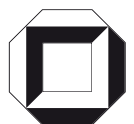
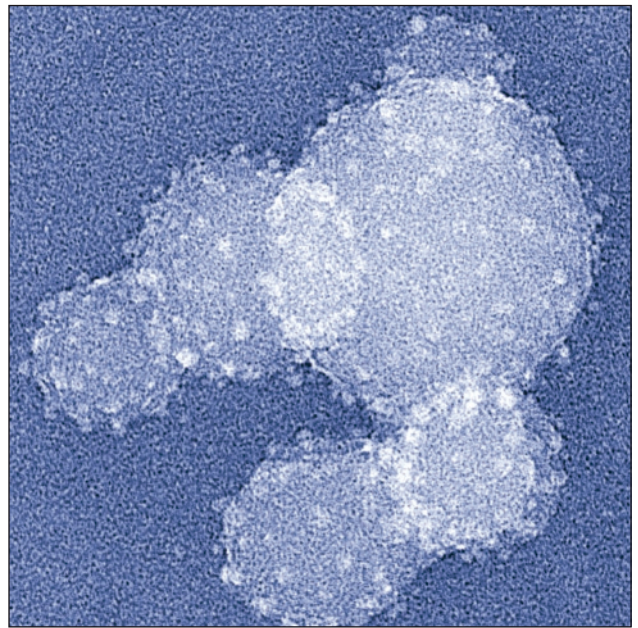


ANDRE HEEL

---

INTEGRIERTES VERFAHREN ZUR  
FUNKTIONALISIERUNG DER OBERFLÄCHE VON  
GASGETRAGENEN PARTIKELN DURCH  
MOCVS/MOCVD UND DESSEN ANWENDUNG  
AUF DIE HERSTELLUNG VON  
Pd/SiO<sub>2</sub>-KATALYSATOREN





Andre Heel

**Integriertes Verfahren zur Funktionalisierung der Oberfläche von gasgetragenen Partikeln durch MOCVS/MOCVD und dessen Anwendung auf die Herstellung von Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren**



# **Integriertes Verfahren zur Funktionalisierung der Oberfläche von gasgetragenen Partikeln durch MOCVS/MOCVD und dessen Anwendung auf die Herstellung von Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren**

von  
Andre Heel



---

universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)

Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2006

## Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz  
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2006  
Print on Demand

ISBN-13: 978-3-86644-075-3  
ISBN-10: 3-86644-075-8







**Integriertes Verfahren zur Funktionalisierung der  
Oberfläche von gasgetragenen Partikeln durch  
MOCVS/MOCVD  
und dessen Anwendung  
auf die Herstellung von Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)**

von der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik  
der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH) genehmigte

**DISSERTATION**

von

**Dipl.-Ing. Andre Heel**

aus Pforzheim

Tag des Kolloquiums: 27.03.2006  
Referent: Prof. Dr. Gerhard Kasper  
Koreferent: Prof. Dr. Martin Muhler

Ich versichere, dass die vorliegende Dissertation mit dem eingereichten und genehmigten Prüfungsexemplar der Doktorarbeit übereinstimmt.

Ernst zu nehmende Forschung erkennt man daran,  
dass plötzlich zwei Probleme existieren, wo es vorher nur eines gegeben hat.

Thorstein Bunde Veblen (1857-1929)



Für Gisi



# DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, im Bereich Gas-Partikel-Systeme der Forschungsuniversität Karlsruhe (TH). Mit diesem Vorwort möchte ich allen danken, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

In besonderem Maße möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. Gerhard Kasper für das mir entgegengebrachte Vertrauen danken: Sie gaben mir immer die Möglichkeit und Freiheit, anstehende Projekte jederzeit ganz nach meinen Vorstellungen zu gestalten und haben meine Entscheidungen zu jeder Zeit wohlwollend unterstützt.

Herrn Prof. Dr. Martin Muhler danke ich sehr herzlich für die Übernahme des Koreferats. Die interessante und nicht weniger erfolgreiche Zusammenarbeit im SPP 1119 und den damit verbundenen Anregungen von Ihnen und Ihrem Mitarbeiter Herrn Dr. Oliver Schlüter in der gemeinsamen Projektzeit trugen ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Meinen Kollegen möchte ich für die vielen wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen, aber auch für die vielen genauso wertvollen nicht-wissenschaftlichen Unternehmungen wie Weihnachtsgrillfeste und Diskussionsrunden über den Sinn und Unsinn von hölzernen „Klaugeiern“ und den Einfluss von halluzinogenen Stoffen auf Arachniden danken. Daraus ging glücklicherweise die eine oder andere langjährige Freundschaft hervor. Unvergesslich werden mir die ungezählten Tennisstunden mit euch, Bertold Weiss, Michael Heim und Markus Wild, im frühen Morgengrauen und die kulinarischen Snowboard-Rivella-Touren mit dir Dr. Gunnar Hemmer und Andreas Weber in St. Moritz bleiben.

Bedanken möchte ich mich auch bei all denjenigen, die im Rahmen einer Seminar- und Diplomarbeit oder als wissenschaftliche Hilfskraft mit ihrem Engagement zu den experimentellen Arbeiten beitrugen. Allen voran Herrn Axel Binder, der sich dazu entschlossen hat die wissenschaftlichen Arbeiten im Rahmen seiner eigenen Promotion fortzuführen.

Herrn Albrecht, Herrn Zimmermann, Herrn Lebe, Herrn Klingel und Herrn Weiss sowie Herrn Jörg, stellvertretend für die Mechanische Werkstatt, Herrn Schweigler für die Elektronikwerkstatt, Frau Hefft und Herrn Hirsch für die Abteilung Partikelmessstechnik sowie Frau Hafendörfer für die Verwaltung, danke ich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und die alltäglichen aber nicht selbstverständlichen Arbeiten, die vieles erleichterten. Ich hoffe das Fass „Schweizer Wasser“ war eine angemessene Entschädigung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) möchte ich für die Finanzierung des Projekts im Rahmen des SPP 1119 danken.

Letztendlich möchte ich den wichtigsten Menschen aus meinem engsten Umfeld danken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit niemals möglich gewesen wäre: Meinen Eltern und meiner Frau Gisi. Ich danke euch, dass ihr immer an mich geglaubt und mich zu jeder Zeit mit eurer ganzen Kraft unterstützt habt. Und ich weiß, es war nicht immer leicht!

Ich danke euch allen für die schönen Jahre.

Zürich, im Juli 2006

Andre Heel



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeine Aspekte zu CVD-/CVS-Verfahren und Precursoren.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>CVD-Verfahren.....</b>	<b>10</b>
2.1.1	Thermal CVD.....	11
2.1.2	Plasma-Assisted CVD (PACVD).....	12
2.1.3	Atomic Layer Deposition (ALD).....	13
2.1.4	Photo-CVD.....	15
2.1.5	Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD).....	15
2.1.6	Vergleich von MOCVD- und Imprägnierverfahren zur Herstellung von geträgerten Katalysatoren.....	17
<b>2.2</b>	<b>Verfahren zur Herstellung von metalloxidischen, nanoskaligen Trägerpartikeln durch Metalorganic Chemical Vapor Synthesis (MOCVS).....</b>	<b>20</b>
<b>2.3</b>	<b>Precursoren zur Herstellung von Pd/SiO<sub>2</sub> in einem kontinuierlichen MOCVS-/MOCVD-Verfahren.....</b>	<b>25</b>
2.3.1	Siliziumprecursoren.....	26
2.3.2	Tetraethyl(ortho)silikat (TEOS).....	27
2.3.3	Palladiumprecursoren.....	31
2.3.4	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -allyl)Palladium (Cp(allyl)Pd).....	33
<b>2.4</b>	<b>Einfluss funktioneller Substratoberflächengruppen auf die Deposition von Cp(allyl)Pd.....</b>	<b>36</b>
<b>3</b>	<b>Modellreaktion zur katalytischen Charakterisierung von SiO<sub>2</sub>-geträgerten Palladiumkatalysatoren.....</b>	<b>41</b>

<b>4</b>	<b>Online-Messverfahren zur Bestimmung von Schichtdicken auf Trägerpartikeln.....</b>	<b>47</b>
4.1	Messprinzip.....	47
4.2	Experimenteller Aufbau des SSLPI-Messsystems .....	51
4.3	Validierung des Messsystems zur Schichtdickenmessung .....	54
4.4	Automatisierung und Optimierung des Messsystems .....	56
<b>5</b>	<b>Versuchsaufbau zur kontinuierlichen Herstellung von Pd/SiO<sub>2</sub>-Partikeln in einem Aerosolprozess und deren funktionellen Charakterisierung .....</b>	<b>59</b>
5.1	MOCVS-Modul zur SiO <sub>2</sub> -Trägerpartikelherstellung.....	59
5.2	MOCVD-Modul zur Beschichtung mit Palladium .....	61
5.3	Modul zur Gasphasenhydrierung von Ethen an Pd/SiO <sub>2</sub> -Partikeln .....	65
<b>6</b>	<b>Versuchsergebnisse .....</b>	<b>67</b>
6.1	MOCVS generierte SiO <sub>2</sub> -Trägerpartikeln .....	67
6.1.1	Einfluss des Siliziumprecursors auf die Generierung des SiO <sub>2</sub> -Aerosols .....	67
6.1.2	Partikelreinheit .....	73
6.1.3	Partikelmorphologie .....	75
6.1.4	On-Line-Modifizierung der Hydroxylgruppendichte auf SiO <sub>2</sub> -Partikeloberflächen im MOCVS-Prozess .....	78
6.2	MOCVD von Cp(allyl)Pd zur Funktionalisierung der SiO <sub>2</sub> -Trägerpartikeln mit Palladium .....	82
6.2.1	Thermogravimetrische Charakterisierung von Cp(allyl)Pd .....	82
6.2.2	Beschichtung der SiO <sub>2</sub> -Trägerpartikeln mit Palladium .....	84
6.2.3	Beschichtung von oberflächenmodifizierten SiO <sub>2</sub> -Trägerpartikeln mit Palladium .....	93
6.2.4	Ermittlung der Palladiumbeladung aus äquivalenten Schichtdicken und TEM-Bildauswertung.....	97

---

6.3	Katalytische Untersuchungen zur Struktursensitivität der Ethenhydrierung an Pd/SiO <sub>2</sub> .....	101
7	Zusammenfassung.....	107
8	Abkürzungen und Symbole.....	113
9	Literatur.....	119



# 1 Einleitung und Zielsetzung

Nanopartikeln sind Schlüsselkomponenten bei der Entwicklung vieler aktueller und künftiger Technologien aus den Bereichen der Chemischen Technik, Energie- oder Elektrotechnik. In vielen Anwendungen aus diesen Bereichen, spielen Oberflächenprozesse eine aktive Rolle. Sie erfordern ein möglichst hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis, das auch als Dispersionsgrad bezeichnet wird. Zu diesen Applikationen gehören beispielsweise kapazitive Ladungsspeicher, bei denen die gespeicherte Ladung von der Elektrodenoberfläche abhängt, Elektronentransferreaktionen, bei denen die Stromdichte proportional zur Gesamtfläche der Elektrode ist oder heterogene Katalysatoren, bei denen die Gesamtgeschwindigkeit proportional zur verfügbaren katalytisch aktiven Oberfläche ist. Aus wirtschaftlichen Gründen und um den erforderlichen Dispersionsgrad der Edelmetalle zu erhalten, werden heterogene Katalysatoren meist in Form von geträgerten Partikelsystemen hergestellt. Somit sind sie leichter handhabbar, bei höheren Temperaturen stabiler gegen Sintereffekte (*Chen and Ruckenstein, 1981; Lee et al., 2003*) und nicht zuletzt können die Trägermaterialien einen promotierenden Effekt haben (*Baker et al., 1984; Pinna et al., 2001; Tsud et al., 2000*). Die oftmals beobachteten größenabhängigen Katalysatoraktivitäten (*Doyle et al., 2005; Rainer et al., 1997; Raimondi et al., 2003*) führen zu so genannten "taylor-made" Materialien, die durch Ausnutzung der optimalen Partikelgröße eine deutliche Leistungssteigerung für die jeweilige Anwendung ermöglichen.

Der überwiegende Anteil an industrierelevanten nanoskaligen Pulvern, Partikeln oder Kompositen stammt aus Nassphasenprozessen. So werden auch heterogene Katalysatoren fast ausschließlich durch Imprägnierung in der Nassphase hergestellt. Jedoch bieten Gasphasenprozesse entscheidende Vorteile: Neben einer besseren Prozesskontrolle, werden kostenintensive Reinigungs- und Nachbehandlungsschritte durch einen lösungsmittelfreien Prozessweg vermieden. Unter den Gasphasenprozessen ist die Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) als ein innovatives und vielversprechendes Verfahren hervorzuheben. Es hat bereits

eine breite Akzeptanz vor anderen CVD-Verfahren und eignet sich zur Herstellung von diversen katalytischen Materialien in besonderem Maße (Köhler, 1994; Köhler et al., 1995; Hierso et al., 1998; Serp et al., 2001; Mu et al., 2003). In aller Regel wird die Funktionalisierung der Trägermaterialien durch ein MOCVD-Verfahren unter Vakuumbedingungen ( $< 5000$  Pa) als diskontinuierliches Batchverfahren in einer Wirbelschicht ausgeführt.

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines *kontinuierlichen MOCVS/MOCVD-Verfahrens* zur Generierung und Funktionalisierung von gasgetragenen, nanoskaligen Partikeln bei *atmosphärischen Bedingungen*, wofür sich Aerosolprozesse besonders eignen.

Zur kontinuierlichen Bereitstellung von metalloxidischen Trägerpartikeln in hoher Reinheit und Konstanz werden diese Partikeln durch Metalorganic Chemical Vapor Synthesis generiert, welche ein hohes Maß an Prozesskontrolle gewährleistet (Kruis et al., 1993; Chang et al., 1994; Winterer, 2002; Winterer and Hahn, 2003). Im Rahmen dieser Arbeit wird bei der Trägerpartikelherstellung insbesondere auf die Auswahl des metallorganischen Precursors und der damit verbundenen Prozessführung im Hinblick auf den nachfolgenden Beschichtungsprozess eingegangen. Es wird dargestellt, welche Partikeleigenschaften wie Partikelgröße, Morphologie, spezifische Oberfläche, Reinheit etc., sich aus der Prozessführung ergeben und sich gegebenenfalls innerhalb des Prozesses optimieren und steuern lassen. Es wird weiterhin untersucht, welchen Einfluss die Zersetzungsreaktion des Precursors auf die funktionellen Oberflächengruppen der Trägerpartikeln ausübt und inwiefern der nachfolgende Beschichtungsprozess damit beeinflusst werden kann, um Beladung und Morphologie der Edelmetallbeschichtung zu kontrollieren.

Besonders im Hinblick auf eine erfolgreiche Adaption der MOCVD-Technik als kontinuierliches Verfahren bei atmosphärischen Bedingungen werden die Auswirkungen möglicher CVD-Prozesspfade sowie geeignete Precursorverbindungen und deren Zersetzungsmechanismen diskutiert. Diese Daten sind selbst unter Vakuumbedingungen für viele Precursoren nur unzureichend verfügbar oder nicht bekannt. Darüber hinaus sind die reaktionskinetischen Abläufe bei

Atmosphärendruck wenig erforscht. Bisher führte die MOCVD-Präparation von Edelmetallkatalysatoren in Wirbelschichten unter Atmosphärendruck nur zu geringen Beladungen von Pd, Pt oder Cr auf den Trägermaterialien ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) und die Zersetzung der Precursoren musste in einem zweiten, separaten thermischen Prozessschritt ausgeführt werden (*Köhler, 1995*).

Ausgehend von den metallorganischen Precursoren Tetraethylorthosilikat und  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^3\text{-allyl})\text{Palladium}$  wurden - unter Berücksichtigung der zuvor ausgeführten Überlegungen und Voruntersuchungen - siliziumdioxidgetragerte Palladiumkatalysatoren ( $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ ) generiert. Anhand der erzielten Beschichtungen wird diskutiert, inwiefern sich Betriebsparameter wie Precursorkonzentration, Gaszusammensetzung, Reaktortemperatur oder Prozessroute zur Kontrolle von Partikeleigenschaften wie Größe, Größenverteilung und Beladung an Palladium eignen.

Als Modellreaktion zur katalytischen Charakterisierung der  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren wird die Gasphasen-Ethenhydrierung herangezogen. Während für die Hydrierung von Cyclooctadien (*Schlüter, 2004*), Penten (*Doyle et al., 2005*) oder CO (*Rieck and Bell, 1987*) eine Struktursensitivität eindeutig nachgewiesen ist, wird der Struktur- bzw. Größeneinfluss des Palladiums auf die Ethenhydrierung kontrovers diskutiert (*Masson et al., 1986; Che and Bennett, 1989; Freund et al., 2002; McLeod, 2004*). Das MOCVD-Verfahren ermöglicht es gezielt  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren im interessanten Größenspektrum herzustellen und so zur eindeutigen Klärung eines Struktureinflusses von Palladium auf die Ethenhydrierung unter atmosphärischen Bedingungen beizutragen.

Letztendlich lag ein weiterer wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit in der Entwicklung, Etablierung und Optimierung einer empfindlichen Online-Messmethode auf Basis eines sensitiven Aerosolverfahrens zur Charakterisierung der katalytischen Edelmetallbeschichtung. Diese Messtechnik ermöglichte einerseits eine Prozesskontrolle bei der Partikelfunktionalisierung und andererseits die quantitative Charakterisierung der Beschichtungen auf den Trägerpartikeln in Form von äquivalenten Schichtdicken. Im Zuge dessen können die Einflüsse von

Precursorkonzentration, Partikelmorphologie und oberflächenfunktionellen Gruppen auf die Beschichtung untersucht werden.



## **2 Allgemeine Aspekte zu CVD-/CVS-Verfahren und Precursoren**

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über historische Entwicklungen in der CVD-Technik, stellt gängige CVD-Verfahren vor und befasst sich mit den relevanten technischen Aspekten beim Einsatz zur Funktionalisierung von Oberflächen. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf dem MOCVD-Verfahren bei Atmosphärendruck und seinen Vorteilen als Gasphasenprozess gegenüber dem konventionellen Imprägnierungsverfahren in der Nassphase. Es wird auf die Anforderungen der jeweiligen Methode an die Precursoren eingegangen, um so einen Überblick über potenzielle und schließlich verwendete Precursoren zu geben und diese im Detail vorzustellen.

Zur technischen Umsetzung von Gasphasenprozessen zur Partikelgenerierung existieren verschiedene Methoden wie Laser-, Plasma- und Flammenprozesse, aber auch die Chemical Vapor Synthesis (CVS). Das CVS-Verfahren ist ein kontinuierlicher Prozess, der die Komplexität eines Flammenprozesses umgeht. Es dient zur Generierung von metalloxidischen Trägerpartikeln und kann als ein modifizierter CVD-Prozess angesehen werden. Auch hier wird auf die zahlreichen möglichen technischen Ausführungen und Herstellungsmethoden für Partikeln eingegangen. Die Vor- und Nachteile potentieller und letztendlich eingesetzter Precursoren werden anhand des kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung von Katalysatoren diskutiert.

Wie sich im Rahmen dieser Arbeit gezeigt hat, beeinflussen die an den Partikeloberflächen befindlichen funktionellen Gruppen mit ihren spezifischen chemischen Eigenschaften den Beschichtungsprozess mit metallorganischen Precursoren. Jüngste Untersuchungen anderer Forschergruppen konnten eine differenzierte Dekompositionskinetik bei Atmosphärendruck bestätigen. Dieser Einfluss der oberflächenfunktionellen Gruppen wird in Bezug auf das verwendete Materialsystem (Pd/SiO<sub>2</sub>) vorgestellt. Es sei jedoch an dieser Stelle betont, dass die

Kinetik dieses mehrstufigen Vorgangs noch nicht ausreichend untersucht und verstanden ist.

## 2.1 CVD-Verfahren

Erste technische Anwendungen der CVD-Technik finden sich bereits im ausgehenden 19. Jahrhundert in den stark expandierenden Industriebereichen der Filamentherstellung für Glühlampen. Zur Verlängerung der Lebensdauer wurde Wolfram auf Kohlenstofffilamenten abgeschieden, um deren mechanische Festigkeit zu erhöhen (*Sawyer and Mann, 1880; Aylesworth, 1896; de Lodyguine, 1897*). Um 1925 wurden erste CVD-Verfahren zur Abscheidung von Metallen wie Titan, Chrom, Zirkonium oder Hafnium, als auch von Nichtmetallen wie Bor oder Silizium entwickelt, indem man beispielsweise  $\text{SiCl}_4$  mit Wasserstoff reduzierte (*Hoelbling, 1927*). Ab 1947 setzte mit der Erfindung des Transistors und dem damit verbundenen Wachstum der Halbleiterindustrie ein verstärktes Interesse ein und damit die konsequente Weiterentwicklung solcher Prozesse und der dafür erforderlichen chemischen Substanzen. Seitdem hat sich die Zahl der bekannten Anwendungen um ein vielfaches erhöht. Sie reichen heute von der Schmuck- und Veredelungsindustrie, über optische Beschichtungen in der Glasindustrie (Antibeslag- und Antikratzbeschichtungen), die Härtung von Oberflächen (Diamantbeschichtungen) bis hin zur Erhöhung der Temperaturresistenz von Bremssystemen und Hitzeschutzschildern durch SiC beschichtete Kohlenstofffasern.

In den letzten 20 Jahren wurde besonders intensiv nach besseren Verfahren zur Herstellung von funktionellen Schichten geforscht und dabei die verschiedensten physikalischen und chemischen Methoden wie Plasma-, Photo-, thermische und metallorganische CVD-Verfahren entwickelt. Die folgenden Kapitel geben einen kurzen Überblick über die Prinzipien der verschiedenen CVD-Verfahren. Insbesondere die CVD mit metallorganischen Precursoren, welche im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde, wird hier näher beleuchtet und mit anderen Präparationsmethoden verglichen.

## 2.1.1 Thermal CVD

Bei einem thermischen CVD-Prozess wird die für die Zersetzungsreaktion der Precursoren an der Substratoberfläche benötigte Energie in Form von Wärme zugeführt. Die Wärmekopplung zum Substrat wird durch Heißwand- oder Kaltwandreaktoren erreicht, wobei Faktoren wie Materialbeschaffenheit oder Leitfähigkeit des Substrats über die Art der Zuführung der thermischen Energie entscheiden (Abb. 2-1).

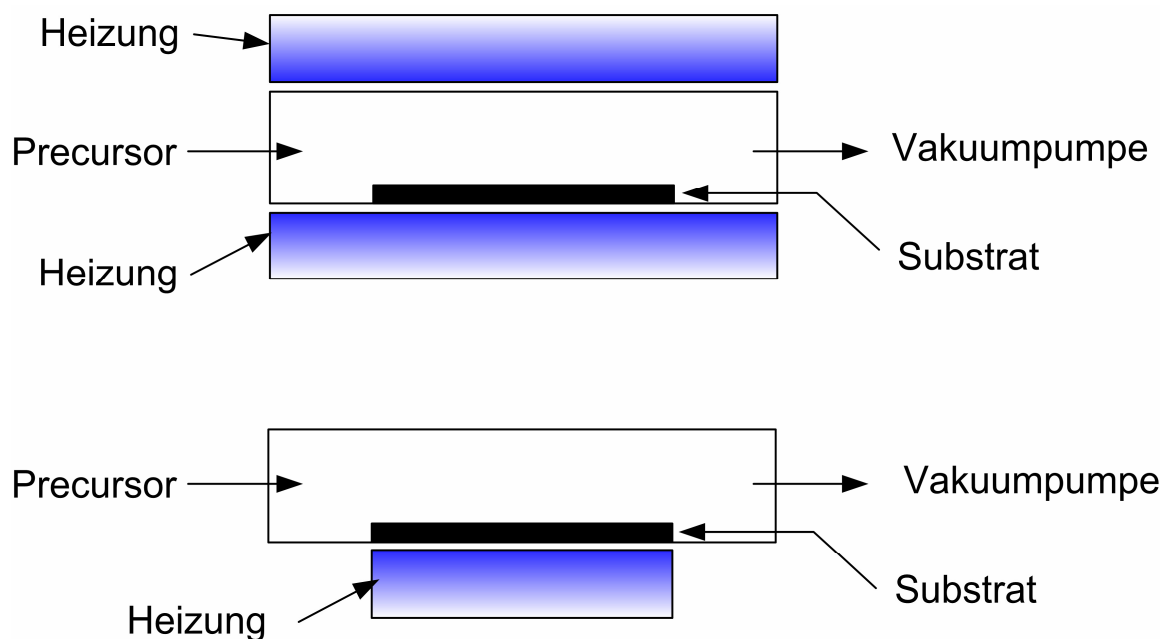


Abb. 2-1: Schematische Darstellung eines thermischen CVD-Reaktors: Heißwand- (oben) und Kaltwandausführung (unten).

Das Heißwandverfahren hat gegenüber einem im Kaltwandverfahren ausgeführten Prozess einen entscheidenden Nachteil. Da die Wärmeeinkopplung im gesamten Reaktionsraum über die Reaktorwände stattfindet, erhöht sich damit die Gefahr einer Vorzersetzung der Precursoren im Gasstrom sowie die damit verbundene, unerwünschte Partikelbildung. Dies kann zu unhomogenen, oder im schlechtesten Fall zu unbrauchbaren Schichten führen.

Beim Kaltwandverfahren wird hingegen nur das Substrat beheizt. Leitfähige Substrate können direkt durch eine Widerstandsheizung bzw. durch Erhitzen der

Substrate mittels Mikrowellen erfolgen. Elektrisch leitende als auch nichtleitende Substrate lassen sich auch durch Bestrahlung mit IR-Licht hoher Intensität oder durch Laserbestrahlung erhitzen. Die Abscheidung und die damit verbundene Zersetzung findet bevorzugt auf dem Substrat statt, da die zur Zersetzung benötigte Energie lokal am Substrat eingekoppelt wird. Die erforderliche Substrattemperatur richtet sich nach der Thermostabilität der Precursoren, so dass bei sehr hohen Substrattemperaturen ebenfalls eine Vorzersetzung der Precursoren im Gasstrom stattfinden kann. Da die Thermostabilität vieler Precursoren hohe Zersetzungstemperaturen bedingen, können diese zu thermischen Beschädigungen oder zur Zerstörung des Substrates führen. So lassen sich z.B. Kunststoffe, Natur- oder Glasfasern nur unter starken Beschädigungen mit SiC bzw. Kohlenstoff beschichten (*Butte, 1997*). Dies ist ein entscheidender Nachteil des rein thermischen CVD-Verfahrens.

Darüber hinaus eignet sich dieses Verfahren nur bedingt für die Abscheidung von Materialien auf gasgetragenen Partikeln, da diese die gleiche Temperatur wie das umgebende Gas besitzen. Somit ist eine gezielte Abscheidung auf den Partikeln nur unzureichend realisierbar. Bei den benötigten Temperaturen tritt eine thermische Zersetzung der Precursoren im Gas und damit homogene Kondensation ein. Dadurch kommt es zur Agglomeration der Beschichtungsmaterialien sowie uneinheitlichen Partikelzusammensetzungen, die zu einer Minderung der Produktqualität führen.

### **2.1.2 Plasma-Assisted CVD (PACVD)**

Zur Aktivierung der chemischen Zersetzungsreaktion wird beim PACVD-Verfahren die energetische Anregung und Dissoziation innerhalb von Gasentladungsplasmen genutzt. Selbst bei der Abscheidung von hochtemperaturbeständigen Schichten, wie z.B. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, BN und TiC, können die Substrattemperaturen auf 600°C oder weniger begrenzt werden. Die Plasmaerzeugung erfolgt durch Mikrowellen, Nieder- oder Hochfrequenz-Wechselspannung oder durch Glimmentladung. Dabei hat die mikrowellengestützte Plasmaerzeugung den Vorteil einer elektrodenlosen Anordnung

im Entladungsgebiet. Im Vergleich zu einem thermischen CVD-Verfahren, das auch bei Atmosphärendruck ablaufen kann, setzt die Plasmaaktivierung einen Druck im Bereich von  $10^{-3}$  -  $10^3$  Pa voraus. Damit liegt der Druck um Größenordnungen höher als bei reinen PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition,  $10^{-3}$  - 10 Pa), die im Vakuumbereich ablaufen müssen (*Liebermann, 1994*).

Zur Qualitätssicherung der hergestellten funktionellen Schichten ist auch beim PACVD-Verfahren eine Mindesttemperatur des Substrates einzuhalten, da sich gerade bei niedrigen Prozesstemperaturen der Einbau nicht umgesetzter Precursormoleküle und Zwischenprodukte in die Schicht nachteilig auswirkt. Obwohl die thermische Beanspruchung des Substrats um einige hundert Kelvin niedriger ist als bei einem konventionellen thermischen CVD-Verfahren, können die erzeugten hochenergetischen Teilchen und Ionen des Plasmas Schäden am Substrat bzw. an den bereits abgeschiedenen Schichten erzeugen.

### 2.1.3 Atomic Layer Deposition (ALD)

Die Atomic Layer Deposition (ALD) oder Atomic Layer Epitaxy (ALE) ist ein sequentielles, selbstlimitierendes Beschichtungsverfahren, das bei relativ niedrigen Temperaturen ( $< 400^\circ\text{C}$ ) im Ultra-Hoch-Vakuum ausgeführt wird (*Demmin, 2001; Park et al., 2002; IC Technology Report, 2004*). Mit einem ALD-Verfahren können Metalloxid- und Metallnitrid-Monolagenschichten mit hoher Konformität und Gleichmäßigkeit auf ein Substrat aufgebracht werden. Es eignet sich daher besonders für die Herstellung von high- $\kappa$  Dielektrika aus  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfO}_y\text{Si}_x$ ,  $\text{ZrO}_y\text{Si}_x$ ,  $\text{ZrO}_2$ , oder  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  für Mikroelektronik-Applikationen (*Ritala, 2004; Niinistö et al., 2002*).

Das ALD-Verfahren beruht auf sequentiellen Pulsfolgen von geeigneten Precursoren und Reaktanten zur Ausbildung von Monolagenschichten. Die Bildung einer solchen Monolage erfolgt in 4 Prozessschritten, die in zwei Halbzyklen unterteilt und als „pulse and purge“ Zyklen bezeichnet werden. Der sequentielle Ablauf des

Schichtbildungsprozesses von  $\text{HfO}_2$  aus  $\text{HfCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ist in Abb. 2-2 schematisch dargestellt und wird in die folgenden Prozessschritte unterteilt:

- Einleiten eines  $\text{HfCl}_4$ -Pulses in den Reaktionsraum, Chemisorption des Precursors an OH-Gruppen des Substrats und Abspaltung von  $\text{HCl}$  als Reaktionsprodukt. Dabei bildet sich eine Monolage  $-\text{O}-\text{HfCl}_3$  oder  $(-\text{O})_2-\text{HfCl}_2$ .
- Entfernung von unzersetztem  $\text{HfCl}_4$  und dem Reaktionsprodukt  $\text{HCl}$  aus dem Reaktionsraum durch einen Inertgaspuls oder Evakuierung.
- Einleiten eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Pulses.  $\text{H}_2\text{O}$  reagiert mit dem oberflächenadsorbierten  $-\text{HfCl}_x$  unter Abspaltung von  $\text{HCl}$  und Ausbildung einer Monolage  $\text{HfO}_2$  mit OH-Oberflächengruppen.
- Entfernung von unzersetztem  $\text{H}_2\text{O}$  und dem Reaktionsprodukt  $\text{HCl}$  aus dem Reaktionsraum durch einen Inertgaspuls oder Evakuierung.

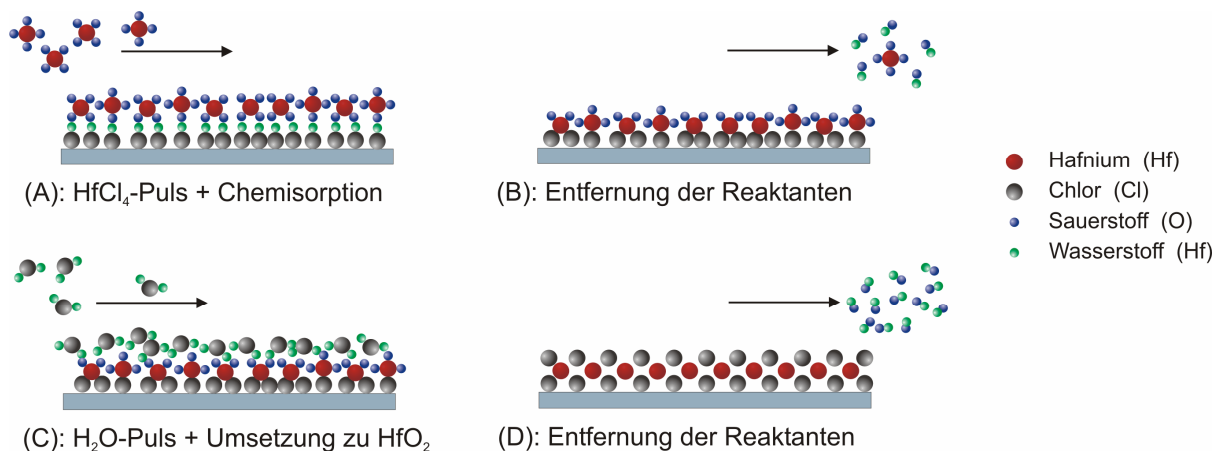


Abb. 2-2: Schematischer Ablauf des ALD-Verfahrens zur Bildung einer Monolage  $\text{HfO}_2$  aus  $\text{HfCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die getrennte Zudosierung der Reaktanten, verbunden mit der Option Zyklen beliebig oft mit verschiedenen Precursoren zu wiederholen, ermöglicht es, die ALD auch zur Herstellung von hochkomplexen mehrlagigen Strukturen oder Beschichtungen mit präzise definierter Schichtdicke einzusetzen. Niedrige Wachstumsraten und der

zeitintensive Schichtaufbau führen dazu, dass die ALD nur in Ausnahmen zur Herstellung von Dünnschichten eingesetzt wird.

#### **2.1.4 Photo-CVD**

Bei der photoinduzierten CVD werden gasförmige oder bereits adsorbierte Spezies durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung aktiviert. Der Einsatz von einfachen organischen und anorganischen Molekülen als Precursor bedingt die Verwendung von Photoquellen, die Strahlung im UV-Bereich, also im Bereich der elektronischen Übergänge dieser Moleküle, emittieren (Quecksilberdampf oder Excimer-UV-Lampen). Bei der Verwendung von Precursoren, die neben  $\sigma$ -Bindungen auch  $\pi$ -Bindungen enthalten, erweitert sich das Spektrum des einsetzbaren Lichtes auch auf den sichtbaren Bereich.

Ein photoinduziertes CVD-Verfahren zeichnet sich gegenüber den vorherigen CVD-Verfahren vor allem durch tiefere Prozesstemperaturen sowie durch eine deutlich geringere Beeinträchtigung der Substrate aus. Die eingeschränkte Precursorauswahl ist ein wesentlicher Nachteil der Photo-CVD gegenüber den vorangegangenen Verfahren, so dass sich ihre Anwendung zurzeit noch auf einige wenige Bereiche, wie der Herstellung von amorphen Silizium-Halbleiterschichten für die Photovoltaik beschränkt (*Eden, 1992*). Vielversprechende und wissenschaftlich interessante Möglichkeiten zeigen sich weniger im Bereich der Oberflächenfunktionalisierung, als im Bereich der photochemischen Einführung von Oberflächengruppen und der Funktionalisierung von Polymersystemen bei organischen Partikelsystemen oder Filmoberflächen (*López-Gejo et al., 2004; Salas Vicente et al., 2004; Froeschke et al., 2004*).

#### **2.1.5 Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)**

Der Begriff „Metalorganic Chemical Vapor Deposition“ beschreibt einen Abscheidemechanismus, bei dem ein im Damp fzustand vorliegender Precursor durch chemische Interaktion mit einem Substrat unter teilweisem oder vollständigem

Verlust der Liganden auf diesem abgeschieden wird. Die sich dabei bildenden Strukturen oder Schichten werden Molekül für Molekül bzw. Atom für Atom aufgebaut. Der Beschichtungsprozess kann in die folgenden sechs Prozessschritte unterteilt werden (*Kodas, 1994*):

- Sublimation des Precursors und Überführung in einen Trägergasstrom
- Transport des Precursors zum Substrat
- Adsorption des Precursors und Chemisorption an funktionellen Oberflächengruppen (Hydroxyl-, Carbonyl oder Aminogruppen)
- Abspaltung der flüchtigen Liganden
- Desorption der Liganden
- Struktur-/Schichtwachstum durch Oberflächendiffusion oder Autokatalyse

In Abb. 2-3 sind diese Schritte am Beispiel eines metallorganischen Precursors dargestellt:

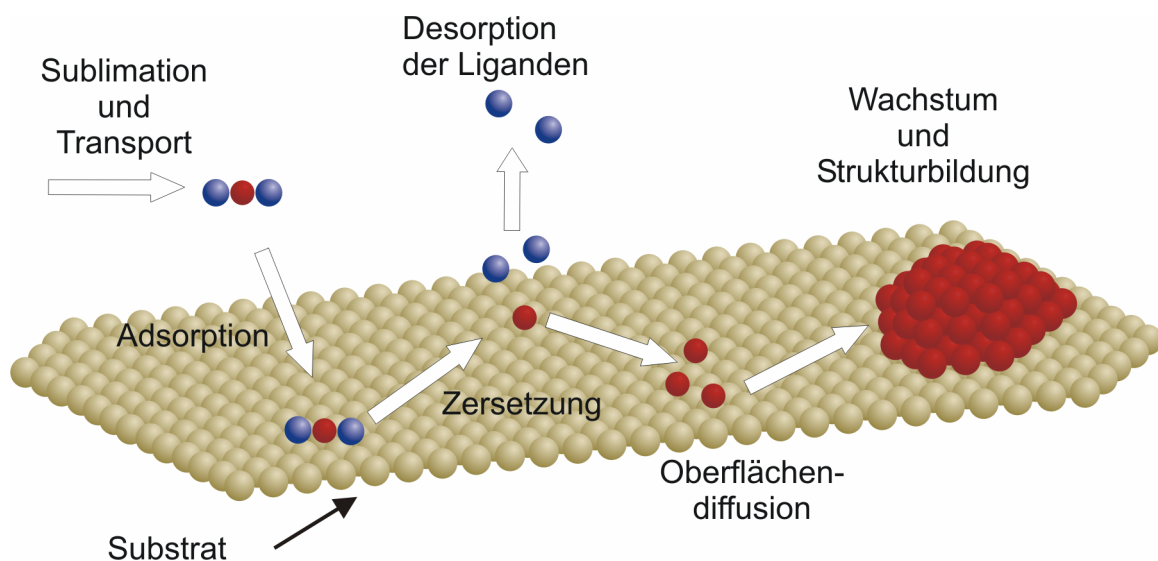


Abb. 2-3: Schematische Darstellung des CVD Prozesses.

Die Vorteile der MOCVD gegenüber den oben erwähnten CVD-Verfahren liegen in den sehr niedrigen Betriebstemperaturen, da die chemisch induzierten Zersetzungsprozesse in der Regel bei Raumtemperatur ablaufen, sowie dem



kostengünstigen und unkomplizierten Aufbau und der Tatsache, dass MOCVD-Prozesse auch bei Atmosphärendruck ablaufen können.

Auch die Entwicklung neuartiger und geeigneter Precursoren hat dazu beigetragen, dass die MOCVD die konventionellen CVD-Verfahren in den vergangenen Jahren mehr und mehr abgelöst hat (*Fischer, 1995*). Als Precursoren dienen beim MOCVD-Verfahren „maßgeschneiderte“ metallorganische Verbindungen, die in einer sehr großen strukturellen und stofflichen Vielfalt synthetisiert werden können. Somit lassen sich kinetisch labile Precursoren mit niedrigen Aktivierungsenergien und Sollbruchstellen im Molekül herstellen, die bei substratschonenden Prozessbedingungen Erfolg versprechen (vgl. Kap. 2.3).

Das MOCVD-Verfahren eignet sich als Gasphasenprozess besonders für die Herstellung von funktionellen Partikeln (z.B. Edelmetall-Katalysatoren), da bei niedrigen Temperaturen keine unbeabsichtigte Beeinträchtigung der Trägerpartikeln oder deren Oberflächen zu erwarten ist. Hohe Temperaturen würden unweigerlich zur Versinterung und damit zu einer strukturellen Änderung der Trägerpartikeln führen. Dabei können die Partikeln entweder komplett versintern oder eventuell existierende innere Porositäten verschlossen und unzugänglich gemacht werden. In beiden Fällen reduziert sich die zur Verfügung stehende spezifische Oberfläche erheblich. Auch können Oberflächenmodifizierungen auftreten, die die Abscheidekinetik und somit das Beschichtungsergebnis beeinflussen. Hierzu zählt beispielsweise die Verringerung der Oberflächendichte von funktionellen Gruppen (vgl. Kap. 2.4).

### **2.1.6 Vergleich von MOCVD- und Imprägnierverfahren zur Herstellung von geträgerten Katalysatoren**

Ein alternatives und industriell eingesetztes Verfahren zur Herstellung von geträgerten Edelmetall-Katalysatoren ist das Imprägnierverfahren, das als Nassphasenprozess ausgeführt wird. Hierzu werden poröse Trägerstoffe mit einer Lösung des Edelmetallprecursors getränkt und mechanisch gemischt, um eine gleichmäßige Verteilung in den inneren Porositäten zu erreichen. Die Adsorption des

Precursors findet wie beim MOCVD-Verfahren über funktionelle Oberflächengruppen auf der Trägeroberfläche statt. Dabei spielt die Konzentration der Oberflächengruppen ebenfalls eine entscheidende Rolle, da eine hohe Oberflächenkonzentration vorrangig die Anlagerung in den äußeren Bereichen und nicht in den Porositäten bewirkt.

In weiteren Prozessschritten folgt das Entfernen der Lösungsmittel durch thermische oder Vakuum-Trocknung und das anschließende Kalzinieren in oxidativer Atmosphäre bei hohen Temperaturen (500 - 1000°C). Dadurch werden die kohlenwasserstoffhaltigen Liganden der Precursoren zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, bzw. stickstoffhaltige Liganden zu NO<sub>x</sub> oxidiert und können als gasförmige Komponenten leicht entfernt werden. Die Dispersion kann durch die Wahl der Aufheizgeschwindigkeit und der Endtemperatur beeinflusst werden. Nach dem Kalzinieren liegt die Edelmetallphase oxidiert vor und es ist notwendig diese in einem letzten Schritt mit H<sub>2</sub> oder CO zu reduzieren und die Metallphase zu aktivieren. Die Temperatur und Konzentration des Gasgemisches ist hier ebenfalls von entscheidender Bedeutung und beeinflusst den Dispersionsgrad der Aktivkomponente.

Generell erzielt man bei einem Imprägnierungsprozess ähnliche Ergebnisse wie mit einem MOCVD-Verfahren (*Bigi et al., 2003; Lashdaf et al., 2002*). Jedoch lässt sich mit einem Imprägnierverfahren eine verhältnismäßig homogene Beschichtung bei gleichzeitig hoher Massenbeladung nur durch mehrmalige Tränkung mit einer Suspension erreichen (*Kureti, 1998*). Bezüglich der erreichbaren Dispersion und damit der Größe der katalytisch aktiven Partikeln finden sich in der Literatur widersprüchliche Aussagen. Während *Jaenicke und Loh* (1999) bei der Herstellung von Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berichten, dass die Imprägnierung zu höheren Dispersionen führt, wird von anderen Forschergruppen bei der Herstellung von Co/SiO<sub>2</sub> und Pt/C angeführt, dass CVD-Verfahren höhere Dispersionen ermöglichen (*Kainulainen et al., 1998; Aksoylu et al., 2003*). Allerdings sind bei diesen Betrachtungen die unterschiedlichen Massenbeladungen sowie die vorausgegangenen Präparationsschritte des Trägers meist nicht vergleichbar.

Gegenüber der MOCVD wirken sich bei der Imprägnierung die geringere Reproduzierbarkeit und der lösungsmittelbehaftete Prozessweg nachteilig aus. Variationen im pH-Wert führen leicht zu Veränderungen von Struktur und Größe der Edelmetallinseln auf den Trägern, da die Löslichkeit der Precursoren eine Abhängigkeit vom pH-Wert aufweist (Geus, 1983; Hegedus et al., 1979). Eine Änderung des pH-Wertes über den materialabhängigen isoelektrischen Punkt hinaus, führt zu einer völlig veränderten Kinetik. Wirtschaftliche Nachteile entstehen aus den aufwendigen, zusätzlichen Prozessschritten: Das Lösungsmittel muss ausgewaschen, das Produkt gereinigt und anschließend thermisch oder vakuumgetrocknet werden. In Tabelle 2-1 sind die wichtigsten Unterschiede und Prozessparameter dieser beiden Verfahren gegenüber gestellt.

Tabelle 2-1: Vergleichende Gegenüberstellung von MOCVD und Imprägnierung.

MOCVD-Verfahren	Imprägnierverfahren
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gasphasenprozess</li> <li>• Dampfdruck der Precursoren ist entscheidend</li> <li>• Leicht reproduzierbar: Kontrolle durch Volumenströme und Temperatur</li> <li>• Lösungsmittelfreier Prozess: Keine Waschung, Reinigung oder Trocknung notwendig Keine Porenblockierung bei inneren Porositäten</li> <li>• Chemische Entfernung der Precursorliganden unterbindet Sintereffekte</li> <li>• Keine zusätzliche Reduktion zu <math>Me^{\pm 0}</math> erforderlich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nassphasenprozess</li> <li>• Löslichkeit der Precursoren ist entscheidend</li> <li>• Schwer reproduzierbar: Einstellung des pH-Wertes</li> <li>• Lösungsmittelbehafteter Prozess: Entfernung des Lösungsmittels, Waschung und Trocknung Blockierung der Porenöffnungen durch Mutterlauge (Kapillareffekte) und Verlust der inneren Oberfläche des Trägers</li> <li>• Kalzinieren mit Luft bei hohen Temperaturen kann zu Strukturänderungen führen (Sinterung)</li> <li>• Reduktion der Edelmetalle von <math>Me^+</math> zu <math>Me^{\pm 0}</math></li> </ul>

## 2.2 Verfahren zur Herstellung von metalloxidischen, nanoskaligen Trägerpartikeln durch Metalorganic Chemical Vapor Synthesis (MOCVS)

Die industrielle Herstellung von metalloxidischen oder keramischen, nanoskaligen Materialien erfolgt fast ausschließlich durch nasschemische Sol-Gel-Verfahren. Nur wenige Materialien werden großtechnisch durch Gasphasenprozesse generiert, wobei der Energieeintrag zur Umsetzung der Ausgangssubstanzen durch *Flammen-, Laser-, Plasma-* oder *Heißwandreaktoren* erfolgen kann.

*Flammenreaktoren* sind sehr weit verbreitet und werden zur großtechnischen Herstellung von hochreinen Metalloxiden wie SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Umsetzung von flüssigen oder gasförmigen Precursoren eingesetzt. Einen aktuellen und umfangreichen Überblick über die Anwendungen und Materialsysteme findet sich bei *Mädler et al. (2002)* aus der Gruppe um *Pratsinis*. Je nach verwendeter Gaszusammensetzung werden Temperaturen von 1000°C bis 3400°C erreicht. Die Verweilzeit in der Flamme, die maßgeblich die Partikelmorphologie bestimmt, liegt im Bereich von 10 – 100 ms. Verfahrenstechnisch betrachtet wirkt sich die Tatsache, dass sich Prozessparameter wie Flammentemperatur, Verweilzeit und Reaktantenkonzentration nicht unabhängig voneinander steuern lassen, nachteilig aus. Die Variation einer dieser Parameter führt unweigerlich zu einer Veränderung der entstehenden Partikeln und deren Eigenschaften.

Seit einigen Jahren werden zur Umsetzung von Precursoren auch Verfahren auf Basis von *Plasma-* und *Laserreaktoren* entwickelt und technisch optimiert. Jedoch sind diese Methoden technisch sehr aufwendig. Darüber hinaus eignen sich nicht alle *Plasmareaktoren* zur Herstellung hochreiner Materialien (*Boulos et al., 1994*). Beispielsweise erzeugen elektrodenbasierende Plasmareaktoren durch die Entladung an Grafitelektroden Kohlenstoffkontaminationen in den Partikeln. Auf Grund ihres elektrodenlosen Aufbaus weisen Mikrowellenplasmen diesen Nachteil nicht auf, benötigen aber wiederum aufwendige Vakuumtechnik.

Mit *Laserreaktoren*, die meist auf einem CO<sub>2</sub>-Lasers basieren, lassen sich Energieeinträge in einer Größenordnung von  $\sim 0.01 - 1 \text{ J Puls}^{-1}$  bei einer Frequenz

von 1 - 20 Hz realisieren (*Michel et al., 1996; Michel et al., 1997*). Die Wellenlänge der Laser liegt dabei im Bereich von 10  $\mu\text{m}$ , also dem Wellenlängenbereich, in dem sich die Absorptionsmaxima vieler metallorganischer Precursoren (z.B. TEOS) befinden. Im Vergleich zu anderen CVS-Generierungsmethoden erzeugt ein Laserreaktor sehr breite, polydisperse Partikelgrößenverteilungen. Die Partikelkonzentration ist nur über die Pulsfrequenz und -energie zu variieren, was darauf schließen lässt, dass bei niedrigen Frequenzen bzw. Energieeinträgen kein vollständiger Umsatz der verwendeten Precursoren erreicht wird. Typischerweise können hohe Kohlenstoffanteile in den Partikeln trotz Zugabe von  $\text{O}_2$  nur reduziert, nicht aber vermieden werden (*Moravec et al., 1997*).

Eine sehr einfache und elegante Methode stellen die *Heißwandreaktoren* dar, die auf Sinclair und La Mer zurückgehen und auf dem Kondensationsprinzip basieren (*Sinclair and La Mer, 1949*). Sie bestehen aus beheizten Keramikrohren, welche Temperaturen bis zu  $2000^\circ\text{C}$  erlauben. Die verfahrenstechnisch wichtigen Parameter zur gezielten Einstellung von Partikeleigenschaften lassen sich unabhängig voneinander einstellen. Es ist daher nicht nur möglich variable Gaszusammensetzungen zu fahren, sondern auch Temperatur, Temperaturprofil, Verweilzeit und Precursorkonzentration ohne Rückkopplung auf die anderen Parameter variabel einzustellen. Falls erforderlich, kann dieses System auch im Vakuumbetrieb eingesetzt werden. Mit einem Materialdurchsatz von  $200 \text{ g h}^{-1}$  ist auch der Schritt in den großtechnischen Produktionsbetrieb möglich (*Winterer, 2002*), man umgeht aber dabei die Komplexität der Flammenprozesse. Bei Verfügbarkeit von günstigen und geeigneten Precursoren ist ein Heißwandreaktor zum Betrieb eines CVS-Verfahrens eine sehr elegante und effektive Methode, um gezielt hochreine, metalloxidische Partikeln mit genau definierten Eigenschaften herzustellen.

Bei der *Chemical Vapor Synthesis* (CVS), die in der Literatur auch unter anderen Bezeichnungen wie Chemical Vapor Condensation (CVC), Chemical Vapor Reaction (CVR) oder Chemical Vapor Precipitation (CVP) zu finden ist, handelt es sich ebenfalls um ein Gasphasenverfahren zur Herstellung von nanoskaligen Partikeln. CVS ist ein modifizierter und diffusionskontrollierter CVD-Prozess, bei dem keine

Substratoberfläche zur Verfügung gestellt wird. Mit einsetzendem Precursorzerfall entsteht eine sehr hohe Übersättigung an Metall- bzw. Metalloxiddampf, die zu einer Partikelbildung durch homogene Nukleation im gasgetragenen Zustand führt. Dieser Partikelbildungsprozess kann über die Betriebsparameter genauestens kontrolliert werden und ermöglicht die Herstellung von Partikeln mit genau definierten Eigenschaften, so genannte „taylor-made particles“. Darunter versteht man Partikelsysteme, bei denen die Primärpartikelgröße, Partikelgrößenverteilung, spezifische Oberfläche, Kristallinität oder Porositäten für die jeweilige Anwendung maßgeschneidert werden um eine optimale Leistung erzielen zu können.

Sowohl beim MOCVD- als auch beim MOCVS-Verfahren werden flüchtige metallorganische Precursoren wie Metallhydride, -halogene, -alkyle, -alkoxide -carbonyle, deren Derivate u.v.m. verwendet. Diese können in festem, flüssigem oder gasförmigem Aggregatzustand vorliegen. Sie werden über ein geeignetes Zuliefersystem, im Falle von flüssigen Substanzen z.B. ein Bubbling-System oder Liquid-Injection-System, in die Gasphase transferiert und in den eigentlichen Reaktionsraum transportiert. Die Zersetzung der Precursoren kann durch eine thermische oder chemische Reaktion stattfinden, wobei die notwendige Energie durch die oben beschriebenen Flammen-, Plasma-, Laser- oder Heißwandreaktoren in den Reaktionsraum eingekoppelt wird.

Die primäre Zersetzung des Precursors erfolgt durch Abtrennung der organischen Liganden und lässt sich in allgemeiner Form mit Gl. (2-1) wiedergeben:



mit:  $\text{MR}_a$  metallorganischer Precursor (z.B.  $\text{SiH}_4$ ) mit a Liganden des Typ R  
 Y Reaktant (z.B.  $\text{O}_2$ )  
 $\text{MY}_b$  Zielprodukt (z.B.  $\text{SiO}_2$ )  
 R gasförmige Liganden

Das Zielprodukt ist in der Regel weniger flüchtig als der Precursor und liegt zunächst als metastabile Phase in flüssiger oder fester Form in sehr hoher Übersättigung vor.

Der Übersättigungsgrad  $S$  definiert sich über das Verhältnis des Partialdrucks der Komponente zum Gleichgewichtsdampfdruck (Gl. (2-2)):

$$S = \frac{p_0}{p_\infty} \quad (2-2)$$

mit:  $p_0$             Partialdruck  
       $p_\infty$            Gleichgewichtsdampfdruck

Über einen längeren Zeitraum hinweg lässt sich eine metastabile Phase mit einer Übersättigung  $S > S_{\text{krit}} = 2 - 6$  nicht erhalten, so dass in der Regel ein spontaner Phasenübergang stattfindet. Die gebildeten Molekülcluster müssen den aus der Kelvin-Gleichung bestimmbaren Kelvindurchmesser  $d_k$  erreichen, um thermodynamisch stabil zu sein und anwachsen zu können:

$$RT \ln S = V \frac{4\sigma}{d_k} \quad (2-3)$$

mit:  $R$             Allgemeine Gaskonstante  
       $T$             Temperatur  
       $V$             Molares Volumen  
       $\sigma$            Oberflächenspannung

Aus der reziproken Abhängigkeit des Kelvindurchmessers  $d_k$  von  $S$  wird deutlich, dass eine zunehmende Übersättigung leichter zu einer Partikelbildung führt. Je höher die Übersättigung, desto kleiner ist der erforderliche Kelvindurchmesser und desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass es zur Bildung von stabilen Clustern kommt. Mit den bei CVS-Prozessen üblichen Precursordampfdrücken liegt die Größe dieser Cluster im Bereich atomarer Dimensionen. Das weitere Anwachsen dieser Cluster durch Oberflächenwachstum, Kollision oder Koaleszenz führt zur Entstehung von Primärpartikeln, die ihrerseits durch die bekannten Mechanismen zu größeren Agglomeraten führen. In Abb. 2-4 sind diese Schritte am Beispiel eines metallorganischen Precursors dargestellt:

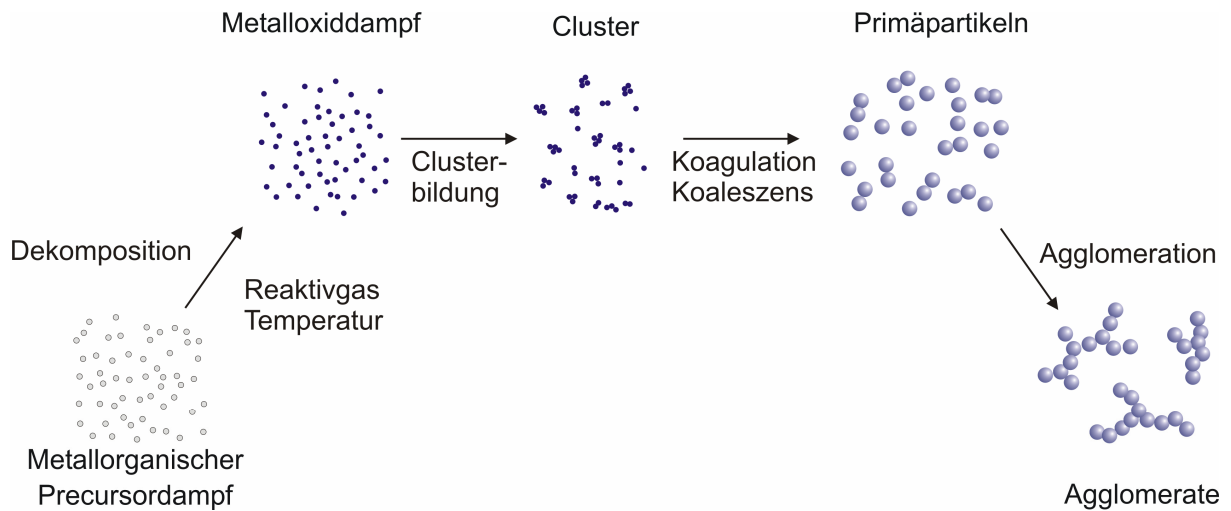


Abb. 2-4: Schematische Darstellung der Partikelbildungs- und Wachstumsmechanismen in einem MOCVS-Prozess zur Herstellung von Metalloxydpartikeln.

Darüber hinaus kann ein CVS-Prozess zur Herstellung von Komposit-, dotierten oder beschichteten Partikeln eingesetzt werden, indem man eine zweite Substanz in den Reaktor zumischt und Zugabeort, Zugabeart und Temperaturprofil im Reaktor variiert (Abb. 2-5).

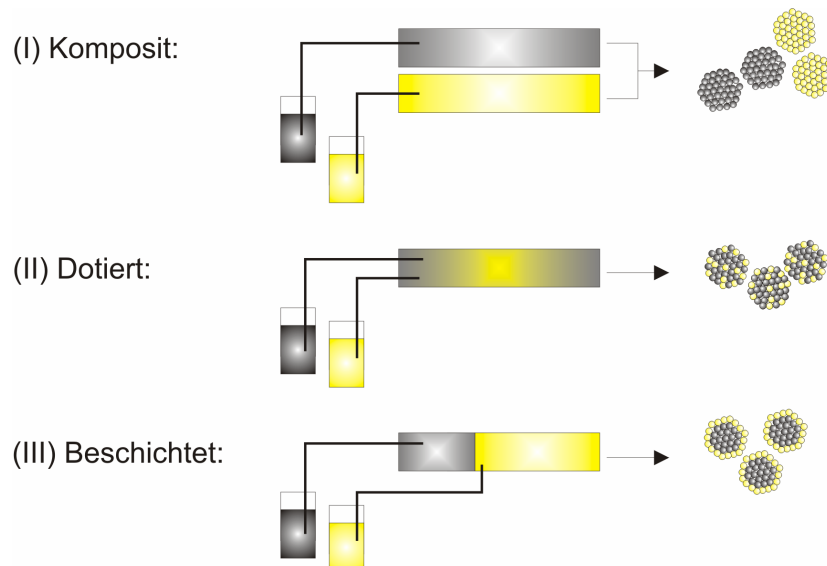


Abb. 2-5: Ausführungsarten des CVS-Prozesses zur Herstellung von Komposit-, dotierten und beschichteten Partikeln (nach Powell, 1995).



Während Komposite (I) durch eine getrennte Umsetzung und Partikelbildung entstehen, können dotierte Partikel (II) durch eine gleichzeitige Umsetzung generiert werden. Eine Partikelbeschichtung (III) wird durch eine zeitlich verzögerte Umsetzung zweier Precursoren mit unterschiedlicher Temperaturstabilität oder durch ein Temperaturprofil im Reaktor erreicht.

### **2.3 Precursoren zur Herstellung von Pd/SiO<sub>2</sub> in einem kontinuierlichen MOCVS-/MOCVD-Verfahren**

Der Ausdruck Precursor stammt vom lateinischen *praecurrere* und bedeutet soviel wie Vorläufer. Er bezeichnet eine Ausgangssubstanz aus der durch eine thermische oder chemische Umwandlung eine andere chemische Spezies entsteht. Precursoren unterscheiden sich in der Art der Bindung des zentralen Metallatoms zu den Liganden, sowie der Art der Liganden und werden eingeteilt in:

- flüchtige anorganische Precursoren,
- organometallische (OM) Precursoren,
- metallorganische (MO) Precursoren

Während anorganische Precursoren keinen Kohlenstoff enthalten, besitzen organometallische Precursoren organische Liganden mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Metallorganische Precursoren enthalten ebenfalls organische Liganden, aber keine Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Unabhängig von dieser Klassifizierung sind die grundsätzlichen Anforderungen an einen Precursor in einem Gasphasenprozess die gleichen (*Maury, 1996*):

- Hohe Flüchtigkeit, d.h. ausreichend hoher Dampfdruck bei angemessener Temperatur (>100 Pa bei 100°C)
- Thermische Stabilität bei Sublimation/Verdampfung und Transportprozessen
- Leichte Abspaltung der Liganden in unzersetztem und gasförmigem Zustand, um Kohlenstoffeinlagerungen in die Beschichtung zu vermeiden
- Hohe Reinheit

- Günstige und einfache chemische Syntheseroute mit guter Ausbeute
- Gute Lagerfähigkeit: Feuchtigkeitsresistent über einen längeren Aufbewahrungszeitraum
- Geringe Toxizität, nicht pyrophor, nicht korrosiv

### 2.3.1 Siliziumprecursoren

Zur 14. Gruppe des Periodensystems gehören die Elemente Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Blei und das erstmals 1999 hergestellte Element Ununquadium. Man bezeichnet diese Gruppe auch als Kohlenstoff-Gruppe oder veraltet als 4. Hauptgruppe (Tetrel). Allerdings kann kein anderes chemisches Element dieser Gruppe mit einer derart hohen Anzahl an Precursoren aufwarten wie Silizium. Die gesamte Photovoltaik- und Mikroelektronikbranche basiert auf dem Element Silizium, was bereits früh zu einem enorm hohen Bedarf an geeigneten Precursoren führte. Es gibt heute weit über 600 kommerziell erhältliche Siliziumverbindungen, die den Einsatz eines geeigneten Precursors für nahezu jede Anwendung erlauben. Die Siliziumverbindungen reichen vom einfachen Monosilan ( $\text{SiH}_4$ ) über die Alkylsilane ( $\text{SiR}_4$ ), Alkoxysilane ( $\text{Si}[\text{OR}]_4$ ), Phenylsilane ( $\text{Si}[\text{Ph}]_4$ ) bis hin zu den ringförmigen Zyklosilanen. Diese können wiederum mit kurz- oder langkettigen, verzweigten oder unverzweigten oder auch halogenierten Alkylen versehen sein. Ebenso existieren viele Mischverbindungen mit Stickstoff, Germanium oder Bor. Tabelle 2-2 gibt einen Überblick über häufig verwendete Siliziumprecursoren und ihre Eigenschaften.

Tabelle 2-2: Übersicht über häufig verwendete Siliziumprecursoren und ihre Charakteristika.

Precursor	Summenformel	Aggregatzustand	$T_{\text{sublimation}}$ °C	Dampfdruck mbar	Bemerkung
Monosilan	$\text{H}_4\text{Si}$	gasförmig	-112	678 (-118°C)	Explosiv
Trichlorsilan	$\text{HCl}_3\text{Si}$	gasförmig	32	791 (25°C)	Katalysatorgift
TMOS	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Si}$	flüssig	121	16 (25°C)	Verursacht Blindheit
TEOS	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	flüssig	169	2.5 (25°C)	Immanenter Sauerstoff
Tetraphenylsilan	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Si}$	fest	228	0.01 (25°C)	Hoher C-Anteil

In dieser Arbeit dient der Precursor auf Siliziumbasis zur kontinuierlichen Generierung von reinen, nanoskaligen SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikeln durch CVS. Da die SiO<sub>2</sub>-Partikeln ohne Abscheidung anschließend in einem Gasphasenprozess mit einem metallorganischen Palladiumprecursor funktionalisiert werden sollen, sind die Anforderungen an den Siliziumprecursor eng an den nachfolgenden Prozessschritt geknüpft. Beispielsweise können unerwünschte Zersetzungsprodukte des Siliziumprecursors, die als Bestandteile des Aerosolstroms weitertransportiert werden und nicht vollständig entfernt werden können, zu einer Beeinträchtigung des Beschichtungsprozesses im Downstreambereich führen. Die Wahl eines optimalen Siliziumprecursors ist daher von hoher Wichtigkeit, um den weiteren Prozessverlauf nicht negativ zu beeinträchtigen.

Neben den oben erwähnten grundsätzlichen Anforderungen, wie hohe Flüchtigkeit und thermische Stabilität, wurde ein Siliziumprecursor mit möglichst kurzkettigen Liganden auf Kohlenwasserstoffbasis ausgewählt. Damit wird sichergestellt, dass nur prozessunschädliche oder leicht entfernbare Verbindungen in möglichst niedriger Konzentration in den Prozess gelangen. Ein weiteres Kriterium war der flüssige Phasenzustand in dem der Siliziumprecursor bei Raumtemperatur vorliegen soll, da er sich dann einfach, zeitlich stabil und in variabler Menge durch ein Bubbling-System in die Gasphase transferieren lässt. Tetraethyl(ortho)silikat weist den höchsten Grad an Übereinstimmung mit den gestellten Anforderungen auf.

### **2.3.2 Tetraethyl(ortho)silikat (TEOS)**

Tetraethyl(ortho)silikat [Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] ist ein organischer Ester mit einem Molekulargewicht von 208.33 g mol<sup>-1</sup>. TEOS gehört zu der Klasse der Alkoxysilane, die sich durch eine Bindung der Alkyl-Liganden (-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) über ein Sauerstoffatom an das Silizium auszeichnen (Abb. 2-6). Somit enthalten die Zersetzungsprodukte keine weiteren Elemente außer C, H und O. Der Vorteil dieser Precursorenklasse liegt in den im Molekül gebundenen Sauerstoffatomen. Dieser immanente Sauerstoff stellt bei der Zersetzung von TEOS die Bildung von SiO<sub>2</sub> sicher und erfordert im Prinzip keine weitere Zugabe von O<sub>2</sub>.

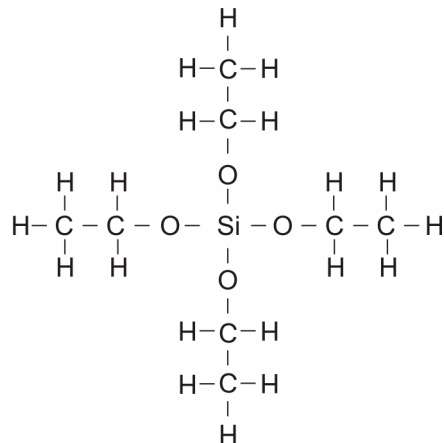


Abb. 2-6: Strukturformel von TEOS.

TEOS liegt bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vor und lässt sich durch Verdampfung in einem temperaturgesteuerten Bubbling-System in variabler Konzentration in einen Gasstrom überführen. Die Verbindung besitzt einen ausreichend hohen Dampfdruck, der schon bei niedrigen Temperaturen von 50 bis 60°C eine hohe Konzentration an Precursormolekülen in der Gasphase ermöglicht.

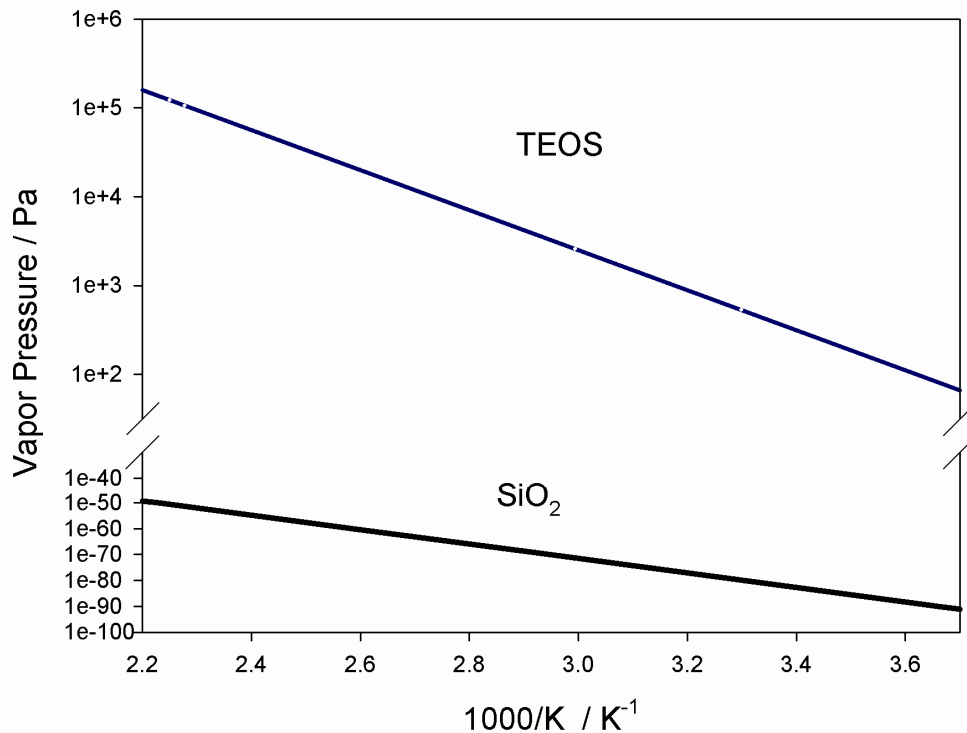


Abb. 2-7: Dampfdruckkurve von TEOS (nach Okuyama et al., 1986) und SiO<sub>2</sub> (nach Jubo Photoelectric Technology).

Der Dampfdruck von TEOS kann in der Clausius-Clapeyron-Form durch Gl. (2-4) beschrieben werden und ist in Abb. 2-7 dargestellt (*Okuyama et al., 1986; Jang, 1999*):

$$\ln P = -\frac{5555}{T} + 19.3 \quad (2-4)$$

mit: P            Dampfdruck

      T            Temperatur

TEOS ist in feuchter Umgebungsluft relativ stabil und zersetzt sich nur sehr langsam. Es beinhaltet keine Halogene im Molekül, die als Katalysatoren giftig wirken können. Es ist darüber hinaus nicht korrosiv und somit schonend für Anlagenkomponenten. Es verhält sich im normalen Laborgebrauch ungefährlich ( $LD_{50} = 6270 \text{ mg kg}^{-1}$ ), eine Produkteigenschaft die auch im Produktionsmaßstab nicht zu vernachlässigen ist. TEOS besitzt bei Raumtemperatur eine gute Lagerfähigkeit. Die Zersetzungstemperatur  $T_{\text{dec}}$  wird in der Literatur mit  $616^\circ\text{C}$  angegeben. Da  $T_{\text{dec}}$  deutlich über der Sublimationstemperatur von  $169^\circ\text{C}$  liegt, geht TEOS unzersetzt in den gasförmigen Zustand über.

In der Literatur finden sich zahlreiche Angaben zur Verwendung von TEOS als Ausgangsprecursor für die Bildung von  $\text{SiO}_2$ , sowohl in Sol-Gel- als auch in Gasphasenprozessen:

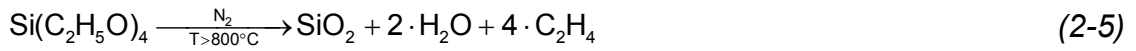
Sol-Gel-Verfahren:            *Stöber et al. (1968); Brinker et al. (1990)*

Heißwandreaktoren:        *Okuyama et al. (1986); Seto et al. (1997)*  
                                      *Smolik and Moravec (1995); Jang and Yoon (1997)*

$\text{CO}_2/\text{ArF}$  Excimer-Laser:   *Smolik et al. (1996); Moravec et al. (1997)*

Flammenprozesse:            *Jang (1999)*

Die Bildung von  $\text{SiO}_2$  aus TEOS unter  $\text{O}_2$ -Ausschluss findet bei Temperaturen um  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ , wie in Gl. (2-5) dargestellt, statt. Ein isoliertes TEOS-Molekül spaltet sich bei diesen Temperaturen in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Ethen:



Unter Abspaltung von Ethanol kann ein TEOS-Molekül durch Chemisorption an bereits existenten Silanolgruppen ( $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}$ ) eine chemische Bindung eingehen. Ebenso können zwei benachbarte TEOS-Liganden, vorausgesetzt ein Ligand ist bereits zu einer Hydroxylgruppe umgesetzt, nach dem gleichen Mechanismus eine Quervernetzung eingehen (Kondensationsreaktion). Das Ethanol wiederum wird sich bei den vorherrschenden Temperaturen ( $700\text{ K} < T < 1500\text{ K}$ ) und Drücken ( $< 10\text{ atm}$ ) zu Ethen und  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzen (Park et al., 2002), wodurch weitere Silanol-Oberflächengruppen gebildet werden können. Eine Chemisorption von TEOS über unzersetzte Alkylgruppen kann ausgeschlossen werden und führt zu einer Hemmung des Oberflächenwachstums an Partikeln oder Filmen (Tedder et al., 1991).

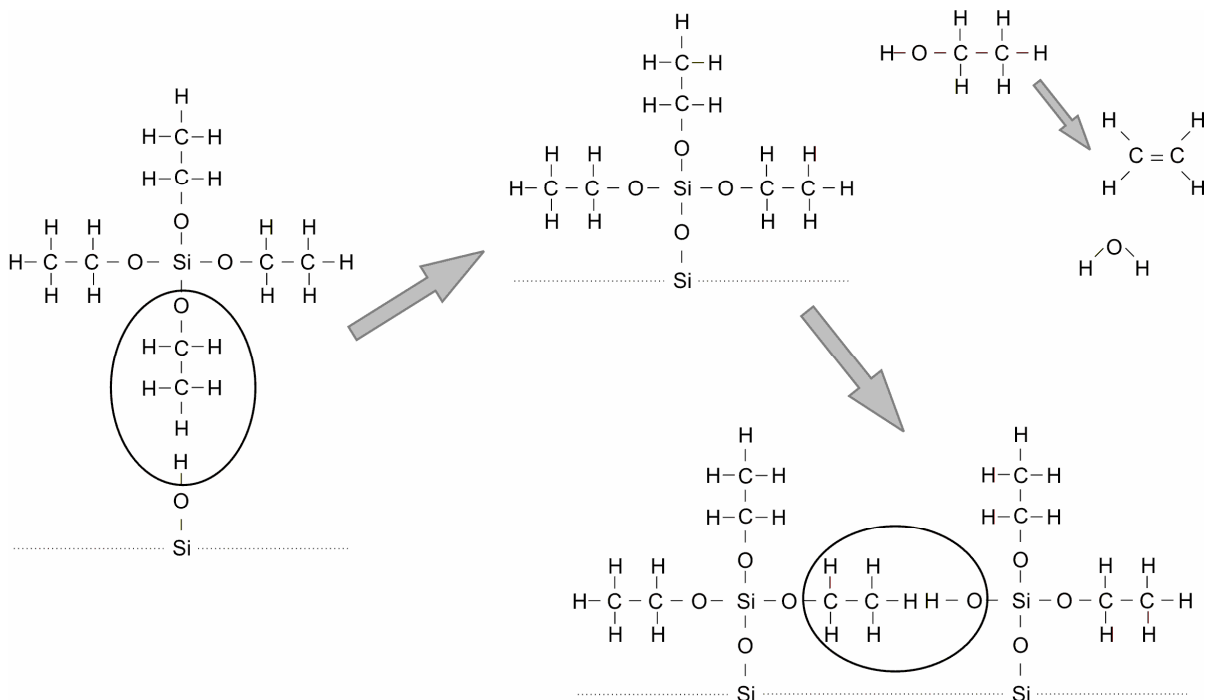
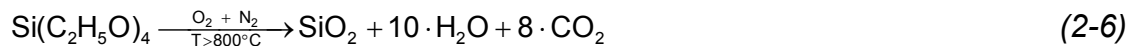


Abb. 2-8: Zersetzung von TEOS und anschließend mögliches Wachstum.

Um diesen hemmenden Effekt zu unterbinden, kann die Bildung von  $\text{SiO}_2$  aus TEOS mit zusätzlicher  $\text{O}_2$ -Zugabe durchgeführt werden. Das Vorhandensein von Sauerstoff führt zu einer alternativen Zersetzungsreaktion der Liganden, bei der eine Totaloxidation der organischen Liganden zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  stattfindet. Unter diesen Bedingungen ändert sich die Reaktionsgleichung zu Gl. (2-6):



Ein Vorteil der Zersetzung des TEOS mit Sauerstoffzugabe ist die reduzierte Kohlenstoffeinlagerung in die  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, da bei Temperaturen ab  $400^\circ\text{C}$  elementarer Kohlenstoff mit Sauerstoff zu  $\text{CO}_2$  abreagiert. Ein weiterer Vorteil der Zersetzung mit Sauerstoff ist die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$ , welches eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung von Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche hat (vgl. Kap. 2.4).

### 2.3.3 Palladiumprecursoren

Nickel und Platin gehören wie Palladium zur 10. Nebengruppe, die auch Eisen-Platin-Gruppe genannt wird (Eisen, Kobalt, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium, Hassium, Meitnerium, Darmstadtium). Obwohl einige wenige metallorganische Verbindungen der Eisen-Platin-Gruppe schon lange bekannt waren, begannen konsequente Untersuchungen von Palladiumverbindungen erst durch die Arbeitsgruppe um *Girolami (Gozum et al., 1988)*. Sie untersuchten  $\text{Pd}(\text{allyl})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{allyl})_2$  und  $\text{Cp}(\text{allyl})\text{Pd}$  aus der Klasse der (allyl)Palladate. Die Precursoren wurden in einem Gefäß bei einem Druck von  $10^{-4}$  torr auf  $250^\circ\text{C}$  erhitzt, abgeschieden und anschließend hinsichtlich dem Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil in der Palladiumbeschichtung charakterisiert. Der C- und O-Gehalt lag für  $\text{Pd}(\text{allyl})_2$  und  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{allyl})_2$  unter 1%, bei  $\text{Cp}(\text{allyl})\text{Pd}$  lag der C-Anteil bei ca. 5%. Während *Thomas and Park (1991)* in späteren Untersuchungen den hohen C-Gehalt von 5% bei der Verwendung von  $\text{Cp}(\text{allyl})\text{Pd}$  in einem Photo-CVD-Prozess bestätigten, führte ein Plasma-CVD-Prozess mit  $\text{Cp}(\text{allyl})\text{Pd}$  zu hochreinen Beschichtungen (*Feurer and Suhr, 1988*). Bei der Verwendung eines MOCVD-Prozesses und einer  $\text{H}_2$ -induzierten Zersetzung bei Temperaturen von nur  $30 - 60^\circ\text{C}$  wurde ebenfalls ein niedriger C-Gehalt von  $< 1\%$  erreicht (*Hierso, 1996*).

Weitere Gruppen veröffentlichten anschließend Ergebnisse zu den verschiedensten Klassen von Palladiumprecursoren.  $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (Igumenov, 1995) ist nur in reinem Ethen stabil zu sublimieren, führt dann aber zu hochreinen Abscheidungen.  $\text{Pd}(\text{allyl})(\text{hfac})$  (Hierso et al., 1996) oder  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  (Hierso et al., 2000) als Vertreter der  $\beta$ -Diketonate, führten zu reinen Abscheidungen von Palladium. Überdies konnte Hierso die Zersetzungskinetiken der untersuchten Precursoren unter Vakuumbedingungen bestimmen. Die erste Synthese eines flüssigen Palladiumprecursors gelangen Zhang and Puddephatt (1997), indem sie bei  $\text{Pd}(\text{allyl})(\beta\text{-diketonat})$  einen  $\text{C}_3\text{F}_7$ - und einen t-Butyl-Liganden als Substituenten einführten.

Tabelle 2-3 enthält eine Gegenüberstellung bekannter Palladiumprecursoren bezüglich der verwendeten CVD-Verfahren, Sublimationstemperaturen und Prozessdrücke. Eine umfassendere Übersicht über Precursoren der 10. Nebengruppe, incl. Synthesereferenzen und Beschichtungsqualität, findet sich bei Hierso et al. (1998). Nahezu allen CVD-Prozessen mit diesen Precursoren ist gemein, dass sowohl die Sublimation als auch die Abscheidung unter Vakuumbedingungen durchgeführt wurde.

Tabelle 2-3: Übersicht über Palladiumprecursoren und verwendete Prozessbedingungen.

Precursor	Prozesstemperatur	Prozessdruck	CVD-Verfahren	Literatur
$\text{Pd}(\text{allyl})_2$	250°C	$10^{-4}$ torr	thermisch	Gozum et al. 1988
$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{allyl})_2$	250°C	$10^{-4}$ torr	thermisch	Gozum et al. 1988
$\text{Cp}(\text{allyl})\text{Pd}$	250°C	$10^{-4}$ torr	thermisch	Gozum et al. 1988
$\text{Cp}(\text{allyl})\text{Pd}$	-	-	Plasma	Feurer/Suhr, 1988
$\text{Cp}(\text{allyl})\text{Pd}$	30 - 60°C	60 torr	metallorganisch	Hierso et al., 1996
$\text{Pd}(\text{allyl})(\text{hfac})$	40°C	50 torr	metallorganisch	Hierso et al., 1998
$\text{Pd}(\text{hfac})_2$	55 - 75°C	45-60 torr	metallorganisch	Hierso et al., 2000
$\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$	-	-	metallorganisch	Igumenov, 1995



Zusammen mit Pd(allyl)(hfac) wurde Cp(allyl)Pd in zahlreichen Untersuchungen als geeigneter Precursor angesehen, um bei Vakuumbedingungen und niedrigen Temperaturen hochreine Palladiumbeschichtungen zu erzeugen (*Hierso et al., 1996*). Ein Vorteil des Cp(allyl)Pd gegenüber dem Pd(allyl)(hfac) ist jedoch der etwa 10-fach höhere Dampfdruck und die Vermeidung von fluorierten Liganden.

### 2.3.4 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -allyl)Palladium (Cp(allyl)Pd)

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -allyl)Palladium (Cp(allyl)Pd,  $M = 212.17 \text{ g mol}^{-1}$ ) lässt sich in einer zweistufigen Präparation synthetisieren. Hierzu wird zunächst Kaliumtetrachloropalladat(II) ( $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ ) mit Allylchlorid zu Bis(allyl)dichloro-dipalladium [ $\text{Pd}((\eta^3\text{-allyl})\text{Cl})_2$ ] (*Tatsuno et al., 1979*) und anschließend mit NaCp (*Shaw, 1960*) oder LiCp (*McClellan et al., 1961*) zu Cp(allyl)Pd umgesetzt (Abb. 2-9).

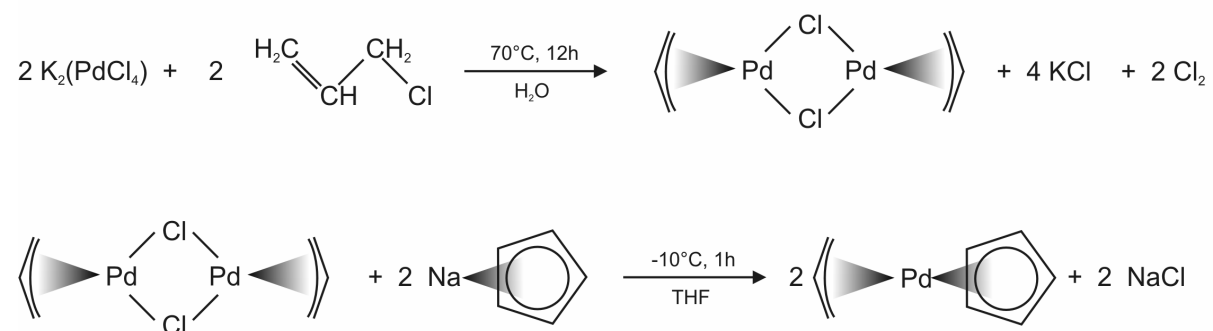


Abb. 2-9: Synthese von Cp(allyl)Pd nach Tatsuno und Shaw.

Nach einem Trocknungsschritt, bei dem das Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) abgezogen wird, bleiben orangefarbene bis dunkelrote, nadelförmige Kristalle zurück, die bei Raumtemperatur im festen Phasenzustand vorliegen. Das in der Bezeichnung verwendete  $\eta^5$  (gelesen als: *pentahapto*) bedeutet die Beteiligung von 5 Kohlenstoffatomen bei der Bindung des Cp-Liganden an das Palladium. Dementsprechend steht  $\eta^3$  (gelesen als: *trihapto*) für die Beteiligung von 3 Kohlenstoffatomen bei der Bindung des Allyl-Liganden zum Palladium. Das

Palladium liegt hierbei in der Oxidationsstufe Null vor und weist somit koordinativen Bindungscharakter zu den Liganden auf.

Die Lagerung des Precursors soll unter Inertgas (Stickstoff, Helium oder Argon) bei tiefen Temperaturen (ca.  $-25^{\circ}\text{C}$ ) erfolgen, um einer Zersetzung vorzubeugen. Der Schmelzpunkt von Cp(allyl)Pd wird mit  $63 - 65^{\circ}\text{C}$  angegeben. Der Dampfdruck  $P$  wird im Bereich von  $30 - 45^{\circ}\text{C}$  und einem Absolutdruck von  $6.67 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  mit Gl. (2-7) beschrieben (*Hierso et al., 1998*):

$$\ln P = -\frac{9695}{T} + 34.1 \quad (2-7)$$

Bedingt durch die Molekülstruktur bieten sich bei der Verwendung des Cp(allyl)Pd-Moleküls verschiedene Möglichkeiten an, um eine Zersetzung zu induzieren:

- Thermisch induziert
- $\text{H}_2$  - induziert
- $\text{O}_2$  - induziert
- Photonen induziert

Die *thermisch induzierte* Zersetzung ohne Substratkontakt ist durch einen radikalischen Zerfall des Cp(allyl)Pd gekennzeichnet, bei dem Cyclopentadien, Propen und Hexadien entstehen. *Mu et al. (2003)* untersuchte die Adsorption des Precursors auf einem  $\text{SiO}_2$ -Träger. Die Experimente deuten auf eine Dissoziation des Precursors unter direkter Abspaltung des Cp-Liganden hin. Als Zersetzungsprodukte wurden nach der Adsorption Propen,  $\text{CO}_x$ , Methan und Spuren von Propen detektiert, jedoch keine  $\text{C}_5$ -Fragmente.

Die  *$\text{H}_2$ -induzierte* Zersetzung kann sowohl einstufig als auch zweistufig ausgeführt werden. Beim *einstufigen* Zerfall wird  $\text{H}_2$  noch vor der Adsorption mit Cp(allyl)Pd in der Gasphase vermischt. Dabei dissoziieren die  $\text{C}_5$ -Produkte Cyclopenten und Cyclopentan gleichzeitig mit den  $\text{C}_3$ -Produkten Propan und Propen (*Hierso et al., 1996*). Der *zweistufig* ausgeführte Prozess zeichnet sich durch eine  $\text{H}_2$ -Zugabe nach der Adsorption des Cp(allyl)Pd aus (Abb. 2-10). Aus dem Vergleich der

Intensitätsverhältnisse und der Massenfragmente während der Abscheidung bei Vakuumbedingungen (100 mbar) erkennt man, dass neben sehr geringen Mengen an Propen fast ausschließlich Cyclopentadien ( $m/e = 66$ ) auftritt. Erst während der Hydrierphase ist die fast ausschließliche Abspaltung von Propan ( $m/e = 29, 41$  und  $42$ ) zu beobachten (Schlüter, 2004).

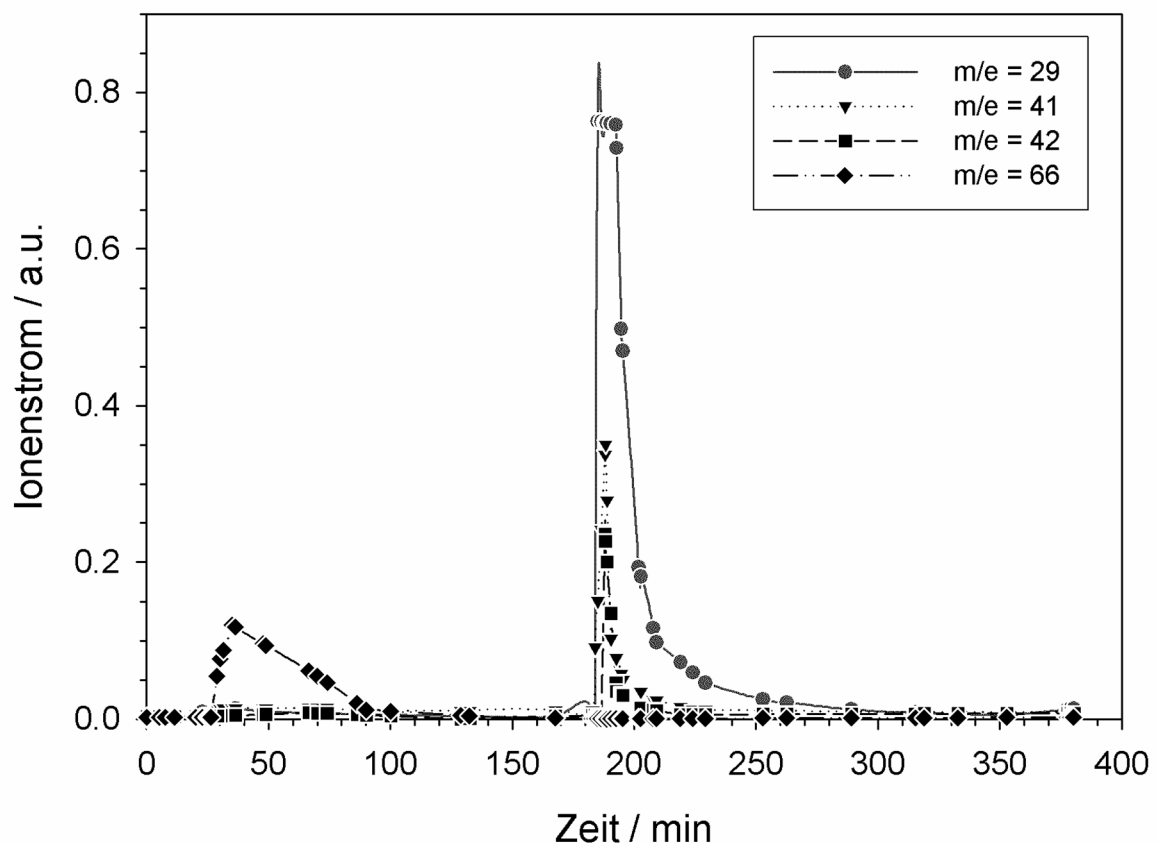


Abb. 2-10: Entstehende Zersetzungsprodukte bei der zweistufigen Adsorption und Hydrierung von  $Cp(allyl)Pd$  bei einem Druck von 100 mbar (Schlüter, 2004).

Bestätigt wurde der Zersetzungsablauf von  $Cp(allyl)Pd$  auf NaY-Zeolithen von Dossi et al. (1994). Detaillierte Ergebnisse zur Zersetzungskinetik von  $Cp(allyl)Pd$  auf  $SiO_2$  bei atmosphärischen Bedingungen, die im Zuge dieser Dissertation bei Prof. Muhler am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr Universität Bochum stattgefunden haben, finden sich in Kap. 6.2.

Bei der durch *Photonen induzierten* Zersetzung von Cp(allyl)Pd treten die Fragmente mit gleichen Intensitäten auf, woraus man auf eine gleiche Bindungsstärke des Cp- und Allyl-Liganden zum Palladium schließen kann (*Stauf et al., 1989*).

Als Resultat von TPO-Messungen (temperature programmed oxidation) mit Luft zur O<sub>2</sub>-induzierten, zweistufigen Zersetzung, tritt nach der Adsorption von Cp(allyl)Pd auf Siliziumdioxid nur CO<sub>2</sub> als Produkt auf. Rückschlüsse auf auftretende Zerfallsmechanismen lassen sich hieraus nicht ableiten.

## 2.4 Einfluss funktioneller Substratoberflächengruppen auf die Deposition von Cp(allyl)Pd

Die Dekomposition von Precursoren findet über die Adsorption der organischen Liganden (z.B. Allyl-, Cyclopentadienyl-,  $\beta$ -Diketonat-, Methylgruppen u.v.m) an den funktionellen Oberflächengruppen der Substratoberflächen statt. Die funktionellen Gruppen (Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl, Sulfat-, Nitratgruppen u.v.m) reagieren dabei mit den Precursor-Liganden, schwächen die Bindung zum Zentralatom und führen zur Dekomposition und der dauerhaften Bindung an das Trägerpartikel. Diesen Sachverhalten stellten auch *Jaenicke und Loh* (1999) fest: Sie bereinigten Aluminiumoxidträger durch Ausheizen auf 1000°C nahezu völlig von den funktionellen Gruppen und konnten nur eine geringe Abscheidung von Mo(CO)<sub>6</sub> feststellen. *Serp et al.* (2001) beobachteten keine oder nur eine sehr geringe Abscheidung von PtMe<sub>3</sub>(MeCp) aus der Gasphase auf Kohlenstoff-Nanosphären. Erst eine Aktivierung durch HNO<sub>3</sub> führte zur Abscheidung des Platin-Precursors.

Im Falle von SiO<sub>2</sub> ist die Oberfläche in der Regel durch eine Mischung aus Siloxangruppen ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), Silangruppen ( $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ) und Silanolgruppen ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ ) beschreibbar. Voll hydroxyliertes SiO<sub>2</sub> besitzt zwischen 4.0 - 6.5 OH nm<sup>-2</sup>, die als Ankerpunkte für die Adsorption dienen können (*Armistead et al., 1969; Taylor et al., 1965; Fripiat and Uytterhoeven, 1965; Vansant et al., 1995; Gunter et al., 1997*). Durch eine Temperaturbehandlung kann diese Konzentration verringert werden, was mit der Ausbildung von Siloxangruppen ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) einhergeht (Abb. 2-11). Bei einer Temperatur von 1100 K verbleiben noch

1 OH nm<sup>-2</sup>, die bei weiterer Temperaturerhöhung (>1100 K) in isoliert vorliegende Silanolgruppen übergehen und nur noch durch Zugabe von H<sub>2</sub> entfernt werden können (Sneh and George, 1995).

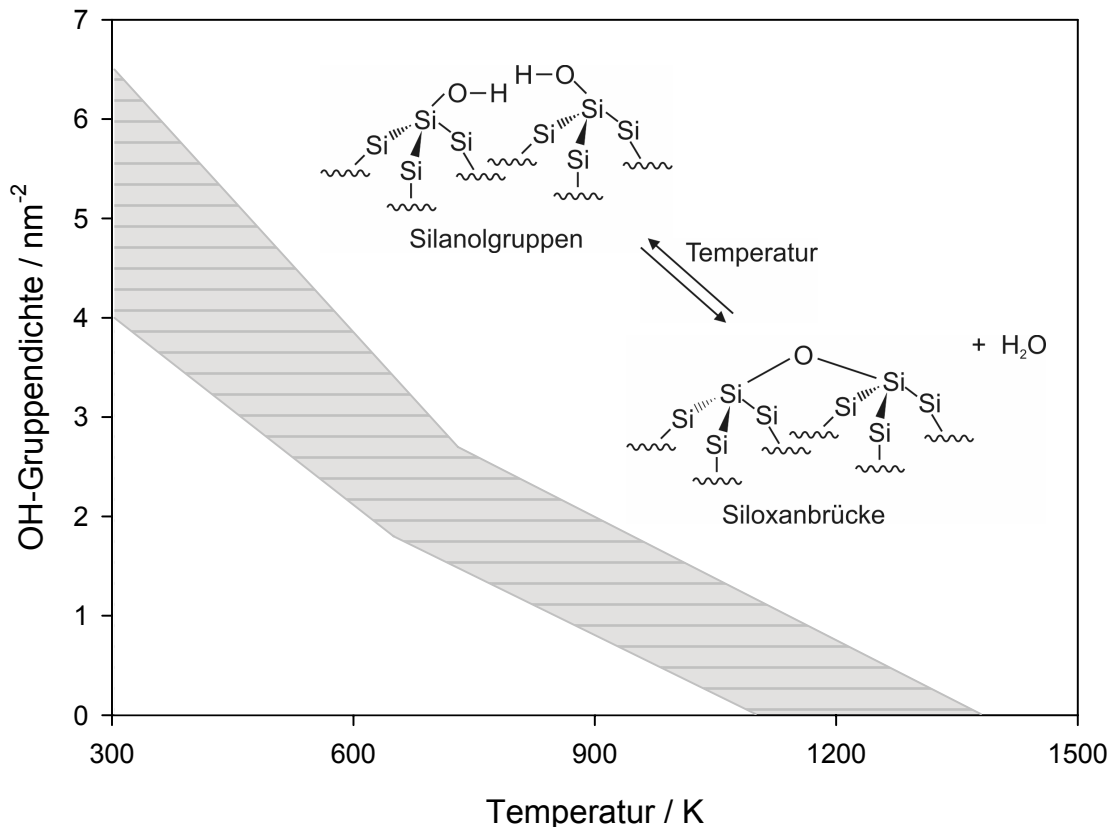


Abb. 2-11: Hydroxylgruppendichte auf SiO<sub>2</sub> als Funktion der Temperatur.

Die Hydroxylgruppen liegen erwartungsgemäß nicht gleichverteilt auf der Oberfläche vor, sondern lagern sich in Clustern zusammen (Haukka et al., 1994). Grund hierfür sind Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen den einzelnen Gruppen ausbilden. Tabelle 2-4 stellt die Hydroxylgruppenkonzentration und T<sub>C,50</sub>-Werte (Temperatur, bei der noch 50% der funktionellen Gruppen vorliegen) für unbehandelte SiO<sub>2</sub>-, MgO-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Oberflächen dar (Serp et al., 2002):

Tabelle 2-4: Hydroxylgruppenkonzentration als Funktion des Trägermaterials.

Support	OH-Konzentration / nm <sup>-2</sup>	T <sub>C,50</sub> / K
SiO <sub>2</sub>	4 – 6.5	600
MgO	10	800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 – 15	650
TiO <sub>2</sub>	10	400

Im Falle von reduzierten Drücken (~100 mbar als typische MOCVD-Bedingung) geht man von einem zweistufigen Zerfallsmechanismus des Cp(allyl)Pd auf SiO<sub>2</sub> aus (*Mu et al., 2003*), der in späteren Untersuchungen indirekt durch Massenspektrometrie bestätigt wurde (*Schlüter, 2004*). Während der Adsorptionsphase scheint zunächst das gesamte Cp(allyl)Pd-Molekül an einer Hydroxylgruppe auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche zu adsorbieren. Durch Wechselwirkung des Wasserstoffs der Silanolgruppe mit dem Cp-Liganden tritt eine Delokalisierung ein, die die Haptizität des Cp-Liganden verringert (*Xue et al., 1992*). Dadurch wird das Palladium als Zentralatom, welches durch die Liganden abgeschirmt wird, teilweise freigestellt und kann zunächst eine Bindung mit dem Sauerstoff der Silanolgruppe eingehen. Der Cp-Ligand bindet den Wasserstoff und spaltet sich als Cyclopentadien ab. Alternativ kann sich der Cp-Ligand durch autokatalytische Zersetzung an bereits an der Oberfläche abgeschiedenen Palladiumclustern oder -atome binden, die Haptizität verringern und abgespalten werden. Nach *Xue et al. (1989)* scheint die Zersetzung des Moleküls der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt zu sein, da die Bildung von frischen Edelmetallclustern zu einer Beschleunigung der Zersetzung von Precursoren mit Cp-Liganden führt. In der Hydrier-/Reduktionsphase wird der verbleibende Allyl-Ligand hydriert und als Propan abgespalten, während der verbleibende Sauerstoff vermutlich eine ( $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ ) Bindung eingeht und das Palladium im elementaren Zustand auf dem Träger verbleibt (*Wu et al., 2005*). Im Folgenden zersetzt sich das Cp(allyl)Pd autokatalytisch an bestehenden Palladiumatomen oder -inseln.

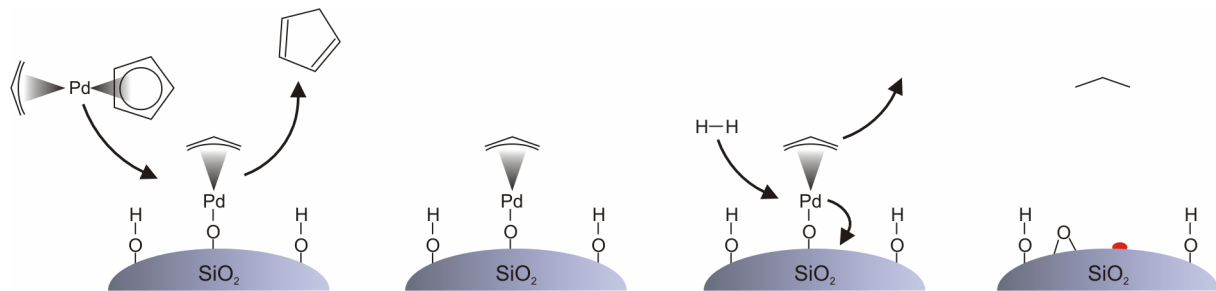


Abb. 2-12: Zersetzungsmechanismus von  $\text{Cp(allyl)Pd}$  auf  $\text{SiO}_2$  bei reduziertem Druck (100mbar).

Eine wesentliche Beeinflussung der Adsorptionskinetik durch eine starke Oberflächenkrümmung, wie sie im Falle von Partikeln auftreten kann (Chrepanov and Borisov, 1995; Zhang et al., 1999; Levdanskii, 2002), ist für  $\text{Cp(allyl)Pd}$  nicht zu erwarten. Solange Ankergruppen wie Silanol- oder Silangruppen vorhanden sind, über die sich das Molekül bei der Adsorption zersetzt, vermag der Precursorrest unter gleichbleibenden Bedingungen nicht wieder zu desorbieren. Allerdings führt gerade das Fehlen solcher Ankerpunkte unter UHV-Bedingungen zu einer geringeren oder gar keinen Abscheidung des Palladiums aus  $\text{Cp(allyl)Pd}$  (Wu et al., 2005). Diese Untersuchungen zeigen eine starke Abhängigkeit der Palladiumabscheidung von den oberflächenfunktionellen Gruppen. Auf hochreinen Silizium- oder Siliziumdioxidoberflächen desorbiert das  $\text{Cp(allyl)Pd}$  wieder ohne sich zu zersetzen. Erst das Vorhandensein von Silanol- ( $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}$ ) oder Silangruppen ( $\equiv \text{Si}-\text{H}$ ) und in noch stärkerem Maße von Oberflächen, auf denen sich Silan- und Silanolgruppen befinden, führten zu einer Adsorption mit Zersetzung des Precursors unter Ausbildung von elementarem Palladium (Oxidationsstufe  $\pm 0$ ). Die Bildung von über Sauerstoff an Silizium gebundenem Palladium im oxidierten Zustand (Oxidationsstufe +2) scheint nicht aufzutreten. Die Zersetzung ist somit wasserstoffinduziert, findet aber anscheinend bevorzugt an Oberflächen mit einer Mischung von Silanol- und Silangruppen statt. Es ist davon auszugehen, dass sowohl Silanolgruppen als auch Silangruppen als H-Donator fungieren.

Im Zuge der Funktionalisierung von oxidischen Trägern bei atmosphärischen Bedingungen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich untersucht wurden, konnte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Muhler (Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum) ein leicht variiertes

Zersetzungsmechanismus, zugunsten einer gleichzeitigen Abspaltung beider Liganden des Cp(allyl)Pd, gefunden werden. Diese Ergebnisse sind in Kap. 6.2 dargestellt.



### 3 Modellreaktion zur katalytischen Charakterisierung von SiO<sub>2</sub>-geträgerten Palladiumkatalysatoren

Als Modellreaktion zur Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften der SiO<sub>2</sub>-geträgerten Palladiumpartikeln wurde die Gasphasenhydrierung von Ethen zu Ethan nach Gl. (3-1) gewählt:



Die Ethenhydrierung ist eine intensiv untersuchte und gut bekannte Reaktion. Bereits 1920 vermutete man, dass die katalytische Hydrierung mit der Fähigkeit zur Adsorption und Dissoziation von Wasserstoff auf Metallen zusammenhängt (*Sabatier, 1920*). Langmuir, Rideal und Hinshelwood erforschten die Grundlagen für die Kinetik und Oberflächenreaktion (*Langmuir, 1922*). Nur wenige Jahre später wurden die Idee und der Begriff des „Ensembles“ geprägt, der die aktiven Zentren auf einer Oberfläche bezeichnet (*Taylor, 1925*). Heute geht man bei der Ethenhydrierung an Nickel, Platin und Palladium vom Horiuti-Polanyi-Modell aus (*Stacchiola et al., 2003*), einem sequenziellen Additionsmechanismus für Wasserstoff (*Horiuti and Polanyi, 1934*).

Nach dem Horiuti-Polanyi-Modell für die Hydrierung von Ethen an Palladium (Abb. 3-1) findet zunächst eine Physisorption der Reaktionspartner Wasserstoff und Ethen an der Katalysatoroberfläche mit anschließender Chemisorption statt (Schritt 1 und 2). Über ein Zwischenprodukt reagieren die beiden adsorbierten und aktivierten Spezies sequenziell (Schritt 3 und 4) zu vollständig hydriertem Ethan (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus).

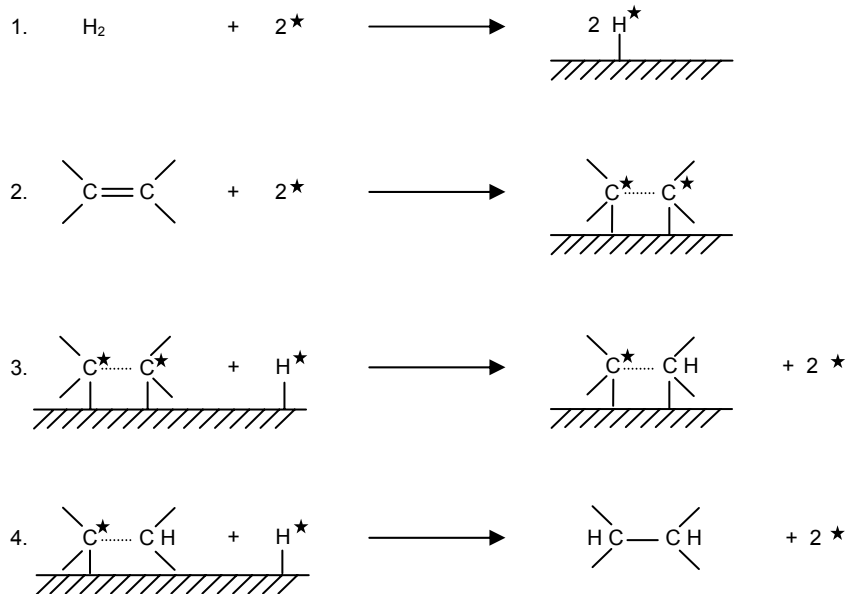


Abb. 3-1: Horiuti-Polanyi-Modell für die Ethenhydrierung.

Dabei können die Hydrierreaktionen in Abhängigkeit der eingesetzten Reaktanten und Katalysatoren eine partikelgrößenabhängige TOF aufweisen. Man unterscheidet vier unterschiedliche Typen, die in (Abb. 3-2) schematisch dargestellt sind:

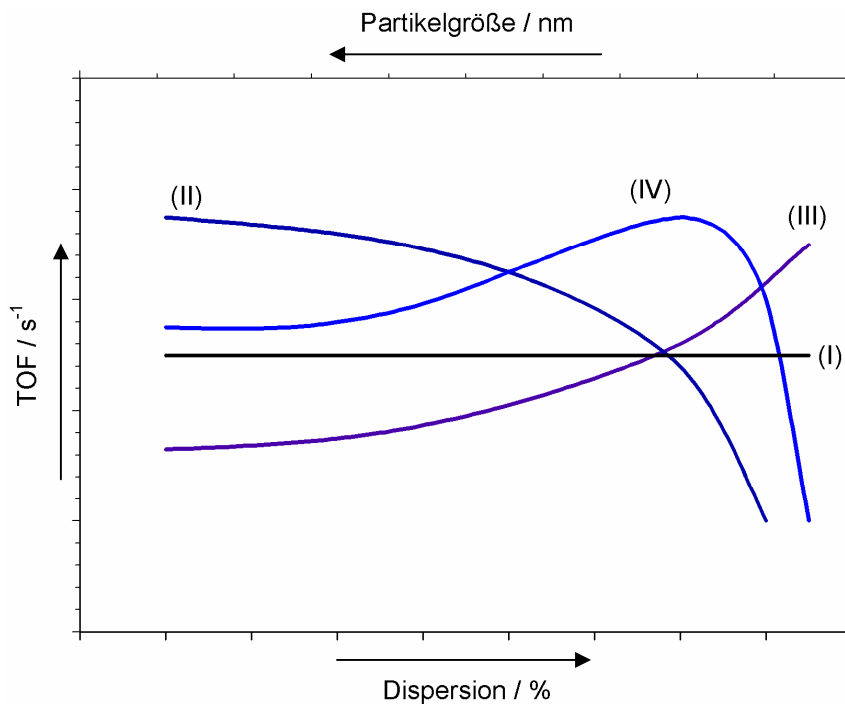


Abb. 3-2: Strukturinsensitiver (I), antipathetischer (II) und sympathetischer (III) Verlauf der TOF, sowie Verlauf mit Maximum (IV) als Funktion der Partikelgröße und Dispersion.

Ursache für dieses Phänomen können sowohl elektronische (z.B. Einfluss des Supportmaterials), als auch geometrische Effekte sein (z.B. Verhältnis von Molekül- zu Partikelgröße). Bei sehr kleinen katalytischen Partikeln verändert sich das Verhältnis von Partikeloberfläche zu Partikelvolumen so deutlich, dass es zu einer Veränderung der Elektronendichte und zu einem differenzierten katalytischen Verhalten kommen kann. Während Partikeln mit einer Größe von 5 nm nur etwa zu 10% Oberflächenatome aufweisen und sich ähnlich wie Bulkmaterial verhalten, besitzen Palladiumpartikeln mit einem Durchmesser von 2 nm bereits einen Anteil von 40% an Oberflächenatomen.

Andererseits kann aber auch das Trägermaterial selbst die geträgerten katalytischen Partikeln beeinflussen. XPS-Messungen und thermische Stabilität weisen bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tsud et al., 2000; Pinna et al., 2001; Sun et al., 2002) und MgO (Dossi et al., 1994; Claus et al., 2000) auf eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung hin. Dagegen ist bei SiO<sub>2</sub> (Fleisch et al., 1984; Pinna et al., 2001), TiO<sub>2</sub> (Baker et al., 1984) und Aktivkohle (Rodriguez-Reinoso, 1998; Pinna et al., 2001) von einem geringen Einfluss auszugehen.

Ein geometrischer Effekt kommt dann zum Tragen, wenn für den Ablauf der Reaktion eine bestimmte Ensemblegröße, also die Anordnung einer minimalen Anzahl an Atomen benötigt wird. Je größer eine aktive Struktur ist, desto größer ist auch die Wahrscheinlichkeit für eine höhere Anzahlkonzentration solcher Ensembles (Che und Bennet, 1989).

Die Gruppe um Shaikhutdinov geht davon aus, dass die Ethenhydrierung an Palladiumpartikeln (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit einer Größe von 1.1 bis 3 nm keine Struktursensitivität aufweist (Abb. 3-3), während für länger-kettige Alkene eine solche nachgewiesen wurde (Tessier, 1996; Borodzinski, 2000). Grund hierfür scheint die Adsorption als  $\pi$ -gebundenes Ethen zu sein, während bei den anderen Reaktionen di- $\sigma$ -gebundene Alkene auftreten (Doyle et al., 2005). Darüber hinaus ist bei einer mit Wasserstoff vorgesättigten Palladiumoberfläche die Bildung von di- $\sigma$ -gebundenem Ethen die favorisierte Form. Dieser Effekt überdeckt einen eventuell möglichen Struktureffekt (Shaikhutdinov et al., 2001). Allerdings betont Shaikhutdinov selbst,

dass seine Ergebnisse in deutlichem Kontrast zu den Ergebnissen der Ethenhydrierung an Pt/SiO<sub>2</sub> von *Masson et al.* (1986) stehen, die ein Maximum bei einer Platinpartikelgröße von 0.6 nm aufweisen. Grund für die unterschiedlichen Resultate ist möglicherweise die Bestimmung der Umsätze unter UHV-Bedingungen. Theoretisch sollten beide Experimentreihen den gleichen Struktureinfluss aufzeigen.

Gegensätzliche Resultate zu *Shaikhutdinov (2001)* finden sich auch bei *McLeod (2004)*. Die Ergebnisse aus einer Modellierung der Ethenhydrierung an SiO<sub>2</sub>-geträgerten Platinkatalysatoren (Pt/SiO<sub>2</sub>) weisen, sowohl nach der Ensemble- als auch nach der Monte-Carlo-Methode, eine starke Struktursensitivität im Größenbereich von 1 - 10 nm auf.

Der Vergleich macht deutlich, wie unterschiedlich die Ergebnisse von Experimenten und Modelluntersuchungen zur Struktursensitivität ausfallen können und wie groß der Einfluss der Prozessparameter (Prozessdruck oder Stöchiometrie), bzw. Modellannahmen sein kann. Zwischen Modellierungen und Experimenten besteht keineswegs Übereinstimmung, so dass man letztendlich die Struktursensitivität unter realen Prozessbedingungen betrachten muss.

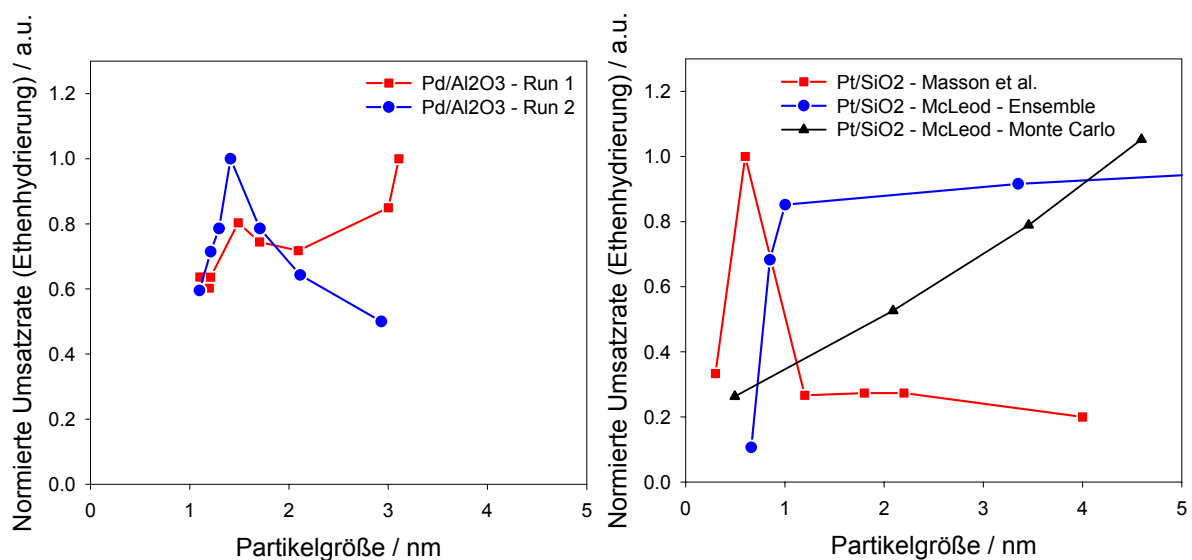


Abb. 3-3: Normierte Umsatzraten von Ethen an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Shaikhutdinov, 2001/2002, links*) und an Pt/SiO<sub>2</sub> (*Masson et al., 1986 und McLeod, 2004, rechts*).

Die Aktivität eines Katalysators in Bezug auf eine bestimmte Reaktion wird durch die Turn-Over Frequency (TOF) angegeben, die als Umsatzrate pro Zeiteinheit und aktiver Zentren definiert ist. Während der Umsatz meist zuverlässig zu bestimmen ist, erweist sich die Bestimmung der aktiven Zentren als sehr schwierig. Als einfachste Näherung verwendet man die eingesetzte Katalysatormasse, die aber eventuelle Verluste des Edelmetallprecursors im Beschichtungsprozess an Reaktorwände usw., wie sie bei Gasphasenprozessen auftreten, nicht berücksichtigt. Diese beladungsbezogene TOF bezeichnet man auch als spezifische Katalysatorleistung und wird nach Gl. (3-2) aus der Konzentration der umgesetzten Moleküle  $c_{\text{Produkt}}$  pro Zeiteinheit  $t$  und der eingesetzten Katalysatormasse  $m_{\text{Kat}}$  berechnet:

$$\text{TOF} = \frac{c_{\text{Produkt}}}{m_{\text{Kat}} \cdot t} \left[ \frac{\text{mol}_{\text{Produkt}}}{\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}} \right] \quad (3-2)$$

Alternativ kann die TOF mit der „zugänglichen Oberfläche“ des Katalysators berechnet werden. Auch diese Methode führt unter Umständen zu abweichenden Resultaten, da die zugängliche Oberfläche durch unterschiedliche direkte und indirekte Verfahren bestimmt werden kann. Die Bestimmung der zugänglichen Oberfläche aus dem Durchmesser sehr kleiner Partikeln mittels XRD führt - im Vergleich zu Chemisorptionsdaten - zu einer Unterbewertung der zugänglichen Oberfläche. Hingegen führen große Partikeln zu einer Überbewertung, da Multidomänen-Kristallite in den Partikeln einen kleineren Partikeldurchmesser vortäuschen (*Fagherazzi et al., 2000*). Dies bestätigt sich auch durch den direkten Vergleich der Partikelgrößen von einer XRD-Messung zum bildgebenden HRTEM-Verfahren, bei dem die Multidomänen zu erkennen sind und teilweise den doppelten Durchmesser aufweisen (*Canton et al., 2003*).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die geometrische Struktur des Katalysators besonders genau charakterisiert und variiert. Durch den nicht-porösen Aufbau der SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikeln ist die für die Hydrierreaktion entscheidende zugängliche geometrische Oberfläche des Palladiums einfach zu bestimmen. Als Grundlage hierfür dienen die Partikelgrößenverteilung und Oberflächenbelegung, die mit Hilfe

einer computergestützten Bildauswertung aus TEM-Aufnahmen ermittelt wurden. Unter Annahme einer Halbkugelform für die Palladiumpartikeln auf der Oberfläche des SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikels, kann die zugängliche Palladiumoberfläche  $n_{\text{Pd,surface}}$  sehr präzise ermittelt werden. Mit diesem Wert und der Konzentration an gebildetem Ethan  $c_{\text{Ethan}}$  pro Zeiteinheit  $t$ , die mittels FTIR detektiert wurde, konnte die TOF nach Gl. (3-3) bestimmt werden:

$$\text{TOF} = \frac{c_{\text{Ethan}}}{n_{\text{Pd,surface}} \cdot t} \left[ \frac{\text{mol}_{\text{Ethan}}}{\text{mol}_{\text{Pd}} \cdot \text{h}} \right] \quad (3-3)$$

## 4 Online-Messverfahren zur Bestimmung von Schichtdicken auf Trägerpartikeln

Im Laufe der Arbeit wurde ein Online-Messverfahren für die Überwachung des Beschichtungsprozesses und die quantitative Beurteilung der Palladiumbeschichtung auf den SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikeln entwickelt und kontinuierlich verbessert. Das Verfahren beruht auf dem bekannten Prinzip der Trägheitsabscheidung in einem Impaktor und basiert auf einer Arbeit von *Fernandez de la Mora et al.* aus dem Jahre 1990. *Hering and Stolzenburg* (1995) erweiterten diese Technik zur Bestimmung der Dichte von nanoskaligen Partikeln durch die Kombination der aerodynamischen Charakterisierung in einem Niederdruckimpaktor mit einer Mobilitätsklassierung. Sie bezeichneten das Messsystem als ein "Double Size Spectrometry System". Nur kurze Zeit später veröffentlichten *Schleicher et al.* (1995) ein nahezu identisches Messsystem.

Wichtigster Bestandteil des Messaufbaus ist ein so genannter Single Stage Low Pressure Impaktor (SSLPI), ein einstufiger Trägheitsabscheider mit variabler Trenngrenze, der ein sehr hohes Auflösungsvermögen besitzt. Ein Betrieb im Unterdruck ermöglicht die Messung von sehr geringen Massenänderungen von nanoskaligen Partikeln, wie sie beispielsweise durch eine Beschichtung mit Palladium zur Katalysatorpräparation auftritt. Da dem SSLPI als zentrale Messtechnik eine besondere Bedeutung bei der qualitativen und quantitativen Analyse der generierten Pd/SiO<sub>2</sub>-Partikeln zukommt, wird im Folgenden das Messprinzip erklärt und auf den Aufbau, sowie die Validierung des hier entwickelten Online-Messverfahrens eingegangen.

### 4.1 Messprinzip

Zur Untersuchung von Partikeln im gasgetragenen Zustand wird ein sogenannter Impaktor eingesetzt. Der Impaktor ist ein Partikelklassierer, der auf dem Trägheitsprinzip basiert und Partikeln durch Umlenkung einer Strömung trennt.

Praktisch geschieht dies in einer geometrischen Anordnung aus einer Düse und einer Impaktionsplatte (Abb. 4-1). Das zu untersuchende Aerosol wird durch das Strömungshindernis gezwungen eine plötzliche Richtungsänderung durchzuführen. Partikeln, die eine ausreichend große Massenträgheit im Verhältnis zu ihrem Strömungswiderstand aufweisen, können der Strömung nicht mehr folgen, impaktieren und werden auf der Impaktionsplatte abgeschieden.

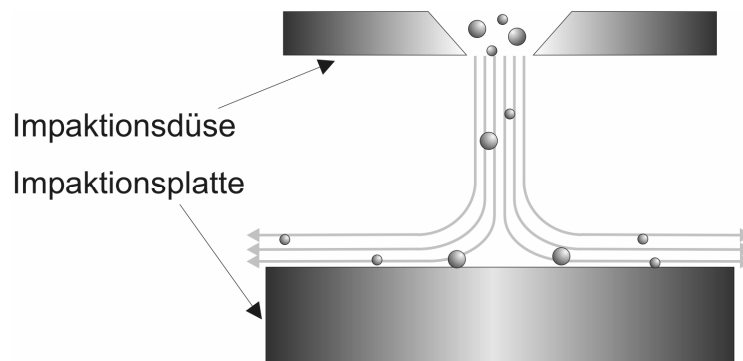


Abb. 4-1: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Impaktors.

Der Anteil abgeschiedener Partikel lässt sich durch die Stokes-Zahl  $St$  beschreiben und ergibt sich aus dem Verhältnis der Partikelrelaxationszeit  $\tau$  und der Zeit, die für die Richtungsänderung zur Verfügung steht. Letztere wird durch den Quotienten aus der Düsenaustrittsgeschwindigkeit  $v_0$  und einer charakteristischen Abmessung (z.B. dem Düsendurchmesser  $d_w$ ) gebildet.

$$St = \tau \frac{v_0}{d_w} \quad (4-1)$$

Zur Trennung der Abhängigkeiten von Partikel- und fluiddynamischen Eigenschaften in der  $St$ -Zahl, werden die folgenden Substitutionen für die Relaxationszeit  $\tau$ , die sich aus dem Produkt der Partikelmobilität  $B$  und der Partikelmasse  $m_p$  zusammensetzt, eingeführt:

$$\tau = m_p \cdot B \quad (4-2)$$

$$B = \frac{C(d)}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_p} \quad (4-3)$$



$$m_p = \rho_p \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \quad (4-4)$$

mit:  $\rho_p$  Partikeldichte  
 $C(d_p)$  Gleitkorrektur  
 $\eta$  Gasviskosität

Unter der Voraussetzung von sehr kleinen Partikeln und einem Betrieb im Niederdruckbereich, führt die Annahme von idealem Gasverhalten zu einer einfachen reziproken Abhängigkeit zwischen der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  des Gases und dem Impaktionskammerdruck  $p$ . Die Gleitkorrektur vereinfacht sich damit zu:

$$C(d) \sim \frac{\lambda}{d_p} = \frac{1}{d_p \cdot p} \quad (4-5)$$

Unter der Annahme, dass die Partikeln beim Austritt aus der Impaktionsdüse keine Relativgeschwindigkeit zum umgebenden Gas besitzen, kann ihre Geschwindigkeit mit der Freistrahlgeschwindigkeit gleichgesetzt werden. Unter Einbeziehung der idealen Gasgleichung ergibt sich aus Gl. (4-1) bis Gl. (4-5) die folgende Abhängigkeit für die Stokes-Zahl:

$$St = \text{const} \cdot \frac{\rho_p \cdot d_p}{p^2} \quad (4-6)$$

Üblicherweise verwendet man in der Praxis den  $St_{50}$ -Wert mit dem korrelierenden Druck  $p_{50}$ , bei dem 50% der Partikeln auf dem Strömungshindernis impaktieren und abgeschieden werden. *Fernandez de la Mora* (1990) beschreibt den  $St_{50}$ -Wert für einen im Unterschallbereich betriebenen Niederdruckimpaktor mit Gl. (4-7):

$$St_{50} = 0.178 \cdot \frac{\dot{m} \cdot c_0^3 \cdot \rho_p \cdot d_p}{d_w^3 \cdot p_{50}^2} = \text{const} \cdot \frac{\rho_p \cdot d_p}{p_{50}^2} \quad (4-7)$$

mit:  $\dot{m}$  Massenfluss durch kritische Düse  
 $c_0$  Schallgeschwindigkeit

Eine Variation des Drucks in der Impaktionskammer führt zu einer Veränderung der Stokes-Zahl und damit der Abscheidewahrscheinlichkeit der Partikeln. Die

Durchführung dieser Prozedur unter Verwendung von sphärischen Partikeln mit bekannter Dichte und Durchmesser lässt die Bestimmung der kritischen Stokes-Zahl  $St_{50}$  und damit eine Impaktorkalibrierung zu. Mit der Kenntnis des von Partikelgröße und -dichte unabhängigen  $St_{50}$ -Werts aus einer Kalibrierung, lässt sich umgekehrt, bei bekannter Partikelgröße, die effektive Dichte bestimmen. Dies ist für die Anwendung dieser Technik zur Bestimmung von Schichtdicken von entscheidender Bedeutung. Hierfür wird angenommen, dass eine beschichtete Partikel von sphärischer Form ist, um welche das Beschichtungsmaterial mit bekannter Materialdichte als homogene und gleichverteilte Schicht vorliegt (Abb. 4-2). Diese Annahme ist unabhängig von der tatsächlich vorliegenden Morphologie der Beschichtungsstruktur (inselförmig oder geschlossen) und der Trägerpartikelform (sphärisch oder agglomeratförmig) und führt als Messergebnis zu einer äquivalenten Schichtdicke.

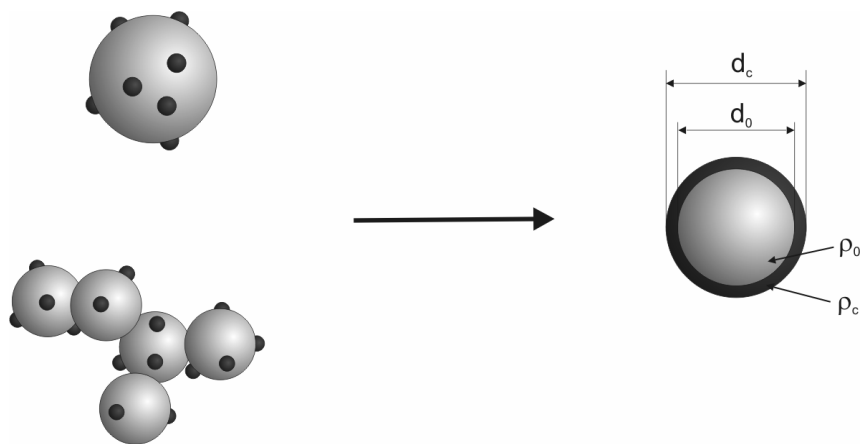


Abb. 4-2: Reale Morphologie (links) und angenommene Morphologie (rechts) von geträgerten Katalysatorpartikeln (Pd/SiO<sub>2</sub>).

Dieser Zusammenhang lässt sich wie folgt darstellen:

$$\rho_p \cdot d_c^3 = \rho_0 \cdot d_0^3 + \rho_c \cdot (d_c^3 - d_0^3) \quad (4-8)$$

mit:	$\rho_p$	Dichte der beschichteten Partikel
	$\rho_0$	Dichte der unbeschichteten Partikel
	$\rho_c$	Dichte des Beschichtungsmaterials
	$d_c$	Partikeldurchmesser der beschichteten Partikel
	$d_0$	Partikeldurchmesser der unbeschichteten Partikel

Die Kombination von Gl. (4-7) und Gl. (4-8) führt zu Gl. (4-9), aus der durch einfache Umformung die Bestimmungsgleichung für den Partikeldurchmesser  $d_0$  hervorgeht.

$$d_0 = \sqrt[3]{\frac{St_{50} \cdot p_{50}^2 \cdot d_c^2 - \rho_c \cdot d_c^3}{const \cdot (\rho_0 - \rho_c)}} \quad (4-9)$$

Letztendlich ergibt sich aus dem Vergleich der Partikelgrößen von unbeschichteten und beschichteten Partikeln die äquivalente Schichtdicke  $s$ , die die homogen verteilte Beschichtung um eine sphärische Partikel beschreibt. Mit Hilfe einer Taylor-Reihenentwicklung lässt sich der Ausdruck zu Gl. (4-10) vereinfachen:

$$\frac{s}{d_0} = \left( \frac{p_{50,0}}{p_{50,c}} \right)^2 \left( 2 + 6 \cdot \frac{(\rho_c - \rho_0)}{\rho_c} \right) \quad (4-10)$$

Anhand dieses Ausdrucks ist erkennbar, dass die Empfindlichkeit der Schichtdickenmessung mit der Differenz der Materialdichten zunimmt. Für die in dieser Arbeit verwendete Materialkombination aus Palladium und  $SiO_2$  ergibt sich eine Verstärkung um den Faktor 6.8 gegenüber der Messung des mittleren Abscheidedrucks.

## 4.2 Experimenteller Aufbau des SSLPI-Messsystems

Abb. 4-3 stellt den Versuchsaufbau zur Ermittlung von effektiven Partikeldichten dar. Grundprinzip dieses Verfahrens ist eine Klassierung von Partikeln in Serie. In einem ersten Schritt werden die Partikeln hinsichtlich des geometrischen Partikeldurchmessers klassiert und man erhält Partikeln bekannter Größe und sehr schmalen Größenverteilung. Im darauf folgenden Schritt werden diese Partikeln bezüglich des aerodynamischen Partikeldurchmessers klassiert, um mit dem aus der Kalibrierung bekannten  $St_{50}$  und der zuvor bestimmten Größe, die effektive Partikeldichte zu berechnen.

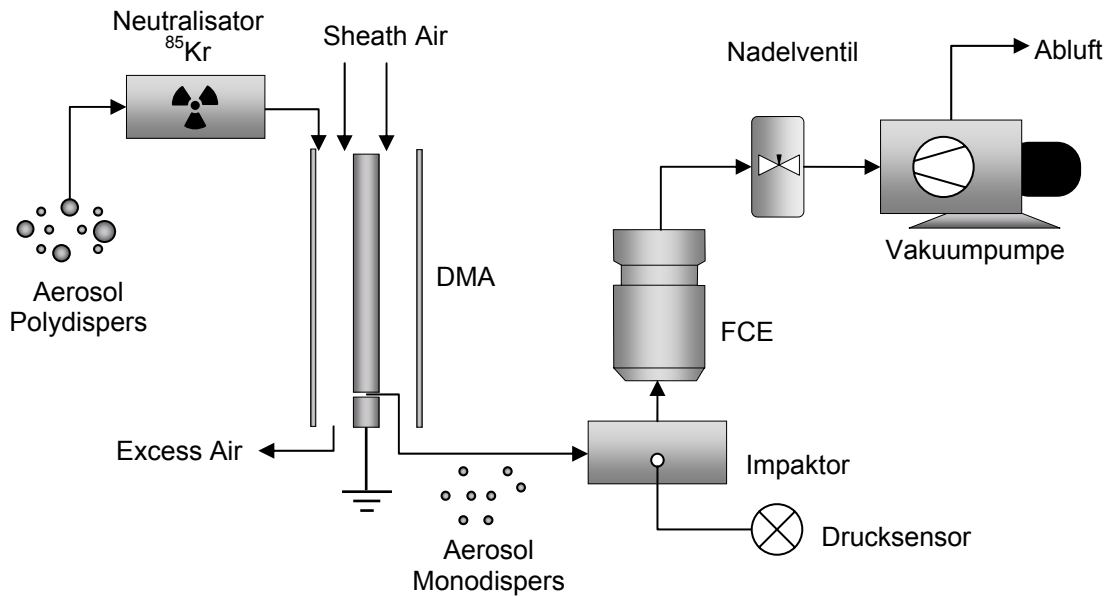


Abb. 4-3: Versuchsaufbau zur Ermittlung von effektiven Partikeldichten mit dem Single Stage Low Pressure Impactor.

Zur Bestimmung der effektiven Partikeldichte wird zunächst das zu untersuchende Aerosol durch eine  $\text{Kr}^{85}$ -Quelle geleitet, um die Partikeln in einen bekannten Ladungszustand nahe der Boltzmann-Ladungsverteilung zu überführen (Adachi et al., 1987). Diese Aufladung ermöglicht es im Anschluss die Partikeln mit einem Differential Mobility Analyzer (DMA 3071 A, TSI Inc.) hinsichtlich ihrer elektrischen Mobilität zu klassieren (Pui and Liu, 1979; Pui et al., 1979). Die Mobilität  $Z$  hat eine rein geometrische Abhängigkeit und hängt nicht von der Dichte der untersuchten Partikeln ab, sondern nur von der Partikelgröße  $d_p$  und deren Ladung:

$$Z = n \cdot e \cdot B = \frac{n \cdot e \cdot C(d)}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_p} \quad (4-11)$$

mit:  $n$  Anzahl der Elementarladungen

$e$  Elementarladung

Das monomobile Aerosol wird über eine kritische Düse ( $d_{cn} = 190 \mu\text{m}$ ) in den Impaktionsvorraum gesaugt. Die Düse bewirkt einen konstanten Massenstrom, entkoppelt den Impaktor strömungstechnisch von der Mobilitätsklassierung und ermöglicht so die Variation des Drucks in der Impaktionskammer, ohne den

Klassiervorgang im DMA zu stören. Das Aerosol wird nach dem Impaktionsvorraum durch die Impaktionsdüse ( $d_{in} = 2 \text{ mm}$ ) beschleunigt und trifft auf die Impaktionsplatte. In Abhängigkeit des Impaktionskammerdrucks variiert der Abscheidegrad auf Grund der Massenträgheit der Partikeln. Diese zweite Klassierung findet hinsichtlich des aerodynamischen Partikeldurchmessers statt und besitzt eine Abhängigkeit von der Partikelmasse und dem Partikeldurchmesser (*Hinds, 1982*). Da sich der Impaktor auch zur Ermittlung der effektiven Dichte von sehr kleinen Partikeln mit einer Größe von ca. 10 nm eignen soll, wurde ein Niederdruckimpaktor verwendet, der bis zu einem Druck von 1 mbar und weniger arbeitet. Ein Drucksensor ermittelt dabei den aktuellen Druck in der Impaktionskammer und leitet diesen zu einem rechnergestützten Steuerprogramm.

Die Anzahl der geladenen Partikeln wird im Anschluss mit Hilfe eines Faraday Cup Electrometer (FCE) ermittelt, da das Aerosol mit einem absoluten Druck von 1 bis 100 mbar anliegt. Das FCE besteht aus einem teflonisolierten Absolutfilter, in dem die geladenen Partikeln abgeschieden werden. Die abfließenden Elementarladungen der abgeschiedenen Partikeln erzeugen einen Stromfluss, der von einer Elektronik ausgewertet wird und ein Spannungssignal an die Steuerungssoftware übermittelt. Unter der Annahme einfach geladener Partikeln korreliert dieses Signal mit der Partikelanzahl  $N$ .

$$N_p = \frac{U_{FCE}}{e \cdot V_{FCE} \cdot F} \quad (4-12)$$

mit:  $N_p$       Partikelkonzentration  
 $U_{FCE}$       Spannung am FCE  
 $V_{FCE}$       Volumenstrom durch FCE  
 $F$           Verstärkungsfaktor

In Kombination mit einer Vakuumpumpe (Pfeiffer DUO 120) regelt die Software ein elektronisches Ventil (Pfeiffer Vacuum EVR 116) und stellt über die Ventilstellung den gewünschten Druck in der Impaktionskammer ein. Der Druck kann konstant gehalten, aber auch innerhalb eines vorgegebenen Zeitfensters dynamisch variiert werden (Scanning Mode).

### 4.3 Validierung des Messsystems zur Schichtdickenmessung

Zur Validierung des Messsystems wurden erste Untersuchungen anhand der Beschichtung von nanoskaligen Silberpartikeln durchgeführt. Durch Entladung einer Kapazität an zwei elektrisch leitenden Elektroden aus Silber wurde ein Silberdampf in einem Stickstoffstrom erzeugt, aus dem durch Kondensation, Koagulation und Agglomeration die Silberpartikeln entstehen. Die Erzeugung von Partikeln durch Funkenentladung zeichnet sich durch eine gute Langzeitstabilität bei der Partikelanzahl aus. Dies ist eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Validierung. Die erzeugten Agglomerate wurden mit einem Rohrofen bei einer Temperatur von 600°C zu sphärischen Partikeln versintert. Mit Hilfe einer  $\text{Kr}^{85}$ -Quelle wurde den Partikeln eine Boltzmann-Ladungsverteilung aufgeprägt um sie in einem DMA zu klassieren. Die so erhaltene monomobile Fraktion an sphärischen Silberpartikeln konnte in einem temperaturkontrollierten Flow-Reaktor mit einer zweiten Substanz beschichtet werden. Hierzu wurde bis(2-ethyl-hexyl)sebacat (DEHS -  $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_4$ ) verwendet. DEHS ist eine bei Raumtemperatur flüssig vorliegendes Öl mit einer Dichte von  $912 \text{ kg m}^{-3}$ . Das DEHS wurde erhitzt, um ein mit DEHS angereichertes Gas zu erzeugen, in das die Silberpartikeln geleitet wurden. Je nach Temperatur im Beschichtungsreaktor, die zwischen 25°C und 100°C eingestellt werden konnte, wurden verschiedene Sättigungsgrade und somit eine Variation in der Beschichtungsmenge auf den Silberpartikeln erzeugt.

Mit einem zweiten unabhängigen Messverfahren, der Tandem-DMA-Anordnung (TDMA), wurden die beschichteten Partikeln auf eine Zunahme des Partikeldurchmessers überprüft, um so die Messergebnisse des SSLPI zu validieren. Im Bereich von 1 bis 10 nm sind die Partikelgrößenzunahmen aus der TDMA-Anordnung den Ergebnissen aus den SSLPI-Messungen gegenübergestellt (Abb. 4-4). Der eingezeichnete 1:1-Verlauf stellt den Idealfall der genauen Übereinstimmung dar. Innerhalb der Messgenauigkeit beider Systeme korrelieren die Werte ausgezeichnet. Die mit beiden Methoden gemessenen Größenzunahmen weisen nahezu identische Werte mit sehr geringen Abweichungen von < 5% vom Idealverlauf auf. Lediglich für äquivalente Schichtdicken um 1 nm sind Abweichungen

um 10% zu beobachten. Diese sind auf Fehlbestimmungen durch die TDMA-Technik zurückzuführen, die hier ihre untere Auflösungsgrenze erreicht.

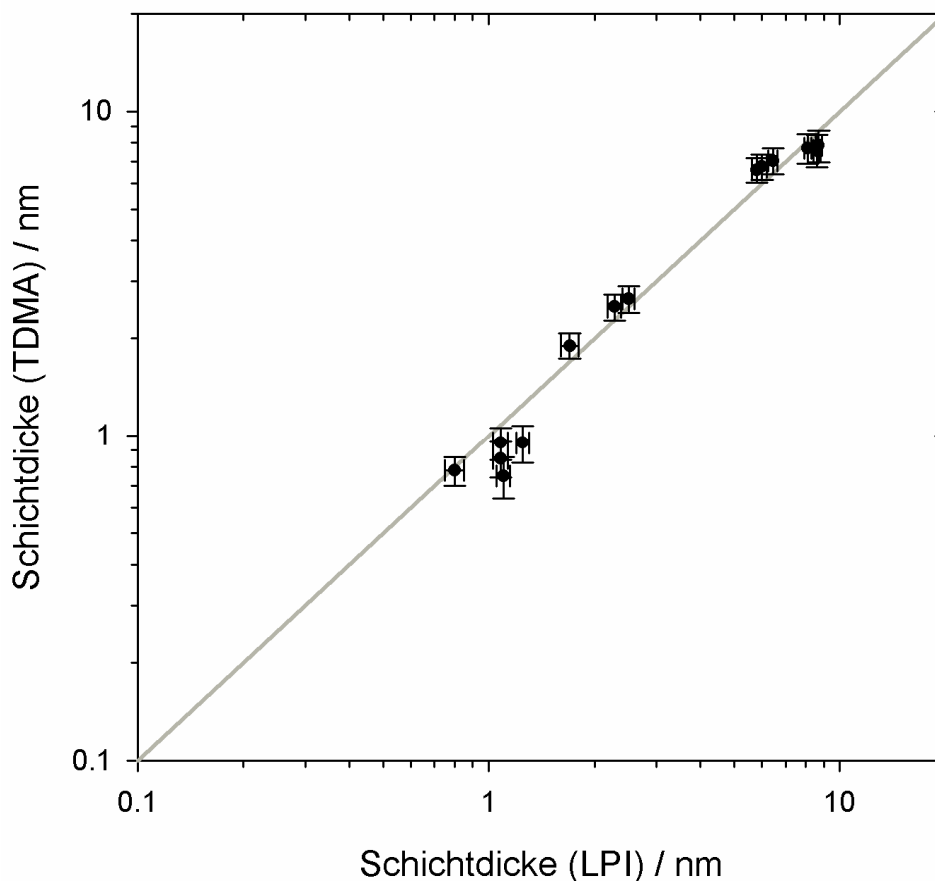


Abb. 4-4: Mit TDMA und SSLPI gemessene Schichtdickenzunahme durch DEHS auf Silberpartikeln ( $d_p = 60\text{nm}$ ).

Zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit wurden Silberpartikeln in Intervallen von 15 min mit dem SSLPI vermessen. Exemplarisch sind in Abb. 4-5 die Messkurven mit einem zeitlichen Abstand von 2 h dargestellt. Sie zeigen deutlich die sehr hohe Übereinstimmung im Verlauf der kumulativen Größenverteilung als Funktion des Impaktionsdrucks. Lediglich im Bereich hoher Abscheidegrade treten geringe Abweichungen auf. Im Bereich der 50%-igen Abscheidung, der zur Ermittlung von  $p_{50}$  und damit zur Berechnung der effektiven Partikeldichte herangezogen wird, weisen die Messkurven keine messbaren Abweichungen über die Zeit auf.

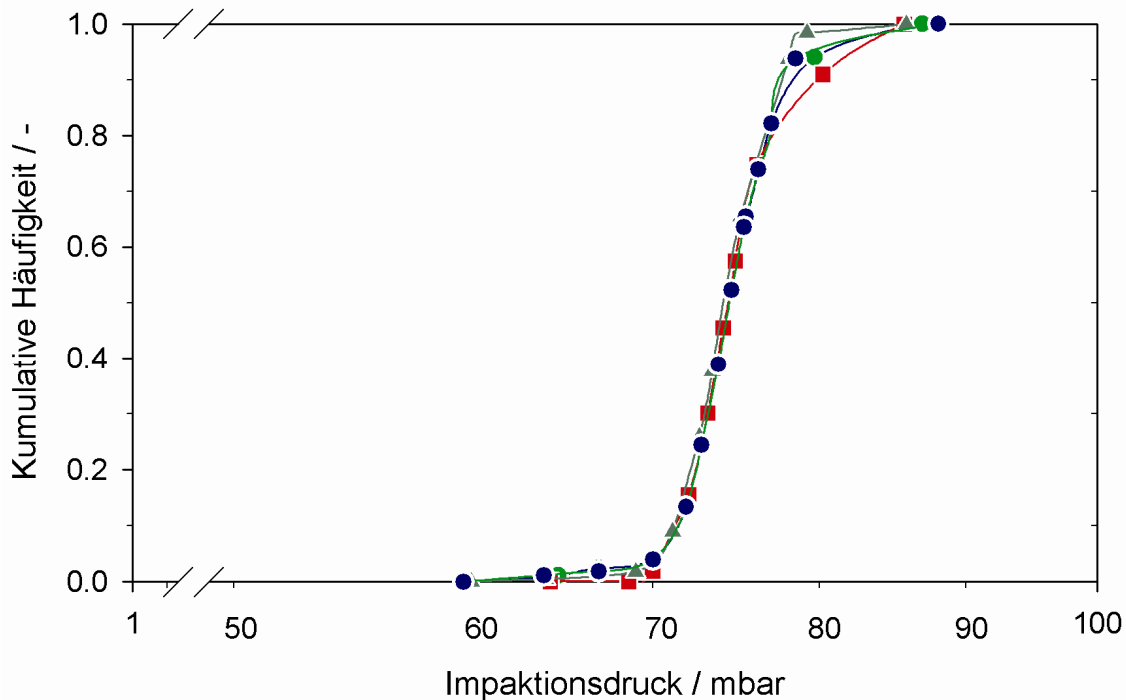


Abb. 4-5: SSLPI-Messungen zur Reproduzierbarkeit der Impaktionskurven von Silberpartikeln ( $d_p = 60 \text{ nm}$ ) nach  $t = 0$  (■), 2 (▲), 4 (◆), 6 (●) Stunden.

#### 4.4 Automatisierung und Optimierung des Messsystems

Zum Einsatz des SSLPI als Online-Messtechnik war eine Automatisierung und Optimierung der Messzeit zweckmäßig. Zu Beginn der Untersuchungen dauerte ein Messzyklus, bei dem durch manuelles Stellen eines Handventils ca. 20 diskrete Druckwerte eingestellt wurden, 45 min. Ziel der Optimierung war eine rechnergesteuerte Apparatur mit einer Messdauer von maximal 10 min für einen kontinuierlichen Scan. Die Regelung des Ventils (Pfeiffer Vakuum EVR 116) und damit der Drucksteuerung, wurde durch eine Programmierung mit der Instrumentierungssoftware Labview erreicht. Abb. 4-6 zeigt die Kurvenverläufe für unterschiedliche Scanzzeiten im Bereich von 30 min bis zu 1 min, respektive für mittlere Scangeschwindigkeiten von  $\bar{v}_{\Delta p} = 0.05$  bis  $1.5 \text{ mbar s}^{-1}$ . Es zeigt sich, dass Scangeschwindigkeiten von  $\bar{v}_{\Delta p} > 0.3 \text{ mbar s}^{-1}$  zu einer deutlichen Verschiebung der



Messkurven im Vergleich zu den Messungen bei niedrigen Scangeschwindigkeiten ( $\bar{v}_{\Delta p} = 0.05 \text{ mbar s}^{-1}$ ) führen.

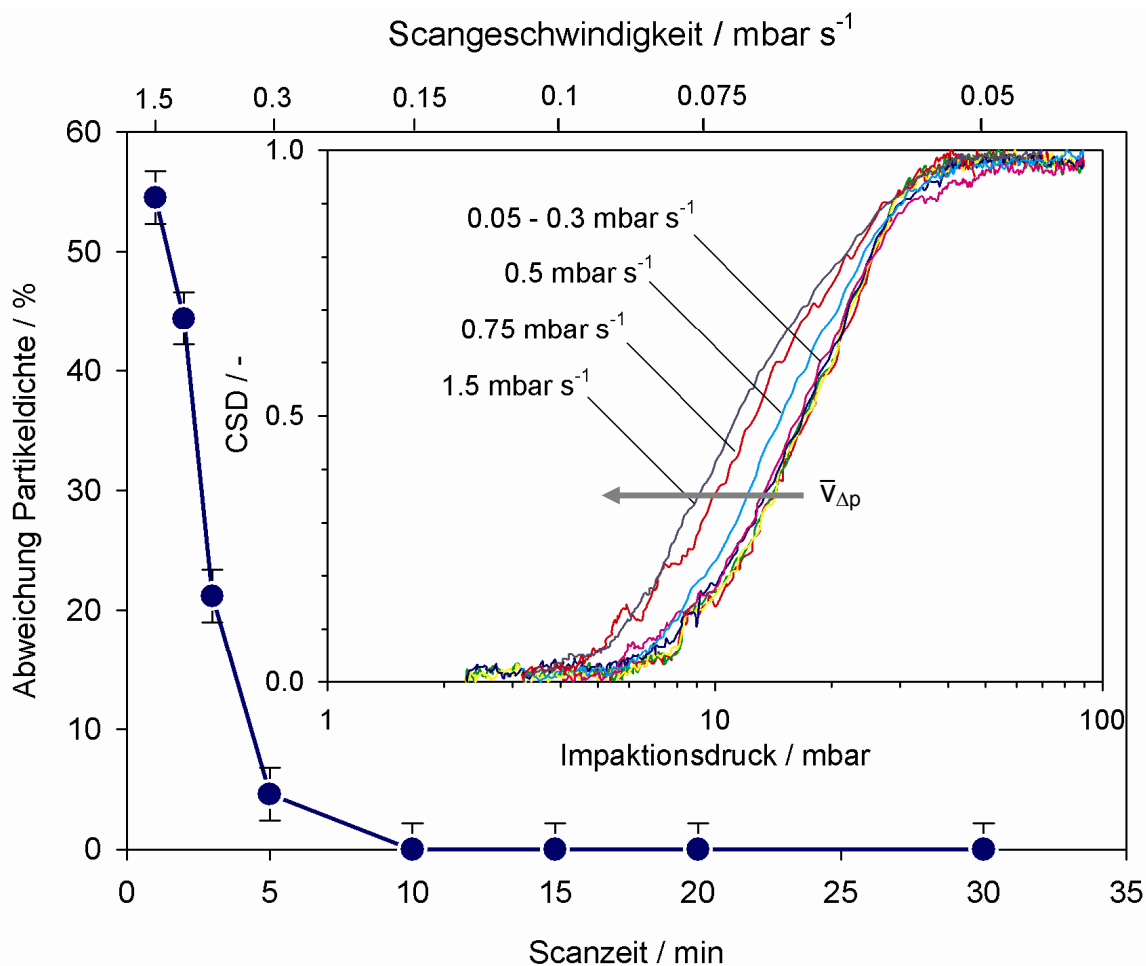


Abb. 4-6: Einfluss der Scangeschwindigkeit von  $\bar{v}_{\Delta p} = 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.3, 0.5, 0.75$  und  $1.5 \text{ mbar s}^{-1}$  auf den Verlauf der Impaktionskurve. Inset: Shift der Messkurven als Funktion der Scangeschwindigkeit.

Die mit der Messgeschwindigkeit zunehmende Verschiebung der Messkurven resultiert in einer Fehlbestimmung des  $p_{50}$ , der wiederum bei der Berechnung der effektiven Partikeldichte zu stärkeren Abweichungen führt. Tabelle 4-1 gibt beispielhaft die entsprechenden Zahlenwerte für versinterte, nicht reagglomerierte, sphärische  $\text{SiO}_2$ -Partikeln mit einer Feststoffdichte von  $\sim 2250 \text{ kg m}^{-3}$  wieder.

Tabelle 4-1: Einfluss der Scangeschwindigkeit auf die zu berechnende Partikeldichte.

Scangeschwindigkeit mbar s <sup>-1</sup>	Messzyklus min	Abweichung mbar	Partikeldichte kg m <sup>-3</sup>	Dichtedifferenz %
0.05	30	0 <sup>(1)</sup>	2250	0
0.075	20	0	2250	0
0.10	15	0	2250	0
0.15	10	0	2250	0
0.30	5	0.4	2151	4.6
0.50	3	1.9	1778	21.2
0.75	2	4.3	1254	44.4
1.5	1	5.5	1027	54.5

<sup>(1)</sup> Referenzwert: Maximale Genauigkeit bei der Bestimmung des Abscheidedrucks:  
 $0.25 \text{ mbar} = 2.3\% = 51.75 \text{ kg m}^{-3}$ .

Als Grund hierfür wurde eine Deformation des PTFE Isolationskörpers im Faraday Cup Electrometer (FCE) identifiziert, die bei raschen Druckänderungen auftritt und zu einer Art piezoelektrischen Effekt führt. Das heisst, es treten Oberflächenladungen auf, die elektrisch verstärkt werden und zu fehlerhaften Anzeigen in den Partikelkonzentrationen führen, da diese über den elektrischen Strom gemessen werden.

Die Ergebnisse und Resultate in dieser Arbeit beruhen daher auf Messungen mit Scangeschwindigkeiten von  $0.25 \text{ mbar s}^{-1}$ . Dadurch bleibt der durch die Scangeschwindigkeit erzeugte Fehler bei der Bestimmung der Partikeldichten innerhalb der Messgenauigkeit des Gerätes. Zurzeit wird an einer Verbesserung des Messsystems gearbeitet. Laufende Experimente mit alternativen Isolatormaterialien und geringerer Druckempfindlichkeit werden zeigen, ob sich diese durch ein besseres piezoelektrisches Verhalten auszeichnen.

## **5 Versuchsaufbau zur kontinuierlichen Herstellung von Pd/SiO<sub>2</sub>-Partikeln in einem Aerosolprozess und deren funktionellen Charakterisierung**

Als Versuchsaufbau zur kontinuierlichen Herstellung der SiO<sub>2</sub>-geträgerten Palladiumkatalysatoren wurde ein modularer, dreiteiliger Systemaufbau gewählt. Er besteht aus einem Modul zur Herstellung und Konditionierung der Trägerpartikeln durch MOCVS, einem Modul zur Beschichtung der Trägerpartikeln mit Palladium durch MOCVD und einem Modul zur Charakterisierung der generierten Partikeln hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften. Damit war in der Prototypphase eine größtmögliche Freiheit bei der Wahl der verfahrenstechnischen Parameter gewährleistet.

### **5.1 MOCVS-Modul zur SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikelherstellung**

Der Aufbau des Moduls zur kontinuierlichen Generierung und Konditionierung des SiO<sub>2</sub>-Aerosols durch MOCVS ist in Abb. 5-1 dargestellt: Über einen Mass Flow Controller (MFC – Brooks 5850 TR –  $V_{\max, N_2} = 5 \text{ l min}^{-1}$ ) wird ein variabler Stickstoffstrom (Air Liquide, 99.99 Vol.-%) in ein mit TEOS (Johnson Matthey, 99.9%) gefülltes und temperaturkontrolliertes Bubbling-System eingeleitet. Der Bubbler besteht aus einem Duran-Glaskolben, in dem sich der Stickstoff beim Durchleiten mit TEOS anreichert. Der Bubbler befindet sich in einem Wasserbad, welches zur Variation der TEOS-Konzentration mit einem Thermostaten (Julabo MP-5M) in einem Temperaturbereich von 25°C bis 100°C temperiert werden kann. Solange eine vollständige Sättigung gewährleistet ist, lässt sich die TEOS-Konzentration im Gasstrom aus Abb. 2-7, die den Dampfdruck von TEOS als Funktion der Temperatur wiedergibt, berechnen. Der mit TEOS angereicherte Stickstoff kann bei Bedarf mit einem temperierten Sauerstoffstrom (Air Liquide, 99.5 Vol.-%) und einem weiteren

temperierten Stickstoffstrom (Air Liquide, 99.99 Vol.-%) vermischt werden. Beide Gasströme werden ebenfalls über einen MFC geregelt (Brooks 5850 TR –  $V_{\max, O_2} = 0.2 \text{ l min}^{-1}$  bzw.  $V_{\max, N_2} = 5 \text{ l min}^{-1}$ ).

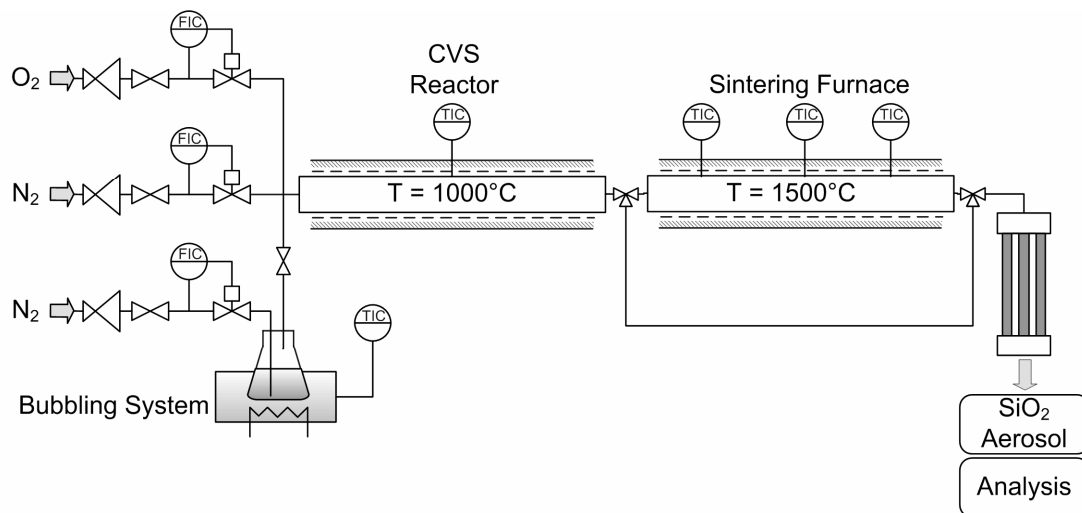


Abb. 5-1: Experimenteller Aufbau des MOCVS-Moduls zur Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikeln.

Im Standardbetrieb wird der Reaktor mit einem Gesamtvolumenstrom von  $300 \text{ ml min}^{-1}$  betrieben. Um eine Kondensation des TEOS zu unterbinden, wird das Gasgemisch über eine beheizte Transferleitung in den ersten Rohrreaktor (Carbolite CTF 12/600,  $ID_{CVS} = 12 \text{ mm}$ ,  $L_{CVS} = 550 \text{ mm}$ ) eingeleitet. Die zur chemischen Umsetzung des TEOS zu SiO<sub>2</sub> benötigte thermische Energie wird durch einen bis maximal  $1200^\circ\text{C}$  beheizbaren Rohrreaktor bereitgestellt. Unter Zugrundelegung eines Volumenstroms von  $300 \text{ ml min}^{-1}$  beträgt die Verweilzeit  $12.5 \text{ s}$ . Damit bildet sich eine laminare Strömung mit  $Re = 3.02$  ( $T_{\text{Gas}} = 1000^\circ\text{C}$ ) aus. Zur Realisierung von sehr hohen Massendurchsätzen wurde ein maximaler Volumenstrom von  $2.5 \text{ l min}^{-1}$  verwendet. Dadurch ergibt sich eine Verweilzeit von  $1.6 \text{ s}$  und eine Reynolds-Zahl von  $30.3$ .

Optional kann das SiO<sub>2</sub>-Aerosol in einem zweiten 3-Zonen-Rohrreaktor (Carbolite STF 15/450,  $ID_{\text{sinter}} = 25 \text{ mm}$ ,  $L_{\text{sinter}} = 450 \text{ mm}$ ,  $T_{\text{sinter}} = 1500^\circ\text{C}$ , Verweilzeit =  $44.2 \text{ s}$ ,  $Re = 1.04$ ) konditioniert und einem definierten Sinterungs- und Restrukturierungsprozess unterzogen werden. Das bei der TEOS-Zersetzung nach

Gl. (2-5) bzw. (2-6) entstandene Wasser wird dem Aerosol abschließend in einer Silicagel-Trockenstufe entzogen. Ebenso wie Wasserstoff ist Wasser in der Lage Cp(allyl)Pd zu zersetzen und muss daher aus dem Prozesspfad entfernt werden, um eine unkontrollierte Dekomposition in der Gasphase zu verhindern. Die generierten Partikeln können an dieser Stelle den Analysegeräten zur Partikelcharakterisierung (SMPS, SSLPI, BET, TEM etc.) und dem anschließenden CVD-Prozess zugeführt werden.

## 5.2 MOCVD-Modul zur Beschichtung mit Palladium

Zur Beschichtung der SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikeln mit einem MOCVD-Verfahren wurde der in Abb. 5-2 dargestellte Aufbau verwendet. Er besteht aus zwei Einheiten, einem Sublimationsreaktor und einem Coating-Reaktor.

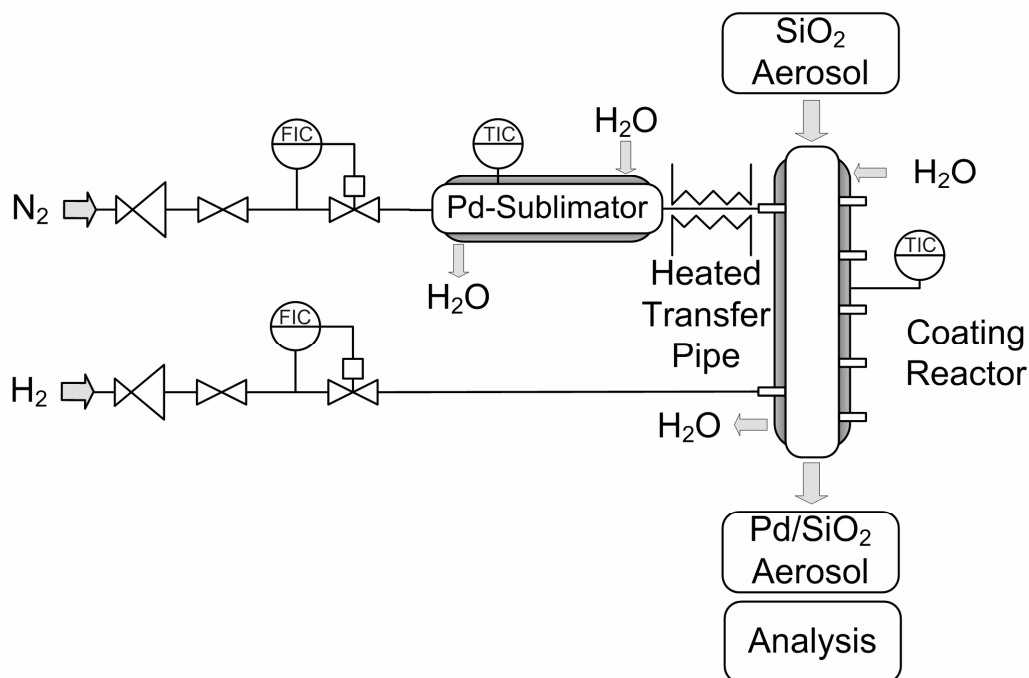


Abb. 5-2: Experimenteller Aufbau des MOCVD-Moduls zur Beschichtung der SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit Cp(allyl)Pd.

Der **Sublimationsreaktor** besteht aus einem doppelwandigen Duran-Glasrohr mit einem Innendurchmesser von  $ID_{sub} = 25$  mm. Über eine Länge von  $L_{sub} = 200$  mm wird der Reaktorraum über den Außenmantel durch einen Umwälzthermostaten

(Julabo HD 4) im Gegenstromverfahren temperiert. Im gasdurchströmten Innenbereich befindet sich auf halber Länge ( $z/L = 0.5$ ) ein Temperatursensor zur Regelung der Gastemperatur. Der abgewogene Precursor wird auf einer zuvor aufgeheizten Magnesiumrinne platziert und auf Höhe des Temperatursensors positioniert. Damit wird sichergestellt, dass der Palladiumprecursor nicht über die Solltemperatur hinaus erwärmt wird. Der Precursor selbst wird über eine zu öffnende Schliffkonstruktion am Gaseinlass eingebracht. Der Reaktor wird mit Stickstoff durchströmt (Air Liquide, 99.99 Vol.-%, geregelt über einen MFC Brooks 5850 TR –  $V_{\max, N_2} = 5 \text{ l min}^{-1}$ ) und reichert sich mit dem Palladiumprecursor an. Das Gasgemisch wird über eine Transferleitung, die ebenfalls durch den Umwälzthermostaten temperiert wird, in den Coating-Reaktor eingebracht.

Der **Coating-Reaktor** ist ebenso als Doppelwandreaktor aus Duranglas ausgeführt. Der durchströmte Innenbereich hat einen Durchmesser von  $ID_{\text{coat}} = 40 \text{ mm}$  und wird über eine Länge von  $L_{\text{coat}} = 300 \text{ mm}$  durch einen Umwälzthermostaten (Julabo F25-HD) im Gleichstromverfahren beheizt. Ein Temperatursensor ist über einen gasdichten Schraubverschluss reaktormittig befestigt. In der Regel wurde eine Temperatur von  $T_{\text{coat}} = 60^\circ\text{C}$  eingestellt. Über die Länge des Coating-Reaktors befinden sich im Abstand von je 60 mm 5 seitliche Abzweigungen. Bei einem Standardvolumenstrom von  $0.3 \text{ l min}^{-1}$  ermöglicht der Abzug des Aerosols an diesen Abzweigungen Verweilzeiten von 6, 21, 31, 51 und 81 s. Die Aerosolzugabe findet stirnseitig statt, während der Cp(allyl)Pd beladene Stickstoffstrom seitlich an der ersten Abzweigung ( $z/L = 0.15$ ) zugemischt wird. Am Ende des Reaktors werden bei Bedarf über einen MFC (Brooks 5850 TR –  $V_{\max, H_2} = 0.2 \text{ l min}^{-1}$ )  $10 \text{ ml min}^{-1}$  Wasserstoff (Air Liquide, 99.9%) in den Reaktor eingeleitet, um eventuell verbleibende Liganden von nur teilzersetztem Cp(allyl)Pd abzutrennen bzw. nicht adsorbierte Moleküle vollständig zu zersetzen. Die vollständige Zersetzung ist notwendig, um eine Abscheidung von Palladium in den nachfolgenden Messgeräten zu unterbinden.

Zur **Temperaturregelung** der Reaktoren werden Umwälzthermostate eingesetzt, die bei Solltemperaturen nahe der Umgebungstemperatur wesentlich stabiler und exakter regeln ( $< \pm 0.05^\circ\text{C}$ ) als Heizwicklungen. Die zunächst verwendeten Heizwicklungen neigten generell zu zeitlichen Temperaturschwankungen von  $3 - 5^\circ\text{C}$

und erzeugten deutliche lokale Temperaturspitzen durch die ungleichmäßige Temperatureinkopplung. Dies ist unzulässig, da der Precursor-Dampfdruck sehr empfindlich auf Temperaturschwankungen reagiert (vgl. Kap 6.2.1). Abb. 5-3 zeigt die prozentuale Abweichung von der Sollwert-Temperatur im Sublimationsreaktor ( $T_{\text{Sub}} = 30$  bzw.  $60^\circ\text{C}$ ) an 10 Positionen mit einem Abstand von jeweils 20 mm. Darunter ist das positionstreuere Querschnittschema des Reaktors abgebildet.

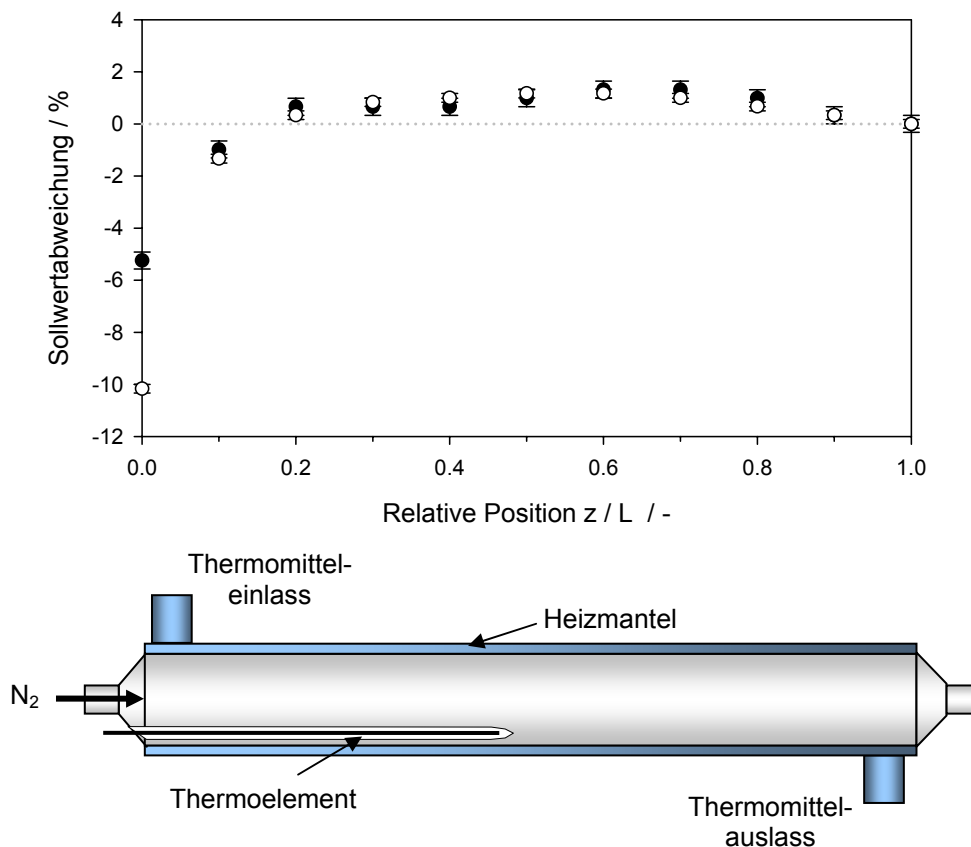


Abb. 5-3: Sollwertabweichung des axialen Temperaturverlaufs im Sublimationsreaktor als Funktion der relativen Position  $z/L$ : Sollwert-Temperatur  $30^\circ\text{C}$  (●) und  $60^\circ\text{C}$  (○) mit einem Volumenstrom von  $0.1 \text{ l min}^{-1}$  durch den Reaktor (oben). Querschnittprofil des Sublimationsreaktors mit Temperatursensor bei  $z/L = 0.5$  (unten).

Für einen Sollwert von  $30$  bzw.  $60^\circ\text{C}$  und einen Volumenstrom von  $100 \text{ ml min}^{-1}$  durch den Sublimationsreaktor weisen die gemessenen Temperaturen Abweichungen unter 1% auf. Nur am Reaktoreintritt ( $z/L = 0$ ) treten Abweichungen bis zu 10% auf, da hier die Energieeinkopplung beginnt.

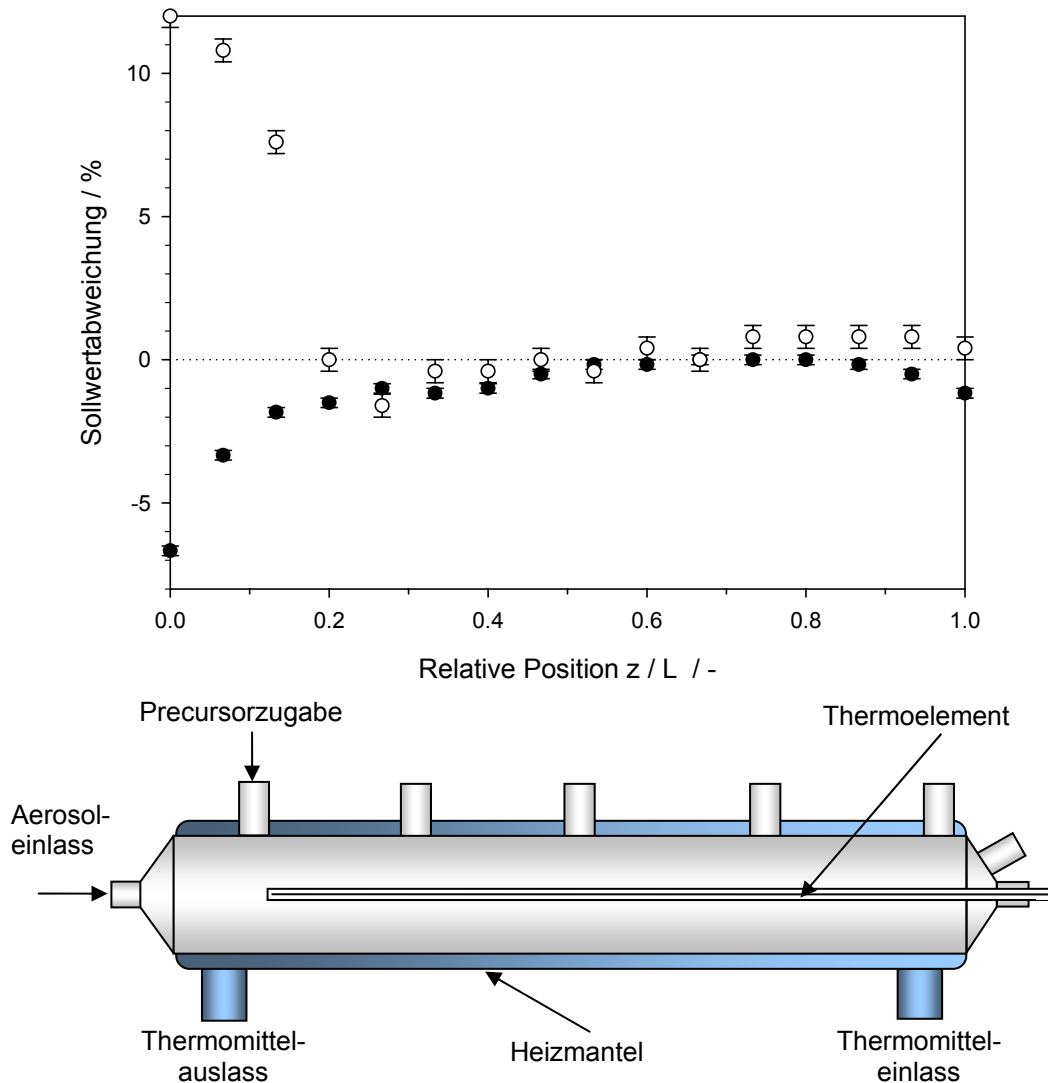


Abb. 5-4: Sollwertabweichung des axialen Temperaturverlaufs im Coating-Reaktor als Funktion der relativen Position  $z/L$ : Sollwert-Temperatur 25°C (○) und 60°C (●) mit einem Gesamtvolumenstrom von  $0.3 \text{ l min}^{-1}$  durch den Reaktor und einer Zugabe von  $0.1 \text{ l min}^{-1}$   $\text{N}_2$  mit 60°C an  $z/L = 0.15$  (oben). Querschnittprofil des Coating-Reaktors mit Temperatursensor bei  $z/L = 0.1$  (unten).

Die Abweichungen von der Sollwerttemperatur von 25 und 60°C im Coating-Reaktor sind in Abb. 5-4 mit einem Querschnitt des Reaktors dargestellt. Für beide Temperaturen wurden jeweils  $100 \text{ ml min}^{-1}$  mit einer Temperatur  $T_{\text{sub}} = 60^\circ\text{C}$  durch den Sublimationsreaktor und weitere  $200 \text{ ml min}^{-1}$  mit einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  am Aerosoleinlass des Coating-Reaktors eingeleitet. Insgesamt ergibt sich ein Volumenstrom von  $300 \text{ ml min}^{-1}$  durch den Coating-Reaktor. Für beide Temperaturen



erreichen die Abweichungen schnell Werte < 1%, wobei auch hier am Reaktoreintritt Abweichungen von bis zu 12% auftreten, die durch den geringen Temperaturgradienten von ca. 3°C zwischen Soll- und Gaseintrittstemperatur zu erklären sind.

### 5.3 Modul zur Gasphasenhydrierung von Ethen an Pd/SiO<sub>2</sub>-Partikeln

Zur Charakterisierung des katalytischen Verhaltens der Pd/SiO<sub>2</sub>-Partikeln aus dem MOCVD-Prozess wurden die Pd/SiO<sub>2</sub>-Partikeln zunächst auf einem Polycarbonatfilter abgeschieden (Costar Nucleopore, D<sub>F</sub> = 45 mm, 0.2 µm). Dieser wird in einem zweiten Schritt in einem katalytisch inerten PVC-Filterhalter fixiert. Eine Heizummantelung ermöglicht eine Erwärmung des Filtergehäuses und der eingeleiteten Gase bis zu einer Temperatur von 100°C (Abb. 5-5).

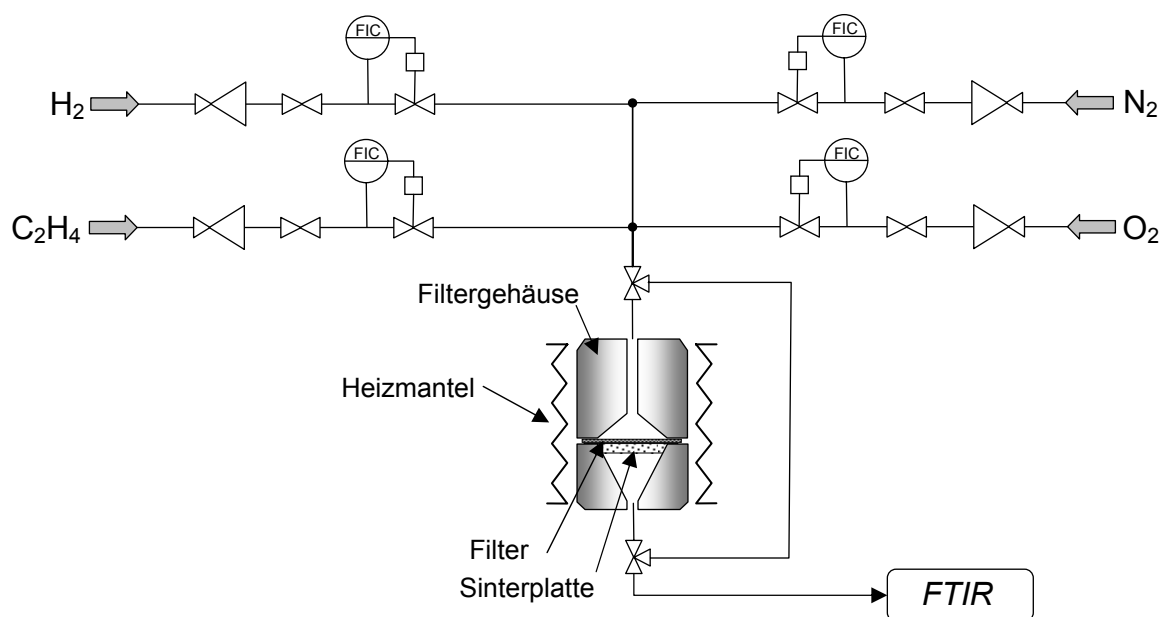


Abb. 5-5: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der TOF der Gasphasen-Ethenhydrierung an Pd/SiO<sub>2</sub>-Partikeln.

Zur Unterbindung von katalytischen Reaktionen in den Zuleitungen oder an den Reaktorwänden, wurden alle Gaszuleitungen, Verbindungen und Ventile aus katalytisch inerten Materialien (Polyethylen oder Teflon) gefertigt und sind partikel- bzw. edelmetallfrei. Zwei MFC steuern die Zuleitung der Reaktivgase Wasserstoff und Ethen (Brooks 5850 TR –  $V_{\max, \text{H}_2} = 50 \text{ ml min}^{-1}$  bzw.  $V_{\max, \text{C}_2\text{H}_4} = 10 \text{ ml min}^{-1}$ ). Zwei weitere MFC sind zur Steuerung eines Stickstoffstroms (Brooks 5850 TR –  $V_{\max, \text{N}_2} = 2 \text{ l min}^{-1}$ ) und eines Sauerstoffstroms (Brooks 5850 TR –  $V_{\max, \text{O}_2} = 2 \text{ l min}^{-1}$ ) verantwortlich. Der Stickstoff erlaubt eine Variation der Verweilzeit sowie das Spülen des Reaktionsraums ( $V = 2.86 \text{ cm}^3$ ). Der Sauerstoff kann bei Bedarf zur Abreinigung von Kohlenstoffabscheidungen auf den Katalysatorpartikeln eingesetzt werden. Zur Analyse werden die Eduktgase durch den Filterhalter geleitet und an den Katalysatorpartikeln umgesetzt. Durch die veränderte Konzentration der Gase nach der katalytischen Umsetzung kann mittels FTIR die Intensitätsänderung im IR-Spektrum detektiert werden. Die Ermittlung des IR-Spektrums ohne katalytische Umsetzung erfolgt durch Umgehung des Katalysatormaterials mit einer Bypassleitung.

## 6 Versuchsergebnisse

### 6.1 MOCVS generierte SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikeln

#### 6.1.1 Einfluss des Siliziumprecursors auf die Generierung des SiO<sub>2</sub>-Aerosols

Noch vor dem Einsatz im eigentlichen CVS-Prozess wurde das Sublimations- und Zersetzungsverhalten von TEOS mit Hilfe der Thermogravimetrie (Netzsch TG 209/TASC 414-3) und Infrarot-Spektroskopie (Bruker Vektor 22) untersucht. Um einen stabilen Beschichtungsprozess zu gewährleisten, ist es notwendig den Precursor mit zeitlich konstanter Massenrate in die Gasphase zu transferieren. Der Verlauf der Massenverlustkurve in Abb. 6-1 belegt, dass TEOS im Temperaturbereich bis 150°C ohne Zersetzung in die Gasphase übergeht.

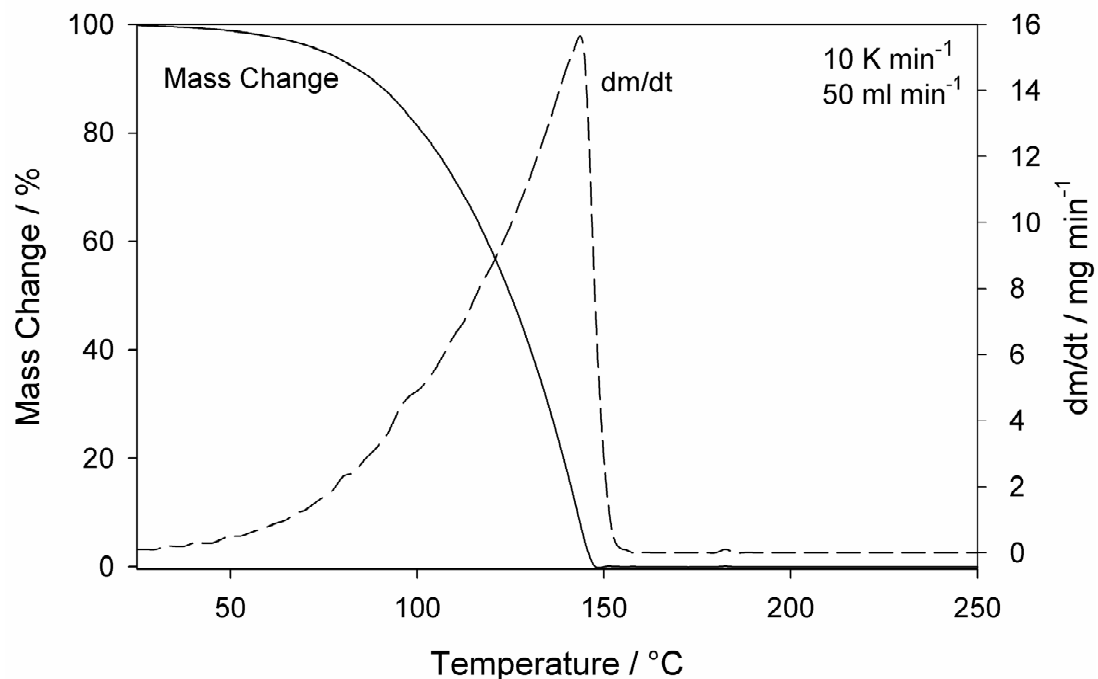


Abb. 6-1: Massenänderung und Sublimationsrate von TEOS in 50 ml min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> als Funktion der Temperatur und mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup>.

Dies gewährleistet eine langzeitstabile Sublimation mit der damit verbundenen zeitlich konstanten TEOS-Konzentration im Stickstoffstrom. Weiterhin ermöglicht eine Sublimationsrate von  $2 \text{ mg min}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $75^\circ\text{C}$  und einem  $\text{N}_2$ -Volumenstrom von  $50 \text{ ml min}^{-1}$  durch den Bubbler, die Generierung von Partikeln in ausreichend hoher Anzahl. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass der Massendurchsatz an  $\text{SiO}_2$  ( $MW_{\text{SiO}_2} = 60.08 \text{ g mol}^{-1}$ ) nur 28.8% des Massendurchsatzes an TEOS ( $MW_{\text{TEOS}} = 208.33 \text{ g mol}^{-1}$ ) ausmacht.

Die FTIR-Analysen des CVS-Prozesses unter Zugabe von Sauerstoff zeigen die thermische Stabilität des TEOS Moleküls bis hin zu Temperaturen von  $550^\circ\text{C}$  (Abb. 6-2):

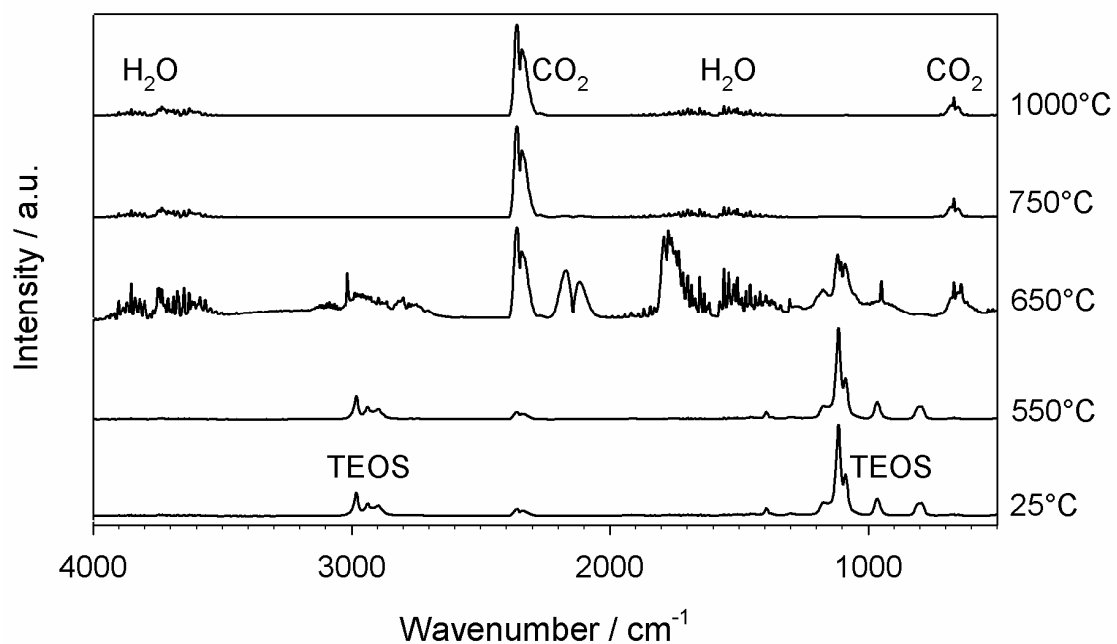


Abb. 6-2: FTIR Spektren von TEOS und dessen Dekompositionsprodukte bei ausgewählten Prozesstemperaturen von  $25^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$ .

Bei einer schrittweisen Erhöhung der CVS-Reaktortemperatur um jeweils  $100^\circ\text{C}$ , ausgehend von Raumtemperatur bis  $1000^\circ\text{C}$ , zeichnet sich erst ab  $650^\circ\text{C}$  die teilweise Dekomposition des Precursors ab, was an der Abnahme der Absorptionsbanden im Bereich von  $1112 \text{ cm}^{-1}$  und  $1083 \text{ cm}^{-1}$  (C-C Streck-schwingung) zu erkennen ist. Gleichzeitig bildet sich der für CO typische Doppelpeak

bei  $2108\text{ cm}^{-1}$  und  $2163\text{ cm}^{-1}$  aus (C=O Streckschwingung). Die vollständige Dekomposition und Oxidation der organischen Liganden zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ist bei Temperaturen ab  $750^\circ\text{C}$  zu beobachten. Die Absorptionsspektren zeigen nur noch den für  $\text{H}_2\text{O}$  typischen, gezackten Bandenverlauf im Bereich von  $3500\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  bzw. von  $1300\text{ cm}^{-1}$  bis  $1900\text{ cm}^{-1}$ , sowie die  $\text{CO}_2$ -Banden bei  $2335\text{ cm}^{-1}$  und  $2358\text{ cm}^{-1}$ . Obwohl die IR-Analyse bei einer Temperatur von  $750^\circ\text{C}$  eine vollständige Dekomposition von TEOS anzeigt und der Partikelbildungsprozess von statten gehen sollte, wurden bei dieser Temperatur und einer Precursorkonzentration von  $c_{\text{TEOS}} = 1.2 \cdot 10^{-5}\text{ mol l}^{-1}$  keine Partikeln beobachtet. Erst ab Temperaturen über  $800^\circ\text{C}$  wurde eine geringe Anzahl ( $\sim 10^3\text{ cm}^{-3}$ ) an sehr kleinen Partikeln ( $\sim 20\text{ nm}$ ) gemessen.

Es ist zu vermuten, dass bei diesen Temperaturen und einer Verweilzeit von  $13.6\text{ s}$ , die Reaktionsgeschwindigkeit der Dekomposition von TEOS nicht sehr hoch ist und die gebildeten, sehr kleinen Partikeln durch Diffusion an die Reaktorwand verloren gehen. Erst ab Temperaturen von  $850^\circ\text{C}$  -  $900^\circ\text{C}$  scheint die Reaktionskinetik schnell genug zu sein, um auch größere Agglomerate entstehen zu lassen, die aufgrund geringerer Diffusion nicht sämtlich an den Reaktorwänden und Transferleitungen abgeschieden werden. Dies belegen auch Partikelgrößenverteilungen des  $\text{SiO}_2$ -Aerosols als Funktion der Reaktionstemperatur. Für die folgenden Untersuchungen wurde für die  $\text{SiO}_2$ -Partikelsynthese eine Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  im CVS-Reaktor eingestellt.

Abb. 6-3 zeigt die mit einem Gesamtvolumenstrom von  $300\text{ ml min}^{-1}$  erreichten, zeitlich gemittelten Mobilitätsdurchmesser und Partikelkonzentrationen für TEOS-Konzentrationen von  $1.2 \cdot 10^{-5}\text{ mol l}^{-1}$  bis  $1.2 \cdot 10^{-4}\text{ mol l}^{-1}$  bei einer konstanten Sauerstoffkonzentration von  $c_{\text{O}_2} = 3.7 \cdot 10^{-3}\text{ mol l}^{-1}$ . Mit steigender Konzentration des Precursors nimmt die Partikelanzahl von  $1 \cdot 10^7$  auf  $4 \cdot 10^7\text{ cm}^{-3}$  zu. Gleichzeitig nimmt der Mobilitätsdurchmesser der Partikeln durch die zunehmende Brown'sche Molekularbewegung und die daraus resultierende Agglomerationswahrscheinlichkeit zu. Mit einer TEOS-Konzentrationen von über  $2.0 \cdot 10^{-4}\text{ mol l}^{-1}$  (hier nicht mehr dargestellt) konnte zwar eine Partikelkonzentration von  $1 \cdot 10^8\text{ cm}^{-3}$  erreicht werden, dabei stieg aber der mittlere Mobilitätsdurchmesser der Partikeln auf über  $700\text{ nm}$

an. Dies führte einerseits zu einer sehr starken Abscheidung in den Transferleitungen und war andererseits für eine weitere wissenschaftliche Untersuchung des Beschichtungsprozesses nicht notwendig.

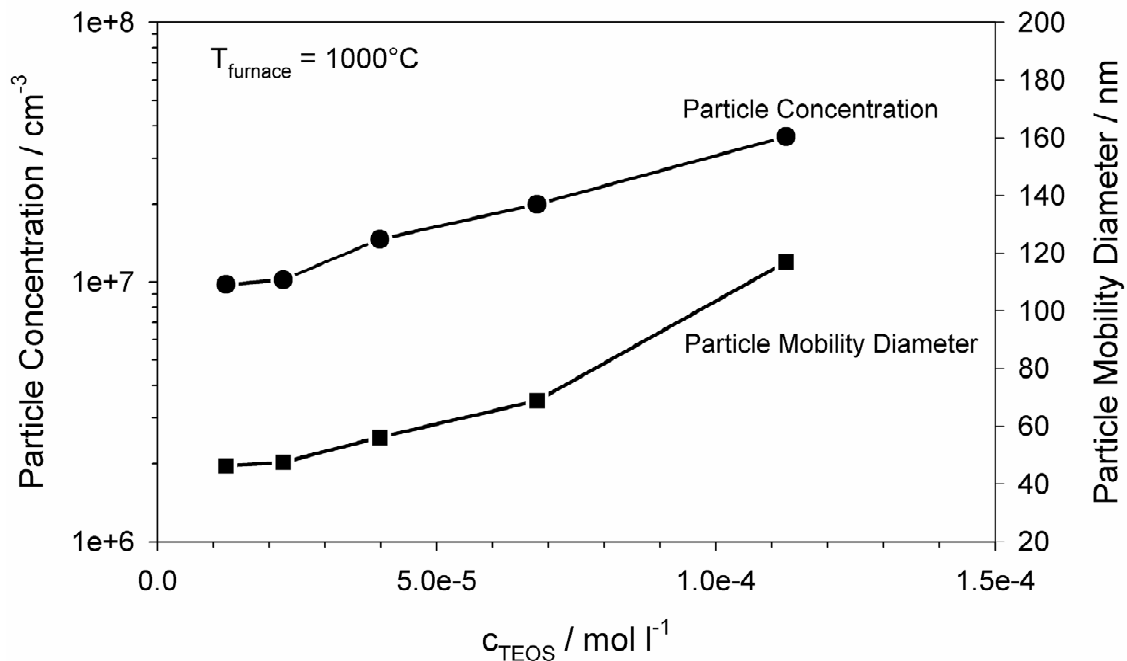


Abb. 6-3: Zeitlich gemittelte  $\text{SiO}_2$ -Partikelkonzentration  $N_p$  und Partikelgröße  $d_p$  als Funktion der TEOS-Konzentration ( $c_{\text{O}_2} = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ).

Für den nachfolgenden Beschichtungsprozess ist die Konstanz mit der die Partikeln im CVS-Prozess generiert werden von besonderer Bedeutung. Durch eine zeitliche Schwankung in der Partikelkonzentration ändern sich auch die Partikelmassen und Partikeloberflächen, die im nachfolgenden Beschichtungsprozess zur Verfügung stehen. Daraus resultiert eine ständig variierende Beladung der Trägerpartikeln mit Palladium. In logischer Schlussfolgerung muss das Verhältnis der Trägerpartikeloberfläche und der Konzentration des Palladiumprecursors möglichst konstant sein. Abb. 6-4 zeigt exemplarisch für  $c_{\text{TEOS}} = 4.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  den zeitlichen Verlauf der Partikelkonzentration  $N_p$  und den korrespondierenden Mobilitätsdurchmesser  $d_p$ . Beide Kurvenverläufe zeichnen sich durch eine hohe Stabilität mit einer äußerst geringen Abweichung ( $\leq 1.5\% \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  bzw. 1.1 nm) über die Zeit aus. Der Anstieg in den ersten 25 min ist durch die Aufheizphase des

CVS-Reaktors bedingt. Nach Ausprägung des endgültigen Temperaturprofils und dem Einschalten der Prozessgase stabilisieren sich die Messwerte bei  $N_p = 1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  und  $d_p = 80 \text{ nm}$ . Nach einer Messzeit von 250 min wurde die TEOS-Zufuhr abgeschaltet.

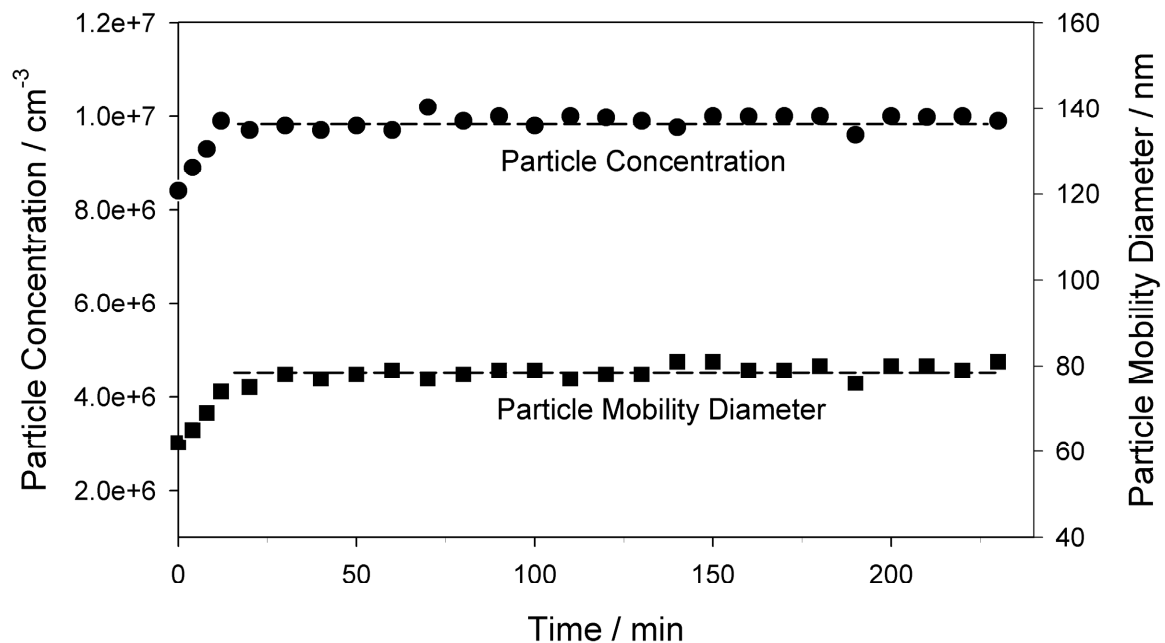


Abb. 6-4:  $\text{SiO}_2$  Partikelkonzentration  $N_p$  und Mobilitätsdurchmesser  $d_p$  als Funktion der Zeit.

Ausgehend von den oben genannten Ergebnissen, ist es zur Erhöhung des Massendurchsatzes sinnvoll, den Gesamtvolumenstrom durch den CVS-Reaktor zu erhöhen und dabei die TEOS-Konzentration nicht zu hoch einzustellen. Hohe Konzentrationen führten zu hohen Übersättigungen und einer verstärkten Agglomeration, wodurch schnell Partikelgrößen über 500 nm erreicht wurden und den weiteren Prozess beeinträchtigten.

Zur Untersuchung des Massendurchsatzes wurde der  $\text{N}_2$ -Volumenstrom durch den Bubbler ( $T_{\text{TEOS}} = 70^\circ\text{C}$ ) zwischen 25 und 2000  $\text{ml min}^{-1}$  variiert. Dieser Volumenstrom wurde mit einem  $\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisch auf 2500  $\text{ml min}^{-1}$  verdünnt, um die Verweilzeit im CVS-Reaktor konstant zu halten. Der  $\text{O}_2$ -Anteil betrug zwischen 10 und 22.5% und liegt über der für die Totaloxidation benötigten Molmenge. In Abb. 6-5 sind die erreichten Massendurchsätze als Funktion der TEOS-Konzentration dargestellt.

Nach einer Trocknungsphase von 3 h bei 105°C wurden die in Tabelle 6-1 und Abb. 6-5 dargestellten Massendurchsätze erzielt. Die Daten zeigen, dass das verwendete Setup geeignet ist, um einen Durchsatz von 1.5 g h<sup>-1</sup> an SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikeln zu erzeugen. Ein Scale-Up lässt sich mit einem in der Geometrie leicht modifizierten Aufbau einfach durchführen und kann SiO<sub>2</sub>-Durchsätze von einigen 10 g h<sup>-1</sup> erzielen.

Tabelle 6-1: SiO<sub>2</sub>-Massendurchsätze als Funktion des Bubblervolumenstroms bei 70°C.

V <sub>N<sub>2</sub>,Bubbl</sub> / ml min <sup>-1</sup>	T <sub>Bubbl</sub> / °C	c <sub>TEOS</sub> / mol l <sup>-1</sup>	O <sub>2</sub> -Anteil / %	m <sub>SiO<sub>2</sub></sub> / g h <sup>-1</sup>
35	70	3.61 · 10 <sup>-7</sup>	16	3.25 · 10 <sup>-3</sup>
250	70	5.55 · 10 <sup>-6</sup>	18.5	5.00 · 10 <sup>-2</sup>
500	70	2.51 · 10 <sup>-5</sup>	16.1	0.227
1200	70	7.49 · 10 <sup>-5</sup>	10	0.675
1250	70	9.52 · 10 <sup>-5</sup>	22.2	0.858
2000	70	1.67 · 10 <sup>-4</sup>	20	1.510

Anm.: SiO<sub>2</sub> Trocknung für 3 h bei 105°C.

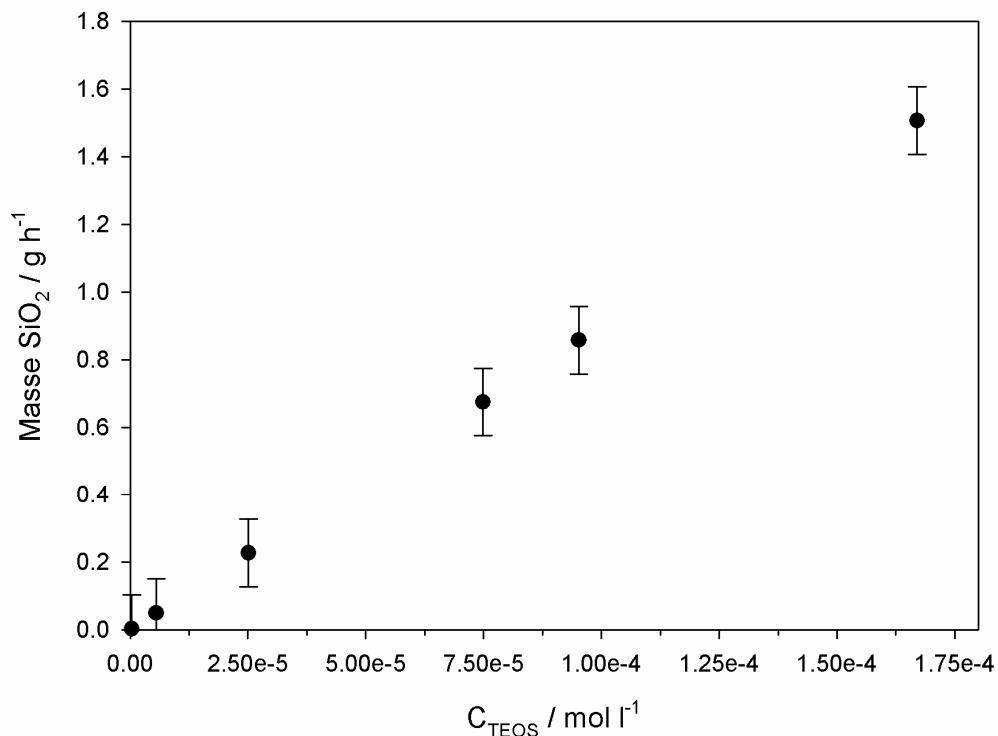


Abb. 6-5: Einfluss der TEOS-Konzentration auf den Massendurchsatz an SiO<sub>2</sub> durch den CVS-Reaktor bei einem Gesamtvolumenstrom von 2500 ml min<sup>-1</sup> und einer Bubblertemperatur von 70°C.



## 6.1.2 Partikelreinheit

Um den Grad einer möglichen Kohlenstoffverunreinigung in den  $\text{SiO}_2$ -Partikeln zu untersuchen, wurden zwei unabhängige Messmethoden angewendet. Für eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX – energy dispersive x-ray) wurden die  $\text{SiO}_2$ -Partikeln auf kohlenstoffbeschichteten Cu-TEM-Grids präpariert.

Neben dem vom Trägermaterial stammenden Cu-Doppelpeak bei 8.1 keV und 8.9 keV, wiesen die Proben Silizium (1.74 keV) und Sauerstoff (0.525 keV), aber auch Kohlenstoff (0.277 keV) mit geringer Intensität auf (Abb. 6-6). Da die verwendeten Probenträger aus Cu-Netzchen mit einer Kohlenstoffbeschichtung bestehen, wurden weitere partikel- und kohlenstofffreie  $\text{SiO}/\text{SiO}_2$  beschichtete Cu-Probenträger untersucht. Auch hier konnte das gleiche Cu:C-Verhältnis beobachtet werden, was bedeutet, dass die Verunreinigungen mit Kohlenstoff durch den Kontakt mit Kohlenwasserstoffen aus der Umgebungsatmosphäre und nicht von den Partikeln stammen.

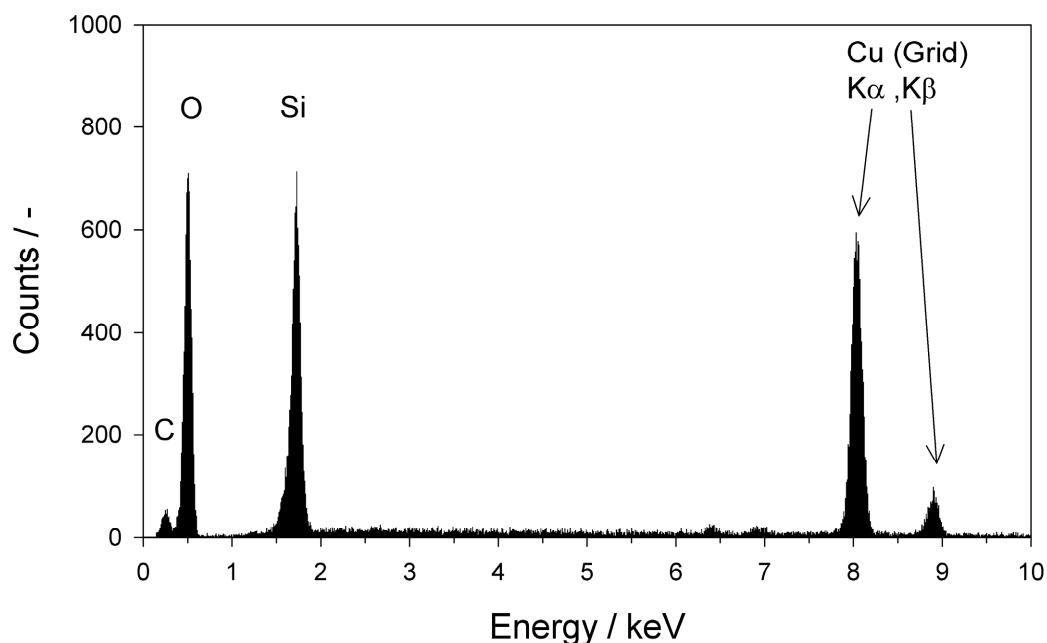


Abb. 6-6: EDX-Analyse der CVS generierten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln.

Zur eindeutigen Klärung des Kohlenstoffgehaltes wurde eine kombinierte TGA/FTIR Messung (Netzsch TG209/2/F & Bruker VEKTOR 22) mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  im Bereich von  $500$  bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt (Abb. 6-7). Dazu wurde eine Probe von  $4.350 \text{ mg SiO}_2$  in  $50 \text{ ml min}^{-1}$  reinem Stickstoff mit einer Heizrate von  $20 \text{ K min}^{-1}$  auf  $950^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die Probe wurde für  $10 \text{ min}$  auf  $120^\circ\text{C}$  gehalten, um physisorbiertes Wasser ( $1.24\%$ ) zu entfernen und einen auftretenden Massenverlust auf die Masse an wasserfreiem  $\text{SiO}_2$  beziehen zu können. Der zwischen  $120^\circ\text{C}$  bis  $800^\circ\text{C}$  auftretende Massenverlust von  $1.64\%$  in nicht-oxidativer Atmosphäre, ist dem Verlust an Hydroxylgruppen zuzuschreiben (vgl. Kap 6.1.4). Bei Erreichen der Temperatur von  $950^\circ\text{C}$  wurde das Analysegas von  $\text{N}_2$  zu  $\text{O}_2$  umgeschaltet. Dadurch lässt sich Kohlenstoff, der in oder auf den Partikeln existent ist, zu  $\text{CO}_2$  oxidieren und mittels FTIR detektieren. Nach dem Wechsel zur oxidativen Atmosphäre ist im Kurvenverlauf der Probenmasse kein Massenverlust durch  $\text{CO}_2$  zu erkennen. Die parallel durchgeführte FTIR-Analyse des Probengases zeigte ebenfalls keinen Anstieg in der  $\text{CO}_2$ -Konzentration, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die  $\text{SiO}_2$ -Partikeln aus dem MOCVS-Prozess hochrein sind und keine Kohlenstoffverunreinigung besitzen.

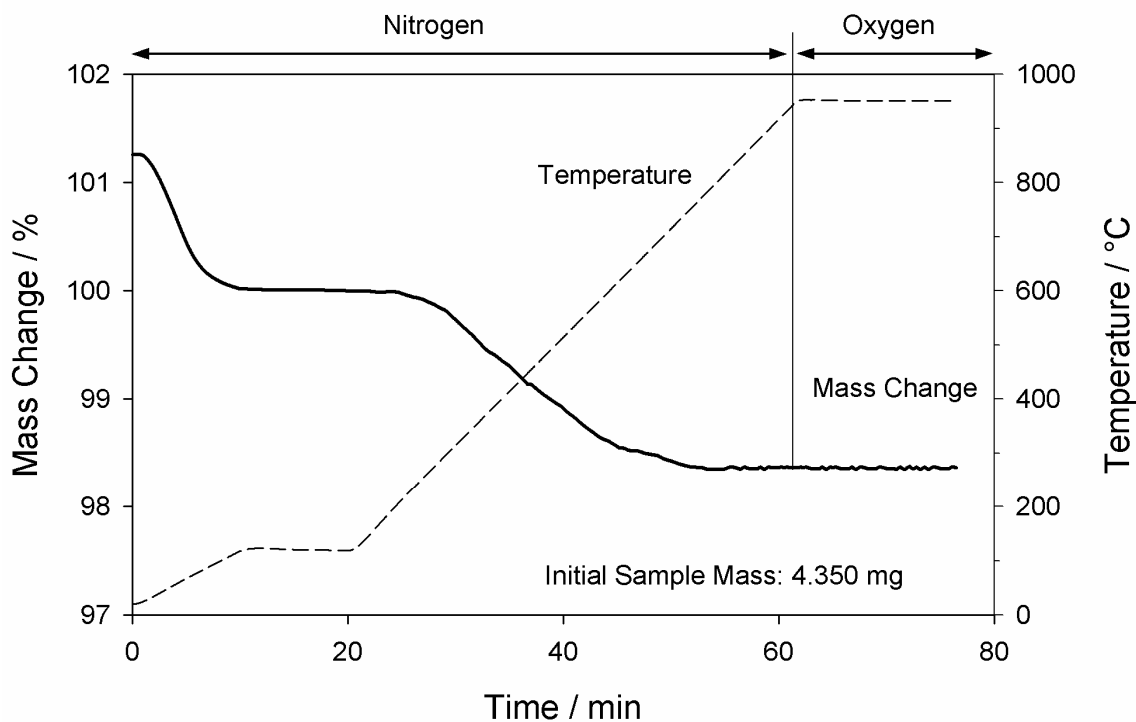


Abb. 6-7: TGA-Analyse unversinterter  $\text{SiO}_2$ -Partikeln zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts.

### 6.1.3 Partikelmorphologie

Die spezifische Oberfläche sowie die Porenradienverteilung der  $\text{SiO}_2$ -Partikeln wurden durch  $\text{N}_2$ -Adsorption bei 77 K mit der Single-Point bzw. Multi-Point Methode (Quantachrome NOVA 1200 und 2000) bestimmt. Physisorbiertes Wasser wurde durch eine 2-stündige Vakuumtrocknung bei  $150^\circ\text{C}$  entfernt. Die spezifische Oberfläche (SSA – surface specific area) der  $\text{SiO}_2$ -Agglomerate, die bei einer Konzentration von  $c_{\text{TEOS}} = 3.01 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  bei  $1000^\circ\text{C}$  generiert wurden, konnte in BET-Messungen zu  $345 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bestimmt werden. Mit einer  $\text{SiO}_2$ -Feststoffdichte von  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2250 \text{ kg m}^{-3}$  lässt sich anhand von Gl. (6-1) ein Primärpartikeldurchmesser von  $7.7 \pm 0.25 \text{ nm}$  abschätzen.

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho_{\text{SiO}_2} \cdot \text{SSA}} \quad (6-1)$$

In Abb. 6-8 ist exemplarisch ein  $\text{SiO}_2$ -Agglomerat mit der aus den TEM-Bildern gewonnenen kumulativen Primärpartikelgrößenverteilung dargestellt. Eine Bildauswertung lieferte in guter Übereinstimmung mit den BET-Daten einen geometrischen Primärpartikeldurchmesser von  $d_{50} = 7.8 \text{ nm}$  und einer geometrischen Standardabweichung von  $\sigma_g = 1.14$ .

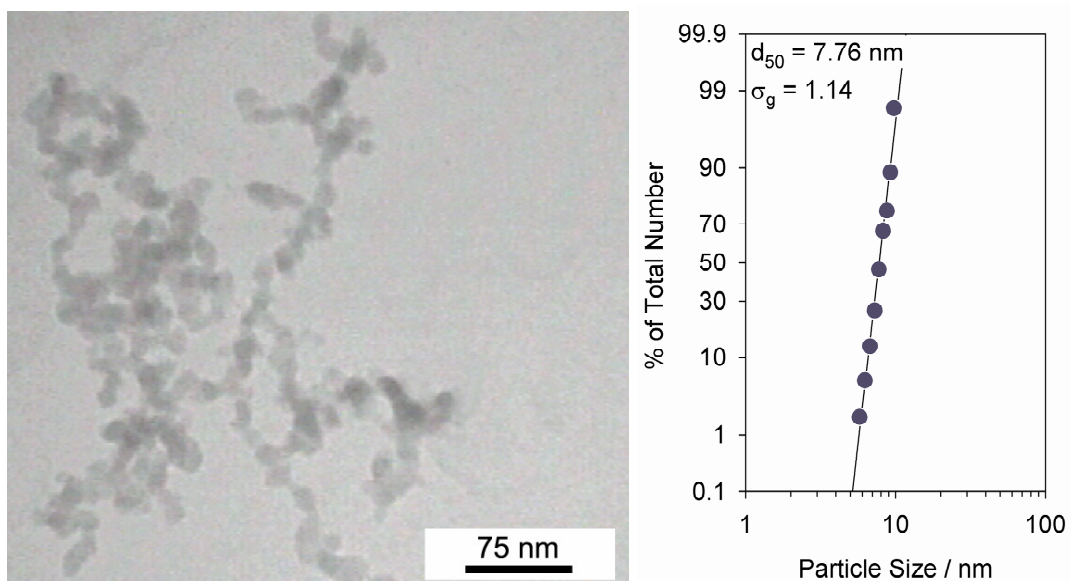


Abb. 6-8: TEM-Aufnahme eines CVS generierten  $\text{SiO}_2$  Agglomerats ( $c_{\text{TEOS}} = 4.01 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ; links) und kumulative Primärpartikelgrößenverteilung (rechts).

Innere Porositäten können einen bedeutenden Anteil der vorhandenen spezifischen Oberfläche ausmachen und unter bestimmten Umständen zu diffusionsbedingten Transportlimitierungen beim Beschichtungsvorgang und bei der katalytischen Umsetzung führen. Daher wurde durch  $N_2$ -Adsorption untersucht in welchem Ausmaß innere Porositäten vorhanden sind. In Abb. 6-9 ist der Verlauf der Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme der  $SiO_2$ -Agglomerate dargestellt. Der Kurvenverlauf ist charakteristisch für nicht-poröse Materialien und kann nach der IUPAC-Klassifikation als eine Überlagerung der Typen II und IV mit einer sehr kleinen Hysterese beschrieben werden.

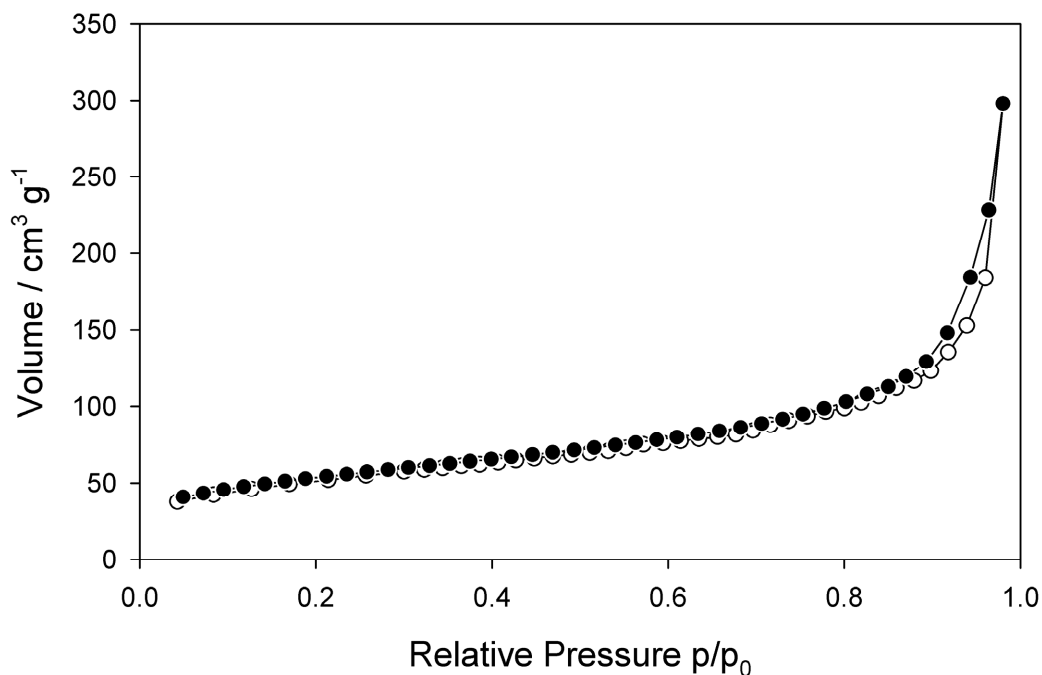


Abb. 6-9:  $N_2$ -Adsorptions- und Desorptionsisotherme bei 77 K für  $SiO_2$ -Agglomerate aus dem CVS-Prozess.

Die XRD-Analyse der  $SiO_2$ -Agglomerate zeigt, dass es sich um amorphe  $SiO_2$ -Partikeln handelt. Innerhalb amorpher Materialien bilden sich üblicherweise mikrokristalline Bereiche aus, die an breiten und wenig ausgeprägten Signalen zu erkennen sind. Zum Vergleich ist das Intensitätsspektrum von kristallinem  $\beta$ - $SiO_2$  dargestellt, das sich durch diskrete Peaks auszeichnet. In Übereinstimmung zu

*Okuyama et al.* (1986) scheint ein CVS-Prozess mit TEOS bei diesen Bedingungen nur zu amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln zu führen.

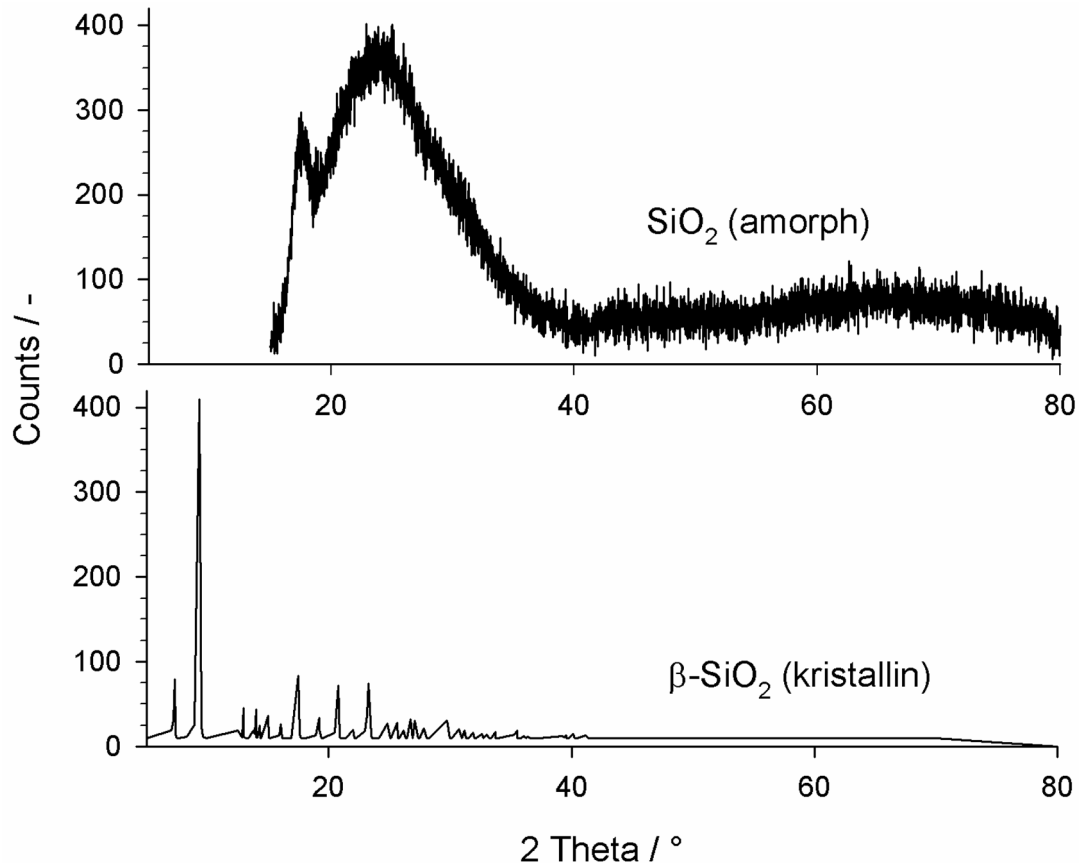


Abb. 6-10: XRD-Analyse von amorphen, CVS-generierten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln (oben) und kristallinem  $\beta\text{-SiO}_2$  (unten).

Im Falle einer nachgeschalteten Online-Sinterung des  $\text{SiO}_2$ -Aerosols für 45 s bei  $1500^\circ\text{C}$ , erhält man sphärische  $\text{SiO}_2$ -Partikeln. Ein Teil dieser Partikeln, die mit einer Precursorkonzentration von  $c_{\text{TEOS}} = 4.01 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  bei  $1000^\circ\text{C}$  generiert wurden, lagen als reagglomerierte Dubletten mit versinterten Kontaktstellen vor. Die versinterten Partikeln wiesen nach dieser Strukturänderung eine BET-Oberfläche von  $94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf, was einem BET-äquivalenten Partikeldurchmesser von 29 nm entspricht. Die bildanalytische Auswertung ergab einen geometrischen Partikeldurchmesser von  $d_{50} = 28.1 \text{ nm}$  mit einer geometrischen Standardabweichung von  $\sigma_g = 1.37$ . Eine Restrukturierung ist für den eigentlichen Vorgang der späteren Funktionalisierung mit Palladium zwar nicht notwendig,

vereinfacht aber die wissenschaftliche Auswertung der Beschichtung aufgrund der einfachen und bekannten Morphologie der Partikeln.

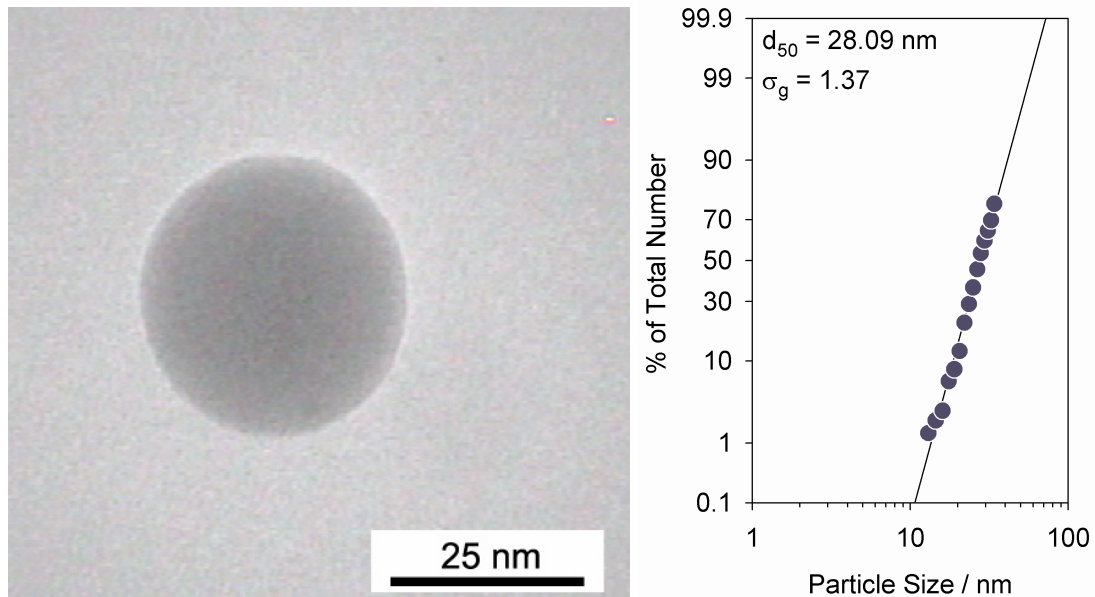


Abb. 6-11: TEM-Aufnahme einer on-line versinterten, sphärischen SiO<sub>2</sub>-Partikel ( $c_{\text{TEOS}} = 4.01 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , 1500°C; 45 s, links) und kumulative Primärpartikelgrößenverteilung des restrukturierten SiO<sub>2</sub>-Aerosols (rechts).

#### 6.1.4 On-Line Modifizierung der Hydroxylgruppendichte auf SiO<sub>2</sub>-Partikeloberflächen im MOCVS-Prozess

Wie sich zuletzt in Untersuchungen von *Wu et al.* (2005) und *Schlüter* (2005) zeigte, aber auch schon von *Che and Bennett* (1989) allgemein diskutiert wurde, spielen die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche der Trägerpartikeln eine entscheidende Rolle bei der Adsorption des Precursors und dessen nachfolgende Dekomposition. Die gezielte Veränderung der Oberflächenkonzentration an Hydroxylgruppen lässt erwarten, dass damit Einfluss auf die Belegungsdichte an Palladiuminseln genommen werden kann.

Um den Einfluss der mittleren OH-Konzentration auf den SiO<sub>2</sub>-Partikeloberflächen auf das Beschichtungsergebnis zu untersuchen, wurde eine prozessintegrierte Oberflächenmodifikation durchgeführt. Hierzu wurde das differenzierte

Dekompositionsverhalten von TEOS in O<sub>2</sub>-angereichertem und O<sub>2</sub>-freiem Trägergas ausgenutzt (vgl. Kap. 2.3.2). Mit einer TEOS-Konzentration von  $c_{\text{TEOS}} = 6.37 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  wurde die Dekomposition im CVS-Reaktor (1000°C) einmal mit einer O<sub>2</sub>-Konzentration von  $c_{\text{O}_2} = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  und einmal mit  $c_{\text{O}_2} = 0 \text{ mol l}^{-1}$  durchgeführt.

Die FTIR-Analyse der Gaszusammensetzung mit  $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  O<sub>2</sub> zeigt die zu erwartenden Absorptionsbanden im IR-Spektrum für H<sub>2</sub>O (3500 cm<sup>-1</sup> bis 4000 cm<sup>-1</sup> bzw. 1300 cm<sup>-1</sup> bis 1900 cm<sup>-1</sup>) und CO<sub>2</sub> (2335 cm<sup>-1</sup> und 2358 cm<sup>-1</sup>). Der Sauerstoff führt erwartungsgemäß zur Totaloxidation der organischen Liganden nach Gl. (2-6) und damit zur Entstehung von 10 mol H<sub>2</sub>O pro mol SiO<sub>2</sub>, die zur Bildung von OH-Gruppen auf der Partikeloberfläche beitragen können.

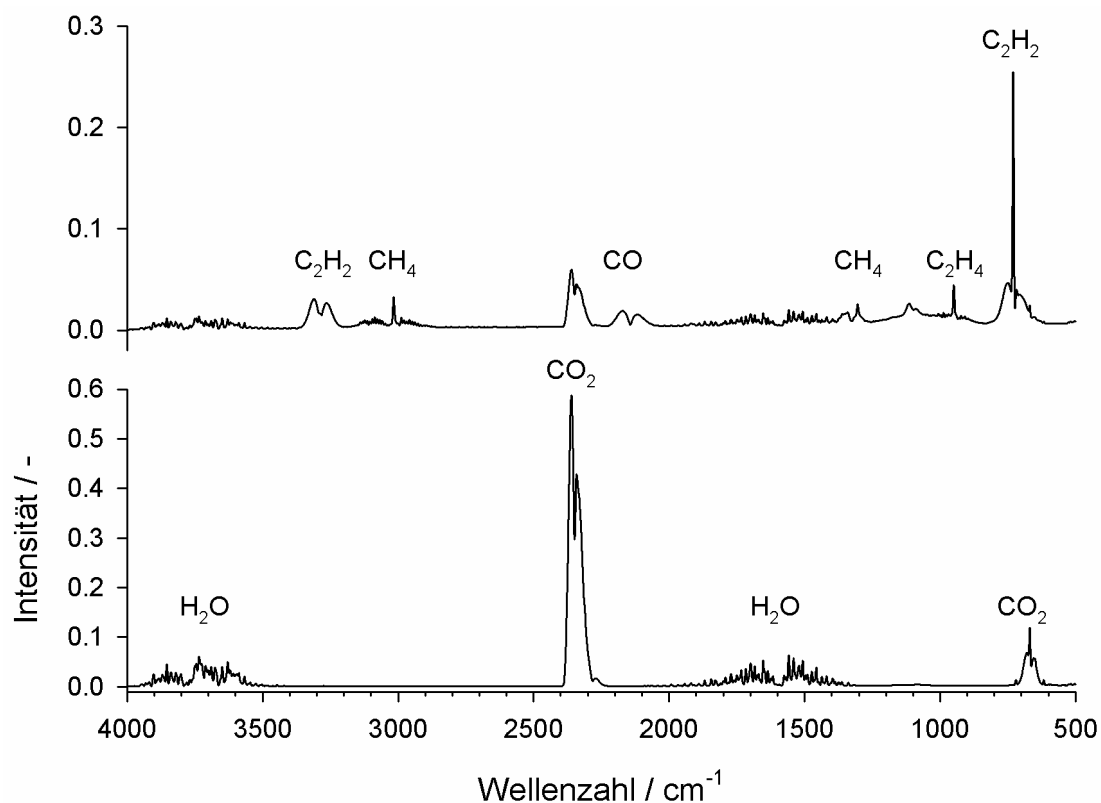


Abb. 6-12: FTIR Spektren nach der TEOS-Zersetzung bei 1000°C mit einer O<sub>2</sub>-Konzentration von  $c_{\text{O}_2} = 0 \text{ mol l}^{-1}$  (oben) und  $c_{\text{O}_2} = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  (unten).

Im Gegensatz dazu zeigt das IR-Spektrum für die Zersetzungsreaktion unter  $O_2$ -Ausschluss ( $c_{O_2} = 0 \text{ mol l}^{-1}$ ) nur eine geringe  $CO_2$ - und  $H_2O$ -Konzentration. Es konnten aber deutliche Absorptionsbanden für Ethin ( $732 \text{ cm}^{-1}$  und  $3190 \text{ cm}^{-1}$  bis  $3370 \text{ cm}^{-1}$ ), Kohlenmonoxid ( $2178 \text{ cm}^{-1}$  und  $2120 \text{ cm}^{-1}$ ), Ethen ( $947 \text{ cm}^{-1}$ ) und Methan ( $3018 \text{ cm}^{-1}$ ) als weitere Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Mit 2 mol  $H_2O$  pro mol  $SiO_2$  steht somit  $H_2O$  in wesentlich geringerer Konzentration zur Bildung von OH-Gruppen zur Verfügung.

Bei der Umsetzung von TEOS zu  $SiO_2$  mit einer  $O_2$ -Konzentration  $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  ist die gebildete Wassermenge im Produktgas in guter Übereinstimmung mit Gl. (2-5) 4.9-fach höher als bei einer Konzentration von  $0 \text{ mol l}^{-1} O_2$ . Die Untersuchungen belegen, dass bei der Reaktion unter  $O_2$ -Ausschluss nicht nur wie angenommen Ethen und Wasser entstehen. Vielmehr zersetzen sich die TEOS-Liganden ( $-O-C_2H_5$ ) zu einem Gemisch aus Ethin, Ethen, Methan, CO und  $H_2O$ .

Eine thermogravimetrische Analyse der gebildeten Partikeln sollte zeigen, ob der Unterschied in der  $H_2O$ -Konzentration im Aerosol auch zu einer differenzierten Belegung der Oberfläche mit OH-Gruppen führt. Die aus den zuvor beschriebenen Prozessen gebildeten Partikeln wurden zunächst in reinem Stickstoff mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  für 20 min auf  $120^\circ\text{C}$  aufgeheizt, um Adsorbatwasser zu entfernen und die Masse an wasserfreiem  $SiO_2$  zu erhalten. Anschließend wurden die Partikeln ebenfalls in reinem Stickstoff mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  auf  $950^\circ\text{C}$  erhitzt und die Temperatur für weitere 35 min gehalten. Der isotherme Temperaturverlauf dient zur Ausbildung eines Plateaus und vereinfacht die Ermittlung und Auswertung des Massenverlusts durch die OH-Gruppen im Temperaturbereich von  $170^\circ\text{C}$  bis  $950^\circ\text{C}$ . Abb. 6-13 zeigt den prozentualen Restmassenverlauf beider Proben über die Zeit, bezogen auf die wasserfreie  $SiO_2$ -Masse bei  $t = 25 \text{ min}$ . Die mit  $0 \text{ mol l}^{-1} O_2$  generierten  $SiO_2$ -Partikeln ( $m_{SiO_2} = 3.999 \text{ mg}$ ) weisen einen Massenverlust von 1.0% auf, während die mit  $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} O_2$  generierten  $SiO_2$ -Partikeln ( $m_{SiO_2} = 4.095 \text{ mg}$ ) mit 5.7% einen höheren Massenverlust aufzeigen. Parallel durchgeführte FTIR-Messungen ergaben, dass die gesamte Massenänderung dem Verlust an OH-Gruppen zugeschrieben werden kann.



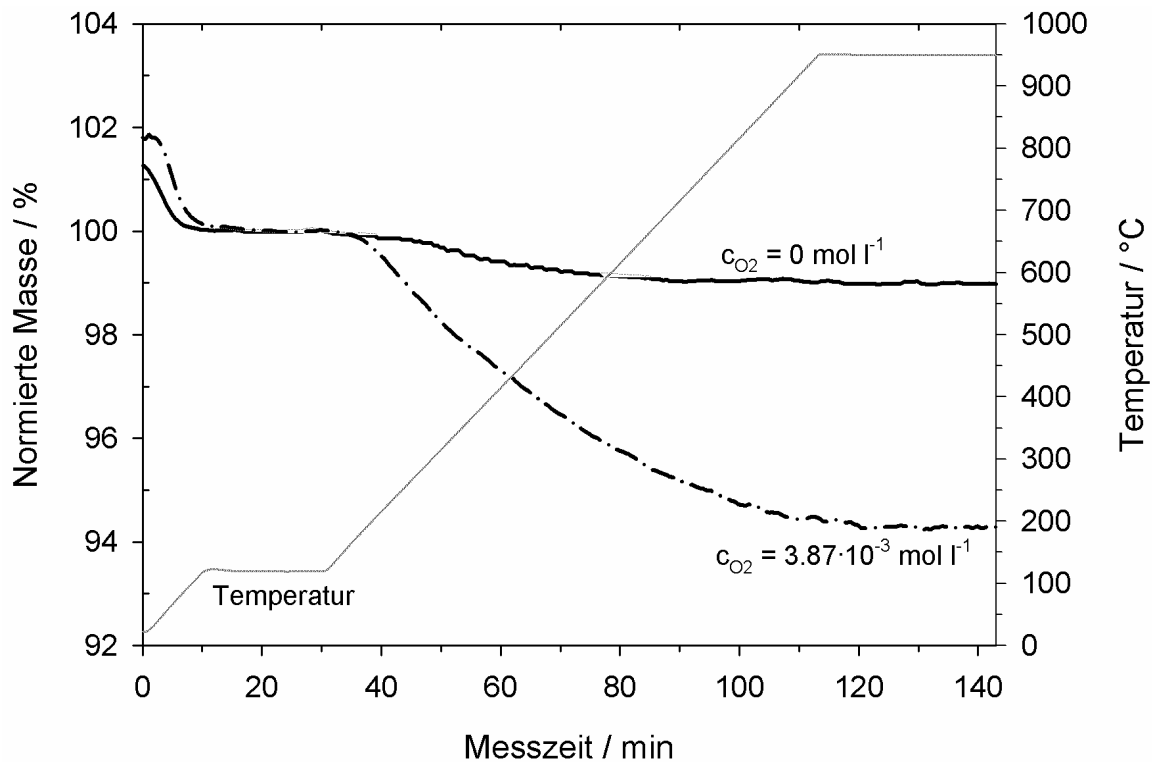


Abb. 6-13: Normierte TGA-Analyse von CVS-generierten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln mit einer  $\text{O}_2$ -Konzentration von  $c_{\text{O}_2} = 0 \text{ mol l}^{-1}$  ( $m_{\text{SiO}_2} = 3.999 \text{ mg}$ ) und  $c_{\text{O}_2} = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  ( $m_{\text{SiO}_2} = 4.095 \text{ mg}$ ).

Die Variation der  $\text{O}_2$ -Konzentration im Trägergas ist somit eine elegante Methode, um die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration im CVS-Prozess und damit die sich bei der Abkühlung ausbildende OH-Gruppensdichte auf den  $\text{SiO}_2$ -Partikeln prozessintegriert zu steuern. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration kann im CVS-Prozess durch den Sauerstoffgehalt gesteuert werden, so dass sich bei der Abkühlung unterschiedlich stark modifizierte Partikeloberflächen ergeben. Die durchgeführten Analysen lassen keine exakte Umrechnung des Massenverlustes durch die OH-Gruppen in eine Oberflächenbelegung zu, aber einen qualitativen Rückschluss auf die Oberflächenbelegung. Der Einfluss der modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln auf die Beschichtung mit  $\text{Cp}(\text{allyl})\text{Pd}$  ist in Kap. 6.2.3 beschrieben.

## 6.2 MOCVD von Cp(allyl)Pd zur Funktionalisierung der SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikeln mit Palladium

### 6.2.1 Thermogravimetrische Charakterisierung von Cp(allyl)Pd

In der Literatur finden sich nur unzureichende thermophysikalische Angaben zu Cp(allyl)Pd. Die in Kap. 2.3.4 dargestellten Daten von *Hierso et al.* (1998) geben den Dampfdruck nur bei einem Absolutdruck von  $6.67 \cdot 10^3$  Pa und in einem sehr engen Temperaturbereich wieder. Die exakte Kontrolle eines MOCVD-Prozesses setzt aber die Kenntnis des Dampfdruckes bei den gegebenen Prozessbedingungen, also bei Atmosphärendruck voraus. Darüber hinaus bestand zu Beginn der Arbeit die vorherrschende Meinung, dass sich Cp(allyl)Pd bei Atmosphärendruck autokatalytisch zersetzt und über längere Zeit keine stabile Sublimation möglich sei. Zur Bestimmung der Palladiumkonzentration bei der Beschichtung des SiO<sub>2</sub>-Aerosols, wurde Cp(allyl)Pd hinsichtlich seiner Thermostabilität und des Sublimationsvermögens in Stickstoff bei Atmosphärenbedingungen (~1013 mbar) untersucht.

Im Bereich der Betriebstemperaturen zwischen 30°C und 80°C wurde die Sublimationsrate von Cp(allyl)Pd in 25 ml min<sup>-1</sup> Stickstoff bei einer isothermischen Temperaturführung ermittelt. Die gemittelten Sublimationsraten in Abb. 6-14 basieren auf Mehrfachmessungen mit einer Einwaage von  $m_{\text{prec}} = 1.60$  mg Cp(allyl)Pd in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probentiegel ( $d_{\text{ic}} = 6$  mm;  $h_{\text{c}} = 4$  mm). Die Mehrfachmessungen dienen zur Mittelung der Messdaten, um kleinere Abweichungen im Bedeckungsgrad des Tiegels auszugleichen. Der während der autokatalytischen Dekomposition entstehende Massenverlust durch abgespaltene gasförmigen Liganden (49.94% der Cp(allyl)Pd-Molekülmasse), wurde aus der Restmasse ermittelt und die Messdaten entsprechend korrigiert. Die aus der Zersetzung zurückbleibende Palladiummasse lag im Durchschnitt unter 10 Massenprozent. Bei Temperaturen oberhalb des Cp(allyl)Pd-Schmelzpunktes von  $T_{\text{m}} = 63^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}$  lag dieser Wert bei bis zu 15%.

Obwohl Sublimationsraten von  $1.32 \cdot 10^{-5} \text{ mg s}^{-1}$  bis  $1.22 \cdot 10^{-3} \text{ mg s}^{-1}$  im Temperaturbereich von  $30^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$  technisch möglich sind, wurden nur Sublimationstemperaturen bis  $65^\circ\text{C}$  eingesetzt, da darüber hinaus die zunehmende autokatalytische Zersetzung im Precursorreservoir zu einem unstablen Beschichtungsprozess führte.

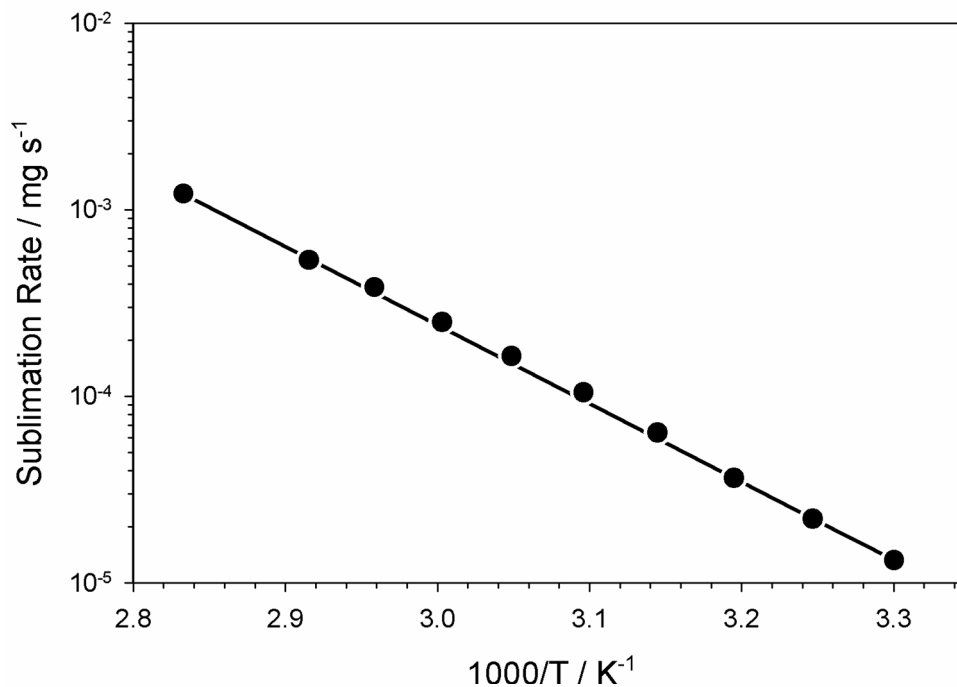


Abb. 6-14: Bei Atmosphärendruck gemessene Sublimationsraten von 1.6 mg Cp(allyl)Pd als Funktion der inversen Temperatur.

Aus der logarithmische Auftragung der Sublimationsraten ( $\log k$ ) über  $T^{-1}$  erhält man eine bei Atmosphärendruck gültige Sublimationsenthalpie von  $\Delta H_{\text{sub}} = -80.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt mit Literaturdaten von metallorganischen Precursoren überein, die in der Regel einen Wert zwischen 60 und 120  $\text{kJ mol}^{-1}$  aufweisen. Durch Kenntnis des absoluten Dampfdrucks von 8.3 Pa bei 303 K (Hierso et al., 1998) erhält man den temperaturabhängigen Dampfdruck  $P$  in der Clausius-Clapeyron-Form:

$$\ln P = -\frac{80.5 \cdot 10^3}{RT} + 34.1 \quad (6-2)$$

Zum Vergleich ist im relevanten Temperaturbereich die Dampfdruckkurve von reinem Palladium eingezeichnet (Molecular Beam Epitaxy Components GmbH).

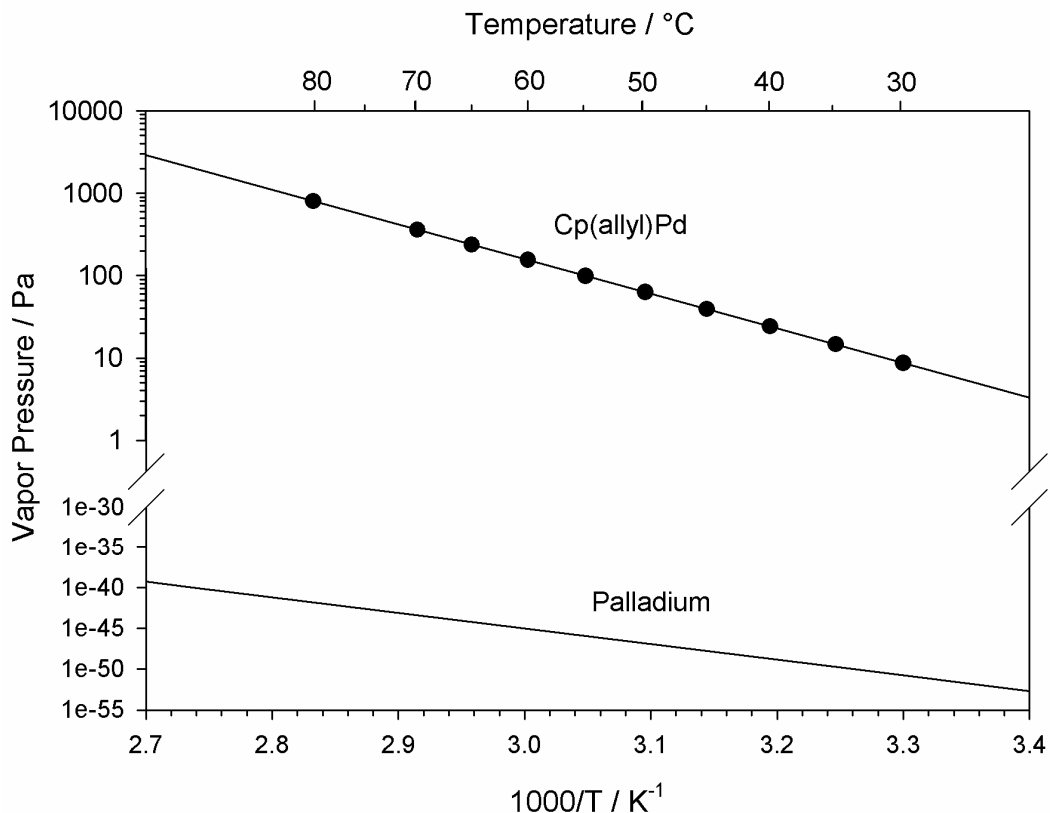


Abb. 6-15: Dampfdruckkurve von  $\text{Cp(allyl)Pd}$  und Palladium bei Atmosphärendruck.

## 6.2.2 Beschichtung der $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikeln mit Palladium

Die Kenntnis der Dampfdruckgleichung für  $\text{Cp(allyl)Pd}$  bei Atmosphärendruck ermöglicht es nun, gezielt Palladiumkonzentrationen im Aerosol zu erzeugen. Das Ziel der Untersuchungen ist zu klären, welchen Einfluss die Prozessführung (Sublimationstemperatur, Strukturmodifikation, Gaszusammensetzung, usw.) des kontinuierlichen CVD-Prozesses auf die Beschichtung hat. Dabei soll neben dem Beladungsgrad des Palladiums auf den  $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikeln, die Palladiumpartikelgröße kontrolliert variiert werden. Hierzu wurden zunächst  $\text{SiO}_2$ -Agglomerate, im späteren Verlauf auch versinterte sphärische  $\text{SiO}_2$ -Partikeln mit unterschiedlichen Palladiummengen beschichtet.

Zur Beschichtung der  **$\text{SiO}_2$ -Agglomerate** wurden jeweils 4 mg  $\text{Cp(allyl)Pd}$  eingesetzt und Sublimationstemperaturen von  $30^{\circ}\text{C}$  bis  $65^{\circ}\text{C}$  eingestellt. Dadurch wurden

Cp(allyl)Pd-Konzentrationen von  $1.25 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  bis  $3.27 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  im SiO<sub>2</sub>-Aerosol erzielt. Der Coating-Reaktor wurde dabei bei einer konstanten Temperatur von 60°C betrieben. Wie Abb. 6-16 zeigt, nehmen die äquivalenten Schichtdicken auf den 40 nm SiO<sub>2</sub>-Agglomeraten zunächst moderat von 0.1 nm auf 0.6 nm zu, während die Precursorkonzentration von  $1.25 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  (30°C) auf  $1.29 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  (55°C) ansteigt. Eine weitere Erhöhung auf  $3.27 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  (65°C) führt zu einer starken Zunahme in den äquivalenten Schichtdicken auf 2.55 nm.

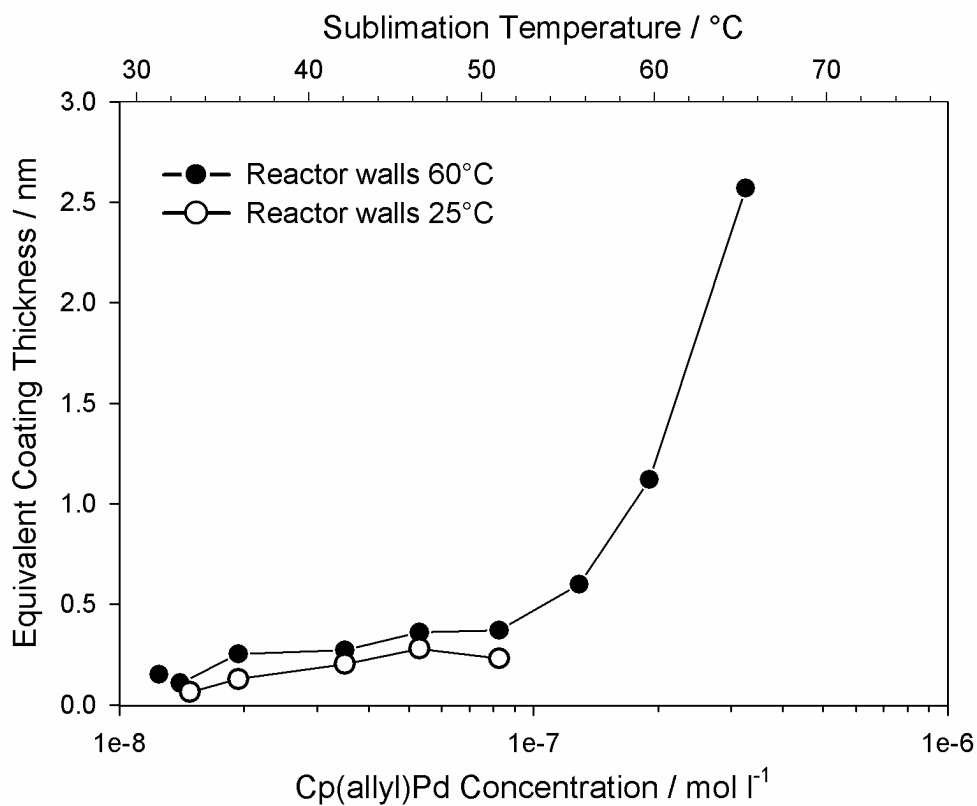


Abb. 6-16: Äquivalente Palladium-Schichtdicken auf 40 nm SiO<sub>2</sub>-Agglomeraten, gemessen als Funktion der Sublimationstemperatur für 60°C (●) und 25°C (○) im Coating-Reaktor.

Neben diesem Kurvenverlauf enthält Abb. 6-16 eine weitere Messkurve für 25°C im Coating-Reaktor. In diesem Fall wurden generell geringere Schichtdicken gemessen, die mit einem höheren Verlust des Palladiumprecursors durch Thermophorese an die „kälteren“ Reaktorwände zu erklären sind. Konzentrationen über  $8.25 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  (50°C) sind nicht mehr dargestellt, da die Verluste an die Reaktorwand stark zunahmten und eine deutliche metallische Verfärbung erzeugten. Die

Reproduzierbarkeit der Schichtdickenmessungen war generell so ausgezeichnet, dass die Messwerte bei gleich bleibenden Prozessbedingungen (Anzahlkonzentration der Trägerpartikeln, Sublimationstemperatur und Precursoreinwaage) nicht zu unterscheiden waren.

EDX-Analysen sowie Beugungsaufnahmen an den Partikeln nach dem Beschichtungsprozess lieferten den Nachweis, dass es sich bei den abgeschiedenen Strukturen um kristallines Palladium handelt. Wie in den EDX-Analysen der unbeschichteten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, finden sich auch hier die Peaks für das Kupfer des Probenträgers (8.1 keV und 8.9 keV), sowie des Siliziums (1.74 keV) und des Sauerstoffs (0.525 keV) aus den  $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikeln wieder. Der Kohlenstoffpeak (0.277 keV) in geringer Intensität stammt wiederum von adsorbierten Kohlenwasserstoffen aus der Umgebungsluft. Daneben ist der von Palladium stammende Doppelpeak bei 2.83 keV und 2.99 keV in hoher Intensität auszumachen. Die Beugungsbilder unterstreichen den kristallinen Charakter der Palladiumpartikeln.

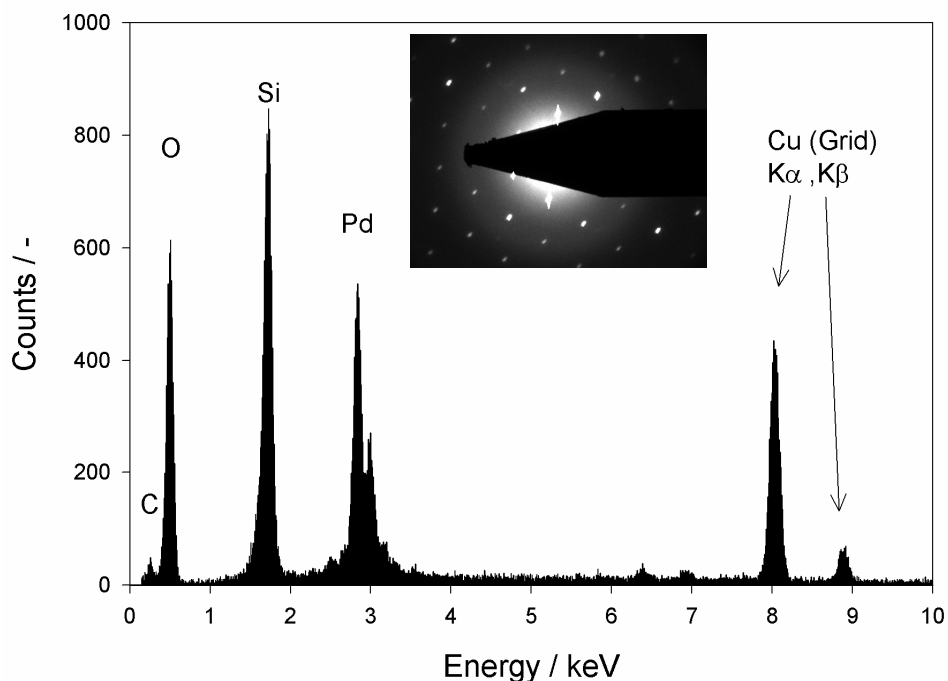


Abb. 6-17: EDX-Analyse und Beugungsbild von palladiumbeschichteten  $\text{SiO}_2$ -Agglomeraten.

Die TEM-Aufnahmen der mit Palladium beschichteten SiO<sub>2</sub>-Partikeloberflächen zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Schichtdickenmessungen. Wie in der oberen Bildreihe in Abb. 6-18 deutlich zu erkennen ist, steigt die Belegungsdichte der Palladiuminseln zunächst allmählich an, nimmt dann aber für die höchsten Sublimationstemperaturen stark zu. Weiterhin war zu beobachten, dass der  $d_{50,0}$  der Palladiumpartikeln von  $\sim 1.5$  nm für eine Cp(allyl)Pd-Konzentration von  $8.25 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  (50°C) bis auf etwa 3.3 nm für eine Konzentration von  $3.27 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  (65°C) ansteigt.

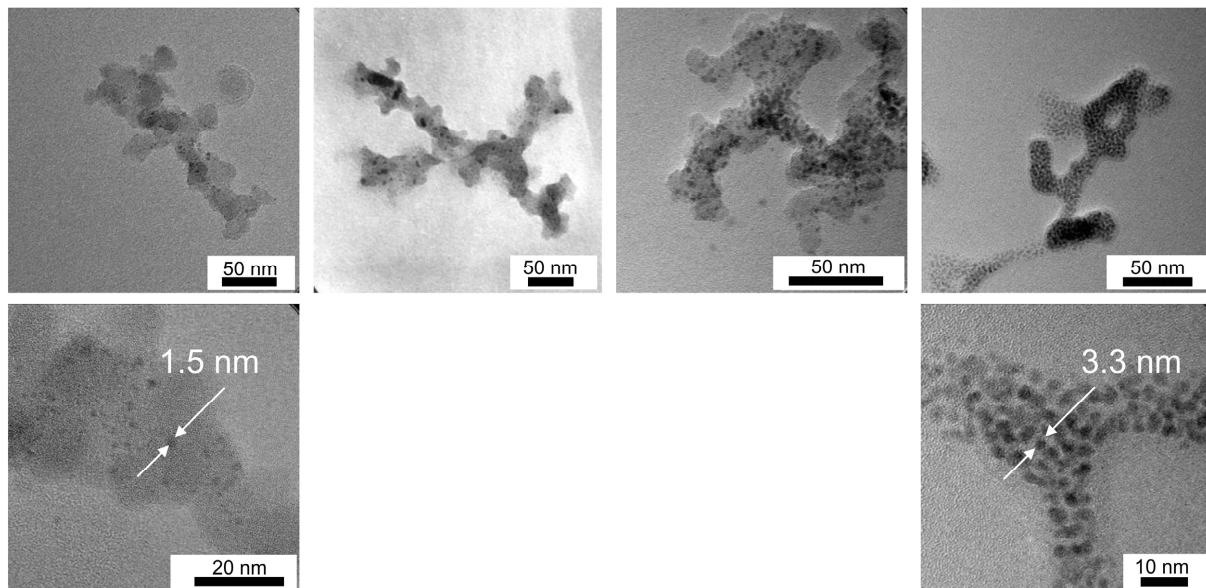


Abb. 6-18: TEM-Aufnahmen der palladiumbeschichteten SiO<sub>2</sub>-Agglomerate. Obere Reihe, l.n.r.: Sublimationstemperatur von 50°C ( $8.25 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ ), 55°C ( $1.28 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ ), 60°C ( $1.91 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ ) und 65°C ( $3.27 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ ). Die untere Bildreihe zeigt Vergrößerungen der Palladiuminseln bei 50°C (links) und 65°C (rechts).

Bei der Verwendung von SiO<sub>2</sub>-Agglomeraten zur Generierung der Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren verursachen die interstitiellen Bereiche der einzelnen Primärpartikeln Schwierigkeiten bei der Auswertung von Größe und Anzahl der Palladiumpartikeln. Die Beobachtungen zeigen, dass sich Cp(allyl)Pd bevorzugt in diesen Bereichen abscheidet und dort zu einer starken Anhäufung an Palladium führt (Abb. 6-19, links). Messungen der äquivalenten Schichtdicken als Funktion der mobilitätsäquivalenten Partikelgröße belegen diesen Sachverhalt. Mit zunehmender

Partikelgröße steigt die Primärpartikelanzahl im Agglomerat an und die interstitiellen Bereiche nehmen zu. Dies führt bei konstanten Prozessbedingungen zu höheren äquivalenten Schichtdicken mit der Partikelgröße (Abb. 6-19, rechts).

Der Grund hierfür lässt sich leicht anhand der Kelvin-Gleichung veranschaulichen, die eine Dampfdruckerniedrigung für kleinere "Porenradien" vorhersagt. Die interstitiellen Bereiche stellen Mikroporen mit extrem kleinen Radien dar und führen demnach zu einem erniedrigten Dampfdruck und einer erhöhten Adsorptionsrate. *Xie and Marlow* (1997) beobachteten den gleichen Effekt für die Adsorption von Wassermolekülen: Im Gegensatz zu Aggregaten aus mehreren Primärpartikeln, adsorbierten aufgrund fehlender Kapillareffekte keine Wassermoleküle auf einzelnen kugelförmigen Partikeln.

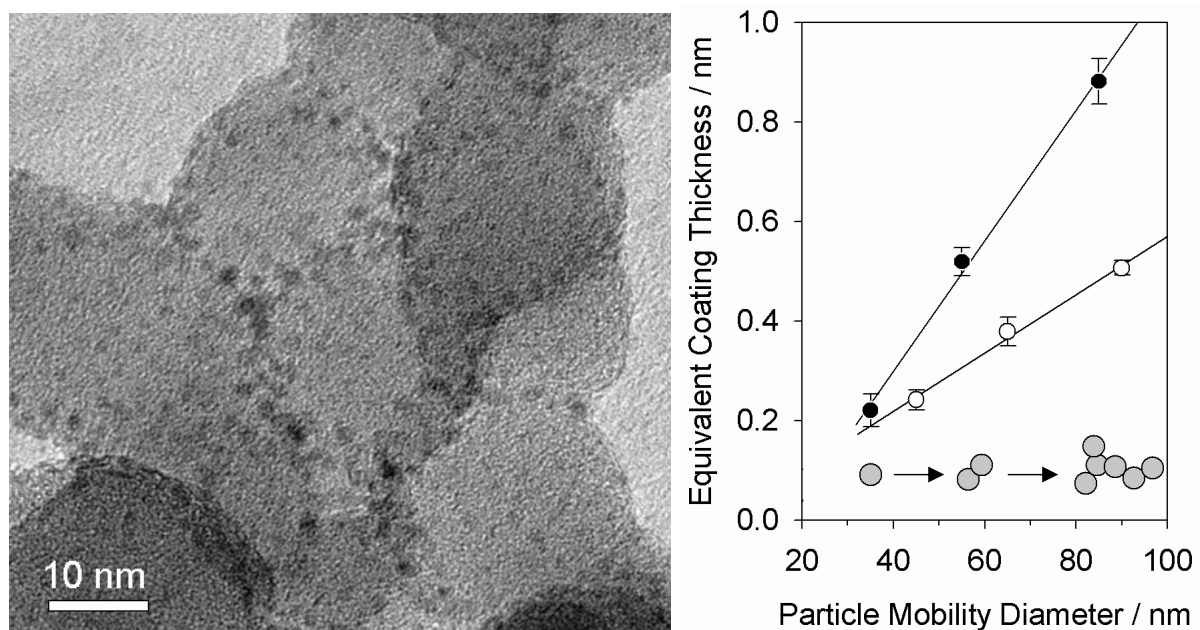


Abb. 6-19: Links: TEM-Aufnahme eines Pd/SiO<sub>2</sub>-Partikels mit interstitiellen Bereichen, die durch Kapillareffekte zu einer Anhäufung an Palladiuminseln führen. Rechts: Die äquivalenten Schichtdicken nehmen mit dem mobilitätsäquivalenten Partikeldurchmesser zu, der mit der Anzahl an Primärpartikeln im Agglomerat korreliert.  $c_{\text{Cp(allyl)Pd}} = 5.1 \cdot 10^{-8}$  (●) und  $7.6 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  (○).



Aus diesem Grund sind **sphärische SiO<sub>2</sub>-Partikeln** für eine genauere wissenschaftliche Untersuchung und die präzise morphologische Charakterisierung der Palladiuminseln besser geeignet. Ihr Vorteil gegenüber verzweigten Agglomeraten liegt in der wesentlich einfacheren Morphologie, der genaueren Bestimmung der exponierten Partikeloberfläche und der Vermeidung von interstitiellen Bereichen zwischen Primärpartikeln. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich durch die Angleichung des mobilitätsäquivalenten Durchmessers an den Stokesdurchmesser der Partikeln, so dass sich die äquivalenten Schichtdicken einfacher aus den SSLPI-Messungen berechnen lassen. Erst diese Faktoren ermöglichen präzise Aussagen zur Beladung und Größenverteilung der Palladiumpartikeln.

Die aus dem CVS-Prozess stammenden SiO<sub>2</sub>-Agglomerate wurden durch einen Online-Sinterungsprozess zu sphärischen SiO<sub>2</sub>-Partikeln umstrukturiert. Anschließend wurden die Trägerpartikeln durch Variation der Sublimationstemperatur von 30°C bis 65°C für das Cp(allyl)Pd mit Palladium in verschiedenen Mengen beschichtet. Alle Versuche wurde mit einer Precursoreinwaage von  $1.75 \pm 0.03$  mg und einer mittleren Partikelkonzentration von  $\sim 1.0 \cdot 10^7$  cm<sup>-3</sup> durchgeführt.

Tabelle 6-2 stellt die verwendeten Temperaturen und die daraus resultierenden Cp(allyl)Pd-Konzentrationen, den mittleren Partikelgrößen (anzahl- und oberflächengewichtet), Standardabweichungen, Dispersionen (D) und äquivalenten Schichtdicken (s) gegenüber. Der Dispersionsgrad gibt den oberflächenexponierten Anteil der Atome eines Partikels wieder und kann mit einer aus Chemisorptionsmessungen stammenden Näherungsgleichung (*Wang and Yeh, 2001*) bestimmt werden (Gl. (6-3)):

$$D = \frac{n}{d_p[\text{nm}]} \quad (6-3)$$

Für Palladium ist  $n = 1.1$  und die Partikelgröße ist in Nanometer einzusetzen.

Tabelle 6-2: Gegenüberstellung von Cp(allyl)Pd-Konzentrationen und Größenverteilungen der Palladiuminseln. Statistische Grundlage: 300 bis 500 Palladiuminseln je Messung.

No.	T <sub>subl</sub> / °C	c <sub>Pd(allyl)Cp</sub> / mol l <sup>-1</sup>	d <sub>50,0</sub> / nm	d <sub>12</sub> <sup>*</sup> / nm	σ <sub>g</sub>	D / %	s / nm
A	30	1.96 · 10 <sup>-8</sup>	1.26	1.41	1.24	87	0.034
B	35	3.10 · 10 <sup>-8</sup>	2.03	2.17	1.18	54	0.449
C	40	5.10 · 10 <sup>-8</sup>	2.29	2.44	1.17	48	0.565
D	50	1.28 · 10 <sup>-7</sup>	2.56	2.74	1.18	43	0.731
E	60	2.87 · 10 <sup>-7</sup>	2.83	2.97	1.15	39	0.831
F	65	4.00 · 10 <sup>-7</sup>	3.00	3.08	1.11	37	0.924

Anm.: (\*) Nach der modifizierten Hatch-Choate-Gleichung:  $d_{12} = d_{50,0} \cdot \exp\{(2.5) \cdot \ln(\sigma_g)^2\}$ .

Cp(allyl)Pd-Konzentrationen basieren auf einer Einwaage von 1.75 mg.

Der Zusammenhang von Cp(allyl)Pd-Konzentration und bildanalytisch ermittelten Medianwerten der Palladiumgrößenverteilung wird in Abb. 6-20 (unten) gezeigt. Eine sehr geringe Precursorkonzentration von  $c_{\text{Cp(allyl)Pd}} = 1.96 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  führt zu sehr kleinen Palladiuminseln mit einem  $d_{50,0} = 1.26 \text{ nm}$ . Die zunächst geringe Konzentrationserhöhung auf  $3.10 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  bzw.  $5.10 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  äußert sich in einem deutlichen Anstieg in der mittleren Partikelgröße auf 2.03 nm, respektive 2.29 nm. Bei weiterer Erhöhung der Cp(allyl)Pd-Konzentration auf bis zu  $4.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  ist nur noch ein moderater Anstieg in der Größe der Palladiuminseln auf 3.00 nm zu verzeichnen. Diese Beobachtungen korrelieren mit den parallel vorgenommenen Schichtdickenmessungen. Diese weisen zunächst ebenfalls eine deutliche Zunahme in der Schichtdicke von  $s = 0.034 \text{ nm}$  auf 0.449 bzw. 0.565 nm bei einer entsprechend geringen Konzentrationszunahme auf. Im weiteren Verlauf steigt die Schichtdicke trotz einer deutlichen Zunahme der Precursorkonzentration nur noch auf einen Wert von 0.924 nm. Diese sehr präzisen Daten zu den Größenverteilungen und Schichtdicken bilden im weiteren Verlauf der Arbeit die Basis zur Ermittlung der TOF und den Untersuchungen zum Struktureinfluss der Palladiumbeschichtungen auf die Ethenhydrierung (Kap. 6.3).

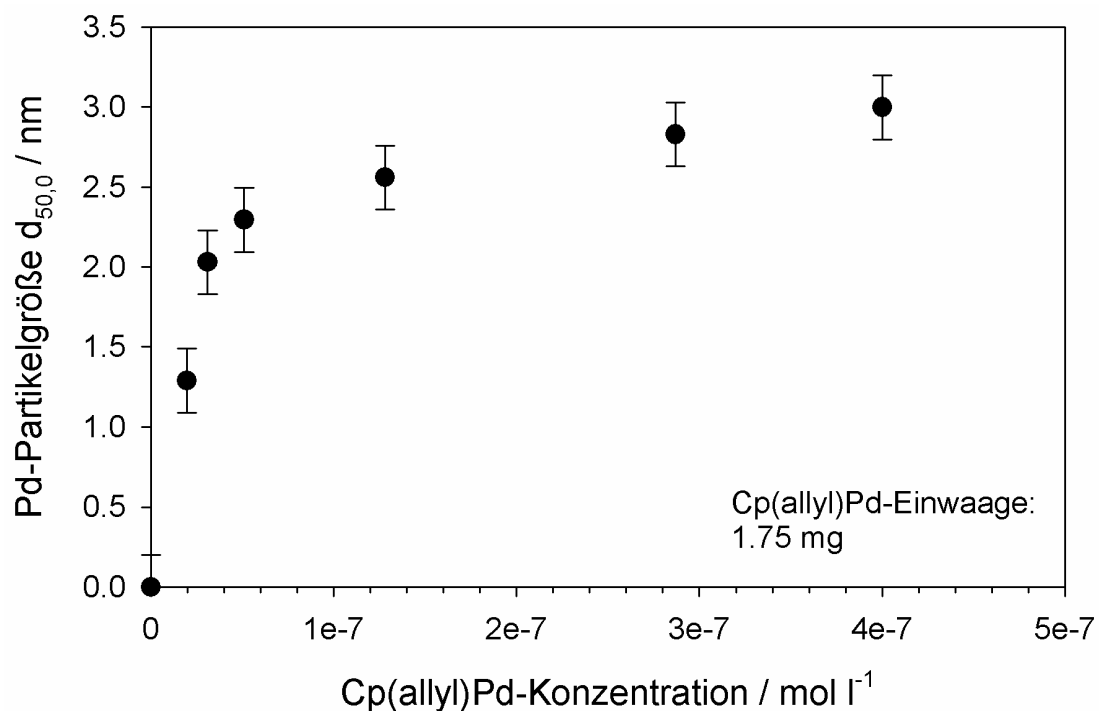
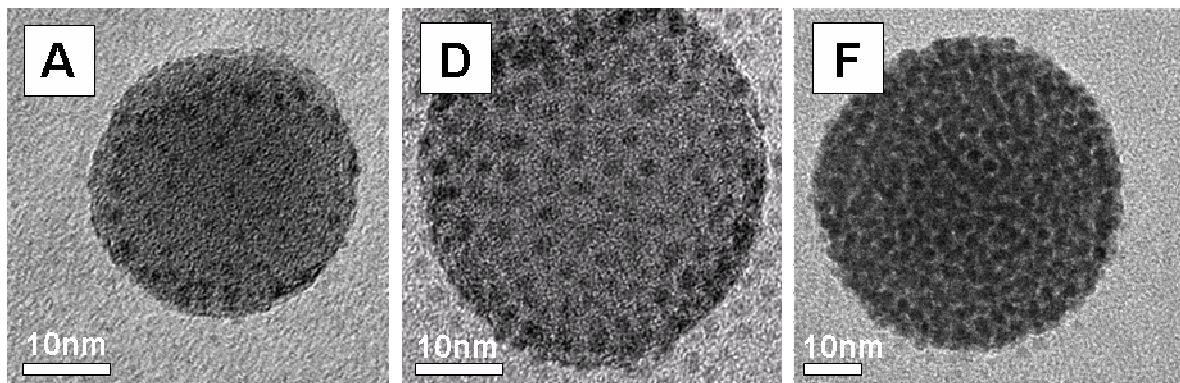


Abb. 6-20: Oben: TEM-Aufnahmen von MOCVD beschichteten Pd/SiO<sub>2</sub>-Partikeln der Versuchsreihe A ( $1.96 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ ), D ( $1.28 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ ) und F ( $2.87 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ ). Unten: Bildanalytisch ermittelte Palladiumpartikelgrößen  $d_{50,0}$  als Funktion der Cp(allyl)Pd-Konzentration (Probe A bis F).

Aus den TEM-Aufnahmen in Abb. 6-20 ist neben der Zunahme der Partikeldurchmesser auch eine signifikante Zunahme in der Oberflächenbedeckung der SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikeln mit Palladium zu erkennen. Sowohl die Veränderungen in der Palladiumpartikelgröße als auch der Oberflächenbelegung sind durch die Dekompositionskinetik von Cp(allyl)Pd zu erklären:

Während einer langsamen Induktionsphase findet eine erste Abscheidung von metallischem Palladium durch Adsorption weniger Cp(allyl)Pd-Moleküle an den Hydroxylgruppen statt. Diese verursachen ihrerseits eine stark beschleunigte Dekompositionsrate weiterer Cp(allyl)Pd-Moleküle durch autokatalytische Zersetzung, wodurch sich der deutliche Anstieg in der Partikelgröße erklärt. Bei höheren Cp(allyl)Pd-Konzentrationen nimmt zusätzlich die Oberflächendichte an Palladiuminseln zu, da weiterhin parallel die Adsorption und Dekomposition von Cp(allyl)Pd an freien Hydroxylgruppen mit nachfolgender autokatalytischer Zersetzung stattfindet. Das gleiche Verhalten wurde bei der Beschichtung von Silizium mit Platin aus (MeCp)(Me)<sub>3</sub>Pt beobachtet (*Xue et al., 1992*). Erst nach einer langsamen Adsorptions- und Dekompositionsphase des Precursors beobachtete man eine deutlich gestiegene Zersetzungsrate durch Autokatalyse. Beide Moleküle weisen aufgrund ihrer Ähnlichkeit im Molekülaufbau eine nahezu identische Zersetzungskinetik auf.

Aus Tabelle 6-2 geht hervor, dass mit zunehmender Cp(allyl)Pd-Konzentration eine Verringerung der geometrischen Standardabweichung  $\sigma_g$  einhergeht. Abb. 6-21 zeigt die Auftragung der kumulativen Größenverteilungen, in denen sich die Verschmälerung der Größenverteilungen durch eine Zunahme der Geradensteigung ausdrückt. Für die geringste Precursorkonzentration liegt die geometrische Standardabweichung  $\sigma_g$  bei 1.24 und damit bereits deutlich unter dem Wert von 1.32 für eine "self preserving size distribution" im freimolekularen Bereich (*Friedlander and Wang, 1966*). Eine geringfügig höhere Konzentration von  $3 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  führt zu einer weiteren Abnahme auf 1.18 und schließlich zu einem Wert von  $\sigma_g = 1.11$  für die höchste Konzentration. Diese Beobachtung spricht ebenfalls für eine autokatalytische Dekomposition als Zersetzungsmechanismus und der daraus hervorgehenden Vereinheitlichung der Partikelgrößen. Verschmälerungen der Größenverteilung sind als solches aus der Literatur bekannt und treten in der Regel beim Wachstum von Aerosolpartikeln durch Oberflächenreaktionen, bei Kondensationsprozessen oder langsam ablaufenden chemischen Reaktionen auf (*Landgrebe and Pratsinis, 1989; Tsantilis and Pratsinis, 2000*).

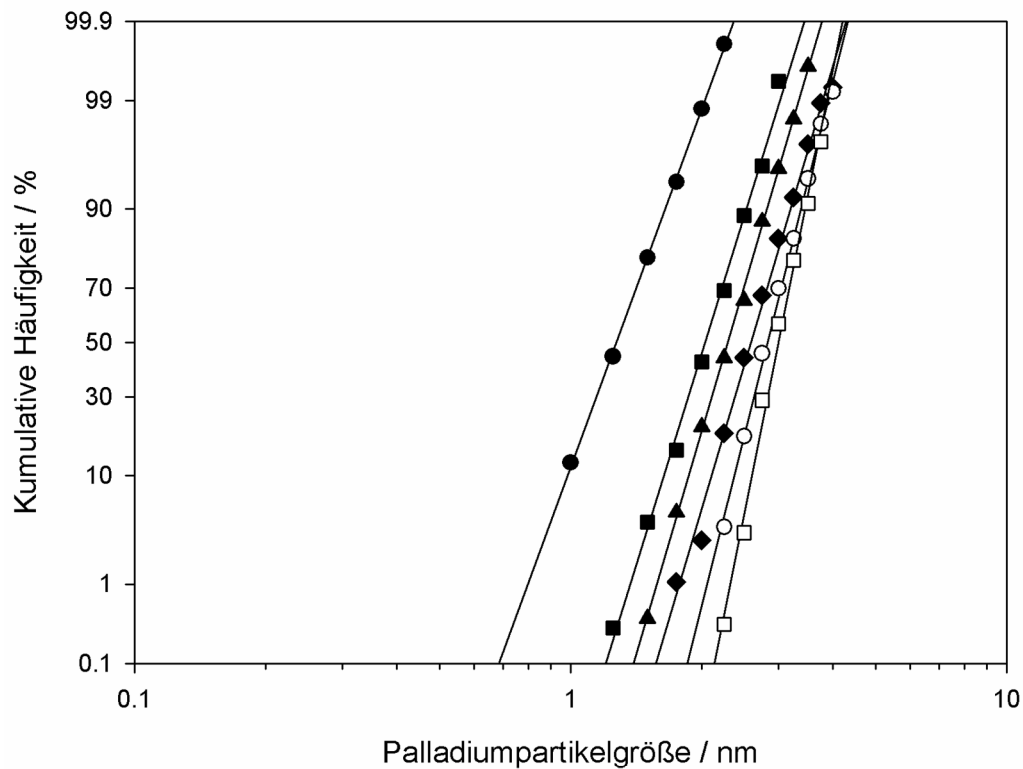


Abb. 6-21: Kumulative Häufigkeitsverteilung der MOCVD generierten Palladiuminseln für die in Tabelle 6-2 aufgelisteten  $Cp(allyl)Pd$ -Konzentrationen. Von links nach rechts mit steigender  $Cp(allyl)Pd$ -Konzentration:  $1.96 \cdot 10^{-8}$  (●),  $3.10 \cdot 10^{-8}$  (■),  $5.10 \cdot 10^{-8}$  (▲),  $1.28 \cdot 10^{-7}$  (◆),  $2.87 \cdot 10^{-7}$  (○) und  $4.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  (□).

### 6.2.3 Beschichtung von oberflächenmodifizierten $SiO_2$ -Trägerpartikeln mit Palladium

Die Zersetzungskinetik von  $Cp(allyl)Pd$  führt mit steigender Precursorkonzentration zu einer Vergrößerung der Palladiuminseln durch autokatalytische Zersetzung. Parallel dazu nimmt die Belegungsichte an Palladiuminseln durch Chemisorption und Dekomposition an freien Hydroxylgruppen weiter zu. Zur Entkopplung und unabhängigen Kontrolle beider Prozesse wurde die Hydroxylgruppenkonzentration an der Oberfläche der Trägerpartikeln variiert, indem der  $O_2$ -Gehalt im CVS-Prozess variiert wurde. Dies ermöglichte die prozessintegrierte Modifikation der  $SiO_2$ -Partikeloberflächen (vgl. 6.1.4).

Zunächst wurde in einer ersten Versuchsreihe gezeigt, dass sich dieser Prozess durch an- und abschalten der  $O_2$ -Zufuhr gezielt durchführen und verhindern lässt, ohne zu einer irreversiblen Beeinträchtigung des Beschichtungsprozesses zu führen. Hierzu wurde bei einer TEOS-Konzentration von  $4.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und unter Zugabe von Sauerstoff in überstöchiometrischer Menge ( $c_{O_2} = 3.70 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) eine Totaloxidation der Liganden erreicht und  $H_2O$  in ausreichender Menge bereitgestellt um voll hydroxylierte Oberflächen auszubilden. Dies resultierte in einer Beschichtung mit einer äquivalenten Schichtdicke von 0.65 nm bei einer  $Cp(allyl)Pd$ -Konzentration von  $1.35 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  (Abb. 6-22, links).

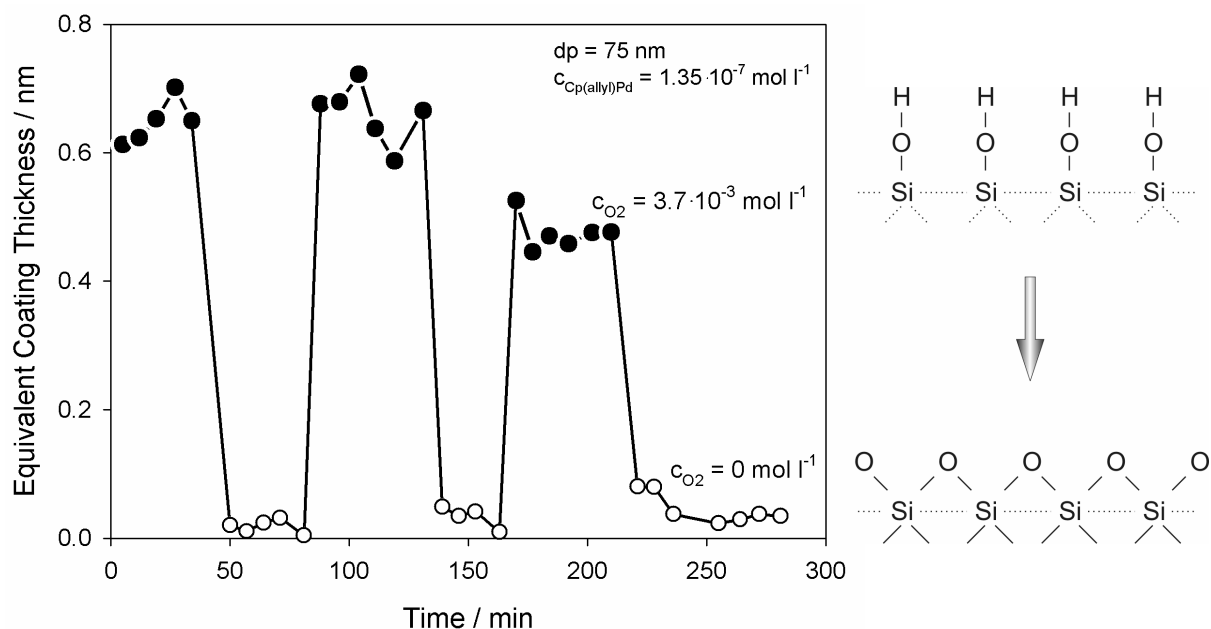


Abb. 6-22: Links: Einfluss der  $O_2$ -Konzentration im CVS-Prozess ( $\bullet = 3.70 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  und  $\circ = 0 \text{ mol l}^{-1}$ ) auf die äquivalente Schichtdicke ( $c_{Cp(allyl)Pd} = 1.35 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ ).

Rechts: Schematische Darstellung der prozessintegrierten Modifikation von Hydroxylgruppen auf den  $SiO_2$ -Oberflächen.

Wurde die externe Sauerstoffzufuhr im CVS-Prozess abgeschaltet, die Partikel also bei einem  $O_2$ -Gehalt von  $0 \text{ mol l}^{-1}$  generiert, stand  $H_2O$  nur in stark verminderter Menge zur Ausbildung von Hydroxylgruppen zur Verfügung (vgl. Kap. 2.3.2). Die geringe Anzahl an Hydroxylgruppen reichte nicht aus um eine Chemisorption und Dekomposition von  $Cp(allyl)Pd$  in signifikanter Menge einzuleiten. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte mit dem SSLPI keine Beschichtung nachgewiesen werden.

TEM-Aufnahmen der Partikeln (Abb. 6-23) belegen den palladiumfreien Zustand der Partikeloberflächen. Der mehrmalige Wechsel zwischen diesen beiden Prozesszuständen über einen Zeitraum von 280 min zeigt die Reversibilität des Beschichtungsprozesses. Eine Dekomposition des Precursors in der Vorlage kann somit ausgeschlossen werden. Die Abnahme der äquivalenten Schichtdicken für Beschichtungszeiten über 180 min ist auf den sich zu Ende neigenden Precursor zurückzuführen.

In weiteren Versuchen wurde mittels einer stufenweisen Erhöhung der O<sub>2</sub>-Konzentration im CVS-Prozess eine progressive Belegungsdichte mit Palladiumpartikeln auf der Trägeroberfläche erreicht. SiO<sub>2</sub>-Partikeln wurden mit externen O<sub>2</sub>-Konzentrationen von 0 mol l<sup>-1</sup>, 9.4 · 10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup>, 1.5 · 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> und 3.7 · 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> generiert und einem Beschichtungsprozess mit Palladium unterzogen. In Tabelle 6-3 sind die verwendeten O<sub>2</sub>- und Cp(allyl)Pd-Konzentrationen den mittleren Partikelgrößen, Standardabweichungen und Dispersionen gegenübergestellt.

Tabelle 6-3: Gegenüberstellung von O<sub>2</sub>-Konzentrationen im CVS-Prozess und Daten zur Größenverteilung der Palladiuminseln.

No.	c <sub>O<sub>2</sub></sub> / mol l <sup>-1</sup>	c <sub>Pd(allyl)Cp</sub> / mol l <sup>-1</sup>	d <sub>50,0</sub> / nm	d <sub>12</sub> / nm	σ <sub>g</sub>	D / %	s / nm
G	0	1.04 · 10 <sup>-7</sup>	-	-	-	-	0
H	9.4 · 10 <sup>-4</sup>	5.10 · 10 <sup>-8</sup>	1.43	1.68	1.29	77	0.086
I	1.5 · 10 <sup>-3</sup>	5.10 · 10 <sup>-8</sup>	2.02	2.25	1.23	55	0.346
J	3.7 · 10 <sup>-3</sup>	5.10 · 10 <sup>-8</sup>	2.29	2.44	1.17	48	0.479
K	3.7 · 10 <sup>-3</sup>	1.28 · 10 <sup>-7</sup>	2.57	2.77	1.19	43	0.588

Anm.: Die Cp(allyl)Pd-Konzentrationen basieren auf einer Einwaage von 1.74 mg. Probe "G" basiert auf 3.56 mg.

Die äquivalenten Schichtdicken und die TEM-Aufnahmen lassen eindeutig erkennen, dass ein sauerstofffreier CVS-Prozess zu keiner Beschichtung führt. Wie in Kap. 6.1.4 beschrieben, weisen die SiO<sub>2</sub>-Partikeloberflächen eine stark reduzierte Hydroxylgruppensdichte auf. Bei einer Cp(allyl)Pd-Konzentration von 1.04 · 10<sup>-7</sup> mol l<sup>-1</sup>,

die in der Regel zu einer vollständigen Belegung mit Palladium führt, erfolgt auf Grund des Mangels an Ankerpunkten keine Beschichtung. Hingegen führt eine bereits geringe  $O_2$ -Konzentration von  $9.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  im Generierungsprozess der  $SiO_2$ -Trägerpartikeln zu einer teilweisen Oxidation von organischen Liganden. Dies hat eine Erhöhung des  $H_2O$ -Gehalts im Prozessgas zur Folge und damit eine verstärkte Ausbildung von OH-Gruppen auf der Oberfläche. An diesen kann das  $Cp(\text{allyl})Pd$  andocken, sich zersetzen und anschließend die autokatalytische Zersetzung induzieren. Mit steigender  $O_2$ -Konzentration wird ein größerer Anteil der organischen Liganden zu  $H_2O$  oxidiert, die Hydroxylgruppenkonzentration nimmt weiter zu und die Belegungsdichte mit Palladium steigt weiter an. Die SSLPI-Messungen bestätigen diesen Sachverhalt durch eine Zunahme der äquivalenten Schichtdicken von 0.1 über 0.4, 0.55 bis zu 0.65 nm.

Darüber hinaus lässt die Auftragung der Palladiumgrößen als kumulative Häufigkeiten (Abb. 6-23, unten) erkennen, dass auch hier die geometrische Standardabweichung der Partikelgrößenverteilungen mit der  $Cp(\text{allyl})Pd$ -Konzentration abnimmt. Es ist anzumerken, dass die Größen der Palladiuminseln deutlich unter den Partikelgrößen liegen, die auf  $SiO_2$ -Partikeln mit Totaloxidation generiert wurden. Bei gleicher  $Cp(\text{allyl})Pd$ -Konzentration hätte eine niedrigere Belegungsdichte in größeren Palladiumpartikeln resultieren müssen. Dies deutet möglicherweise darauf hin, dass bei geringen Hydroxylgruppensdichten die Verweilzeit im Reaktor nicht ausreicht, um den Precursor vollständig an diejenigen Oberflächenbereiche zu transportieren an denen er sich zersetzen kann. Hier müssen weitere Experimente den Sachverhalt detaillierter untersuchen.



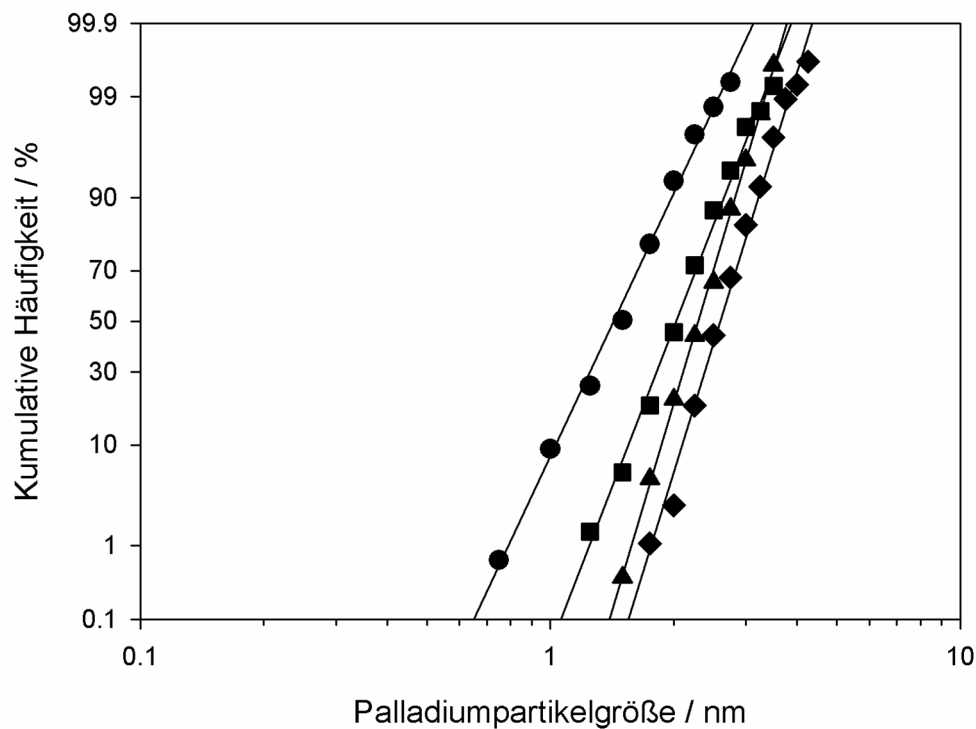
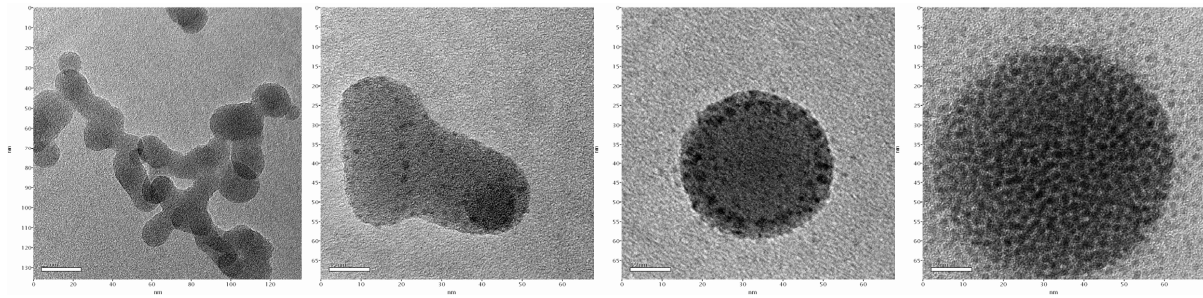


Abb. 6-23: Obere Reihe (v.l.n.r.): TEM-Aufnahmen der Proben mit  $0 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $9.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  und  $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  Sauerstoff. Unten: Kumulative Häufigkeiten der Palladiumpartikelgrößenverteilung für  $\text{O}_2$ -Konzentrationen von  $9.4 \cdot 10^{-4}$  (●),  $1.5 \cdot 10^{-3}$  (■),  $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  (▲) bei  $c_{\text{Cp(allyl)Pd}} = 5.10 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ , sowie für  $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  Sauerstoff bei  $1.28 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{Cp(allyl)Pd}$  (◆).

#### 6.2.4 Ermittlung der Palladiumbeladung aus äquivalenten Schichtdicken und TEM-Bildauswertung

Die Bestimmung einer Oberflächenbelegung, d.h. der Anzahl und Größe der Palladiuminseln aus einer morphologischen Charakterisierung mit bildanalytischen Methoden ist ein sehr aufwendiges und zeitintensives Verfahren. Die

SSLPI-Messtechnik ermöglicht als Online-Messtechnik eine schnelle Erfassung von Massenänderungen und eignet sich aufgrund ihrer hohen Sensibilität zur quantitativen Ermittlung der Palladiummengen aus den gemessenen äquivalenten Schichtdicken. Aus der Kenntnis der massenbezogenen Palladiumpartikelgröße ( $d_{30}$ ) lassen die Messdaten unter Annahme einer Palladiumdichte von  $\rho_{\text{bulk,Pd}} = 12020 \text{ kg m}^{-3}$  und einer Halbkugelform, die Umrechnung der Palladiummasse pro  $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikel in eine Oberflächenbelegung zu. Dadurch kann innerhalb kürzester Zeit auch die zugängliche Palladiumoberfläche ermittelt und zur Bestimmungen der TOF verwendet werden.

$$\Psi_s = \frac{N_{\text{Pd}}}{A_{\text{SiO}_2}} = \frac{m_{\text{Pd,SSLPI}}}{m_{\text{Pd,p}} \cdot A_{\text{SiO}_2}} \quad (6-4)$$

mit:  $\Psi_s$  Belegungsdichte aus Schichtdickemessungen  
 $N_{\text{Pd}}$  Anzahl an Palladiuminseln pro  $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikel  
 $A_{\text{SiO}_2}$  Oberfläche einer  $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikel  
 $m_{\text{Pd,SSLPI}}$  Masse der gemessenen äquivalenten Schichtdicke  
 $m_{\text{Pd,p}}$  Masse einer Palladiuminsel

Die Palladiummasse pro  $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikel ergibt sich einerseits aus dem Produkt der massenspezifischen Palladiumpartikelgröße  $d_{30}$  und den zugehörigen bildanalytisch ermittelten Oberflächenbelegungen und andererseits aus den äquivalenten Schichtdickenmessungen. Der Vergleich dieser Daten ist in Abb. 6-24 aufgetragen. Die eingezeichnete 45°-Gerade stellt den Idealfall der genauen Übereinstimmung dar. In Abhängigkeit der  $\text{Cp(allyl)Pd}$ -Konzentration ergaben die Palladiummassen aus den SSLPI-Messungen Werte von  $7.23 \cdot 10^{-21} \text{ kg}$  bis  $1.81 \cdot 10^{-19} \text{ kg}$  pro Partikel und zeigen über weite Bereiche keine systematischen Abweichungen zu den bildanalytisch ermittelten Palladiummassen. Die Übereinstimmung kann als gut bezeichnet werden, wenn man die sehr unterschiedlichen Methoden zur Ermittlung der Vergleichdaten bedenkt. Während die Abweichungen im Allgemeinen bei ca. 3-10% liegen, treten bei mittleren Palladiumbeladungen doch Abweichungen von 50% und 120% auf. Die Palladiummassen aus den äquivalenten Schichtdicken liegen hier über den aus

TEM-Aufnahmen gewonnenen Palladiummassen von  $1.04 \cdot 10^{-20}$  kg bis  $1.60 \cdot 10^{-19}$  kg pro Partikel.

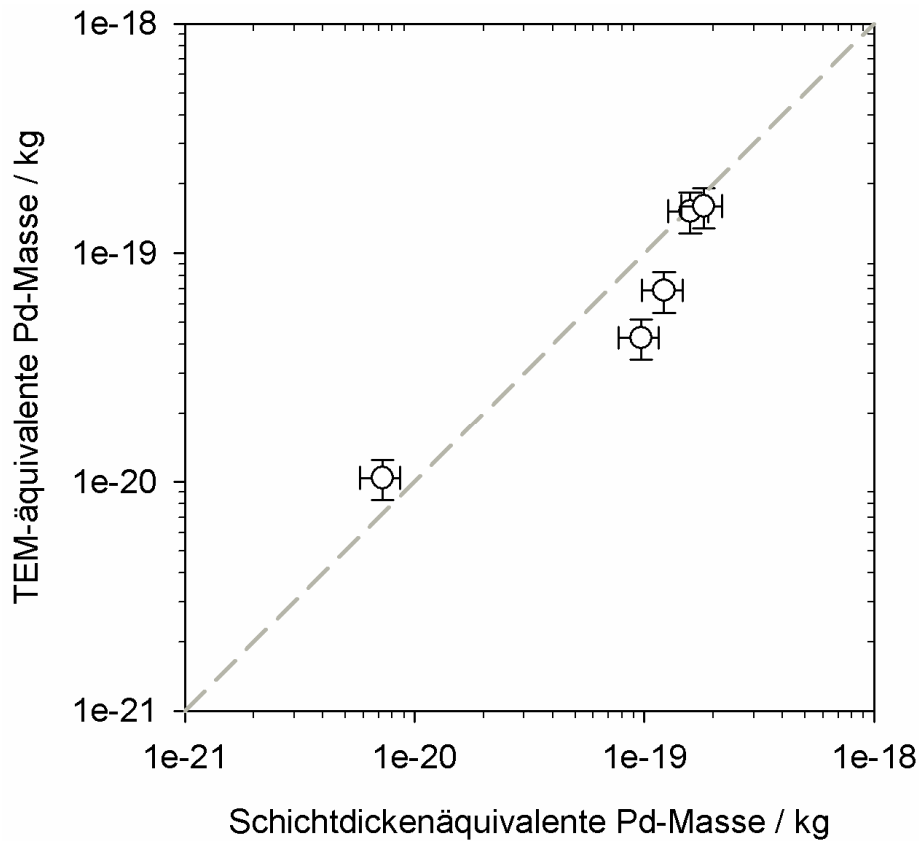


Abb. 6-24: Gegenüberstellung der Palladiummassen auf 75 nm  $\text{SiO}_2$ -Partikeln aus Schichtdickenmessungen und Bildanalyse.

Die Abweichungen bei mittleren Beladungen erklären sich aus den Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TEM-Aufnahmen. Sowohl in den interstitiellen Bereichen als auch in den Randbereichen von Partikeln kommt es zu Überlagerungen der einzelnen Partikeln durch das Transmissionsbildverfahren, die eine exakte Auswertung erschweren. Bei niedrigen Beladungen sind die interstitiellen Bereiche noch relativ einfach auszuwerten, da es zu keiner Überlagerung einzelner Palladiuminseln kommt. Hohe Beladungen zeigen innerhalb und außerhalb der interstitiellen Bereiche etwa gleiche Belegungsdichten und können dann unter Ausschluss dieser Bereiche ebenfalls relativ genau bestimmt werden. Bei mittleren Beladungen treten hingegen deutliche Unterschiede im

Beladungszustand innerhalb und außerhalb der interstitiellen Bereiche auf und beide Bereiche müssen einbezogen werden. Überlagerungen führen hierbei anscheinend zu einer Unterschätzung der Belegung. Die äquivalenten Schichtdicken beinhalten aber grundsätzlich die Palladiuminseln aus sämtlichen Bereichen, da es ein massenspezifisches Messverfahren ist. Die erwähnten Messfehler sind daher eher dem bildanalytischen Verfahren als den Schichtdickenmessungen zuzuschreiben.

Die aus den beiden Messverfahren ermittelten Palladiummassen wurden mit der massenbezogenen Palladiumpartikelgröße  $d_{30}$  in eine anschaulichere Oberflächenbelegungen  $\psi$  umgerechnet, die jeweils die Anzahl an Palladiuminseln pro  $100 \text{ nm}^2$  Trägerpartikeloberfläche angibt. Aus diesen Daten lassen sich auf einfache Weise die zugängliche Katalysatoroberfläche und -masse berechnen.

Tabelle 6-4: *Belegungsdichte  $\psi_S$  und  $\psi_{TEM}$  an Palladiuminseln pro  $100 \text{ nm}^2$   $\text{SiO}_2$ -Partikeloberfläche aus Schichtdickenmessungen und Bildanalyse.*

No.	$d_{50,0} / \text{nm}$	$d_{30} / \text{nm}$	$s / \text{nm}$	$\psi_S / (100 \text{ nm}^2)^{-1}$	$\psi_{TEM} / (100 \text{ nm}^2)^{-1}$
A	1.26	1.48	0.034	4.0	5.8
B	2.03	2.23	0.449	15.2	6.9
C	2.29	2.46	0.565	14.2	8.3
D	2.56	2.85	0.731	11.8	11.8
E	2.83	3.07	0.831	10.7	10.0

Anm.: *Index "S" = Schichtdicke; Index "TEM" = Bildanalyse.*

Insgesamt zeigt sich, dass die Messung von äquivalenten Schichtdicken mit dem hier beschriebenen Verfahren eine geeignete Methode ist, um Beschichtungen qualitativ und quantitativ mit sehr hoher Auflösung zu detektieren. Das Detektionslimit kann für Pd/SiO<sub>2</sub> mit einer äquivalenten Schichtdicke von 0.015 nm angegeben werden. Dies entspricht einer Massenzunahme von  $3.2 \cdot 10^{-21}$  kg Palladium auf einer 75 nm SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikel. Zur endgültigen Klärung, ob die äquivalenten Schichtdicken tendenziell zu hohe oder das bildanalytische Verfahren eher zu niedrige Messwerte liefert, sollte eine dritte unabhängige Messmethode, beispielsweise die CO-Adsorption, eingesetzt werden.

### 6.3 Katalytische Untersuchungen zur Struktur-sensitivität der Ethenhydrierung an Pd/SiO<sub>2</sub>

Die katalytische Charakterisierung der generierten Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysatorpartikeln fand mit dem in Kap. 5.3 beschriebenen Aufbau statt. Hierzu wurde eine Gasphasen-Ethenhydrierung mit einem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> Verhältnis von 1:1 bzw. 1:5 bei 313 K durchgeführt, woraus sich im Gasmisch die in Tabelle 6-5 aufgetragenen Partialdrücke der Einzelkomponenten ergaben:

Tabelle 6-5: Gaszusammensetzung bei der katalytischen Gasphasen-Ethenhydrierung.

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> Verhältnis	p <sub>Ethen</sub> / Pa	p <sub>H<sub>2</sub></sub> / Pa	p <sub>N<sub>2</sub></sub> / Pa	V <sub>ges</sub> / ml
1:1	8.44 · 10 <sup>3</sup>	8.44 · 10 <sup>3</sup>	8.44 · 10 <sup>4</sup>	10
1:5	8.44 · 10 <sup>3</sup>	4.22 · 10 <sup>4</sup>	5.07 · 10 <sup>4</sup>	10

Jeweils ca. 0.35 mg Katalysator mit einer Edelmetallbeladung von 10% Palladium wurden auf einem Polycarbonatfilter gesammelt. Das Filter wurde wie ein Festbettreaktor durchströmt, wobei sich aus der Belegungsdicke von ca. 0.1 mm und dem verwendeten Gasvolumenstrom, eine Verweilzeit von  $\tau = 0.95$  s ergibt.

Abb. 6-25 zeigt für beide C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> Verhältnisse das Langzeitverhalten des Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysators mit einer mittleren Palladiumpartikelgröße von  $d_{12} = 2.44$  nm. Der stöchiometrisch (1:1) dosierte Wasserstoff führte anfangs zu einem Ethenumsatz von 63%, der sich nach 5 h auf einen nahezu stationären Wert von 33% verringerte. Bei Zugabe des Wasserstoffs in überstöchiometrischer (1:5) Menge fiel der Grundumsatz mit 77% geringfügig höher aus, fällt deutlich langsamer ab und erreicht mit fortlaufender Versuchsdauer einen stationären Wert von 50%. Der Wasserstoff im Überschuss führt hier einerseits zu einem höheren thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz von Ethen zu Ethan und verhindert andererseits eine Reaktionslimitierung durch den Wasserstoff bei der Hydrierreaktion. Die höhere H<sub>2</sub>-Konzentration ermöglicht darüber hinaus eher die vollständige Umsetzung von Ethen zu Ethan, als die parallele Zersetzung zu Kohlenstoff, die zu einer

Desaktivierung von aktiven Zentren führt. Im weiteren Verlauf wurde die TOF mit Katalysatoren ermittelt, die den stationären Zustand erreicht hatten.

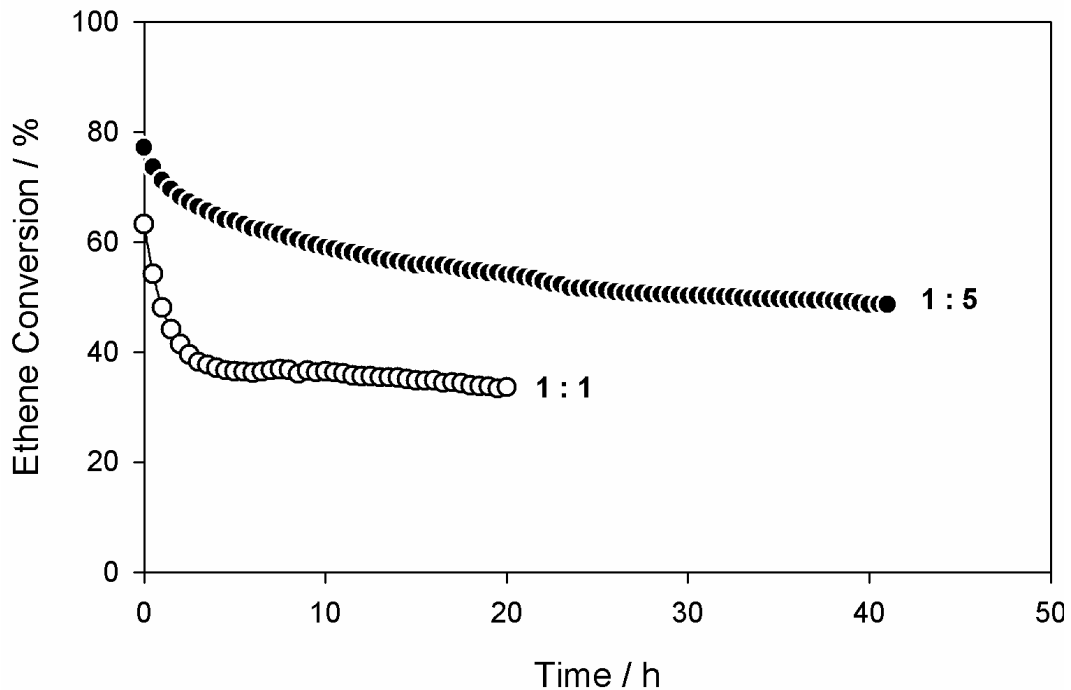


Abb. 6-25: Langzeitverhalten von Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit einer Beladung von 10% und einem  $d_{12} = 2.44$  nm. Stöchiometrische (1:1) und überstöchiometrische (1:5) Reaktivgaszusammensetzung (Ethen zu H<sub>2</sub>) bei einer Temperatur von 313 K.

Zur Untersuchung des Temperaturverhaltens der Katalysatoren bei der Ethenhydrierung an geträgerten Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren wurde die Reaktionstemperatur im Bereich von 303 K bis 363 K variiert. Aus der Auftragung der logarithmischen Geschwindigkeitskonstante ( $\ln k$ ) über  $T^{-1}$  im Arrhenius-Diagramm, wurden im weiteren Verlauf die Aktivierungsenergien bestimmt. Der Kurvenverlauf für ein 1:1-Verhältnis liegt parallelverschoben unterhalb des Kurvenverlaufs für ein 1:5-Verhältnis. Wasserstoff in überstöchiometrischen Mengen führt nach dem Prinzip von Le Chatelier zu einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zur Produktseite. Darüber hinaus führen H<sub>2</sub>-vorgesättigte Oberflächen zu einer Steigerung der Konversionsrate. Beide Messreihen zeigen im Arrhenius-Diagramm bis ca. 333 K einen linearen Verlauf über  $T^{-1}$ , so dass die Aktivierungsenergie zu 47 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt werden konnte. Von 333 K bis 363 K wurde eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie von 14 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt. In der Literatur werden für

vergleichbare stöchiometrische Verhältnisse Aktivierungsenergien von  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Stacchiola et al., 2001) bis zu  $45 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Schuit et al., 1958) genannt, wobei über den Zustand der Palladiumoberflächen keine Aussagen getroffen wurden.

Aus diesem Grund wurden Palladiumoberflächen untersucht, die durch eine zwischengeschaltete Oxidation mit Sauerstoff von Kohlenstoffabscheidungen gereinigt wurden. Diese Messungen führten im untersuchten Bereich zum vollständigen Verschwinden des Effektes. Die Aktivierungsenergie konnte zu  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt werden und ist in guter Übereinstimmung mit den zuvor genannten Literaturangaben.

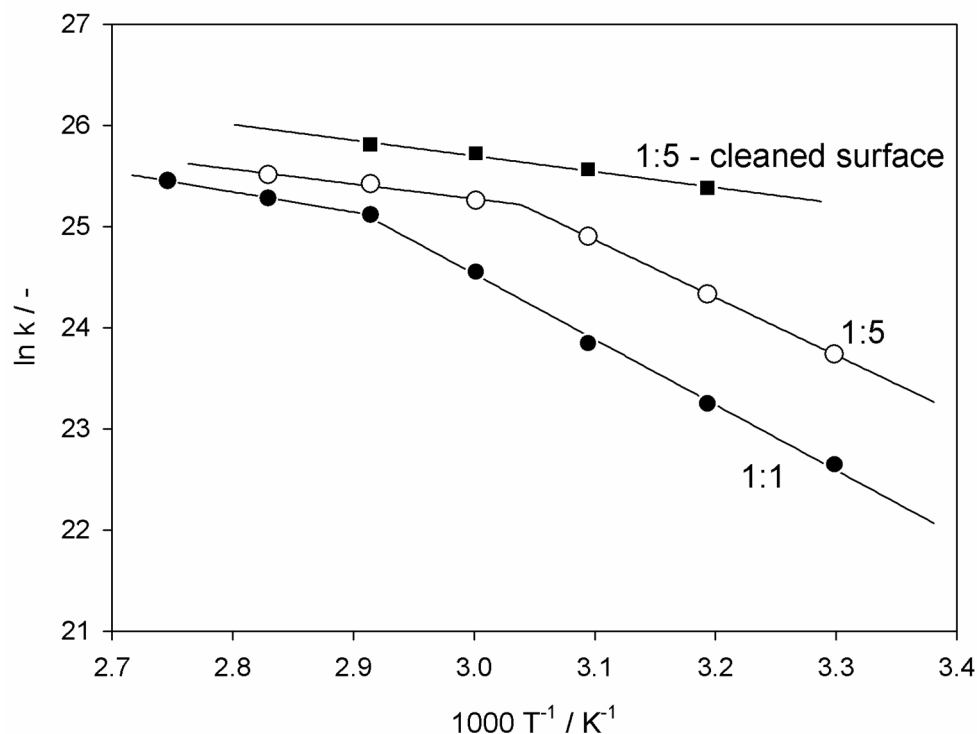


Abb. 6-26: Arrhenius-Graph der Umsatzfrequenzen ( $\ln k$ ) für die Ethenhydrierung an einem Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysator mit  $d_{12} = 2.44 \text{ nm}$ , für eine stöchiometrische (1:1, ●) und überstöchiometrische (1:5, ○) Reaktivgaszusammensetzung von Ethen und H<sub>2</sub> sowie mit einer zwischengeschalteten Abreinigung der Palladiumoberflächen mit O<sub>2</sub> (1:5, ■).

Ob der beobachtete Effekt allein mit einer Verunreinigung und Desaktivierung der Palladiumoberfläche in Verbindung gebracht werden kann, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Eine Zunahme in der Adsorptionswahrscheinlichkeit von Wasserstoff

mit zunehmend höheren Temperaturen könnte ebenso dafür verantwortlich sein. Zumal zu beobachten war, dass bei einem überstöchiometrischen  $H_2$ -Anteil der Übergang zum Bereich mit niedriger Aktivierungsenergie bereits bei einer niedrigeren Temperatur einsetzte. Für die Messreihe mit gereinigten Oberflächen konnte dieser Effekt bei tieferen Temperaturen nicht überprüft werden, da der Messaufbau keine weitere Temperaturabsenkung ermöglichte.

Zur Untersuchung des Struktureinflusses wurde die Ethenhydrierung an Palladiumpartikeln mit Durchmessern von 1.26 nm bis 3.00 nm und mit einem  $C_2H_4/H_2$ -Partialdruckverhältnis von 1:1 und 1:5 bei 313 K durchgeführt (Abb. 6-27). Die TOF wurde sowohl in Bezug auf die absolute Palladiummenge als auch in Bezug auf die katalytisch zugängliche Palladiumoberfläche ermittelt. Die Palladiummassen wurden durch zwei unabhängige Methoden, Gravimetrie und ICP-OES, bestimmt. Die zugängliche Palladiumoberfläche ergibt sich unter Berücksichtigung der oberflächengewichteten Partikelgröße ( $d_{3,2}$  = Sauterdurchmesser) aus der TEM-Bildanalyse.

Für ein Partialdruckverhältnis von 1:1 im untersuchten Partikelgrößenbereich von 1.26 nm bis 3.00 nm kann die TOF als konstant und die Ethenhydrierung als strukturinsensitiv angesehen werden (Abb. 6-27, links). Die mittlere massenbezogene TOF beträgt  $250\text{ h}^{-1}$ , mit leicht fallender Tendenz. Dieser leichte Abfall findet sich auch bei *Doyle et al.* (2005) wieder. Die oberflächenbezogene TOF, die den Dispersionsgrad der Partikeln mitberücksichtigt, führt zu einer mittleren TOF von  $2500\text{ h}^{-1}$ , zeigt aber stärkere Schwankungen innerhalb der Messreihe.

Zusätzlich zu der Wasserstoffeinlagerung im Inneren der Palladiumpartikeln führt ein Partialdruckverhältnis von 1:5 zu einer stärkeren Wasserstoffbedeckung der Palladiumoberflächen. Diese beiden Effekte lassen eine höhere TOF erwarten, was sich in den Messungen bestätigt (Abb. 6-27, rechts). Die massenbezogene TOF zeigt ebenfalls einen leicht abfallenden Verlauf bei einem durchschnittlichen Wert von  $1000\text{ h}^{-1}$ . Die TOF für eine Partikelgröße von 2.29 nm zeigt jedoch eine deutliche Abweichung vom mittleren Verlauf und lässt ein lokales Maximum zwischen 1.5 und 2 nm vermuten. *Doyle et al.* (2005) beobachteten ebenso ein lokales Maximum der TOF bei 1.5 nm, d.h. einen Anstieg um 100% im Vergleich zu 1 nm und 3 nm



Partikeln. Für die oberflächenbezogene TOF mit einem Partialdruckverhältnis von 1:5 scheint sich dieser Zusammenhang umzukehren. Zum einen zeigt die TOF mit der Partikelgröße eine stärkere Varianz innerhalb der Messreihe, zum anderen zeichnet sich deutlich eine Struktursensitivität ab. Die TOF steigt für die Palladiumpartikelgrößen von 1.26 nm bis 3.00 nm von 2500 h<sup>-1</sup> auf 7000 h<sup>-1</sup> an.

Die Messergebnisse zeigen unter stöchiometrischen Bedingungen und Atmosphärendruck eine Strukturinsensitivität für die Ethenhydrierung an SiO<sub>2</sub>-geträgerten Palladiumkatalysatoren im Größenbereich von 1.26 nm bis 3.00 nm auf. Ein 5-facher Überschuss an Wasserstoff führt unter Berücksichtigung des Dispersionsgrades zu einer Struktursensitivität, die sich möglicherweise auch bei der massenbezogenen TOF durch Ausbildung eines lokalen Maximums andeutet. Literaturangaben zufolge ist  $\pi$ -gebundenes Ethen für das beobachtete strukturinsensitive Verhalten verantwortlich, während länger-kettige Alkene im di- $\sigma$ -gebundenen Zustand vorliegen und struktursensitives Verhalten zeigen (Doyle *et al.*, 2005). Möglicherweise führt der Wasserstoff im Überschuss zu einer Änderung des Bindungszustand des Ethens und verursacht so die beobachtete Struktursensitivität.

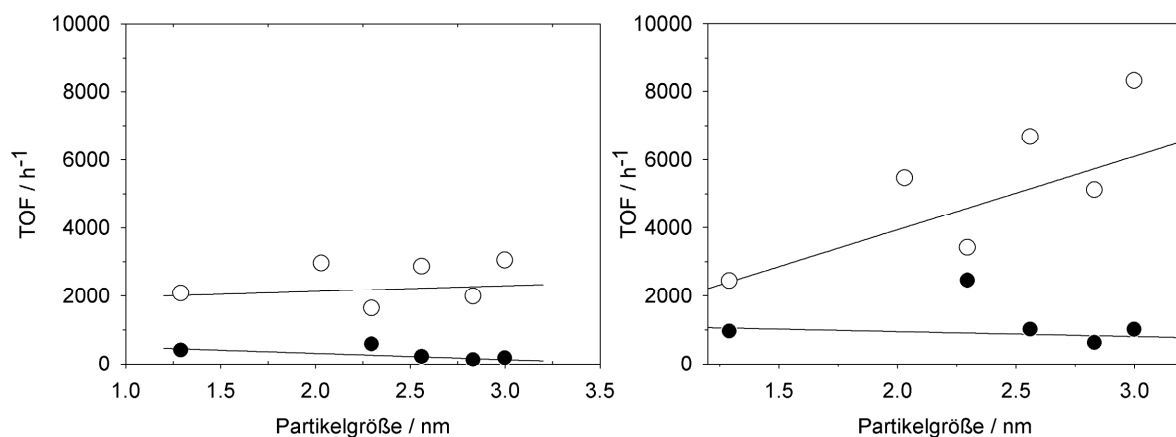


Abb. 6-27: Struktureinfluss der Palladiumpartikelgröße auf die Ethenhydrierung bei 313 K mit einem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> Verhältnis von 1:1 (links) und 1:5 (rechts). Die TOF ist jeweils auf die Palladiummasse (●) und katalytisch zugängliche Palladiumoberfläche (○) bezogen.

Die Ergebnisse untermauern in einigen Bereichen die von der Gruppe um *Shaikhutdinov* getroffene Aussage, dass es sich bei der Ethenhydrierung um eine Ausnahme unter den Hydrierreaktionen handelt und diese strukturinsensitiv sei. Dies gilt sowohl für die Hydrierung unter Vakuumbedingungen, als auch unter atmosphärischen Reaktionsbedingungen bei stöchiometrischen Reaktantenverhältnissen. Allerdings ist eine genaue Angabe der Reaktionsparameter, wie beispielsweise des  $H_2$ -Partialdrucks unumgänglich, da sie zu einer differenzierten Reaktionskinetik führen können, wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass gerade in letzter Zeit der Einfluss grundlegend verschiedener Prozessparameter kontroverser diskutiert wird. Die untersuchten Prozessparameter reichen vom Ultrahochvakuum bis zu atmosphärischen Bedingungen und von Temperaturen  $< 100$  K bis Raumtemperatur. Die Untersuchungen werden mit oder ohne Vorsättigung an Wasserstoff durchgeführt und in einigen Fällen auch mit Deuterium markierten Substanzen. Die Messungen dienen großteils dem Verständnis der Reaktionskinetik, eignen sich aber kaum zur Charakterisierung unter realen katalytischen Bedingungen.

## 7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines kontinuierlichen Gasphasenverfahrens zur kontrollierten Beschichtung von Partikeloberflächen durch MOCVD bei atmosphärischen Bedingungen und schloss eine kontinuierliche Herstellung der Trägerpartikeln durch MOCVS und deren Strukturierung mit ein. In diese Entwicklung mit inbegriffen war die systematische Untersuchung aller verfahrenstechnischer Prozessparameter zur Steuerung der Partikelmorphologie, sowie die funktionelle Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren. Als Modellsystem wurden  $\text{SiO}_2$ -geträgerte Palladiumkatalysatoren gewählt.

Zunächst wurden Überlegungen zur Auswahl der metallorganischen Verbindungen für die Herstellung der  $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikeln und der Palladiumbeschichtung dargestellt und die Eignung der Precursoren für einen kontinuierlich geführten Herstellungsprozess bei atmosphärischem Druck untersucht. Während für den Siliziumprecursor TEOS die thermophysikalischen Daten (Dampfdruck, etc.) bekannt waren, lagen diese für den Palladiumprecursor  $\text{Cp(allyl)Pd}$  zu Beginn der Arbeit nur unzureichend vor. Des Weiteren war nicht bekannt ob sich der Palladiumprecursor bei atmosphärischen Bedingungen ohne Zersetzung in die Gasphase transferieren lässt. Letztendlich war der Reaktionsmechanismus bei der Beschichtung der  $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikeln mit  $\text{Cp(allyl)Pd}$  nur für Drücke um 100 mbar bekannt.

Entgegen der bis dato vorherrschenden Ansicht konnte gezeigt werden, dass  $\text{Cp(allyl)Pd}$  auch bei atmosphärischen Bedingungen stabil in die Gasphase zu transferieren ist. Die zur Prozesskontrolle notwendige Dampfdruckgleichung für  $\text{Cp(allyl)Pd}$  wurde aus thermogravimetrischen Messungen über einen Temperaturbereich von  $30^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$  ermittelt. In Zusammenarbeit mit Prof. Muhler (Lehrstuhl Technische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum) konnte aus Massenspektrometriedaten die Erkenntnis gewonnen werden, dass  $\text{Cp(allyl)Pd}$  bei der Adsorption auf  $\text{SiO}_2$  unter atmosphärischen Bedingungen einem einstufigen Zersetzungsmechanismus folgt und dabei beide Liganden zugleich verliert. Dies

konnte durch eigene Messungen in einem kontinuierlich ausgeführten Prozess bestätigt werden.

Die Generierung des SiO<sub>2</sub>-Aerosols aus TEOS in einem MOCVS-Prozess gelang mit hoher zeitlicher Konstanz in Bezug auf Anzahlkonzentration und Partikelgröße. Der Massendurchsatz konnte, bei gleichzeitig hohen Partikelkonzentrationen von 10<sup>8</sup> cm<sup>-3</sup>, auf 1.5 g h<sup>-1</sup> gesteigert werden. Dabei waren die SiO<sub>2</sub>-Partikeln kohlenstofffrei und wie bei dieser Art von Prozess üblich, amorph. Eine Online-Strukturmodifikation ermöglichte die Morphologie der Partikeln zu verändern, so dass Agglomerate als auch sphärische Partikeln erhalten werden konnten. Darüber hinaus stellen sie mit einer spezifischen Oberfläche bis zu 350 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> geeignete Trägerpartikeln für die Herstellung von hochdispersen Palladiumkatalysatoren dar.

Unsere Untersuchungen zeigten, dass die Hydroxylgruppen auf den Oberflächen der SiO<sub>2</sub>-Partikeln einen sehr wichtigen Aspekt für die weitere Beschichtung darstellen. Sie dienen als Ankerpunkte für das Cp(allyl)Pd und sind für die Adsorption und Dekomposition des Palladiumprecursors von entscheidender Bedeutung im Beschichtungsprozess. Der immanente Sauerstoff führt bei einer thermischen Zersetzung von TEOS, auch unter O<sub>2</sub>-Ausschluss, zu SiO<sub>2</sub>. FTIR-Messungen bestätigen aber einen veränderten Reaktionsmechanismus, bei dem - neben Ethin, Ethen, Methan und CO - H<sub>2</sub>O in deutlich geringerer Konzentration gebildet wird. Nach dem Partikelbildungsprozess führt diese geringe H<sub>2</sub>O-Konzentration in der Abkühlphase zu einer stark reduzierten Ausbildung von Hydroxylgruppen auf den SiO<sub>2</sub>-Partikeloberflächen. Thermogravimetrische Untersuchungen an diesen Partikeln konnten eine 5-fach geringere Massenabnahme durch den Verlust von OH-Gruppen nachweisen, als es bei einem CVS-Prozess mit O<sub>2</sub>-Überschuss der Fall ist, bei dem es zu einer Totaloxidation der organischen Liganden zu H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> kommt.

Zur gezielten Abscheidung von Palladium auf den SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikeln, wurde im nächsten Prozessschritt die Funktionalisierung der SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikeln mit Palladium durch MOCVD mit Cp(allyl)Pd ausgeführt. Die Beschichtungen wurden mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie, ICP-OES und einem neu entwickelten

Messverfahren sehr genau charakterisiert. Durch die Variation der Sublimationstemperatur des Cp(allyl)Pd konnte das Ausmaß der Palladiumbeschichtung zwischen 0.5 und 51.1 Massenprozent reproduzierbar gesteuert werden. Für sphärische SiO<sub>2</sub>-Partikeln konnten äquivalente Schichtdicken zwischen 0.034 nm und 2.0 nm, für agglomeratförmige Partikeln zwischen 0.05 nm und 2.5 nm erzeugt werden. Dabei war es möglich kontrolliert Palladiuminselgrößen zwischen 1.26 nm und 3.3 nm mit sehr enger Größenverteilung herzustellen. Mit zunehmender Partikelgröße ging eine Verringerung der geometrischen Standardabweichung  $\sigma_g$  von 1.24 auf 1.11 einher.

Parallel zur Größenzunahme der Palladiumpartikeln wurde eine Zunahme in der Oberflächenbelegung an Palladiuminseln beobachtet. Dieser Effekt erklärt sich durch die beiden Zersetzungsmechanismen, denen das Cp(allyl)Pd folgt. Einerseits entstehen durch die geschwindigkeitsdeterminierende Dekomposition an OH-Gruppen neue Palladiumcluster, andererseits findet eine Vereinheitlichung der Palladiuminselgröße durch eine deutlich schneller ablaufende autokatalytische Dekomposition statt (Xue *et al.*, 1989). Zur Steuerung der Oberflächenbelegung mit Palladiuminseln wurden die SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikeln einer prozessintegrierten Oberflächenmodifikation unterzogen, bei der die Hydroxylgruppendichte auf der Partikeloberfläche durch die O<sub>2</sub>-Konzentration variiert wurde. Dadurch wurde eine Entkopplung von der Precursorkonzentration erreicht und die Belegungsdichte kann unabhängig von der Partikelgröße variiert werden. O<sub>2</sub>-Ausschluss führt, wie eingangs erwähnt, zu einer Unterbindung der Totaloxidation der organischen Liganden und damit zu einer geringen Konzentration an H<sub>2</sub>O im Prozessgas, so dass keine ausreichende OH-Gruppenkonzentration auf der Oberfläche vorliegt um eine Dekomposition einzuleiten. Eine Beschichtung blieb unter diesen Umständen aus. Erst bei einer O<sub>2</sub>-Konzentration von  $9.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  erfolgte eine Beschichtung mit einer äquivalenten Schichtdicke von 0.086 nm. Die schrittweise Erhöhung der O<sub>2</sub>-Konzentration auf  $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  resultierte in einer Zunahme in den äquivalenten Schichtdicken auf 0.588 nm. Damit konnte die mittlere Belegungsdichte zwischen 0 und 14 Palladiumpartikeln pro 100 nm<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub>-Oberfläche gesteuert werden.

Zur Untersuchung des Struktureinflusses von Palladium auf die Gasphasenhydrierung von Ethen, wurde diese an Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit Palladiumpartikelgrößen von 1.26 nm bis 3.00 nm bei Atmosphärendruck untersucht. Für ein stöchiometrisches C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-Partialdruckverhältnis (1:1) weisen massen- und oberflächenbezogene TOF mit einem konstanten Wert von 250 h<sup>-1</sup> bzw. 2500 h<sup>-1</sup>, einen strukturinsensitiven Verlauf auf. Bei einer Änderung der Reaktionsbedingungen hin zu einem H<sub>2</sub>-Überschuss von 1:5, deutet sich für die massenbezogene TOF eine Struktursensitivität mit einem lokalen Maximum im Bereich von 1.5 nm bis 2 nm an. Unter Berücksichtigung der katalytisch zugänglichen Palladiumoberfläche steigt die TOF im untersuchten Partikelgrößenbereich von 2500 h<sup>-1</sup> auf 7000 h<sup>-1</sup> an und ist damit struktursensitiv.

Wie bereits erwähnt, beruhte ein wichtiger Anteil der Arbeit auf der Entwicklung einer schnellen und sensitiven Online-Messtechnik zur Detektion von Partikelmassenänderungen. Die Messtechnik basiert auf der Trägheitsabscheidung von Partikeln in einem Impaktor. Die Messtechnik ermöglicht es, die durch eine Beschichtung auftretende Massenänderung einer Partikel zu erfassen und als äquivalente Schichtdicke anzugeben. Für diese wird eine gleichmäßig verteilte und homogen aufgebaute Schicht angenommen. Es konnte gezeigt werden, dass die Methode sehr sensitiv ist und äquivalente Schichtdicken im Subangströmbereich auflösen kann. Mit einem Detektionslimit von 0.5 mbar, liegt das Auflösungsvermögen bei einer äquivalenten Palladium-Schichtdicke von 0.015 nm und entspricht einer Massenzunahme von  $3.2 \cdot 10^{-21}$  kg Palladium auf einem 75 nm SiO<sub>2</sub>-Trägerpartikel. Darüber hinaus gelang durch eine Automatisierung eine Optimierung der Messzeit, die es ermöglicht äquivalente Schichtdicken in weniger als 3 min zu bestimmen. Damit steht eine schnelle, hochsensitive und quantitative Messmethode zur Online-Bestimmung der Beschichtung mit Palladium auf den SiO<sub>2</sub>-Partikeln zur Verfügung. Aus dem direkten Vergleich der äquivalenten Schichtdicken und einer bildanalytisch gewonnenen Oberflächenbelegung mit Palladiumpartikeln konnte eine gute Übereinstimmung gezeigt werden. Nur für mittlere Beschichtungsgrade beruht eine Diskrepanz zwischen den Palladiumbelegungen aus Schichtdickenmessungen und bildanalytisch gewonnenen

---

Daten. Grund hierfür ist die unzureichende Erfassung von Palladiuminseln in den interstitiellen Primärpartikelbereichen in der Bildauswertung.





## 8 Abkürzungen und Symbole

### Lateinische Zeichen

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
$A_{\text{SiO}_2}$	Oberfläche einer $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikel	$\text{m}^2$
$B$	Partikelmobilität	$\text{s kg}^{-1}$
$c$	Konzentration	$\text{mol l}^{-1}$
$C_c$	Gleitkorrektur	-
$C_{\text{Ethan}}$	Ethankonzentration	$\text{mol l}^{-1}$
$C_{\text{Pd.surf}}$	Palladiummenge	mol
$C_{\text{Produkt}}$	Produktkonzentration	$\text{mol l}^{-1}$
$d_0$	Partikeldurchmesser der unbeschichteten Partikel	m
$d_{1,2}$	Sauterdurchmesser: Moment $M_{1,2}$	m
$d_{3,0}$	massenspezifischen Partikeldurchmesser	m
$d_{50}$	Medianwert der Durchmesser-Verteilung	m
$d_{\text{BET}}$	BET ermittelter Partikeldurchmesser	m
$d_c$	Partikeldurchmesser der beschichteten Partikel	m
$d_{\text{cn}}$	Durchmesser der Kritischen Düse	m
$d_{\text{ic}}$	Durchmesser TGA-Probentiegel	m
$d_{\text{in}}$	Durchmesser der Impaktionsdüse	m
$d_k$	Kelvindurchmessers	m
$d_p$	Partikelgröße	m
$D$	Dispersion	-
$D_F$	Filterdurchmesser	m
$e$	Elementarladung	A s
$E_A$	Aktivierungsenergie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$F$	Verstärkungsfaktor	-
$h_c$	Höhe TGA-Probentiegel	m
$\Delta H_{\text{sub}}$	Sublimationsenthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$

$ID_{\text{coat}}$	Innendurchmesser Coatingreaktor	m
$ID_{\text{CVS}}$	Innendurchmesser CVS-Reaktor	m
$ID_{\text{sinter}}$	Innendurchmesser Sinterofen	m
$ID_{\text{sub}}$	Innendurchmesser Sublimationsreaktor	m
Kn	Knudsen-Zahl	-
L	Länge	m
$L_{\text{coat}}$	Länge Coatingreaktor	m
$L_{\text{CVS}}$	Länge CVS-Reaktor	m
$LD_{50}$	Letale Dosis für 50% der Testprobanden	mg kg <sup>-1</sup>
$L_{\text{sinter}}$	Länge Sinterofen	m
$L_{\text{sub}}$	Länge Sublimationsreaktor	m
m	Masse	kg
$m_{\text{Kat}}$	Katalysatormasse	kg
$m_{\text{p}}$	Partikelmasse	kg
$m_{\text{prec}}$	Precursormasse	kg
$m_{\text{Pd,SSLPI}}$	Masse der gemessenen äquivalenten Schichtdicke	kg
$m_{\text{Pd,p}}$	Masse einer Palladiuminsel	kg
MW	Molmasse	g mol <sup>-1</sup>
n	Anpassungsparameter	nm
n	Anzahl der Elementarladungen	-
$N_{\text{Pd}}$	Anzahl an Inseln pro Partikel	-
$N_{\text{p}}$	Partikelkonzentration	cm <sup>-3</sup>
p	Druck	Pa
$p_{\infty}$	Gleichgewichtsdampfdruck	Pa
$p_0$	Partialdruck	Pa
$p_{50}$	mittlerer Abscheidedruck	Pa
P	Dampfdruck	Pa
$r_{\text{a}}$	Innendurchmesser der Außenelektrode	m
$r_{\text{i}}$	Außendurchmesser der Innenelektrode	m
R	Allgemeine Gaskonstante	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
s	Stoppdistanz	m
S	Sättigungsgrad	-
SSA	Spezifische Oberfläche	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

St	Stokes-Zahl	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
$T_{C,50}$	Halbwertstemperatur	K
$T_{dec}$	Dekompositionstemperatur	K
$T_{Gas}$	Gastemperatur	K
$T_{Sinter}$	Sintertemperatur	K
$T_{sub}$	Sublimationstemperatur	K
U	Elektrodenspannung	V
$U_{FCE}$	Ausgabespannung am FCE	V
v	Geschwindigkeit	$m\ s^{-1}$
$\bar{v}_{\Delta p}$	mittlere Scangeschwindigkeit	$Pa\ s^{-1}$
$V_{FCE}$	Volumenstrom durch FCE	$l\ min^{-1}$
$V_{DMA}$	Gesamtvolumenstrom durch DMA	$l\ min^{-1}$
V	Molares Volumen = $M/\rho$	$m^3\ mol^{-1}$
z	Positionsvariable	m
Z	Partikelmobilität	$m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$

## Griechische Zeichen

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
$\beta$	Kollisionskoeffizient	-
$\eta$	Viskosität	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$
$\eta^3$	trihapto	-
$\eta^5$	pentahapto	-
$\lambda$	mittlere freie Weglänge	m
$\rho_0$	Dichte der unbeschichteten Partikel	$kg\ m^{-3}$
$\rho_{bulk,Pd}$	Bulk-Dichte Palladium	$kg\ m^{-3}$
$\rho_c$	Dichte des Beschichtungsmaterials	$kg\ m^{-3}$
$\rho_p$	Dichte der beschichteten Partikel	$kg\ m^{-3}$

$\sigma$	Oberflächenspannung	$\text{N m}^{-1}$
$\sigma_g$	Geometrische Standardabweichung	-
$\Psi$	Belegungsdichte	$\text{m}^{-2}$

## Abkürzungen

Acac	Acetylacetonyl
ALD	Atomic Layer Deposition
ALE	Atomic Layer Epitaxy
allyl	Propenyl
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Cp	Cyclopentadienyl
CPC	Condensation Particle Counter
CVC	Chemical Vapor Condensation
CVD	Chemical Vapor Deposition
CVP	Chemical Vapor Precipitation
CVR	Chemical Vapor Reaction
DEHS	Bis(2-ethyl-hexyl)sebacat
DMA	Differential Mobility Analyzer
EDX	Energy Dispersive X-ray
FCE	Faraday Cup Electrometer
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
hfac	Hexafluoroacetylacetonyl
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
IR	Infrarot
Me	Methyl
MFC	Mass Flow Controller
MO	Metallorganisch
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
MOCVS	Metalorganic Chemical Vapor SynthesisDeposition

---

OM	Organometallisch
PACVD	Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
SSA	Surface Specific Area
SSLPI	Single Stage Low Pressure Impaction
TDMA	Tandem Differential Mobility Analyzer
TEOS	Tetraethyl(ortho)silikat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turn-Over Frequency
UHV	Ultra Hoch Vakuum
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction



## 9 Literatur

Adachi, M., Okuyama, K., Kousaka, Y. (1987). Simple Evaluation Method of Bipolar Diffusion Charging of Aerosol Particles and Its Application to Smoke Detectors. *Aerosol Sci. Technol.* 7: 217.

Armistead, C. G., Tyler, A. J., Hambleton, F. H., Mitchell, S. A., Hockey, J. A. (1969). The Surface Hydroxylation of Silica. *J. Phys. Chem.* 73: 3947.

J.W., Aylesworth, (1896). US Patent 553296.

Baker, R.T.K., Prestridge, E.B., McVicker G.B., (1984). *J. Catal.* 89: 422-432.

Bigi, F., Coluccia, S., Maggi, R., Martra, G., Mazzacani, A., Sartori, G. (2003). Heterogenous Catalysis in Fine Chemistry: the Heck Reaction on Pd/SiO<sub>2</sub> Catalyst. *Res. Chem. Intermed.* 29: 3, 285–291.

Boulos, I.B., Fauchais, P., Pfender, E. (1994). Thermal Plasmas, Fundamentals and Applications, *Plenum Press New York*, Vol. 1: 1-19.

Butte, D., Martin, P., Nestler K. (1997). Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, 331-333.

Canton, P., Menegazzo, F., Polizzi, S., Pinna, F., Pernicone, N., Riello, P., Fagherazzi G. (2003). *Catal. Letters* 88: 3-4, 141-146.

Carlson, J.O., (1985). Processes in Interfacial Zones During Chemical Vapour Deposition: Aspects of Kinetics, Mechanisms, Adhesion and Substrate Atom Transport. *Thin Solid Films* 130: 261-282.

Chang, W., Skandan, S.C., Danforth, C., Kear, B.H. Hahn, H. (1994). *Nanostruct. Mat.* 4: 507.

- Chen, J.J. and Ruckenstein, E. (1981). *Journal of Catalysis* 69: 254-273.
- Cherepanov, A.N. and Borisov, V.T. (1996). The Theory of Heterogeneous Nucleation on Ultrafine Spherical Particles, *Doklady Physical Chemistry* 351: 4-6, 355-357.
- Claus, P., Berndt, H., Mohr, C., Radnik, J., Shin, E.-J., Keane M.A. (2000). Pd/MgO: Catalyst Characterization and Phenol Hydrogenation Activity. *J Catal.* 192: 88-97.
- Demmin, J. C. (2001). The Search Continues for High-k Gate Dielectrics. *Solid State Technol.* 46: 50.
- Dossi, C. Psaro, R. Ugo, R. Zhang, C. Sachtler W.M.H. (1994). Non-acidic Pd/Y Zeolite Catalysts from Organopalladium Precursors: Preparation and Catalytic Activity in MCP Reforming. *Journal of Catalysis* 149: 92-99.
- Dossi, C. Fusi, A. Recchia, S. Anghileri, M. Psaro R. (1994), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1245.
- Doyle, A.M., Shaikhutdinov, S.K., Freund H.J. (2005). Oberflächengebundene Intermediate verursachen Teilchengrößeneinflüsse bei der Hydrierung von Alkenen auf Palladium. *Angew. Chem.* 117: 635-637.
- Eden, J.G. (1992). *Photochemical Vapor Deposition*, Wiley, New York.
- Fagherazzi, G., Canton, P., Riello, P., Pernicone, N., Pinna, F., Battagliarin M. (2000). Nanostructural Features of Pd/C Catalysts Investigated by Physical Methods: A Reference for Chemisorption Analysis. *Langmuir* 16: 4539-4546.
- Fernandez de la Mora, J., Rao, N., McMurry, P.H. (1990). Inertial impaction of fine particles at moderate reynolds numbers and in the transonic regime with a thin-plate orifice nozzle. *J. Aerosol. Sci.* 21: 889.



- Feurer, E., Suhr, H. (1988). Thin palladium films prepared by metal-organic plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Thin Solid Films* 157: 81.
- Fischer, R.A. (1995) *Chem. Unserer Zeit* 29: 141.
- Fleisch, T.H., Hicks, R.F., Bell A.T. (1984). An XPS study of metal-support interactions on Pd/SiO<sub>2</sub> and Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* 87: 398-413.
- Freund, H.J., Bäumer, M., Libuda, J., Risse, T., Ruppenrechter, G. Shaikhutdinov, S. (2002). Preparation and Characterization of Model Catalysts: From Ultrahigh vacuum to in situ conditions at atomic dimension. *Journal of Catalysis* 216: 223-235.
- Fripiat, J. J., Uytterhoeven, J. (1962). Hydroxyl Content In Silica Gel "Aerosil". *J. Phys. Chem* 66: 5, 800-805.
- Friedlander, S.K. and Wang, C. S. (1966). The self-preserving particle size distribution for coagulation by brownian motion. *J. Coll.Int. Sci* 22: 126-132.
- Froeschke, S., Weber, A.P., Kasper, G., Salas-Vicente, J., López-Gejo, J., Bossmann, S.H., Braun A.M. (2004). Modification of the bond strengths in organic nanoparticle agglomerates by photochemistry. *J. Aerosol Sci., Suppl. Book of Abstracts*: 1, 95-96.
- Gozum, J.E., Pollina, D.M., Jensen, J.A., Girolami, G.S. (1988). Tailored Organometallics as Precursors for the Chemical Vapor Deposition of High-Purity Palladium and Platinum Thin Films. *J. Am. Chem Soc.* 110: 2688.
- Geus, J.W. (1983). Production and Thermal Pretreatment of supported Catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 16, Poncelet, P., Grange, P., Jacobs, P.A., Editors., Elsevier Amsterdam 1-33.
- Gunter, P. L. J., Niemantsverdriet, W. J. H., Ribeiro, F. H., Somorjai, G. A. (1997). Surface science approach to modelling supported catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 39: 77-168.

- Haukka, S., Lakomaa E.-L., Suntola, T. (1994). Chemisorption of chromium acetylacetonate on porous high surface area silica. *Appl. Surf. Sci* 75: 220-227.
- Hegedus, L.L., Chou, T.S., Summer, J.C., Potter, N.M. (1979). Preparation of Catalysts II, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 3, Delmond, B., Grange, P., Jacobs, P.A., Poncelet, P., Editors. 1979, Elsevier Amsterdam 171.
- Hering, S.V. and Stolzenburg, M. R. (1995). On-Line Determination of Particle Size and Density in the Nanometer Range. *Aerosol Science and Technology* 23: 155-173.
- Hierso, J.-C., Satto, C., Feurer, R., Kalck, P. (1996). Organometallic Chemical Vapor Deposition of Palladium under Very Mild Conditions of Temperature in the Presence of a Low Reactive Gas Partial Pressure. *Chem. Mater.* 8: 2481.
- Hierso, J.-C., Feurer, R., Kalck, P. (1998). Platinum, palladium and rhodium complexes as volatile precursors for depositing materials. *Coordination Chemistry Reviews* 178-180:1811-1834.
- Hierso, J.-C., Feurer, R., Kalck, P. (2000). Platinum and Palladium Films Obtained by Low Temperature MOCVD for the Formation of Small Particles on Divided Supports on Catalytic Materials. *Chem. Mater.* 12: 390-399.
- Hinds, W. C. (1982). *Aerosol Technology*. Wiley, New York.
- Hoelbling, R. (1927). *Angew. Chem.* 40: 655.
- Horiuti, I., Polanyi, M. (1934). *Trans. Faraday Soc.* 30: 1164-1172.
- IC Technology Report 2004 (2004). IC Knowledge. <http://www.icknowlegde.com>.
- Igumenov, I.K. (1995). *J. Phys IV C5 (Suppl)*: 489.
- Jang H.D. (1999). Generation of silica nanoparticles from tetraethylorthosilicate (TEOS) vapor in a diffusion flame. *Aerosol Sci. Technol.* 30: 477-488.

- Jang, H. D. and Yoon, H. S. (1997). Preparation of Ultrafine Silica Particles by Pyrolysis in the Gas Phase. *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry* 8: 901-906.
- Jaenicke, S. und W. L. Loh (1999). *Catalysis Today* 49: 123-130.
- Kodas, H. S. (1994). *The chemistry of Metal CVD*, Weinheim, New York: VCH.
- Köhler S. (1994). *Dissertation*, Techn. Chem., Ruhr-Universität Bochum.
- Köhler, S., Reiche, M., Frobel, C., Baerns M. (1995). *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91: 1009-1116.
- Kruis, F.E., Kusters, K.A., Pratsinis, S.E., Scarlett, B. (1993). *Aerosol Sci. Techn.* 19: 514.
- Kureti, S., (2000). Synthese und Charakterisierung von oberflächenreichem Aluminiumoxid-Xerogel. *Dissertation, Universität Karlsruhe*.
- Landgrebe, J. D. and Pratsinis, S. E. (1989). *Ind. Chem. Res.* 28: 1474.
- Langmuir, I. (1922). *Trans. Faraday Soc.* 17: 621.
- Lee, D.C., Kim, J.H., Kim, W.J., Kang, J.H., Moon S.H. (2003). *Appl. Cat. A: General* 244: 83-91.
- Levdanskii, V.V. (2002). Dependence of the Condensation (Sticking) Coefficient on the Radius of Small Aerosol Particles. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 75: 4, 792- 797.
- Liebermann, M.A. and Lichtenberg, A.J. (1994). *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons Ltd.
- Liu, B.Y.H, Pui, D.Y.H, Kappadia, A. (1979). *Electrical Aerosol Analyzer: History Principle and Data Reduction, Aerosol Measurement*. D.A. Lundgren et al. Editors, University Presses of Florida, Gainesville, Fl.

- de Lodyguine, A. (1897). US Patent 575002.
- López-Gejo, J., Gliemann, H., Braun, A.M., Schimmel, T. (2004). Vacuum-ultraviolet Photochemically Initiated Modification of Polystyrene Surfaces: Chemical Changes. *Photochemistry and Photobiology* 81: 4, 777-782.
- Maury, F., (1996). Trends in precursor selection for MOCVD. *Chem. Vap. Deposition* 2: 3, 113-116.
- Mädler, L. (2004). Liquid-fed Aerosol Reactors for One-step Synthesis of Nano-structured Particles, *Powder Science and Technology in Japan* 22: 107-120.
- Masson, A. Bellamy B. Romdhane Y. Hadj, Che M., Roulet H., Dufour, G. (1986). Intrinsic size effect of platinum particles supported on plasma-grown amorphous alumina in the hydrogenation of ethylene. *Surface Science* 173: 479-497.
- McClellan, W.R., Hoen, H.H., Cripps, H.N., Mutterties, E.L., Howk, B.W. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* 83: 1601.
- McLeod, A.S. (2004). The influence of Catalyst Geometry and Topology on the Kinetics on Hydrocarbon Reactions. *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design* 82: A8, 945-951.
- Michel. G., Müller, E., Oestreich, Ch., Staupendahl, G., Henneberg, K.-H. (1996). Ultrafine ZrO<sub>2</sub> Powder by Laser Evaporation: Preparation and Properties. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 27: 345-349.
- Michel. G., Staupendahl, G., Eberhardt, G., Vogelsberger, W. (1997). Ultrafine ceramic powder by laser evaporation - Nanosized ceramic particles by laser evaporation and recondensation. *Fine Solid Particles*, Shaker Verlag, Aachen.
- Moravec, P., Smolik, J., Levdansky, V.V. (1997). Nano-sized particles from the CO<sub>2</sub> laser assisted decomposition of tetraethylorthosilicate vapour. *Journal Of Materials Science Letters* 16: 8, 648-651.

- Mu, X., Bartmann, U., Guraya, M., Busser, G.W., Weckenmann, U., Fischer, R., Muhler M. (2003). *Appl. Cat. A: General* 248: 85-95.
- Niinistö, L., Päiväsaari, J., Niinistö, J., Putkonen, M., Mieminen, M. (2004). Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing high-k dielectrics and other oxide materials. *Phys. Stat. Sol.* 201: 1443-1452.
- Okuyama, K., Kousaka, Y., Tohge, H., Yamamoto, S., Wu, J. J., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. (1986). Production of Ultrafine Metal Oxide Aerosol Particles by Thermal Decomposition of MetalAlkoxide Vapors. *AIChE J.* 32: 2010–2019.
- Park, J., Zhu, R.S., Lin, M.C. (2002). Thermal decomposition of ethanol. I. Ab Initio molecular orbital/Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus prediction of rate constant and product branching ratios. *Journal of Chemical Physics* 117: 7, 3224-3231.
- Park, J., Choi, B., Park, N., Shin, H. J., Lee, J. G., Kim, J. (2004). *Integr. Ferroelectr.* 48: 23.
- Pinna, F., Menegazzo, F., Signoretto, M., Canton, P., Fagherazzi, G., Pernicone N. (2001). *Appl. Cat. A: General* 219: 195-200.
- Powell, Q.H. (1995). Gas-phase production and coating of titania in tubular, hot-wall reactors. Master thesis, University of New Mexico.
- Pui, D.Y.H. and Liu, B.Y.H (1979). Electrical Aerosol Analyzer: Calibration and Performance. Aerosol Measurement, D.A. Lundgren et al. editors, University Presses of Florida, Gainesville, Fl. pp. 384-399.
- Rainer, D.R., Xu, C., Goodan, D.W. (1997). *J. Mol. Catal. A* 119: 307.
- Raimondi, F., Wambach, A. Wokaun, A. (2003). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5: 4015.
- Ritala, M. (2004). Atomic layer deposition. High-k Gate Dielectrics, 17-64. Publisher: Institute of Physics Publishing, Bristol, UK.

- Sawyer, W.E. Mann A. (1880). US Patent 229335.
- Sabatier, P. (1913). *La Catalyse in Chemie Organique*, Libraire Polytechnique, Paris.
- Salas Vicente, J., López-Gejo, J., Bossmann, S.H., Braun, A.M., Froeschke, S., Weber, A.P., Kasper G. (2004). Surface Modification of Organic Particles by VUV-Photochemically Initiated Oxidation. Minisymposium Photochemie - Optische Spektroskopie, March 2004, Kleinwalsertal.
- Schleicher B., Künzel, S., Burtscher, H. (1995). In Situ Measurement of Size and Density of Submicron Aerosol Particles. *J. Appl. Phys.* 78: 7, 4416-4422.
- Schlüter, O., *Doctoral Thesis* (2004). Die Synthese und Charakterisierung von geträgerten Palladiumkatalysatoren durch die chemische Gasphasenabscheidung von metallorganischen Verbindungen im Wirbelschichtreaktor. Ruhr-Universität Bochum, Germany.
- Schuit, C. G. A., Reijen, L. L. (1958). *Advanced Catalysis* 10: 242.
- Serp, P., Feurer, R., Kihn, Y., Kalck, P., Faria, J.L., Figueiredo, J.L. (2001). *J. Mater. Chem.* 11: 1980-1981.
- Serp, Ph. Kalck, P. Feurer, R. (2002). *Chem. Rev.* 102: 3085-3128.
- Shaikhutdinov, S.K., Heemeier, M., Bäumer, M., Lear, T. (2001). Structure-Reactivity Relationships on Supported Metal Model Catalysts: Adsorption and Reaction of Ethene and Hydrogen on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110). *Journal of Catalysis* 200: 330-339.
- Shaw, B.L. (1960). *Proc. Chem. Soc.* 7: 247.
- Sinclair, D. and La Mer, V. (1949). Light Scattering as a Measure of Particle Size in Aerosols. *Chem. Rev.* 44: 245.

- Smolik, J. and Moravec, P. (1995). Gas Phase Synthesis of Fine Silica Particles by Oxidation of Tetraethylorthosilicate Vapour. *J. Mat. Sci. Lett.* 14:387–389.
- Smolik, J., Moravec, P., Kubat P. (1996). Fine particles synthesis in excimer laser assisted decomposition of tetraethylorthosilicate vapour. *Journal of Materials Science Letters* 15: 11, 984-986.
- Seto, T., Hirota, A., Fujimoto, T., Shimada, M., Okuyama, K. (1997). Sintering of Polydisperse Nanometer-Sized Agglomerates. *Aerosol Sci. Technol.* 27: 422-438.
- Sneh O. and George S. (1995). Thermal Stability of Hydroxyl Groups on a Well-Defined Silica Surface. *J Phys Chem* 99: 4639.
- Stacchiola, D., Azad, L., Burckholder, L., Tysoc, W. T. (2001). An Investigation of Reaction Pathway for Ethylene Hydrogenation on Pd(111). *J. Physical Chemistry B* 105: 11233-11239.
- Stacchiola, D., Burkholder, L., Tysoc, W. T. (2003). Structure and Reactivity of Propylene on clean and Hydrogen-Covered Pd(111). *Surface Science* 542: 129-141.
- Sun, K., Liu, J., Nag, N., Browning, N.D. (2002). *Catal. Letters* 84: 193-199.
- Tatsuno, Y., Yoshida, T., Otsuka, S. (1979). *Inorg. Synth.* 19:221.
- Taylor, H.S. (1925). *Proc. R. Soc. A* 108: 105.
- Taylor, J. A. G., Hockey, J. A., Pethica, B. A. (1965). *Proc. Br. Ceram. Soc.* 5: 133.
- Tedder, L., Lu G., Crowell J. (1991). Mechanistic Studies of Dielectric Thin Film Growth by Low Pressure Chemical Vapor Deposition: The Reaction of Tetraethoxysilane with SiO<sub>2</sub> Surfaces. *J Appl Phys* 69: 7037.
- Thomas, R.R., Park, J.M. (1989). *J Electrochem. Soc.* 136: 1661.

- Tsantilis, S. and Pratsinis, S. E. (2000). Evolution of primary and aggregate particle-size distributions by coagulation and sintering. *Aiche Journal* 46: 2, 407-415.
- Tsud, N., Johaneck, V., Stara, I., Veltruska, K., Matolin, M. (2000). *Surf. Sci.* 467: 169-176.
- Vansant, E. F., Van Der Voort, P., Vrancken, K.C. (1995). Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, Elsevier: New York.
- Wang, C.-B., Yeh, C.-T. (2001). Oxidation behavior of alumina-supported platinum metal catalysts. *Appl. Cat. A: General* 209:1-9.
- Winterer, M. (2002). Nanocrystalline Ceramics - Synthesis and Structure. Springer Series in *Materials Science* 53.
- Winterer M. and Hahn, H. (2003), Nanoceramics by Chemical Vapor Synthesis. *Z. Metallkd.* 94: 1084-1090.
- Wu, Q.-H., Gunia, M., Strunskus, T., Witte, G., Muhler, M., Wöll, C. (2005). Deposition of Palladium from a Cyclopentadienyl-allyl-palladium Precursor on Si-Based Substrates with Various Pretreatments: The Role of Surface Si-OH and Si-H Species Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Chemical Vapor Deposition* 11: 8-9, 355-361.
- Xue, Z.L., Strouse, M.J., Shuh, D.K., Knobler, C.B., Kaesz, H.D., Hicks, R.F., Williams, R.S. (1989). Characterization Of (Methylcyclopentadienyl) Trimethylplatinum And Low-Temperature Organometallic Chemical Vapor-Deposition Of Platinum Metal. *J. Am. Chem. Soc.* 111: 8779-8784.
- Zhang, H., Lee Penn, R., Hamers, R.J., Banfield, J.F. (1999). Enhanced Adsorption of Molecules on Surfaces of Nanocrystalline Particles. *J. Phys. Chem. B* 103: 4656-4662.
- Zhang, Y., Puddephatt, R.J. (1997). First Liquid Precursors for the CVD of Palladium Films. *Chem Vapor Depos.* 3: 2, 81-83.





Im Hinblick auf häufig beobachtete partikelgrößenabhängige Umsatzraten bieten sich Gasphasenprozesse zur Herstellung von so genannten „taylor-made“ Materialien an, bei denen durch Ausnutzung einer optimalen Partikelgröße eine deutliche Leistungssteigerung für die jeweilige Anwendung möglich wird.

Das Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung eines kontinuierlichen MOCVS/MOCVD-Verfahrens zur Generierung und Funktionalisierung von gasgetragenen, nanoskaligen Partikeln bei atmosphärischen Bedingungen und dessen Anwendung auf die Herstellung von Siliziumdioxid geträgerten Palladiumkatalysatoren ( $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ ). Ausgehend von den metallorganischen Precursoren Tetraethylorthosilikat und  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^3\text{-allyl})\text{Palladium}$  wurden  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren generiert. Die Untersuchungen zeigen, inwiefern sich Prozessroute, Zersetzungskinetik und Betriebsparameter wie Precursorkonzentration, Gaszusammensetzung und Reaktortemperatur zur Kontrolle von Partikeleigenschaften wie Größe, Größenverteilung und Beladung an Palladium eignen.

ISBN-13: 978-3-86644-075-3

ISBN-10: 3-86644-075-8

---

[www.uvka.de](http://www.uvka.de)