

## DÜNNE SCHICHTEN AUS SULFATIERTEM ZIRKONOXID: EIN MODELLSYSTEM FÜR EINEN ISOMERISIERUNGSKATALYSATOR

F.C. Jentoft, U. Braun, A. Fischer, V.V. Roddatis, D.S. Su, G. Weinberg, U. Wild

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abt. Anorganische Chemie,  
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Dahlem)

Sulfatiertes Zirkonoxid ist ein vielversprechender Katalysator für Skelettisomerisierungen; so kann *n*-Butan bereits bei Raumtemperatur zu Isobutan umgesetzt werden [1]. Bisher ist ungeklärt, an welchen Zentren und auf welche Weise Alkane durch sulfatiertes Zirkonoxid aktiviert werden. Die Produktverteilungen sprechen für säurekatalysierte Reaktionen, jedoch gelang es noch nicht, saure Funktionalitäten (Brønsted, Lewis) an der Oberfläche eindeutig als aktive Zentren zu identifizieren und die Säurestärke mit der Reaktivität zu korrelieren. Heterogenität, mangelnde elektrische und thermische Leitfähigkeit und Porosität erschweren es, mit oberflächenanalytischen Methoden interpretierbare Daten von Pulverkatalysatoren zu erhalten. Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Entwicklung eines Modellsystems in Form einer geträgerten polykristallinen Schicht aus sulfatiertem Zirkonoxid. Die Schichten werden über ein naßchemisches Abscheideverfahren [2] hergestellt und mit Rasterkraft-, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie sowie Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht.

Als Substrat dient ein Si-Einkristall, der zunächst gereinigt, oxidiert und mit einer selbstorganisierenden Monoschicht aus einem SO<sub>3</sub>H-terminierten C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoff belegt wird, die das Aufwachsen einer durchgehenden und haftenden Zirkonoxidschicht ermöglicht. Aus einer wäßrigen Zirkon(IV)sulfatlösung (4 mmol [Zr] in 0,4 N HCl) wird bei 323-343 K innerhalb von 3 h bis 4 d eine Schicht (bestehend aus Zr, O und S) abgeschieden [2-4]. Die Kolloidchemie der Abscheidelösungen ist entscheidend für die Qualität dieser Schicht [3,5]. Bei 343 K bilden sich in der flüssigen Phase während des mehrstündigen Schichtwachstumsprozesses größere Partikel (0,5 – 1 µm), die in die Schicht eingebaut werden bzw. an ihrer Oberfläche haften und dadurch Defekte hervorrufen. Bei 323 K bleiben die Lösungen während der Abscheidung klar, und die Schichten sind weitgehend defektfrei und glatt ( $R_{\text{rms}} \sim 1,3$  nm). Man erhält nach 12 h Abscheidung eine ca. 10 nm, nach 48 h eine ca. 30 nm dicke Schicht ohne erkennbare kristalline Struktur, die überwiegend Zr und O, aber auch S enthält. Die Schichtdicke nimmt beim Tempern ab, und nach Behandlung in Ar oberhalb von 823 K liegt tetragonales ZrO<sub>2</sub> vor. Die XP-Spektren getemperter Proben zeigen Schwefel in der Oxidationsstufe +VI, sowie zwei Sauerstoffspezies (531,9 und 530,2 eV), die Sulfat und Oxid zugeordnet werden. Die Modellschicht hat somit die gewünschten chemischen Eigenschaften, und erste Ergebnisse zur Charakterisierung von Oberflächenzentren (NH<sub>3</sub>-Adsorption) werden vorgestellt.

[1] M. Hino, K. Arata, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1980) 851.

[2] M. Agarwal, M.R. De Guire, A.H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 2967.

[3] A. Fischer, F.C. Jentoft, G. Weinberg, R. Schlögl, T.P. Niesen, J. Bill, F. Aldinger, M.R. De Guire, M. Rühle, J. Mater. Res. **14**, 9 (1999) 3725.

[4] F.C. Jentoft, A. Fischer, G. Weinberg, U. Wild, R. Schlögl, Stud. Surf. Sci. Catal. **130** (2000) 209.

[5] H. Cölfen, H. Schnablegger, M. Antonietti, A. Fischer, F.C. Jentoft, R. Schlögl, in Vorbereitung.