gl. (1)

$$\kappa = A \cdot e^{-\varepsilon/RT} \quad (1)$$

die Aktivierungsenergien  $\varepsilon_a$  und  $\varepsilon_b$ , die die Stromleitung vermittelnden Elektronen benötigen, errechnen. Wir fanden für die Gerade *a* ein  $\varepsilon_a$  von 15,7 kcal (0,68 eV) und für *b* ein  $\varepsilon_b$  von 2,3 kcal (0,1 eV). Die Messungen anderer Autoren lassen sich ebenfalls in verschiedene Bereiche einteilen. Im allgemeinen liegen bei höheren Temperaturen die Anstiege der Kurven im  $\log \kappa$ - gegen  $1/T$ -Diagramm um 0,7 eV. Ein Teil der Messungen wurde im Übergangsbereich aufgenommen und deshalb ergeben sich verschiedene Aktivierungsenergien. Demgegenüber konnten unsere Messungen bis zu so niedrigen Temperaturen verfolgt werden,

daß auch für den zweiten Leitungsmechanismus (Gerade *b*) die Aktivierungsenergie bestimmt werden konnte.

Tabelle 1

Autor	Aktivierungsenergie im $\log \kappa$ gegen $1/T$ - Diagramm		Substanz	Bemerkung
	eV	kcal		
<i>Feldmann</i> <sup>6</sup> .....	0,78	18,0	Cu <sub>2</sub> O	Folie zirka 1,5 mm Dicke
<i>Jusé und Kurtschatow</i> <sup>7</sup> ..	0,72	16,6	Cu <sub>2</sub> O	
<i>Dünwald und Wagner</i> <sup>8</sup> .	0,73	16,8	Cu <sub>2</sub> O	Messungen zwischen 800 und 900° C, bei geringen Drucken ausgewertet
Eigene Messungen .....	0,68	15,7		Gerade <i>a</i> (Abb. 2)
<i>Gundermann und Wagner</i> <sup>9</sup> } <i>Baumbach, Dünwald und Wagner</i> <sup>10</sup> }	von 0,7 bis 0,1 eV	von 16 bis 2,3 kcal	CuO	Cu-Folie 21 $\mu$ Dicke
Eigene Messungen .....	0,1	2,3	CuO	Cu-Folie 10 $\mu$ Dicke, hohe O <sub>2</sub> -Partialdrucke
			CuO	Gerade <i>b</i> (Abb. 2)

In Tabelle 1 sind die Meßergebnisse von Arbeiten verschiedener Autoren angeführt. Es kann eine Einteilung in drei Gruppen entsprechend den Versuchsbedingungen vorgenommen werden. Bei hohen Temperaturen, geringen O<sub>2</sub>-Partialdrucken und großen Foliendicken ist zur Hauptsache mit dem Vorliegen von Kupferoxydul Cu<sub>2</sub>O (hohe Aktivierungsenergie) zu rechnen, während man bei gegenteiligen Versuchsbedingungen die ausschließliche Anwesenheit von Kupferoxyd (CuO) annehmen kann. Die mittlere Gruppe fügt sich bezüglich ihrer Leitfähigkeitsmeßwerte gut in unser Übergangsgebiet, dem Bereich des Umbiegens (Kurve *I*, Abb. 2) ein.

Es soll nun die Frage erörtert werden, ob die Aktivierungsenergie von rund 0,7 eV etwa dem Kupferoxydul und die von 0,1 eV dem Kupferoxyd zuzuordnen ist. Die beiden entsprechenden Geraden *a* und *b* schneiden sich in unserem Fall bei zirka 610° C. Diese Temperatur liegt jedoch wesentlich tiefer als die Dissoziationstemperatur des Kupferoxyds<sup>8</sup>. Wir konnten auch bei 610° keine Sauerstoffabgabe feststellen

<sup>6</sup> *W. Feldmann*, Physic. Rev. **64**, 113 (1943).

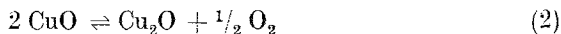
<sup>7</sup> *W. P. Jusé und B. W. Kurtschatow*, Physik. Z. Sowjet. **2**, 453 (1932).

<sup>8</sup> *H. Dünwald und C. Wagner*, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 212 (1933).

<sup>9</sup> *J. Gundermann und C. Wagner*, Z. physik. Chem., Abt. B **37**, 157 (1937).

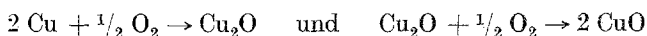
<sup>10</sup> *H. H. v. Baumbach, H. Dünwald und C. Wagner*, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 226 (1933).

und haben deshalb in unserer Apparatur nochmals an einer oxydierten Kupferwalzfolie die Dissoziationstemperatur des CuO bestimmt<sup>11</sup>. Für das Gleichgewicht



fanden wir in Übereinstimmung mit anderen Autoren<sup>8</sup>, die an ähnlichen Materialien gemessen hatten, erst bei zirka 800° C einen O<sub>2</sub>-Druck von 20 mm Hg. Möglicherweise kann das an der Oberfläche der Kristalle oder Kristallite vorhandene Gleichgewicht zwischen gebundenem und ungebundenem Sauerstoff bei niedrigeren Temperaturen liegen, als das des Kupferoxyd-Kupferoxyduls für die kompakte Substanz<sup>12, 13, 14</sup>.

Einige Arbeiten weisen darauf hin, daß man unter Umständen die sauerstoffärmeren Phasen bei wesentlich niedrigeren als dem Gleichgewicht entsprechenden Temperaturen erhalten kann. *Valesi*<sup>15</sup> fand z. B., daß sich die den beiden Reaktionen



zugehörigen Aktivierungsenergien im *Arrhenius*-Diagramm bei zirka 580° C schneiden. *Hickman*<sup>16</sup> zeigte an Elektronenbeugungsaufnahmen, daß bis zu 450° C hinunter nur Cu<sub>2</sub>O nachgewiesen werden konnte und bei 350° neben CuO immer noch Cu<sub>2</sub>O vorhanden war.

Als weitere Deutung für den flachen Ast (Gerade *b*, Abb. 2) bleibt die Möglichkeit offen, diesen einem Leitfähigkeitsmechanismus zuzuschreiben, der durch die Verunreinigungen im Material bedingt ist<sup>12, 17</sup>. Allerdings muß als Vergleichsbasis Kurve *II* (Abb. 2) verwendet werden, da diese im Vakuum, also unter Ausschluß von Sauerstoff, aufgenommen wurde. Dabei stellt sich heraus, daß die Leitfähigkeit bei niedrigeren Temperaturen sehr gering ist, und der Leitfähigkeitsanteil, der durch Belegung mit Sauerstoff erzeugt wird, bei den tiefsten Temperaturen den Vakuumleitwert um ein Mehrfaches übertrifft.

<sup>11</sup> Für die entsprechende Messung möchten wir an dieser Stelle Herrn *G. M. Schmid* danken.

<sup>12</sup> *E. Koch* und *C. Wagner*, Z. physik. Chem., Abt. B 38, 295 (1937). — *Ij. Haven*, The ionic conductivity of Li-Halide crystals. Diss. D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij N. V. Amsterdam (1950).

<sup>13</sup> *J. Bénard* und *J. Talbot*, Rev. métallurg. 45, 78 (1948). — *J. S. Dunn*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 111, 210 (1926).

<sup>14</sup> *W. Feitknecht*, Z. Elektrochem. 35, 142 (1929).

<sup>15</sup> *G. Valesi*, C. r. acad. sci., Paris 203, 1354 (1936).

<sup>16</sup> *J. W. Hickman*, Amer. Inst. Min. Met. Eng. Met. Technol. 15 techn. Publ. Nr. 2438, 1 (1948).

<sup>17</sup> Wir möchten an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *Carl Wagner* für den freundlichen Hinweis auf die oben zitierten Arbeiten und für wertvolle Kritik herzlich danken.

Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck

Durch Vorversuche konnte festgestellt werden, daß der Stickstoff keinen wesentlichen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit besitzt. Es wurde daher für die meisten Versuche Luft als Sauerstoffträger verwendet. Eine Reihe von Kurven, die die zeitliche Abhängigkeit der Einstellung des elektrischen Leitfähigkeitsgleichgewichtes zeigen, sind in Abb. 3 a, b, c dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, daß die Leitfähigkeiten bei einem bestimmten  $O_2$ -Partialdruck, gleichgültig ob man vom Vakuum oder von atmosphärischen Drucken ausgeht, stets auf denselben Meßwert zulaufen, daß dieser Endwert also einem wirklichen

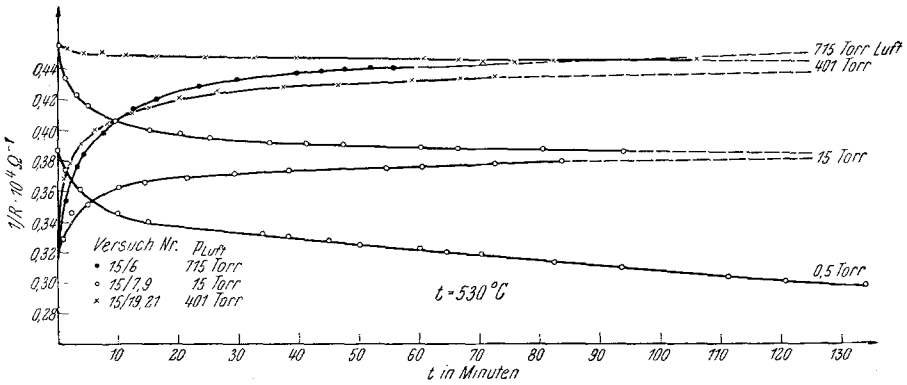


Abb. 3 a

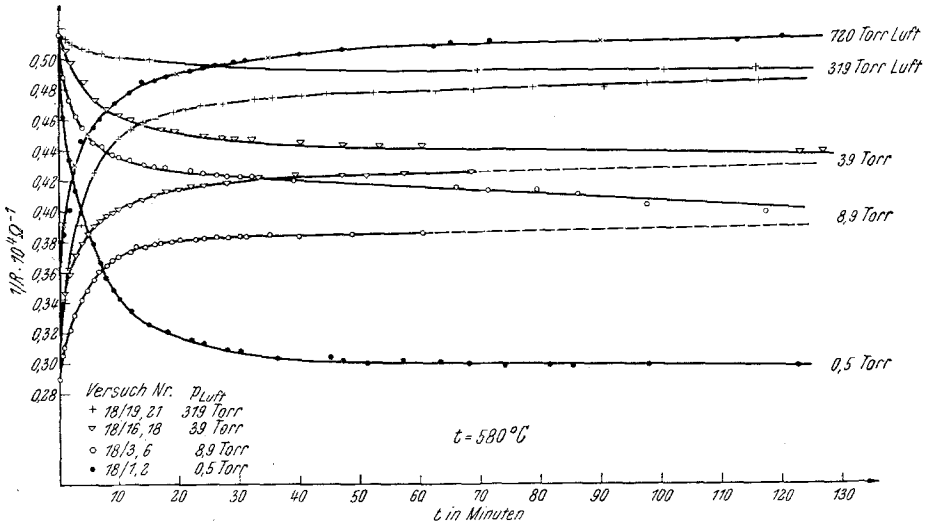


Abb. 3 b

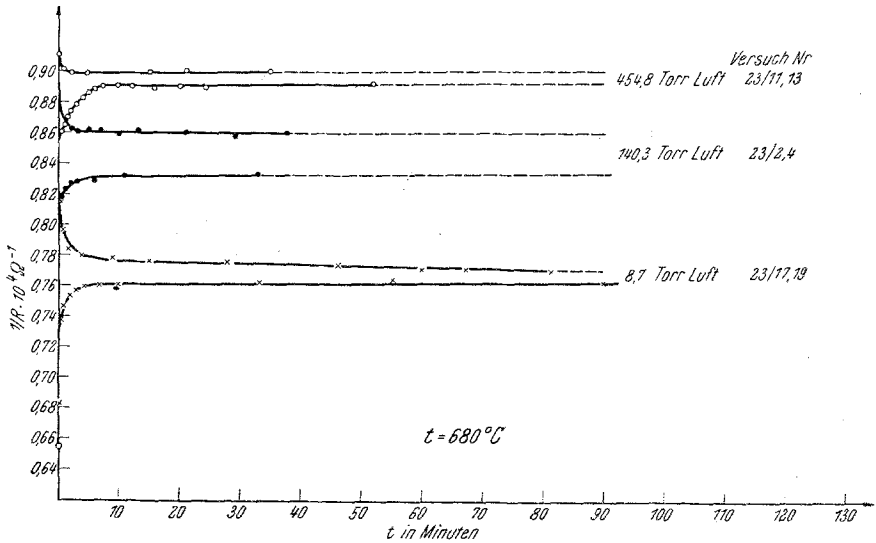


Abb. 3 c

Abb. 3. Die zeitliche Einstellung von Gleichgewichtswerten der Leitfähigkeit bei bestimmten Luftdrucken. Abb. 3 a bei  $530^\circ\text{C}$ , 3 b bei  $580^\circ\text{C}$  und 3 c bei  $680^\circ\text{C}$

Gleichgewicht entspricht<sup>18</sup>. Die Auswertung dieser Kurven ergab, daß sich der Vorgang nicht als Diffusion deuten ließ<sup>19, 20</sup>. Eine einheitliche Reaktionsordnung konnte nur bei höheren Drucken für einen Teil der Messungen nachgewiesen werden<sup>20</sup>.

Abb. 4 bringt für drei Temperaturen ( $530$ ,  $580$  und  $680^\circ\text{C}$ ) die Sauerstoff-Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit unserer Kupferoxyd-folien. Messungen an der gleichen Folie ergaben sehr gut reproduzierbare Meßwerte. Beim Vergleich verschiedener Folien zeigten sich kleine Abweichungen im Absolutwert der Leitfähigkeit. Die Änderung der Leitfähigkeit durch den äußeren Sauerstoffdruck wird mit steigender Temperatur geringer. So ist der Unterschied zwischen sauerstoffbeladenen und -unbeladenen bei  $680^\circ\text{C}$ , bei den untersuchten Folien,  $0,03$  bis  $0,07$ , während die Gesamtleitfähigkeit zirka  $0,28$  ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) beträgt. Bei  $580^\circ\text{C}$  wird die Gesamtleitfähigkeit von  $0,16$  durch den Sauerstoff um  $0,06$  bis  $0,07$  und bei  $530^\circ\text{C}$  mit einer Gesamtleitfähigkeit von  $0,14$  um  $0,06$  bis  $0,08$ , also um etwa  $50\%$  verändert. Daraus läßt sich ersehen,

<sup>18</sup> Es ist anzunehmen, daß sich entsprechend dieser Gleichgewichtseinstellung eine Umsatzverminderung des Stickoxydulzerfalles bemerkbar macht. Dies dürfte die als Sauerstoffhemmung bekannte Erscheinung darstellen.

<sup>19</sup> H. Dünwald und C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B. **24**, 53 (1934).

<sup>20</sup> E. Fessler, Dissertation Univ. Innsbruck (1953).



daß der absolute Betrag der Leitfähigkeit, die durch den Kontakt mit Sauerstoff zustande kommt, sich über ein verhältnismäßig großes Temperaturintervall nicht stark ändert, und daß diese bei niederen Temperaturen einen Großteil der Stromleitung ausmacht. Somit wird der flachere Ast der Kurve I (Gerade b, Abb. 2) im wesentlichen durch

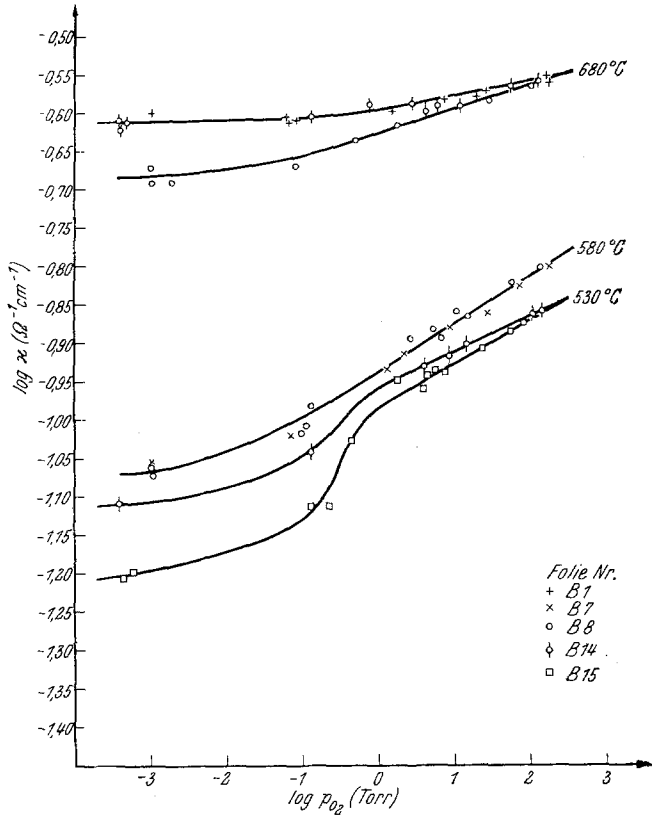


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Kupferoxydfolien vom Sauerstoffdruck

die geringe Leitfähigkeits-Temperaturabhängigkeit der mit Sauerstoff belegten Folie hervorgerufen. Der Sprung in den 530°-Kurven der Abb. 4 deutet eine stärkere Bindung des Sauerstoffs an das Kupferoxydgefüge bei niederen Temperaturen an.

Änderung der elektrischen Leitfähigkeit unter Stickoxydul

Beim Zulassen von  $N_2O$  zur Kupferoxydprobe bei 530 bis 680°C ändert sich die Leitfähigkeit, indem sie sich asymmetrisch einem Endwert nähert, und zwar in Kurven, die mit denen in Abb. 3 (unter Sauerstoff-

druck) völlig identisch sind. Nur muß man, um eine Übereinstimmung der Absolutwerte zu erhalten, den halben Partialdruck des  $N_2O$  an Stelle des Sauerstoffpartialdruckes einsetzen<sup>20</sup>. Das  $N_2O$  wirkt also auf die

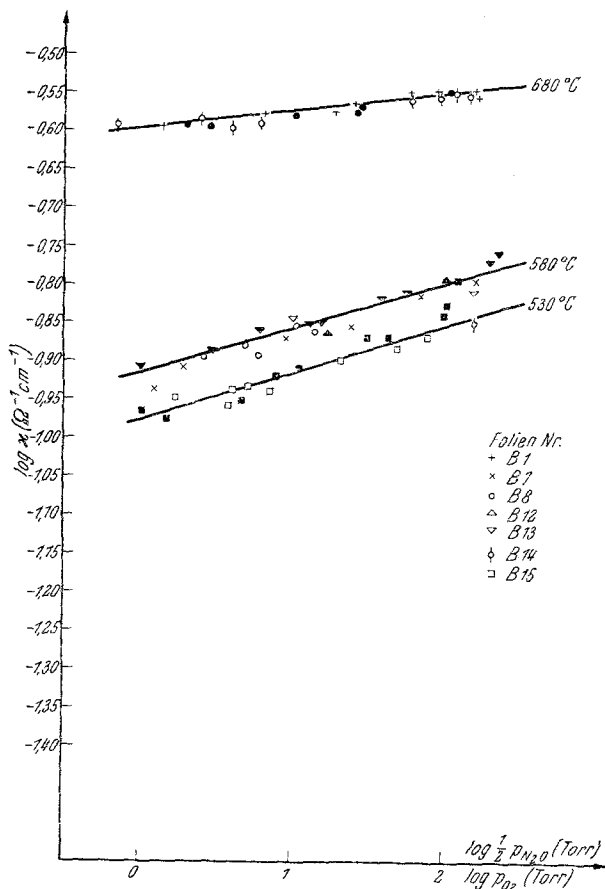


Abb. 5. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Kupferoxydfohlen vom Sauerstoff- ( $p_{O_2}$ ) und Stickoxyduldruck ( $1/2 p_{N_2O}$ )

Kupferoxydfohle genau so, als ob es schon am Beginn der Reaktionszeit völlig zerfallen wäre:

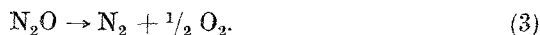


Abb. 5 zeigt die gute Übereinstimmung der Sauerstoff- und Stickoxydulversuche. Die schwarz ausgefüllten Zeichen sind die Stickoxydulmeßpunkte ( $1/2$  Partialdruck), während die leeren Zeichen die Sauerstoffwerte darstellen.

Auch die Befunde von *Wagner* und *Hauflfe*<sup>21</sup> über den Einfluß von Sauerstoff und Stickoxydul auf die Leitfähigkeit einer Nickeloxydolie lassen sich in gleicher Weise auswerten. Rechnet man die  $N_2O$ -Partialdrucke nach Gl. (3) in die entsprechenden Sauerstoffdrucke um, so ordnen sich alle Meßpunkte der Abb. 6a — wie beim  $CuO$  — längs einer einzigen Geraden an (Abb. 6b).

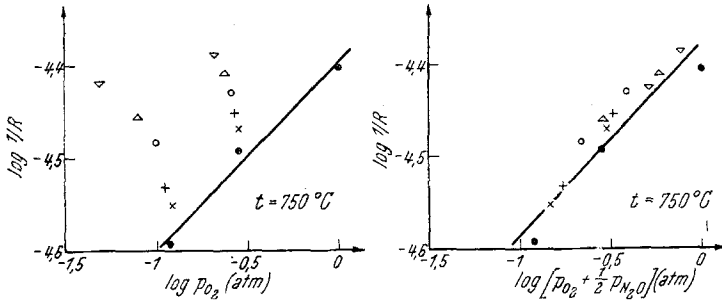


Abb. 6. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer Nickeloxydolie a) vom Sauerstoffdruck ( $p_{O_2}$ ) und b) von der Summe von Sauerstoff- und Stickoxyduldruck ( $p_{O_2} + 1/2 p_{N_2O}$ )

- |                                  |                                 |
|----------------------------------|---------------------------------|
| • $O_2 (+ N_2)$                  | ○ $O_2 + 0,2 \text{ atm } N_2O$ |
| × $O_2 + 0,05 \text{ atm } N_2O$ | △ $O_2 + 0,4 \text{ atm } N_2O$ |
| + $O_2 + 0,1 \text{ atm } N_2O$  | ▽ $O_2 + 0,8 \text{ atm } N_2O$ |

Die hier mitgeteilten Versuche wurden im Rahmen einer Dissertation im Physik.-Chem. Institut der Universität Innsbruck durchgeführt<sup>20</sup>. Für wertvolle Unterstützung und Hinweise sowie für die Stellung des Themas sind wir Frau Prof. Dr. E. Cremer zu herzlichem Dank verpflichtet.

<sup>21</sup> C. Wagner und K. Hauflfe, Z. Elektrochem. 44, 172 (1938).