

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

*Spreitung oxidischer Pulvermischungen
zur Herstellung von Trägerkatalysatoren
– Untersuchungen mit Ionenstreuung –*

*Spreading of Oxidic Powder Mixtures
for Preparing Supported Catalysts
– Studies with Ion Scattering –*

Roswitha Margraf

IPP 9/73

September 1989

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrags zwischen dem
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die
Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Plasmaphysik durchgeführt.*

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Spreitung pulvriger Metalloxide als aktive Komponenten für Trägerkatalysatoren (MoO_3 , WO_3) auf der Oberfläche von verschiedenen Trägeroxiden ($\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 , SiO_2) mit Hilfe der Streuung niederenergetischer Helium-Ionen (ISS) untersucht. Die grundlegende Frage war, unter welchen Bedingungen und in welchem Ausmaß Spreitung bei solchen Pulvermischungen auftritt.

Nach thermischer Behandlung der jeweiligen Pulvermischung in feuchtem bzw. trockenem Sauerstoffstrom zeigte die Analyse der Elementverteilung auf und in der Nähe der Probenoberfläche Spreitung der aktiven Komponente auf Al_2O_3 und auf TiO_2 , fast unabhängig vom Wassergehalt. Keine Spreitung konnte auf SiO_2 beobachtet werden. Aus dem Vergleich mit Ergebnissen der Raman-Spektroskopie, die eine chemische Umwandlung von MoO_3 in Polymolybdat nur nach feuchter Kalzinierung aufweisen, läßt sich auf die Unabhängigkeit der MoO_3 -Spreitung von der Polymolybdatbildung schließen. Die Spreitung ist durch Oberflächentransport möglich und wird als Festkörper-Festkörper-Benetzung gedeutet.

In diesem Zusammenhang wurde der Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die Ergebnisse von ISS systematisch untersucht. Die hierzu verwendeten Proben reichen von glatten Saphir-Einkristallen bis hin zu Al_2O_3 -Pulverpreßlingen. Es ergaben sich deutliche Differenzen in den absoluten Peakhöhen, bedingt durch Abschattungseffekte, jedoch kaum Auswirkungen auf die Intensitätsverhältnisse. Auch nach Adsorption einer aktiven Komponente wurde keine Verbreiterung der Tiefenprofile durch rauhe Oberflächen beobachtet.

*Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Juni 1989 bei der Ludwig-Maximilians-Universität München eingereicht wurde.

September 1989

Abstract

In this work the spreading of metal oxide powders as active components for supported catalysts (MoO_3 , WO_3) on the surface of different support oxides (γ - Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2) was investigated by low energy helium ion scattering (ISS). The basic question was under which conditions and to which extent does spreading occur for such powder mixtures.

After thermal treatment of powder mixtures in a moist or dry oxygen stream the analysis of the elemental distribution on and near the wafer surface showed spreading of the active component on Al_2O_3 and on TiO_2 , nearly independent of the presence of water. No spreading could be observed on SiO_2 . From a comparison of the results from Raman Spectroscopy, which show a chemical transformation from MoO_3 to polymolybdate only after moist calcination, the independence of MoO_3 spreading from polymolybdate formation can be concluded. Spreading is possible by surface transport and is explained as a process of solid-solid-wetting.

In this context the influence of surface roughness on the results of ISS was investigated systematically. The samples used for this purpose ranged from smooth sapphire single crystals to alumina powder wafers. Clear differences in absolute peak heights were observed, caused by shadowing effects, but the intensity ratios were hardly affected. Also after adsorption of an active component no broadening of the corresponding depth profiles due to surface roughness was found.

*This report is identical with a dissertation under the same title which was submitted to the Ludwig-Maximilians-Universität München in June 1989.

Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
1.1.	Anwendung der Katalysatoren	1
1.2.	Präparation	2
1.3.	Verwendung von ISS als Untersuchungsmethode	3
1.4.	Aufgabenstellung und Vorgehensweise	5
2.	Chemische Grundlagen und Herstellung der Trägerkatalysatoren	6
2.1.	Träger	6
2.1.1.	Aluminiumoxid	6
2.1.2.	Titanoxid	8
2.1.3.	Siliziumoxid	9
2.2.	Aktive Komponente	11
2.2.1.	Molybdän-Sauerstoff-Verbindungen	12
2.2.1.1.	Molybdäntrioxid	12
2.2.1.2.	Molybdate	15
2.2.2.	Wolfram-Sauerstoff-Verbindungen	16
2.2.2.1.	Wolframtrioxid	17
2.2.2.2.	Wolframate	19
2.3.	Katalysator	21
2.4.	Herstellung der Proben	24
2.4.1.	Spreitung	24
2.4.1.1.	Verwendete Substanzen	24
2.4.1.2.	Präparation	25
2.4.2.	Oberflächenrauigkeit	26
2.4.2.1.	Verwendete Substanzen	26
2.4.2.2.	Präparation	26

3.	Physikalische Grundlagen und experimentelles Vorgehen bei der Ionenstreuung	28
3.1.	Kinematik	28
3.2.	Streuintensität und Oberflächenempfindlichkeit	34
3.2.1.	Wirkungsquerschnitt	35
3.2.2.	Neutralisation	37
3.2.3.	Schattenkegel	43
3.3.	Zerstäubung und Tiefenprofil	46
3.3.1.	Beschreibung der Zerstäubung	46
3.3.2.	Präferentielle Zerstäubung	49
3.3.3.	Tiefenprofil	52
3.4.	Anwendung von ISS auf Realkatalysatoren	53
3.5.	Apparatur	55
3.5.1.	Aufbau des Vakuumsystems	55
3.5.2.	Ionenquelle und Analysator	59
3.6.	Durchführung der Messungen	62
3.7.	Auswertung der Daten	63
4.	Untersuchungen zur Spreitung	65
4.1.	ISS-Ergebnisse	65
4.1.1.	Systeme mit MoO_3 als aktiver Komponente	65
4.1.1.1.	Träger Aluminiumoxid	69
4.1.1.1.1.	Physikalische Mischung	72
4.1.1.1.2.	Feucht ausgeheizte Proben	76
4.1.1.1.3.	Trocken ausgeheizte Proben	81
4.1.1.2.	Träger Titanoxid	85
4.1.1.2.1.	Physikalische Mischung	88
4.1.1.2.2.	Feucht ausgeheizte Proben	91
4.1.1.2.3.	Trocken ausgeheizte Proben	95
4.1.1.3.	Träger Siliziumoxid	98
4.1.1.3.1.	Physikalische Mischung	101
4.1.1.3.2.	Feucht ausgeheizte Probe	103
4.1.1.3.3.	Trocken ausgeheizte Probe	104

4.1.2.	Systeme mit WO_3 als aktiver Komponente	106
4.1.2.1.	Träger Aluminiumoxid	108
4.1.2.1.1.	Physikalische Mischung	109
4.1.2.1.2.	Feucht ausgeheizte Probe	111
4.1.2.1.3.	Trocken ausgeheizte Probe	113
4.2.	Ergebnisse anderer Untersuchungsmethoden	114
4.2.1.	Laser-Raman-Spektroskopie	114
4.2.1.1.	Allgemeines zur Methode	115
4.2.1.2.	System Al_2O_3/MoO_3	116
4.2.1.3.	System TiO_2/MoO_3	120
4.2.1.4.	System SiO_2/MoO_3	122
4.2.1.5.	System Al_2O_3/WO_3	122
4.2.2.	Infrarot-Spektroskopie	123
4.2.3.	Röntgendiffraktometrie	124
4.2.4.	Rasterelektronenmikroskopie	125
4.2.5.	Katalytische Aktivität	126
4.3.	Diskussion der Ergebnisse	128
4.3.1.	Chemische Veränderungen	128
4.3.2.	ISS-Ergebnisse im Zusammenhang mit den anderen Resultaten ..	130
4.3.3.	Mögliche Spreitungsmechanismen	143
5.	Untersuchungen zur Rauigkeit	150
5.1.	Ergebnisse	150
5.1.1.	Charakterisierung der Rauigkeit durch Mikroskopie	150
5.1.1.1.	Lichtmikroskopie	151
5.1.1.2.	Rasterelektronenmikroskopie	152
5.1.2.	Auswirkungen auf ISS-Ergebnisse	152
5.1.2.1.	Unbehandelte Oberflächen	155
5.1.2.2.	Imprägnierte Oberflächen	159
5.2.	Diskussion der Ergebnisse	163
6.	Zusammenfassung	170
7.	Literaturverzeichnis	175

1. Einleitung

Trägerkatalysatoren oder getragene Katalysatoren sind komplexe Multikomponentensysteme von beträchtlicher großtechnischer Bedeutung. Sie bestehen aus einem Träger, auf dem eine aktive Phase und meistens noch ein Promotor verteilt sind, der in der Regel die Selektivität der katalytischen Reaktion erhöht. Wie allgemein in der Katalysatorforschung ist auch hier die Empirie den wissenschaftlichen Untersuchungen weit voraus. So werden immer noch für neue industrielle Verfahren oft tausende verschiedener Katalysatoren systematisch erprobt, jedoch gelingt es auch in zunehmendem Maß, durch Forschungsergebnisse die Auswahl der Katalysatoren wesentlich zu erleichtern.

1.1. ANWENDUNG DER KATALYSATOREN

Die Vorräte an hochwertigen Roherdölen werden zusehens knapper, so daß immer stärker auch auf minderwertigere Erdöle zurückgegriffen werden muß. Letztere, die häufig aus Süd- und Mittelamerika stammen, enthalten größere Anteile von organischen Schwefel- und Stickstoffverbindungen, die normalerweise als Heterocyclen vorliegen. Außerdem ist der Prozentsatz von Metallen, hauptsächlich Vanadium und Nickel, höher, die meistens in Form von Porphyrinen gebunden sind. Ihr Anteil kann bei manchen Rohölen über 1000 Massen-ppm betragen [1] .

Schwefel, Stickstoff und Metalle können bei der Weiterverarbeitung des Roherdöls als Katalysatorgifte wirken, außerdem würden sie bei Verbrennung durch Bildung von Stickstoff- und Schwefeloxiden zur Luftverschmutzung beitragen; sie müssen also aus dem Erdöl entfernt werden. Das geschieht durch katalytische Hydrogenolyse.

In der Erdölverarbeitung nennt man diese Prozesse im einzelnen Hydrodenitrogenierung (HDN) [2], Hydrodesulfurierung (HDS) [3 - 5] und Hydrodemetallisierung [6 - 8]. Dabei werden die C-N-, C-S- und C-M-Bindungen gespalten. Die nachfolgende Reaktion mit Wasserstoff führt zur Bildung von NH_3 bzw. H_2S . Diese Gase können aus dem Reaktor abgeführt werden. Die aus den organischen Metallverbindungen gebildeten Sulfide dagegen lagern sich auf dem Katalysator ab und tragen so zu seiner Deaktivierung bei [9]. Diese Spaltungsprozesse können

mit leichten und schweren Erdölfraktionen und auch mit Kohle durchgeführt werden.

Um die hydrogenolytische Spaltung zu ermöglichen, verwendet man getragene Oxidkatalysatoren. Auf dem Träger, meistens $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, befindet sich als oxidische Vorstufe der aktiven Komponente Molybdän- oder Wolframoxid. Die eigentliche aktive Verbindung ist das Sulfid. Andere Prozesse, die durch diese Substanzen katalysiert werden, sind die Wassergasreaktion, die Hydrogenierung von Kohlenmonoxid und die Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Neben Al_2O_3 werden im Forschungsbereich als Trägermaterial auch TiO_2 und SiO_2 verwendet.

1.2. PRÄPARATION

Diese Katalysatoren vom sogenannten Monolagentyp benötigen eine möglichst gute Dispersion der aktiven Phase auf dem Träger. Im industriellen Maßstab und auch in vielen Laborexperimenten versucht man das durch die Porenfüllmethode zu erreichen [10]. Eine Alternative dazu ist die Gleichgewichtsadsorption [11–13]. In beiden Fällen wird der Träger mit der wässrigen Lösung einer geeigneten Verbindung der aktiven Komponente in Berührung gebracht (bei der Porenfüllmethode entspricht die Lösungsmenge dem Porenvolumen des Trägers, bei der Gleichgewichtsadsorption wird der Träger in einem Überschuß an Lösung suspendiert) und nach Adsorption getrocknet und kalziniert. Eine weitere Möglichkeit der Katalysatorpräparation ist die Chemisorption aus der Gasphase [14]. Bei allen diesen Verfahren hat sich jedoch herausgestellt, daß man häufig keine ideale, monolagenartige Adsorption erhält, d.h. die aktive Komponente spreitet nicht vollständig auf der Trägeroberfläche.

Auf eine völlig andere Herstellungsmethode solcher Katalysatoren verwies eine chinesische Gruppe. Xie und Mitarbeiter vermischten polykristallines MoO_3 als aktive Komponente mit verschiedenen oxidischen Trägern ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , SiO_2). Nach 24-stündigem Kalzinieren der Pulvermischung bei Temperaturen um 700 K an Luft konnten sie keine Röntgenbeugungssignale von MoO_3 mehr feststellen. Dieses Verhalten zusammen mit den durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy XPS) gewonnenen Ergebnissen wurde als Monolagenverteilung des MoO_3 auf der Trägeroberfläche gedeutet [15–21]. Haber

et al. vermuten von ihren ebenfalls mit Röntgenbeugung (x-ray diffraction XRD), XPS und mit Elektronenspinresonanz (ESR) gewonnenen Ergebnissen, daß V_2O_5 auf der Oberfläche von TiO_2 dispergiert, wenn dieses in Form von Anatas vorliegt, keine Spreitung konnte bei Rutil beobachtet werden [22–25]. Das System $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ bzw. TiO_2 wurde auch von Stampfl und Mitarbeitern mit Infrarot- und mit Laser-Raman-Spektroskopie (IRS und LRS) untersucht. Auch sie interpretieren ihre Daten als Monolagenbildung der aktiven Phase auf dem Träger [26].

1.3. VERWENDUNG VON ISS ALS UNTERSUCHUNGSMETHODE

In der vorliegen Arbeit wurde die Ionenstreuungspektroskopie (Ion Scattering Spectroscopy ISS oder Low-Energy Ion Scattering LEIS) als Untersuchungsmethode gewählt. In der Katalyse sind Informationen spezifisch aus der obersten Atomlage des Katalysators und wenigen Lagen darunter interessant, da in diesem Bereich alles geschieht, was für den katalytischen Prozeß von Bedeutung ist. Eine spektroskopische Methode, wie die Streuung niederenergetischer Ionen, die in der Lage ist, ausgesprochen monolagenspezifische Daten zu liefern, bietet sich als analytisches Instrument für Fragestellungen bezüglich der Elementverteilung auf einem Katalysator an. Dabei können durch Zerstäubung auch Informationen aus oberflächennahen Schichten erhalten werden.

Diese Bedeutung der ISS für katalytische Untersuchungen ist vor etwa 15 Jahren erkannt [27], aber erst in der letzten Dekade vermehrt, meistens in Ergänzung mit anderen analytischen Methoden, angewandt worden. Dabei wurden Hydro-sulfurierungskatalysatoren mit der Ionenstreuung zu Anfang besonders in ihrer oxidierten Form ohne [28], dann auch mit Ni [29–33] oder Co [32, 34–36] als Promotor analysiert. Außerdem wurden auch reduzierte [28, 30, 34, 36, 37] und sulfidierte [28, 34, 36, 38, 39] Proben dieser meist auf Al_2O_3 getragenen Molybdätkatalysatoren untersucht. Aber auch an anderen Katalysatorsystemen wurde mit Erfolg ISS betrieben [40, 41]. Eine gute Übersicht bezüglich der Charakterisierung von Katalysatoren mit ISS ist von Horrell und Cocke in einem ausführlichen Artikel zusammengestellt worden [42].

Bei der Anwendung von ISS auf getragene Katalysatoren treten jedoch Probleme auf, die die Aussagekraft der so gewonnenen Daten einschränken können:

- a) Da es sich bei Trägerkatalysatoren in der Regel um Isolatoren handelt, lädt sich die Probe bei Ionenbeschuss elektrisch auf, wenn man keine Gegenmaßnahmen ergreift. Die Aufladungen führen zu einer Veränderung der Energieverteilung, die eine Oberflächenanalyse erschwert bis unmöglich machen kann.
- b) Die in Form von Pulverpreßlingen untersuchten Katalysatoren haben eine sehr rauhe Oberfläche. Der Einfluß dieser Oberflächenrauigkeit auf die ISS-Intensitätsverteilung und die mögliche Verfälschung von Tiefenprofilen sind unbekannt.

Problem a) kann man in der Regel durch Ladungsausgleich über einen Heizfaden in der Nähe der Probe (Neutralisator) oder Elektronenbeschuss aus einer Elektronenkanone einigermaßen beseitigen. Problemkreis b) aber ist nicht zu umgehen. Zur genaueren Beurteilung der ISS-Untersuchungen an den Oberflächen von gepreßten Pulverkatalysatoren ist der Zusammenhang zwischen Rauigkeit und Intensitätsverteilung der ISS-Signale noch viel zu wenig erforscht. Nelson [43] entwickelte für die von ihm getesteten rauhen Oberflächen ein zweidimensionales Modell zur Berechnung der Intensitätsverminderung der Streusignale. Es ist jedoch unklar, inwieweit dieses stark vereinfachende Modell auch auf die komplexen Oberflächen von Trägerkatalysatoren anwendbar ist.

Eine Verfälschung von Tiefenprofilen ist denkbar wegen der Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute vom Einfallswinkel der Ionen [44], Redeposition von abgetragenen Atomen kann zu Verbreiterungseffekten führen [45], präferentielle Zerstäubung kann Tiefenprofile beeinflussen [46], außerdem ist auch die Tiefenauflösung abhängig vom Einfallswinkel des Ionenstrahls [47]. Über jedes einzelne dieser Probleme existieren Veröffentlichungen, jedoch sind diese Untersuchungen nicht für rauhe Oberflächen durchgeführt worden, bei denen diese Abhängigkeiten komplexer sein könnten, da die erwähnten Effekte gleichzeitig auftreten und sich evtl. auch gegenseitig beeinflussen. Um die mit Hilfe der Ionenstreuung gewonnenen Daten über die Trägerkatalysatoren richtig einordnen zu können, erscheint also eine Untersuchung über die Abhängigkeit der ISS-Messungen von Oberflächenrauigkeiten notwendig.

1.4. AUFGABENSTELLUNG UND VORGEHENSWEISE

Die vorliegende Arbeit versucht folgende grundlegende Fragen zu beantworten:

- 1) Unter welchen Bedingungen und inwieweit tritt für typische Trägerkatalysatorsysteme Spreitung eines pulverigen Metalloxids (aktive Phase) auf der Oberfläche eines anderen (Träger) auf?
- 2) Was kann die Streuung niederenergetischer Ionen zur Klärung dieser Frage beitragen?
- 3) Welche Aussagekraft hat die Ionenstreuung als Analysemethode für rauhe Oberflächen?

Die Spreitung der aktiven Komponente auf der Oberfläche eines Trägers wurde mittels ISS untersucht. Dazu wurden die beiden Pulver miteinander vermischt und thermisch behandelt; die Kalzinierungsbedingungen und -dauer waren unterschiedlich. Als aktive Phase wurden MoO_3 und WO_3 eingesetzt, Katalysatorträger waren $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 und SiO_2 . Mit ISS wurde die Elementverteilung auf und in der Nähe der Katalysatoroberfläche analysiert, womit man Angaben über das Maß der Spreitung erhält. In einer parallel durchgeführten Arbeit wurde mit Hilfe der Laser-Raman-Spektroskopie ermittelt, in welcher chemischen Verbindung die aktive Komponente auf der Trägeroberfläche vorliegt [48].

Außerdem wurde anhand von Modelloberflächen die Rauigkeit für Al_2O_3 systematisch variiert, um deren Auswirkung auf die ISS-Ergebnisse zu untersuchen. Als glatteste Oberfläche diente ein polierter Saphir-Einkristall, als rauheste Al_2O_3 -Pulverpreßlinge. Als Zwischenstufen wurden verschiedene anodisch oxidierte Al-Bleche mit ISS gemessen. Ein Teil dieser unterschiedlich rauhen Oberflächen wurde mit Molybdaten imprägniert, um auch mit Adsorbaten die Auswirkungen von Rauigkeitseffekten auf Ionenstreudaten zu studieren. Die Rauigkeit dieser Oberflächen wurde mit Hilfe von Licht- und Rasterelektronenmikroskopie (LM und REM) charakterisiert.

2. Chemische Grundlagen und Herstellung der Trägerkatalysatoren

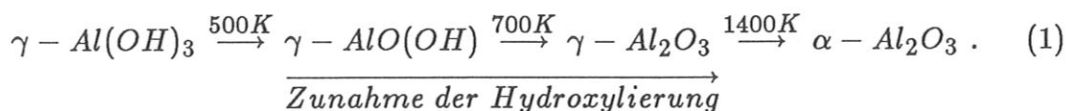
Träger und aktive Komponente, hier beides Metalloxide, ergeben den getragenen Katalysator. Der Träger ermöglicht durch seine große Oberfläche eine gute Verteilung der aktiven Phase und trägt auch durch die Chemie seiner Oberfläche über Wechselwirkungen mit der aktiven Komponente zum katalytischen Verhalten bei. Die aktive Phase sollte möglichst monolagenartig auf der Trägeroberfläche gespreitet sein. Ein Überblick über das sehr große Gebiet der Hydrodesulfurierungskatalysatoren auf Molybdän-Basis wird von Knözinger in einem aktuellen Artikel gegeben [49].

2.1. TRÄGER

Als Trägermaterial wurden in dieser Arbeit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 und SiO_2 verwendet. Wie bei vielen anderen Metalloxiden sind auch an die Oberfläche dieser Träger OH^- -Ionen gebunden. Sie stellen den besten Ladungsausgleich her mit kleinstmöglichen Ladungen bei minimalem Abstand entgegengesetzter Ladungen, d.h. auf diese Weise ergibt sich der Zustand des geringsten Potentials und damit der geringsten freien Oberflächenenergie. Die Oberflächenbindungen sind im Al_2O_3 und im TiO_2 eher als ionisch, im SiO_2 dagegen eher als kovalent anzusehen [50].

2.1.1. ALUMINIUMOXID

Aluminiumoxid kann mehrere verschiedene Phasen ausbilden, dabei ist das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund) die einzige bei hohen Temperaturen stabile Form. Die Übergangsphasen des η - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sind die am meisten genutzten Aluminiumoxide, da sie die aktivsten Oberflächen besitzen. Hergestellt werden sie durch thermische Dehydratisierung der Aluminiumtrihydroxide. Durch Erhitzen von Hydrargillit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) entsteht über Böhmit (AlOOH) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:



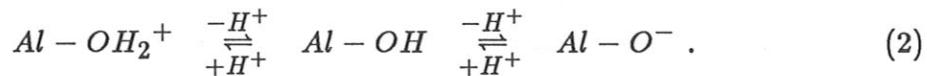
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hat eine Struktur vom Spinell-Typ, d.h. die O^{2-} -Ionen bilden eine kubisch-dichteste Kugelpackung, in deren Oktaeder- und Tetraederlücken die

Al^{3+} -Ionen statistisch verteilt sind [51]. Im $\alpha-Al_2O_3$ -Gitter bilden die O^{2-} -Ionen eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, in der sich die Al^{3+} -Ionen symmetrisch so auf 2/3 der Oktaederlücken verteilen, daß jedes Al von 6 O und jedes O von 4 Al umgeben ist. Weißer Saphir ist ein reiner Korund-Einkristall. Entsprechend der vollständigen Dehydroxilierung des $\alpha-Al_2O_3$ hat er keine aktiven OH-Gruppen mehr an seiner Oberfläche.

Nach Soled [52] könnte man das $\gamma-Al_2O_3$ beschreiben als ein defektes Aluminiumoxidhydroxid mit der Stöchiometrie $Al_{2,5}\square_{0,5}O_{3,5}(OH)_{0,5}$ (\square : Leerstelle). Dabei sind die OH-Gruppen an der Oberfläche der Kristallite konzentriert. Durch Erhitzen kann die Oberfläche unter H_2O -Abspaltung weiter dehydroxylieren. Eine teilweise hydroxylierte Aluminiumoxidoberfläche, wie die des $\gamma-Al_2O_3$ besteht daher aus Sauerstoffionen, Aluminiumionen und OH-Gruppen [53].

Die koordinativ ungesättigten Al^{3+} -Ionen haben Lewis-Säure-Charakter (Elektronenpaarakzeptor), dagegen wirken die O^{2-} -Zentren als Lewis-Basen (Elektronenpaardonatoren). Es gibt OH^- -Gruppen, die sauer und solche, die basisch reagieren können; die Oberfläche ist also amphoter.

In wässrigem Medium ist die Oberfläche des $\gamma-Al_2O_3$ vollständig hydroxyliert. Dabei wird die Oberflächenchemie hauptsächlich von der Ladungsverteilung der OH^- -Gruppen bestimmt. Das Gleichgewicht kann wie nachstehend beschrieben werden:



Der isoelektrische Punkt (IEP) eines Metalloxides ist definiert als der pH-Wert in wässriger Suspension, bei dem die Oxidoberfläche im Mittel ungeladen ist. Bei höheren pH-Werten erfolgt eine negative Oberflächenaufladung, während im sauren Bereich die Oberfläche überwiegend positiv geladen ist und mit Anionen elektrostatisch wechselwirken kann. Für $\gamma-Al_2O_3$ liegt der isoelektrische Punkt bei pH-Werten von 8 – 9 [54].

2.1.2. TITANOXID

Titandioxid tritt in der Natur in drei verschiedenen Kristallformen auf, gewöhnlich in seiner stabilsten Modifikation, dem tetragonalen Rutil, seltener als ebenfalls tetragonaler Anatas oder rhombischer Brookit. Das Rutil-Gitter kann als eine etwas verzerrte hexagonal-dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen beschrieben werden, deren Oktaederlücken zur Hälfte so mit Titanionen gefüllt sind, daß diese im Gitter eine raumzentrierte tetragonale Elementarzelle bilden. Dabei ergeben sich in einer Gitterrichtung Ketten von TiO_6 -Oktaedern, in denen jedes Oktaeder zwei gegenüberliegende Kanten mit zwei anderen Oktaedern gemeinsam hat. Bei der Brookit-Struktur teilt jedes TiO_6 -Oktaeder drei, im Anatas sogar vier Kanten mit anderen Oktaedern. Identisch sind in allen drei Kristallformen die Koordinationszahlen, jedes Ti^{4+} -Ion ist von sechs O^{2-} - und jedes O^{2-} -Ion von drei Ti^{4+} -Ionen umgeben. Da eine steigende Zahl gemeinsamer Kanten die Stabilität herabsetzt, fällt die Beständigkeit der TiO_2 -Modifikationen von Rutil über Brookit zu Anatas ab, d.h. Brookit und Anatas wandeln sich bei hohen Temperaturen monotrop in die stabilste Form, Rutil, um [55]. In allen Formen des TiO_2 ist die Ti-O-Bindung im wesentlichen als Ionenbindung anzusehen.

Wie beim $\gamma-Al_2O_3$, so befinden sich auch beim TiO_2 Hydroxidgruppen auf der Oberfläche. Ihre Entstehung läßt sich aus Abbildung 1 erklären (von links nach rechts): An einer frischen Spaltfläche des Anatas fehlen sowohl den Ti^{4+} - als auch den O^{2-} -Ionen jeweils ein Partner in ihrer Koordinationssphäre. An Luft, also in Gegenwart von Wasserdampf, wird dieser instabile Zustand durch die Anlagerung von H_2O -Molekülen an die Ti^{4+} -Ionen etwas stabilisiert. Einen günstigeren Ladungsausgleich und damit einen stabileren Zustand erreicht das System durch Protonenübergang von den Wassermolekülen zu den O^{2-} -Ionen, also der Bildung von zwei Hydroxid-Ionen [50, 56].

Wie beim Al_2O_3 so unterscheiden sich auch die OH-Gruppen auf der TiO_2 -Oberfläche in ihren Bindungszuständen und damit in ihrem chemischen Verhalten. Die an zwei Titanionen gebundenen OH-Gruppen haben sauren Charakter durch die von den beiden Kationen verursachte Polarisierung, die die O-H-Bindung schwächt, während die einfach gebundenen OH-Gruppen eher basisch reagieren. Dies kann durch Adsorptionsexperimente belegt werden [57]. Außerdem findet

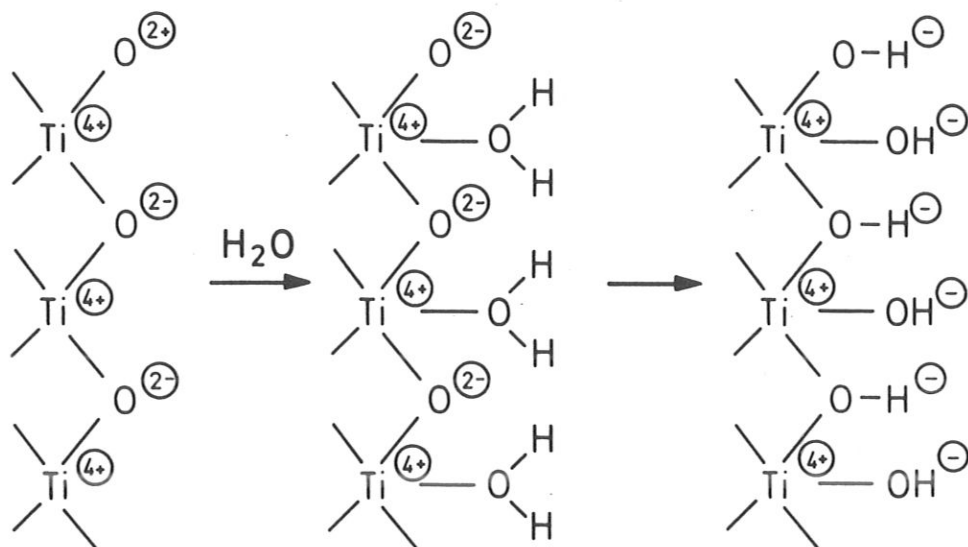


Abb. 1 Hydroxylierung einer frischen Titandioxidoberfläche

man in der Infrarot-Spektroskopie selbst nach Ausheizen bei 623 K zwei Arten von Hydroxidgruppen, die bei 3675 cm^{-1} und bei 3715 cm^{-1} adsorbieren [58]. Der isoelektrische Punkt von TiO_2 (Anatas) liegt bei 6,2 [54], der des in dieser Arbeit verwendeten Titanoxidpulvers "P25" bei 6,6 [59].

2.1.3. SILIZIUMOXID

Das Siliziumdioxid ist in der Natur weit verbreitet und kommt in zahlreichen kristallinen Modifikationen und in amorpher Form vor. Bis auf Stischowit (Rutilstruktur) und ein sehr unbeständiges faseriges Siliziumdioxid bestehen alle Modifikationen aus einem Raumnetz aus SiO_4 -Tetraedern, die über Ecken miteinander verknüpft sind, d.h. jedes Siliziumatom ist von vier Sauerstoffatomen umgeben, wobei die Si-O-Bindung überwiegend kovalent ist mit polarem Charakter [50, 55].

An der Oberfläche des Siliziumdioxids kommen normalerweise nur zwei Endgruppen vor, die Silanol- und die Siloxangruppe (Abb.2). Die Siloxanbrücken entstehen durch Wasserabspaltung aus Silanolgruppen beim Erhitzen. Diese Kondensation ist nach Heizen auf 720 K reversibel, nach Erhitzen auf höhere Temperaturen aber nur schwer und sehr langsam wieder rückgängig zu machen. Die Reaktionsträgheit der Siloxanbrücken beruht vermutlich auf einem $d\pi-p\pi$ -

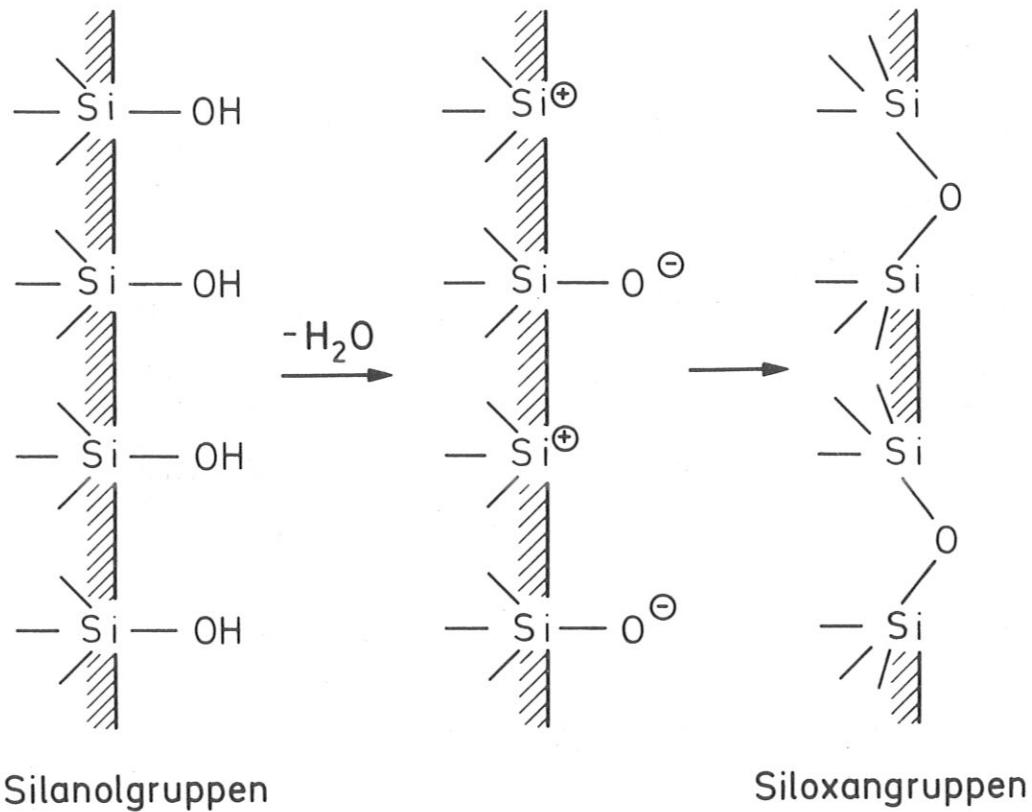


Abb. 2 Bildung von Siloxan- aus Silanolgruppen an der Oberfläche von Siliziumdioxid

Doppelbindungsanteil der Si-O-Bindung. Der Siloxansauerstoff ist dadurch so wenig basisch, daß er keine Wasserstoffbrücken mehr ausbilden kann und daher reagiert die reine Siloxanoberfläche hydrophob. Die Reversibilität der Entwässerung bei Temperaturen unterhalb von 720 K beruht auf einer starken Spannung der so gebildeten Siloxanbrücken, da in diesem Temperaturbereich das SiO_2 -Gitter noch nicht so beweglich ist, daß es die Ausbildung der normalen Bindungslängen und -winkel zuläßt. Dadurch bleibt die Si-O-Bindung viel polarer und reaktiver [56].

Die kristallisierten Formen des SiO_2 sind entsprechend ihrem hochmolekularen Charakter recht reaktionsträge, wohingegen frisches amorphes, wasserhaltiges Siliziumoxid aufgrund seiner OH-Gruppen an der Oberfläche reaktionsfähiger ist. Für die Katalyse ist daher Aerosil, ein durch Flammenhydrolyse von $SiCl_4$ hergestelltes, porenfreies amorphes Siliziumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von etwa

200 m^2/g als Trägermaterial gut geeignet. Wegen seiner hohen Reinheit ($> 99,8\%$ SiO_2 [60]) wird es gern für Oberflächenuntersuchungen verwendet, zumal sich die an diesem Material gewonnenen Ergebnisse meist auch auf die kristallinen Modifikationen übertragen lassen, die gleichfalls aus über Ecken verknüpften SiO_4 -Tetraedern aufgebaut sind [56].

Aufgrund der anderen Oberflächenchemie des SiO_2 hat es nicht wie $\gamma-Al_2O_3$ und TiO_2 seinen isoelektrischen Punkt im Neutralbereich, sondern im sauren Milieu bei pH-Werten von 1 – 2 [54].

2.2. AKTIVE KOMPONENTE

Die aktive Phase beeinflusst über die Chemie ihrer Oberfläche das Verhalten des Katalysators entscheidend. Sie ist meistens für sich allein schon katalytisch aktiv, braucht jedoch den Träger zur besseren Dispersion und thermischen Stabilität, um der Tendenz zur Agglomeration bei höheren Temperaturen entgegenzuwirken.

Die Oberfläche der aktiven Komponente besitzt im Gegensatz zur Volumephase durch die geringere Koordination freie Valenzen, sogenannte koordinativ ungesättigte (coordinative unsaturated CUS) Zentren bei einem mehr ionisch aufgebauten Gitter, oder "dangling bonds" für stärker kovalent gebundene Verbindungen. Diese nicht gesättigten Valenzen können Zwischenverbindungen chemisorbieren und müssen ebenso in der Lage sein, diese Bindungen wieder zu lösen, damit sich das Endprodukt bilden kann. Es können verschiedene Arten von aktiven Zentren nebeneinander vorliegen, so daß häufig auf einem relativ kleinen Anteil der Oberfläche die katalytische Reaktion sehr schnell abläuft, während auf dem größten Teil eine viel langsamere Umsetzung stattfindet. Das erkannte schon Langmuir 1922 [61] und dieses Konzept erklärt auch, daß geringe Verunreinigungen die katalytische Aktivität um Größenordnungen senken können, wenn Katalysatorgifte selektiv mit den aktivsten Zentren reagieren. Spätestens seit der Veröffentlichung von Taylor 1925 [62] existiert die Vorstellung von aktiven Zentren, jedoch herrscht bis heute keine Klarheit über ihre Natur. Neben Ecken und Kanten von Kristallen und hochindizierten Flächen müssen auch alle Arten von Defekten, wie Punktdefekte, Versetzungen und elektronische Defekte als Möglichkeit für aktive Zentren angesehen werden.

Aktive Komponenten waren in dieser Arbeit Molybdän-Sauerstoff- und Wolfram-Sauerstoff-Verbindungen, die im Verlauf der Katalysatorpräparation in verschiedenen Formen in Erscheinung traten.

2.2.1. MOLYBDÄN-SAUERSTOFF-VERBINDUNGEN

Für diese Arbeit relevant ist das Molybdäntrioxid MoO_3 , das Monomolybdat MoO_4^{2-} und das Para- oder Heptamolybdat $Mo_7O_{24}^{6-}$. In allen diesen Verbindungen liegt das Molybdän in der Oxidationsstufe +6 vor.

2.2.1.1. MOLYBDÄNTRIOXID

Beim Rösten vieler Molybdänverbindungen bleibt das Molybdän(VI)-oxid MoO_3 zurück. Es stellt ein weißes, beim Erhitzen gelb werdendes, in Wasser kaum lösliches Pulver dar. Auch von Säuren wird MoO_3 nicht angegriffen, während es sich in Alkaliläugen unter Bildung von Molybdaten löst [55].

Molybdäntrioxid kristallisiert in einer orthorhombischen Elementarzelle, die vier Formeleinheiten MoO_3 umfaßt. Dabei ist jedes Molybdänatom mit sechs Sauerstoffatomen koordiniert, die gemeinsam ein verzerrtes MoO_6 -Oktaeder bilden. Diese Oktaeder formen über gemeinsame Kanten Zickzackreihen, die wiederum über Ecken miteinander verknüpft Schichten aufbauen. Die Schichten sind übereinander gelagert, ohne Atome gemeinsam zu besitzen (Abb. 3). Daraus ergibt sich, daß drei der sechs Sauerstoffatome, die jedes Mo-Atom umgeben, auf drei MoO_6 -Oktaeder aufgeteilt sind, zwei weitere gehören zu zwei Oktaedern und eins ist ungeteilt [65]. Molybdäntrioxid besitzt also eine Schichtstruktur, die sich aus Doppellagen aus verzerrten $MoOO_{2/2}O_{3/3}$ -Oktaedern aufbaut. Wie man aus Abbildung 3 erkennt, sind zwei der Mo-O-Bindungen deutlich länger als die übrigen, außerdem entsprechen die Bindungswinkel nicht denen in einem Oktaeder.

Betrachtet man nur die vier kürzeren Bindungen, so kann man sich die Struktur auch als Ketten von $MoO_2O_{2/2}$ -Tetraedern aufgebaut vorstellen, die in Richtung der c-Achse laufen. Genau in dieser Richtung wachsen üblicherweise die MoO_3 -Kristalle in Form von Nadeln [66]. Die Struktur von Molybdäntrioxid stellt also einen Übergang zwischen einer oktaedrischen und einer tetraedrischen Koordination dar.

Die Schichtstruktur des festen MoO_3 führt dazu, daß die (010)-Kristallfläche koordinativ gesättigt ist [64], außerdem bedingt sie die Spaltbarkeit der Molybdäntrioxidkristalle. Dementsprechend zeigen sie nach (010) vollkommene, nach (100) gute und auch nach (001) noch deutliche Spaltbarkeit [67, 68].

Der Schmelzpunkt des Molybdäntrioxids liegt bei 1068 K [69], sein Dampfdruck beträgt bei einer Temperatur knapp darunter (1055 K) 10^{-3} hPa [70]. Nach Blackburn et al. [71] läßt sich der Gesamtdampfdruck (in atm) zwischen 808 K und 958 K nach der Formel

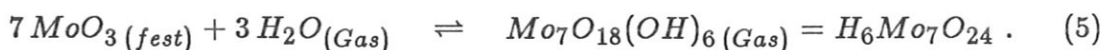
$$\lg p = 14,82 - 17426 / T [K] \quad \text{eqtag(3)}$$

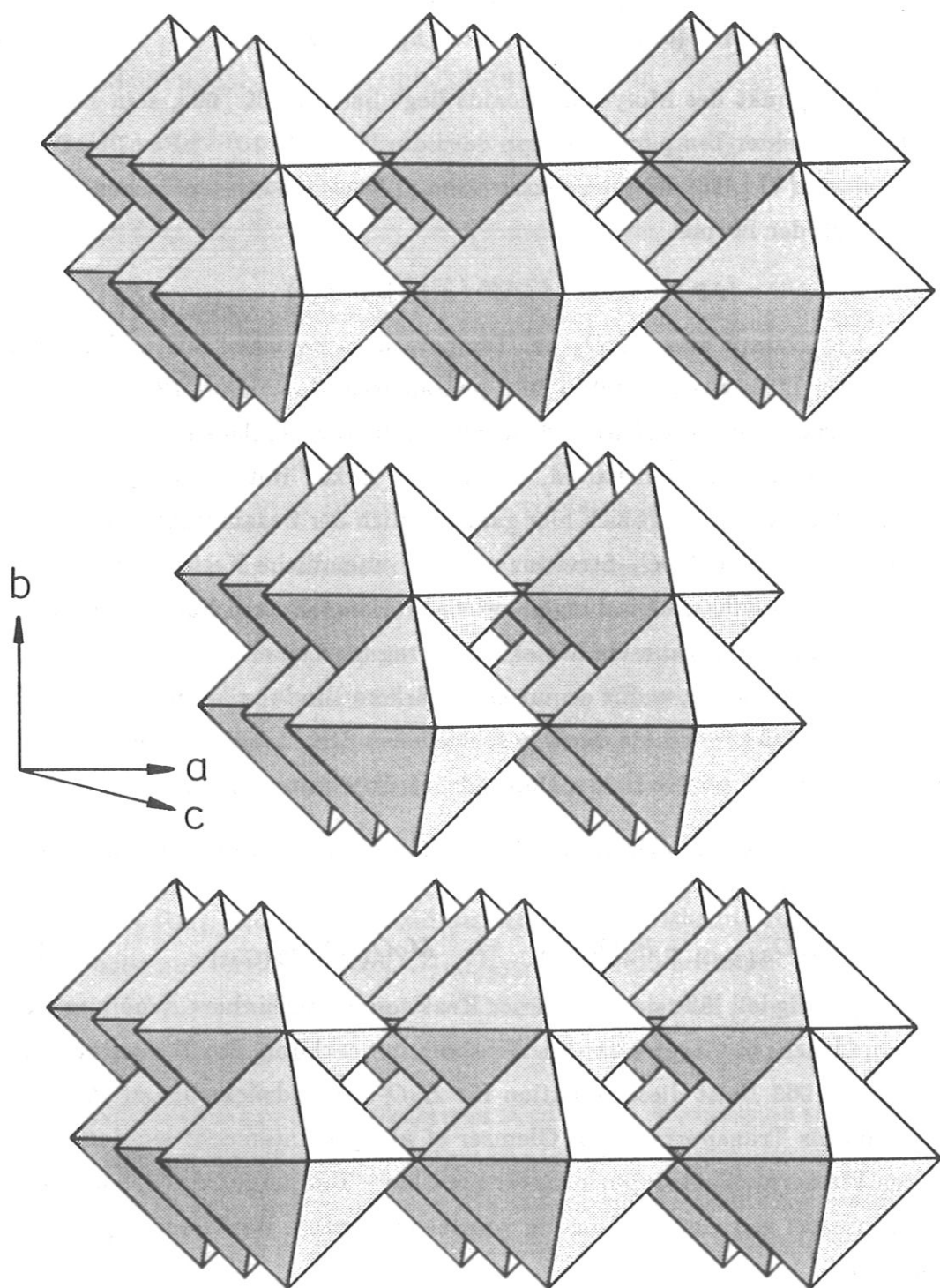
berechnen. Der Dampf über MoO_3 bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 K besteht in erster Linie aus tri-, tetra- und pentameren Molekülen [72]. Für diese polymeren Spezies wurden gefaltete Ringstrukturen vorgeschlagen, die drei, vier oder fünf MoO_4 -Tetraeder enthalten, die an den Ecken miteinander verknüpft sind. Nach Kihlborg [63] zeigt sich hier ganz deutlich der Zusammenhang mit der festen Phase, für die die MoO_3 -Struktur auch als unendliche Ketten von MoO_4 -Tetraedern mit schwächeren Bindungen zwischen diesen Ketten beschrieben werden kann. In diesem Bild kann ein Molekül als Fragment einer Kette von der Kristalloberfläche entkommen, wofür es nur eine stärkere Bindung lösen muß. Durch einfachen Ringschluß können die zuvor beschriebenen Strukturen entstehen. Diese Vermutung würde den relativ hohen Dampfdruck über festem MoO_3 erklären.

Molybdäntrioxid kann bei erhöhten Temperaturen mit Wasserdampf zu einem Oxidhydroxid reagieren:



Da dieses gasförmig ist, läßt sich mit dieser Reaktion die scheinbare Erhöhung des MoO_3 -Dampfdrucks in Gegenwart von Wasserdampf erklären. Im Temperaturbereich von 873 – 963 K ist diese Reaktion für H_2O -Partialdrücke bis zu 10^3 hPa mit Sauerstoff als Transportgas von Glemser et al. gut untersucht worden [73], bei höheren Wasserpartialdrücken auch für niedrigere Temperaturen (713 und 773 K). Für die zuletzt genannte Bedingung wurde eine weitere Reaktionsmöglichkeit postuliert [74]:





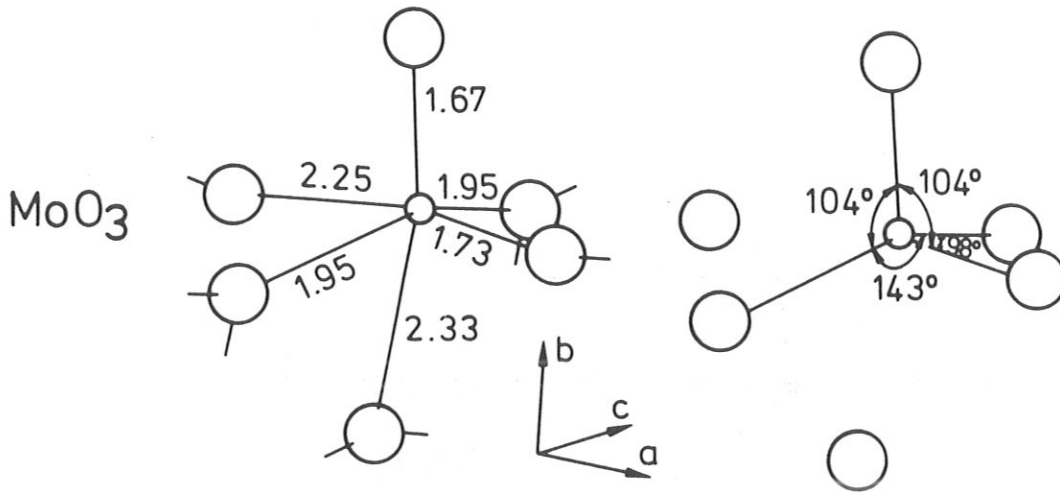


Abb. 3 Aufbau des Molybdäntrioxids

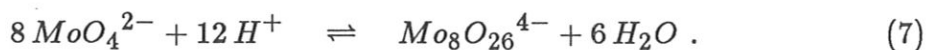
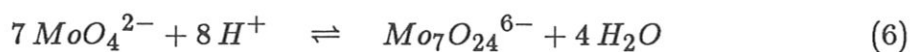
oben: Oktaederverzerrung durch unterschiedliche Bindungslängen und -winkel [63]

links: Schichtstruktur der Kristalle nach [64]

Beide Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, das bedeutet, wenn das gasförmige Oxidhydroxid vom Trägergas an eine kühlere Stelle mit geringerem Dampfdruck gebracht wird, kann es sich dort wieder als MoO_3 niederschlagen.

2.2.1.2. MOLYBDATE

Wie schon erwähnt, löst sich Molybdäntrioxid in Alkalilaugen unter Bildung von Molybdaten. In wässriger Lösung mit pH-Werten größer als 8 liegt allein das tetraedrische Anion MoO_4^{2-} vor. Beim Ansäuern einer solchen Lösung polymerisiert das Monomolybdat zum Para- oder Heptamolybdation $Mo_7O_{24}^{6-}$. Im pH-Bereich zwischen 6 und 2 liegt allein letzteres vor, aus dem sich in noch stärker saurem Milieu Meta- oder Oktamolybdate $Mo_8O_{26}^{4-}$ bilden. Diese Anionen stehen in wässriger Lösung nach den folgenden Reaktionsgleichungen miteinander im Gleichgewicht [75, 76]:



In allen diesen Molybdaten hat das Molybdän die Oxidationsstufe +6. Im Mono-

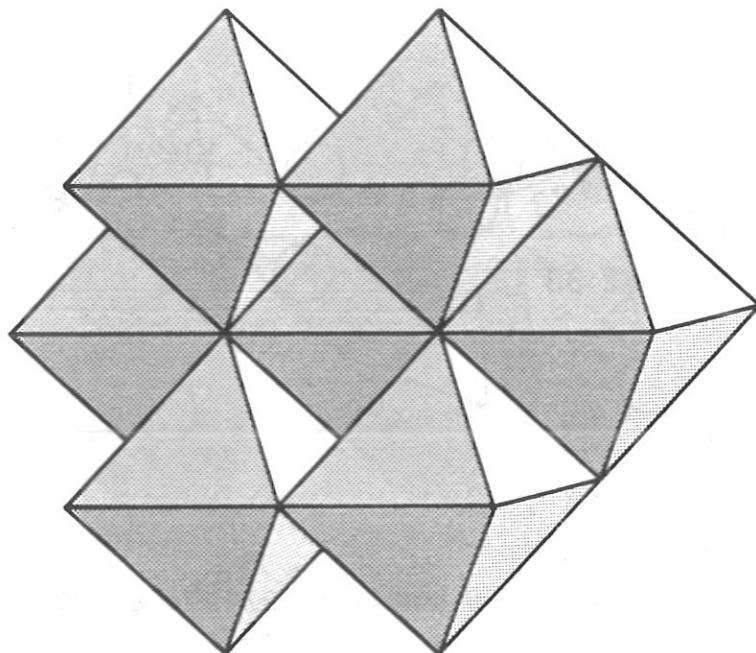


Abb. 4 Struktur des Hepta- oder Paramolybdate nach [76]

molybdat ist das Molybdänion von vier Sauerstoffionen umgeben, während sich die Polymolybdate aus MoO_6 -Oktaedern aufbauen, d.h. hier hat das Mo die Koordinationszahl 6. Die Struktur der Paramolybdate zeigt Abbildung 4: Sechs zu einem hexagonalen Ring verknüpfte MoO_6 -Oktaeder mit je zwei gemeinsamen Kanten umschließen oktaedrisch ein siebentes Mo^{6+} -Ion [55].

2.2.2. WOLFRAM-SAUERSTOFF-VERBINDUNGEN

Wie das Molybdän, so gehört auch das Wolfram zur VI. Nebengruppe des Periodensystems und hat aufgrund der fast gleichen Atom- und Ionenradien ganz ähnliche chemische Eigenschaften. Auch beim Wolfram ist die bevorzugte Oxidationsstufe die sechswertige, die das stabilste Oxid und die hier interessierenden Wolframate besitzen.

2.2.2.1. WOLFRAMTRIOXID

Wolframtrioxid ist ein gelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver, das beim Glühen vieler Wolframverbindungen im Sauerstoffstrom entsteht. Es hat einen Schmelzpunkt von 1746 K und löst sich in starken Alkalilaugen unter Bildung von Wolframaten [55].

Wolframtrioxid kristallisiert in einer ReO_3 -Struktur. Sie besteht aus WO_6 -Oktaedern, die, wie in Abbildung 5 gezeigt, über gemeinsame Ecken nach allen drei Raumrichtungen mit anderen WO_6 -Oktaedern verknüpft sind. Im Gegensatz zur Schichtstruktur des MoO_3 bildet sich beim Wolframtrioxid ein dreidimensionales Netzwerk aus. Die WO_6 -Oktaeder können jedoch auf vielfältige Weise verzerrt sein, denn WO_3 kann auffällig viele kristallographische Modifikationen ausbilden, die aber strukturell untereinander häufig verwandt sind. Handelsübliches, kristallines WO_3 -Pulver liegt, zumindest weitgehend, als monokline Raumtemperaturmodifikation zwischen 290 und 600 K vor. Bei tieferen Temperaturen bildet sich eine triklone Modifikation aus, die bis etwa 220 K stabil ist. Jedoch findet man sie zum Teil auch bei höheren Temperaturen neben der monoklinen Modifikation vor [77]. Diese kann sich beim Zermahlen allmählich wieder in die triklone Phase verwandeln [78]. Bei höheren Temperaturen gibt es noch eine orthorhombische Struktur, darüber hinaus sind noch weitere Modifikationen des WO_3 bekannt.

In diesen verschiedenen, abweichenden Formen der kubischen ReO_3 -Struktur ist jedes Wolframion in einem verzerrten Oktaeder von sechs Sauerstoffionen umgeben und jedes Sauerstoffion wird von zwei Wolframionen geteilt. In der monoklinen Raumtemperaturphase ist die Abweichung von den kubischen Elementarzellenabmessungen gering, die Verzerrung der W-O-Abstände ist jedoch beträchtlich. Die verzerrten WO_6 -Oktaeder sind in zwei Ebenen gegeneinander verkippt, wie auf Abbildung 5 zu erkennen ist. In beiden symmetrieunabhängigen Oktaedern liegen je zwei kurze, zwei mittlere und zwei lange W-O-Bindungsabstände vor [81]. Die Kristalle dieser Modifikation haben Plattenform mit häufig gleich langen Kanten.

Aufgrund sehr häufiger Domänengrenzen ist die Feststellung echter Spaltbarkeiten durch Registrierung von Spaltrissen recht unsicher. Nach Wyart [82] wurde Spaltbarkeit nach (100), (010), (001) und (110) beobachtet. Den Kristallstrukt-

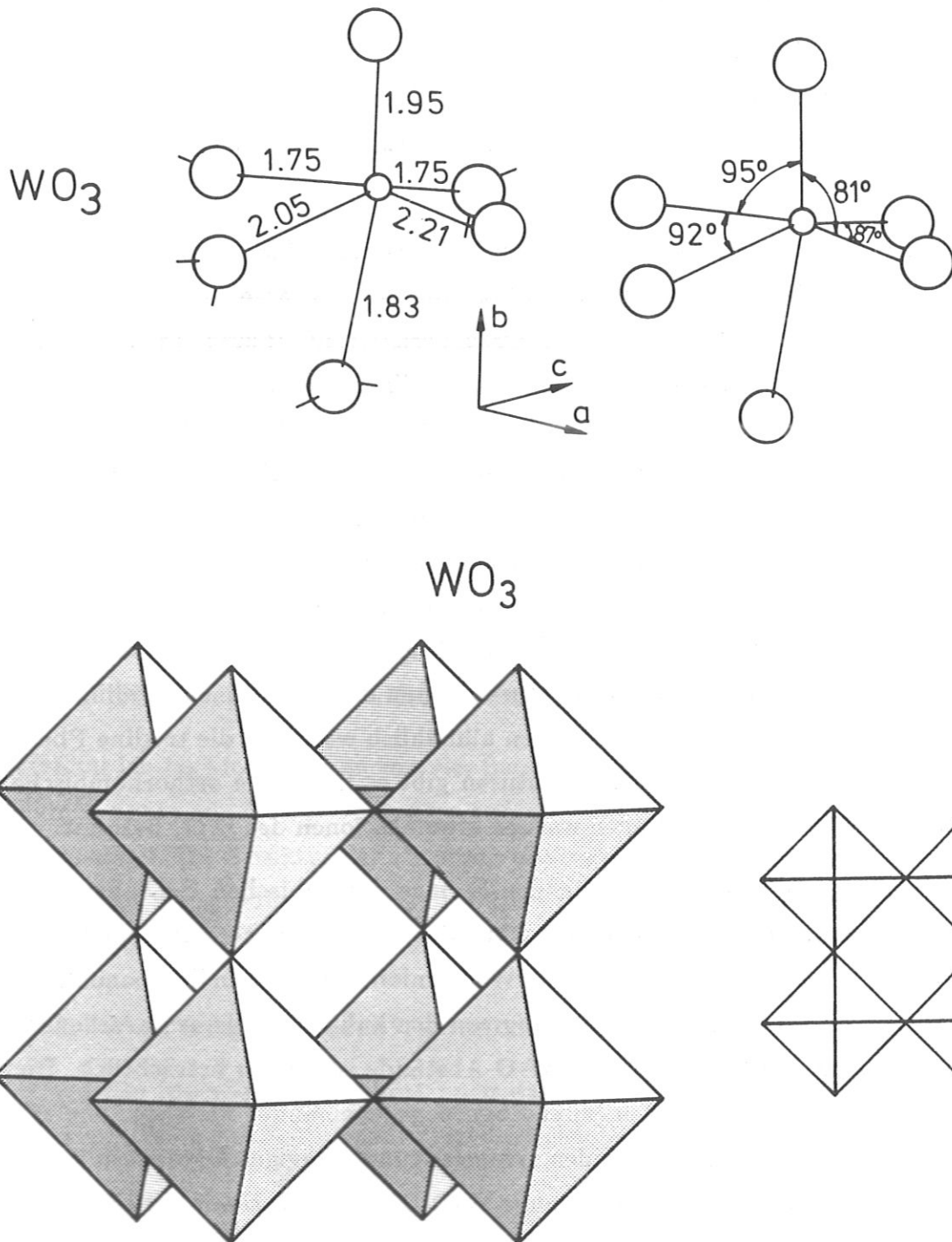


Abb. 5 Aufbau des Wolframtrioxids

oben: Bindungslängen und -winkel der WO_6 -Oktaeder [78]

unten: Netzstruktur der aus Oktaedern zusammengesetzten Kristalle nach [80]

ren nach (Abb. 5 und 3) muß die Spaltbarkeit des WO_3 geringer entwickelt sein als die des MoO_3 .

In der Gasphase über Wolframoxiden tritt monomeres WO_3 nur in sehr geringen Mengen auf, dimeres W_2O_6 ist dagegen als wichtiger Bestandteil beobachtet worden. Daneben existieren noch weitere Oligomere. Der Dampfdruck des WO_3 bei 1393 K wurde zu $5,5 \cdot 10^{-3}$ hPa bestimmt [83].

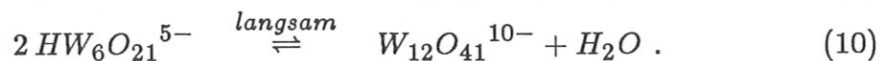
Wie das MoO_3 , so reagiert auch Wolframtrioxid mit Wasser zu einem Oxidhydroxid:



Diese Reaktion wurde von Glenser et al. im Temperaturbereich von 673 – 1373 K bei 10^3 hPa Wasserdampfdruck untersucht [73, 74, 83]. Dabei wird das unter diesen Umständen nicht flüchtige Oxid in das gasförmige Oxidhydroxid überführt. Bei höheren Wasserpartialdrücken findet man eine stark erhöhte Löslichkeit, die durch Reaktion zu oligomeren Oxidhydroxiden erklärt werden kann [74].

2.2.2.2. WOLFRAMATE

Bei der Auflösung von Wolframtrioxid in starken Alkalilaugen bilden sich Wolframate. Die Chemie der wässrigen Lösungen von Wolframatem gestaltet sich noch etwas unübersichtlicher als die der Molybdate. In einem vereinfachenden Bild kann man davon ausgehen, daß in alkalischer Lösung das Monowolframation WO_4^{2-} vorliegt, das sich beim Ansäuern sehr schnell in Parawolframate und in stärker saurer Umgebung in Metawolframate umwandelt. Bei pH-Werten zwischen 6 und 4 liegt also das Parawolframation A $HW_6O_{21}^{5-}$ in Lösung vor, das langsam (die Gleichgewichtseinstellung dauert Tage) zum Parawolframation Z unter Wasserabspaltung dimerisiert [76, 84]:



In stärker sauren Lösungen bildet sich ebenfalls sehr schnell das Pseudometawolframation ($HW_6O_{20}^{3-}$)_n, aus dem in einer langsamen Gleichgewichtsreaktion das

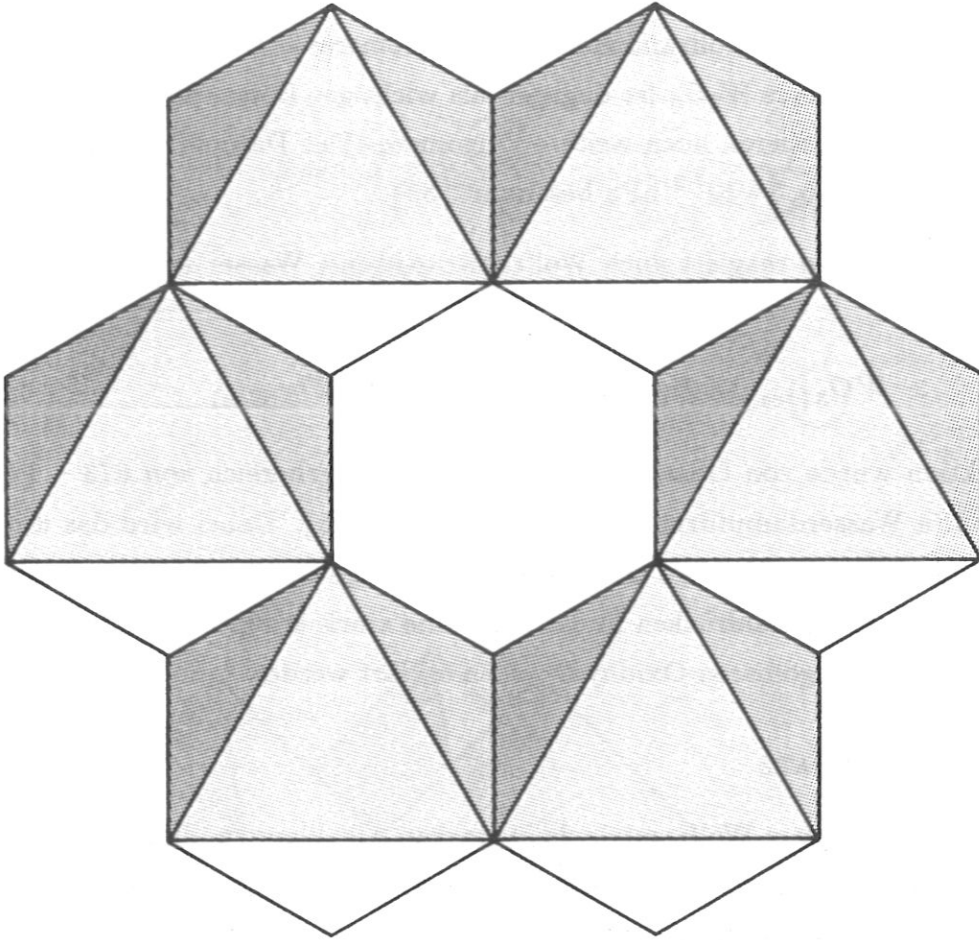
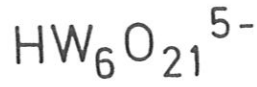
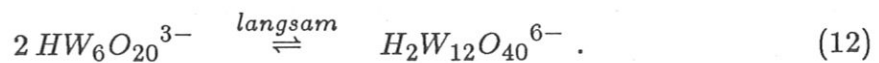


Abb. 6 Ringstruktur des Parawolframat-A-Ions nach [76]

Metawolframation ($\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$) entsteht [76, 84]:



Die Strukturen sind noch nicht eindeutig für alle diese Ionen geklärt. Sie setzen sich wahrscheinlich aus WO_6 -Oktaedern zusammen. Für das Parawolframat A wird die in Abbildung 6 wiedergegebene Anordnung vorgeschlagen, die aus einem planaren Ring aus sechs WO_6 -Oktaedern besteht, die je zwei Kanten miteinander teilen [76].

2.3. KATALYSATOR

Wie schon in der Einleitung erwähnt, werden Trägerkatalysatoren meist durch Adsorption der aktiven Phase aus einer wässrigen Lösung auf dem Träger, anschließendes Trocknen und Kalzinieren hergestellt. Dabei beeinflussen der isoelektrische Punkt (IEP) des Trägers und die pH-Wert abhängigen Gleichgewichte der aktiven Komponente in Lösung, Menge und Art der Adsorption. Meistens wird mit leicht sauren Lösungen der aktiven Substanz gearbeitet, bezogen auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und TiO_2 also unterhalb des IEP's. In einer solchen Lösung bilden diese beiden Träger durch Anlagerung von Protonen überwiegend positiv geladene Oberflächen aus, mit denen die Anionen der aktiven Phase elektrostatisch wechselwirken können und adsorbiert werden [11, 53, 85–87]. Bei Siliziumdioxid mit seinem sehr niedrigen IEP (pH-Werte von 1–2) kann das nur in extrem saurer Lösung funktionieren. Dort besteht aber die Gefahr, daß die aktiven Komponenten nicht mehr als gelöste Ionen stabil sind [76]. Es ist also schwierig, über Anionenadsorption auf SiO_2 höhere Beladungen des Trägers mit der aktiven Komponente zu erreichen [88].

Im pH-Wert-abhängigen Gleichgewicht einer Molybdatlösung liegen im leicht sauren Milieu überwiegend die Paramolybdationen vor. Es ist noch nicht eindeutig geklärt, ob die oktaedrischen Molybdationen direkt auf der positiv geladenen Oberfläche des Trägers als Cluster mit 7 Mo-Atomen adsorbieren [11, 85, 89] oder zuvor zu den tetraedrischen Monomeren dissoziieren [90, 91]. Diese könnten dann auf der Oberfläche bei höheren Beladungen wieder zu den Heptameren kondensieren, welche die vorherrschende Spezies bei Bedeckungen nahe der Monolage sind [89, 92].

Wichtige Parameter bei der Imprägnierung sind neben dem pH-Wert der Lösung der aktiven Komponente und deren Konzentration auch Dauer und Temperatur des Trocknungs- und Kalzinierungsprozesses. Diese Faktoren bestimmen das endgültige katalytische Verhalten entscheidend mit [86, 93]. Beim Kalzinieren bildet das adsorbierte Molybdat Mo-O-Al-Bindungen zum Träger aus, die es auf der Oberfläche stabilisieren [28, 85, 87, 94, 95]. Wegen der Heterogenität der Trägeroberfläche wird das oktaedrisch koordinierte Molybdat verzerrt, was sich in Bandenverschiebungen im Ramanspektrum zeigt.

Wenn auch die detaillierte Struktur noch diskutiert wird, gibt es kaum Zweifel, daß ein polymeres Oberflächenmolybdat mit Mo^{6+} in oktaedrischer Umgebung die entscheidende oxidische Vorstufe des aktiven Katalysators ist [96]. Demnach muß das Präparationsziel die Erzeugung der maximalen Dichte dieser Spezies in homogener Verteilung auf der Trägeroberfläche sein. Die Ergebnisse von 1H -NMR- [97], XPS- und ISS-Untersuchungen [33, 86, 93] zeigen jedoch, daß Monolagenbedeckung nicht ganz erreicht wird, da neben unbedeckter Trägeroberfläche dreidimensionale Molybdatsinseln nachgewiesen wurden. Nach Hall [11, 98] besteht diese Oberflächenphase aus kleinen, zweilagigen Molybdatsinseln, die sich ihrerseits aus sieben oder mehr Mo-Atomen zusammensetzen. Diese Vorstellung stimmt sehr gut mit der bekannten Struktur des Heptamolybdations überein (siehe Abb. 4).

Die Aluminiumoxid-Katalysatoren, die durch Imprägnierung mit wässriger Molybdatlösung unter den üblichen Bedingungen hergestellt wurden, besitzen bei niedriger Belegung eine Molybdatsphase aus den tetraedrischen monomeren Anionen, während sich bei höheren Bedeckungen eine Oberflächenspezies ähnlich dem oktaedrisch koordinierten Heptameren nachweisen läßt [88, 89, 92]. Bei mehr als Monolagenbedeckung bilden sich auf der Oberfläche MoO_3 -Kristalle und je nach Kalzinierungstemperatur auch eine Volumenphase $Al_2(MoO_4)_3$ aus.

Da TiO_2 einen ähnlichen IEP wie Al_2O_3 hat, verläuft auch die Molybdatsadsorption und Katalysatorbildung fast gleich. Auch hier wird bei niedrigen Bedeckungen überwiegend die tetraedrische Molybdatspezies gefunden. Daneben existiert auch oktaedrisch koordiniertes Polymolybdat, das bei höherer Belegung anteilig zunimmt. Bei Konzentrationen über einer Monolage bildet sich nach dem Kalzinieren kristallines MoO_3 aus [99, 100].

Aufgrund seiner fast nur aus sauren OH-Gruppen bestehenden Oberfläche zeigt das SiO_2 , wie schon angedeutet, ein ganz anderes Adsorptionsverhalten gegenüber den Molybdationen als $\gamma-Al_2O_3$ oder TiO_2 . Die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den Molybdaten ist unter den üblichen Imprägnierungsbedingungen (Molybdatlösung mit pH 5 – 6) sehr schwach, so daß sich die meisten dieser adsorbierten Molybdatspezies während des Kalzinierens zersetzen und MoO_3 bilden. Diese Zersetzung findet schon statt, lange bevor Monolagenbedeckung erreicht wird. Oberflächenmolybdatspezies stellen nur einen klei-

nen Anteil unter diesen Bedingungen, dabei wurde sowohl das tetraedrische Monomolybdat als auch das oktaedrische Polymolybdat gefunden [87, 101]. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung ist der größte Teil dieser Molybdate, ebenso wie das MoO_3 , bei Behandlung mit Wasser leicht von der Oberfläche ablösbar [102]. Außerdem wurde die Bildung von Silikomolybdänsäureanionen $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ beobachtet, die sich aus der Reaktion des Heptamolybdations $Mo_7O_{24}^{6-}$ mit der SiO_2 -Oberfläche ergeben. Auch diese bleiben überwiegend in Lösung und haften kaum auf der Trägeroberfläche [88]. Beim Kalzinieren wird die oktaedrische Mo-Umgebung dieses Komplexes zerstört, ist aber bei Wasserkontakt wieder herstellbar [103]. Der Aufbau einer "Molybdatmonolage" auf SiO_2 aus Lösung konnte durch Imprägnierung bei pH 1 erreicht werden, also unterhalb des isoelektrischen Punkts der SiO_2 -Oberfläche [14].

Für WO_3 und die Wolframate auf Aluminiumoxid erwartet man aufgrund der chemischen Verwandtschaft analoges Verhalten und die Ausbildung ähnlicher Strukturen wie für MoO_3/Al_2O_3 . Unterhalb der Monolagenbedeckung konnte man die Wolframoxidphase als einen hochdispersen, amorphen Oberflächenkomplex finden [104]. Hercules et al. beschreiben die Strukturen von WO_3/Al_2O_3 genauer analog zum MoO_3/Al_2O_3 -System [105]. So finden sie in ersterem bei niedrigen WO_3 -Belegungen eine tetraedrische Wolframatpezies und bei höheren Bedeckungen daneben auch eine oktaedrisch koordinierte Oberflächenwolframatverbindung. Bei mehr als Monolagenbedeckung ($4,3 \cdot 10^{14} W\text{-Atome/cm}^2$), die quantitativ die gleiche ist wie bei MoO_3 , bildet sich eine Volumenphase WO_3 aus. Der Unterschied zum Molybdatkatalysator besteht darin, daß sie bei ihren Proben keine Bildung von $Al_2(WO_4)_3$ beobachten konnten [105]. Dagegen wurde in anderen Arbeiten bei erhöhten Kalzinierungstemperaturen (ca. 1270 K) und oberhalb Monolagenbelegung neben WO_3 auch $Al_2(WO_4)_3$ nachgewiesen [104, 106].

2.4. HERSTELLUNG DER PROBEN

Es wurden zwei prinzipiell verschiedene Probenserien verwendet: die eine Reihe bezog sich auf die Experimente zur Spreitung und bestand aus physikalischen Pulvermischungen von je zwei verschiedenen Metalloxiden, die andere diente den Untersuchungen zur Oberflächenrauigkeit und beinhaltete verschieden raue Aluminiumoxid- bzw. Titanoxidoberflächen.

2.4.1. SPREITUNG

Es wurden jeweils die Pulver von einem Träger und einer aktiven Komponente gemischt und dann unterschiedlichen thermischen Behandlungen ausgesetzt.

2.4.1.1. VERWENDETE SUBSTANZEN

Als Trägersubstanzen wurden drei verschiedene Metalloxidpulver eingesetzt: γ - Al_2O_3 , TiO_2 und SiO_2 . Das γ - Al_2O_3 wurde aus einem Aluminiumhydroxid der Firma Condea durch 24-stündiges Kalzinieren an Luft bei 1048 K erhalten. Daraus resultierten eine N_2 -BET-Oberfläche von $123\ m^2/g$ und ein Porenvolumen von $0,7\ ml/g$. Als Titanoxid wurde "P25" von Degussa verwendet, das durch Flammenhydrolyse aus $TiCl_4$ gewonnen wird. Es besteht zu ca. 80 % aus Anatas und 20 % aus Rutil und hat eine N_2 -BET-Oberfläche von $56\ m^2/g$. Das eingesetzte Siliziumoxid war "Aerosil Standard", ebenfalls von Degussa, mit einer N_2 -BET-Oberfläche von $200\ m^2/g$. Es ist ein amorphes Oxid, durch Flammenhydrolyse von $SiCl_4$ hergestellt, das sich durch hohe Reinheit auszeichnet.

Aktive Substanzen waren MoO_3 und WO_3 . Ersteres ist "AR grade" von Merck. Die Größe seiner Oberfläche ist nicht bekannt. Aufgrund eines mittleren Korndurchmessers von $3,5\ \mu m$ [69] ergibt sich bei Annahme einer glatten Kugeloberfläche rechnerisch eine BET-Oberfläche von $0,36\ m^2/g$. Da die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen für MoO_3 -Kristalle plättchen- bis nadelartige Gebilde zeigen (Kap. 4.2.4.), kann man mindestens die doppelte Größe der Oberfläche annehmen. Wolframoxid (Laborpräparat der Firma Degussa) wurde durch Flammenhydrolyse hergestellt und besitzt eine N_2 -BET-Oberfläche von $18\ m^2/g$.

Die für die thermische Behandlung verwendeten Gase (O_2 und Ar) sind von Linde und besitzen eine Reinheit von 99,998 %. Sie wurden zuvor in einer Kühlfalle mit Molekularsieb 4 Å von der Firma Merck getrocknet.

2.4.1.2. PRÄPARATION

Die physikalischen Mischungen wurden durch Einwiegen der errechneten Mengen der aktiven Komponente und des Trägers, anschließendes Vermengen der beiden Pulver mittels eines Spatels in einem Erlenmeyerkolben und zuletzt durch 20-minütiges Mahlen dieser Oxidmischung in einem Achatmörser hergestellt. Die verwendeten Mengen wurden so berechnet, daß sie bei optimaler Spreitung des aktiven Oxids knapp unterhalb der Monolagenkapazität des Trägeroxids lagen. Beim System Al_2O_3/MoO_3 wurden nur ca. 75 % der entsprechenden MoO_3 -Menge verwendet. Die Werte für jede aktive Komponente-Träger-Kombination und die Oberflächen der Träger können aus Tabelle 1 entnommen werden.

Tab. 1: BET-Oberflächen, Beladungen der Träger und Ausheizzeiten

Bedingungen	Träger		
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2
BET-Oberfläche (m^2/g)	200	123	56
Menge MoO_3 (Gew.%)	13	7,6	4,1
Menge WO_3 (Gew.%)	–	12	–
Ausheizzeit MoO_3 (h)	168	2 – 30	1 – 24
Ausheizzeit WO_3 (h)	–	200	–

Die Mengenangaben für die aktiven Oxide in Gewichtsprozent beziehen sich auf die Gesamtmenge der physikalischen Mischung.

Die so gewonnenen Pulvermischungen wurden in einem Quarzreaktor bei 720 K (bzw. 820 K für $\gamma-Al_2O_3/WO_3$) im trockenen bzw. feuchten (Wasserdampfpartialdruck $p_w = 32$ hPa) Sauerstoffstrom ($50\text{ cm}^3/min$) kalziniert. Die Einstellung des Wasserdampfpartialdrucks erfolgte über einen temperaturgeregelten Frittenverdampfer [107]. Vor Beginn der thermischen Behandlung wurden die Reaktionsgefäße 30 Minuten mit Argon gespült, ebenso fanden Aufwärmungs- und Abkühlungsvorgang der Pulvermischungen in Argonatmosphäre statt. Der Ausheizprozeß selbst wurde für unterschiedlich lange Zeitspannen durchgeführt, die

Werte dafür können aus Tabelle 1 entnommen werden. Eine genaue Beschreibung des Gaseinleitungssystems ist bei Leyrer [48] zu finden. Aus den so präparierten Proben wurden für die Messungen mit ISS Preßlinge mit einer Dicke von ungefähr 0,5 mm hergestellt.

2.4.2. OBERFLÄCHENRAUHIGKEIT

Es wurden unterschiedlich strukturierte Aluminium- bzw. Titanoxidoberflächen untersucht, vom glatten polierten Einkristall bis zum rauhen Pulverpreßling. In der Rauigkeitsskala dazwischen befanden sich beim Aluminiumoxid noch verschiedene anodisch oxidierte Aluminiumbleche. Diese, ebenso wie der Aluminiumoxid-Pulverpreßling, wurden auch mit Molybdaten imprägniert.

2.4.2.1. VERWENDETE SUBSTANZEN

Der Aluminiumoxid-Einkristall, ein farbloser Saphir, wurde von der Firma Gebrüder Wild in Idar-Oberstein poliert bezogen. Er besteht aus Korund und besitzt eine Reinheit von 99,99 %. Das als Pulverpreßling verwendete Aluminiumoxid ist das in Kapitel 2.4.1.1. beschriebene γ - Al_2O_3 . Dort ist auch das Titanoxidpulver "P 25" genauer abgehandelt. Der Titanoxid-Einkristall ist ein farbloser Rutil, ebenfalls poliert, der von der Firma Siemens AG zur Verfügung gestellt wurde. Das Rutil-Pulver hat eine BET-Oberfläche von $26 \text{ m}^2/\text{g}$. Es wurde durch Hydrolyse von $TiCl_4$ mit H_2O her- und von Herrn Prof. Dr. H.-P. Boehm zur Verfügung gestellt.

Für die anodische Oxidation wurden unterschiedliche Aluminiumbleche bzw. -folien verwendet. Alle haben eine Reinheit von mindestens 99 % Al. Als Referenz wurde ein Aluminiumblech von 99,999 % gemessen. Das für die Adsorption verwendete Ammoniumparamolybdatvierhydrat wurde von der Firma Fluka bezogen und besitzt eine Reinheit von über 99 %.

2.4.2.2. PRÄPARATION

Die Einkristalle wurden ohne weitere Vorbehandlung gemessen, ebenso wie die gepreßten pulvrigen Metalloxide.

Die Oxidfilme wurden durch anodische Oxidation in unterschiedlichen Elektrolyten erzeugt. Zuvor wurden die Aluminiumbleche bzw. -folien mechanisch poliert. Eine dünne, relativ glatte Oxidschicht wurde durch Oxidation der Aluminiumfolie

in Borsäure erhalten. Der Elektrolyt hatte dabei eine Temperatur von 360 K. Es wurden 10 V Spannung angelegt, dabei floß ein Strom von 8 mA, die Al-Folie hatte eine Fläche von etwa 8 cm^2 . Die Elektrolyse wurde nach einigen Sekunden abgebrochen, sobald sich ein Stromabfall bemerkbar machte, der anzeigt, daß der Aufbau der Sperrschicht, d.h. der nicht porösen Oxidschicht, abgeschlossen ist. Der so erhaltene recht glatte Oxidfilm hat eine Dicke von ca. 10 – 15 nm [108-110].

Das Aluminiumblech wurde in Schwefelsäure für einige Minuten bei Raumtemperatur elektrolytisch oxidiert. Danach wurde die Probe bei 720 K in Luft ausgeheizt. Die so entstandene poröse Oxidschicht ist 40 – 50 μm dick und besitzt eine BET-Oberfläche von ca. $30 \text{ m}^2/\text{g}$ [110-112].

Auf den dünnen glatten, wie auch auf den dicken porösen Oxidfilm wurde Molybdat adsorbiert. Dazu wurden die Bleche oder Folien für eine Minute unter leichtem Rühren in eine gesättigte wässrige Ammoniumparamolybdatlösung (pH 5,8) getaucht, anschließend mit destilliertem Wasser kurz gespült, mit sauberer Luft trocken geblasen und dann für 14 Stunden bei 400 K im Simon-Müller-Ofen getrocknet. Die so behandelten Bleche wurden dann im gleichen Ofen in Luftatmosphäre für vier Stunden bei 775 K kalziniert.

3. Physikalische Grundlagen und experimentelles Vorgehen bei der Ionenstreuung

Die Streuung niederenergetischer Ionen wird üblicherweise als Analysenmethode zur Bestimmung von Elementverteilungen auf Oberflächen eingesetzt. Obwohl die Ionenrückstreuung auf einem recht einfachen Prinzip beruht, begann man erst vor ca. 2 Jahrzehnten, diese systematisch zu realisieren [113 – 115]. Ein Grund für die späte technische Umsetzung liegt in der Notwendigkeit, die Versuche im Ultrahochvakuum durchzuführen, was vor dieser Zeit nur schwer zu verwirklichen war. Gute Einführungen in die Methode werden in Artikeln von Van den Berg und Armour [116] und von Taglauer [117] gegeben.

Als Sonde wird ein monoenergetischer Strahl (Energiebereich um 1 keV) von Edelgas- oder Alkaliionen auf die zu untersuchende Probe gerichtet. Die von deren Oberfläche rückgestreuten Ionen werden energie- und winkelaufgelöst nachgewiesen. Die so gewonnenen Spektren zeigen im allgemeinen deutliche Intensitätsmaxima, deren Größe und Lage von Zusammensetzung und Struktur der Probenoberfläche bestimmt sind. Die erhaltene Information ist aufgrund der Abschattung tieferer Lagen (siehe Kap. 3.2.3.) und der hohen Neutralisationswahrscheinlichkeit bei Edelgasionen (siehe Kap. 3.2.2.) absolut oberflächenspezifisch, d.h. nur von der äußersten Atomlage der Probe rückgestreute Ionen werden detektiert.

3.1. KINEMATIK

Energetisch kann man die Ionenstreuung auf einen Bereich von wenigen hundert bis einigen tausend eV eingrenzen. Bei niedrigeren Energien erhält man Beugungsphänomene, wenn die de Broglie-Wellenlänge der einkommenden Ionen in die gleiche Größenordnung kommt wie der Gitterabstand der Oberflächenatome. Für Teilchen höherer Energien andererseits ist bekannt, daß sie in Materie eindringen und daher der größte Teil der rückgestreuten Ionen Trajektorien im Volumen des beschossenen Materials zurücklegt und somit kaum oberflächenspezifische Aussagen zuläßt [118]. Die meisten der auf eine Probenoberfläche geschossenen niederenergetischen positiven Edelgasionen werden während des Streuprozesses neutralisiert. Die Wahrscheinlichkeit dafür steigt erheblich für in tiefere Lagen

eingedrungene Ionen. Nach Passieren eines elektrostatischen Energieanalysators werden nur noch die positiv geladenen Ionen detektiert und so bezieht sich die Streuintensität überwiegend auf Streuereignisse an den äußersten Probenatomen. Dabei erfolgt unter den üblichen Bedingungen eine Annäherung bis auf etwa 0,1 Å, d.h. die Atomhüllen der Streupartner durchdringen sich. Das geschieht in Stoßzeiten von etwa 10^{-15} Sekunden, die damit um zwei Größenordnungen kleiner sind als typische Zeiten für Gitterschwingungen von Festkörpern (10^{-13} sec). Da auch der Abstand der dichtesten Annäherung um mehr als eine Zehnerpotenz kleiner ist als übliche Atomabstände in Festkörpern, kann man für die Stoßzeit das getroffene Oberflächenatom als ruhend und abgekoppelt von den Nachbaratomen ansehen. Daher ist es berechtigt, die Streuprozesse als Einfachstreuung aufzufassen und den Vorgang als elastischen Zweierstoß zu beschreiben.

Aus der Erhaltung von Energie und Impuls ergeben sich in diesem klassischen Bild die folgenden Beziehungen. Von einem eingeschossenen Ion der Masse M_1 wird auf das vorher als ruhend angenommene Targetatom der Masse M_2 während des zentralen Stoßes ein maximaler Energieanteil γ abgegeben:

$$\gamma = 4 \frac{M_1 * M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot \quad (13)$$

Das Projektilion M_1 mit der Primärenergie E_0 hat nach dem Stoß die Energie E_1 :

$$E_1 = E_0 \left[\frac{M_1}{M_1 + M_2} \left(\cos\vartheta + \sqrt{\frac{M_2^2}{M_1^2} - \sin^2\vartheta} \right) \right]^2, \quad (14)$$

dabei ist ϑ der Streuwinkel im Laborsystem (siehe Abb. 7) und das positive Vorzeichen gilt für $M_2/M_1 > 1$, während beide Möglichkeiten für $M_2/M_1 \leq 1$ existieren. Der Streuwinkel ϑ ist für ein gegebenes Projektil-Probenatom-Paar allein vom Stoßparameter p (Abb. 7) abhängig. In einem homogenen Ionenstrahl ist p gleichverteilt und für $M_2 > M_1$ kann Streuung in alle Raumrichtungen ($0 \leq \vartheta \leq 180^\circ$, siehe auch Abb. 15) erfolgen.

Da der Streuwinkel apparativ vorgegeben wird, lassen sich nach Gleichung 14 aus der im Spektrum gefundenen Energieverteilung die Massen der Oberflächenatome berechnen, an denen die Ionen rückgestreut wurden. Die

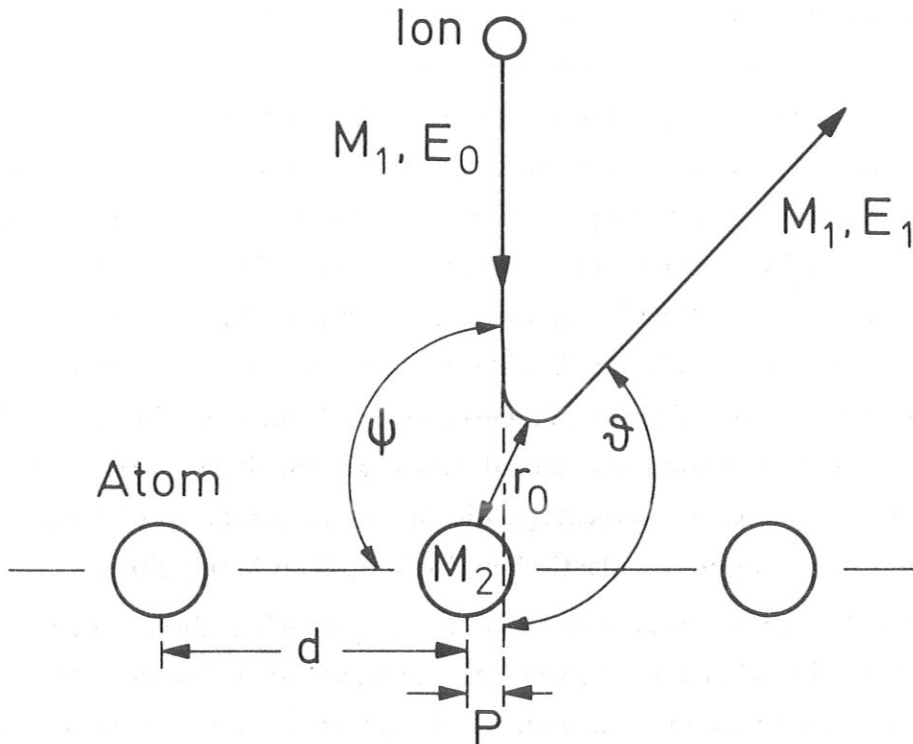


Abb. 7 Schematische Darstellung des Einfachstoßes. Bezüglich der angedeuteten Oberfläche beträgt der Einfallswinkel $\Psi = 90^\circ$. Streuwinkel $\vartheta = 137^\circ$, p = Stoßparameter, d = Gitterkonstante, r_0 = Abstand der dichtesten Annäherung

Gültigkeit dieses Modells wurde über einen weiten Energie-, Massen- und Winkelbereich experimentell überprüft und zeigt Abweichungen von weniger als 1% [113, 114, 117, 119–121]. Aus Abbildung 8 geht diese gute Übereinstimmung klar hervor. Hier wird die nach Gleichung 14 berechnete energetische Peaklage verglichen mit den gemessenen Werten für verschiedene Elemente mit Helium als Sondenion. Die Ergebnisse wurden mit einem Zylinderspiegelanalysator (CMA) bei zwei verschiedenen Primärenergien erzielt und gelten für einen Streuwinkel von $\vartheta = 137^\circ$. Kleine Abweichungen von der berechneten Peakposition zeigen sich für leichte Elemente, deren Energieverhältnis E/E_0 zum Teil zu niedrigeren Werten verschoben ist.

Aus Gleichung 14 geht ebenfalls hervor, daß die Massenauflösung mit steigendem Streuwinkel ebenso wie mit abnehmendem Massenverhältnis M_2/M_1 verbessert wird. Dieser Zusammenhang läßt sich aus der Steigung der Kurven in Bild 9

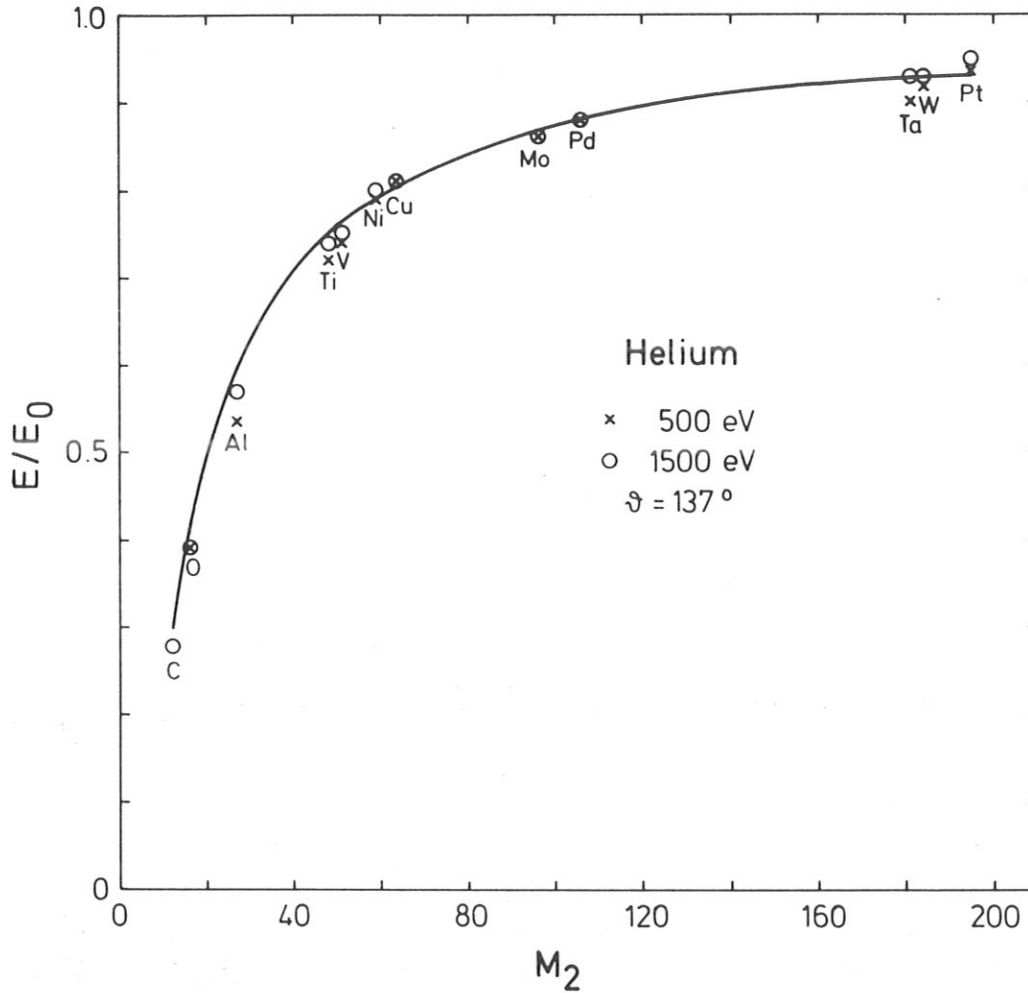


Abb. 8 Energetische Peaklage für rückgestreute Heliumionen bei einem Streuwinkel von 137° in Abhängigkeit vom Stoßpartner. Die durchgezogene Linie wurde nach Gleichung 14 berechnet, die gemessenen Werte wurden mit einem CMA bei 500 eV erhalten [117]

ablesen.

Abbildung 10 zeigt zwei typische Energiespektren für unterschiedliche Streugeometrien. Im oberen Bild ist das Ergebnis der He^+ -Rückstreuung an einem reinen, oberflächlich oxidierten, polykristallinen Aluminiumblech zu sehen. Neben dem Aluminium- und dem Sauerstoffpeak der gestreuten He^+ -Ionen ist noch eine breite Verteilung bei niedrigen Energien zu beobachten, die von zerstäubtem und ionisiertem Oberflächenmaterial stammt (siehe Kap.3.3.). Das im unteren Bild

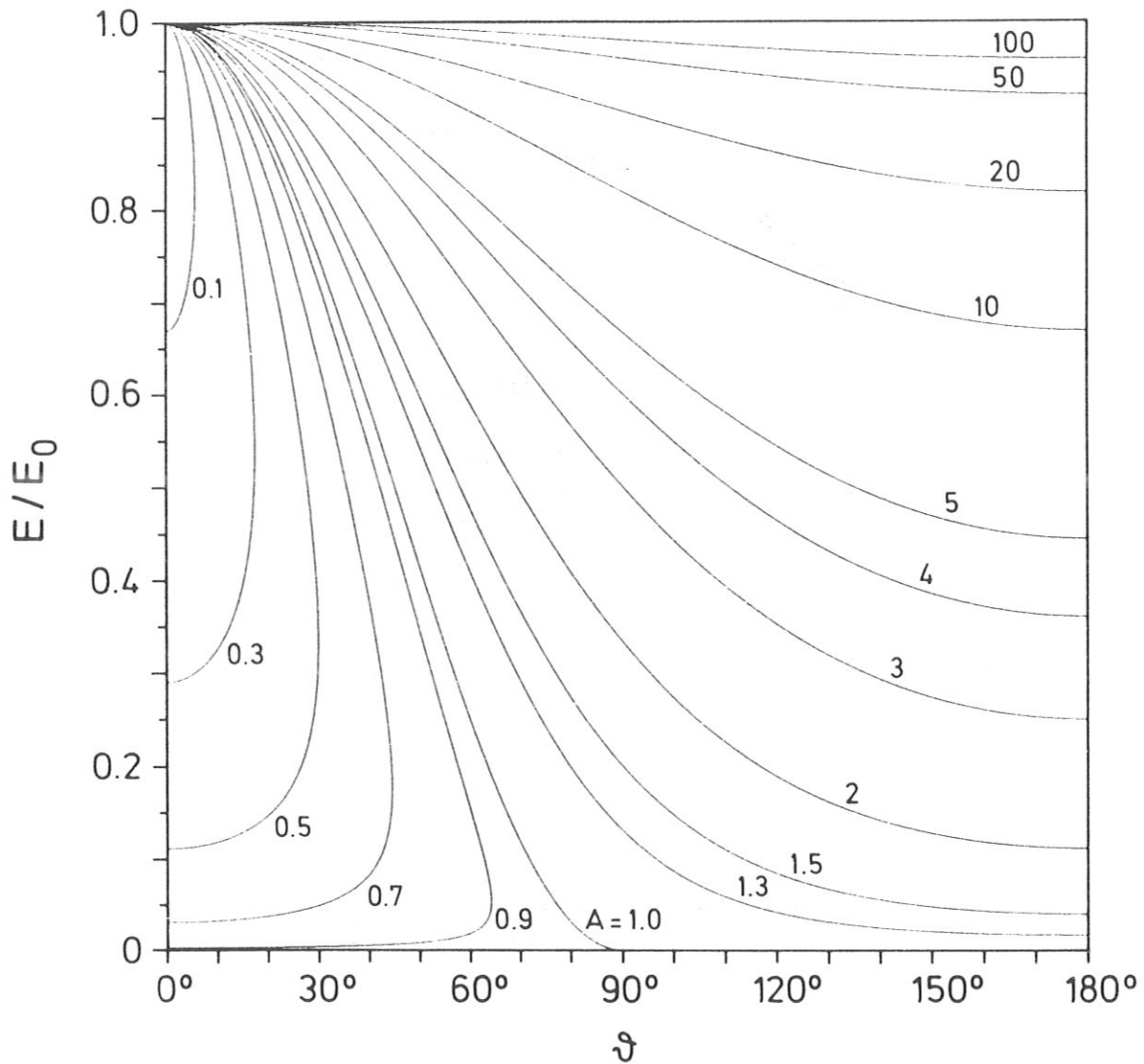


Abb. 9 Abhängigkeit der Energielage E_1/E_0 der elastisch rückgestreuten Ionen vom Streuwinkel ϑ für verschiedene Massenverhältnisse $A = M_2/M_1$ [122]

gezeigte Spektrum gibt die Rückstreupeaks von Ne^+ -Ionen an einer einkristallinen Nickeloberfläche unter einer anderen Streugeometrie wieder. Hier ist kein "Zerstäubungspeak" sichtbar. Neben dem Einfachstreusignal für Nickel (die exakte Lage nach Gleichung 14 ist mit einem senkrechten Strich gekennzeichnet) zeigt sich aber noch ein weiterer Peak bei höherer Energie, dessen Ursache Ne^+ -Ionen sind, die an zwei Ni-Atomen gestreut wurden (Doppelstreuung). Der Anteil der Mehrfachstreuung in einem LEIS-Spektrum nimmt mit steigender Masse der Son-

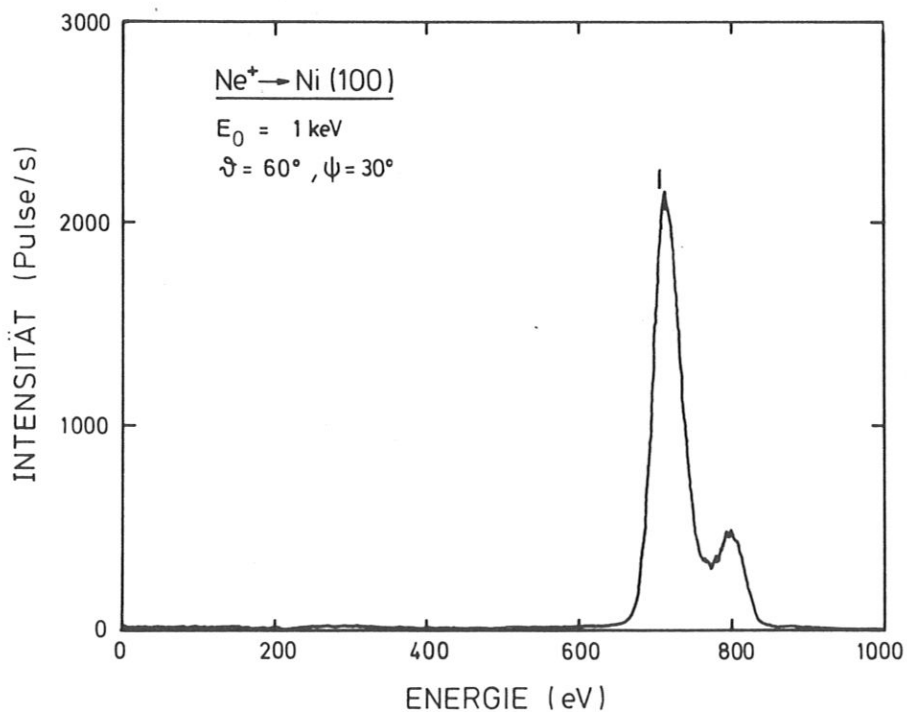
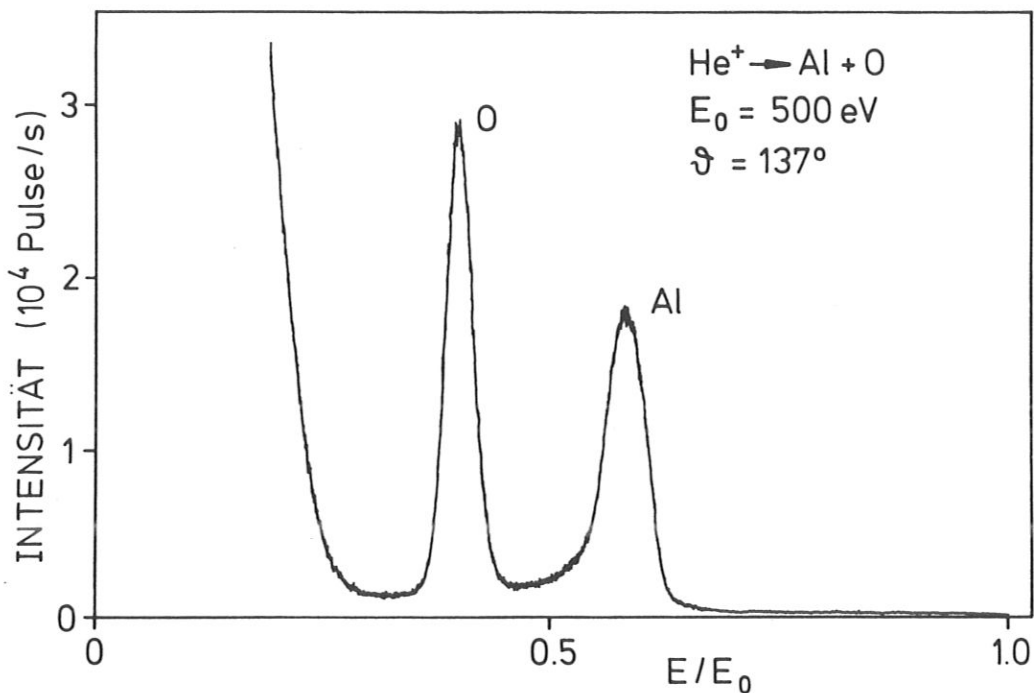


Abb. 10 *Energiespektren rückgestreuter Ionen von verschiedenen Proben bei unterschiedlicher Streugeometrie:*

oben: He⁺ gestreut an einem oberflächlich oxidierten, polykristallinen Aluminiumblech mit 500 eV Primärenergie und einem Streuwinkel ϑ von 137°

unten: Ne⁺ gestreut an einem Nickel-Einkristall bei 1 keV Primärenergie und ϑ = 60°, Einfach- und Mehrfachstreupeak [122]

denionen ebenso wie mit abnehmendem Streuwinkel zu. Arbeitet man mit leichten Ionen wie He^+ und relativ großen Streuwinkeln, so sind auf glatten Oberflächen die Beiträge von Mehrfachstreuungen zum ISS-Spektrum vernachlässigbar.

3.2. STREUINTENSITÄT UND OBERFLÄCHENEMPFINDLICHKEIT

Neben der zuvor diskutierten Peaklage ist die Peakhöhe, d.h. die energie- und winkelaufgelöste Streuintensität I_i , die wichtigste Information, die aus einem Ionenstreuungsspektrum ermittelt wird. In diese Zählrate gehen streuphysikalische Größen und apparaturbedingte Proportionalitätskonstanten ein. Die erste Gruppe wird aus der Oberflächendichte N_i des Elements i , dessen differentiellem Streuquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_i = f(E_0, M_1, M_i, \vartheta)$, in den maßgeblich das Streupotential eingeht und einer Wahrscheinlichkeit P_i , daß das gestreute Ion den Stoß ionisiert überlebt, gebildet. Der differentielle Wirkungsquerschnitt und die Ionenentkommwahrscheinlichkeit P_i werden in den nächsten Abschnitten genauer beschrieben. Als apparative Größen bestimmen der primäre Ionenstrom I_0 , der Detektorraumwinkel $\Delta\Omega$ und das Produkt $T * F$ die gemessene Intensität:

$$I_i = I_0 * T * F * \Delta\Omega * \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i * N_i * P_i . \quad (15)$$

Die Apparatekonstante $F(\psi, \vartheta)$ gibt für ein homogenes Strahlprofil das Verhältnis zwischen der auf die Probe treffenden Primärintensität des Ionenstroms und dem vom Analysator erfaßten Anteil der rückgestreuten Intensität wieder. Da das genaue Strahlprofil normalerweise nicht bekannt ist, kann auch für F kein exakter Wert angegeben werden. Meistens kann man jedoch $F = 1$ setzen, da die Geometrie so gewählt wird, daß die vom Analysator erfaßte Fläche größer als der Strahlfleck ist [123, 124].

In die Konstante $T(E_1)$ gehen die Nachweisempfindlichkeit des Detektors und die Transmission des Energieanalysators ein, welche durch das Energiefenster ΔE um E_1 charakterisiert ist. Der Quotient $\Delta E/E$ ist für elektrostatische Analysatoren konstant und somit die Energiebreite ΔE der Durchgangsenergie E_1 aus Gleichung 14 proportional. Die experimentell gefundene Zählrate $N(E)$ des Spektrums ergibt sich aus der Faltung der Spektrometerfunktion mit der Breite ΔE mit der Energieverteilung $S(E)$ des Ionenstrahls nach der Streuung. Unter der Voraussetzung, daß die Breite der physikalischen Energieverteilung dE proportional

zu E_0 (bzw. E_1) ist, ergibt sich Proportionalität zwischen der maximalen Zählrate im Spektrum und der Streuintensität für den Einfachstoß, da sowohl das Spektrometerfenster als auch die Breite der Intensitätsverteilung $S(E)$ gleichermaßen mit der Energie ansteigen und damit deren Verhältnis immer konstant bleibt [123, 124].

3.2.1. WIRKUNGSQUERSCHNITT

Der differentielle Wirkungs- oder Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ (Einheit: cm^2/sr oder $\text{\AA}^2/sr$) ist eine grundlegende Größe, die die Empfindlichkeit von ISS stark bestimmt, wie aus Gleichung 15 hervorgeht. Er hängt von der Primärenergie, dem Streuwinkel und den Kernladungszahlen und Massen der Stoßpartner ab. Zu seiner Berechnung wird der Stoß von zwei Teilchen im Laborsystem (LS) auf die klassische Streuung eines Teilchens an einem Zentralfeld $V(r)$ im Schwerpunktsystem (SS) zurückgeführt. Der Streuwinkel im LS wird mit ϑ , der im SS mit Θ bezeichnet.

Der Streuquerschnitt ist eine ringförmige Fläche, zwischen den Stoßparametern p und $p + dp$, die definiert ist als [116, 125]

$$d\sigma(\Theta) = 2\pi p dp . \quad (16)$$

Die auf diese Fläche treffenden Ionen werden in einen Kegel zwischen den Winkeln Θ und $\Theta + d\Theta$ in der Streuebene zurückgestreut, das entspricht bei Rotationssymmetrie um die Strahlachse der einfallenden Ionen einem Raumwinkel von

$$d\Omega = 2\pi \sin\Theta d\Theta . \quad (17)$$

Daraus ergibt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt mit

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\Theta} = \frac{p}{\sin\Theta} * \left|\frac{dp}{d\Theta}\right| . \quad (18)$$

Die Absolutstriche stehen, da der Wirkungsquerschnitt definitionsgemäß positiv sein muß, $dp/d\Theta$ im allgemeinen aber negativ ist; größere Stoßparameter geben Streuung in kleinere Winkel. Zur Berechnung des differentiellen Streuquerschnitts braucht man den Zusammenhang zwischen Stoßparameter p und Streuwinkel Θ , der durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$\Theta = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{p dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{p^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E_R}}} . \quad (19)$$

In diesem Streuintegral ist r der Abstand zwischen Sondenion und Probenatom mit r_0 für den Wert bei dichtester Annäherung, $V(r)$ ist das Wechselwirkungspotential und E_R die relative Energie:

$$E_R = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_0 . \quad (20)$$

Für r_0 gilt die Bedingung:

$$1 - \frac{p^2}{r_0^2} - \frac{V(r_0)}{E_R} = 0 . \quad (21)$$

Mit der Beziehung zwischen dem Streuwinkel Θ im SS und dem entsprechenden Winkel ϑ im LS

$$\tan\vartheta = \frac{M_2 \sin\Theta}{M_1 + M_2 \cos\Theta} \quad (22)$$

kann man die Ergebnisse wieder ins Laborsystem übertragen [116]. Zur Lösung des Streuintegrals muß noch das Wechselwirkungspotential $V(r)$ angegeben werden. Das Streuintegral (Gl. 19) ist analytisch nur für wenige Fälle, z.B. Potenzpotentiale (Coulombpotential) lösbar. In dem für ISS wesentlichen Energiebereich ist bei der Annäherung des Projektils an den Oberflächenatomkern die Abschirmung der Kernladung durch die Elektronenhüllen von Bedeutung, so daß die Wechselwirkung durch ein sogenanntes abgeschirmtes Coulombpotential der Form

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (23)$$

zu beschreiben ist; ein anziehender Term ist bei Energien von mehr als ungefähr 100 eV vernachlässigbar. Zu seiner Berechnung ist man auf Näherungen angewiesen, für die man in der Literatur eine Vielzahl analytischer Potentialangaben findet [116, 126–131]. Z_1 und Z_2 sind die Kernladungszahlen für Sondenion und Probenatom, $\Phi(r/a)$ ist die Abschirmfunktion und a die Abschirmlänge. Letztere kann nach Firsov [126] für zwei verschiedene Elemente in Å berechnet werden:

$$a_F = 0,468 \left(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2} \right)^{-2/3} . \quad (24)$$

Die am häufigsten verwendete Abschirmfunktion in ISS ist das Thomas-Fermi-Molière-Potential (TFM), das realistische Werte für Stoßparameter unter 1 Å ergibt:

$$\Phi_{TFM}\left(\frac{r}{a}\right) = \Phi_{TFM}(x) = 0,35 e^{-0,3x} + 0,55 e^{-1,2x} + 0,10 e^{-6,0x} . \quad (25)$$

Dieser Gleichung liegt das Thomas-Fermi-Modell zugrunde, in dem die Atome als positive Kerne mit umgebendem Elektronengas beschrieben werden. Molière [127] berechnete daraus durch Interpolation verschiedener Ansätze Gleichung 25.

Abbildung 11 zeigt Werte für den Abstand der dichtesten Annäherung r_0 des Projektils an das Oberflächenatom, den Stoßparameter p und den differentiellen Streuquerschnitt als Funktion der Primärenergie für Helium-Streuung an Molybdän bei einem Streuwinkel von 137° (CMA). Die Berechnungen wurden mit dem TFM-Potential durchgeführt. Bild 11 veranschaulicht, daß in diesem Fall auch für 100 eV Primärenergie der Stoßparameter noch deutlich kleiner ist als 1 Å, was die Verwendung des TFM-Potentials rechtfertigt.

In Abbildung 12 ist die Abhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnitts vom Probenatom für drei verschiedene Primärenergien ebenfalls mit He^+ als Sondenion und einem Streuwinkel von 137° wiedergegeben. Die Kurven zeigen einen Anstieg von $d\sigma/d\Omega$ mit der Kernladungszahl der Probenatome entsprechend dem Einfluß von Gleichung 23.

3.2.2. NEUTRALISATION

Nach Gleichung 15 geht die Ionenentkommwahrscheinlichkeit P_i in die Streuintensität ein. Die in Abbildung 12 gezeigten berechneten Werte des Wirkungsquerschnitts geben das Verhalten der Ionenausbeute ohne Neutralisation wieder. In Bild 13 dagegen sind die an reinen Elementoberflächen gemessenen und auf den Probenstrom normierten Streuintensitäten für sonst gleiche Bedingungen aufgetragen. Diese Ionenausbeuten enthalten also das Ergebnis aus Streuung und Neutralisation und zeigen den gleichen allgemeinen Anstieg mit zunehmender Ordnungszahl der Probenatome wie die Kurven für den differentiellen Streuquerschnitt. Die zum Teil großen Abweichungen für einzelne Elemente beruhen also auf dem Einfluß der Neutralisation.

Für Edelgasionen im für ISS typischen Energiebereich ist die Wahrscheinlichkeit der Neutralisation an der Probenoberfläche sehr groß. Nur etwa 1% – 10% entgehen dem Stoß als Ionen. Je nach den experimentellen Bedingungen wie Teilchengeschwindigkeit, Streugeometrie, elektronische Eigenschaften der Stoßpartner, findet man in der Literatur auch Angaben von nur 0,1% [132, 133]. Nach Mehrfachstößen und Streuung an der zweiten oder tieferen Lagen wird durch die

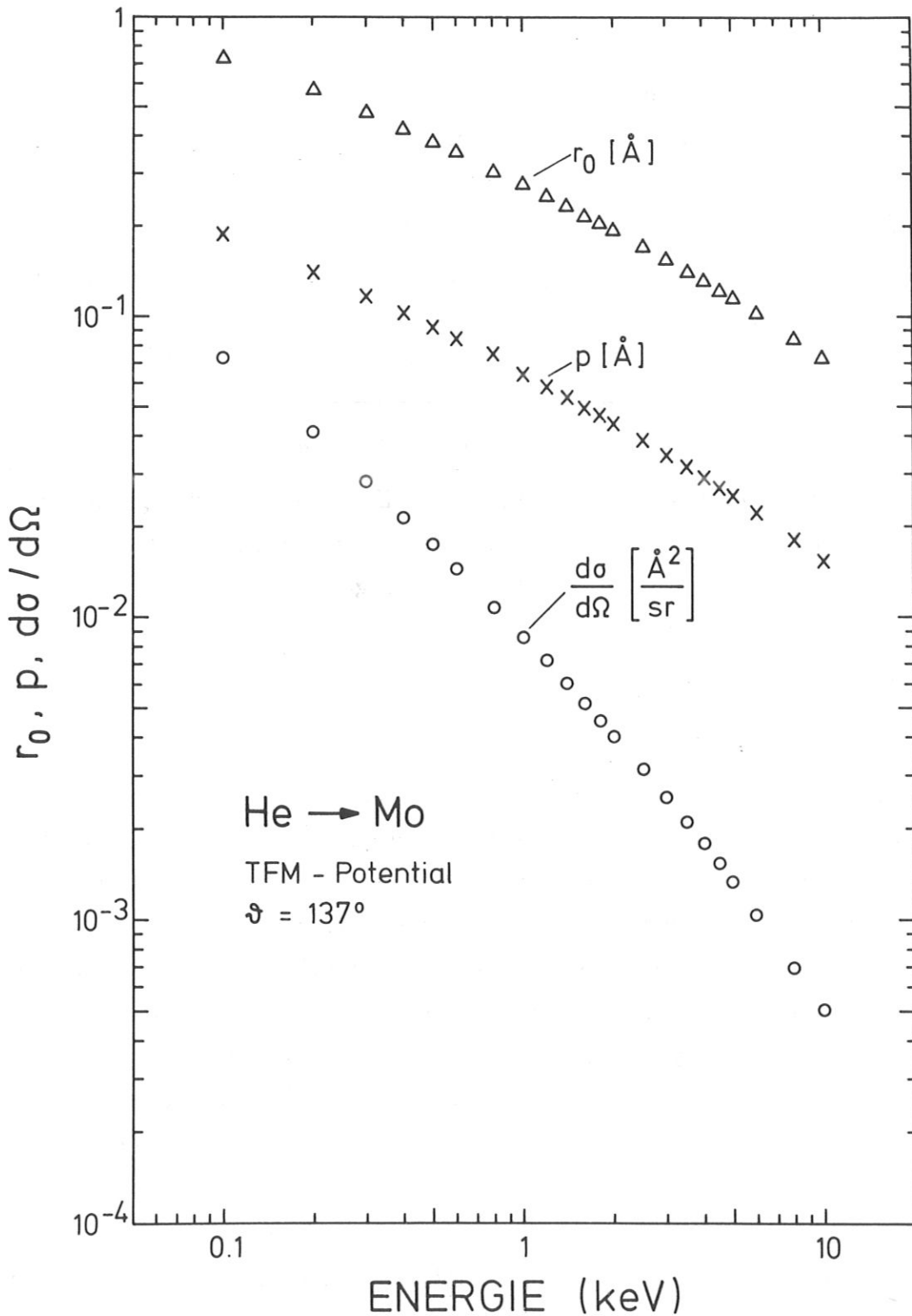


Abb. 11 Mit dem TFM-Potential berechnete Werte bei 137° Streuwinkel von He^+ auf Molybdän für den geringsten Abstand r_0 , den Stoßparameter p und den differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ in Abhängigkeit der Primärenergie [117]

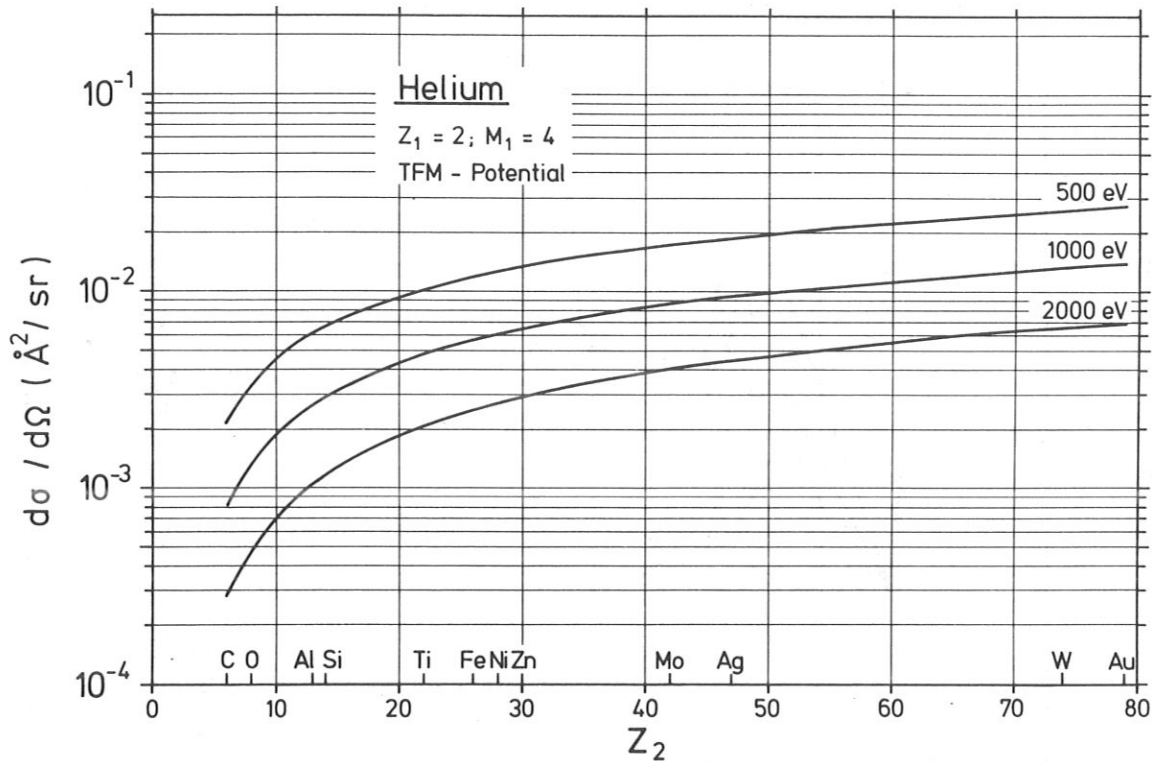


Abb. 12 *Differentieller Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ als Funktion der Kernladungszahl der Probenatome Z_2 berechnet mit dem TFM-Potential für Helium-Streuung bei $\vartheta = 137^\circ$ und drei verschiedenen Primärenergien [117]*

längere Wechselwirkung mit Elektronen des Festkörpers die Wahrscheinlichkeit, rückgestreute Ionen nachweisen zu können, verschwindend klein. Dieser Effekt macht einen Vorteil, gleichzeitig aber auch einen Nachteil der Ionenstreuung aus. Da bei Primärenergien von unter einem keV keine Ionen nach Streuung an tieferen Lagen mehr detektiert werden können, stammt die gesamte Information im Spektrum aus der obersten Monolage der Probe, ist also absolut oberflächenspezifisch und liefert durch Bevorzugung der Trajektorien der Einfachstreuung klare, interpretierbare Spektren. Andererseits machen die Neutralisationseffekte, da die Werte für P allgemein nicht bekannt und bisher auch nicht berechenbar sind, eine absolute Quantifizierung von ISS für viele Oberflächen sehr schwer bis unmöglich. Für Legierungen hat sich die Eichung über Standards als Möglichkeit zur Quantifizierung erwiesen [134, 135]. Da dieses Verfahren für die meisten anderen Materialien nicht praktikabel ist, argumentiert man mit relativen Werten.

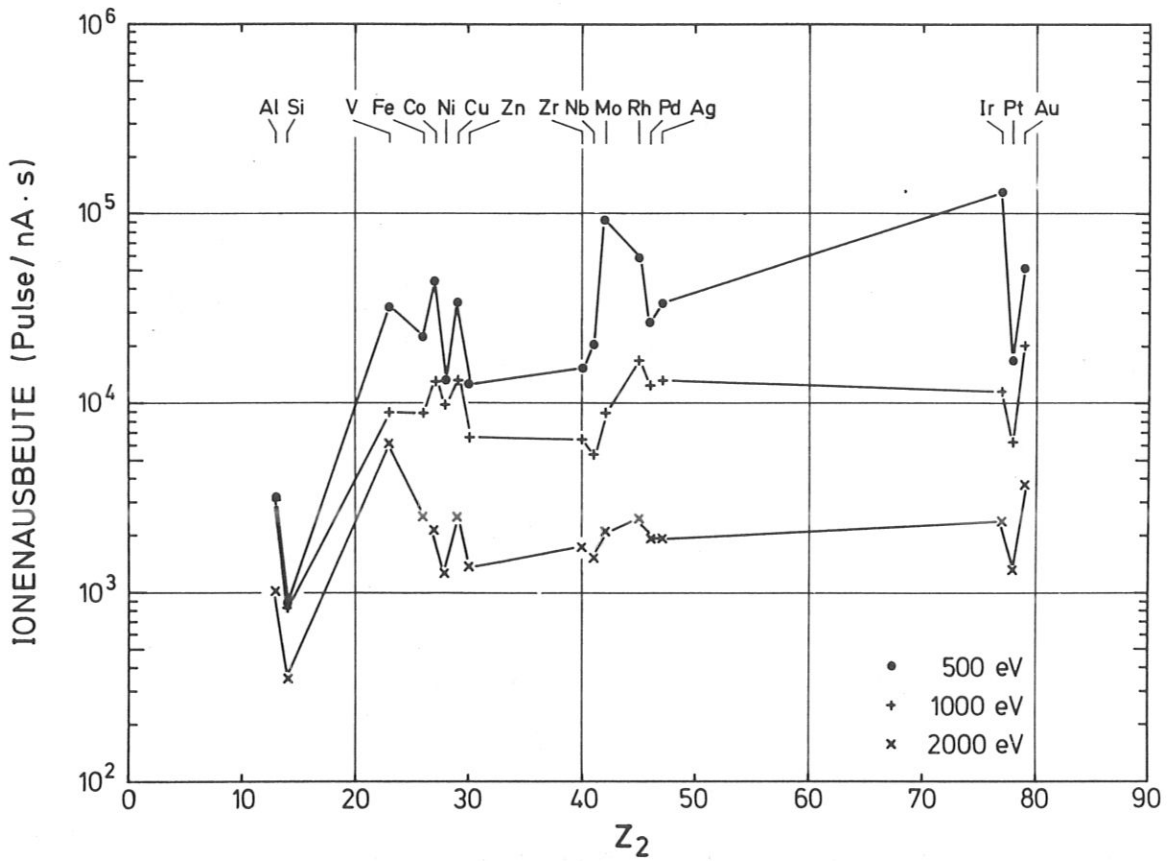


Abb. 13 Gemessene Ionenausbeuten als Funktion der Kernladungszahlen der Probenatome Z_2 für He^+ -Ionen mit drei unterschiedlichen Primärenergien und einem Streuwinkel von 137° (CMA) [117]

Ein Vergleich der Ionisierungsenergien E_i der Edelgasatome (24,4 eV für He, 21,6 eV für Ne und 15,5 eV für Ar) mit der Austrittsarbeit Φ für einen Festkörper, die für Metalle typischerweise bei 5 eV liegt, macht die leichte Neutralisierbarkeit der Edelgasionen einsichtig. Das tiefe unbesetzte Grundzustandsniveau im Edelgasion stellt einen energetisch günstigeren Zustand für Elektronen aus dem Leitungsband des Metalls dar, so daß es bei atomarer Annäherung von Ion und Metalloberfläche zum Ladungsaustausch kommt.

Anders ist dagegen die Situation für Alkaliionen. Streut man diese an Metalloberflächen, so haben sie viel höhere Überlebenswahrscheinlichkeiten, zwischen etwas über 60% für Li^+ bis fast 100% für K^+ [136]. Auch hier zeigt sich wieder der Zusammenhang mit den Ionisationsenergien, die für Alkali-elemente deutlich niedriger sind als für Edelgase: 5,4 eV für Li, 5,1 eV für Na und 4,3 eV für K. Sie

liegen damit im Energiebereich der Austrittsarbeit für Metallelektronen. Damit eröffnen sich andere Kanäle des Ladungsaustausches, die auch zur Reionisation führen können.

Dadurch ist für die Ionenstreuung mit Alkaliionen nicht mehr die gleiche oberflächenspezifische Information gesichert wie für die Edelgasstreuung, zugleich bietet sich mit ersterer aber auch eine bessere Möglichkeit zur Quantifizierung von ISS [137–139]. Ähnliches gilt für den Nachweis der Neutralteilchen mit einer Flugzeitmethode [140–142].

Für ein Projektil in der Nähe einer Metalloberfläche lassen sich vier verschiedene, prinzipiell mögliche Mechanismen des Ladungsaustausches unterscheiden, wie in Abbildung 14 dargestellt. Dabei handelt es sich um Augerneutralisation (AN), Resonanzneutralisation (RN) bzw. den umgekehrten Prozeß der Resonanzionisation (RI) und um quasi-resonante Neutralisation (qRN).

Augerneutralisation ist ein Zwei-Elektronen-Prozeß und kann nur stattfinden, wenn die effektive Ionisierungsenergie E_i' , die beim Übergang eines Leitungsbandelektrons in den Grundzustand des Sondenions freigesetzt wird, größer als die Austrittsarbeit Φ der Oberfläche ist, so daß damit ein weiteres Metallelektron den Festkörper verlassen kann. Bezogen auf die Ionisierungsenergie E_i bedeutet das, diese muß größer als 2Φ sein.

Bei der Resonanzneutralisation bzw. -ionisation tunneln Elektronen zwischen Leitungsband und Ionenniveau gleicher Energie unterhalb der Fermikante, für Alkaliionen kann dies der Grundzustand sein, für Edelgasionen sind das meist angeregte Energieniveaus.

Quasiresonante Neutralisation bezeichnet einen Übergang lokalisierter Metallelektronen in den Grundzustand des Projektils. Dies ist nur möglich bei geringen Energieunterschieden zwischen beiden Niveaus und damit nur für wenige Ion-Festkörper-Kombinationen. Durch die starke Lokalisierung des Elektronenübergangs oszilliert die Ionenausbeute in Abhängigkeit von der Ionenenergie, wie z.B. für Heliumionen auf Blei [144, 145].

Aus dieser Beschreibung der Neutralisationsmechanismen und den zuvor gegebenen Werten für Ionisierungsenergien und Austrittsarbeit wird deutlich, daß bei der Annäherung von Alkaliionen an Metalloberflächen nur Resonanzübergänge

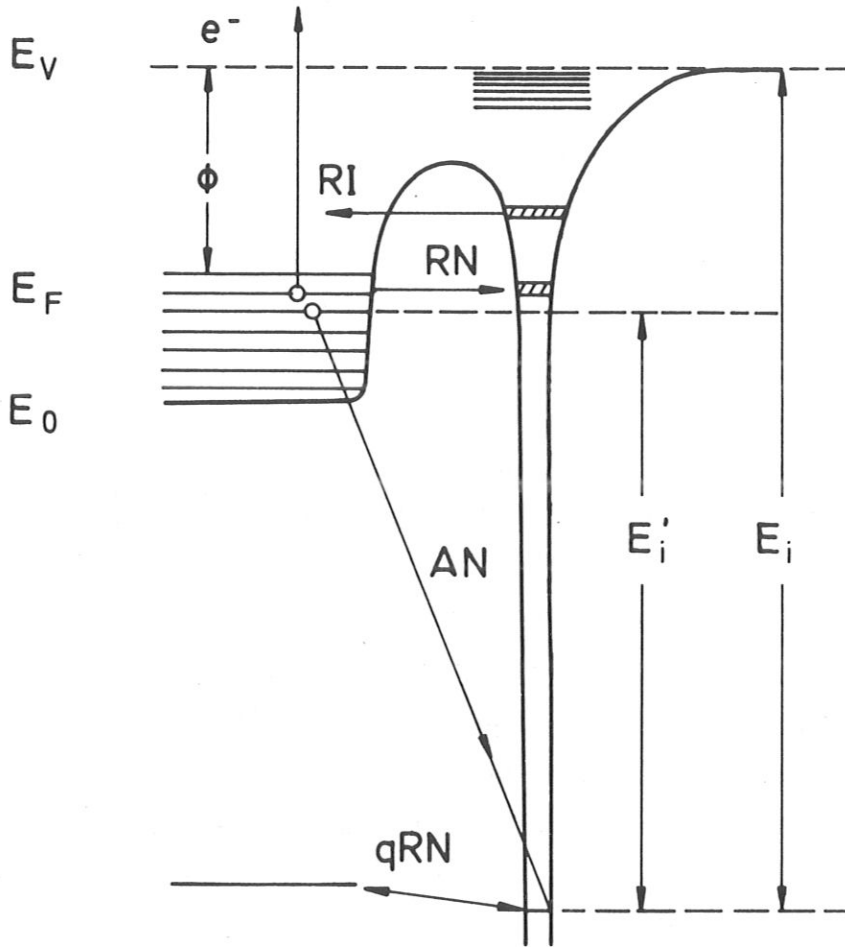


Abb. 14 Mechanismen des Ladungsaustausches zwischen einem Edelgasteilchen und einer Metalloberfläche [143]

AN: Augerneutralisation mit Emission eines zweiten Elektrons

RN, RI: Resonanzneutralisation bzw. -ionisation durch angeregte Zustände oberhalb und unterhalb der Fermikante

qRN: quairesonante Neutralisation mit dem Rumpfniveau eines Oberflächenatoms

Φ : Austrittsarbeit des Metalls

E_i : Ionisierungsenergie des Edelgasteilchens

E_i' : effektive Ionisierungsenergie

E_V : Vakuumenergie

E_F : Fermienergie

E_0 : niedrigster Energiezustand des Leitungsbands

in Frage kommen, da die zu besetzenden Ionenzustände in der Nähe der Fermikante liegen. Für Edelgasionen ist Resonanzneutralisation höchstens in angelegte Energieniveaus möglich. Hier ist der häufigste Neutralisationsprozeß der Augerübergang.

Diese Neutralisationsmechanismen gelten für reine Metalle. Bei Verbindungen sind diese Zusammenhänge komplexer und nur wenig erforscht. Hier resultiert für jedes Element in jeder Verbindung eine eigene Neutralisationswahrscheinlichkeit. Diese kann für die Elemente einer Verbindung wie z.B. bei Metalloxiden sehr unterschiedlich sein.

3.2.3. SCHATTENKEGEL

Wie schon erwähnt, ist neben der hohen Neutralisationswahrscheinlichkeit die Abschattung tieferer Lagen für die Oberflächenempfindlichkeit von ISS verantwortlich. So erhält man im Spektrum bei Streuung mit Edelgasionen an einer reinen Festkörperoberfläche nur Signale von deren oberster Lage und bei genügend hoher Bedeckung mit einem Adsorbat nur noch von diesem stammende Peaks. Auf diese Weise konnte mit ISS eindeutig gezeigt werden, daß z.B. auf einer Ni(110)-Oberfläche CO molekular und aufrecht stehend, mit dem Kohlenstoffatom an das Metall gebunden, adsorbiert [146]. Durch diese Adsorbatorientierung erhält man nur Signale vom Sauerstoff, der darunter liegende Kohlenstoff und das Metall werden abgeschattet. Nach Einführung eines Abschattungsfaktors α in Gleichung 15, der bei gegebener Streugeometrie die Zahl der durch ein Adsorbateilchen abgeschatteten Substratome an- und so die Adsorptionsgeometrie wiedergibt, gilt für die verringerte Streuintensität vom Substrats S bei Abschattung durch das Adsorbat A:

$$I_S = I_0 * T * F * (N_S - \alpha N_A) * \Delta\Omega * \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_S * P_S . \quad (26)$$

Die Zuordnung der phänomenologischen Größe α aus der experimentellen Abhängigkeit ($I_S(\varphi)$) zu Modellen mit bestimmter Adsorbatorientierung und Bindungsplätzen wird durch das Konzept des Schattenkegels erleichtert. Als Schattenkegel wird ein etwa paraboloider, rotationssymmetrischer Raum hinter dem streuenden Oberflächenatom bezeichnet, der im Laborsystem trajektorienfrei bleibt. Der Scheitelpunkt dieses kegelförmigen Gebildes liegt kurz vor dem streuenden

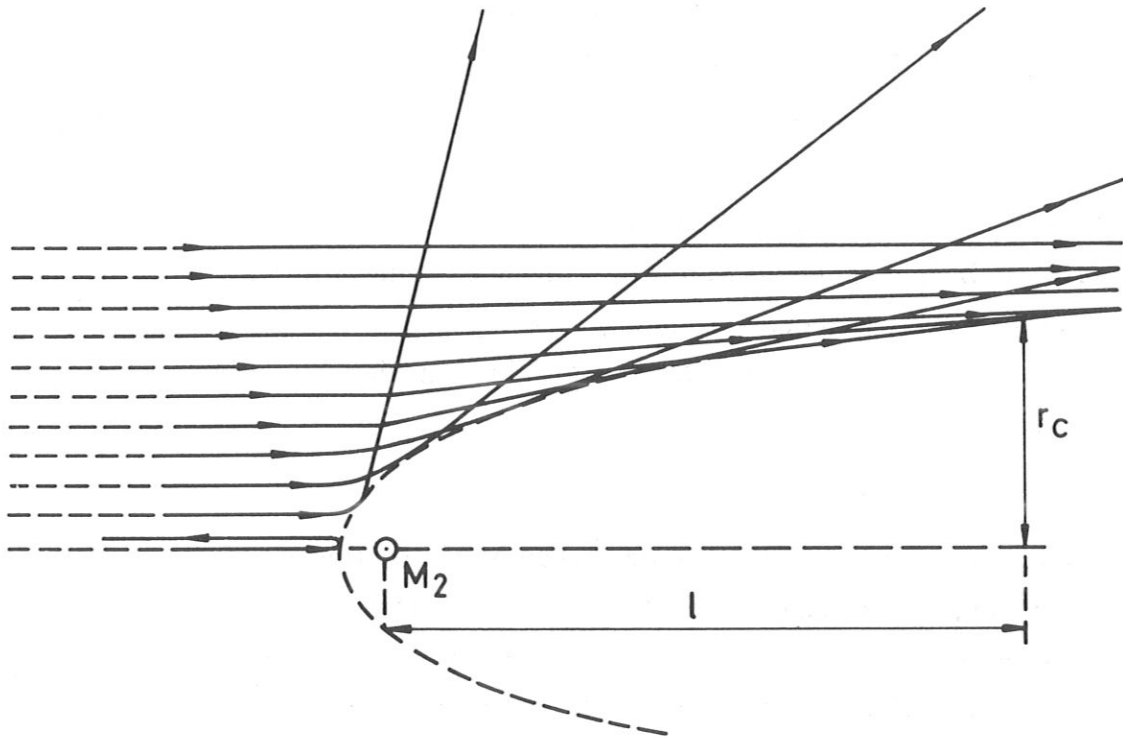


Abb. 15 Skizze eines Schattenkegels mit dem Radius r_c im Abstand l hinter dem streuenden Atom der Masse M_2 [121]

Atom und seine Achse verläuft in der Richtung des einfallenden Ionenstrahls durch das Zentrum des abschattenden Atoms, wie in Abbildung 15 zu sehen. Größe und Gestalt des Kegels werden von der Wechselwirkung der Stoßpartner bestimmt. Es gehen damit das Wechselwirkungspotential, ihre Massen und die Relativbewegung ein.

Die durch Abschattung das Innere des Schattenkegels nicht erreichenden Ionen werden an dessen äußeren Rand fokussiert und führen dort zu einem erhöhten Ionenfluß. Dieser fällt weiter außerhalb des Potentialbereichs wieder zu dem Wert des Einfallflusses ab. Damit hängt die Rückstreuintensität von einem zweiten Oberflächenatom stark von dessen Position relativ zum ersten ab. Das zweite Atom kann innerhalb, auf der Kante oder außerhalb des Schattenkegels des ersten liegen und so keine, maximale oder durchschnittliche Intensität hervorrufen, wie es Abbildung 16 zeigt. Beeinflusst werden kann dies durch den Einfallswinkel des Ionenstrahls Ψ , den Abstand der Oberflächenatome d und durch Auslenkung dieser durch thermische Schwingungen, wie von Engelmann et al. untersucht [124, 147,

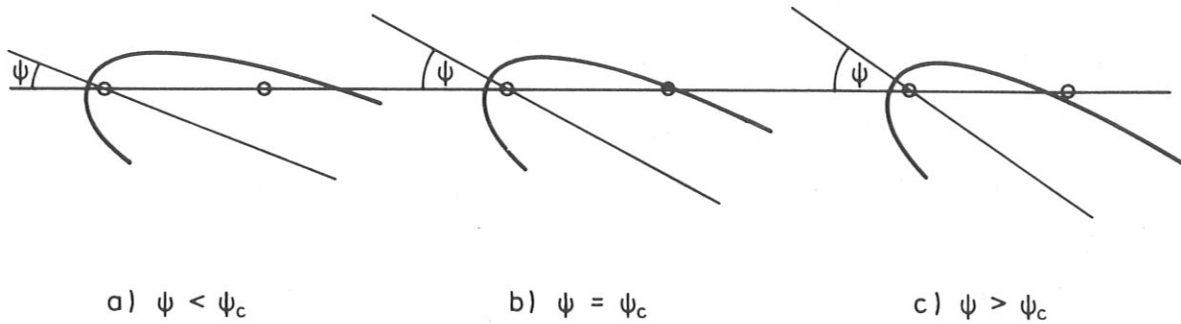


Abb. 16 *Einfluß des Einfallswinkels Ψ auf die Lage des Schattenkegels und die Wahrscheinlichkeit der Streuung an einem Nachbaratom [122]*

148].

Durch Veränderungen des Einfallswinkels kann man den kritischen Winkel Ψ_c bestimmen, bei dem an der idealen Oberfläche jedes Atom gerade im Schattenkegel des nächsten Nachbarn verschwindet und damit die Signalintensität auf Null abfällt. Bei Kenntnis der Geometrie des Schattenkegels (sie kann an bekannten Oberflächen geeicht werden) kann der Abstand der Oberflächenatome bis auf 0,1 Å genau bestimmt werden [122, 149, 150]. Diese Untersuchungen werden meist mit ICISS (*impact collision ion scattering spectroscopy*) d.h. Ionenstreuung mit Streuwinkeln nahe der 180° Rückstreuung durchgeführt. Das vereinfacht die Bestimmung des Atomabstands aus den experimentellen Daten, da beim zentralen Stoß der Stoßparameter Null ist. In einem Zweiatommodell berechnete Oen [151] den Radius des Schattenkegels r_c in der Impulsnäherung zu

$$r_c = 2\sqrt{bl} f(\alpha) \quad (27)$$

$$\text{mit } b = Z_1 Z_2 \frac{e^2}{E}. \quad (28)$$

Dabei ist l die Entfernung vom Streuzentrum und $f(\alpha)$ ein Polynom eines dimensionslosen Parameters:

$$\alpha = 2 \frac{\sqrt{bl}}{a}. \quad (29)$$

Man erhält durch Anpassung der Rechnung an experimentelle Ergebnisse die beste Übereinstimmung, wenn man die Abschirmlänge $a = 0,8 a_F$ setzt [151].

Mit diesem Konzept kann man auch die Position von Adsorbaten bestimmen

und unter Verwendung von einfachen Strukturmodellen zwischen verschiedenen Möglichkeiten der Oberflächenrekonstruktion unterscheiden [152 – 154].

3.3. ZERSTÄUBUNG UND TIEFENPROFIL

Beim Beschuß eines Festkörpers mit Ionen erhält man nicht nur die rückgestreuten Teilchen, wie für ISS notwendig, sondern auch aus der Oberfläche herausgeschlagene Ionen und Neutralteilchen. Dieser Effekt der Zerstäubung ist schon etwa seit Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt [155] und, soweit er die Elemente betrifft, auch weitgehend verstanden [156]. Die Zerstäubung von mehrkomponentigen Systemen wird aber bis jetzt noch von keiner Theorie zufriedenstellend beschrieben. Das betrifft damit auch die präferentielle Zerstäubung, die bei Ionenbeschuß von Legierungen und Verbindungen auftreten kann [157].

3.3.1. BESCHREIBUNG DER ZERSTÄUBUNG

Zerstäubung ist ein Prozeß, den man immer dann beobachten kann, wenn energiereiche Teilchen irgendeiner Art mit einem Festkörper wechselwirken. Die hier beschriebenen Mechanismen gelten für Ionen, Atome und Neutronen. Zur Beschreibung von Zerstäubungseffekten wird die Zerstäubungsausbeute Y eingeführt, die die Anzahl der herausgeschlagenen Atome oder Ionen einer Festkörperoberfläche pro einkommenden Beschußteilchen angibt:

$$Y = \frac{\text{Anzahl der emittierten Teilchen}}{\text{Anzahl der Projektile}} \quad (30)$$

Diese Größe liegt zwischen Werten von 10^{-5} bis 10^3 . Im wesentlichen gehen die in der Nähe der Oberfläche deponierte Energie des Projektils und die Bindungsenergie der Oberflächenatome in die Zerstäubungsausbeute ein. Die Winkelabhängigkeit wird in Abbildung 17 veranschaulicht. Sie zeigt einen zum Teil drastischen Anstieg von Y beim Übergang von senkrechtem Einfall zu flachen Winkeln.

Wird eine Oberfläche mit Edelgasionen beschossen, so sind alle auftretenden Prozesse dem Gebiet der physikalischen Zerstäubung zuzuordnen. Chemische Zerstäubung kann dann auftreten, wenn reaktive Gasionen auf Festkörper geschossen werden, die Partner für chemische Umsetzungen darstellen können, z.B. Wasserstoffionen auf Graphit oder Karbide. Dabei auftretende Reaktionen können zur Bildung von Methan oder auch anderen Kohlenwasserstoffen führen und rufen

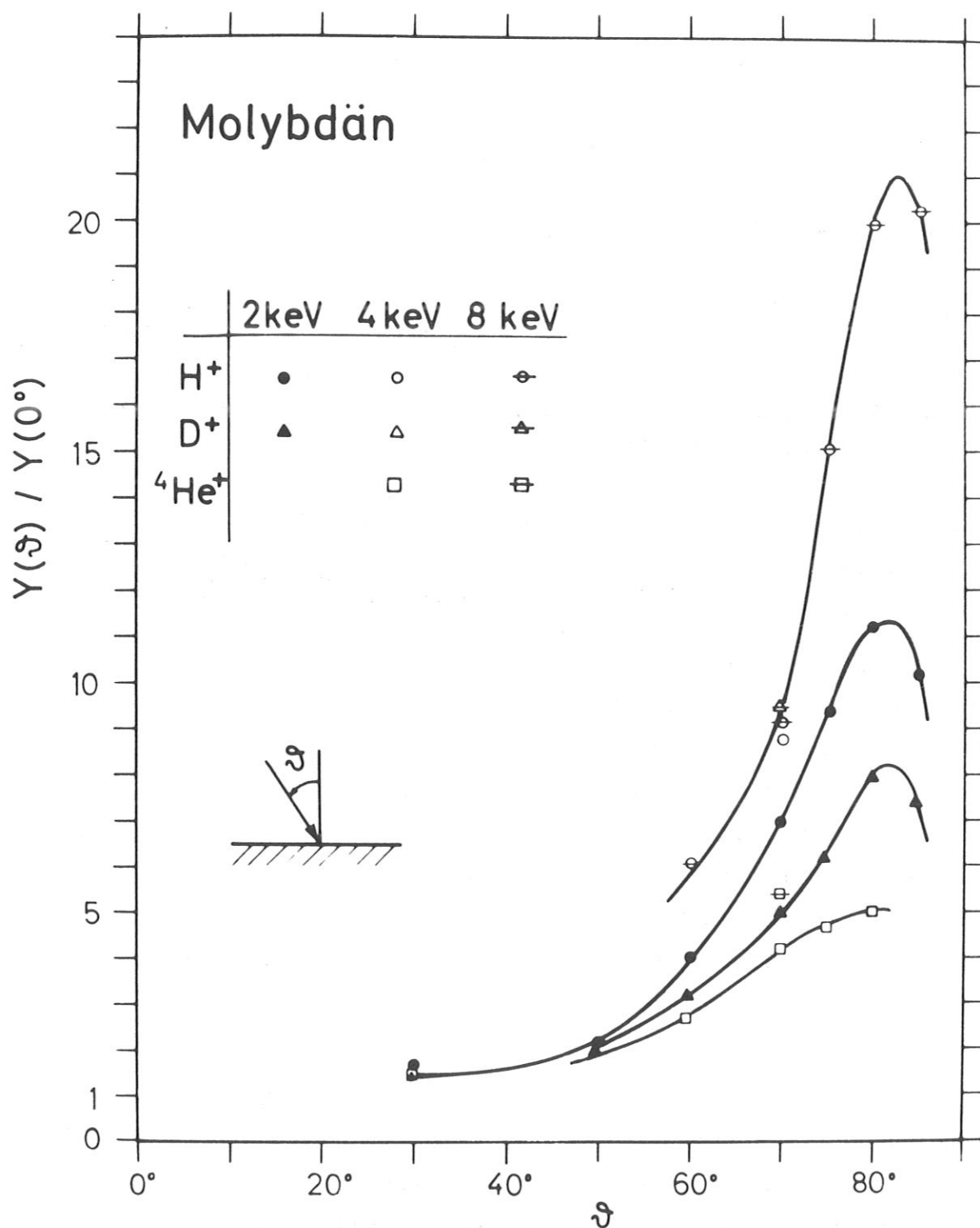


Abb. 17 Abhängigkeit der auf den Wert bei $\vartheta = 0^\circ$ normierten Zerstäubungsausbeute Y vom Einfallswinkel für eine Molybdänoberfläche und drei verschiedene Projektile mit unterschiedlichen Primärenergien [158]

nearen Stoßkaskaden. Hier wird auf die Rückstoßatome soviel Energie übertragen, daß diese wiederum Rückstoßatome zweiter und höherer Ordnung erzeugen können. Einige davon können die Oberfläche mit genügend Energie erreichen, um den Festkörper zu verlassen. Sehr schwere Ionen des oben genannten Energiebereichs erzeugen das Regime der Hochdichtekaskaden. Darin ist die Dichte der kinetisch angeregten Rückstoßatome so hoch, daß ganz überwiegend Stöße zwischen Stoßpartner stattfinden, die beide in Bewegung sind.

Der Bereich von etwa 100 eV bis 1 keV, für sehr leichte Ionen auch noch darüber, fällt unter das Einzelstoßregime. Unter diesen Bedingungen ist der Energieübertrag auf schwere Festkörperatome sehr klein, so daß nur noch vom eingeschossenen Ion selbst genügend Energie abgegeben werden kann, daß Probenatome die Oberfläche verlassen können. Dabei gibt es für jede Projektil-Material-Kombination eine bestimmte Schwellenenergie E_S , unterhalb derer keine Zerstäubung der Oberfläche mehr erfolgen kann. Diese Schwellenenergie wird berechnet unter der Annahme, daß das leichte Ion an einem tiefer sitzenden schweren Probenatom zentral reflektiert wird und dann "von unten" ein Oberflächenatom mit maximalem Energieübertrag aus dem Festkörper herausschlägt [161]. Für die Schwellenenergie gilt dann die Beziehung:

$$E_S = \frac{E_B}{\gamma(1-\gamma)}, \quad (31)$$

wobei E_B die Oberflächenbindungsenergie und γ der maximale Energieübertrag ist (vgl. Gl. 13).

Daraus ergibt sich, daß bei niedrigen Energien die Zerstäubungsausbeuten gegen Null gehen, wie aus Abbildung 19 für leichte Ionen auf Al_2O_3 (Saphir) ersichtlich [158, 162].

3.3.2. PRÄFERENTIELLE ZERSTÄUBUNG

Bei Ionenbeschuß von mehrkomponentigem Material kann man häufig eine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung während der Zerstäubung beobachten. Dieser Effekt kommt aufgrund der unterschiedlichen Abtragung der einzelnen Komponenten zustande und wird präferentielle Zerstäubung genannt. Zur genaueren Betrachtung muß man zwischen totaler und partieller Zerstäubungsausbeute, Y und Y_i , unterscheiden. Erstere gibt die mittlere An-

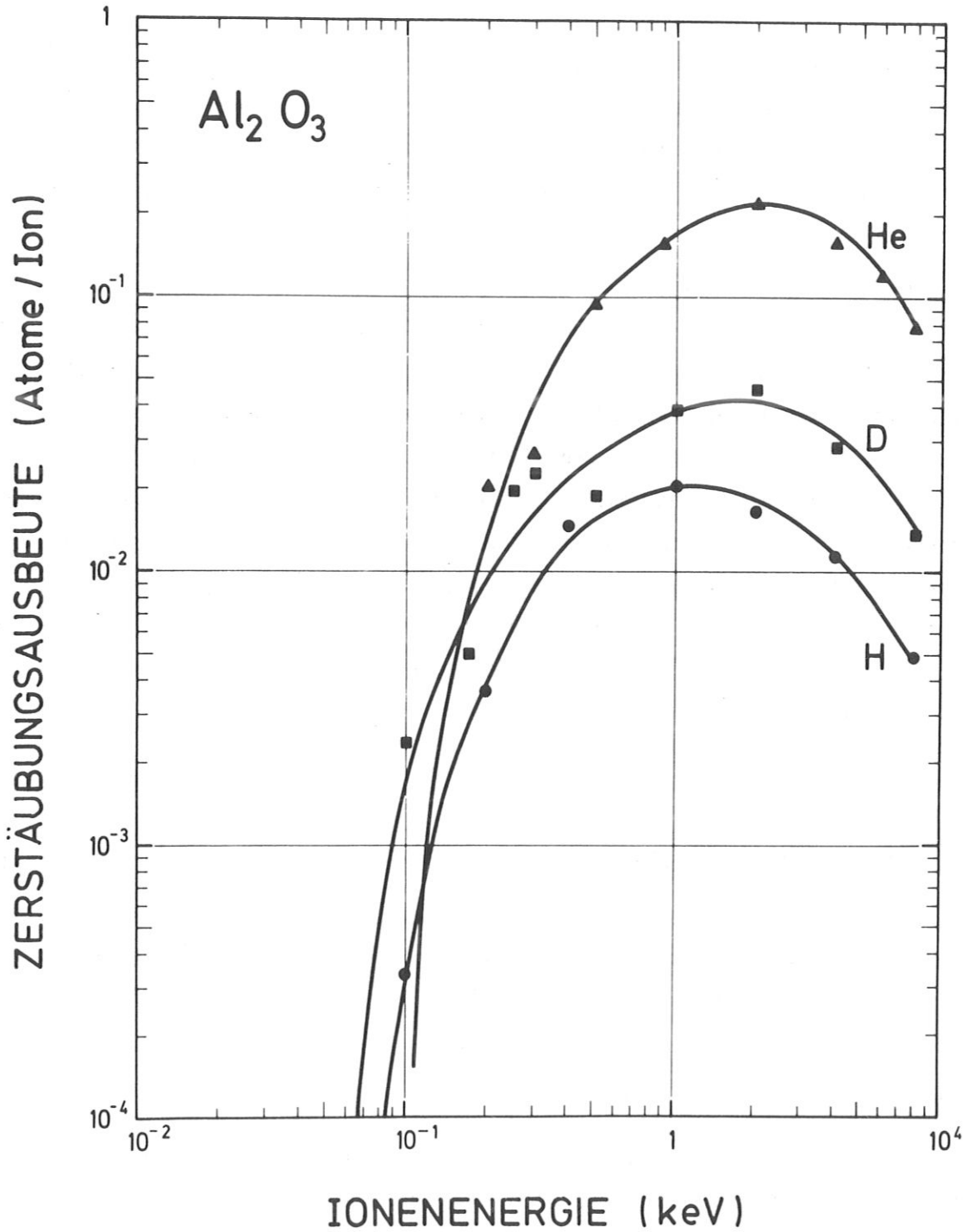


Abb. 19 Zerstäubungsausbeute Y von Al_2O_3 (Saphir) für drei verschiedene Projektile als Funktion der Primärenergie [158]

zahl aller herausgeschlagenen Probenatome oder -ionen pro Beschußteilchen j an, dagegen bezieht sich die partielle Zerstäubungsausbeute immer nur auf eine Komponente i .

$$Y = \frac{\text{Anzahl aller emittierten Teilchen } i}{\text{Anzahl der Projektile } j} = \frac{\sum n_i}{n_j} \quad (32)$$

$$Y_i = \frac{\text{Anzahl der emittierten Teilchen der Komponente } i}{\text{Anzahl der Projektile } j} = \frac{n_i}{n_j} \quad (33)$$

Danach ist also die totale Zerstäubungsausbeute Y die Summe aller partiellen Zerstäubungsausbeuten Y_i :

$$Y = \sum_i Y_i \quad (34)$$

Durch präferentielle Zerstäubung ändert sich während des Beschusses die Oberflächenszusammensetzung des Festkörpers, was wiederum Einfluß auf die partiellen Zerstäubungsausbeuten hat. Nach einiger Zeit wird ein stationärer Zustand erreicht, in dem bei Vernachlässigung von Diffusionsprozessen aus Gründen der Massenerhaltung das Verhältnis der partiellen Zerstäubungsausbeuten dem der Komponentenkonzentrationen im Volumen c_i^v entspricht. Für ein Zweikomponentensystem der Elemente A und B gibt das der folgende Ausdruck wieder:

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{c_A^v}{c_B^v} \quad (35)$$

Zur Beschreibung der präferentiellen Zerstäubung gibt es verschiedene Modelle [163–165]. Definitionsgemäß zeigt ein Unterschied zwischen der Zusammensetzung des Flusses der zerstäubten Teilchen und der der obersten Atomlage c_i^s präferentielle Zerstäubung an:

$$\frac{Y_A}{Y_B} \neq \frac{c_A^s}{c_B^s} \Rightarrow \frac{c_A^s}{c_B^s} \neq \frac{c_A^v}{c_B^v} \quad (36)$$

Daraus ergeben sich unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse an der Oberfläche und im Volumen.

Für die präferentielle Zerstäubung gibt es zwei prinzipielle Ursachen. Eine Möglichkeit, die meist bei Legierungen auftritt, beruht auf der unterschiedlichen Stärke der Oberflächenbindungsenergien der einzelnen Komponenten, die dazu führt, daß das schwächer gebundene Element leichter zerstäubt wird, d.h. das

stärker gebundene reichert sich an der Oberfläche an. Die andere Ursache zeigt sich bei Verbindungen mit großen Massenunterschieden, da aufgrund des massenabhängigen Energieübertrags γ (siehe Gl. 13) die leichtere Komponente meist schneller zerstäubt wird und sich somit die schwerere an der Oberfläche konzentriert, unabhängig von den Zerstäubungsausbeuten der reinen Elemente [166–168]. Bei den meisten Zerstäubungsvorgängen treten beide Effekte, oft auch konkurrierend, auf. Welcher am Ende den Prozeß dominiert, hängt im einzelnen von den Versuchsbedingungen, insbesondere von der Ion-Probe-Kombination ab. Es gilt jedoch die Regel, daß im allgemeinen bei Verbindungen mit großem Massenunterschied der Masseneffekt die Hauptursache ist, während bei geringen Massendifferenzen meist die verschiedenen Bindungsenergien den Ausschlag geben [169].

3.3.3. TIEFENPROFIL

Beim Ionenbeschuß von Festkörpern werden die Oberflächenteilchen abgetragen und man erhält eine neue Oberfläche. Zerstäubt man so Schicht für Schicht, dringt man immer tiefer in den Festkörper vor. Durch gleichzeitige Analyse jeder neuen Oberfläche, zum Beispiel mit ISS, erhält man ein Tiefenprofil. Eine solche, vormals tiefere Schicht, hat aber bis zu ihrer Entstehung als Oberfläche ihre Zusammensetzung bereits verändert durch Effekte wie präferentielle Zerstäubung, Ionenimplantation, Redeposition abgetragener Teilchen, Strukturveränderungen durch Strahlenschäden [46]. Außerdem sind auf der Oberfläche und im Festkörper ioneninduzierte Diffusion und Segregation möglich. Alle diese Vorgänge können dazu beitragen, daß man bei Tiefenprofilen nicht Information über die ursprünglich in einer tieferen Schicht vorhandene Elementzusammensetzung bekommt, sondern entsprechend veränderte Werte.

Für Oberflächen mit großer Rauigkeit sind beim Beschuß mit Helumionen niederer Energie bei Raumtemperatur sicherlich präferentielle Zerstäubung und Redeposition abgetragener Teilchen die Haupteffekte [45, 46]. Redeposition verursacht Mischung von alter und neuer Oberfläche, was zu einer Verbreiterung von Tiefenprofilen führen kann, d.h. es wird nicht sauber Schicht für Schicht abgetragen, sondern es findet eine gewisse Verschmierung statt [170]. Zu diesem Verschmierungseffekt trägt auch die vom Einfallswinkel abhängige

Zerstäubungsausbeute bei [44], was bei den in dieser Arbeit untersuchten rauhen Oberflächen eine Rolle spielen kann. Außerdem ist in diesem Zusammenhang auch der Kratereffekt von Bedeutung, der dann auftritt, wenn mit dem gleichen Durchmesser des Ionenstrahls analysiert wird, mit dem auch zerstäubt wurde. Da der Rand des Zerstäubungskraters durch das Profil des Ionenstrahls bedingt, keine senkrechten Flanken aufweist, wird bei einer derartigen Analyse über verschiedene Tiefen gemittelt.

3.4. ANWENDUNG VON ISS AUF REALKATALYSATOREN

Wie die zuvor gebrachten Literaturhinweise zeigen, wurde ISS bisher überwiegend bei Metallproben, meistens Einkristallen, verwendet oder doch zumindest bei Halbleitern oder dünnen Oxidfilmen, die noch eine ausreichende Leitfähigkeit besitzen. Eine erste Arbeit über Tiefenprofile mit ISS an Oxidpulvern, verschiedenen Spinellen, wurde 1975 von Shelef et al. veröffentlicht [27]. Darin wird auf einige der bei solchen Proben auftretenden Schwierigkeiten bei Analyse mit ISS hingewiesen. Man kann diese zu drei prinzipiellen Problemkreisen zusammenfassen: Aufladungen, Verunreinigungen, Rauigkeit. Mit diesen Schwierigkeiten befassen sich auch Artikel von Goff [171] und Baun [172].

Der erste Punkt, Aufladungen, ergibt sich durch die Verwendung von elektrisch isolierenden Proben. Durch den Beschuß mit positiven Ionen erhält diese eine positive Ladung. Dieser Effekt wird zusätzlich verstärkt durch Sekundärelektronenemission des Festkörpers, ebenfalls durch den Ionenbeschuß hervorgerufen. Da diese elektrische Ladung einen veränderten Potentialverlauf nahe der Probenoberfläche zur Folge hat, verschiebt sich die Energieverteilung der rückgestreuten Ionen drastisch. Der für auswertbare Spektren unumgängliche Ladungsausgleich muß bei oxidischen Pulvern, im Gegensatz zu leitenden Proben, durch von außen zugeführte Elektronen erfolgen. Dies kann mit Hilfe eines Heizfadens (Neutralisator) in der Nähe der Probe oder gezielter mit einer Elektronenkanone geschehen. Dennoch ist es in manchen Fällen schwierig, eine vollständige Kompensation der elektrischen Ladung auf der untersuchten Probe zu erreichen. So muß man bei isolierenden Proben eventuell Intensitätsverluste, Peakverbreiterungen und -verschiebungen bis zu einem gewissen Grad hinnehmen. Speziell die Peakverschiebungen sind teilweise schwer auszugleichen, so daß in sol-

chen Fällen die Zweierstoßformel (Gl. 14) zur Bestimmung der Peakmassen nicht mehr anwendbar ist. Damit wird die Massenzuordnung für unbekannte Peaks erheblich erschwert bis unmöglich. Für andere Analysemethoden, wie Augerelektronenspektroskopie (AES), gilt das gleiche Problem, so daß auch auf diese Weise keine Elementanalyse solcher Proben möglich ist. Peaks bekannter Massen können jedoch ohne Schwierigkeiten, z.B. während eines Tiefenprofils, verfolgt und ausgewertet werden.

Der nächste Aspekt, die Verunreinigungen, existiert für ISS generell auf jeder Probe, die aus der Atmosphäre ins Vakuum gelangt. Die Oberfläche ist normalerweise mit den in der Luft vorhandenen Gasen und mit Kohlenoxiden und Kohlenwasserstoffen bedeckt. Wasserstoff ist selbst bei He^+ -Streuung in den meisten Streugeometrien nicht sichtbar und auch der Kohlenstoffpeak ist häufig schlecht auflösbar. Beide verursachen aber eine Abschattung der darunterliegenden Elemente. Das ergibt zu Anfang stark verrauschte Spektren mit geringen Intensitäten der gesuchten Peaks. Durch Abtragung der Verunreinigungen während des Tiefenprofils (Zerstäubungsprozeß) erhält man dann einen Anstieg aller tatsächlich zum Probenmaterial gehörenden Peaks. Die meisten mit ISS untersuchten Oberflächen werden daher vor einer Analyse im Vakuum erst durch Zerstäuben und eventuell Heizen gereinigt. Vorheriges Zerstäuben kommt bei Realkatalysatoren nicht in Betracht, da das gerade die Oberfläche zerstören würde, über die man Informationen erhalten möchte. Dafür ist Heizen mit Sauerstoff oder Wasserstoff eine mögliche Reinigungsmethode. Bei erhöhter Temperatur sollten die Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff oxidiert und als Kohlenoxid und Wasser beseitigt werden können. Dabei ist die Gefahr einer Oxidation oder Reduktion der Probenoberfläche aber nicht ganz auszuschließen.

Dem dritten Problemkreis, der Oberflächenrauigkeit, ist der zweite Teil der Untersuchungen dieser Arbeit gewidmet. Die Resultate werden dort vorgestellt und diskutiert.

3.5. APPARATUR

Wie schon zuvor erwähnt, ist für ISS ein sehr gutes Vakuum notwendig, das eine nennenswerte Kontamination der Probenoberfläche durch das Restgas während der Meßdauer verhindert. Daher wird die Ionenstreuung in einer Kammer mit Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Das UHV-System der Apparatur DESPERADO, im Rezipienten vorhandene Diagnostiken und Probenbehandlungsmöglichkeiten sowie der Aufbau der für die Messungen verwandten Ionenquelle und -analysator werden im folgenden beschrieben.

3.5.1. AUFBAU DES VAKUUMSYSTEMS

Die in Abbildung 20 schematisch dargestellte Vakuumapparatur DESPERADO besteht aus vier Teilsystemen: einem Rezipienten, einer daran gekoppelten Schleusenkammer und zwei getrennten Gaszuleitungen. Der zylinderförmige Rezipient mit einem Volumen von ca. 200 l enthält neben dem ISS-System, das im nächsten Kapitel genauer beschrieben wird, eine zusätzliche stärkere Ionenquelle zur schnelleren Zerstäubung und ein Auger-System als weitere Analysenmethode. Dieses besteht aus einer Elektronenquelle, um die konzentrisch ein Zylinderspiegelanalysator (Cylindrical Mirror Alyser: CMA), vergleichbar der ISS-Einheit, aufgebaut ist. Zur Probenheizung befindet sich ein auf- und abschenkbare Arm mit Heizwicklung im Gefäß, der hinter einer Probe positioniert werden kann. In dazu leicht versetzter Stellung ist eine Gasdusche angebracht. Sie besteht aus einem Bündel von feinsten Kapillaren, über die ein gezielter Gasstrom auf die Probe gerichtet werden kann. Für Restgasanalysen befindet sich ein Quadrupolmassenspektrometer im Rezipienten und zum Ausheizen des UHV-Gefäßes eine Infrarotheizung. In der Zylinderachse hängt der Manipulator, der den Probenhalter trägt, und in x-, y- und z-Richtung verschiebbar, sowie um den Winkel Ψ verdrehbar ist. Damit verbunden ist der Faraday-Becher mit einer Öffnung von 0,5 mm Durchmesser zur Strommessung der Elektronen- und Ionenstrahlen. Der Probenhalter hat fünf Probenpositionen und wird über die Schleuse in den Rezipienten eingebracht. Beide sind gegeneinander durch ein Ganzmetall-Absperrventil abgedichtet. Der Transfer geschieht über einen von Hand zu bedienenden Zahnradantrieb. In der Schleusenkammer, die ein Volumen von etwa 40 l hat, befinden sich zwei Parkpositionen für Probenhalter. Der Probenaustausch zwischen Schleu-

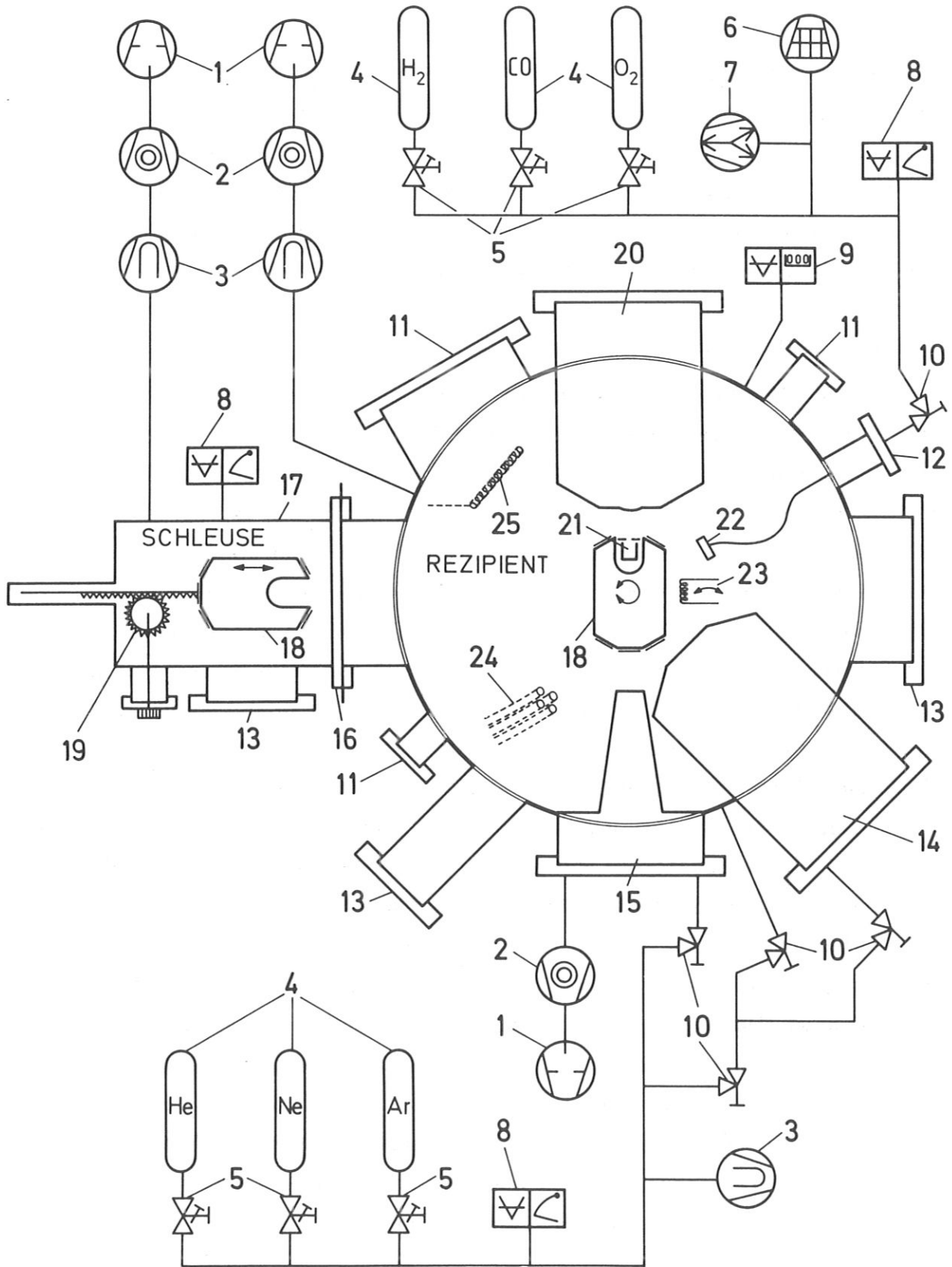


Abb. 20 *Aufbau des Vakuumsystems der Apparatur DESPERADO:*

- 1 *Drehschiebervakuumpumpe*
- 2 *Turbomolekularpumpe*
- 3 *Titansublimationspumpe*
- 4 *Gasflasche*
- 5 *Dosierventil für Gaseinlaß*
- 6 *Adsorptionspumpe*
- 7 *Ionenzerstäuberpumpe*
- 8 *Ionisationsmanometer und analoges Anzeigegerät*
- 9 *Ionisationsmanometer und digitales Anzeigegerät*
- 10 *Eckventil mit manuellem Antrieb*
- 11 *Blindflansch*
- 12 *Flansch mit Gaseinlaß*
- 13 *Fensterflansch*
- 14 *Ionenquelle mit Analysator für ISS (Modell 430 der Fa. 3M)*
- 15 *Ionenquelle (Modell JUSO, Hausmarke)*
- 16 *Flansch mit Absperrschieber*
- 17 *Transfersystem für Probenhalter mit zwei Parkpositionen*
- 18 *Probenhalter für fünf Proben*
- 19 *Zahnradantrieb für Probentransfer*
- 20 *Elektronenquelle mit Analysator für AES (Modell 981 der Fa. Varian)*
- 21 *Faraday-Becher zur Strommessung*
- 22 *Gaseinlaß über Kapillarsystem (Gasdusche)*
- 23 *Probenheizung hochfahrbar, Anschluß in unterer Ebene*
- 24 *Quadrupolmassenspektrometer (Modell 100 C der Fa. UTI), Anschluß im Rezipientendeckel*
- 25 *IR-Heizung für Rezipient, Anschluß im Rezipientendeckel*

senkammer und Außenwelt findet durch den seitlichen Flansch statt.

Die Vakua in Rezipient und Schleusenkammer werden durch zwei gleichartige Pumpsysteme erreicht. Sie bestehen je aus einer Drehschieberpumpe, daran anschließend einer Turbomolekularpumpe, die unmittelbar unter einer kühlbaren Titansublimationspumpe angeordnet ist. Diese wiederum befindet sich direkt unter der jeweiligen Vakuumkammer. Da unter dem Rezipienten durch einen sehr großen Leitungsquerschnitt abgepumpt wird, wird darin ein Druck von $1 * 10^{-11}$ hPa erreicht nach Ausheizen der Apparatur und Kühlen der Titansublimationspumpe mit flüssigem Stickstoff. In der Schleusenkammer beträgt das Vakuum unter entsprechenden Bedingungen $1 * 10^{-8}$ hPa.

Für beide Ionenquellen existiert ein Gaszuleitungssystem, das sich erst kurz vor den Ionenkanonen verzweigt. Über manuell betriebene Dosierventile kann wahlweise Helium, Neon oder Argon in die Quellen eingelassen werden. Diese Gase haben eine Reinheit von 99,999 %. Der Druck im Rezipienten wird dabei normalerweise auf $5 * 10^{-7}$ hPa erhöht. Eventuelle Verunreinigungen des Gaseinlaßsystems werden durch eine Titansublimationspumpe beseitigt. Eine zusätzliche Verbindung zum Rezipienten unterstützt das Abpumpen der Edelgase nach dem ISS-Betrieb. Außerdem wird die Zerstäubungionenquelle JUSO wegen ihrer großen Leitungsquerschnitte durch eine Drehschiebervorpumpe und eine Turbomolekularpumpe differentiell gepumpt. Im evakuierten Zustand herrscht im Gaszuleitungssystem ein Druck von etwa $1 * 10^{-8}$ hPa, der sich nach Gaseinlaß auf ca. $1 * 10^{-5}$ hPa erhöht.

Das zweite Gaseinlaßsystem bedient die Gasdusche. Über handbetriebene Dosierventile kann Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Sauerstoff eingeleitet werden. Gepumpt wird das System durch eine Ionenzerstäuberpumpe, die während des Gaseinlasses ausgeschaltet wird. Bei hohem Gasballast kann zusätzlich eine Adsorptionspumpe verwendet werden. Der Druck kann durch Ionisationsmeßröhren kontrolliert werden. Hier wird ein Vakuum von ca. $1 * 10^{-5}$ hPa erreicht.

3.5.2. IONENQUELLE UND ANALYSATOR

Abbildung 21 zeigt das ISS-System, bestehend aus einer Ionenquelle axial in der Mitte, die rotationssymmetrisch von einem Analysator umgeben ist. In der Ionenkanone wird das eingelassene Gas (Drücke bis zu 10^{-4} hPa sind möglich) durch Elektronenstoß ionisiert. Die Elektronen werden dazu von einer Kathode auf ein anodisches Gitter beschleunigt und danach von einem Schirm reflektiert. Die so produzierten, positiv geladenen Edelgasionen werden von einem Extraktor aus dem Quellenbereich abgesaugt und von der anschließenden elektrostatischen Linse fokussiert. Die zweite Linse fokussiert den Ionenstrahl auf die Probe. Ohne direkt die Linseneinstellungen verändern zu müssen, kann man zwischen drei unterschiedlichen Strahlgrößen wählen (small – medium – large). Die auf die Linsen folgenden Ablenkplatten bieten die Möglichkeit, den Strahl zu rastern.

Das in Abbildung 22 dargestellte Diagramm gibt das Strahlprofil für den ungerasterten m-Strahl wieder, wie er im wesentlichen in dieser Arbeit verwendet wurde. Er hat eine Halbwertsbreite von 0,7 mm bei einem Heliumdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ hPa im Rezipienten, einer Primärenergie E_0 von 500 eV und einem Emissionsstrom in der Ionenquelle von 6 mA. Die Stromstärke von 2,2 nA ist über einen längeren Zeitraum nicht ganz konstant. Da sie im Laufe dieser Arbeit geringer wurde, mußten zur Erhöhung des Ionenstroms bei einigen Messungen Druck und Emissionsstrom vergrößert werden, was Einfluß auf das Strahlprofil hat, ebenso wie die Veränderungen der Stromstärke selbst. Außerdem findet bei der Bestimmung des Strahlprofils durch Strommessung mit dem Faraday-Becher eine Faltung des Strahlprofils mit der Transmission des Faraday-Bechers (bestimmt durch seinen Durchmesser von 0,5 mm) statt. Da Strahlbreite und Becherdurchmesser fast gleich groß sind, kann dieses Profil nur einen Anhaltspunkt bieten.

Der Zylinderspiegelanalysator (CMA) mit einem festen Streuwinkel von $\vartheta = 137^\circ$ ist in Abbildung 21 gezeigt. Zwischen den beiden koaxialen zylindrischen Elektroden wird eine Spannung angelegt und die Ionen beschreiben dort Parabelbahnen mit Krümmungen je nach ihrer kinetischen Energie. Dadurch können nur Ionen mit einer bestimmten Energie den Ausgangsspalt zum Kollektor passieren.

Durch die Rotationssymmetrie des zylindrischen Spiegelanalysators werden die rückgestreuten Ionen über einen großen Raumwinkel $\Delta\Omega$ erfaßt. Auch bietet der

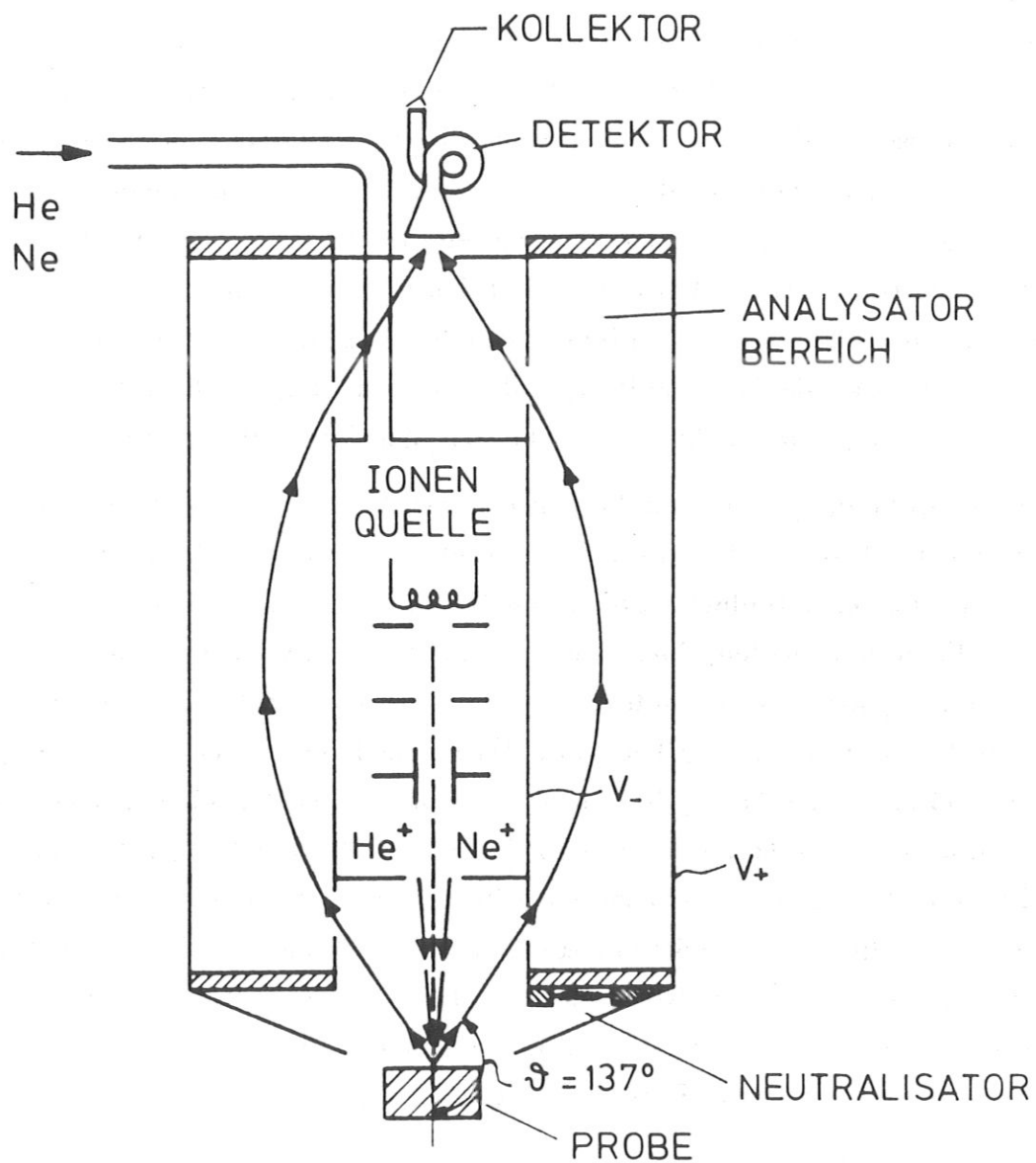


Abb. 21 Schematische Darstellung der ISS-Einheit bestehend aus der Ionenquelle mit dem rotationssymmetrisch angeordneten Zylinderspiegelanalysator (CMA) mit einem Streuwinkel $\vartheta = 137^\circ$

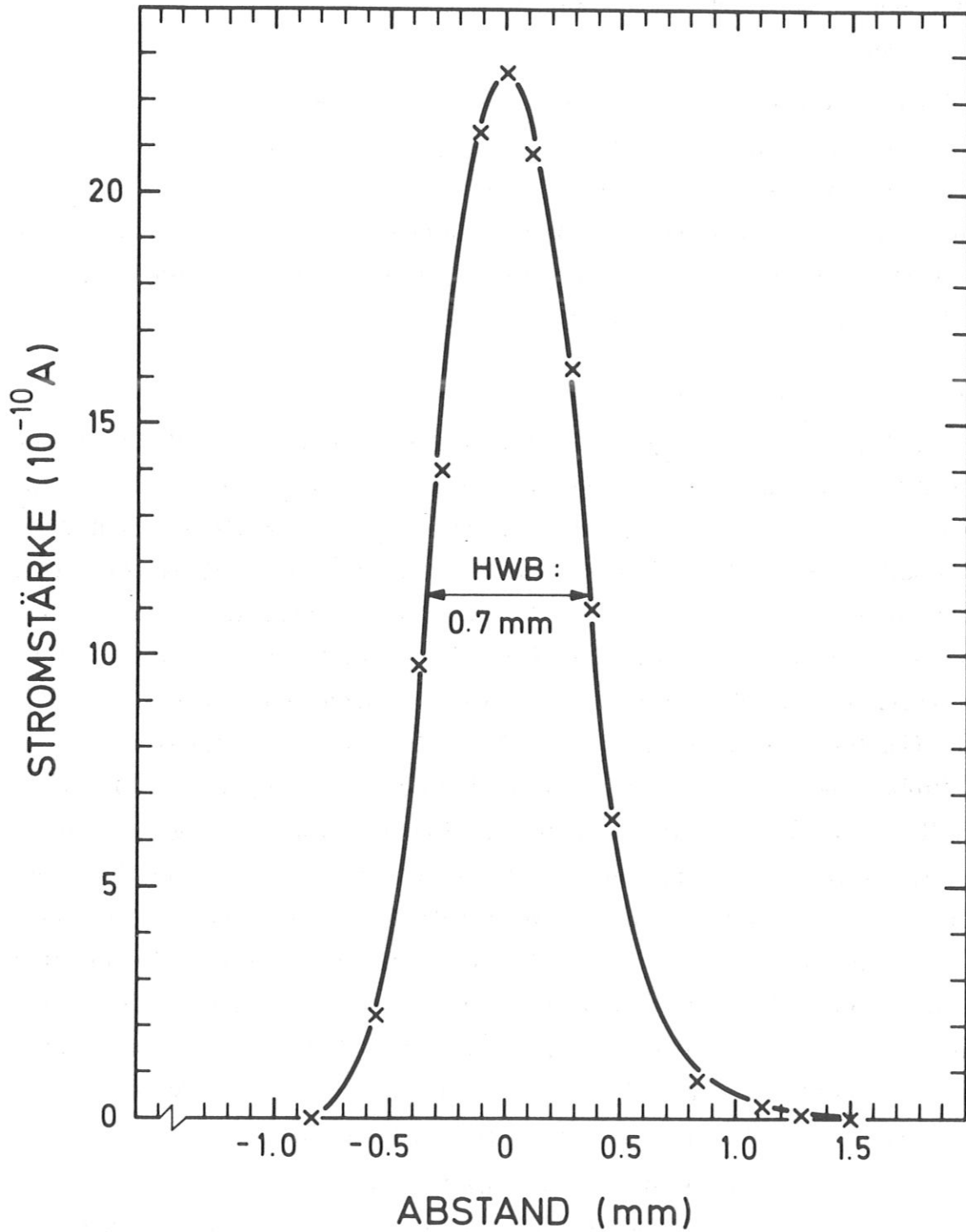


Abb. 22 Strahlprofil für den ungerasterten m -Strahl der 3M-Ionenquelle in Ψ -Abhängigkeit

CMA den Vorteil hoher Transmission T , so daß sich bei vergleichbarer Ionenbelastung der Probenoberfläche höhere Zählraten ergeben als mit anderen Analysatorsystemen [173].

Zur Kompensation der in Kapitel 3.4 beschriebenen Aufladungseffekte bei Untersuchung von Isolatoren befindet sich an der probenseitigen Stirnfläche des Analysators, etwas hinter der Verblendung, ein Neutralisator (siehe Abb. 21). Dieser Glühdraht emittiert thermische Elektronen, die einen Ladungsausgleich der positiv geladenen Probe bewirken. Zusätzlich wurde ein zweiter Neutralisator eingebaut, der nahe über der Probe positionierbar ist.

3.6. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN

Vor Beginn der Messungen wurden die meisten Proben im UHV zur Beseitigung von Oberflächenkontaminationen im Sauerstoff- oder Wasserstoffstrom für eine Stunde ausgeheizt. Die Wahl des Gases hatte in der Regel keinen Einfluß auf die Qualität der Spektren. Teilweise stellte sich auch heraus, daß das Ausheizen selbst kaum Verbesserungen hervorrief. Daher wurden nicht alle Proben ausgeheizt. Für diesen Vorgang wurde die Probe in eine Stellung zwischen Gasdusche und Heizer gebracht, da diese leicht versetzt zueinander angebracht sind. Es wurde in der Gaszuleitung ein Druck von ungefähr 10^{-2} hPa eingestellt, das bewirkt an der Probe einen effektiven Druck von größenordnungsmäßig $10^{-4} - 10^{-5}$ hPa. Zum Heizen wurde an den Probenhalter eine Spannung von 1 kV angelegt und ein Emissionsstrom von ca. 6 mA einreguliert. Aufgrund einer gesonderten Messung, in dem mit einem Thermoelement für verschiedene Emissionsströme die Temperatur bestimmt wurde, wird die an der Probe resultierende stationäre Temperatur auf 600 – 750 K abgeschätzt. Genauere Aussagen sind nicht möglich, da neben dem Strom auch die genaue Probenposition großen Einfluß auf die Temperatur hat. Wegen des Schleusenverfahrens im üblichen Experimentierbetrieb konnte das Thermoelement nicht in der Probenposition belassen werden.

Nach Abpumpen des Ausheizgases im Rezipienten wurde vor Beginn und nach Abschluß jedes ISS-Tiefenprofils die Stromstärke des Ionenstrahls durch Messung des Ionenstroms im Faraday-Becher und auf einer elektrisch leitenden Probe bestimmt. Nachdem der Ionenstrahl auf die Probe gerichtet war, mußte bei Isolatoren möglichst schnell der optimale Neutralisatorstrom anhand von Peakformen

und -positionen einreguliert werden, um die Zerstäubung der Oberfläche bis zum ersten Spektrum klein zu halten. Dann wurde etwa eine Stunde lang ein Spektrum nach dem anderen aufgenommen, was jeweils ca. fünf Minuten dauert, danach wurden bei ununterbrochenem Ionenbeschuß der Probe die zeitlichen Abstände zwischen den Spektren vergrößert. Die Meßdauer für ein Tiefenprofil lag je nach Stromstärke und Art der Probe bei drei bis sechs Stunden. Die Spektren wurden mit einem Schreiber registriert, bei dem die Kondensatorspannung des CMA's mit der x- und eine der Zählrate proportionale Spannung mit der y-Koordinate gekoppelt war. Fast alle Messungen wurden mit He^+ -Ionen mit einer Primärenergie von 500 eV durchgeführt, da speziell für die gespreiteten Systeme eine extreme Monolagenempfindlichkeit notwendig ist. Wie von Kasztelan et al. gezeigt wurde [174], erhält man schon bei 1000 eV, noch deutlicher bei 2000 eV, für solche oxidischen Proben veränderte Spektren mit, abgesehen vom Sauerstoff, höheren Intensitäten aber niedrigerer Oberflächenempfindlichkeit.

3.7. AUSWERTUNG DER DATEN

In den so erhaltenen Energiespektren wurde die Höhe der verschiedenen Intensitätsmaxima um die Energielage E nach Abzug des Untergrunds als Maß für die Streuintensität der verschiedenen Elemente herangezogen. Die Begründung für die Auswertung der Signalhöhen statt der davon eingeschlossenen Flächen wurde in Kapitel 3.2. gegeben. Der so gemessene Wert (Einheit: Pulse / sec) wurde auf den über Anfangs- und Endmessung gemittelten Probenstrom normiert, um eine von der Stromstärke unabhängige und damit besser vergleichbare Größe zu erhalten (Einheit: Pulse / nA sec).

Die andere in den Tiefenprofilen aufgetragene Größe ist die Fluenz (Einheit: Teilchen / cm^2). Man erhält sie über die Beschußdauer und den im Faraday-Becher gemessenen Strom, der auf die Fläche des Bechers normiert wird. Auch diese Stromdichte wurde über die Messungen vor Beginn und nach Abschluß des Tiefenprofils gemittelt. Da sie im Bereich der höchsten Intensität gemessen wurde, erhält man daraus die Fluenz in der Nähe der größten Tiefe des Beschußflecks.

Die Normierung der Intensität auf den Probenstrom und die Berechnung der Fluenz über die Stromdichte im Faraday-Becher stellen nur eine Näherung dar. Die Mittelung über Stromanfangs- und -endwert wurde vorgenommen, da bei Iso-

latoren keine Probenstrommessung während des Beschusses möglich ist und auch eine Strommessung mit dem Faraday-Becher während eines Tiefenprofils vermieden werden sollte, da das eine Veränderung der Probenposition und damit unter Umständen eine schlechtere Reproduzierbarkeit der alten Position zur Folge hätte. Für die Berechnung der Intensitätsverhältnisse, mit denen hier überwiegend argumentiert wird, spielt der Probenstrom keine Rolle. Bei den absoluten Intensitäten können Stromschwankungen die Tiefenprofile verändern.

4. Untersuchungen zur Spreitung

An vier unterschiedlichen Trägerkatalysatorsystemen wurden Untersuchungen zur Spreitung durchgeführt. Dabei ging es um die Klärung der Frage, bei welchem dieser Systeme aus aktiver Komponente und Träger durch Vermischen der beiden pulvrigen Metalloxide und anschließendes Kalzinieren unter verschiedenen Bedingungen eine Dispersion eines Oxids auf der Oberfläche des anderen stattfindet. Dieser Spreitungseffekt wurde mit ISS untersucht. Gleichzeitig wurde in einer anderen Arbeit die chemische Umwandlung der eingesetzten Komponenten mit Laser-Raman-Spektroskopie verfolgt [48].

4.1. ISS-ERGEBNISSE

Die in dieser Arbeit behandelten Systeme sind MoO_3 als aktive Komponente mit den Trägern $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 und SiO_2 , außerdem WO_3 mit $\gamma-Al_2O_3$. Eine weitere interessante Mischung ist V_2O_5 mit TiO_2 als Träger, die mit Raman-Spektroskopie untersucht wurde [48]. Mit ISS konnten für das letztgenannte System jedoch keine Resultate erzielt werden, da die Elemente Titan und Vanadium nur um drei Masseneinheiten differieren und daher ihre Signale im LEIS-Spektrum unter der vorgegebenen Geometrie weder mit He^+ - noch mit Ne^+ -Streuung aufgelöst werden können.

4.1.1. SYSTEME MIT MoO_3 ALS AKTIVER KOMPONENTE

Ein typisches Spektrum eines Pulverpreßlings von polykristallinem Molybdäntrioxid zeigt Abbildung 23. Man erkennt den Sauerstoff- und den Molybdänpeak auf einem recht geringen Untergrund. Die Intensität des O-Signals ist etwa zehnmal so groß wie die des Molybdäns. Typischerweise ist der Mo-Peak breiter als der des Sauerstoffs. Es zeigt sich in allen Spektren, daß der Sauerstoff von den untersuchten Elementen das schärfste Signal hervorruft.

Auffällig ist in diesem Spektrum der relativ kleine "Zerstäubungspeak" bei niedrigen Energien. Er deutet darauf hin, daß keine Aufladungseffekte die Messung erschweren. MoO_3 besitzt offenbar genügend Leitfähigkeit im Vakuum, daß die Messungen ohne Einsatz des Neutralisators durchgeführt werden konnten und lediglich leichte Signalverschiebungen registriert wurden.

In der Literatur wird MoO_3 als n-leitend beschrieben, sowohl als Volumen-

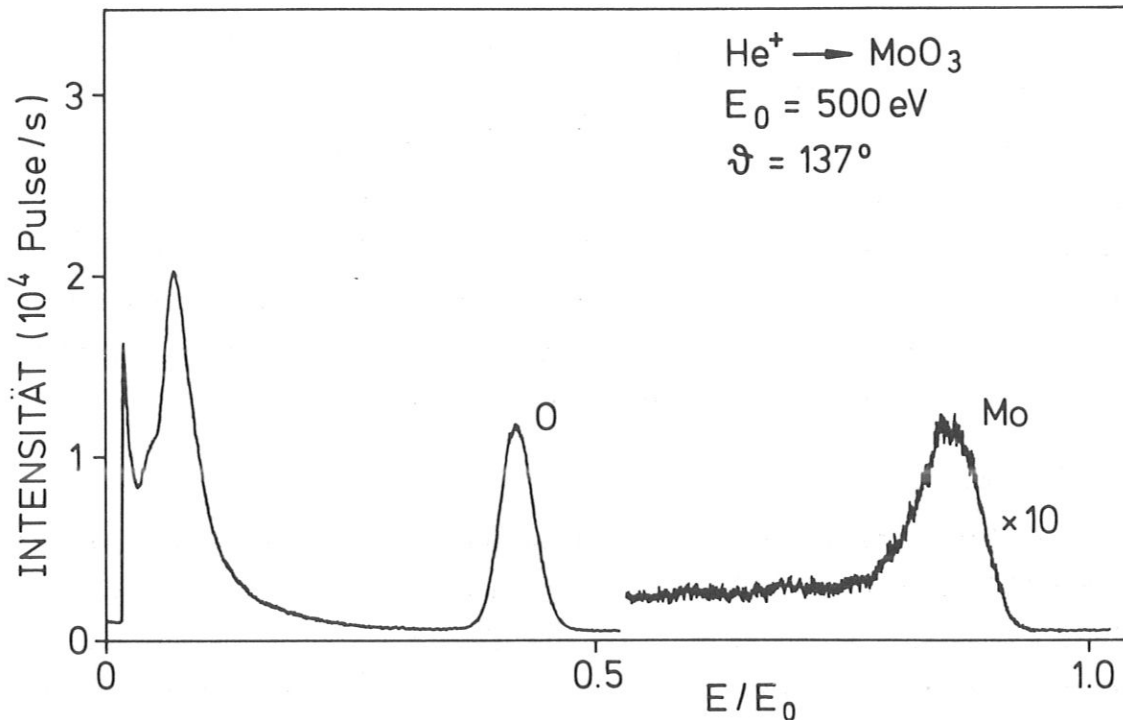


Abb. 23 He^+ -Rückstreuenspektren von Molybdäntrioxid-Pulver. Aufgenommen mit einer Primärenergie $E_0 = 500$ eV und einem Streuwinkel $\vartheta = 137^\circ$

material [175], als auch in Form dünner Schichten [176]. Die Leitfähigkeit hängt von seiner chemischen Zusammensetzung, insbesondere vom Sauerstoffgehalt ab. Stähelin und Busch [177] untersuchten verschieden behandelte Proben und maßen spezifische Widerstände für diese bei 200 K von $10^{-15} - 10^{-5} \Omega cm$. Bei Erhitzen in Luft oder Sauerstoff sinkt die Leitfähigkeit des MoO_3 , während sie bei gleicher Behandlung in Wasserstoff oder im Vakuum steigt [178]. In reduzierender Umgebung werden Sauerstoff-Fehlstellen produziert, die zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen.

Aus der zeitlichen Abfolge vieler solcher Spektren wie in Bild 23 ergibt sich durch die gleichzeitig stattfindende Zerstäubung der Oberfläche ein Tiefenprofil, wie schon in Kapitel 3.3.3. erläutert und in Abbildung 24 für das Molybdäntrioxid gezeigt. Hier sind die Molybdän- und Sauerstoffintensitäten, d.h. die auf den Targetstrom normierten Peakhöhen aus den einzelnen Spektren gegen die Fluenz, also die Anzahl der Projektile pro Flächeneinheit, aufgetragen. Die Fluenz bildet ein

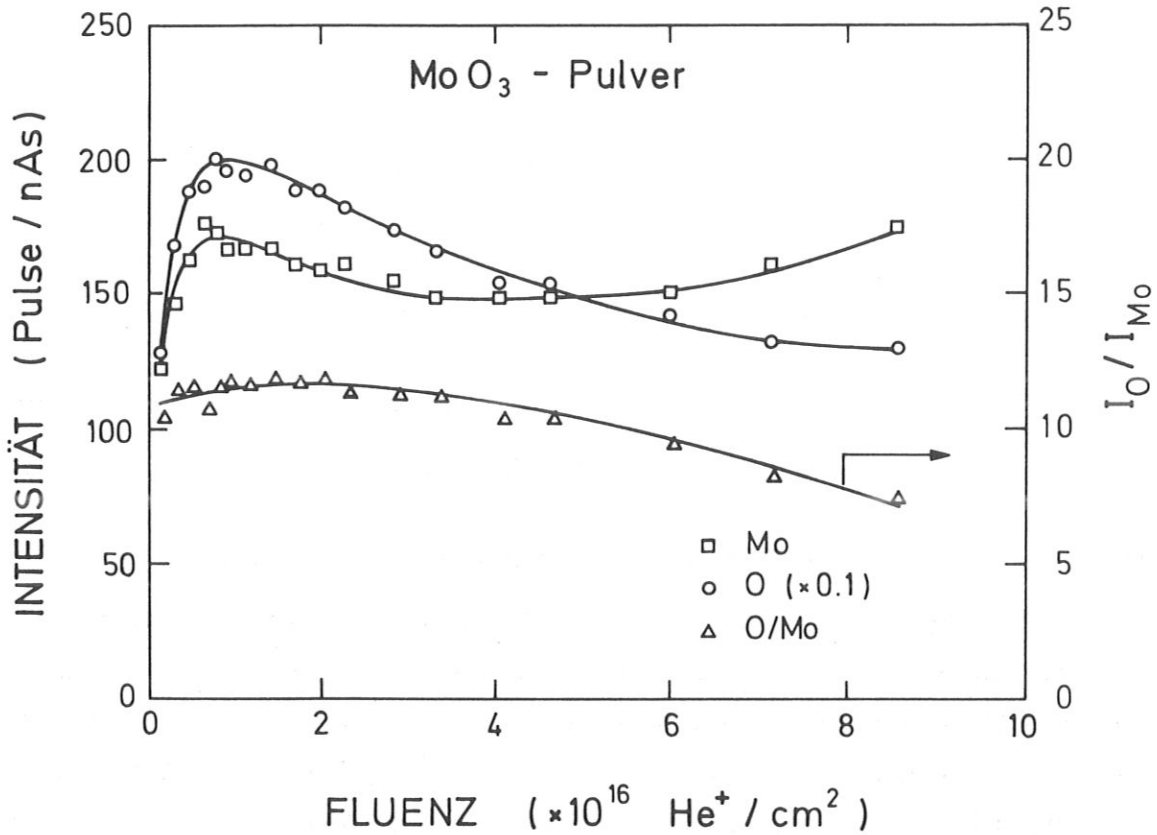


Abb. 24 Absolute Intensitäten des Mo- und des O-Signals der ISS-Spektren von MoO_3 -Pulver und deren Verhältnis als Funktion der Fluenz (Tiefenprofil)

Maß für die Tiefe des Beschußflecks. Eine genaue Berechnung der Tiefe ist nur möglich bei bekannter Zerstäubungsausbeute Y . Da für die Zerstäubungsausbeute von MoO_3 keine Daten vorliegen, kann nur eine Abschätzung vorgenommen werden.

Die Tiefe T des Beschußfleckes in Monolagen (ML) ergibt sich aus der Fluenz F , der Zerstäubungsausbeute Y und der zweidimensionalen Atomdichte an der Oberfläche a_o :

$$T = \frac{F * Y}{a_o} \quad [ML] . \quad (37)$$

Die durchschnittliche Atomdichte an der Oberfläche a_o berechnet sich aus der entsprechenden Volumendichte A_v , diese erhält man aus der Moleküldichte im

Volumen B_v durch Multiplikation mit der Atomzahl x pro Molekül:

$$a_o = A_v^{2/3} \quad [\text{Atome}/\text{cm}^2] \quad (38)$$

$$A_v = x * B_v \quad [\text{Atome}/\text{cm}^3] . \quad (39)$$

Das Produkt aus der Röntgendichte D [g/cm^3] und der Avogadrozahl N_A dividiert durch die Molmasse M [g/Mol] beschreibt die Moleküldichte B_v :

$$B_v = \frac{D * N_A}{M} \quad [\text{Moleküle}/\text{cm}^3] \quad (40)$$

$$b_o = B_v^{2/3} \quad [\text{Moleküle}/\text{cm}^2] . \quad (41)$$

Daraus läßt sich auch die Oberflächenmoleküldichte b_o bestimmen.

Für Molybdäntrioxid erhält man aus der Dichte von $D = 4,7 \text{ g}/\text{cm}^3$ [69] und der Molmasse $M = 144 \text{ g}/\text{Mol}$ eine Volumendichte von $B_v = 2,0 * 10^{22} \text{ Moleküle}/\text{cm}^3$ und eine Oberflächendichte von $b_o = 7,3 * 10^{14} \text{ Moleküle}/\text{cm}^2$. Daraus ergeben sich $A_v = 8,0 * 10^{22} \text{ Atome}/\text{cm}^3$ und $a_o = 1,9 * 10^{15} \text{ Atome}/\text{cm}^2$. Ein Vergleich mit der Literatur für den Platzbedarf von MoO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ von 6 bzw. $7 * 10^{14} \text{ Moleküle}/\text{cm}^2$ [90, 179] zeigt gute Übereinstimmung mit der nach Gleichungen 40 und 41 berechneten Oberflächendichte b_o . Diese Daten sind für alle Träger und die aktiven Oxide in Tabelle 2 am Ende von Abschnitt 4.1. zusammengefaßt.

Für die Zerstäubungsausbeute von MoO_3 kann man als untere Grenze Y von Mo annehmen: $Y_{\text{Mo}} = 3,6 * 10^{-2} \text{ Atome}/\text{He}^+$ für He^+ mit 500 eV Primärenergie und senkrechtem Einfall [158]. Für Molybdäntrioxid kann man eine größere durchschnittliche Zerstäubungsausbeute vermuten, da der Sauerstoff sicherlich leichter abgetragen wird. Aus Vergleichen mit Y von anderen Metalloxiden kann man für Molybdäntrioxid eine Zerstäubungsausbeute von ca. $Y_{\text{MoO}_3} \approx 5 * 10^{-2} \text{ Atome}/\text{He}^+$ erwarten. Aus diesen beiden Y errechnen sich die Profiltiefen nach Beschuß mit einer Fluenz von $1 * 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ mit $T = 0,2 \text{ ML}$ bzw. $T = 0,28 \text{ ML}$, d.h. es wird mindestens eine fünftel, wahrscheinlich aber eine viertel bis eine drittel Monolage innerhalb einer Fluenzeinheit abgetragen (Tab. 2). Das gesamte Tiefenprofil erstreckt sich damit über mindestens eine, vermutlich aber über etwa drei Monolagen.

Die darin aufgetragenen Signalintensitäten von Molybdän und Sauerstoff zeigen beide am Anfang mit steigender Fluenz einen steilen Anstieg und darauf folgend einen langsameren Abfall, der bei Sauerstoff keine große Veränderung mehr erfährt, während die Mo-Kurve einen erneuten Anstieg verzeichnet.

Im ebenfalls eingezeichneten O/Mo-Intensitätsverhältnis ergibt sich in der ersten Hälfte des Tiefenprofils kaum eine Änderung — es liegt knapp über 10 — in der zweiten Hälfte erfolgt ein leichter Abfall der Kurve, durch eine Zunahme der Mo-Intensität auf über 0,1 der O-Werte.

Der anfängliche steile Anstieg der absoluten Intensitäten zeigt sich in vielen Tiefenprofilen und ist auf die Reinigung der Probenoberfläche von Kontaminationen (häufig Kohlenwasserstoffe) durch Zerstäubung zurückzuführen. Typischerweise verändert sich in dieser Phase das Intensitätsverhältnis von O/Mo nicht. Die anschließende Verringerung beider Signale ist wahrscheinlich durch eine Abnahme des Ionenstroms bedingt, der manchmal Unterschiede von 10% – 20% zwischen Anfangs- und Endwert ergab. Die Zunahme des Molybdän- im Vergleich zum Sauerstoffsignal nach etwa der Hälfte des Tiefenprofils läßt sich durch präferentielle Zerstäubung des Sauerstoffs erklären, worauf in der Diskussion näher eingegangen wird.

4.1.1.1. TRÄGER ALUMINIUMOXID

γ - Al_2O_3 war der am häufigsten verwendete Träger in dieser Arbeit. Abbildung 25 zeigt ein typisches He^+ -Rückstreuspektrum eines Pulverpreßlings aus γ - Al_2O_3 .

Charakteristisch für diese gut isolierenden Proben ist der sehr breite "Zerstäubungspeak" bei niedrigen Energien. Damit verbunden ist eine Verschiebung besonders des Sauerstoff-, aber auch des Aluminiumsignals zu höheren Energiewerten. Obwohl mit relativ hohem Neutralisatorstrom während der Messungen eine Kompensation der Aufladungen versucht wurde, gelang dies nicht vollständig. Dies zeigt ein Vergleich mit dem oberen Spektrum in Abbildung 10 von einem oberflächlich oxidierten Aluminiumblech, das elektrisch leitend ist.

Deutlich werden dabei auch die insgesamt geringeren Peakintensitäten des Pulverpreßlings. Das kleine Signal jenseits des Al-Peaks ist eine Verunreinigung auf der Oberfläche des Al_2O_3 , wie sie speziell bei diesen Proben relativ häufig vorkommt und aufgrund ihrer isolierenden Eigenschaften meist nicht eindeutig iden-

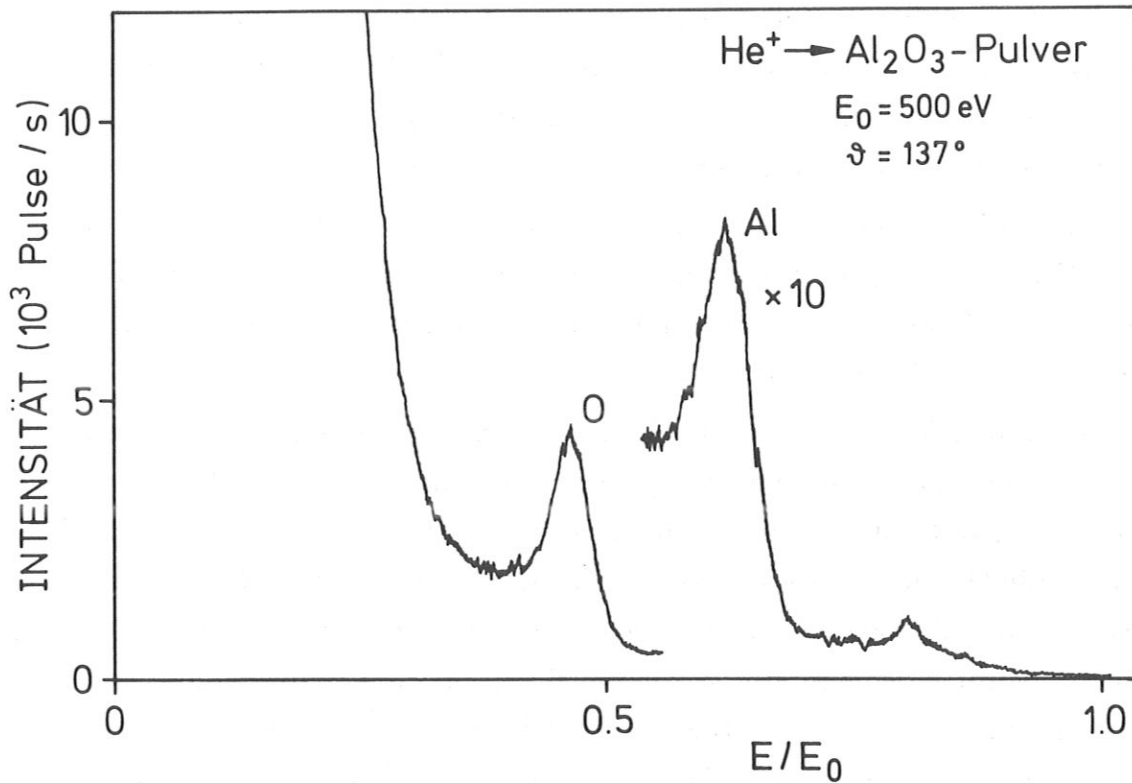


Abb. 25 ISS-Energiespektrum des reinen γ - Al_2O_3 -Pulvers, aufgenommen mit 500 eV He^+ -Ionen als Sonde mit einem CMA ($\vartheta = 137^\circ$). Man beachte den breiten "Zerstäubungspeak"

tifizierbar ist.

Das Tiefenprofil des Al_2O_3 -Pulverpreßlings ist in Abbildung 26 wiedergegeben. Wie schon beim MoO_3 zeigt es am Anfang den typischen starken Anstieg beider Signale, der auf die Beseitigung von Oberflächenkontaminationen schließen läßt. Sowohl die Intensität des Al- als auch die des O-Peaks gehen bei einer Fluenz von etwa $4 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ durch ein Maximum, um dann etwas langsamer auf niedrigere Werte abzufallen. Dabei ist das Sauerstoffsignal bis zu einem Faktor von fast 10 größer als das des Aluminiums, was charakteristisch für das Aluminiumoxid ist. Die Verringerung der Intensitätswerte im 2. Teil des Profils auf etwa zwei Drittel des Maximums ist vermutlich auf eine Reduzierung der Ionenstromstärke zurückzuführen. Wie schon erwähnt, kann diese während der Messungen nicht kontrolliert werden. Dafür spricht auch der gleichmäßige Verlauf des in Bild 26 ebenfalls eingezeichneten Intensitätsverhältnisses von Sauer-

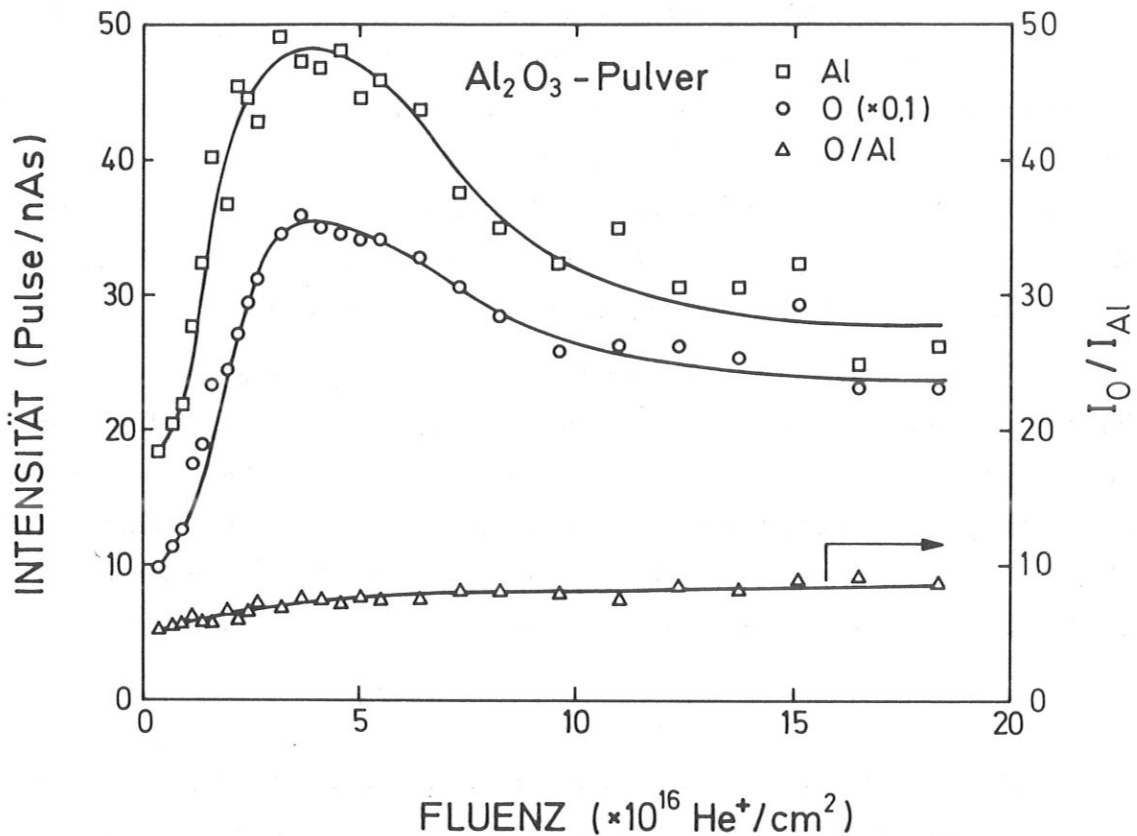


Abb. 26 Tiefenprofil des γ - Al_2O_3 , absolute Signalintensitäten von Al und O und deren Verhältnis

stoff zu Aluminium. Dies zeigt lediglich bei niedrigen Fluenzen einen leichten Anstieg, während es sonst fast unverändert bleibt. Der kleine anfängliche Anstieg könnte mit der Zerstäubung von Wasserstoff zusammenhängen, der in Form von OH-Gruppen oder Wasser spezifisch den Sauerstoff abschatten kann. Mit seiner Zerstäubung werden an der Oberfläche mehr Sauerstoff-Streuzentren bloßgelegt, was das O/Al-Signalverhältnis erhöht. Dieser Prozeß spielt sich etwa im gleichen Fluenzbereich ab, wie der steile Anstieg der Absolutwerte, der durch die Beseitigung von hauptsächlich Kohlenwasserstoffen bedingt ist, die gleichermaßen Aluminium und Sauerstoff abschatten. Der anschließend weitgehend konstante Verlauf des Intensitätsverhältnisses zeigt die gleichmäßige Verteilung von Sauerstoff und Aluminium und gibt in diesem Fluenzbereich keinen Hinweis auf präferentielle Zerstäubung bei Aluminiumoxid.

Für die Pulverpreßlinge auf Al_2O_3 -Basis können etwas genauere Aussagen über

die Anzahl der abgetragenen Lagen während eines Tiefenprofils gemacht werden. Wie schon für MoO_3 beschrieben, berechnet sich die Oberflächendichte a_o für alle Atome des Al_2O_3 aus dessen Röntgendichte $D = 3,4 \text{ g/cm}^3$ und seiner Molmasse $M = 102 \text{ g/Mol}$. Daraus erhält man die Volumenwerte für die Moleküldichte $B_v = 2,0 * 10^{22} \text{ Moleküle/cm}^3$ und durch Multiplikation mit $x = 5$ die Atomdichte $A_v = 1,0 * 10^{23} \text{ Atome/cm}^3$. Die Oberflächendichte der Atome ergibt sich dann zu $a_o = 2,2 * 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$. Alle diese Werte sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Die Zerstäubungsausbeute Y für einen Al_2O_3 -Pulverpreßling wurde für He^+ -Ionen mit einer Primärenergie von 500 eV und senkrechten Einfall gemessen [180]. Mit diesem Wert von $Y = 5,7 * 10^{-2} \text{ Atome/He}^+$ berechnet sich die Zerstäubungstiefe T nach Beschuß mit einer Fluenz von $1 * 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ zu 0,26 ML, d.h. nach etwa vier Fluenzeinheiten ist eine Lage Al_2O_3 abgetragen. Das gesamte Tiefenprofil von Bild 26 erstreckt sich also über 4 – 5 Monolagen.

4.1.1.1.1. PHYSIKALISCHE MISCHUNG

Die physikalische Mischung aus dem Träger $\gamma\text{-}Al_2O_3$ und 7,6 Gew.% der aktiven Komponente MoO_3 wurde, wie in Kapitel 2.4.1.2. beschrieben, durch Mischen und Verreiben der beiden Oxide in einem Mörser hergestellt und ergibt das in Bild 27 dargestellte He^+ -Rückstreupektrum. Es zeigt die drei Elemente der Probe, Sauerstoff, Aluminium und Molybdän in deutlich voneinander getrennten Peaks mit unterschiedlichen Intensitäten. Wie allgemein bei diesen Mischungen verursacht das Mo das kleinste dieser drei Signale, welches sich vom größten, dem des Sauerstoffs, um mehr als eine Größenordnung unterscheidet. Diese Relation bleibt in jedem Fall erhalten, obwohl der Molybdänpeak größere Veränderungen beim Durchlaufen eines Tiefenprofils erfährt. Dieses Spektrum entstand nach Ionenbeschuß von über einer Stunde, also zu einem Zeitpunkt, an dem die Oberflächenverunreinigungen größtenteils zerstäubt waren und die Signalhöhen von Sauerstoff und Aluminium ihre Maxima erreicht hatten. Dennoch sind zwischen Al- und Mo-Signal zwei kleinere Peaks sichtbar, die auch typisch für dieses System sind. Sie wurden auf allen Al_2O_3/MoO_3 -Pulverpreßlingen gefunden und konnten aufgrund der in Kapitel 3.4. genannten Gründe nicht eindeutig identifiziert werden. Es könnte sich dabei um zwei der Elemente Schwefel, Chlor, Kalium oder Kalzium handeln. Ihre Intensitäten sind zu Anfang eines Tiefenpro-

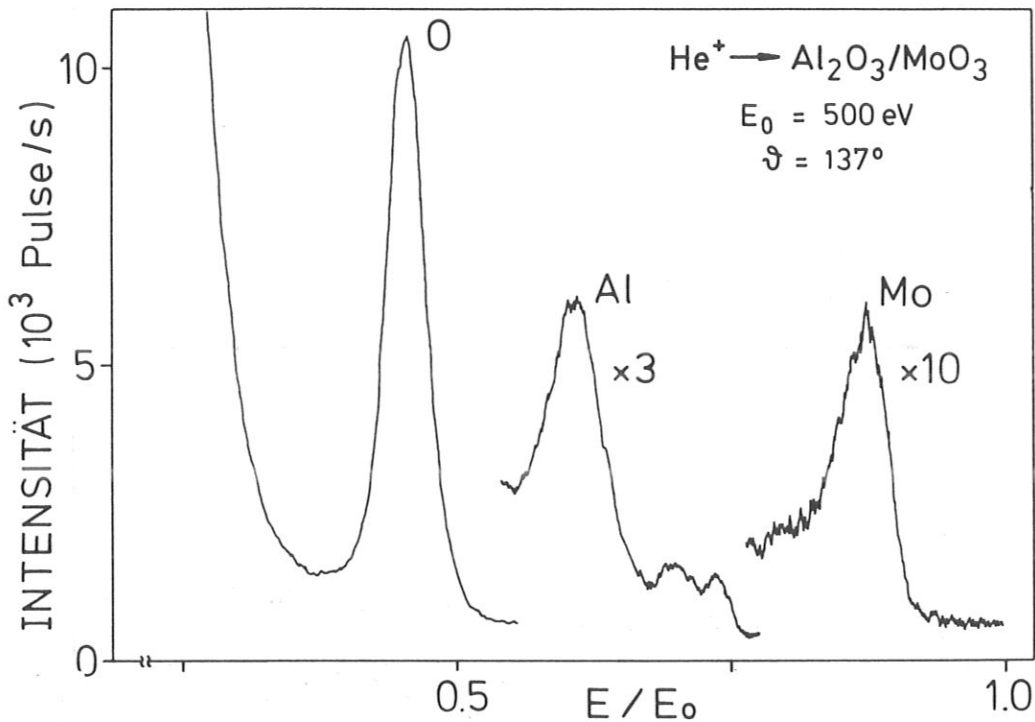


Abb. 27 He^+ -Rückstreuungsspektrum einer Pulvermischung von Al_2O_3/MoO_3 nach Kalzinierung und Ionenbeschuß. Trotz des Oberflächenabtrags sind noch zwei Verunreinigungssignale oberhalb von Al sichtbar

files teilweise nicht viel kleiner als die des Aluminiums, nehmen dann aber stetig mit steigender Fluenz ab, während die Probensignale anwachsen, was deutlich zeigt, daß es sich um Oberflächenverunreinigungen handelt.

Wie Abbildung 27 weiterhin zeigt, ist der "Zerstäubungspeak" zu Beginn des Spektrums durch Aufladungseffekte sehr breit, was für alle Proben auf Al_2O_3 -Basis gilt wegen dessen isolierender Eigenschaften. Dadurch ergeben sich auch Peakverschiebungen zu höheren Energien.

Das Tiefenprofil für die physikalische Mischung aus Al_2O_3/MoO_3 ist in Abbildung 28 wiedergegeben. Es zeigt den Verlauf der Mo-, Al- und O-Intensitäten mit zunehmender Fluenz. Deutlich erscheint darin das nahezu identische Verhalten der Sauerstoff- und der Aluminiumkurve, deren Werte allerdings fast um einen Faktor 10 differieren. Beide Kurven verlaufen mit gewissen Streuungen der Werte parallel zur Abszisse. Der übliche Anstieg aller zur Probe gehörenden Peakhöhen

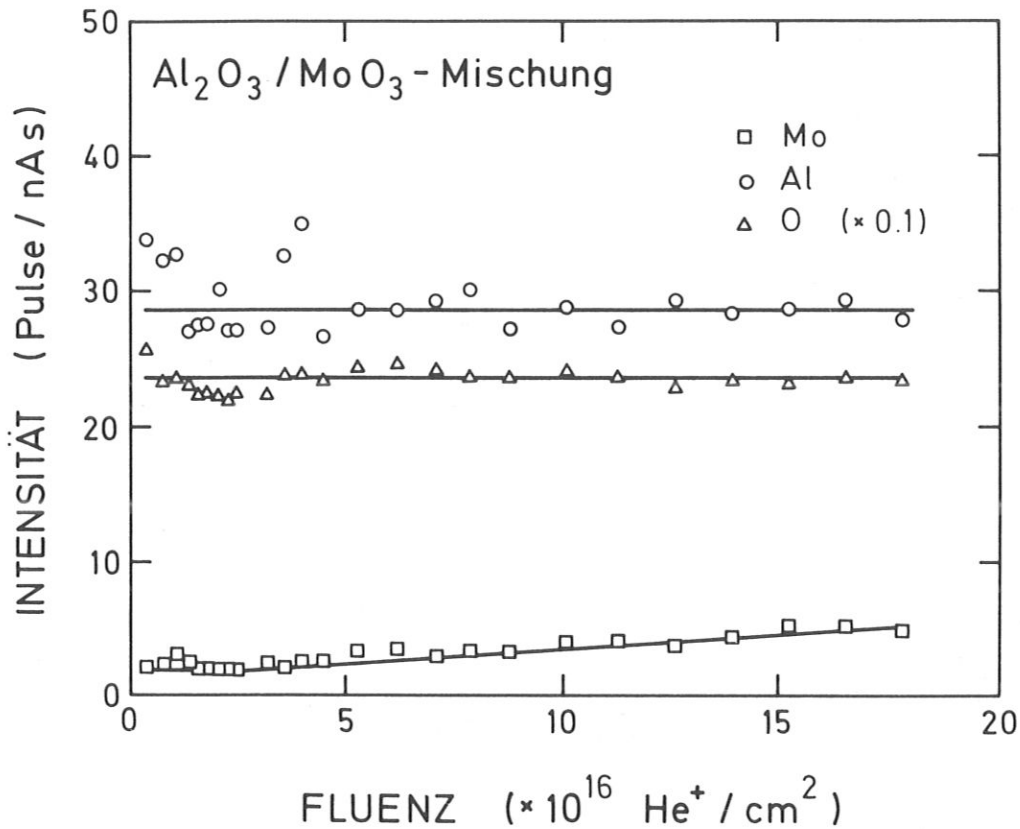


Abb. 28 Tiefenprofil der absoluten Signalintensitäten der Elemente der physikalischen Mischung aus $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MoO}_3$

zu Beginn eines Tiefenprofils, der sich in Bild 28 für keine der drei Kurven finden läßt, ist wahrscheinlich durch einen Rückgang der Stromstärke des Ionenstrahls ausgeglichen bis leicht überkompensiert. Das sich nicht ändernde Kurvenverhalten für Al und O zeigt die gleichmäßige Tiefenverteilung der beiden Elemente in den oberflächennahen Schichten.

Anders dagegen verhält sich das Molybdän. Mit zunehmender Fluenz erfolgt eine Erhöhung der Werte, so daß die Mo-Intensität am Ende des Tiefenprofils, also nach einem Abtrag von vier bis fünf Monolagen, doppelt so groß ist wie zu Anfang. Dieser Effekt läßt sich mit präferentieller Zerstäubung erklären. Der Sauerstoff, der das Mo für die He^+ -Ionen zum Teil verdeckt, wird schneller zerstäubt als das schwerere Molybdän, so daß sich dieses auf der Oberfläche anreichert, wie die ansteigende Kurve zeigt. Die damit einhergehende Verringerung des Sauerstoffanteils ist zu klein, um in der O-Kurve sichtbar zu werden, da Mo- und O-Intensitäten

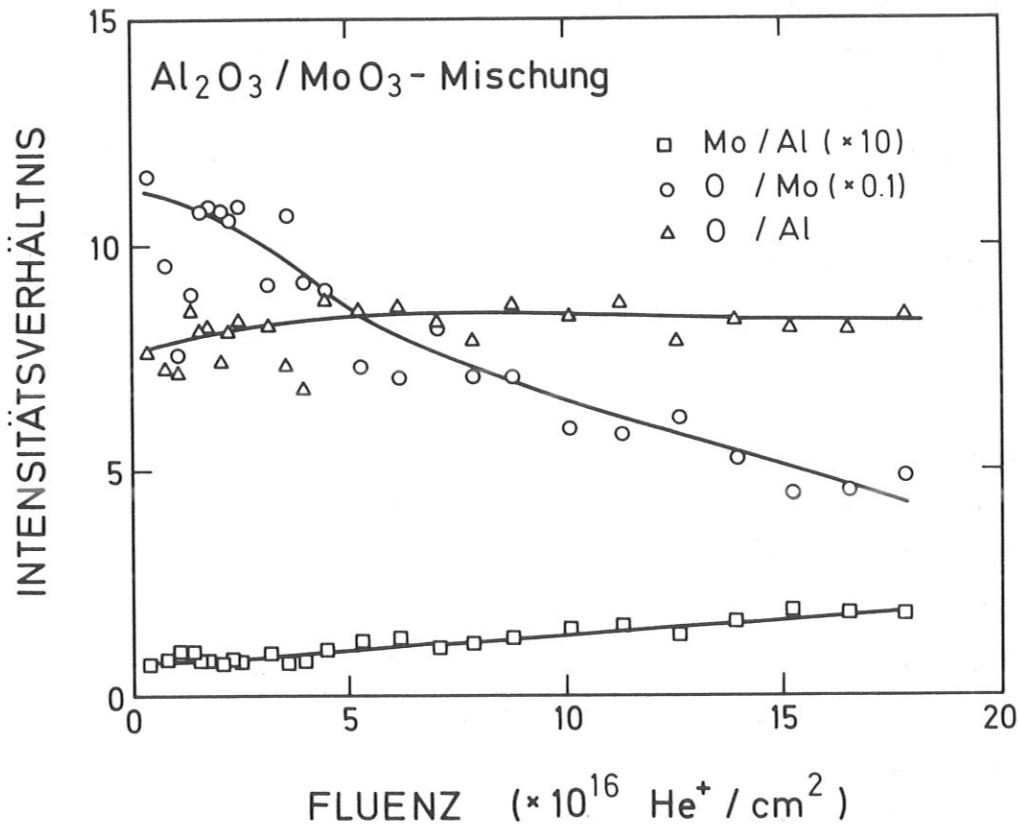


Abb. 29 Signalverhältnisse der physikalischen Mischung aus Al_2O_3/MoO_3 als Funktion der Fluenz

um bis zu zwei Größenordnungen voneinander entfernt sind.

Deutlich geht aus Abbildung 28 auch eine recht große Streuung der einzelnen Werte hervor. Dies fällt besonders bei einem Vergleich mit dem Tiefenprofil des reinen MoO_3 -Pulvers auf. Diese starken Schwankungen der Intensitäten sind eine weitere Folge von nicht vollständig kompensierten elektrischen Aufladungen der Probe, wie sich auch später durch Vergleich mit dem System TiO_2/MoO_3 zeigt.

In Abbildung 29 ist der Verlauf der Intensitätsverhältnisse für die physikalische Mischung Al_2O_3/MoO_3 während eines Tiefenprofils dargestellt. Die durch eine solche Auftragung erreichte Unabhängigkeit der Werte von Stromschwankungen des Ionenstrahls und anderen nicht erwünschten Einflüssen erlaubt eindeutigere Aussagen über die relative Zusammensetzung der Probenoberfläche. Hier zeigt sich klar die Zunahme des Mo/Al-Verhältnisses mit steigender Fluenz, bedingt durch den größer werdenden Molybdänanteil auf der Probenoberfläche verglichen

mit dem des Aluminiums. Besonders deutlich wird die präferentielle Zerstäubung des O in der stark abfallenden O/Mo-Kurve. Sie beginnt bei Werten von etwas über 100 und endet bei weniger als der Hälfte dieses Verhältnisses. Nahezu konstant bleibt dagegen der Sauerstoff zu Aluminium Quotient. Er verzeichnet lediglich zu Beginn des Tiefenprofils einen ganz leichten Anstieg von höchstens 10% des Anfangswertes und liegt mit der Größe dieser Änderung im Bereich der Streuung der Ergebnisse.

4.1.1.1.2. FEUCHT AUSGEHEIZTE PROBEN

Exemplarisch für die zwischen 2 und 30 Stunden in Sauerstoff mit einem Wasserdampfdruck von 32 hPa ausgeheizten Mischungen aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und 7,6% MoO_3 soll hier die für 15 Stunden kalzinierte Probe beschrieben werden.

Abbildung 30 zeigt das Tiefenprofil der absoluten Intensitätswerte für dieses Beispiel, das sich über etwa vier Monolagen in die Tiefe erstreckt. Wie schon zuvor bei der physikalischen Mischung beobachtet, verhalten sich auch hier die Sauerstoff- und Aluminiumwerte recht ähnlich, abgesehen von der üblichen Differenz von fast einer Größenordnung. Beide Kurven verlaufen zu Beginn des Profils mit zunehmender Fluenz stark ansteigend durch Beseitigung von Oberflächenkontaminationen bedingt, und zeigen danach keine großen Veränderungen mehr. Völlig anders sieht dagegen das Verhalten der Molybdänwerte aus. Auch hier erfolgt bei ganz niedrigen Fluenzen ein leichter Anstieg, die Kurve geht aber schon bei einer Fluenz von etwa $1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+ / \text{cm}^2$ durch ein Maximum, um dann stetig auf einen Endwert von etwa der Hälfte des Anfangswertes abzufallen. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem der physikalischen Mischung, in der das Mo einen Anstieg auf das doppelte des Wertes zu Beginn verzeichnet.

Ebenso ergibt die Betrachtung der Elementverhältnisse in Abbildung 31 ein ganz anderes Bild als bei der physikalischen Mischung. Gemeinsam ist beiden lediglich die ganz geringe Veränderung im O/Al-Quotienten. Die Sauerstoff zu Molybdän Werte zeigen hier einen deutlichen Anstieg auf etwa das dreifache des anfänglichen Verhältnisses, im Gegensatz zur nicht ausgeheizten Probe, für die diese Kurve auf weniger als die Hälfte der ursprünglichen Relation abfällt. Fast komplementär zum Verhalten der O/Mo-Quotienten im Bild 31 ist das der Mo-

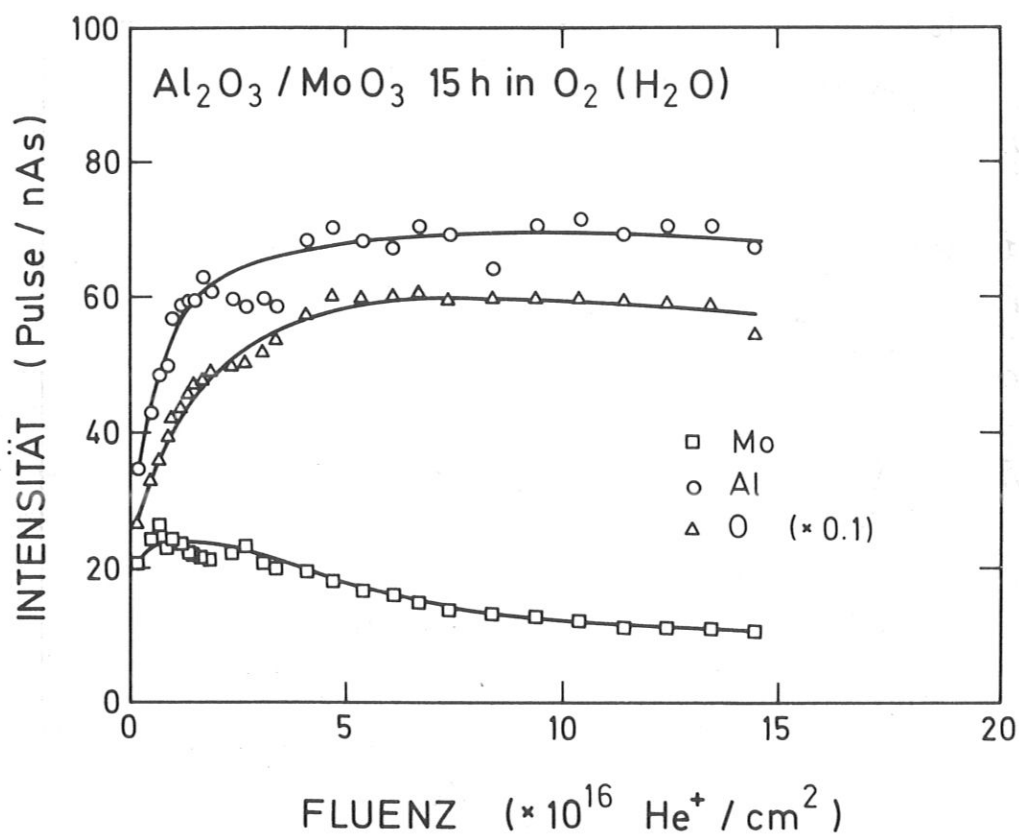


Abb. 30 Typisches Tiefenprofil der absoluten Peakhöhen einer für einige Stunden (20 h) im feuchten Sauerstoffstrom ausgeheizten Al₂O₃/MoO₃-Probe

lybdän zu Aluminium Werte. Sie sinken auf weniger als ein Drittel im Verlauf des Tiefenprofils ab. Diese drastischen Veränderungen in den Mo/Al- bzw O/Mo-Verhältnissen sind auf die starke Abnahme des Mo-Wertes mit steigender Fluenz zurückzuführen.

Der Effekt der präferentiellen Zerstäubung des Sauerstoffs im Molybdänoxid und der damit verbundenen Anreicherung von Molybdän auf der Oberfläche in der physikalischen Mischung wird in dieser feucht kalzinierten Probe durch ein anderes Ereignis offenbar überkompensiert. Das Ausheizen im mit Wasserdampf bei Raumtemperatur gesättigten Sauerstoffstrom bewirkt eine Anreicherung des Molybdäns an der Oberfläche des Aluminiumoxids. Abbildung 30 und 31 zeigen deutlich, daß bei niedrigen Fluenzen, d.h. auf der äußersten Oberfläche der Probe erheblich mehr Molybdän im Verhältnis zum Aluminium und zum Sauer-

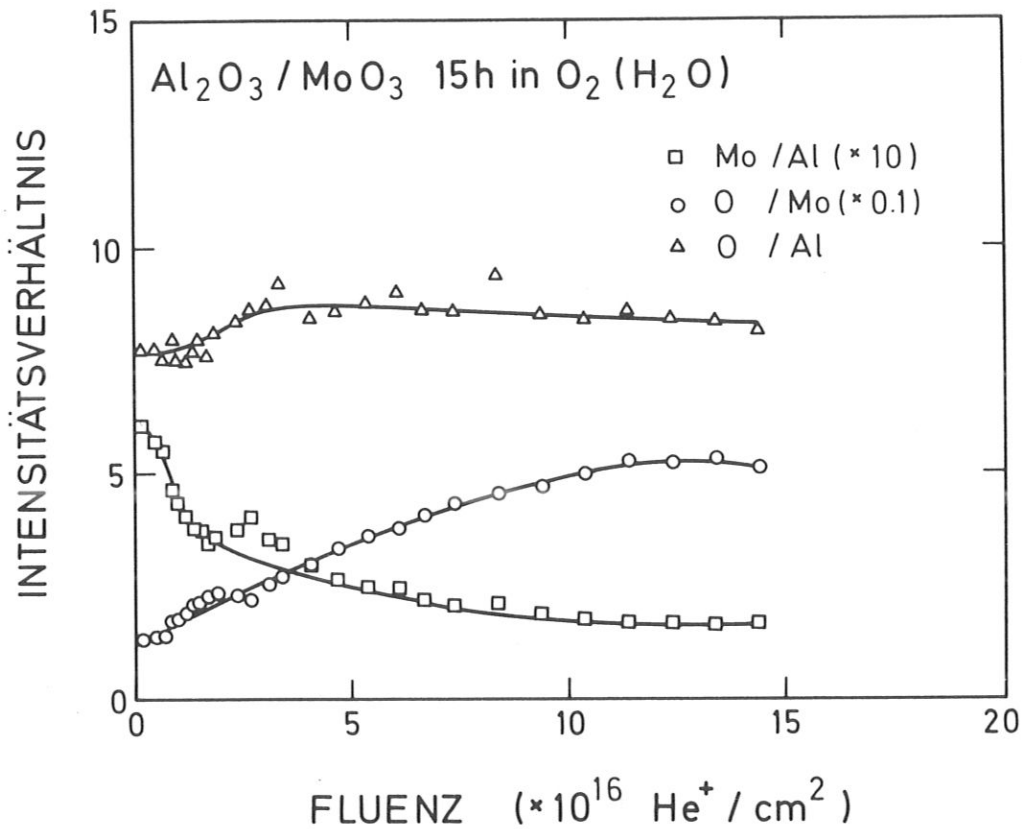


Abb. 31 Tiefenprofil der Signalverhältnisse der 15 Stunden feucht kalzinierten Al₂O₃/MoO₃-Mischung

stoff für den Ionenstrahl sichtbar ist als einige Monolagen tiefer. Diese Verteilungsveränderung des Molybdäns wird erreicht durch eine Vergrößerung der Molybdänoberfläche auf Kosten der des Aluminiumoxids, d.h. das Molybdän spreitet auf der Oberfläche des γ -Al₂O₃. In welcher Form diese Spreitung stattfindet, ob das Mo als Molybdäntrioxid dispergiert, oder ob damit eine chemische Umwandlung einhergeht, beispielsweise zu einem Oberflächenmolybdat, wie es aus der feuchten Imprägnierung der Katalysatoren bekannt ist, läßt sich an Hand der ISS-Ergebnisse nicht herleiten. Eindeutig feststellen läßt sich aber, daß die Spreitung nach 15 Stunden Kalzinieren im feuchten Sauerstoffstrom nicht vollständig erfolgt ist, da sonst der anfängliche Mo/Al-Wert gegen Unendlich gehen müßte. In diesem Fall wäre das vorhandene Molybdän vollständig monolagenartig auf der Oberfläche des Aluminiumoxids verteilt und für den Ionenstrahl wären nur Molybdän und Sauerstoff sichtbar, nicht aber das darunterliegende, abgeschattete

Aluminiumoxid. Da aber nur etwa 75% von der für die Monolagenkapazität errechneten Menge MoO_3 eingewogen wurden, kann also auch bei optimaler Dispersion keine vollständige Bedeckung des Al_2O_3 erfolgen. Man sollte aber in diesem Fall mit einem Mo/Al Quotienten von größer als Eins rechnen. Das für diese Probe maximal bei 0,6 liegende Mo/Al-Verhältnis zeigt deutlich, daß die Spreitung nicht vollständig ist.

Vergleicht man die Endwerte der Mo/Al-Kurven der physikalischen Mischung und der 15 Stunden in O_2 (H_2O) ausgeheizten Probe miteinander, so stellt man fest, daß sie bei einer Fluenz von etwa $15 \cdot 10^{16} He^+ / cm^2$ gleich groß sind. Bei einer starken Anreicherung des Molybdäns auf der Oberfläche des Al_2O_3 sollte sich in tieferen Schichten auch eine entsprechende Abreicherung bemerkbar machen. Nach einer Abtragung von etwa vier Monolagen ist davon noch nichts zu entdecken und die Kurve scheint in eine Sättigung zu gehen. Auch diese Tatsache läßt darauf schließen, daß das Molybdän unter diesen Bedingungen nur unvollständig auf der Oberfläche des Aluminiumoxids spreitet. Man darf für diese Pulveroberflächen allerdings auch keinen vollständigen Abtrag der dispergierten Komponente erwarten, wie er bei einer glatten Oberfläche zu beobachten wäre. Durch die sehr rauhe und poröse Textur und die Umhüllung jedes einzelnen Pulverkorns mit der gespreiteten Phase dürfte es schwierig sein, selbst nach Abtrag der zu Anfang für den Ionenstrahl exponierten dispergierten Schicht ein viel geringeres, als das der statistischen Verteilung entsprechende Mo/Al-Verhältnis zu finden.

Wie gezeigt wurde, gibt die Mo/Al-Kurve die besten Anhaltspunkte für den Grad der Spreitung ab. Da sich die für andere Zeiträume feucht kalzinierten Proben prinzipiell ganz ähnlich verhalten wie der hier vorgestellte 15 Stunden behandelte Katalysator, werden nur die Molybdän zu Aluminium Verhältnisse für die meisten dieser Proben wiedergegeben, wie in den Abbildungen 32 erfolgt. Das obere Bild zeigt das Verhältnis der Mo/Al-Intensitäten zum Vergleich nochmals für die physikalische Mischung (0h) und für die 2 und 5 Stunden ausgeheizten Proben. Dabei verdeutlichen diese Kurven sehr eindringlich, daß schon nach zwei Stunden feuchten Kalzinierens eine ganz eindeutige Anreicherung des Molybdäns an der Oberfläche des Aluminiumoxids stattfindet. Betrachtet man nur die Anfangswerte, so kommt man zu dem Schluß, daß nach fünf Stunden dieser Effekt wieder geringer wird. Das untere Bild zeigt dann für 10 Stunden wieder eine

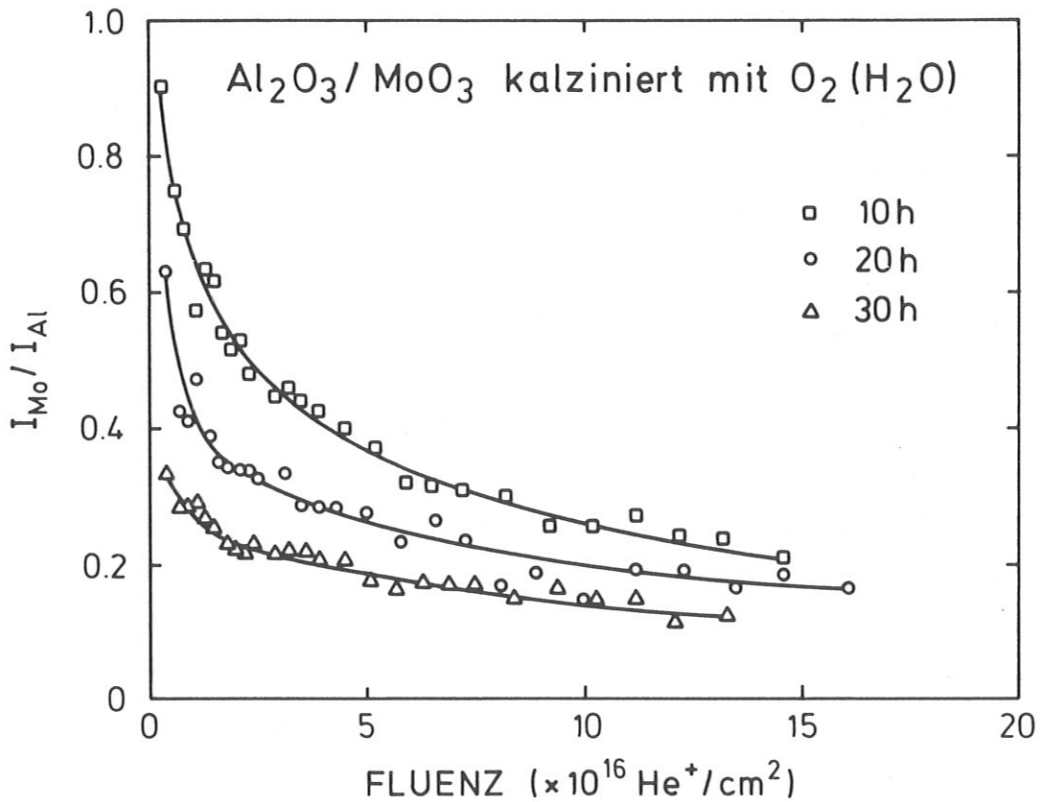
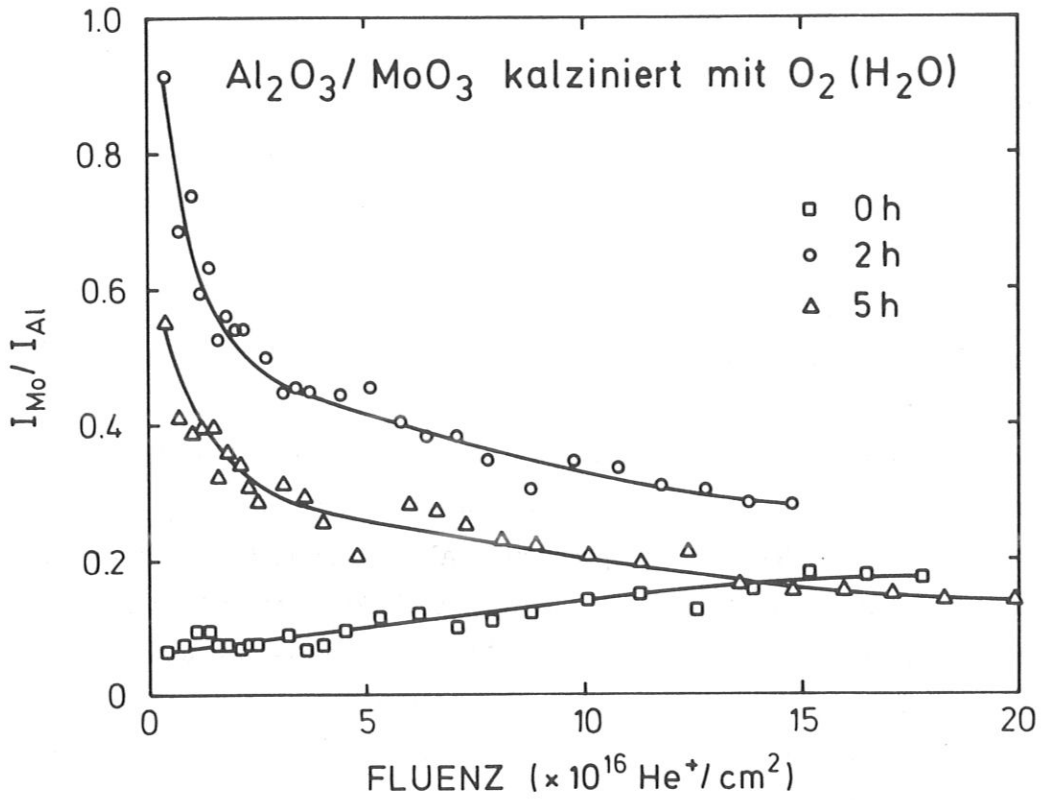


Abb. 32 Tiefenprofile der Signalverhältnisse verschieden lang feucht ausgeheizter $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ -Proben. Zum Vergleich wurde in das obere Bild die physikalische Mischung (0 h) eingezeichnet

Erhöhung des Verhältnisses zu Beginn des Tiefenprofils, das nach 20 Stunden auf ganz ähnliche Werte wie für die 15 Stunden geheizte Probe zurückfällt, um dann für 30 Stunden noch weiter abzusinken. Bei dieser Betrachtungsweise entsteht der Eindruck relativ großer Fluktuationen bezüglich des Grads der Spreitung, die man jedoch als unwahrscheinlich annehmen kann. Eine genauere Analyse dieser Kurven und Vergleiche über das Ausmaß der Spreitung sollen der Diskussion vorbehalten bleiben.

4.1.1.1.3. TROCKEN AUSGEHEIZTE PROBEN

Wie schon im vorigen Abschnitt, so wird auch hier eine Probe als charakteristisch für alle aus dieser Reihe genauer vorgestellt. Es handelt sich dabei ebenfalls um die 15 Stunden lang ausgeheizte Mischung, in diesem Fall aber in trockenem Sauerstoff. Das Tiefenprofil dieses Preßlings, in Abbildung 33 dargestellt, verdeutlicht die große Ähnlichkeit mit dem des feucht kalzinierten Katalysators (Abb. 30). Wieder zeigt sich ein fast identisches Verhalten der Sauerstoff- und Aluminiumwerte; der übliche Faktor von fast zehn zwischen beiden bleibt auch bestehen. Außerdem verlaufen beide Kurven nach dem gewohnten Anstieg am Anfang, der sich hier allerdings etwas länger hinzieht, als bei der feucht ausgeheizten Probe, ohne weitere Veränderungen nahezu parallel zur Abszisse. Auch die Molybdänwerte verzeichnen wieder eine kleine Zunahme bei niedrigen Fluenzen um danach langsam und stetig abzufallen. Diese Kurve zeigt noch den deutlichsten Unterschied zu der entsprechenden von Bild 30: durch die Abnahme fällt die Kurve hier nur wenig unter den Anfangswert, während beim feuchten Ausheizen eine Reduzierung auf etwa die Hälfte der ursprünglichen Intensität erfolgte. Bis auf diesen einen Punkt, den Endwert der Mo-Kurve, stimmen auch alle absoluten Intensitäten überraschend gut überein.

Die in Abbildung 34 wiedergegebenen Intensitätsverhältnisse ergeben auch keine eklatanten Unterschiede im Vergleich mit denen aus Bild 31. Die auffälligste Differenz ist die leichte Abnahme des O/Al Quotienten. Dieser kleine Effekt liegt zum einen im Bereich des Fehlers und zum anderen findet er sich bei keiner der anderen trocken kalzinierten Proben, so daß ihm keine weitere Bedeutung zugemessen wird. Die beiden anderen Kurven verhalten sich wieder nahezu komplementär zueinander. Bis zu etwa 5 Fluenzeinheiten ist der Rückgang der Mo/Al-Werte

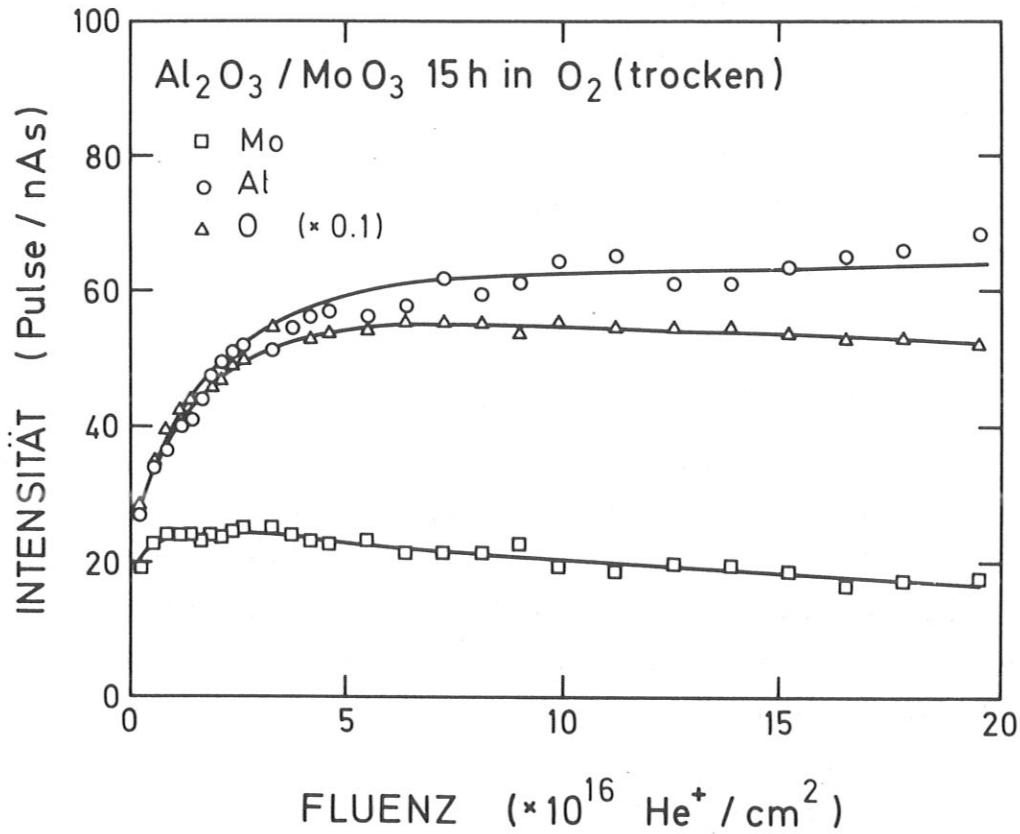


Abb. 33 Tiefenprofil der Signalintensitäten einer typischen, für einige Stunden trocken kalzinierten Al₂O₃/MoO₃-Probe

stärker als der gleichzeitige Anstieg der O/Mo-Verhältnisse. Die danach erfolgenden geringeren Veränderungen beider Kurven sind etwa gleich groß. Beide starten bei ungefähr den gleichen Werten wie die Verhältnisse des feucht geheizten Katalysators, die Endwerte jedoch unterscheiden sich deutlich, bedingt durch die geringere Abnahme der Molybdänintensität.

Dennoch zeigt das Mo/Al-Verhältnis fast einen ebenso großen Rückgang wie nach der Behandlung mit Wasser, der Anfangswert liegt sogar leicht höher. Daraus ist ersichtlich, daß sich auch bei dieser trocken kalzinierten Probe das Molybdän auf der Aluminiumoxidoberfläche anreichert, da das Mo/Al-Verhältnis etwa fünf Monolagen tiefer auf ca. ein Drittel abgesunken ist. Es findet also auch unter Wasserausschluß Spreitung einer Molybdänphase auf der γ -Al₂O₃-Oberfläche statt.

Betrachtet man die in den Abbildungen 35 wiedergegebenen Mo/Al-Kurven

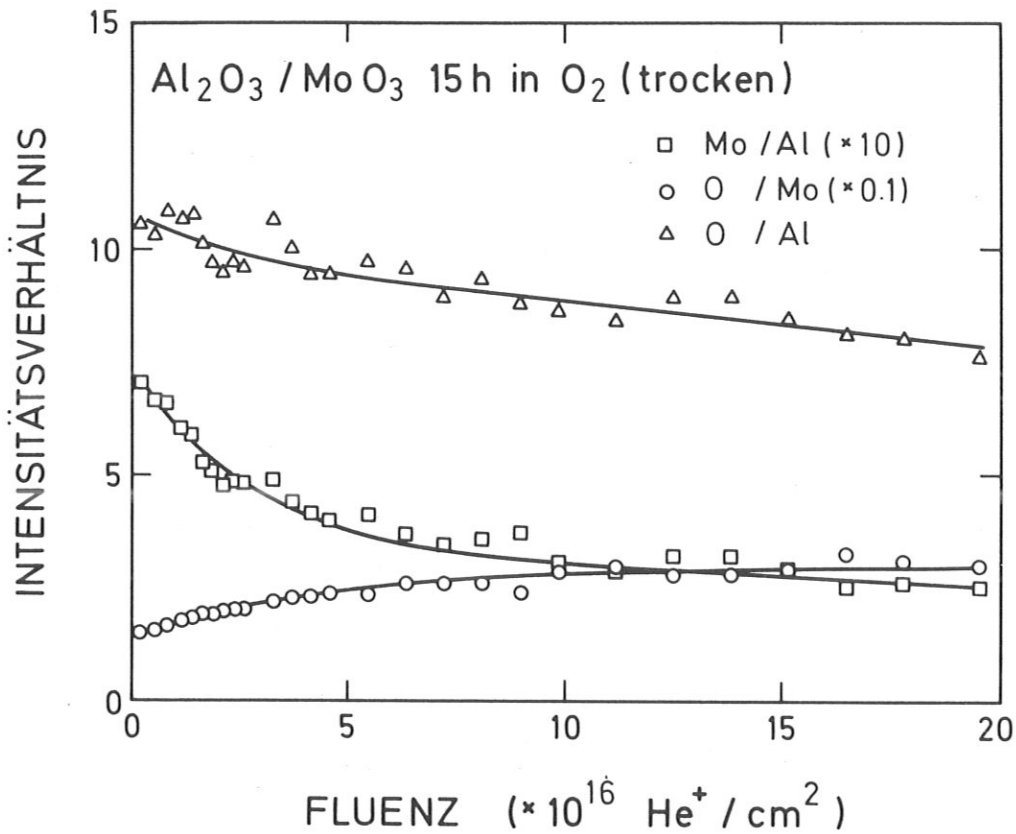


Abb. 34 Intensitätsverhältnisse der 15 Stunden lang trocken ausgeheizten Al₂O₃/MoO₃-Mischung in Abhängigkeit von der Fluenz

für die unterschiedlichen Ausheizzeiten, so läßt sich auf dem oberen Bild eher eine Entwicklung erkennen, als für die Reihe der mit Wasser kalzinierten Proben. Nach dieser Betrachtungsweise zeigt sich bei letzteren der maximale Spreitungseffekt bereits nach zwei Stunden, während die Kurve für die zwei Stunden trocken ausgeheizte Mischung einen niedrigen Anfangswert hat und im weiteren verhältnismäßig wenig abnimmt. Dennoch wird auch hier ein fast umgekehrtes Verhalten im Vergleich zur nicht thermisch behandelten Probe der physikalischen Mischung sichtbar, d.h. auch im trockenen Fall ist Spreitung schon nach zwei Stunden festzustellen. Deutlicher wird dieser Effekt für die fünf Stunden geheizte Mischung, der sich dann nochmals steigert für zehn Stunden in der unteren Abbildung. Auch hier zeigen sich Fluktuationen, da die hohen Anfangswerte für die 20 und 30 Stunden behandelten Proben wieder zurückgehen.

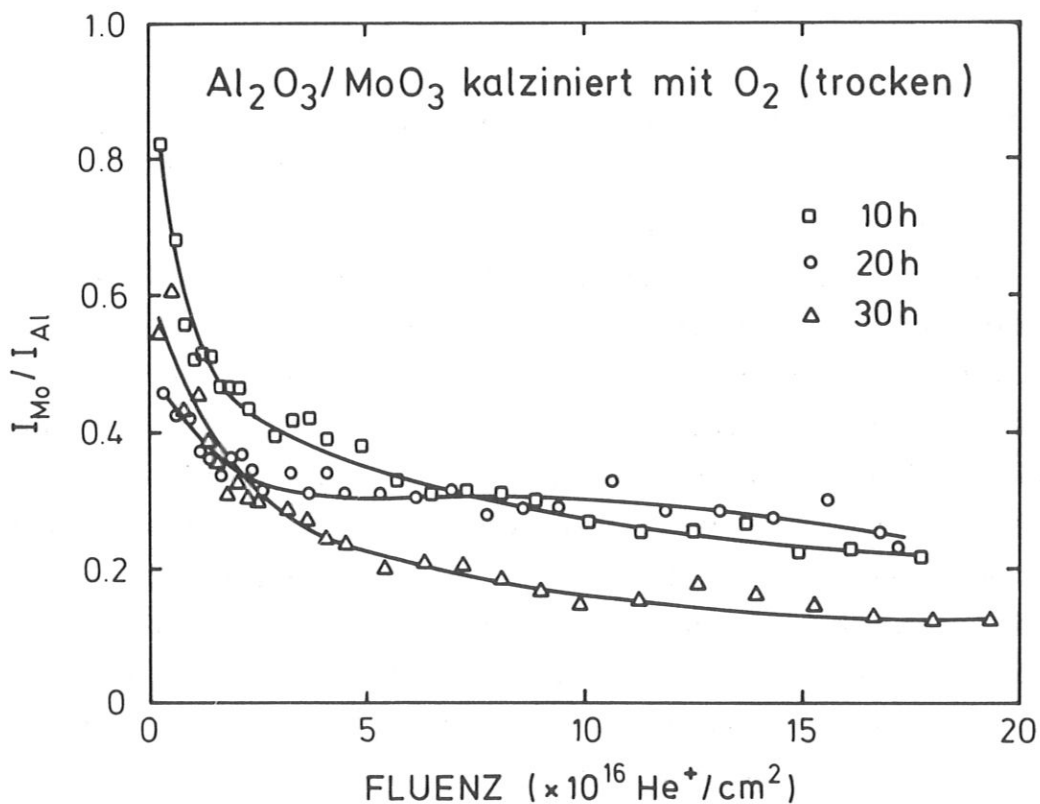
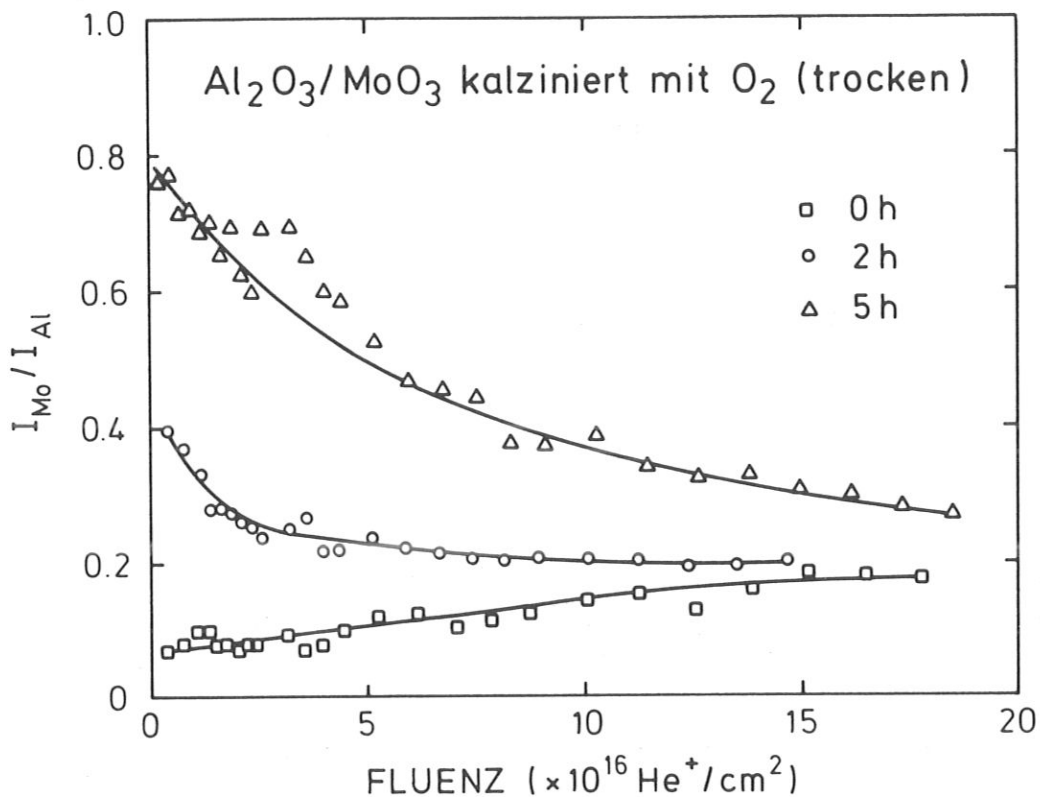


Abb. 35 Tiefenprofile der Signalverhältnisse verschieden lang trocken ausgeheizter $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ -Proben. Als Vergleich dient wieder die im oberen Bild eingezeichnete physikalische Mischung (0 h)

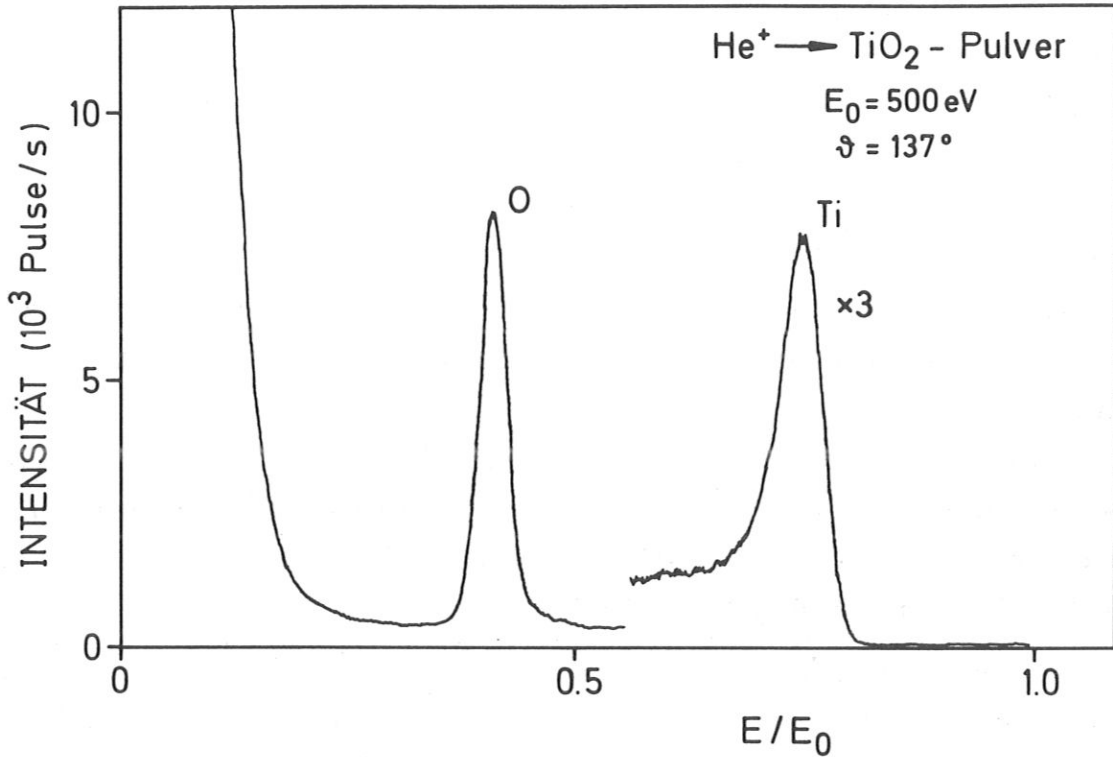


Abb. 36 ISS-Spektrum des reinen TiO_2 -Pulvers, aufgenommen unter den üblichen Bedingungen. Hingewiesen sei auf den im Vergleich zum Al_2O_3 sehr kleinen "Zerstäubungspeak"

4.1.1.2. TRÄGER TITANOXID

Ein ebenfalls in dieser Arbeit verwendeter Träger ist Titandioxid, das in einer Pulvermischung aus 80% Anatas und 20% Rutil in den Spreitungsversuchen zur Anwendung kam. Die elektrische Leitfähigkeit bei allen mit ISS gemessenen TiO_2 -Proben war im Vakuum so gut, daß entweder ohne oder aber mit recht kleinem Neutralisationsstrom gearbeitet werden konnte, ohne daß Signalverschiebungen oder ein besonders breiter "Zerstäubungspeak" auftraten, wie auf Abbildung 36 erkennbar ist.

Obwohl TiO_2 als Halbleiter bekannt ist, ist reines, stöchiometrisches Rutil ein Isolator. Durch Defekte, insbesondere Sauerstoff-Fehlstellen, kann es seinen spezifischen elektrischen Widerstand auf weniger als $0,1 \Omega \text{ cm}$ verringern [181, 182], d.h. im Vakuum wird seine Leitfähigkeit deutlich verbessert.

Diese Eigenschaft des Titandioxids erleichterte die ISS-Messungen erheblich und verbesserte deutlich die Qualität der Spektren. So ist auf Bild 36 ein viel kleinerer "Zerstäubungspeak" sichtbar, obwohl kein Neutralisator eingesetzt wurde. Der Sauerstoff- und der Titanpeak haben höhere Intensitäten, richtige Lage und Form und einen sehr geringen Untergrund. Die beiden letzten Merkmale, ebenso wie die Signalthöhe, sprechen auch dafür, daß das Pulver sehr sauber ist, jedenfalls zum Zeitpunkt der Aufnahme des Spektrums, an dem die Probe schon länger als eine Stunde mit He^+ beschossen wurde. Der O-Peak ist dreimal so groß wie das Ti-Signal, während beim Aluminiumoxid ein Faktor von mehr als fünf zwischen Al- und O-Peak liegt, obwohl die Stöchiometrie der beiden Oxide eher vertauschte Faktoren vermuten ließe. Dieser Widerspruch kann auf die unterschiedliche Struktur von TiO_2 und Al_2O_3 zurückgeführt werden, da dadurch die He^+ -Ionen verschiedene Oberflächengeometrien "sehen". Darüber hinaus haben Ti und Al unterschiedliche Neutralisationswahrscheinlichkeiten.

Bei Betrachtung des Tiefenprofils des Titanoxidpulvers "P25" (Abb. 37), fällt wieder der Intensitätsanstieg sowohl beim Sauerstoff als auch beim Titan bei niedrigen Fluenzen auf. Durch die Beseitigung der Oberflächenkontaminationen erreichen beide Kurven ein Maximum, um danach durch den vermutlichen Rückgang der Ionenstromstärke auf etwas niedrigere Werte abzufallen. Das dagegen völlig konstant bleibende Intensitätsverhältnis von O/Ti belegt die gleichmäßige Tiefenverteilung dieser beiden Elemente in den oberen Lagen des Pulverpreßlings. Keinerlei Hinweis auf präferentielle Zerstäubung von O gegenüber Ti ist in diesem Fluenzbereich sichtbar.

Zur Bestimmung der Tiefe T des Beschußflecks wurde nach den Gleichungen 38–40 aus der Röntgendichte D und der Molmasse M des TiO_2 die Oberflächendichte a_o berechnet. Da sich die Dichten für Anatas ($D = 3,84 \text{ g/cm}^3$) und Rutil ($D = 4,26 \text{ g/cm}^3$) unterscheiden, wurde eine entsprechend ihren Anteilen gewichtete Mittellung vorgenommen, die zu einer durchschnittlichen Dichte für das Pulver "P25" von $D = 3,9 \text{ g/cm}^3$ führt. Aus der sich daraus ergebenden atomaren Oberflächendichte von $a_o = 2,0 * 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ berechnet sich nach Gleichung 37 die Kratertiefe T . Da die Zerstäubungsausbeute Y von Titanoxid nicht bekannt ist, wurde wie beim Molybdänoxid eine Abschätzung vorgenommen. Mit den gleichen Argumenten wird als untere Grenze Y_{Ti} von Titan angesehen mit

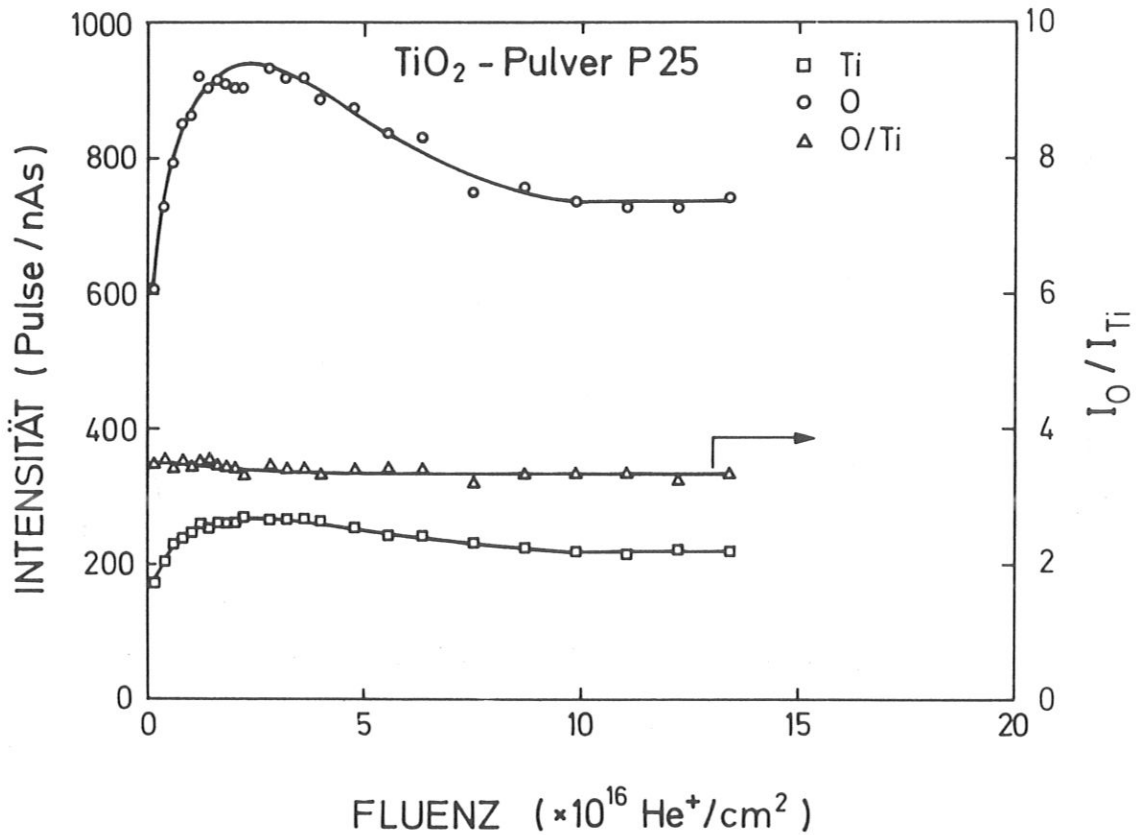


Abb. 37 Tiefenprofil der absoluten Signalhöhe der Elemente und deren Verhältnis für das TiO_2 -Pulver "P25"

$3,8 \cdot 10^{-2} \text{ Atome/He}^+$, als realistischer aber ein Wert ähnlich dem des Al_2O_3 betrachtet, so daß $Y_{\text{TiO}_2} \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ Atome/He}^+$ für 500 eV angenommen wurde. Danach erhält man für die Tiefe bei einer Fluenz von $F = 1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ mindestens 0,2 Monolagen, wahrscheinlicher aber $T = 0,3 \text{ ML}$. Das Tiefenprofil auf Bild 37 erstreckt sich also über 3 – 5 Monolagen, wobei dem letzten Wert größeres Vertrauen geschenkt werden sollte. Diese Daten sind zusammen mit denen der anderen Oxide in Tabelle 2 aufgeführt.

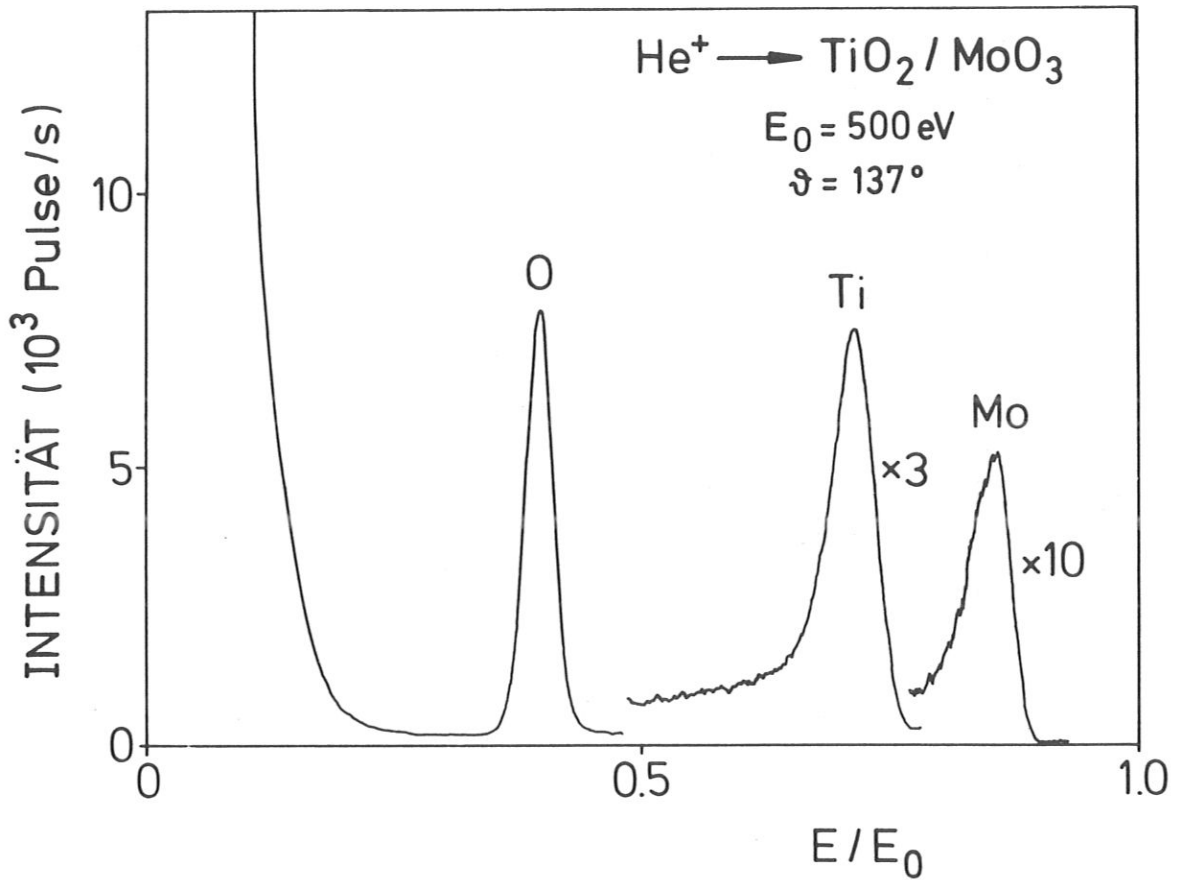


Abb. 38 He^+ -Rückstreuenspektren von einer kalzinierten TiO_2/MoO_3 -Probe nach Ionenbeschuß

4.1.1.2.1. PHYSIKALISCHE MISCHUNG

Wie das Aluminiumoxid so wurde auch der Träger Titanoxid durch die gleiche Prozedur mit Molybdäntrioxidpulver vermischt. Aufgrund der kleineren BET-Oberfläche des TiO_2 -Pulvers wurde es mit nur 4,1 Gew.% MoO_3 vermengt. Diese Mischung ergibt Ionenrückstreuenspektren, wie Abbildung 38 eines zeigt. Die Sauerstoff- und Titanintensitäten sind denen des Trägers sehr ähnlich, ebenso der relativ kleine "Zerstäubungspeak". Das Molybdänsignal entspricht nur etwa ein zwanzigstel der Höhe des O- oder ca. ein fünftel der des Ti-Peaks. Diese Verhältnisse gelten aber nur für die kalzinierten Proben, die nicht thermisch behandelte physikalische Mischung ergibt geringere Mo-Intensitäten, bei sonst gleichem Spektrum. Bedingt durch die größere Atommasse des Titans, liegt der Ti-Peak näher am Mo-Signal als der des Aluminiums, dennoch sind beide Peaks klar voneinander getrennt. Das Spektrum zeigt außer den drei Elementen der untersuch-

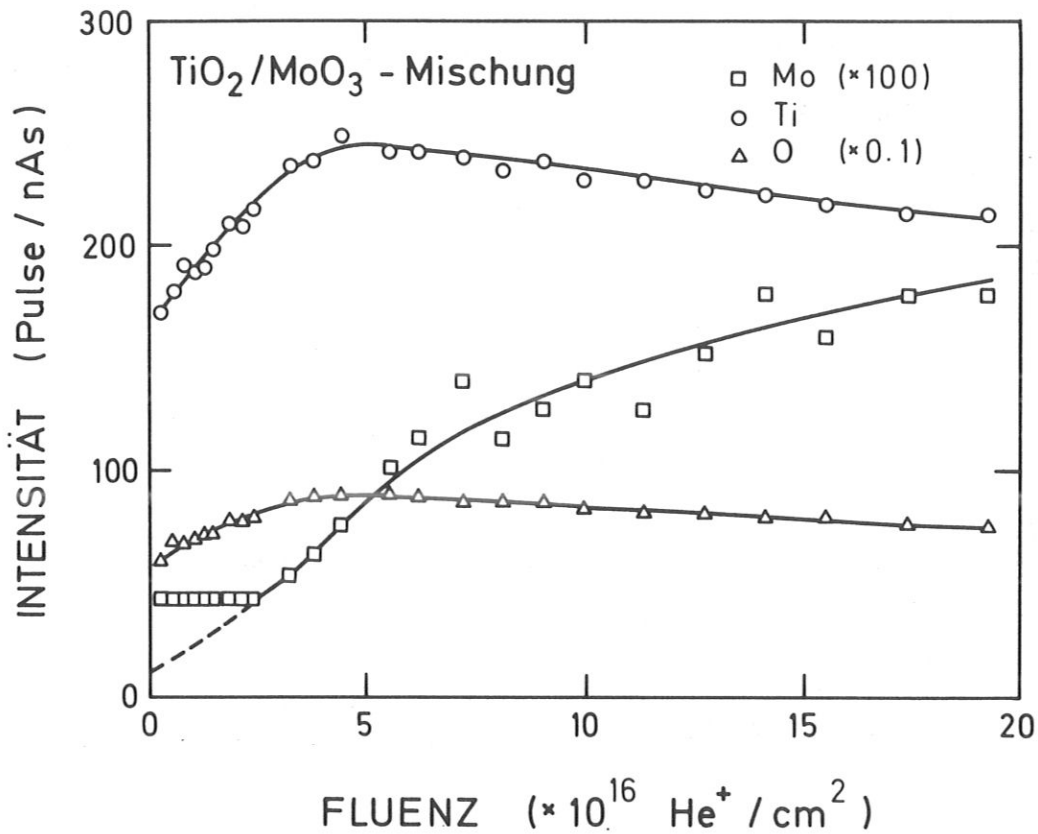


Abb. 39 Tiefenprofil der Signalintensitäten der physikalischen Mischung aus TiO_2/MoO_3 . Die anfänglichen Mo-Werte liegen unterhalb der Nachweisgrenze, so daß die ersten neun eingezeichneten Symbole einen oberen Grenzwert angeben, die gestrichelte Kurve gibt den wahrscheinlichen Verlauf wieder

ten Mischung keine weiteren Signale, was auf eine recht saubere Probe deutet, im Gegensatz zu den Al_2O_3/MoO_3 -Katalysatoren, bei denen immer noch zwei weitere, durch Kontaminationen bedingte Peaks auftraten. Die Intensitäten dieser Spektren sind bis auf die Unterschiede, auf die schon beim Titanoxid hingewiesen wurde, gut vergleichbar.

Abbildung 39 gibt das Tiefenprofil der physikalischen Mischung aus TiO_2/MoO_3 wieder. Die Ti- und O-Signale zeigen wieder ganz ähnliches Verhalten, zu Anfang einen leichten Intensitätsanstieg bis zu einem Maximum, durch Kontaminationsbeseitigung hervorgerufen, und danach eine allmähliche Signalverkleinerung, wahrscheinlich durch die Verringerung des Ionenstroms bedingt. Die Molybdänkurve weist dagegen einen fast kontinuierlichen Anstieg auf. Die

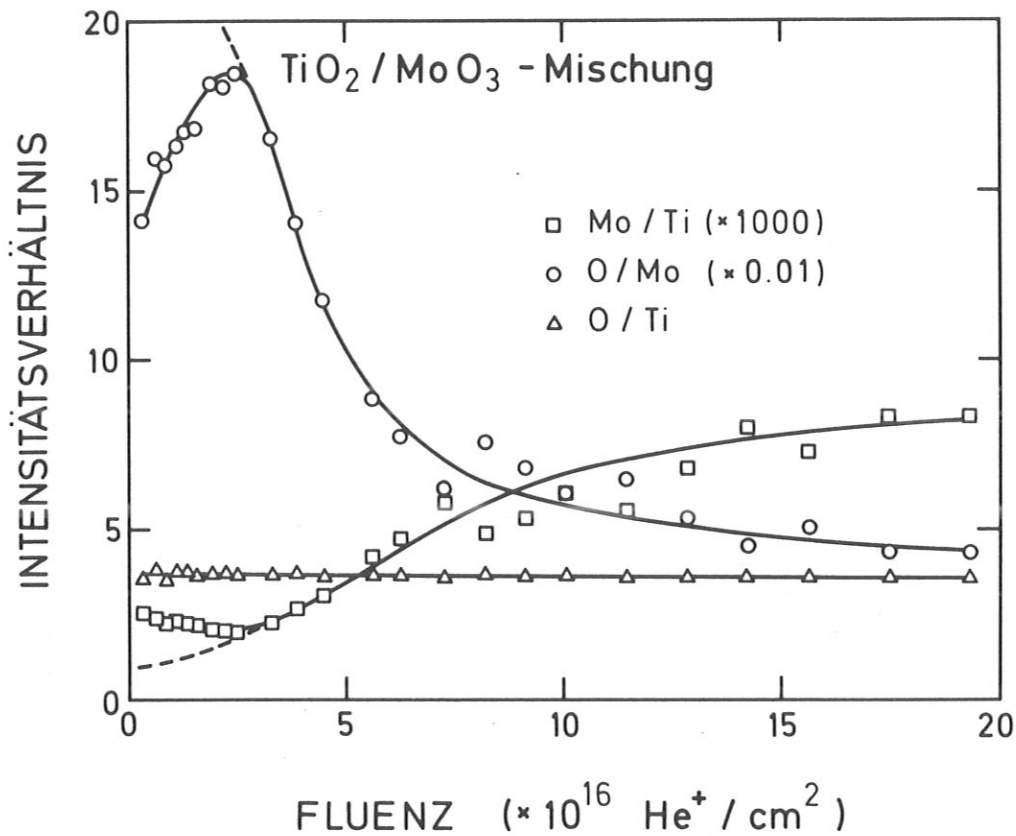


Abb. 40 Tiefenprofil der Intensitätsverhältnisse der physikalischen Mischung aus TiO₂/MoO₃. Durch die niedrigen, nicht mehr nachweisbaren Mo-Werte zu Anfang sind die entsprechenden Verhältnisse dort verfälscht. Der vermutete Verlauf ist gestrichelt gekennzeichnet

größere Streuung der Mo-Werte ist auf den hohen Verstärkungsfaktor von 100 zurückzuführen, der aufgrund des in dieser Probe sehr kleinen Mo-Peaks gewählt wurde. Das Molybdänsignal war zu Beginn des Tiefenprofils so klein, daß es im Rauschen unterging und somit keine exakte Messung möglich war. Die ersten neun Werte sind daher nur eine obere Abschätzung des Mo-Signals. Die gestrichelte Linie gibt den vermutlichen Verlauf der Molybdänsignale wieder, der auch bei niedrigen Fluenzen durch die übliche Oberflächenreinigung einen Anstieg aufweisen sollte. Die Molybdänintensität wächst im Verlauf des Tiefenprofils, also während des Abtrags von ca. sechs Monolagen, auf mehr als das fünffache des ursprünglichen Wertes an.

Dieser deutliche Effekt spiegelt sich auch in den Signalverhältnissen in Abbil-

dung 40 wieder. Das Molybdän zu Titan Verhältnis, das in diesem Bild sogar auf das 1000-fache verstärkt werden mußte, zeigt mit zunehmender Fluenz einen deutlichen Anstieg auf das ca. fünffache des Anfangswertes. Auch hier gibt die gestrichelte Linie den vermuteten Kurvenverlauf wieder, ebenso beim Mo/O-Verhältnis. Diese starke Zunahme der Mo/Ti-Werte deutet wieder auf eine präferentielle Zerstäubung des Sauerstoff gegenüber dem Molybdän hin, d.h. eine Anreicherung des Mo auf Kosten des O an der Oberfläche der Probe. Diese Erklärung wird auch durch den Verlauf der O/Mo-Kurve unterstützt. Läßt man die neun verfälschten Anfangswerte außer Betracht, so zeigt sie einen steilen Abfall, der sich im Verlauf des Tiefenprofils etwas verlangsamt. Der Sauerstoffanteil an der Oberfläche wird also gegenüber dem Molybdänanteil stark verringert, vermutlich auf weniger als ein fünftel des ursprünglichen Wertes. Die sich etwa nach der Hälfte der Gesamtfluenz zeigenden geringeren Veränderungen sowohl in der Mo/Ti- als auch in der O/Mo-Kurve können mit der Annäherung an einen Gleichgewichtszustand zusammenhängen. Entsprechend dem Verhalten der Al_2O_3/MoO_3 -Probe bleibt auch bei der TiO_2/MoO_3 -Mischung das O/Ti-Verhältnis während des gesamten Tiefenprofils konstant, d.h. die Sauerstoff- zu Titanverteilung ist ca. sechs Schichten tiefer die gleiche wie in der obersten Monolage.

Die physikalische Mischung aus TiO_2/MoO_3 zeigt also eine statistische Verteilung der Elemente Titan und Sauerstoff, die Veränderungen der Mo-Konzentration werden durch präferentielle Zerstäubung hervorgerufen. Die extrem geringe Intensität des Molybdänsignals, das zu Anfang des Tiefenprofils unterhalb meßbarer Werte liegt, weicht von der Größe des Mo-Peaks bei der physikalischen Mischung aus Al_2O_3/MoO_3 deutlich ab. Dieses erstaunliche Verhalten ist reproduzierbar und kann nicht ohne weitere Information gedeutet werden.

4.1.1.2.2. FEUCHT AUSGEHEIZTE PROBEN

TiO_2/MoO_3 -Mischungen wurden für 1, 2, 5, 10, 15, 20 und 24 Stunden feucht und trocken im O_2 -Strom ausgeheizt. Exemplarisch für alle diese Proben werden hier die für 20 Stunden kalzinierten Katalysatoren genauer vorgestellt und zuletzt ein kurzer Überblick über das Verhalten der anderen Mischungen gegeben.

In Abbildung 41 sind die Tiefenprofile der drei Elemente Mo, Ti und O für den 20 Stunden feucht kalzinierten Katalysator aufgetragen. Schon auf den ersten

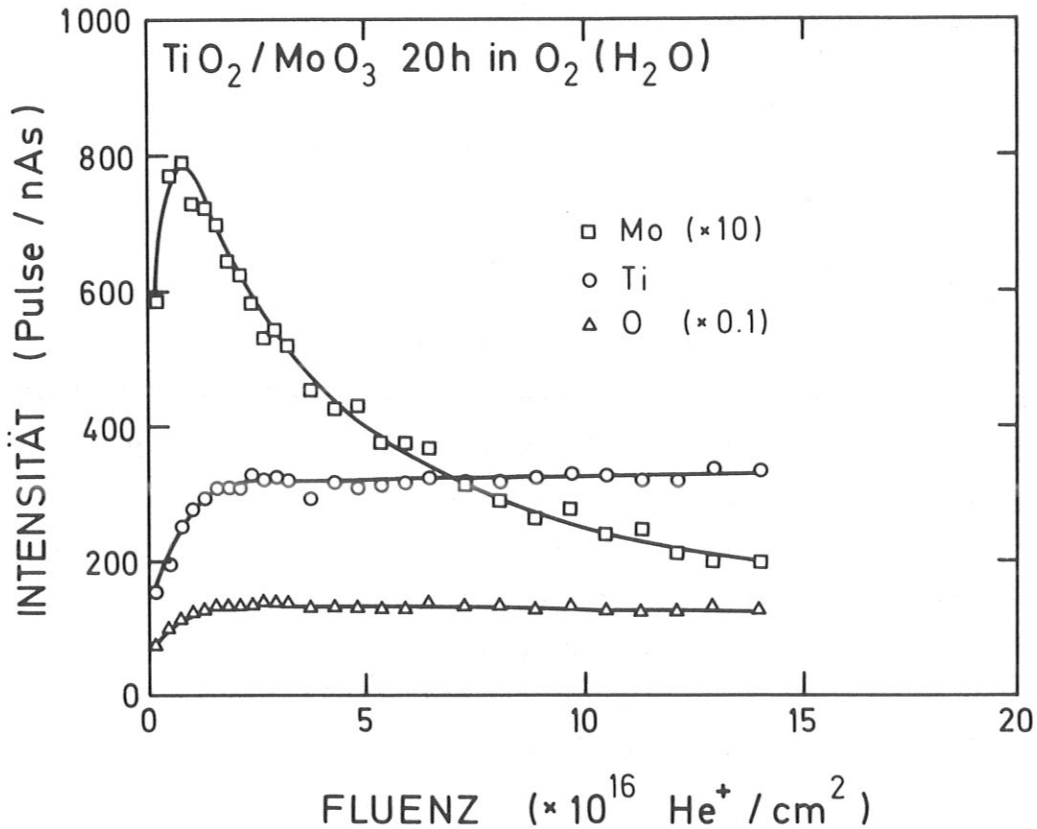


Abb. 41 Tiefenprofil der absoluten Intensitäten der 20 Stunden feucht ausgeheizten TiO_2/MoO_3 -Probe

Blick zeigt sich die Ähnlichkeit mit Bild 30, in dem die entsprechenden Werte für die 15 Stunden feucht ausgeheizte Mischung auf Aluminiumoxidbasis eingezeichnet sind. Bei niedrigen Fluenzen erkennt man wieder den üblichen Anstieg aller Peakhöhen, der in diesem Fall relativ kurz ist, was für eine nur gering verunreinigte Probe spricht. Bei den Titan- und Sauerstoffwerten folgt darauf ein annähernd konstanter Verlauf, während die Molybdänkurve eine starke Abnahme auf ein Viertel des Maximums erfährt.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Intensitätsverhältnissen in Abbildung 42 wieder. Der fast waagerechte Verlauf der O/Ti-Kurve zeigt die gleichmäßige Verteilung von Sauerstoff und Titan in den obersten 4 – 5 Schichten der Probe. Die starke Abnahme der Mo/Ti-Verhältnisse mit zunehmender Fluenz belegt eine in der obersten Lage deutlich größere Molybdänkonzentration bezogen

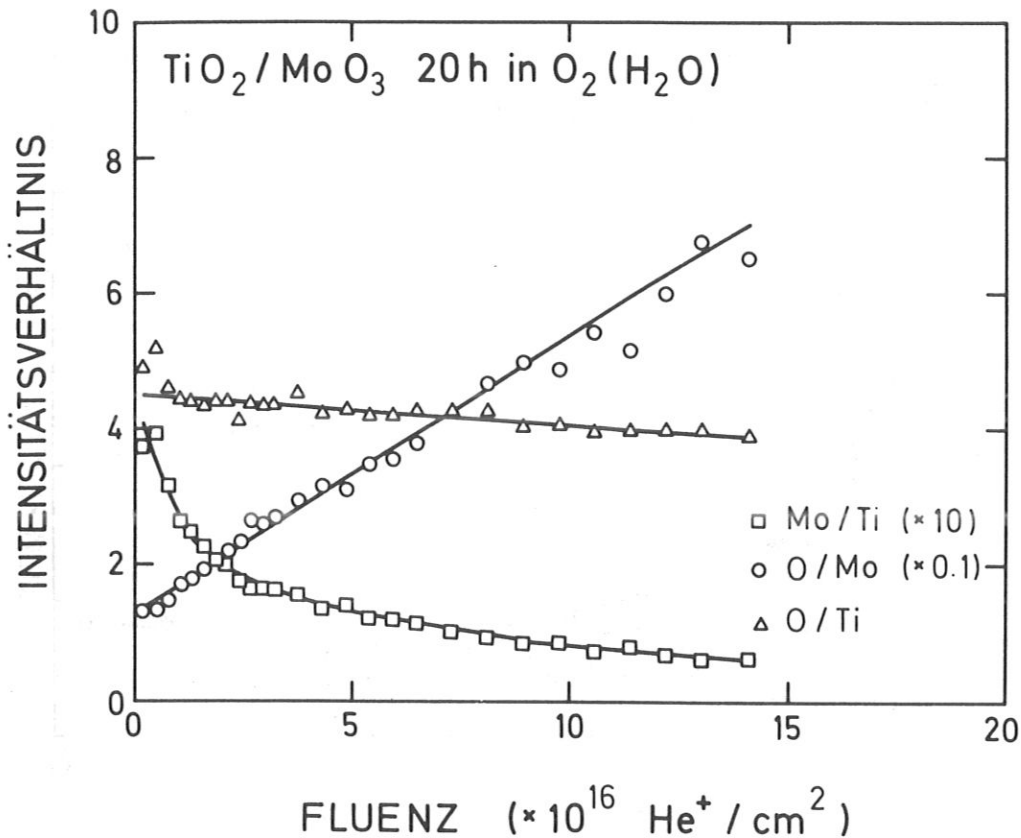


Abb. 42 Tiefenprofil der Intensitätsverhältnisse der 20 Stunden feucht kalzinieren TiO_2/MoO_3 -Mischung

auf das Titan als einige Schichten tiefer. Diese Verminderung der Mo-Intensität ruft auch den ausgeprägten Anstieg der O/Mo-Kurve hervor. Auch sie verdeutlicht eine an der Oberfläche ca. fünfmal so große Molybdänkonzentration im Vergleich mit dem Sauerstoff wie etwa fünf Lagen darunter.

Alle diese Kurven sprechen, wie beim Al_2O_3 als Träger, für eine Spreitung des Molybdäns auf der Titandioxidoberfläche. Die Mo-Intensität ist dort etwa fünffach so groß wie einige Lagen darunter. Da dies durch die Mo/Ti-Werte gut veranschaulicht wird, sind für einige der übrigen Proben mit anderen Kalzinierungszeiten nur diese Kurven gegen die Fluenz aufgetragen, wie man in Abbildung 43 erkennen kann. Als Vergleich sind auch die Verhältnisse für die physikalische Mischung eingezeichnet (0h), die aufgrund der ungewöhnlich kleinen Werte um den Faktor zehn vergrößert wurden. Es zeigt sich, daß schon die für eine Stunde ausgeheizte Probe einen völlig anderen Verlauf der Mo/Ti-Verhältnisse ergibt als die nicht thermisch

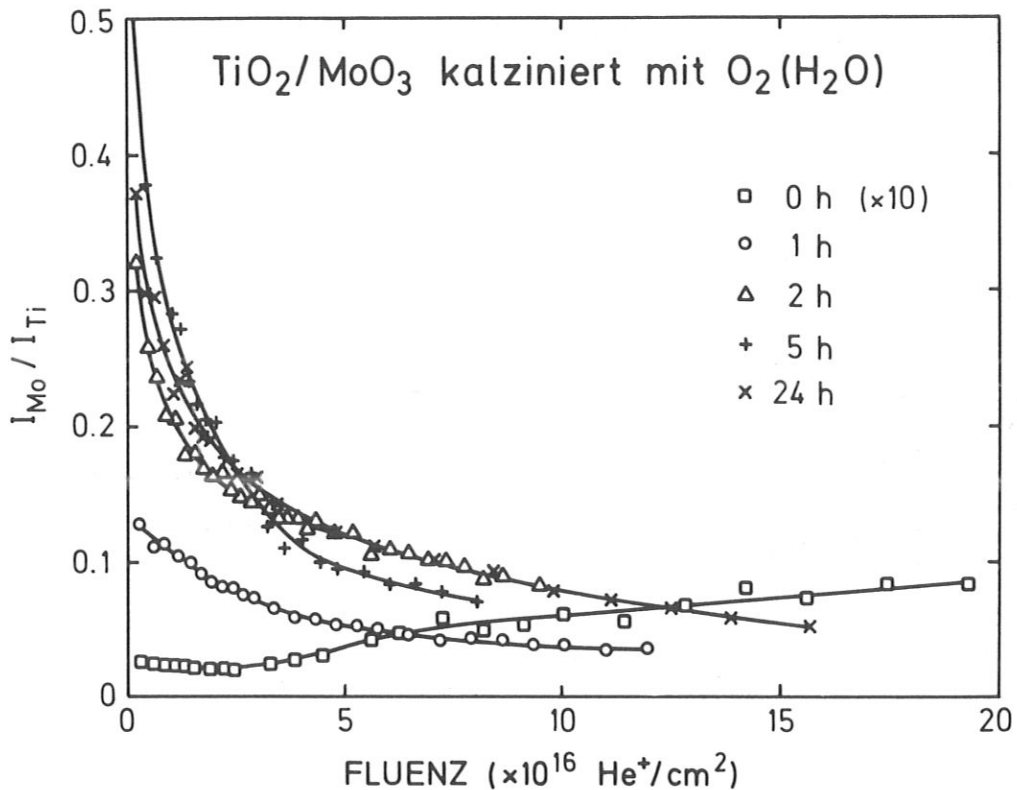


Abb. 43 Tiefenprofile der Intensitätsverhältnisse einiger unterschiedlich lang feucht ausgeheizter $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ -Proben. Man beachte, daß die Kurve der physikalischen Mischung mit dem Faktor 10 multipliziert wurde

behandelte Mischung. Die verglichen mit den Endwerten gut dreimal so großen Anfangswerte belegen, daß schon innerhalb einer Stunde eine merkliche Spreitung des Molybdäns auf der Oberfläche des TiO_2 auftritt. Deutlicher wird der Effekt noch in den Kurven für die 2 und 5 Stunden kalzinierten Katalysatoren. Wie die Werte für die 24 Stunden behandelte Probe, so liegen auch die Verhältnisse für die restlichen noch gemessenen Pulverpreßlinge dieser Reihe in diesem Bereich, sie wurden daher nicht alle eingezeichnet.

Erstaunlich sind die sehr kleinen Werte der physikalischen Mischung. Sie liegen mit einem maximalen Verhältnis von knapp 0,01 erheblich unter den kleinsten Werten der gespreiteten Proben, während bei den Katalysatoren auf Al_2O_3 -Basis die größten Mo/Al-Quotienten der unbehandelten Mischung den kleinsten der kalzinierten Proben sehr ähnlich sind. Was als Ursache für die extrem kleinen

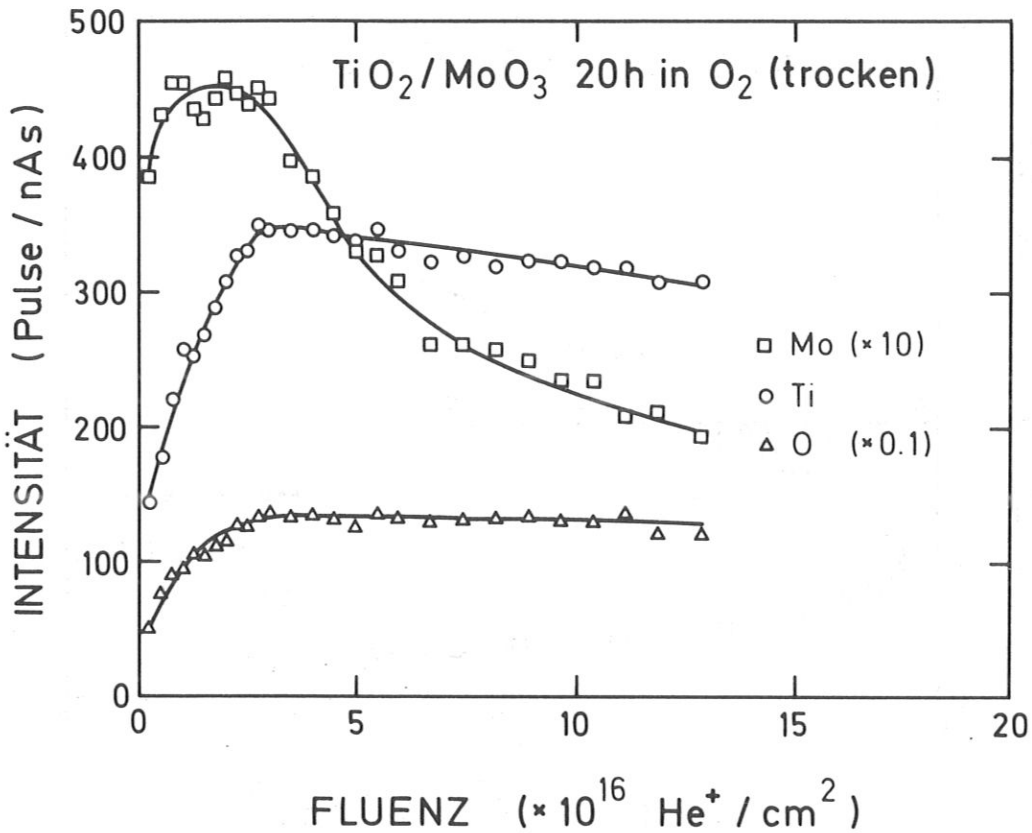


Abb. 44 Tiefenprofile der absoluten Peakhöhen der 20 Stunden trocken ausgeheizten $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ -Probe

Mo-Werte bei der physikalischen Mischung mit TiO_2 in Frage kommt, bleibt zu diskutieren.

4.1.1.2.3. TROCKEN AUSGEHEIZTE PROBEN

Ebenso lang wie die feucht ausgeheizten Katalysatoren wurden $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ -Mischungen trocken kalziniert. Auch hier wird wieder stellvertretend für eine ganze Reihe von Proben der 20 Stunden thermisch behandelte Katalysator ausführlicher vorgestellt. Abbildung 44 gibt die Intensitäten der Elemente in Abhängigkeit von der Fluenz wieder. Dieses Tiefenprofil ist dem der feucht ausgeheizten Mischung (Abb. 41) sehr ähnlich. Eine Abweichung zeigt sich in der Molybdänkurve. Deren Maximum ist im wasserlosen Fall nur gut halb so groß wie im feuchten. Da die Endwerte etwa gleich groß sind, ist der Abfall der Mo-Kurve im ersten Fall weniger steil als im zweiten. Die Ti- und O-Intensitäten stimmen ausgesprochen

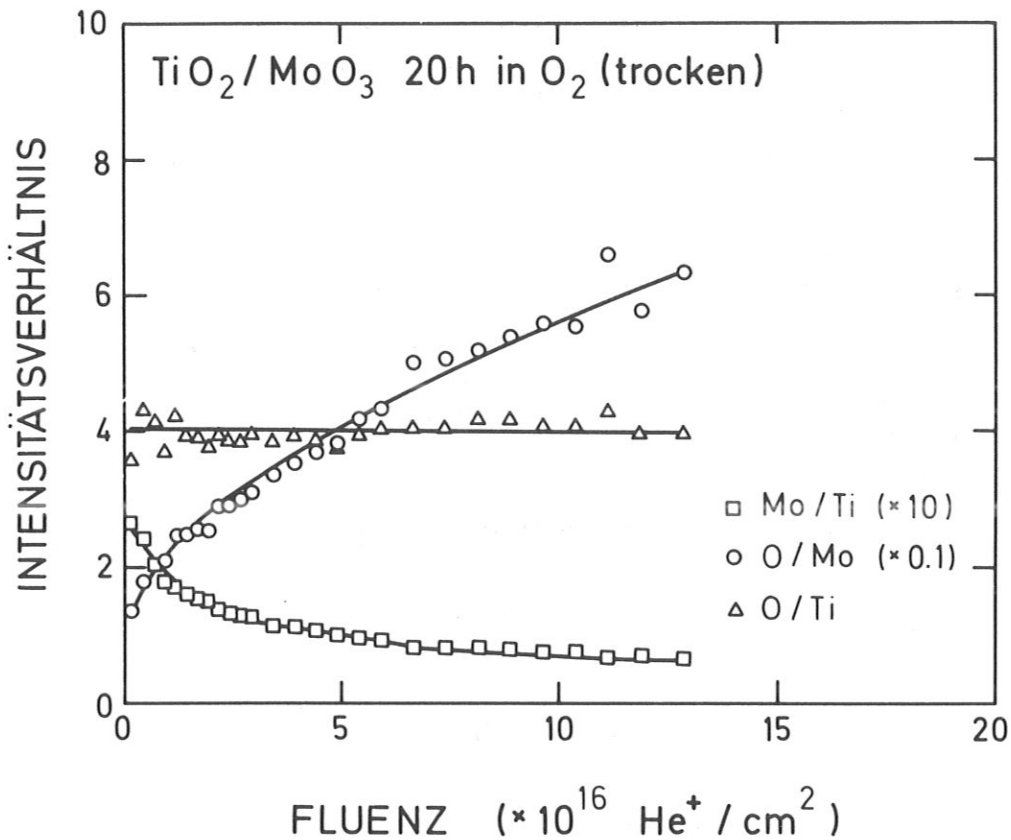


Abb. 45 Tiefenprofil der Intensitätsverhältnisse der 20 Stunden trocken ausgeheizten TiO₂/MoO₃-Mischung

gut überein, die leichte Abnahme für die trocken ausgeheizte Probe läßt sich mit einem geringen Rückgang des Ionenstroms erklären.

Entsprechende Ähnlichkeiten zeigen auch die Auftragungen der Intensitätsverhältnisse (Abb. 45 im Vergleich zu Abb. 42). Während sonst alle Werte nahezu identisch sind, ergeben sich nur am Anfang der Mo/Ti-Kurve Abweichungen. Im feuchten Fall liegt das Verhältnis zu Beginn bei 4, im wasserfreien dagegen etwa bei 2,7. Durch eine schnellere Abnahme der Werte im ersten Fall wird dieser Unterschied allmählich ausgeglichen. Es lassen sich also für die trocken behandelte Probe die gleichen Folgerungen ziehen wie für die feucht ausgeheizte. Auch hier findet sich eine gleichmäßige Verteilung von Titan und Sauerstoff von der Oberfläche bis in eine Tiefe von etwa vier Monolagen. Lediglich die Molybdänkonzentration verändert sich; sie ist an der Oberfläche ca. dreimal so groß. Dieses Ergebnis belegt, daß auch auf dem trocken kalzinierten Katalysator innerhalb von 20 Stunden

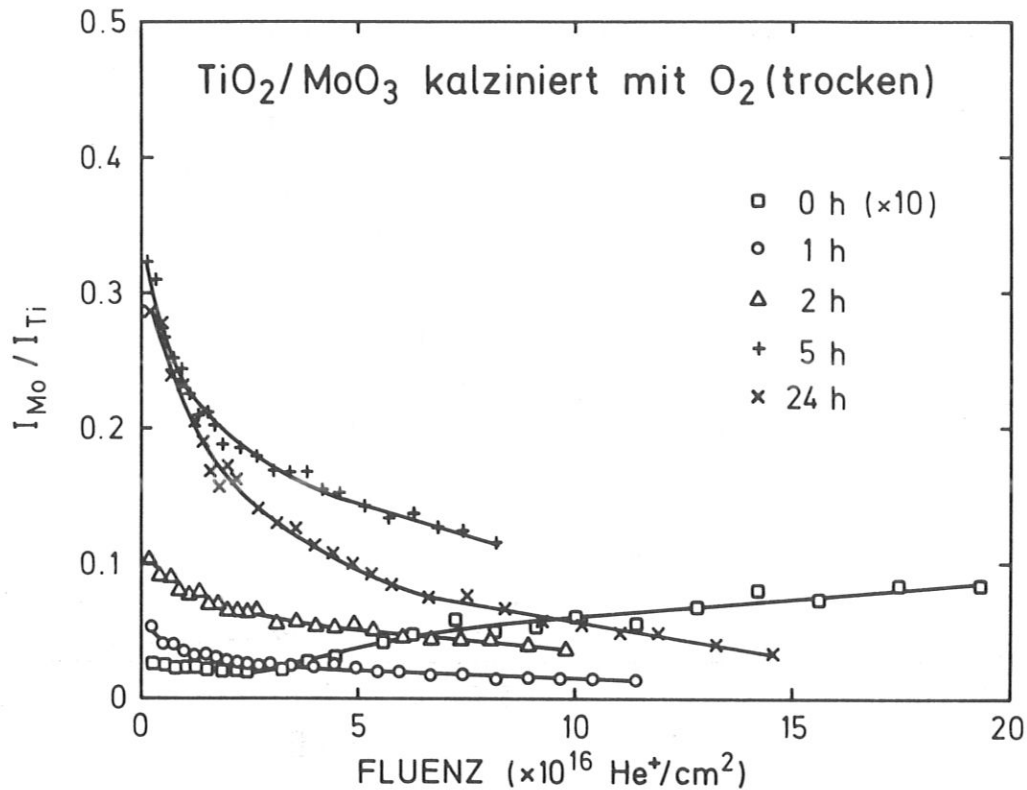


Abb. 46 Tiefenprofile der Intensitätsverhältnisse einiger unterschiedlich lang trocken kalzinierter TiO_2/MoO_3 -Proben. Auch hier wurde die Kurve der physikalischen Mischung wieder mit dem Faktor 10 versehen

Spreitung von Molybdän auf der TiO_2 -Oberfläche stattgefunden hat, wenn auch nicht im gleichen Maß wie beim feuchten Ausheizen.

Abbildung 46 ermöglicht wieder den Vergleich verschieden lang kalzinierter Proben. Hier zeigt sich nach einer und nach zwei Stunden ein deutlich geringerer Spreitungseffekt als nach längerer Behandlung. Dennoch ist schon nach einer Stunde Ausheizdauer der Effekt der präferentiellen Zerstäubung, wie bei der physikalischen Mischung sichtbar, durch Spreitung überkompensiert, so daß die Kurve die umgekehrte Tendenz zeigt. Deren kleinste Werte kommen den höchsten Verhältnissen der nicht behandelten Probe sehr nahe. Die ursprünglichen Mo/Ti-Quotienten sind beim trocken ausgeheizten Katalysator immer kleiner als beim feucht kalzinieren. Das gleiche gilt allerdings auch für die Endwerte, so daß sich das Ausmaß der Spreitung auf diese Weise schlecht vergleichen läßt.

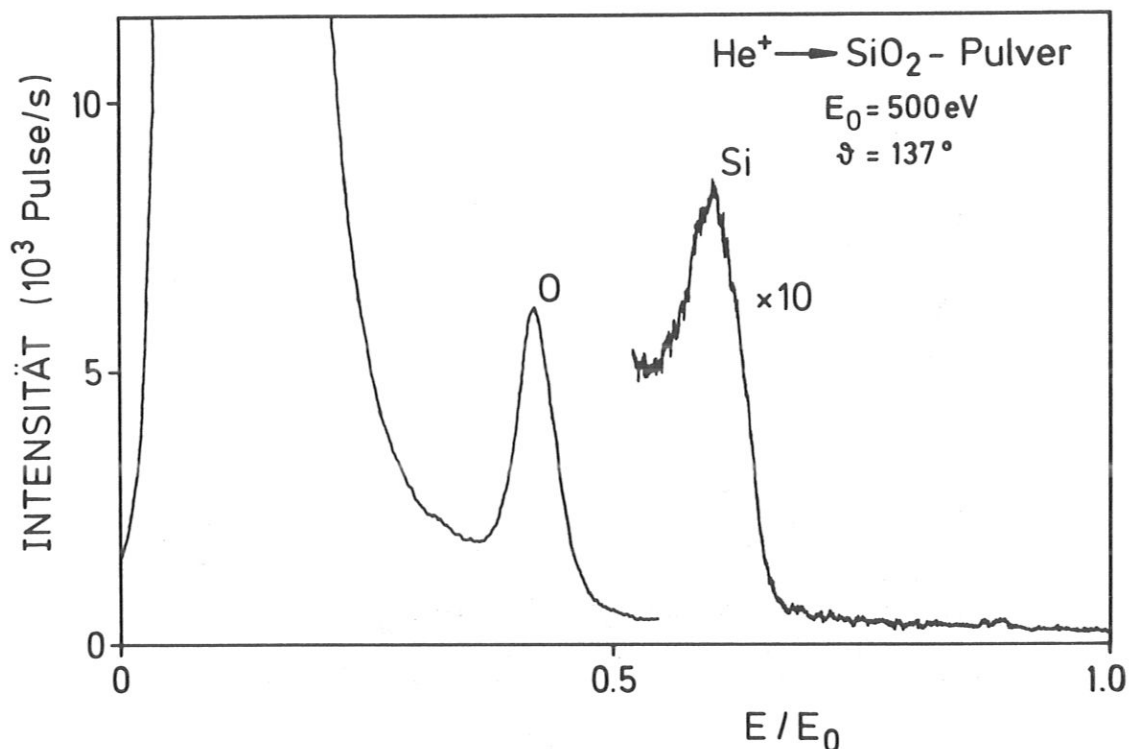


Abb. 47 He^+ -Rückstreuenspektren des reinen SiO_2 -Pulvers bei einer Primärenergie von 500 eV und dem CMA-Streuwinkel von 137°

4.1.1.3. TRÄGER SILIZIUMOXID

Als weiterer Träger für Katalysatoren wurde amorphes SiO_2 -Pulver untersucht. In Abbildung 47 ist ein He^+ -Rückstreuenspektrum wiedergegeben. Es zeigt als einzige Signale den Sauerstoff- und den Siliziumpeak, keine Anzeichen von Verunreinigungen sind sichtbar. Das O-Signal hat fast die zehnfache Intensität des Si-Peaks. Bei beiden ist ein deutlicher Untergrund sichtbar, der zu hohen Energien hin rasch abnimmt. Außerdem existiert wieder ein sehr ausgeprägter "Zerstäubungspeak", der durch Aufladungseffekte verbreitert ist. Beim SiO_2 waren die gleichen Schwierigkeiten vorhanden wie beim Al_2O_3 , beides sind Isolatoren und daher mußte während der Messungen mit etwa gleich großen Neutralisatorströmen gearbeitet werden. Dennoch konnten auch beim Siliziumoxid Peakverschiebungen zu höheren Energien nicht vermieden werden, wie in Bild 47 erkennbar ist.

Insgesamt waren alle Proben auf SiO_2 -Basis sehr schwer meßbar, da in den meisten Fällen recht kleine Signal-/Rauschverhältnisse gefunden wurden. Oft waren diese schon zu Beginn eines Tiefenprofils ungünstig, häufig verschlechterten sie sich aber auch während des Ionenbeschusses so drastisch, daß keine Auswertung mehr möglich war. Meistens stellte sich heraus, daß ein Ausheizen der Proben in der Apparatur vor der Messung das Signal- zu Rauschverhältnis negativ beeinflusst, so daß die Pulverpreßlinge, mit Ausnahme der physikalischen Mischung, ohne weitere Vorbehandlung gemessen wurden.

Eine Ursache für diese Schwierigkeiten könnten starke Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe sein, da bei zuvor nochmals frisch kalziniertem SiO_2 (es wurde für die Untersuchungen des Trägers und der nicht behandelten Mischung verwendet) diese Effekte geringer waren und die Messung dadurch erleichtert wurde. Gegen Kontaminationen spricht allerdings die Signalverkleinerung während des Ionenbeschusses, die für alle drei Elemente, Mo, Si und O gilt und teilweise so ausgeprägt war, daß selbst der Sauerstoffpeak im Rauschen unterging. Manchmal konnte nach weiterer Zerstäubung wieder ein Anwachsen der Signalintensitäten beobachtet werden. Diese Effekte konnten zum Teil reproduziert werden, eine Klärung ihrer Ursache war jedoch nicht möglich. Sie wurden nur auf SiO_2 als Träger beobachtet. An einigen Proben gelangen dennoch die üblichen Messungen, diese werden hier vorgestellt.

Abbildung 48 zeigt das Tiefenprofil des reinen SiO_2 . Hier wird der zuvor beschriebene Effekt recht deutlich, obwohl diese Probe verhältnismäßig gut meßbar war. Die drastische Signalverkleinerung sowohl des Si- als auch des O-Peaks auf etwa die Hälfte des Ausgangswerts nach einer Fluenz von nur $2 \cdot 10^{16} He^+ / cm^2$ und der anschließende langsame Anstieg der Intensitäten auf die ursprünglichen Werte ist nicht auf eine entsprechende Veränderung des Ionenstroms zurückzuführen. Bei anderen Messungen mit einem derartigen Verlauf wurde der Ionenstrom überprüft, außerdem erhält man bei Analyse einer unbeschossenen Stelle derselben Probe wieder die gleichen Signalthöhen wie zu Beginn. Trotz dieser starken Veränderungen der absoluten Intensität bleibt das Sauerstoff- zu Siliziumverhältnis bis auf eine kleine Abnahme in der obersten Probenschicht konstant. Da der Preßling nicht in situ ausgeheizt wurde, könnte dies von sauerstoffhaltigen Kontaminationen verursacht sein, durch den der Quotient an der Oberfläche erhöht würde. Sonst zeigt

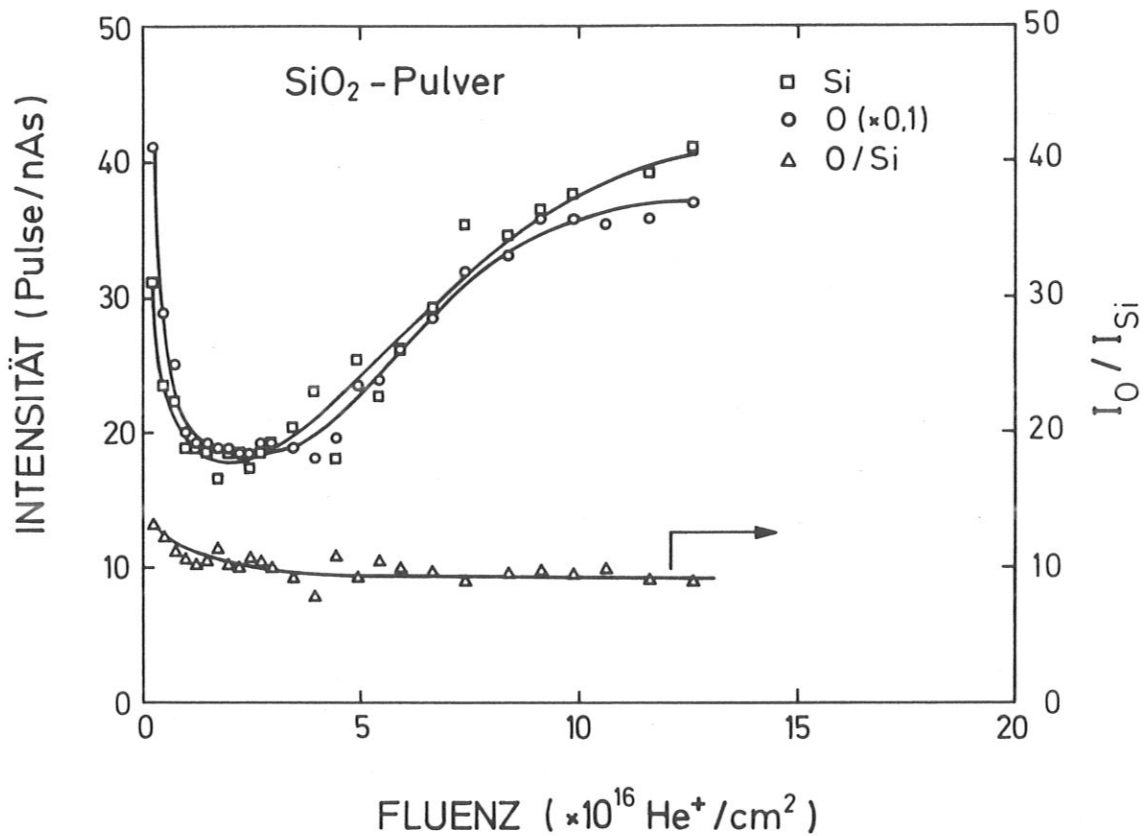


Abb. 48 Tiefenprofil der absoluten Peakhöhen und des Verhältnisses des SiO₂-Pulvers. Der ungewöhnliche Intensitätseinbruch ist eine nur bei SiO₂ festgestellte Erscheinung

das Verhalten eine statistische Verteilung, wie bei den anderen Trägern.

Für die Berechnung der Kratertiefe beim SiO₂ muß seine Oberflächendichte ermittelt werden. Seine Röntgendichte ist mit $D = 2,2 \text{ g/cm}^3$ angegeben [60]. Das Molekulargewicht beträgt $M = 60,1 \text{ g/Mol}$, daraus resultieren nach Gleichung 40 eine Volumendichte $B_v = 2,2 \times 10^{22} \text{ Moleküle/cm}^3$ und eine Oberflächendichte $a_o = 1,6 \times 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$. Die Zerstäubungsausbeute für SiO₂ wird von Roth et al. mit $Y = 11,2 \times 10^{-2} \text{ Atome/He}^+$ angegeben [158]. Damit erhält man für eine Fluenz von $1 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ eine Tiefe des Beschlußfleckes von $T = 0,7 \text{ ML}$. Das bedeutet für das Tiefenprofil des Siliziumoxids einen gesamten Abtrag von 9 – 10 Lagen. Die Werte sind zum Vergleich mit denen der anderen Träger in Tabelle 2 vermerkt.

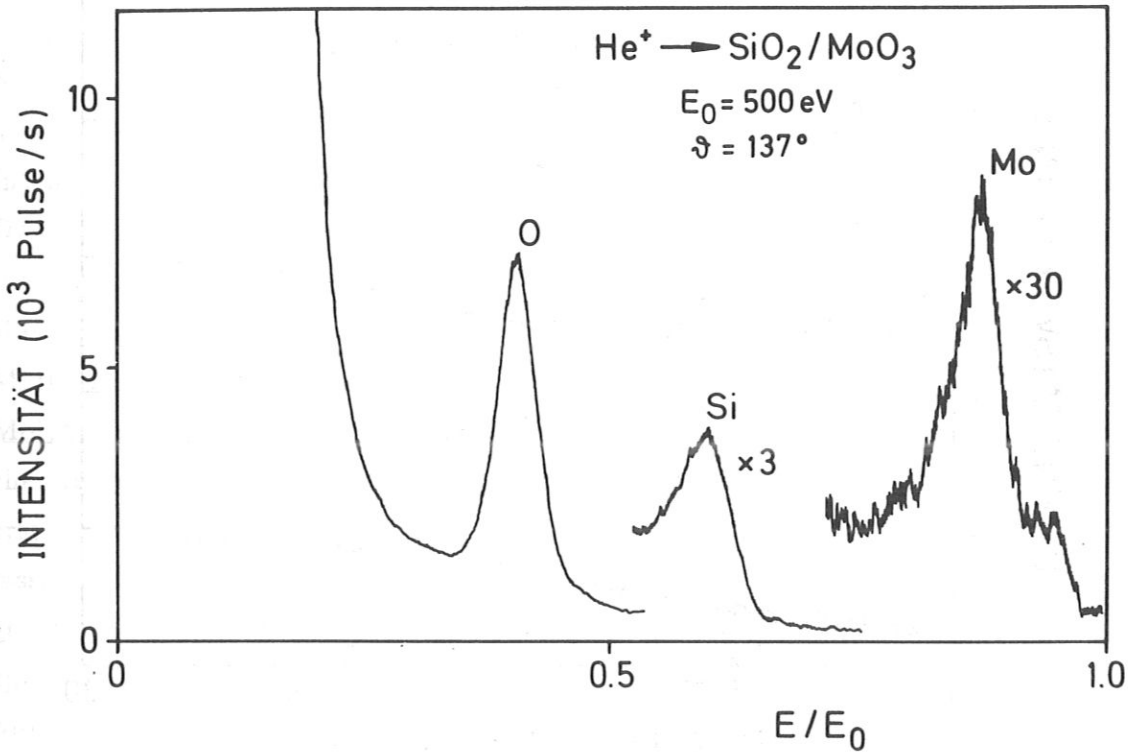


Abb. 49 ISS-Spektrum der physikalischen Mischung aus $\text{SiO}_2/\text{MoO}_3$. Man beachte den hohen Verstärkungsfaktor für das MoO_3

4.1.1.3.1. PHYSIKALISCHE MISCHUNG

Die physikalische Mischung aus Siliziumoxid und 13 Gew.% Molybdäntrioxid ergibt das LEIS-Spektrum in Abbildung 49. Darin ist der O-Peak mehr als fünfmal so groß wie das Si- und fast 30 mal größer als das Mo-Signal. Letzteres ist durch die höhere Verstärkung entsprechend verrauschter. Signallage und die Breite des "Zerstäubungspeaks" sind fast identisch mit denen des reinen Trägers.

Das Tiefenprofil dieser nicht kalzinierten Probe in Abbildung 50 zeigt ähnliche Strukturen wie die zuvor vorgestellten physikalischen Mischungen. Das Mo/Si-Verhältnis durchläuft mit zunehmender Fluenz einen Anstieg auf das dreifache des Anfangswertes, während komplementär dazu die O/Mo-Kurve eine Reduzierung auf ein Drittel des ursprünglichen Quotienten erfährt. Beides deutet wieder auf eine präferentielle Zerstäubung des Sauerstoffs im MoO_3 hin und damit auf

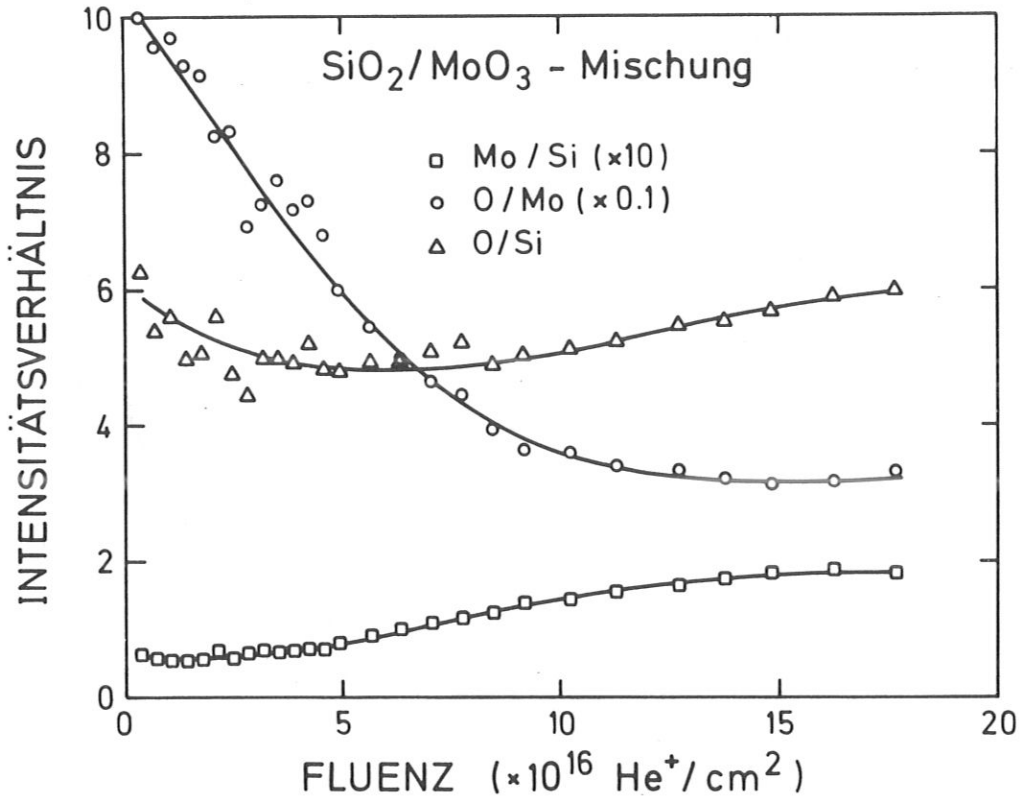


Abb. 50 Peakverhältnisse der physikalischen Mischung aus SiO_2/MoO_3 in Abhängigkeit von der Fluenz

eine Anreicherung des Molybdäns während des Ionenbeschusses. Aus dem O/Si-Verhältnis, das nur geringfügige Schwankungen zeigt, läßt sich wieder auf eine statistische Verteilung von Sauerstoff und Silizium bis in einige Lagen Tiefe des Preßlings schließen. Die erreichte Kratertiefe nach 18 Fluenzeinheiten liegt bei 12 – 13 Monolagen SiO_2 , aber nur 4 – 6 Lagen MoO_3 .

4.1.1.3.2. FEUCHT AUSGEHEIZTE PROBE

Die Pulvermischung aus $SiO_2/13\% MoO_3$ wurde für 168 Stunden bei 720 K im bei Raumtemperatur mit Wasser gesättigten Sauerstoffstrom thermisch behandelt und ergibt danach das Tiefenprofil in Abbildung 51. Deutlich fallen bei diesen Intensitätsverhältnissen die nur geringfügigen Veränderungen beim Abtragen der Oberfläche auf im Gegensatz zu den bisher vorgestellten feucht kalzinierten Mischungen. Besonders bleiben die Mo/Si- und die O/Mo-Kurven annähernd konstant, erstere zeigt etwa gleichgroße Anfangs- und Endwerte mit einem leichten Minimum dazwischen, letztere verzeichnet einen leichten Abfall um ca. 10%. Der Molybdän zu Silizium Quotient ist zu Beginn etwa viermal so groß wie der entsprechende Wert der physikalischen Mischung, passend dazu differieren auch die Sauerstoff zu Molybdän Verhältnisse um einen Faktor vier. Diese veränderten Werte lassen auf eine erhöhte Molybdänkonzentration an der Oberfläche des wässrig ausgeheizten Katalysators schließen. Allerdings findet man nicht die für eine gespreitete Molybdänphase typischen Kurvenverläufe, d.h. deutliche Abnahme des Mo/Si-Verhältnisses und entsprechende Zunahme der O/Mo-Werte mit steigender Fluenz, so daß man eine Dispersion von Molybdän auf Siliziumdioxid in dem Sinn wie auf TiO_2 oder Al_2O_3 sicherlich ausschließen kann. Der O/Si-Quotient durchläuft eine Abnahme um etwa ein Drittel mit zuletzt leicht steigender Tendenz. Dieses Verhalten ebenso wie die Intensitätsverhältnisse selbst ähneln jenem der physikalischen Mischung in der ersten Hälfte des Tiefenprofils. Diese Ähnlichkeiten im Verlauf gelten auch für die beiden anderen Kurven.

Die leichten Schwankungen in den einzelnen Quotienten sind unter dem Gesichtspunkt der zuvor beschriebenen Schwierigkeiten bei der Messung dieser Proben zu betrachten. Daher kann man schließen, daß bei Abtrag von etwa neun Monolagen bezogen auf den Träger keine signifikanten Veränderungen in den Intensitätsverhältnissen des im feuchten Sauerstoff ausgeheizten Katalysators gefunden werden. Das einzige Indiz für einen Unterschied zur physikalischen Mischung ergibt sich aus den differierenden Mo/Si- und O/Mo-Verhältnissen.

Da selbst bei dieser sehr lange ausgeheizten Probe auf SiO_2 -Basis keinerlei Anzeichen für eine Spreitung sichtbar und die Messungen nur sehr schlecht durchführbar waren, wurde auf die Untersuchung weiterer Pulverpreßlinge dieser

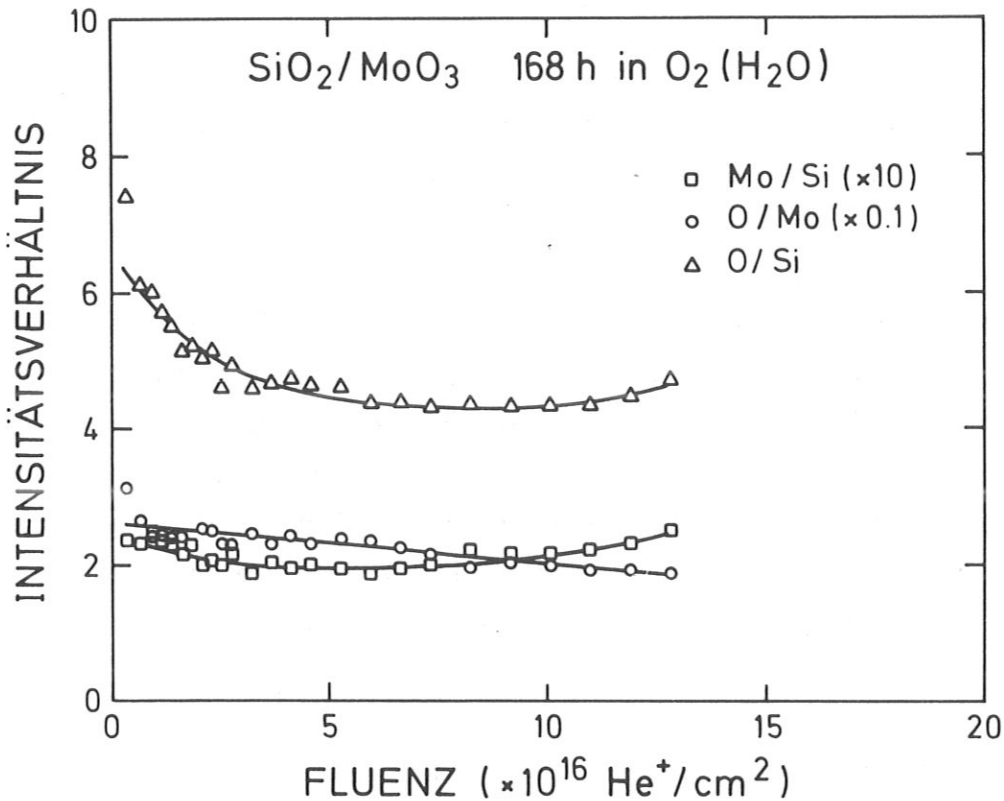


Abb. 51 Tiefenprofil der Intensitätsverhältnisse der 168 Stunden feucht ausgeheizten SiO₂/MoO₃-Probe

Art mit kürzeren Kalzinierungszeiten verzichtet.

4.1.1.3.3. TROCKEN AUSGEHEIZTE PROBE

Abbildung 52 zeigt die Intensitätsverhältnisse für die 168 Stunden im trockenen Sauerstoffstrom ausgeheizte SiO₂/13% MoO₃-Mischung als Funktion der Probtiefe. Wegen des bei dieser Messung recht kleinen Ionenstroms wurden bezogen auf das SiO₂ nur ca. vier Monolagen abgetragen. Aus dem gleichen Grund waren außerdem die Elementsignale sehr klein, was die Fehlergrenzen entsprechend erweitert. Beim Mo/Si-Verhältnis kann man kaum eine Veränderung beobachten, die Werte sind denen der feucht kalzinierten Probe vergleichbar. Die O/Mo-Kurve beschreibt nach einem kurzen Abfall einen Anstieg um ein Drittel des Endwertes. Ebenso erhöhen sich die O/Si-Quotienten um ein Viertel des ursprünglichen Verhältnisses. Diese zeigen allerdings eine recht erhebliche Streuung.

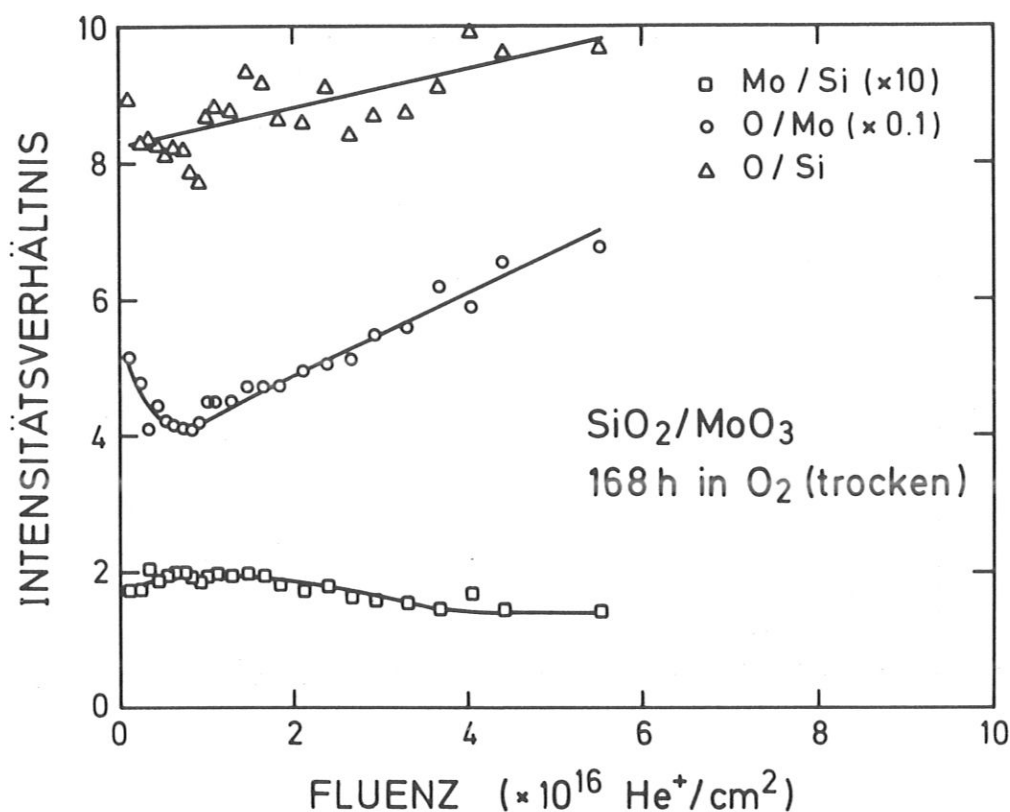


Abb. 52 Tiefenprofil der Intensitätsverhältnisse der 168 Stunden trocken ausgeheizten SiO₂/MoO₃-Probe

Insgesamt sind die auftretenden Veränderungen nicht sehr groß und schwer mit den bisherigen Beobachtungen in Übereinstimmung zu bringen. Auch bei dieser Probe trat zusätzlich zu den kleinen Ionenströmen wieder die Schwierigkeit der deutlichen Intensitätsabnahme für alle drei Elementpeaks auf, weshalb das Tiefenprofil auch nicht weiter fortgesetzt wurde. Dieser Effekt kann die Meßergebnisse eventuell verfälschen. Dennoch kann man aus der Form der Mo/Si-Kurve schließen, daß keine Spreitung stattfand in der Art, wie sie von Molybdän auf TiO₂ und Al₂O₃ gefunden wurde.

Aufgrund dieser Folgerungen und der Meßprobleme wurden auch keine weiteren trocken ausgeheizte Mischungen mit SiO₂ als Träger untersucht.

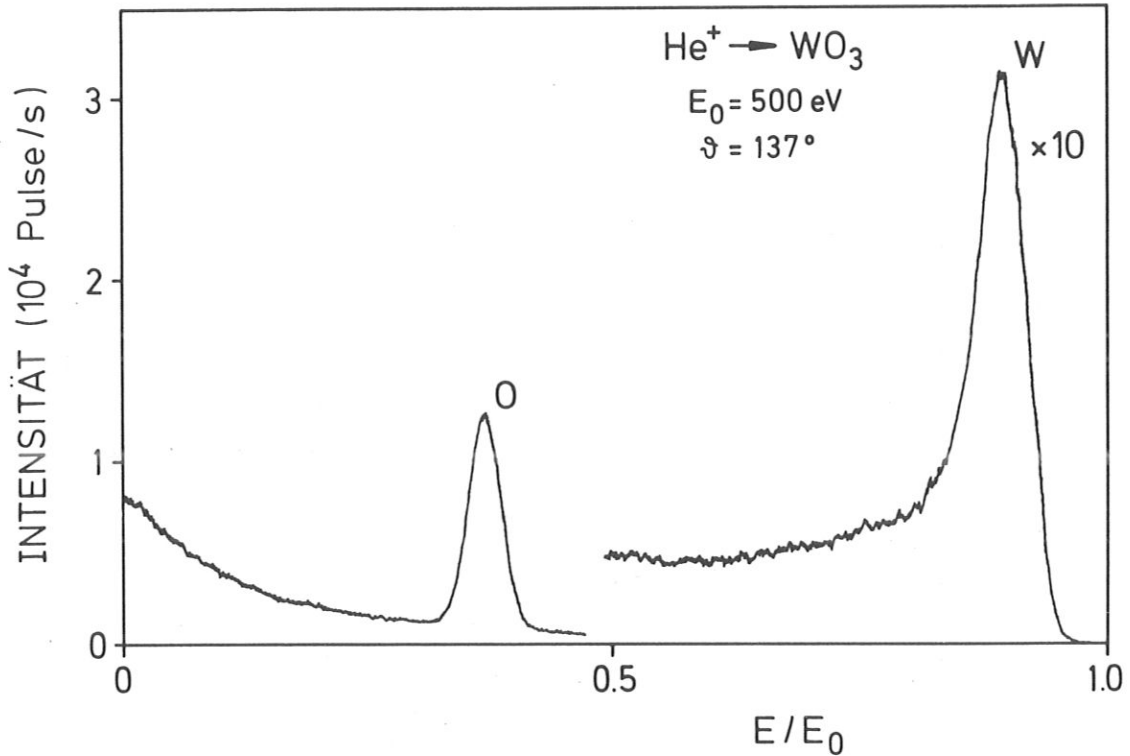


Abb. 53 He^+ -Rückstreuungsspektrum des reinen WO_3 -Pulvers. Auffallend sind hier die besonders hohen Intensitäten und der sehr kleine "Zerstäubungspeak"

4.1.2. SYSTEME MIT WO_3 ALS AKTIVER KOMPONENTE

Außer MoO_3 wurde auch WO_3 als aktives Oxid für Trägerkatalysatoren eingesetzt. Ein typisches Spektrum des reinen WO_3 -Pulvers ist in Abbildung 53 wiedergegeben. Es zeigt als stärkstes Signal wie üblich den Sauerstoff- und den aufgrund der hohen Masse bei sehr großem E/E_0 -Verhältnis gelegenen Wolframpeak, mit einer hohen Intensität. Wie das MoO_3 so konnte auch das WO_3 ohne Neutralisator untersucht werden. Es zeigt von allen Pulverproben den kleinsten "Zerstäubungspeak" (kleiner als das O-Signal) und keine Verschiebungen, es ist also unter den Bedingungen von ISS elektrisch leitend.

In der Literatur ist WO_3 ebenso wie MoO_3 als n-leitend bekannt. Wie für einen n-Typ-Halbleiter erwartet wird, findet man eine mit steigendem Sauerstoffpartialdruck abnehmende [183] und umgekehrt im Vakuum und mit Erhöhung des

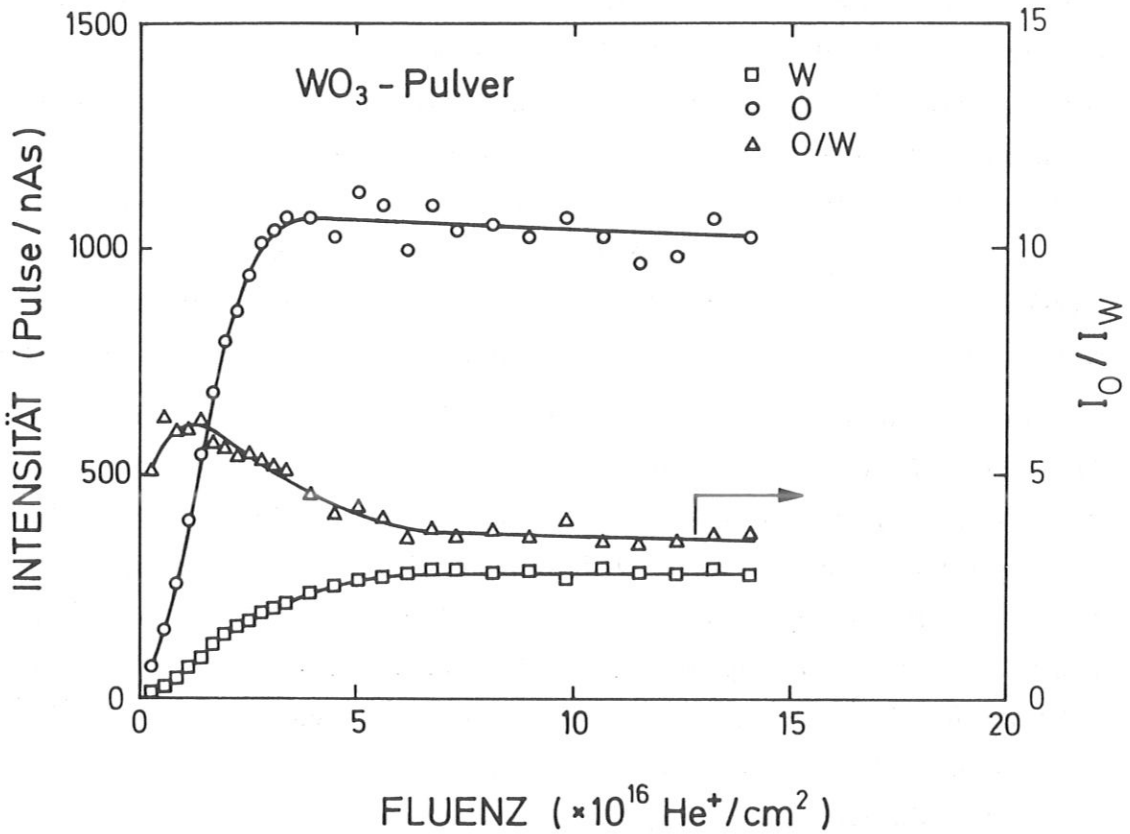


Abb. 54 Tiefenprofil der absoluten Intensitäten und der Verhältnisses des WO_3 -Pulvers

Wasserstoffdrucks zunehmende Leitfähigkeit [178]. Bei Raumtemperatur wurden an Luft an WO_3 -Einkristallen spezifische Widerstände von $0,18 - 0,14 \Omega \text{ cm}$ gemessen [184–186]. Somit zeigt das Wolframoxid eine bessere Leitfähigkeit als das Molybdänoxid, daraus erklärt sich auch der kleine "Zerstäubungspeak" im Spektrum.

Das Tiefenprofil in Abbildung 54 zeigt an der Probenoberfläche einen sehr steilen Anstieg sowohl der O- als auch besonders der W-Intensität. Nach einer Fluenz von $4 - 5 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ bleiben die Werte nahezu konstant. Dieser Anstieg muß auf die Beseitigung von Oberflächenkontaminationen zurückzuführen sein. Offenbar war dieser nicht zuvor ausgeheizte Preßling stärker verunreinigt als andere Proben; auch ein hoher Untergrund in den ersten Spektren spricht dafür. Durch den steileren Anstieg des Wolframsignals fällt das W/O-Verhältnis anfänglich leicht ab. Dies könnte ein Effekt der präferentiellen Zerstäubung von

Sauerstoff und damit einer Anreicherung von Wolfram im Beschußfleck sein, es ist jedoch unwahrscheinlich, daß schon nach ca. sieben Fluenzeinheiten ein stationärer Zustand, d.h. keine Veränderung des W/O-Quotienten, erreicht ist, zumal die Zerstäubungsausbeute für WO_3 relativ klein ist. Andererseits sollte man für Wolframoxid eine noch deutlichere präferentielle Zerstäubung feststellen können als für MoO_3 ; diese macht sich wahrscheinlich erst nach größeren Fluenzen bemerkbar. In diesem Fall wäre der anfängliche Anstieg des O/W-Verhältnisses auf eine stärkere Abschirmung des Wolframs durch Verunreinigungen zurückzuführen.

Aus der Röntgendichte $D = 7,2 \text{ g/cm}^3$ für WO_3 und seinem Molekulargewicht $M = 231 \text{ g/Mol}$ wurde eine Volumendichte von $B_v = 1,9 \cdot 10^{22} \text{ Moleküle/cm}^3$ und eine Oberflächendichte von $a_o = 1,8 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ errechnet. Da kein Wert für die Zerstäubungsausbeute von WO_3 bekannt ist, kann als niedrigste Abschätzung der für Wolfram gelten: $Y_W = 8,89 \cdot 10^{-3} \text{ Atome/He}^+$ [158]. Aufgrund der großen Masse und Bindungsenergie von Wolfram ist dieser Wert extrem klein, so daß man für WO_3 sicher eine höhere Ausbeute annehmen kann. Über Vergleiche mit den bekannten Zerstäubungsausbeuten von Tantal und Tantaloxid ($Y_{Ta} = 0,91 \cdot 10^{-2} \text{ Atome/He}^+$, $Y_{Ta_2O_3} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ Atome/He}^+$ [158]) wurde $Y_{WO_3} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ Atome/He}^+$ als realistisch angenommen. Daraus ergibt sich nach einer Fluenz von $1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ ein Abtrag von mindestens $T = 0,05 \text{ ML}$ bzw. wahrscheinlicher $T = 0,2 \text{ ML}$ (Tab. 2). Nach dieser letzten Abschätzung wurden im Verlauf des Tiefenprofils von WO_3 in Bild 54 etwa drei Monolagen zerstäubt.

4.1.2.1. TRÄGER ALUMINIUMOXID

Das aktive Oxid WO_3 wurde mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als einzigem Träger untersucht. Es ist das gleiche Aluminiumoxid wie es für MoO_3 verwendet und schon in Kapitel 4.1.1.1. genauer beschrieben wurde.

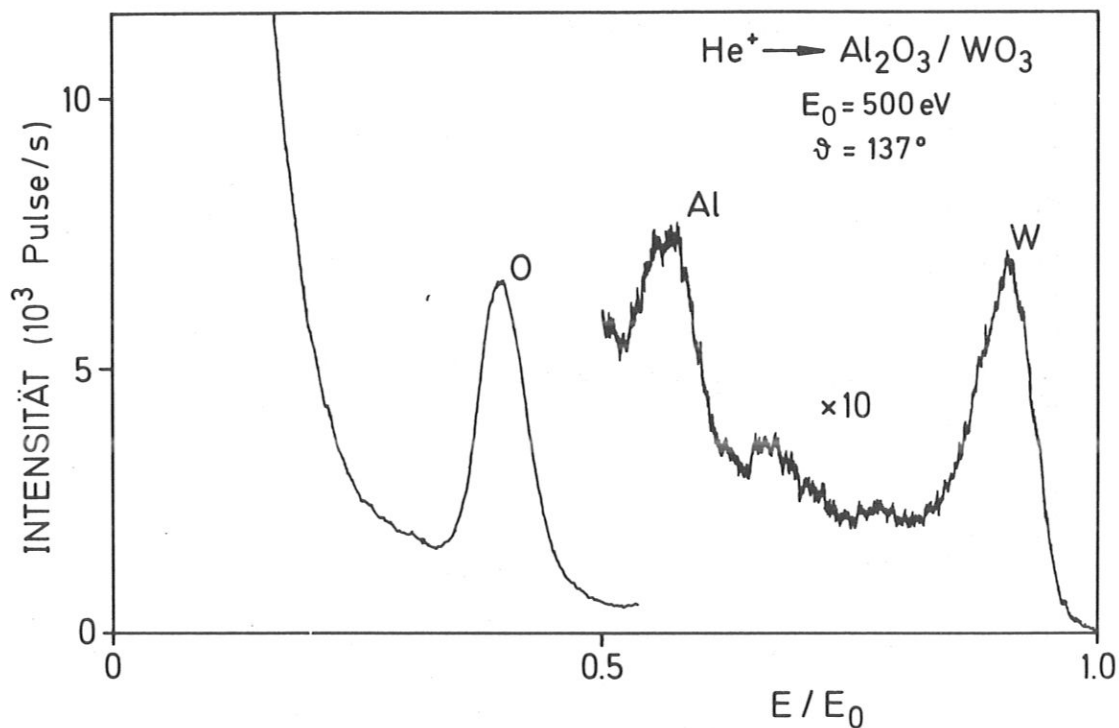


Abb. 55 ISS-Spektrum mit 500 eV He⁺-Ionen einer kalzinierten Al₂O₃/WO₃-Mischung nach einiger Zeit Beschuß. Dennoch sind Verunreinigungen oberhalb von Al₂O₃ sichtbar

4.1.2.1.1. PHYSIKALISCHE MISCHUNG

Die nicht thermisch behandelte Pulvermischung aus Aluminiumoxid mit 12 Gew.% Wolframtrioxid ergibt das He⁺-Rückstreuungsspektrum in Abbildung 55. Es zeigt als größtes Elementsignal den Sauerstoffpeak, zehnfach verstärkt dazu bei höheren Energien Aluminium und Wolfram. Im Gegensatz zu den Mischungen mit MoO₃, in denen das Mo-Signal immer die geringste Intensität der drei Probeelemente hatte, ist hier der W-Peak höher als der des Al. Dazwischen befinden sich wieder zwei kleinere Signale von Oberflächenkontaminationen, die zum Zeitpunkt der Aufnahme dieses Spektrums schon weitgehend abgetragen sind. Es handelt sich wahrscheinlich um die gleichen Verunreinigungen wie beim System Al₂O₃/MoO₃, also um zwei der Elemente Schwefel, Chlor, Kalium oder Kalzium. Sie treten in den Mischungen mit WO₃ in geringerem Maß in Erscheinung. Da

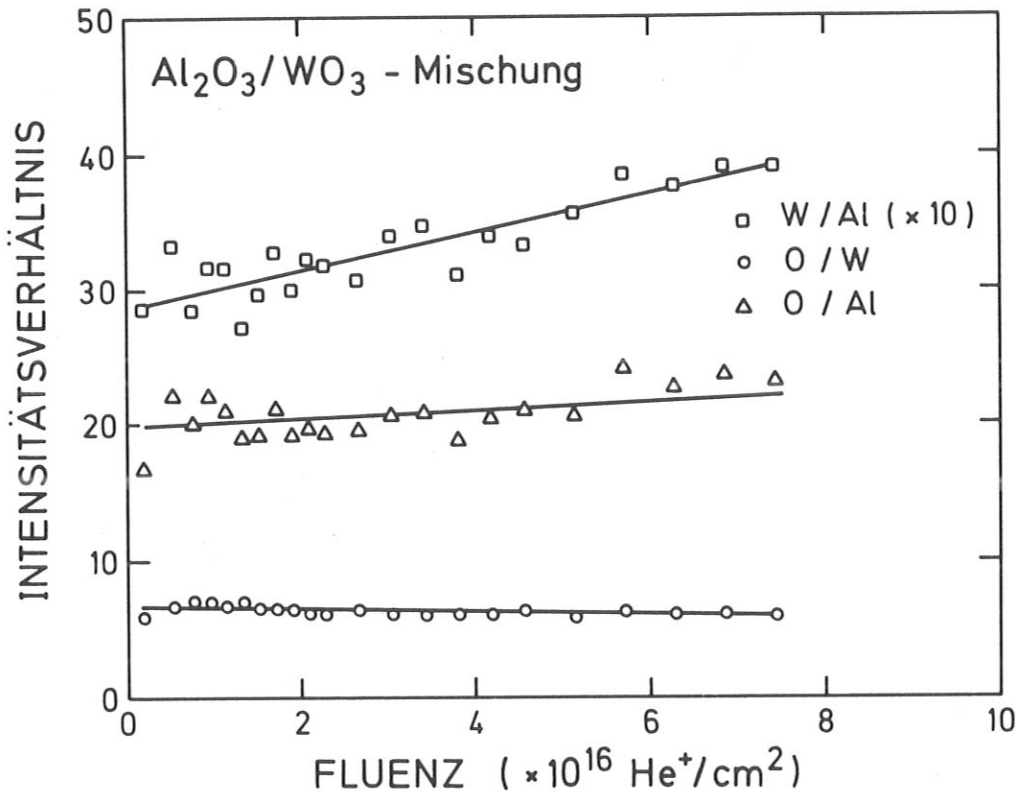


Abb. 56 Intensitätsverhältnisse der physikalischen Mischung aus Al_2O_3/WO_3 als Funktion der Fluenz

der große Aluminiumoxidanteil isolierend wirkt, mußte zur Aufnahme der Spektren wieder mit höheren Neutralisatorströmen gearbeitet werden. Ähnlich wie bei den Al_2O_3/MoO_3 -Proben erkennt man an dem breiten "Zerstäubungspeak" und den Signallagen, die im Vergleich zum WO_3 -Pulver eine deutliche Verschiebung zu höheren Energien zeigen, daß auch hier keine vollständige Ladungskompensation erreicht wurde.

In Abbildung 56 ist das Tiefenprofil für die physikalische Mischung wiedergegeben. Das O/W- sowie das O/Al-Verhältnis zeigen keine signifikanten Änderungen in Abhängigkeit von der Fluenz. Lediglich der W/Al-Quotient verzeichnet einen leichten Anstieg während des Abtrags von etwa zwei Monolagen Al_2O_3 bzw. 1,5 Lagen WO_3 . Aus dem Verhalten dieser Kurven kann man im wesentlichen auf eine statistische Verteilung aller Elemente in den obersten zwei Lagen der Probe schließen. Die leichte Anreicherung des Wolframs gegenüber dem Aluminium kann

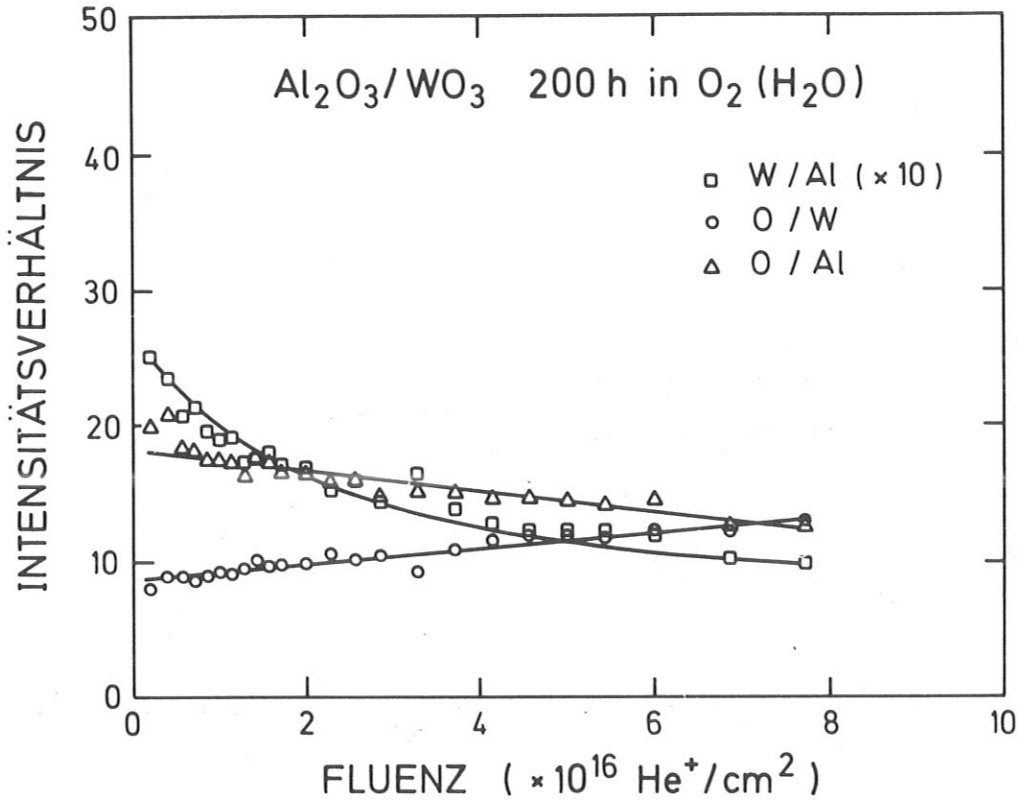


Abb. 57 Tiefenprofil der 200 Stunden feucht kalzinierten Al_2O_3/WO_3 -Probe. Aufgetragen sind die Intensitätsverhältnisse

wieder auf präferentielle Zerstäubung zurückgeführt werden, die sich aber erst nach größeren Fluenzen deutlicher zeigen sollte.

4.1.2.1.2. FEUCHT AUSGEHEIZTE PROBE

Für die Al_2O_3/WO_3 -Mischung wurden etwas schärfere Bedingungen für die thermische Behandlung gewählt als für die Al_2O_3/MoO_3 -Proben. Sie wurde für 200 Stunden im mit Wasser gesättigten O_2 -Strom bei 820 K ausgeheizt. Daraus resultiert das Tiefenprofil in Abbildung 57. Hier ist ein deutlicher Rückgang der W/Al-Quotienten mit zunehmender Fluenz zu beobachten. Danach ist die Wolframkonzentration im Verhältnis zum Aluminium auf der Oberfläche mehr als doppelt so groß wie nur zwei Lagen tiefer. Diese Werte zeigen also den entgegengesetzten Kurvenverlauf wie die der unbehandelten Mischung. Sie lassen auf eine Spreitung von Wolfram, in welcher Verbindung läßt sich daraus nicht ermitteln,

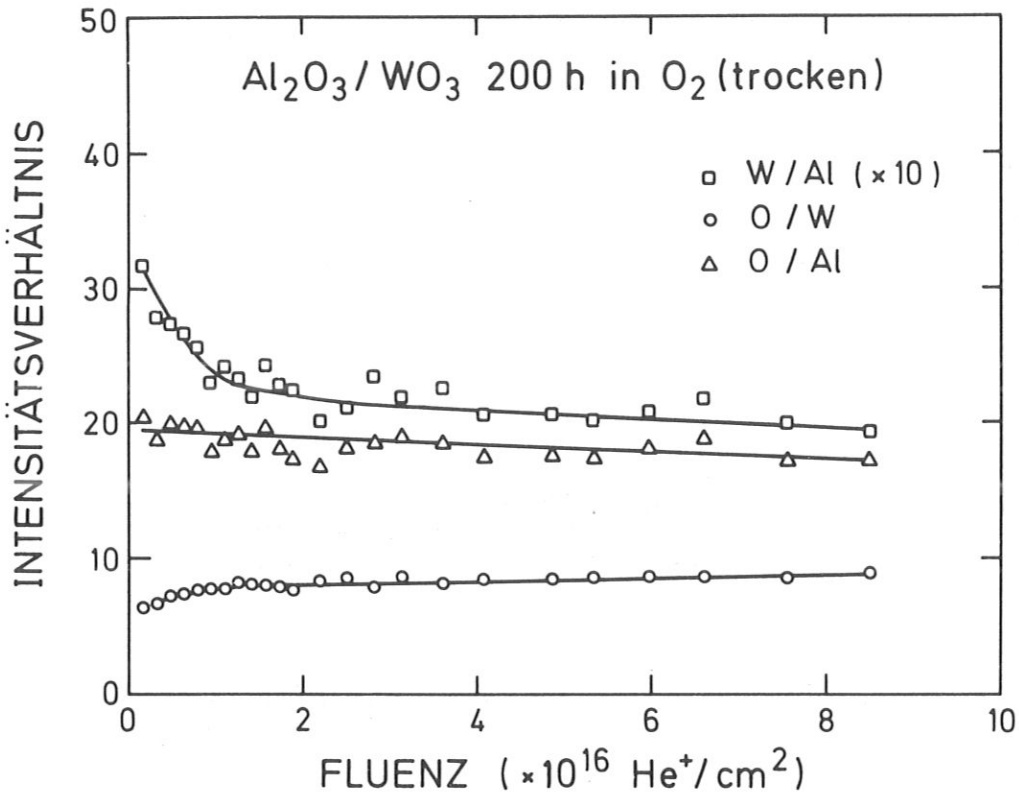


Abb. 58 Tiefenprofil der Intensitätsverhältnisse der 200 Stunden trocken kalzi- nierten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ -Probe

auf der Aluminiumoxidoberfläche schließen.

Diese Vorstellung wird auch durch den Anstieg der O/W-Kurve unterstützt. Ebenso stimmt der leichte Abfall der O/Al-Werte mit diesem Bild überein. Im Gegensatz zur Mischung mit Molybdän, in der der Mo-Peak immer deutlich kleiner als das Al-Signal ist und in der man daher trotz Spreitung ein gleichbleibendes O/Al-Verhältnis findet, ist hier der Wolframpeak in jedem Fall größer als der des Aluminiums. Das bedeutet, daß bei Dispersion einer Wolframphase ein Teil des Aluminiums abgeschattet wird, was sich in der Intensität des Al-Signals auswirkt. Durch Abtrag der gespreiteten Wolframverbindung steigt der Al-Peak und die O/Al-Kurve fällt ab.

4.1.2.1.3. TROCKEN AUSGEHEIZTE PROBE

Abbildung 58 stellt das Tiefenprofil der für 200 Stunden im trockenen Sauerstoffstrom ausgeheizten Al_2O_3/WO_3 -Probe dar. Alle Kurven haben den prinzipiell gleichen Verlauf wie die des feucht kalzinierten Katalysators, wenn auch etwas weniger ausgeprägt. Damit lassen sich hier die gleichen Folgerungen ziehen. Es findet also auch ohne Einfluß von Wasser eine Spreitung einer Wolframphase auf der γ - Al_2O_3 -Oberfläche statt, die Dispersion dürfte aber aufgrund der kleineren Veränderungen im Kurvenverlauf geringer sein. Nicht einleuchtend sind aber die Werte der Intensitätsverhältnisse am Ende des Beschusses der beiden thermisch behandelten Proben im Vergleich mit der physikalischen Mischung. Die Anfangswerte stimmen relativ gut überein, durch das entgegengesetzte Kurvenverhalten aber liegen die Endverhältnisse relativ weit auseinander, obwohl man eher erwarten sollte, daß sich diese Quotienten gleichen, wie es beim System Al_2O_3/MoO_3 der Fall ist.

Tab. 2: Übersicht über verschiedene Eigenschaften der verwendeten Oxide

Eigenschaft	Verbindung				
	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	MoO_3	WO_3
OF ($10^4 cm^2/g$)	123	56	200	< 2	18
D (g/cm^3)	3,4	3,9	2,2	4,7	7,2
M (g/Mol)	102	80	60	144	231
B_v ($10^{22} Mk/cm^3$)	2,0	3,0	2,2	2,0	1,9
b_o ($10^{14} Mk/cm^2$)	7,4	9,5	7,9	7,3	7,0
A_v ($10^{22} At/cm^3$)	10,0	8,9	6,6	8,0	7,6
a_o ($10^{15} At/cm^2$)	2,2	2,0	1,6	1,9	1,8
Y ($10^{-2} At/He^+$)	6	~ 6	11	~ 5	~ 3,5
T (ML)	0,27	~ 0,3	0,7	~ 0,3	~ 0,2
F ($10^{16} He^+/cm^2$)	3,7	~ 3,3	1,4	~ 3,5	~ 5,0

OF : BET-Oberfläche

D : Röntgendichte

M : Molmasse

Y : Zerstäubungsausbeute

T : Tiefe des Beschufflecks nach einer Fluenz von $1 * 10^{16} He^+/cm^2$

F : notwendige Fluenz zum Abtrag einer Monolage (ML), $F=1/T$

B_v : molekulare Volumendichte

b_o : molekulare Oberflächendichte

A_v : atomare Volumendichte

a_o : atomare Oberflächendichte

4.2. ERGEBNISSE ANDERER UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Da die Ionenstreu-Spektroskopie nur Aussagen über die Elementverteilung auf der Oberfläche einer Probe und in ihren oberflächennahen Schichten gestattet, sind zusätzliche Untersuchungen durch andere Methoden geboten, wenn man etwas über Verbindungen und Strukturen erfahren will. Die wichtigsten weiteren Informationen werden durch die Laser-Raman-Spektroskopie (LRS) geliefert. ISS und LRS ergänzen sich in ihren Ergebnissen und liefern zusammen die Hauptaussagen über diese Systeme. Eine weitere Oberflächenanalysemethode mit der, ebenso wie mit LRS, alle in dieser Arbeit beschriebenen Katalysatoren untersucht wurden, ist die Infrarot-Spektroskopie (IRS) mit CO als Sondenmolekül. LRS und IRS wurden von J. Leyrer ausgeführt und sind in dessen Dissertation ausführlich beschrieben [48]. IRS wird daher im Rahmen dieser Arbeit nur kurz abgehandelt, die LRS-Ergebnisse werden etwas genauer beschrieben, soweit es zur Informationsvervollständigung für die abschließende Diskussion nötig ist.

Von allen Katalysatorsystemen mit MoO_3 wurden Röntgendiffraktogramme (XRD) angefertigt. Diese wurden bei der Firma Siemens AG, München, von G. Hausinger und F. Hilbrig hergestellt. Nur an dem am gründlichsten untersuchten System Al_2O_3/MoO_3 wurde Rasterelektronenmikroskopie (REM) betrieben. Für diese Aufnahmen zeichnet Herr E. Leuner beim Landesamt für Wasserforschung in Wielenbach verantwortlich. Auch Messungen der katalytischen Aktivität, die am Institut für Isotope der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in Budapest ausgeführt wurden, existieren nur für das Al_2O_3/MoO_3 -System.

Alle diese Ergebnisse werden hier nur soweit beschrieben, wie es für die Diskussion erforderlich ist. Ausführlicher sind sie in der Arbeit von Leyrer abgehandelt [48].

4.2.1. LASER-RAMAN-SPEKTROSKOPIE

Die Laser-Raman-Spektroskopie wurde zur Identifizierung der Molybdän- und Wolframverbindungen in den Pulvermischungen vor und nach Kalzinieren eingesetzt. Die LRS-Ergebnisse werden hier etwas genauer dargestellt als die der noch folgenden Methoden, da sie zum Verständnis der in dieser Arbeit beschriebenen Katalysatorsysteme unbedingt notwendig sind.

4.2.1.1. ALLGEMEINES ZUR METHODE

Bestrahlt man ein Molekül mit Licht einer festen Erregerfrequenz, so werden dessen Elektronen in erzwungene Schwingungen versetzt. Die dadurch aufgenommene Energie wird anschließend wieder durch Abstrahlen von Licht mit der gleichen Frequenz wie die der Quelle in alle Raumrichtungen abgegeben. Dieser Effekt heißt Rayleigh-Streuung. Wird dabei ein Teil der aufgenommenen Energie zur Anregung von Molekülschwingungen umgesetzt und nur der Rest als Streulicht mit einer entsprechend dem Energieverlust geringeren Frequenz wieder abgestrahlt, so handelt es sich um Raman-Streuung. Ihre Intensität ist abhängig von der Polarisierbarkeit der Elektronen im Molekül, genauer gesagt, muß sich die Polarisierbarkeit während der Schwingung ändern. Aus der Frequenzdifferenz zwischen eingestrahlttem und Streulicht, kann man auf die Art der angeregten Schwingung und damit auf die Symmetrie des Moleküls schließen [187, 188].

Da die Raman-Spektroskopie eine Streulichtmethode ist, benötigt man ein sehr intensives Erregerlicht, in der Regel verwendet man Laser, um genügend hohe Intensitäten der Banden zu erreichen. Für den Gebrauch als Volumenanalysemethode reicht das meist aus, bei der Detektion von Oberflächenspezies ist die Intensität der Ramanlinien aber häufig zu gering. Durch Aufsummieren von Spektren und die Verwendung von Vielkanaldetektoren wird das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert. Ramanspektroskopische Oberflächenuntersuchungen in der Katalyse sind bei Verwendung mancher Trägeroxide wie Al_2O_3 und SiO_2 sehr vorteilhaft, da diese Träger in dem für die Analyse der aktiven Oberflächenspezies interessanten Bereich niedriger Wellenzahlen keine eigenen intensiven Banden zeigen. Ein Nachteil oxidischer Oberflächen ist der häufig recht hohe Fluoreszenzuntergrund, der durch organische Kontaminationen und laserinduzierte elektronische Übergänge in Hydroxidgruppen verursacht werden kann. Beide Störungen können oft durch thermische Behandlung vermindert werden.

4.2.1.2. SYSTEM Al_2O_3/MoO_3

Unter den gleichen Bedingungen wie für die Ionenstreuung wurden auch die Proben für die Raman-Spektroskopie hergestellt. Die thermische Behandlung wurde hier allerdings *in situ* in der Ramanzelle vorgenommen. Es wurden Spektren für die physikalische Mischung aus Al_2O_3/MoO_3 und für die mit Wasser und die im trockenen O_2 -Strom verschieden lang ausgeheizten Proben aufgenommen.

Abbildung 59 zeigt eine Abfolge von Raman-Spektren für unterschiedlich lang feucht kalzinierte Mischungen. Das unterste Spektrum ist typisch für die physikalische Mischung und ist identisch mit dem für reines MoO_3 , da Al_2O_3 in diesem Bereich aufgrund sehr kleiner Streuquerschnitte kaum detektierbare Banden hat. Nach zwei Stunden Ausheizen in feuchtem Sauerstoff zeigen sich bei 915 und 950 cm^{-1} zwei neue kleine Peaks. Der höher energetische wächst weiter an, wie nach zehn Stunden sichtbar, und gleichzeitig verringern alle MoO_3 -Banden ihre Intensität. Diese Trends werden noch deutlicher nach 24 Stunden, zusätzlich entstehen neue Peaks bei 218 und 358 cm^{-1} . Nach 30 Stunden Ausheizdauer schließlich sind alle Signale des MoO_3 aus dem Spektrum verschwunden und durch zwei schwächere Banden bei 218 und 358 cm^{-1} und eine intensive, asymmetrische bei 950 cm^{-1} ersetzt worden. Der Peak bei 915 cm^{-1} ist schon nach 24 Stunden nicht mehr eindeutig identifizierbar. Er läßt sich als Schwingungsbande eines tetraedischen MoO_4^{2-} -Molekülions deuten. Die am Ende der Behandlung noch sichtbaren drei Peaks lassen sich alle einem oktaedrisch koordinierten Polymolybdat auf der Oberfläche des Aluminiumoxids zuordnen. Aus Vergleichen mit Raman-Spektren von wässrigen Molybdatlösungen läßt sich schließen, daß es sich bei dieser Spezies sehr wahrscheinlich um das $Mo_7O_{24}^{6-}$ -Ion handelt.

Heizt man die Al_2O_3/MoO_3 -Probe im trockenen Sauerstoffstrom, so findet man keine Veränderung der Raman-Spektren im Vergleich zur physikalischen Mischung. Man detektiert auch nach 30 Stunden Kalzinierungsdauer nur die Banden des MoO_3 , so wie es das unterste Spektrum in Bild 59 zeigt.

Diese Ergebnisse von LRS belegen, daß beim trockenen Ausheizen keinerlei chemische Umwandlung des Molybdäntrioxids stattfindet. Bei der thermischen Behandlung in Gegenwart von Wasserdampf dagegen bildet sich aus dem MoO_3 allmählich eine Polymolybdatphase über die Zwischenstufe eines tetraedrisch ko-

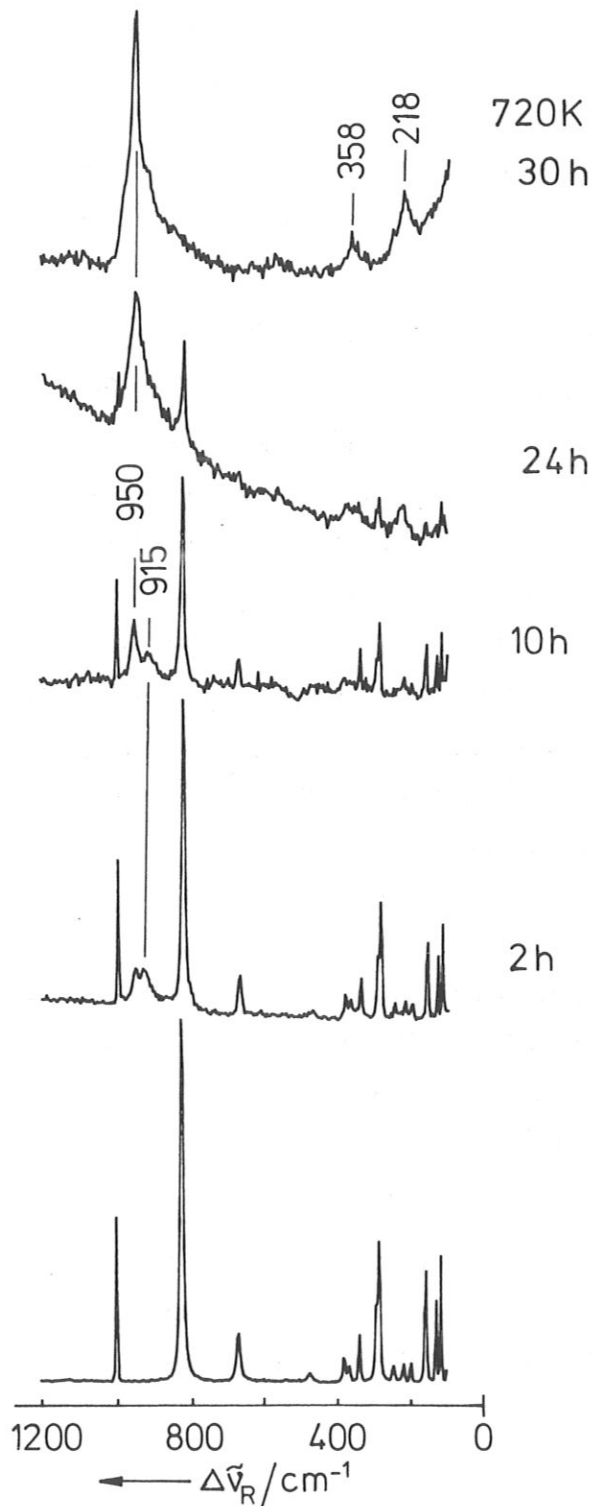


Abb. 59 LRS-Spektren der bei 720 K unterschiedlich lang feucht ($p_w = 32 \text{ hPa}$) kalzinierten Proben aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$. Das unterste Spektrum der physikalischen Mischung ist identisch mit dem des reinen MoO_3 . Die Bande bei 915 cm^{-1} ist typisch für das Monomolybdat, die bei 950 , 358 und 218 cm^{-1} für das Polymere (aus Dissertation Leyrer [48])

ordinierten Monomolybdats MoO_4^{2-} aus. Die vollständige Umsetzung des Oxids in das oktaedrische Polymolybdat ist nach 30 Stunden abgeschlossen. Die Ausbildung dieser Molybdatanionen muß mit einem Spreitungsprozeß auf der Oberfläche des Aluminiumoxids einhergehen, da nur hier diese Ionen ankoppeln können und stabilisiert werden.

Da bei trockener Behandlung keine chemische Reaktion des MoO_3 stattfindet, ist die Molybdatbildung auf der Trägeroberfläche offenbar vom H_2O -Gehalt im Gasstrom während des Ausheizens abhängig. Daher wurde auch die Bildungsgeschwindigkeit der Molybdatphase in Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck untersucht. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 60 dargestellt. Hier wurde für die Mischung aus $Al_2O_3/7,6$ Gew.% MoO_3 das Intensitätsverhältnis der Raman-Peaks bei 950 cm^{-1} (die intensivste Polymolybdatbande) und bei 999 cm^{-1} (typisch für MoO_3) als Funktion der Kalzinierungsdauer für drei verschiedene Wasserpartialdrücke aufgetragen. Die Kurve für 32 hPa gibt die Verhältnisse von Bild 59 wieder. Unter diesen Bedingungen wurden auch alle Proben für die Ionenstreuung präpariert. Man erkennt einen fast exponentiellen Anstieg dieses Verhältnisses von Null, da zu Beginn kein Polymolybdat sichtbar ist, bis zuletzt gegen Unendlich, da die MoO_3 -Bande verschwindet. Bei Erhöhung des Wasserdampfdruckes auf 43 hPa kann man einen deutlich steileren Anstieg erkennen und eine weitere Steigerung ist bei einem Druck von 56 hPa gegeben. Dieses Bild veranschaulicht klar die starke Bildungsabhängigkeit des polymeren Oberflächenmolybdats aus MoO_3 vom Wasserpartialdruck.

In einem weiteren Versuch, in dem die $\gamma\text{-}Al_2O_3/MoO_3$ -Mischung im Argonstrom ausgeheizt wurde, konnten die zuvor in Sauerstoff erhaltenen Ergebnisse reproduziert werden. Damit ist die Unabhängigkeit der Umsetzung vom O_2 -Strom sichergestellt; er dient nur als Transportgas und ist nicht an der chemischen Reaktion des Molybdänoxids beteiligt.

Um herauszufinden, ob bei der Dispersion des MoO_3 zum Oberflächenmolybdat ein Transport über die Gasphase stattfindet, wurden Experimente in einem Zweibettreaktor durchgeführt. Dabei wurde MoO_3 in das untere, Al_2O_3 in das obere Bett des Reaktors gefüllt, die Richtung des Gasstrom war stets von unten nach oben. Die thermische Behandlung fand bei 820 K für 96 Stunden im feuch-

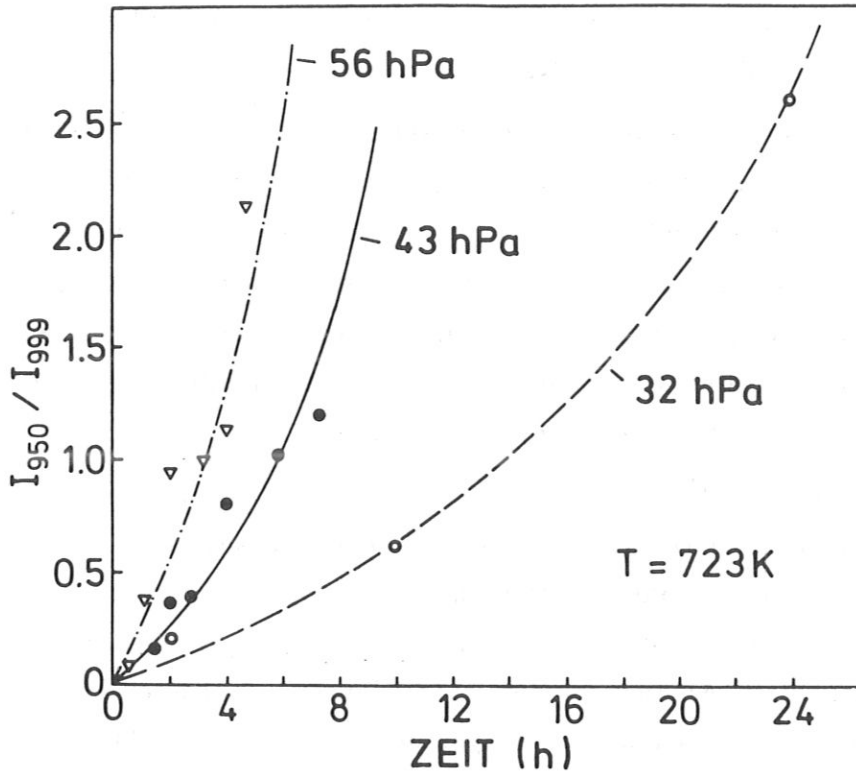


Abb. 60 Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Polymolybdats auf Al_2O_3 vom Wasserdampfdruck. Das Intensitätsverhältnis der LRS-Banden bei 950 cm^{-1} (Polymolybdat) und 999 cm^{-1} (MoO_3) zeigt die Polymolybdatbildung an [48]

ten oder trockenen Sauerstoffstrom statt. Anschließend wurde das Trägeroxid aus dem oberen Bett mit LRS untersucht. Für das trockene Ausheizen konnte kein Unterschied zum Al_2O_3 festgestellt werden. Nach Kalzinieren im feuchten Gasstrom konnte eine schwach ausgeprägte Bande bei 950 cm^{-1} , also typisch für das Polymolybdat, aber kein Peak des MoO_3 , detektiert werden. Daraus kann man schließen, daß in Gegenwart von Wasser ein wahrscheinlich geringer Transport einer Molybdänverbindung über die Gasphase stattgefunden hat.

Für Untersuchungen mit dem Mikroskop des Raman-Spektrometers wurden Pulverpreßlinge hergestellt, die auf einer Seite nur aus Al_2O_3 , auf der anderen aus MoO_3 bestehen mit einer relativ scharfen Grenzlinie dazwischen. Diese Preßlinge wurden dann in einem Reaktor bei 800 K für 100 Stunden im feuchten bzw. trock-

kenen O_2 -Strom behandelt. die Strömungsrichtung des Gases war vom Molybdän- zum Aluminiumoxid. Anschließend wurden verschiedene Stellen auf jeder Probe mit dem Raman-Mikroskop analysiert.

In Abbildung 61 sind die relativen Peakflächen der typischen MoO_3 -Bande bei 999 cm^{-1} bzw. des Polymolybdatspeaks bei 965 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Entfernung des Analysenflecks von der Trennungslinie MoO_3/Al_2O_3 aufgetragen. Die obere Graphik zeigt die Veränderung zwischen unbehandeltem und trocken ausgeheiztem Preßling. Nach der Kalzinierung sieht man deutlich, daß MoO_3 viel weiter von der Kante entfernt im Al_2O_3 -Bereich feststellbar ist als vorher. Diese Differenz beträgt gut $500\text{ }\mu\text{m}$, soweit muß das MoO_3 während der thermischen Behandlung gewandert sein.

Auf dem unteren Diagramm ist der Unterschied zur feucht geheizten Probe dargestellt. Die MoO_3 -Banden zeigen hier keine Ortsveränderung gegenüber dem unbehandelten Preßling, dafür findet man in der Trennungslinie im Al_2O_3 -Bereich einen sprunghaften Anstieg der Polymolybdatsignale. Diese sind bis zu 1 mm Entfernung vom MoO_3 auf dem Träger noch nachweisbar. Mit 965 cm^{-1} sind sie allerdings um 15 Wellenzahlen gegenüber den Spektren aus Abbildung 59 verschoben, was auf die unterschiedlichen Präparationsbedingungen zurückzuführen sein dürfte. So könnte es zur Ausbildung verschiedener Mo-O-Bindungen kommen [95], ein Einfluß des Wasserdampfdruckes, wie er von Stencel et al. beschrieben wird [189], konnte allerdings nicht beobachtet werden.

4.2.1.3. SYSTEM TiO_2/MoO_3

Für die Mischung aus TiO_2 - "P25" - und $4,1\%$ MoO_3 wurden nicht alle Untersuchungen durchgeführt, die bei den Al_2O_3/MoO_3 -Proben vorgenommen wurden. Hier wurden ramanspektroskopisch, wie auch mit der Ionenstreuung, für verschiedene Zeiten im trockenen und im feuchten Sauerstoffstrom ausgeheizte Katalysatoren mit der unbehandelten Mischung verglichen. Qualitativ zeigt sich dabei das gleiche Verhalten wie im zuvor beschriebenen System: Keine Veränderung der Spektren beim trockenen Kalzinieren, also nur MoO_3 und in diesem Fall auch TiO_2 sichtbar, allmähliche Verkleinerung der Molybdänoxidsignale und Ausbildung der Polymolybdatsbanden bei zunehmender Länge der feuchten Behandlung. Das bedeutet, daß auch auf TiO_2 nur im feuchten Gasstrom eine Umsetzung des MoO_3 zu

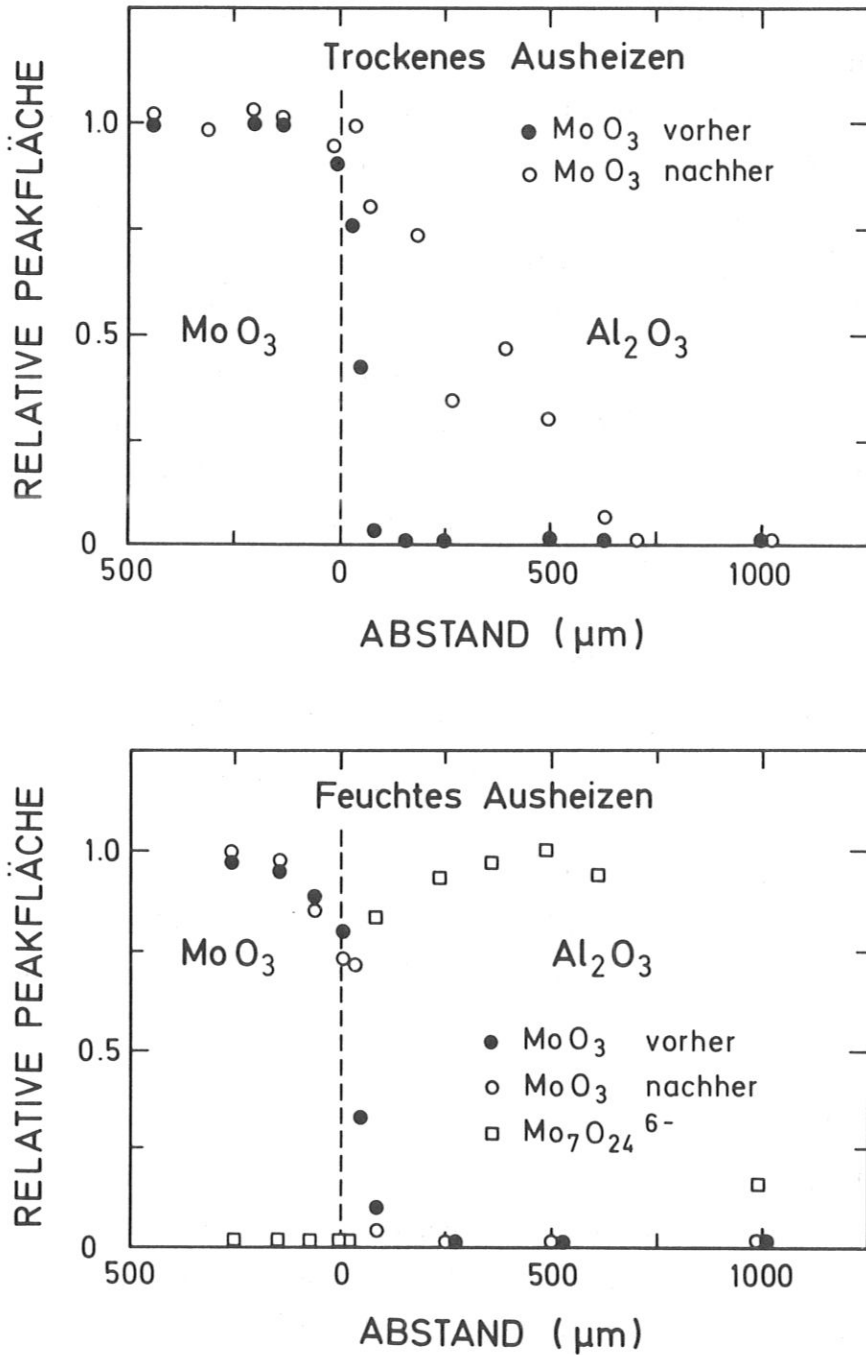


Abb. 61 Graphische Auftragung der relativen LRS-Peakflächen in Abhängigkeit von der Entfernung zur Trennungslinie (gestrichelt). Vermessen wurden die MoO₃-Banden bei 999 cm⁻¹ und die Polymolybdatbande bei 950 bzw. 965 cm⁻¹ vor und nach dem Kalzinieren von jeweils 100 Stunden bei 800 K [48]

oben: für trockenes Ausheizen

unten: für feuchtes Ausheizen ($p_w = 56 \text{ hPa}$)

Polymolybdat stattfindet; auch hier ist die Reaktion nach 30 Stunden abgeschlossen. Im Unterschied zu Al_2O_3/MoO_3 läßt sich in diesem System aber intermediär kein Peak eines Monomolybdats beobachten; außerdem ist die Bandenlage für das Polymolybdat etwas verändert. Die Messungen mit Titanoxid wurden dadurch erschwert, daß dieser Träger im interessierenden Frequenzbereich intensive Peaks besitzt, so daß die Raman-Spektren in der Ordinate stark gedehnt werden mußten, um die viel schwächeren Mo-O-Banden beobachten zu können.

Auch für dieses System fanden Versuche im Zweibettreaktor statt, sie brachten das gleiche Ergebnis wie für die Mischung mit Aluminiumoxid. Bei Verwendung von Titanoxid wird die Bildung geringer Mengen einer Polymolybdatverbindung ebenfalls nur nach Durchführung des Experiments im feuchten Gasstrom festgestellt.

4.2.1.4. SYSTEM SiO_2/MoO_3

Für die Mischung aus SiO_2 und 13 Gew.% MoO_3 weisen die Raman-Spektren vor der Behandlung und nach 168 Stunden bei 720 K im feuchten bzw. trockenen O_2 -Strom keinerlei Unterschiede auf. Trotz der viel längeren Kalzinierung als bei den anderen Systemen mit MoO_3 konnte auch bei einer Erhöhung des Wasserdampfdruckes von 32 hPa auf 56 hPa keine Molybdatbildung beobachtet werden. Alle Spektren zeigen nur die Banden von MoO_3 . Wegen dieses Verhaltens wurde kein Versuch im Zweibettreaktor durchgeführt.

4.2.1.5. SYSTEM Al_2O_3/WO_3

Die Mischung aus Al_2O_3 und 12% WO_3 wurde für 40, 100 und 200 Stunden bei 820 K im feuchten bzw. trockenen Sauerstoffstrom ausgeheizt und mit LRS untersucht. Wie bei den Systemen mit MoO_3 so zeigen auch hier die Spektren nach der wasserfreien Behandlung keinerlei Unterschied zur physikalischen Mischung, es sind nur die Banden des WO_3 sichtbar. Nach dem feuchten Kalzinieren kann man eine allmähliche Veränderung der Spektren feststellen, eine Verkleinerung der Wolframoxidpeaks zugunsten einer Wolframat-Oberflächenspezies. Diese Umsetzung ist aber selbst nach 200 Stunden noch nicht abgeschlossen, es sind auch dann noch deutliche Banden der Volumenphase WO_3 registrierbar. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Streuquerschnitte der beiden Verbindungen [190] läßt sich aber

abschätzen, daß nur noch ein kleiner Prozentsatz als polykristallines Wolframoxid vorliegt [48].

Die Symmetrie der neu gebildeten Oberflächenspezies läßt sich aus den Raman-Spektren nicht eindeutig ermitteln, die Bandenlage läßt keine klare Differenzierung zwischen oktaedrischer und tetraedrischer Koordination des Wolframats zu.

4.2.2. INFRAROT-SPEKTROSKOPIE

Die IR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen (80 K) mit CO als Sondenmolekül ist gut geeignet für Oberflächenuntersuchungen getragener Molybdatkatalysatoren, wie von Zaki et al. gezeigt wurde [191]. Infrarot-Spektren wurden von allen in dieser Arbeit behandelten Systemen aufgenommen. Es wurden die physikalischen Mischungen und die im Einbettreaktor im feuchten (32 hPa) bzw. trockenen Gasstrom behandelten Proben mit der jeweils längsten Ausheizzeit untersucht.

Wie schon zuvor mit ISS und LRS beobachtet, reagieren die Systeme Al_2O_3/MoO_3 und TiO_2/MoO_3 ganz ähnlich. Bei beiden kann man nach thermischer Behandlung im trockenen Gasstrom keine signifikanten Unterschiede in den IR-Spektren im Vergleich zur physikalischen Mischung registrieren. Nach feuchtem Ausheizen jedoch war bei beiden eine Veränderung der Schwingungsfrequenzen von adsorbiertem Kohlenmonoxid gemeinsam. Die genaue Analyse dieser Spektren und das Verhalten der Katalysatoren nach H_2 -Reduktion weisen auf eine Dispersion der Molybdatphase auf der Oberfläche des Trägers hin. Dabei konnte in beiden Fällen keine vollständige Bedeckung mit Molybdat erreicht werden. Für die Al_2O_3/MoO_3 -Proben wurde durch Ausheizen im Argonstrom auch mit IRS gezeigt, daß diese Ergebnisse unabhängig von der Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase sind.

Für beide Systeme zeigen die Experimente im Zweibettreaktor nur nach Kalzinieren im wässrigen Gasstrom einen Transport der Molybdatphase, der aber wahrscheinlich gering ist.

Bei der physikalischen Mischung SiO_2/MoO_3 konnte in den IR-Spektren keinerlei Wechselwirkung zwischen dem aktiven Oxid und der Oberfläche des Trägers festgestellt werden. Die feucht bzw. trocken behandelten Proben zeigen fast identische Spektren, aus denen man dagegen auf eine schwache Wechselwirkung zwischen

SiO_2 und MoO_3 schließen kann.

Für die IR-Spektren der Al_2O_3/WO_3 -Proben ist eine Deutung sehr schwierig, da die Zuordnung der Banden zum Teil nicht eindeutig ist und für die reduzierten Pulverpreßlinge aufgrund der dunkelblauen Verfärbung die Transmission für IRS zu gering war. Für die physikalische Mischung wurden schwache Wechselwirkungen zwischen WO_3 und der Trägeroberfläche gefunden. Überraschenderweise sind die Spektren nach der thermischen Behandlung, ob feucht oder trocken, fast identisch.

4.2.3. RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE

Die Röntgendiffraktogramme wurden bei Raumtemperatur mit $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen für alle Proben mit MoO_3 als aktivem Oxid. Es wurden jeweils wieder die physikalischen Mischungen und die am längsten feucht bzw. trocken ausgeheizten Proben untersucht.

Für das Al_2O_3/MoO_3 -System zeigen sich nach dem Kalzinieren Abnahmen der relativen Intensitäten der MoO_3 -Banden im Vergleich zur nicht behandelten Mischung. Durch Eichung kann das im Vergleich zur Mischung nach trockenem Ausheizen nachweisbare kristalline MoO_3 mit etwa 34 % angegeben werden. Nach Kalzinieren im feuchten Sauerstoffstrom kann kein Molybdäntrioxid mehr detektiert werden.

Ähnlich starke Veränderungen lassen sich mit XRD bei den TiO_2/MoO_3 -Proben registrieren. Auch hier verbleibt nach wässrigem Ausheizen kein kristallines MoO_3 mehr, während nach trockener Behandlung sich noch ca. 50 % bezogen auf die physikalische Mischung nachweisen lassen.

Erstaunlicherweise lassen sich auch für die SiO_2/MoO_3 -Mischungen deutliche Abnahmen des nachweisbaren kristallinen MoO_3 feststellen. Nach feuchtem Kalzinieren können noch etwa 60 % Molybdäntrioxid, und nach trockener Behandlung sogar nur noch ca. 45 % der Werte der physikalischen Mischung ermittelt werden.

4.2.4. RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden vom System Al_2O_3/MoO_3 gemacht und zwar für die unbehandelten Substanzen Al_2O_3 und MoO_3 , für MoO_3 nach einer Minute mörsern, für die physikalische Mischung und für die 30 Stunden lang trocken bzw. feucht ausgeheizte Probe. Anhand der Fotos der Reinsubstanzen hat man deutliche Unterscheidungsmerkmale zwischen Al_2O_3 und MoO_3 vorgegeben. Die Körner des $\gamma-Al_2O_3$ haben eine überwiegend kugelförmige Gestalt mit poröser Oberfläche. Ihre Durchmesser liegen größtenteils im Bereich von 2–5 μm . Das MoO_3 dagegen besteht aus Kristallhaufen mit Durchmessern bis zu 350 μm . Die einzelnen Teilchen haben plättchen- bis nadelförmige Struktur mit Kantenlängen von 5–100 μm . Im Gegensatz zum Al_2O_3 sieht die Oberfläche der MoO_3 -Partikel recht glatt aus. Nach einer Minute Zerreiben im Achatmörser ergibt sich ein anderes Bild. Die zuvor glatte Oberfläche der MoO_3 -Plättchen ist mit kleinen Nadeln übersät, die vermutlich von den größeren Partikeln abgespalten wurden. Dieser Prozeß ist eindeutig mit einer Oberflächenvergrößerung des MoO_3 verbunden.

Aufgrund der unterschiedlichen Form von Al_2O_3 - und MoO_3 -Kristallen kann man auch in der physikalischen Mischung zwischen beiden Substanzen differenzieren. Auf den Fotos kann man in der großen Anzahl von Al_2O_3 -Teilchen auch MoO_3 -Partikel erkennen, deren Größe zwischen etwa 1 und 50 μm schwanken kann. Sie sind nur noch sehr selten zu Kristallhaufen zusammengeballt, allerdings ist auch keine ganz regelmäßige Verteilung gegeben.

Nach Ausheizen im trockenen Sauerstoffstrom läßt die REM-Aufnahme der Probe den Eindruck entstehen, daß die Anzahl der MoO_3 -Teilchen stark abgenommen hat, es können auch keine Kristallhaufen mehr gefunden werden, lediglich einzelne Kristallplättchen mit Längen bis zu 50 μm .

Der Katalysator nach feuchtem Kalzinieren zeigt keine MoO_3 -Partikel auf seiner Oberfläche. Das REM-Foto gleicht dem des reinen Trägers.

4.2.5. KATALYTISCHE AKTIVITÄT

Die durch Spreitung einer Molybdänphase hergestellten Proben wurden bisher nur bezüglich ihrer Zusammensetzung und Struktur auf der Oberfläche des Trägers mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Da es sich um Katalysatoren handelt, ist der Einfluß dieser Eigenschaften auf die katalytische Aktivität interessant. Daher wurden die Al_2O_3/MoO_3 -Proben mit Hilfe der Thiophen-Hydrogenolyse bezüglich ihrer HDS-Aktivität getestet. Diese Reaktion ist für eine solche Untersuchung gut geeignet, wie es in vielen Veröffentlichungen belegt wird [3, 192–195]. Im Thiophen, einem schwefelhaltigen Heterocyclus mit vier Kohlenstoffatomen, werden die S–C-Bindungen aufgebrochen und die freien Valenzen mit Wasserstoff abgesättigt. Die Produkte aus dieser Reaktion sind H_2S , n-Butan und Butene.

In dieser Untersuchung wurden die durch 30-stündige thermische Behandlung mit bzw. ohne Wasser hergestellten Al_2O_3/MoO_3 -Proben mit konventionell, d.h. durch die Porenfüllmethode mit wässriger Ammoniumheptamolybdatlösung präparierten Katalysatoren verglichen.

Vor der Aktivitätsuntersuchung wurden die Katalysatoren für eine Stunde bei 670 K in einer H_2/H_2S -Mischung (10:1) sulfidiert. Anschließend wurde die Thiophen-Hydrogenolyse bei gleicher Temperatur und Atmosphärendruck in einem Gasstrom aus H_2 /Thiophen (35:1) 70 Minuten lang gemessen, wobei die Reaktionsprodukte in einem Gaschromatographen analysiert wurden. Die Thiophenkonversion K berechnet sich nach der Gleichung:

$$K = \frac{1 - [T]}{[T] + \Sigma[P]} \quad (41)$$

Dabei bedeutet $[T]$ die Thiophenkonzentration nach der Reaktion und $\Sigma[P]$ die Summe aller Produktkonzentrationen. Für $K = 1$ oder 100 % wäre die Umsetzung quantitativ.

In Abbildung 62 ist die Konversion als Funktion der Betriebsdauer für die drei unterschiedlich präparierten Katalysatoren aufgetragen. Hier zeigt sich, daß die katalytische Aktivität und der Deaktivierungsverlauf für den konventionell und den durch feuchtes Ausheizen hergestellten Katalysator für die Thiophen-Hydrogenolyse identisch sind. Wie die Raman-Spektren zeigen, tragen beide Proben gleichermaßen Polymolybdat auf der Trägeroberfläche. Der trocken kalzinierte

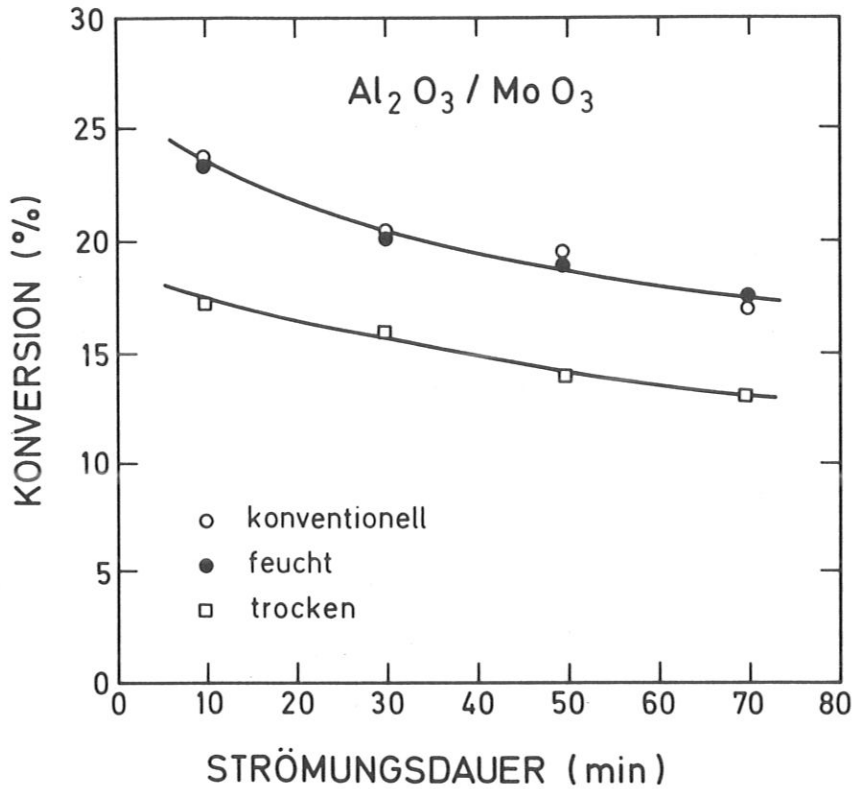


Abb. 62 Thiophenkonversion als Funktion der Betriebsdauer für unterschiedlich präparierte $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ -Katalysatoren [48]

Katalysator, der aus MoO_3 und Al_2O_3 besteht, besitzt von Beginn der Reaktion an eine geringere HDS-Aktivität. Daraus geht klar hervor, daß das Polymolybdat auf Al_2O_3 bezüglich der Thiophenkonversion die Vorstufe zu einem aktiveren Katalysator ist im Vergleich zu dem gespreiteten MoO_3 auf Al_2O_3 .

4.3. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In diesem Kapitel werden alle Ergebnisse im Zusammenhang diskutiert und Schlußfolgerungen bezüglich der bei der thermischen Behandlung der Proben ablaufenden Reaktionen und Spreitungsmechanismen gezogen.

4.3.1. CHEMISCHE VERÄNDERUNGEN

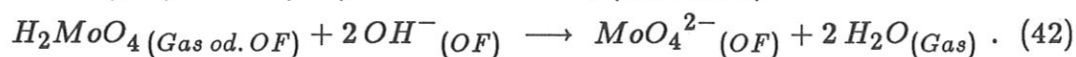
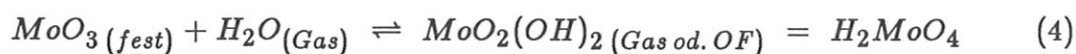
Eine knappe Zusammenfassung der Ergebnisse der Ionenstreuung läßt folgendes Bild entstehen: Die Systeme Al_2O_3/MoO_3 und TiO_2/MoO_3 zeigen die Spreitung einer Molybdänphase auf der Oberfläche des jeweiligen Trägers sowohl nach trockenem als auch nach feuchtem Kalzinieren. Diese scheint schon nach 2–5, spätestens jedoch nach 10 Stunden relativ ausgeprägt zu sein, eine vollständige Dispersion wird aber auch nach 30 Stunden nicht erreicht. Die Proben SiO_2/MoO_3 sind sehr schwer zu bewerten, es konnten aber keine eindeutigen Anzeichen für die Spreitung einer Molybdänverbindung auf dem Siliziumoxid entdeckt werden. Für WO_3 auf Al_2O_3 scheint eine gewisse Dispersion stattzufinden, im Trockenen wie im Feuchten; der mit ISS registrierte Effekt ist jedoch kleiner als für MoO_3 auf dem gleichen Träger.

Die mit LRS ermittelten Resultate spiegeln die chemischen Veränderungen wieder. Auch darin zeigen die Systeme Al_2O_3/MoO_3 und TiO_2/MoO_3 gleiches Verhalten: Keine Veränderung des MoO_3 nach trockener thermischer Behandlung, dagegen vollständige Umwandlung des Molybdänoxids in eine Polymolybdatphase auf der Oberfläche des jeweiligen Trägers nach 30 Stunden feuchter Kalzinierung. Im Gegensatz dazu steht das Verhalten der SiO_2/MoO_3 -Mischungen, selbst nach 168 Stunden feuchten Ausheizens beobachtet man neben dem Träger nur die Volumenphase MoO_3 . Bei den Al_2O_3/WO_3 -Proben findet auch nur nach wässrigem Kalzinieren eine chemische Umwandlung des Wolframoxids zu einem Wolframat statt.

Diese unterschiedlichen Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die mit ISS ermittelte Spreitung nicht identisch ist mit der mit LRS festgestellten Polymolybdat- bzw. Wolframatbildung, obwohl mit letzterer auch eine Dispersion der aktiven Phase auf dem Träger verknüpft sein muß.

Die Polymolybdatbildung kann nach diesen Ergebnissen offenbar nur in Gegenwart von Wasser stattfinden. Wie in Kapitel 2.2.1.1. erläutert wurde, kann

nach Glemser und Mitarbeitern [73, 74, 83] das MoO_3 mit Wasser zu einem Oxidhydroxid reagieren (Gleichung 4). Dieses $MoO_2(OH)_2$ hat einen deutlich höheren Dampfdruck als das Molybdänoxid. Nach Gleichung 3, die zwar nur bis 800 K hinab gültig ist, aber doch auch bei 720 K einen Anhaltspunkt liefert, liegt der Dampfdruck von MoO_3 für diese Versuche bei etwa $4 \cdot 10^{-7}$ hPa. Die Untersuchungen von Glemser wurden zwar bei ca. 150 K höheren Temperaturen durchgeführt als die Spreitungsexperimente, dennoch kann vermutlich auch bei niedrigeren Temperaturen eine solche Reaktion ablaufen [196]. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, das Produkt aber weiter reagiert, reicht schon eine bezüglich der Produktbildung relativ ungünstige Gleichgewichtslage aus, um die Umwandlung zum Molybdat zu ermöglichen. Diese Reaktion des Oxidhydroxids — man kann es auch als Monomolybdänsäure betrachten — mit den basischen OH-Gruppen der Trägeroberfläche wird in Gleichung 42 beschrieben:



Der Transport des Oxidhydroxids zu den OH-Gruppen des Trägers ist durch die Gasphase oder über Oberflächen denkbar. Aufgrund der mit dem Zweibettreaktor erzielten Ergebnisse findet ein wahrscheinlich geringer Transport über die Gasphase statt, der Hauptanteil dürfte über die Oberflächen verlaufen. Das Transportproblem wird in einem späteren Teil der Diskussion ausführlicher abgehandelt.

Gleichung 42 beschreibt die Bildung des Monomolybdats, das in dem Raman-Spektrum für die 2 Stunden lang feucht ausgeheizte Al_2O_3/MoO_3 -Probe detektiert werden konnte. Nach längeren Kalzinierungszeiten reagiert dieses zum Heptamolybdat $Mo_7O_{24}^{6-}$, diese Kondensationsreaktion ist bei höherer Molybdatbedeckung der Oberfläche möglich (Gleichgewichtsreaktion nach Gl. 6) wie durch Imprägnierung aus Lösung bekannt ist [94, 197].

Für MoO_3 auf TiO_2 wurde zwar beim feuchten Kalzinieren mit LRS kein Monomolybdat entdeckt, es besteht aber kein Anlaß, für diese Proben einen anderen Reaktionsverlauf anzunehmen. Für beide Systeme wäre aber auch eine direkte Reaktion des MoO_3 mit Wasser zur Heptamolybdänsäure, $H_6Mo_7O_{24}$, nach Gleichung 5 denkbar. Diese könnte ebenso wie das Oxidhydroxid unter Wasserabspaltung mit den basischen OH-Gruppen der Trägeroberfläche reagieren. Hier wäre

das Monomolybdat als Zwischenstufe nicht nötig. Von Wendland und Glemser [74] wurde diese Reaktion allerdings für höhere Wasserdampfdichten, dafür aber schon in dem hier relevanten Temperaturbereich postuliert.

Beiden Schemata ist die Reaktion mit Wasser gemeinsam; das erklärt, warum Molybdate stets nur nach feuchtem Ausheizen gefunden wurden. Aus der Reaktion geht zwar am Ende wieder H_2O hervor, durch den ständigen Gasstrom wird es aber wegtransportiert und, somit steht für die Bildung der Säure nicht genügend zur Verfügung, wenn es nicht von außen zugeführt wird.

Die Reaktion der Mono- bzw. Heptamolybdänsäure nur mit basischen OH-Gruppen der Trägeroberfläche macht verständlich, warum man auf SiO_2 keine Polymolybdatphase entdecken konnte. Da SiO_2 fast nur saure OH-Gruppen auf seiner Oberfläche besitzt, ist hier die Ankopplung der Molybdänsäuren unter Wasserabspaltung nicht möglich.

Alle diese Resultate der Laser-Raman-Spektroskopie werden durch die Infrarot-Spektroskopie weitgehend unterstützt. Für das System WO_3 auf Al_2O_3 allerdings sind von IRS keine klaren Aussagen zu beziehen und auch LRS ergibt keine so eindeutigen Ergebnisse wie bei den MoO_3 -Proben. Die Spektren zeigen zwar die Bildung einer Wolframatphase an, ob aber oktaedrisch oder tetraedrisch koordiniert, kann nicht entschieden werden.

Aufgrund des den Molybdaten ähnlichen chemischen Verhaltens kann man analoge Reaktionsabläufe annehmen. Nach Gleichung 8 reagiert WO_3 mit Wasser zu einem Oxidhydroxid $WO_2(OH)_2$ [74]. Dieses kann mit den basischen OH-Gruppen des Al_2O_3 unter Wasserabspaltung ein Monowolframat bilden, was bei höherer Bedeckung eventuell zu einem oligomeren Wolframat kondensiert. Ob das Endprodukt mono- oder oligomer ist, d.h. tetra- oder oktaedrisch koordiniert, geht weder aus den LRS- noch aus den IRS-Messungen hervor.

4.3.2. DISKUSSION DER ISS-ERGEBNISSE IM ZUSAMMENHANG MIT DEN ANDEREN RESULTATEN

Wie schon bei der Vorstellung der ISS-Ergebnisse gezeigt wurde, kann man nicht direkt aus dem in den Tiefenprofilen aufgetragenen Intensitätsverhältnis Mo/Trägermetall bei niedrigen Fluenzen auf den Grad der Spreitung schließen. Trotz dieser Quotientenbildung konnten zum Teil große Fluktuationen der Werte

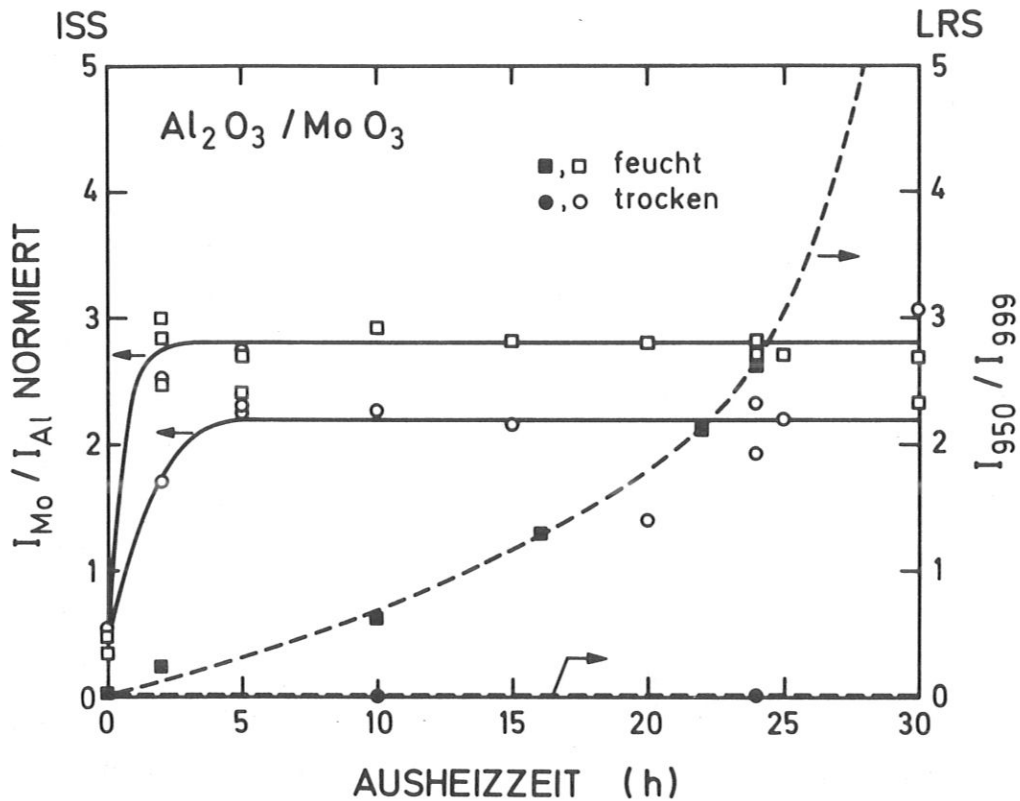


Abb. 63 Graphische Auftragung der Spreitung der Mo-Phase (ISS) und der Polymolybdatbildung (LRS) auf Al_2O_3 als Funktion der Ausheizzeit im Feuchten und im Trockenem. Die Intensitätsverhältnisse von $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ wurden normiert durch Division der anfänglichen Werte (Fluenz $\approx 1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$) in den Tiefenprofilen durch die Endwerte (Fluenz $\approx 15 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$)

festgestellt werden, die wohl auf Eigenarten der einzelnen Proben (Verunreinigungen) oder vielleicht auch der Messung (Aufladungseffekte) beruhen, aber weniger Rückschlüsse auf das Maß der Dispersion zulassen. Den besten Anhaltspunkt in dieser Hinsicht bietet sicherlich der Kurvenverlauf in einem Tiefenprofil, speziell das Intensitätsverhältnis zu Beginn, d.h. an der Oberfläche der Probe, in Relation zu dem am Ende, also einige Lagen tiefer, wo ein Einfluß der Spreitung kaum noch beobachtbar sein sollte. Dieses so normierte Intensitätsverhältnis sollte Schlüsse auf den Grad der Dispersion zulassen und als Funktion der Kalzinierungsdauer aufgetragen, Aussagen über den zeitlichen Ablauf der Spreitung ermöglichen.

Diese Diagramme wurden für die Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ und $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ er-

stellt und sind in den Abbildungen 63 und 64 wiedergegeben. Zum Vergleich wurde jeweils auch die entsprechende Kurve aus den LRS-Daten für die Polymolybdatbildung (siehe auch Abb. 60) eingezeichnet. Der Ausgangspunkt für die ISS-Kurven ist der Wert für die physikalische Mischung, der für das System Al_2O_3/MoO_3 in Bild 63 bei 0,5 liegt. Schon die normierten Quotienten für 2 Stunden sind deutlich demgegenüber erhöht, für die feucht ausgeheizte Mischung ist zu diesem Zeitpunkt sogar schon der Sättigungswert erreicht. Die trocken kalzinierte Probe verzeichnet bis 5 Stunden einen Anstieg, um danach etwa dieses Verhältnis mit teilweise größerer Streuung beizubehalten. Dieser Sättigungswert liegt bei etwas über 2, der der mit Wasser behandelten Katalysatoren bei knapp 3. Man kann also zwischen den feucht und den trocken ausgeheizten Mischungen nur einen etwa 20 %igen Unterschied im Grad der Molybdänspreitung auf Al_2O_3 feststellen.

Ganz ähnlich sieht der zeitliche Dispersionsverlauf der Molybdänverbindungen auf TiO_2 aus, wie aus Abbildung 64 ersichtlich. Hier scheint es etwas länger zu dauern bis die Spreitung abgeschlossen ist — 5 Stunden bei feuchter und 10 Stunden bei wasserfreier Behandlung — was sich aufgrund der großen Streuung der Verhältnisse nicht genauer festlegen läßt. Die Sättigungswerte liegen auch in diesem System nah beieinander, der für Ausheizen mit Wasser bei ca. 5,5, der für trockenes Kalzinieren etwa bei 4,5. Sie erreichen damit jeweils genau die doppelte Größe der Quotienten im System Al_2O_3/MoO_3 , während der Ausgangspunkt für die unbehandelte Mischung nur halb so groß war. Darf man daraus den Schluß ziehen, daß die Dispersion auf TiO_2 zwei oder gar viermal so groß ist wie auf Al_2O_3 ?

Da es sich hier um verschiedene Systeme handelt, sind die Werte nicht unbedingt direkt vergleichbar. Man darf allerdings auch nicht vergessen, daß durch die vorgenommene Normierung der Quotienten Unterschiede, die die Intensitätsverhältnisse beeinflussen, wie verschiedene Streuquerschnitte und Neutralisationswahrscheinlichkeiten, ihre Wirkung verlieren. Unter diesem Gesichtspunkt müssen die unterschiedlichen Verhältnisse etwas genauer betrachtet werden.

Für die extrem niedrigen Mo/Ti-Verhältnisse der physikalischen Mischung beim System TiO_2/MoO_3 (Abb. 40) im Vergleich mit den entsprechenden Proben des Systems Al_2O_3/MoO_3 (Abb. 29) ist es interessant, sich die Tiefenprofile

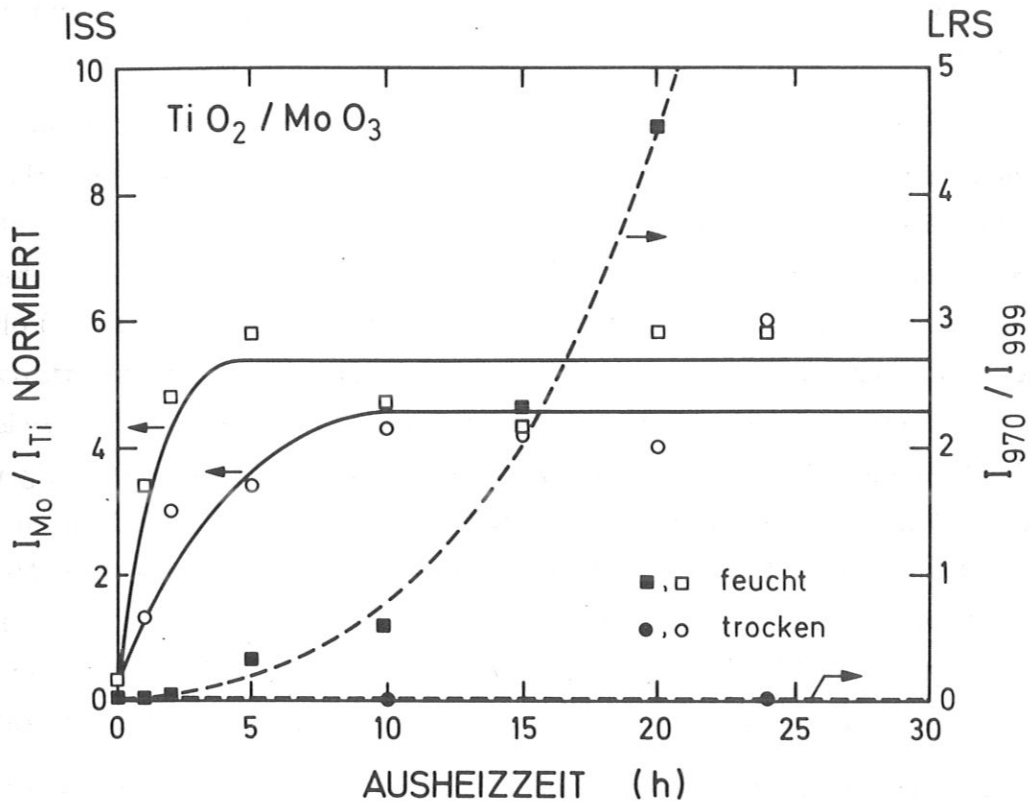


Abb. 64 Graphische Auftragung der Mo-Spreitung (ISS) und der Polymolybdatbildung (LRS) auf TiO_2 als Funktion der Ausheizzeit im Feuchten und im Trockenem. Die Normierung erfolgte wie bei Abb. 63 beschrieben

der reinen Träger zu betrachten (Abb. 26, 37). Dabei fallen sofort die sehr unterschiedlichen Intensitäten auf, die Ti-Werte sind etwa um den Faktor 10 größer als die Al-Werte. Wie schon erwähnt, können diese Differenzen mit Aufladungseffekten beim Al_2O_3 zusammenhängen. Das MoO_3 -Pulver allein erzeugt auch recht hohe Intensitäten (Abb. 24), in der Mischung mit dem Aluminiumoxid erhält man durch den Verdünnungseffekt nur noch sehr kleine Mo-Werte und entsprechend geringe Mo/Al-Verhältnisse. In Analogie dazu leuchtet es ein, wenn die Mischung mit TiO_2 -Pulver mit zehnmal so hohen Intensitäten des Titans auch einen viel kleineren Mo/Ti-Quotienten ergibt, zumal der MoO_3 -Anteil hier nur etwa halb so groß ist (4,1 Gew.%) wie beim Al_2O_3 (7,8 Gew.%). Unter diesen Umständen scheint sich der Effekt der präferentiellen Zerstäubung besonders deutlich bemerk-

bar zu machen (starke Zunahme des Mo/Ti-Verhältnisses), daher ist der normierte Mo/Ti-Wert für die physikalische Mischung in Bild 64 sehr klein.

Die vergleichsweise hohen normierten Mo/Ti-Verhältnisse der gespreiteten Proben sind schwerer zu verstehen. Die einfachste Erklärung wäre sicherlich ein höherer Dispersionsgrad, dafür gibt es aber sonst keinerlei Anzeichen. Sowohl die LRS- als auch die IRS-Ergebnisse lassen nach ca. 30 Stunden feuchten Ausheizens bei beiden Systemen auf eine vollständige Umwandlung des MoO_3 in die Polymolybdatphase schließen, was mit einer monolagenartigen Dispersion des $Mo_7O_{24}^{6-}$ gleichzusetzen ist. Auch die XRD-Messungen ergeben kaum Unterschiede zwischen beiden Systemen. Für feuchte Behandlung wurde bei beiden ein vollständiger Abbau der Volumenphase MoO_3 beobachtet, nach trockenem Ausheizen ein eher umgekehrter Effekt. Etwa 34% MoO_3 verbleiben im Al_2O_3 , dagegen ca. 50% im TiO_2 . Diese Werte sind zwar nicht unbedingt so exakt, daß man daraus auf eine bessere Mo-Dispersion auf Aluminiumoxid schließen kann [198], sie sprechen aber auf den ersten Anschein gegen einen größeren Spreitungseffekt auf Titanoxid.

Einen Anteil an diesem merklichen Unterschied kann die Tatsache haben, daß für das System Al_2O_3/MoO_3 nur ca. 75% des für die Monoschichtkapazität errechneten Molybdänoxidanteils eingewogen wurde, während für die übrigen Systeme dieser Anteil bei über 90% lag.

Eine andere Möglichkeit zur Erklärung dieser Diskrepanz könnte in unterschiedlichen Strukturen der ausgebildeten Molybdänphasen liegen. Dagegen stehen aber die LRS- und die IRS-Daten. Beiden Systemen bleibt nach trockenem Ausheizen die MoO_3 -Phase erhalten, wenn auch in geringerer Schichtdicke, so daß sie zum Teil mit XRD nicht mehr detektierbar ist. Nach feuchtem Kalzinieren bildet sich in beiden Fällen am Ende die Polymolybdatphase aus, nur auf Al_2O_3 konnte die Zwischenstufe des Monomolybdats beobachtet werden. Dieses könnte in optimaler Verteilung einen Einfluß auf die ISS-Daten haben und einen höheren Dispersionsgrad anzeigen, es konnte jedoch nicht auf TiO_2 entdeckt werden.

Wenn auch die chemischen Strukturen der Molybdat- bzw. der Molybdänoxidphase auf beiden Trägern die gleichen sind, so kann dennoch die Schichtdicke und die Verteilung unterschiedlich sein. Die XRD-Ergebnisse sagen zwar, daß nach trockener Behandlung bei beiden Systemen vergleichbare Anteile von

kristallinem MoO_3 zurückbleiben, vielleicht sogar auf TiO_2 relativ etwas mehr, die Differenz von 50% oder mehr zur physikalischen Mischung nach 30 Stunden trockenen Ausheizens aber, die im Röntgendiffraktogramm nicht mehr nachweisbar ist, kann für ISS durchaus verschiedene Daten ergeben. Wann eine Volumenphase mit XRD nicht mehr detektierbar ist, ist nicht allgemein in Zahlen festlegbar und auch für MoO_3 schwer abschätzbar. Man kann jedoch davon ausgehen, daß bis zu wenigen Lagen MoO_3 Banden im Röntgendiffraktogramm nachweisbar sind. Wenn sich solche dünnen Schichten von Molybdäntrioxid auf Al_2O_3 verteilen und daneben noch dickere Körner und Schichten von MoO_3 erhalten bleiben, andererseits auf TiO_2 nur etwa halb so dicke Molybdänoxidlagen spreiten, dafür aber über relativ größere Flächen und etwas mehr von der Volumenphase MoO_3 unzerstört überlebt, so bringt diese Möglichkeit beide Ergebnisse miteinander in Einklang.

Zusätzlich muß noch das Verhalten der Molybdäthase bei feuchter Kalzierung berücksichtigt werden. Beiden Systemen ist hier den ISS-Daten nach eine Erhöhung des Spreitungsgrades um etwa 20% gemeinsam, wenn man die Kurven in den Bildern 63 und 64 vergleicht. Dieser Effekt muß auf die Polymolybdäthbildung zurückzuführen sein. Da nach dieser weder mit XRD noch mit LRS MoO_3 -Signale beobachtet werden können, muß das MoO_3 vollständig in $Mo_7O_{24}^{6-}$ umgesetzt werden. Andererseits ist der Dispersionsgrad aber nicht viel höher ist als beim gespreiteten MoO_3 , so daß man auch ähnliche Schichtdicken und Verteilungen annehmen muß. Dies würde gut mit der nach Imprägnierung aus wässriger Lösung von Hall [11, 98] diskutierten Oberflächenphase aus etwa 2 Lagen dicken Molybdäthinseln auf Al_2O_3 (siehe Kap. 2.3.) übereinstimmen.

Weiterhin kann man noch in Erwägung ziehen, daß eventuell beim feuchten Ausheizen mehr Molybdänoxidhydroxid durch die Gasphase transportiert wird, als es die Versuche im Zweibettreaktor andeuten. Es könnte ein Teil dieses gasförmigen $MoO_2(OH)_2$ sich nicht auf der Al_2O_3 - oder TiO_2 -Oberfläche im anderen Bett des Reaktors anlagern, sondern wegtransportiert werden und so für den Versuch verloren gehen. Das gleiche könnte im Einbettreaktor geschehen, so daß trotz vollständiger Umsetzung des MoO_3 zum Polymolybdäth von dieser Oberflächenspezies deutlich weniger vorhanden ist, als für die Monolagen-Bedeckung erforderlich. Dieser Effekt könnte ebenfalls zur Erklärung des nur wenig höheren Dispersionsgrads der Molybdäthphasen gegenüber den gespreiteten MoO_3 -

Schichten beitragen.

Außerdem bietet die Flüchtigkeit des Molybdänoxidhydroxids eine Deutungsmöglichkeit dafür, daß im ISS in keinem Fall eine vollständige Spreitung festgestellt wurde, selbst wenn nach 30 Stunden feuchten Ausheizens mit LRS und IRS eine restlose Umsetzung der Volumenphase MoO_3 zu den Polymolybdat-Oberflächenspezies detektiert wurde. Da die $Mo_7O_{24}^{6-}$ -Ionen nur an der Trägeroberfläche haften können, müssen sie eine dispergierte Phase ergeben. Bei vollständiger Molybdatbildung aus dem Molybdäntrioxid müßte sich auf Al_2O_3 ca. 75% und auf TiO_2 sogar mehr als 90% einer Polymolybdat-"Monolage" ausbilden. Bei Verlusten des Zwischenprodukts $MoO_2(OH)_2$ über die Gasphase könnten diese Werte deutlich vermindert werden.

An dieser Stelle ist es notwendig, den Begriff der Monolage etwas genauer zu diskutieren. Eine Monolage, wie sie in Kapitel 3.2.3 beschrieben wird, bei der mit ISS nur noch das abschattende Adsorbat und kein Substrat mehr detektiert wird, ist geometrisch etwas völlig anderes als eine dreidimensionale Polymolybdatphase. Selbst bei optimaler Spreitung wird der Ionenstrahl vermutlich nicht eine zusammenhängende Schicht "sehen", sondern Molybdatinseln von einigen Lagen Höhe und dazwischen unbedeckte Trägeroberfläche. Das bedeutet, daß man selbst bei maximaler Dispersion des Polymolybdat immer ein endliches Mo/Trägermetall-Verhältnis messen wird. Dagegen würde diese Relation bei einer für den Ionenstrahl "echten Monolage" am Anfang eines Tiefenprofils durch die vollständige Abschattung des Trägers unendlich große Werte annehmen. Dieser Effekt, zusammen mit dem möglichen Molybdatverlust über die Gasphase, kann die fast immer niedriger als 1 liegenden Mo/Trägermetall-Quotienten selbst nach restloser Umsetzung von MoO_3 in Polymolybdat erklären.

Deutlich unterscheiden davon muß man das Verhalten der MoO_3 -Schichten. Bei diesen wäre bei vollständiger Spreitung eine Monolagenbildung mit für den Ionenstrahl völliger Abschattung des Trägermaterials zu erwarten. Man würde also auf Al_2O_3 ca. 75%ige, auf TiO_2 mehr als 90%ige Bedeckung erhalten. Aus den ISS-Daten geht klar hervor, daß dies in keinem der beiden Systeme erreicht wird.

Als weiterer Träger, der mit MoO_3 behandelt wurde, bleibt noch Siliziumdi-

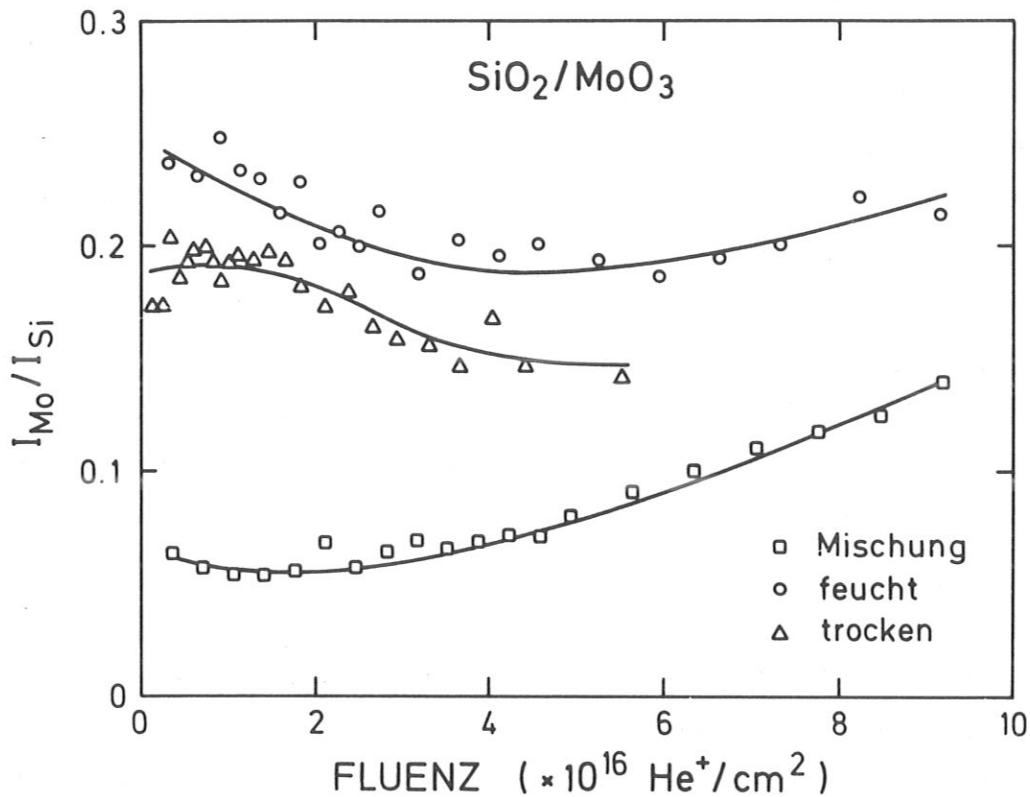


Abb. 65 Zusammenstellung der Mo/Si-Tiefenprofile für die physikalische Mischung und die 168 Stunden feucht bzw. trocken ausgeheizten Proben des Systems $\text{SiO}_2/\text{MoO}_3$

oxid zu diskutieren. Um einen besseren Überblick zu erhalten, wurden in Abbildung 65 die Mo/Si-Verhältnisse als Funktion der Fluenz für die Mischung und die feucht bzw. trocken ausgeheizten Proben zusammengestellt. Beim Vergleich dieser Kurven lassen sich in der 1. Hälfte des Tiefenprofils gewisse Unterschiede erkennen. Während die physikalische Mischung fast von Beginn an ansteigende Quotienten aufweist, was wieder durch präferentielle Zerstäubung verursacht ist, zeigen die Kurven der beiden thermisch behandelten Preßlinge zu Anfang abfallende Tendenz. Bei höheren Fluenzen verhält sich die feucht ausgeheizte Probe ähnlich wie die unbehandelte Mischung, die trocken kalzinierte wurde wegen der schon erwähnten Schwierigkeiten nicht weiter gemessen, sie deutet aber ebenfalls noch eine Umkehrung der abfallenden Linie an. Dieser anfänglich veränderte Kurvenverlauf läßt vermuten, daß die Wechselwirkungen in den ausgeheizten Proben doch

leicht verändert sind gegenüber der physikalischen Mischung. Aufgrund der zuerst abnehmenden Verhältnisse kann man einen leichten Dispersionseffekt annehmen, der aber so gering ist, daß er schon nach dem Abtrag von ca. 3–4 Monolagen SiO_2 bzw. etwa 1–2 Monoschichten MoO_3 von den Auswirkungen der präferentiellen Zerstäubung überkompensiert wird. Die gesamte Abnahme der Quotienten liegt im Bereich von 20%, während sie bei den gespreiteten Phasen auf Al_2O_3 und TiO_2 bei mehreren 100% lag.

Diese Deutung der ISS-Tiefenprofile wird unterstützt durch die IRS-Ergebnisse, die sowohl bei der trocken als auch bei der feucht kalzinierten Probe, im Gegensatz zur physikalischen Mischung, auf eine schwache Wechselwirkung zwischen MoO_3 und SiO_2 schließen lassen.

Die Daten der Röntgendiffraktogramme, die für beide thermisch behandelten Mischungen eine etwa 50%ige Verringerung an kristallinem MoO_3 ergeben, lassen sich gleichfalls mit den ISS-Ergebnissen in Einklang bringen. Diese mit XRD festgestellte Molybdäntrioxid-Abnahme bedeutet nur eine Verkleinerung der Schichtdicke dieser Kristalle, so daß ein entsprechender Anteil unter die Nachweisgrenze fällt. Dies muß aber nicht gleichbedeutend mit Spreitung auf einer Oberfläche sein. Durch die Kristallverkleinerung wird die Oberfläche des MoO_3 erhöht; dieser Effekt spiegelt sich im ISS-Tiefenprofil (Abb. 65) in den höheren Mo/Si-Verhältnissen gegenüber der physikalischen Mischung bei niedrigen Fluenzen wider.

Die präferentielle Zerstäubung von MoO_3 und WO_3 wurde nach Beschuß mit 400 eV Ar^+ und 4 keV Ar^+ [200] mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. In beiden Fällen wurde eine Anreicherung des Molybdäns bzw. Wolframs auf Kosten des Sauerstoffs auf der Probenoberfläche gefunden. Ho und Mitarbeiter [200] fanden signifikante Veränderungen in ihren XPS-Spektren nach Beschuß mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm² und erreichten Sättigung bei etwa $15 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm². Die Verarmung an Sauerstoff bedingt eine Reduktion des Metalls, neben der Oxidationsstufe (VI) wurden auch (V) und (IV) gefunden. Außerdem beobachteten sie eine Veränderung der Proben zu dunkleren Farben.

Von Naguib und Kelly gibt es eine Aufstellung über Materialveränderungen von Zweikomponentensystemen bei Ionenbeschuß [201]. Danach wurde nach Fluenzen von $> 10^{17}$ Ionen/cm² bei γ - Al_2O_3 und amorphem SiO_2 keine Veränderung

gefunden, während TiO_2 , MoO_3 und WO_3 eine Reduzierung des Sauerstoffanteils aufweisen.

Diese Untersuchungen unterstützen die Deutung des üblichen Mo (W)/Al (Ti, Si)-Anstiegs in den physikalischen Mischungen als Wirkung der präferentiellen Zerstäubung. Bei Beschuß mit 500 eV He^+ wirkt sie sich erst nach höheren Fluenzen deutlich aus und auch Sättigung wird später erreicht. Farbveränderungen von weiß oder eierschalfarben zu hellgrau-hellblau (TiO_2/MoO_3) oder hellgrüngrau (Al_2O_3/MoO_3) wurden allgemein nach Aufenthalt der Proben im Vakuum festgestellt, ohne daß sich der Beschußfleck besonders abzeichnete. Auch bei diesen Beobachtungen verhielten sich die Preßlinge auf SiO_2 -Basis wieder anders: sie zeigen auf ihrer gesamten Oberfläche Verfärbung zu einem kräftigen dunkelblau. Aus der Literatur [202] ist bekannt, daß dies auf die Bildung von Mo^{5+} zurückzuführen ist. Die Al_2O_3/WO_3 -Proben durchlaufen ebenfalls auffallende Farbveränderungen. Die geringste Abweichung von der ursprünglichen Farbe weist der feucht ausgeheizte Katalysator mit beige auf, der trocken kalzinierte wird grünlich-beige, im Beschußfleck etwas dunkler grün, die physikalische Mischung erhält die gleiche, etwas kräftigere Farbe.

Diese farblichen Verwandlungen deuten ebenfalls auf Reduktion des Molybdäns (Wolframs) hin, die dann aber zum Teil schon im Vakuum ohne Ionenbeschuß stattfindet.

In Abbildung 66 sind für das System Al_2O_3/WO_3 die Tiefenprofile für die W/Al-Verhältnisse der physikalischen Mischung und der feucht bzw. trocken ausgeheizten Proben aufgetragen. Hier sind die Unterschiede zwischen dem kalzinierten und dem nicht kalzinierten Pulver etwas deutlicher als im vorhergehenden Bild. Die unbehandelte Mischung zeigt den durch präferentielle Zerstäubung des Sauerstoffs bedingten Anstieg, während die ausgeheizten Katalysatoren die für auf Al_2O_3 oder TiO_2 gespreitetes Molybdän typische Abnahme des Quotienten vorweisen, allerdings in einem geringer ausgeprägten Maß. Erstaunlich ist hier der große Quotient der physikalischen Mischung im Vergleich zu denen der kalzinierten Proben.

Darf aus der geringeren Abnahme des W/Al-Verhältnisses in Relation zu MoO_3 auf Al_2O_3 auf einen kleineren Dispersionsgrad der Wolframphase geschlos-

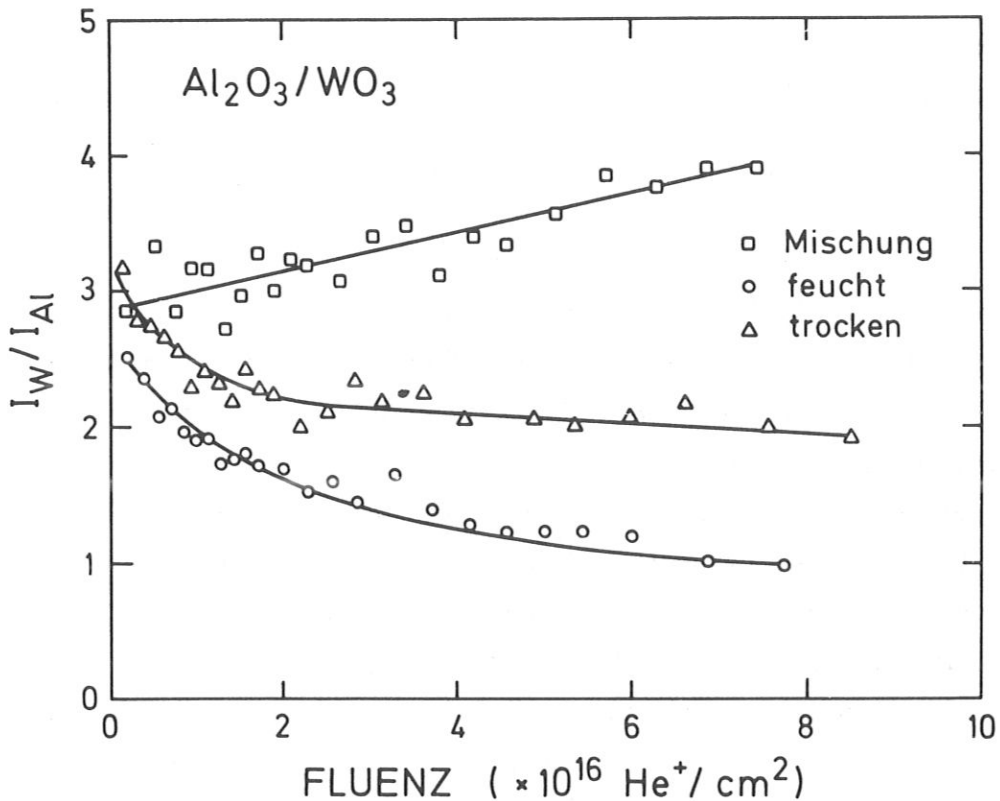


Abb. 66 Zusammenstellung der W/Al-Tiefenprofile für die physikalische Mischung und die 200 Stunden feucht bzw. trocken ausgeheizten Proben des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$

sen werden? Bei diesem System mit WO_3 als aktivem Material tritt eine wichtige Änderung auf, die bei der Betrachtung des Ausmaßes der Spreitung berücksichtigt werden muß. Wie in Kapitel 2.4.1.1. erwähnt, beträgt die BET-Oberfläche des WO_3 $18 \text{ m}^2/\text{g}$, die des MoO_3 wird auf ca. $1 - 2 \text{ m}^2/\text{g}$ geschätzt. Sie ist mit Sicherheit deutlich kleiner als die des Wolframoxids, vermutlich um einen Faktor von etwa 10 oder sogar mehr. Welche Auswirkungen hat das auf das W/Al-Verhältnis am Anfang und am Ende der Tiefenprofile im Vergleich zu den entsprechenden Werten des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ -Systems?

Um diese Frage beantworten zu können, muß man die Abhängigkeit der Signalintensität bei der Ionenstreuung von den BET-Oberflächen der Komponenten klären. Spielen die Größen der BET-Oberflächen der einzelnen Verbindungen bei einem mehrkomponentigen System für die Peakhöhen bei ISS eine Rolle?

Betrachtet man ein System mit zwei Komponenten, so ist bei vorgegebenen Kristallitgrößen die Anzahl der Kristallite N in jeder Verbindung an der Oberfläche wesentlich. Bei statistischer Verteilung der Komponenten ist ihr Verhältnis an der Oberfläche das gleiche wie im Volumen. Entscheidend für die Signalhöhe ist natürlich die Anzahl der Streuzentren S jedes Elements an der Oberfläche im Analysenfleck. Diese läßt sich berechnen nach der Gleichung:

$$S = c * N * f * O * b_o * y . \quad (43)$$

Darin ist O die Oberfläche pro Kristallit, b_o die in Gleichung 41 eingeführte Moleküldichte an der Oberfläche und y die Anzahl der Atome des interessierenden Elements pro Molekül. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des betrachteten Pulverpreßlings geht in c ein und f ist ein Faktor für den Anteil der Oberfläche des Kristallits, der von Ionenstrahl "gesehen" wird. Dieser wird in Näherung als gleich groß für die Kristallite der verschiedenen Verbindungen angenommen. Die Anzahl der Kristallite N multipliziert mit ihrer Oberfläche O ergibt die BET-Oberfläche OF multipliziert mit der eingewogenen Menge m .

$$N * O = m * OF \quad (44)$$

Für die Berechnung der Verhältnisse der Anzahl der Streuzentren von zwei verschiedenen Elementen A und B , die unterschiedlichen Verbindungen aber der gleichen Pulvermischung angehören, ergibt sich:

$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{OF_A * b_{oA} * y_A}{OF_B * b_{oB} * y_B} . \quad (45)$$

Für die hier diskutierten Verhältnisse errechnen sich daraus $S_W/S_{Al} = 1,0 * 10^{-2}$ und $S_{Mo}/S_{Al} = 6,7 * 10^{-4}$. Dafür wurde für MoO_3 die als Maximum angenommene BET-Oberfläche von $2,0 \text{ m}^2/\text{g}$ eingesetzt. Der Unterschied zwischen den Verhältnissen der Streuzentren beläuft sich fast auf einen Faktor 20. In die Peakhöhe gehen natürlich außerdem noch Neutralisationswahrscheinlichkeit, Wirkungsquerschnitt und andere Faktoren ein, die aber bei weitem keinen vergleichbar großen Einfluß haben. Das bedeutet, daß sich für die physikalische Mischung des Systems Al_2O_3/WO_3 sehr viel höhere W/Al -Werte ergeben als Mo/Al -Verhältnisse bei der entsprechenden Al_2O_3/MoO_3 -Probe. Gleichzeitig ergibt sich daraus auch die Konsequenz, daß die Quotienten der Al_2O_3/WO_3 -Katalysatoren

selbst bei gleichgroßer Dispersion wie mit MoO_3 im Lauf des Tiefenprofils nicht soweit abnehmen können wie in den Al_2O_3/MoO_3 -Systemen, da sie ja höchstens die Werte der statistischen Verteilung erreichen können. Diese Abhängigkeit der Streuintensität von der Größe der Oberfläche beweist, daß man für Al_2O_3/WO_3 aus dem kleineren Rückgang der W/Al -Verhältnisse nicht auf einen geringeren Spreitungsgrad als bei den Al_2O_3/MoO_3 -Proben schließen kann.

Tab. 3: Streuzentrenverhältnisse für die verschiedenen Mischungen

Verhältnisse der Streuzentren	Träger			aktive Phase
	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	
$S_{Mo}/S_M * 10^{-3}$	0,67	1,22	1,39	MoO_3
$S_W/S_M * 10^{-3}$	10,00	–	–	WO_3

S_M gibt die Streuzentren der Metallatome aus den Trägern an. In Tabelle 2 sind alle für diese Berechnung wichtigen Daten aufgeführt.

Beim Vergleich der in Tabelle 3 aufgelisteten Ergebnisse zeigt sich, daß alle diese Relationen von Streuzentren für Mo/Metall (Al, Ti, Si) höchstens um etwa einen Faktor 2 auseinanderliegen, der Wert für S_W/S_{Al} weicht als einziger so stark ab. Das bedeutet, daß alle Systeme mit Molybdän in ihrer Beurteilung über das Ausmaß der Spreitung durch das Kurvengefälle durchaus vergleichbar sind.

Etwas muß diese Sonderstellung des WO_3 allerdings eingeschränkt werden. Wie sich in den REM-Aufnahmen des nicht gemörserten und des zermahlenden MoO_3 zeigt, ergibt sich durch das Zerreiben von MoO_3 und Al_2O_3 im Mörser eine Vergrößerung der Oberfläche des MoO_3 . Die Zunahme der BET-Oberfläche von Molybdäntrioxid ist daraus schlecht quantifizierbar. Man kann aber sicherlich davon ausgehen, daß in den mit ISS untersuchten physikalischen Mischungen eine höhere Oberfläche des MoO_3 vorliegt, als die für das reine, unbehandelte Material vermuteten $1 - 2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Prinzipiell gilt die gleiche Überlegung natürlich auch für das WO_3 . Hierfür liegen keine REM-Aufnahmen vor, aber eine gewisse Oberflächenvergrößerung durch das Verreiben im Mörser muß auch für das Wolframtrioxid vermutet werden. Aufgrund der bei diesem Material aber im Vergleich zum MoO_3 geringeren Spaltbarkeit (siehe Kap. 2.1.1.1. und 2.2.1.1.) wird die Vergrößerung der WO_3 -Oberfläche

wahrscheinlich weniger ausgeprägt sein. Dadurch könnte eine gewisse Verkleinerung in der Oberflächendifferenz beider Oxide eintreten, sie wird aber sicherlich immer noch erheblich bleiben. Die relativ geringe Verminderung der W/Al-Werte in Bild 66 läßt sich mit dem größeren Verhältnis der Streuzentren erklären. Dieses Verhalten bedeutet also nicht unbedingt eine geringer ausgeprägte Spreitung.

4.3.3. MÖGLICHE SPREITUNGSMECHANISMEN

Bei der Diskussion der Mechanismen muß man zwischen zwei möglichen Arten der Dispersion unterscheiden. Die eine ist die Spreitung des MoO_3 , die unabhängig vom Wassergehalt stattfindet und schon nach recht kurzer Zeit (ca. 5 Stunden) abgeschlossen ist. Die andere ist die bei Anwesenheit von Wasser zusätzlich auftretende Ausbildung der Molybdatphase, die etwa 30 Stunden zur Vervollständigung braucht (Abb. 63, 64). Wie kann man sich den für die Spreitung notwendigen Materialtransport vorstellen?

Prinzipiell unterscheidet man hier zwischen zwei verschiedenen Transportarten:

- Transport über die Gasphase
- Transport über die Oberfläche.

Gasphasentransport ist möglich bei Substanzen, die einen merklichen Dampfdruck bei der Kalzinierungstemperatur besitzen und auf der Oberfläche des Trägers absorbiert werden können. Diese Bedingungen sind gegeben für das $MoO_2(OH)_2$. Wie die Versuche im Zweibettreaktor demonstrieren, findet ein gewisser Anteil der Spreitung bei Molybdatbildung in Gegenwart von Wasser durch Transport über die Gasphase statt. Die gleichen Versuche belegen ebenfalls, daß diese Möglichkeit für die Dispersion des MoO_3 wegen des sehr niedrigen Dampfdrucks nicht gegeben ist. Diese, ebenso wie der Hauptteil der Molybdatspreitung, muß also über einen Oberflächentransport ablaufen.

Der Transport über die Oberfläche läßt sich thermodynamisch unter zwei verschiedenen Aspekten diskutieren:

- als Oberflächendiffusion bewirkt durch einen Konzentrationsgradienten
- als Festkörper-Festkörper-Benetzung mit der Verminderung der freien Oberflächenenergie als treibende Kraft.

Die Benetzung der Oberfläche eines Festkörpers durch einen anderen Festkörper wurde in letzter Zeit von Hayden et al. [203] und besonders von Haber und Mitarbeitern [22–25] erörtert.

Oberflächendiffusion ist sowohl für die Dispersion der Molybdatphase als auch für die Spreitung des MoO_3 denkbar. Im letzten Fall liegt zwischen den Molybdäntrioxidkristallen und der Trägeroberfläche ein deutliches Konzentrationsgefälle des MoO_3 vor. Wenn nach dessen Spreitung im feuchten Gasstrom noch die zusätzliche Dispersion der Molybdatphase stattfindet, könnte auch diese über Diffusionsprozesse ablaufen, da, wie die ISS-Messungen ergeben haben, ein Konzentrationsgradient aufgrund freier Trägeroberfläche vorhanden ist.

Man kann die Spreitung des MoO_3 und des $MoO_2(OH)_2$ thermodynamisch auch als Benetzung des Trägers betrachten. Damit dieser Prozeß ablaufen kann, muß die Summe aller beteiligten Oberflächenenergien F_G abnehmen:

$$\Delta F_G = F_{G \text{ nach}} - F_{G \text{ vor}} < 0 \quad (46)$$

$$F_G = F_{ag} - F_{tg} + F_{at} . \quad (47)$$

Dabei geben die Indizes die Grenzfläche an, für die die Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien F gelten:

ag : Oberfläche aktives Oxid / Gasphase

tg : Oberfläche Trägeroxid / Gasphase

at : Grenzfläche aktives Oxid / Trägeroxid.

Jedes F besteht aus der spezifischen Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie γ multipliziert mit der Größe der Oberfläche A :

$$F = \gamma * A . \quad (48)$$

Da sich bei der Spreitung nur die Oberflächen verändern, nicht aber die spezifischen Energien, leitet sich daraus für die Änderung der gesamten Oberflächenenergie her:

$$\Delta F = \gamma_{ag} \Delta A_a - \gamma_{tg} \Delta A_t + \gamma_{at} \Delta A_{at} . \quad (49)$$

Damit die Benetzung erfolgen kann, muß Ungleichung 50 erfüllt sein:

$$|\gamma_{tg} \Delta A_t| > |\gamma_{ag} \Delta A_a + \gamma_{at} \Delta A_{at}| . \quad (50)$$

Näherungsweise kann man annehmen, daß alle Oberflächenänderungen gleich groß sind:

$$|\Delta A_a| = |\Delta A_t| = |\Delta A_{at}|, \quad (51)$$

so daß sich Ungleichung 50 vereinfacht zu:

$$|\gamma_{tg}| > |\gamma_{ag} + \gamma_{at}|. \quad (52)$$

Das bedeutet, daß eine Benetzung des Trägers nur dann ablaufen kann, wenn der Betrag seiner spezifischen Oberflächenenergie γ_{tg} größer ist, als der Betrag der Summe aus der spezifischen Oberflächenenergie des aktiven Oxids γ_{ag} und der spezifischen Grenzflächenenergie zwischen aktivem Oxid und Träger γ_{at} . Anhand dieser Größen sollte man die Möglichkeit für die Trägerbenetzung durch die aktive Phase abschätzen können.

Dabei treten Probleme auf. Die spezifischen Oberflächenenergien der speziellen in dieser Arbeit verwendeten Träger und aktiven Komponenten sind nicht bekannt. Es gibt aber Messungen an diesen Substanzklassen. Die aus der Literatur [204, 205] erhältlichen Daten sind in Tabelle 4 aufgeführt zusammen mit einer Übersicht der wichtigsten LRS- und ISS-Ergebnisse.

Tab. 4: Resultate und spezifische freie Oberflächenenergien

Aktives Oxid	Träger-oxid	ISS $t_{Spreit}(h)$	LRS $t_{Poly}(h)$	γ_{ag} bzw. γ_{tg} ($10^{-6} J/cm^2$)
MoO_3				5 – 7
	Al_2O_3	2 – 5	30	56 – 92
	TiO_2	5 – 10	25	28 – 38
	SiO_2	–	–	26 – 60
WO_3				10
	Al_2O_3	+	+	

– : keine Veränderung

+ : Spreitung bzw. chemische Umsetzung

Diese Ergebnisse für die Oberflächenenergien wurden mit verschiedenen Untersuchungsmethoden und für unterschiedliche Proben gewonnen. Das erklärt die zum Teil großen angegebenen Bereiche. Daraus leitet sich gleichzeitig ab, daß die

Werte nur Anhaltspunkte bieten können für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien. Besonders die Bedeckung der Trägeroberflächen mit Hydroxidgruppen und die viel niedrigeren Temperaturen beim Spreitungsprozeß gegenüber denen für die Messungen der Oberflächenenergien (die meisten wurden bei der Schmelztemperatur ausgeführt) lassen Abweichungen von den in Tabelle 4 aufgeführten Werten vermuten.

Dennoch lassen sich auch einige interessante Informationen daraus ableiten. Die bis zu einer Größenordnung niedrigeren Oberflächenenergien der aktiven Oxide gegenüber den Daten der Träger belegen, daß, wenn Benetzung auftritt, die aktive Komponente aufgrund der kleineren Energien ihre Oberfläche vergrößert und auf dem Träger spreitet und nicht umgekehrt, was prinzipiell auch denkbar wäre. Zum anderen zeigt sich, daß die Werte für MoO_3 und WO_3 nicht viel von einander abweichen, ebenso wie die Energien der Träger alle ähnlich sind; SiO_2 nimmt hier jedenfalls keine Sonderstellung ein im Gegensatz zu den Ergebnissen der Spreitung. Daraus läßt sich vermuten, daß dies mit der Grenzflächenenergie zwischen SiO_2 und MoO_3 zusammenhängt. Leider sind Werte für die Grenzflächenenergien nicht erhältlich. Man kann sie aber nach Ruckenstein et al. [206, 207] mit der Gleichung

$$\gamma_{at} = \gamma_{ag} + \gamma_{tg} - (U_W - U_G) \quad (53)$$

beschreiben. U_W beinhaltet eine spezifische Wechselwirkungsenergie zwischen Träger und aktiver Phase und mit U_G wird eine oberflächliche Verzerrung ihrer Kristallgitter durch den Kontakt der beiden Oxide in diese Betrachtung mit einbezogen. In die spezifische Wechselwirkungsenergie gehen neben der Adhäsionsenergie auch Energien aus möglichen chemischen Wechselwirkungen zwischen Träger und aktiver Komponente ein.

Diesen letzten Punkt der chemischen Wechselwirkungen kann man etwas genauer diskutieren. Er ist sicherlich mit der Bereitschaft von Träger und aktivem Oxid zur Verbindungsbildung verknüpft. Ist diese gegeben, sollte U_W einen hohen Wert annehmen und damit für eine niedrige Grenzflächenenergie sorgen.

Genau in diesem Punkt unterscheiden sich die verschiedenen Träger in ihrer Wechselwirkung mit MoO_3 . Zwischen Al_2O_3 und MoO_3 wird über die leichte Bildung der Verbindung $Al_2(MoO_4)_2$ in der Literatur berichtet [208], ebenso wird eine Verbindungsbildung zwischen TiO_2 und MoO_3 beschrieben [209]. Es

konnten jedoch keinerlei Hinweise für eine Verbindung zwischen SiO_2 und MoO_3 gefunden werden, während es in einer Festkörperreaktion zwischen Al_2O_3 und WO_3 zur Bildung von $Al_2(WO_4)_3$ kommen kann. Diese Überlegungen machen plausibel, warum Spreitung von MoO_3 auf TiO_2 und Al_2O_3 und von WO_3 auf Al_2O_3 stattfinden kann, nicht aber von MoO_3 auf SiO_2 bzw. nur in einem ganz geringen Ausmaß.

Das Konzept der Festkörper-Benetzung zeigt damit eine Ursache für die Sonderstellung des SiO_2 bei der Spreitung von MoO_3 auf. Nach den Überlegungen zur Oberflächendiffusion in einem Konzentrationsgradienten dagegen müßte auch auf Siliziumoxid eine Dispersion der aktiven Phase erfolgen. Dieses Argument spricht eindeutig für die Betrachtungsweise der Benetzung.

Die ISS- und LRS-Ergebnisse belegen eine Unabhängigkeit der MoO_3 -Spreitung von der Molybdatbildung. Gleichzeitig lassen sie vermuten, daß erst die gespreitete Oxidphase bei Anwesenheit von Wasser die Umwandlung zum Polymolybdat vollzieht. Bedeutet das, daß die Spreitung Voraussetzung für die Molybdatbildung ist?

Gegen diese Vermutung sprechen die mit dem Raman-Mikroskop erzielten Ergebnisse. Sie zeigen klar, daß Polymolybdat nach feuchtem Ausheizen in größerer Entfernung von der Trennungslinie MoO_3/Al_2O_3 zu finden ist als MoO_3 nach trockenem Kalzinieren. Dies läßt vermuten, daß die mit Wasser intermediär gebildeten $(MoO_2(OH)_2$ -Spezies auf der Oberfläche mobiler oder mindestens genauso beweglich sind, wie es das Molybdäntrioxid ist. Es gibt daher keinen Grund anzunehmen, daß die Oxid-Spreitung Voraussetzung für die Polymolybdatbildung ist, wenn auch die Prozesse vermutlich in dieser Reihenfolge ablaufen. Die Molybdatbildung könnte aber durch die vergrößerte MoO_3 -Fläche beschleunigt werden.

Ähnlich wird die Spreitung auch von anderen Autoren diskutiert. So beobachteten Hayden et al. [203] auf dünnen Al_2O_3 - und Graphitfilmen, daß bei Berührung dieser Oberflächen MoO_3 bei Temperaturen von etwa 900 K von der Kohlenstoff- zur Aluminiumoxid-Oberfläche wandert und dort spreitet. Auch hier wird vermutet, daß die Differenz in den spezifischen Oberflächenenergien von Graphit ($\gamma \approx 10 \cdot 10^{-6} \text{ J/cm}^2$) und Al_2O_3 ($\gamma \approx 75 \cdot 10^{-6} \text{ J/cm}^2$) die Ursache für diesen Prozeß ist. Zu den gleichen Schlüssen kommen Haber et al., um die Unter-

schiede der Dispersion von MoO_3 auf TiO_2 und SiO_2 und auch die Differenz von V_2O_5 auf Rutil und Anatas zu erklären. [23, 25].

Oshima und Mitarbeiter finden für $GaAs$ deponiert auf SiO_2 eine größere Wanderungsrate als auf Al_2O_3 und besonders auf TiO_2 . Genau umgekehrt zu dieser Reihenfolge verhält sich dagegen die Gallium-Isolator-Reaktionsfähigkeit [205].

Callahan et al. untersuchten das Wachstum von MoO_3 -Nadeln auf SiO_2 [210]. Sie beobachteten aus einer wasserhaltigen, pastenartigen Mischung während des Ausheizens auf 750 K die Entstehung der Molybdänoxid-Kristalle, also eine "inverse Spreitung" auf SiO_2 . Sie vermuten zwar einen anderen Mechanismus, halten aber ebenfalls den möglichen Anteil eines Transports durch die Gasphase für sehr gering gegenüber dem Festkörpertransport. Alle diese Ergebnisse unterstützen die zuvor diskutierten Argumente für das Benetzungskonzept.

Von Grabow und Gilmer wurden Computersimulationen zur Benetzung und Cluster-Bildung von dünnen Filmen auf Substraten durchgeführt [211]. Sie kommen zu dem Schluß, daß ein gleichmäßiger Film auf einem Substrat normalerweise nicht der Gleichgewichtszustand sein kann. Aufgrund der meist recht hohen Energiebarriere zur Keimbildung für Cluster ist er aber als metastabiler Zustand möglich. In nahezu jedem System erwarten die Autoren unvollständige Benetzung des Substrats durch den Film aufgrund von Grenzflächen- und Oberflächenbelastungen. Diese Überlegungen passen zu dem Ergebnis, daß in keinem Fall eine vollständige Benetzung durch MoO_3 gefunden wurde.

Mit dem thermodynamischen Konzept kann man keine Aussagen machen über den mikroskopischen Ablauf der Benetzung. Die Spreitung des MoO_3 bzw. des WO_3 kann man sich vorstellen als ein Abgleiten von Schichten an den Kristallen und eine Wanderung dieser Schichtpakete auf der Trägeroberfläche. Der zweite Vorgang erfolgt aber nicht oder kaum auf SiO_2 , während die XRD-Ergebnisse dennoch nach dem Ausheizen eine etwa 50%ige Abnahme an kristallinem MoO_3 belegen. Dies bedeutet, daß die Energie, die beim Mörsern (die REM-Aufnahmen des MoO_3 dokumentieren hier schon deutlich die Zerkleinerung der Kristalle) und Ausheizen in den Kristallen deponiert wird, das Abspalten der Schichtpakete bewirkt, unabhängig von den chemischen Oberflächeneigenschaften des Trägers. Eine

Wanderung dieser auf die Trägeroberfläche erfolgt nur, wenn die vorher erläuterten Bedingungen für die Festkörper-Festkörper-Benetzung erfüllt sind.

Diese Hypothese der Schichtenwanderung wird unterstützt durch die unterschiedliche Bereitschaft zur Spreitung. Die Ergebnisse zeigen, daß WO_3 erst unter extremeren Bedingungen als MoO_3 spreitet (höhere Temperatur, längere Ausheizzeit). Untersuchungen an V_2O_5 haben ergeben, daß dieses noch leichter dispergiert als MoO_3 [23, 25, 48, 212 – 214]. Damit ließe sich eine Abnahme in der Spreitungsbereitschaft in der Reihenfolge $V_2O_5 > MoO_3 > WO_3$ feststellen. In genau der gleichen Abfolge läßt sich bei diesen Kristallen eine abnehmende Spaltungstendenz beobachten. Diese ist durch die Gitterstruktur der Oxide gegeben. Für WO_3 und MoO_3 wurden der Kristallaufbau schon in Kapitel 2.2.2.1. bzw. 2.2.1.1. beschrieben. Wolframtrioxid bildet ein dreidimensionales Raumnetz aus (Abb. 5), während Molybdäntrioxid in einer Schichtstruktur kristallisiert (Abb. 3). Vanadiumoxid weist eine noch stärkere Schichtung auf als MoO_3 . Damit lassen sich die unterschiedliche Spaltungsbereitschaft und damit auch die verschieden stark ausgeprägte Benetzungstendenz erklären.

Damit ein Festkörper die Oberfläche eines anderen benetzen kann, muß nach diesem Konzept sowohl die Möglichkeit zum Abspalten von Kristallschichten des spreitenden Materials bestehen, als auch die Bedingung erfüllt sein, daß durch den Prozeß die Summe der Oberflächenenergien des Systems abnimmt.

Für die Katalyse kann die Festkörper-Festkörper-Benetzung in Verbindung mit der Spreitung der Molybdatphase eine Alternative zur konventionellen Präparation der Trägerkatalysatoren bedeuten. Da die feucht kalzinierten Proben die gleiche HDS-Aktivität wie die durch die Porenfüllmethode imprägnierten Katalysatoren aufweisen, könnte ein solches Herstellungsverfahren vielleicht auch für eine großtechnische Umsetzung interessant sein.

Ein weiterer Aspekt ist die mögliche Deaktivierung von Molybdatkatalysatoren bei hohem Wasserdampfdruck. In diesem Fall könnte es zu einer Umkehrung des Adsorptionsprozesses kommen (Gl. 45) und das gebildete mobile Oxidhydroxid würde für den Katalysator verloren gehen.

5. Untersuchungen zur Rauigkeit

Die Auswirkungen von Oberflächenrauigkeit auf ISS-Ergebnisse werden in diesem Kapitel anhand von verschiedenen TiO_2 - und Al_2O_3 -Proben untersucht. Dabei variiert die Rauigkeit der Oberfläche jeweils vom glatt polierten Einkristall bis zum Pulverpreßling. Durch anodische Oxidation von Aluminiumblechen wurden mit einem dichten, relativ glatten und einem porösen, rauhen Al_2O_3 -Film für dieses System noch zwei zusätzliche Proben erhalten, die eine feinere Abstufung ermöglichen. Zum Vergleich wurde außerdem ein hochreines, in situ oberflächlich oxidiertes Al-Blech untersucht.

Die Aluminiumoxidproben wurden auch mit Molybdatlösung imprägniert, um die Auswirkungen der Rauigkeit auf die Messungen an Adsorbatsystemen zu studieren. Da der Einkristall, ein farbloser Saphir, aus reinem $\alpha-Al_2O_3$ besteht, das aufgrund der dehydroxylierten Oberfläche kein Molybdat binden kann, wurde dieser von den Adsorbatversuchen ausgenommen.

5.1. ERGEBNISSE

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Oberflächenrauigkeiten unterteilen sich in deren Charakterisierung und ihren Auswirkungen auf die ISS-Messungen.

Eine Quantifizierung der Rauigkeit durch Bestimmung der BET-Oberflächen für diese Systeme war nicht möglich, da mit der zur Verfügung stehenden Apparatur die zum Teil sehr kleinen Oberflächen nicht mehr meßbar waren. Daher konnte nur eine mehr qualitative Beurteilung der verschiedenen Rauigkeiten über die Mikroskopie erfolgen.

5.1.1. CHARAKTERISIERUNG DER RAUHIGKEIT DURCH MIKROSKOPIE

Die Aluminiumoxidproben wurden sowohl mit dem Licht- als auch mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Da beim Titanoxid nur der Einkristall und die Pulverpreßlinge zur Verfügung standen, erübrigte sich hier die mikroskopische Untersuchung.

5.1.1.1. LICHTMIKROSKOPIE

Die fünf Al_2O_3 -Proben wurden mit einem Lichtmikroskop betrachtet, bevor sie mit dem Rasterelektronenmikroskop detaillierter untersucht wurden. Für die mit dem bloßem Auge als völlig glatt befundene Oberfläche des Saphirs konnten auch mit dem Lichtmikroskop keinerlei Kontraste gefunden werden. In diesem Bereich bis unterhalb $1 \mu m$ muß diese Oberfläche als absolut glatt angesehen werden.

Die Aluminiumfolie mit dem dichten Oxidfilm zeigt dagegen bei ca. 100-facher Vergrößerung deutliche Rillen, die vom mechanischen Polieren stammen und nicht ursächlich von der Oxidschicht. Bei stärkerer Vergrößerung wirkt die Oberfläche wieder glatter. Unvergrößert sieht die Folie glatt aus, eine Oxidation ist nicht erkennbar.

Die poröse Oxidschicht auf dem Al-Blech macht im Lichtmikroskop einen glatteren Eindruck. Hier sind kaum Polierspuren zu erkennen, sondern unregelmäßige Streifen von Rissen oder Versetzungen. Außerdem wirkt die Oberfläche etwas fleckig. Diese Kontraste sind vermutlich auf den Oxidfilm zurückzuführen, der auf dieser Probe viel dicker ist, so daß er auch mit bloßem Auge deutlich sichtbar ist.

Der Al_2O_3 -Pulverpreßling macht im Lichtmikroskop einen unerwartet glatten Eindruck. Seine Oberfläche ist zwar gesprenkelt mit helleren Stellen, diese Schattierungen wirken aber nicht dreidimensional. Sie sind vermutlich auf Dichteunterschiede, die beim Pressen entstanden sind, zurückzuführen. Mit dem unbewaffneten Auge kann man keinerlei Unebenheiten feststellen.

Ein hochreines Aluminiumblech wurde nach dem mechanischen Polieren elektroliert. Es zeigt unvergrößert eine spiegelnde Oberfläche mit feinen Unebenheiten. Im Mikroskop wirkt es ebenfalls leicht uneben und damit rauher als der Preßling, aber glatter als die nur mechanisch polierten Bleche.

5.1.1.2. RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop ergeben zumindest teilweise ein anderes Bild der gleichen Oberfläche. Für den Al_2O_3 -Einkristall zeigen sich auch hier keine Kontraste. Die höchste Auflösung lag bei etwa 100 nm. Bis in diesen Bereich und sicherlich auch darunter kann man die Oberfläche als absolut glatt ansehen, so wie es Abbildung 67 wiedergibt.

Die Oberfläche der Aluminiumfolie mit dem dichten Oxidfilm wirkt in der REM-Aufnahme leicht gesprenkelt, aber dennoch recht glatt, allerdings deutlich rauher als der Saphir. Sie ist in Abbildung 68 zu sehen. Von den im Lichtmikroskop entdeckten Rillen vom Polieren ist bei dieser Vergrößerung nichts mehr zu finden.

Einen großen Sprung in der Rauigkeitsskala vollzieht man vom dichten Oxidfilm zum porösen. Abbildung 69 zeigt das ganz klar. Hier werden schon bei geringen Vergrößerungen tiefe Einschnitte in die Oberfläche deutlich. Die Rauigkeit ist hier quasi "strukturiert". Die vorherrschende Form sind Pyramidenstümpfe ähnlicher Abmessungen mit zum Teil tiefen Furchen dazwischen. Bei höherer Vergrößerung wirkt die Oberfläche eher wieder glatter, da dann die Ebenen der Stümpfe dominieren. Die Poren, die diese Probe durch die Art, wie sie anodisch oxidiert wurde, besitzt, konnten mit dem zur Verfügung stehenden Mikroskop nicht aufgelöst werden. Sie haben einen Durchmesser von etwa 10 nm [111, 215].

Noch etwas rauher sollte der Pulverpreßling in Abbildung 70 sein. Das geht zwar nicht eindeutig aus dem Bild hervor, bei der Betrachtung mit dem Elektronenmikroskop fiel aber auf, daß es meist nicht gelang, alle Bereiche scharf einzustellen, was für große Höhendifferenzen spricht. Außerdem ist die Rauigkeit viel ungeordneter als die des porösen Films. Die Oberfläche besteht aus aneinander gelagerten meist annähernd kugelförmigen Körnern unterschiedlicher Größe. Von diesem $\gamma-Al_2O_3$ ist bekannt, daß es eine sehr poröse Struktur besitzt, die aber mikroskopisch nicht aufgelöst werden konnte.

5.1.2. AUSWIRKUNGEN AUF ISS-ERGEBNISSE

Mit He^+ -Rückstreuung bei einer Primärenergie von 500 eV wurden die unbehandelten TiO_2 - und Al_2O_3 -Oberflächen untersucht. Mehrere der Aluminiumoxide wurden zusätzlich durch Molybdätdesorption imprägniert und dann mit ISS studiert.

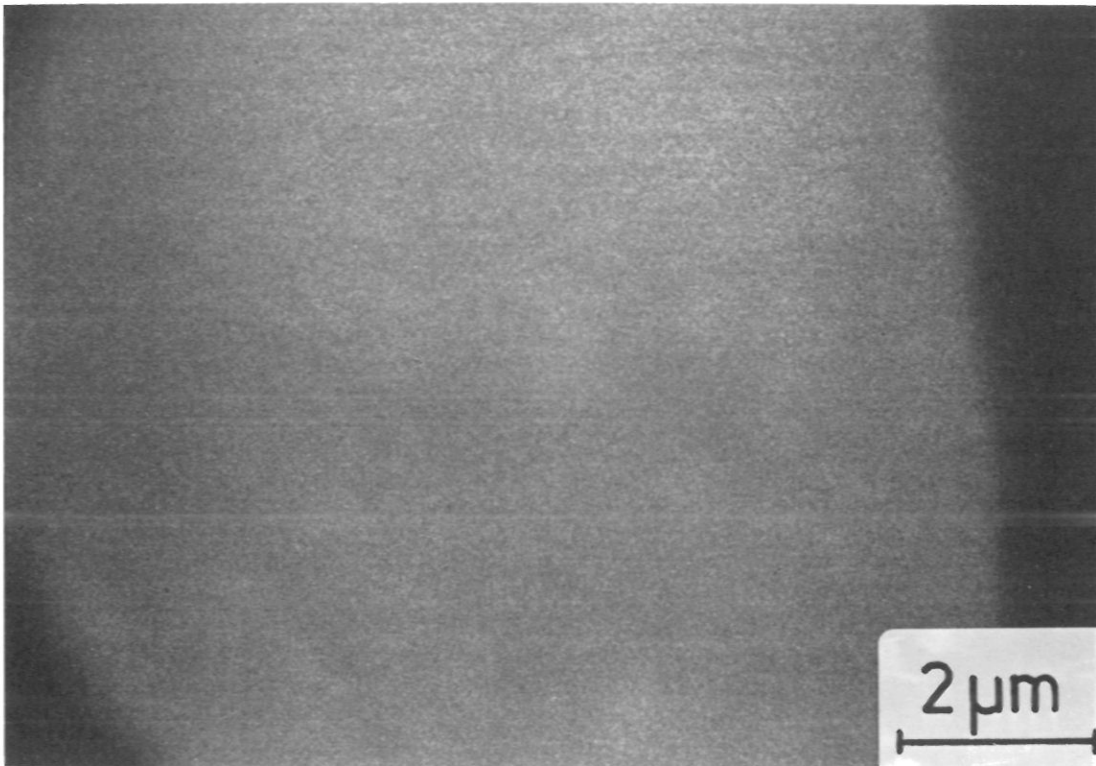


Abb. 67 REM-Aufnahme der polierten Saphir-Oberfläche

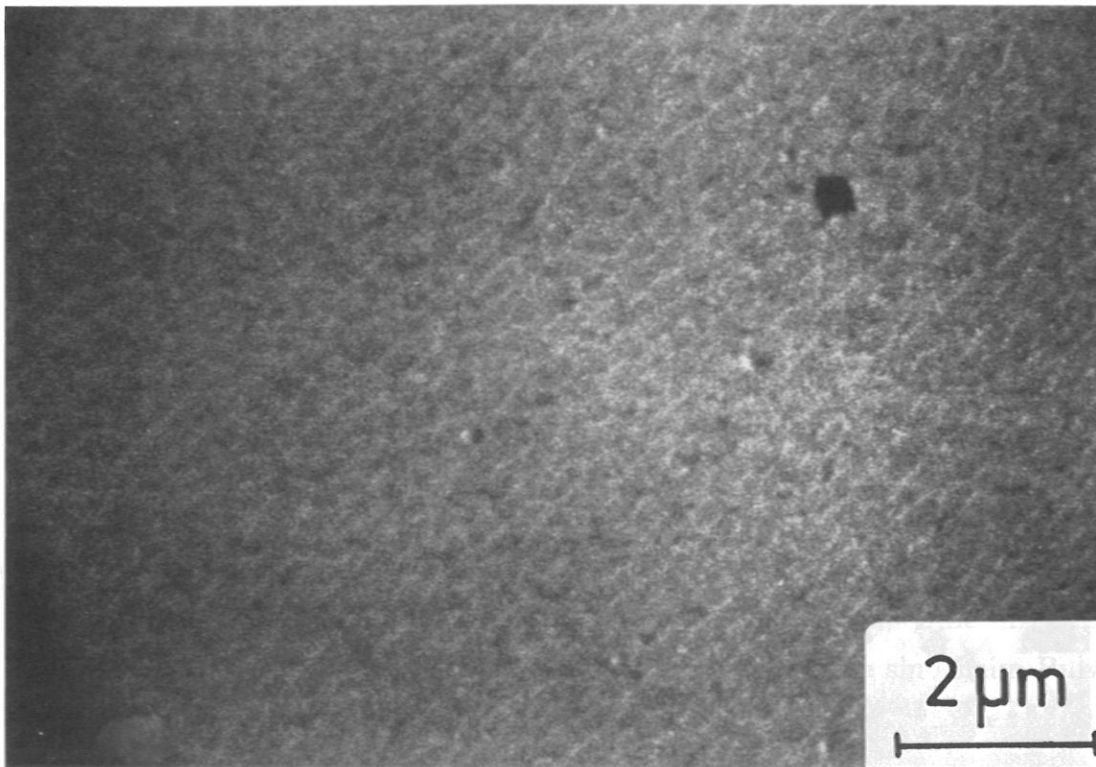


Abb. 68 REM-Aufnahme der Aluminiumfolie mit dem dichten glatten Oxidfilm

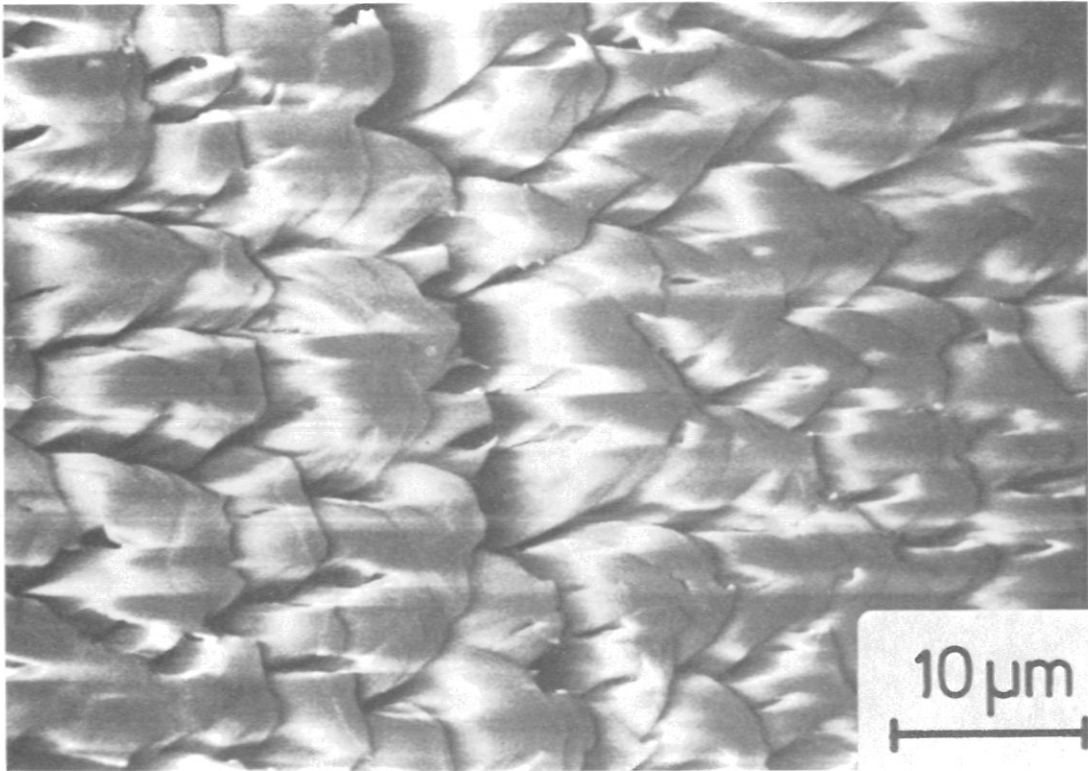


Abb. 69 REM-Aufnahme des Aluminiumblechs mit der dicken, porösen Oxidschicht

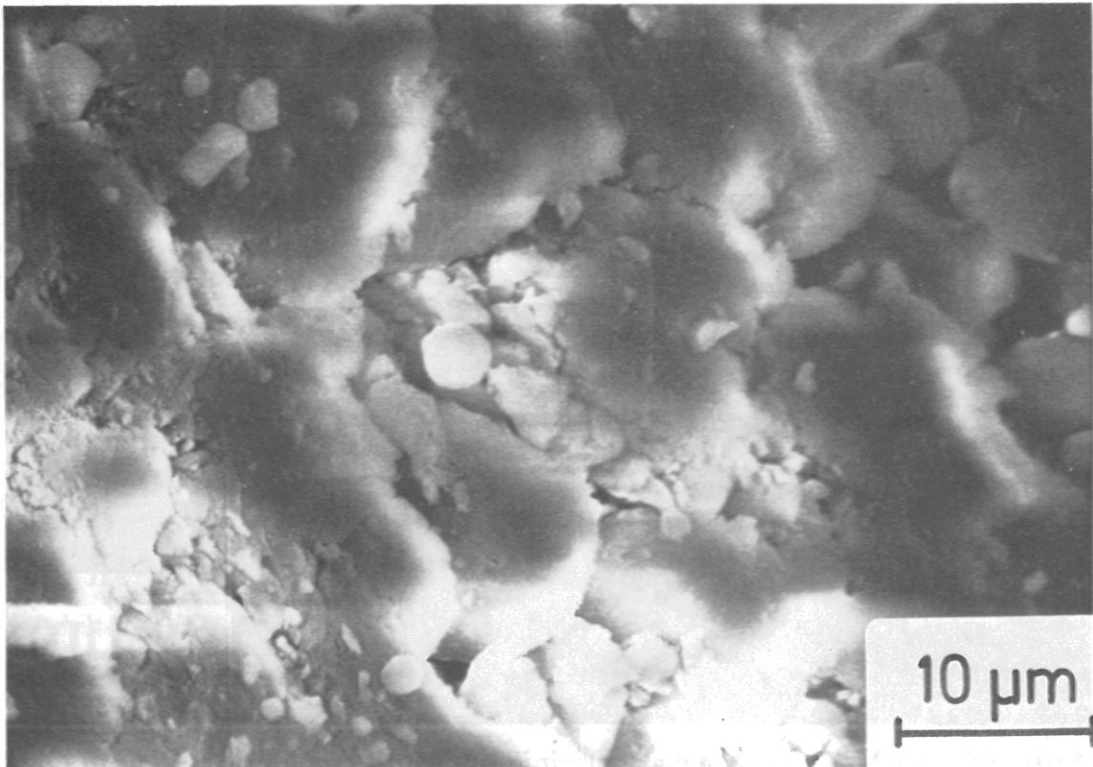


Abb. 70 REM-Aufnahme des γ -Al₂O₃-Pulverpreßlings

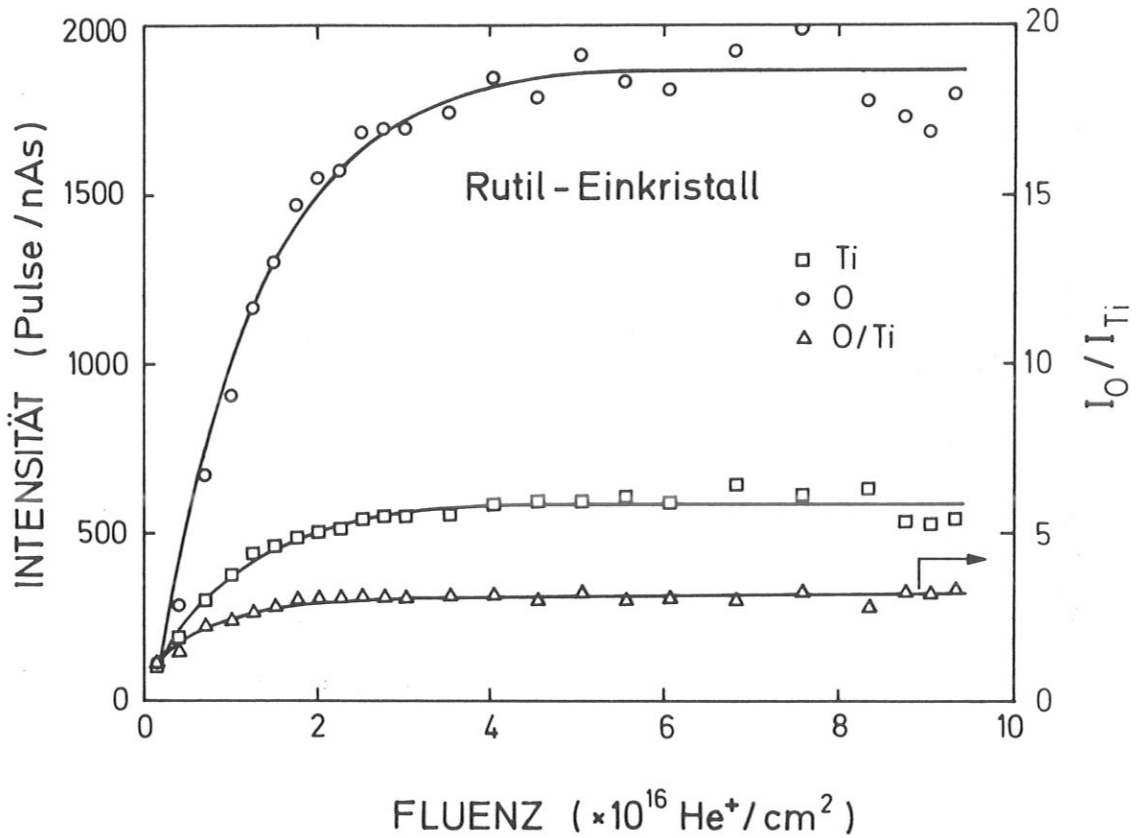


Abb. 71 Tiefenprofil der absoluten Intensitäten und des O/Ti-Verhältnisses des polierten Rutil-Einkristalls

5.1.2.1. UNBEHANDELTE OBERFLÄCHEN

Die mit ISS gemessenen TiO_2 -Oberflächen waren ein Rutil-Einkristall und ein Rutil-Pulver. Die Tiefenprofile der beiden Proben sind in den Abbildungen 71 und 72 wiedergegeben. Beim Einkristall (Abb. 71) ist der sehr große Anstieg der Ti- und O-Kurve bemerkenswert, der auf stärkere Oberflächenkontamination hinweist. Nach Abschluß dieser anfänglichen Werte-Zunahme bleiben die Intensitäten konstant, was auf eine statistische Verteilung von Ti und O hindeutet, wie man es für beide Proben erwartet. Das gilt auch für das TiO_2 -Pulver, der leichte Abfall der absoluten Intensitäten ist vermutlich auf eine geringe Stromabnahme im Ionenstrahl zurückzuführen. Die Sättigungswerte für beide Elemente sind beim Pulver nahezu halb so groß wie beim Einkristall. Die Intensitätsverhältnisse dagegen haben im stationären Zustand exakt die gleiche Größe.

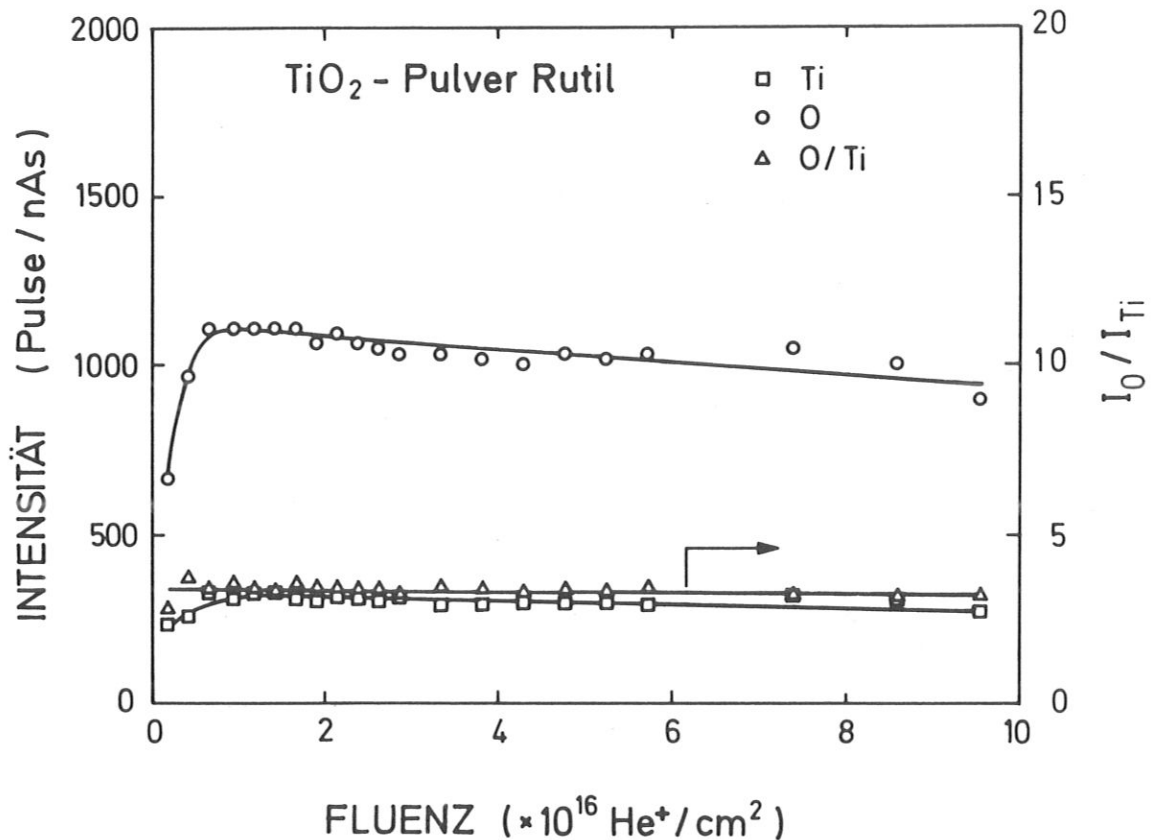


Abb. 72 Tiefenprofil der absoluten Intensitäten und des O/Ti-Verhältnisses des Rutil-Pulverpreßlings

Für einen weiteren Vergleich kann man das Tiefenprofil des TiO_2 -Pulvers "P25", das zu 80% aus Anatas und zu 20% aus Rutil besteht, aus Abbildung 37 heranziehen. Hier sind sogar die absoluten Intensitäten denen des reinen Rutil trotz der strukturellen Unterschiede sehr ähnlich. Das Verhältnis aus O/Ti ist ebenfalls fast identisch.

Auf Aluminiumoxid-Basis wurden die gleichen fünf Proben mit ISS untersucht, die auch durch REM charakterisiert wurden. Auch hier lassen sich deutliche Unterschiede in den absoluten Peakhöhen erkennen, wie aus Abbildung 73 ersichtlich ist. In diesem Diagramm wurden die Werte für das elektrolytisch polierte Al-Blech nicht mit eingezeichnet. Dieses wurde im Vakuum durch Beschuß mit Ar^+ -Ionen etwa 100 Minuten lang zerstäubt, so daß im Auger-Spektrum neben sehr großen Aluminiumpeaks nur noch Argon sichtbar und im ISS außer einem sehr intensiven Al-Signal Sauerstoff nur noch als leichte Schulter detektierbar war. Danach wurde

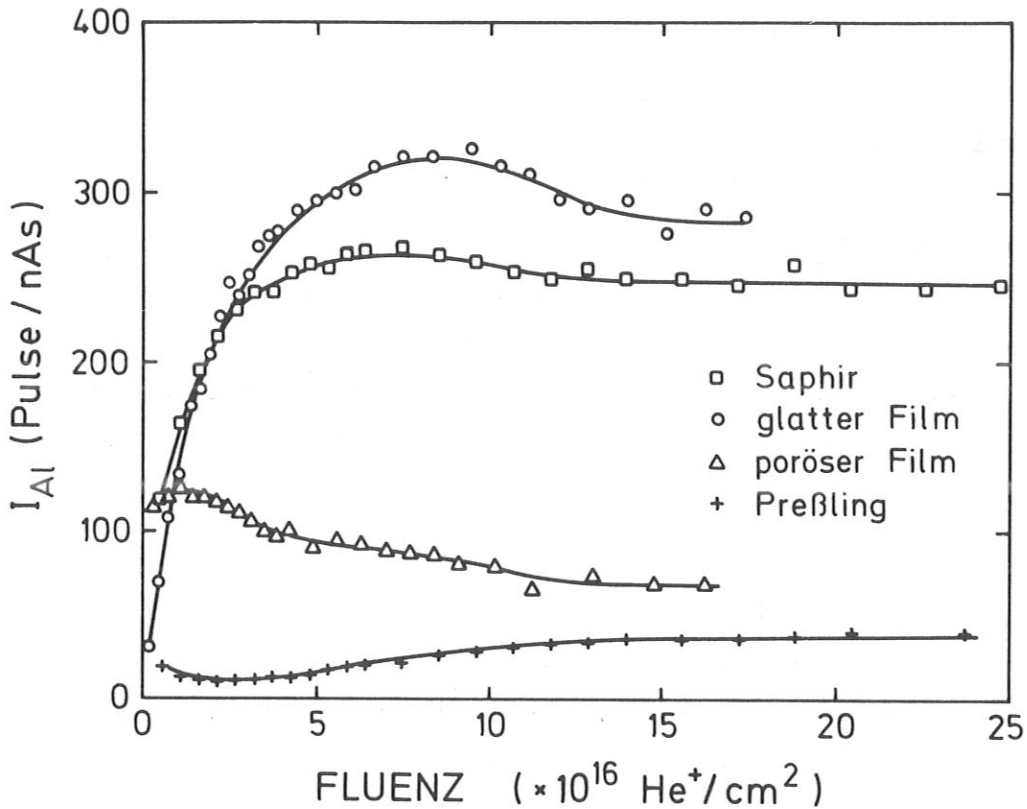


Abb. 73 Al-Peakhöhen als Funktion der Fluenz für die verschieden rauhen Al_2O_3 -Oberflächen von Saphir, glatterm Film, porösem Film und Pulverpreßling

es im Rezipienten bei einem Sauerstoffdruck von etwa 10^{-3} hPa für ca. 5 Stunden bei ungefähr 750 K oxidiert. Ein ISS-Spektrum dieser Probe ist in der oberen Abbildung 10 wiedergegeben. Die dadurch erhaltene Oxidschicht war offenbar sehr dünn. Das Tiefenprofil zeigt schon nach Abtragen von ungefähr einer Monolage einen deutlichen Rückgang der O-Intensitäten und komplementär dazu verlaufend den Anstieg der Al-Werte. Diese Entwicklung zieht sich über den größten Teil des Tiefenprofils hin. Sie wird gegen Ende langsamer und erreicht annähernd einen stationären Zustand. Interessant sind zum Vergleich die Peakhöhen und das O/Al-Verhältnis. Diese sind zusammen mit den Werten der anderen Proben in Tabelle 5 zusammengestellt.

Bild 73 zeigt die Entwicklung der Aluminium-Intensitäten in den obersten 5 – 7 Monolagen der Proben mit dickerer Oxidschicht. Bei der Betrachtung dieser

Tiefenprofile fällt eine deutliche Differenz der Al-Intensitäten der beiden glatteren Proben, Saphir und dichter Film, gegenüber den beiden rauheren Oberflächen, poröser Film und Pulverpreßling, sofort ins Auge. Außerdem ist der sehr lange Intensitätsanstieg der Aluminiumkurve des glatten Films auffallend. Das läßt darauf schließen, daß die Oberfläche dieser Probe überdurchschnittlich stark kontaminiert war. Wie zu erwarten, steigen alle Werte zu Beginn durch die Beseitigung von Verunreinigungen an, beim Pulverpreßling ist dieser Anstieg zu höheren Fluenzen verschoben. Um einen Vergleich der Intensitäten in Bezug auf Oberflächenrauigkeiten durchzuführen, ist es sinnvoll, die Werte nach Abtrag der Kontaminationen miteinander in Relation zu setzen. Dies wurde in Tabelle 5 bei einer Fluenz von etwa $15 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ getan, da an dieser Stelle alle Werte einen stabilen Zustand erreicht haben.

Die mit Abstand kleinsten Peakhöhen erzeugt der extrem rauhe Pulverpreßling mit ca. 40 Pulsen /nAs. Der nicht ganz so unebene poröse Film ruft doppelt so große Signale hervor. Bezogen auf das Al_2O_3 -Pulver hat der Saphir etwa die sechsfache und der glatte Film sogar die ca. siebenfache Intensität. Die Schwankungen erstrecken sich über fast eine Größenordnung. Die absoluten Aluminium-Intensitäten zeigen also eine strenge Korrelation zur Rauigkeit der Oberfläche mit Ausnahme des Saphirs. Als eindeutig glatteste Probe sollte er die höchsten Al-Werte erzeugen. Seine Signalhöhe ist aber kleiner als die des glatten Films.

Die nicht abgebildeten Sauerstoff-Intensitäten zeigen identisches Verhalten wie die Al-Werte, sie sind lediglich um den Faktor vier bis fünf höher. Alle diese Daten sind in Tabelle 5 am Ende des Kapitels 5.1. zusammengefaßt.

Die in Abbildung 74 dargestellten O/Al-Verhältnisse lassen ein ganz anderes Bild entstehen. Alle Werte bewegen sich im Bereich zwischen ca. vier und sechs. Hier rufen der Saphir, der glatte Film und der Preßling ganz ähnliche Kurvenverläufe hervor. Alle drei beginnen das Tiefenprofil bei einem Verhältnis von sechs und enden bei etwa vier. Lediglich der poröse Film zeigt ein anderes, dazu inverses Verhalten. So weicht auch sein Endwert, der zum Vergleich wieder am geeignetsten erscheint, mit sechs am stärksten von den anderen ab.

Insgesamt gesehen liegen die Verhältnisse jedoch relativ nah beieinander. Sie differieren um weniger als den Faktor 2 im Gegensatz zu den absoluten Inten-

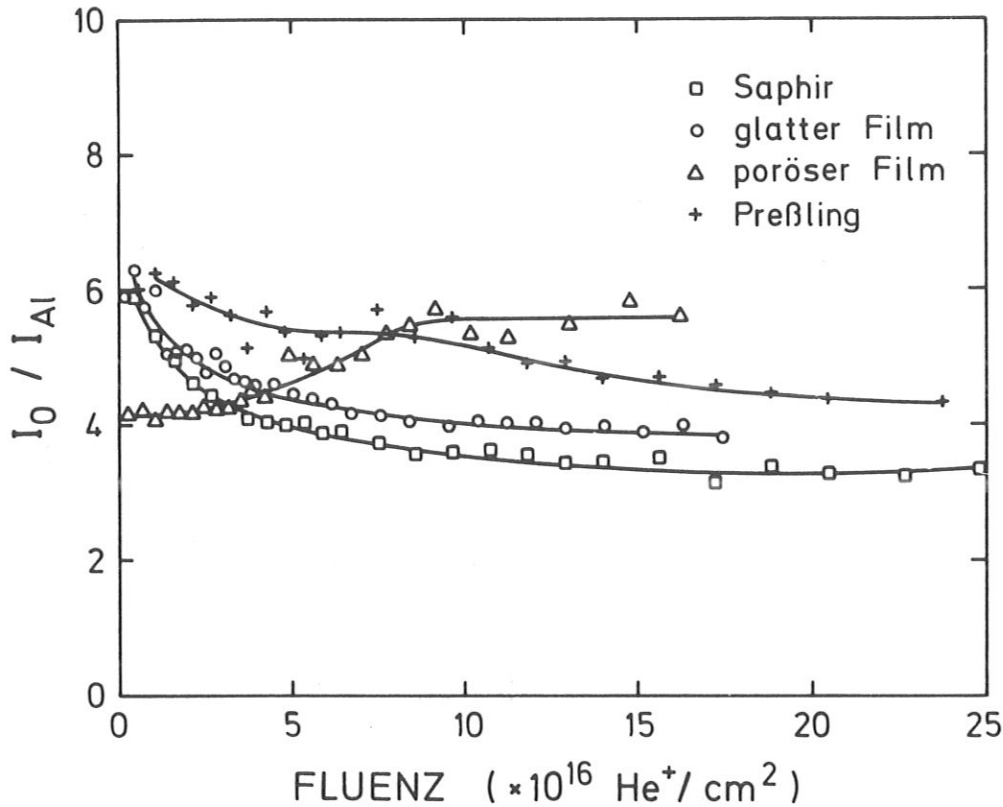


Abb. 74 O/Al -Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Fluenz für Saphir, glatten und porösen Film und Preßling

sitäten, die Abweichungen von fast einer Größenordnung hervorbringen.

5.1.2.2. IMPRÄGNIERTE OBERFLÄCHEN

Die beiden Oxidfilme wurden durch einminütiges Eintauchen in eine gesättigte wässrige Polymolybdatlösung, anschließendes Trocknen und Kalzinieren mit Molybdat imprägniert. Abbildung 75 gibt das danach entstandene Tiefenprofil des glatten, unporösen Al_2O_3 -Films wieder. Die Al- und die O-Kurve haben etwa den gleichen Verlauf wie ohne Adsorbat, auch deren Intensitäten sind ähnlich. Die Mo-Werte zeigen das typische Verhalten einer dünnen Adsorbatschicht bei Ionenbeschuss. Dem anfänglichen Werteanstieg durch Abtrag der Oberflächenkontaminationen folgt ein ausgeprägtes Maximum. Bis dahin wurden überwiegend Mo-Atome auf der Oxidschicht für die He^+ -Ionen freigelegt, danach erfolgt die Abnahme der Intensität durch Zerstäubung der Molybdat-

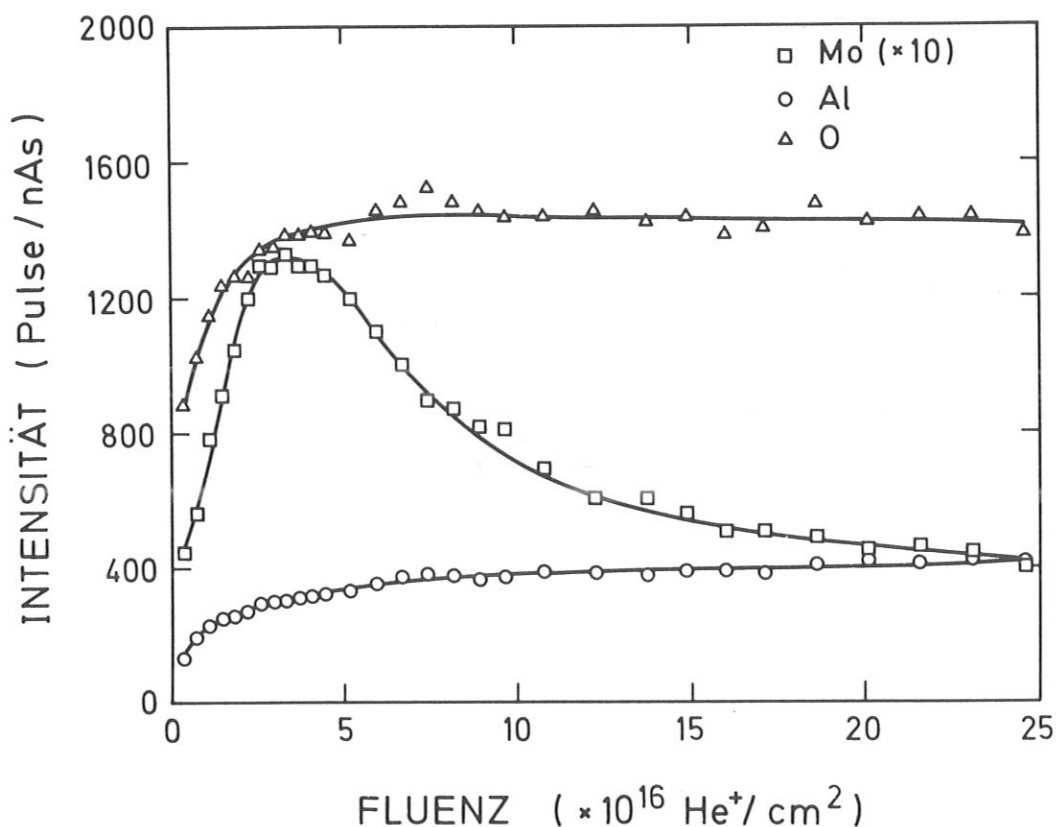


Abb. 75 Tiefenprofil aller absoluten Intensitäten des aus wässriger Lösung mit Molybdat imprägnierten glatten Oxidfilms

Adsorbatschicht. Sowohl die in Tabelle 5 aufgeführten Peakhöhen als auch die Verhältnisse wurden für den unbehandelten wie auch für den imprägnierten dünnen Oxidfilm von Josek [216] genau reproduziert.

Prinzipiell sieht das Tiefenprofil des mit Molybdat imprägnierten porösen Oxidfilms ganz ähnlich aus. Er verursacht wieder für alle Elemente geringere Intensitäten als die glatte Al_2O_3 -Schicht, wie aus Tabelle 5 entnommen werden kann. Noch kleiner sind die absoluten Werte für einen der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen, über feuchtes Kalzinieren der Al_2O_3/MoO_3 -Pulvermischung präparierten Pulverpreßling (Tab. 5). Bei diesen behandelten Oberflächen kann man etwas größere Differenzen der Intensitätsverhältnisse O/Al feststellen. Aber auch hier weichen die Quotienten bei verschiedenen Rauigkeiten um weniger als einen Faktor 2 voneinander ab.

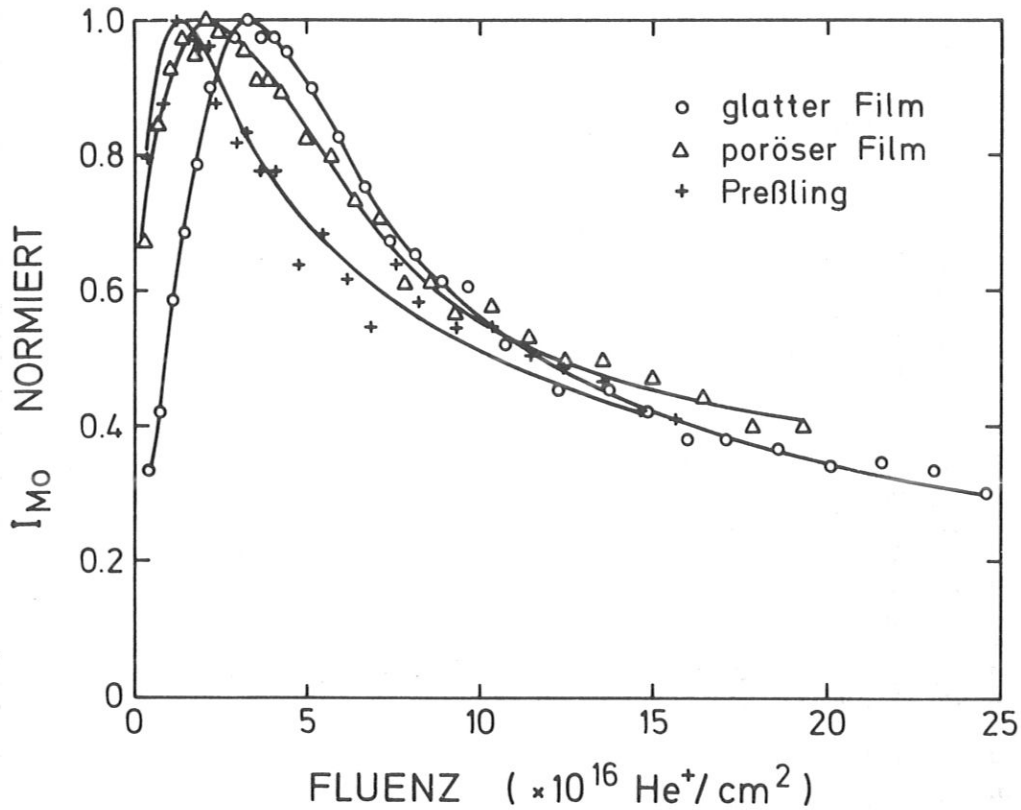


Abb. 76 Tiefenprofile der im Maximum auf Eins normierten Mo-Intensitäten der imprägnierten Oxid-Oberflächen als Funktion der Fluenz

Um den für die drei imprägnierten Proben über etwa eine Größenordnung differierenden Verlauf der Mo-Intensitäten besser vergleichen zu können, wurden die Molybdän-Maxima dieser Kurven auf Eins normiert und in Abbildung 76 zusammengestellt. Dabei ergibt sich ein überraschend einheitliches Bild. Die drei Kurven sind fast deckungsgleich, wenn auch leicht gegeneinander verschoben. Bei den Oxidfilmen scheint diese Verschiebung nicht signifikant zu sein. Bei den Preßlingen dagegen zeigen viele einen nur sehr kurzen oder sogar keinen anfänglichen Werteanstieg des Molybdäns. Hier müssen sicherlich die unterschiedlichen Imprägnierungsmethoden mit in Betracht gezogen werden.

Tab. 5: Charakterisierung und Auswirkungen der Rauigkeit

Methode	S u b s t a n z						
	1 TiO_2 Einkristall	2 TiO_2 Preßling	3 Al-Blech oxidiert	4 Al_2O_3 Saphir	5 Al_2O_3 glatter Film	6 Al_2O_3 poröser Film	7 Al_2O_3 Preßling
LM			rauer als 6 & 7 Elefantenhaut	absolut glatt	rauh durch Polierstreifen	glatter als 5 kaum Polierstr.	glatter als 3 & 5 rauer als 6
REM			nur leicht rauer als 4	absolut glatt	wenig rauer als 4	sehr rauh, struk- turiert aus Pyra- midenstümpfen, tiefe Furchen	sehr rauh, unge- ordnet aus kugel- förm. Körnern verschied. Größe
ISS							
unbehandelt							
Al (Ti)	600	300	400 - 1200	250	300	70	40
O	1800	900	1500 - 300	900	1200	400	160
O/Al (Ti)	3	3	3 - 0,25	4	4	6	4
+ Molybdat							
Mo					130 - 40	35 - 15	14 - 6
Al					400	50	30
O					1400	300	280
Mo/Al					0,5 - 0,1	0,7 - 0,3	0,6 - 0,2
O/Al					4	7	9

5.2. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Anhand der REM-Aufnahmen kann man eine eindeutige Reihenfolge bezüglich des Ausmaßes der Rauigkeit für die vier Al_2O_3 -Oberflächen aufstellen (Abb. 67 – 70):

Saphir < glatter Film ≪ poröser Film < Pulverpressling

Diesen Aufnahmen nach muß man zwischen dem glatten, dichten und dem dicken, porösen Film einen größeren Sprung in der Rauigkeitsskala erwarten. Diese Beobachtung wird unterstützt durch die Erkenntnisse über die anodische Oxidation von Aluminium [109, 110, 217–219]. Die Dicke und die Struktur des Oxidfilms hängen stark vom verwendeten Elektrolyten und von der Stromdichte ab. Bei den sehr sauren Elektrolyten (z.B. Schwefelsäure) erfolgt zu Beginn der anodischen Oxidation ein linearer Spannungsanstieg, dann eine kleine Abnahme und anschließend bleibt der Wert konstant. Während der Spannungszunahme wird die dichte Sperrschicht aufgebaut, die aber aufgrund des sich vergrößernden Widerstandes nur begrenzt wachsen kann. Daher bildet sich darauf bei gleichbleibender Spannung eine poröse Oxidschicht auf. Diese besitzt zylindrische, parallele Poren mit einheitlichem Durchmesser, der von den Oxidationsbedingungen abhängig zwischen 1,5 und 40 nm groß sein kann. Mit schwächer sauren Elektrolyten (z.B. Citrat, Borat), die die Oxidschicht nicht so leicht auflösen können, kann man vollkommen strukturlose Sperrschichten erhalten [217]. Diese sind meist amorph. Durch Nachbehandlung in kochendem Wasser kann man die Oxidschichten verdichten und kristallines $\gamma-Al_2O_3$ herstellen [109].

Die Al-Folie mit dem glatten Oxidfilm wurde kurze Zeit in Borsäure oxidiert, so daß sich nur eine 10 – 15 nm dicke, dichte Sperrschicht aufbauen konnte. Diese sollte daher unporös und strukturlos sein. Das Aluminiumblech wurde dagegen in Schwefelsäure oxidiert, so daß sich auf der dünnen Sperrschicht noch eine ca. 50 μm dicke, poröse Oxidschicht ausbilden konnte. Der Porendurchmesser lag bei 8 nm und die BET-Oberfläche wurde mit ungefähr 30 m^2/g vermessen [111]. Außerdem ist bekannt, daß die Poren nicht unerhebliche Mengen des Elektrolyten enthalten, sie wurden für die untersuchte Probe mit 23% SO_4^{2-} bestimmt [111].

Aus dieser Charakterisierung der beiden Oxidfilme leiten sich drei für die ISS-Ergebnisse entscheidende Unterschiede ab. Der eine ist die schon aufgeführte deut-

liche Differenz in der Rauigkeit. Ein weiterer Punkt sind die in der porösen Oxidschicht enthaltenen SO_4^{2-} -Ionen. Außerdem ist auch die sehr unterschiedliche Dicke der Oxidfilme ganz wesentlich für die Messungen.

Diese letzten beiden Differenzen erklären die Unregelmäßigkeiten, die in den Abbildungen 73 und 74 auftreten. Der dünne Oxidfilm ist die einzige der Al_2O_3 -Proben, die ausreichend elektrisch leitend ist, so daß ohne Neutralisator gearbeitet werden konnte. Allgemein wurde beobachtet, daß mit Aufladungseffekten, die nie vollständig über den Neutralisator kompensiert werden konnten, Intensitätseinbußen einhergehen, ohne daß sich die Peakverhältnisse normalerweise dabei verändern. Weil alle anderen, isolierenden Proben einen zusätzlichen Signalverlust durch Aufladungseffekte erleiden, ruft der glatte Oxidfilm größere Intensitäten hervor als der Saphir. Dies zeigt auch ein Vergleich mit den TiO_2 -Proben (Abb. 71, 72). Ein Grund für deren viel höhere Ti-Werte ist die größere elektrische Leitfähigkeit des Titanoxids im Vakuum.

Eine weitere Unregelmäßigkeit war in Abbildung 74 das zu den übrigen Kurven inverse Verhalten der O/Al-Verhältnisse des porösen Films. Durch den Einschluß von SO_4^{2-} -Ionen in den Poren wird der Sauerstoff-Anteil gegenüber dem Aluminium stark erhöht. Dies macht sich im Verlauf des Tiefenprofils durch die Tiefenverteilung immer deutlicher bemerkbar und führt zu dem auffälligen Anstieg des O/Al-Quotienten des porösen Films in Abbildung 74.

Vergleicht man die nicht durch Aufladungseffekte gestörten Intensitäten der TiO_2 -Proben Einkristall und Pulver miteinander, so unterscheiden sie sich nur durch den Faktor 2 (Faktor 6 dagegen zwischen Saphir und γ - Al_2O_3 -Pulver). Diese sehr unterschiedlichen Auswirkungen der Rauigkeit bei den beiden Trägern ist überraschend. Sie könnte vielleicht auf verschieden starke Auswirkungen der Aufladungen auf glatte und raue Oberflächen zurückzuführen sein. Dies würde dann zu einer größeren Intensitätseinbuße beim Al_2O_3 -Preßling führen als beim Saphir. Für diese Idee gibt es aber keine weiteren Hinweise. Beim Titanoxid wurden keine oxidierten Bleche als Zwischenstufen auf der Rauigkeitsskala untersucht. Vielleicht würden sie weitere Anhaltspunkte liefern.

Wenn man die Besonderheiten bei zwei der Al_2O_3 -Proben berücksichtigt, findet man eine eindeutige Korrelation zwischen Oberflächenrauigkeit und ISS-

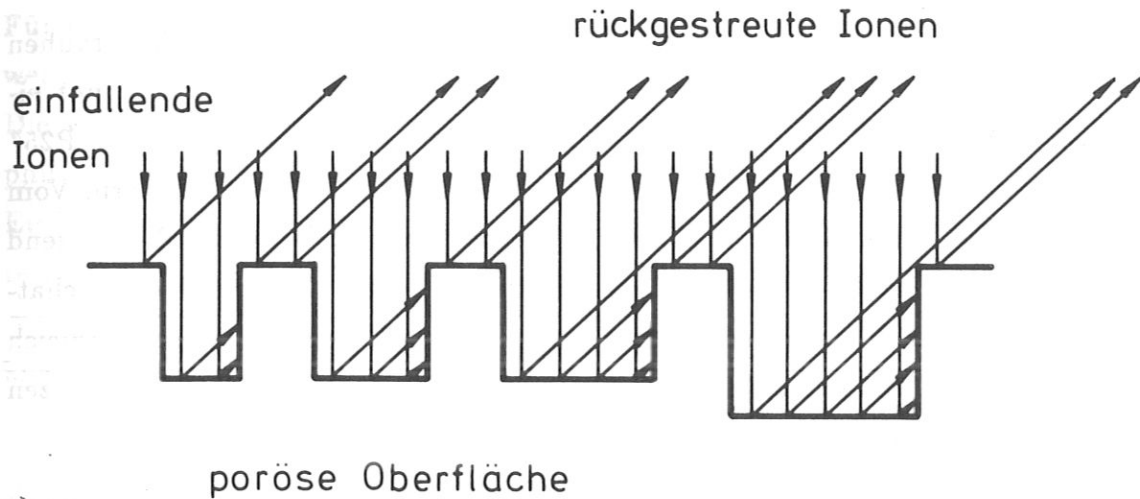


Abb. 77 Modell für den Abschattungseffekt einer rauhen Oberfläche für senkrechten Einfallswinkel des Ionenstrahls und 137° Streuwinkel

Peakhöhen, wobei die Rauigkeit die Intensität vermindert. Gleichzeitig weisen die Signalverhältnisse keinen Einfluß der Rauigkeit auf (außer eventuell durch Kontaminationen).

Als Ursache des Intensitätsverlusts kommen Abschattungseffekte in Betracht. Auf einer ebenen Oberfläche können prinzipiell alle rückgestreuten Ionen wieder den Analysator erreichen. Bei einer rauhen Oberfläche können Teile derselben den Weg der rückgestreuten Teilchen versperren. Dabei hängt das Ausmaß dieser Abschattung stark von der Streugeometrie und der Textur der Oberfläche ab. Abbildung 77 gibt die Verhältnisse für die in dieser Arbeit verwendete Streugeometrie (senkrechter Einfallswinkel, 137° Streuwinkel) wieder. Dabei zeigt sich der große Einfluß von Breite und Tiefe, genauer dem Breite/Tiefe-Verhältnis, der aufgezeichneten Strukturen. Diese stellen ein Modell für Poren dar, wie sie der rauhe Oxidfilm und das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver in großen Mengen besitzen. Sie können auch auf die in der REM-Aufnahme (Abb. 69) sichtbare "geordnete" Rauigkeit des porösen Films übertragen werden. Da für die meisten Poren das Breite/Tiefe-Verhältnis erheblich kleiner ist als das kleinste in Bild 77 eingezeichnete (poröser Film: Breite/Tiefe $\approx 2 \cdot 10^{-4}$), dürften fast keine rückgestreuten Ionen ihren Weg aus den Poren heraus zum Analysator finden. Damit kann sogar bei dem hier

verwendeten großen Streuwinkel ein sehr hoher Intensitätsverlust verbunden sein.

Diese Tatsache kann auch zur Erklärung der Differenzen zwischen rauhen und glatten TiO_2 - und Al_2O_3 -Oberflächen beitragen. Das Rutil-Pulver mit einer BET-Oberfläche von $15\text{ m}^2/g$ ist unporös und auch das TiO_2 -Pulver "P25" (BET-Oberfläche von $56\text{ m}^2/g$) besteht aus weitgehend porenfreien Körnern. Vom $\gamma\text{-}Al_2O_3$ (BET-Oberfläche von $123\text{ m}^2/g$) ist bekannt, daß es viele, überwiegend Mesoporen enthält ($> 2\text{ nm}$). Diese Struktur kann zu viel größeren Abschattungseffekten bei den porösen Aluminiumoxiden (auch beim Film) im Vergleich zu den rauhen Titanoxidoberflächen führen, die die unterschiedlichen Differenzen zum jeweiligen Einkristall (Faktor 6 bzw. 2) hervorrufen.

Genauere Analysen von Oberflächenrauigkeiten sind mit Mikrodensitometrie von Elektronenmikroskop-Aufnahmen möglich [220–224]. Dazu kondensierten Rasigni und Mitarbeiter das interessierende Metall auf einem glatten Quarzsubstrat. Auf diese Schicht wurde in situ ein dünner Kohlenstoff-Film aufgedampft, der sich der Form der rauhen Metalloberfläche genau anpaßt. Durch Auflösung der Metallschicht wird der Kohlenstoff-Abdruck abgelöst und anschließend mit einer W-Pt-Legierung in einem geeigneten Winkel bedampft, da Kohlenstoff keinen Kontrast im Elektronenmikroskop (EM) erzeugt. Von der EM-Aufnahme dieser Oberfläche wird mit einem Mikrodensitometer die Transmission in x- und y-Richtung vermessen. Die Transmission ist abhängig von der Neigung der Oberfläche zum Elektronenstrahl. Durch Integration erhält man ein Rauigkeitsprofil [220]. Über die daraus erhältliche mittlere Höhe können die Autoren mit einer Autokovarianz-Funktion die Rauigkeit dieser Oberflächen gut beschreiben [221–224].

Dieses aufwendige Verfahren ließe sich technisch nicht problemlos auf die rauhen Al_2O_3 - und TiO_2 -Oberflächen übertragen. Unter anderem gäbe es Schwierigkeiten beim Kohlenstoff-Abdruck von langen Poren und beim Erfassen dieser durch Bedampfen (ähnliche Winkelprobleme wie beim Ionenstrahl, Abb. 77).

Nelson wies schon 1976 auf den Einfluß von Oberflächenrauigkeit auf die Intensität der Rückstreupeaks bei ISS hin [225]. Er entwickelte ein einfaches geometrisches Modell, aus dem er einen mathematischen Zusammenhang zwischen der Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung der Neigung der Oberfläche

und dem Intensitätsverhältnis von rauher zu glatter Oberfläche herstellte [43]. Für die Berechnung muß die durchschnittliche Neigung der Oberfläche ermittelt werden. Dies geschah durch Messungen mit einem Rauigkeitsabtaster (Talystep). Die untersuchten Oberflächen waren aufgedampfte Goldfilme auf einem glatten Saphir und einer Al_2O_3 -Keramik. Die ISS-Streugeometrie war festgelegt auf einen Einfallswinkel der Ionen von 45° und einen Streuwinkel von 90° . Die dafür berechneten Intensitätsverhältnisse stimmen für He^+ -Rückstreuung sehr gut und für Ne^+ sogar perfekt überein. Der Intensitätsverlust für die rauhe Oberfläche lag bei knapp 20%.

Bei gleicher Rauigkeit führt ein größerer Streuwinkel zu geringeren Intensitätsverlusten. Diese lagen bei den hier untersuchten Proben für TiO_2 bei 50 %, für Al_2O_3 bei über 80 % bei einem Streuwinkel von 137° . Das bedeutet, daß die von Nelson gemessenen Proben eine wesentlich niedrigere Rauigkeit aufweisen, die offenbar gut mit dem Abtaster meßbar ist. Für die groben Oberflächenstrukturen der rauhen Proben dieser Arbeit, wie sie auf den REM-Aufnahmen (Abb. 69, 70) sichtbar sind, gilt das vermutlich auch. Die Poren im Bereich von 10 nm oder kleiner mit senkrechten Wänden sind aber auf diese Weise sicherlich nicht erfaßbar.

Um eine genauere Charakterisierung und Beschreibung der Rauigkeit der hier verwendeten Proben zu erhalten, wären sicherlich aufwendige Methoden nötig. Man kann zwar außer der BET-Oberfläche auch die Poren vermessen, was für den porösen Film auch geschehen ist [111, 226], doch lassen sich die Rauigkeiten, die sich aus einer Überlagerung von unterschiedlich feinen Strukturen zusammensetzen, damit für eine quantitative Auswertung nicht genügend beschreiben.

Auch für die mit Molybdat bedeckten Al_2O_3 -Oberflächen ist nur eine mehr qualitative Betrachtung in Bezug auf die Rauigkeit möglich. Die Ergebnisse der ISS-Messungen aber sind in Tabelle 5 quantifiziert. Sie zeigen in den absoluten Intensitäten die erwarteten Unterschiede abhängig von der Rauigkeit. Dabei sind die Al- und O-Werte verglichen mit den unbehandelten Oberflächen kaum verändert bis auf die fast doppelt so große O-Intensität beim Pulverpreßling. Daher liegen hier die O/Al-Verhältnisse etwas weiter auseinander als bei den nicht imprägnierten Proben. Der Unterschied beträgt etwa einen Faktor 2. Bemerkenswert ist die gute Vergleichbarkeit der Mo/Al-Verhältnissbereiche (Tab. 5). Ebenso

sind die auf ein Maximum von Eins normierten Mo-Kurven in Abbildung 76 fast deckungsgleich. Hier sollte man eigentlich speziell bei rauhen Strukturen wegen der Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute vom Einfallswinkel [227], und wegen Redeponierung und Vermischung Verbreiterungseffekte erwarten.

Um zu überprüfen, ob sich bei den drei Tiefenprofilen als Funktion der Fluenz (Abb. 76) bei Umrechnung in eine Abhängigkeit von der Tiefe des Beschußflecks (statt der Fluenz) Verschiebungen der Kurven gegeneinander ergeben, wurden für die verschiedenen Aluminiumoxid-Oberflächen die Zerstäubungsausbeuten bestimmt. Jede Probe wurde unter senkrechtem Einfallswinkel zur Oberfläche für einige Stunden mit 500 eV He^+ -Ionen beschossen und anschließend der Gewichtsverlust ermittelt. Für jede Verbindung wird ein mittleres Atomgewicht berechnet, auf das sich dann die Zerstäubungsausbeute bezieht. Präferentielle Zerstäubung kann dabei natürlich nicht berücksichtigt werden. Die so ermittelten Werte (Saphir $4,5 \cdot 10^{-2}$; poröser Film $6,1 \cdot 10^{-2}$ und $7,1 \cdot 10^{-2}$; Preßling $5,7 \cdot 10^{-2}$ *Atome/He⁺*) sind also mittlere Ausbeuten [180]. Wegen der geringen Stärke der Oxidschicht beim glatten Film von nur etwa 10 – 15 nm konnte diese Messung hierfür nicht vorgenommen werden.

Diese Zerstäubungsausbeuten weisen keine allzu großen Abweichungen voneinander auf. Aufgrund der zwei Messungen für die poröse Oxidschicht kann man den Fehler auf etwa 20% abschätzen. Damit sind die Werte für den Film und den Pulverpreßling als gleich groß anzusehen, lediglich die Ausbeute für den Saphir scheint etwas kleiner zu sein. Der nicht gemessene glatte Film sollte eine Zerstäubungsausbeute ähnlich der des Saphirs haben.

Die Zerstäubungsunterschiede ergeben nur geringe Verschiebungen in den Mo-Kurven von Bild 76. Das bedeutet, auch die "wahren" Tiefenprofile zeigen keine Verbreiterung. Die oben aufgeführten Effekte wie Winkelabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute, Vermischung und Redeponierung scheinen zumindest bei den hier aufgebrachten Fluenzen keinen großen Einfluß zu haben, so daß sie im Vergleich zur glatten Oberfläche nicht zu einer Verfälschung der Tiefenprofile führen.

Diese gute Übertragbarkeit der ISS-Ergebnisse von den glatten Oxidoberflächen auf die rauhen von Realkatalysatoren zusammen mit der leichteren Handhabbarkeit der dünnen, glatten Filme und ihrer guten Reproduzierbarkeit

[216] lassen verstärkt Untersuchungen an ebenen Modellkatalysatoren interessant erscheinen. Gleichzeitig beweisen diese Ergebnisse auch, daß die an rauhen Oberflächen gewonnenen Daten aus ISS-Messungen, sofern sie zueinander in Relation gesetzt werden, die gleiche Gültigkeit haben wie die an glatten Proben ermittelten Werte.

6. Zusammenfassung

Die Spreitung eines pulvrigen Metalloxids (aktive Komponente) auf der Oberfläche eines anderen (Träger) könnte eine Möglichkeit zur Herstellung von Trägerkatalysatoren sein. Deshalb ist die Frage von Bedeutung:

Unter welchen Bedingungen und inwieweit tritt Spreitung bei solchen Pulvermischungen auf?

Diese Fragestellung wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht. Hierzu wurden verschiedene oxidische Pulvermischungen bezüglich ihrer Elementverteilung auf und in der Nähe der Oberfläche analysiert. Für die Proben wurde als aktive Komponente MoO_3 oder WO_3 , und als Trägermaterial, $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 oder SiO_2 verwendet. Dabei lagen die eingewogenen Mengen des aktiven Oxids knapp unterhalb der Monolagenkapazität des Trägers. Diese Verbindungen sind Bestandteile von Trägerkatalysatoren wie sie z. B. für die Hydrodesulfurierung verwendet werden. Die unterschiedlichen Mischungen wurden vor (physikalische Mischung) und nach thermischer Behandlung in kontrollierter Gasatmosphäre untersucht. Dazu wurden alle Proben im trockenen bzw. im feuchten Sauerstoffstrom ausgeheizt; für einige (Al_2O_3/MoO_3 und TiO_2/MoO_3) wurde außerdem die Kalzinierungsdauer variiert.

Als Untersuchungsmethode wurde die Streuung niederenergetischer Ionen (ISS) angewendet, die wegen ihrer auf die äußerste Atomlage spezifischen Nachweisempfindlichkeit bezüglich der Elementzusammensetzung sehr gut dafür geeignet ist. Die mit ISS erzielten Ergebnisse wurden im Zusammenhang mit den für diese Systeme vorliegenden Daten anderer Untersuchungsmethoden, speziell der Laser-Raman-Spektroskopie (LRS), diskutiert.

Die Ionenrückstreuung mit 500 eV He^+ zeigt für die Systeme Al_2O_3/MoO_3 und TiO_2/MoO_3 schon nach 1–2 Stunden thermischer Behandlung sowohl im feuchten als auch im trockenen Sauerstoffstrom eindeutig höhere Mo/Al- bzw. Mo/Ti-Intensitätsverhältnisse an der Oberfläche als die physikalische Mischung. Das bedeutet, daß sich durch die Kalzinierung auf dem Träger eine Molybdänphase angereichert hat. Die bei der Zerstäubung deutliche Abnahme der Signalverhältnisse läßt auf eine nicht sehr dicke Schicht schließen. Die auch nach längerer thermischer Behandlung immer unter Eins liegenden Werte weisen auf eine un-

vollständige Spreitung des Mo hin. Aus den Kurvenverläufen wurde ein relatives Maß der Spreitung als Funktion der Kalzinierungsdauer bestimmt. Daraus ist ersichtlich, daß dieser Prozeß für Al_2O_3/MoO_3 bereits nach 2–5 Stunden, für TiO_2/MoO_3 nach 5–10 Stunden thermischer Behandlung abgeschlossen ist. Die feucht kalzinierten Mischungen erreichen bei beiden Trägern einen um etwa 20 % höheren Dispersionsgrad. MoO_3 auf TiO_2 scheint in beiden Fällen einen stärker gespreiteten Endzustand zu erreichen als auf Al_2O_3 .

Für diese beiden Systeme belegen die LRS-Daten eine chemische Umwandlung des kristallinen MoO_3 zu einer Polymolybdat-Oberflächenspezies nach thermischer Behandlung im feuchten Sauerstoffstrom. Für die trocken kalzinierten Mischungen konnten auch nach über 30 Stunden Ausheizdauer keine chemischen Veränderungen registriert werden. Die mit einem Wasserpartialdruck von 32 hPa durchgeführten thermischen Behandlungen erzeugen für beide Systeme eine nach 30 Stunden quantitative Umsetzung des MoO_3 in das Polymolybdat. Bei Erhöhung des Wasserpartialdrucks ergibt sich eine größere Umwandlungsgeschwindigkeit.

Für die Bildung des Oberflächenmolybdats ist also Wasser ein unverzichtbarer Reaktionspartner. Daher wurde die Bildung eines Oxidhydroxids aus MoO_3 und Wasser vorgeschlagen, die schon von anderen Autoren bei höheren Temperaturen untersucht wurde. Diese Spezies, die einen im Vergleich zum Oxid bei den verwendeten Temperaturen hohen Dampfdruck hat, kann auf den mit basischen OH-Gruppen bedeckten Trägeroberflächen adsorbieren und unter Wasserabspaltung chemisch ankoppeln. Dadurch bildet sich ein monomeres Oberflächenmolybdat aus, das bei höherer Belegung zum Heptamolybdat kondensieren kann. LRS-Untersuchungen an Proben, die im Zweibettreaktor thermisch behandelt wurden, haben gezeigt, daß nur ein kleiner Teil des Transports des Oxidhydroxids über die Gasphase verläuft. Die überwiegende Menge wird über die Oberfläche transportiert.

Während der thermischen Behandlung ohne Wasser erfolgt den ISS-Daten zufolge eine Spreitung der MoO_3 -Phase. Diese ist somit offenbar unabhängig von der Polymolybdatbildung. Die zeitliche Abfolge belegt, daß sie auch in Anwesenheit von Wasser vor der chemischen Umsetzung stattfindet. Aufgrund des sehr niedri-

gen Dampfdrucks des MoO_3 bei den Ausheiztemperaturen kommt in diesem Fall nur ein Oberflächentransport in Betracht. Diesen kann man als Diffusionsprozeß bewirkt durch einen Konzentrationsgradienten diskutieren oder als Festkörper-Festkörper-Benetzung mit einer Abnahme der freien Oberflächenenergie als treibender Kraft auffassen. Die freie Energie der Oberfläche setzt sich aus den Oberflächenenergien von Träger und aktivem Oxid und der Grenzflächenenergie zwischen beiden zusammen. Für die spezifischen Oberflächenenergien liegen Werte vor, die als Anhaltspunkte dienen können, die Grenzflächenenergien jedoch sind unbekannt und können nur über Plausibilitätsargumente erschlossen werden.

In diesem Zusammenhang ist das Verhalten der übrigen untersuchten Systeme interessant. Für SiO_2/MoO_3 konnte weder nach feuchter noch nach trockener thermischer Behandlung mit ISS Spreitung einer Mo-Phase beobachtet werden. Es wurde auch in keinem Fall mit LRS eine chemische Umwandlung zu einem Oberflächenmolybdat detektiert. Letzteres kann mit der anderen Oberflächenchemie des SiO_2 erklärt werden. Dieses besitzt fast nur saure OH-Gruppen auf seiner Oberflächen, mit denen das Oxidhydroxid nicht reagieren kann. Wäre die Oberflächendiffusion der entscheidende Prozeß, dann wäre die Spreitung der Oxidphase auch für dieses System zu erwarten. Das Benetzungskonzept läßt für SiO_2/MoO_3 bei ähnlichen spezifischen Oberflächenenergien eine höhere Grenzflächenenergie als für TiO_2/MoO_3 und Al_2O_3/MoO_3 vermuten. Plausibel wird das durch die geringere Neigung zur Verbindungsbildung zwischen MoO_3 und SiO_2 .

Für Al_2O_3/WO_3 konnte nach feuchtem Ausheizen bei höheren Temperaturen eine Umwandlung zu einem Wolframat mit LRS registriert werden, die aber selbst nach 200 Stunden nicht vollständig war. Spreitung des Wolframoxids konnte nach dieser thermischen Behandlung unabhängig vom Wassergehalt mit ISS gefunden werden. Es wurde gezeigt, daß ein direkter Vergleich bezüglich des Ausmaßes der Dispersion problematisch ist, weil dazu sowohl die Verteilung vor als auch nach thermischer Behandlung berücksichtigt werden müssen. Dies ist für die sehr unterschiedlichen Größen der Oberflächen von MoO_3 und WO_3 nicht möglich.

Mikroskopisch kann man sich die Spreitung in zwei Schritten vorstellen:

1. Verkleinerung der Partikelgröße des aktiven Oxids durch Abgleiten von

Schichtpaketen von den MoO_3 - bzw. WO_3 -Kristallen.

2. Wanderung dieser Schichten auf die Oberfläche des Trägers.

Diese Idee wird durch die Ergebnisse von XRD und REM gestützt. Die Entstehung der Schichtenpakete sollte von der Kristallstruktur und der durch Zermörsern und Ausheizen deponierten Energie abhängen, und damit stark mit den Spaltungseigenschaften des Kristalls korreliert sein. Dieser Schritt ist unabhängig von der Oberflächenchemie des Trägers, die dann aber bestimmt, ob anschließend die Wanderung der Schichten und damit der eigentliche Spreitungsprozeß stattfindet. Ein Vergleich der Spreitungsbedingungen von WO_3 , MoO_3 und V_2O_5 mit Hilfe von Literaturdaten und ihrer Kristallstruktur unterstützt diese These.

Messungen der katalytischen Aktivität bezüglich der Thiophenkonversion ergaben an einem über Spreitung im Feuchten hergestellten Katalysator auf Al_2O_3/MoO_3 -Basis die gleiche Aktivität wie bei einem konventionell imprägnierten. Dagegen zeigt die über Spreitung im Trockenen präparierte Probe eine deutlich niedrigere Thiophenkonversion. Dieser Vergleich legt nahe, daß das Oberflächenmolybdat die notwendige Vorstufe für den aktiven Katalysator ist. Damit erweist sich die Spreitung bei feuchter thermischer Behandlung als eine mögliche Alternative zur bisherigen Katalysatorpräparation.

Aus der Flüchtigkeit des Oxidhydroxids bei höheren Temperaturen ergibt sich bei Molybdatkatalysatoren eine Möglichkeit der Deaktivierung bei zu großem Wasserpartialdruck. Die Oberflächenmolybdate könnten mit H_2O das Oxidhydroxid bilden, was über die Gasphase dem Katalysator entzogen werden kann.

Die andere, in dieser Arbeit behandelte Thematik betrifft die Aussagekraft von Ionenstreudaten, die von rauen Pulverpreßlingen, wie den zuvor beschriebenen, gewonnen werden. Die Untersuchungen wurden an verschiedenen Al_2O_3 -Oberflächen durchgeführt, die vom glatten Saphir bis zum rauen, porösen Pulverpreßling reichten. Die Rauigkeit wurde mit Licht- und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert.

In den Ergebnissen zeigt sich eine klare Korrelation zwischen Rauigkeit der Oberfläche und Rückstreuintensität. Unebene, speziell poröse Oberflächen erzielen durch Abschattung verminderte Signalhöhen im ISS-Spektrum. Es zeigt sich aber, daß die Intensitätsverhältnisse davon nicht beeinflußt werden.

Auch nach Adsorption von Molybdaten veränderte die Oberflächenrauigkeit die Intensitätsverhältnisse nicht nennenswert. Die absolute Molybdänintensität war dagegen stark mit der Rauigkeit gekoppelt. Erstaunlicherweise konnten keine Hinweise auf Verbreiterungen von Tiefenprofilen durch Verschmierungseffekte des adsorbierten Molybdats gefunden werden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß ISS-Daten für die rauhen Oberflächen von Pulverpreßlingen bei Argumentation mit den Intensitätsverhältnissen uneingeschränkt aussagekräftig sind. Außerdem lassen sie einen vermehrten Einsatz von problemloser meßbaren, dünnen, glatten Filmen als Modellkatalysatoren sinnvoll erscheinen, da die an diesen gewonnenen ISS-Ergebnisse auf die rauhen Oberflächen von Realkatalysatoren weitgehend übertragbar sind.

7. Literaturverzeichnis

- [1] J. Weitkamp,
Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochem. **35**, 460 (1980)
- [2] J.R. Katzer, R. Sivasubramanian,
Catal. Rev. – Sci. Eng. **20**, 155 (1979)
- [3] G.C.A. Schuit, B.C. Gates,
AIChE J. **19**, 417 (1973)
- [4] P. Grange,
Catal. Rev. – Sci. Eng. **21**, 135 (1980)
- [5] F.E. Massoth, G. Muralidhar,
Proc. 4. Intern. Conf. "The Chemistry and Uses of Molybdenum", Golden, USA,
S. 343 (1982)
- [6] J. Weitkamp, W. Gerhardt, D. Scholl,
Proc. 8. Intern. Congr. Catal., Berlin, II, S. 269 (1984)
- [7] A. Morales, C. Marrero, R. Galiasso,
Proc. 8. Intern. Congr. Catal., Berlin, II, S. 341 (1984)
- [8] B. Vielhaber, H., Knözinger,
Appl. Catal. **26**, 375 (1986)
- [9] B. Vielhaber,
Dissertation, LMU München (1985)
- [10] A. Jannibello, P.C.H. Mitchell,
"Preparation of Catalysts II", (eds. B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet)
Elsevier, Amsterdam, S. 469 (1979)
- [11] W.K. Hall,
Proc. 4. Intern. Conf. "The Chemistry and Uses of Molybdenum", Golden, USA,
S. 224 (1982)
- [12] C.V. Caceres, J.L.G. Fierro, A. Lopez Agudo, M.N. Blanco, H.J. Thomas,
J. Catal. **95**, 501 (1985)
- [13] R. Margraf,
Diplomarbeit, LMU München (1983)
- [14] T. Fransen, P.C. Van Berge, P. Mars,
"Preparation of Catalysts", (eds. B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet) Elsevier,
Amsterdam, S. 405 (1976)
- [15] Liu Yingjun, Xie Youchang, Ming Jing, Liu Jun, Tang Youqi,
J. Catal. (China) **3**, 262 (1982)
- [16] Xie Youchang, Yang Naifang, Liu Yingjun, Tang Youqi,
Scientia Sinica B **XXVI**, 337 (1983)

- [17] Liu Yingjun, Xie Youchang, Li Ce, Zou Zhi-yang, Tang Youqi, *J. Catal. (China)*, **5**, 234 (1984)
- [18] Xie Youchang, Gui Linlin, Liu Yingjun, Zhao Biying, Yang Naifang, Zhang Yufen, Gou Quinlin, Duan Lianyun, Huang Huizhong, Cai Xiaohai, Tang Youchi, *Proc. 8. Intern. Congr. Catal., Berlin, V*, S. 147 (1984)
- [19] Xie Youchang, Gui Linlin, Liu Yingjun, Zhang Yufen, Zhao Biying, Yang Naifang, Guo Quinlin, Duan Lianyun, Huang Huizhong, Cai Xiaohai, Tang Youchi, "Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces", (eds. M. Che, G.C. Bond) Elsevier, Amsterdam, S. 139 (1985)
- [20] Gui Linlin, Liu Yingjun, Guo Quinlin, Huang Huizhong, Tang Youqi, *China Science*, **B6**, 509 (1985)
- [21] Liu Yingjun, Xie Youchang, Xie Gang, Tang Youqi, *J. Catal. (China)* **6**, 101 (1985)
- [22] J. Haber, "Surface Properties and Catalysis by Non-Metals", (eds. J.P. Bonnelle, B. Delmon, E. Derouane), Reidel, Dordrecht, S. 1 (1983)
- [23] J. Haber, *Pure & Appl. Chem.* **56**, 1663 (1984)
- [24] J. Haber, *Proc. 8. Intern. Congr. Catal., Berlin, I*, S. 85 (1984)
- [25] J. Haber, T. Machej, T. Czeppe, *Surf. Sci.* **151**, 301 (1985)
- [26] S.R. Stampfl, Y. Chen, J.A. Dumesic, C. Niu, C.G. Hill, jr., *J. Catal.* **105**, 445 (1987)
- [27] M. Shelef, M.A.Z. Wheeler, H.C. Yao, *Surf. Sci.* **47**, 697 (1975)
- [28] D.S. Zingg, L.E. Makovsky, R.E. Tischer, F.R. Brown, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **84**, 2898 (1980)
- [29] H. Knözinger, H. Jeziorowski, E. Taglauer, *Proc. 7. Intern. Congr. Catal., Tokyo*, S. 604 (1981)
- [30] J. Abart, E. Delgado, G. Ertl, H. Jeziorowski, H. Knözinger, N. Thiele, X.Zh. Wang, E. Taglauer, *Appl. Catal.* **2**, 155 (1982)
- [31] H. Jeziorowski, H. Knözinger, E. Taglauer, C. Vogdt, *J. Catal.* **80**, 286 (1983)
- [32] B. Horrell, C.L. Cocke, G. Sparrow, J. Murray, *J. Catal.* **95**, 309 (1985)

- [33] S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle,
J. Phys. Chem. **91**, 1503 (1987)
- [34] R.L. Chin, D.M. Hercules,
J. Phys. Chem. **86**, 3079 (1982)
- [35] J.S. Brinen, D.A. D'Avignon, E.A. Meyers, P.T. Deng, D.W. Behnken,
Surf. Interface Anal. **6**, 295 (1984)
- [36] L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown, R.E. Tischer, S.S. Pollack,
J. Catal. **89**, 334 (1984)
- [37] R. Prada Silvy, J.-M. Beuken, J.L.G. Fierro, P. Bertrand, B. Delmon,
Surf. Interface Anal. **9**, 247 (1986)
- [38] C.P. Li, D.M. Hercules,
J. Phys. Chem. **88**, 456 (1984)
- [39] J.-M. Beuken, P. Bertrand,
Surf. Sci. **162**, 329 (1985)
- [40] P. Bertrand, J.-M. Beuken, M. Delvaux,
Nucl. Instr. Meth. **218**, 249 (1983)
- [41] S. Vepřek, D.L. Cocke, S. Kehl, H.R. Oswald,
J. Catal. **100**, 250 (1986)
- [42] B.A. Horrell, D.L. Cocke,
Catal. Rev. - Sci. Eng. **29**, 447 (1987)
- [43] G.C. Nelson,
J. Appl. Phys. **47**, 1253 (1976)
- [44] H. Oechsner,
Z. Physik **261**, 37 (1973)
- [45] K. Wittmaack,
Vacuum **34**, 119 (1984)
- [46] E. Taglauer,
Appl. Surf. Sci. **13**, 80 (1982)
- [47] K. Wittmaack,
J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 1350 (1985)
- [48] J. Leyrer,
Dissertation, LMU München (1988)
- [49] H. Knözinger,
*Proc. 8. Intern. Congr. Catal., Calgary 1988, Vol. V, The Chemical Institute of
Canada, Ottawa, in Druck* (1989)
- [50] H.P. Boehm,
Angew. Chem. **78**, 617 (1966)

- [51] B.C. Lippens, J.H. de Boer,
Acta Cryst. **17**, 1312 (1964)
- [52] S. Soled,
J. Catal. **81**, 252 (1983)
- [53] H. Knözinger,
"Catalysis by Acids and Bases" (eds. B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben
Taarit, J.C. Vondrine) Elsevier, Amsterdam Vol. 20, S. 111 (1985)
- [54] G.A. Parks,
Chem. Rev. **65**, 177 (1965)
- [55] Hollemann-Wiberg,
Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter (1976)
- [56] H.P. Boehm,
Kolloid-Z. u. Z. Polym. **227**, 17 (1968)
- [57] H.P. Boehm,
Disc. Faraday Soc. **52**, 264 (1971)
- [58] D.J.C. Yates,
J. Phys. Chem. **65**, 746 (1961)
- [59] M. Herrmann, H.P. Boehm,
Z. Anorg. Allg. Chem. **368**, 73 (1969)
- [60] Properties and Manufacture of Aerosil,
Degussa, Produktbeschreibung
- [61] I. Langmuir,
Trans. Faraday Soc. **17**, 607 (1922)
- [62] H. S. Taylor,
Proc. Roy. Soc. (London) **A108**, 105 (1925)
- [63] L. Kihlberg,
Arkiv Kemi **21**, 357 (1963)
- [64] W.E. Farneth, E.M. Mc Carron III, A.W. Sleight, R.H. Staley,
Langmuir **3**, 217 (1987)
- [65] G. Andersson, A. Magneli,
Acta Chem. Scand. **4**, 793 (1950)
- [66] F. Hulliger,
"Structural Chemistry of Layer-Type Phases" (ed. F. Levi) Reidel, Boston, Vol.
5, S. 169 (1976)
- [67] G.A. Bassett, J.W. Menter,
Phil. Mag. **2**, 1482 (1957)

- [68] F.A. Schröder, H. Felser,
J. Less Common Metals **18**, 434 (1969)
- [69] Gmelin,
Handbuch der Anorganischen Chemie, Molybdän Ergänzungsband B1, Berlin,
Springer Verlag (1975)
- [70] L. Brewer,
Chem. Rev. **52**, 2 (1953)
- [71] P.E. Blackburn, M. Hoch, H.L. Johnston,
J. Phys. Chem. **62**, 769 (1958)
- [72] J. Berkowitz, M.G. Inghram, W.A. Chupka,
J. Chem. Phys. **26**, 842 (1957)
- [73] O. Glemser, R. v. Haeseler,
Z. anorg. u. allg. Chem. **316**, 168 (1962)
- [74] H.G. Wendland, O. Glemser,
Angew. Chem. **75**, 949 (1963)
- [75] J. Aveston, E.W. Anacker, J.S. Johnson,
Inorg. Chem **3**, 735 (1964)
- [76] D.L. Kepert,
Compr. Inorg. Chem. **4**, 607 (1973)
- [77] Gmelin,
Handbuch der Anorganischen Chemie, Wolfram Ergänzungsband B2, Berlin, Springer
Verlag (1979)
- [78] R. Diehl, G. Brandt, E. Salje,
Acta Cryst. **B34**, 1105 (1978)
- [79] B.O. Loopstra, P. Boldrini,
Acta Cryst. **21**, 158 (1966)
- [80] S.J. Hibble, P.G. Dickens,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90**, 702 (1986)
- [81] B.O. Loopstra, H.M. Rietveld,
Acta Cryst. **B25**, 1420 (1969)
- [82] J. Wyart, M. Foëx,
Compt. Rend. **232**, 2459 (1951)
- [83] O. Glemser, H.G. Wendlandt,
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **5**, 215 (1963)
- [84] K.-H. Tytko, O. Glemser,
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **19**, 239 (1976)

- [85] L. Wang, W.K. Hall,
J. Catal. **77**, 232 (1982)
- [86] M. Houalla, C.L. Kibby, P. Leonidas, D.M. Hercules,
J. Catal. **83**, 50 (1983)
- [87] J. Leyrer, B. Vielhaber, M.I. Zaki, S. Zhuang, J. Weitkamp, H. Knözinger,
Mater. Chem. Phys. **13**, 301 (1985)
- [88] J.A.R. Van Veen, P.A.J.M. Hendriks,
Polyhedron **5**, 75 (1986)
- [89] C. Vogdt, T. Butz, A. Lerf, H. Knözinger,
Proc. 8. Intern. Congr. Catal., Berlin, III, 117 (1984)
- [90] J. Sonnemans, P. Mars,
J. Catal. **31**, 209 (1973)
- [91] H. Knözinger, H. Jeziorowski,
J. Phys. Chem. **82**, 2002 (1978)
- [92] T. Butz, C. Vogdt, A. Lerf, H. Knözinger,
J. Catal. **116**, 31 (1989)
- [93] M. Houalla, C.L. Kibby, E.L. Eddy, L. Petrakis, D.M. Hercules,
Proc. 8. Intern. Congr. Catal., Berlin, IV, 415 (1984)
- [94] H. Jeziorowski, H. Knözinger,
J. Phys. Chem. **83**, 1166 (1979)
- [95] E. Payen, J. Grimblot, S. Kasztelan,
J. Phys. Chem. **91**, 6642 (1987)
- [96] P. Chiplunker, N.P. Martinez, P.C.H. Mitchell,
Bull. Soc. Chim. Belg. **90**, 1319 (1981)
- [97] A.C. Cirillo, F.R. Dollish, W.K. Hall,
J. Catal. **62**, 379 (1980)
- [98] W.K. Hall,
"Chemistry and Physics of Solid Surfaces VI", (eds. R. Vanselow, R. Howe), Springer Verlag, S. 73 (1986)
- [99] K.Y.S Ng, E. Gulari,
J. Catal. **92**, 340 (1985)
- [100] R.B. Quincy, M. Houalla, D.M. Hercules,
J. Catal. **106**, 85 (1987)
- [101] A. Castellani, J.C.J. Bart, A. Vaghi, N. Giordano,
J. Catal. **42**, 162 (1976)
- [102] K. Marcinkowska, L. Rodrigo, S. Kaliaguine, P.C. Roberge,
J. Catal. **97**, 75 (1986)

- [103] J.M. Stencel, J.R. Diehl, J.R.D'Este, L.E. Makovsky, L. Rodrigo, K. Marcinkowska, A. Adnot, P.C. Roberge, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem.* **90**, 4739 (1986)
- [104] S. Soled, L.L. Murrell, J.E. Wachs, G.B. Mc Vicker, L.G. Shermann, S. Chan, N.C. Dispenziere, R.T.K. Baker, "Solid State Chemistry in Catalysis", (eds. R.K. Grasselli, J.F. Brazdil), ACS Symposium Series 279, S. 165 (1985)
- [105] L. Salvati, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **85**, 3700 (1981)
- [106] J.C. Carver, I.E. Wachs, L.L. Murrell, *J. Catal.* **100**, 500 (1986)
- [107] H. Knözinger, E. Ress, *Z. Phys. Chem.* **54**, 136 (1967)
- [108] N. Aas,
persönliche Mitteilung
- [109] R.S. Alwitt, C.K. Dyer, B. Noble, *J. Elektrochem. Sci. and Technol.* **129**, 711 (1982)
- [110] P. Csokan,
Adv. Corros. Sci. Technol. (USA) **7**, 239 (1980)
- [111] D. Scholl,
persönliche Mitteilung
- [112] K.V. Heber,
Electrochim. Acta **23**, 127 (1978)
- [113] D.P. Smith,
J. Appl. Phys. **18**, 340 (1967)
- [114] D.P. Smith,
Surf. Sci. **25**, 171 (1971)
- [115] W. Heiland, E. Taglauer,
J. Vac. Sci. Technol. **9**, 620 (1972)
- [116] J.A. Van den Berg, D.G. Armour,
Vacuum **31**, 259 (1981)
- [117] E. Taglauer,
Appl. Phys. **A38**, 161 (1985)
- [118] W. Heiland, E. Taglauer,
"Methods in Experimental Physics", Vol. 22, (eds. R.L. Parks, M.G. Lagally)
Academic Press, Orlando, S. 161 (1987)
- [119] E. Taglauer, W. Heiland,
Appl. Phys. **9**, 261 (1976)

- [120] W. Heiland, H.G. Schäffler, E. Taglauer,
"Atomic Collision in Solids", Vol. 2 (eds. S. Datz, B.R. Appleton et al.) Plenum
Press, New York, S. 599 (1979)
- [121] A.G.J. de Wit, P.P.N. Bronckers, J.M. Fluit,
Surf. Sci. **82**, 177 (1979)
- [122] M. Beckschulte,
Diplomarbeit, TU München (1988) und
IPP-Report 9/68 (1988)
- [123] W. Englert,
Dissertation, TU München (1983)
- [124] G. Engelmann,
Dissertation, TU München, (1986) und
IPP-Report 9/62 (1987)
- [125] Landau, Lifschitz,
Mechanik, Vieweg (1970)
- [126] O.B. Firsov,
Sov. Phys. JETP **9**, 1076 (1959)
- [127] G. Molière,
Z. Naturf. **2A**, 133 (1947)
- [128] E.S. Parilis,
Proc. 7. Intern. Conf. on Phen. in Ionized Gases, Belgrad, S. 129 (1965)
- [129] D.J. O'Connor, R.J. MacDonald,
Rad. Eff. **34**, 247 (1977)
- [130] W.D. Wilson, L.G. Haggmark, J.P. Biersack,
Phys. Rev. **B15**, 2458 (1977)
- [131] O.B. Firsov,
Rad. Eff. **61**, 73 (1982)
- [132] H.D. Hagstrum,
Phys. Rev. **123**, 758 (1961)
- [133] T.M. Buck,
"Inelastic Ion Surface Collisions" (eds. N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland, C.W.
White) Academic Press, New York (1977)
- [134] P. Varga, G. Hetzendorf,
Surf. Sci. **162**, 544 (1985)
- [135] J. du Plessis, G.N. van Wyk, E. Taglauer,
Surf. Sci. angenommen
- [136] A.L. Boers,
Nucl. Instr. Meth. **B2**, 353 (1984)

- [137] E. Taglauer, W. Englert, W. Heiland, D.P. Jackson,
Phys. Rev. Lett. **45**, 740 (1980)
- [138] S.H. Overbury, W. Heiland, D.M. Zehner, S. Datz, R.S. Thoe,
Surf. Sci. **109**, 239 (1981)
- [139] H. Niehus, E. Preuss,
Surf. Sci. **119**, 349 (1982)
- [140] S.B. Luitjens, A.J. Algra, E.P.Th.M. Suurmeijer, A.L. Boers
Appl. Phys. **21**, 205 (1980)
- [141] T.M. Buck, G.H. Wheatley, D.P. Jackson,
Nucl. Instr. Meth. **218**, 257 (1983)
- [142] R. Aratari,
Nucl. Instr. Meth. **B34**, 493 (1988)
- [143] W. Heiland, E. Taglauer,
Inst. Phys. Conf. Ser. **38**, 287 (1978)
- [144] A. Zartner, E. Taglauer, W. Heiland,
Phys. Rev. Lett. **40**, 1259 (1978)
- [145] A. Zartner,
IPP-Report 9/31 (1979)
- [146] W. Heiland, W. Englert, E. Taglauer,
J. Vac. Sci. Technol. **15**, 419 (1978)
- [147] G. Engelmann, E. Taglauer, D.P. Jackson,
Surf. Sci. **162**, 921 (1985)
- [148] G. Engelmann, E. Taglauer, D.P. Jackson,
Nucl. Instr. Meth. **B13**, 240 (1986)
- [149] M. Aono, Y. Hou, R. Souda, Ch. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, K. Matsuda, R.
Shimizu,
Jap. Journ. of Appl. Phys. **21**, L670 (1982)
- [150] E. Taglauer, M. Beckschulte, R. Margraf, D. Mehl,
Nucl. Instr. Meth. **B35**, 404 (1988)
- [151] O.S. Oen,
Surf. Sci. **131**, L407 (1983)
- [152] Th. Fauster, H. Dürr, D. Hartwig,
Surf. Sci. **178**, 657 (1986)
- [153] H. Niehus, G. Comsa,
Surf. Sci. **140**, 18 (1984)
- [154] H. Niehus,
J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 751 (1987)

- [155] W.R. Grove,
Phil. Mag. **5**, 203 (1853)
- [156] P. Sigmund,
Phys. Rev. **184**, 383 (1969)
- [157] B. Baretzky,
Diplomarbeit, LMU München (1985) und
IPP-Report 9/53 (1985)
- [158] J. Roth, J. Bohdansky, W. Ottenberger,
IPP-Report 9/26 (1979)
- [159] J. Roth,
"Sputtering by Particle Bombardment II" (ed. R. Behrisch) Springer Verlag, Berlin,
S. 91 (1983)
- [160] P. Sigmund,
"Sputtering by Particle Bombardment I" (ed. R. Behrisch) Springer Verlag, Berlin,
S. 9 (1981)
- [161] D.E. Harrison, G.D. Magnuson,
Phys. Rev. **122**, 1421 (1961)
- [162] J. Bohdansky, J. Roth,
J. of Nuclear Materials **85 & 86**, 1145 (1979)
- [163] J.W. Coburn,
Thin Solid Films **64**, 371 (1979)
- [164] H.H. Andersen
"Ion Implantation and Beam Processing" (eds. J.S. Williams, J.M. Poate) Acad.
Press (1984)
- [165] H.H. Andersen,
J. Vac. Sci. Technol. **16**, 770 (1979)
- [166] E. Taglauer, W. Heiland,
Proc. Symp. on Sputtering (eds. P. Varga, G. Betz, F.P. Viehböck) Perchtoldsdorf
b. Wien, S. 423 (1980)
- [167] Z.L. Liao, W.L. Brown, R. Homer, J.M. Poate,
Appl. Phys. Lett. **30**, 626 (1977)
- [168] M. Opitz, G. Betz, P. Brown,
Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **49**, 119 (1980)
- [169] G. Betz, D.K. Wehner,
"Sputtering by Particle Bombardment II" (ed. R. Behrisch) Springer Verlag, Berlin,
S. 11 (1983)
- [170] B.A. Horrell, D.L. Cocke,
J. Hung. Acad. Sci. in Druck (1989)

- [171] R.F. Goff,
J. Vac. Sci. Technol. **10**, 355 (1973)
- [172] W.L. Baun,
Appl. Surf. Sci. **1**, 81 (1977)
- [173] G. Ertl, J. Küppers,
"Low Energy Electrons and Surface Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft, Wein-
heim, S. 12 (1985)
- [174] S. Kasztelan, J. Grimblod, J.-P. Bonnelle,
J. Chim. Phys. **80**, 793 (1983)
- [175] R.K. Ishkhneli, M.G. Onikashvili, A.L. Shkol'nik,
Soviet Phys. J. **12**, 659 (1969)
- [176] E.K. Oshe, I.L. Rozenfel'd,
Soviet Elektrochem. **4**, 1080 (1968)
- [177] P. Stähelin, G. Busch,
Helv. Phys. Acta **23**, 530 (1950)
- [178] V.P. Elyutin, Yu.A. Pavlov, V.I. Shulepov, T.G. Myakisheva,
Russ. J. Phys. Chem. **36**, 813 (1962)
- [179] A.S. Russel, J.J. Stokes jr.,
Ind. Eng. Chem. **38**, 1071 (1946)
- [180] W. Ottenberger, J. Roth,
persönliche Mitteilung
- [181] F.A. Grant,
Rev. Mod. Phys. **31**, 646 (1959)
- [182] L.E. Hollander, P.L. Castro,
J. Appl. Phys. **33**, 3421 (1962)
- [183] V.N. Kotelkov, I.A. Myasnikov,
Russ. J. Phys. Chem. **42**, 1476 (1968)
- [184] J.M. Berak, M.J. Sienko,
J. Solid State Chem. **2**, 109 (1970)
- [185] S. Sawada, G.C. Danielson,
Phys. Rev. **113**, 803 (1959)
- [186] B.L. Crowder, M.J. Sienko,
J. Chem. Phys. **38**, 1576 (1963)
- [187] F.M. Schnepel,
Chemie in unserer Zeit **14**, 158 (1980)
- [188] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke,
"Schwingungsspektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1982)

- [189] J.M. Stencel, L.E. Makovsky, T.A. Sarkus, J. De Vries, R. Thomas, J.A. Moulin, *J. Catal.* **80**, 314 (1984)
- [190] S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell, *J. Catal.* **90**, 150 (1984)
- [191] M.I. Zaki, B. Vielhaber, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* **90**, 3176 (1986)
- [192] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", Mc Graw-Hill Book Company, New York, S. 396 (1979)
- [193] M. Zdrzil, *Appl. Catal.* **4**, 107 (1982)
- [194] J. Miciukiewicz, W. Zmierczak, F.E. Massoth, *Proc. 8. Intern. Congr. Catal., Berlin, II*, 671 (1984)
- [195] A.J. Gellmann, M.H. Farias, G.A. Somorjai, *J. Catal.* **88**, 546 (1984)
- [196] J.-C. Volta, M. Forissier, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **72**, 225 (1981)
- [197] H. Weigold, *J. Catal.* **83**, 85 (1983)
- [198] G. Hausinger, persönliche Mitteilung
- [199] K.S. Kim, W.E. Baitinger, J.W. Amy, N. Winograd, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **5**, 351 (1974)
- [200] S.F. Ho, S. Contrarini, J.W. Rabalais, *J. Phys. Chem.* **91**, 4779 (1987)
- [201] H.M. Naguib, R. Kelly, *Rad. Eff.* **25**, 1 (1975)
- [202] R. Fricke, W. Henke, G. Öhlmann, *J. Catal.* **79**, 1 (1983)
- [203] T.F. Hayden, J.A. Dumesic, R.D. Sherwood, R.T.K. Baker, *J. Catal.* **105**, 299 (1987)
- [204] S.H. Overbury, P.A. Bertrand, G.A. Somorjai, *Chem. Rev.* **75**, 547 (1975)
- [205] M. Oshima, Y. Kobayashi, T. Kawamura, S. Maeyama, J. Shinoda, T. Miyahara, *Appl. Surf. Sci.* **33/34**, 1168 (1988)
- [206] E. Ruckenstein, S.H. Lee, *J. Catal.* **104**, 259 (1987)

- [207] E. Ruckenstein,
"Metal-Support Interaction in Catalysis, Sintering and Readsorption" (eds. S.A. Stevenson, J.A. Dumesic, R.T.K. Baker, E. Ruckenstein) Van Nostrand Reinhold Catal. Ser., New York, S. 230 (1987)
- [208] W.P. Doyle, F. Forbes,
J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1271 (1965)
- [209] R. Krishnamurthy, V.S. Chinchalar,
Current Sci. (Indien) **41**, 36 (1972)
- [210] J.L. Callahan, R.H. Petrucci, C.A. Brown,
J. Colloid Sci. **15**, 418 (1960)
- [211] M.H. Grabow, G.H. Gilmer,
Surf. Sci. **194**, 333 (1988)
- [212] A. Vejux, P. Courtine,
J. Solid State Chem. **23**, 93 (1978)
- [213] M. Inomata, K. Mori, A. Miyamoto, T. Ui, Y. Murakami,
J. Phys. Chem. **87**, 754 (1983)
- [214] G. Hausinger, H. Schmelz, H. Knözinger,
Appl. Catal. **39**, 267 (1988)
- [215] A.W. Brace,
"Handbuch der Galvanotechnik", Band 3 (eds. H.W. Dettner, H. Elze), Carl Hanser Verlag, München, S. 19 (1969)
- [216] K. Josek,
Diplomarbeit, LMU München (1989)
- [217] W. Walkenhorst,
Naturwiss. **34**, 373 (1947)
- [218] S. Tajima,
Adv. Corros. Sci. Technol. (USA) **1**, 229 (1970)
- [219] D.L. Cocke, E.D. Johnson, R.P. Merrill,
Catal. Rev. - Sci. Eng. **26**, 163 (1984)
- [220] M. Rasigni, G. Rasigni, J.-P. Palmari, A. Llebaria,
J. Opt. Soc. Am. **71**, 1124 (1981)
- [221] M. Rasigni, G. Rasigni, J.-P. Palmari, A. Llebaria,
J. Opt. Soc. Am. **71**, 1230 (1981)
- [222] G. Rasigni, F. Varnier, M. Rasigni, J.-P. Palmari, A. Llebaria,
Phys. Rev. **B25**, 2315 (1982)
- [223] F. Varnier, G. Rasigni, M. Rasigni, J.-P. Palmari, A. Llebaria,
J. Opt. Soc. Am. **A1**, 135 (1984)

- [224] F. Varnier, G. Rasigni, J.-P. Palmari, A. Llebaria, M. Rasigni,
Appl. Opt. **23**, 3705 (1984)
- [225] G.C. Nelson,
J. Colloid and Interface Sci. **55**, 289 (1976)
- [226] D. Scholl,
Dissertation, TH Karlsruhe (1988)
- [227] Y. Yamamura, C. Mössner, H. Oechsner,
Rad. Eff. **103**, 25 (1987)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Knözinger danke ich für die Themenstellung der vorliegenden Arbeit, die wertvollen Diskussionen sowie die stets erwiesene Unterstützung. Speziell sei auch sein schneller Einsatz im Endspurt gewürdigt.

Mein besonders herzlicher Dank gilt Herrn Dr. E. Taglauer. Mit seinem wissenschaftlichen Können und pädagogischem Geschick trug er durch vielfältige Anregungen und intensive Diskussionen, auch über das rein Fachliche hinaus, wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Darüberhinaus prägt seine freundliche und humorvolle Art auch die Atmosphäre in seiner Gruppe auf das Angenehmste.

Herrn Dr. Behrisch danke ich für die Aufnahme in seine damalige Abteilung und nach der Wende Herrn Prof. Dr. Dose für die wohlwollende Duldung meiner Person und die sicherlich gut gemeinten schriftlichen Ermahnungen.

Für die hervorragende technische Betreuung und Wartung von DESPERADO, die vielen praktischen Hilfestellungen und die freundschaftliche Zusammenarbeit gebührt den Herren Franz Schuster und Klaus Gehringer mein spezieller Dank. Dem Franz ist es besonders hoch anzurechnen, daß er im Lauf der Zeit seine Ängste um seine geliebte, nun erstmals von einer Frau (dazu noch Preußin und Chemikerin) gequälte Apparatur überwand und sich emotional sogar auf ein anderes Ziel konzentrierte.

Herrn Dr. Dieter Scholz und Frau Nina Aas bin ich für die Überlassung von anodisch oxidierten Aluminiumblechen und Herrn Dr. Jürgen Leyrer für die Präparation der Pulvermischungen zu Dank verpflichtet. Beiden letzteren gilt meine Anerkennung auch für die gute Zusammenarbeit und die interessanten Diskussionen.

Herrn H. Kukral sei gedankt für die schnelle und saubere Anfertigung der REM-Aufnahmen der Aluminiumoxide. Sein Urheberrecht bezüglich dieser Fotos sei an dieser Stelle ausdrücklich vermerkt.

Herrn Dr. J. Roth danke ich für die Beratung in Sachen Zerstäubung und Herrn Walter Ottenberger für die aufwendigen Messungen der Zerstäubungsausbeuten.

Für die geduldigen Erläuterungen und interessanten Diskussionen zum Einstieg in die Ionenstreuerei bedanke ich mich herzlich bei den Herren Dr. Wolfgang Englert und Dr. Gunter Engelmann, ebenso wie für die freundschaftliche Verbundenheit über die Arbeit hinaus. In diesen Dank eingeschlossen ist die Erstellung eines ausgetüftelten Auswerteprogramms durch Wolfgang und seine Hilfe bei elektronischen Verwirrungen und computermäßigen Komplikationen auch nach seinem Fortgang vom Institut. Gunter hat über die Physik hinaus große Verdienste bezüglich meiner Kenntnisse über das Mittelalter erworben und gemeinsam mit meiner einzigen weiblichen Mitstreiterin Frau Brigitte Baretzky auch einiges für meine philosophische Bildung getan. Diesen dreien und den später zur Gruppe gekommenen Herren Doktoranden und Diplomanden Martin Bechsulte, Dietmar Mehl, Konstantin Josek und Jürgen Schulz danke ich für die freundschaftliche

Atmosphäre, die Menschlichkeit und die vielen Gespräche auch über oft dringendere Probleme als die der Physik oder Chemie. Martins Einsatz in der Endphase dieser Arbeit in Form von klärenden Diskussionen und zeitaufwendigem, kritischen Korrekturlesen sei besonders gewürdigt.

Weiterhin gebürt mein aufrichtiger Dank all denjenigen, die mir halfen, diese Arbeit in die vorliegende Form zu bringen. Das gilt für die auch in eiligen Fällen sorgfältigen Ausführungen der Tuschezeichnungen durch Frau Luise Hirschinger und Frau E. Sombach. Luise verstand es durch ihre herzliche Art außerdem, mich auf Durststrecken wieder aufzumuntern. Ordentliche, und wenn es seien mußte auch schnelle Arbeit leisteten auch die Damen von der Fotostelle. Außerdem sind die Herren Dr. Karl Ertl, Dr. W. Eckstein und Dr. Wolfgang Jakob für ihre Hilfen bei meinem Einstieg in das Satzsystem $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ in diesen Dank eingeschlossen. Speziell Charlie nahm einige Mühen in Kauf, um mir den Umgang mit $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ näher zu bringen und mich auch darüber hinaus von seinen reichen Computererfahrungen profitieren zu lassen. Ich danke auch den Damen im Sekretariat, Frau Gabriele Daube und Frau I. Zeising, für die mannigfachen Schreibarbeiten, die im Lauf der Arbeit anfielen.

Gedankt sei auch allen ausländischen Gästen und Werkstudenten, die in dieser Zeit in der Taglauer-Gruppe weilten für die gute Zusammenarbeit und die interessanten Erfahrungen, die sie mit einbrachten. Allen noch nicht erwähnten Mitarbeitern der Abteilung Oberflächenphysik am MPI für Plasmaphysik und allen Mitgliedern des Arbeitskreises Knözinger am Institut für Physikalische Chemie der LMU danke ich für das freundliche Arbeitsklima, das meinen Aufenthalt so angenehm gestaltete.

Immer unvergessen wird mir der DESPERADO bleiben. Es sei ihm verziehen, daß er mich mehr als ein Jahr lang mit dem Bann seines Namens belegte. Danach hatte er ein Einsehen — oder Mitleid — was dann, mit gelegentlichen Rückfällen versteht sich, doch noch zu erfolgreichen Messungen führte.

Ganz herzlich bedanke ich mich schlußendlich bei meiner Mutter für ihren unermüdlichen Einsatz beim Tippen dieser Arbeit und ihren tapferen Kampf gegen die Tücken des Computers, und auch bei meinem Vater. Beide haben große Geduld bewiesen, die ich manchmal auf eine harte Probe stellte.