

Über die Homogenität dotierter Zinkoxide*

Von

H. L. Gruber und R. Ulrich

Institut für Physikalische Chemie der Universität Innsbruck

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 16. April 1964)

Analytische, elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen an Lithium- und Gallium-dotierten Zinkoxidkatalysatoren zeigen, daß in den von uns nach üblichen Methoden hergestellten Mischoxidproben das Fremdoxid nicht zur Gänze gelöst enthalten ist, sondern teilweise in kristalliner Form vorliegt.

1. Einleitung

Im Rahmen einer an unserem Institut laufenden Untersuchung über die katalytische Aktivität im System Zinkoxid—Galliumoxid und Zinkoxid—Lithiumoxid^{1, 2} trat die Frage auf, wie weit die dabei verwendeten, nach allgemein üblichen Verfahren hergestellten Mischoxid-Katalysatoren homogen sind. Die Homogenität der dotierten Oxidproben ist eine Grundvoraussetzung für eine gesetzmäßige Abhängigkeit sowohl der katalytischen Eigenschaften als auch der elektrischen Leitfähigkeit von der zugesetzten Menge Fremdoxid. Für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Dotierungsgrad ist auf Grund der theoretischen Überlegungen (Fehlordnungsvorstellungen) von *Frenkel*, *Schottky*, *Wagner*, *Hauffe* und anderer Autoren [siehe z. B. ³ und ⁴] die von *Hauffe*⁵ angegebene Beziehung zu erwarten:

* Herrn Prof. Dr. *E. Hayek* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *Ch. Forrer*, Dissertation, Innsbruck 1961.

² *R. Ulrich*, Dissertation, Innsbruck 1964.

³ *C. Wagner*, Z. physik. Chem. (B) **22**, 181 (1933).

⁴ *K. Hauffe*, Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer-Verlag, Berlin 1955.

⁵ *K. Hauffe* und *A. L. Vierk*, Z. physik. Chem. **196**, 160 (1950).

$$\left(\frac{\chi}{\chi^{\circ}} \right)_{\text{ZnO/Me}_2\text{O}_3} = \frac{x_{\text{Me}^{3+}}}{X_{e_z}^0}$$

χ = elektr. Leitfähigkeit der dotierten Probe.

χ° = elektr. Leitfähigkeit des reinen ZnO.

$x_{\text{Me}^{3+}}$ = Gitterkonzentration an Me^{3+} .

$X_{e_z}^0$ = Konzentration an quasifreien Elektronen im reinen Zinkoxid.

Hauffe berichtet⁵, daß sowohl bei seinen eigenen Leitfähigkeitsmessungen an ZnO—Li₂O und ZnO—Al₂O₃ als auch bei der Auswertung von Messungen an ZnO—Ga₂O₃ von *Wagner*⁶ sich Abweichungen von der obigen Beziehung ergeben. *Hauffe* weist auch auf mikroskopisch feststellbare Heterogenität bei ZnO—Cr₂O₃-Proben hin, sowie auf die Möglichkeit, die Abnahme der Leitfähigkeit bei höheren Fremdoxidzusätzen (z. B. 5 Mol% Cr₂O₃) durch Spinellbildung an den Korngrenzen der Kristallite zu erklären.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über einige elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen über die Homogenität der von uns hergestellten Mischoxide.

2. Herstellung der Proben

Ausgangssubstanzen: ZnO, Merck p. A.; Ga₂O₃, 99,99% und Ga, 99,99% der Firma Fluka, Buchs; Li₂CO₃ puriss.

Probe 1 (1 Mol% Li₂O). ZnO wird in einer Lösung von Li₂CO₃ in destill. H₂O aufgeschlämmt, zur Trockene eingedampft, anschließend 3mal 2 Stdn. bei 820° in einer Quarzschale gesintert. Nach je 2 Stdn. Glühen wird die Probe im Achatmörser zerkleinert.

Probe 2 (1 Mol% Li₂O). ZnO und Li₂CO₃ werden in HNO₃ p. A. gelöst, die gewünschte Mischung unter einer I. R.-Lampe möglichst weitgehend eingedampft. Die Zersetzung der Nitrate erfolgt durch Erhitzen auf dem Sandbad. Sinterung wie bei Probe 1.

Probe 3 (1 Mol% Ga₂O₃) und *Probe 4* (0,01 Mol% Ga₂O₃). ZnO und Ga₂O₃ werden gemeinsam in destill. H₂O aufgeschlämmt. Weitere Behandlung wie Probe 1.

Probe 5 (2,5 Mol% Ga₂O₃). Die Aufschlammung von ZnO mit Ga₂O₃ in destill. H₂O wird 30 Min. lang mit großer Geschwindigkeit gerührt. Die Oxide werden abfiltriert, bei 150° getrocknet und unter 300 atü zu Tabletten gepreßt. Sinterung 6 Stdn. bei 820°.

Probe 6 (0,2 Mol% Ga₂O₃). ZnO und Ga werden in HNO₃ p. A. gelöst, weitere Behandlung wie Probe 2.

Probe 7 (0,5 Mol% Ga₂O₃). Die vereinigten Nitratlösungen werden mit NaOH (p. A.) auf pH 8 gebracht, die Hydroxide abfiltriert, mehrmals mit heißem destill. H₂O digeriert, bei 150° getrocknet, dann 6 Stdn. bei 820° gesintert.

BET-Oberflächen. Die spezifischen Oberflächen von dotierten Zinkoxiden mit Galliumoxidgehalten zwischen 0 und 2,5 Mol%. Darstellung wie Probe 5, wurden von uns mit N₂ nach *Nelson* und *Eggertsen*⁷ bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

⁶ C. Wagner, J. Chem. Phys. **18**, 63 (1950).

⁷ F. M. Nelson und F. T. Eggertsen, Analyt. Chem. **30**, 1387 (1958).

Mol% Ga_2O_3	Oberfl. in m^2/g
0	0,25
0,1	0,48
0,5	0,72
2,5	1,51

3. Lithium-dotiertes Zinkoxid

Zur Prüfung der Homogenität wurden Probe 1 und 2 im Elektronenmikroskop untersucht. Beide Proben zeigten bei der direkten Durch-

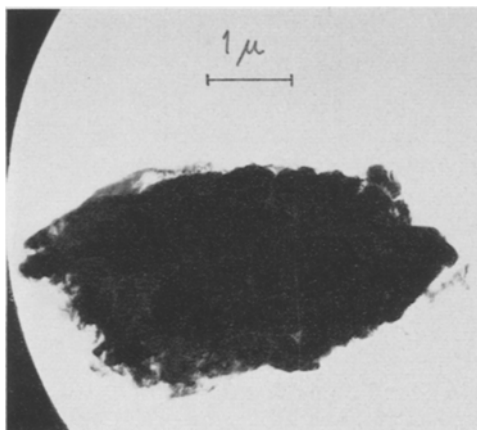


Abb. 1.

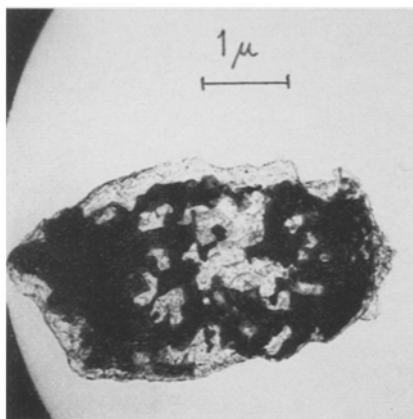


Abb. 2.

Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls aus einer Li-dotierten Probe

Abb. 2. Der in Abb. 1 gezeigte Kristall nach dem Aufheizen im Elektronenstrahl

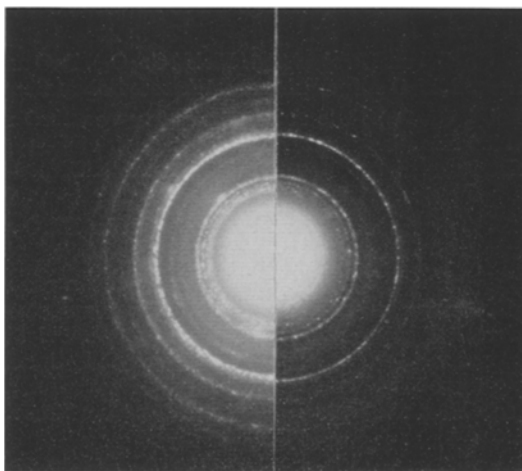


Abb. 3. Elektronenbeugungsbilder eines Sublimats von Li_2O (linke Hälfte) und eines Sublimats aus einer Li-dotierten Probe

lichtbetrachtung kristalline Einlagerungen im ZnO, die sich im Gegensatz zu diesen beim Aufheizen im Elektronenstrahl leicht verflüchtigten. Abb. 1 und 2 zeigen einen Kristall mit überdurchschnittlich hohem Gehalt an sublimierbaren Bereichen vor und nach dem Aufheizen. Die Elektronenbeugungsaufnahmen der feinkristallinen Sublimate aus den Proben sind mit denen der Sublimate von Li_2O und Li_2CO_3 identisch (s. Abb. 3), woraus man schließen kann, daß es sich bei den erwähnten Bereichen um Einschlüsse von kristallisiertem Li_2O handelt.

4. Gallium-dotiertes Zinkoxid

Für Ga_2O_3 -dotierte Proben war ein entsprechender elektronenmikroskopischer Nachweis nicht möglich, da die beiden Oxide durch Subli-

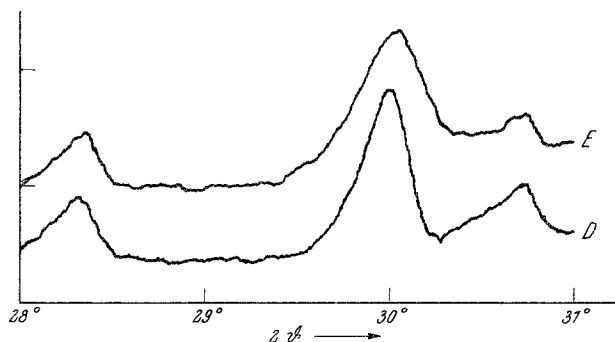


Abb. 4. Röntgendiffraktometraufnahmen (Cu-K α -Strahlung)

E Probe 5 (2,5 Mol% Ga)

D Probe 5 nach weiterem 15stdg. Sintern bei 1000°

mation nicht getrennt werden konnten und die Elektronenbeugungsdiagramme von ZnO und Ga_2O_3 zu ähnlich sind.

Wenn man in gleicher Weise gesinterte, pulverisierte Proben mit 3molarem Überschuß halbkonzentrierter HNO_3 bei 60° behandelt, ergeben reines Zinkoxid sowie Li-dotiertes Zinkoxid in kurzer Zeit klare Lösungen. Bei allen untersuchten Ga-haltigen Proben (Probe 3, 4, 5, 6 und 7) blieb jedoch ein sehr feinteiliger unlöslicher Rückstand. Der Rückstand aus Probe 4 (0,01 Mol% Ga_2O_3) zeigte bei der Röntgenfluoreszenz-Untersuchung das Intensitätsverhältnis Ga:Zn \approx 2. Wegen der Nachbarschaft der beiden Elemente im Periodensystem dürfte dieser Quotient das Atomverhältnis wiedergeben. Der Rückstand aus Probe 3 (1 Mol% Ga_2O_3) wurde mit KHSO_4 aufgeschlossen und Galliumhydroxid als Tanninadsorptionskomplex gefällt. Die Auswaage an Ga_2O_3 entsprach der Ga_2ZnO_4 -Stöchiometrie mit einer Abweichung von 3%. Das Filtrat wurde mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung versetzt, um etwa noch vorhandenes

Ga^{+3} zusammen mit dem $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ auszufällen. Der Niederschlag erwies sich bei der Röntgenfluoreszenz-Untersuchung als frei von Gallium.

Es zeigt sich also, daß schon bei so niedrigen Dotierungen wie 0,01 Mol% Ga_2O_3 Inhomogenität auftritt, da ZnO , das die dotierte Substanz homogen gelöst enthält, die gleiche Löslichkeit zeigen müßte wie unter gleichen Bedingungen hergestelltes reines Zinkoxid.

Um zu prüfen, bei welchen Sinterungsbedingungen in den dotierten Zinkoxiden noch kristallines Galliumoxid vorliegt, wurde eine mit 2,5 Mol% Ga dotierte Probe, die durch gemeinsame Aufschlammung der

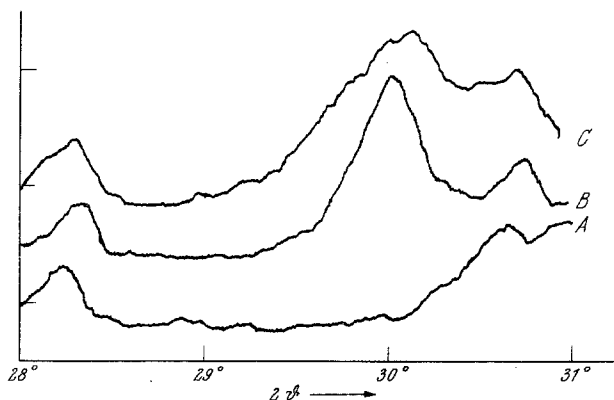


Abb. 5. Röntgendiffraktometeraufnahmen (Cu-K α -Strahlung)

A reines ZnO

C mechanische Mischung von ZnO und Ga_2O_3 (2,5 Mol%)

B die gleiche Mischung nach kurzem Glühen bei 800°

(Nulllinie der übereinanderliegenden Diagramme aus Gründen der Übersichtlichkeit verschoben)

Oxide und Sinterung bei 820° hergestellt war (Probe 5), röntgenographisch untersucht. Das Pulverdiagramm (*E*, Abb. 4) zeigt eine deutliche Ga_2O_3 -Interferenz bei einem Winkel von $2\vartheta = 30^\circ$. Die gleiche Interferenz von etwa derselben Intensität findet sich auch im Diagramm einer mechanischen ZnO — Ga_2O_3 -Mischung von gleicher Zusammensetzung (*B* und *C* in Abb. 5), nicht aber im Diagramm des reinen Zinkoxides (*A*, Abb. 5).

Das Diagramm *D* (Abb. 4) zeigt Probe 5 nach weiterer 15stdg. Sinterung bei 1000° . Auch hier ist die Ga_2O_3 -Linie immer noch deutlich sichtbar. Die Verringerung der Halbwertsbreite gegenüber der nur bei 820° gesinterten Probe 5 (*E*, Abb. 4) weist darauf hin, daß es sich hier um eine kleinere, aber besser kristallisierte Menge Ga_2O_3 handelt. Die röntgenographischen Aufnahmen zeigen somit, daß bei einer Probe mit einem Gehalt von 2,5 Mol% Ga selbst nach ziemlich extremer Sinterung noch ein wesentlicher Anteil als kristallines Galliumoxid vorliegt.

Herrn Prof. Dr. *E. Hayek*, Vorstand des Institutes für anorganische und analytische Chemie der Universität Innsbruck, danken wir für die Erlaubnis zur Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen an seinem Institut, Herrn Univ.-Doz. Dr. *E. Schnell* für die Aufnahme der Röntgendiagramme und für wertvolle Diskussionen. Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen danken wir Herrn Univ.-Doz. Dr. *J. Klima*, Institut für Elektronenmikroskopie. Den Bayerwerken, Leverkusen, sowie dem Petroleum Research Fund, Washington, sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.