

Untersuchung der spezifischen Wechselwirkungen von organischen Prozessmaterialien mit den Oberflächen keramischer Pulver am Beispiel von Zirkoniumdioxid

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
vorgelegte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Thomas Finke

aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse
Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn
Korreferent: Prof. Dr. O. Deutschmann
Tag der mündlichen Prüfung: 23.10.2008

für Sie, Dich und mich

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2006 bis Oktober 2008 in der Abteilung CR/ARA des Zentralbereichs Corporate Sector Research and Advance Engineering der Robert Bosch GmbH Stuttgart und am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn angefertigt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn danke ich für die wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Insbesondere danke ich ihm für den gewährten Freiraum eine Industriepromotion durchführen zu können, für das spürbar große Interesse am Fortschritt der Arbeit und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. O. Deutschmann gilt mein Dank für das große Interesse, seine Unterstützung und die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. M. Gernsbeck danke ich für die engagierte Betreuung vor Ort, den nötigen wissenschaftlichen Freiraum und die Möglichkeit, Einblick in Entscheidungsprozesse eines Großunternehmens nehmen zu können.

Herrn Dr. G. Hötzel gilt mein Dank für die freundliche Aufnahme in die Abteilung und die mir gewährten Entfaltungsmöglichkeiten.

Bei den Mitarbeitern der Abteilung CR/ARA bedanke ich mich für die ausgesprochen gute, freundschaftliche Zusammenarbeit und stete Unterstützung in analytischen Fragestellungen. Insbesondere möchte ich Frau Dipl.-Ing. (FH) M. Wessling für die Unterstützung im Bereich IR-Spektroskopie, Frau Dipl.-Ing. (FH) K. Hackl für ihre Hilfe im Bereich Gaschromatographie / Massenspektrometrie und Herrn Dipl.-Ing. (FH) M. Tuchen für seine Unterstützung im Bereich Thermische Analyse danken.

Allen Mitgliedern der Arbeitskreise Bockhorn und Deutschmann, besonders Herrn Dr. Sven Kureti, Frau Dr. N. Sebban, Herrn Dipl.-Chem. L. Rutz und Herrn Dipl.-Chem. M. Hartmann, die mich mit Rat und Tat unterstützt haben, danke ich für die hilfreiche Integration in die Arbeitskreise in Karlsruhe.

Den Kolleginnen und Kollegen der Abteilung CR/ARM der Robert Bosch GmbH, besonders Frau Dr. R. Satet, Frau Dipl.-Phys. K. Bindler und Herrn Dr. U. Eisele, danke ich für die Einbindung in bestehende Projektstrukturen und die stets freundliche Unterstützung.

Frau Dipl.-Lem.Chem. F. Heuschmid danke ich insbesondere für ein allzeit offenes Ohr und die ausdauernde Diskussionsbereitschaft.

Zusammenfassung

In der Vergangenheit wurden große Anstrengungen unternommen, um die Herstellung keramischer Werkstoffe zu optimieren und die Wirkungsmechanismen der dabei verwendeten Prozessmaterialien (Lösungsmittel, polymere Binder, Dispergatoren und Verarbeitungsadditive) aufzuklären. Belastbare Modelle, die die chemischen Wechselwirkungen dieser Stoffe mit der Oberfläche keramischer Materialien auf molekularer Ebene beschreiben, liegen bislang jedoch nicht vor. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde am Beispiel der organischen Hilfsstoffe Ethanol (Lösungsmittel), Essigsäureethylester (Verarbeitungsadditiv), 3,6,9-Trioxadecansäure (Dispergator) und Polyvinylbutyral (polymerer Binder) das Adsorptionsverhalten dieser Prozessmittel an ZrO_2 detailliert charakterisiert.

Die physikalischen Eigenschaften wie die Morphologie, die Kristallinität, die Partikelgrößenverteilung und die spezifische Oberfläche der untersuchten Zirkoniumdioxide wurden durch Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgendiffraktometrie (X-ray Diffraction; XRD), Laserdiffraktometrie (LD) und Stickstoff-Physisorption bestimmt. Die Adsorptionszentren und Sorptionseigenschaften der Proben wurden mittels Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformation-Spektroskopie (DRIFTS) und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) charakterisiert, während die Quantifizierung der Anzahl aktiver Zentren durch TPD (Temperaturprogrammierte-Desorption) Experimente erfolgte. Mit Hilfe eines im Rahmen dieser Arbeit entwickelten numerischen Modells wurden auf Basis der TPD-Untersuchungen kinetische Parameter der Adsorption und Desorption von NH_3 an ZrO_2 evaluiert, wodurch weitere Informationen über die Oberflächengruppen erhalten wurden. Kinetische Parameter der thermischen Desorption der organischen Prozessmaterialien wurden am Beispiel der Desorption von 3,6,9-Trioxadecansäure von ZrO_2 Oberflächen durch die multivariate kinetische Modellierung thermogravimetrischer Daten berechnet. Die Evaluierung der Adsorptionenthalpien der organischen Oberflächenadsorbate erfolgte anhand dichtefunktionaltheoretischer Methoden (DFT).

Die Arbeit zeigt, dass kombinierte analytische, materialwissenschaftliche und theoretische Verfahren einen effektiven Ansatz zur Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens organischer Prozessmaterialien, zur Aufklärung von Elementarreaktionen und Wirkungsmechanismen sowie zur Evaluierung korrespondierender kinetischer und thermodynamischer Parameter darstellen. Das abgeleitete molekulare Prozessverständnis stellt ein leistungsfähiges Werkzeug zur Optimierung der Prozessparameter keramischer Verarbeitungsprozesse sowie zur Realisierung nachhaltiger keramischer Werkstoffentwicklungen dar.

Summary

In the past great efforts have been made to optimise fabrication of ceramic materials and to clarify impact mechanisms of the process materials used (solvents, polymer binders, dispersants and manufacturing additives, etc.). However, rather resilient models which describe the chemical interactions of these substances with the surface of ceramic materials on a molecular level do not exist. In this work the sorption behaviour of the organic adjuvants Ethanol (solvent), Ethyl Acetate (processing additive) 3,6,9-Trioxadecanoic Acid (dispersant) and Polyvinylbutyral (polymer binder) on ZrO_2 was characterised in detail .

Physical characteristics of ZrO_2 powders, i.e. specific surface area, morphology, crystallographic composition and particle size distribution were determined by Nitrogen Physisorption, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Laser Diffraction analysis (LD). Adsorption sites and sorption properties were examined by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), while the number of active surface sites was quantified by Temperature Programmed Desorption (TPD) experiments. On the basis of a numerical model developed, kinetic parameters of the adsorption and desorption of ammonia on ZrO_2 were evaluated using TPD data to gain further information about the surface centres. Kinetic parameters of the thermal desorption of organic process materials were exemplarily calculated for the desorption of 3,6,9-Trioxadecanoic Acid from ZrO_2 by multivariate kinetic modelling of thermogravimetric data. Adsorption enthalpies of corresponding adsorbates were evaluated by Density Functional Theory (DFT) calculations. Furthermore, DFT calculations supported the accurate interpretation of spectroscopic data.

This work shows that combined analytical, material science and theoretical methods are an effective approach characterising sorption properties of organic process additives on ceramic materials, clarifying elementary reactions and impact mechanisms as well as determining corresponding kinetic and thermodynamic parameters. The derived molecular level process comprehension represents an efficient tool for the optimisation of fabrication parameters of ceramic manufacturing processes as well as for the realisation of sustainable ceramic material developments.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Summary

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Aufgabenstellung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Keramische Werkstoffe und deren technische Anwendungen	5
2.1.1	Keramische Materialien	5
2.1.2	Zirkoniumdioxid	7
2.1.3	Die λ -Sonde	9
2.2	Methoden zur Evaluierung von Oberflächeneigenschaften auf Basis kinetischer Modellierungen und dichtefunktionaltheoretischer Ansätze	14
2.2.1	Numerische Simulation der Adsorption und thermischen Desorption von Prozessmaterialien und Modellsubstanzen an ZrO_2	14
2.2.2	Dichtefunktionaltheoretische Methoden	18
3	Experimentelle Aufbauten, Messmethoden und untersuchte Stoffe bzw. Stoffsysteme	22
3.1	Methodenvalidierung	22
3.2	Stickstoff-Physisorption	22
3.3	Laserdiffraktometrie (LD)	23
3.4	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM/EDX)	23
3.5	Röntgendiffraktometrie (XRD)	24
3.6	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	25
3.7	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	26
3.8	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)	26
3.9	Temperaturprogrammierte-Desorption (TPD)	28
3.10	Thermische-Analyse (TA)	31
3.11	Gaschromatographie / Massenspektroskopie (GC/MS)	34
3.12	Gelpermeationschromatographie (GPC)	36
3.13	Kernmagnetische-Resonanz-Spektroskopie (NMR)	37
3.14	Aufbau und Charakterisierung der Laborapparatur	38
3.15	Untersuchte ZrO_2 -Proben	43

4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	44
4.1	Charakterisierung der ZrO₂-Proben	44
4.1.1	Physikalische Eigenschaften der untersuchten ZrO ₂ -Pulver	44
4.1.2	Charakterisierung der a priori adsorbierten Oberflächenspezies	49
4.1.3	Quantifizierung der Oberflächenzentren	59
4.1.4	Numerische Simulation der Adsorption und thermischen Desorption von NH ₃ an ZrO ₂	69
4.1.5	Überblick über die Eigenschaften der untersuchten ZrO ₂ -Proben	77
4.2	Spezifische Wechselwirkung organischer Modellsbstanzten und Prozessmaterialien mit ZrO₂-Oberflächen	78
4.2.1	Ethanol	78
4.2.2	Essigsäureethylester	84
4.2.3	3,6,9-Trioxadecansäure	93
4.2.4	Polyvinylbutyral	119
5	Zusammenfassung und Ausblick	123
A	Verwendete Abkürzungen und Symbole	133
A.1	Abkürzungsverzeichnis	133
A.2	Symbolverzeichnis	134
	Literaturverzeichnis	138

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Emission an Stickstoffoxiden (NO_x), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen (hydrocarbons; HC) wird größtenteils durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe, von Abfall und weiterer organischer Energieträger, wie beispielsweise Holz, verursacht.^[1]

Unter NO_x versteht man im Allgemeinen Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2). Neben den beschriebenen anthropogenen Quellen ist die Entstehung von NO und NO_2 auch auf natürliche Quellen, wie z.B. Bodenbakterien oder elektrostatische Entladungen in der Atmosphäre, zurückzuführen. Stickstoffoxide können zur Entstehung von Smog führen. Bei starker Sonneneinstrahlung und hoher Konzentration an Stickstoffoxiden und Kohlenwasserstoffen kommt es zu einer Abfolge photochemischer Reaktionen, bei denen Ozon und Peroxyacetylnitrat (PAN) gebildet werden. Beide Stoffe zeigen eine erhebliche Toxizität und Reizwirkung auf Augen und Atemwege. NO_x wird aus der Atmosphäre hauptsächlich durch direkte Deposition sowie durch Bildung von HNO_2 und HNO_3 , die zusammen etwa 10 % des sauren Regens verursachen, entfernt.^[2]

Die Emission von CO und HC muss vor dem Hintergrund der Toxizität des Kohlenstoffmonoxids und der Kanzerogenität aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol, auf ein Mindestmaß reduziert werden. Daher wurden in der Vergangenheit, insbesondere bei Kraftfahrzeugen, immer schärfere Abgasgrenzwerte für die Emission von HC, CO und NO_x erlassen.

Bei Otto-Motoren wird der Ausstoß dieser Schadstoffe bereits seit Jahren durch den Einsatz von Drei-Wege-Katalysatoren wirkungsvoll verringert. HC, CO und NO_x werden an Platin bzw. Palladium und Rhodium enthaltenden Katalysatoren zu molekularem Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt. Die Steuerung dieser Reaktionen wird durch den Einsatz der λ -Sonde, welche seit 1976 in der Kfz-Technik verwendet wird, ermöglicht. Diese wird aus einem Elektrodenmaterial (z.B. Pt) und einer Oxidionen leitenden, keramischen Komponente (z.B. yttriumdotiertem Zirkoniumdioxid (YSZ)) aufgebaut. Dabei sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien von großer Bedeutung. Sie beeinflussen sowohl die späteren Sensoreigenschaften als auch den gesamten Herstellungsprozess.^[3]

Keramische Werkstoffe und Folgeprodukte aus nanoskaligen Rohmaterialien stellen trotz der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten und Vorteile gegenüber herkömmlichen Produkten (z.B. Senkung der Sintertemperaturen und Sinterkosten, Realisierbarkeit neuartiger Sensor- und Herstellungskonzepte) derzeit keine so genannten „*commodity products*“ dar. Für die diversifizierten Anwendungen nanoskaliger Materialien ist eine stetige Anpassung der Rohstoffe und Modifizierung der Verarbeitungsprozesse notwendig. Um dies in einem ökonomischen Kosten- / Nutzenrahmen zu ermöglichen, ist ein tiefgründiges Verständnis der entsprechenden Prozessschritte erforderlich.^[4] Auf Grund der bei nanoskaligen Materialien größeren spezifischen Oberflächen ($S_{\text{BET}} > 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ist dabei die Kenntnis der oberflächenchemischen Eigenschaften der keramischen Pulver und der Wechselwirkungen der Oberflächenzentren mit den Verarbeitungshilfsstoffen von zentraler Bedeutung.

In der Vergangenheit wurden große Anstrengungen unternommen, um die Herstellung keramischer Werkstoffe zu optimieren und die Wirkungsmechanismen der dabei verwendeten Prozessmaterialien (Lösungsmittel, polymere Binder, Dispergatoren und Verarbeitungsadditive) aufzuklären.^[5-12] Scheying [11] diskutierte Methoden zur Optimierung der Grünkörperherstellung, während Gernsbeck [10] Ansätze zur Optimierung der thermischen Entbinderung keramischer Grünkörper auf Basis kinetischer Modellierungen beschrieb. Knoll [12] entwickelte hingegen Verfahren zur elektrophoretischen Formgebung nanoskaliger Zirkoniumdioxid Pulver. Dabei wurden makroskopisch beobachtete Effekte, wie z.B. die Änderung der Rheologie wässriger Suspensionen keramischer Materialien, meist durch systemglobale Messparameter wie das Zeta-Potential bzw. die Viskosität erklärt. Belastbare Modelle, die die chemischen Wechselwirkungen der verwendeten organischen Prozessadditive mit der Oberfläche keramischer Materialien auf molekularer Ebene und die daraus resultierenden Wirkungsmechanismen dieser Substanzen auf die Systemeigenschaften beschreiben, liegen bislang jedoch nicht vor.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen daher am Beispiel der organischen Hilfsstoffe Ethanol (Lösungsmittel), Essigsäureethylester (Verarbeitungsadditiv), 3,6,9-Trioxadecansäure (Dispergator) und Polyvinylbutyral (polymerer Binder) das Adsorptionsverhalten dieser Prozessmittel an ZrO_2 detailliert charakterisiert und ein Modell, das die korrespondierenden Wirkungsmechanismen im Rahmen der entsprechenden Herstellungsverfahren beschreibt, entwickelt werden.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Erarbeitung eines molekularen Prozessverständnisses für die Herstellung keramischer Werkstoffe. Diesem wird eine Schlüsselfunktion hinsichtlich der Optimierung von Prozessparametern, der Realisierung nachhaltiger Werkstoffentwicklungen und der Entwicklung zukünftiger Sensorkonzepte zugeschrieben.

Die chemischen Wechselwirkungen innerhalb der verwendeten, komplexen Grünkörperrezepturen, die sich aus keramischen Pulvern, polymeren Bindern, Dispergatoren sowie weiteren Herstellungsadditiven und Lösungsmitteln zusammensetzen, sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit am Beispiel eines in der Compoundentwicklung zentralen Systems (ZrO_2 / Polyvinylbutyral (PVB) / 3,6,9-Trioxadecansäure) aufgeklärt werden. 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS) wird in der jüngeren Literatur als besonders effektiver Dispergator beschrieben, während Polyvinylbutyral einen der am häufigsten verwendeten polymeren Binder darstellt.^[13,14] Des Weiteren sollen die Wirkungsmechanismen von Ethanol (EtOH), das in Gießfolienverfahren als Lösungsmittel eingesetzt wird, und von Essigsäureethylester (EE), einem häufig verwendeten Herstellungsadditiv, aufgeklärt werden.

Zu Beginn sollen zur Aufklärung der Wirkungsmechanismen geeignete Analysemethoden identifiziert, für materialwissenschaftliche Anwendungen modifiziert und in einem neu zu konzipierenden Analyseaufbau etabliert werden.

Die physikalischen und chemischen (Oberflächen)-Eigenschaften der ZrO_2 -Pulver stellen die Basis des zu entwickelnden Wechselwirkungsmodells dar und sollen daher einleitend eingehend untersucht werden.

Mit Hilfe eines im Rahmen dieser Arbeit zu entwickelnden numerischen Modells sollen basierend auf TPD (Temperaturprogrammierte-Desorption) Experimenten kinetische Parameter der Adsorption und Desorption von NH_3 an ZrO_2 evaluiert und darüber weitere Informationen über die Oberflächengruppen erhalten werden. Die Berechnung der kinetischen Parameter der thermischen Desorption der organischen Prozessmaterialien von ZrO_2 -Oberflächen soll durch die multivariate kinetische Modellierung thermogravimetrischer Daten erfolgen.

Die Adsorptionenthalpien der Oberflächenadsorbate der organischen Prozesshilfsmittel sollen durch dichtefunktionaltheoretische Methoden (DFT) bestimmt werden. Darüber hinaus soll mittels quantenmechanischer Berechnungen ein tiefgründiges Verständnis der Adsorptionsprozesse erarbeitet und die Interpretation spektroskopischer Daten unterstützt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Keramische Werkstoffe und deren technische Anwendungen

2.1.1 Keramische Materialien

Keramiken sind Werkstoffe, welche aus nichtmetallischen anorganischen Komponenten, häufig Metalloxiden, bestehen. Charakteristische Eigenschaften keramischer Werkstoffe sind die hohe Druckbelastbarkeit, die hohe Temperaturbeständigkeit, die niedrige elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie die Sprödigkeit. Diese Eigenschaften hängen nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch von den Herstellungsbedingungen, insbesondere von der beim Brennen erreichten Temperatur ab.

Zur Herstellung traditioneller Keramiken, wie z.B. Porzellan, werden die einzelnen Bestandteile fein gemahlen und mit Wasser zu einer Masse vermischt. Diese wird in die gewünschte Form gebracht und nach dem Trocknen bei 1400°C gesintert. Unter Sintern versteht man die koordinierte Formänderung aller Partikel in einem Pulverformteil. Dadurch wird den Pulverteilchen eine volumenfüllende Anordnung ermöglicht. Die Geschwindigkeit von Sinterprozessen steigt mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Druck.^[15]

Der Einsatz von nicht-traditionellen Hochleistungskeramiken gewinnt auf Grund ihrer herausragenden Materialeigenschaften zunehmend an Bedeutung. Ihre Herstellung kann entweder durch Pyrolyse definierter halbmetall- oder metallorganischer polymerer Vorstufen (Precursor-Keramiken) oder durch Pulververarbeitung und anschließender Sinterung erfolgen. Typische Grundstoffe dieser Sinterkeramiken sind ZrO_2 , Al_2O_3 , SiC und Si_3N_4 .

Die Bauteilherstellung auf Basis der Pulververarbeitung und Sinterung besteht aus sechs Prozessschritten. Nach der Pulversynthese und der Pulveraufarbeitung wird durch den Einsatz organischer Hilfsstoffe, wie z.B. Dispergatoren, polymerer Binder und Lösungsmitteln, die Formgebung ermöglicht. Dadurch wird der so genannte Grünkörper bzw. die Grünfolie erhalten. Die Dispergatoren und polymeren Binder werden anschließend während der Entbinderung aus dem Bauteil entfernt. Der so erhaltene Braunkörper wird vor der abschließenden Bearbeitung gesintert.

Die Herstellung und Formgebung keramischer Grünfolien, welche für den Aufbau von Schichtverbunden, so genannten Multilayer-Bauteilen (z.B. der λ -Sonde, s. Abschnitt 2.1.3), geeignet sind, sind für die Automobil- und Elektronikindustrie von großer Bedeutung.

Grünfolien ermöglichen ein flexibles Bauteildesign und dadurch eine vielfältige Kombination unterschiedlicher Funktionsschichten.^[11] Keramische Grünfolien werden derzeit serienmäßig in Gießfolienverfahren hergestellt. Dabei wird das keramische Pulver mit einem polymeren organischen Binder mit Hilfe größerer Mengen organischer Lösemittel dispergiert. Als Polymerbinder wird häufig Polyvinylbutyral (PVB) eingesetzt (Abbildung 1).

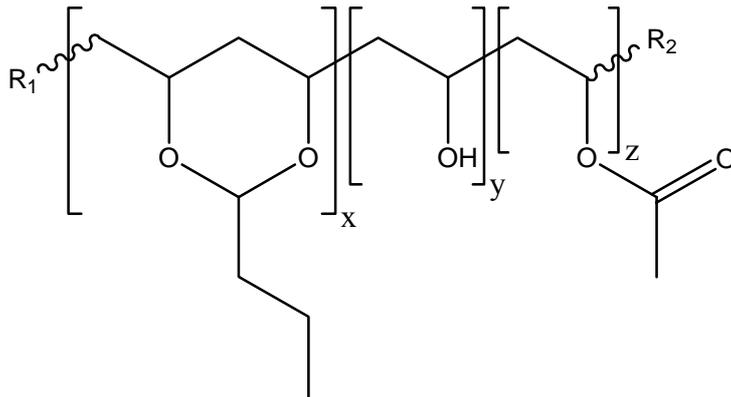


Abbildung 1. Molekülstruktur von Polyvinylbutyral (PVB).^[16]

In Abbildung 1 sind die Monomerbausteine des PVB dargestellt. Es handelt sich um ein Polymer aus essigsäureethylester-, ethanol- sowie butyralanalogen Gruppen.

Durch Zugabe von Dispergatoren wird der so genannte Schlicker hergestellt. Dieser wird auf ein Transportband aufgetragen und in einem Trockenkanal getrocknet. Die erhaltene keramische Grünfolie verfügt durch die Entfernung des Lösemittels über eine erhebliche Porosität und kann auf Grund ihrer Flexibilität zum Aufbau von Schichtverbunden verwendet werden.

Vorteile dieser Herstellungsvariante sind die verbleibende Porosität der Grünfolie, welche die nachfolgende Entbinderung erheblich vereinfacht, und die niedrige Prozesstemperatur (25°C). Nachteile sind der hohe Platzbedarf der Foliengießanlage, der intensive Einsatz organischer Lösemittel sowie der diskontinuierliche Betrieb der Schlickerherstellung.^[17]

Die aus keramischen Grünfolien aufgebauten Multilayer-Bauteile werden im nächsten Prozessschritt vollständig von den organischen Hilfsstoffen befreit. Verbleibende Restkohlenstoffanteile würden die Sinterung verhindern bzw. zu unerwünschten Eigenschaftsveränderungen führen. Dieser als Entbinderung bezeichnete Prozessschritt kann durch unterschiedliche Methoden realisiert werden.

Neben dem Ausaugen der organischen Bestandteile durch ein Pulverbett oder der Nassextraktion mit Hilfe eines Lösemittels kann die Entbinderung auch durch Trocknung bzw. Gefriertrocknung oder durch Einbringung thermischer Energie erreicht werden.

Bei thermischen Prozessen ist die Temperaturführung des Entbinderofens entscheidend. Wird die Entbinderung zu schnell durchgeführt, kommt es zu Bauteilschädigungen wie Rissbildung oder Delamination. Wird der Entbinderprozess zu langsam mit zu niedrigen Heizraten realisiert, wird die gesamte Produktion unwirtschaftlich. Ansätze zur Optimierung der thermischen Entbinderung wurden auf Basis reaktionsmechanistischer und kinetischer Betrachtungen von Gernsbeck [10] erarbeitet.

2.1.2 Zirkoniumdioxid

Zirkoniumdioxid dient als Grundstoff zahlreicher moderner Hochleistungskeramiken. Von ZrO_2 sind drei Kristallstrukturen bekannt. Die unter Normalbedingungen stabile monokline ZrO_2 -Modifikation (α - ZrO_2) kristallisiert nicht wie TiO_2 im Rutilgitter (Koordinationszahl Ti; KZ_{Ti} : 6), sondern besitzt eine komplexere Struktur. Das Zr^{4+} -Kation ist von sieben O^{2-} -Ionen umgeben (KZ_{Zr} : 7). Gemäß Abbildung 2 besetzen vier O^{2-} -Ionen die Ecken einer Würfel­fläche. Die drei weiteren O^{2-} -Ionen befinden sich auf einer Ecke und auf zwei Kantenmitten der gegenüberliegenden Fläche des Würfels, von welchem das Zr^{4+} -Kation die Würfelmitte einnimmt.^[18]

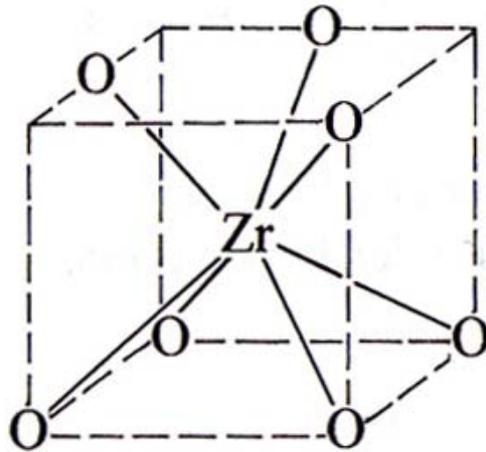
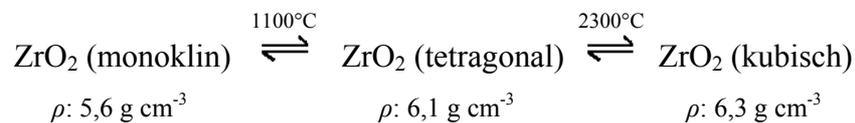


Abbildung 2. Monokline Modifikation des ZrO_2 .

Die zuerst genannten O^{2-} -Ionen sind jeweils von vier Zr^{4+} -Ionen tetraedrisch, letztere drei O^{2-} -Ionen von drei Zr^{4+} -Ionen planar koordiniert. Bei 1100°C wandelt sich die α -Form ($\rho: 5,6 \text{ g cm}^{-3}$) reversibel in tetragonales $\beta\text{-ZrO}_2$ ($\rho: 6,1 \text{ g cm}^{-3}$) um. Die tetragonale Struktur entspricht der eines verzerrten Fluorit-Typs. Anstatt der acht Sauerstoffnachbarn mit einem Abstand $d(\text{Zr-O})$ von 220 pm besitzt jedes Zr der tetragonalen Form vier kürzere und vier längere Zr-O-Abstände von 207 bzw. 246 ppm. $\beta\text{-ZrO}_2$ geht bei etwa 2300°C in das kubische $\gamma\text{-ZrO}_2$ (CaF_2 -Struktur; $KZ_{\text{Zr}}: 8$; $\rho: 6,3 \text{ g cm}^{-3}$) über.^[19-23]



Die Anwendung von reinem ZrO_2 ist durch die Phasenumwandlung bei 1100°C eingeschränkt. Beim Abkühlen erfolgt ein Übergang in die monokline Form. Die mit dem Phasenübergang verbundene Volumenzunahme kann dabei Risse in entsprechenden Produkten verursachen. Die kubische ZrO_2 Struktur kann durch Zusätze von z.B. MgO , CaO oder Y_2O_3 zu einem temperaturwechselbeständigen Material stabilisiert werden.^[19]

ZrO_2 dient wie TiO_2 als Weißpigment. Auf Grund seiner chemischen, thermischen und mechanischen Widerstandsfähigkeit findet es jedoch insbesondere als Keramik in der Dentalmedizin und im Ofenbau zur Herstellung von Schmelztiegeln, Auskleidungen, Stranggussdüsen und anderen chemischen Geräten Verwendung.^[24, 25]

Mit ca. 15 Gew.-% Y_2O_3 stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) weist eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf, die man früher in Lampen nutzte. Die so genannten „Nernst-Stifte“ aus YSZ strahlen nach elektrischer Erwärmung auf $1000^\circ C$ ein blendend weißes Licht aus. Heute setzt man yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid als Lichtquelle in Infrarot-Spektrometern sowie als Widerstandsheizelemente und Feststoffelektrolyte, z.B. in Brennstoffzellen, ein.^[26] Die Hauptanwendung des YSZ in der Technik ist die λ -Sonde.

2.1.3 Die λ -Sonde

In den westlichen Industrieländern und Japan sind heute Otto-Kraftfahrzeuge größtenteils mit einem geregelten Drei-Wege-Katalysator (Three Way Catalyst; TWC) System ausgerüstet. Dabei werden die bei der Kraftstoffverbrennung entstehenden Schadstoffe Kohlenstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Kohlenwasserstoffe zu CO_2 , N_2 bzw. H_2O umgesetzt. Als katalytisch aktives Material enthält der Abgaskatalysator etwa 2 g Pt/Rh oder Pd/Rh in einem Massenverhältnis von jeweils 5:1. Diese Edelmetalle liegen in fein verteilter Form auf einem porösen Washcoat (Al_2O_3), der auf einen keramischen Cordieritträger aufgetragen ist, vor. Der Träger besteht aus zahlreichen parallel zueinander verlaufenden Kanälen, die vom Abgas durchströmt werden (Abbildung 3).^[15]

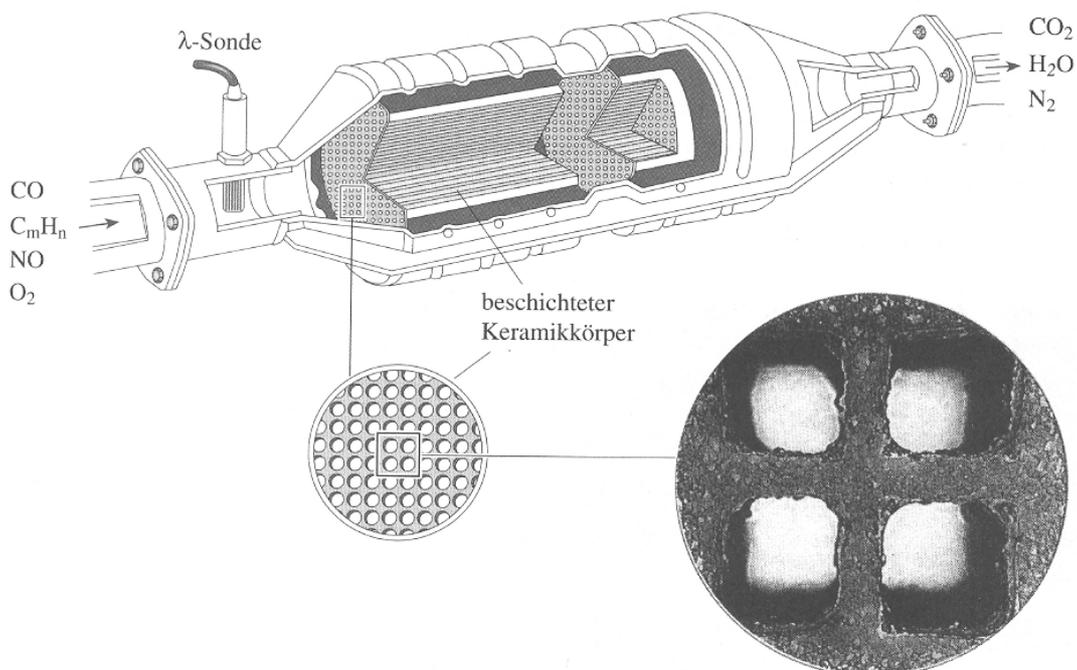
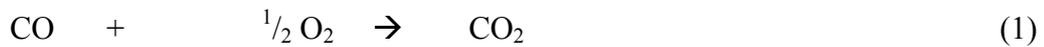


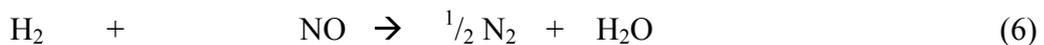
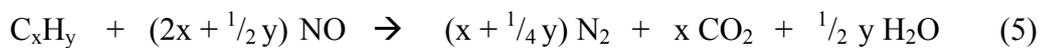
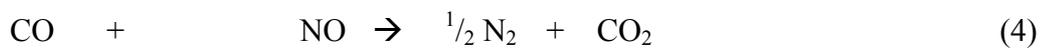
Abbildung 3. Aufbau eines Autoabgaskatalysators.^[15]

An der Oberfläche der Edelmetall-Partikel laufen verschiedene Elementarreaktionen ab. Diese werden durch die folgenden Brutto-Reaktionsgleichungen beschrieben.

1. Reaktionen mit Sauerstoff:



2. Reaktionen mit Stickstoffoxiden:



Um den Schadstoffausstoß zu minimieren ist es notwendig, dass das Luftverhältnis λ der Mischung, welche dem Motor zugeführt wird, sehr nahe bei 1, d.h. zwischen 0,999 und 1,001 gehalten wird. Abbildung 4 zeigt schematisch die Konzentrationsänderung der genannten Schadstoffe nach Umsetzung am TWC in Abhängigkeit der Luftzahl λ .

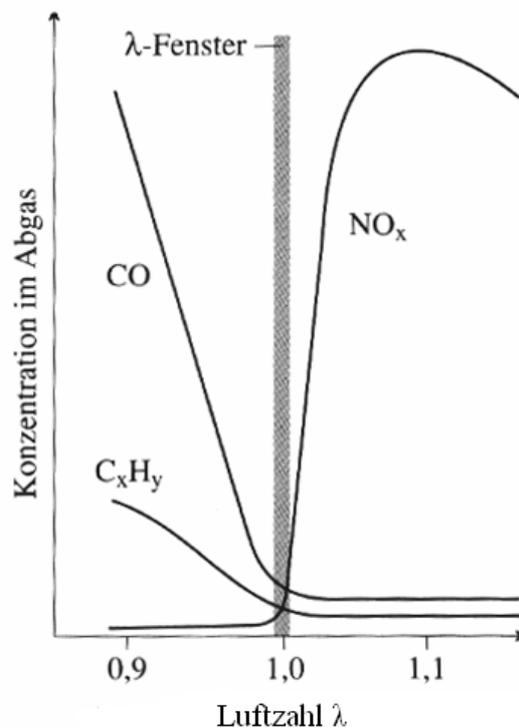


Abbildung 4. Schadstoffemission eines Ottomotors nach Umsetzung am TWC in Abhängigkeit der Luftzahl λ .^[15]

λ ist definiert als das Verhältnis der in den Verbrennungsraum eingeführten zu der zur vollständigen Verbrennung benötigten Luftmenge.

Die benötigte Luftmenge wird indirekt bestimmt, indem man den nach der Verbrennung im Motor verbleibenden Sauerstoffanteil im Abgas misst. Dazu wird die λ -Sonde, die aus einem Elektrodenmaterial (z.B. Pt) und einer keramischen Komponente (z.B. Zirkoniumdioxid) aufgebaut ist, eingesetzt. Das Messprinzip basiert auf der O^{2-} -Ionenleitfähigkeit von Zirkoniumdioxid.

Um die O^{2-} -Leitfähigkeit von ZrO_2 zu steigern, werden Zr^{4+} -Ionen durch Kationen niedrigerer Oxidationsstufen (z.B. Y^{3+} -Ionen) ersetzt. Zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität bleibt daher eine entsprechende Anzahl an O^{2-} -Gitterplätzen unbesetzt. Daraus resultiert eine erhöhte O^{2-} -Leitfähigkeit. Ein solcher Ionenleiter kann als Festkörperelektrolyt in einer galvanischen Zelle verwendet werden. Im Falle der λ -Sonde besteht die galvanische Zelle aus zwei O_2 -Halbzellen mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken (Abbildung 5).

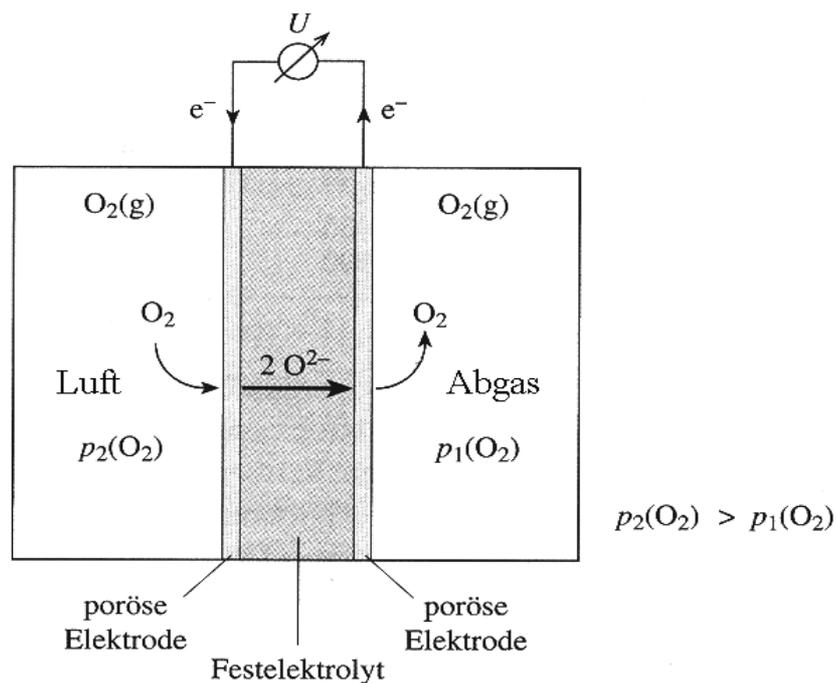


Abbildung 5. Funktionsschema der λ -Sonde.^[15]

An der Elektrode mit höherem O_2 -Partialdruck ($p_2(O_2)$) wird Sauerstoff zu Oxidionen reduziert. Diese wandern durch den Feststoffelektrolyten und werden an der Elektrode mit geringerem O_2 -Partialdruck ($p_1(O_2)$) zu Sauerstoff oxidiert. Die treibende Kraft für diese Reaktion ist die Differenz der chemischen Potentiale der Halbzellen, welche durch die unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücke hervorgerufen wird.

Diese Differenz äußert sich in einer elektrischen Spannung U , deren Größe nach der Nernstschen Gleichung unmittelbar mit dem Verhältnis der Partialdrücke verknüpft ist [Gl.(7)].

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{p_2(O_2)}{p_1(O_2)} \right] \quad (7)$$

R	ideale Gaskonstante
T	Temperatur
F	Faradaykonstante
$p_1(O_2)$	Sauerstoffpartialdruck im Abgas
$p_2(O_2)$	Sauerstoffpartialdruck der Luft

Bei der λ -Sonde entspricht der O_2 -Partialdruck in einer der beiden Halbzellen dem Partialdruck des Sauerstoffs der umgebenden Luft; in der anderen Halbzelle dem O_2 -Partialdruck im Abgas. Ist dieser zu hoch, muss dem Motor über die exakt regulierbare Einspritzung eine größere Kraftstoffmenge zugeführt werden und umgekehrt.

Die Gleichgewichte der ablaufenden Reaktionen stellen sich umgehend ein. Daher kann durch die Messung des O_2 -Partialdrucks im Abgas das Verhältnis von zugeführter Luft und Kraftstoff so geregelt werden, dass die Bedingung $\lambda \sim 1$ erfüllt ist. Dadurch wird der Schadstoffausstoß minimiert.

Im Gegensatz zu den ersten Modellen, welche fingerhutförmig aufgebaut waren, werden heutige λ -Sonden aus verschiedenen Schichten aufgebaut. Den schematischen Aufbau eines solchen Sensors zeigt Abbildung 6.

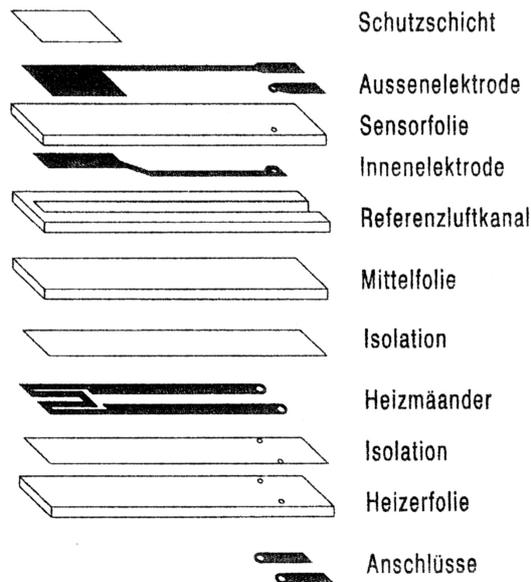


Abbildung 6. Schichtaufbau der λ -Sonde.^[10]

Neben den bereits beschriebenen Sauerstoffhalbzellen und dem Festelektrolyten sind Komponenten verbaut, welche die Aufheizung des Bauteils ermöglichen. Dadurch wird in der Kaltstartphase die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten erhöht und somit das Startverhalten der λ -Sonde optimiert.

In aktuellen Forschungsarbeiten werden auf dem Gebiet der Kraftfahrzeugtechnik neben der λ -Sonde (z.B. Herstellung und Startverhalten) auch die Gemischbildungs- und Regelungssysteme (z.B. sequentielle Einspritzung und Benzindirekteinspritzung) sowie die Katalysatorotechnik (z.B. Konvertierungsraten und Standzeit) betrachtet.^[27]

2.2 Methoden zur Evaluierung von Oberflächeneigenschaften auf Basis kinetischer Modellierungen und dichtefunktionaltheoretischer Ansätze

Neben den in Kapitel 3 beschriebenen experimentellen Verfahren werden im Rahmen dieser Arbeit numerische und dichtefunktionaltheoretische Methoden zur Evaluierung von Oberflächeneigenschaften verwendet. Diese Verfahren dienen z.B. der Analyse der Wechselwirkungen organischer Prozessmaterialien und Modellsubstanzen mit ZrO_2 -Oberflächen auf Basis quantenmechanischer Berechnungen und kinetischer Modellierungen experimenteller Daten. Neben den Adsorptionsmechanismen, Adsorptionsorientierungen und Adsorptions- bzw. Desorptionskinetiken werden weiterhin die im Laufe der Werkstoffherstellung zu berücksichtigenden heterogenen Reaktionen untersucht.

Ziel dieser Betrachtungen ist die Erarbeitung eines tiefgründigen Verständnisses von Adsorptionsprozessen an ZrO_2 und die Entwicklung eines aus molekularen Eigenschaften abgeleiteten Prozessverständnisses der Grünkörperherstellung. Auf dessen Grundlage soll in Zukunft die Entwicklung und Optimierung von Verarbeitungsprozessen nanostrukturierter Materialien ermöglicht werden.

2.2.1 Numerische Simulation der Adsorption und thermischen Desorption von Prozessmaterialien und Modellsubstanzen an ZrO_2

In der Literatur werden unterschiedliche Verfahren zur Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Parameter der Adsorption und Desorption von Prozessmaterialien und Modellsubstanzen an oxidischen Systemen diskutiert.^[28] Gerasini und Auroux *et al.* beschreiben eingehend mikrokalorimetrische Methoden zur experimentellen Ermittlung von Adsorptionseenthalpien.^[29-32] Makowski, Kanervo, Panczyk und Keskitalo *et al.* verwenden Temperaturprogrammierte-Desorptions (TPD) Analysen, um durch auf Quasi-Gleichgewichtsannahmen beruhenden Methoden Adsorptionseenthalpien der verwendeten Modellsubstanzen zu evaluieren.^[28,33-36] Des Weiteren werden TPD-Techniken eingesetzt, um gemäß Redhead *et al.* Aktivierungsenergien von Desorptionsreaktionen zu berechnen (Gleichung 8).^[37]

$$\frac{E_A}{RT_{\max}} = \ln \frac{v_1 T_{\max}}{\beta} - 3,64 \quad (8)$$

E_A	Aktivierungsenergie der Desorptionsreaktion
R	ideale Gaskonstante
T_{\max}	Temperatur des Konzentrationsmaximums des TPD-Spektrums
v_1	präexponentieller Arrheniusfaktor
β	Heizrate

Smith und Ehrlich *et al.* beschreiben alternativ die sogenannte „*flash-filament*“ Methode zur Bestimmung von Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen von Adsorptions- und Desorptionsprozessen.^[38,39]

Nachteil der aufgeführten Methoden zur Berechnung von Aktivierungsenergien stellt die Limitierung ihrer Anwendung auf symmetrische Desorptionssignale dar. Eine detaillierte Analyse von multi-peak TPD-Spektren, in denen die Überlagerung zweier simultaner Desorptionsprozesse zu einer asymmetrischen Bandenstruktur führt, ist nicht möglich.

Sato *et al.* beschreibt die Dekonvolution asymmetrischer TPD-Profile durch Gaußkurven zur Bestimmung von T_{\max} und des Verhältnisses entsprechender Oberflächenzentren.^[40] Kinetische und thermodynamische Aspekte der zu Grunde liegenden Elementarreaktionen werden dabei jedoch nicht berücksichtigt.

In der Literatur wurde weiterhin die Analyse von multi-peak TPD-Spektren durch die Zerlegung der Konzentrationsverläufe in mehrere symmetrische Signale angewandt.^[41,42] Diese Vorgehensweise lässt jedoch, auf Grund der Manipulation der Gasphasenzusammensetzungen, die fundamentale Annahme freier Readsorption außer Acht.

Alternativ beschreibt Zhdanov *et al.* die Berechnung komplexer TPD-Signale durch kinetische Monte Carlo Simulationen. Durch den Vergleich mit experimentellen Daten werden hierbei Rückschlüsse auf die kinetischen Parameter der untersuchten Reaktionen gezogen.^[43] Theoretische Grundlagen kinetischer Monte Carlo Simulationen werden in [44] und [45] diskutiert. Aktuelle Arbeiten [46] übertragen diese Ansätze auf komplexe Oberflächen. Dabei werden Grenzflächenstrukturen sowie die Diffusionen zwischen diesen Grenzflächenstrukturen modelliert.

Um detaillierte Informationen über die zu charakterisierenden funktionellen Oberflächengruppen der untersuchten Zirkoniumdioxide zu erlangen, werden die kinetischen Parameter der Adsorptions- und Desorptionsreaktionen von Modellsubstanzen an ZrO_2 bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf Grund der guten Dosierbarkeit und spezifischen Reaktivität Ammoniak als Modellsubstanz verwendet. NH_3 ist eine starke Lewis- und Brönsted-Base.^[47] Die an den ZrO_2 -Proben gebildeten NH_3 -Adsorbate werden durch spektroskopische Methoden (Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformation-Spektroskopie; DRIFTS) charakterisiert. Ein kinetisches Modell, welches die Adsorptions- / Desorptionsprozesse an den Oberflächenzentren durch Elementarreaktionen beschreibt und in welches die Stoffbilanzgleichungen der Gasphasenspezies und der adsorbierten Komponenten eingehen, wird aus kombinierten DRIFTS- und TPD-Analysen abgeleitet.

Zur Quantifizierung der kinetischen Adsorptions- / Desorptionsparameter von NH_3 an ZrO_2 erfolgt die numerische Modellierung der aus den TPD-Experimenten erhaltenen asymmetrischen NH_3 -Desorptionsspektren unter Verwendung eigens entwickelter Programme. Diese werden in der Software MATLAB[®] (Mathworks Inc., Natick, Massachusetts) erstellt.

Die Grundstruktur des Programmablaufs ist schematisch in Abbildung 7 wiedergegeben. Dabei werden für die numerische Lösung der erhaltenen Gleichungssysteme sowie für die Parameterschätzung spezielle MATLAB[®]-Funktionen verwendet.

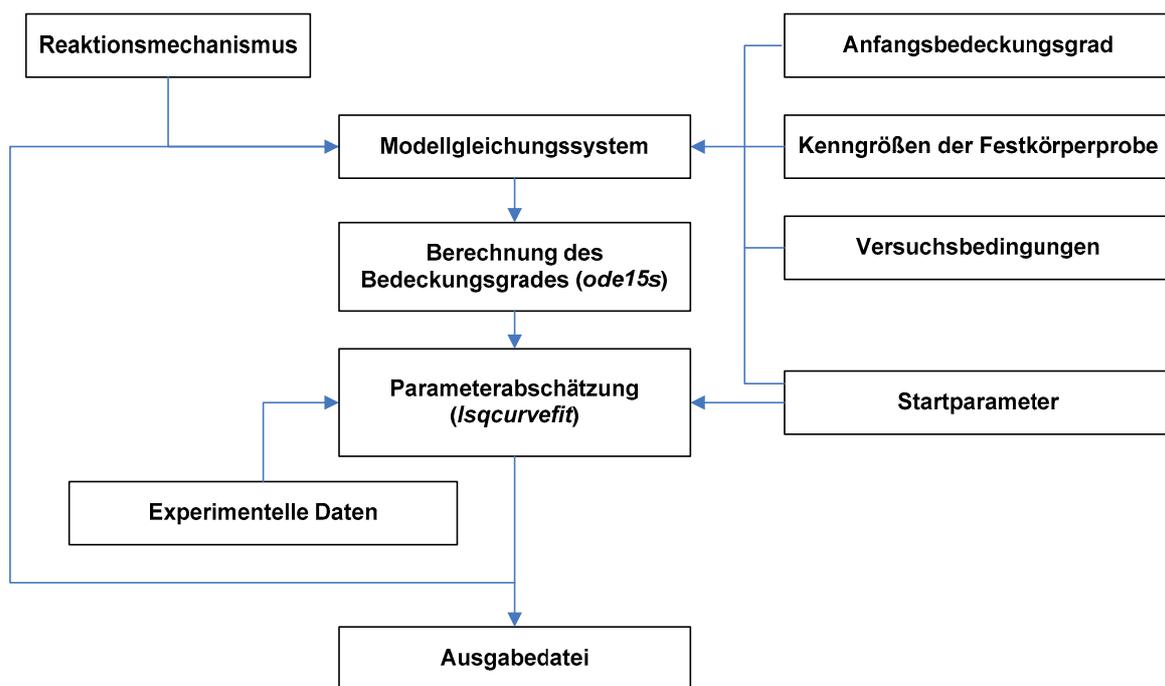


Abbildung 7. Schematische Darstellung der Programmstruktur.^[48]

In einer Hauptdatei sind die Stoffbilanzen der Gasphasenspezies und der adsorbierten Komponenten abgelegt. In das daraus abgeleitete Modellgleichungssystem gehen die Anfangsbedeckungsgrade, die Kenngrößen der Festkörperproben (z.B. Oberflächenplatzdichte und aktive Oberfläche), die Versuchsbedingungen (beispielsweise Gasvolumenstrom, NH₃-Konzentration in der Gasphase, zeitabhängige Heizrate) sowie die Startparameter der zu bestimmenden kinetischen Konstanten ein.

Zunächst werden mit Hilfe der MATLAB[®]-Funktion *ods15s* die Bedeckungsgrade der Spezies in Abhängigkeit der Temperatur durch Lösung der Stoffbilanzgleichungen für die gasförmigen und adsorbierten Komponenten berechnet.^[49,50] *ods15s* ist ein Lösungsalgorithmus nach der Gear-Methode für steife Differentialgleichungen variabler Ordnung.

Anschließend erfolgt die Schätzung der in den Modellgleichungen auftretenden freien Parameter, z.B. den Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionen, unter Verwendung der ermittelten Bedeckungsgrade, der aufgezeichneten experimentellen Daten und der Startparameter durch das Verfahren der nichtlinearen Regression. Ziel der Regressionsanalyse ist es auf Basis von Messwerten einen Parametersatz zu finden, für den die Differenzen (Residuen) zwischen Messwerten und Modellantworten minimiert werden. Hierfür wird die MATLAB[®]-Funktion *lsqcurvefit* verwendet. Das Verfahren beruht auf der Minimierung der Summe der Residuenquadrate [Gl. (9)] unter Variation der kinetischen Parameter.^[49]

$$Q = \sum_{i=1}^N [y_i - F_i(x, b)]^2 \rightarrow \min \quad (9)$$

Q	Residuenquadrate
N	Anzahl der Messwerte
y_i	experimentelle Werte
$F(x, b)$	durch Modellfunktion berechnete Werte
x	unabhängige Variablen
b	Parameter

Die numerische Lösung des Minimierungsproblems basiert auf dem reflektiven Newton Verfahren. Die so berechneten kinetischen Parameter dienen als neue Startparameter zur Ermittlung der Bedeckungsgrade. Dieser Prozess wird bis zur Erreichung der vorgegebenen Minimierungsparameter wiederholt.

Zur Abschätzung der Güte der ermittelten kinetischen Parameter wird für jeden evaluierten Parameter das 95%-Konfidenzintervall berechnet. Dies erfolgt mit der MATLAB[®]-Funktion *nlparci*. Hierbei handelt es sich um eine statistische Methode, die auf der asymptotischen Normalverteilung beruht.

Schließlich werden die berechneten kinetischen Parameter sowie die hiermit berechneten Konzentrationsverläufe im MATLAB[®]-Command-Window ausgegeben. Diese können abschließend mit MATLAB[®] oder anderen Plotprogrammen (z.B. Excel[®], Origin[®]) bearbeitet werden.

2.2.2 Dichtefunktionaltheoretische Methoden

Quantenmechanische Methoden ermöglichen die numerische Simulation von Molekülzuständen und Moleküleigenschaften sowie die Ermittlung kinetischer Parameter chemischer Reaktionen.

Die Güte der Berechnungen von Moleküleigenschaften ist eine Funktion der verwendeten Funktionale und Basissätze. Diese legen z.B. fest, mit welchen und mit wie vielen Funktionen die einzelnen Atomorbitale des untersuchten Stoffsystems mathematisch beschrieben werden.

Durch Optimierung der Basissätze konvergieren die Ergebnisse der Berechnungen im Roothaan-Hall-Formalismus gegen das Hartree-Fock-Limit.^[51] Auf Grund der Elektronenkorrelation, d.h. der Wechselwirkung zweier Elektronen im Molekül, die in der Regel in ab initio Methoden nicht berücksichtigt wird, weicht dieses Resultat für Mehrelektronensysteme deutlich von der Realität ab.

Ab initio Verfahren, die die Elektronenkorrelation beinhalten, sind wesentlich aufwendiger, liefern jedoch oft deutlich genauere Resultate. Zurzeit ist durch ab initio Methoden die Untersuchung von Systemen, die maximal zehn Elektronen beinhalten, möglich.

Verfahren, die die Elektronenkorrelation näherungsweise berücksichtigen, sind die Dichtefunktionaltheorie (DFT), die Møller Plesset Störungstheorie (MP2), Configuration Interaction (CI), Coupled Cluster (CC) und Multiconfiguration Self Consistent Field (MCSCF). Diese ermöglichen die Berechnung des quantenmechanischen Grundzustandes von Vielelektronensystemen (>>10 Elektronen).

Für die Untersuchung der Adsorption von organischen Prozessmaterialien an ZrO_2 -Clustern und ZrO_2 -Oberflächen werden daher DFT-Verfahren, die auf der Betrachtung der ortsabhängigen Elektronendichte beruhen, eingesetzt. Die vollständige Schrödinger Gleichung des Vielelektronensystems wird dabei nicht gelöst, wodurch der Rechenaufwand deutlich reduziert wird. Die mittels DFT-Methoden erzielte Genauigkeit ist in der Regel geringer als die der sehr genauen ab initio Methoden.^[52]

Zur Berechnung optimierter Adsorbatkonfigurationen der Prozessmaterialien an ZrO_2 , zu Grunde liegender Adsorptionseenthalpien, spektroskopischer Daten sowie zur Untersuchung heterogener Reaktionen an ZrO_2 -Oberflächenzentren wird das Programm Gaussian03 (Gaussian Inc.) eingesetzt.^[53] Dabei wird die Oberfläche der nanoskaligen Zirkoniumdioxidpartikel durch einen $Zr_8O_{20}H_8$ -Cluster abgebildet. Diese Vorgehensweise stellt eine Alternative gegenüber der Verwendung periodischer Randbedingungen dar und ist in der Literatur weithin anerkannt.^[53-59]

Geometrieoptimierungen der Adsorbate an dem $Zr_8O_{20}H_8$ -Oberflächenclustermodell werden unter Verwendung von Becke's 3-Parameter Hybridfunktional B3LYP und dem 6-31G(d, p) Basissatz für Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff sowie dem standard-valence-double- ζ LANL2DZ Basissatz mit dem zugehörigen effektiven Kernpotential für Zirkonium durchgeführt.^[60-65]

Die detaillierte Interpretation spektroskopischer Daten wird durch die dichtefunktional theoretische Berechnung der chemischen Verschiebungen der 1H - und ^{13}C -Signale gemäß dem GIAO- (Gauge-Invariant Atomic Orbital) Ansatz (B3LYP/6-311+G (2df, 2pd); tripple- ζ SDD) unterstützt.^[53,65]

Die Genauigkeit der Ergebnisse der DFT-Berechnungen von Reaktionsverläufen wird mit Hilfe isodesmischer Reaktionen verbessert. In diesen bleibt die Art und Anzahl der Bindungen der Reaktanden in den Produkten erhalten.^[66,67] Systematische Fehler der quantenmechanischen Methode heben sich hierdurch auf.^[68]

Die Validierung der verwendeten quantenmechanischen Methoden erfolgt durch den Vergleich der für das Stoffsystem evaluierten Daten mit den im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelten Werten und Literaturdaten. Hierzu wird zum einen das Absorptionsspektrum eines geometrie-optimierten $Zr_8O_{20}H_8$ -Clusters berechnet (B3LYP/GENECP: 6-31G(d, p); LANL2DZ) und mit den infrarotspektroskopischen Daten einer nanoskaligen yttriumdotierten ZrO_2 -Probe verglichen. Die mittels DFT-Berechnungen optimierte Struktur des Clusters ist in Abbildung 8 dargestellt.

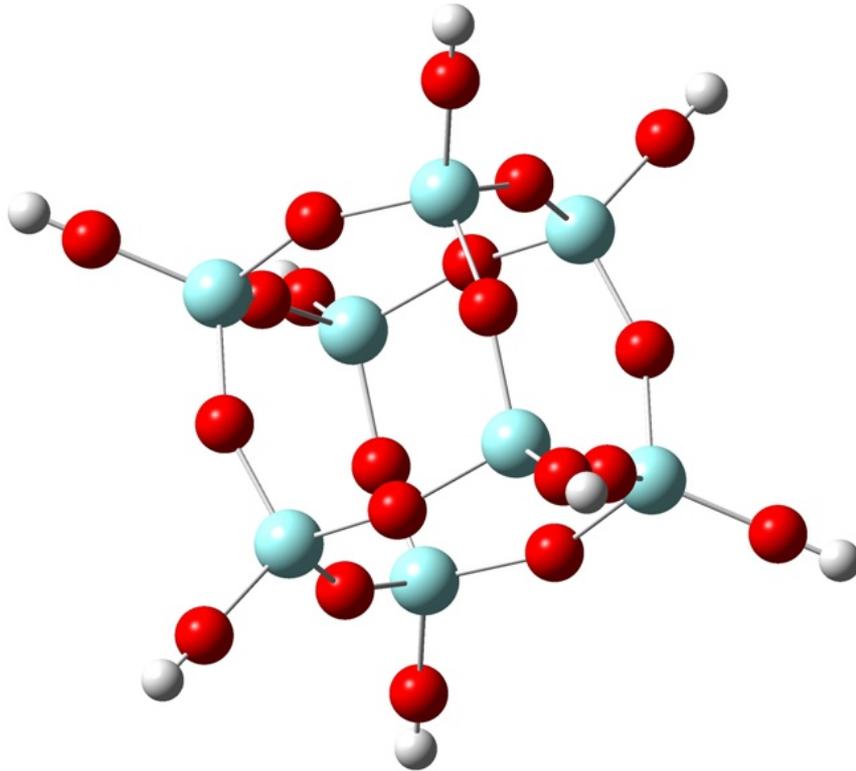


Abbildung 8. Mittels DFT-Berechnungen optimierte Struktur eines $Zr_8O_{20}H_8$ -Clusters.

Die mittels dichtefunktionaltheoretischer Methoden (B3LYP/GENECP: 6-31G(d, p); LANL2DZ) vorhergesagten spektroskopischen Daten stimmen unter Berücksichtigung des für diese Funktional / Basissatz-Kombination von Irikura *et al.* abgeleiteten Korrekturfaktors ($0,9632 \pm 0,0211$; [69]) gut mit den experimentell bestimmten Werten (s. Abschnitt 4.1.2; Abbildung 25) und den Literaturdaten [70] überein ($\nu_{s, \text{terminal, experimentell}}(\text{OH})$: 3768 cm^{-1} ; $\nu_{s, \text{terminal, DFT}}(\text{OH})$: 3845 cm^{-1} ; $\nu_{s, \text{experimentell}}(\text{ZrO})$: 884 cm^{-1} ; $\nu_{s, \text{DFT}}(\text{Zr-O})$: 844 cm^{-1}).

Weiterhin werden zur Validierung der verwendeten quantenmechanischen Methoden die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C - Signale der 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS; s. Abschnitt 4.2.3) berechnet (B3LYP/6-311+G (2df, 2pd); tripple- ζ SDD) und mit den experimentellen Daten der NMR (Nuclear Magnetic Resonance; Kernmagnetische-Resonanz-Spektroskopie) Untersuchungen verglichen (Abbildung 9; Tabelle 1).

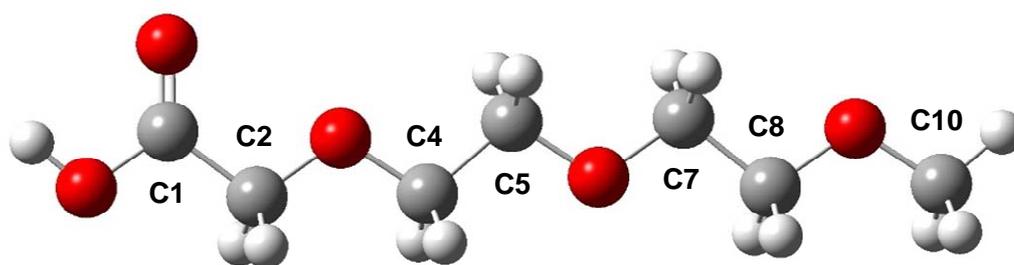


Abbildung 9. Durch DFT-Berechnungen optimierte Struktur der 3,6,9-Trioxadecansäure.

Tabelle 1. Vergleich der experimentellen und berechneten chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Signale der 3,6,9-Trioxadecansäure.

	Chemische Verschiebung / ppm	
	experimentell	berechnet
H_1 , Säure	9,82	5,46
H_2	4,02	3,96
H_{4-8}	3,60 / 3,43	3,46 / 3,70
H_{10} , Methoxy	3,23	3,25
C_1 , Carboxyl	172,9	171,5
C_2	71,2	71,9
C_{4-8}	70,3 / 67,7	74,7 / 76,4
C_{10} , Methoxy	58,3	61,6

Mit Ausnahme des COOH-Protons stehen die berechneten chemischen Verschiebungen der ^1H -Signale in sehr guter Übereinstimmung mit den aus Lösungs-NMR Versuchen erhaltenen Shifts ($\pm 0,2$ ppm). Ebenso stimmen die simulierten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale gut mit den experimentellen Daten überein ($\pm 2 - 5$ ppm). Die hohe Abweichung des COOH-Protons wird auf die im Rahmen der DFT-Berechnungen nicht berücksichtigten Wasserstoffbrückenbindungen, die sich in Lösung zwischen den Säuremolekülen ausbilden, zurückgeführt.

Aus den hier gezeigten Ergebnissen wird die Eignung des $\text{Zr}_8\text{O}_{20}\text{H}_8$ -Clusters als Modell der Oberfläche nanoskaliger ZrO_2 -Partikel und die Zuverlässigkeit der Ergebnisse der DFT-Berechnungen abgeleitet.

3 Experimentelle Aufbauten, Messmethoden und untersuchte Stoffe bzw. Stoffsysteme

3.1 Methodvalidierung

Die verwendeten Analysemethoden sind nach DIN EN ISO 9001:2000 mit Konformitätsbegutachtung nach ISO/TS 16949:2002 zertifiziert. Es werden in regelmäßigen Abständen Funktionstests gemäß der jeweils gültigen, gerätespezifischen Standardarbeitsanweisung (Standard Operating Procedure; SOP) durchgeführt. Hierdurch ist die Zuverlässigkeit der in Abschnitt 4 dargestellten experimentellen Ergebnisse gewährleistet.

3.2 Stickstoff-Physisorption

Für die Herstellung keramischer Werkstoffe ist die Kenntnis der spezifischen Oberfläche der verwendeten Ausgangsmaterialien von großer Bedeutung. Diese wird durch die Methode nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) bestimmt.^[71] Kern des Verfahrens ist die Erfassung der Stickstoffadsorptionsisotherme bei 77 K, der Siedetemperatur von Stickstoff. Auf Grund des unpolaren Charakters von N₂ physisorbiert Stickstoff an der Oberfläche. Eine spezifische Wechselwirkung zwischen dem Molekül und dem Substrat wird nicht ausgebildet. Über den p/p_0 -Bereich von 0,05 bis 0,30 wird der Verlauf der Isotherme durch die BET-Gleichung beschrieben [Gl. (10)].^[72] Dabei entspricht p dem Adsorbatdruck und p_0 dem Sättigungsdampfdruck.

$$n_{ads} = n_m \frac{Cp}{(p_0 - p) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (10)$$

n_{ads}	adsorbierte Stoffmenge
n_m	spezifische Stoffmenge in der Monoschicht
C	temperaturabhängige Adsorptionskonstante

Unter der Annahme, dass der Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls 0,162 nm² beträgt, lässt sich über die Monoschichtkapazität n_m die BET-Oberfläche bestimmen.^[72]

Die Messungen werden an einer Apparatur des Typs Sorptomatic 1990 der Fa. Porotec (Frankfurt) durchgeführt.

Zur Entfernung unerwünschter sorbierter Spezies, wie z.B. H₂O und CO₂, wird die zu untersuchende Pulverprobe vor Durchführung der Messung im Vakuum thermisch behandelt (3*10⁻⁴ mbar; 300°C; 3 h). Der auftretende Fehler bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird im Wesentlichen durch den Einwaagefehler hervorgerufen und beträgt gemäß SOP 0,3%.

3.3 Laserdiffraktometrie (LD)

Die Stabilität, Fließfähigkeit und Festigkeit vieler Materialien werden von der Größe der darin enthaltenen Partikel beeinflusst. Zur Messung der Partikelgrößenverteilung wird ein Gerät vom Typ Mastersizer 2000 der Fa. Malvern Instruments (Herrenberg) verwendet. Dieses arbeitet nach dem Prinzip der Laserdiffraktometrie (LD). Die elektromagnetischen Wellen des Laserlichts werden dabei an Partikeln, deren Durchmesser in etwa der Wellenlänge der Strahlung entspricht, gestreut (Mie-Streuung). Das resultierende, charakteristisch modulierte Beugungsbild ermöglicht die Berechnung der Partikelgrößenverteilung.

Die Untersuchungen werden an stark verdünnten, Natriumpolyphosphat stabilisierten Dispersionen (Feststoffgehalt < 0,1 Gew.-%) durchgeführt. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Deagglomeration werden die Dispersionen zuvor 5 min in einem Ultraschallbad vom Typ Sonorex RK 52 der Fa. Bandelin bei 35 kHz behandelt.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM/EDX)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eignet sich zur Abbildung der Topographie und Morphologie von Festkörpern sowie zur Beurteilung des Agglomerationszustandes von Pulverproben.^[73-75] Dabei wird die zu untersuchende Probe mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl, dessen Wellenlänge über die Beschleunigungsspannung (5-20 kV) eingestellt wird, im Hochvakuum zeilenförmig abgerastert. Die so aus der Oberfläche ausgelösten Sekundärelektronen, deren Intensität von der Neigung der Probenoberfläche relativ zum Primärstrahl und zum Sekundärelektronendetektor abhängt, dienen zum punkweisen Aufbau eines vergrößerten Abbildes der Probenoberfläche. Zum Abführen der Energie muss die Oberfläche elektrisch leitend sein. Nichtleitende Proben, wie z.B. Zirkoniumdioxid, werden daher mit einer Platin / Palladium Legierung bedampft und so mit einem elektrisch leitenden Überzug versehen.

Weiterhin dient der Versuchsaufbau der chemischen Analyse der betrachteten Probe mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray Analysis; EDX).^[75] Der zu untersuchende Probenbereich wird dabei durch einen fokussierten Röntgenstrahl (Ortsauflösung: 1 µm) angeregt. Die emittierten Röntgenstrahlen sind für jedes Element charakteristisch und werden von einem seitlich angebrachten SiLi-Detektor, der die Energie der eintreffenden Röntgenphotonen detektiert, erfasst.

Mit dem verwendeten Feldemissionsrasterelektronenmikroskop der Fa. Zeiss (Typ: SupraTM 55VP) lassen sich Bilder bis zu hunderttausendfacher Vergrößerung erzeugen. Die Ortsauflösung liegt dabei bei 1 nm. Die Nachweisgrenze des EDX Detektors beträgt 1 Gew.-%.

3.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction; XRD) ist ein Verfahren zur Identifikation kristalliner Phasen durch Beugung von Röntgenstrahlung an Netzebenen.^[76] Bei Bestrahlung einer Probe mit monochromatischem Röntgenlicht wird der Röntgenstrahl an denjenigen Netzebenen, die auf Grund ihrer Orientierung die Braggsche Bedingung erfüllen, gebeugt. Das erhaltene Diffraktogramm entspricht einem materialcharakteristischen Fingerprint.

Des Weiteren kann aus der Breite der Beugungsreflexe die Anzahl der Netzebenen und die mittlere Partikelgröße bestimmt werden (Line Broadening Analysis; LBA).^[77] Hierzu wird die Scherrer-Gleichung [Gl. (11)] verwendet.^[78]

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11)$$

L	mittlere Kristallitgröße
k	Scherrer-Konstante
λ	Wellenlänge der verwendeten Strahlung
β	Halblinienbreite
θ	Beugungswinkel des Reflexmaximums

Die Messungen werden an einem Diffraktometer der Fa. Bruker-AXS (Karlsruhe) vom Typ D8advance durchgeführt.

Die Diffraktogramme werden mit Cu-K α -Strahlung (40 kV / 50 mA) in einem Winkelbereich von 15 bis 90° (in 2 θ) mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Winkelgeschwindigkeit von 3 s pro Schritt aufgenommen. Die Quantifizierung der Phasenanteile der Pulverproben erfolgt standardlos mittels Rietveldfit mit dem Programm TOPAS[®] v.2.1 (Bruker-AXS).

Durch die Pulverdiffraktometrie werden ausschließlich kristalline Festkörper erfasst. Amorphe Bestandteile und Verunreinigungen von weniger als 3% sind nicht nachweisbar.

3.6 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) ist eine etablierte Methode für die Charakterisierung von Oberflächen. Das Verfahren dient der Aufklärung der stöchiometrischen Zusammensetzung von Probenoberflächen und der Identifizierung funktioneller Oberflächengruppen. Des Weiteren ist die Aufklärung der Schichtdicke eines Adsorbaten durch Variation des Kippwinkels zwischen Probe und Detektor möglich.^[79-81]

Die Analysemethode beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Die zu untersuchende Oberfläche wird mit monochromatischem Röntgenlicht bekannter Photonenenergie $h\nu$ bestrahlt. Die Differenz zwischen der Energie des einfallenden Photons und der element- sowie bindungszustands-spezifischen Energie des emittierten Photoelektrons wird von diesem als kinetische Energie aufgenommen (Gleichung 12).

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_P - \Phi_S \quad (12)$$

Dabei ist $h\nu$ die Energie der auftreffenden Photonen und E_B die Bindungsenergie des betreffenden Elektrons bezogen auf das Fermi-Niveau. Φ_P und Φ_S beschreiben die Potentiale, die das Photoelektron beim Austritt aus der Probe und beim Eintritt in das Spektrometer überwinden muss. Diese sind für alle Photoelektronen gleich und führen zu einer Verschiebung des gesamten Spektrums. Daher wird die Energieskala auf eine bekannte Bindungsenergie kalibriert.

Auf Grund der hohen Anregungsenergie der verwendeten Al-K α -Strahlung (1486,6 eV) werden vorwiegend Rumpfelektronen emittiert.

Die Bindungsenergien dieser Elektronen sind nicht nur elementspezifisch, sondern werden auch deutlich von der chemischen Umgebung der Atome beeinflusst. Durch Analyse der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen kann daher die Elementzusammensetzung der Oberfläche und die Molekularstruktur adsorbierter Spezies bestimmt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein Quantum 2000 Spektrometer der Fa. Physical Electronics (Chanhassen, MN) verwendet. Die Informationstiefe der Untersuchungen beträgt auf Grund der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper 1-5 nm. Die Nachweisempfindlichkeit hinsichtlich der Elementbestimmung beträgt 0,1 at.-%.^[81]

3.7 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) dient der qualitativen und quantitativen Analyse organischer und anorganischer Verbindungen. Durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung werden Molekülrotationen und Molekülschwingungen angeregt. Das erhaltene Spektrum erlaubt direkte Aussagen bezüglich der inter- und intramolekularen Bindungsverhältnisse sowie der Art der funktionellen Gruppen eines Moleküls und ermöglicht anhand charakteristischer Signalpositionen und Signalverhältnisse eine Identifizierung von Verbindungen.

Die FTIR-Technik stellt die Grundlage der Diffusen-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (s. Abschnitt 3.8) dar. Des Weiteren wird die FTIR-Spektroskopie zur kontinuierlichen Erfassung der NH₃-Konzentration im Rahmen der in Abschnitt 3.9 beschriebenen Temperaturprogrammierten Desorption Untersuchungen verwendet.

3.8 Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)

Die Verwendung der Diffusen-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) ermöglicht die Charakterisierung der Oberflächengruppen keramischer und weiterer Materialien in Pulverform. Diese Variante der Infrarotspektroskopie wurde etabliert und eingesetzt, um die Wechselwirkungen zwischen organischen Prozessmaterialien bzw. Modellsubstanzen und der Pulveroberfläche aufzuklären. Die Methode stellt eine Kombination aus Fourier Transformationstechnik und Reflexionsspektroskopie dar.

Es wird ein FTIR-Spektrometer der Fa. Bruker (Typ: Equinox 55) verwendet. Dabei handelt es sich um ein Michelson-Interferometer, welches nach dem Einstrahlprinzip arbeitet. Die Steuerung und Messdatenerfassung erfolgt mittels PC und dem Programm Opus[®] (Version 5.0, Fa. Bruker, Ettlingen).

Bei der DRIFT-Spektroskopie wird der IR-Strahl über ein spezielles Spiegelsystem auf die Pulverprobe, die in eine Reaktormesszelle der Fa. Harrick Scientific Corporation eingebracht wird, fokussiert. Die Zelle ermöglicht die Temperierung der Probe sowie die Dosierung von Gasgemischen und somit die Untersuchung der Adsorption von Modellsubstanzen unter definierten Bedingungen. Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau der Reaktormesszelle. Als Fenstermaterial wird Kaliumbromid verwendet.

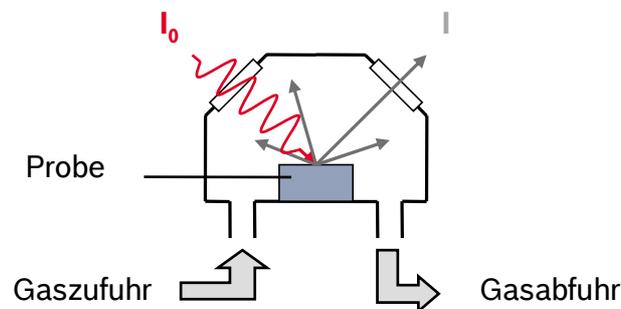


Abbildung 10. Schematische Darstellung der beheizbaren Reaktormesszelle.

An der Probenoberfläche kommt es zur Überlagerung von Reflexions-, Beugungs-, Brechungs-, Transmissions- und Absorptionsvorgängen, so dass sich die gestreute Strahlung diffus über den Halbraum oberhalb der Probe verteilt. Um dem Detektor einen möglichst hohen Anteil der diffus reflektierten Strahlung zuzuführen, benötigt man geeignete optische Systeme. Das in dieser Arbeit verwendete Spiegelsystem der Fa. Harrick Scientific Corporation (Typ: Praying-Mantis) besitzt zwei Ellipsoidspiegel sowie vier weitere Spiegel.

Die elektromagnetische Strahlung wird mit Hilfe eines MCT-Detektors (MCT: Mercury-Cadmium-Telluride), der sich auf Grund seiner hohen Empfindlichkeit zur Detektion der relativ intensitätsschwachen, diffus reflektierten IR-Strahlung eignet, erfasst. Es handelt sich um einen photoelektrischen Detektor, welcher im Wellenzahlbereich von 4000 bis 600 cm^{-1} eingesetzt und, auf Grund der möglichen Entstehung von Ladungsträgern bei Raumtemperatur, bei tiefen Temperaturen betrieben wird. Die Kühlung erfolgt mit flüssigem Stickstoff (Siedetemperatur 77 K). Als Hintergrund wird KBr verwendet. Die Auflösung beträgt 4 cm^{-1} .

Die aufgezeichneten Spektren beinhalten die Akkumulation von 100 Scans und werden in der so genannten Kubelka-Munk-Funktion wiedergegeben (Gleichung 13). Dadurch wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Bandenintensität und der Probenkonzentration, ein günstiger Basislinienverlauf sowie ein besseres Auflösungsvermögen erzielt.^[48,82,83]

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\epsilon c}{s} \quad (13)$$

- s partikelgrößenverteilungsabhängiger Streukoeffizient
- ϵ dekadischer Extinktionskoeffizient
- c Konzentration

Das relative Reflexionsvermögen R ist dabei als das Verhältnis der Strahlungsdichte der Probe I und der Strahlungsdichte eines nicht absorbierenden Standards I_0 definiert (Gl. (14)).

$$R = \frac{I}{I_0} \quad (14)$$

Die Kubelka-Munk-Beziehung entspricht dem Lambert-Beerschen Gesetz der Transmissionspektroskopie und erlaubt eine quantitative Auswertung der diffusen Reflexionsspektroskopie.

3.9 Temperaturprogrammierte-Desorption (TPD)

ZrO₂ ist ein amphoterer Oxid, d.h. es weist sowohl acide als auch basische Oberflächengruppen auf.^[29,84-86] Die Methode der Temperaturprogrammierten-Desorption ermöglicht die Quantifizierung dieser Oberflächengruppen.^[87-90] Hierzu wird die Anzahl an so genannten Sondenmolekülen detektiert, die mit den Oberflächengruppen einer bestimmten Probenmenge wechselwirken. Unter der Annahme, dass ein Oberflächenzentrum mit einem Sondenmolekül wechselwirkt, wird daraus die Anzahl an Oberflächenzentren abgeleitet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird auf Grund der spezifischen Reaktivität (Brönsted- und Lewis-Base) und der guten Dosierbarkeit Ammoniak als Sondenmolekül verwendet.^[91] Die TPD-Experimente werden an Pulverschüttungen der zu untersuchenden Proben, die in die in Abschnitt 3.14 beschriebene Laborapparatur eingebracht werden, durchgeführt.

Zur Entfernung unerwünschter sorbierter Spezies, wie z.B. H₂O, wird das System bei der jeweiligen Beaufschlagungstemperatur 1 h mit Stickstoff (1 l min⁻¹) gespült.

Danach wird die Pulverschüttung bis zur Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes mit NH_3 (500 ppm NH_3 in N_2 ; 1 l min^{-1}) behandelt. Physisorbierte NH_3 -Spezies werden anschließend durch Stickstoffspülung von der Oberfläche entfernt. Zur Durchführung der TPD-Experimente wird die Temperatur linear mit einer Heizrate von 15 K min^{-1} auf 550 °C erhöht (N_2 -Trägergasstrom: 1 l min^{-1}). Die Konzentration der dabei freigesetzten adsorbierten Spezies wird mit Hilfe der in Abschnitt 3.7 beschriebenen FTIR-Technik kontinuierlich erfasst.

Hierfür wird ein FTIR-Spektrometer vom Typ 1720 X der Fa. Perkin Elmer (Rodgau-Jügesheim) verwendet. Das zu analysierende Gasgemisch durchströmt nach Verlassen der Ofenapparatur die im Probenraum des Spektrometers installierte, beheizbare Gasdurchflusszelle (Weglänge: 3,6 m; Volumen: 100 ml; Temperaturbereich: $25 - 150 \text{ °C}$) der Fa. Specac (Atlanta). Alle Messungen erfolgen im mittleren IR-Bereich zwischen 4000 und 650 cm^{-1} . Es wird ein DTGS-Detektor (DTGS: Deuteriertes Triglycinsulfat) eingesetzt.^[92] Der NH_3 Messbereich von 0 bis 750 ppm wird unter Verwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes über die Verdünnung von Prüfgasen kalibriert, mittels unverdünnter Prüfgase der Fa. Air Liquide (Kornwestheim) überprüft und gemäß Abschnitt 3.1 regelmäßig validiert. Die mittlere Standardabweichung der Konzentrationsmessung beträgt 2%. Die Nachweisgrenze liegt bei 5 ppm. Querempfindlichkeiten mit anderen Gasen sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu vernachlässigen.

Das Auftreten von verschiedenen Desorptionssignalen weist auf die Anwesenheit unterschiedlicher Adsorptionszentren bzw. Oberflächenspezies hin. Die Lage der Banden ist eine Funktion der Aktivierungsenergie der entsprechenden Desorptionsreaktion.

Der Anteil α_i [Vol.-%] des Sondenmoleküls i am Gesamtvolumen V_{ges} kann gemäß Gleichung 15 durch Integration der Konzentration c_i^{aus} [Vol.-%], der desorbierten Komponente i über den gesamten Temperaturbereich, dividiert durch die Temperaturdifferenz ΔT berechnet werden.

$$\alpha_i = \frac{\int_{T_A}^{T_E} c_i^{\text{aus}} dT}{\Delta T} \quad (15)$$

T_A Temperatur des Gasstromes zu Beginn des Experiments

T_E Temperatur des Gasstromes am Ende des Experiments

c_i^{aus} Konzentration der desorbierten Komponente i

ΔT Temperaturdifferenz $T_E - T_A$

Das Gesamtvolumen V_{ges} , welches während der Versuchsdauer t durch die Pulverschüttung der zu untersuchenden Festkörperproben geflossen ist, wird mittels Gleichung 16 berechnet.

$$V_{ges} = \frac{\Delta T \dot{V}}{\beta} \quad (16)$$

\dot{V} Volumenstrom
 β Heizrate

Das Gesamtvolumen $V_{ges,i}$ der desorbierten Komponente i wird nach Gleichung 17 bestimmt.

$$V_{ges,i} = \alpha_i V_{ges} \quad (17)$$

Die Stoffmenge n_i der desorbierten Komponente i berechnet sich nach Gleichung 18 und entspricht unter der Annahme, dass ein aktives Oberflächenzentrum mit einem NH_3 -Molekül wechselwirkt, der Anzahl an Oberflächenzentren der untersuchten ZrO_2 -Pulver.^[89,93]

$$n_i = \frac{V_{ges,i}}{v} \quad (18)$$

Dabei ist v das druck- und temperaturabhängige molare Volumen. Dieses wird entsprechend dem realen Gasgesetz nach van der Waals (Gl. 19) bestimmt.^[94]

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (19)$$

a und b sind die so genannten van der Waals-Konstanten, welche aus dem kritischen Druck p_k und der kritischen Temperatur T_k berechnet werden.^[94] Für Stickstoff ergibt sich unter Verwendung von $a = 1,408 \text{ dm}^3 \text{ bar mol}^{-2}$ und $b = 0,03913 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 25°C und 1 bar ein molares Volumen von 24,53 l.

Durch Einsetzen der Gleichungen 15 bis 17 in Gleichung 18 erhält man:

$$n_i = \frac{\dot{V}}{v\beta} \int_{T_A}^{T_E} c_i^{aus} dT \quad (20)$$

Dieser Wert wird aus den experimentellen Daten durch ein selbst entwickeltes Makro berechnet. Hierbei werden die simultan zur TPD-Messung aufgezeichnete Heizrate, der gemessene Volumenstrom, die berechnete Verweilzeit sowie die Eigenschaften eines realen Gases nach van der Waals berücksichtigt.

Fehler hinsichtlich der Quantifizierung der Oberflächengruppen können durch Nichterreichen des Sättigungsgleichgewichtes auf Grund zu geringer Sorptionszeiten oder durch die Anwesenheit physisorbierter Spezies auf der Probenoberfläche auf Grund unzureichender N₂-Spülung des Systems entstehen. Des Weiteren sind Messfehler hinsichtlich der Konzentration, des Durchflusses, des Drucks, der Einwaage sowie der Temperatur und der Heizrate zu berücksichtigen. Die Verwendung des realen Gasgesetzes nach van der Waals stellt im Vergleich zu dem üblicherweise verwendeten idealen Gasgesetz eine Verbesserung hinsichtlich der Genauigkeit dar. Der sich für die Bestimmung der Anzahl der Oberflächengruppen ergebende Fehler wurde durch Vergleichsmessungen ermittelt und beträgt 3%. Diese Divergenz liegt im Bereich der Reproduzierbarkeit der TPD-Daten.

3.10 Thermische-Analyse (TA)

Die Thermische-Analyse umfasst Techniken und Methoden, bei welchen die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur und Zeit untersucht werden.^[95] Analysiert werden Masseänderungen sowie Wärmetönungen thermisch induzierter Prozesse. Aus diesen Daten können Rückschlüsse auf die Oberflächenbelegung un behandelter ZrO₂-Proben und die Adsorbatstabilität organischer Prozessmaterialien und Modellsubstanzen gezogen werden. Neben der Bestimmung der jeweiligen Desorptionstemperaturen ist aus den experimentellen Daten die Evaluierung kinetischer Parameter der zu Grunde liegenden Desorptionsprozesse möglich.

Die Thermogravimetrie, bei der die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur und / oder Zeit gemessen wird, ist die klassische Methode der Thermischen-Analyse. Zur Bestimmung des Massenverlustes wird eine Thermowaage der Fa. Netzsch Gerätebau GmbH (Selb) vom Typ STA 409 CD verwendet. Die Temperaturprogramme werden über die Messsoftware Proteus[®] v.4.0 eingestellt und kontrolliert.

Um neben der Masseabnahme grundlegende Informationen über die bei thermischer Belastung der Probe freiwerdenden Stoffe zu erhalten, wird eine Thermogravimetrie / Massenspektrometrie (TG/MS) Kopplung eingesetzt. Die simultan, temperatur aufgelöst erfassten Massenspektren lassen Rückschlüsse auf die bei der thermischen Zersetzung der Probe entstehenden bzw. thermisch initiiert desorbierenden Verbindungen zu. Somit können den jeweiligen Masseänderungen entsprechende Desorptionsspezies zugeordnet werden.

Der schematische Aufbau des verwendeten Systems ist in Abbildung 11 dargestellt. Als Dosiergase stehen Stickstoff 5.0 und synthetische Luft (O_2 -Gehalt $\sim 20\%$) sowie Helium und Argon zur Verfügung.

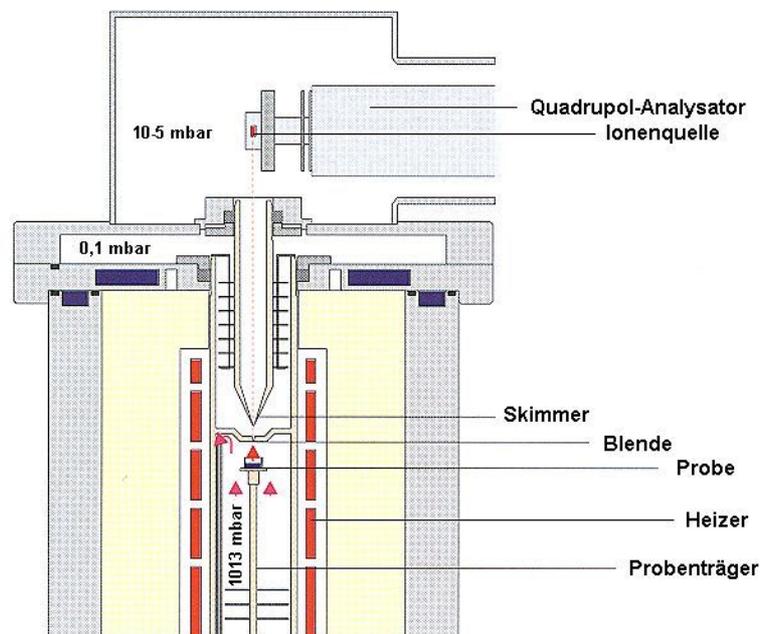


Abbildung 11. Schematischer Aufbau der TG/MS-Kopplung.^[96]

Die Thermowaage besteht aus einem hochempfindlichen Wägesystem, welches durch einen Strahlungsschutz vor Wärmeeinflüssen des Ofenbereichs geschützt wird. Der Ofen befindet sich im oberen Teil der Thermowaage und ermöglicht die Aufheizung des Probenraums und der Probe. Die Temperatur wird über ein Pt/Rh-Thermoelement, das unter dem Probengefäß angebracht ist, erfasst. Die aus Vergleichsmessungen definierter Standards, wie z.B. der Schmelztemperatur von Reinstmetallen (Indium, Zinn, Platin, Aluminium, Silber, Gold, etc.), abgeleitete Temperaturungenauigkeit beträgt 5°C .

Die Masseänderung der Proben wird induktiv gemessen, wobei das resultierende Signal von der Steuereinheit in eine der Spannung proportionale Masseänderung umgewandelt wird. Die Masseauflösung beträgt 5 µg.

Bei dem verwendeten System vom Typ STA-MS wird die beschriebene vertikale, Oberschalige Thermowaage über eine so genannte Skimmer[®]-Kopplung mit einem Quadrupol-Massenspektrometer der Fa. Balzers (Typ: QMG 422) verbunden. Die Ionisierung erfolgt durch Elektronenstoßionisation (Ionisierungsenergie 70 eV).

Die Nachteile einer Kopplung mittels Blenden oder Kapillaren, wie die Verstopfungsgefahr durch höhermolekulare Polymerabbauprodukte oder Offenheit gegenüber der Umgebungsatmosphäre, werden durch die verwendete Skimmer[®]-Technik weitgehend umgangen.

Nachteil der TG/MS-Kopplung ist, dass komplexe Zersetzungsproduktgemische nicht aufgetrennt, sondern alle Bestandteile gleichzeitig detektiert werden. Dies erschwert die Interpretation der Massenspektren erheblich.

Neben den experimentellen Untersuchungen werden durch die multivariate kinetische Analyse der thermogravimetrischen Daten die kinetischen Parameter der zu Grunde liegenden Desorptionsprozesse evaluiert. Grundlage dieser Methode ist die Annahme, dass die kinetischen Parameter der Desorptionsreaktionen nicht von der verwendeten Heizrate abhängen. Können bei komplexen Reaktionssystemen mit unterschiedlichen Heizraten mehrere Reaktionspfade durchlaufen werden, verliert diese Annahme ihre Gültigkeit. Davon ist bei den untersuchten Desorptionsreaktionen jedoch nicht auszugehen.

Die Parameterevaluierung basiert auf der Methode der Minimierung der Fehlerquadratsumme (Gl. 9). Die Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k_j wird durch Verwendung des Arrhenius-Ansatzes berücksichtigt (Gleichung 21). Dabei ist $E_{A,j}$ die Aktivierungsenergie der j-ten Reaktion, R die ideale Gaskonstante und T die Temperatur.

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_{A,j}}{RT}\right) \quad (21)$$

Die formalkinetischen Parameter A_j und $E_{A,j}$ der Desorptionsreaktion werden mittels nicht linearer Regression simultan bestimmt. Hierfür wird die Software Thermokinetics[®] v.2.0 der Fa. Netzsch verwendet. Dieses Tool arbeitet mit einem Gauß-Newton-Verfahren, in das ein Prince-Dormand-Einbettungsverfahren (Runge-Kutta-Verfahren 5. Grades) eingebunden ist.^[97] Die der Parameterevaluierung zu Grunde liegenden Reaktionsmechanismen werden aus detaillierten temperaturabhängigen, oberflächenspektroskopischen Analysen abgeleitet.

Durch die Mehrkurvenanalyse wird verhindert, dass lokale, d.h. ausschließlich für eine Heizrate optimale, Parameteridentifizierungen zu fehlerhaften Beurteilungen führen. Ferner werden Fehldeutungen auf Grund experimenteller Schwankungen weitgehend ausgeschlossen. Gegenüber der Mittelwertbildung auf Basis mehrerer Einzelerperimente werden daher verlässlichere kinetische Parameter erhalten.

3.11 Gaschromatographie / Massenspektrometrie (GC/MS)

Die Gaschromatographie / Massenspektrometrie- (GC/MS) Kopplung dient der Identifizierung und Quantifizierung organischer Substanzen. Dieses Analysenverfahren wird eingesetzt, um die herstellungsbedingt a priori an die Pulveroberfläche adsorbierte Restorganik zu charakterisieren.

Die Gaschromatographie wird im Wesentlichen für die Trennung der komplexen Stoffgemische eingesetzt. Die Substanztrennung erfolgt dabei auf Grund unterschiedlicher Wechselwirkungen der in der mobilen Phase enthaltenen Komponenten mit der stationären Phase der Trennsäule. Durch den der GC nachgeschalteten Flammenionisationsdetektor (FID) werden die auf der gaschromatographischen Säule getrennten Substanzen detektiert.

Die Massenspektrometrie dient nachfolgend der Identifizierung der aufgetrennten organischen Bestandteile des Stoffgemisches durch den Vergleich der erfassten Massenspektren mit Bibliotheken und Datenbanken sowie durch Interpretation der Fragmentierungsmuster.

Die Desorption der Organospezies von der Pulveroberfläche erfolgt in Abhängigkeit der Polarität der oberflächengebundenen Restorganik und der damit korrelierenden Adsorptionsstärke thermisch (Headspace-GC/MS: 150°C; 15 min) oder lösungsmittelvermittelt.

Vorteile der Headspace-GC/MS sind die Lösungsmittelfreiheit und das Entfallen mehrerer Aufbereitungsschritte. Somit wird die Gefahr der Kontamination des Probengutes minimiert. Ferner werden Lösungsmittelabfälle vermieden. Organische Komponenten, welche auf Grund der Temperaturbegrenzung des Analysengerätes nicht thermisch desorbiert werden können, werden jedoch nicht erfasst. Um diese Substanzen von der Oberfläche zu lösen und zu identifizieren, werden lösungsmittelvermittelte GC/MS-Untersuchungen durchgeführt. Als Lösungsmittel werden dabei Tetrahydrofuran (THF) und Aceton verwendet.

Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein kommerzielles GC/MS-System der Fa. Agilent Technologies (GC: Agilent Technologies 6890 Series; MS: Agilent Technologies 5975 Series). Die Geräteparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. Gerätekomponenten und -einstellungen des GC/MS-Systems.

Geräteparameter	Einstellung
Trärgas	Helium
Säule	M&N - Optima 5 MS, 25 m; 0,2 mm i.D.; 0,2 µm Filmdicke
Split Injection:	25:1
Anfangstemperatur	40 °C
Aufheizrate	10 K min ⁻¹
Endtemperatur	300 °C
Modus	constant flow
Fluss	1,8 ml min ⁻¹
Detektor GC (Nachweisgrenze)	FID (5 pg Kohlenstoff pro Sekunde)
Druck MS	9*10 ⁻⁶ mbar
Ionisation	Electron Impact (EI) bei 70 eV
Trennsystem	Quadrupol
Massebereich	m/z = 14 - 800
Software	MSD ChemStation® v.2.0

Die organische Spuren- und Ultraspurenanalytik komplexer Substanzgemische basiert auf der hohen Trennleistung der GC und der hohen Nachweisstärke (10⁻¹² g m⁻³ Luft) und Massenauflösung ($R_{\max} = 60000$) des angekoppelten Massenspektrometers.

Dabei ist die Massenauflösung R_{\max} eines Spektrometers definiert als das Verhältnis der gemittelten benachbarten Massenzahlen \bar{m} zum noch sicher erkennbaren Masseninkrement Δm .

3.12 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie (GPC), welche auch als Größenausschluss-, Gelfiltrations- oder Gelchromatographie bezeichnet wird, ermöglicht die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung der in der Grünkörperherstellung verwendeten polymeren Binder. Die Methode beruht auf der Auftrennung organischer Moleküle nach ihrer effektiven Größe in Lösung (150 mg Polymer in 12 ml THF).

Als stationäre Phase werden in dem verwendeten System vom Typ Series 1100 der Fa. Agilent poröse Styroldivinylbenzolpartikel, die eine streng kontrollierte Verteilung der Porengröße aufweisen, eingesetzt. Die prinzipielle Funktionsweise der Trennsäule ist schematisch in Abbildung 12 dargestellt.

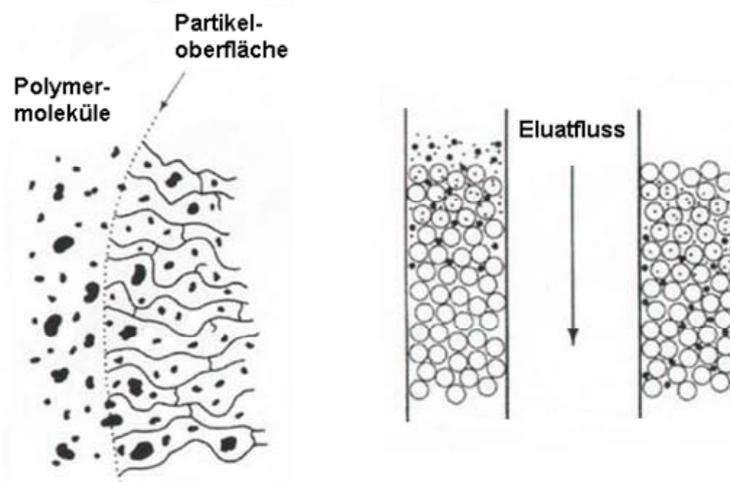


Abbildung 12. Schematische Darstellung der Funktionsweise einer GPC-Trennsäule.^[98]

Polymermoleküle, die zu groß sind, um in die Poren des Trägermaterials eindringen zu können, werden nicht retardiert und gelangen als erste zum Detektor. Kleine Moleküle können komplett in die stationäre Phase eindringen und werden am stärksten zurückgehalten. Analyten mittlerer Größe sind in der Lage teilweise in die Poren einzudringen und eluieren in Abhängigkeit von ihrer Eindringtiefe. Bei einem idealen Ausschlussmechanismus sind Wechselwirkungen der Moleküle des zu trennenden Gemisches mit der stationären Phase vernachlässigbar.^[99]

Die Konzentration der Polymermoleküle im Eluat wird in Abhängigkeit der Retentionszeit durch einen Brechungsindexdetektor (Refractive Index Detector; RID) aufgezeichnet. Das resultierende Messsignal ist linear mit der Konzentration des jeweiligen Analyten verknüpft. Auf Basis zuvor durchgeführter Kalibrierungsmessungen zertifizierter Standards, z.B. validierter Polystyrolproben unterschiedlicher mittlerer Molmassen, wird aus dem retentionszeitabhängigen Konzentrationsverlauf die Molmassenverteilung des jeweiligen Polymers abgeleitet.

Da durch Detektion mittels RID keine Aussage über die Molekülstruktur der aufgetrennten Komponenten möglich ist, werden ergänzend GPC/FTIR-Analysen durchgeführt. Hierbei wird das Eluat auf eine rotierende, beheizte Edstahlscheibe aufgesprüht. Schwerflüchtige Substanzen verbleiben auf der Scheibe und werden anschließend mittels FTIR-Spektroskopie (s. Abschnitt 3.7) charakterisiert.

3.13 Kernmagnetische-Resonanz-Spektroskopie (NMR)

Die Kernmagnetische-Resonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance; NMR) dient der Identifizierung und Strukturaufklärung organischer und anorganischer Substanzen. Die Methode beruht auf der Resonanzwechselwirkung zwischen Radiowellen und Atomkernen ungradzahliger Nukleonenzahl. Die jeweiligen Resonanzfrequenzen werden dabei durch das anliegende Magnetfeld und die Molekülstruktur bestimmt. Analog der FTIR-Spektroskopie arbeiten moderne Kernresonanzspektrometer nach der Fourier-Transformations- (FT) Methode.^[100-102]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Festkörper NMR-Spektroskopie verwendet, um ergänzend zu den DRIFTS- und XPS-Untersuchungen die Struktur organischer Oberflächenadsorbate an ZrO₂-Proben aufzuklären.

Im Gegensatz zu Flüssigkeits-NMR-Experimenten gleichen sich bei der Festkörper-NMR-Spektroskopie anisotrope, d.h. nicht kugelsymmetrische, Anteile des Kopplungstensors auf Grund fehlender Translations- und Rotationsbewegungen nicht aus und führen zu Linienverbreiterungen.

Die Festkörperproben werden daher mit Hilfe der sogenannten Magic Angle Spectroscopy (MAS) Technik untersucht. Hierfür wird die pulverförmige Probe mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 12 - 30 kHz um 54,74° bezüglich der externen Magnetfeldachse gedreht. Anisotrope Beiträge der dipolaren Wechselwirkungen heben sich dadurch auf.^[100]

Eine zusätzliche Optimierung der Signalstruktur der ^{13}C -MAS-NMR-Spektren wird durch Cross Polarisation (CP) erzielt. Dabei wird ein Teil der Polarisation der Protonen der intramolekularen Umgebung auf die ^{13}C -Kerne transferiert. Dadurch verringern sich die effektiven Relaxationszeiten und die Intensität der ^{13}C -Signale nimmt zu.^[103]

Für die Messung der ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren wird ein AvanceTM II Spektrometer (300 MHz) der Fa. Bruker mit 4 mm Doppelresonanz MAS-Probenkopf eingesetzt. Die Rotationsfrequenz beträgt 10 kHz. Es werden $\pi/2$ Pulslängen von 4 μs verwendet. Die Kontaktpulslänge beträgt 2 ms und die Wartezeit zwischen den Pulsen 10 s. Zur Verbesserung des Signal / Rausch Verhältnisses werden 8000 Scans zu einem Spektrum akkumuliert.

^1H -Festkörper-MAS-NMR-Spektren werden unter Verwendung eines AvanceTM III Spektrometer (850,27 MHz) der Fa. Bruker (Rheinstetten) und eines 2,5 mm Doppelresonanz MAS-Probenkopfes aufgezeichnet. Die Rotationsfrequenz beträgt 30 kHz. Es werden $\pi/2$ Pulslängen von 2,5 μs und eine Wartezeit zwischen den Pulsen von 10 s verwendet.

Bei den Abschnitt 4 dargestellten Spektren wird als Referenzsubstanz Tetramethylsilan (TMS) sowie Adamantan als sekundärer Standard (1,84 ppm für ^1H ; 38,5 ppm für ^{13}C) verwendet. Sämtliche Spektren werden bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

3.14 Aufbau und Charakterisierung der Laborapparatur

Die für die DRIFTS- und TPD-Untersuchungen verwendete Laborapparatur setzt sich aus fünf Hauptbestandteilen zusammen: der Gasdosierung, dem TPD-System, der Oberflächenanalytik, der Gasanalytik sowie der Anlagensteuerung (Abbildung 13).

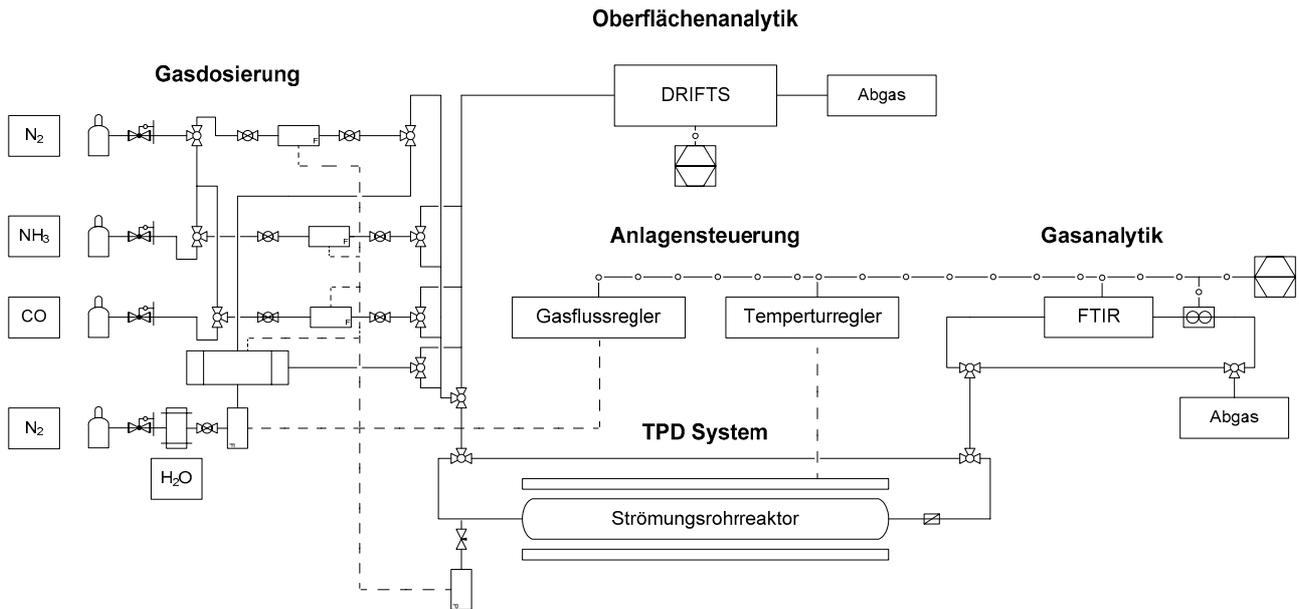


Abbildung 13. Schematische Darstellung der verwendeten Laborapparatur.

Die Gaskomponenten Stickstoff, Ammoniak und Kohlenstoffmonoxid werden mittels thermischer Massendurchflussregler der Fa. MKS Instruments (München) dosiert und im nachfolgenden oberflächenbehandelten, chemisch inerten Edelstahl Rohrleitungssystem miteinander vermischt.

Wasser und leichtflüchtige organische Modellsubstanzen werden über einen μ -LiquiFlow der Fa. Bronkhorst (Ruurlo) einem Verdampfersystem zugeführt, in die Gasphase überführt und mittels eines N_2 Trägergasstroms in das Rohrleitungssystem eingespeist.

Auf Grund der Kombinationsmöglichkeit der Gas- und Dampf Flüsse ist die simultane Durchführung von DRIFTS- und TPD-Experimenten möglich. Der Analyseaufbau erlaubt darüber hinaus die in situ Charakterisierung temperaturabhängiger, heterogener Reaktionen und temperaturabhängiger Adsorptionsprozesse an Keramiken sowie an Edelmetallkatalysatoren.

Die TPD-Experimente (s. Abschnitt 3.9) werden in der Rohrreaktoreinheit durchgeführt. Diese besteht aus einem waagrecht angeordneten Rohr (Quarzglas; L : 750 mm; $i.D.$: 21 mm) und einem elektrischen Ofen der Fa. Gero GmbH (Neuhausen), welcher über einen programmierbaren Temperaturregler der Fa. Eurotherm (Limburg) gesteuert wird.

Die Probenschüttungen werden in das Reaktorrohr eingebracht und durch Quarzglaswolle fixiert. Zu beiden Seiten der Schüttung befindet sich ein NiCr-Ni-Thermoelement zur Bestimmung der Ein- und Austrittstemperatur des Gasstroms bzw. zur Kontrolle der Temperaturhomogenität innerhalb des Reaktors.

Die Analyse der Gaseintritts- und Gasaustrittskonzentration erfolgt mittels FTIR-Spektroskopie. Die Funktionsweise der Gasanalytik wird in Abschnitt 3.7 eingehend beschrieben. Zur Messung der Konzentration der jeweiligen Gaskomponente vor Eintritt in den Reaktor kann die Gasmischung über eine Bypassleitung am Reaktor vorbei und so direkt der beheizbaren Gasdurchflusszelle, die sich im Strahlengang des FTIR-Spektrometers befindet, zugeführt werden.

Für den quantitativen Transfer der Sondenmoleküle vom Reaktor zur Gasanalytik werden die verwendeten Edelstahlleitungen durch die Fa. Restek Performance Coatings (Bellefonte, USA) oberflächenbehandelt. Aufgrund der chemisch inerten Siltek[®]- / Sufiniert[®]-Passivierung wird die Adsorption bzw. Readsorption der Gasphasenspezies auf der Rohroberfläche minimiert. Die Kondensation der Sondenmoleküle wird durch die Beheizung des Rohrleitungssystems verhindert.

Die Temperaturabhängigkeit des sich vor der Pulverschüttung einstellenden Gegendrucks wird durch einen kapazitiven Drucksensor (Typ: Baratron[®] 870B51, MKS Instruments, München) erfasst. Der reale Gasdurchfluss an der Gasanalytik wird durch einen MKS-MasFlowMeter[®] kontinuierlich bestimmt. Somit werden die Einflüsse des von der Dichte und des Volumens der Probenschüttung sowie von der Temperatur abhängigen Gegendrucks auf den Durchfluss berücksichtigt und hierdurch entstehende Fehler vernachlässigbar.

Die Steuerung der Laborapparatur erfolgt mit Hilfe der Software LabVIEW[®] der Fa. National Instruments (München). Darüber hinaus dient die Software der Erfassung und Speicherung aller für das Experiment relevanten Daten. Der hier beschriebene Laboraufbau stellt eine Alternative zu den in der Literatur beschriebenen TPD-Apparaturen dar.^[104-108]

Auf Grund der Zeit, die die desorbierten Spezies im Gasstrom bis zum Erreichen des Analysengerätes benötigen, unterscheidet sich die simultan zur Konzentrationsbestimmung am TPD-System gemessene Temperatur von der tatsächlichen Desorptionstemperatur dieser Spezies. Daher muss die Laborapparatur bezüglich ihres Verweilzeitverhaltens charakterisiert werden.

Das Verweilzeitverhalten des TPD-Systems wird mit Hilfe der Verweilzeitverteilungsfunktion $P(t)$ beschrieben [Gl. (22)]. Sie gibt die Häufigkeit an, mit der Volumenelemente des Reaktorinhaltes, die bei $t = 0$ dem System zugeführt wurden, in einem Verweilzeitintervall zwischen t und $t + \Delta t$ am FTIR-Spektrometer angetroffen werden.

$$P(t) = \frac{\text{Zahl der Volumenelemente pro Intervall zwischen } t + \Delta t}{\text{Gesamtzahl der Volumenelemente}} \quad (22)$$

Die Verweilzeitverteilungsfunktion kann durch Stoßmarkierung direkt ermittelt werden. Bei dem verwendeten Messaufbau ist es experimentell jedoch nicht möglich einen Tracer unendlich schnell in das System einströmen zu lassen. Das Verweilzeitverhalten wird daher mittels Verdrängungsmarkierung charakterisiert.

Dazu wird bei $t = 0$ s eine Stufenfunktion der NH_3 -Konzentration ($c = c_0$) aufgegeben. Der Volumenstrom beträgt 1 l min^{-1} . Eines der sich ergebenden Verweilzeitspektren ist exemplarisch in Abbildung 14 dargestellt. Das Verweilzeitsignal wurde dabei auf die Eingangskonzentration c_0 normiert.

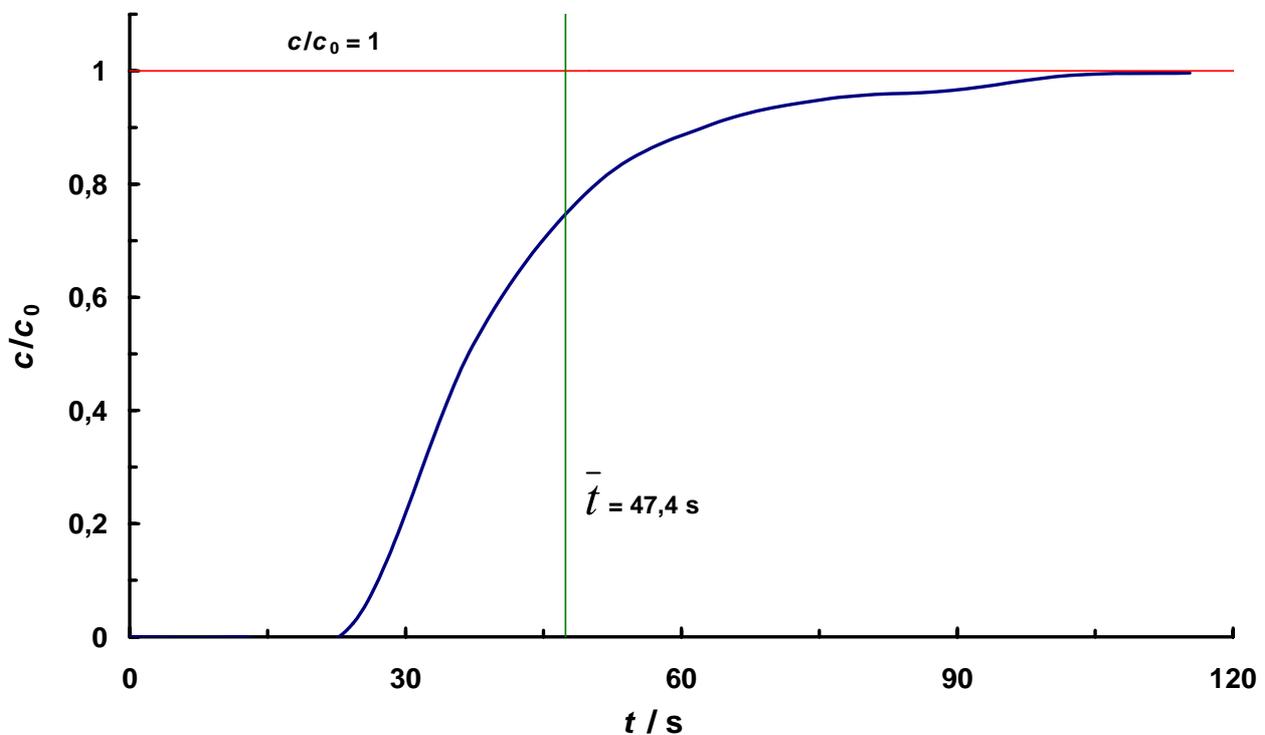


Abbildung 14. Verweilzeitspektrum zur Charakterisierung der Laborapparatur ($c_0 = 500$ ppm).

Das so normierte Verweilzeitsignal entspricht der Summenfunktion $F(t)$, die über Gleichung 23 mit der Verweilzeitverteilungsfunktion $P(t)$ verknüpft ist.

$$F(t) = \int_0^t P(t) dt \quad (23)$$

Die Definition der Verweilzeitverteilungsfunktion $P(t)$ als Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion ermöglicht die Berechnung der mittleren Verweilzeit des Systems über das erste Moment der Verweilzeitverteilungsfunktion [Gl. (24)].

$$\mu_1 = \int_0^t tP(t) dt = \bar{t} \quad (24)$$

\bar{t} mittlere Verweilzeit

μ_1 erstes Moment der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

Die mittlere Verweilzeit berechnet sich bei einem c_0 von 500 ppm NH_3 in N_2 und einem Gesamtfluss von 1 l min^{-1} zu \bar{t} : 47,4 s.^[109] Dabei handelt es sich um den Mittelwert aus acht Verweilzeitmessungen. Die Standardabweichung beträgt 0,8 s. Dieser Fehler ist bei den in Abschnitt 4 dargestellten Ergebnissen zu vernachlässigen. Die Heizrate der TPD-Untersuchungen beträgt 15 K min^{-1} . Die resultierende Ungenauigkeit (0,25 K) ist kleiner als der Temperaturfehler, der durch die Thermoelemente (Genauigkeit: $\pm 1 \text{ K}$) verursacht wird.

Auf Grund der Position der Pulverschüttung innerhalb des über Verweilzeitmessungen charakterisierten Gesamtsystems wird für die Korrektur der TPD-Spektren eine Verweilzeit von 26 s verwendet. Dabei wird die Diffusion der Gasmoleküle entgegen der Strömungsrichtung vernachlässigt.

Bei einem Gasfluss von 1 l min^{-1} , einer dynamischen Viskosität von $18,1 \mu\text{Pa s}$, einer Dichte von $1,204 \text{ kg m}^{-3}$ und einem Rohrrinnendurchmesser von 21 mm ergibt sich, unter Verwendung von Gleichung 25, eine Reynoldszahl von 63. Daher ist von einer laminaren Strömung im leeren Rohrreaktor auszugehen.^[110]

$$\text{Re} = \frac{\rho u_0 L}{\mu} \quad (25)$$

Re	Reynoldszahl
ρ	Dichte
u_0	Einströmgeschwindigkeit
L	charakteristische Länge (hier: Innenrohrdurchmesser)
μ	dynamische Viskosität

3.15 Untersuchte ZrO₂-Proben

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden vier unterschiedlich synthetisierte, undotierte und yttriumdotierte Zirkoniumdioxidproben mittels der vorgestellten Methoden hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften charakterisiert und bewertet.

YSZ-A und YSZ-B sind sub- μ -skalige yttriumdotierte ZrO₂-Proben, welche durch einen Lichtbogenofenprozess hergestellt werden. ZrO₂ und Y₂O₃ werden hierbei in einem Lichtbogenofen aufgeschmolzen und das erhaltene dotierte Oxid fein gemahlen.

Bei der Probe NYSZ handelt es sich um ein hochdisperses yttriumdotiertes Zirkoniumdioxid, welches im Aerosil[®] Verfahren durch Hochtemperaturpyrolyse eines metallorganischen Precursors gewonnen wird.^[11,12]

Das nanoskalige undotierte Zirkoniumdioxid (NZ) wird in einem kontrollierten Fällungsprozess hergestellt. Als Precursor wird Zirkoniumpropylat verwendet. Die so synthetisierten, amorphen Partikel werden anschließend hydrothermal kristallisiert. Durch mehrere Spülschritte, in denen die Restorganik sowie Salzablagerungen von der Oberfläche entfernt werden, wird abschließend das agglomeratfreie, redispergierbare Pulver erhalten.^[11,12]

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der ZrO₂-Proben

Auf Grundlage eines Modells, das die Wechselwirkung zwischen ZrO₂ und organischen Prozessmitteln beschreibt, ist die Optimierung des Weiterverarbeitungsprozesses der Zirkoniumdioxide zum keramischen Werkstoff zu erwarten. Zur Entwicklung dieses Modells ist die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften, der Art und Anzahl der funktionellen Oberflächengruppen sowie der Sorptionseigenschaften der untersuchten Proben erforderlich.

4.1.1 Physikalische Eigenschaften der untersuchten ZrO₂-Pulver

Physikalische Eigenschaften, wie die Morphologie, kristallographische Zusammensetzung, Partikelgrößenverteilung und spezifische Oberfläche der Pulverproben, werden durch Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgendiffraktometrie (X-ray Diffraction; XRD), Laserdiffraktometrie und Stickstoff-Physisorption bestimmt.

Weiterhin wird die Elementzusammensetzung der Proben mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) analysiert. Um die Elementkonzentrationen des Bulks zu bestimmen, wird die Oberfläche zuvor durch Sputtern mit Ar-Ionen (20 s; 40 nm min⁻¹) abgetragen.

Die yttriumdotierten Proben YSZ-A, YSZ-B und NYSZ weisen einen Yttriumgehalt von 2,4 at.-% auf. Der Yttriumgehalt der undotierten Probe NZ liegt unter der Nachweisempfindlichkeit der Elementbestimmung (0,3 at.-%). Signifikante Verunreinigungen werden nicht gefunden.

Zur Identifikation und Quantifizierung kristalliner Phasen werden Pulverdiffraktogramme der ZrO₂-Proben aufgenommen. Die Ergebnisse der XRD- und LBA-Untersuchungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Dabei stellen die Parameter cs_{mkl} und cs_{tet} die Kristallitgröße (Crystallite Size, cs) der tetragonalen bzw. monoklinen ZrO₂-Phase dar. Diese sind ein Maß für die Größe der kohärent beugenden Bereiche der entsprechenden Phase. Unter der Annahme, dass die Pulverpartikel monokristallin vorliegen, geben sie bei Pulverproben die ungefähre Größe der Primärteilchen wieder.^[78]

Tabelle 3. Phasenzusammensetzung und Kristallitgröße der untersuchten ZrO₂-Proben.

Probe	mkl. ZrO ₂ / Gew.-%	c_{smkl} / nm	tet. ZrO ₂ / Gew.-%	c_{stet} / nm
YSZ-A	37,0	39	63,0	41
YSZ-B	34,9	38	65,1	38
NYSZ	n.n.	n.n.	100	25
NZ	42,6	12	57,4	10

n.n. nicht nachweisbar

Die Proben YSZ-A (mkl.: 37,0 Gew.-%; tet.: 63,0 Gew.-%), YSZ-B (mkl.: 34,9 Gew.-%; tet.: 65,1 Gew.-%) und NZ (mkl.: 42,6 Gew.-%; tet.: 57,4 Gew.-%) weisen im Gegensatz zu Pulver NYSZ (tet.: 100,0 Gew.-%) sowohl monokline als auch tetragonale Phasenanteile auf. Mittels Linienverbreiterungsanalyse werden für die Proben YSZ-A (c_{smkl} : 39 nm; c_{stet} : 41 nm), YSZ-B (c_{smkl} : 38 nm; c_{stet} : 38 nm), NYSZ (c_{stet} : 25 nm) und NZ (c_{smkl} : 12 nm; c_{stet} : 10 nm) Kristallitgrößen im unteren Nanometerbereich gefunden.

Der im Vergleich zu Pulver NZ bei den Proben YSZ-A, YSZ-B und NYSZ höhere tetragonale Phasenanteil ist auf die Yttriumdotierung zurückzuführen. Durch diese wird die tetragonale Phase bei Raumtemperatur stabilisiert.^[19] Die vollständige Stabilisierung der Probe NYSZ resultiert neben der Yttriumdotierung aus der Syntheseroute und Primärpartikelgröße des Pulvers.^[111,112] Gemäß Garvie *et al.* korreliert die Abnahme der Partikelgröße mit der Abnahme der monoklinen und der Zunahme der tetragonalen Phasenanteile.^[113] Dies erklärt auch den tetragonalen Anteil der undotierten nanoskaligen Probe NZ.

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen werden Laserdiffraktometrie Untersuchungen durchgeführt (Tabelle 4). Dabei entspricht der d_i Wert dem Durchmesser, den i% der Partikel unterschreiten. Der d_{50} Wert ist die charakteristische Größe von Partikelgrößenverteilungen.^[114]

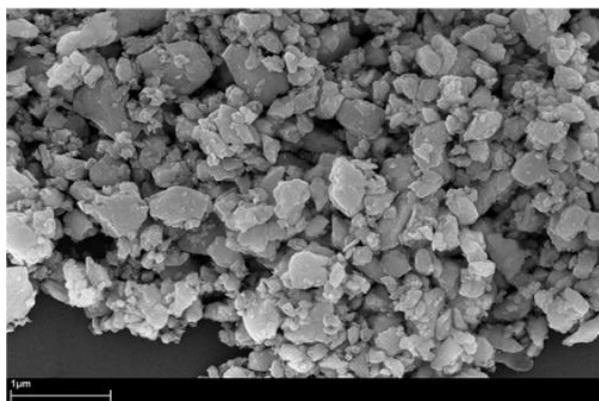
Tabelle 4. Mittels Laserdiffraktometrie bestimmte d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werte der ZrO_2 -Chargen.

Probenbezeichnung	d_{10} / nm	d_{50} / nm	d_{90} / nm
YSZ-A	150	347	950
YSZ-B	140	350	790
NYSZ	4	20	800
NZ	2	15	1100

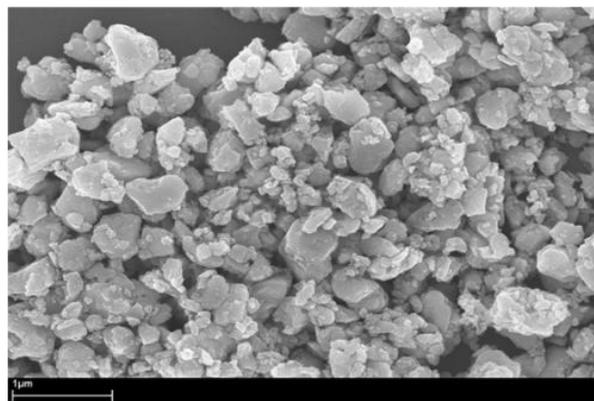
Gemäß Tabelle 4 zeigen Pulver NYSZ (d_{10} : 4 nm; d_{50} : 20 nm; d_{90} : 800 nm) und NZ (d_{10} : 2 nm; d_{50} : 15 nm; d_{90} : 1100 nm) verglichen mit Proben YSZ-A (d_{10} : 150 nm; d_{50} : 347 nm; d_{90} : 950 nm) und YSZ-B (d_{10} : 140 nm; d_{50} : 350 nm; d_{90} : 790 nm) deutlich kleinere d_{10} - und d_{50} -Werte. Diese Unterschiede sind auf die Herstellungsprozesse der Pulver zurückzuführen (s. Abschnitt 3.15). In Übereinstimmung mit Jacobs *et al.* resultieren die vergleichsweise hohen d_{90} -Werte der Proben aus der unvollständigen Deagglomeration der Pulverchargen.^[114]

Zur Abbildung der Topographie und Morphologie sowie zur Beurteilung des Agglomerationszustandes der Pulver erfolgt die Charakterisierung der ZrO_2 -Proben mittels REM. Die erhaltenen Aufnahmen sind in Abbildung 15 (a) - (d) dargestellt.

(a)



(b)



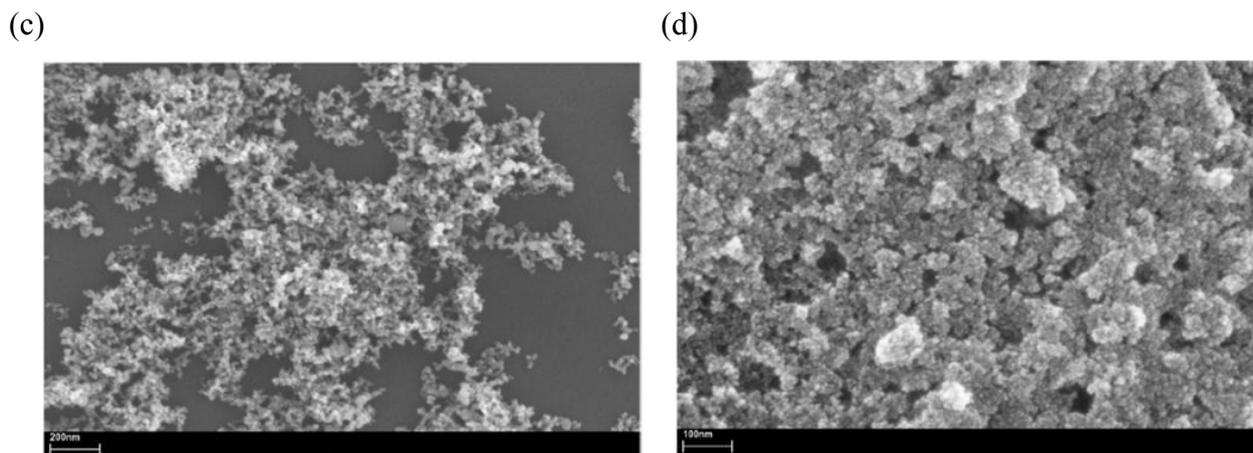


Abbildung 15. REM-Aufnahmen der untersuchten Zirkoniumdioxide; (a) YSZ-A; (b) YSZ-B; (c) NYSZ und (d) NZ .

Auf Grund des Mahlprozesses weisen Probe YSZ-A und YSZ-B eine ausgeprägte Plättchenstruktur auf (Abbildung 15 (a), (b)). Beide Pulver bestehen aus kleineren (150 nm) und größeren (500 nm) Plättchen sowie teilweise abgerundeten Bruchstücken (50 nm). Im Gegensatz dazu zeigen Proben NYSZ und NZ eine kugelförmige Primärpartikelstruktur, eine engere Partikelgrößenverteilung sowie einen höheren Agglomerationsgrad der ZrO_2 -Partikel. Die aus den REM-Aufnahmen abgeleiteten mittleren Primärpartikelgrößen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5. Aus REM-Aufnahmen abgeleitete Primärpartikelgrößen der ZrO_2 -Pulver.

Probenbezeichnung	mittlere Partikelgröße / nm
YSZ-A	200 - 400
YSZ-B	200 - 400
NYSZ	10 - 15
NZ	5 - 7

Auf Basis der REM-Untersuchungen ergeben sich mittlere Partikelgrößen von 200 bis 400 nm (YSZ-A; YSZ-B) bzw. von 10 bis 15 nm (NYSZ) und 5 bis 7 nm (NZ). Bei den Proben NYSZ und NZ ist eine gute Übereinstimmung mit den durch XRD (cs_{tet} (NYSZ): 25 nm; cs_{tet} (NZ): 10 nm) und mittels LD (d_{50} (NYSZ): 20 nm; d_{50} (NZ): 15 nm) bestimmten Werten festzustellen. Dagegen werden bei Proben YSZ-A (cs_{mkl} : 39 nm; d_{50} : 347 nm) und YSZ-B (cs_{mkl} : 38 nm; d_{50} : 347 nm) in Abhängigkeit der Analysemethode größere Unterschiede gefunden.

Die Varianzen zwischen den aus den REM- und Laserdiffraktometrie-Untersuchungen abgeleiteten Partikelgrößen werden auf die unvollständige Deagglomeration der Partikel im Rahmen der LD-Messungen zurückgeführt. Die erhebliche Abweichung der mittels LBA bestimmten Partikelgrößen der Proben YSZ-A (c_{smkl} : 39 nm) und YSZ-B (c_{smkl} : 38 nm) von den durch REM (YSZ-A: 200 - 400 nm; YSZ-B: 200 - 400 nm) und Laserdiffraktometrie (d_{50} (YSZ-A): 347 nm; d_{50} (YSZ-B): 350 nm) ermittelten Werten resultiert aus der eingeschränkten Anwendbarkeit der Linienverbreiterungsanalyse. Diese führt ausschließlich bei feinen Proben mit schmalen Partikelgrößenverteilungen zu korrekten Ergebnissen, da hier die Annahme, dass die Größe der kohärent beugenden Bereiche der ungefähren Größe der Primärteilchen entspricht, gültig ist. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass höhere Primärpartikelgrößen zu einer geringeren Linienverbreiterung führen und daher im Rahmen der Reflexauswertung nicht berücksichtigt werden.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der ZrO_2 -Proben erfolgt durch Stickstoff-Physisorption. Die Ergebnisse von zwei unabhängigen BET-Messungen ($S_{BET} - 1$; $S_{BET} - 2$) sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6. Spezifische Oberflächen der untersuchten ZrO_2 -Pulver.

Probenbezeichnung	$S_{BET} - 1 / m^2 g^{-1}$	$S_{BET} - 2 / m^2 g^{-1}$
YSZ-A	11,7	11,5
YSZ-B	12,0	11,6
NYSZ	64,1	64,3
NZ	154,0	156,0

Die nanoskaligen Pulver NYSZ ($64,2 m^2 g^{-1}$) und NZ ($155,0 m^2 g^{-1}$) weisen im Vergleich zu Proben YSZ-A ($11,6 m^2 g^{-1}$) und YSZ-B ($11,8 m^2 g^{-1}$) eine wesentlich höhere spezifische Oberfläche auf. Dies wird gemäß Gleichung 26, nach der die spezifische Oberfläche kugelförmiger Partikel umgekehrt proportional zum Teilchendurchmesser ist, auf die kleinere Korngröße der Proben NYSZ und NZ zurückgeführt.^[72]

$$S_{BET} = \frac{6}{\rho d} \quad (26)$$

ρ Dichte

d Teilchendurchmesser

4.1.2 Charakterisierung der a priori adsorbierten Oberflächenspezies

Die herstellungsbedingt adsorbierten Oberflächenspezies werden mittels DRIFTS- (Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie) charakterisiert. In Abbildung 16 ist exemplarisch das DRIFTS-Spektrum der unbehandelten Probe NYSZ bei 25°C dargestellt.

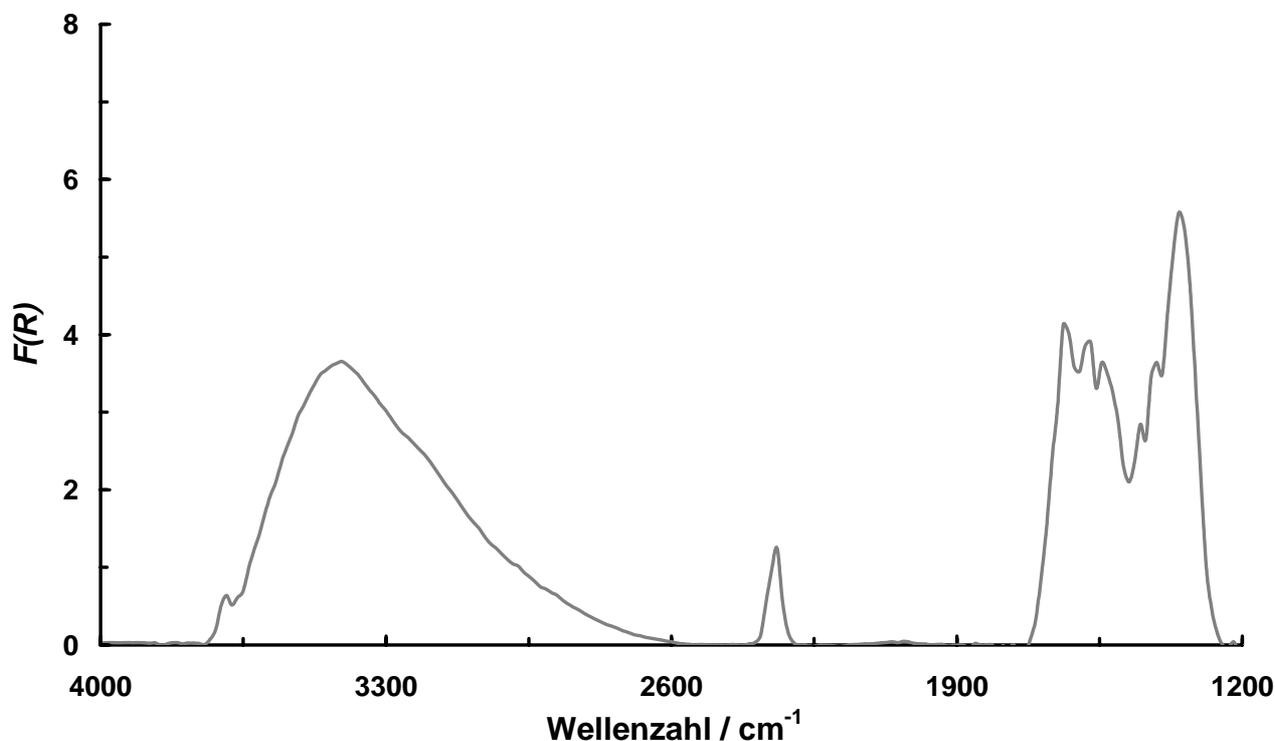


Abbildung 16. DRIFTS-Spektrum der unbehandelten Probe NYSZ gegen KBr bei 25°C.

Das Signal zwischen 3700 und 2600 cm^{-1} ist den Valenzschwingungen von chemi- und physisorbierten Wassermolekülen ($\nu_{\text{as}}(\text{OH})$; $\nu_{\text{s}}(\text{OH})$) zuzuordnen.^[115] Die Signalbreite wird auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Adsorbaten zurückgeführt.^[116] Die Deformationsschwingungen ($\delta_{\text{s}}(\text{OH})$) der adsorbierten Wassermoleküle werden bei 1640 cm^{-1} detektiert.^[117] Die Bande bei 3693 cm^{-1} resultiert aus der Absorption der symmetrischen Valenzschwingung oberflächengebundener, verbrückter Hydroxylgruppen ($\nu_{\text{s, bridged}}(\text{OH})$), die mit mehreren Zr^{4+} -Ionen wechselwirken.^[115-117] Ferner werden unterschiedliche CO_2 -Adsorbate, d.h. Oberflächencarboxylate ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1573 cm^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: 1450 cm^{-1}) und -carbonate ($\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$: 1410 cm^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3^{2-})$: 1355 cm^{-1}) gefunden.^[118-123] Das Signal bei 2340 cm^{-1} ist der asymmetrischen Valenzschwingung von Kohlenstoffdioxid ($\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), welches über Lewisäure- / Lewisbasewechselwirkungen mit Oberflächenkationen interagiert, zuzuordnen.^[115,121] Die Schulter um 2900 cm^{-1} deutet auf eine geringe Restkohlenwasserstoffbelegung der Oberfläche hin.

Die DRIFTS-Spektren der Proben YSZ-A, YSZ-B, NYSZ und NZ unterscheiden sich ausschließlich bezüglich der Intensität der Kohlenwasserstoffabsorptionen. Dies ist auf den herstellungsbedingt unterschiedlichen Bedeckungsgrad an adsorbierten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen. Die Probe NYSZ weist einen geringen Kohlenwasserstoffanteil auf, während mittels DRIFTS an YSZ-A und YSZ-B keine Kohlenwasserstoffspezies nachweisbar sind. NZ zeigt im Gegensatz dazu intensive Kohlenwasserstoffabsorptionen.

Die an den unbehandelten ZrO_2 -Proben mittels DRIFTS-Messungen identifizierten Oberflächenspezies entstehen durch die Physi- bzw. Chemisorption von Wasser, Kohlenstoffdioxid und unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen.

Abbildung 17 zeigt die aus den Experimenten abgeleiteten, spezifischen Wechselwirkungen zwischen ZrO_2 und H_2O . Die Struktur des Festkörpers ist im Folgenden jeweils in stark vereinfachter Form dargestellt.

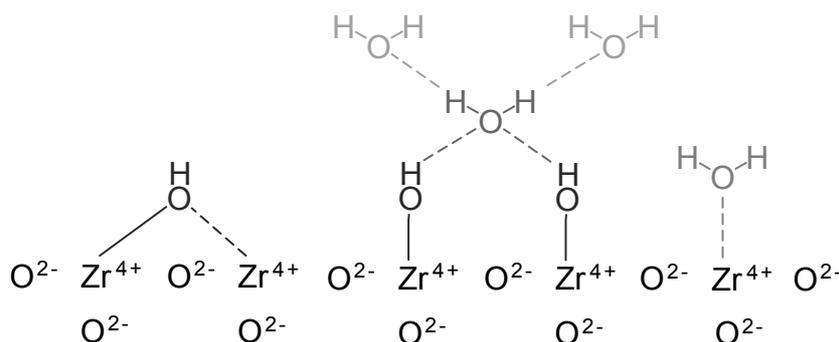


Abbildung 17. Modell der Wechselwirkung zwischen ZrO_2 und H_2O .

In Übereinstimmung mit der Literatur wird gefunden, dass H_2O unter Ausbildung von Oberflächenhydroxylgruppen dissoziativ an die Oberfläche adsorbiert.^[120,124,125] Die dissoziative Adsorption ist gemäß einer Publikation von Jung *et al.*, in der die Adsorption von H_2O -Molekülen an $ZrO_2(111)$ -Oberflächen mit Hilfe von Dichtefunktional-Methoden (DFT) untersucht wurde, begünstigt.^[126] Ob die verbrückte Hydroxylgruppe als doppelt- oder dreifachverbrückte Spezies vorliegt, wird in der Literatur auf Basis experimenteller und theoretischer Betrachtungen kontrovers diskutiert.^[115-117,127-130] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird dieser Aspekt nicht näher betrachtet. H_2O adsorbiert ferner mittels eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms über eine Lewissäure / Lewisbase Wechselwirkung mit den Zr^{4+} -Ionen molekular an die ZrO_2 -Oberfläche.^[121,124]

Des Weiteren kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Oberflächenoxidionen und Wassermolekülen, Hydroxylgruppen und Wassermolekülen sowie zwischen physisorbierten Wassermolekülen und weiteren Wassermolekülen.^[118,131,132] Die Struktur der physisorbierten Wasserschichten wird in der Literatur als tridymitartig beschrieben.^[124] Analoge Adsorptionsprozesse von H₂O werden an Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, SiO₂ sowie SnO₂ gefunden.^[133-137]

Die Strukturen der mittels DRIFTS-Untersuchungen an den Pulveroberflächen identifizierten CO₂-Adsorbate sind in Abbildung 18 dargestellt.

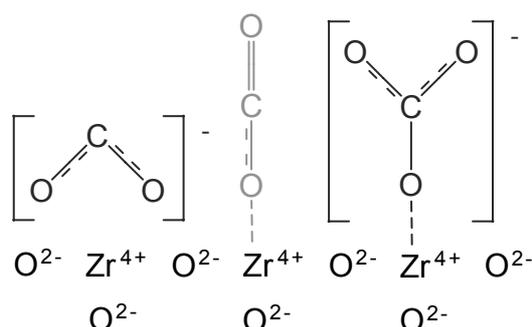


Abbildung 18. Spezifische Wechselwirkung zwischen ZrO₂ und CO₂.

An den ZrO₂-Oberflächen der Proben YSZ-A, YSZ-B, NYSZ und NZ werden Oberflächencarboxylate und -carbonate sowie molekular adsorbierte CO₂-Spezies gefunden. Die molekulare Adsorption erfolgt über die Überlappung eines freien Elektronenpaares eines Sauerstoffatoms von CO₂ mit einem leeren Orbital eines Zr⁴⁺-Ions.^[115,121]

Die prinzipielle Wechselwirkung von Kohlenwasserstoffen mit Zirkoniumdioxiden ist in Abbildung 19 dargestellt.

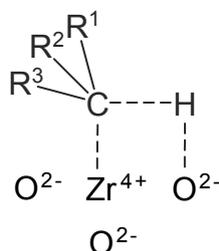


Abbildung 19. Modell der Wechselwirkung zwischen ZrO₂ und Kohlenwasserstoffen.

Die Adsorption von Kohlenwasserstoffen basiert auf der koordinativen Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffatomen und den Übergangsmetallionen bzw. zwischen den Wasserstoffatomen und den Oberflächenoxidionen.

Benachbarte C-H-Bindungen und deren Kraftkonstanten werden durch die Adsorption nur minimal beeinflusst. Die Wellenzahlen der Valenzschwingungen adsorbierter Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich daher nur geringfügig von denen ungebundener Kohlenwasserstoffe.^[115,121]

Die Interpretation der DRIFTS-Daten wurde hinsichtlich der beschriebenen Oberflächenadsorbate durch XPS-Untersuchungen bestätigt. Die Aufklärung der Molekularstruktur organischer Oberflächenspezies ist mittels DRIFTS und XPS nicht möglich. Zur detaillierten Charakterisierung der adsorbierten Kohlenwasserstoffspezies werden daher GC/MS-Analysen durchgeführt.

Das Headspace-GC/MS-Chromatogramm der Probe NZ deutet auf die Belegung der Pulveroberfläche mit unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen hin (Abbildung 20). Dagegen sind an YSZ-A und YSZ-B keine Organoadsorbate nachweisbar. Das Pulver NYSZ weist nur geringe Isopropanolverunreinigungen auf.

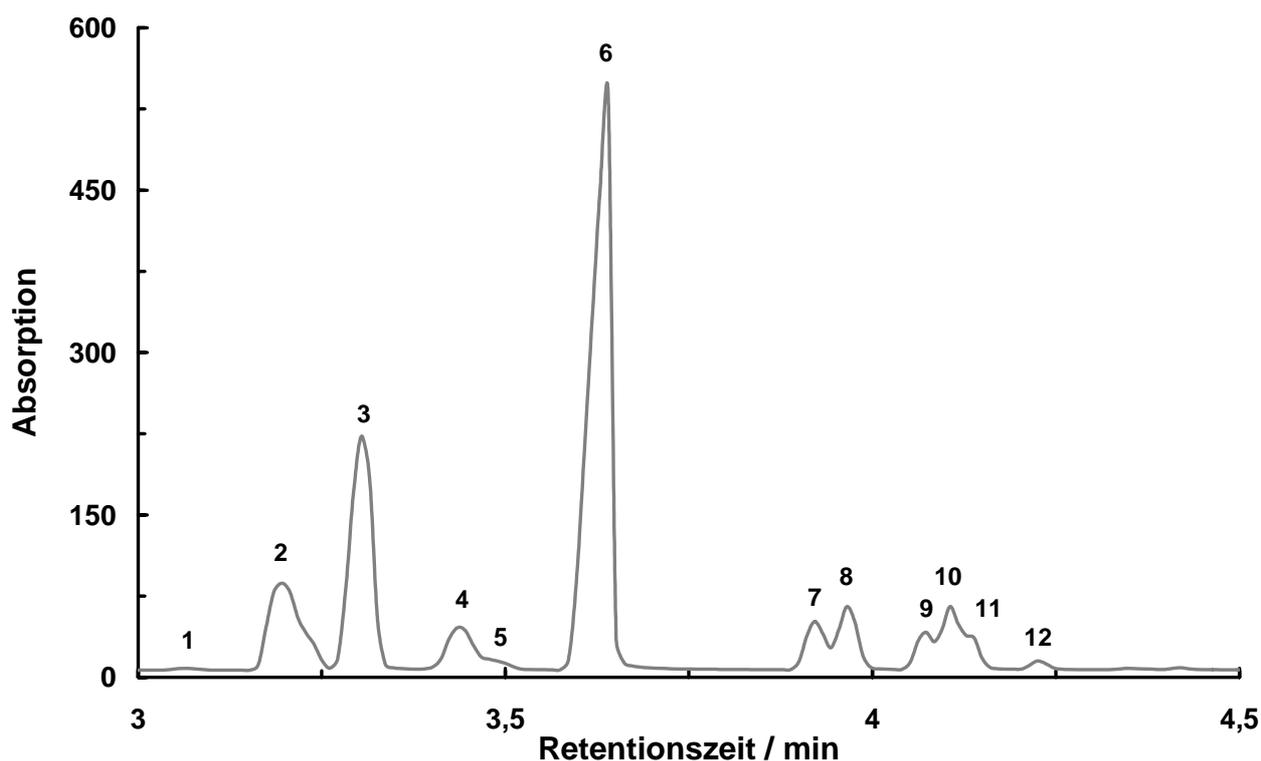


Abbildung 20. Chromatogramm der Headspace GC/MS-Analyse der Probe NZ.

Durch den Vergleich der aufgezeichneten Massenspektren mit Bibliotheken und Datenbanken sowie durch Interpretation der Fragmentierungsmuster werden den FID-Signalen folgende Moleküle zugeordnet (Abbildung 21).

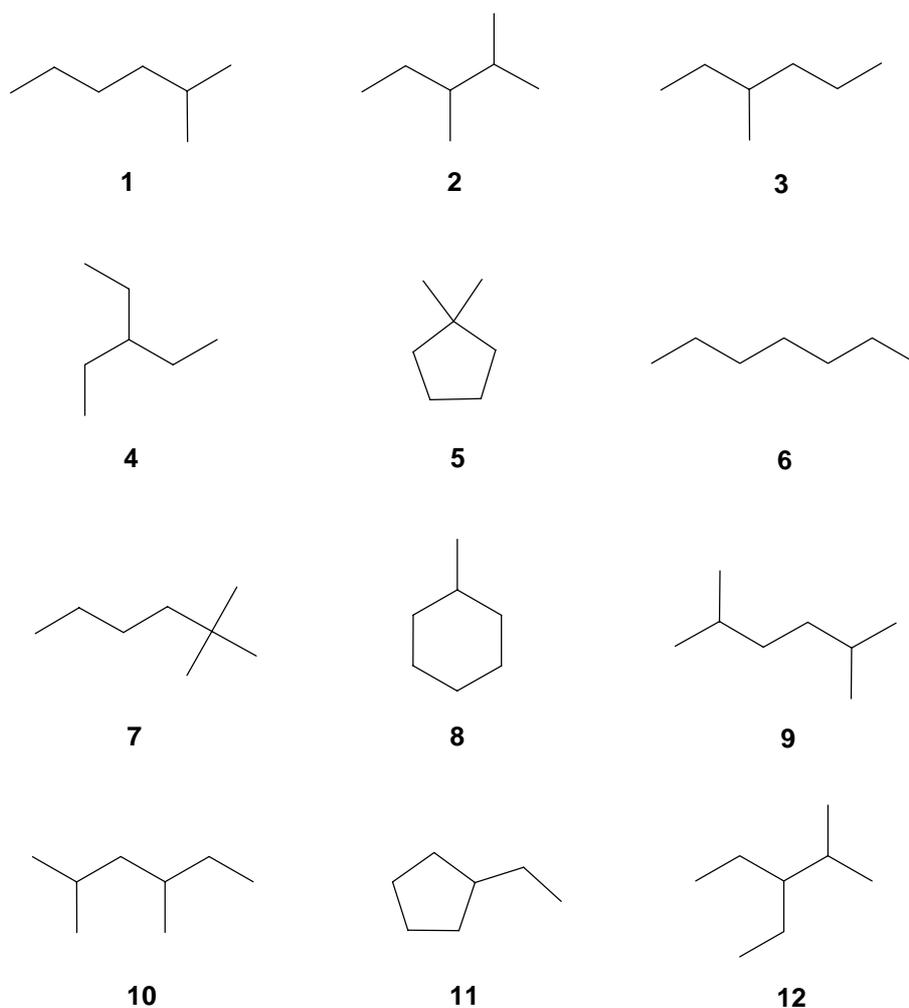


Abbildung 21. Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffadsorbate der Probe NZ.

Bei den mittels Headspace-GC/MS identifizierten Substanzen handelt es sich um unpolare, teilweise zyklische Kohlenwasserstoffe. Das Hauptsignal des Chromatogramms (6) wird Heptan, das während der Pulversynthese als Lösungsmittel verwendet wird, zugeordnet. Es wird angenommen, dass die Substanzen 1 - 5, 8 und 11 durch die durch ZrO_2 katalysierte Isomerisierung von Heptan innerhalb des Herstellungsprozesses entstehen. Diese verläuft gemäß [19] über eine β -H-Eliminierung eines Heptan Adsorbates und Olefin-Re-Insertion in die gebildete Zr-H-Bindung (Hydrozirkonierung). Die weiteren Kohlenwasserstoffe resultieren vermutlich aus analogen Isomerisierungen einer C_8 -Komponente.

Um stärker adsorbierte Kohlenwasserstoffe von der Oberfläche zu lösen und zu charakterisieren, werden lösungsmittelvermittelte GC/MS-Untersuchungen durchgeführt. Als Lösungsmittel wird THF verwendet. Die Proben YSZ-A, YSZ-B und NYSZ zeigen auch hier nur geringe Spuren an Kohlenwasserstoffverunreinigungen. Das Chromatogramm der Probe NZ ist in Abbildung 22 dargestellt.

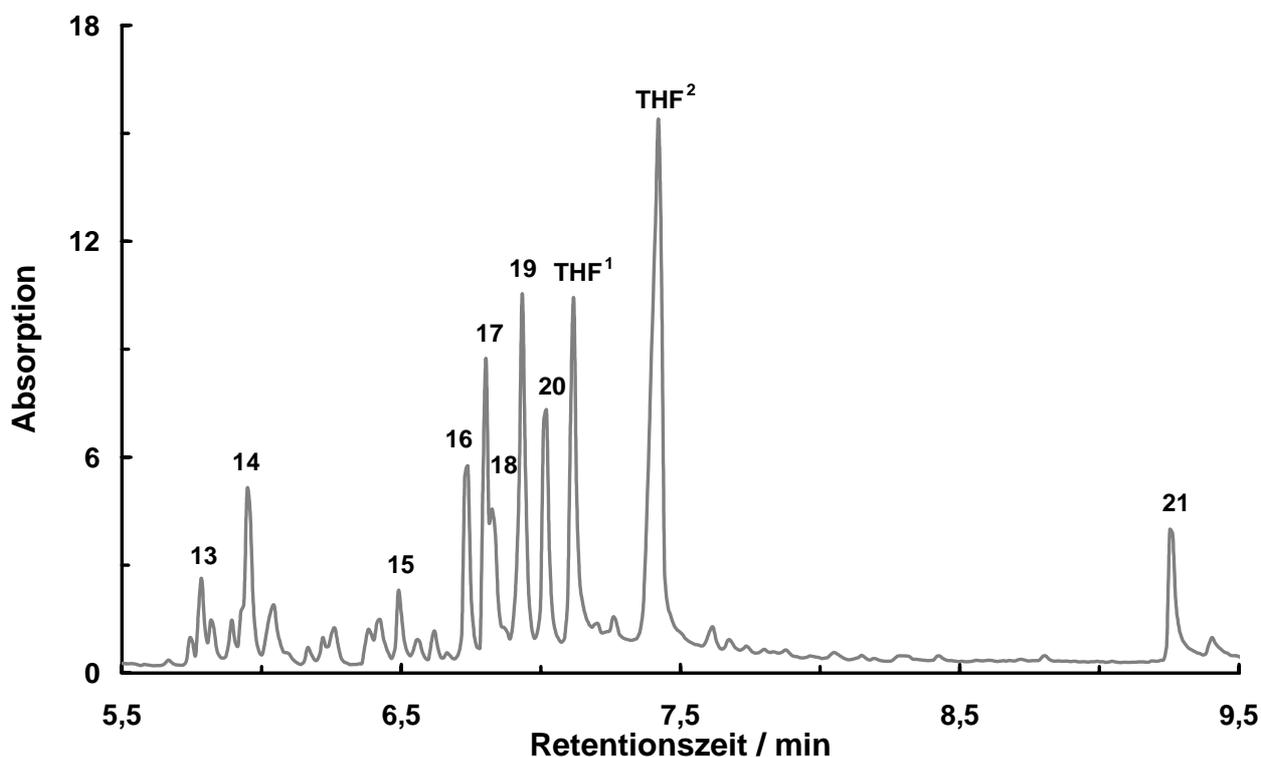


Abbildung 22. Chromatogramm der GC/MS-Analyse der Probe NZ; Lösungsmittel: THF.

Durch die Interpretation der Massenspektren werden neben den bisher beschriebenen Kohlenwasserstoffen neun weitere Substanzen (13 - 21) identifiziert. Gemäß Abbildung 23 handelt es sich dabei um Alkohole und Ketone. Weiterhin zeigt Abbildung 22 zwei dem THF zuzuordnende Verunreinigungen (THF¹, THF²), die ebenso in Blindchromatogrammen gefunden werden.

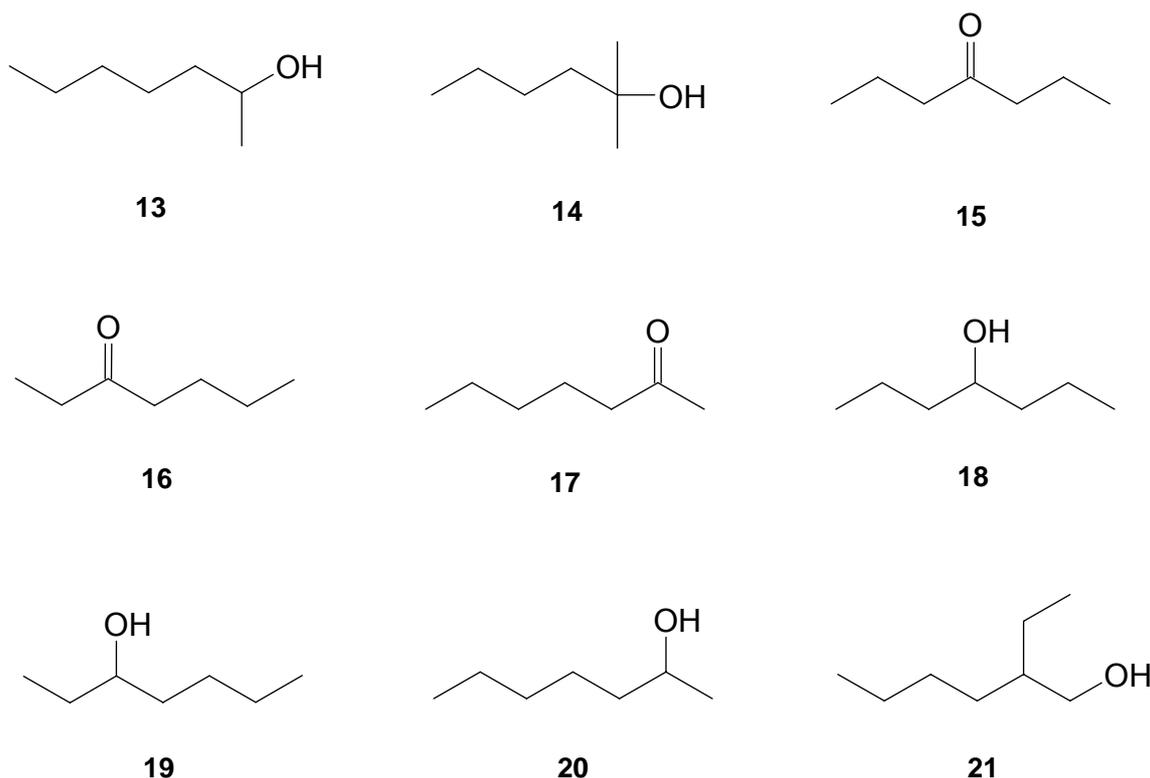


Abbildung 23. Mittels lösungsvermittelter GC/MS zusätzlich an der Probe NZ identifizierte Kohlenwasserstoffe.

Die Vielzahl an organischen Substanzen, die an der Oberfläche der Probe NZ nachweisbar sind, wird auf den Herstellungsprozess (s. Abschnitt 3.15) zurückgeführt. Die bei der hydrothermalen Kristallisation vorherrschenden Bedingungen ($T > 200^{\circ}\text{C}$; p : 5 bar; O_2 -haltige Atmosphäre) und die katalytische Aktivität von ZrO_2 ermöglichen Isomerisierungs- und Oxidationsreaktionen und somit die Bildung der Stoffe 1 - 21.^[3,87,138-140]

Zur Erfassung polarer organischer Oberflächenadsorbate werden ergänzend GC/MS-Versuche unter Verwendung einer 5%-igen Lösung von Wasser in Aceton durchgeführt. Die aufgezeichneten Chromatogramme zeigen keine weiteren desorbierten Spezies. Dagegen werden in sämtlichen Proben Diacetonalkohol, 4-Methyl-pent-3-en-2-on (Mesityloxid), 2,6-Dimethyl-hepta-2,5-dien-2-on (Phoron) sowie weitere Aldoladditions- bzw. Aldolkondensationsprodukte von Aceton detektiert.^[141-143] Dies ist ein weiterer Hinweis auf die hohe katalytische Aktivität der untersuchten ZrO_2 -Proben. Diese sollte bei der Lösungsmittel- und Additivwahl im Rahmen des Designs zukünftiger Grünkörperrezepturen und Herstellungsprozesse berücksichtigt werden.

Neben den spezifischen Wechselwirkungen zwischen H_2O , CO_2 sowie HC und den ZrO_2 -Proben ist die Oberflächenkonzentration und die Thermostabilität der resultierenden Oberflächenadsorbate von Interesse. Diese werden mittels TG/MS-Analysen untersucht. Bei Betrachtung der Adsorbatstabilität muss, auf Grund ablaufender Oxidationsreaktionen, zwischen der thermischen Stabilität in Inertgas (N_2) und in oxidierender Atmosphäre (20% O_2 in N_2) unterschieden werden. Abbildung 24 zeigt die Thermogramme der unbehandelten ZrO_2 -Proben in Abhängigkeit der Ofenatmosphäre.

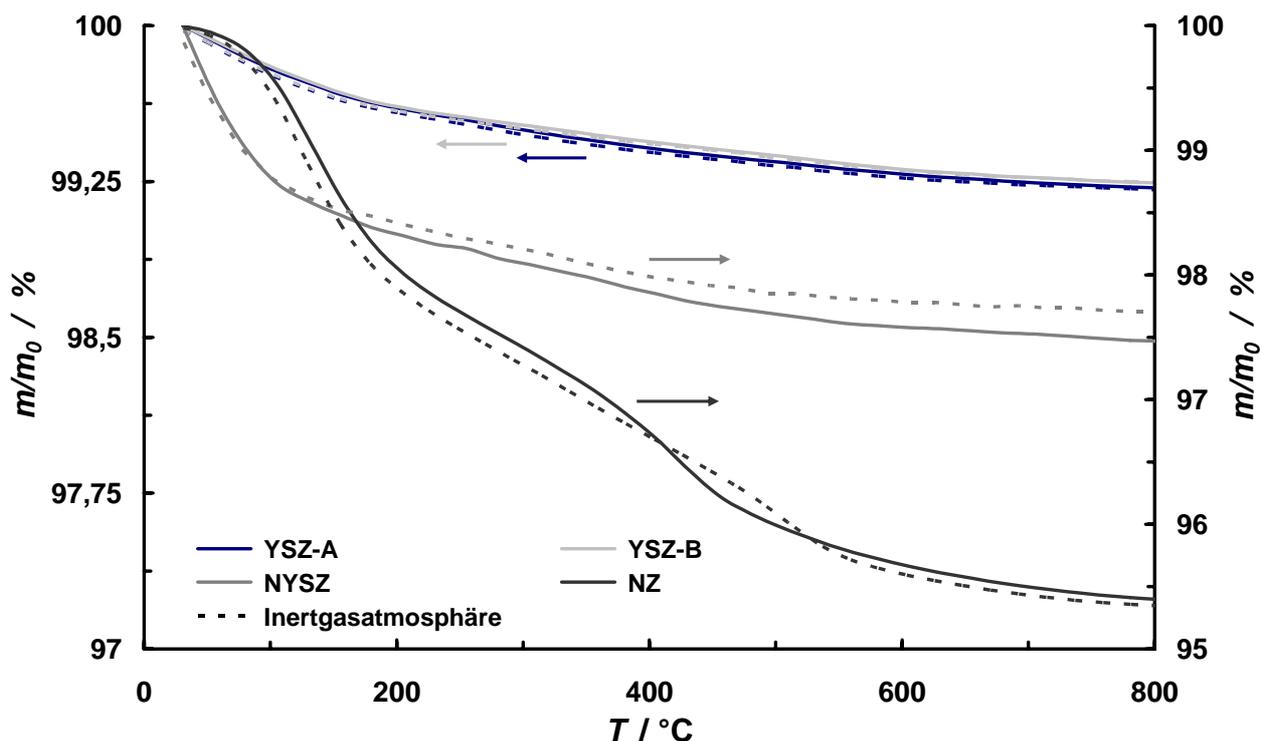


Abbildung 24. Masseverlust der unbehandelten ZrO_2 -Proben in Abhängigkeit der Ofenatmosphäre.

Die Thermogramme der untersuchten Pulverproben verlaufen unabhängig von der Ofenatmosphäre annähernd deckungsgleich. Ein deutlicher Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Desorptionsprozesse wird nicht beobachtet. Die entsprechenden Masseverluste sind in Tabelle 7 vergleichend aufgeführt.

Tabelle 7. Masseverlust unbehandelter ZrO_2 -Proben in Abhängigkeit der Ofenatmosphäre.

Probenbezeichnung	$\Delta m_{\text{syn. Luft}} (50 - 1200^\circ\text{C})$	$\Delta m_{\text{Stickstoff}} (50 - 1200^\circ\text{C})$
YSZ-A	0,84 %	0,84 %
YSZ-B	0,83 %	0,81 %
NYSZ	2,66 %	2,37 %
NZ	4,66 %	4,68 %

Die Pulverproben zeigen einen Masseverlust von 0,81 bis 4,68%. Dieser korreliert mit der spezifischen Oberfläche der untersuchten ZrO_2 -Pulver (Tabelle 6). Die Varianz der Probe NYSZ wird auf Messungenauigkeiten und Probeninhomogenitäten zurückgeführt. Die daraus resultierenden Fehler haben auf Grund der geringeren Dichte und der damit verbundenen kleineren Einwaage ($< 25 \text{ mg}$) eine größere Auswirkung auf den Verlauf der Thermogramme als bei den Proben YSZ-A, YSZ-B und NZ.

Die Proben YSZ-A, YSZ-B und NYSZ unterscheiden sich hinsichtlich der massenspektroskopisch erfassten Desorptionsspezies (H_2O , CO_2) kaum. Ausschließlich die Pulverprobe NZ weist herstellungsbedingt größere Anteile adsorbierter Kohlenwasserstoffe auf. Bei Pulvern YSZ-A und YSZ-B zeigen die Massenspektren bei $T < 200^\circ\text{C}$ die Desorption physisorbierter H_2O und schwach gebundener CO_2 -Adsorbate. Die Dehydroxylierung verläuft in zwei Stufen ($200 - 500^\circ\text{C}$ und $400 - 700^\circ\text{C}$). Dies deutet auf die Anwesenheit unterschiedlich gebundener bzw. unterschiedlich koordinierter Hydroxylgruppen hin. Die Decarboxylierung, d.h. die Desorption der Carboxylat- und Carbonatspezies, tritt bei 500°C ein. Die thermische Behandlung der Probe NYSZ führt zu einem Masseverlust von 2,37% ($\Delta m_{\text{Stickstoff}}$) bzw. 2,66% ($\Delta m_{\text{syn. Luft}}$). Die Dehydroxylierung verläuft im Vergleich zu den Proben YSZ-A und YSZ-B über einen breiteren Temperaturbereich. Probe NZ weist den größten Masseverlust ($\Delta m_{\text{Stickstoff}}$: 4,68%; $\Delta m_{\text{syn. Luft}}$: 4,66%) auf. Durch Einbringung thermischer Energie wird in N_2 zunächst die Desorption herstellungsbedingt adsorbierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe, physisorbierter H_2O -Spezies und geringer Anteile schwach gebundener CO_2 -Adsorbate beobachtet. Zwischen 400 und 600°C ist die Desorption bzw. Zersetzung adsorbierter Organo-Spezies detektierbar. Der im Temperaturbereich von 350 bis 500°C ausgeprägtere Masseverlust in O_2 -haltiger Atmosphäre ist auf die Oxidation adsorbierter Kohlenwasserstoffe zurückzuführen.

Die Ergebnisse der TG/MS-Analysen werden durch temperaturvariante DRIFTS-Untersuchungen bestätigt. In Abbildung 25 ist exemplarisch die Entwicklung des DRIFT-Spektrums der Probe NYSZ in Abhängigkeit der thermischen Vorbehandlung im N_2 -Strom ($0,5 \text{ l min}^{-1}$) dargestellt. Dabei wird zur Identifikation unterschiedlich gebundener bzw. unterschiedlich koordinierter Hydroxylgruppen der Wellenzahlbereich von 4000 bis 2400 cm^{-1} betrachtet. Die Spektren der Pulver YSZ-A, YSZ-B und NZ unterscheiden sich nicht von dem hier gezeigten Ergebnis.

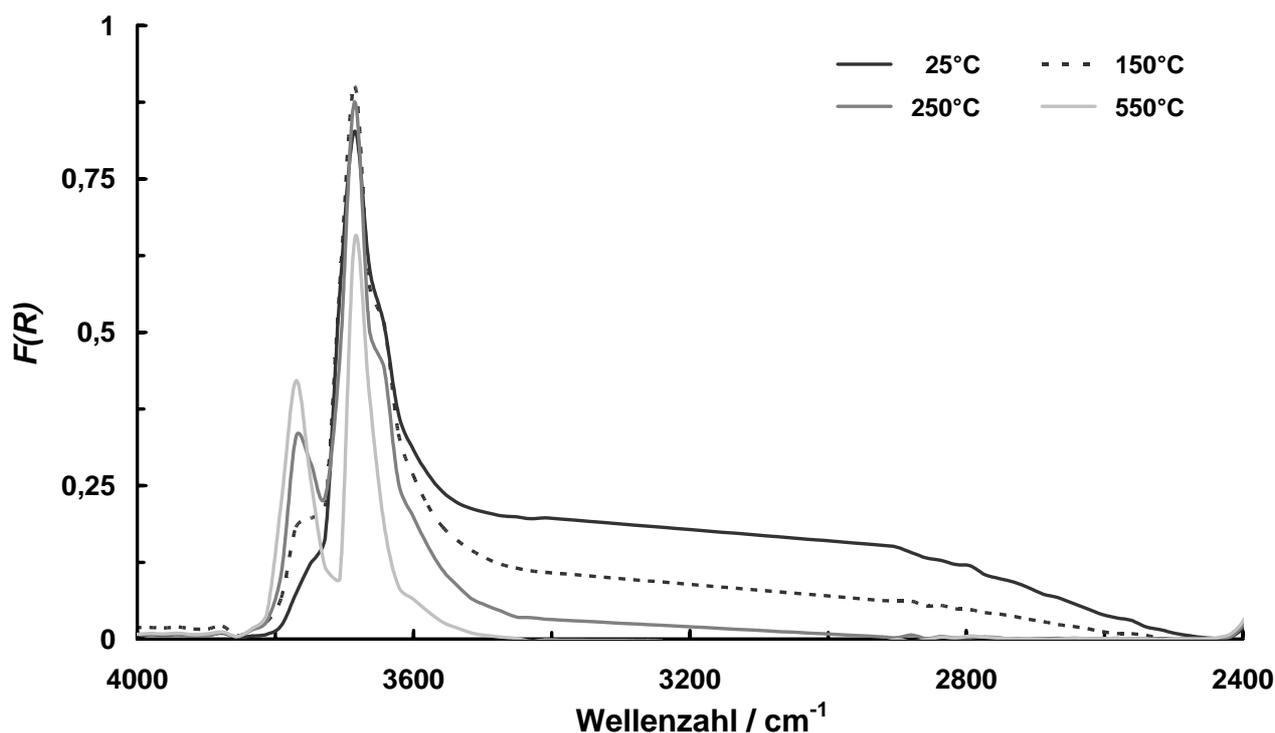


Abbildung 25. DRIFT-Spektren der Probe NYSZ bei 50°C nach thermischer Behandlung unter N₂ (0,5 l min⁻¹).

Das Spektrum zeigt, dass mit steigender Temperatur die Intensitäten der Absorptionen der Valenzschwingungen von chemi- und physisorbierten Wassermolekülen ($\nu_{as}(\text{OH})$; $\nu_s(\text{OH})$) zwischen 3600 und 2500 cm⁻¹ abnehmen. Die Desorption dieser Oberflächenspezies ist bei 250°C abgeschlossen. Das Signal der symmetrischen Valenzschwingung oberflächengebundener, verbrückter Hydroxylgruppen ($\nu_{s, \text{bridged}}(\text{OH})$: 3693 cm⁻¹) zeigt bei $T > 250^\circ\text{C}$ einen Intensitätsverlust, welcher der teilweisen Dehydroxylierung der Oberfläche zuzuordnen ist.^[121] Simultan bildet sich mit zunehmender Temperatur eine zusätzliche Bande aus, die mit steigender Temperatur zu höheren Wellenzahlen (3770 cm⁻¹) verschoben wird. Dieses Signal ist auf terminale Hydroxylgruppen zurückzuführen, die mit einem Zr⁴⁺-Ion wechselwirken ($\nu_{s, \text{terminal}}(\text{OH})$: 3770 cm⁻¹) (Abbildung 26).^[121,144]

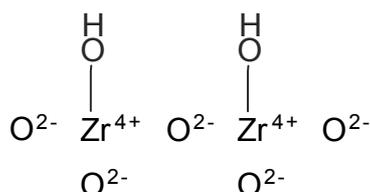


Abbildung 26. Terminale Hydroxylgruppe von ZrO₂.

Unter Atmosphärenbedingungen ist diese Oberflächenspezies nicht detektierbar, da H₂O-Moleküle an terminale Hydroxylgruppen über Wasserstoffbrückenbindungen adsorbieren (Abbildung 16; 17). Daraus resultiert die Verbreiterung und Verschiebung des Absorptionssignals zu kleineren Wellenzahlen.^[115]

Gemäß Raz und McCafferty *et al.* betragen die Bindungsenthalpien der physisorbierten H₂O-Moleküle an ZrO₂ 40 bis 50 kJ mol⁻¹, die der chemisorbierten Wasserspezies 100 - 150 kJ mol⁻¹.^[124,137,145-147] Die Bindungsenthalpien der physisorbierten H₂O-Spezies stimmen damit gut mit der Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 25°C (44,0 kJ mol⁻¹) und der Energie, die für das Brechen zweier Wasserstoffbrückenbindungen notwendig ist (40 kJ mol⁻¹), überein.^[15,147]

Die nach Atmosphärenexposition und erneuter thermischer Behandlung der Proben aufgezeichneten DRIFTS-Spektren unterscheiden sich nicht von den in Abbildung 16 und 25 dargestellten Ergebnissen. Daraus wird die vollständige Reversibilität der H₂O- und CO₂-Adsorptions- und Desorptionsprozesse abgeleitet. Um Einflüsse der H₂O- und CO₂-Bedeckungsgrade auf das Prozessverhalten keramischer Materialien zu identifizieren und zu regulieren, muss die Grünfolienherstellung in einer streng kontrollierbaren Umgebungsatmosphäre durchgeführt werden.

4.1.3 Quantifizierung der Oberflächenzentren

Neben der Art der Oberflächengruppen ist die Anzahl der Zentren, mit denen die organischen Prozessmittel während des Verarbeitungsprozesses der ZrO₂-Chargen interagieren können, für die Optimierung der Grünkörperherstellung von Interesse. Diese werden durch TPD-Experimente unter Verwendung des Sondenmoleküls NH₃ quantifiziert (s. Abschnitt 3.9).

Um eine möglichst hohe Prozessnähe zu gewährleisten, werden die unbehandelten Pulver (YSZ-A / YSZ-B 5,0 g; NYSZ 1,0 g; NZ 0,8 g) bei einer Sorptionstemperatur von 25°C mit NH₃ bis zur Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes mit NH₃ (500 ppm NH₃ in N₂; 1 l min⁻¹) behandelt. Die TPD-Profile der Proben sind in Abbildung 27 dargestellt.

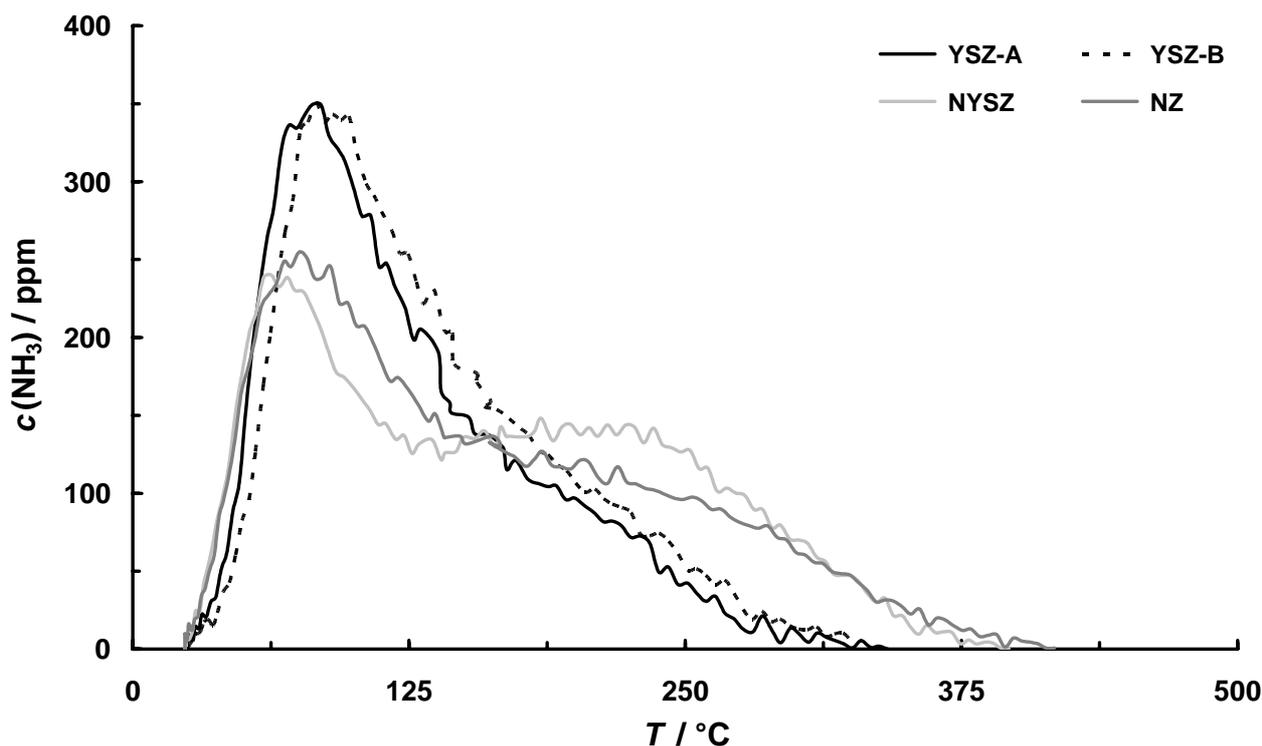


Abbildung 27. NH_3 -TPD-Profile der unbehandelten ZrO_2 -Proben; Expositionstemperatur 25°C.

Die NH_3 -TPD-Spektren zeigen ein intensives Signal im Tieftemperaturbereich (90°C) und eine Schulter bei ca. 230°C. Diese ist bei Proben NZ und NYSZ deutlicher ausgeprägt. Das Auftreten mehrerer Desorptionssignale weist auf die Anwesenheit verschiedener Adsorptionszentren bzw. unterschiedlicher Oberflächenspezies hin.^[40,148] Alternativ diskutiert Zhdanov *et al.* laterale und Dipol-Dipol Wechselwirkungen als Ursache für die Aufspaltung von TPD-Spektren.^[43,149]

Zur Charakterisierung der NH_3 -Oberflächenadsorbate und damit der Identifikation der Ursache der TPD-Aufspaltung werden temperaturvariante DRIFTS-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 28 zeigt das DRIFTS-Spektrum der Probe NZ. Diese wird analog zu den TPD-Versuchen vorbehandelt (d.h. N_2 Spülung, NH_3 -Exposition und anschließende N_2 -Spülung, jeweils bei 25°C). Die Spektren der Pulver YSZ-A, YSZ-B und NYSZ unterscheiden sich nicht von dem hier dargestellten Ergebnis.

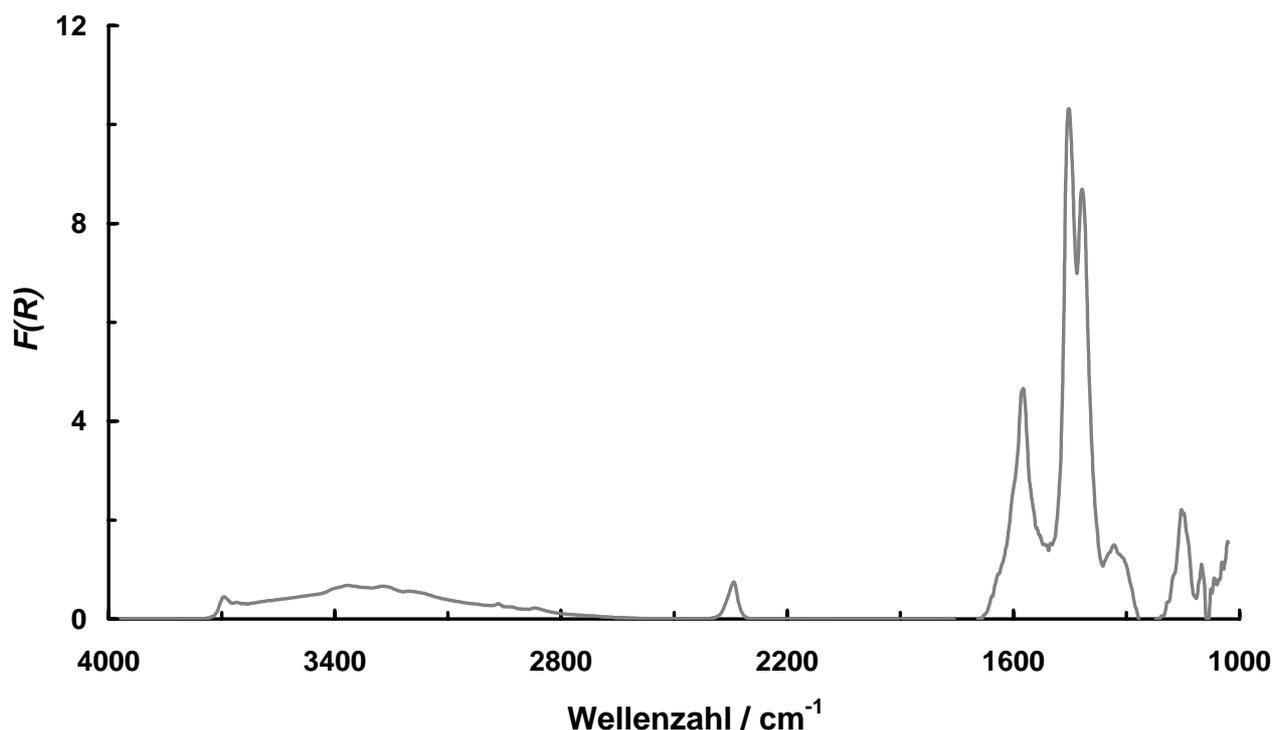


Abbildung 28. DRIFT-Spektrum der thermisch unbehandelten, NH_3 beaufschlagten (500 ppm in N_2 ; 25°C) Probe NZ; vor und nach der NH_3 -Exposition wurde die Probe mit N_2 gespült.

Die DRIFTS-Banden der gebildeten NH_3 -Spezies werden bei 1600 und ca. 1200 cm^{-1} (Deformationsschwingungen) sowie im Bereich von 3400 bis 3100 cm^{-1} (Valenzschwingungen) detektiert. Diese sind auf Grund der starken Überlagerung mit den Signalen der Oberflächen-carboxylate ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1573 cm^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: 1442 cm^{-1}) und -carbonate ($\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$: 1415 cm^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3^{2-})$: 1326 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-O})$: 1099 cm^{-1}) nicht ausreichend aufgelöst.^[115-120] Die Bande bei 3687 cm^{-1} resultiert aus der Absorption der symmetrischen Valenzschwingung oberflächengebundener, verbrückter Hydroxylgruppen ($\nu_{\text{s, bridged}}(\text{OH})$), die mit mehreren Zr^{4+} -Ionen wechselwirken.^[115-117]

Die starke Überlagerung der Absorption der NH_3 -Adsorbate mit den Banden der CO_x -Spezies schließt die detaillierte Analyse der DRIFTS-Daten und die Korrelation mit den TPD-Experimenten aus. Durch die thermische Desorption von Wasser und Kohlenstoffdioxid Spezies (F : $0,50\text{ l min}^{-1}$; T : 650°C ; t : 60 min) und die nachfolgende NH_3 -Exposition bei 25°C werden DRIFTS-Spektren mit gut definierten NH_3 -Adsorbatsignalen erhalten (Abbildung 29). Diese ermöglichen die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsintensitäten.

Die thermische Desorption von H₂O and CO₂ führt jedoch auch zu einer modifizierten Oberflächenstruktur der Proben, z.B. einer höheren Anzahl freier Zr⁴⁺-Zentren. Dies muss bei der Korrelation der DRIFTS- mit den TPD-Daten berücksichtigt werden.

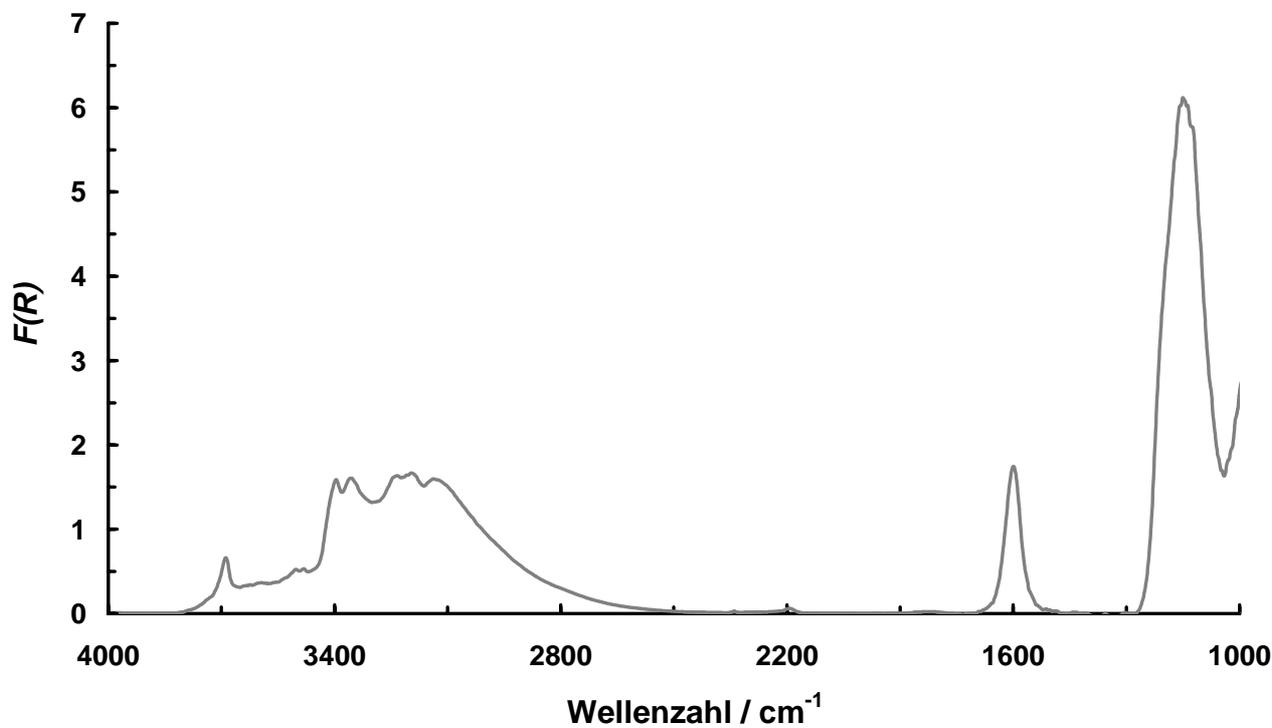


Abbildung 29. DRIFT-Spektrum der thermisch vorbehandelten Probe NZ (F : 0,50 l min⁻¹; T : 650°C; t : 60 min), die mit NH₃ beaufschlagt wurde (500 ppm in N₂; 25°C); vor und nach der NH₃-Exposition wurde die Probe mit N₂ gespült.

Es wird gefunden, dass Ammoniak sowohl an terminale und verbrückte Oberflächenhydroxylgruppen ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$: 1600 cm⁻¹; $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$: 1123 cm⁻¹) als auch an Zr⁴⁺-Zentren ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$: 1600 cm⁻¹; $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$: 1195 cm⁻¹; $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$: 1151 cm⁻¹) koordinativ adsorbiert.^[89,93,121,150-153] Die detaillierte Zuordnung der Signale bei 3396, 3353, 3226, 3193 und 3133 cm⁻¹ zu symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen sowie Obertönen der Deformationsschwingungen wird nicht durchgeführt. Die genaue Zuordnung wird in der genannten Literatur kontrovers diskutiert und ist für die Quantifizierung der Oberflächenzentren nicht entscheidend.

Die identifizierten NH₃-Adsorbate sind in Abbildung 30 dargestellt.

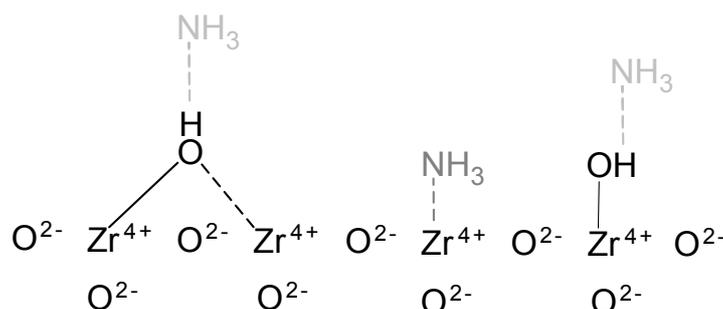
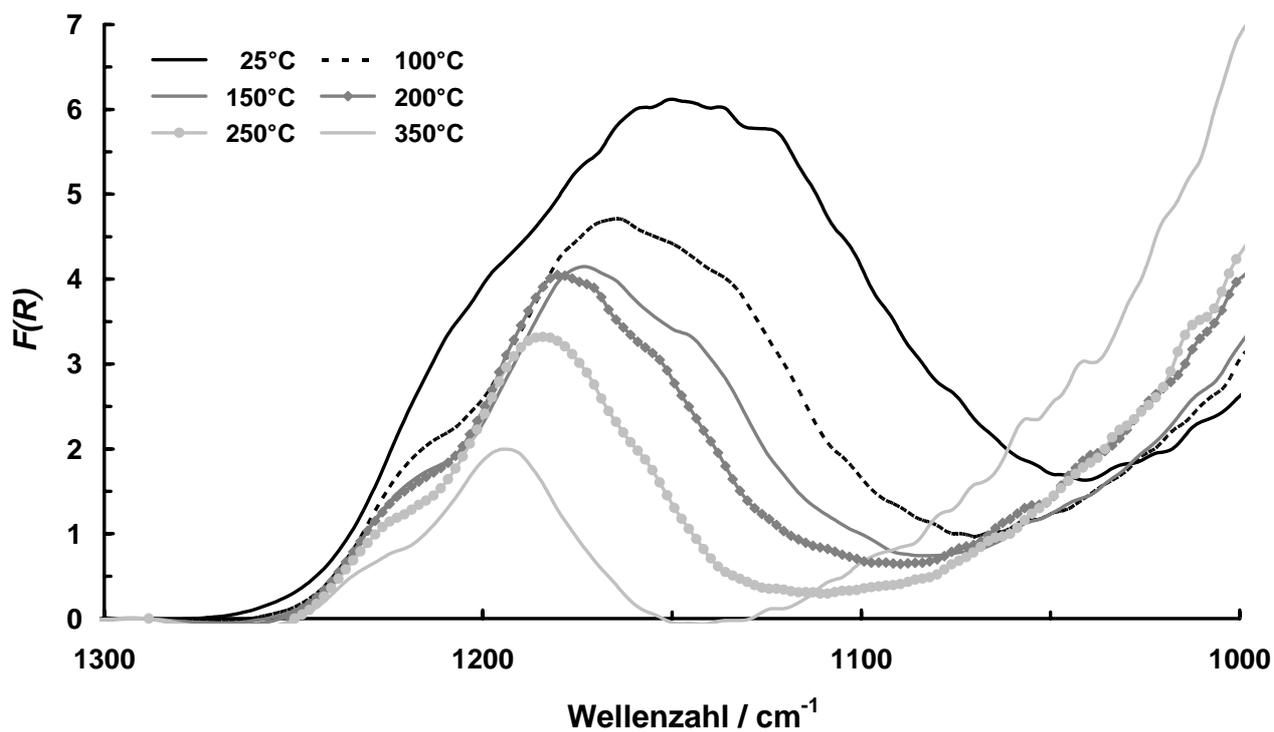


Abbildung 30. Modell der Wechselwirkung zwischen NH_3 und ZrO_2 .

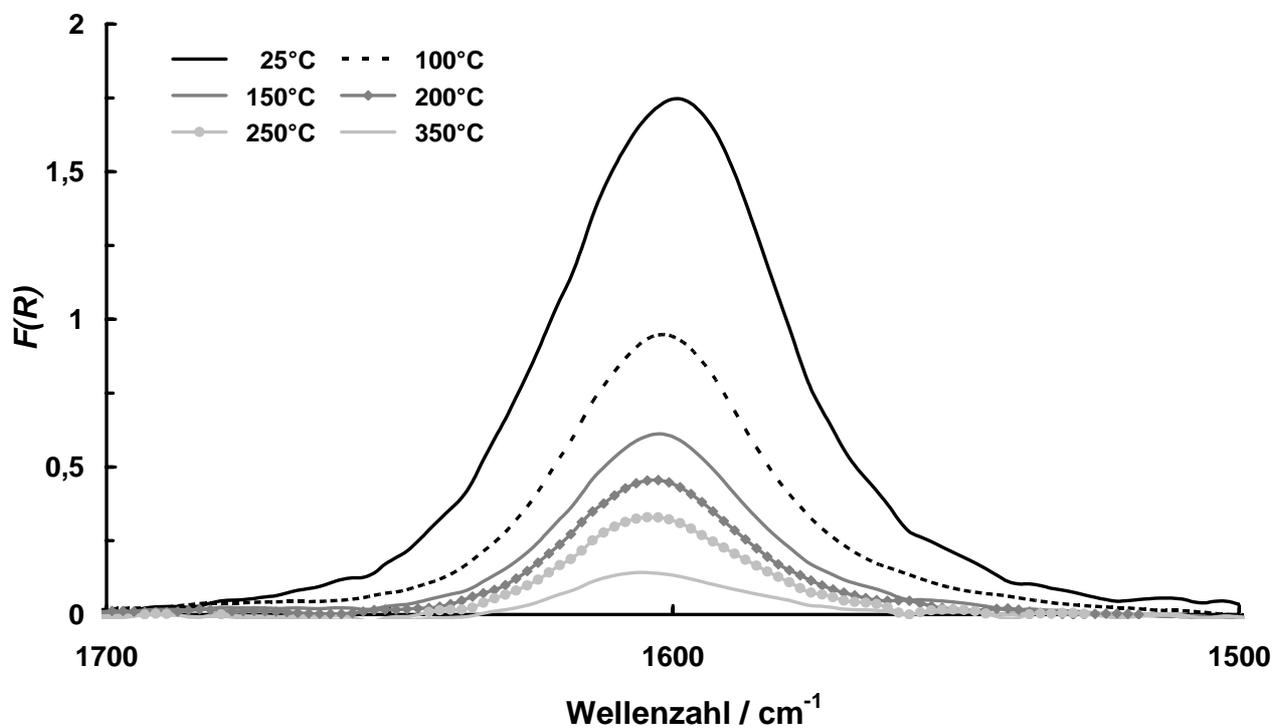
Die NH_3 -Adsorption an Zr^{4+} -Zentren erfolgt durch die Überlappung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit einem leeren Orbital des Metallions. Die drei stabilen NH-Orbitale liegen im Gegensatz dazu energetisch zu tief, um mit dem Kation reagieren zu können.^[154] Savatos *et al.* finden, dass sich die Frequenz der symmetrischen Deformationsschwingung sehr sensitiv hinsichtlich der Art und Ladung der Metallionen als auch hinsichtlich der Zusammensetzung und Geometrie der Koordinationssphäre verhält, während die δ_{as} -Schwingung davon nicht beeinflusst wird. Durch die Bildung des Oberflächenadsorbates wird die Kraftkonstante der N-H-Bindung erhöht und die symmetrische Deformationsschwingung zu höheren Frequenzen verschoben (Abbildung 31).^[151] Des Weiteren ist anzumerken, dass Ammonium Spezies, die aus der Reaktion brønstedsaurer Hydroxylgruppen mit NH_3 gebildet werden, nicht detektiert werden.^[77,152] Daraus wird abgeleitet, dass die Säurestärken der Oberflächenhydroxylgruppen der untersuchten ZrO_2 -Proben zu gering sind, um NH_3 zu protonieren, d.h. dass der pK_B -Wert der OH-Gruppen kleiner als 4,7 ($\text{pK}_B(\text{NH}_3)$) ist.^[138,155]

Zur Korrelation der DRIFTS-Daten mit den Ergebnissen der TPD-Analysen werden die thermisch vorbehandelten Proben (F : 0,50 l min^{-1} ; T : 650°C; t : 60 min) bei 25°C mit NH_3 beaufschlagt und anschließend die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsintensitäten untersucht (Abbildung 31). Auf Grund der Übersichtlichkeit wird Abbildung 31 in die spektralen Bereiche von 1000 - 1300 (a), 1500 - 1700 (b) und 3550 - 3850 cm^{-1} (c) separiert. Wie bereits beschrieben zeigen die Spektren der weiteren Proben analoge Ergebnisse.

(a)



(b)



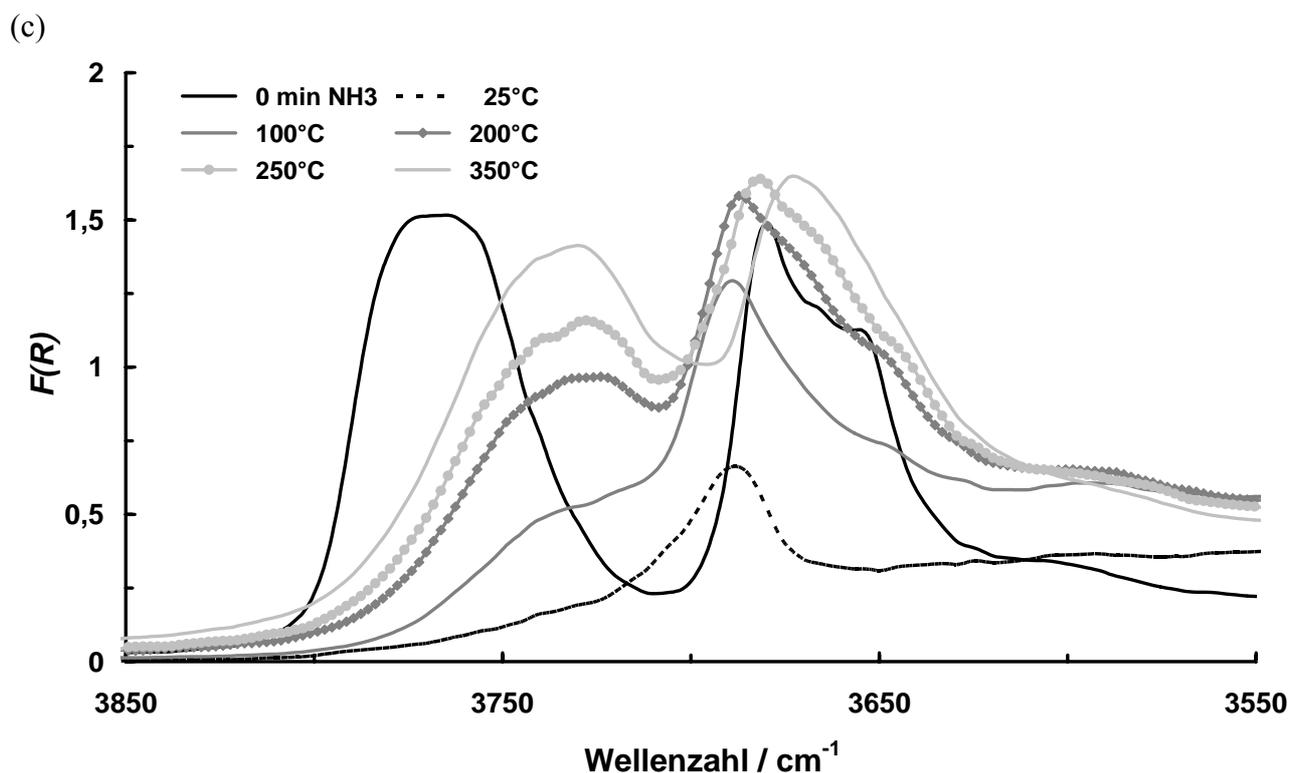


Abbildung 31. DRIFTS-Spektren der thermisch vorbehandelten, mit NH_3 beaufschlagten Probe NZ in Abhängigkeit der Temperatur; 1000 - 1300 (a), 1500 - 1700 (b) und 3550 - 3850 cm^{-1} (c).

Abbildung 31 (a) zeigt, dass die Schulter bei 1125 cm^{-1} mit zunehmender Temperatur schnell abnimmt. Dagegen nehmen die Banden der Hydroxylgruppen ($3780 - 3650 \text{ cm}^{-1}$) mit steigender Temperatur stark zu, wobei das Signal bei 3680 cm^{-1} bereits bei 200°C seine Ausgangsintensität erreicht (Abbildung 31 (c)). Im Gegensatz zur Bande der verbrückend gebundenen Hydroxylspezies erscheint das Signal der terminalen OH-Gruppen nicht bei der ursprünglichen Frequenz, sondern ist leicht zu kleineren Wellenzahlen verschoben (ca. 3730 cm^{-1}). Es ist bekannt, dass Hydroxylgruppen von benachbarten, chemisorbierten NH_3 -Spezies beeinflusst werden, wobei diese Interaktion für verbrückend gebundene Hydroxylspezies eher schwach ist.^[121] Die koordinative Wechselwirkung der terminalen Hydroxylgruppen mit vicinalen Ammoniak Adsorbaten führt zur Verbreiterung und, verglichen mit dem Signal der verbrückend gebundenen Hydroxylspezies, zur verzögerten Zunahme der Bande um 3730 cm^{-1} .

Die DRIFTS-Banden bei 1151, 1195 und 1225 cm^{-1} , die den δ_s -Schwingungen der an Zr^{4+} -Ionen koordinierten NH_3 -Spezies zugeordnet werden, nehmen mit steigender Temperatur ab, wobei die Signale bei 1195 and 1225 cm^{-1} auch noch bei Temperaturen $> 250^\circ\text{C}$ detektiert werden. Dies deutet auf die Anwesenheit unterschiedlicher Lewissäurezentren hin.^[153] Die Bande bei 1600 cm^{-1} , welche aus der Absorption der asymmetrischen Deformationsschwingungen der NH_3 -Adsorbate resultiert, zeigt eine überproportional hohe Intensitätsabnahme zwischen 25 und 100°C bzw. zwischen 100 und 150°C .

Auf Basis der in Abbildung 31 gezeigten DRIFTS-Spektren wird die schnelle Desorption der wasserstoffbrückengebundenen NH_3 -Spezies (δ_{as} : 1600 cm^{-1} ; δ_s : 1123 cm^{-1}) zwischen 25 und 200°C abgeleitet. Diese korreliert gut mit dem Tieftemperaturmaximum der TPD-Profile. Im Gegensatz dazu zeigen die an die lewissauren Zr^{4+} -Zentren gebundenen NH_3 -Adsorbate eine höhere thermische Stabilität, die durch die Entwicklung der Absorption der δ_s -Schwingung bei 1225, 1195 und 1151 cm^{-1} angedeutet wird. Die Desorption dieser Oberflächenspezies wird daher der Hochtemperaturschulter der NH_3 -TPD-Signale zugeordnet. Die von Zhdanov *et al.* beschriebenen lateralen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen werden folglich nicht als entscheidende Ursache für die Aufspaltung der TPD-Spektren angesehen.

Die anhand der NH_3 -TPD-Messungen (Sorptionstemperatur; T_{ads} : 25°C) an den thermisch unbehandelten ZrO_2 -Proben quantifizierte Anzahl an Oberflächenzentren ist in Tabelle 8 zusammengefasst. Bei den angegebenen Abweichungen handelt es sich um die Stichprobenvarianz. Auf Grund der geringen Anzahl der Einzelmessungen (jeweils 3) wird die Angabe der Standardabweichung der Grundgesamtheit als nicht gerechtfertigt angesehen.

Tabelle 8. Auf Basis der NH_3 -TPD-Messungen an thermisch unbehandelten ZrO_2 -Proben quantifizierte Anzahl an Oberflächenzentren; T_{ads} : 25°C .

Probenbezeichnung	$n(\text{NH}_3) / \mu\text{mol g}^{-1}$	$n(\text{NH}_3) / \mu\text{mol m}^{-2}$
YSZ-A	$19,3 \pm 0,1$	$1,67 \pm 0,01$
YSZ-B	$19,9 \pm 0,6$	$1,69 \pm 0,05$
NYSZ	$107,3 \pm 5,8$	$1,67 \pm 0,08$
NZ	$146,5 \pm 12,1$	$0,95 \pm 0,08$

Aus den in Tabelle 8 dargestellten Ergebnissen wird die Reproduzierbarkeit der TPD-Experimente abgeleitet.

Die untersuchten Zirkoniumdioxide unterscheiden sich sowohl bezüglich der massebezogen adsorbierten Ammoniakmenge (YSZ-A: $19,3 \mu\text{mol g}^{-1}$; YSZ-B: $19,9 \mu\text{mol g}^{-1}$; NYSZ: $107,3 \mu\text{mol g}^{-1}$; NZ: $146,5 \mu\text{mol g}^{-1}$) als auch bezüglich der flächenbezogen adsorbierten NH_3 -Stoffmenge (YSZ-A: $1,67 \mu\text{mol m}^{-2}$; YSZ-B: $1,69 \mu\text{mol m}^{-2}$; NYSZ: $1,67 \mu\text{mol m}^{-2}$; NZ: $0,95 \mu\text{mol m}^{-2}$). Die Unterschiede der massebezogen adsorbierten Ammoniakmenge resultieren aus der größeren spezifischen Oberfläche und der damit verbundenen höheren Anzahl an Adsorptionszentren der nanoskaligen Proben NYSZ ($107,3 \mu\text{mol g}^{-1}$) und NZ ($146,5 \mu\text{mol g}^{-1}$) im Vergleich zu den Pulverproben YSZ-A ($19,3 \mu\text{mol g}^{-1}$) und YSZ-B ($19,9 \mu\text{mol g}^{-1}$). Die Divergenz zwischen an den nanoskaligen Festkörperproben NYSZ ($1,67 \mu\text{mol m}^{-2}$) und NZ ($0,95 \mu\text{mol m}^{-2}$) adsorbierten NH_3 -Mengen wird auf die an NZ herstellungsbedingt adsorbierten Kohlenwasserstoffe (s. Abschnitt 4.1.2) und die damit verbundene Blockierung der Adsorptionszentren zurückgeführt.

Zur definierten Dosierung von Herstellungsadditiven, die innerhalb der Grünkörperherstellung in der Lage sind H_2O - und CO_2 -Adsorbate von der Oberfläche zu verdrängen, muss insbesondere die Anzahl an Zentren thermisch vorbehandelter ZrO_2 -Pulver quantifiziert werden. Durch die Vorbehandlung (F_{N_2} : 1 l min^{-1} ; T : 550°C ; t : 30 min) werden die a priori durch H_2O - und CO_2 -Spezies blockierten Lewisäurezentren für die NH_3 -Adsorption zugänglich. Abbildung 32 zeigt die NH_3 -Desorptionsspektren der thermisch vorbehandelten Proben (T_{ads} : 25°C).

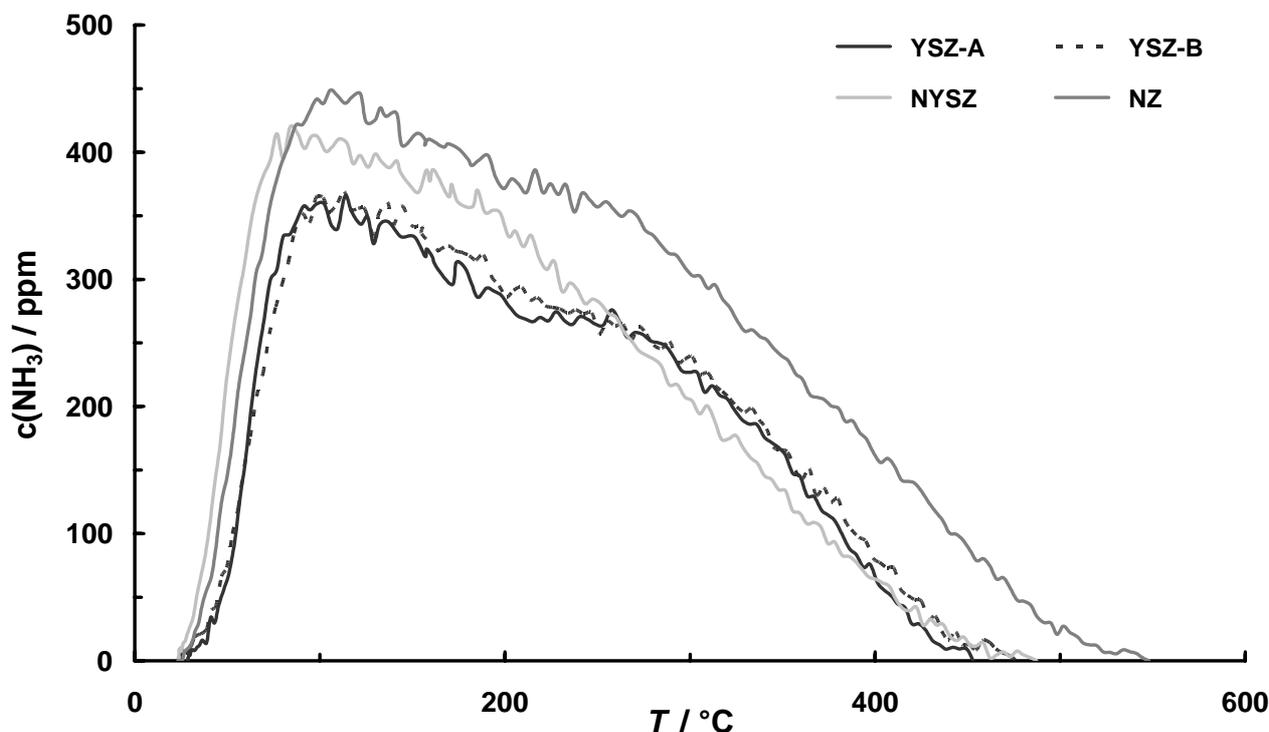


Abbildung 32. NH_3 -TPD-Profile der thermisch vorbehandelten ZrO_2 -Proben; T_{ads} : 25°C .

Das Tieftemperatursignal, das der Desorption der über Wasserstoffbrückenbindungen an Oberflächenhydroxylgruppen gebundenen NH_3 -Spezies zugeordnet wird, ist gegenüber Abbildung 31 leicht zu höheren Temperaturen ($T: 100^\circ\text{C}$) verschoben. In Übereinstimmung mit Nakano und Chuah *et al.* wird dies auf die aus der CO_2 -Desorption resultierende Reduktion der repulsiven Wechselwirkungen zwischen CO_2 - und NH_3 -Oberflächenspezies zurückgeführt.^[148,156] Die Hochtemperaturschulter, die aus der Desorption der molekular an Zr^{4+} -Zentren gebundenen NH_3 -Spezies entsteht, erscheint nach thermischer Vorbehandlung breiter und intensiver.

Die auf Basis der NH_3 -TPD-Messungen an den thermisch vorbehandelten Pulverproben quantifizierten Stoffmengen an Oberflächenzentren sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9. Auf Basis der NH_3 -TPD-Messungen an thermisch vorbehandelten Pulverproben quantifizierte Anzahl an Oberflächenzentren; $T_{\text{ads}}: 25^\circ\text{C}$.

Probenbezeichnung	$n(\text{NH}_3) / \mu\text{mol g}^{-1}$	$n(\text{NH}_3) / \mu\text{mol m}^{-2}$
YSZ-A	$45,0 \pm 1,4$	$3,88 \pm 0,12$
YSZ-B	$45,7 \pm 0,3$	$3,87 \pm 0,03$
NYSZ	$258,5 \pm 6,0$	$4,03 \pm 0,11$
NZ	$417,6 \pm 2,8$	$2,65 \pm 0,09$

Die Reproduzierbarkeit der TPD-Experimente ist auf Grund der geringen Streuung der Einzelmessungen gegeben. Eine Verringerung der Anzahl aktiver Zentren durch einsetzende Sinterprozesse in Abhängigkeit der Dauer und Häufigkeit der thermischen Vorbehandlung bei 550°C wird nicht beobachtet.

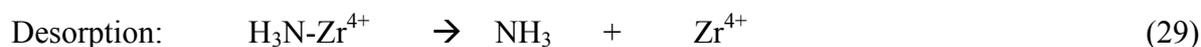
Durch die thermisch initiierte H_2O -, CO_2 - bzw. HC-Desorption ist eine Zunahme der Anzahl der aktiven Oberflächenzentren festzustellen. Es wird angenommen, dass die mittels NH_3 -TPD-Analysen an unbehandelten Proben ermittelte, geringere Anzahl an Adsorptionszentren durch adsorptionshemmende, sterische Einflüsse a priori adsorbierter CO_x -Spezies [85], repulsive Wechselwirkungen [148,156] und die Blockierung der Zr^{4+} -Zentren durch stabile H_2O -, CO_2 - und HC-Adsorbate begründet werden kann.

Die Pulverproben YSZ-A ($3,88 \mu\text{mol m}^{-2}$), YSZ-B ($3,87 \mu\text{mol m}^{-2}$) und NYSZ ($4,03 \mu\text{mol m}^{-2}$) unterscheiden sich nach thermischer Vorbehandlung hinsichtlich der flächenbezogen adsorbierten NH_3 -Stoffmenge kaum. Es wird angenommen, dass die im Vergleich hierzu deutlich geringere NH_3 -Oberflächenbelegung der Probe NZ ($2,65 \mu\text{mol m}^{-2}$) auf die nach der thermischen Vorbehandlung an der Oberfläche verbleibenden HC-Adsorbate zurückgeführt werden kann. Demnach sind die bei der thermischen Vorbehandlung gewählten Parameter (F_{N_2} : 1 l min^{-1} ; T : 550°C ; t : 30 min) für eine vollständige Reinigung der Oberfläche der Probe NZ unzureichend. Dagegen sollte im Sauerstoffstrom eine vollständige Oxidation und Entfernung adsorbierter HC-Spezies erreicht werden.

4.1.4 Numerische Simulation der Adsorption und thermischen Desorption von NH_3 an ZrO_2

Um weitere Informationen über die funktionellen Oberflächengruppen der untersuchten Zirkoniumdioxide zu erhalten, erfolgt die numerische Modellierung der aus den TPD-Experimenten erhaltenen asymmetrischen NH_3 -Desorptionsspektren (Abbildung 27). Dies ermöglicht die Quantifizierung der Aktivierungsenergien der NH_3 -Desorptionsreaktionen, die Evaluierung der Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Bedeckungsgrade und die Bestimmung weiterer kinetischer Adsorptions- und Desorptionsparameter.

Das kinetische Modell, welches die Adsorption und Desorption der NH_3 -Oberflächenspezies durch Elementarreaktionen (27)-(30) beschreibt, wird aus kombinierten DRIFTS- und TPD-Analysen (s. Abschnitt 4.1.3) abgeleitet.



Die Kinetik der Adsorption und Desorption wird über die Reaktionsgeschwindigkeit r_{ij} beschrieben. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_j wird durch Verwendung des Arrhenius-Ansatzes abgebildet (Gleichung 21).

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_{A_j}}{RT}\right) \quad (21)$$

Im Folgenden beziehen sich Parameter mit den Indizes 1 und 3 auf die Adsorption und Desorption von NH_3 an Zr^{4+} -Zentren, während die Parameter mit den Indizes 2 und 4 der Adsorption und Desorption von NH_3 an Oberflächenhydroxylgruppen zugeordnet sind.

Auf Grund der repulsiven Wechselwirkungen zwischen adsorbierten NH_3 -Spezies wird eine lineare Abnahme der Aktivierungsenergien der Desorptionsreaktionen (E_{A2} ; E_{A4}) mit steigender NH_3 -Belegung angenommen (Gleichung 31 und 32).^[50,157,158] Hierfür werden die Proportionalitätsfaktoren $\varepsilon_{j,\Theta}$ und $\varepsilon'_{j,\Theta}$ eingeführt. $\Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}}$ und $\Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}}$ entsprechen den dimensionslosen Bedeckungsgraden von NH_3 , das an Zr^{4+} -Zentren ($\text{NH}_3^{(\text{Zr})}$) bzw. Hydroxylgruppen ($\text{NH}_3^{(\text{OH})}$) adsorbiert ist.

$$E_{A2}(\Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}}) = E_{A2,0}(\Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}})(1 - \varepsilon_{2,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}} - \varepsilon'_{4,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}}) \quad (31)$$

$$E_{A4}(\Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}}) = E_{A4,0}(\Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}})(1 - \varepsilon'_{2,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}} - \varepsilon_{4,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}}) \quad (32)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Adsorption und Desorption der $\text{NH}_3^{(\text{Zr})}$ - und $\text{NH}_3^{(\text{OH})}$ -Spezies werden durch die Gleichungen 33 - 36 beschrieben. Es ist anzumerken, dass hierbei die Mean-Field-Näherung, in der die Oberflächenzentren des Adsorbens als äquivalent angesehen werden, verwendet wird. Diese Annahme wird als effektive Standardmethode bei der Auslegung von Abgaskatalysatoren und der Beschreibung von Wechselwirkungen von NH_3 mit metallischen und oxidischen Oberflächen verwendet.^[50,157,158] Des Weiteren berücksichtigt das vorliegende Modell in Analogie zur Literatur die freie Readsorption, welche sich nicht im Quasi-Gleichgewicht mit dem Desorptionsprozess befindet.^[49,50,154,157-161]

$$r_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_{A1}}{RT}\right) c_{\text{NH}_3(\text{g})} (1 - \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}}) \quad (33)$$

$$r_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_{A2,0} (1 - \varepsilon_{2,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}} - \varepsilon'_{4,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}})}{RT}\right) \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}} \quad (34)$$

$$r_3 = A_3 \exp\left(-\frac{E_{A3}}{RT}\right) c_{\text{NH}_3(\text{g})} (1 - \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}}) \quad (35)$$

$$r_4 = A_4 \exp\left(-\frac{E_{A4,0} \left(1 - \varepsilon'_{2,\Theta} \Theta_{NH_3^{(Zr)}} - \varepsilon_{4,\Theta} \Theta_{NH_3^{(OH)}}\right)}{RT}\right) \Theta_{NH_3^{(OH)}} \quad (36)$$

Die numerische Modellierung der TPD-Profile basiert auf den Stoffbilanzgleichungen für NH₃ in der Gasphase sowie in der adsorbierten Form (Gleichung 37-39). Gemäß [28,33,49,159,162-167] wird das TPD-System mathematisch als idealer, kontinuierlich betriebener Rührkessel (Continuous Stirred-Tank Reactor; CSTR) beschrieben. Die Anwendung des CSTR-Modells stellt gegenüber dem Modell des idealen Strömungsrohres (Plug Flow Reactor; PFR) eine gute Näherung dar und ist bei der Modellierung von TPD-Daten weithin anerkannt. [168,169]

Basierend auf [159] wird gefunden, dass die Akkumulation von NH₃ in der Apparatur vernachlässigbar ist ($V\beta/\dot{V} T_A < 0,02$; dabei ist V das Volumen der Gaszelle, β die aufgezeichnete Heizrate, \dot{V} der Volumenstrom und T_A die Starttemperatur). Daher wird das System als quasi-stationär behandelt. Das Quasi-Stationaritätsmodell wird bei der kinetischen Beschreibung von TPD-Experimenten häufig verwendet. [28,33-36,49,170]

Stoffbilanzgleichung von gasförmigem NH₃ im CSTR unter quasi-stationären Bedingungen:

$$\dot{V}c_{NH_3,(g),in} - \dot{V}c_{NH_3,(g),out} + A_{ZrO_2} \sum_j^{N_j} \nu_{ij} r_{ij} = 0 \quad (37)$$

Stoffbilanzgleichungen der adsorbierten Ammoniakspezies:

$$A_{ZrO_2} \Gamma_{ZrO_2} \beta \frac{d\Theta_{NH_3^{(Zr)}}}{dT} = A_{ZrO_2} \sum_m^{N_m} \nu_{nm} r_{nm} \quad (38)$$

$$A_{ZrO_2} \Gamma_{ZrO_2} \beta \frac{d\Theta_{NH_3^{(OH)}}}{dT} = A_{ZrO_2} \sum_p^{N_p} \nu_{op} r_{op} \quad (39)$$

Hierbei sind $c_{NH_3,(g),in}$ und $c_{NH_3,(g),out}$ die NH₃-Konzentrationen am Reaktoreingang bzw. Reaktorausgang, A_{ZrO_2} die aktive Oberfläche des ZrO₂, Γ_{ZrO_2} die Oberflächenkonzentration der Adsorptionszentren und ν_{ij} , ν_{nm} und ν_{op} die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies i , n und o der j -ten, m -ten und p -ten Reaktion.

In den beschriebenen TPD-Experimenten wird kein zusätzlicher NH_3 -Strom am Reaktoreingang aufgegeben ($c_{\text{NH}_3(\text{g}),\text{in}}: 0 \text{ ppm}$). Daher entsprechen sich in Gleichungen 33 - 42 $c_{\text{NH}_3(\text{g})}$ und $c_{\text{NH}_3(\text{g}),\text{out}}$.

Die Massenbilanzen führen durch Einsetzen der Gleichungen 33 - 36 in die Gleichungen 37 - 39 zu einem System aus einer algebraischen Gleichung (Gleichung 40) und zwei nichtlinearen Differentialgleichungen (Gleichungen 41 und 42).

$$c_{\text{NH}_3(\text{g})} = \frac{A_{\text{ZrO}_2} A_2 \exp\left(-\frac{E_{A2,0}(1 - \varepsilon_{2,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}} - \varepsilon'_{4,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}})}{RT}\right) \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}} + A_{\text{ZrO}_2} A_4 \exp\left(-\frac{E_{A4,0}(1 - \varepsilon'_{2,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}} - \varepsilon_{4,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}})}{RT}\right) \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}}}{\dot{V} + A_{\text{ZrO}_2} A_1 \exp\left(-\frac{E_{A1}}{RT}\right) (1 - \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}}) + A_{\text{ZrO}_2} A_3 \exp\left(-\frac{E_{A3}}{RT}\right) (1 - \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}})} \quad (40)$$

$$\Gamma_{\text{ZrO}_2} \beta \frac{d\Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}}}{dT} = A_1 \exp\left(-\frac{E_{A1}}{RT}\right) c_{\text{NH}_3(\text{g})} (1 - \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}}) - A_2 \exp\left(-\frac{E_{A2,0}(1 - \varepsilon_{2,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}} - \varepsilon'_{4,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}})}{RT}\right) \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}} \quad (41)$$

$$\Gamma_{\text{ZrO}_2} \beta \frac{d\Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}}}{dT} = A_3 \exp\left(-\frac{E_{A3}}{RT}\right) c_{\text{NH}_3(\text{g})} (1 - \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}}) - A_4 \exp\left(-\frac{E_{A4,0}(1 - \varepsilon'_{2,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{Zr})}} - \varepsilon_{4,\Theta} \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}})}{RT}\right) \Theta_{\text{NH}_3^{(\text{OH})}} \quad (42)$$

Gemäß Abschnitt 2.2.1 wird dieses Gleichungssystem für die Evaluierung der kinetischen Parameter mittels numerischer Modellierung der TPD-Daten verwendet. Diffusionseffekte, die von Delgado *et al.* [159] bei der Modellierung von CO_2 -TPD-Experimenten an porösen Materialien berücksichtigt wurden, werden auf Grund der nicht-porösen Eigenschaften der ZrO_2 -Proben nicht betrachtet. Die Ergebnisse der DRIFTS-Analysen zeigen weiterhin keine Anzeichen einer signifikanten Umwandlung von $\text{NH}_3^{(\text{Zr})}$ - in $\text{NH}_3^{(\text{OH})}$ -Spezies. Daher wird der Einfluss von Oberflächendiffusionseffekten, der durch kinetische Monte Carlo Simulationen untersucht werden könnte, nicht betrachtet.^[43-46,149,171]

Die präexponentiellen Faktoren der Geschwindigkeitskonstanten der Adsorptions- (A_{ads}) und Desorptionsreaktion (A_{des}) werden aus der Literatur übernommen (Tabelle 10).^[37,49,154,157,159]

Tabelle 10. Zahlenwerte der präexponentiellen Faktoren A_{ads} und A_{des} .^[35,47,151,154,156]

präexponentieller Faktor	Zahlenwert
A_{ads}	$0,87 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$
A_{des}	$1 * 10^{13} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

In Übereinstimmung mit der Literatur wird die Adsorption von NH_3 an die Oberflächenzentren als unaktiviert angesehen, d.h. $E_{A1} = E_{A3} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[34,154] Die Aktivierungsenergien der Desorptionsreaktionen E_{A2} und E_{A4} sowie die Parameter $\varepsilon_{j,\theta}$ werden durch numerische Modellierung evaluiert. $\varepsilon_{j,\theta}$ wird unter Annahme einer geringen Interaktion zwischen den unterschiedlichen Oberflächenspezies $\text{NH}_3^{(\text{Zr})}$ und $\text{NH}_3^{(\text{OH})}$ mit 0,005 konstant gehalten.

Die berechneten bzw. experimentell ermittelten Ammoniakkonzentrationen und die entsprechenden NH_3 -Bedeckungsgrade sind in den Abbildungen 33 und 34 exemplarisch für die Probe NYSZ dargestellt. Die Ergebnisse der weiteren ZrO_2 -Pulver unterscheiden sich davon nicht wesentlich.

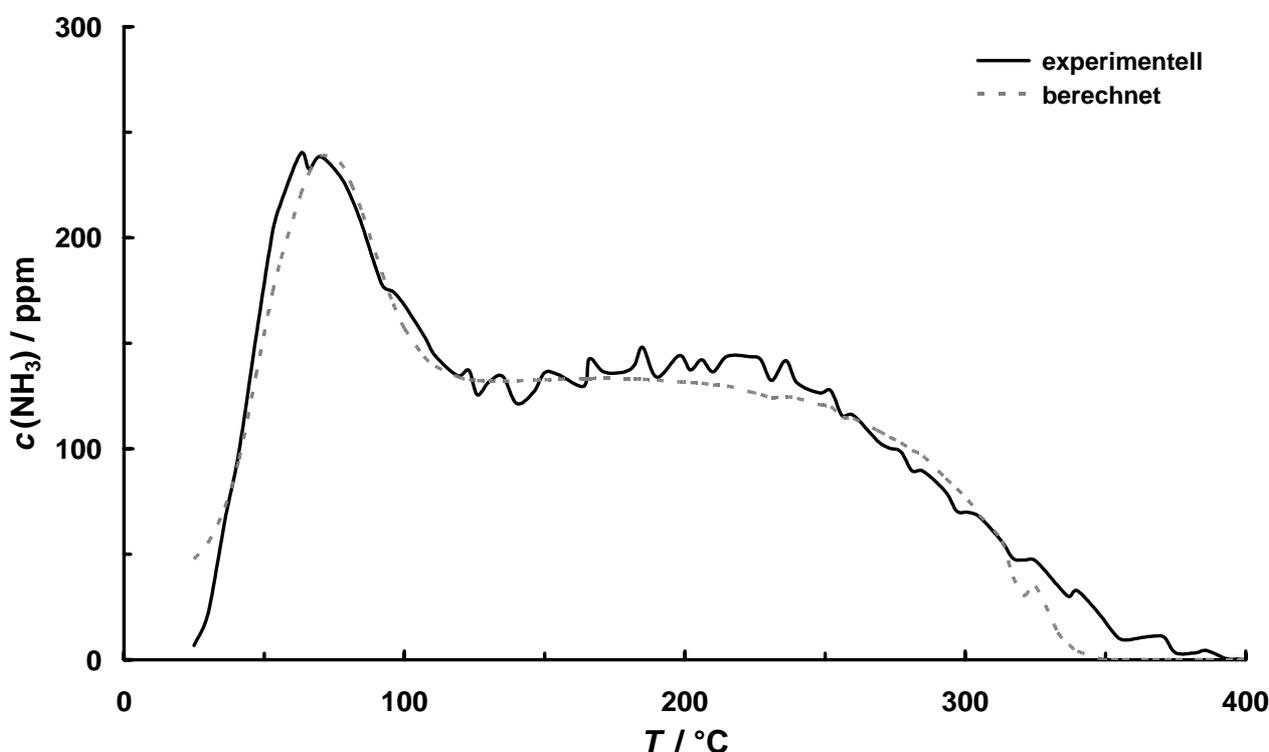


Abbildung 33. Vergleich der evaluierten und gemessenen NH_3 -TPD-Profile der Probe NYSZ.

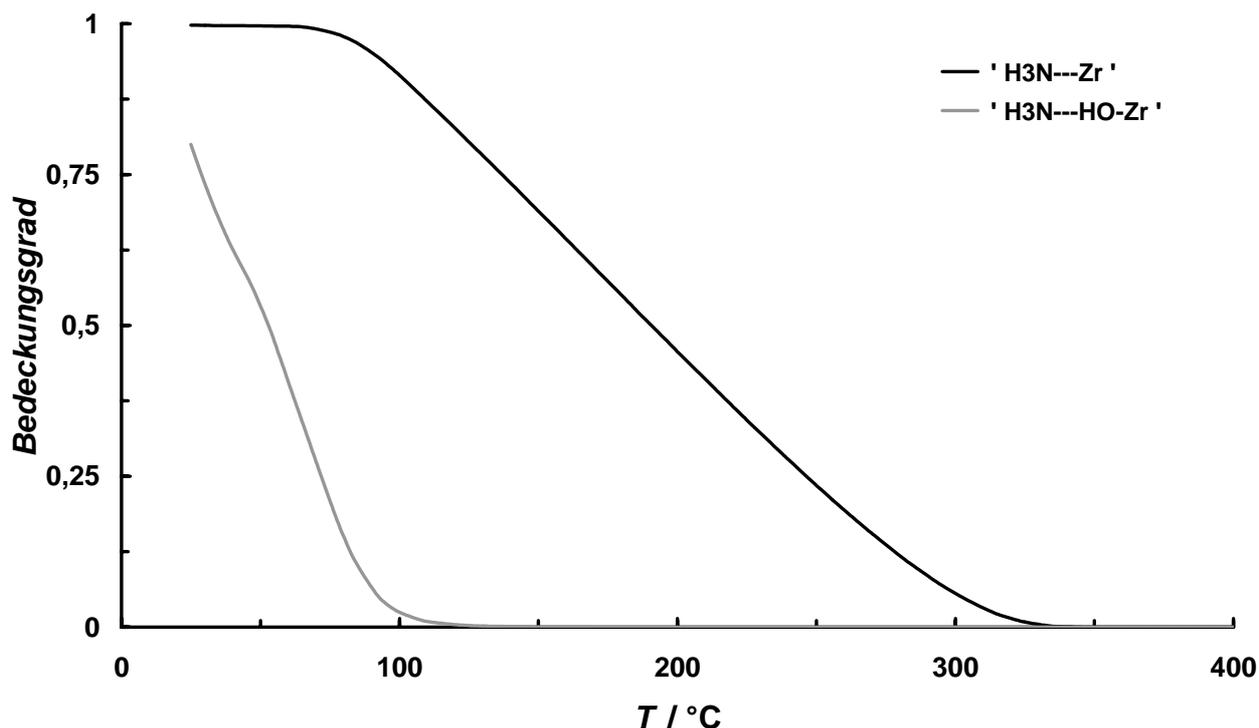


Abbildung 34. Berechnete NH_3 -Bedeckungsgrade der Probe NYSZ als Funktion der Temperatur.

Abbildung 33 zeigt, dass die experimentellen NH_3 -TPD-Profile präzise von den evaluierten Daten beschrieben werden. Daraus wird die hohe Genauigkeit des entwickelten kinetischen Modells abgeleitet.

Die berechneten Oberflächenbedeckungsgrade deuten die schnelle Desorption der $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HO-Zr}^{4+}$ Spezies an, während die Desorption der stärker gebundenen NH_3 -Adsorbate erst um 90°C beginnt. Dieses Verhalten wird durch die beschriebenen DRIFTS-Untersuchungen bestätigt (s. Abschnitt 4.1.3).

Die mittels numerischer Modellierung der TPD-Analysen berechneten Aktivierungsenergien der NH_3 -Desorptionsreaktionen von unbedeckten ZrO_2 -Oberflächen und die berechneten Parameter $\varepsilon_{j,\theta}$ sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die 95%-Konfidenzintervalle verdeutlichen die Zuverlässigkeit der evaluierten Daten. Die Anzahl der Adsorptionszentren ($N^{(\text{Zr})}$, $N^{(\text{OH})}$) wird durch Dekonvolution der TPD-Spektren unter Verwendung des kinetischen Modells und der ermittelten kinetischen Parameter erhalten.

Tabelle 11. Anzahl der Adsorptionszentren und evaluierte Parameter der Desorptionsprozesse.

Parameter	YSZ-A	YSZ-B	NYSZ	NZ
$N^{(Zr)} / \mu\text{mol g}^{-1}$	12,0	13,5	71,0	88,0
$\varepsilon_{2,\theta}$	$0,27 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,02$
$E_{A\ 2,0} / \text{kJ mol}^{-1}$	141 ± 1	143 ± 1	164 ± 1	163 ± 1
$N^{(OH)} / \mu\text{mol g}^{-1}$	8,3	9,0	40,0	40,0
$\varepsilon_{4,\theta}$	$0,056 \pm 0,013$	$0,067 \pm 0,013$	$0,066 \pm 0,007$	$0,062 \pm 0,013$
$E_{A\ 4,0} / \text{kJ mol}^{-1}$	102 ± 1	105 ± 1	100 ± 1	101 ± 1

Die \pm Angaben entsprechen dem 95%-Konfidenzintervall

Die evaluierten Aktivierungsenergien liegen im Bereich von 100 bis 105 kJ mol^{-1} bzw. von 141 bis 164 kJ mol^{-1} . Dies entspricht der Größenordnung, die in der Literatur für die Desorption von Sondenmolekülen, die koordinativ an oxidische Substrate gebunden sind, angegeben wird.^[172] Die Unterschiede zwischen $E_{A\ 2,0}$ und $E_{A\ 4,0}$ werden von der thermischen Stabilität der Adsorbate widerspiegelt (s. Abschnitt 4.1.3).

Unter Verwendung der TPD-Daten und Gleichung 8 resultieren für die Desorptionsreaktionen Aktivierungsenergien von 95 bis 100 kJ mol^{-1} bzw. 128 bis 133 kJ mol^{-1} . Diese liegen im Bereich der evaluierten Energien (Tabelle 11). Es ist bekannt, dass der Redhead-Ansatz, auf Grund der Nichtberücksichtigung möglicher Readsorptionsprozesse, zu unrealistisch hohen Energiebeträgen führen kann.^[33] Die durch das vorliegende kinetische Modell berechneten Aktivierungsenergien beziehen sich jedoch auf den Zustand einer unbedeckten ZrO_2 -Oberfläche. Unter Verwendung der evaluierten $\varepsilon_{j,\theta}$ Faktoren von 0,06 und 0,31 und der Oberflächenbedeckungsgrade von 0,8 und 1,0 werden bei hohen Oberflächenbedeckungen Aktivierungsenergien von 95 bis 100 kJ mol^{-1} und von 100 bis 113 kJ mol^{-1} erhalten. Diese Werte liegen deutlich unterhalb der mittels Gleichung 8 berechneten Energien.

Die Oberflächenheterogenität, d.h. die Adsorption von NH_3 an unterschiedliche kristallographische Flächen, Oberflächenstufen, -ecken und -kanten, wurde in dem entwickelten numerischen Modell in Analogie zu den in der Literatur beschriebenen Modellierungen von Nicht-Gleichgewichtsprozessen vernachlässigt.^[49,50,157-161] Die evaluierten $\varepsilon_{j,\theta}$ -Faktoren deuten dabei jedoch eine deutliche Bedeckungsgradabhängigkeit der Aktivierungsenergien, insbesondere für $\text{NH}_3^{(Zr)}$ -Adsorbate, an.

Dieser Einfluss resultiert wahrscheinlich nicht aus reinen Nachbarschaftswchselwirkungen. Daher wird angenommen, dass die $\varepsilon_{j,\Theta}$ Faktoren sowohl die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den NH_3 -Spezies als auch Beiträge energetischer Heterogenität von ZrO_2 -Oberflächen beinhalten. Demzufolge stellt das vorgestellte Modell nicht nur eine effektive Möglichkeit dar, um Aktivierungsenergien von Desorptionsreaktionen zu bestimmen, sondern liefert auch ein Maß für die Oberflächenheterogenität. Die berechneten $\varepsilon_{j,\Theta}$ Faktoren von 0,06 und 0,31 (Tabelle 11) implizieren, dass $\text{NH}_3^{(\text{Zr})}$ -Adsorbate wesentlich stärker von Nachbarschaftswchselwirkungen und Oberflächenheterogenitäten beeinflusst werden als $\text{NH}_3^{(\text{OH})}$ -Spezies.

Die in Abhängigkeit der Stoffmenge an adsorbierten $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{Zr}^{4+}$ -Spezies steigende Aktivierungsenergie wird auf den probenabhängigen Anteil an Oberflächencarboxylaten und -carbonaten sowie auf den überlagerten Einfluss der Oberflächenheterogenität zurückgeführt. CO_x -Adsorbate blockieren energetisch günstige Oberflächenzentren und üben gemäß dem Wechselwirkungsmodell nach Nakano und Chuah *et al.* eine repulsive Wechselwirkung auf NH_3 -Spezies aus.^[148,156]

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass kombinierte DRIFTS- und TPD-Analysen einen effektiven Ansatz zur Identifizierung und Charakterisierung von Oberflächenadsorbaten und zur Aufklärung von Elementarreaktionen darstellen. Des Weiteren ermöglicht die numerische Modellierung der experimentellen Daten die Evaluierung entsprechender kinetischer Parameter sowie die Beschreibung der Oberflächenheterogenität.

4.1.5 Überblick über die Eigenschaften der untersuchten ZrO₂-Proben

Die wesentlichen Eigenschaften der unbehandelten ZrO₂-Pulver sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12. Zusammenfassung der Eigenschaften der charakterisierten ZrO₂-Pulver.

Parameter	YSZ-A	YSZ-B	NYSZ	NZ	Analyse- methode
Y-Gehalt / at.-%	2,4	2,4	2,4	n.n.	XPS
mkl. ZrO₂ / Gew.-%	37,0	34,9	n.n.	42,6	XRD
<i>c</i>_{S_{mkl}} / nm	39	38	-	12	XRD
tet. ZrO₂ / Gew.-%	63,0	65,1	100	57,4	XRD
<i>c</i>_{S_{tet}} / nm	41	38	25	10	XRD
<i>d</i>₁₀ / nm	150	140	4	2	LD
<i>d</i>₅₀ / nm	347	350	20	15	LD
<i>d</i>₉₀ / nm	950	790	800	1100	LD
mittlere Primär- partikelgröße / nm	200 - 400	200 - 400	10 - 15	5 - 7	REM
<i>S</i>_{BET} / m² g⁻¹	11,6	11,8	64,2	155,0	BET
a priori vorhandene Oberflächengruppen und -adsorbate	terminale und verbrückte Hydroxylgruppen sowie chemi- und physisorbierte H ₂ O-Spezies Carboxylat- (CO ₂ ⁻); Carbonat- (CO ₃ ²⁻) und weitere CO ₂ Adsorbate teilweise Rückstände organischer Herstellungsadditive; besonders stark ausgeprägte Belegung bei Probe NZ				DRIFT; XPS; TG/MS; GC/MS
<i>N</i>^(Oberflächenzentren) * / μmol g⁻¹	45,0 ± 1,4	45,7 ± 0,3	258,5 ± 6,0	417,6 ± 2,8	TPD
<i>N</i>^(Oberflächenzentren) * / μmol m⁻²	3,88 ± 0,12	3,87 ± 0,03	4,03 ± 0,11	2,65 ± 0,09	TPD

n.n nicht nachweisbar

* *N*^(Oberflächenzentren) bezieht sich auf die mittels NH₃-TPD-Versuchen an thermisch vorbehandelten Pulverproben bestimmte Anzahl an Oberflächenzentren. Dabei wurde die Annahme, dass ein NH₃-Molekül mit einem Oberflächenzentrum wechselwirkt, zu Grunde gelegt.

4.2 Spezifische Wechselwirkung organischer Modellsubstanzen und Prozessmaterialien mit ZrO₂-Oberflächen

Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen ist die Charakterisierung der spezifischen Wechselwirkung ausgewählter, organischer Modellsubstanzen und Prozessmaterialien mit ZrO₂-Oberflächen. Detaillierte spektroskopische Untersuchungen werden auf Grund der hohen kristallographischen und chemischen Reinheit an Probe NYSZ durchgeführt. Die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente an den Proben YSZ-A, YSZ-B und NZ unterscheiden sich hiervon nicht grundlegend. Die wesentlichen Resultate, auf deren Grundlage ein tiefgründiges Prozessverständnis erarbeitet und die Optimierung verschiedener Verarbeitungsprozessschritte von Zirkoniumdioxiden erzielt wurde, werden in Abschnitt 5 diskutiert und zusammengefasst.

4.2.1 Ethanol

Ethanol (EtOH) wird in Gießfolienverfahren häufig als Lösungsmittel eingesetzt (s. Abschnitt 2.1.2). Des Weiteren ist die Untersuchung der spezifischen Wechselwirkung von EtOH mit ZrO₂-Oberflächen vor dem Hintergrund der Neuentwicklungen im Bereich der elektrophoretischen Abscheidung nanoskaliger ZrO₂-Proben von Interesse. Auch hier wird Ethanol als Lösungsmittel verwendet.

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Ethanol an ZrO₂ werden DRIFT spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dabei erfolgt die EtOH-Beaufschlagung über die Gasphase (F : 0,5 l min⁻¹; c : 1000 ppm; T : 25°C). In Analogie zu den in Abschnitt 4.1.3 dargestellten Ergebnissen wird, auf Grund der Überlagerung der charakteristischen H₂O- bzw. CO_x-Absorptionen mit den Signalen der EtOH-Spezies, die Probe NYSZ vor EtOH-Exposition thermisch vorkonditioniert (F : 0,5 l min⁻¹; T : 550°C; t : 30 min). Abbildung 35 (4000 - 2600 cm⁻¹ (a) und 1600 - 1000 cm⁻¹ (b)) zeigt das DRIFT-Spektrum der mit Ethanol beaufschlagten, thermisch vorbehandelten Probe NYSZ in Abhängigkeit der Expositionsdauer. Hinsichtlich der ausgebildeten EtOH-Adsorbate wird zwischen einer unbehandelten und einer thermisch vorbehandelten Probe kein wesentlicher Unterschied gefunden.

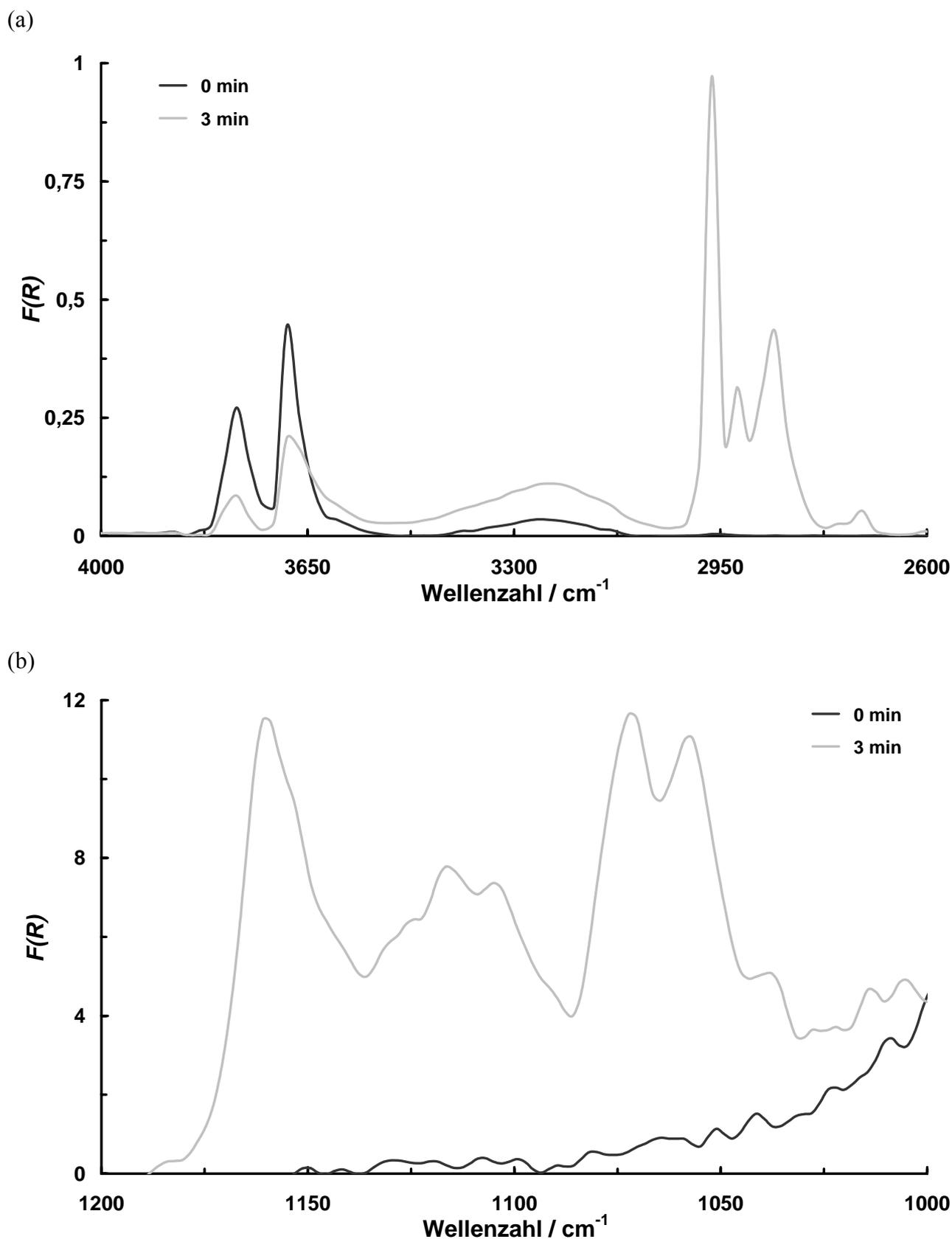


Abbildung 35. DRIFTS-Spektren der thermisch vorbehandelten, mit EtOH beaufschlagten Probe NYSZ in Abhängigkeit der Expositionsdauer; 4000 - 2600 cm^{-1} (a) und 1600 - 1000 cm^{-1} (b).

Ethanol adsorbiert über die koordinative Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms mit einem leeren Orbital eines Zr^{4+} -Ions molekular an ZrO_2 ($\nu_{\text{s,as}}(\text{OH})$: 3400 - 3200 cm^{-1} ; $\nu(\text{OCH})$: 1159 cm^{-1}).^[173,174] Ferner werden EtOH-Moleküle durch die basischen Oberflächenhydroxylgruppen deprotoniert (Abnahme der Signale $\nu_{\text{s,terminal}}(\text{OH})$: 3770 cm^{-1} und $\nu_{\text{s,bridged}}(\text{OH})$: 3693 cm^{-1}) und lagern sich als Ethanolat-Spezies an die Oberfläche an ($\nu_{\text{s,terminal}}(\text{CO})$: 1115 cm^{-1} ; $\nu_{\text{s,bridged}}(\text{CO})$: 1105 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as,terminal}}(\text{CO})$: 1072 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as,bridged}}(\text{CO})$: 1056 cm^{-1}).^[175] Die Aufspaltung der entsprechenden Signale wird auf die terminale bzw. verbrückte Koordination der Oberflächenspezies zurückgeführt. Die C-H-Bindungen und deren Kraftkonstanten werden durch die Adsorption nur minimal beeinflusst. Die Wellenzahlen der charakteristischen Kohlenwasserstoffschwingungen ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$: 2964 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$: 2865 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$: 2935 cm^{-1}) unterscheiden sich daher nur geringfügig von denen ungebundener Kohlenwasserstoffe.^[115,121] Die identifizierten Oberflächenadsorbate sind in Abbildung 36 dargestellt.

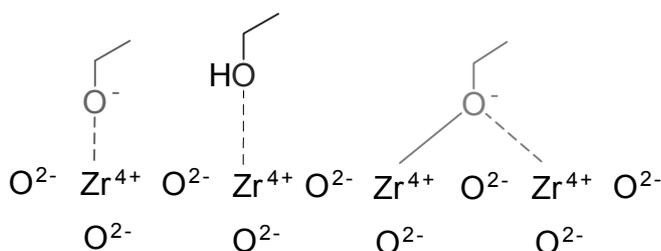


Abbildung 36. Modell der Wechselwirkungen zwischen EtOH und ZrO_2 .

Aus der Bildung oberflächengebundener Ethanolatspezies wird eine starke Basizität der Oberflächenhydroxylgruppen abgeleitet ($\text{pK}_{\text{B}}(\text{OH}) < -2$ ($\text{pK}_{\text{B}}(\text{EtOH})$)).^[143,155]

Die Bindungsenthalpie des identifizierten Ethanolat-Oberflächenadsorbates an einen $\text{Zr}_8\text{O}_{19}\text{H}_7$ -Cluster wird mittels der dichtefunktionaltheoretischen Methode B3LYP/GENECP: 6-31G(d,p); LANL2DZ evaluiert und beträgt 454 kJ mol^{-1} . Dies entspricht der Größenordnung der Bindungsenthalpie einer O-H-Einfachbindung (463 kJ mol^{-1}).^[143] Abbildung 37 zeigt die mittels DFT-Berechnungen geometrieoptimierte Struktur des EtO- $\text{Zr}_8\text{O}_{19}\text{H}_7$ -Clusters.

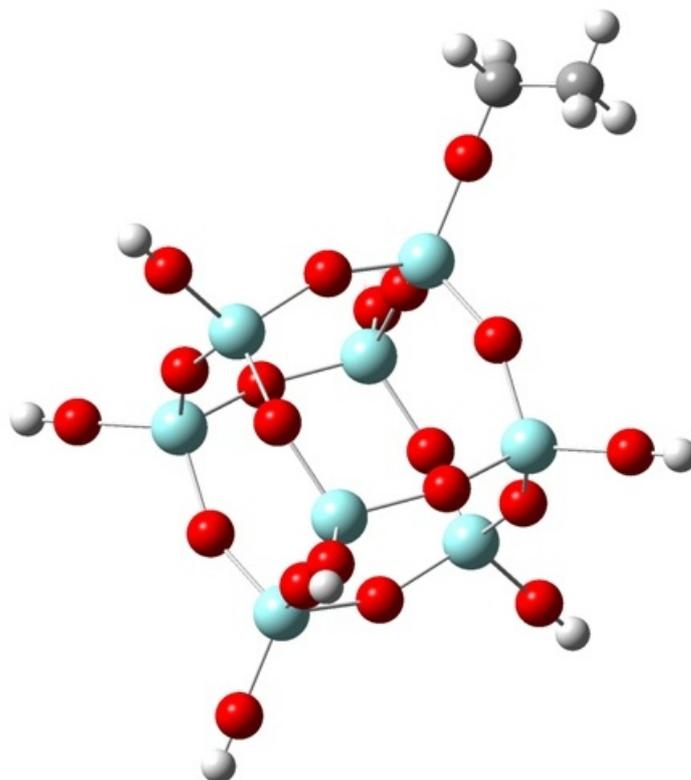


Abbildung 37. Mittels DFT-Berechnungen geometrieoptimierte Struktur des EtO-Zr₈O₁₉H₇-Clusters (B3LYP/GENECP: 6-31G(d,p); LANL2DZ).

Die thermische Stabilität der EtOH-Adsorbate unter Inertgas (N₂ bzw. He) wird mittels DRIFTS- und TG/MS-Analysen untersucht. Die adsorbierten Moleküle desorbieren im Bereich von 275°C bis 375°C unter Bildung von Ethen (m/z : 28 (C₂H₄⁺), 27 (C₂H₃⁺) und 26 (C₂H₂⁺)) dissoziativ.^[89,175-178] Eine deutlich unterschiedliche thermische Stabilität der beschriebenen Spezies wird nicht gefunden.

Gemäß quantenmechanischer Berechnungen (B3LYP/GENECP: 6-31G(d,p); LANL2DZ) beträgt die Aktivierungsenergie der Ethenbildung an einem Zr₈O₁₉H₇-Cluster 355 kJ mol⁻¹ (Abbildung 38).

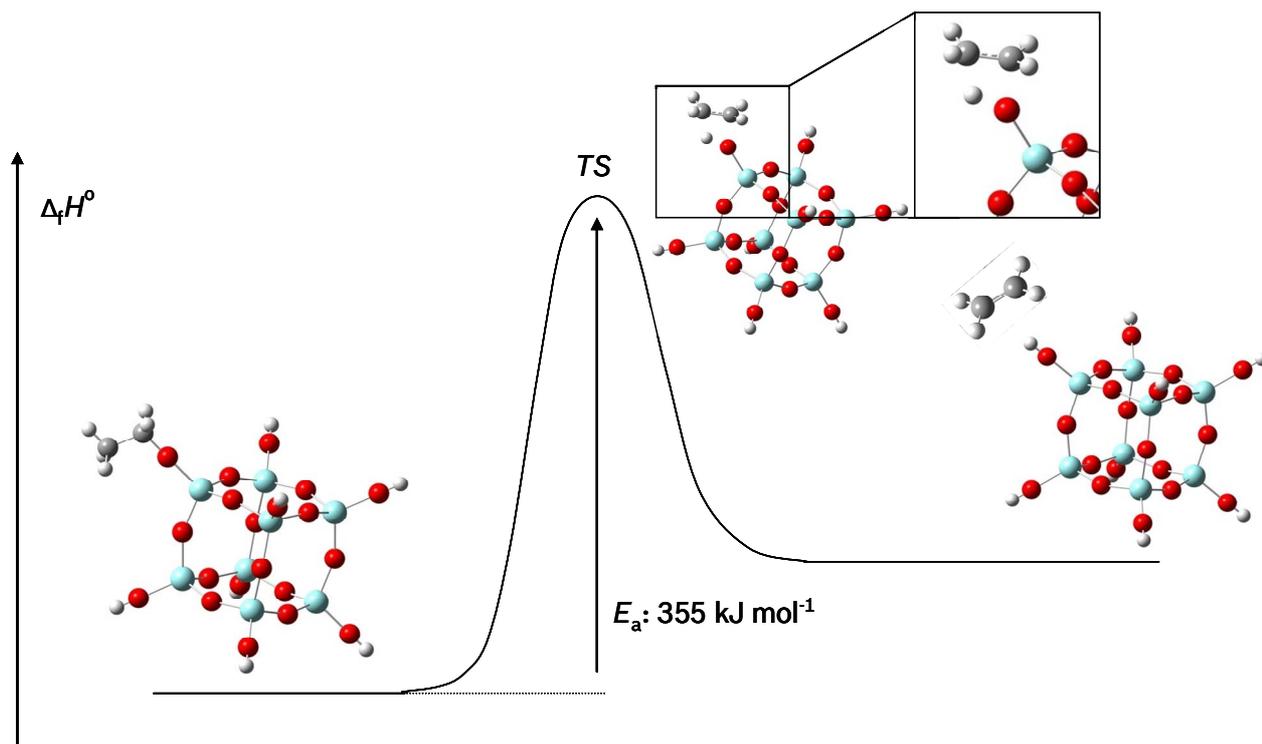


Abbildung 38. Auf Basis von DFT-Berechnungen evaluiertes Energiediagramm der Ethenbildung an $\text{Zr}_8\text{O}_{19}\text{H}_7$.

Abbildung 38 beschreibt den Übergangszustand der Ethenbildung an $\text{Zr}_8\text{O}_{19}\text{H}_7$ als die strukturelle Anordnung, in der ein Wasserstoffatom des C_2 -Kohlenstoffatoms des Ethanolat-Adsorbates abgespalten wird und mit dem Sauerstoffatom des Ethanolatmoleküls eine oberflächengebundene Hydroxylgruppe bildet. Zur Validierung dieses Reaktionsverlaufes werden EtOH-Desorptionsreaktionen unter Inertgas mit verschiedenen deuterierten Ethanolmolekülen durchgeführt.

Die massenspektroskopischen Daten der thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen bei $275^\circ\text{C} \leq T \leq 375^\circ\text{C}$ sowohl bei Verwendung des an der C_1 -Position deuterierten EtOH (d1,1) als auch bei Verwendung des an der C_2 -Position deuterierten EtOH (d2,2,2) als Absorptiv an NYSZ die für $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ charakteristischen Signale (m/z : 30 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2^+$), 29 (C_2HD_2^+), 28 (C_2D_2^+ bzw. $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}^+$) und 27 (C_2HD^+)). Die adsorbatunabhängige Bildung von $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ deutet stark auf den beschriebenen Reaktionsverlauf hin. Dieser wird ergänzend durch DRIFTS-Untersuchungen überprüft (Abbildung 39).

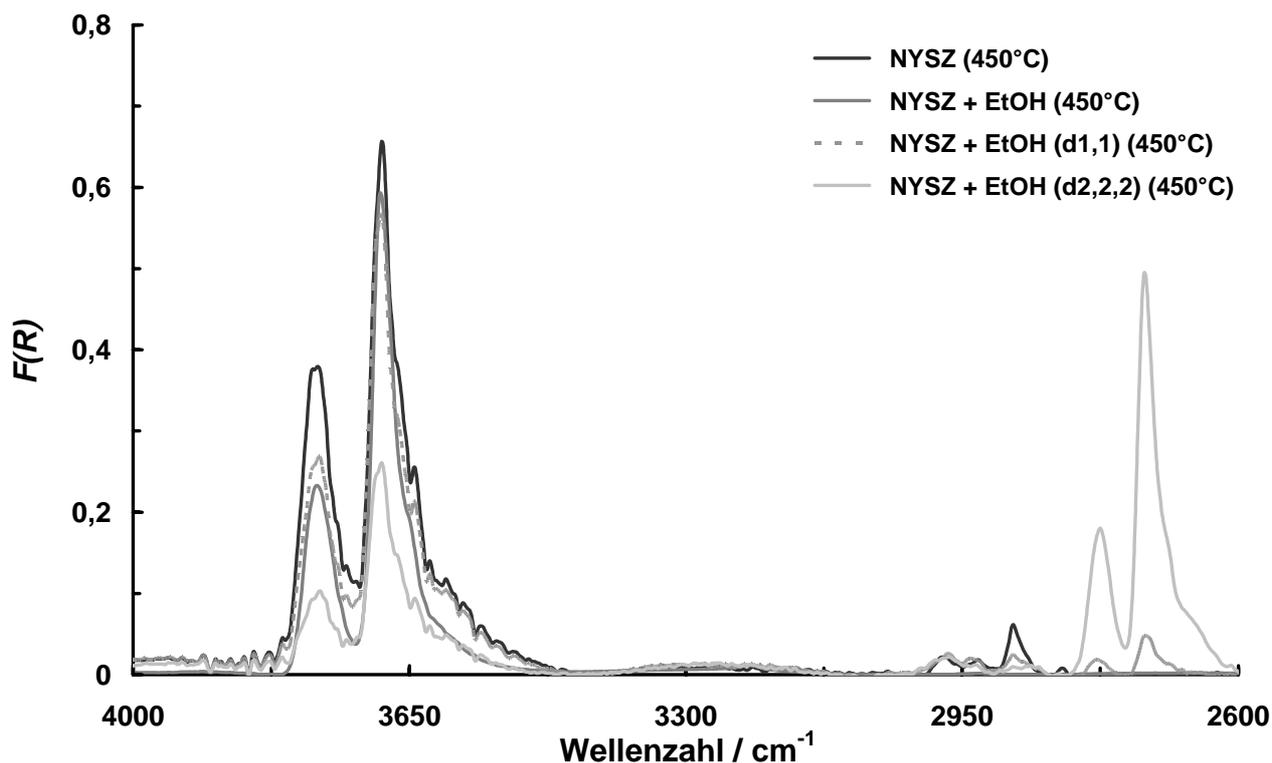


Abbildung 39. DRIFTS-Spektren der mit EtOH beaufschlagten Probe NYSZ nach thermischer Behandlung in Abhängigkeit der Deuterierung der verwendeten EtOH-Moleküle ($F(N_2)$: $0,5 \text{ l min}^{-1}$; T : 450°C ; t : 15 min).

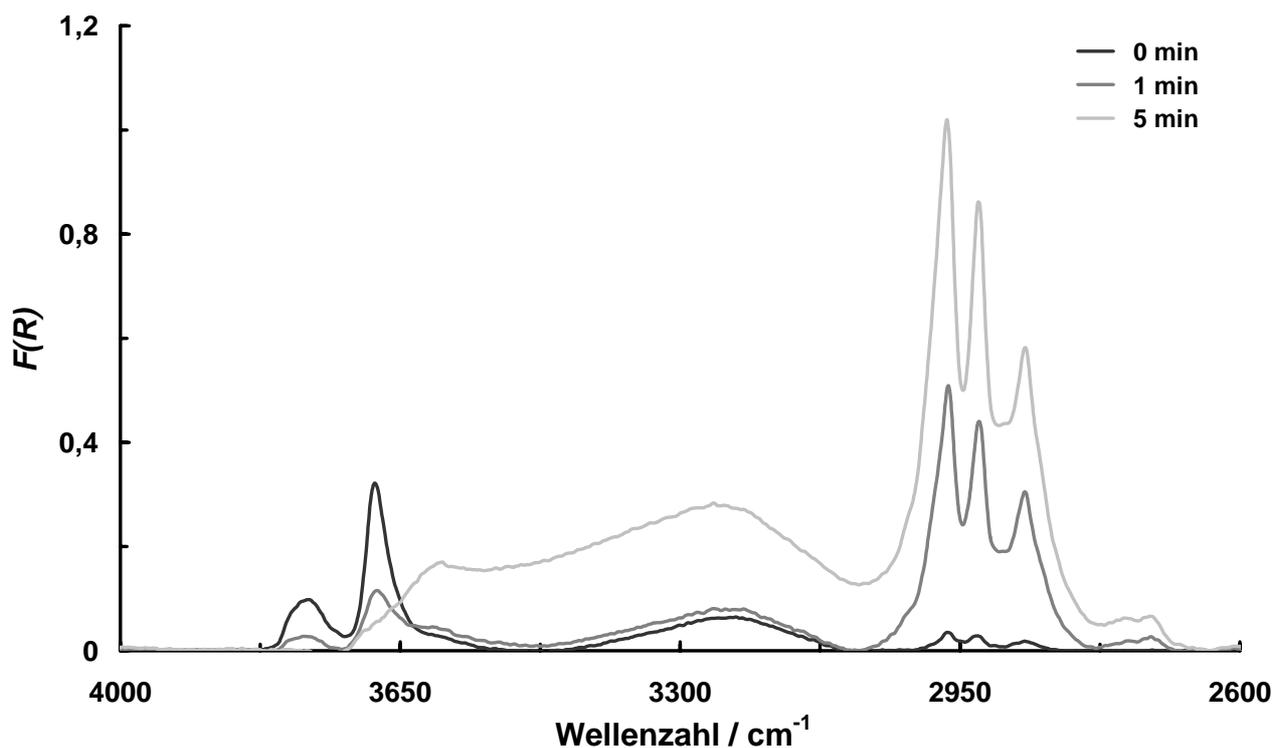
Bei Desorption der an der C_2 -Position deuterierten EtOH-(d2,2,2)-Spezies ist im Vergleich zur Verwendung nicht deuterierter EtOH und an der C_1 -Position deuterierter EtOH-(d1,1)-Proben eine deutliche Abnahme der Absorptionsintensität oberflächengebundener Hydroxylgruppen ($\nu_{s, \text{terminal}}(\text{OH})$: 3770 cm^{-1} und $\nu_{s, \text{bridged}}(\text{OH})$: 3693 cm^{-1}) festzustellen. Dagegen bilden sich intensive Signale terminal und verbrückend gebundener deuterierter Hydroxylgruppen ($\nu_{s, \text{terminal}}(\text{OH})$: 2775 cm^{-1} und $\nu_{s, \text{bridged}}(\text{OD})$: 2718 cm^{-1}) aus. Nach der Desorption der EtOH-(d1,1)-Adsorbate detektierbare Spuren deuterierter Oberflächenhydroxylgruppen werden auf systembedingte Verunreinigungen zurückgeführt. Durch die hier dargestellten massen- und DRIFTS-spektroskopischen Daten wird der auf Basis der dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen vorhergesagte Reaktionsverlauf experimentell bestätigt.

Die katalytische Aktivität von ZrO_2 und von weiteren oxidischen Systemen hinsichtlich der Dehydroxylierung von Alkoholen sowie deren industrielle Applikation werden in der Literatur eingehend beschrieben.^[86,138,173,179-181] Diese muss im Rahmen der Konzipierung und Auslegung von Grünkörperzusammensetzungen und zugehöriger Verarbeitungsparameter, z.B. der Temperaturprofile von Knet- und Entbinderungsprozessen, berücksichtigt werden.

4.2.2 Essigsäureethylester

Organische Prozesshilfsmittel und Verarbeitungsadditive weisen neben Hydroxylgruppen häufig Esterfunktionalitäten auf. Daher ist die Untersuchung der spezifischen Wechselwirkung der Modellsubstanz Essigsäureethylester (EE) mit ZrO_2 -Oberflächen von besonderem Interesse. Hierzu erfolgt die EE-Beaufschlagung der Probe NYSZ über die Gasphase (F : $0,5 \text{ l min}^{-1}$; c : 1000 ppm ; T : 25°C). In Analogie zu Abschnitt 4.2.1 wird die Probe NYSZ vor EE-Exposition thermisch vorkonditioniert (F : $0,5 \text{ l min}^{-1}$; T : 550°C ; t : 30 min). Abbildung 40 ($4000 - 2600 \text{ cm}^{-1}$ (a) und $1800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ (b)) zeigt das DRIFT-Spektrum der mit EE beaufschlagten, thermisch vorbehandelten Probe NYSZ in Abhängigkeit der Expositionsdauer. Ein wesentlicher Unterschied hinsichtlich der ausgebildeten EE-Adsorbate wird zwischen einer unbehandelten und einer thermisch vorbehandelten Probe nicht gefunden.

(a)



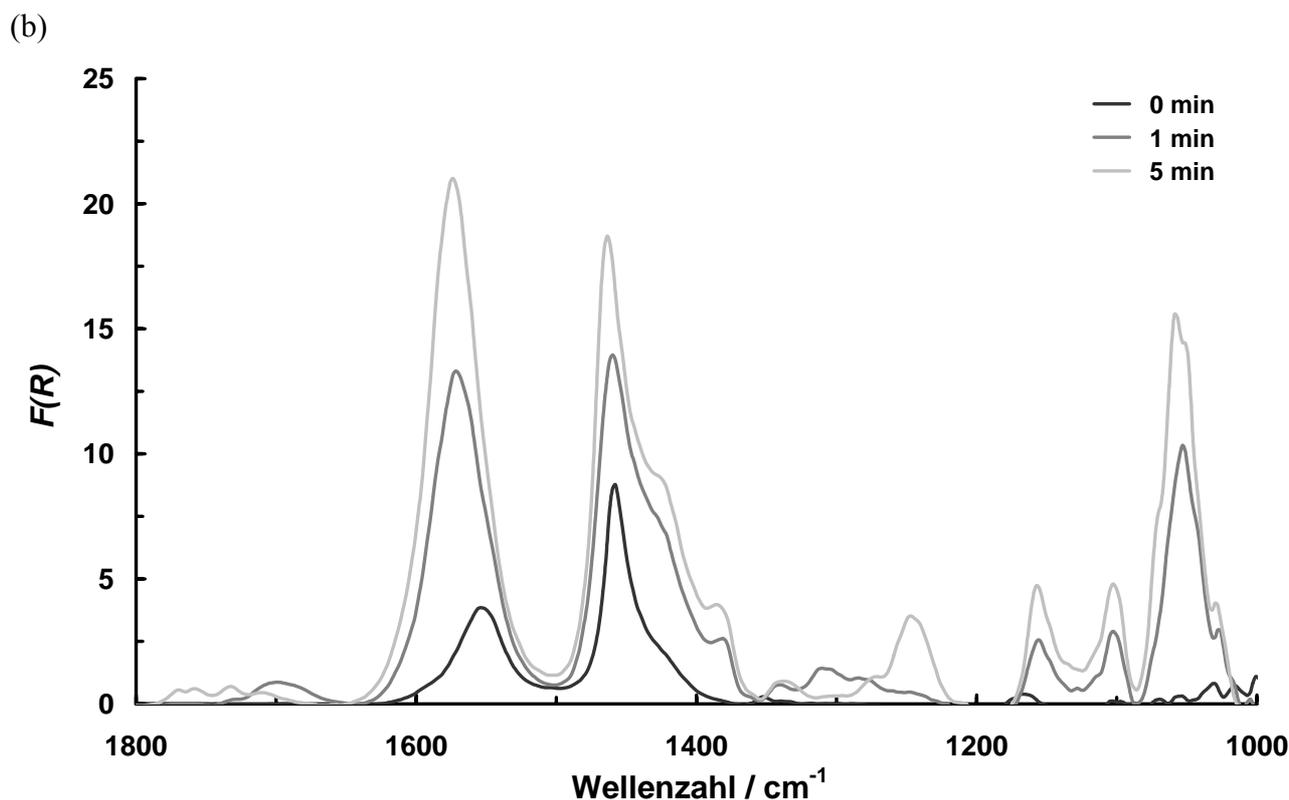


Abbildung 40. DRIFTS-Spektren der thermisch vorbehandelten, mit EE beaufschlagten Probe NYSZ in Abhängigkeit der Expositionsdauer; 4000 - 2600 cm^{-1} (a) und 1800 - 1000 cm^{-1} (b).

Essigsäureethylester wird bei der Anlagerung an ZrO_2 durch die basischen Oberflächenhydroxylgruppen ($\text{pK}_B(\text{OH}) < -2$) in Essigsäure und Ethanol gespalten (Abnahme der Signale $\nu_{s, \text{terminal}}(\text{OH})$: 3760 cm^{-1} und $\nu_{s, \text{bridged}}(\text{OH})$: 3680 cm^{-1}). Die bei der Esterspaltung gebildeten Essigsäuremoleküle adsorbieren anschließend an die Zr^{4+} -Zentren ($\nu_s(\text{CH}_3)$: 2966 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$: 2925 cm^{-1} ; $\nu_s(\text{CH}_3)$: 2867 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1573 cm^{-1} ; $\nu_s(\text{COO}^-)$: 1460 cm^{-1} ; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$: 1435 cm^{-1} ; $\delta_s(\text{CH}_3)$: 1330 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-O})$: 1099 cm^{-1}).^[115,121,182] Die mit steigender Oberflächenbelegung detektierte Verschiebung der charakteristischen Carboxylatbande von 1550 auf 1573 cm^{-1} deutet die Heterogenität der Oberfläche, d.h. die Anwesenheit energetisch unterschiedlicher Adsorptionsplätze, an. Das breite Signal zwischen 3700 und 3000 cm^{-1} ist den Valenzschwingungen von adsorbierten Wassermolekülen ($\nu_{\text{as}}(\text{OH})$; $\nu_s(\text{OH})$), welche in Spuren in dem verwendeten EE enthalten sind, zuzuordnen. Mit zunehmender Expositionsdauer wird auf Grund der Übersättigung der Oberfläche die Ausbildung der spezifischen Absorptionssignale physisorbierter EE-Moleküle ($\nu_s(\text{CH}_2)$: 2966 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$: 2867 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$: 2925 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=O})$: 1770-1700 cm^{-1} ; $\delta_s(\text{CH}_3)$: 1382 cm^{-1} ; $\nu(\text{CO})$: 1244 cm^{-1}) beobachtet.

Diese sind jedoch nicht fest an die Oberfläche gebunden und desorbieren bei Senkung des EE-Dampfdruckes zügig.

Eine deutliche Oberflächenkonzentration an EtOH-Adsorbaten wird nicht gefunden. Dagegen wird mittels GC/MS in einer Suspension der Probe NYSZ in Essigsäureethylester Ethanol detektiert. Dies spiegelt die höhere Adsorptionstendenz von Säuren im Vergleich zu Alkoholen an ZrO_2 , welche im Rahmen der Optimierung der Verarbeitungsprozesse berücksichtigt werden muss, wider. Demnach können Säuren bzw. Ester verwendet werden, um aktive ZrO_2 -Oberflächenzentren hinsichtlich der Adsorption und Dehydroxylierung von Alkoholen zu blockieren. Andererseits können modifizierte Alkohole in Abwesenheit von Säuren eingesetzt werden, um auf Grund ihrer geringeren Adsorptionsenergie die Entbinderung der Grünkörper bei tieferen Temperaturen zu realisieren bzw. durch Porenbildung höhere Heizraten und somit wirtschaftlichere Entbinderungsprozesse zu ermöglichen.

Das charakteristische Oberflächenadsorbat von Essigsäureethylester ist in Abbildung 41 dargestellt.

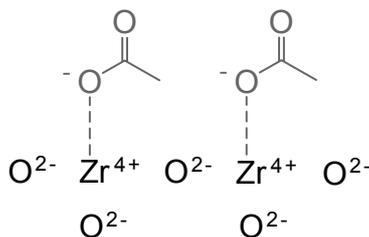


Abbildung 41. Modell der Wechselwirkungen zwischen EE und ZrO_2 .

Die unterschiedliche Adsorptionstendenz von Ethanol und Essigsäure wird durch die auf Basis der dichtefunktionaltheoretischen Methode B3LYP/GENECP: 6-31G(d,p); LANL2DZ evaluierten Bindungsenthalpien der entsprechenden Adsorbate an $Zr_8O_{19}H_7$ bestätigt. Demzufolge beträgt die Bindungsenthalpie der Carboxylat-Spezies an $Zr_8O_{19}H_7$ 493 kJ mol^{-1} , die der Ethanolat-Adsorbate 454 kJ mol^{-1} . Abbildung 42 zeigt die mittels DFT-Berechnungen geometrieoptimierte Struktur des Ac- $Zr_8O_{19}H_7$ -Clusters.

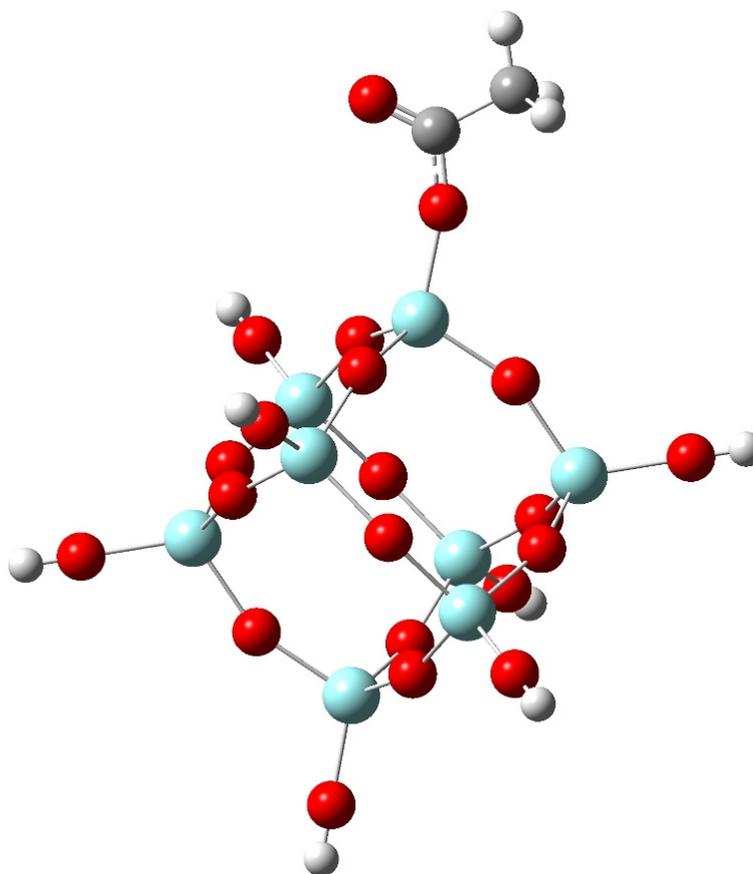


Abbildung 42. Mittels DFT-Berechnungen geometrieoptimierte Struktur des Ac-Zr₈O₁₉H₇-Clusters (B3LYP/GENECP: 6-31G(d,p); LANL2DZ).

Die DRIFTS-Spektren und Thermogramme der mit Essigsäure beaufschlagten Probe NYSZ unterscheiden sich nicht von den hier gezeigten Ergebnissen. Daraus wird das identische Adsorptionsverhalten von Essigsäure und Essigsäureethylester abgeleitet. Demzufolge kann Essigsäureethylester als Modifikatorprecursor anstelle von Essigsäure als direkter Modifikator für keramische Materialien, welche reaktive Oberflächengruppen, insbesondere basische Hydroxylgruppen, aufweisen, eingesetzt werden.

Die Verwendung von Modifikatorprecursoren bietet in diesem Zusammenhang wesentliche Prozessierungsvorteile. Zum einen werden die mit der Verwendung acider Modifikatoren verbundenen Korrosionsproblematiken umgangen. Zum anderen handelt es sich um einen selbstregulierenden Modifikationsprozess. Nach Absättigung der reaktiven Oberflächengruppen werden keine weiteren Modifikatormoleküle gebildet. Nicht vollständige Oberflächenbelegungen bzw. Übersättigungen der Oberflächen werden dadurch ausgeschlossen.

Aus einer so z.B. gewährleistbaren monomolekularen Dispergatorbedeckung keramischer Oberflächen resultiert gemäß Bergström *et al.* die Maximierung der Dispergatorwirkung und somit die Minimierung der Viskosität keramischer Suspensionen.^[183] Dies ermöglicht die Prozessierbarkeit von Suspensionen höherer Feststoffgehalte, wobei die für die Maßschneidung der Grünkörperrezepturen an entsprechende Pulverchargen notwendige aufwendige Quantifizierung aktiver Oberflächenzentren entfällt.^[13,14]

Besonderer Vorteil dieser Vorgehensweise ist weiterhin, dass Rohstoffschwankungen ohne komplexe Messtechniken innerhalb der Verarbeitungsprozesse berücksichtigt und gegebenenfalls ausgeglichen werden. Solche Schwankungen führen bei der Verarbeitung von Metalloxiden zu großen Problemen hinsichtlich der Prozessierbarkeit dieser Substanzen. Der selbstregulierende Oberflächenmodifikationsprozess erscheint daher für die Prozessierung normal-, μ - sowie sub- μ und nanoskaliger Metalloxide wesentlich. Ferner werden neben a priori vorhandenen Oberflächenzentren durch Materialsynthese, durch Prozessierungsschritte, insbesondere durch Mahl- und Knetprozesse, sowie durch weitere chemische und physikalische Prozesse in situ gebildete Adsorptionszentren bzw. funktionelle Gruppen und Oberflächen direkt modifiziert. Die graduelle Zudosierung entsprechender Prozesshilfsmittel bzw. die Regulierung des Zudosierungsprozesses durch die Realisierung aufwendiger Online-Analyseverfahren ist nicht notwendig.

Der beschriebene selbstregulierende Oberflächenmodifikationsprozess wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt.

Neben Essigsäureethylester können hierbei auch andere esterhaltige Oberflächenmodifikatorprecursoren verwendet werden. Abbildung 43 zeigt die DRIFTS-Spektren der unbehandelten Probe NYSZ in Anhängigkeit des verwendeten Precursors.

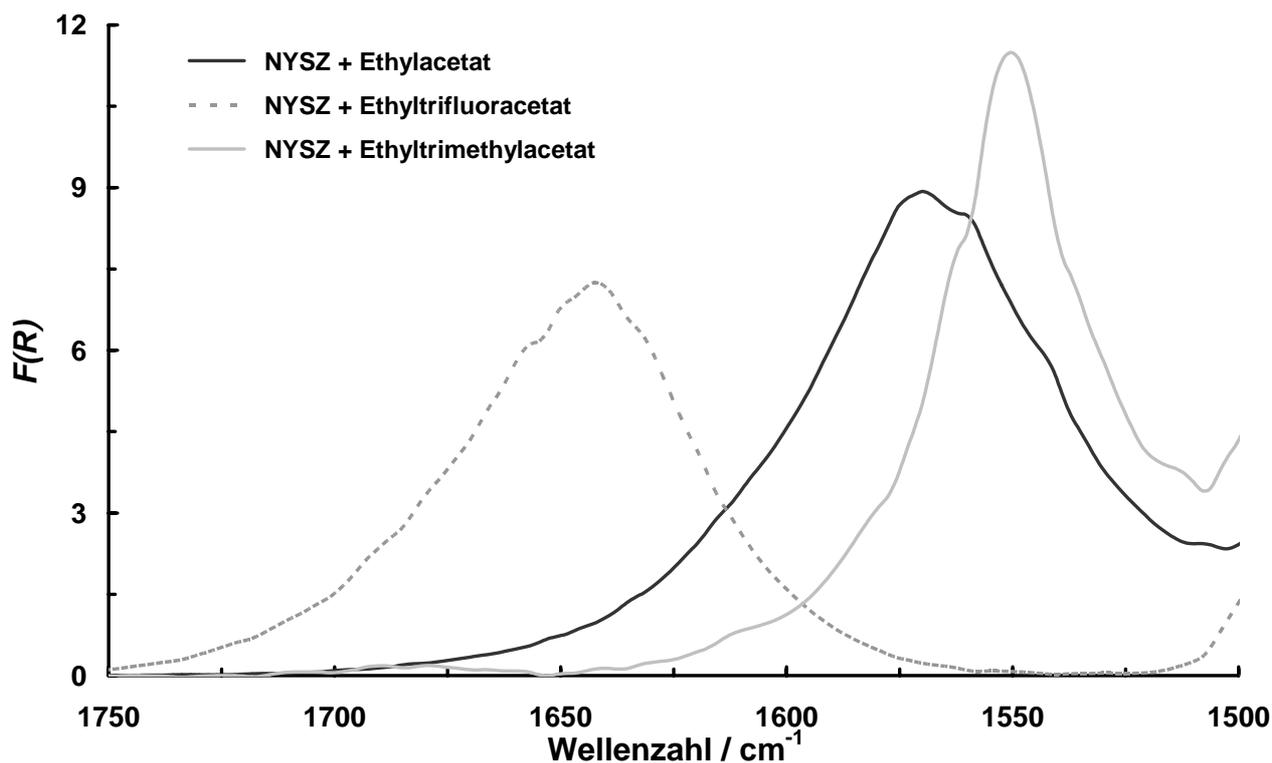
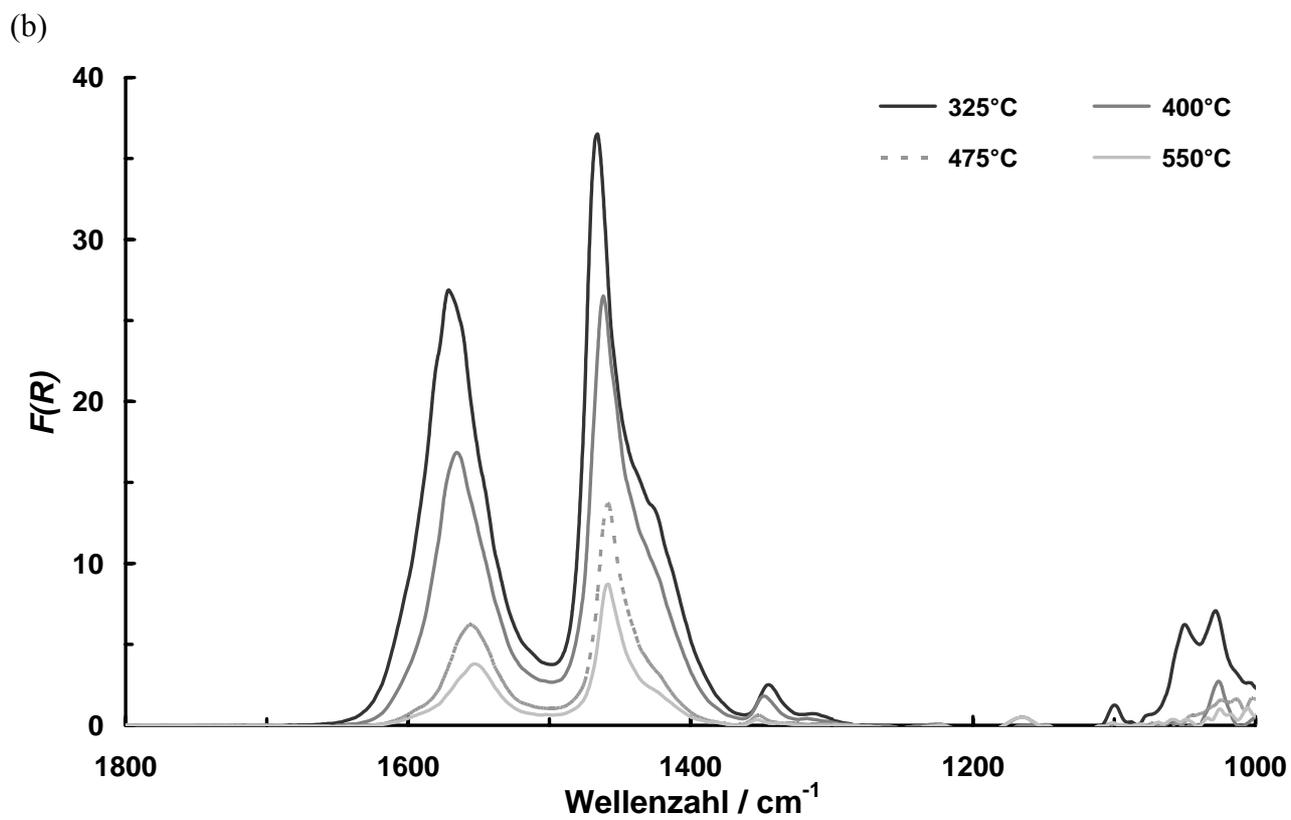
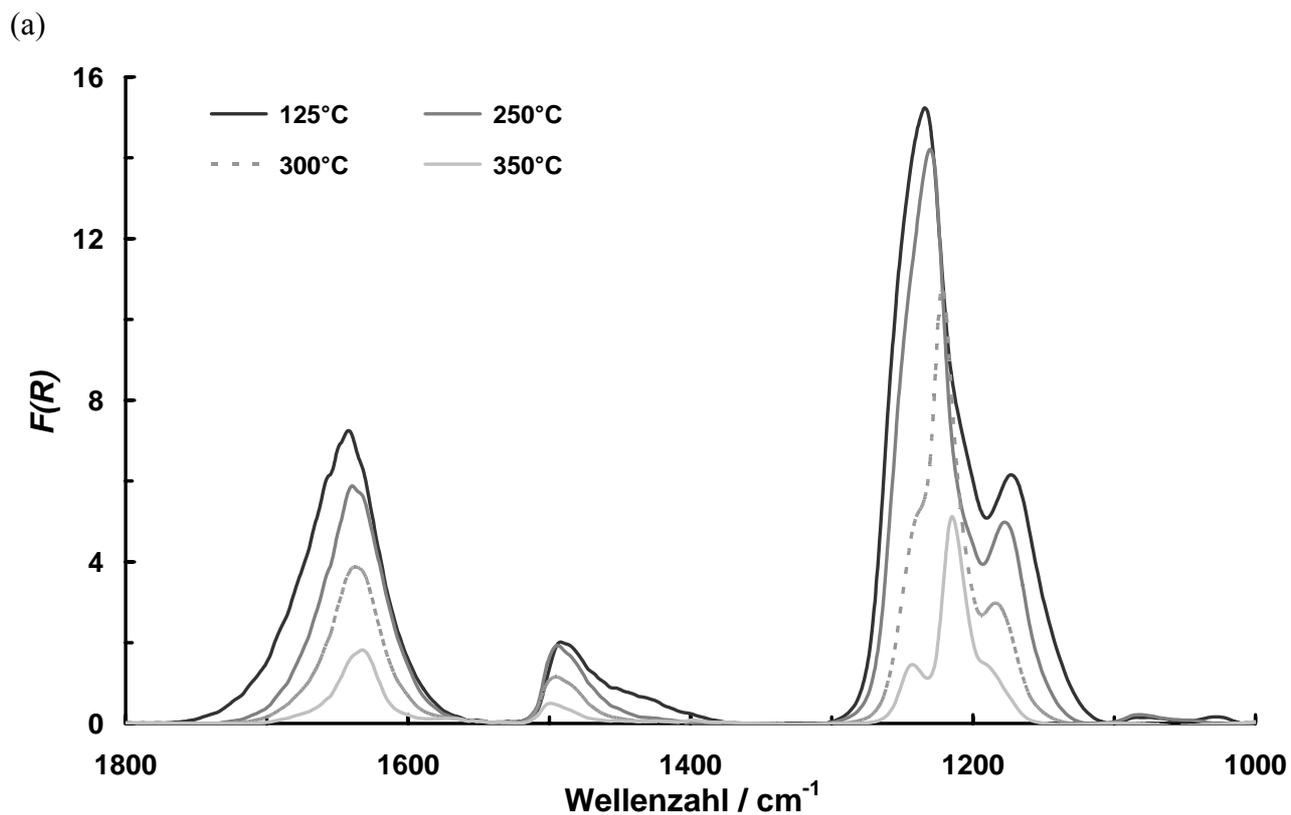


Abbildung 43. DRIFTS-Spektren der unbehandelten Probe NYSZ in Abhängigkeit des verwendeten Oberflächenmodifikatorprecursors.

Gemäß Abbildung 43 führt die Variation der Substituenten an Essigsäureethylester zur Verschiebung der spezifischen Carboxylatbande der entstehenden Oberflächen-adsorbate ($\nu_{\text{as, Ethyltrifluoracetat}}(\text{COO}^-)$: 1643 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as, Ethylacetat}}(\text{COO}^-)$: 1573 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as, Ethyltrimethylacetat}}(\text{COO}^-)$: 1550 cm^{-1}).

Demzufolge resultiert aus einem starken elektronenziehenden (-I) Effekt eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, aus einem elektronenschiebenden (+I) Effekt eine Verschiebung zu tieferen Wellenzahlen. Neben der unterschiedlichen Lage der Carboxylatbande unterscheiden sich die entsprechenden Adsorbate hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität unter N_2 (Abbildung 44).



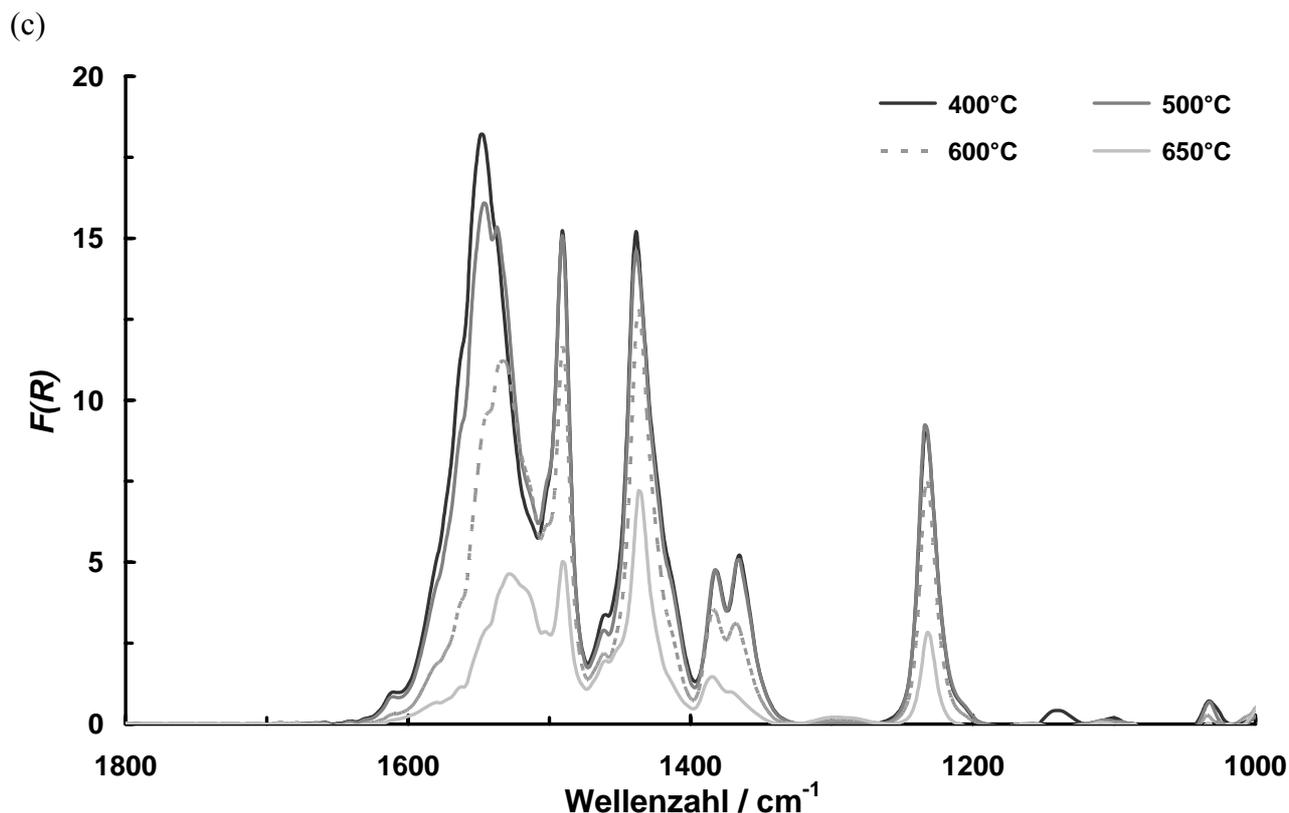


Abbildung 44. Temperaturabhängige DRIFTS-Spektren der unbehandelten Probe NYSZ in Abhängigkeit des verwendeten Oberflächenmodifikatorprecursors; Ethyltrifluoracetat (a), Ethylacetat (b) und Ethyltrimethylacetat (c).

Mit zunehmendem elektronenschiebenden Effekt wird eine höhere thermische Stabilität der Oberflächenspezies, deren gezielte Regulierung für die Optimierung von Entbinderungsprofilen wesentlich erscheint, detektiert. Während die trifluoressigsäureanalogen Adsorbate bereits bei $T > 250^\circ\text{C}$ unter Bildung von CO_2 und einer nicht näher charakterisierbaren $\text{ZrY}_x\text{O}_y\text{F}_z$ -Phase, welche sich in N_2 bei $T > 1100^\circ\text{C}$ unter anteiliger Bildung von HF zersetzt, desorbieren, sind die essigsäureanalogen Spezies bis $T: 325^\circ\text{C}$ stabil. Demgegenüber desorbieren die trimethylelessigsäureanalogen Adsorbate erst bei deutlich höheren Temperaturen ($T > 500^\circ\text{C}$), wobei als Desorptionsspezies bzw. katalytische Umsetzungsprodukte in der Gasphase hauptsächlich H_2 , CH_4 , H_2O und CO_2 detektiert werden. In diesem Zusammenhang wird gefunden, dass die Lage der Absorption der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe einen Hinweis auf die thermische Stabilität entsprechender Oberflächenadsorbate gibt.

Die aus der Variation der Substituenten resultierende unterschiedliche Adsorbatstabilität wird durch die auf Basis der dichtefunktionaltheoretischen Methode B3LYP/GENECP: 6-31G(d,p); LANL2DZ evaluierten Bindungsenthalpien der entsprechenden Adsorbate an $\text{Zr}_8\text{O}_{19}\text{H}_7$ nicht bestätigt.

Abbildungen 42 und 45 zeigen die mittels DFT-Berechnungen geometrieoptimierte Struktur der entsprechenden $Zr_8O_{19}H_7$ -Cluster.

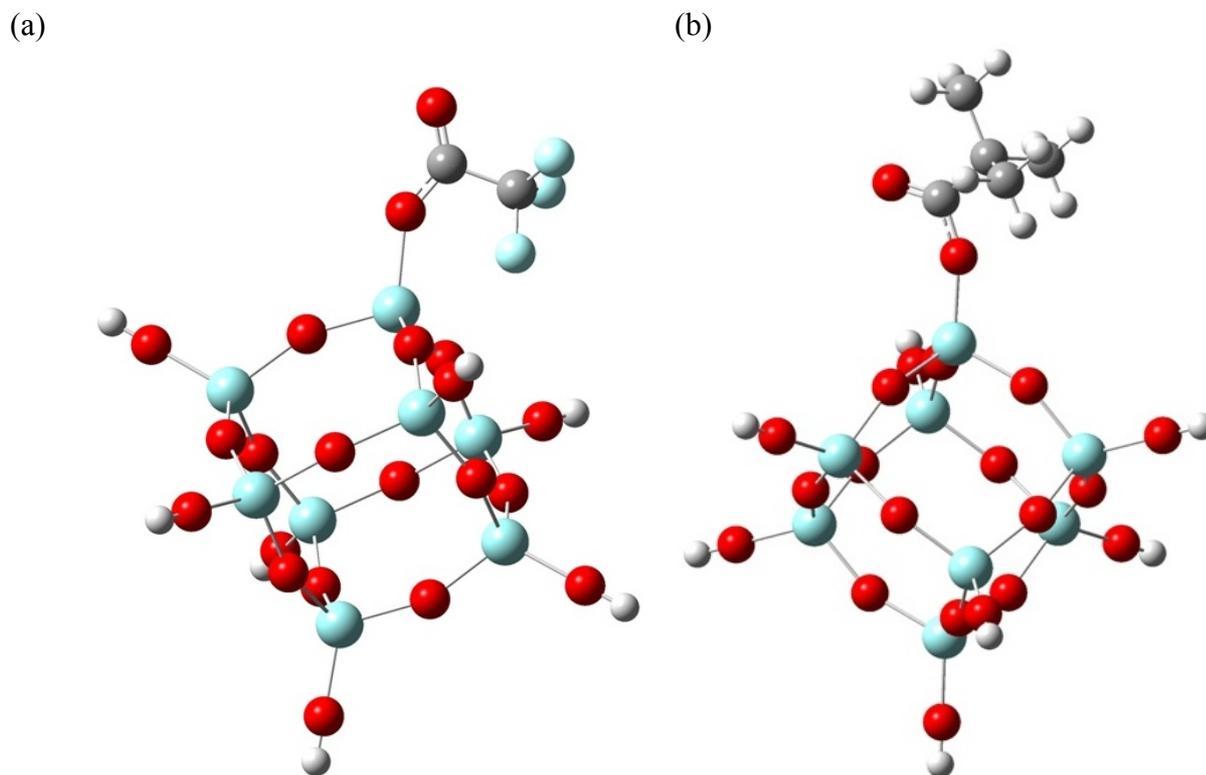


Abbildung 45. Mittels DFT-Berechnungen geometrieoptimierte Struktur der Modifikator- $Zr_8O_{19}H_7$ -Cluster (B3LYP/GENECP: 6-31G(d,p); LANL2DZ); Trifluoracetat (a) und Trimethylacetat (b).

Die Bindungsenthalpie der Trimethylcarboxylat-Spezies an $Zr_8O_{19}H_7$ beträgt 485 kJ mol^{-1} , die der Ethylcarboxylat-Adsorbate 493 kJ mol^{-1} und die der Trifluorcarboxylat-Spezies 491 kJ mol^{-1} . Daher wird angenommen, dass für die thermische Stabilität von Oberflächenspezies neben der Bindungsenthalpie der jeweiligen Adsorbate an die Oberfläche die Aktivierungsenergie der entsprechenden Desorptionsreaktionspfade ausschlaggebend ist.

Gemäß der hier beschriebenen Ergebnisse bietet die Variation der \pm -I-Effekte durch die Auswahl der Substituenten die Möglichkeit, die Adsorbatstabilität sowie die sterischen Ansprüche der verwendeten Prozesshilfsstoffe zu regulieren. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund der Entwicklung maßgeschneiderter Grünkörperrezepturen interessant. Des Weiteren können hierdurch die elektrostatischen Oberflächeneigenschaften gezielt verändert werden. Dies stellt eine Schlüsselfunktion hinsichtlich der Optimierung elektrophoresebasierter Herstellungsprozesse keramischer Materialien dar.

4.2.3 3,6,9-Trioxadecansäure

In der Vergangenheit wurden große Anstrengungen unternommen, um neue Dispergatoren für die Grünkörperherstellung zu entwickeln und deren Wirkungsmechanismen aufzuklären.^[6-9] 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS) wird dabei in der jüngeren Literatur als besonders effektiver Dispergator beschrieben.^[13,14] Ein belastbares Modell, das sowohl das Adsorptionsverhalten von 3,6,9-Trioxadecansäure an ZrO_2 als auch den Einfluss von 3,6,9-Trioxadecansäure auf die Grünkörperherstellung beschreibt, liegt bislang nicht vor.

Zur Charakterisierung des Adsorptionsverhaltes von 3,6,9-Trioxadecansäure an ZrO_2 werden detaillierte spektroskopische Untersuchungen an mit TODS beaufschlagten Proben durchgeführt. Um eine homogene Verteilung der 3,6,9-Trioxadecansäure auf der Pulveroberfläche zu gewährleisten, wird zunächst eine wässrige Lösung des Dispergators (110 μmol TODS in 10 ml destilliertem Wasser) hergestellt. In diese werden 1 g der ZrO_2 -Pulverprobe eingerührt. Zur Deagglomeration der ZrO_2 -Partikel wird die entstehende Suspension 10 min im Ultraschallbad behandelt. Die bei Raumtemperatur getrocknete Probe wird in die DRIFT-Apparatur eingebracht und analysiert (Abbildung 46).

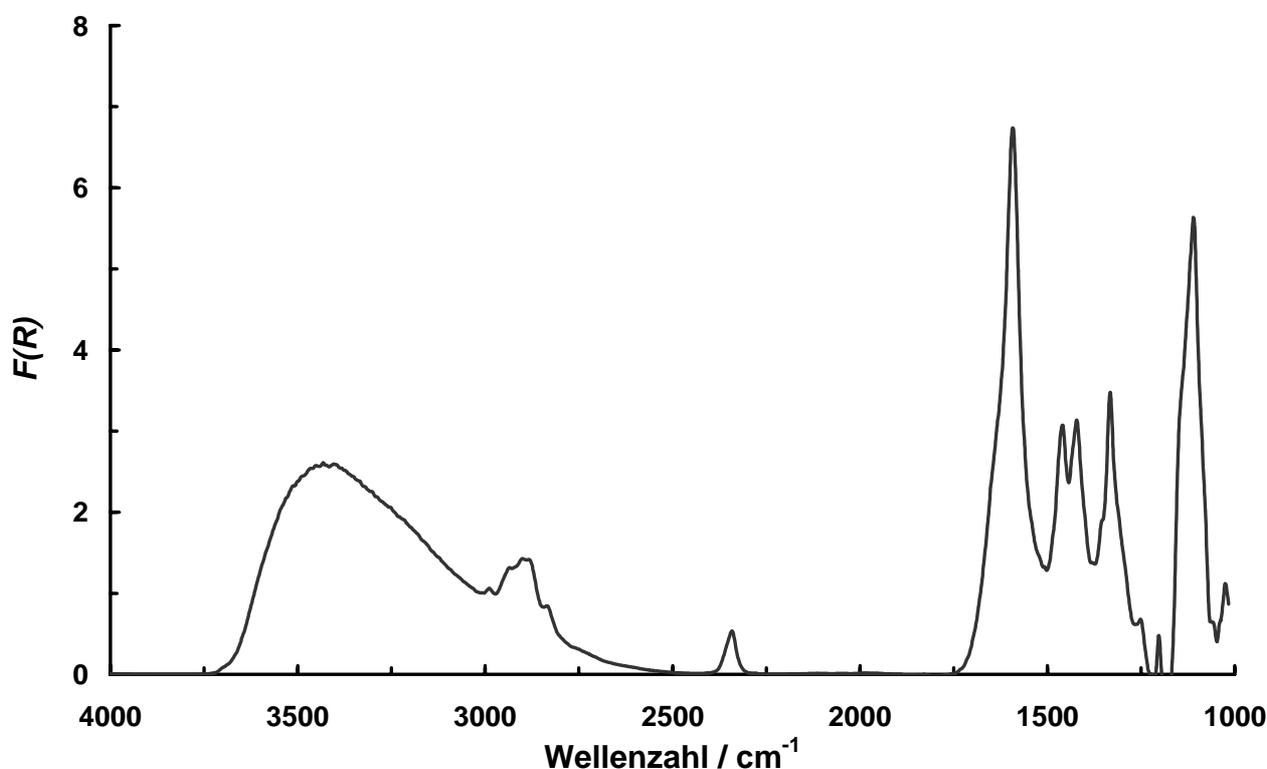


Abbildung 46. DRIFTS-Spektrum der mit 110 μmol TODS g^{-1} ZrO_2 behandelten Probe NY SZ.

Neben den Signalen der H₂O- ($\nu_{\text{as}}(\text{OH})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{OH})$: 3700 bis 2600 cm⁻¹; $\delta_{\text{s}}(\text{OH})$: 1640 cm⁻¹) und CO₂-Spezies ($\nu_{\text{as}}(\text{CO})$: 2340 cm⁻¹) $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1573 cm⁻¹; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: 1450 cm⁻¹; $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$: 1410 cm⁻¹; $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3^{2-})$: 1355 cm⁻¹), welche eingehend in Abschnitt 4.1.2 beschrieben wurden, zeigt Abbildung 46 charakteristische Absorptionen chemisorbierter TODS-Carboxylatadsorbate ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$: 2980 cm⁻¹; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$: 2920 cm⁻¹; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$: 2877 cm⁻¹; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$: 2821 cm⁻¹; $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1591 cm⁻¹; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: 1457 cm⁻¹; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$: 1419 cm⁻¹; $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$: 1330 cm⁻¹; $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$: 1108 cm⁻¹), wobei die Absorption der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1591 cm⁻¹) in Übereinstimmung mit Abschnitt 4.2.2 auf Grund des -I-Effektes der Ethergruppen gegenüber der Carboxylatbande essigsäureanaloger Adsorbate ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1573 cm⁻¹) zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Chemisorbierte TODS-Carboxylatadsorbate entstehen durch Reaktion der funktionellen Säuregruppe der 3,6,9-Trioxadecansäure mit den Oberflächenhydroxylgruppen unter Bildung von H₂O.^[115,121] Das Signal oberflächengebundener, verbrückter Hydroxylgruppen ($\nu_{\text{s, bridged}}(\text{OH})$: 3693 cm⁻¹) wird daher nicht gefunden.

Zur Aufklärung der Struktur und Bindungsverhältnisse der TODS-Adsorbate an der ZrO₂-Oberfläche werden ¹³C-CPMAS-NMR-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 47 zeigt das NMR-Spektrum der mit 110 μmol TODS g⁻¹ ZrO₂ beaufschlagten Probe NYSZ.

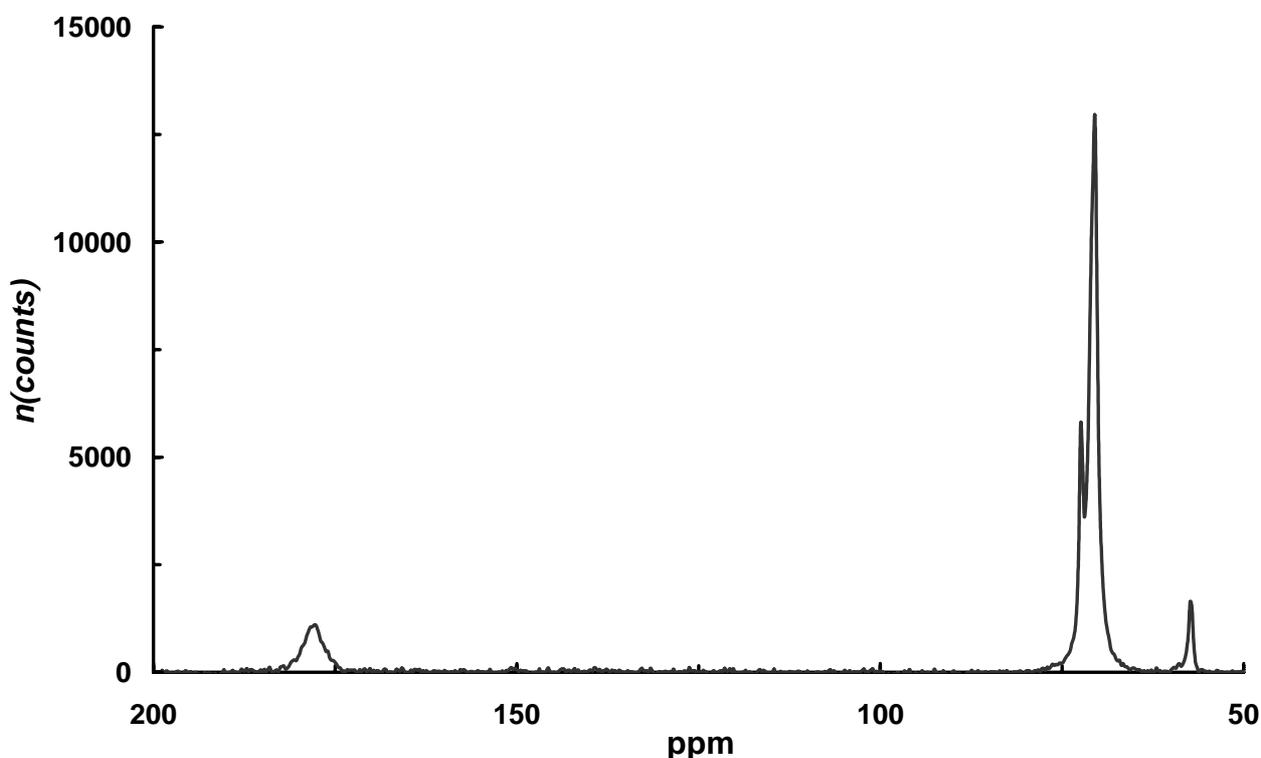


Abbildung 47. ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum der mit 110 μmol TODS g⁻¹ ZrO₂ behandelten Probe NYSZ.

Während die Signalgruppe bei 72,4 ppm, 71,1 ppm und 70,5 ppm aus den Absorptionen der Methylen-C-Atome resultiert, werden die Banden bei 57,3 ppm und 178,0 ppm dem Methoxy- bzw. dem Carboxyl-C-Atom der adsorbierten 3,6,9-Trioxadecansäure zugeordnet. Die Bande des Carboxyl-C-Atoms ist gegenüber dem entsprechenden Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum von TODS in CDCl_3 (s. Abschnitt 2.2.2; Tabelle 1) auf Grund der Wechselwirkung von TODS mit der ZrO_2 -Oberfläche um 5,1 ppm tieffeldverschoben. Dagegen werden die Shifts der weiteren C-Atome von der Adsorption nur geringfügig beeinflusst (± 2 ppm).

Die detaillierte Charakterisierung der TODS-Adsorbatkonfiguration an der ZrO_2 -Oberfläche wird durch DFT-Berechnungen unterstützt. Hierfür werden zwei mögliche strukturelle Grenzfälle der TODS-Spezies an ZrO_2 betrachtet (Abbildung 48).

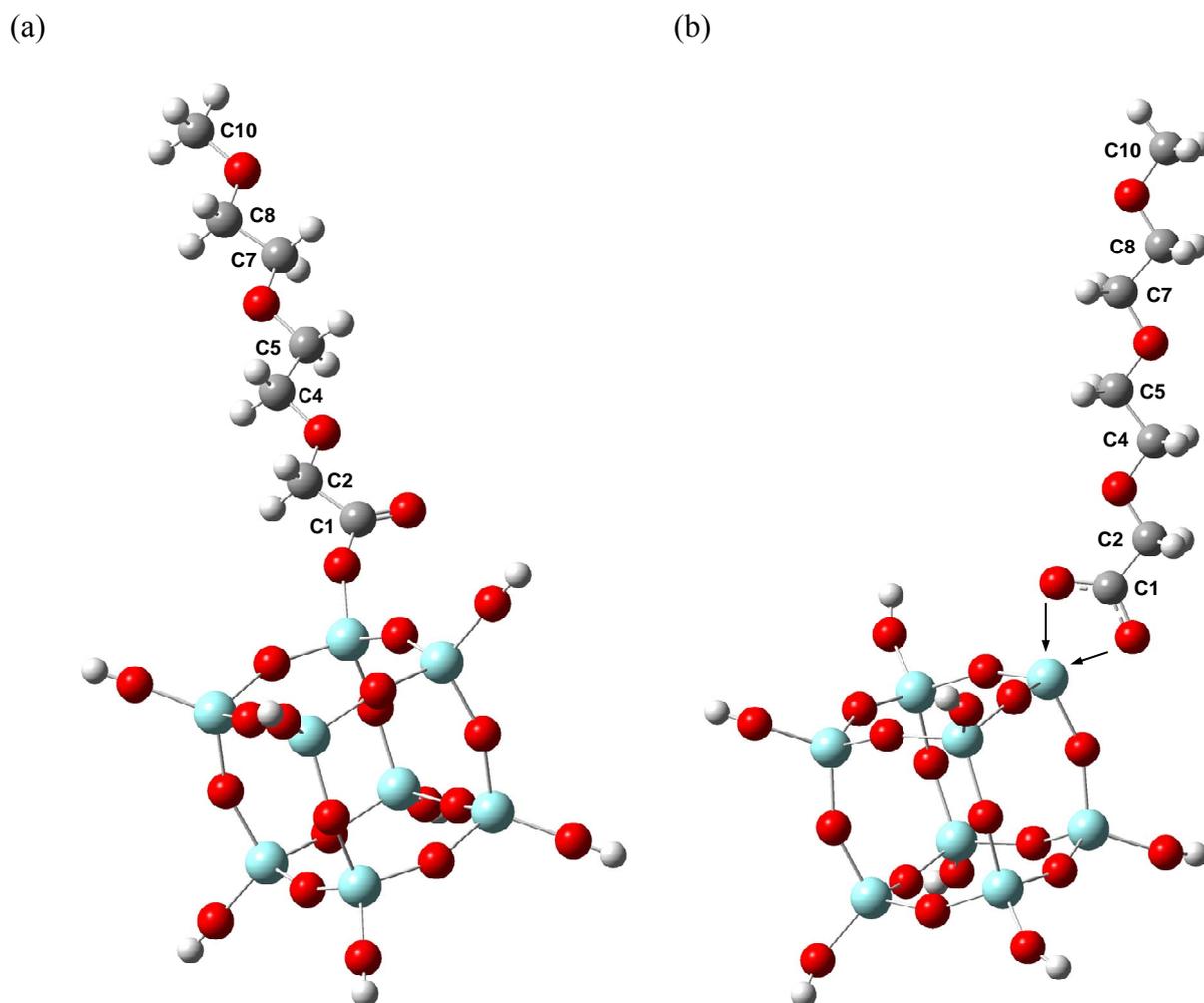


Abbildung 48. Mittels DFT-Simulationen optimierte Strukturen möglicher TODS-Adsorbate an $\text{Zr}_8\text{O}_{19}\text{H}_7$; TODS_{terminal} (a); TODS_{bridged} (b).

Die korrespondierenden berechneten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale sind in Tabelle 13 aufgeführt.

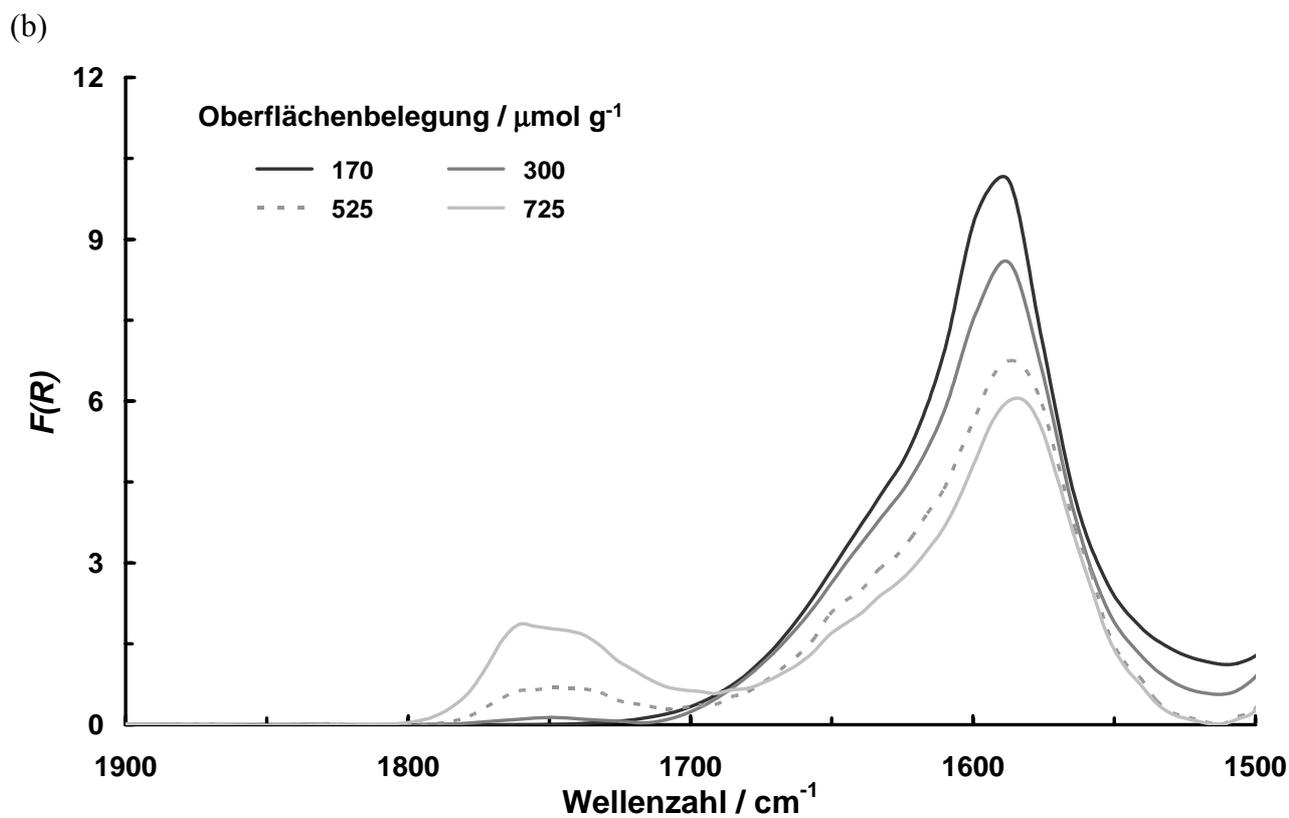
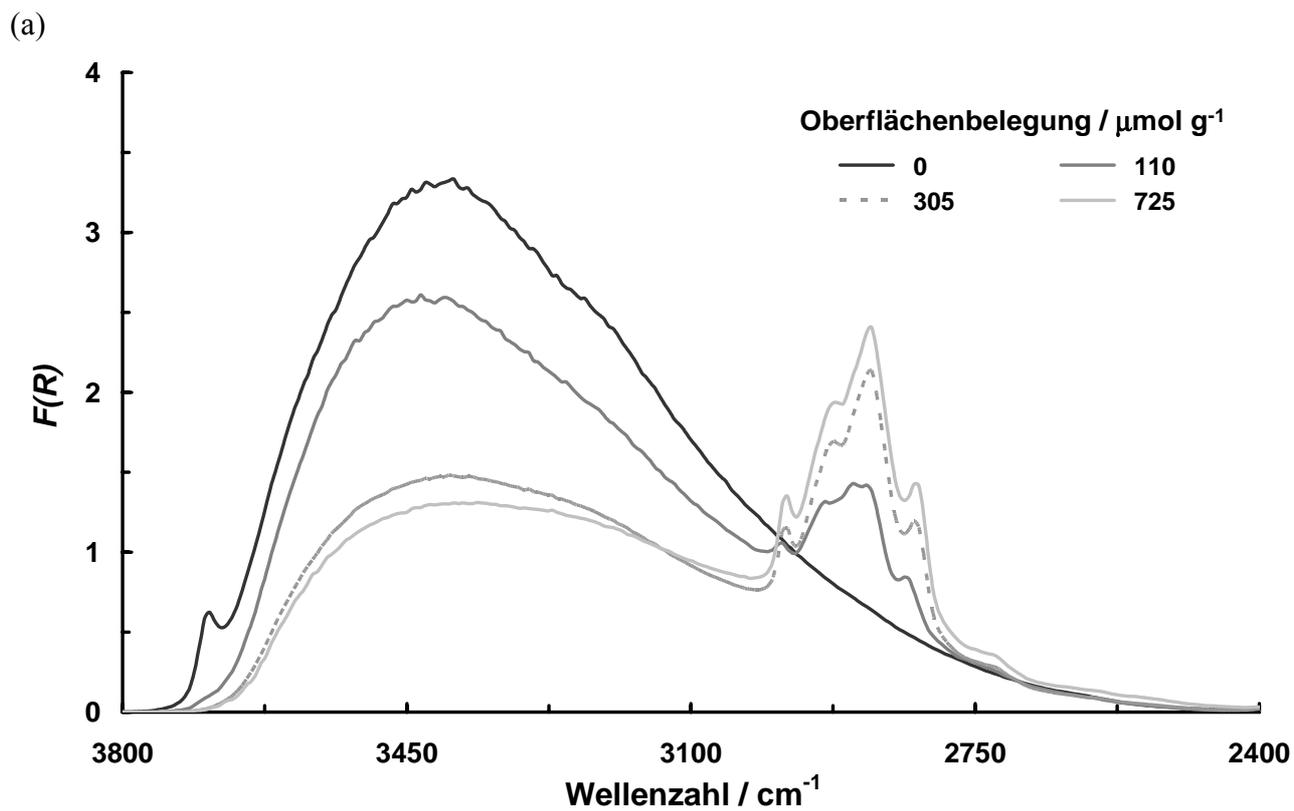
Tabelle 13. Experimentelle und berechnete chemische Verschiebungen der ^{13}C -Signale der TODS-Adsorbate an einem $\text{Zr}_8\text{O}_{19}\text{H}_7$ -Cluster

	Chemische Verschiebung / ppm		
	experimentell	berechnet	
		Adsorbat _{terminal}	Adsorbat _{bridged}
$\text{C}_{1, \text{Carboxyl}}$	178,0	166,8	194,4
C_2	72,4	69,5	72,9
C_{4-8}	70,5 / 71,1	66,9 / 69,1	66,1 / 68,4
$\text{C}_{10, \text{Methoxy}}$	57,3	54,3	53,6

Mit Ausnahme des ^{13}C -Shifts des Carboxyl-C-Atoms der TODS-Adsorbate stimmen die berechneten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale gut mit den experimentellen Daten überein (± 4 ppm). Dieser wird als indikativ hinsichtlich der zu Grunde liegenden strukturellen adsorptiven Anordnung angesehen. Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale der weiteren C-Atome sind im Rahmen der Genauigkeit der DFT-Berechnungen in beiden Grenzfällen ununterscheidbar.

Auf Basis der vorliegenden Daten erscheint es sehr wahrscheinlich, dass TODS-Moleküle unter Ausbildung einer semi-verbrückten Carboxylatstruktur an ZrO_2 adsorbieren. Diese Konfiguration stellt die Schnittmenge der betrachteten Grenzfälle dar. Hidber *et al.* verwendete diese Konfiguration zur Beschreibung der Adsorbatstruktur säurebasierter organischer Dispergatoren an Al_2O_3 .^[184-186]

Zur Untersuchung der Bedeckungsgradabhängigkeit der spezifischen Adsorption von TODS an ZrO_2 werden NYSZ-Proben unterschiedlicher Oberflächenbeladung ($0 - 1000 \mu\text{mol TODS g}^{-1} \text{ZrO}_2$) hergestellt. Dabei bezieht sich die angegebene TODS-Stoffmenge auf die in die Suspension eingewogene Stoffmenge. Einige der DRIFT-Spektren werden in Abbildungen 49 (a), (b) und (c) gezeigt. Zur deutlicheren Darstellung der Ergebnisse wird bei Abbildung 49 (c) auf eine Basislinienkorrektur verzichtet. Die Breite der Absorptionssignale ist auf die Heterogenität der Probenoberfläche, d.h. auf die Wechselwirkung der TODS-Moleküle mit Oberflächenzentren unterschiedlicher Umgebung, zurückzuführen.^[187]



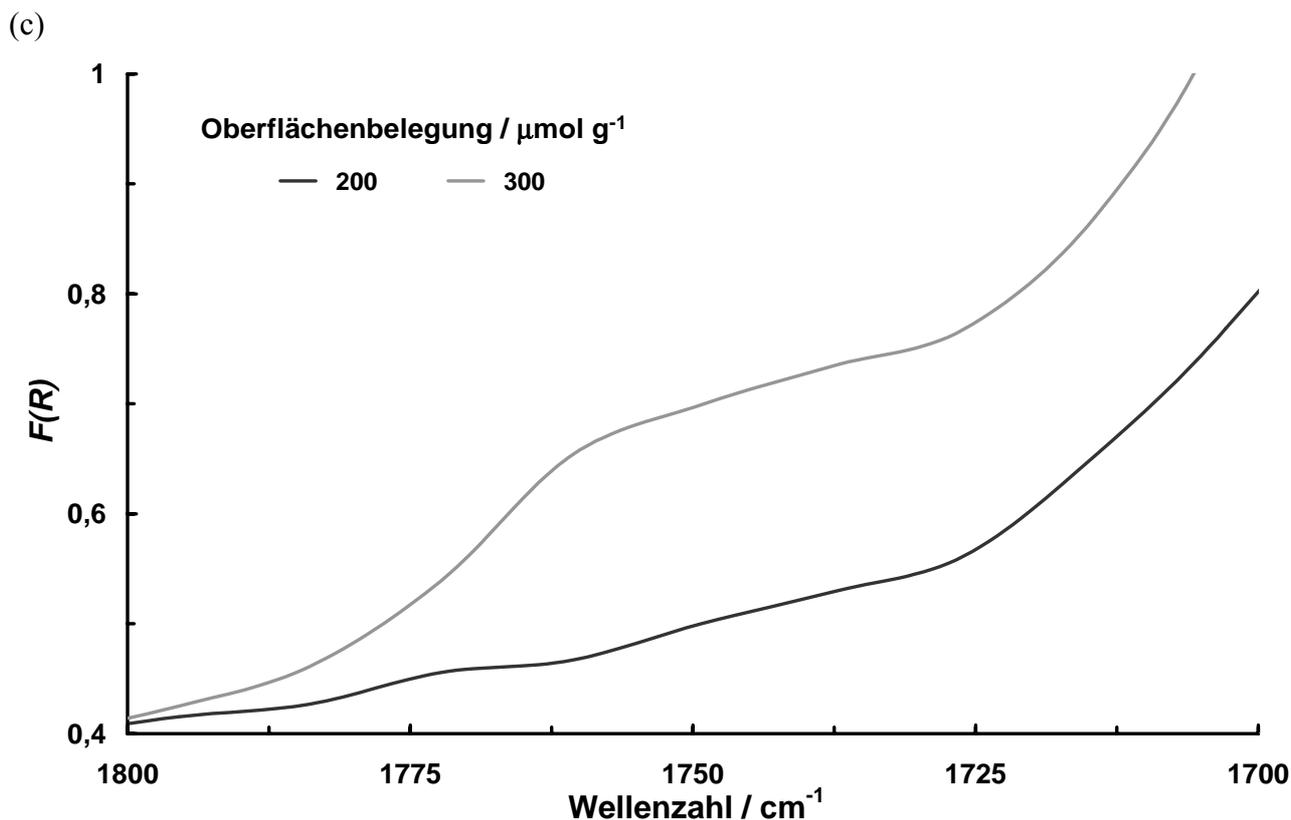


Abbildung 49. DRIFTS-Spektren der Probe NYSZ in Abhängigkeit der TODS-Oberflächenbelegung; 3800 - 2400 cm^{-1} (a); 1900 - 1500 cm^{-1} (b) und 1800 - 1700 cm^{-1} (c).

Mit steigender Oberflächenbelegung ist eine graduelle Abnahme der Wasserbande ($\nu_{\text{as}}(\text{OH})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{OH})$: 3700 bis 2600 cm^{-1}) sowie eine Zunahme der Absorptionsintensität der Kohlenwasserstoffschwingungen ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$: 2980 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$: 2920 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$: 2877 cm^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$: 2821 cm^{-1}) zu beobachten (Abbildung 49 (a)). Das Signal der oberflächengebundenen, verbrückten Hydroxylgruppen ($\nu_{\text{s, bridged}}(\text{OH})$: 3693 cm^{-1}) ist nach TODS-Exposition nicht mehr detektierbar. Bei Oberflächenbelegungen $> 170 \mu\text{mol TODS g}^{-1} \text{ZrO}_2$ nimmt die Bandenintensität der Carboxylatschwingung ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1591 cm^{-1}) ab (Abbildung 49 (b)). Simultan bildet sich um 1743 cm^{-1} ein zusätzliches Signal aus (Abbildung 49 (c)). Dieses wird TODS-Molekülen, welche über Wasserstoffbrücken molekular an TODS-Carboxylat-Adsorbate adsorbieren, zugeordnet ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Die Intensitätsabnahme der Absorption der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylat Spezies wird auf Abschirmungseffekte, die aus der Physisorption der TODS-Moleküle resultieren, zurückgeführt. Abbildung 50 zeigt das Adsorptionsverhalten von 3,6,9-Trioxadecansäure an ZrO_2 . Dabei wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit die Darstellung des terminalen Grenzfalles der Adsorbatstruktur gewählt.

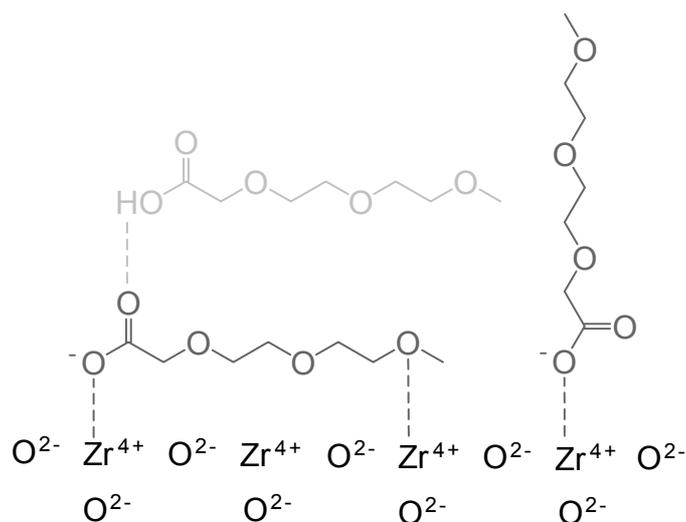


Abbildung 50. Modell der Adsorption von 3,6,9-Trioxadecansäure an ZrO_2 .

Popova und Hasegawa sowie Dobson und Young *et al.* beschreiben die bei Adsorption deuterierter und nicht deuterierter, aliphatischer Säuren aus wässrigen Lösungen an TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 bzw. Al_2O_3 entstehenden Oberflächenspezies. Diese unterscheiden sich bezüglich ihrer Interaktion mit den Oberflächengruppen nicht grundlegend von den hier dargestellten Adsorbaten.^[182,188-190]

In welchem Ausmaß neben der vertikalen Orientierung der TODS-Adsorbate eine horizontale Orientierung unter Ausbildung einer Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome der funktionellen Ethergruppen mit Orbitalen der Zr^{4+} -Zentren berücksichtigt werden muss, kann auf Basis der spektroskopischen Daten nicht eindeutig beurteilt werden.

Es wird erwartet, dass die bevorzugte Oberflächenorientierung der TODS-Adsorbate abhängig vom TODS-Bedeckungsgrad ist. Dabei wird es als wahrscheinlich angesehen, dass eine horizontale Belegung bei geringen Bedeckungsgraden auf Grund der zusätzlichen Wechselwirkungsbeiträge der Ethergruppen bevorzugt ist. Diese könnte sich bei zunehmenden TODS-Oberflächenkonzentrationen in die vertikale Adsorptionsorientierung umlagern, um so der maximalen Anzahl an TODS-Molekülen die Ausbildung der vermutlich energetisch begünstigten Carboxylatadsorption zu ermöglichen. Diese Annahme wird durch die mittels DIRFTS-Untersuchungen bestimmte TODS-Grenzbelegung ($200 - 300 \mu\text{mol g}^{-1}$), welche in guter Übereinstimmung mit der durch NH_3 -TPD-Experimente ermittelten Anzahl an Adsorptionszentren (Tabelle 9; NYSZ: $258,5 \pm 6,0 \mu\text{mol g}^{-1}$) steht, gestützt.

Neben der spektroskopischen Untersuchung wird die Adsorption von 3,6,9-Trioxadecansäure in Abhängigkeit der TODS-Konzentration der Suspension und des Trocknungsprozesses gravimetrisch analysiert. Zur Minimierung möglicher Autoxidationsreaktionen werden Trocknungstemperaturen von 25°C bzw. 75°C (Ofentrocknung (a)) und 100°C (Ofentrocknung (b)) bei vermindertem Druck (35 mbar) gewählt (Abbildung 51).

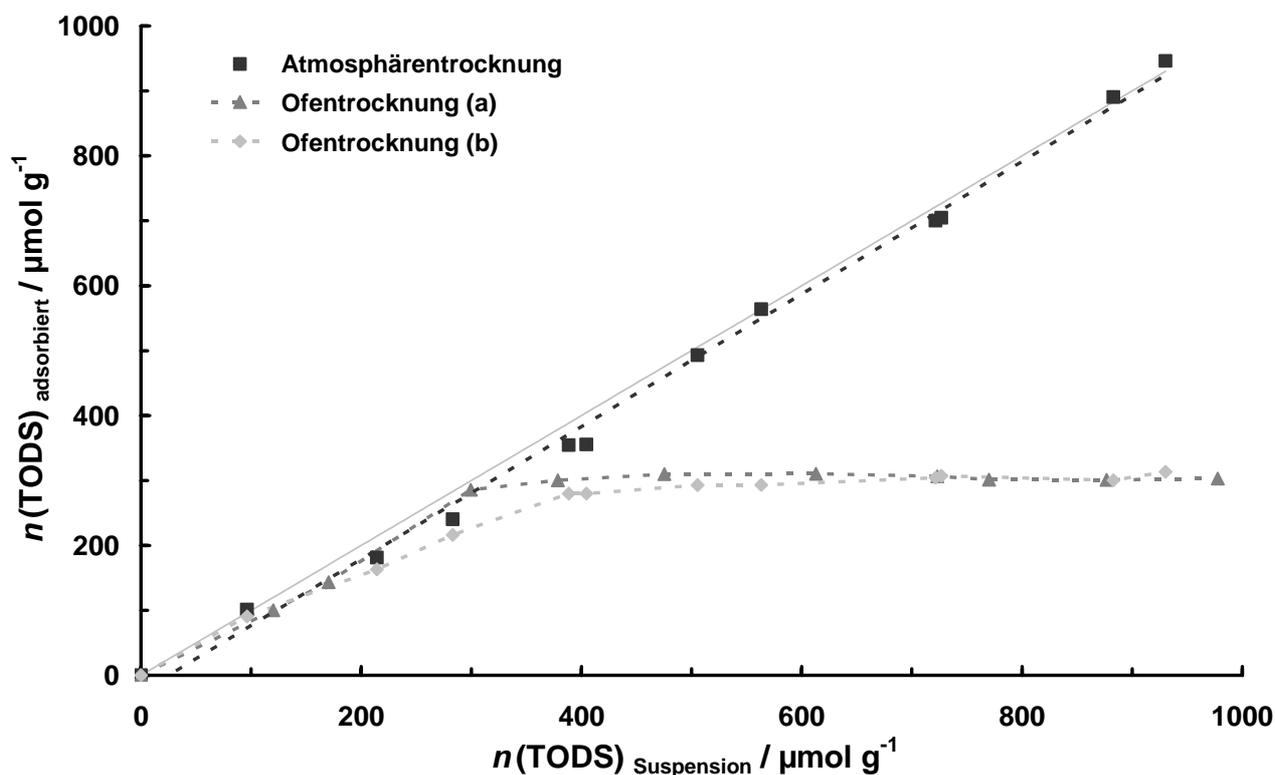


Abbildung 51. TODS-Adsorptionverhalten an NYSZ in Abhängigkeit des Trocknungsprozesses: Atmosphärentrocknung: 72 h, 25°C, 1 bar; Ofentrocknung (a): 24 h, 75°C, 35 mbar; Ofentrocknung (b): 8 h, 100°C, 35 mbar.

Aufgetragen ist die gravimetrisch mittels Differenzwiegung bestimmte, an Probe NYSZ adsorbierte TODS-Stoffmenge gegen die in die Suspension eingewogene Stoffmenge. Nach Trocknung bei 25°C ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Durch Trocknung im Vakuumtrockenschrank ((a) T : 75°C; p : 35 mbar; t : 24 h bzw. (b) T : 100°C; p : 35 mbar; t : 8 h) nähert sich die an NYSZ adsorbierte Stoffmenge mit zunehmendem TODS-Gehalt der Suspension einem oberen Grenzwert von ca. 310 $\mu\text{mol g}^{-1}$ an. Dies deutet auf eine unterschiedliche Thermostabilität der verschiedenen Oberflächenadsorbate hin. Abbildung 52 zeigt die DRIFTS-Spektren TODS modifizierter NYSZ Proben in Abhängigkeit des Trocknungsprozesses (Atmosphärentrocknung: 72 h, 25°C, 1 bar (a); Ofentrocknung: 8 h, 100°C, 35 mbar (b)). Die Spektren der bei 75°C im Vakuumtrockenschrank getrockneten Proben unterscheiden sich nicht grundlegend von dem hier gezeigten Ergebnis.

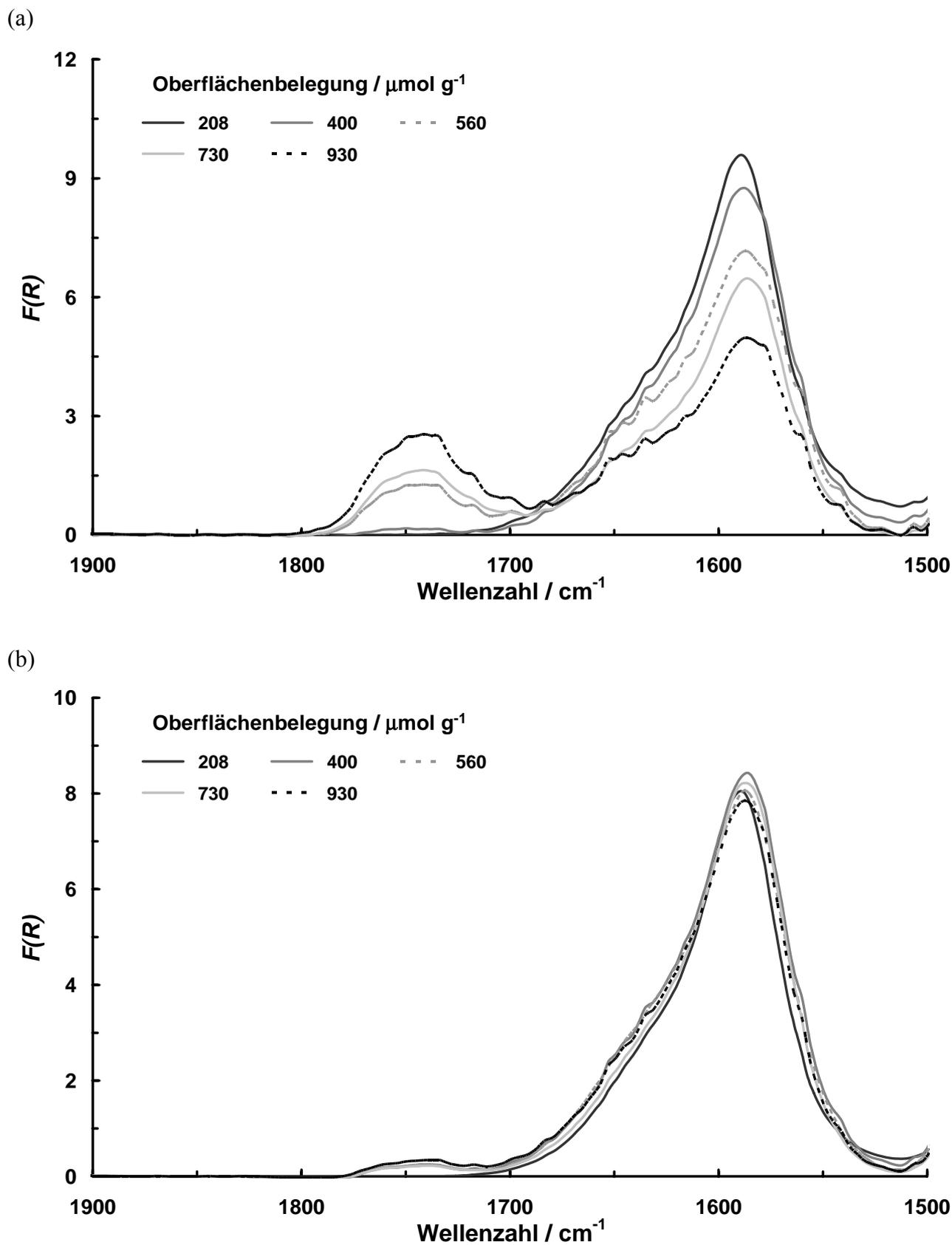


Abbildung 52. DRIFTS-Spektren TODS modifizierter NYSZ-Proben in Abhängigkeit des Trocknungsprozesses; Atmosphärentrocknung: 72 h, 25°C, 1 bar (a); Ofentrocknung: 8 h, 100°C, 35 mbar (b).

Die nach Trocknung bei Atmosphärenbedingungen an der Oberfläche verbleibenden physisorbierten TODS-Moleküle ($\nu(\text{C}=\text{O})$: 1743 cm^{-1} ; Abbildung 52 (a)) desorbieren bei Trocknung der Proben im Vakuumtrockenschrank fast vollständig. Fest gebundene Carboxylat Spezies ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1591 cm^{-1} ; Abbildung 52 (b)) verbleiben dagegen auf der Oberfläche. Sämtliche Proben weisen gemäß der DRIFTS-Spektren nach thermischer Behandlung unter vermindertem Druck identische Signalintensitäten der Absorption der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppen auf. Die gravimetrisch bestimmte Grenzbedeckung von $310\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$ entspricht demzufolge einer Monolage chemisorbierter TODS-Adsorbate.

Diese Grenzbedeckung ist wie bereits in Abschnitt 4.2.2 beschrieben im Zusammenhang mit der Optimierung der Verarbeitungsprozesse von Interesse. Gemäß Bergström *et al.* führt die Zugabe einer äquivalenten Dispergatormenge zur Maximierung der Dispergatorwirkung und somit zur Minimierung der Viskosität der Suspension.^[183] Dies ermöglicht die Prozessierbarkeit von Suspensionen höherer Feststoffgehalte.^[13]

Neben dem detaillierten Verständnis des Adsorptionsverhaltens organischer Prozessmaterialien an keramische Oberflächen ist für die Entwicklung eines Prozessdesigns auf molekularer Ebene die Kenntnis der während des Verarbeitungsprozesses durch thermische Belastung initiierten Oberflächenreaktionen notwendig.

Im Rahmen der Analyse der Thermostabilität der TODS-Oberflächenadsorbate muss auf Grund einsetzender Oxidationsreaktionen zwischen der thermischen Stabilität in Inertgas (N_2) und in oxidierender Atmosphäre (20% O_2 in N_2) unterschieden werden. In Abbildung 53 ist der temperaturabhängige Masseverlust der Probe NYSZ in N_2 in Abhängigkeit der Oberflächenmodifizierung dargestellt.

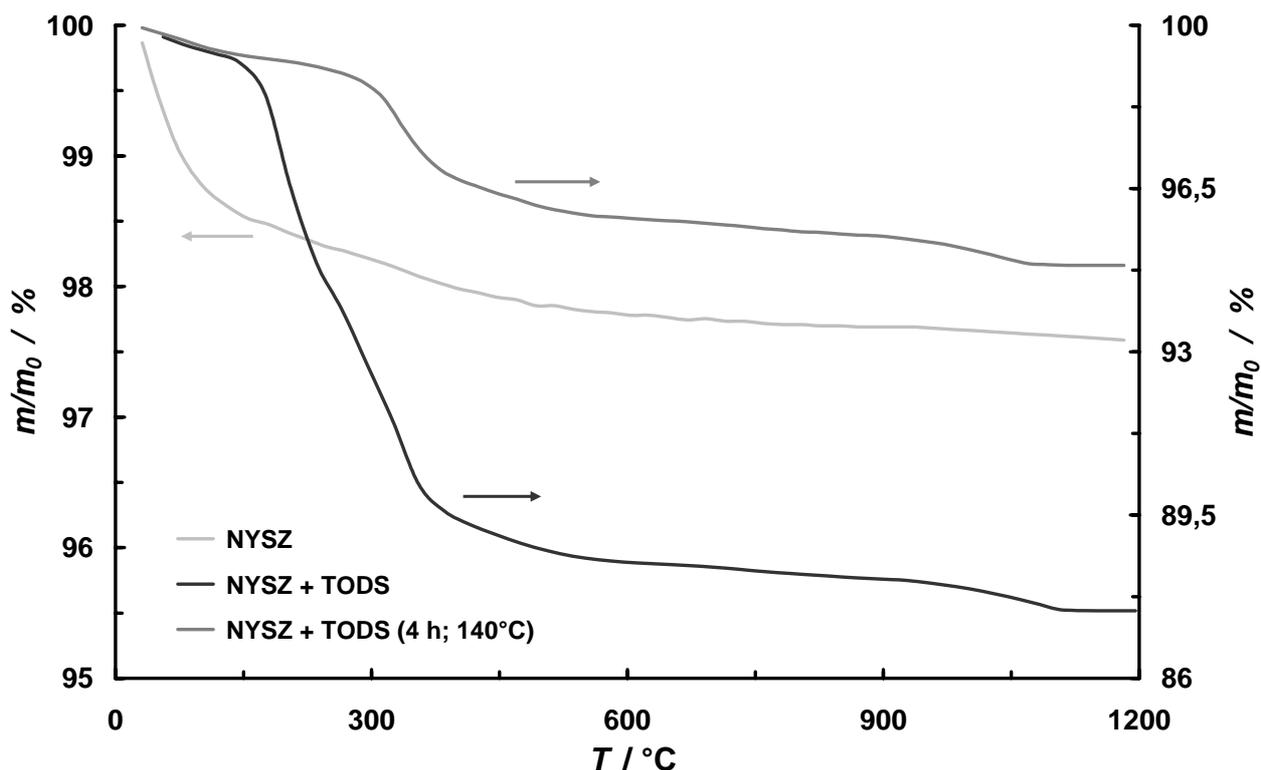


Abbildung 53. Temperaturabhängiger Masseverlust der Probe NYSZ in Abhängigkeit der Oberflächenmodifizierung (N_2 ; 15 K min^{-1}).

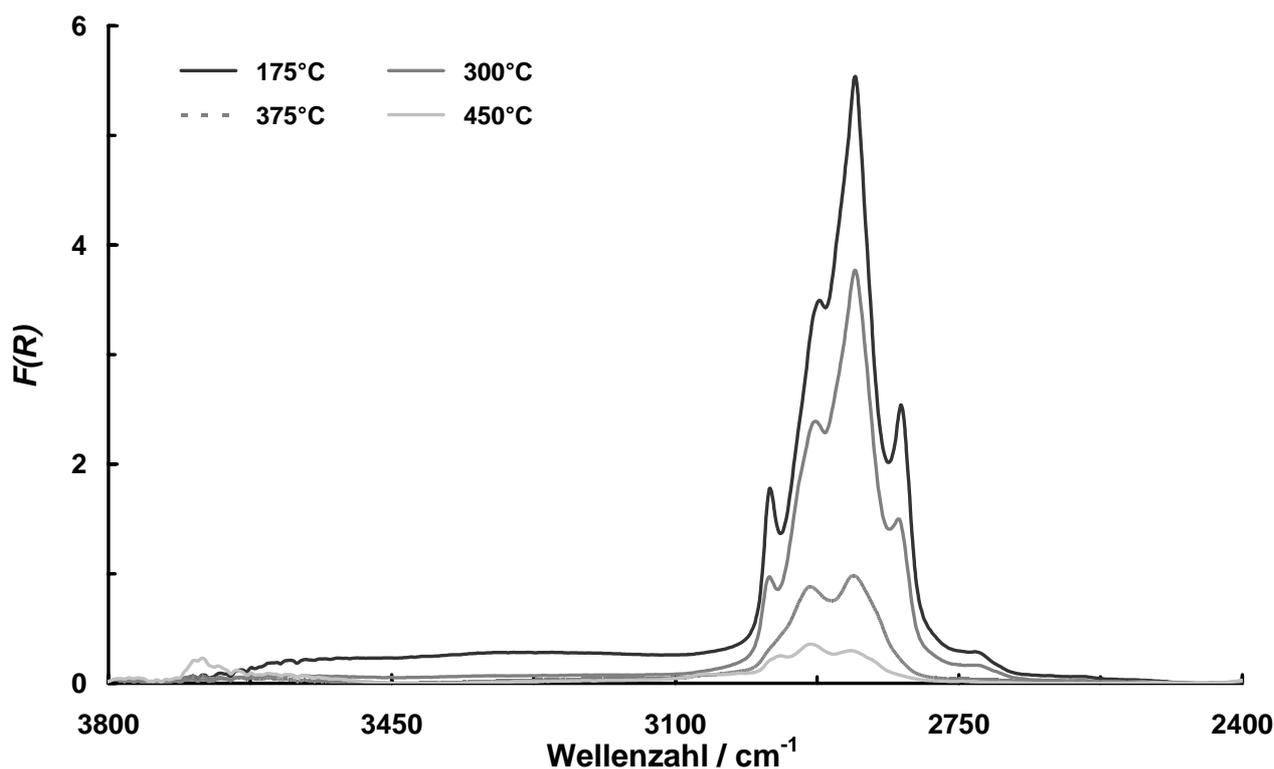
Zwischen 30 und 150°C ist ein wesentlich ausgeprägter Masseverlust der unbehandelten Probe NYSZ festzustellen. Die Massenspektren der TODS oberflächenmodifizierten Proben weisen in diesem Temperaturbereich deutlich geringere Mengen an Wasser und lediglich Spuren an Kohlenstoffdioxid auf. Daraus wird die Oberflächenverdrängung der H_2O - und CO_2 -Adsorbate durch 3,6,9-Trioxadecansäure abgeleitet.

Darüber hinaus unterscheiden sich die Massenspektren der TODS modifizierten Pulver von denen der unbehandelten Probe durch die intensiven m/z -Signale: 15 (CH_3^+), 18 (H_2O^+), 31 (CH_3O^+) und 44 (CO_2^+) bei höheren Temperaturen. Diese Signale korrelieren mit den Masseverlusten um 330°C und 450°C und deuten auf intramolekulare Fragmentierungsreaktionen bzw. auf die Desorption der auf der Oberfläche verbleibenden Carboxylatspezies hin. Des Weiteren zeigen die Thermogramme der organomodifizierten Pulverproben einen zusätzlichen Gewichtsverlust um 1025°C . Dieser ist in Übereinstimmung mit den simultan massenspektrometrisch detektierten CO_2 -Signalen auf die Oxidation des Restkohlenstoffanteils unter anteiliger Reduktion der ZrO_2 -Oberfläche zurückzuführen. Hierdurch ist auch die nach Thermolyse unter Inertgasatmosphäre deutliche Graufärbung der organikmodifizierten Proben zu erklären.

Auffällig ist der in Abhängigkeit der thermischen Vorbehandlung der oberflächenmodifizierten Pulver unterschiedliche m/m_0 -Verlauf. Die Masseabnahme zwischen 150 und 250°C ist der Desorption physisorbierter TODS-Adsorbate zuzuordnen. Diese werden in Übereinstimmung mit den in Abbildungen 51 und 52 gezeigten Ergebnissen bei der thermisch vorbehandelten TODS modifizierten Probe (4 h; 140°C) bei der Probenvorbereitung von der Oberfläche entfernt.

Zur Aufklärung der thermisch initiierten Fragmentierungs- und Desorptionsreaktionen werden ergänzend DRIFTS-Analysen durchgeführt. Abbildungen 54 (a) und (b) zeigen die Entwicklung des DRIFT-Spektrums der TODS oberflächenmodifizierten Probe NYSZ bei thermischer Belastung unter N_2 . Zur Aufnahme der Spektren wird die Probe nach 15-minütiger Konditionierung bei der jeweils angegebenen Temperatur auf 50°C abgekühlt.

(a)



(b)

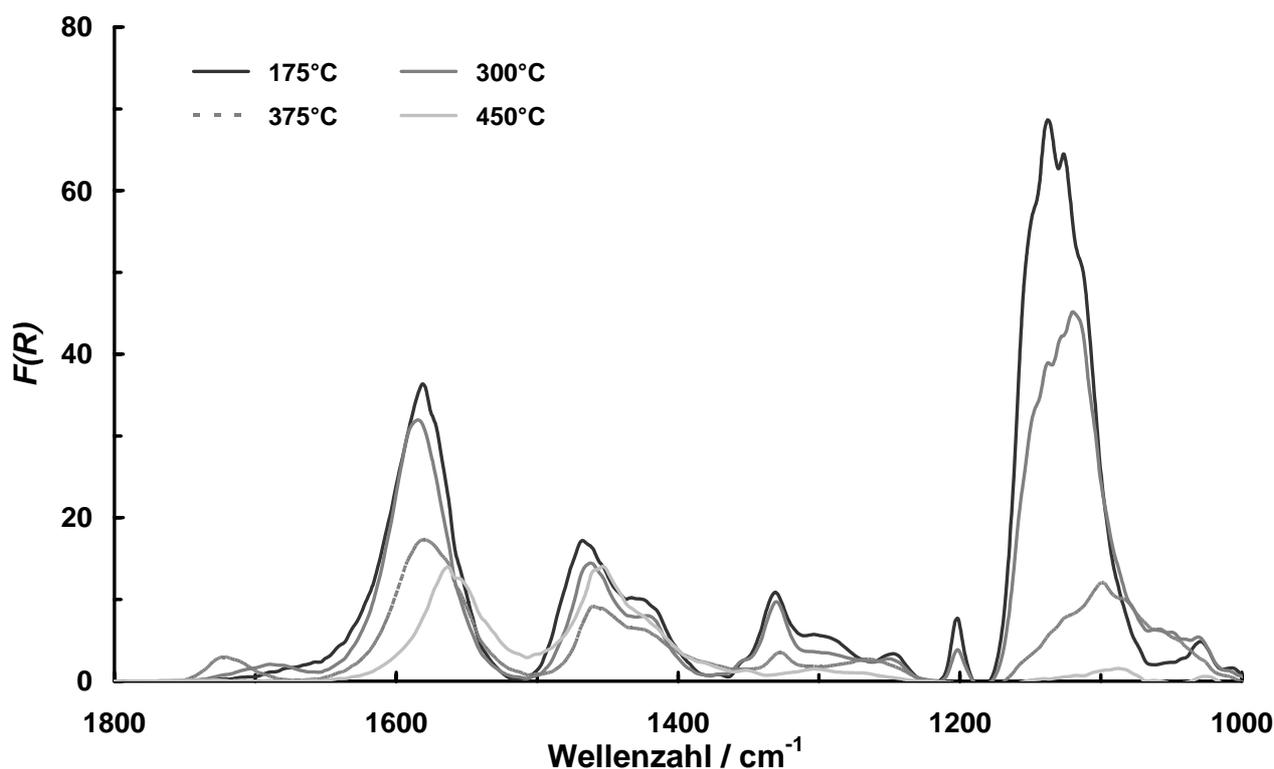


Abbildung 54. Entwicklung des DRIFT-Spektrums der oberflächenmodifizierten Probe NYSZ bei thermischer Belastung (175 - 450°C; N₂: 0,5 l min⁻¹); 3800 - 2400 cm⁻¹ (a) und 1800 - 1000 cm⁻¹ (b).

Mit steigender Temperatur sinkt auf Grund der einsetzenden Desorptionsreaktionen die Absorptionsintensität der charakteristischen Kohlenwasserstoff- ($\nu_s(\text{CH}_3)$: 2980 cm⁻¹; $\nu_{as}(\text{CH}_2)$: 2920 cm⁻¹; $\nu_s(\text{CH}_3)$: 2877 cm⁻¹; $\nu_s(\text{CH}_2)$: 2821 cm⁻¹; $\delta_{as}(\text{CH}_3)$: 1419 cm⁻¹; $\delta_s(\text{CH}_3)$: 1330 cm⁻¹), Ether- ($\nu_{as}(\text{CO})$: 1108 cm⁻¹) und Carboxylatschwingungen ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$: 1591 cm⁻¹; $\nu_s(\text{COO}^-)$: 1457 cm⁻¹). Dabei ist zwischen 300 und 375°C eine überproportionale Intensitätsabnahme zu beobachten. Zwischen 375 und 450°C wird die Carboxylatbande zu kleineren Wellenzahlen ($\nu_{as}(\text{COO}^-) \rightarrow 1560$ cm⁻¹) verschoben, während die Ether- und Kohlenwasserstoffsignale annähernd vollständig zurückgehen. Dies deutet auf Fragmentierungsreaktionen der TODS-Adsorbate, bei denen C-C- bzw. C-O-Einfachbindungen gebrochen werden, hin. Die an der Oberfläche verbleibenden Carboxylatspezies ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$: 1560 cm⁻¹) desorbieren erst bei höheren Temperaturen ($T > 400^\circ\text{C}$). Simultan bildet sich eine Absorption oberflächengebundener Hydroxylgruppen ($\nu_{s, \text{bridged}}(\text{OH})$: 3693 cm⁻¹) aus. Der Organo-Desorptionsprozess TODS modifizierter ZrO₂-Proben ist folglich in 2 Phasen, welche schematisch in Abbildung 55 dargestellt sind, zu unterteilen.

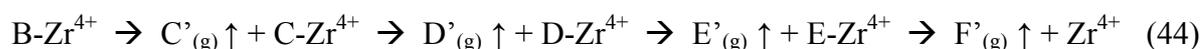


- Phase 1: $T > 150^{\circ}\text{C}$: Desorption physisorbierter 3,6,9-Trioxadecansäurespezies
- Phase 2: $T > 250^{\circ}\text{C}$: Fragmentierung und Desorption chemisorbierter TODS Adsorbate

Abbildung 55. Schematische Darstellung des TODS-Desorptionsprozesses.

Die Annahme, dass bei Einbringung thermischer Energie intramolekulare Fragmentierungsreaktionen eintreten, wird durch die anhand von DFT-Berechnungen ermittelte Bindungsenergie des TODS-Adsorbates bestätigt. Demzufolge ist die Energie der Bindung zwischen den Carboxylat-Spezies und $\text{Zr}_8\text{O}_{19}\text{H}_7$ (480 kJ mol^{-1}) größer als die Bindungsenergie der C-C- (348 kJ mol^{-1}) bzw. C-O- (358 kJ mol^{-1}) Einfachbindungen innerhalb des Adsorbates.^[141] Daher ist der Bindungsbruch einer C-C- bzw. C-O-Bindung gegenüber der Desorption der TODS-Spezies bevorzugt.

Auf Basis der TG/MS-Ergebnisse wird ein fünfstufiger Desorptionsmechanismus abgeleitet (Gleichungen 43 und 44).



Gleichung 43 (Reaktion 1) entspricht der Desorption der physisorbierten TODS-Moleküle, während Gleichung 44 (Reaktionen 2 - 5) den vierstufigen Fragmentierungsmechanismus beschreibt. Die eindeutige Identifizierung der Fragmente C bis F und C' bis F' ist auf Basis der DRIFTS- und TG/MS-Daten auf Grund der Überlagerung der Fragmentierungsreaktionen nicht möglich. Die experimentellen Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass nach den intramolekularen Fragmentierungsreaktionen, bei denen unterschiedliche sauerstoffhaltige Spezies ($\text{C}'_{(\text{g})}$, $\text{D}'_{(\text{g})}$) gebildet werden, an der Oberfläche essigsäureanaloge Adsorbate (D-Zr^{4+}) verbleiben. Diese dimerisieren bei $T > 260^{\circ}\text{C}$ unter Bildung von $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ bzw. OH- und CO_x -Adsorbaten (E-Zr^{4+}) zu Aceton ($\text{E}'_{(\text{g})}$; m/z : 58; 43; 15), wobei durch nachgelagerte Steam Reforming Reaktionen auch Anteile an $\text{CH}_{4(\text{g})}$ (m/z : 16; 15) und $\text{CO}_{2(\text{g})}$ (m/z : 44) entstehen.^[191-195] Die entsprechenden CO_x -Spezies desorbieren im letzten Reaktionsschritt als $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ($\text{F}'_{(\text{g})}$; m/z : 44).

Zur Evaluierung der kinetischen Parameter der Desorptions- bzw. Fragmentierungsprozesse wird die multivariate kinetische Analyse der thermogravimetrischen Daten durchgeführt (s. Abschnitt 3.10). Die berechneten (ber.) bzw. experimentell ermittelten (exp.) Massenverluste der TODS modifizierten Probe NYSZ sind in Abhängigkeit der Heizrate in Abbildung 56 dargestellt.

Die der numerischen Modellierung zu Grunde liegende Annahme der Irreversibilität der Desorptionsreaktionen wird durch die Entfernung der gasförmigen Desorptionsspezies aus dem Reaktionsraum im Rahmen der Messanordnung erfüllt.

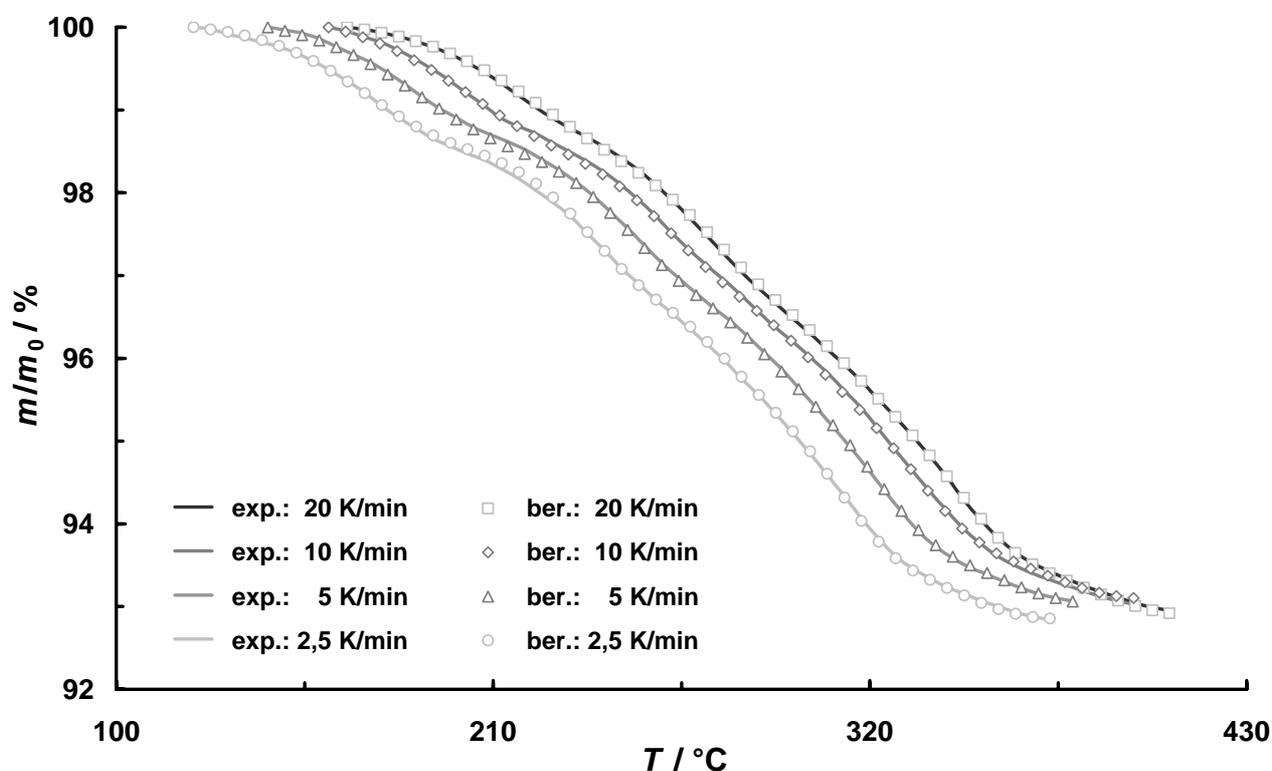


Abbildung 56. Vergleich der berechneten (ber.) und experimentell bestimmten (exp.) TODS-Thermogramme der Probe NYSZ in Abhängigkeit der Heizrate.

Abbildung 56 zeigt, dass die experimentellen Thermogramme präzise von dem entwickelten kinetischen Modell beschrieben werden. Die mittels multivariater kinetischer Modellierung der TG/MS-Analysen berechneten präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien der Desorptions- bzw. Fragmentierungsreaktionen sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die 95%-Konfidenzintervalle der kinetischen Parameter verdeutlichen die Zuverlässigkeit der evaluierten Daten.

Tabelle 14. Evaluierte kinetische Parameter der TODS-Desorptions- und Fragmentierungsprozesse an NYSZ.

Reaktion	$\log(A_{\text{des}}) / \text{s}^{-1}$	$E_{\text{A, evaluiert}} / \text{kJ mol}^{-1}$
1	$6,6 \pm 0,3$	80 ± 2
2	$10,9 \pm 0,5$	132 ± 5
3	$12,7 \pm 0,8$	160 ± 9
4	$13,2 \pm 0,8$	177 ± 9
5	$12,0 \pm 3,0$	173 ± 37

Die \pm Angaben entsprechen dem 95%-Konfidenzintervall

Die berechneten präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien der Desorptions- und Fragmentierungsreaktionen liegen im Bereich von $10^{6,6}$ bis $10^{13,2} \text{ s}^{-1}$ bzw. von 80 bis 177 kJ mol^{-1} . Dies entspricht der Größenordnung, die in der Literatur für die Desorption von Sondenmolekülen und die Fragmentierung organischer Substanzen angegeben wird.^[10,37,172] Das größere 95%-Konfidenzintervall der für Reaktion 5 bestimmten Parameter wird auf die geringe Signifikanz der 5. Desorptionsstufe innerhalb der Thermogramme zurückgeführt. Diese ist ausschließlich bei höheren Heizraten ($\geq 10 \text{ K min}^{-1}$) deutlich zu erkennen. Auf Basis der berechneten kinetischen Parameter wird das Design von Entbinderungsprofilen und damit die Optimierung der thermischen Entbinderung keramischer Grünkörper ermöglicht.^[10]

Zur Untersuchung des Einflusses der Ofenatmosphäre auf die Thermostabilität der TODS-Adsorbate werden die TG/MS-Versuche in O_2 -haltiger Atmosphäre wiederholt. Abbildung 57 zeigt den temperaturabhängigen Masseverlust der oberflächenmodifizierten Probe NYSZ in Abhängigkeit der Ofenatmosphäre.

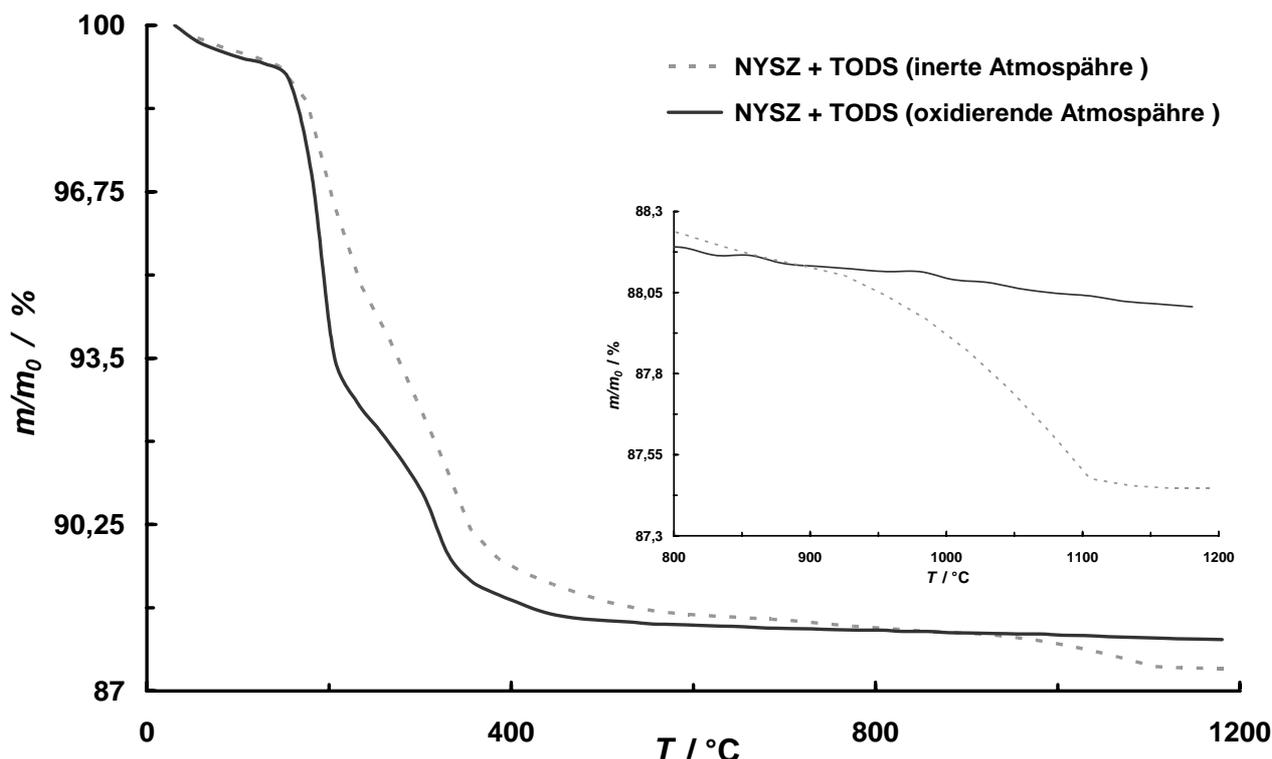
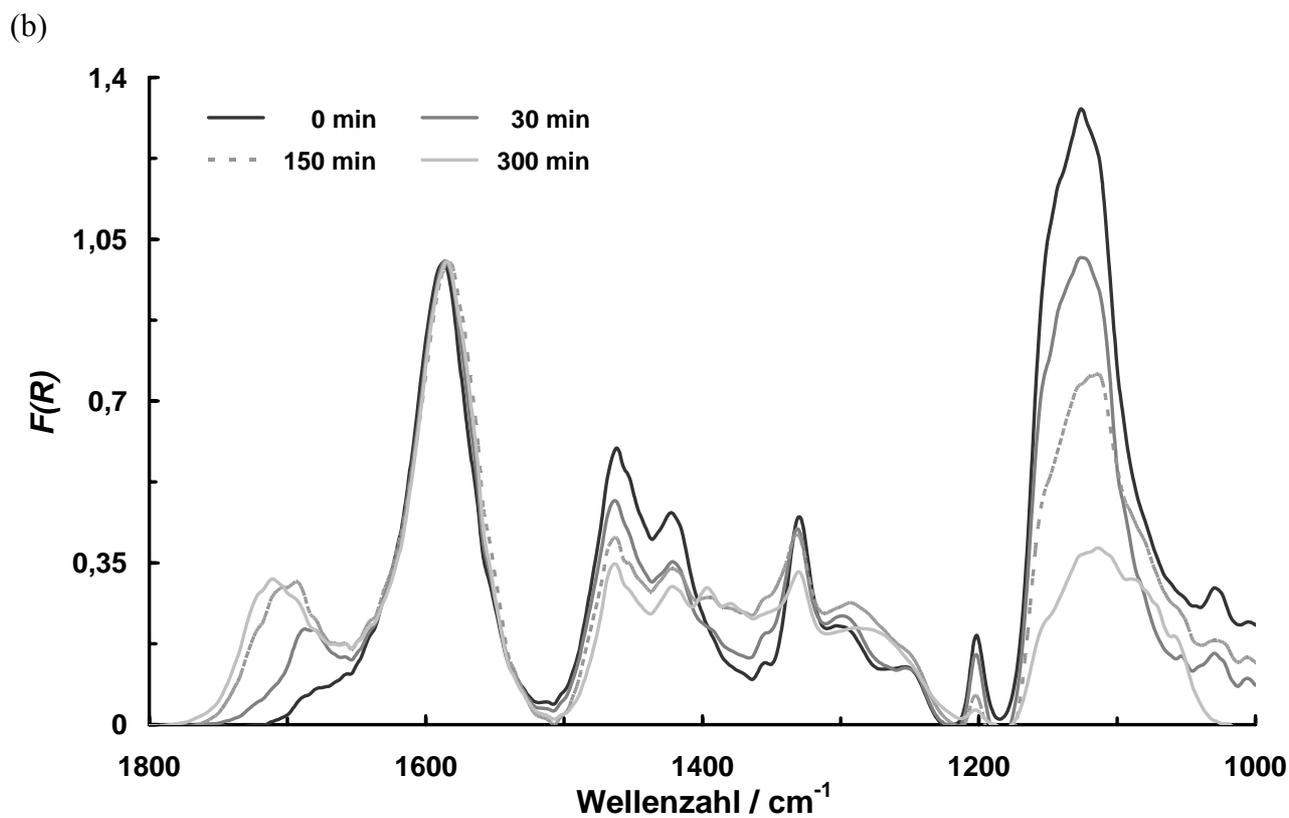
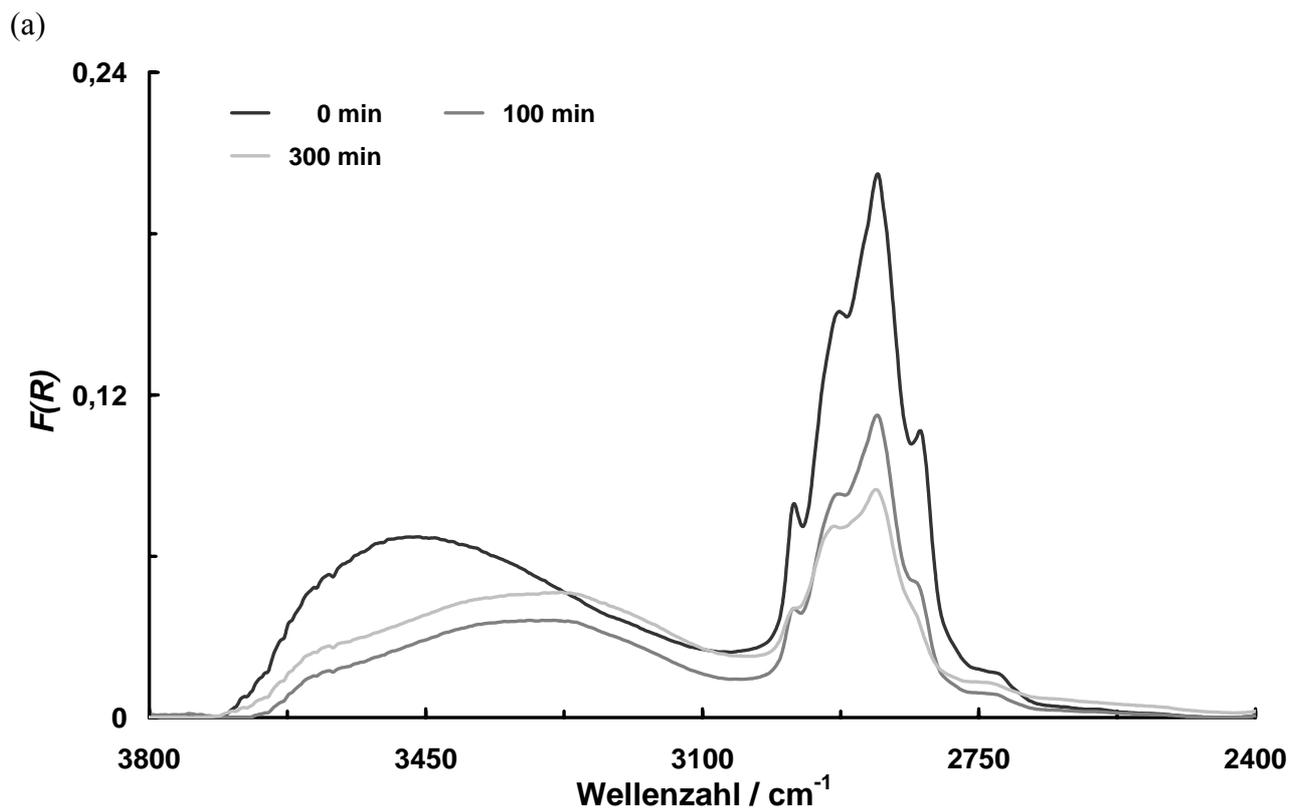


Abbildung 57. Temperaturabhängiger Masseverlust einer TODS modifizierten NYSZ-Probe in Abhängigkeit der Ofenatmosphäre (N_2 bzw. $20\% \text{O}_2$ in N_2 ; 15 K min^{-1}).

Auffallend ist der deutlich schnellere Masseverlust in oxidierender Atmosphäre, welcher in Übereinstimmung mit den intensiveren CO_2 -Signalen der erfassten Massenspektren (m/z : 44) auf einsetzende Oxidationsreaktionen zurückzuführen ist.

Zudem werden in sauerstoffhaltiger Atmosphäre sämtliche Organoadsorbate vollständig oxidiert. Der bei $T > 900^\circ\text{C}$ mit der Teilreduktion der ZrO_2 -Oberfläche verbundene Masseverlust wird daher nicht detektiert.

In Abbildung 58 ist die Entwicklung der DRIFTS-Spektren der TODS modifizierten Probe NYSZ in Abhängigkeit der Dauer der thermischen Behandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre ($23\% \text{O}_2$) bei 175°C dargestellt ($3800 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ (a); $1800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ (b); $1900 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ (c)). Auf Grund der unterschiedlichen Reflektivität der Proben werden die Spektren auf die Intensität der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$) normiert.



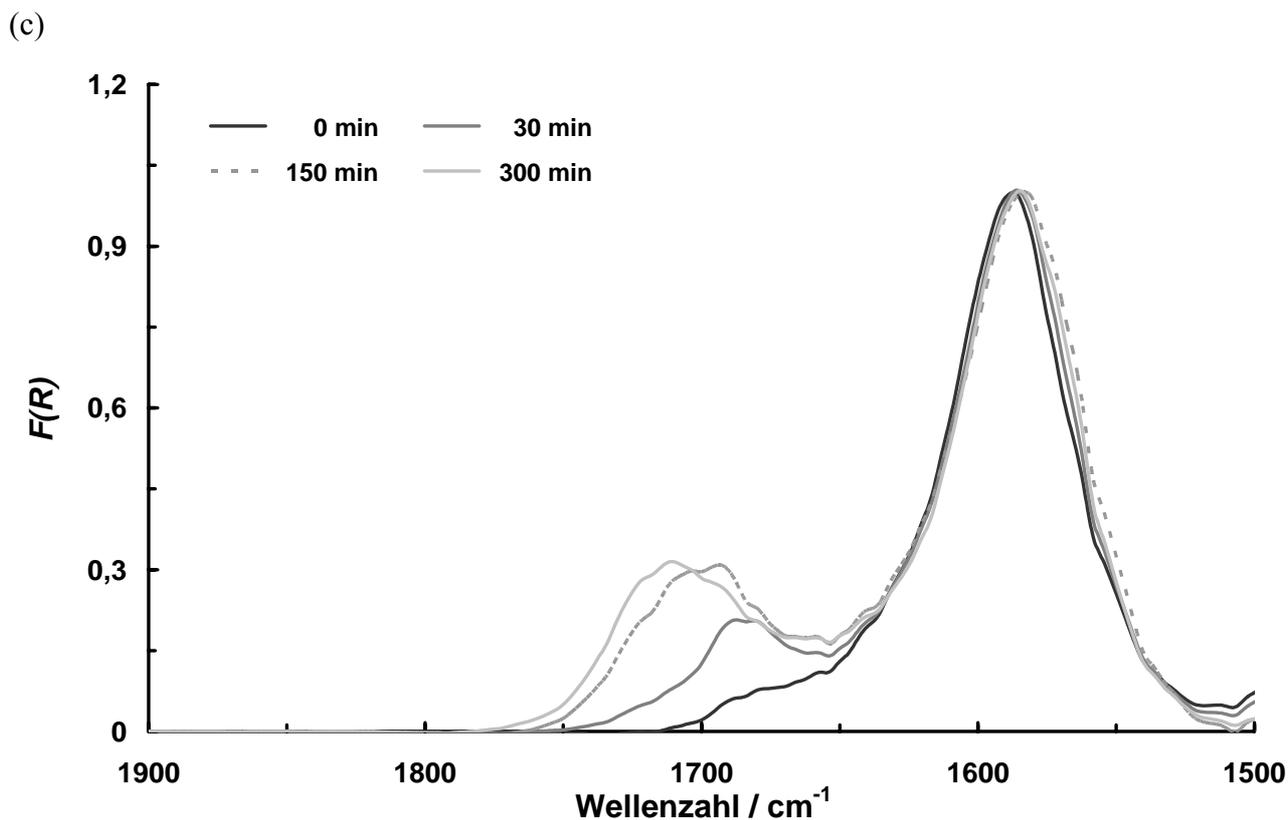


Abbildung 58. Entwicklung des DRIFT-Spektrums der oberflächenmodifizierten Probe NYSZ bei thermischer Belastung (175°C; 23% O₂: 0 - 300 min); 3800 - 2400 cm⁻¹ (a); 1800 - 1000 cm⁻¹ (b); 1900 - 1500 cm⁻¹ (c).

Durch die thermische Behandlung unter Atmosphärenbedingungen ist die Ausbildung einer neuen Bande um 1674 cm⁻¹, welche der symmetrischen Valenzschwingung einer Carbonylgruppe eines gebildeten Oxidationsproduktes ($\nu(\text{CO})$) zugeordnet wird, zu beobachten. Diese wird mit zunehmender Behandlungsdauer zu höheren Wellenzahlen verschoben ($\nu(\text{CO}) \rightarrow 1711 \text{ cm}^{-1}$). Die Lage der charakteristischen Carboxylatbande verändert sich im Laufe der Oxidation kaum ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1588 \rightarrow 1583 cm⁻¹). Die Absorptionsintensitäten der Ether- ($\nu_{\text{as}}(\text{CO})$: 1108 cm⁻¹) und Kohlenwasserstoffschwingungen ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$: 2980 cm⁻¹; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$: 2920 cm⁻¹; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$: 2877 cm⁻¹; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$: 2821 cm⁻¹; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$: 1419 cm⁻¹; $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$: 1330 cm⁻¹) nehmen mit zunehmender Oxidationsdauer bezogen auf die Intensität der Carboxylatschwingung überproportional ab.

Zur detaillierten Charakterisierung des gebildeten Oxidationsproduktes werden die zugehörigen ¹H- und ¹³C-MAS-NMR-Spektren aufgezeichnet (Abbildung 59).

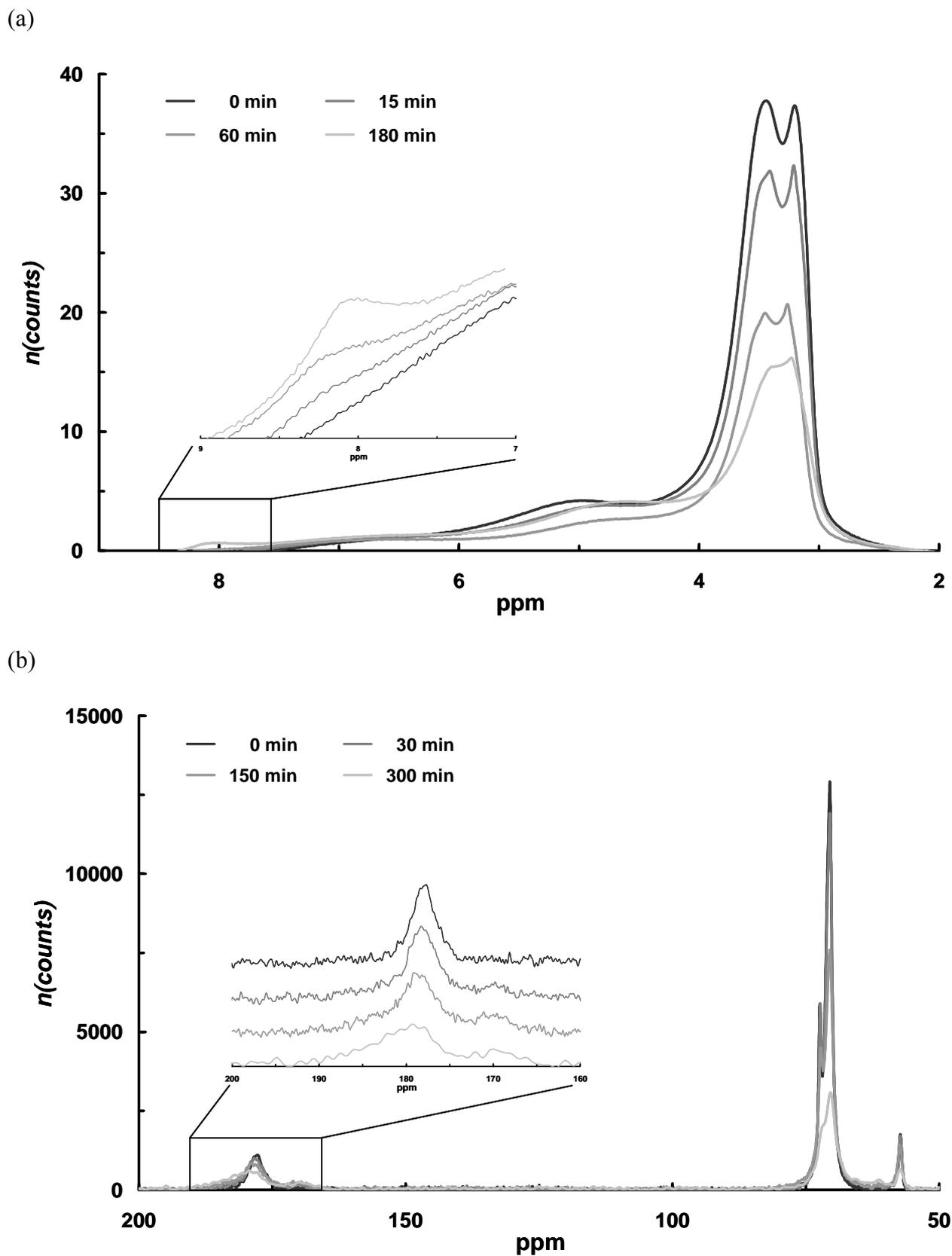
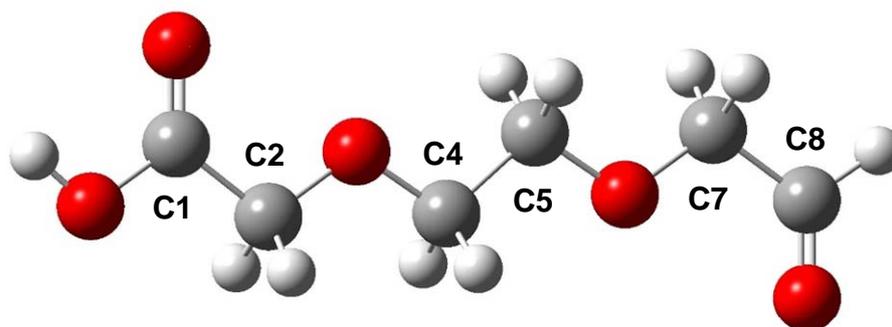


Abbildung 59. Entwicklung der ^1H - (a) und ^{13}C - (b) MAS-NMR-Spektren der TODS oberflächenmodifizierten Probe NYZ bei thermischer Belastung (175°C ; 23% O_2 : 0 - 300 min).

Mit zunehmender Dauer der thermischen Behandlung wird die Ausbildung eines ^1H -Signals bei 8,03 ppm und eines ^{13}C -Signals bei 170,2 ppm beobachtet. Diese Signale werden einem gebildeten Oxidationsprodukt zugeordnet. Simultan wird die Verbreiterung der Bande des Carboxyl-C-Atoms bei 178,0 ppm detektiert, während die Intensität der Signale der C-Atome der Ethergruppen ($\delta(\text{ppm})$: 72,2 \rightarrow 71,7; $\delta(\text{ppm})$: 70,4) und der terminalen Methylgruppe ($\delta(\text{ppm})$: 57,2) vermutlich durch oxidative Degradation abnehmen.

Die strukturelle Identifikation des gebildeten Oxidationsproduktes wird durch dichtefunktional theoretische Berechnungen unterstützt.^[53,65] Hierzu werden die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Signale möglicher oxidativer Degradationsprodukte von TODS berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen (Abbildung 60; Tabelle 15). Die Anbindung der entsprechenden Moleküle an den ZrO_2 -Cluster wird dabei nicht berücksichtigt. Dies erscheint auf Grund der geringen Beeinflussung der chemischen Verschiebungen der C_2 - C_{10} -Atome der TODS-Adsorbate durch den ZrO_2 -Cluster (s. Tabelle 13) als gerechtfertigt.

(a)



(b)

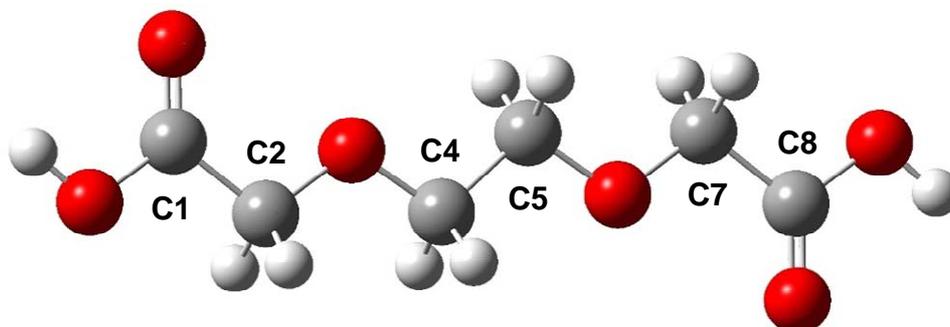


Abbildung 60. Auf Basis von DFT-Simulationen geometrieoptimierte Struktur möglicher Oxidationsprodukte der 3,6,9-Trioxadecansäure; Aldehyd-TODS (a); Säure-TODS (b).

Tabelle 15. Experimentell bestimmte und mittels DFT-Simulationen berechnete chemische Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Signale möglicher TODS-Oxidationsprodukte.

	Chemische Verschiebung / ppm		
	experimentell	berechnet	
	oxidiertes TODS Adsorbat	Aldehyd-TODS (Abb. 60 (a))	Säure-TODS (Abb. 60 (b))
H _{4-x}	3,53 / 3,43	3,64 / 3,61	3,65
H ₈	8,10	10,02	5,96
C ₂₋₅	71,7 / 70,4	74,2 / 71,6	74,0 / 71,6
C ₇	72,4	84,3	71,6
C ₈	170,2	200,1	176,6

Das bei der oxidativen Behandlung entstehende ^{13}C -Signal bei 170,2 ppm ist gegenüber der Carboxylbande des C₁-Atoms des Adsorbates um 7,8 ppm hochfeldverschoben und liegt im Bereich des Carboxyl-C₁-Signals der ungebundenen 3,6,9-Trioxadecansäure (C_{1, TODS, experimentell}: 172,9 ppm; s. Abschnitt 2.2.2, Tabelle 1).

Die mittels DFT Berechnungen für die Aldehyd-TODS Spezies vorhergesagte deutliche Tieffeldverschiebung der ^{13}C -Signale (C_{8, Aldehyd-TODS}: 201,1 ppm; C_{7, Aldehyd-TODS}: 84,3 ppm) wird experimentell nicht gefunden.

Dagegen stimmt die chemische Verschiebung der ^{13}C -Signale der oxidierten TODS modifizierten Probe gut mit der mittels DFT-Simulationen berechneten Lage der ^{13}C -Shifts der Säure-TODS-Spezies überein. Die experimentell detektierte Verbreiterung der Bande des Carboxyl-C₁-Atoms kann dabei auf die mit der voranschreitenden Oxidation der Etherkette verbundene Tieffeldverschiebung dieses Signals zurückgeführt werden (C_{1, TODS, DFT}: 172,9 ppm; C_{1, Säure-TODS, DFT}: 176,6 ppm).

Weiterhin resultiert aus der Kettenverkürzung ein zunehmend zu berücksichtigender –I-Effekt der C₁-Carboxylatgruppe auf die Carbonylgruppe des Oxidationsproduktes. Dies erklärt die beobachtete graduelle Verschiebung des entsprechenden DRIFTS-Signals ($\nu(\text{CO})$: 1674 cm⁻¹ → 1711 cm⁻¹) (Abbildung 58 (c)).

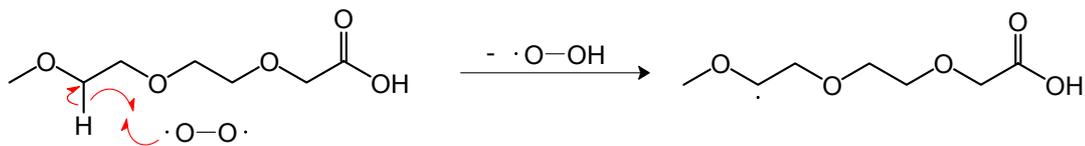
Das sich neu ausbildende ^1H -Signals bei 8,10 ppm wird von keinem der betrachteten möglichen Oxidationsprodukte gut beschrieben. In Analogie zu Abschnitt 2.2.2 kann jedoch angenommen werden, dass die im Rahmen der DFT-Simulationen nicht berücksichtigten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Adsorbaten eine Tieffeldverschiebung dieser Bande bewirken. Demnach handelt es sich bei dem beobachteten ^1H -Signal sehr wahrscheinlich um das ^1H -Signal der TODS-Säure-Spezies (H_8 , Säure-TODS, DFT: 5,96 ppm).

Basierend auf den spektroskopischen Daten wird angenommen, dass die Autoxidation der TODS-Adsorbate in Nachbarschaft der funktionellen Ethergruppen unter Ausbildung einer Aldehydfunktionalität (Abbildung 60 (a)) erfolgt. Diese wird unmittelbar zur korrespondierenden Säure (Abbildung 60 (b)) weiter oxidiert.

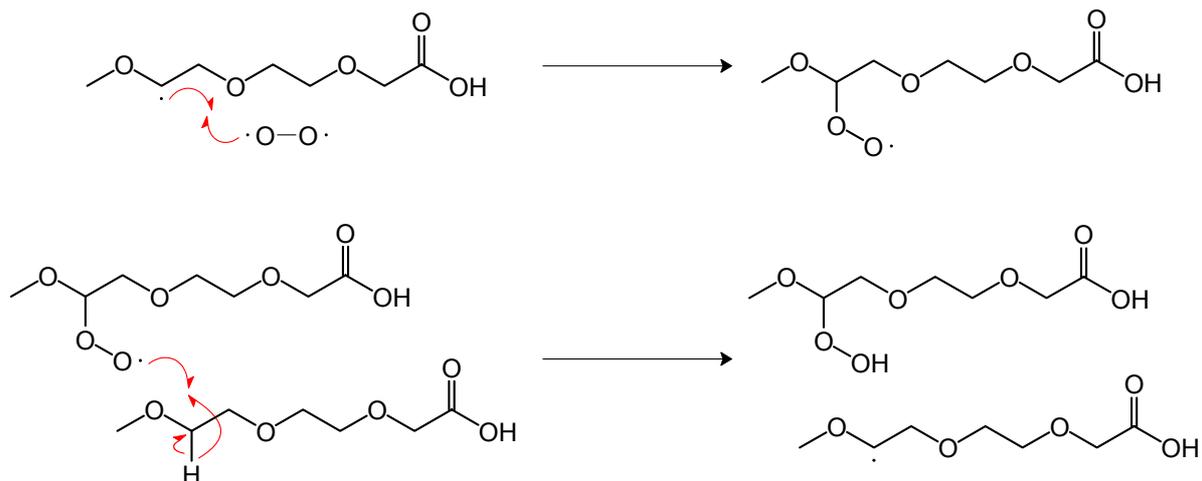
Die der Autoxidation der funktionellen Ethergruppen unter Bildung einer Aldehydfunktionalität zu Grunde liegenden möglichen Reaktionsmechanismen sind in Abbildung 61 dargestellt. Nach der radikalischen Hydroperoxidbildung (Abbildung 61 (a)) werden alternativ ein radikalischer Reaktionsmechanismus analog dem oxidativen Abbau von Polyvinyl Formal nach Beachell *et al.* (Abbildung 61 (b)) und ein Reaktionsmechanismus, welcher an die Halbacetalspaltung angelehnt ist, diskutiert (Abbildung 61 (c)).^[141,196,197] Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in Abbildung 61 auf die Darstellung der ZrO_2 -Oberfläche verzichtet.

(a)

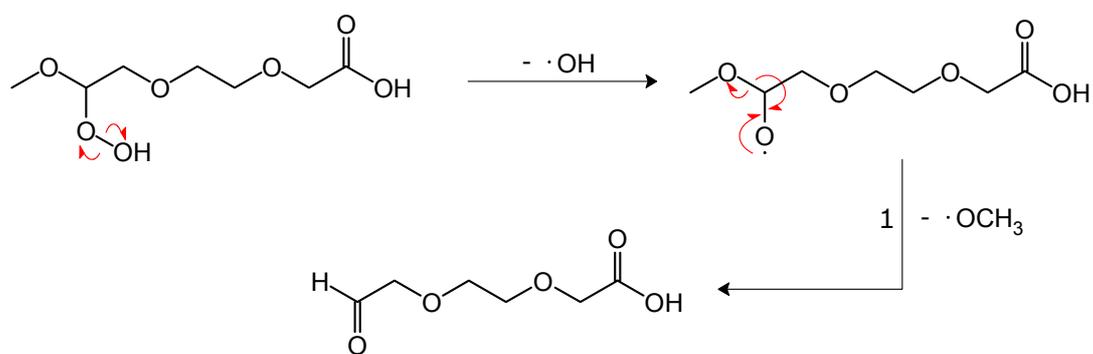
Kettenstart:



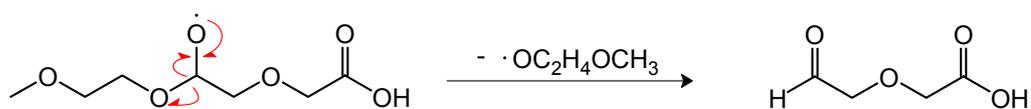
Propagationsschritte:



(b)

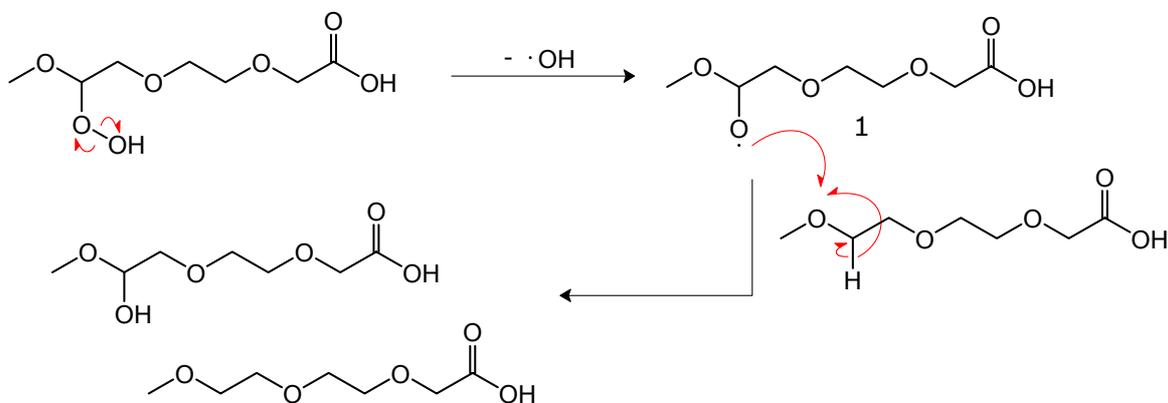


alternatives Oxidationsprodukt nach Angriff an 5-Position:

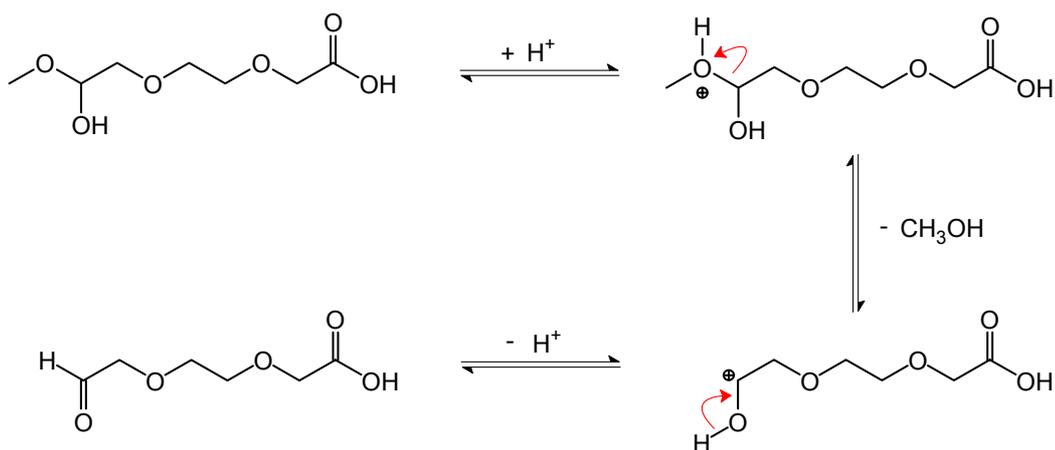


(c)

Halbacetalbildung:



Halbacetalspaltung:



alternatives Umsetzungsprodukt nach Oxidation an 5-Position:

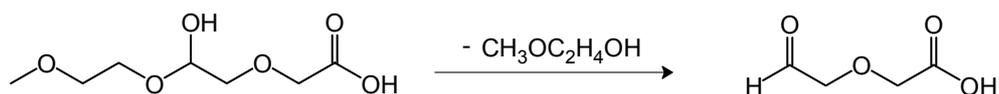


Abbildung 61. Autoxidation der TODS-Oberflächenadsorbate; Hydroperoxidbildung (a); Radikalischer Hydroperoxidzerfall (b); Alternativzerfall des Hydroperoxids (c).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde experimentell nicht aufgeklärt, nach welchem der in Abbildung 61 dargestellten Reaktionsmechanismen die Autoxidation der TODS-Adsorbate verläuft. Auf Basis der quantenmechanischen Berechnungen (B3LYP/3-21G) wird jedoch gefunden, dass der Zerfall der radikalisch gebildeten Oxiradikal-Spezies (1) gemäß Abbildung 61 (b) gegenüber der Wasserstoffabstraktion und der nachfolgenden Halbacetalspaltung energetisch begünstigt ist. Demzufolge ist die Aktivierungsenergie des radikalischen Oxiradikalzerfalls unter Bildung des Aldehyds und des Methoxyradikals (E_A : 71 kJ mol⁻¹) kleiner als die der Halbacetalspaltung (E_A : 113 kJ mol⁻¹).

Es wird angenommen, dass der gemäß Abbildung 61 (b) gebildete Aldehyd unter den vorliegenden Bedingungen unmittelbar unter Bildung der TODS-Säure-Spezies (Abbildung 60 (b)) oxidiert wird. An diese Reaktion schließt sich bei längerer thermischer Behandlung vermutlich die erneute Oxidation der Oberflächenadsorbate zu einer analogen C₅-TODS-Säure-Spezies an.

Es ist zu bemerken, dass sich die DRIFTS- und NMR-Spektren einer 3 - 9 Monate unter Atmosphärenbedingungen bei 25°C gelagerten TODS oberflächenmodifizierten NYSZ-Probe nicht grundlegend von den hier dargestellten spektroskopischen Daten der thermisch initiiert teiloxidierten, oberflächenmodifizierten NYSZ-Proben (0 - 300 min; 175°C; 23% O₂) unterscheiden (Abbildungen 58 und 59). Dies deutet darauf hin, dass TODS modifizierte ZrO₂-Proben auch bei Raumtemperatur einem stetigen Oxidationsprozess unterliegen.

Die durch Lagerung bzw. thermische Belastung, z.B. durch Trocknungsverfahren, hervorgerufene oxidative TODS-Degradation resultiert in modifizierten Dispergatoreigenschaften der 3,6,9-Trioxadecansäure hinsichtlich der Stabilisierung ethanolischer NYSZ-Suspensionen. Stabile ethanolische NYSZ-Suspensionen, welche für die elektrophoretische Abscheidung nanoskaliger Proben notwendig sind, werden weder unter Verwendung von 6 Monate lang gelagerten (25°C; 23 % O₂) noch unter Verwendung thermisch getrockneter TODS modifizierter NYSZ-Proben (150°C; 23 % O₂; 4 h) erhalten. Dies wird auf die mit der Autoxidation verbundene Kettenverkürzung der TODS-Adsorbate zurückgeführt. Gemäß Hidber [186] resultiert aus einer Kettenverkürzung organischer Dispergatoren von 1 nm ($d_{\text{TODS}}(\text{C}_1\text{-C}_{10})$) auf 0,5 nm ($d_{\text{TODS oxidiert}}(\text{C}_1\text{-C}_5)$) eine signifikante Reduktion der sterischen Dispergatoreigenschaft der Oberflächenmodifikatoren und somit die überproportionale Zunahme attraktiver Partikel-Partikel-Wechselwirkungen. Zudem ergeben sich durch die zusätzliche Aldehyd- bzw. Säurefunktionalität veränderte elektrostatische Verhältnisse, welche sich ebenfalls negativ auf die Dispergierwirkung auswirken könnten.

Die Autoxidation der TODS-Adsorbate ist demzufolge vor allem im Zusammenhang mit der Auswahl geeigneter Lagerungsbedingungen und Trocknungsprozessparameter TODS modifizierter ZrO_2 -Pulver zu berücksichtigen. Mit steigender Trocknungstemperatur und -dauer wird hierbei in sauerstoffhaltiger Atmosphäre eine zunehmende Oxidation der organischen Oberflächenadsorbate beobachtet. Dagegen werden durch Gefriertrocknungsprozesse physisorbierte TODS-Spezies nicht vollständig von der Oberfläche entfernt.

Auf Basis der spektroskopischen Daten und des vorgeschlagenen Degradationsmechanismus werden die folgenden Lagerungs- und Trocknungsempfehlungen für oberflächenmodifizierte Zirkoniumdioxidpulver gegeben. Bevorzugt sollten oberflächenmodifizierte Pulverchargen unter Schutzgasatmosphäre oder Sauerstoffausschluss bei Temperaturen kleiner $5^\circ C$ über einen Zeitraum von weniger als 6 Monaten gelagert werden. Des Weiteren sollte von einer thermischen Trocknung nachträglich organomodifizierter ZrO_2 -Proben in sauerstoffhaltiger Atmosphäre abgesehen werden. Es wird angenommen, dass hierdurch durch Dispergatoralterung verursachte Prozessierungsschwierigkeiten zukünftig reduziert bzw. vermieden werden können.

Anteilig gebildete Autoxidationsprodukte müssen weiterhin im Rahmen der Berechnung von Hansen- und Hamakerparametern zur theoretischen Entwicklung optimierter Compoundrezepturen berücksichtigt werden.

4.2.4 Polyvinylbutyral

Keramische Grünfolien werden derzeit serienmäßig in Gießfolienverfahren hergestellt. Dabei wird das keramische Pulver mit einem polymeren, organischen Binder mit Hilfe größerer Mengen organischer Lösemittel dispergiert. Als Polymerbinder wird häufig Polyvinylbutyral (PVB) eingesetzt.

Zur Skalierung und Optimierung der Verarbeitungsprozesse (nanoskaliger) ZrO_2 -Chargen ist ein detailliertes Prozessverständnis auf molekularer Ebene erforderlich. Die chemischen Wechselwirkungen innerhalb der verwendeten Grünkörperrezepturen werden am Beispiel eines in der Compoundentwicklung zentralen Systems (ZrO_2 / Polyvinylbutyral (PVB) / 3,6,9-Trioxadecansäure) aufgeklärt.

Hierzu werden in einem Knetprozess (130°C; 4 h) Grünkörperproben hergestellt (Tabelle 16). Der ZrO₂-Gehalt der Proben beträgt 15 Gew.-%.

Tabelle 16. Probenzusammensetzung der hergestellten Grünkörper.

Probe	ZrO ₂	Polymer	TODS-Modifikation	
			vorhergehend	nachträglich
I	NYSZ	PVB		
II	NYSZ	PVB	X	
III	NYSZ	PVB		X
IV	NZ	PVB		
V	NZ	PVB	X	
VI	NZ	PVB		X

Die Grünkörper unterscheiden sich sowohl hinsichtlich des verwendeten ZrO₂-Pulvers (NYSZ, NZ) als auch bezüglich der TODS-Oberflächenmodifizierung. Bei vorheriger TODS-Modifikation werden gemäß Abschnitt 4.2.3 mit TODS beaufschlagte ZrO₂-Pulver für die Grünkörperherstellung verwendet.

Dagegen wird die 3,6,9-Trioxadecansäure bei nachträglicher TODS-Modifizierung während der Grünkörperherstellung sukzessive auf das Knetfell aufgegeben. Die Charakterisierung der Grünkörperproben erfolgt mittels GPC/FTIR (s. Abschnitt 3.12). Des Weiteren werden die GPC-Probenscheiben durch REM/EDX-Messungen analysiert.

Abbildung 62 zeigt die resultierenden Signale des Brechungsindexdetektors (RID) der Proben IV - VI. Als Referenz ist zudem das Signal von reinem PVB dargestellt. Die RID-Signale der Grünkörper I - III unterscheiden sich nicht wesentlich von dem hier gezeigten Ergebnis.

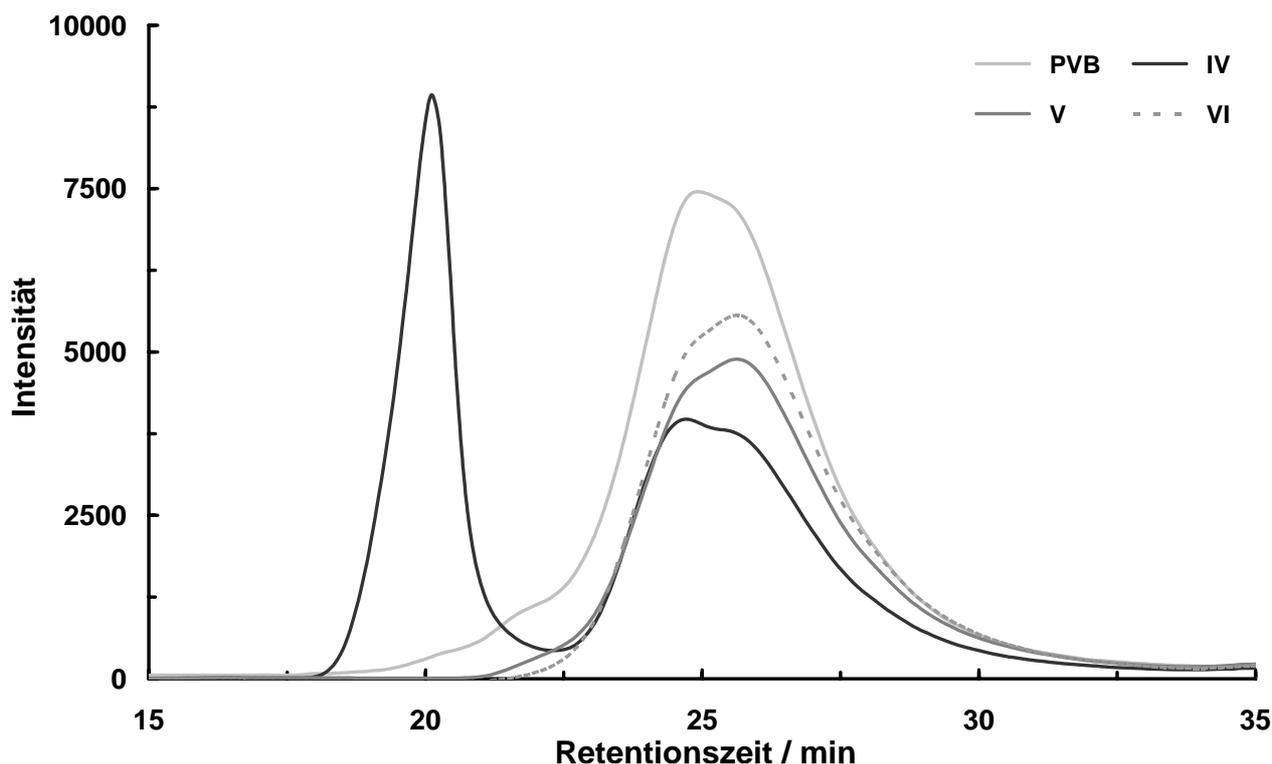


Abbildung 62. Vergleich der RID-Signale der Grünkörperproben in Abhängigkeit der Oberflächenmodifizierung; IV: NYSZ + PVB; V: NYSZ + TODS + PVB; VI: NYSZ + PVB + TODS.

Auffallend ist der in Abbildung 62 dargestellte Einfluss der TODS-Oberflächenmodifikation auf das RID-Signal. Die Probe IV (NYSZ + PVB) zeigt gegenüber PVB und den Grünkörpern, in denen das Pulver NYSZ vorhergehend bzw. nachträglich mit TODS modifiziert wurde, einen deutlich veränderten Signalverlauf. Die zusätzlich entstehende Bande (Retentionszeit: 20 min) ist auf ZrO_2 -Partikel, welche während des Knetprozesses von PVB umhüllt wurden und sich gegenüber der GPC-Säule wie PVB-Moleküle höherer Molekularmassen verhalten, zurückzuführen. Dies steht in Übereinstimmung mit den FTIR- und REM/EDX-Analysen der GPC-Probenscheiben.

Die FTIR-Spektren weisen in diesem Bereich Banden der ZrO_2 -Gitterschwingungen bzw. Absorptionen oberflächengebundener Carboxylat-Adsorbate auf. Die EDX-Spektren zeigen hohe Zirkoniumkonzentrationen (> 5 at.-%).

PVB weist eine Retentionszeit von 26 min auf. Bei Proben IV bis VI sind in diesem Bereich keine signifikanten ZrO_2 -Konzentrationen detektierbar. Die bei dieser Retentionszeit aufgenommenen FTIR-Spektren sind identisch zu denen von unbehandeltem PVB. Die EDX-Spektren zeigen ausschließlich Kohlenstoff- und Sauerstoffsignale.

Auf Basis der in Abschnitt 4.2.1 und 4.2.2 vorgestellten Ergebnisse wird angenommen, dass PVB über die ethanolanaloge funktionellen Gruppen koordinativ und unter Ausbildung von Ethanolat-Spezies an die Oberflächenzentren adsorbiert. Des Weiteren sind die Spaltung der essigsäureethylesteranalogen Gruppen sowie die Adsorptionsbeiträge der Dipol-Dipol- und der van der Waals-Wechselwirkungen der PVB-Moleküle mit den Oberflächengruppen zu berücksichtigen.

Die GPC/FTIR- und REM/EDX-Analysen verdeutlichen, dass 3,6,9-Trioxadecansäure innerhalb des Knetprozesses adsorbierte PVB-Moleküle von der Oberfläche verdrängt bzw. bei vorheriger Modifizierung der ZrO_2 -Pulver die freien Adsorptionszentren der Proben hinsichtlich der Adsorption von PVB blockiert. Demzufolge weist 3,6,9-Trioxadecansäure verglichen mit Polyvinylbutyral eine deutlich höhere Adsorptionstendenz an ZrO_2 auf. Dies muss im Rahmen der Entwicklung zukünftiger Grünkörperrezepturen berücksichtigt werden. So kann z.B. durch die Einwaage geringerer Dispergator Mengen die PVB-Adsorption erreicht werden. Daraus resultieren die anteilige Hydrophobierung der Oberfläche sowie die Stabilisierung von ZrO_2 -Partikeln in unpolaren Medien. Dies eröffnet neuartige Verarbeitungsalternativen keramischer Pulverproben.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten organischer Prozessmittel an ZrO_2 am Beispiel der Hilfsstoffe Ethanol (Lösungsmittel), Essigsäureethylester (Verarbeitungsadditiv), 3,6,9-Trioxadecansäure (Dispergator) und Polyvinylbutyral (polymerer Binder) detailliert charakterisiert. Das abgeleitete molekulare Prozessverständnis für die Herstellung keramischer Werkstoffe stellt ein leistungsfähiges Werkzeug zur Optimierung der Prozessparameter keramischer Verarbeitungsprozesse sowie zur Realisierung nachhaltiger keramischer Werkstoffentwicklungen dar.

DRIFTS und TPD wurden als geeignete Analysemethoden zur Aufklärung der Wirkungsmechanismen der Herstellungshilfsmittel identifiziert, für materialwissenschaftliche Anwendungen modifiziert und in Form eines neu konzipierten Analyseaufbaus realisiert. Die Methoden dienen der Charakterisierung und Quantifizierung aktiver Oberflächenzentren. Der Analyseaufbau erlaubt darüber hinaus die in situ Charakterisierung temperaturabhängiger, heterogener Reaktionen und temperaturabhängiger Adsorptionsprozesse an Metalloxidpulvern sowie an Edelmetallkatalysatoren.

Die physikalischen und chemischen (Oberflächen)-Eigenschaften der ZrO_2 -Pulver stellen die Basis des entwickelten Wechselwirkungsmodells dar und wurden daher umfassend untersucht. Die Pulverproben unterscheiden sich sowohl bezüglich der Korngrößenverteilung ($d_{50}(YSZ-A) \approx d_{50}(YSZ-B) \gg d_{50}(NYSZ) > d_{50}(NZ)$) und der Morphologie als auch hinsichtlich des Yttriumgehaltes ($Y\text{-at.}\% (YSZ-A) = Y\text{-at.}\% (YSZ-B) = Y\text{-at.}\% (NYSZ) > Y\text{-at.}\% (NZ)$) und der spezifischen Oberfläche ($S_{BET}(YSZ-A) \approx S_{BET}(YSZ-B) < S_{BET}(NYSZ) < S_{BET}(NZ)$). Letztere wird dabei auf kleinere Korngröße der Primärpartikel der Proben NYSZ und NZ zurückgeführt. Hinsichtlich der kristallographischen Phasenzusammensetzung zeigen Pulver YSZ-A, YSZ-B und NZ sowohl monokline als auch tetragonale Phasenanteile, während NYSZ ausschließlich tetragonale Phasenanteile aufweist.

Auf Basis der DRIFTS- und XPS-Ergebnisse werden an den unbehandelten Proben H_2O - und CO_2 -Oberflächenspezies sowie in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses der ZrO_2 -Pulver unterschiedliche Mengen an C_xH_y -Adsorbaten identifiziert.

Wasser wechselwirkt auf verschiedene Arten mit der ZrO_2 -Oberfläche. Einerseits adsorbieren H_2O -Moleküle unter Bildung von Oberflächenhydroxylgruppen dissoziativ. Dabei ist zwischen oberflächengebundenen, verbrückten und terminalen Hydroxylgruppen zu unterscheiden. Andererseits adsorbiert Wasser mittels eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms über eine Lewisäure / Lewisbase Wechselwirkung mit den Zr^{4+} -Ionen molekular an die ZrO_2 -Oberfläche. Des Weiteren kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Oberflächenoxidionen und Wassermolekülen, Hydroxylgruppen und Wassermolekülen sowie zwischen physisorbierten Wassermolekülen und weiteren Wassermolekülen. Die Struktur der physisorbierten Wasserschichten wird als tridymitartig beschrieben. An den ZrO_2 -Oberflächen der Proben YSZ-A, YSZ-B, NYSZ und NZ werden ferner Oberflächencarboxylate und -carbonate sowie molekular adsorbierte CO_2 -Spezies gefunden. Die Adsorption von Kohlenwasserstoffen basiert auf der koordinativen Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffatomen und den Übergangsmetallionen bzw. zwischen den Wasserstoffatomen und den Oberflächenoxidionen.

Die beschriebenen Adsorptionsprozesse sind reversibel. Eine Desorption wird je nach Bindungsmechanismus durch N_2 -Spülung (Erniedrigung des Partialdruckes der gasförmigen Verbindungen) bzw. durch Einbringen thermischer Energie bewirkt.

Auf Basis der DRIFTS- und GC/MS-Experimente wurde für die Oberflächenhydroxylgruppen der Probe NYSZ auf Grund der Deprotonierung von EtOH bzw. Aceton ein sehr geringer pK_B -Wert abgeleitet ($pK_B(OH) < -4$). Die hohe Basizität der OH-Zentren muss im Rahmen der Entwicklung zukünftiger Grünkörperrezepturen, z.B. vor dem Hintergrund der baseninitiierten Spaltung von Herstellungsadditiven und der Initiierung katalytischer Prozesse, berücksichtigt werden. Durch die vorherige Zugabe organischer Säuren (z.B. Dispergatoren) bilden sich unter Entfernung der basischen Zentren Carboxylat-Spezies aus. Damit wird die Basizität der Oberfläche deutlich reduziert. Zukünftige Arbeiten könnten in diesem Zusammenhang die gezielte Veränderung der basischen Eigenschaften der ZrO_2 -Chargen durch Verwendung unterschiedlicher Dotierstoffe und Dotierstoffkonzentrationen untersuchen.

Neben der Art der Oberflächengruppen ist die Anzahl der Zentren, mit denen die organischen Prozessmittel während des Verarbeitungsprozesses der ZrO_2 -Chargen interagieren können, für die Optimierung der Grünkörperherstellung von Interesse. Diese wurden durch TPD-Experimente unter Verwendung des Sondenmoleküls NH_3 quantifiziert.

Die thermisch unbehandelten Zirkoniumdioxide unterscheiden sich sowohl bezüglich der massebezogen adsorbierten Ammoniakmenge ($N(\text{YSZ-A}) \approx N(\text{YSZ-B}) \ll N(\text{NYSZ}) < N(\text{NZ})$) als auch bezüglich der flächenbezogen adsorbierten NH_3 -Stoffmenge ($N(\text{YSZ-A}) \approx N(\text{YSZ-B}) \approx N(\text{NYSZ}) > N(\text{NZ})$). Durch die thermisch initiierte H_2O -, CO_2 - bzw. HC-Desorption ist eine Zunahme der Anzahl der flächenbezogenen Oberflächentren zu beobachten ($N(\text{YSZ-A}) \approx N(\text{YSZ-B}) \approx N(\text{NYSZ}) > N(\text{NZ})$). Die so bestimmte Anzahl an Zentren ist für die definierte Dosierung organischer Prozessmittel, die H_2O - und CO_x -Adsorbate von der Oberfläche verdrängen können, wie z.B. Dispergatoren, im Rahmen der Grünkörperentwicklung von zentraler Bedeutung. In Übereinstimmung mit Bergström *et al.* führt die Zugabe einer äquivalenten Dispergatormenge zur Maximierung der Dispergatorwirkung und somit zur Minimierung der Viskosität der Suspension (Abbildung 63).^[183] Dies ermöglicht die Prozessierbarkeit von Suspensionen höherer Feststoffgehalte.^[13,14]

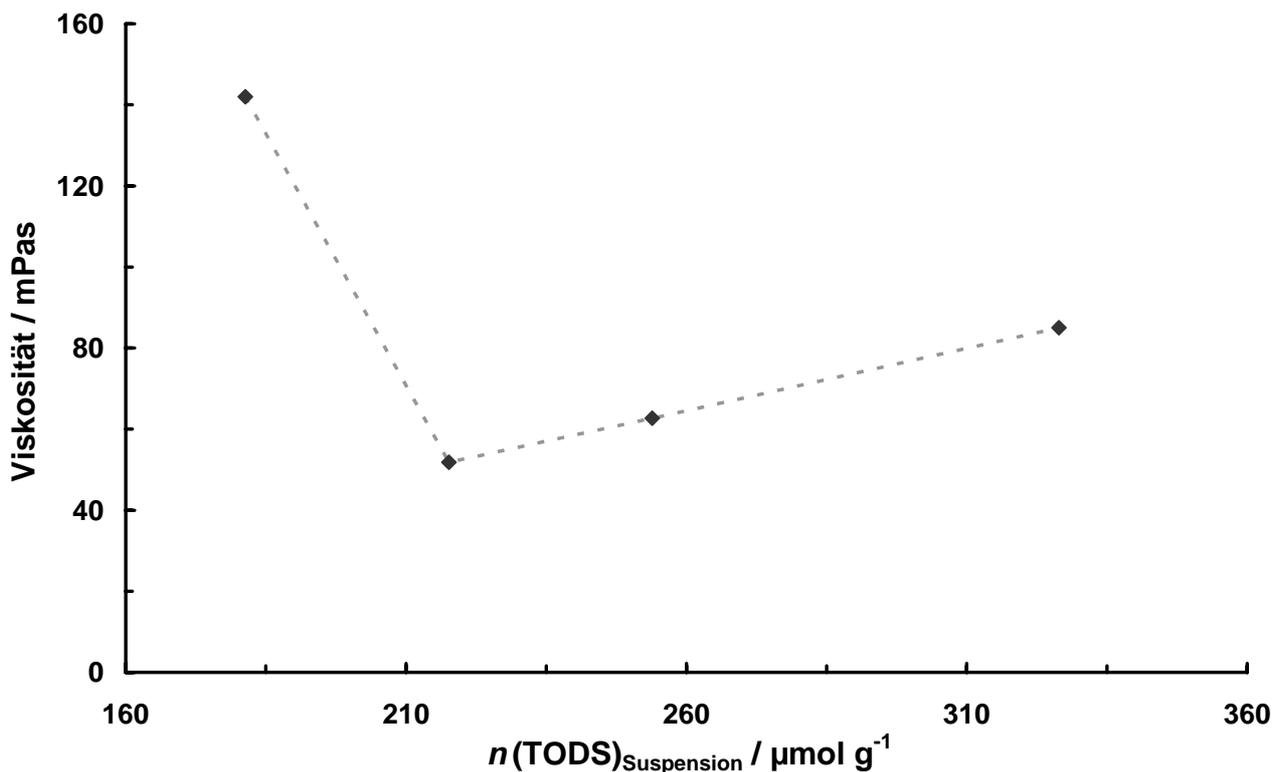


Abbildung 63. Viskosität wässriger NYSZ-Suspensionen in Abhängigkeit der TODS Oberflächenbelegung.

Die im Rahmen dieser Arbeit in Abhängigkeit der Analyseverfahren bestimmte Anzahl an Adsorptionszentren (N) der Probe NYSZ ist in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17. Anzahl der Adsorptionszentren (N) der Probe NYSZ in Abhängigkeit der verwendeten Analyseverfahren.

Analyseverfahren	$N / \mu\text{mol g}^{-1}$
Gravimetrisch	310
TG/MS	185
DRIFTS	$200 < x < 300$
TPD	$258,5 \pm 6,0$
„Viskosität“	$215 < x < 260$

Die quantifizierte Anzahl an Adsorptionszentren der Probe NYSZ liegt zwischen 185 und $310 \mu\text{mol g}^{-1}$.

Vor dem Hintergrund der in Abhängigkeit der Analyseverfahren zu berücksichtigenden Messungenauigkeiten und systematischen Fehler (Gravimetrie: Anwesenheit physisorbierter Adsorbate; TG/MS: thermisch initiierte Oxidations- und Fragmentierungsprozesse der Adsorbate; etc.) und der mit den DRIFTS-Untersuchungen verbundenen hohen Anzahl an Probenansätzen erscheint die Methode der TPD zur Quantifizierung der Adsorptionzentren keramischer Pulver als besonders geeignet. Auf Basis der Ergebnisse der TPD-Untersuchungen wird das spezifische Design der Grünkörperrezepturen, d.h. die Anpassung der Prozessmitteldosierung in Abhängigkeit von der Zahl der Adsorptionszentren, und somit die Optimierung der Grünkörperherstellung ermöglicht.

Auf Basis der NH_3 -TPD begleitenden DRIFTS-Analysen wird gefunden, dass Ammoniak auf zwei Arten mit der Oberfläche wechselwirkt. Die NH_3 -Adsorption an Zr^{4+} -Zentren erfolgt zum einen durch die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit einem leeren Orbital des Metallions. Zum anderen adsorbiert Ammoniak koordinativ an terminale und verbrückte Oberflächenhydroxylgruppen. Mit Hilfe eines im Rahmen dieser Arbeit entwickelten numerischen Modells wurden auf Basis der TPD-Experimente kinetische Parameter der Adsorption und Desorption von NH_3 an ZrO_2 evaluiert, wodurch sekundäre Informationen über die Oberflächengruppen erhalten wurden. Die berechneten Aktivierungsenergien der Desorptionsreaktionen liegen im Bereich von 100 bis 105 kJ mol^{-1} ($\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HO-Zr}^{4+}$) bzw. von 141 bis 164 kJ mol^{-1} ($\text{H}_3\text{N} \cdots \text{Zr}^{4+}$). Dies entspricht der Größenordnung, die in der Literatur für die Desorption von Sondenmolekülen, die koordinativ an oxidische Substrate gebunden sind, angegeben wird.

Die Unterschiede der Aktivierungsenergien werden von der thermischen Stabilität der Adsorbate widerspiegelt. Durch die evaluierten $\varepsilon_{j,\theta}$ -Faktoren stellt das vorgestellte numerische Modell nicht nur eine effektive Möglichkeit zur Bestimmung von Aktivierungsenergien von Desorptionsreaktionen dar, sondern liefert auch ein Maß für die Oberflächenheterogenität.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Ansätze zur detaillierten Charakterisierung der (Oberflächen)-Eigenschaften keramischer Materialien stellen die Grundlage für die angestrebte Standardisierung keramischer Prozesse dar. Eine auf Basis dieser Verfahren zu entwickelnde Pulverspezifikation und die daraus resultierende Standardisierung sollten künftig die optimierte Beherrschung keramischer Prozesse ermöglichen.

Hinsichtlich der Analyse der spezifischen Wechselwirkungen organischer Prozessmaterialien mit ZrO_2 -Oberflächen wurde gefunden, dass Ethanol, das in Gießfolienverfahren häufig als Lösungsmittel eingesetzt wird, über die koordinative Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms mit den leeren Orbitalen der Zr^{4+} -Ionen molekular an ZrO_2 adsorbiert. Ferner werden EtOH-Moleküle durch die basischen Oberflächenhydroxylgruppen deprotoniert und lagern sich als Ethanolat-Spezies an die Oberfläche an. Die adsorbierten Moleküle desorbieren im He Strom unter Bildung von Ethen (m/z : 28 ($C_2H_4^+$), 27 ($C_2H_3^+$) und 26 ($C_2H_2^+$)) bei $275^\circ C \leq T \leq 375^\circ C$ dissoziativ. Die Bindungsenthalpie der Ethanolat Adsorbate (ΔH_{ads} : 454 kJ mol^{-1}) an einen $Zr_8O_{19}H_7$ -Cluster sowie die Aktivierungsenergie der Ethenbildung (E_A : 344 kJ mol^{-1}) wurden anhand dichtefunktionaltheoretischer Methoden (DFT) evaluiert. Der auf Basis der DFT-Berechnungen vorhergesagte Reaktionsverlauf der Ethenbildung wurde durch Analyse der massen- und DRIFTS-spektroskopischen Daten der EtOH-Desorptionsuntersuchungen in Inertgas unter Verwendung verschieden deuterierter Ethanolmoleküle experimentell bestätigt.

Organische Prozesshilfsmittel und Verarbeitungsadditive weisen neben Hydroxylgruppen häufig Esterfunktionalitäten auf. Vor diesem Hintergrund war die Untersuchung der spezifischen Wechselwirkung der Modellsubstanz Essigsäureethylester (EE) mit ZrO_2 -Oberflächen von besonderem Interesse. Essigsäureethylester wird bei der Anlagerung an ZrO_2 durch die basischen Oberflächenhydroxylgruppen ($pK_B(OH) < -2$) gespalten. Die bei der Esterspaltung gebildeten Carboxylationen adsorbieren anschließend auf Grund ihrer im Vergleich zu Alkoholen höheren Adsorptionstendenz an die Zr^{4+} -Zentren ($\Delta H_{ads, AcH}$: 493 kJ mol^{-1} ; $\Delta H_{ads, EtOH}$: 454 kJ mol^{-1}). Demnach können Säuren bzw. Ester verwendet werden, um aktive ZrO_2 -Oberflächenzentren bezüglich der Adsorption und Dehydroxylierung von Alkoholen zu blockieren.

Aus dem identischen Adsorptionsverhalten von Essigsäure und Essigsäureethylester hinsichtlich der gebildeten Oberflächenspezies wurde die Einsetzbarkeit von Essigsäureethylester als Modifikatorprecursor anstelle von Essigsäure als direkter Modifikator für keramische Materialien, welche reaktive Oberflächengruppen, insbesondere basische Hydroxylgruppen, aufweisen, abgeleitet. Die Verwendung von Modifikatorprecursoren bietet in diesem Zusammenhang wesentliche Prozessierungsvorteile.

Zum einen werden die mit der Verwendung acider Modifikatoren verbundenen Korrosionsproblematiken umgangen. Zum anderen handelt es sich um einen selbstregulierenden Modifikationsprozess. Nach Absättigung der reaktiven Oberflächengruppen werden keine weiteren Modifikatormoleküle gebildet. Nicht vollständige Oberflächenbelegungen bzw. Übersättigungen der Oberflächen werden dadurch ausgeschlossen. Aus einer so z.B. gewährleistetbaren monomolekularen Dispergatorbedeckung keramischer Oberflächen resultiert gemäß Bergström *et al.* die Maximierung der Dispergatorwirkung und somit die Minimierung der Viskosität keramischer Suspensionen.^[183] Dies ermöglicht die Prozessierbarkeit von Suspensionen höherer Feststoffgehalte, wobei die für die Maßschneidung der Grünkörperrezepturen an entsprechende Pulverchargen notwendige aufwendige Quantifizierung aktiver Oberflächenzentren entfällt.^[13,14]

Besonderer Vorteil dieser Vorgehensweise ist weiterhin, dass Rohstoffschwankungen ohne komplexe Messtechniken innerhalb der Verarbeitungsprozesse berücksichtigt und gegebenenfalls ausgeglichen werden. Solche Schwankungen führen bei der Verarbeitung von Metalloxiden zu großen Problemen hinsichtlich der Prozessierbarkeit dieser Substanzen. Der selbstregulierende Oberflächenmodifikationsprozess erscheint daher für die Prozessierung normal-, μ - sowie sub- μ und nanoskaliger Metalloxide wesentlich. Ferner werden neben a priori vorhandenen Oberflächenzentren durch Materialsynthese, durch Prozessierungsschritte, insbesondere durch Mahl- und Knetprozesse, sowie durch weitere chemische und physikalische Prozesse in situ gebildete Adsorptionszentren bzw. funktionelle Gruppen und Oberflächen direkt modifiziert. Die graduelle Zudosierung entsprechender Prozesshilfsmittel bzw. die Regulierung des Zudosierungsprozesses durch die Realisierung aufwendiger Online-Analyseverfahren ist nicht notwendig.

Der beschriebene selbstregulierende Oberflächenmodifikationsprozess wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt.

Neben Essigsäureethylester können hierbei auch andere esterhaltige Oberflächenmodifikatorprecursoren verwendet werden. So bietet die Variation der σ -I-Effekte durch die Auswahl der Substituenten von Essigsäureethylester die Möglichkeit, die thermische Stabilität der resultierenden Oberflächenspezies zu regulieren (T_{des} (Trifluoressigsäure): 250°C; T_{des} (Essigsäure): 325°C; T_{des} (Trimethylessigsäure): 500°C). Darüber hinaus hat die Modifikation der sterischen Ansprüche der Substituenten einen wesentlichen Einfluss auf die sterischen Dispergatoreigenschaften der Adsorbate.

Dies ist vor allem vor dem Hintergrund der Entwicklung maßgeschneiderter Grünkörperrezepturen und verbesserter Entbinderungsprofile interessant. Des Weiteren können hierdurch die elektrostatischen Oberflächeneigenschaften gezielt verändert werden. Dies stellt eine Schlüsselfunktion hinsichtlich der Optimierung elektrophoresebasierter Herstellungsprozesse keramischer Materialien dar.

Des Weiteren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das temperatur-, atmosphären- und oberflächenbedeckungsgradabhängige Sorptionsverhalten der als Dispergator in der Compoundentwicklung eingesetzten 3,6,9-Trioxadecansäure aufgeklärt. TODS adsorbiert unter Bildung von Carboxylat-Adsorbaten an ZrO_2 . Diese entstehen durch Reaktion der funktionellen Säuregruppe der 3,6,9-Trioxadecansäure mit den Oberflächenhydroxylgruppen. Die thermisch initiierte TODS-Desorption unter Inertgas (N_2) wurde durch Analyse detaillierter temperaturvarianter DRIFTS- und TG/MS-Untersuchungen als zweistufiger Prozess (Fragmentierungs- und Desorptionsreaktionen) charakterisiert. Im Rahmen der TODS-Fragmentierung verbleiben essigsäureanaloge Adsorbate an der Oberfläche. Diese dimerisieren bei $T > 260^\circ C$ unter Bildung von $H_2O_{(g)}$ bzw. OH- und CO_x -Adsorbaten zu Aceton (m/z : 58; 43; 15). Durch nachgelagerte Steam Reforming Reaktionen entstehen zusätzlich geringe Anteile an $CH_{4(g)}$ (m/z : 16; 15) und $CO_{2(g)}$ (m/z : 44). Die kinetischen Parameter der entsprechenden Elementarreaktionen wurden durch die multivariate kinetische Modellierung der thermogravimetrischen Daten evaluiert. Die präexponentiellen Faktoren der Desorptions- und Fragmentierungsreaktionen liegen im Bereich von $10^{6,6}$ bis $10^{13,2} s^{-1}$, die entsprechenden Aktivierungsenergien betragen 80 bis 177 $kJ mol^{-1}$. Dies entspricht der Größenordnung, die in der Literatur für die Desorption von Sondenmolekülen und die Fragmentierung organischer Substanzen angegeben wird. Auf Grundlage der berechneten Daten wurde die Optimierung der thermischen Entbinderung TODS modifizierter NYSZ-Proben ermöglicht.

Die Lagerung sowie die Trocknung TODS modifizierter ZrO_2 -Proben unter sauerstoffhaltigen Bedingungen führten zur Autoxidation organischer Oberflächenadsorbate. Diese resultiert in der Reduktion der spezifischen Dispergatoreigenschaften der 3,6,9-Trioxadecansäure hinsichtlich der Stabilisierung ethanolischer NYSZ-Suspensionen. Stabile ethanolische NYSZ-Suspensionen, welche für die elektrophoretische Abscheidung nanoskaliger Proben notwendig sind, konnten weder unter Verwendung von 6 Monate lang gelagerten ($25^\circ C$; 23 % O_2) noch unter Verwendung von thermisch getrockneten TODS modifizierten NYSZ-Proben ($150^\circ C$; 23 % O_2 ; 4 h) hergestellt werden. Dies wurde auf die mit der Autoxidation verbundene Kettenverkürzung zurückgeführt. Gemäß Hidber [186] resultiert aus einer Kettenverkürzung organischer Dispergatoren von 1 nm ($d_{TODS}(C_1-C_{10})$) auf 0,5 nm ($d_{TODS\text{ oxidiert}}(C_1-C_5)$) eine signifikante Reduktion der sterischen Dispergatoreigenschaft der Oberflächenmodifikatoren und somit die überproportionale Zunahme attraktiver Partikel-Partikel-Wechselwirkungen.

Die Autoxidation der TODS-Adsorbate ist vor allem im Zusammenhang mit der Auswahl geeigneter Lagerungsbedingungen und Trocknungsparameter TODS modifizierter ZrO_2 -Pulver zu berücksichtigen. Auf Basis der spektroskopischen Daten (DRIFTS, ^{13}C -CPMAS-NMR) und der reaktionsmechanistischen Betrachtungen wurde eine Lagerungsempfehlung für oberflächenmodifizierte Zirkoniumdioxidpulver vorgeschlagen. Bevorzugt sollten Pulverchargen oberflächenmodifizierter Zirkoniumdioxidpulver unter Schutzgasatmosphäre oder Sauerstoffausschluss bei Temperaturen kleiner $5^\circ C$ über einen Zeitraum von weniger als 6 Monaten gelagert werden. Des Weiteren sollte von einer thermischen Trocknung nachträglich organomodifizierter ZrO_2 -Proben in sauerstoffhaltiger Atmosphäre abgesehen werden. Somit sollen durch Dispergatoralterung verursachte Prozessierungsschwierigkeiten zukünftig reduziert bzw. vermieden werden.

Anteilig gebildete Autoxidationsprodukte müssen weiterhin im Rahmen der Berechnung von Hansen- und Hamakerparametern zur theoretischen Entwicklung optimierter Compoundrezepturen berücksichtigt werden.

Des Weiteren wurde gefunden, dass Polyvinylbutyral (PVB), das häufig als polymerer Binder in der Grünkörperherstellung eingesetzt wird, über die ethanolanalogen funktionellen Gruppen koordinativ und unter Ausbildung von Ethanolat-Spezies an ZrO_2 -Oberflächenzentren adsorbiert.

Ferner sind die Spaltung der essigsäureethylesteranalogen Gruppen sowie die Adsorptionsbeiträge der Dipol-Dipol- und der van der Waals-Wechselwirkungen der PVB-Moleküle mit den Oberflächengruppen zu berücksichtigen. Auf Basis von GPC/FTIR- und REM/EDX-Analysen wurde gefunden, dass 3,6,9-Trioxadecansäure innerhalb des Knetprozesses adsorbierte PVB-Moleküle von der Oberfläche verdrängt bzw. bei vorheriger Modifizierung der ZrO₂-Pulver die freien Adsorptionszentren der Proben hinsichtlich der Adsorption von PVB blockiert. Dies wurde auf die verglichen mit Polyvinylbutyral deutlich höhere Adsorptionstendenz der 3,6,9-Trioxadecansäure an ZrO₂ zurückgeführt und muss im Rahmen der Entwicklung zukünftiger Grünkörperrezepturen berücksichtigt werden. So kann z.B. durch die Einwaage geringerer Dispergatormengen die PVB-Adsorption erreicht werden. Daraus resultieren die anteilige Hydrophobierung der Oberfläche sowie die Stabilisierung von ZrO₂-Partikeln in unpolaren Medien. Dies eröffnet neuartige Verarbeitungsalternativen keramischer Pulverproben.

Des Weiteren ist für die zukünftige Optimierung der Verarbeitungsprozesse keramischer Materialien die Modifizierung der verwendeten Dispergatoren und des eingesetzten Bindersystems durch Einführung funktioneller Gruppen denkbar. Hieraus resultieren veränderte elektrostatische Eigenschaften sowie systemangepasste sterische Ansprüche der verwendeten Materialien. Gemäß Jones *et al.* führt die Einführung von Sauerstoffverknüpfungen zur Optimierung der Oxidationsstabilität und zur Veränderung charakteristischer Dispersionseigenschaften wie der Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte.^[198]

Innovative Verarbeitungskonzepte von Nanopartikeln könnten weiterhin, z.B. auf Basis der Partikelstabilisierung mittels amphiphiler Polymere, entwickelt werden. Diese basiert auf der Funktionalisierung der Oberfläche mit einem reaktiven Anker-Co-Polymer (z.B. Polystyrol-alt-Maleinanhydrid), an welches ein amphiphiles Polymer über entsprechende funktionelle Gruppen gebunden wird. Amphiphile Polymere bilden in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität invertierbare Strukturen aus. Kohut *et al.* gelang hiermit die Modifizierung nanoskaliger TiO₂-Partikeln, welche sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln stabile Suspensionen bilden.^[199,200]

Die Silylierung oxidischer bzw. metallischer Oberflächen könnte eine Alternative zur Adsorption maßgeschneiderter Polymere darstellen. So reagieren Chlorsilane unter Bildung von Salzsäure und entsprechenden Silanspezies mit Oberflächenhydroxylgruppen.

Geeignet substituierte Silyl-Gruppen könnten dazu beitragen, die Oberflächenchemie gezielt zu regulieren sowie katalytisch aktive Hydroxylgruppen zu blockieren. Dabei sollten auf Grund der Korrosionsproblematik möglichst chlorfreie Adsorptionsprecursoren verwendet werden.

Ferner könnten in zukünftigen Arbeiten neuartige Ansätze zur Oberflächenmodifikation in Anlehnung an die Schutzgruppenchemie entwickelt und bezüglich ihres Einsatzpotentials beurteilt werden.^[201,202]

Es wird angenommen, dass sich die entwickelten Ansätze zur detaillierten Charakterisierung oberflächenchemischer Eigenschaften sowie die gezielte Veränderung der Oberflächenchemie keramischer Materialien auf Basis der abgeleiteten Wechselwirkungsmodelle als zielführend hinsichtlich der Optimierung der Verarbeitungsprozesse keramischer Pulver erweisen.

In diesem Zusammenhang könnten Festkörperoberflächen gezielt modifiziert werden, um ihre Reaktivität, Benetzbarkeit, Biokompatibilität, Rauigkeit sowie Morphologie zu regulieren und spezifische physikalisch chemische Eigenschaften einzustellen.

So ist z.B. die Gewährleistung einer hohen Suspensionsstabilität durch Kontrolle der Partikel-Partikelwechselwirkungen für die Verarbeitbarkeit nanoskaliger Rohstoffe im Sinne einer kostengünstigen Herstellung von Materialien mit hohem Wertschöpfungspotential von großer Bedeutung. Die Entwicklung druckbarer Leiterplatten auf Basis halbleitender nanopartikulärer Schichten auf flexiblen Substraten, wofür die Bereitstellung stabiler nanoskaliger Suspensionen unter Berücksichtigung der elektronischen Eigenschaften der Partikel notwendig ist, verspricht z.B. die Realisierung einer kostengünstigen Alternative zu den konventionellen auf Si-Wafern basierenden Technologien.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass kombinierte analytische, materialwissenschaftliche und theoretische Verfahren einen effektiven Ansatz zur Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens organischer Prozessmaterialien, zur Aufklärung von Elementarreaktionen und Wirkungsmechanismen sowie zur Evaluierung korrespondierender kinetischer und thermodynamischer Parameter darstellen. Das abgeleitete molekulare Prozessverständnis stellt ein leistungsfähiges Werkzeug zur Optimierung der Prozessparameter keramischer Verarbeitungsprozesse sowie zur Realisierung nachhaltiger keramischer Werkstoffentwicklungen dar.

A Verwendete Abkürzungen und Symbole

A.1 Abkürzungsverzeichnis

BET	Brunauer, Emmet und Teller
CC	Coupled Cluster
CI	Configuration Interaction
CP	Cross Polarisation
CSTR	Continuous Stirred-Tank Reactor
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOE	Design of Experiments
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DTGS	Deuteriertes Triglycinsulfat
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis
EE	Essigsäureethylester
EI	Electron Impact
EtOH	Ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fourier-Transformation
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarot
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie / Massenspektrometrie
GGA	Generalised Gradient Approximation
GIAO	Gauge-Invariant Atomic Orbital
GPC	Gelpermeationschromatographie
GPC/FTIR	Gelpermeationschromatographie / Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie-Kopplung
HC	Hydrocarbons
IR	Infrarot
LBA	Line Broadening Analysis
LD	Laserdiffraktometrie
MAS	Magic Angle Spectroscopy
MCSCF	Multiconfiguration Self Consistent Field
MCT	Mercury Cadmium Telluride
MP2	Møller Plesset Störungstheorie

MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NO _x	Stickstoffoxide (NO und NO ₂)
PAN	Peroxyacetylnitrat
PFR	Plug Flow Reactor
PVB	Polyvinylbutyral
REM	Rasterelektronenmikroskopie
REM/EDX	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie
RID	Refractive Index Detector
SEM	Scanning Electron Microscopy
SOP	Standard Operating Procedure
TA	Thermische-Analyse
TG	Thermogravimetrie
TG/MS	Thermogravimetrie / Massenspektrometrie
THF	Tetrahydrofuran
TODS	3,6,9-Trioxadecansäure
TPD	Temperatur Programmierte Desorption
TWC	Three Way Catalyst
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction
YSZ	Yttrium Stabilised Zirconia

A.2 Symbolverzeichnis

a	van der Waals Konstante a
α_i	Anteil des Sondenmoleküls i am Gesamtvolumen
$\alpha\text{-ZrO}_2$	monoklines ZrO ₂
A_j	präexponentieller Faktor der j-ten Reaktion
$A_{\text{ads; des}}$	präexponentieller Faktor der Adsorption bzw. Desorption
A_{ZrO_2}	aktive Oberfläche der ZrO ₂ -Probe
b	van der Waals Konstante b
b	Parameter der numerischen Modellierung der TPD-Spektren
β	Heizrate
β	Halblinienbreite

β -ZrO ₂	tetragonales ZrO ₂
c	Konzentration
c_0	Eingangskonzentration der Stufenmarkierung
c_i^{aus}	Konzentration der desorbierten Komponente i
$c_{\text{NH}_3(\text{g}),\text{in}}$	NH ₃ -Konzentrationen am Reaktoreingang
$c_{\text{NH}_3(\text{g}),\text{out}}$	NH ₃ -Konzentrationen am Reaktorausgang
$c_{S_{\text{mkl}; \text{tet}}}$	Kristallitgröße der monoklinen bzw. tetragonalen Phase
γ -ZrO ₂	kubisches ZrO ₂
C	temperaturabhängige Adsorptionskonstante
Γ_{ZrO_2}	Oberflächenkonzentration der Adsorptionszentren
d	Teilchendurchmesser
d_i	Durchmesser, den $i\%$ der Partikel unterschreiten
$d(\text{X}-\text{Y})$	Abstand zwischen den Atomen X und Y
$\delta_{\text{s}; \text{as}}$	symmetrische bzw. asymmetrische Deformationsschwingung
ε	dekadischer Extinktionskoeffizient
$\varepsilon_{j,\Theta}$	Proportionalitätsfaktor zur Berücksichtigung der Nachbarschaftswechselwirkungen im Rahmen der TPD-Modellierung
E_{ads}	Adsorptionsenergie
$E_{\text{A},j}$	Aktivierungsenergie der j -ten Reaktion
E_{B}	Elektronenbindungsenergie
E_{kin}	kinetische Energie
F	Faradaykonstante
F	Strömungsgeschwindigkeit (TPD-Untersuchungen)
$F(R)$	Kubelka-Munk-Funktion
$F(t)$	Summenfunktion
$F(x,b)$	durch Modellfunktion berechnete Werte
h	Plancksches Wirkungsquantum
$h\nu$	Photonenenergie
$i.D.$	Innendurchmesser
I	Strahlungsdichte der Probe
I_0	Strahlungsdichte eines nicht absorbierenden Standards
k	Scherrer-Konstante
k_j	Geschwindigkeitskonstanten der j -ten Reaktion
KZ_{X}	Koordinationszahl des Elementes X

L	Länge
L	mittlere Kristallitgröße
λ	Wellenlänge der verwendeten Strahlung
λ	Luftzahl
m	Masse
m_0	Ausgangsmasse
\bar{m}	gemittelte benachbarte Massenzahlen
Δm	Massenverlust (TG-Analysen)
Δm	im Massenspektrum sicher erkennbares Masseninkrement
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
μ	dynamische Viskosität
μ_1	erstes Moment der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
n	Stoffmenge
n_{ads}	adsorbierte Stoffmenge
n_i	Stoffmenge der desorbierten Komponente i
n_m	spezifische Stoffmenge in der Monoschicht
$v_{ij}, v_{nm}; v_{op}$	stöchiometrische Koeffizienten der Spezies i , n und o der j -ten, m -ten bzw. p -ten Reaktion
N	Anzahl der Messwerte
N	Anzahl der Adsorptionszentren der ZrO_2 -Proben
$N^{(Zr; OH)}$	Anzahl der Zr- bzw. OH-Adsorptionszentren der ZrO_2 -Proben
$NH_3^{(Zr; OH)}$	NH_3 , das an Zr^{4+} -Zentren bzw. Hydroxylgruppen adsorbiert
p	Druck
p	Adsorbatdruck (BET Experimente)
p_0	Sättigungsdampfdruck (BET Experimente)
$p_1(O_2)$	Sauerstoffpartialdruck im Abgas
$p_2(O_2)$	Sauerstoffpartialdruck der Luft
p_k	kritischer Druck
pK_B	negativer dekadischer Logarithmus der Basenkonstante K_B
ρ	Dichte
$P(t)$	Verweilzeitverteilungsfunktion
Q	Residuenquadrate
r	Reaktionsgeschwindigkeit
R	ideale Gaskonstante

R	relatives Reflexionsvermögen
R_{\max}	Massenauflösung
Re	Reynoldszahl
s	partikelgrößenverteilungsabhängiger Streukoeffizient
S_{BET}	Spezifische Oberfläche
t	Zeit
t	Versuchsdauer
\bar{t}	mittlere Verweilzeit
θ	Beugungswinkel des Reflexmaximums
$\Theta_{\text{NH}_3}^{(\text{Zr}; \text{OH})}$	Bedeckungsgrad von NH_3 , das an Zr^{4+} -Zentren bzw. OH-Gruppen adsorbiert
T	Temperatur
T_{ads}	Sorptionstemperatur
T_{des}	Desorptionstemperatur
T_A	Temperatur des Gasstromes zu Beginn des Experiments
T_E	Temperatur des Gasstromes am Ende des Experiments
T_{\max}	Temperatur des Konzentrationsmaximums des TPD-Spektrums
T_k	kritische Temperatur
ΔT	Temperaturdifferenz $T_E - T_A$
u_0	Einströmgeschwindigkeit
U	elektrische Spannung
Φ_P	Potential der Probe
Φ_S	Potential des Spektrometers
ν	Frequenz der verwendeten Strahlung
ν	molare Volumen
ν_1	präexponentieller Arrheniusfaktor
$\nu_{\text{s; as}}$	symmetrische bzw. asymmetrische Valenzschwingung
V_{ges}	Gesamtvolumen
\dot{V}	Volumenstrom
x	unabhängige Variablen der numerischen Modellierung der TPD-Spektren
y_i	experimentelle Werte (TPD-Experimente)
z	Ladungszahl

Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [2] C. Bliefert, *Umweltchemie*, 1. Aufl., VCH Verlag, Weinheim, **1995**.
- [3] R. Nass, *Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **1994**, 9, 31-37.
- [4] T. Finke, M. Gernsbeck, U. Eisele, H. Bockhorn, S. Kureti, M. Hartmann, C. Vincent, *Ceramic Forum International* **2007**, 84, E24-E29.
- [5] J. Cesarano, A. Aksay, A. Bleier, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, 4, 250-255.
- [6] R. G. Horn, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 5, 1117-1135.
- [7] W. M. Sigmund, N. S. Bell, L. Bergström, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 7, 1557-1574.
- [8] J. A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 10, 2341-2359.
- [9] H. Y. T. Chen, W. C. J. Wei, K. C. Hsu, C.S. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, 6, 1709-1716.
- [10] M. Gernsbeck, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2006**.
- [11] G. Scheying, Dissertation, Universität Darmstadt, **1998**.
- [12] S. C. M. Knoll, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2001**.
- [13] C. Renger, P. Kuschel, A. Kristoffersson, B. Clauss, W. Oppermann, W. Sigmund, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 1467-1474.
- [14] C. Renger, P. Kuschel, A. Kristoffersson, B. Clauss, W. Oppermann, W. Sigmund, *J. Ceram. Processing Res.* **2006**, 7, 106-112.
- [15] M. Binnewies, M. Jäckel, G. Rayner-Canham, H. Willner, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 1. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2004**.
- [16] K. Blackman, J.A. Lewis, R.M. Slilaty, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 2501-2506.
- [17] I. Seidemann, Dissertation, Universität Weimar, **1986**.
- [18] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [19] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., (Hrsg.: E. Riedel), de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [20] J. D. McCullough, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 507-511.
- [21] P. A. Evans, R. Stevens, J. G. P. Binner, *Br. Ceram. Trans.* **1984**, 83, 39-43.
- [22] H. G. Scott, *J. Mater. Sci.* **1975**, 10, 1527-1535.
- [23] H. Toraya, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72, 662-664.
- [24] H. C. Finke, Dissertation, Universität Freiburg, **2004**.
- [25] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Aufl., Oldenbourg, München, **2006**.
- [26] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 563-588.

- [27] G. Hötzel, H. Neumann, H. Weyl, H. M. Wiedenmann, *Exhaust Gas Sensors, Automotive Electronics Handbook*, 1. Aufl., (Hrsg.: R. K. Jurgen), Mc Graw Hill Inc., Berkshire, **1995**.
- [28] W. Makowski, *Thermochim. Acta* **2007**, *454*, 26-32.
- [29] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Therm. Anal.* **1991**, *37*, 1737-1744.
- [30] M. B. Sayed, A. Auroux, J. C. Védrine, *Appl. Catal.* **1986**, *23*, 49-61
- [31] P. Carniti, A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* **1994**, *150*, 274-283.
- [32] M. Muscas, V. Solinas, S. Gontier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *94*, 101-107.
- [33] J. M. Kanervo, K. M. Reinikainen, A. O. I. Krause, *Appl. Catal. A* **2004**, *258*, 135-144.
- [34] J. M. Kanervo, T. J. Keskitalo, R. I. Slioor, A. O. I. Krause, *J. Catal.* **2006**, *238*, 382-393.
- [35] T. Panczyk, W. Gac, M. Panczyk, T. Borowiecki, W. Rudzinski, *Langmuir* **2006**, *22*, 6613-6621.
- [36] T. J. Keskitalo, M. K. V. Niemelä, A. O. I. Krause, *Langmuir* **2007**, *23*, 7612-7619.
- [37] P. A. Redhead, *Vacuum* **1962**, *12*, 203-211.
- [38] A. W. Smith, S. Aranoff, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 684-686.
- [39] G. Ehrlich, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 4-15.
- [40] S. Sato, N. Ichikawa, T. Sodesawa, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *256*, 106-112.
- [41] J. A. Konvalinka, P. H. Scholten, P. H. van Oeffelt, *Appl. Catal.* **1981**, *1*, 141-158.
- [42] S. Smeds, T. Salmi, L. P. Lindfors, O. Krause, *Appl. Catal. A* **1996**, *144*, 177-194.
- [43] V. P. Zhdanov, T. Matsushima, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 2373-2377.
- [44] K. A. Fichthorn, W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1090-1096.
- [45] J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. L. Hilbers, R. J. Gelten, A. P. J. Jansen, *Chem. Rev.* **1998**, *58*, 2598-2610.
- [46] L. Kunz, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, **2006**.
- [47] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Pearson Studium, München, **2006**.
- [48] M. Crocoll, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2003**.
- [49] M. Crocoll, S. Kureti, W. Weisweiler, *J. Catal.* **2005**, *229*, 480-489.
- [50] L. Olsson, B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10433-10439.
- [51] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle - Eine Einführung*, 3. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2006**.
- [52] J. L. Durant, C. M. Rohlfiing, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8031-8036.
- [53] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich,

- J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian03 (Revision B.04)*, Gaussian Inc., Pittsburgh, **2003**.
- [54] I. Onal, S. Soyer, S. Senkan, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 2457-2469.
- [55] M. Wallin, H. Grönbeck, A. L. Spetz, M. Skoglundh, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *235*, 487-500.
- [56] M. A. Branda, G. R. Garda, H. A. Rodriguez, N. J. Castellani, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *254*, 120-124.
- [57] M. Profeta, M. Benoit, F. Mauri, C. J. Pickard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12628-12635.
- [58] T. Finke, H. Bockhorn, G. Brunklaus, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, under review.
- [59] X. Lu, Q. Zhang, M. C. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2156-2161.
- [60] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 13098-3100.
- [61] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [62] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [63] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [64] D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* **1990**, *77*, 123-141.
- [65] J. B. Foresman, A. E. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods: A guide to using Gaussian*, 2. Aufl., Gaussian Inc., Pittsburgh, **1996**.
- [66] N. Sebbar, H. Bockhorn, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8353-8366.
- [67] N. Sebbar, H. Bockhorn, J. W. Bozzelli, *Int. J. Chem. Kinet.* **2005**, *37*, 633-648.
- [68] N. Sebbar, H. Bockhorn, J. W. Bozzelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3691-3703.
- [69] K. K. Irikura, R. D. Johnson, R. N. Kacker, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3430-8437.
- [70] <http://www.nist.gov>.
- [71] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [72] M. Schoen, Dissertation, Universität Bochum, **2002**.
- [73] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1977**.
- [74] L. F. Liotta, G. Pantaleo, A. Macaluso, G. Marci, S. Gialanella, G. Deganello, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *28*, 119-132.

- [75] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [76] L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid State Chemistry*, 3. Aufl., CRC Press Inc., London, **2005**.
- [77] G. Ertl, J. Weitkamp, H. Knözinger, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1997**.
- [78] M. Feger, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [79] G. Briggs, *Auger and X-ray photoelectron spectroscopy: Practical surface analysis*, 1. Aufl., Wiley, Chichester, **1994**.
- [80] D. Brune, R. Hellborg, H. Whitlow, O. Hunderi, *Surface Characterization*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [81] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 1. Aufl., Physical Electronics Inc., Eden Praire, **1995**.
- [82] E. H. Korte, *Analytiker Taschenbuch*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **1990**.
- [83] W. Gottwald, G. Wachter, *IR-Spektroskopie für Anwender*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [84] K. Tanabe, *Mater. Chem. Phys.* **1975**, *13*, 347-364.
- [85] B.-Q. Xu, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *Chem. Lett.* **1988**, 1663-1666.
- [86] T. Yamaguchi, *Catal. Today* **1994**, *20*, 199-218.
- [87] A. Mandelis, F. Boroumand, H. Van der Bergh, *Spectrochim. Acta, Part A* **1991**, *47*, 943-971.
- [88] Y. Li, D. He, Q. Zhu, X. Zhang, B. Xu, *J. Catal.* **2004**, *221*, 584-593.
- [89] N. Yamamoto, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *243*, 52-59.
- [90] N. Katada, Y. Kageyama, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 7561-7564.
- [91] M. Elanany, D. Vercauteren, M. Koyama, M. Kubo, P. Selvam, E. Broclawik, A. Miyamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *243*, 1-7.
- [92] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [93] B.-Q. Xu, T. Yamaguchi, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1995**, *11*, 337-341.
- [94] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [95] E. L. Charsley, S. B. Warrington, *Thermal Analysis: Techniques and Application*, 1. Aufl., Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1992**.
- [96] Netzsch Gerätebau GmbH, Selb.
- [97] Netzsch Gerätebau GmbH, *Thermokinetics 2*, 5. Aufl., Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, **2004**.
- [98] S. Kaschabeck, *Proteinbiochemische Methoden*, Praktikumsskript, TU Freiberg, **2004**.

- [99] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie*, 1. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, **2001**.
- [100] H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [101] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [102] E. Breitmaier, *Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [103] M. Khan, G. Brunklaus, V. Enkelmann, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1741-1748.
- [104] H. G. Ang, K. S. Chan, G. K. Chuah, S. Jaenicke, S. K. Neo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3753-3758.
- [105] S. Sato, K. Takematsu, T. Sodesawa, F. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1486-1490.
- [106] S. Sato, K. Koizumi, F. Nozaki, *J. Catal.* **1998**, *178*, 264-274.
- [107] N. Katada, M. Niwa, *Catal. Surveys Jpn.* **1997**, *1*, 215-226.
- [108] V. A. Pokrovskiy, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *62*, 407-415.
- [109] H. Bockhorn, *Chemische Technik I*, Vorlesungsskript, Universität Karlsruhe, **2004**.
- [110] H. D. Baehr, K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*, 5. Aufl., Springer, Berlin, **2006**.
- [111] C. T. Lynch, F. W. Vahldiek, L. B. Robinson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1961**, *44*, 147-148.
- [112] A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 146-148.
- [113] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1238-1243.
- [114] C. Jacobs, Dissertation, FU Berlin, **2004**.
- [115] A. A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester, **2003**.
- [116] G. Cerrato, S. Bordiga, S. Barbera, C. Morterra, *Appl. Sur. Sci.* **1997**, *115*, 53-65.
- [117] A. A. Tsyganenko, V. N. Filimonov, *J. Mol. Struct.* **1973**, *19*, 579-589.
- [118] G. Cerrato, S. Bordiga, S. Babera, C. Morterra, *Surf. Sci.* **1997**, *337-379*, 50-55.
- [119] G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem. Phys.* **1982**, *7*, 89-126.
- [120] H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, 1. Aufl., Academic Press, New York, **1966**.
- [121] A. A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester, **1990**.
- [122] C. Morterra, S. Coluccia, G. Ghiotti, A. Zecchina, *Z. Phys. Chem.* **1977**, *104*, 275-290.
- [123] M. Primet, P. Pichat, M. V. Mathieu, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 1221-1226.
- [124] S. Raz, K. Sasaki, J. Maier, I. Riess, *Solid State Ionics* **2001**, *143*, 181-204.

- [125] M. L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 4269-4275.
- [126] C. Jung, M. Koyama, M. Kubo, A. Imamura, A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 244, 644-647.
- [127] G. Cerrato, L. Ferroni, L. Montanaro, C. Morterra, *Mater. Chem. Phys.* **1994**, 37, 243-257.
- [128] K. Tanaka, J. M. White, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4708-4714.
- [129] P. J. Laurence, S. C. Parker, P. W. Tasker, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, 71, 383-388.
- [130] M. A. Nygren L. G. M. Petterson, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1874-1878.
- [131] M. A. Blesa, A. J. G. Maroto, E. A. Regazzoni, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 140, 287-290.
- [132] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [133] C. Contescu, A. Contescu, J. A. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, 92, 4327-4335.
- [134] T. Morimoto, N. Nagao, F. Tokuda, *J. Phys. Chem.* **1969**, 78, 243-248.
- [135] E. McCafferty, V. Pravdic, A. C. Zettlemoyer, *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 1720-1731.
- [136] J. H. Anderson, G. A. Parks, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3362-3368.
- [137] M. Egashira, N. Nakashima, S. Kawasumi, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 4125-4130.
- [138] K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal., A* **1999**, 181, 399-434.
- [139] M. Rühle, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 195-217.
- [140] D. Burghard, R. Nass, H. Schmidt, *Mat. Res. Soc., Symp. Protocol* **1997**, 432, 113-120.
- [141] K. P. C. Vollhard, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 4. Aufl., Wiley VCH, Weinheim, **2005**.
- [142] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Appl. Catal.* **1988**, 36, 189-197.
- [143] P. Y. Bruice, *Organische Chemie*, 5. Aufl., Pearson Studium, München, **2007**.
- [144] S. Benfer, E. Knözinger, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1203-1209.
- [145] T. Engel, P. Reid, *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., Pearson Studium, München, **2006**.
- [146] E. McCafferty, C. Zettlemoyer, *Discuss. Faraday Soc.* **1971**, 52, 239-254.
- [147] A. Navrotsky, S. V. Ushakov, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 164103-164105.
- [148] G. K. Chuah, S. Jaenicke, T. H. Xu, *Surf. Interface Anal.* **1999**, 28, 131-134.
- [149] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Rev. Lett.* **1998**, 5, 551-558.
- [150] A. A. Tsyganenko, *J. Mol. Struct.* **1975**, 29, 299-318.
- [151] G. F. Savatos, D. M. Sweeny, S. Mizushima, S. Curran, J. V. Quaglinana, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3313-3315.
- [152] N. Naito, N. Katada, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7206-7213.
- [153] V. N. Filimonov, Y. Lopatin, N. Shukhov, *Kinet. Katal.* **1969**, 10, 458-464.
- [154] Y. Chen, J.A. Dumesic, T. Slabiak, H. Topsøe, N.-Y. Topsøe, *J. Catal.* **1996**, 163, 409-417.

- [155] C. E. Mortimer, *Chemie*, 7. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2001**.
- [156] Y. Nakano, T. Iizuka, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.* **1979**, *57*, 1-10.
- [157] L. Lietti, I. Nova, S. Camurri, E. Tronconi, P. Forzatti, *AIChE J.* **1997**, *43*, 2559-2570.
- [158] D. Chatterjee, T. Burghardt, M. Weibel, I. Nova, A. Grossale, E. Tronconi, *SAE World Congress* **2007**, 2007-01-1136.
- [159] J. A. Delgado, J. M. Gómez, *Langmuir* **2005**, *21*, 3503-3510.
- [160] R. Quicemo, O. Deutschmann, J. Warnatz, J. Pérez-Ramírez, *Catal. Today* **2007**, *119*, 311-316.
- [161] D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz, *Faraday Discuss.* **2001**, *119*, 371-384.
- [162] W. Makowski, D. Majda, *J. Porous Mater.* **2007**, *14*, 27-35.
- [163] H. Y. Lin, Y. W. Chen, *Thermochim. Acta* **2004**, *419*, 283-290.
- [164] R. J. Cvetanovic, Y. Amenomiya, *Catal. Rev.* **1972**, *6*, 21-48.
- [165] P. I. Lee, J. A. Schwarz, *J. Catal.* **1982**, *73*, 272-287.
- [166] J. M. Zowtiak, C. H. Bartholomew, *J. Catal.* **1983**, *83*, 107-120.
- [167] R. A. Gemmin, R. J. Gorte, *J. Catal.* **1984**, *90*, 32-39.
- [168] O. Hinrichsen, F. Rosowski, M. Muhler, G. Ertl, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *109*, 389-400.
- [169] O. Hinrichsen, A. Hornung, M. Muhler, *Chem. Eng. Technol.* **1999**, *22*, 1039-1042.
- [170] J. P. Joly, A. Perrard, *Langmuir* **2001**, *17*, 1538-1542.
- [171] V. P. Zhdanov, *Surf. Rev. Lett.* **1998**, *5*, 977-981.
- [172] S. Kureti, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2000**.
- [173] M. L. Shepot'ko, A. A. Davydov, *Theor. Exp. Chem.* **1991**, *27*, 210-214.
- [174] K. Takeuchi, S. S. Perry, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1995**, *323*, 30-38.
- [175] F. Audry, P. E. Hoggan, J. Saussey, J. C. Lavalley, H. Lauron-Pernot, A. M. Le Govic, *J. Catal.* **1997**, *168*, 471-481.
- [176] V. Morice, K. Takeuchi, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1991**, *250*, 99-111.
- [177] N. Ichikawa, S. Sato, T. Sodesawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *256*, 106-112.
- [178] A. Auroux, P. Artizzu, I. Ferino, V. Solinas, G. Leofanti, M. Padovan, G. Messina, R. Mansani, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3263-3267.
- [179] J. Cunningham, B. K. Hodnett, M. Ilyas, J. Tobin, E. L. Leahy, J. L. G. Fierro, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1981**, *72*, 283-302.
- [180] M. Ai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1328-1334.
- [181] H. Noller, G. Ritter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1984**, *80*, 275-283.
- [182] K. D. Dobson, A. J. McQuillan, *Spectrochim. Acta, Part A* **1999**, *55*, 1395-1405.
- [183] L. Bergström, *Surfactant Science Series* **1994**, *51*, 193-244.

- [184] P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gauckler, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1997**, *17*, 239-249.
- [185] P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1857-1867.
- [186] P. C. Hidber, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, **1993**.
- [187] G. Busca, E. Kotur, G. Ramis, M. Twco, R.J. Willey, L. Yi, *J. Catal.* **1995**, *157*, 523-535.
- [188] R. P. Young, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 2237-2247.
- [189] G. Popava, A. Budneva, T. Andrushkevich, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**, *61*, 35-42.
- [190] H. Hasegawa, M. J. D. Low, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *30*, 378-384.
- [191] K. M. Dooley, A. K. Bhat, C. P. Plaisance, A. D. Roy, *Appl. Catal., A* **2007**, *320*, 122-133.
- [192] K. Takanabe, K. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, *Chem. Eng. J.* **2006**, *120*, 133-137.
- [193] M. Renz, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 979-988.
- [194] R. Pestman, R. M. Koster, A. van Duijne, J. A. Z. Pieterse, V. Ponec, *J. Catal.* **1997**, *168*, 265-272.
- [195] K. Takanabe, K. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.* **2004**, *227*, 101-108.
- [196] H. C. Beachell, P. Fotis, J. Hucks, *J. Polym. Sci.* **1951**, *7*, 353-376.
- [197] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 2. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2003**.
- [198] W. R. Jones, T. R. Bierschenk, T. J. Juhlke, H. Kawa, R. J. Lagow, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1988**, *27*, 1497-1502.
- [199] A. Kohut, A. Voronov, W. Peukert, *Chem. Ing. Tech.*, **2007**, *79*, 1397-1398.
- [200] A. Kohut, S. Ranjan, A. Voronov, W. Peukert, V. Tokarev, *Langmuir* **2006**, *22*, 6498-6506.
- [201] P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2000**.
- [202] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1999**.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Finke, Thomas
Geburtsdatum/-ort	14. April 1981 / Karlsruhe
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Promotion

05/2006 – 10/2008	Promotionsstudent am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH) Doktorand im Promotionsprogramm der Robert Bosch GmbH
Titel	„Untersuchung der spezifischen Wechselwirkungen von organischen Prozessmaterialien mit den Oberflächen keramischer Pulver am Beispiel von Zirkoniumdioxid“

Studium

10/2001 – 04/2006	Studium der Chemie (Diplom) an der Universität Karlsruhe (TH)
Lehre	Tutor für Physikalische Chemie (10/2003 – 04/2005)
Thema der Diplomarbeit	„Charakterisierung der funktionellen Oberflächengruppen von ZrO_2 und yttriumstabilisiertem ZrO_2 mit Hilfe des Sondenmoleküls NH_3 “

Schulausbildung

09/1991 – 07/2000	Eichendorff-Gymnasium Ettlingen Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
01/1998 – 06/1998	Macleans College, Auckland, Neuseeland

Auszeichnungen und Preise

Stipendiat der Bayer Studienstiftung (04/2004 – 04/2006)
Procter&Gamble Student Award 2006 für ausgezeichnete Studienleistungen
Teilnehmer des 56. Nobelpreisträgertreffens in Lindau 2006
Dechema Studentenpreis 2007 für einen effizienten und zügigen Studienabschluss
Gewinner des Hans-Walter-Hennicke-Studenten Vortragswettbewerbs 2007
3rd best lecture European Student Speech Contest 2007
Ceramic Forum International Award 2008: “Bester wissenschaftlicher Beitrag – Industrie”

Karlsruhe, Dezember 2008

Liste wissenschaftlicher Veröffentlichungen:

Wissenschaftliche Publikationen:

T. Finke, M. Gernsbeck, U. Eisele, H. Bockhorn, S. Kureti, M. Hartmann, C. Vincent, *Ceramic Forum International* **2007**, 84, E24-29.

T. Finke, M. Gernsbeck, U. Eisele, H. Bockhorn, S. Kureti, M. Hartmann, C. Vincent, *Thermochim. Acta* **2008**, 473, 32-39.

D. Reichert, T. Finke, N. Atanassova, H. Bockhorn, S. Kureti, *Appl. Catal. B* **2008**, doi:10.1016/j.apcatb.2008.06.014.

T. Finke, D. Lingenfelser, K. Bindler, U. Eisele, H. Bockhorn, G. Brunklaus, *J. Am. Ceram. Soc.*, submitted.

T. Finke, U. Eisele, N. Sebbar, L. Rutz, H. Bockhorn, *Ceramic Forum International*, invited.

Vortragsbeiträge:

T. Finke, H. Bockhorn, *Oberflächenchemie keramischer Materialien*, Jahrestagung der deutschen keramischen Gesellschaft, **2007**.

T. Finke, H. Bockhorn, *Analysestrategien zur Charakterisierung oberflächenchemischer Eigenschaften keramischer Materialien*, Arbeitskreissitzung: *Verarbeitungseigenschaften synthetischer keramischer Materialien*, Nürnberg, **2007**.

T. Finke, H. Bockhorn, *Surface Chemistry of Ceramic Materials - Analysing Strategies and Model Associations*, 10th International Conference of the European Ceramic Society, **2007**.

Einladungsbeiträge:

T. Finke, H. Bockhorn, U. Eisele, *Analysestrategien zur prozessrelevanten Charakterisierung keramischer Pulveroberflächen*, DKG-Symposium: *Herstellung, Charakterisierung und Verarbeitung von keramischen Suspensionen*, Erlangen, **2008**.