

PARTIKEL

WELT

Aktuelle Fachbeiträge von QUANTACHROME

Ausgabe 13 • Mai 2011

LabSPA (Laboratory for Scientific Particle Analysis) – neue Möglichkeiten für Auftragsmessungen und Methodenentwicklungen im Bereich Partikelanalyse

Physisorptionsstudien mit unterschiedlichen Adsorptiven zur Charakterisierung von mikro- und mesoporösen Materialien – Zeolithe, MOFs und poröse Silica

Kapillarfluss-Porometrie, Quecksilber-Porosimetrie und Gasadsorption – ein Vergleich von Messmethoden zur Charakterisierung poröser Feststoffe

Neue Messgeräteserie zur vollautomatischen Partikelgrößen- und Partikelformanalyse nass und trocken



Partikelgrößenanalyse von 0,4 μm bis 30 mm



Partikelgröße mittels Lasergranulometer



Zetapotenzial und Partikelgröße ab 5 nm

Liebe Leserinnen und Leser,

QUANTACHROME hat in jüngster Zeit seine Palette an Messmethoden zur umfassenden Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen wesentlich ausgebaut:

Für die **Untersuchung von Dispersionen** werden die folgenden Analysen angeboten

- Partikelgröße mittels CILAS Laserbeugung und optionaler Partikelformanalyse
- Partikelgrößen- und Partikelformanalyse mit den vollautomatischen OCCHIO-Analysatoren
- Partikelgröße und Zetapotenzial konzentrierter Dispersionen mit den DT-Messgeräten
- Zetapotenzial verdünnter Dispersionen durch optische Elektrophorese mit dem ZETA-READER
- Stabilität von Dispersionen mittels patentierter TURBISCAN-Geräteserie
- mikro-rheologische Dispersionsanalyse mit dem RHEOLASER
- Trocknungsverhalten mit dem HORUS.



Für eine umfassende **Analyse der Pulvereigenschaften** sind die Bestimmung von Partikelgröße, Partikelform, BET-Oberfläche, Dichte, Poreneigenschaften und Zetapotenzial sowie exakte Messungen der dynamischen Wasserdampfsorption mit dem AQUADYNE DVS möglich.

Zur **Charakterisierung poröser Stoffe** steht zusätzlich zur Gasadsorption und der Quecksilberporosimetrie nun bei QUANTACHROME die Kapillarfluss-Porometrie mit der POROMETER 3G-Serie zur Verfügung. Mit dieser quecksilberfreien Messmethode können durchgehende Poren von Filtern, Textilien, Papier, keramischen Membranen u. a. durchlässiger Materialien über einen großen Porenbereich charakterisiert werden.

Für die Anwendung dieser erweiterten Messmöglichkeiten wurde der Ausbau des LabSPA (**L**aboratory for **S**cientific **P**article **A**nalysis) in unserer Firmenzentrale in Angriff genommen. Damit sichert sich QUANTACHROME sowohl als Anbieter von analytischer Messtechnik als auch in der Auftragsanalytik einen führenden Platz im Bereich der Dispersions-, Partikel-, Oberflächen- und Porenanalyse. Mit der neuen OCCHIO-Gerätegruppe **wird die Analyse von Granulaten bis 30 mm eine Standardmethode bei QUANTACHROME.**

Unser 3-tägiges Weiterbildungsseminar in Hamburg im März 2011 war ausgebucht, deshalb planen wir weiter: **Das nächste Weiterbildungsseminar zur Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen findet vom 18.-20. Oktober 2011 in Wien statt.** Wir freuen uns, besonders auch für unsere österreichischen Gerätenutzer und Interessenten, Sie als Teilnehmer unseres nächsten Weiterbildungsseminars im wunderschönen Wien herzlich willkommen zu heißen und empfehlen eine rechtzeitige Anmeldung mittels beiliegendem Faltblatt (Frühbucherrabatt bis 31.08.2011).

Ich wünsche Ihnen Erfolg bei der Arbeit und persönlich alles Gute,

Ihr Dr. Dietmar Klank

Inhalt

Neue Messgeräteserie zur vollautomatischen Partikelgrößen- und Partikelformanalyse, nass und trocken 3

Kapillarfluss-Porometrie zur Charakterisierung von porösen Feststoffen - im Vergleich mit Quecksilber-Porosimetrie und Gasadsorption 6

LabSPA – neue Möglichkeiten für Auftragsmessungen im Bereich Partikelanalyse..... 10

Physisorptionsstudien zur Charakterisierung von mikro- und mesoporösen Materialien (Teil 1) 12

Dynamische Wasserdampfsorption mit dem AQUADYNE DVS 18

Impressum

Herausgeber:
Quantachrome GmbH & Co. KG
Rudolf-Diesel-Straße 12
85235 Odelzhausen
Telefon +49 8134-9324-0
Telefax +49 8134-9324-25
info@quantachrome.de
www.quantachrome.eu.com

Redaktion:
Dr. Dietmar Klank

Abbildungen:
Quantachrome GmbH & Co. KG, Fotolia

Neue Messgeräteserie zur vollautomatischen Partikelgrößen- und Partikelformanalyse nass und trocken



Mit den neuen Analysegeräten der OCCHIO-Serie bieten QUANTACHROME und sein **LabSPA** (Laboratory for Scientific Particle Analysis) seit kurzem eine Gerätepalette für die vollautomatische Partikelformanalyse. Die Messgeräte beinhalten unterschiedliche Messbereiche für die Untersuchung trockener Pulver und Granulate sowie von feinteiligen Suspensionen und von Emulsionen.

OCCHIO stammt aus dem Italienischen und heißt „das Auge“. Mit dem Firmen- und Gerätenamen verweist die in Belgien ansässige Firma OCCHIO auf die Grundlagen der OCCHIO-Messgeräte: vollautomatische Partikelform- und Partikelgrößenanalyse sowie Partikelzählung in bekannten Volumina auf der Grundlage „des Sehens“, d.h. einer schnellen und exakten Bildanalyse mit Auswertung verschiedenster Form- und Längenparameter. Mit dieser Gerätepalette werden unterschiedlichste Probenarten vollautomatisch messbar:

- grobkörnige Lebens- und Futtermittel und andere grob zerkleinerte Materialien (OCCHIO ZEPHYR)
- verschiedene Granulate auf mineralischer, metallischer und anderer stofflicher Basis (OCCHIO ZEPHYR)
- gemahlene, grobkörnige Produkte bis deutlich in den Millimeterbereich (OCCHIO ZEPHYR)
- feinteilige Suspensionen und Emulsionen (OCCHIO FC200)
- extrem kleine Probenmengen in Dispersionen (OCCHIO FC200)

- optische Partikelzählung in definiertem Flüssigkeitsvolumen (OCCHIO FC200)
- trockene pharmazeutische und andere Pulver mit einem patentiertem Dispergiermechanismus (OCCHIO 500nano).

Diese Beispiele verdeutlichen die Breite der Anwendung der OCCHIO-Messgeräte hinsichtlich des Partikelgrößenbereiches von 0,4 µm bis 30 mm. In Kombination oder alternativ zu anderen QUANTACHROME-Messgeräten stehen Analysemethoden von Partikeln im Nanometerbereich bis zu 30 Millimetern nicht nur als Messgeräte zum Erwerb, sondern auch im komplett ausgestatteten LabSPA zur Verfügung.

Alle OCCHIO-Messgeräte sind mit Lichttechnologie höchster Qualität ausgestattet. Die verwendeten Lichtquellen bieten nicht nur Licht spezieller Wellenlängen, sondern auch eine hohe Energieeffizienz, Helligkeit und Langlebigkeit. Die OCCHIO-Optik zeich-

net sich durch hochqualitative telezentrische optische Technologie, ein exzellentes Linsensystem zur Vermeidung von Fehlern und mechanisch hervorragende Komponenten aus.

Mit der Software Callisto ist für alle OCCHIO-Messgeräte eine einheitliche Softwareplattform gegeben. Diese übernimmt die Bildaufnahme und Auswertung, wobei sie die Darstellung der Abhängigkeit unterschiedlichster Partikelformparameter voneinander ermöglicht. Die Software Callisto arbeitet mit Windows XP, Windows Vista oder Windows 7. Die Analyseschritte der OCCHIO-Messgeräte werden durch nutzerdefinierte Standard Operating Procedures (SOP) kontrolliert und abgearbeitet. Die vielfältigen Auswertemöglichkeiten werden in Abb. 1 anhand der Auswertung dreier Proben verdeutlicht. Links im Bild sind die Auswahlmöglichkeiten für die Datenfiles und die Definition der graphischen Darstellung angeordnet. In der Mitte von Abb. 1 sieht man die bivariate Darstellung der Verteilungskurven gegenüber dem Flächendurchmesser (x-Achse) und der max. Längenparameter der Partikel (y-Achse) zusammen mit einem Fenster, mit dessen Hilfe man bestimmte Partikelgrößenbereiche ein- oder ausblenden kann. Im rechten Teil sind die Größen- und Formparameter sowie das vergrößerte Bild desjenigen Partikels aufgeführt, das mit dem Mauszeiger im Diagramm gerade berührt wird. Im Diagramm sind mittig alle Einzelpartikel für eine Einzelprobe farblich einheitlich dargestellt. Auf diese Weise kann der Anwender bei einem Probenvergleich sofort eine gute graphische Farbdurchmischung, wenn keine spezifischen Unter-

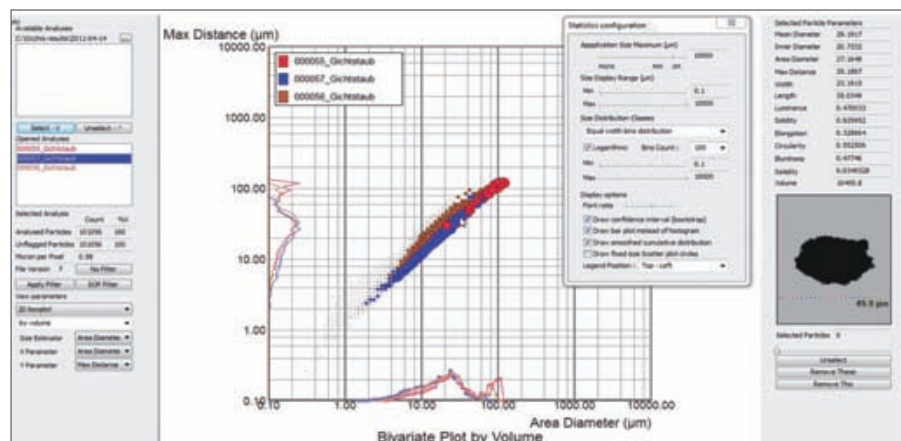


Abbildung 1 Callisto-Software der OCCHIO-Analysegeräte mit vielfältigen Möglichkeiten zur Darstellung und Interpretation von Partikelgrößen- und Partikelformparametern

schiede zwischen den Einzelproben bestehen, oder aber eine farbliche Abgrenzung der einzelnen Probenbereiche bei deutlichen Probenunterschieden erkennen. Im Folgenden sind die OCCHIO-Messgeräte hinsichtlich ihrer Messmöglichkeiten (nass/trocken, Messbereiche) dargestellt:

OCCHIO ZEPHYR-Serie (20 µm – 30 mm)

Das OCCHIO ZEPHYR-Messsystem ist ein kompaktes, vollautomatisches Messgerät zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen mit paralleler Partikelformanalyse. Die Messgeräte der ZEPHYR-Serie bestehen aus einer Vibrationseinheit, einer Vakuum-Dispergierung und einer hochauflösenden Digitalkamera. Es sind zwei Messgeräte der OCCHIO-ZEPHYR-Serie verfügbar:

Der **OCCHIO ZEPHYR** mit einem Messbereich von 20 µm bis 5 mm stellt eine preisgünstige Basis für einen großen Messbereich zur Charakterisierung von grobkörnigen Materialien dar, wenn die obere Messgrenze von 5 mm zur Lösung der Aufgabenstellungen ausreicht.

Beim **OCCHIO ZEPHYR-ESR** können wesentlich größere Partikel charakterisiert werden.

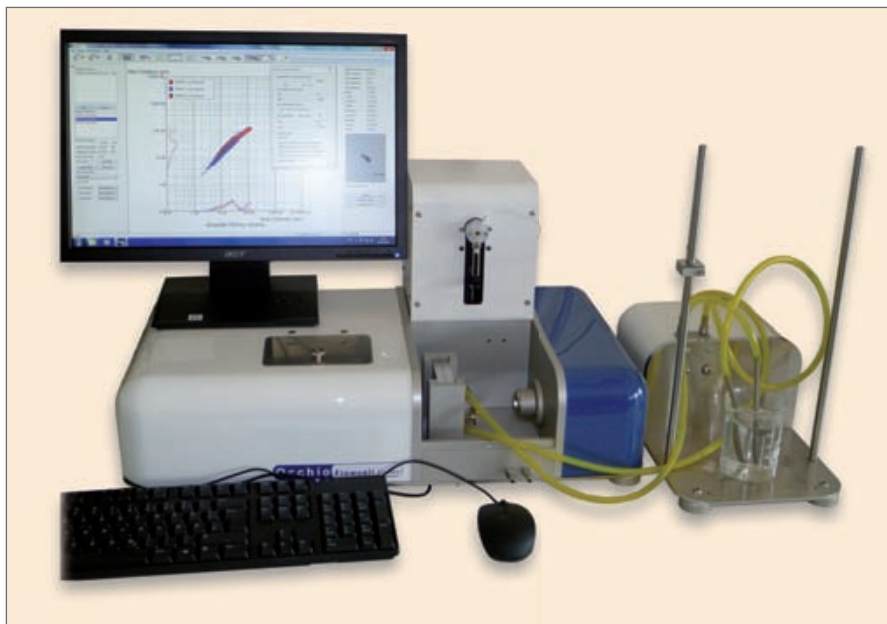


Abbildung 3 OCCHIO FC200S+M im LabSPA im Einsatz: Partikelgrößen- und Partikelformanalyse von 0,04 – 1000 µm. In der Mitte das Spritzen-Pumpenmodul für kleinste Probenmengen, rechts das Membranpumpenmodul für größere Dispersionsmengen.

Dieser Analysator ist das Messgerät der Wahl bei grobkörnigen, gebrochenen oder gemahlene Gütern bis zu Durchmessern von 30 Millimeter. Der große Messbereich von 20 µm - 30 mm und die kontinuierliche Zuführung der Partikel ermöglicht exzellente Messergebnisse auf der Basis repräsentativer Probenmengen.

OCCHIO FC200 (0,4 – 1000 µm)

Das **OCCHIO FC200S+** ist ein kompaktes, vollautomatisches Messgerät zur Analyse von Partikelformverteilungen in Suspensionen und Emulsionen. Neben der Partikelformanalyse mit Bestimmung wesentlicher Formparameter und deren Abhängigkeiten untereinander wird die Partikelgrößenverteilung und optional die Partikelanzahl in einem bestimmten Volumen ermittelt. Das OCCHIO FC200S+ hat einen Messbereich von 0,4 – 1000 µm und vermisst die Proben in Dispersion. Das Messgerät enthält eine integrierte Durchfluss-Messzelle, die mit einer ebenfalls integrierten Spritzen-Pumpe verbunden ist. Damit ist eine automatische Analyse der Proben entsprechend den konkreten Anwendervorgaben gegeben. Die integrierte Spritzen-Pumpe arbeitet nach dem Dreiwegeprinzip und ermöglicht auf diese Weise eine leichte Reinigung/Spülung der Messzelle.

Das alternative **OCCHIO FC200M** hat einen Messbereich von 0,8 – 1000 µm, wobei die Durchführung der Dispersion durch die Messzelle mittels Membranpumpe erfolgt.

Wird das OCCHIO FC200S+ mit einer zusätzlichen Membranpumpeneinheit aufgerüstet, so stehen bei der Geräteversion **OCCHIO FC200S+M** sowohl Spritzenpumpe als auch Membranpumpe für unterschiedlichste Pro-



Abbildung 2 OCCHIO ZEPHYR für die Partikelgrößen- und Partikelformanalyse von Grobputz mit Partikeldurchmessern von 20 µm bis 30 mm

benarten und Probenmengen zur Verfügung. Die Software Callisto übernimmt die Bildauswertung. Abbildung 4 zeigt für vier Proben die Möglichkeiten für einen Ergebnisvergleich auf einem Bildschirmfenster: kumulative und differentielle Volumenverteilung mit Wertetabelle (links oben), bivarianter Plot zur Verdeutlichung der Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (rechts oben), Vergleich unterschiedlicher Partikelgrößenparameter (links unten) und Vergleich unterschiedlicher Partikelformparameter der zu vergleichenden Proben in jeweils einer Darstellung (rechts unten).

OCCHIO nano500 (0,4 – 2000 µm)

Das OCCHIO 500nano ist ein kompaktes, vollautomatisches, optisches Granulo-Morphometer zur Bildanalyse und dient der Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen mit paralleler Partikelformanalyse von trockenen Proben im Bereich von 0,4 – 2000 µm. Es besteht aus einer Vibrationseinheit, einer integrierten Vakuum-Dispergierung und einer hochauflösenden Digitalkamera. Basierend auf einer Kombination von optischen Komponenten höchster Qualität und einer hervorragenden Bildanalysesoftware bietet das OCCHIO 500nano ein komplett integriertes Mess- und Auswertesystem zur schnellen und akkuraten Pulvercharakterisierung. Das 500nano-Messsystem kombiniert ein automatisches Fokussystem, einen integrierten Vakuumdispersierer, monochromatisches Hintergrundlicht für idealen Kontrast, telezentrische Linsen für einzigartige Bildqualität, weite Fokustiefe, integrierten PC und Elektronik und hochentwickelte Software für Partikelgrößen- und Partikelformologie-Analysen.

Die patentierte Dispergiereinrichtung des OCCHIO 500nano (Patent-Nr. WO 05/124311) führt zu perfekt präparierten Proben. Die Dispergiereinheit ist direkt auf eine Glasplatte positioniert, eine Kunststoffmembran trennt die eingegebene trockene Probe von der Dispergierkammer. Die Kunststoffmembran wird automatisch durch einen Differenzdruck zerstört und die Partikel werden automatisch auf die Glasplatte als homogene Monoschicht von Partikeln aufgebracht. Der Differenzdruck für die Dispergiereinheit wird durch eine im Gerät integrierte Vakuumpumpe realisiert.

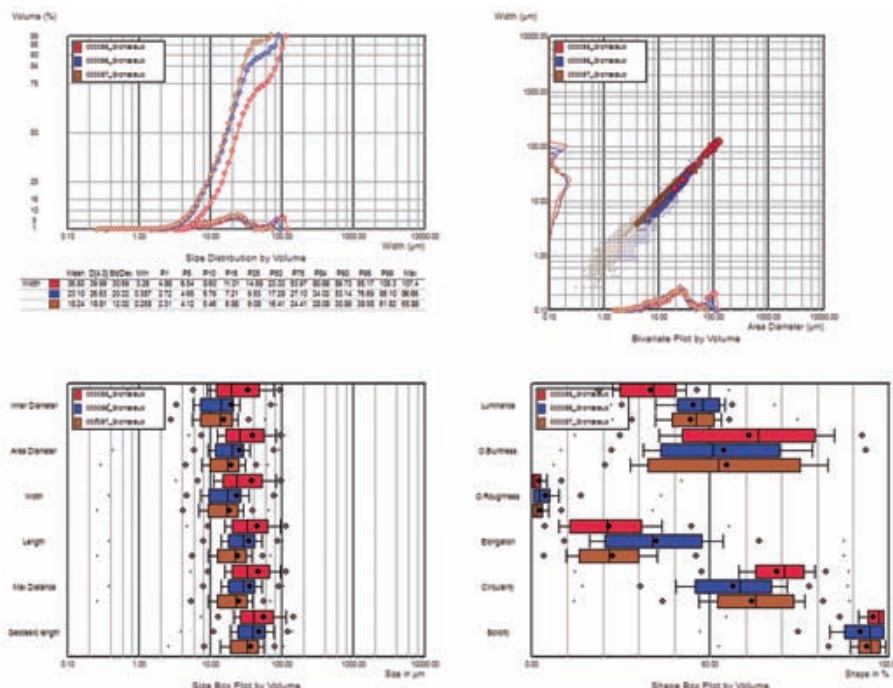


Abbildung 4 Callisto-Software zur vergleichenden Darstellung von Partikelgrößenverteilungen und Parameterabhängigkeiten sowie zum Vergleich von Partikelgrößen- und -formparametern verschiedener Proben



Abbildung 5 OCCHIO 500nano für die Partikelgrößen- und Partikelformanalyse von Pulvern nach patentierter Trockendispersion von 0,04 – 2000 µm

Kapillarfluss-Porometrie zur Charakterisierung von porösen Feststoffen - im Vergleich mit Quecksilber-Porosimetrie und Gasadsorption

Dr. Dietmar Klank, dk@quantachrome.de

Poren entstehen in Festkörpern und beeinflussen deren Eigenschaften wesentlich. Die Unterscheidung in unerwünschte und erwünschte Porosität hat oft nur dahingehend eine Auswirkung auf die Planung einer porencharakterisierenden Messung, dass man oft davon ausgehen kann, dass gewünschte oder speziell erzeugte Porosität meist deutlich größer ist als unerwünschte Porosität. Während synthetisierte

poröse Materialien oft große und damit einfach bzw. zuverlässig erfassbare spezifische Oberflächen besitzen, hat man es bei der Untersuchung unerwünschter Porosität teilweise damit zu tun, dass die untere Messgrenze der Methoden erreicht oder unterschritten wird. Die Erwartungshaltung bzgl. der vorhandenen Porosität kann wesentliche Hilfe für die Planung des Experimentes, vor allem hinsichtlich der optimalen Probenmenge, sein.

In Tab. 1 sind die Kapillarfluss-Porometrie, Quecksilber-Porosimetrie und Gasadsorptionsmethode hinsichtlich der Messbereiche, Anwendbarkeit und theoretischer Grundlagen gegenübergestellt. Im Beitrag wird besonders auf die gemeinsamen methodischen Voraussetzungen hinsichtlich der Bestimmung von Porengrößenverteilungen und auf Messmöglichkeiten und Messdurchführung der Kapillarfluss-Porometrie eingegangen.

Tabelle 1
Vergleich der Methoden zur Porencharakterisierung: Kapillarfluss-Porometrie, Quecksilber-Porosimetrie und Gasadsorption

	Kapillarfluss-Porometrie	Hg-Porosimetrie	Gasadsorption
Messbereich ca.	18 nm – 500 µm	3 nm – 950 µm	0,3 nm – 400 nm
Beispiele für unerwünschte Porosität	Unerwünschte Durchgangsporen in Materialien für Schutzkleidung	Restporen in verdichteten Baumaterialien	Unerwünschte Restporen in glatten Oberflächen von Partikeln
Beispiele für erwünschte Porosität	Maximierung der Porenanzahl von Filtern und Membranen	Makroporen als sogenannte Transportporen für optimale Diffusionsprozesse in das Festkörperinnere	Maximierung der Mikro- und Mesoporosität für katalytische Anwendungen, Gasspeicherung, Gastrennung oder andere Adsorptionsprozesse
Porenfüllung durch	Porofil ¹	Quecksilber	kondensiertes Messgas ²
Benetzungsverhalten der Porenflüssigkeit	benetzend	nicht benetzend	benetzend ²
Porenfüllmechanismus	mittels Porofil ¹ vor der Messung	Hg-Intrusion	Adsorption
Porenentleerungsmechanismus	druckabhängige Kapillardurchströmung entleerter Durchgangsporen	Hg-Extrusion	Desorption
Porenanalyse	Berechnung aus dem druckabhängigen Gasstrom durch die Poren	Berechnung aus den druckabhängigen intrudierten Hg-Volumina	Berechnung aus den druckabhängigen ad- bzw. desorbierten Adsorbatvolumina
Berechnungsgrundlage	Washburn-Gleichung bezogen auf die Porofil-Extrusionskurve	Washburn-Gleichung bezogen auf den Hg-Intrusion	Kelvin-Gleichung bezogen auf die N ₂ -Desorptionsisotherme ³

1 Hochbenetzende Flüssigkeit, lieferbar von QUANTACHROME, und verwendbar für Porometer sämtlicher Hersteller, insbesondere älterer COULTER-Modelle, XENICS-, WENMAN- und aktuelle Modelle der QUANTACHROME POROMETER-3G-Serie (Abb. 1)

2 Die Annahme einer reinen Kondensation des Messgases ist stark vereinfacht und ist von verschiedenen Faktoren, wie der Porengröße, abhängig. Unabhängig davon, handelt es sich beim Porenfluid i.d.R. um ein benetzendes Verhalten gegenüber dem Feststoff

3 Die Kelvin-Gleichung ist die Basis für die BJH-Methode (DIN 66134), die modernere NLDFT-Methode basiert auf prinzipiell ähnlichen Grundlagen

Abbildung 1
QUANTACHROME POROFIL - ideal benetzende Flüssigkeit für die Kapillarfluss-Porometrie, einsetzbar für beliebige Porometer



Eine benetzende Flüssigkeit befindet sich in einer Kapillare im Kräftegleichgewicht, das in Abb. 2 verdeutlicht wird. Aufgrund der Benetzbarkeit der Kapillarwand gegenüber der Flüssigkeit steigt die Flüssigkeit solange um die Höhe h nach oben, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Gravitationskraft g und der Oberflächenspannung γ eingestellt hat. Drückt man dagegen eine Kapillare in eine nichtbenetzende Flüssigkeit, so dringt die Flüssigkeit nicht in die Kapillare ein, sondern wird nach unten gedrückt. Hierfür kann ein analoges Kräftegleichgewicht aufgestellt werden. Der wesentliche Unterschied zwischen benetzenden und nichtbenetzenden Flüssigkeiten ist der Benetzungswinkel zwischen dem Flüssigkeitsmeniskus und der Kapillarwand. Dieser Benetzungswinkel hängt sehr stark von der Flüssigkeit selbst, aber auch vom Feststoff ab. So kann Wasser, das für viele Feststoffe eine gute Benetzbarkeit aufweist, gegenüber hydrophoben Oberflächen nichtbenetzend wirken. Im Falle von Quecksilber liegt jedoch gegenüber fast allen Feststoffen eine starke Nichtbenetzbarkeit mit Kontaktwinkeln von ca. 140° vor, während bei der stark benetzenden QUANTACHROME-Flüssigkeit POROFIL von einem Kontaktwinkel nahe 0° , also einem lang ausgezogenen Flüssigkeitsmeniskus an den Kapillarwänden, ausgegangen wird.

Bei benetzenden Flüssigkeiten wird die Kapillare entleert, wenn der angelegte äußere Druck die Kapillarkraft übersteigt. Dies ist prinzipiell bei Desorptionsisothermen (Methode der Gassorption) als auch bei der Kapillarfluss-Porometrie der Fall, indem die Porenverteilungen dort aus den druck- bzw. relativdruckabhängigen Porenentleerungsprozessen, unter der Annahme lang ausgezogener Flüssigkeitsmenisken mit Benetzungswinkeln von 0° , berechnet werden. Bei nichtbenetzender Flüssigkeit muss die Oberflächenspannung der Flüssigkeit durch den angelegten Druck überwunden werden, so dass hier bei steigenden Drücken immer sukzessive kleinere Poren gefüllt werden. Bei der Quecksilberporosimetrie wird das nichtbenetzende Quecksilber in die Poren gepresst und der druckabhängige Füllprozess der Poren für die Berechnung der Porenverteilungen herangezogen (Tab. 1).

Die Bestimmungsgleichung für das Kräftegleichgewicht einer Flüssigkeitssäule in einer Kapillare (Abb. 2) ist nach Washburn

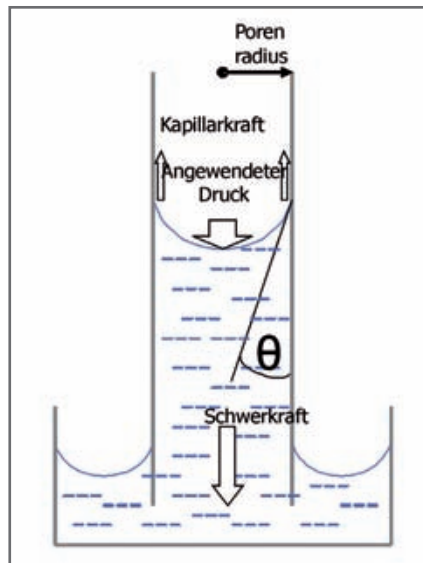


Abbildung 2 Kräftegleichgewicht einer Flüssigkeit in einer Kapillare als Modell für ein Füllen und Entleeren für Poren

$$2\pi r \gamma \cos \theta = -\pi r^2 h \rho g \quad (1)$$

Beim Einsetzen einer Druckdifferenz $\Delta p = \Delta h \rho g$ ergibt sich

$$\Delta P r = -2\gamma \cos \theta \quad (2)$$

Mit dem Ersetzen des Porenradius r durch den Porendurchmesser d_{Pore} ergibt sich als Berechnungsgleichung

$$d_{\text{Pore}} = \frac{-4\gamma \cos \theta}{\Delta P} \quad (3)$$

Für die Quecksilberporosimetrie ergibt sich mit $\gamma = 480 \text{ mN/m}$ und $\theta = 140^\circ$

$$d_{\text{Pore}} = \frac{1.472}{\Delta P} \quad (4)$$

und für die Kapillarfluss-Porometrie mit $\gamma = 16 \text{ mN/m}$ und $\theta = 0^\circ$

$$d_{\text{Pore}} = \frac{0.064}{\Delta P} \quad (5)$$

in beiden Fällen mit ΔP [MPa] und d_{Pore} [μm]. Für die Gassorption wird die Kelvin-Gleichung herangezogen

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V}{r_K RT} \cos \theta \quad (6)$$

welche den Zusammenhang zwischen der Geometrie des Flüssigkeitsmeniskus in einer Pore und dem über diesem Meniskus herrschenden Dampfdruck darstellt. Das Einsetzen der Stoffwerte für Flüssigstickstoff als Porenflüssigkeit führt zu einer ähnlich einfachen Beziehung zwischen dem Relativdruck des Messgases und dem Porendurchmesser der zu füllenden oder zu entleeren Poren

$$d_{\text{Pore}} = \frac{1.9146}{\ln \frac{p}{p_0}} \quad (7)$$

Es sei der Vollständigkeit halber darauf hingewiesen, dass die Kelvin-Gleichung das Füllen und Entleeren der Poren bei der Gassorption nur schematisch beschreibt und weitere Annahmen bei der BJH-Methode (Methode nach Barrett, Joyner & Halenda) und insbesondere der modernen NLDFT-Methode (Nichtlokale Dichtefunktionaltheorie) vorgenommen werden, um zu realistischen Porengrößenverteilungen aus Gassorptionsisothermen zu gelangen.

Durchführung einer Messung

Die Messgeräte der POROMETER 3G-Serie unterscheiden sich in den Mess- und damit in den Druckbereichen. Die Spezifikationen der unterschiedlichen Modelle sind in Tab. 2 auf der nächsten Seite aufgeführt. Abb. 3 zeigt ein Messgerät der POROMETER 3G-Serie mit seinen Hauptkomponenten: Der Mess- und Steuerbox (links) mit den in die Box integrierten Drucksensoren und Gasfluss-Messgeräten sowie der Druckleitung zur Messzellenbox (rechts).



Abbildung 3 QUANTACHROME POROMETER 3G zh mit einem Messbereich von $< 20 \text{ nm}$ bis $> 500 \mu\text{m}$

Tabella 2 Spezifikationen der QUANTACHROME POROMETER 3G-Serie

POROMETER	3G zh	3G z	3G micro	3G macro
Porenmessbereich	0,018 µm bis 500 µm	< 0,04 µm bis 500 µm	0,09 µm bis 100 µm	0,09 µm bis > 500 µm
Probendicke (Standard/optional)	bis 4 mm / bis 9 mm	bis 4 mm / bis 9 mm	bis 4 mm / bis 9 mm	bis 4 mm / bis 9 mm
Probendurchmesser Standard (optional)	25 mm (10 – 50 mm)	25 mm (10 – 50 mm)	25 mm (10 – 50 mm)	25 mm (10 – 50 mm)
Druckbereich gesamt [bar]	0,001 bis 35	0,001 bis 16	0,001 bis 7	0,001 bis 7
Druck Controller	2	2	1	2
Drucksensoren	3	3	2	2
Sensoren Flussrate	0 – 200 Lmin ⁻¹ , 0 – 10 Lmin ⁻¹	0 - 100 Lmin ⁻¹	0- 100 Lmin ⁻¹	0 - 200 Lmin ⁻¹
Gaseingänge	2	1	1	1
Druckauslassventile	3 (intern)	3 (intern)	1 (intern)	2 (intern)



Abbildung 4 Geöffnete Messzelle der POROMETER 3G-Serie

Die Komponenten der Messzelle und das Einbringen einer Probe in die Messzelle eines Porometer der 3G-Serie sind in Abb. 4 dargestellt. Die Druckluft zur Messung wird von oben nach unten durch die verschraubte Messzelle geführt. Die Verschraubungen mit Dichtringen nehmen die Lochscheiben auf, auf welche die Probe aufgebracht wird. Diese Scheiben dienen als mechanische Stütze der zu untersuchenden Proben. Auf diese Weise können auch sehr weiche und biegsame Materialien, wie Papier, Vlies, textile Stoffe oder dünne poröse Kunststoff-Filtermaterialien untersucht werden.

Die Probe muss vor der Messung mit benetzender Flüssigkeit so in Kontakt gebracht werden, dass sämtliche vorhandenen Poren mit dieser Flüssigkeit gefüllt sind. Dies kann entweder extern geschehen, indem die

Probe in diese Flüssigkeit und dann in die Messzelle gegeben wird, oder in der Messzelle, wo die benetzende Flüssigkeit mit Hilfe einer Pipette so auf die Probe gegeben wird, dass sich deren Poren vollständig mit der Flüssigkeit füllen. Nach dem Füllen der Poren und dem Einbringen der Probe, einschließlich Dichtring, ist die Messzelle handfest zu verschließen und die Messung durch wenige Eingaben in die Software zu starten. In Abb. 5 sind die Eingabefenster für die Probenparameter dargestellt. Neben Probennummer, Probenname, Bediener und Kommentar zur Probe (linkes Fenster) sind die zu verwendende Flüssigkeit, der verwendete Probenhalter sowie der Messbereich anzugeben. Der Messbereich ist der zu untersuchende Porenbereich, für den automatisch auch der dafür notwendige Druckbereich angezeigt wird.

Die POROMETER 3G-Serie verwendet eine einheitliche Software für alle vier Gerätetypen. Diese bietet eine hohe Flexibilität an variierbaren Messparametern, um auch spezielle Aufgabenstellungen akkurat zu untersuchen. Im Routinebetrieb, z.B. der Qualitätskontrolle von Filtermaterialien, soll die Messdurchführung meist mit einem einheitlichen Parametersatz durchgeführt werden, während in F&E für die Analyse unterschiedlichster Materialien eine Änderung von Messparametern einfach möglich sein soll. Aus diesem Grund bietet die POROMETER 3G-Serie optimale Flexibilität z.B. hinsichtlich der Erfassung des Gleichgewichts während der Messung: Für unbekannte Proben können die Gleichgewichtsparameter einfach variiert und ihr Einfluss auf die

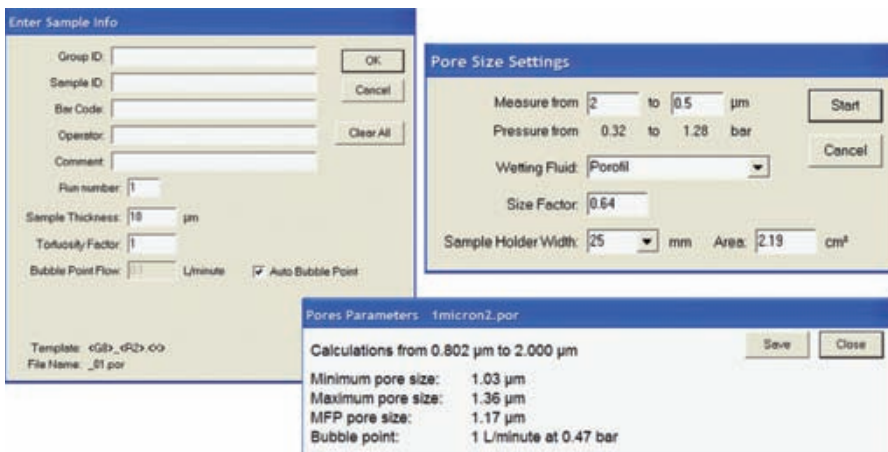


Abbildung 5 POROMETER 3G-Eingabefenster zum Start einer Analyse zur Charakterisierung durchgehender Porensysteme

Messergebnisse getestet werden, während mit einem festgelegten Parametersatz bzw. der voreingestellten automatischen Detektion des Gleichgewichts die Messungen im Routinebetrieb durchgeführt werden.

Die eigentliche Analyse beginnt mit der Messung der mit Flüssigkeit getränkten Probe. Der Gasdruck wird automatisch und schrittweise erhöht und die dem anliegenden Druck entsprechenden Porendurchmesser werden durch den Gasdruck entleert. Dies erfolgt solange, bis der relevante Porenbereich erfasst wurde, d.h. bis auch die kleinsten im Messbereich vorhandenen Poren von Flüssigkeit befreit sind. Dieser Teil der Messung wird in der Software mit „wet“ bezeichnet. Danach wird der Druck wieder abgesenkt und die Messung an der nun trockenen Probe automatisch wiederholt, der zweite Zyklus wird entsprechend mit „dry“ bezeichnet (Abb. 6). Aus der Differenz beider Kurven wird die Porengrößenverteilung kumulativ und differentiell berechnet und dargestellt (Abb. 7)

Bestimmung der Gas- und Flüssigkeitspermeabilität

Das Messprinzip der Durchströmung durchgehender Porensysteme ist analog dem der Bestimmung der Permeabilität als Durchlässigkeit gegenüber Gasen und Flüssigkeiten. Bei der Porenbestimmung durch Kapillarfluss-Porometrie werden die Gasflüsse bestimmt, nachdem mit Flüssigkeit gefüllte Poren bei bestimmten Drücken entleert wurden. Die durchgehende Gasmenge ohne vorherige Probenbenetzung mit Flüssigkeit entspricht der Bestimmung der Gaspermeabilität. Diese kann mit den Messgeräten der POROMETER 3G-Serie jeweils bei steigendem oder bei konstantem Druck über eine Zeiteinheit gemessen werden. Zum POROMETER 3G ist außerdem eine Option zur Bestimmung der Flüssigkeitspermeabilität verfügbar (Abb. 8). Bei Verwendung dieser Option wird die Flüssigkeit in den Behälter eingefüllt, der mit entsprechendem Gasdruck beaufschlagt wird, um so die Flüssigkeit druckabhängig durch die poröse Probe strömen zu lassen.

Fazit

Mit der Kapillarfluss-Porometrie, Hg-Porosimetrie und Gasadsorption stehen bei QUANTACHROME und dem zugehörigen LabSPA (Laboratory for Scientific Particle Analysis) sich ergänzende Messverfahren

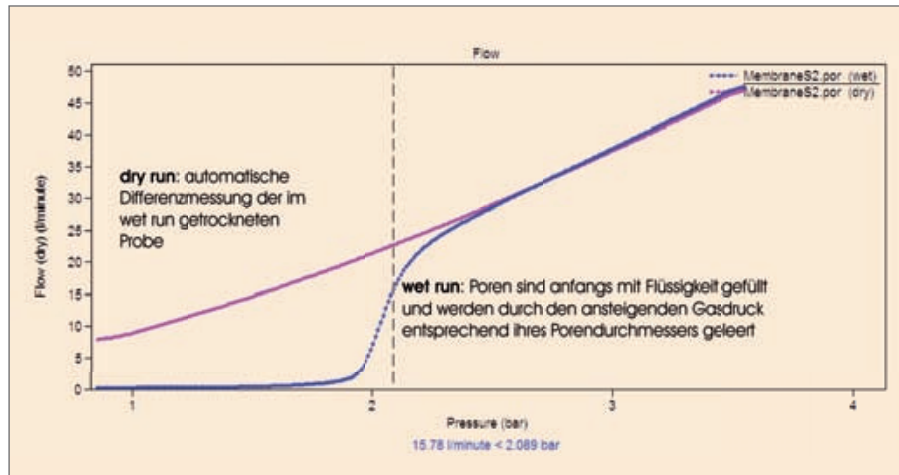


Abbildung 6 Wet- und Dry-Messung mit dem POROMETER 3G zh an einer 1 µm-Membran

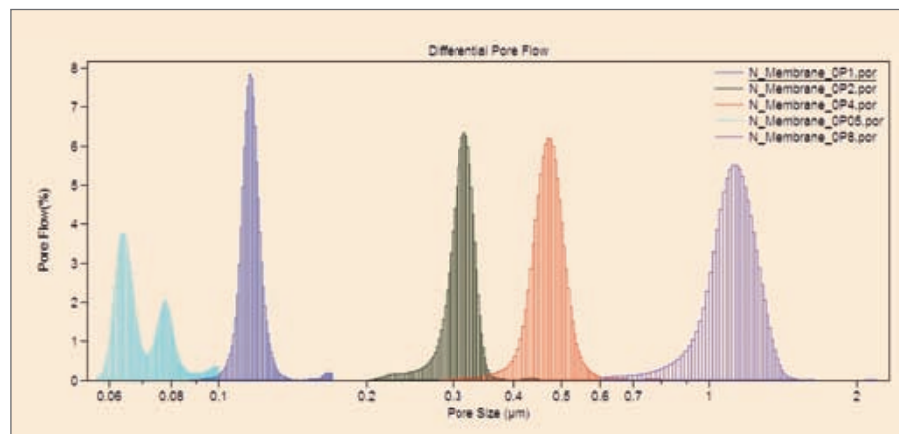


Abbildung 7 Größenverteilung durchgehender Poren in unterschiedlichen Membranen

hinsichtlich der Untersuchung von Porengrößenbereichen von ca. 3 Nanometer bis fast 1 Millimeter, also auch zur separaten Analyse von Gesamtporensystemen und von durchgehenden Porensystemen zur Verfügung.



Abbildung 8 Option zur Bestimmung der Flüssigkeitspermeabilität mit der POROMETER 3G-Serie: Flüssigkeitsbehälter (links), geschlossener Probenhalter (rechts) und im Kreislauf geführte Flüssigkeitsdruckleitung

Ausstattung des LabSPA (Laboratory for Scientific Particle Analysis) im Bereich Porenanalytik

Für Test- und Auftragsanalytik sowie Methodenentwicklungen stehen im LabSPA folgende Messmethoden und Geräte zur Verfügung:

Porometrie: POROMETER 3G-Serie von ca. 18 nm bis 500 µm für durchgehende Porensysteme

Porosimetrie: POREMASTER-Serie von ca. 3 nm bis 950 µm für alle offenen Porensysteme

Gasadsorption: AUTOSORB-, QUADRASORB- und NOVA-Serie für Porensysteme von ca. 0,3 bis 400 nm sowie Bestimmung der spezifischen Oberfläche

LabSPA – neue Möglichkeiten für Auftragsmessungen im Bereich Partikelanalyse

Das LabSPA (Laboratory for Scientific Particle Analysis) hat mit der Erweiterung der QUANTACHROME-Messmethoden in jüngster Zeit auch die Anzahl verfügbarer Methoden und Analysegeräte deutlich erhöht und kann ab sofort neue Methoden für Auftragsanalytik anbieten. Damit verbessert sich besonders das Angebot zur Untersuchung von Partikelformen, der Dampfsorption, Chemisorption, von Poren und Permeabilitäten. In der folgenden Tabelle finden Sie die zusätzlichen Methoden mit Bestellnummer und Beschreibung aufgeführt:



Abbildung 1 Ein Blick in das LabSPA: Messgeräte zur Oberflächen- und Porenanalyse mit Blick in Richtung Laserbeugungsstrecke zur Partikelgrößen- und formanalyse

Tabelle 1 Neue Messmöglichkeiten im LabSPA (Laboratory for Scientific Particle Analysis)

Bestellnummer	Beschreibung der Messung
97381	Partikelgröße und Partikelform trockener Pulver und Granulate <ul style="list-style-type: none"> ● Messbereich 20 µm – 30 mm ● automatische Bildanalyse ● gemessen mit dem OCCHIO ZEPHYR-ESR
97387	Partikelgröße und Partikelform trockener Pulver <ul style="list-style-type: none"> ● Messbereich 0,4 µm – 2000 µm ● automatische Bildanalyse nach patentierter Trockendispergierung ● gemessen mit dem OCCHIO 500nano
97389	Partikelgröße und Partikelform von Dispersionen <ul style="list-style-type: none"> ● Messbereich 0,4 µm – 1000 µm ● automatische Bildanalyse ● gemessen mit dem OCCHIO FC200S+M
97390	Dynamische Wasserdampfsorption (Adsorption und Desorption) mit Kinetik gemessen mit dem AQUADYNE DVS
97391	Statisch volumetrische Sorption von Dämpfen , wie Wasser, Alkohole, Pyridin u.a., gemessen mit dem AUTOSORB-iQ-MP
97392	Untersuchung der Chemisorption und temperaturprogrammierter Reaktionen in Kombination mit einem Massenspektrometer zur stofflichen Detektion der Reaktionsprodukte, gemessen statisch-volumetrisch mit dem AUTOSORB-iQ-C/TPR/TPD oder mittels dynamischer Methode mit dem CHEMBET PULSAR
97393	Zetapotenzial in Dispersionen mittels optischer Elektrophorese, gemessen mit dem ZETA-READER (Abb. 2)
97394	Zetapotenzial in Dispersionen mittels optischer Elektrophorese inklusive Titration zur Bestimmung des Zetapotenzials in Abhängigkeit vom pH-Wert oder Additiven, gemessen mit dem ZETA-READER
97395	Kapillarfluss-Porometrie zur Bestimmung der Porengrößenverteilung durchgehender Poren in Filtern, Membranen u.a Feststoffen mit durchgehenden Poren, Messbereich 18 nm bis > 500 µm, gemessen mit dem POROMETER 3G zh
97396	Gaspermeabilität bis 35 bar von Feststoffen, gemessen mit dem POROMETER 3G zh
97397	Flüssigkeitspermeabilität bis 35 bar von Feststoffen, gemessen mit dem POROMETER 3G zh

Die aufgeführten Messmethoden komplettieren die Analysemöglichkeiten des LabSPA zur umfassenden Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen. Eine komplette Übersicht zur Auftragsanalytik des LabSPA senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu. Mit den sich ergänzenden Möglichkeiten wird das LabSPA für immer mehr Firmen und Forschungsinstitute ein zuverlässiger Partner zur Auslagerung spezieller Probenanalytik und zur Methodenentwicklung. Mit einer umfassenden Methodenentwicklung ist das LabSPA in der Lage, relevante Messmethoden hinsichtlich konkreter Aufgabenstellungen zu verifizieren und damit eine Auswahl auf sicherer Ergebnisbasis zu ermöglichen, welche Messmethoden zukünftig für eine optimale analytische Probencharakterisierung eingesetzt werden sollten.



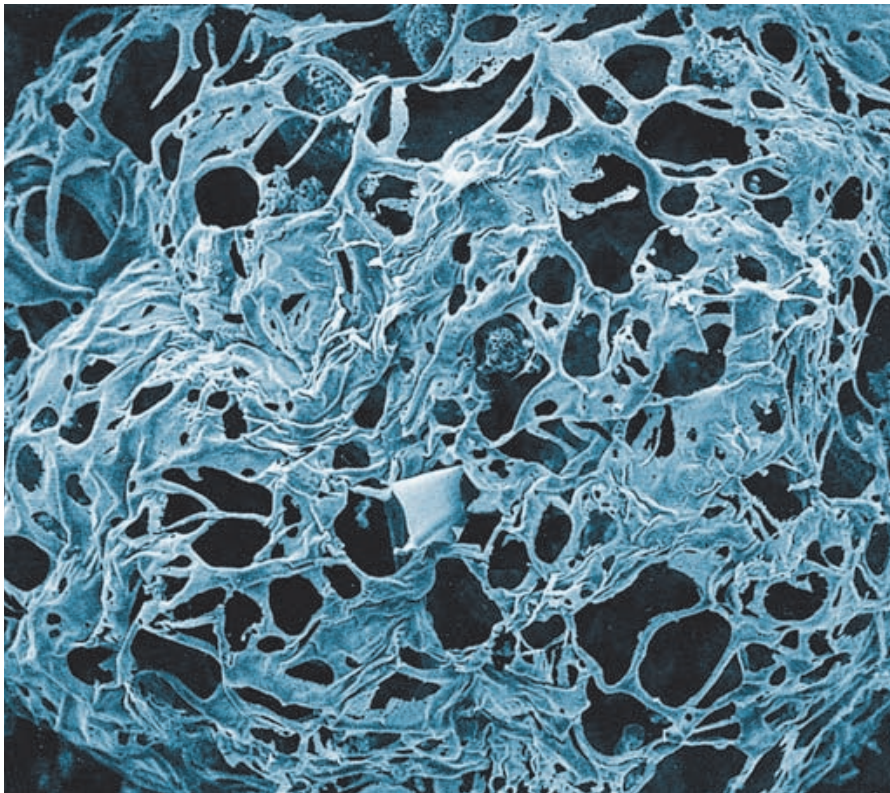
Abbildung 2
Neu im LabSPA: ZETA-READER zur Bestimmung des Zetapotenzials durch optische Elektrophorese

Programm Dienstag, 18. Oktober 2011	Programm Mittwoch, 19. Oktober 2011	Programm Donnerstag 20. Oktober 2011
Partikelgröße, Partikelform und Trocknungsverhalten	Dispersionen: Zetapotenzial, Stabilität und Mikro-Rheologie	Oberflächen und poröse Strukturen
9:00 Uhr Begrüßung und Einführung, Partikelgrößenmesstechnik Begriffe und Definitionen, Messverfahren, Bewertung von Messergebnissen	9:00 Uhr Begrüßung und Einführung, Beschreibung disperser Systeme Begriffe und Definitionen, Messverfahren, Darstellungen	9:00 Uhr Begrüßung und Einführung, Beschreibung poröser Systeme Begriffe, Definitionen, Messverfahren
10:00 Uhr Kaffeepause	10:00 Uhr Kaffeepause	9:15 Uhr Charakterisierung mikroporöser Feststoffe mit unterschiedlichen Adsorptiven
10:25 Uhr Partikelgrößenanalyse in verdünnten Dispersionen mittels Laserbeugung I Funktionsprinzip, Physikalische Grundlagen & Theorien, Auswertungen	10:25 Uhr Spezielle rheologische und mikro-rheologische Untersuchungen Grundlagen und Theorien, praktische Beispiele und Interpretationen	10:00 Uhr Kaffeepause
11:00 Uhr Ergänzende Messverfahren zur Partikelgrößenanalyse für eine bessere Bewertung von Messergebnissen	11:30 Uhr Zetapotenzial nanoskaliner konzentrierter Dispersionen sowie poröser Systeme mittels Elektroakustik: Grundlagen, Auswertungen und Beispiele	10:25 Uhr Gasadsorptionsmessgeräte Ablauf von Messungen, potenzielle Probleme und deren Lösungen, Tipps und Tricks, Probenvorbereitung, Messroutinen, Auswertungen
11:45 Uhr Trocknungsverhalten von Filmen Optische Charakterisierung des Trocknungsverhaltens von Dispersionen, Grundlagen, messtechnische Umsetzung und HORUS-Live-Vorführung	12:30 Uhr Mittagspause	11:15 Uhr Porenanalyse mittels Gasadsorption I Schritt-für-Schritt-Anwendung klassischer Auswertemodelle auf Beispiele von Probenarten unterschiedlicher Struktur
12:30 Uhr Mittagspause	14:00 Uhr Stabilität von flüssigen Dispersionen in Originalkonzentration Stabilitätsmessung ohne Störung der Dispersion, TURBISCAN-Messprinzip, Messdaten und deren Interpretation	12:30 Uhr Mittagspause
14:00 Uhr Partikelgrößenanalyse nanoskaliner konzentrierter Dispersionen mittels Ultraschallspektrometrie: Grundlagen, Möglichkeiten und Auswertungen	14:45 Uhr Live-Experimente zur Stabilität und Zetapotenzialmessung von Dispersionen in Originalkonzentration sowie zur Bestimmung mikro-rheologischer Parameter von Dispersionen, Interpretation der Daten	14:00 Uhr Porenanalyse mittels Hg- porosimetrie und Kapillarflüssigkeits-Porometrie Messmethoden und Ergebnisse
14:45 Uhr Vollautomatische Partikelformanalyse Live-Vorführung einer Messung mit dem Occhio FC200S+ und Diskussion praktischer Anwendungsbeispiele	15:30 Uhr Kaffeepause	14:45 Uhr Porenanalyse mittels Gassorption II Erläuterung und Schritt-für-Schritt-Anwendung moderner Auswertemodelle
15:30 Uhr Kaffeepause	16:00 Uhr Praktische Anwendungsbeispiele Diskussion unterschiedlicher Probenarten (Suspensionen und Emulsionen) und Fragestellungen, Messdurchführungen, Tipps und Tricks	15:30 Uhr Kaffeepause
16:00 Uhr Partikelgrößen- und formanalyse (Laserbeugung II): Probenahme und -vorbereitung, Dispergiemethoden (nass und trocken), Dispergiemittel, Live-Experiment mit dem CILAS-1190 und EXPERT SHAPE mit Diskussion	Gegen 17 Uhr Ende, Möglichkeit der Diskussion spezieller Fragen, 18.30 Uhr Abendessen	16:00 Uhr Diskussion unterschiedlicher Probenarten: Dynamische Wasserdampfsorption mit dem AQUADYNE DVS, Oberflächen, Ultramikroporen, Mikroporen, Mesoporen, Makroporen, alternative Messgase, Auftragsmessungen im LabSPA (Laboratory for Scientific Particle Analysis)
Gegen 17 Uhr Ende, Möglichkeit der Diskussion spezieller Fragen, 18.30 Uhr Abendessen		Gegen 17 Uhr Ende, Möglichkeit der Diskussion spezieller Fragen

Abbildung 3 Weiterbildungsveranstaltungen mit Erfahrungsberichten aus dem LabSPA: Das nächste 3-Tage-Seminar zur Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen findet vom 18. – 20. Oktober 2011 in Wien statt

Physisorptionsstudien zur Charakterisierung von mikro- und mesoporösen Materialien (Teil 1)

Dr. Sven Jare Lohmeier, jare.lohmeier@quantachrome.de



Einleitung

Die fortlaufende Entwicklung von porösen Materialien in Bereichen der grundlagen- und anwendungsorientierten Forschung fordert eine stetige Weiterentwicklung der Physisorptionstechnik zur umfassenden Charakterisierung von mikro- und mesoporösen Materialien, wie aber auch von Verbindungen, die parallel beide Porositäten aufweisen. Auf dem Gebiet der Grundlagenforschung im Bereich der porösen Materialien sind in jüngster Zeit besonders die metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs - Metal Organic Frameworks) und kovalent-organischen Gerüstverbindungen (COFs - Covalent Organic Frameworks) intensiv unter dem Aspekt der Sorptionseigenschaften untersucht worden. Potentielle Applikationen für diese Materialien werden derzeit im Bereich Gasspeicher- und Gasseparationsmedien evaluiert [1]. Neben den aktuellen Forschungsinteressen im Bereich der meist mikro- oder mesoporösen COFs oder organisch-anorganischen MOFs sind die rein anorgani-

schon zeolithischen Verbindungen, die seit langem im großtechnischen Maßstab für zum Beispiel katalytische oder separationstechnische Anwendungen eingesetzt werden, nach wie vor von großem Interesse. Unter anderem steht seit vielen Jahren die Entwicklung von Zeolithen und strukturverwandten Materialien mit mikro-mesoporösen Porensystemen im Vordergrund der Forschung, um Verbindungen mit neuartigen Diffusionseigenschaften zu erhalten. Derartige poröse Stoffe könnten besonders auf dem Gebiet der Katalyse als Basis für neue Applikationsmöglichkeiten dienen [2].

Neben den klassischen Anwendungsbereichen von porösen Materialien, wächst auch deren Einsatz in interdisziplinären Forschungsbereichen, wie zum Beispiel der Biomedizintechnik [3]. Als anschauliche Beispiele können hier MOFs oder mesoporöse Silica-Materialien angeführt werden. Durch die teilweise sehr hohe Speicherkapazität

von ausgewählten MOFs für spezielle Gase, wie zum Beispiel Stickstoffmonoxid (NO), konnten in diesem Fall bereits erfolgreich biomedizinische Anwendungen erprobt werden [4]. Auf dem Gebiet der Biomedizintechnik konnten BEHRENS et al. ultradünne, mesoporöse Silicafilme zur Beladung mit Antibiotika und eine nachfolgende, kontrollierte Abgabe des Wirkstoffes entwickeln [5].

Im Hinblick auf die jeweils geplanten Applikationen ist eine eingehende Charakterisierung der verwendeten porösen Materialien in Bezug auf deren effektive Oberfläche, das Porenvolumen der verschiedenen Porenarten (Mikro-, Meso- oder Makroporen) und der Porenweitenverteilung unerlässlich. Für diese Art von Aufgabenstellungen stehen Analysemethoden wie die Gas-sorption oder Quecksilberporosimetrie zur Verfügung, wodurch die Möglichkeit besteht, Mikroporen mit einem minimalen Durchmesser von 0,35 nm bis hin zu Makroporen mit einem maximalen Durchmesser von 950 µm zu erfassen. Durchgehende Poren können zusätzlich mit der Kapillarfluss-Porometrie untersucht werden, was besonders dann an Relevanz gewinnt, wenn poröse Materialien in Form von Membranen eingesetzt werden sollen und separationstechnische Aspekte im Vordergrund stehen.

Dieser Artikel beschäftigt sich mit der Anwendung der Physisorption zur Charakterisierung von zeolithischen Verbindungen mit hierarchischer Porenstruktur, MOFs und mesoporösen Silica-Materialien. Im vorliegenden ersten Teil werden die strukturellen und allgemein chemischen Eigenschaften der porösen Materialien behandelt und das daraus resultierende experimentelle Setup für die Physisorptionsmessung abgeleitet. Besonders wird dabei auf die zu verwendenden Adsorptive, Mess-temperaturen und Optimierung der Messparameter und Auswertemethoden eingegangen.

Strukturelle und physikochemische Eigenschaften im Hinblick auf Analyse mittels Gasadsorption

Zeolithische Materialien

Zu der Gruppe der mikroporösen bzw. teilweise auch mikro-mesoporösen zeolithischen Verbindungen zählen die Zeolithe (alumosilicatisches Gerüst), Zeosile (rein silicatisch, SiO₂) und Zeotype (zum Beispiel Aluminiumphosphate, AIPOs). Bedingt durch diese variable chemische Zusammensetzung, aber auch durch die Möglichkeit, eine passende Porengeometrie und insbesondere einen definierten Porendurchmesser auszuwählen, stellt die Verbindungsklasse der zeolithischen Materialien eine wesentliche Komponente in einer Vielzahl von chemischen Prozessen dar [6]. In der Regel handelt es sich bei dieser Stoffklasse um kristalline und hochgeordnete mikroporöse Materialien mit definierter Netzwerkstruktur. Das Porensystem kann je nach der vorliegenden Topologie null-, ein-, zwei- oder dreidimensional aufgebaut sein und sich aus zylindrisch oder sphärisch geformten Poren oder aus einer Kombination aus beiden Geometrien zusammensetzen.

Neben dem naturgemäß mikroporösen Charakter der zeolithischen Verbindungen konzentriert sich die aktuelle Forschung auf dem Gebiet der Zeolithchemie unter anderem auf die gezielte Implementierung einer Mesoporosität. In diesem Zusammenhang wird besonders der Ansatz verfolgt, dass der mesoporöse Charakter in Form einer Texturporosität in das Material eingebracht wird. Neben der strukturell bedingten Mikroporosität (Strukturporosität), werden Mesoporen so zum Beispiel über die gezielte Anätzung von Zeolithkristallen erzeugt [7], oder aber durch die Steuerung des Kristallisationsmechanismus der zur Ausbildung von Mesokristallen mit interpartikulärer Porosität (Texturporosität) führt [8]. Die stetigen Weiterentwicklungen der zeolithischen Materialien fordern somit zwangsläufig auch eine fortlaufende und effektive Charakterisierung, die in Bezug auf die Oberflächen- und Porositätseigenschaften fast ausschließlich mittels Physisorptionsstudien durchgeführt wird.

Tabelle 1 Kinetischer Durchmesser, Quadrupolmoment, kritische und Tripelpunkttemperatur von Adsorptiven

Adsorptiv	d_{kin} / nm	Q / esu · cm ²	T_{krit} / K	T_{trip} / K
N ₂	0,36	1,5 · 10 ²⁶	126,3	63,1
Ar	0,34	0	150,9	83,8
CO ₂	0,33	4,3 · 10 ²⁶	304,0	216,0
Kr	0,36	0	209,0	115,8
CH ₄	0,38	0	190,6	90,7

d_{kin} = kinetischer Durchmesser, Q = Quadrupolmoment, T_{krit} = kritische Temperatur, T_{trip} = Tripelpunkttemperatur

Das Standard-Setup für Physisorptionsexperimente umfasst die Verwendung von Stickstoff als Adsorptiv bei dessen Siedetemperatur von 77 K. Steht jedoch die vollständige Charakterisierung eines zeolithischen Materials im Vordergrund, muss das Setup im Hinblick auf die Auswahl des Gases, der Messtemperatur und insbesondere auch die Vorgabe der Toleranz- (Tol) und Gleichgewichtswerte (Equ) möglichst genau durchdacht werden, um besonders im Bereich der Mikroporenfüllung eine vollständig equilibrierte Isotherme zu erhalten. In Bezug auf die Auswahl des Adsorptivs sind im Idealfall Vorkenntnisse über die Probe, wie die allgemeine chemische Zusammensetzung, der voraussichtliche Porendurchmesser und die Geometrie der Poren z. B. aus der Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD), bekannt. Aus Informationen darüber, ob es sich um einen klein-, mittel- oder großporigen Zeolithen handelt, sind wesentliche Schlussfolgerungen für die Planung der Messbedingungen möglich. So kommt es besonders bei kleinporigen Zeolithen, wie zum Beispiel

einem Zeolith-4A oder einem AIPO-34 mit Porendurchmessern von ca. 0,4 nm, bei der Verwendung von N₂ bei 77 K zu einer starken kinetischen Hemmung der Diffusionsprozesse, d.h. bei Durchmessern unter 0,5 nm kann mit N₂ bei 77 K keine Isotherme aufgenommen werden. Die Ursache hierfür liegt in der tiefen Messtemperatur 77 K im Zusammenhang mit dem kinetischen Durchmesser von N₂ begründet (Tab. 1). Zudem ist die Anzahl an N₂-Molekülen im Relativdruckbereich der Mikroporenfüllung (p/p_0 -Bereich $\approx 10^{-7} - 10^{-5}$) sehr gering, so dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle groß und die Wahrscheinlichkeit für den Durchgang der Moleküle durch die Porenfenster gering ist. Abb. 1 verdeutlicht diese kinetischen Hemmungen anhand der Isothermen von N₂ 77 K, CO₂ 273 K und H₂ 77 K. Während das kleinere H₂-Molekül bei 77 K und das mit N₂ vergleichbare CO₂-Molekül bei 273 K sehr stark adsorbieren, führen die kinetischen Hemmungen bei der N₂-Adsorption 77 K zu keinen realistischen Aussagen zur Porenstruktur dieses Zeolithen.

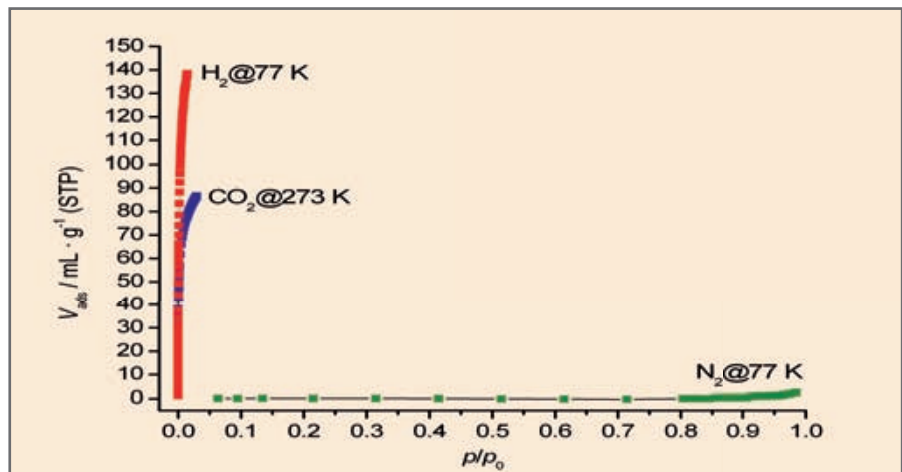


Abbildung 1 Adsorptionsisothermen an Zeolith 4A von N₂ 77 K, CO₂ 273 K und H₂ 77 K

Insbesondere bei ultramikroporösen Zeolithen ($d_{\text{pore}} \leq 0,7 \text{ nm}$) ist es mit N_2 bei 77 K nur in Verbindung mit sehr langen Messzeiten möglich, eine hochaufgelöste und equilibrierte Isotherme aufzunehmen. Für eine valide Auswertung, vor allem wenn es um die Berechnung der Porenweitenverteilung geht, müssen diese langen Analysezeiten aufgewendet werden, da es sonst zu einem großen Fehler kommen kann. Wurden die adsorbierten Volumina im Bereich der Mikroporenfüllung nicht im Gleichgewicht ermittelt, ist die Mikroporenfüllung systematisch bei höheren Relativdrücken zu beobachten, was dann zu einer Überbestimmung des Porendurchmessers führt.

Für die Aufnahme von equilibrierten Sorptionsisothermen muss grundsätzlich berücksichtigt werden, welche Eigenschaften das zu untersuchende Material aufweist (unporös, mikroporös, mesoporös usw.) und welche Parameter bestimmt werden sollen (z.B. BET-Oberfläche, Porengrößenverteilung von Mikroporen oder Mesoporen). Im Fall eines mikroporösen Materials erfolgt die Füllung bei niedrigen bis sehr niedrigen Relativdrücken (oft im p/p_0 -Bereich $\approx 10^{-3} - 10^{-7}$). Demzufolge ist auch der Absolutdruck in der Messzelle sehr gering und die Gleichgewichtseinstellung der Adsorption benötigt eine wesentliche längere Zeit als im Relativdruckbereich von 0,05 bis 0,3 zur Ermittlung der BET-Oberfläche. Generell gilt, dass die Zeitvorgabe für die Gleichgewichtseinstellung (equilibration time) umso höher gewählt werden muss, je kleiner der Durchmesser der Mikroporen ist. Die Vorgabe der Toleranz (tolerance factor, erlaubte prozentuale Abweichung zwischen vorgegebenem Relativdruck und experimentell gemessenem Wert für p/p_0) muss im Bereich der Mikroporenfüllung möglichst niedrig gesetzt werden, das bedeutet, dass die Übereinstimmung zwischen dem vorgegebenen und im Gleichgewicht eingestellten Relativdruck maximal ist. Soll hingegen nur die BET-Oberfläche ermittelt werden, kann die Zeitvorgabe für die Gleichgewichtseinstellung in der Regel herabgesetzt werden und der Toleranzwert demgemäß erhöht werden.

Des Weiteren muss bei Messungen mit Stickstoff als Adsorptiv berücksichtigt werden, dass das diatomare Stickstoffmolekül ein Quadrupolmoment von $1,47 \cdot 10^{-26} \text{ esu} \cdot \text{cm}^{-2}$ besitzt und es dadurch zu spezifischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens und damit zu einer Fehlinterpretation der ermittelten BET-Oberfläche kommen kann. Für mikroporöse Materialien ist eine Abweichung des Platzbedarfs des N_2 -Moleküls von $0,162 \text{ nm}^2$ durch verschiedene Orientierungszustände des Stickstoffmoleküls anzunehmen. Diese Orientierungszustände können zum einen durch räumliche Restriktionen in den kleinsten Mikroporen hervorgerufen werden, oder aber durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen N_2 -Molekülen und polaren Oberflächenarealen des Adsorbens. Die Situation wird durch das variable Verhältnis von Silizium zu Aluminium (Si/Al-Verhältnis) bei Zeolithen zusätzlich kompliziert. Eine Erhöhung des Aluminiumgehalts führt generell zu einem polarereren Material, was sich zum Beispiel im gesteigerten Aufnahmeverhalten von Wasser bemerkbar macht. Durch die veränderte Polarität werden aber zusätzlich auch die Wechselwirkungen zwischen dem N_2 -Molekül und der Adsorbensoberfläche größer, was wiederum einen Einfluss auf dessen effektiven Flächenbedarf hat.

Um einen Teil dieser Probleme bei der Mikroporencharakterisierung zu umgehen, kann Argon als Adsorptiv bei seiner Siedetemperatur von 87 K verwendet werden. Dadurch erfolgt die Füllung der Mikroporen bei höheren Relativdrücken (p/p_0 -Bereich $\approx 10^{-5} - 10^{-3}$) und der Effekt der kinetischen Hemmung ist reduziert. Durch den etwas geringeren kinetischen Durchmesser und der um 10 K höheren Messtemperatur können mit Argon bei 87 K Mikroporen mit Durchmessern $\geq 0,41 \text{ nm}$ charakterisiert werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass Argon atomar auftritt und mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung kein Quadrupolmoment besitzt. Somit sind Abweichungen im Flächenbedarf von Argon ($0,142 \text{ nm}^2$) weniger sensitiv gegenüber den polaren Oberflächeneigenschaften des Feststoffs und im Wesentlichen nur noch durch räumliche Restriktionen (Porengröße und -geometrie) verursacht.

Für eine vollständige und valide Charakterisierung von zeolithischen Materialien ist die Verwendung von Argon als Adsorptiv bei 87 K in Kombination mit einem optimierten Setup in Bezug auf Toleranz und Gleichgewichtszeiten die geeignetste Methode auf dem Gebiet der Physisorption. In Verbindung mit der NLDFT-Methode (**Non-Local-Density-Functional-Theorie**) kann auf der Basis von angemessen hochaufgelösten und equilibrierten Isothermen eine realistische Ermittlung der spezifischen Oberfläche, der Porenweitenverteilung und des Porenvolumens durchgeführt werden.

Metall-organische Gerüstverbindungen – MOFs

Viele der zuvor diskutierten Aspekte zur Charakterisierung von zeolithischen Materialien mit mikro- und teilweise auch mikro-mesoporösen Porensystemen gelten auch, wenn MOFs mittels Physisorptionsexperimenten untersucht werden sollen. Bei MOFs handelt es sich allgemein gefasst um organisch-anorganische Gerüstverbindungen, wobei Metallionen von unterschiedlicher Wertigkeit, wie zum Beispiel zweifach geladenes Zink (Zn^{2+}) oder vierfach geladenes Zirkonium (Zr^{4+}), über organische Linkermoleküle verbunden sind und je nach Kombinationsmuster von Metall und Linker, sowie in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen, ein kristallines und poröses Material darstellen. Ein prominenter Vertreter dieser Verbindungsklasse stellt die mikroporöse metall-organische Gerüstverbindung UiO 66 dar [9]. Sie besitzt eine kubische Kristallstruktur die sich aus Zirkonium-Sauerstoff-Clustern ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$) zusammensetzt, wobei jede dieser Einheiten über zwölf 1,4-Benzoldicarbonsäuremoleküle (Terephthalsäure) mit zwölf weiteren Metall-Sauerstoff-Clustern verbunden ist. Somit ergibt sich eine anorganische SBU (secondary building unit) der Zusammensetzung $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{C})_{12}$ (Abb. 2).

Durch das Verknüpfungsmuster der SBUs über Terephthalsäure als Linkermoleküle in Form einer kubisch-dichtesten Kugelpackung (Abb. 3) bilden die Oktaederlücken Hohlräume, die über Porenfenstern mit einem Durchmesser von ungefähr 0,6 nm für Gase zugänglich sind (Abb. 4).

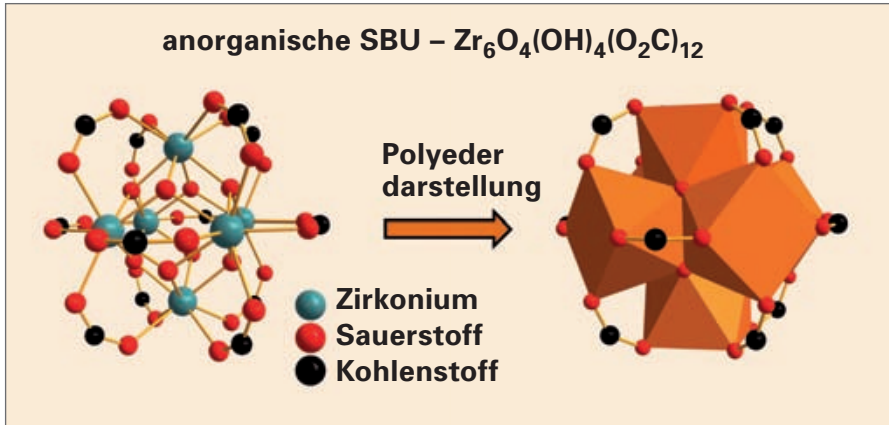


Abbildung 2 SBU (secondary building unit) der metall-organischen Gerüstverbindung UiO-66 – $Zr_6O_4(OH)_4(O_2C)_{12}$ aus [9]

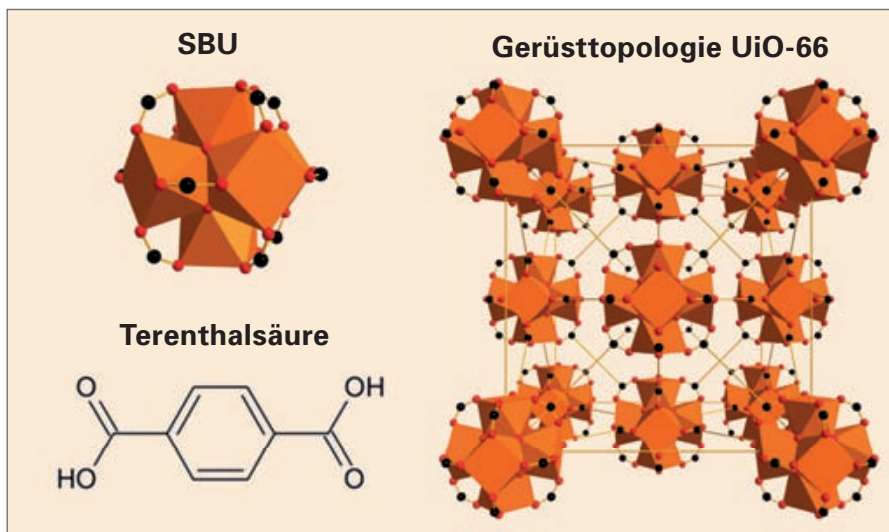


Abbildung 3 SBU sowie Gerüsttopologie des MOFs UiO-66 und Struktur der Terephthalsäure aus [9]

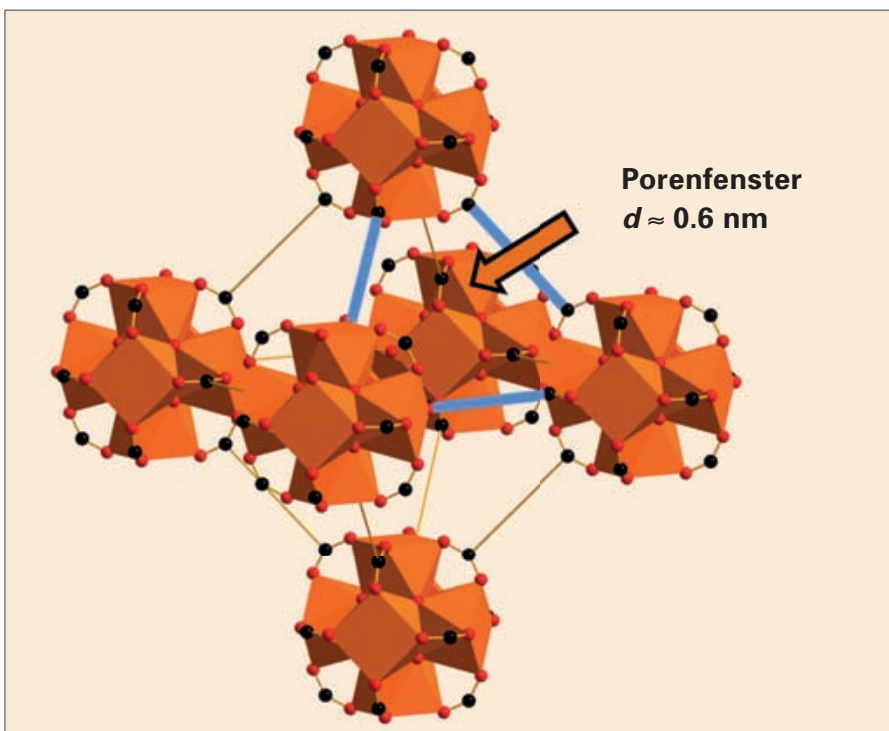


Abbildung 4 Sechs SBUs in oktaedrischer Anordnung, die Oktaederlücke ist durch Porenfenster von ca. 0,6 nm zugänglich aus [9]

Da die organischen Bestandteile der Gerüststruktur in struktureller Hinsicht sehr variabel sind, werden diese auch oftmals so ausgewählt, dass sie nicht nur eine bestimmte Netzwerkverbindung ausbilden, sondern eine zusätzliche funktionelle Gruppe aufweisen, um spezifische chemische Eigenschaften zu generieren oder um die jeweilige metall-organische Gerüstverbindung für eine eventuelle postsynthetische Modifikation vorzubereiten.

Die hohe strukturelle und chemische Vielfalt der bis heute bekannten metall-organischen Gerüstverbindungen mit permanenter Porosität macht diese Art der Materialien für potentielle Gasspeicher- oder Gasseparationsapplikationen besonders interessant. Deshalb konzentrieren sich die Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der MOFs insbesondere auf die Optimierung der Gasspeicherkapazität und der Trennleistung von Gasgemischen. Für eine Evaluierung einer möglichen Anwendung von MOF-Materialien für die zuvor genannten Applikationen ist eine grundlegende und eingehende Charakterisierung des Porensystems und der effektiven Oberfläche mittels Physisorptionstechniken erforderlich. Zudem ist auch eine angemessene Beurteilung der zur Auswertung von Isothermendaten zur Verfügung stehenden Methoden und Modellen notwendig.

Wie auch im Fall der zeolithischen Verbindungen, hat sich die Verwendung von Argon als Adsorptiv bei 87 K (Füllung der Mikroporen bei höheren Relativdrücken, kürzere Messzeiten, kein Quadrupolmoment) als optimal erwiesen. Die minimalen spezifischen Wechselwirkungen zwischen dem Argonatom und dem Feststoff sind für Physisorptionsstudien an MOFs vorteilhaft, da diese durch Metalle mit unterschiedlicher Ladung und durch die organischen Linkermoleküle, die in ihrer Zusammensetzung (z.B. aromatische Einheiten, Carbonylgruppen, Mehrfachbindungen oder funktionelle Einheiten wie Amino- (NH_2) oder Hydroxyl-Gruppen (OH -)) stark variieren und damit sehr unterschiedliche Polaritäten aufweisen können. Bei der Verwendung von N_2 als Adsorptiv können in Abhängigkeit der Oberflächenpolarität der MOFs mehr oder minder starke

Interaktionskräfte wirken, wodurch sich die Anordnung der N_2 -Moleküle an der Festkörperoberfläche in einem breiten Bereich verändern kann. Demzufolge kann auch der tatsächlich eingenommene Platzbedarf des N_2 -Moleküls in Abhängigkeit vom jeweiligen Material unterschiedliche Werte annehmen und zu einer signifikanten Über- oder Unterbestimmung der spezifischen Oberfläche führen. Bei Argon hingegen sind unterschiedliche Anordnungen an der Oberfläche weniger wahrscheinlich und der effektive Flächenbedarf gleichbleibender.

Neben der Ermittlung der Oberfläche ist auch die Berechnung der Porenweitenverteilung von MOF-Materialien auf der Basis von Physisorptionsdaten von großem Interesse. Die NLDFT-Methode gilt hierbei als modernstes Auswerteverfahren der Porenanalyse aus Sorptionsdaten. Auch wenn es fast unmöglich scheint, die spezifischen Wechselwirkungsparameter aller MOF-Materialien in solche Auswertebibliothek zu implementieren, kann aber dennoch eine realistischere Beschreibung der Oberflächen- und Porenstruktur gegenüber klassischen Auswertemethoden erfolgen, welche mit den ihnen zugrundeliegenden Modellannahmen sehr weit von der mikroporösen Realität entfernt sind. Bei der Anwendung der NLDFT-Methode sollte das der Realität am besten entsprechende, verfügbare Porenmodell für die gewählten Messbedingungen (Adsorptiv und Messtemperatur) ausgewählt werden. Als ein Maß zur Bewertung der Güte der Berechnung steht in der QUANTACHROME-Software die Darstellung der Übereinstimmung von experimenteller und berechneter Isotherme (fitting comparison) zur Verfügung.

In vielen Forschungslabors werden mit hoher Frequenz neue Verbindungen synthetisiert. Für ein schnelleres Screening mikroporöser Materialien bieten sich Sorptionsmessungen mit CO_2 bei 273 K mit folgenden Vorteilen an:

- keine kinetischen Hemmungen
- hoher p_0 -Wert von 26142 Torr bei 273 K ermöglicht Messungen im relevanten Relativdruckbereich mit preiswerter Messtechnik (ohne Turbomolekularpumpe und 1 Torr-Drucksensor)

- Messzeit z. B. 6 h gegenüber 40 Stunden für Mikroporencharakterisierung
- Mehrstationenmessgeräte ermöglichen großen Probandurchsatz bei bestem Preis-Leistungsverhältnis: QUANTACHROME NOVA 4200e ermöglicht die parallele CO_2 -Bestimmung an 4 Proben mit einem Kältehermostat.

Für eine detaillierte Charakterisierung von porösen MOF-Materialien sollte wie auch im Fall der zeolithischen Verbindungen Argon bei einer Messtemperatur von 87 K verwendet werden. In Verbindung mit einem angepassten Mess-Setup bietet sich so die Möglichkeit, angemessen hochaufgelöste Ad- und Desorptionsisothermen im Gleichgewicht aufzunehmen und unter Anwendung ausgewählter Auswertemethoden qualitative und quantitative Informationen über die spezifische Oberfläche und das Porensystem zu erhalten.



Abbildung 5 QUANTACHROME NOVA 4200e zur Parallelbestimmung von vier CO_2 -Isothermen bei 273 K mit einem Kältehermostaten

Poröses Silica als Dünnschichtpräparat

Seit den ersten Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der mesoporösen Silica-Materialien durch die Mobile Oil Company, wurden neben den bekanntesten Vertretern der M41-S-Materialien wie MCM-41 (**M**obile **C**omposition of **M**atter 41) oder MCM-48, noch zahlreiche weitere amorphe mesoporöse und teils auch mikro-mesoporöse Silica synthetisiert. Im gesamten Verlauf der Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet nahm und nimmt bis heute die Charakterisierung jener silicatischer Verbindungen in Bezug auf deren spezifische Oberfläche und Porensystem mittels Physisorptionstechniken einen festen Bestandteil der angewendeten analytischen Methoden ein. Mittels N_2 -Sorptions bei 77 K oder Ar-Sorption bei 87 K werden an den jeweiligen Materialien in Form von Pulvern standardmäßig Parameter

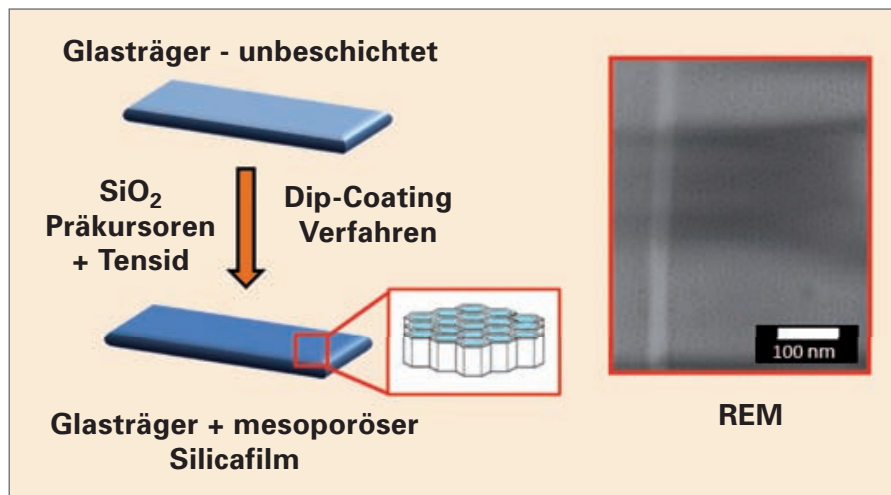


Abbildung 6 Schematische Darstellung des Dip-Coating-Verfahrens am Beispiel eines mesoporösen Silicafilms mit REM-Aufnahme eines mesoporösen Silicafilms auf einem Glasträger [12]

wie die BET-Oberfläche, die Mesoporenverteilung nach der BJH- oder NLDFT-Methode und das Porenvolumen ermittelt.

Durch die Weiterentwicklung der Darstellungsmethoden von mesoporösen Silica-Materialien in den letzten Jahren, können diese nicht nur in Pulverform dargestellt werden, sondern auch als dünne Filme über Dip-Coating-Verfahren (EISA-Prozess, **E** vaporation-**I** nduced **S** elf-**A** ssembly [10] mit einer Schichtdicke bis in den unteren Nanometerbereich [11], um so zum Beispiel zur Funktionalisierung von Oberflächen unporöser Materialien zu dienen. Die aus der geringen Menge porösen Materials resultierende, sehr kleine Oberfläche kann oft noch durch Kryptonadsorption bei 77 K und die Porengrößenverteilung mit Krypton bei 87 K erfasst werden. In Abb. 6 ist das Dip-Coating-Verfahren zur Herstellung eines mesoporösen Silicafilms schematisch mit einer REM-Aufnahme eines solchen Films (Mesoporen senkrecht zur Substratfläche (Glasträger) ausgerichtet) dargestellt.

Die Vorteile der Verwendung von Krypton als Adsorptiv liegen in dem deutlich verminderten Sättigungsdampfdruck und der somit deutlich reduzierten Anzahl an Gasatomen in der Messzelle [13]. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, auch kleinste adsorbierte Volumina bei äußerst geringen Oberflächen zu messen. Obwohl die Messtemperatur von 77 K ungefähr 38 K unterhalb des Tripelpunkts von Krypton liegt (Tab. 1)

und dort somit Sublimation anstatt Verflüssigung eintritt, wird der adsorbierte Film als flüssigkeitsähnlich angenommen und für die Berechnung der BET-Oberfläche aus den Isothermendaten der Sättigungsdampfdruck des flüssigen unterkühlten Kryptons von 2,63 Torr verwendet, der effektive Flächenbedarf wird mit einem durchschnittlichen Wert von 0,205 nm² angenommen. Eine vollständige Kryptonisotherme ist bei 77 K nicht zu vermessen, da das dosierte Krypton bei einem Druck von 1,6 Torr in der Messzelle sublimiert. Soll neben der spezifischen Oberfläche einer mesoporösen Schicht auch die Porenweitenverteilung ermittelt werden, so können mit Krypton bei 87 K Porendurchmesser bis ca. 9 nm erfasst werden. Im Fall eines mesoporösen Materials erfolgt über den gesamten Relativdruckbereich bei einer Messung mit Krypton bei 87 K in den Poren der Phasenübergang von der gasförmigen in die flüssige Phase, wodurch eine direkte Korrelation zwischen der Porengröße und dem Porenfülldruck besteht. Auf der Basis dieser Tatsache wurde von QUANTACHROME die Kr87K-Option (ab Softwareversion AS-1Win 2.11) entwickelt, die eine Bestimmung der Porenweitenverteilung von mesoporösen Dünnschichtpräparaten erlaubt [14]. Für die vollständige Charakterisierung von mesoporösen Dünnschichtpräparaten bietet die Gassorption unter Verwendung von Krypton bei 77 K und 87 K in Verbindung mit der von QUANTACHROME entwickelten Kr87K-Option die Möglichkeit, Parameter wie die spezifische

Oberfläche nach dem BET-Modell, die Porenweitenverteilung und das Porenvolumen zu bestimmen.

Für die vorgestellten mikroporösen, mesoporösen und porösen Dünnschichtpräparate wird in der nächsten Partikelwelt die Anwendung der verfügbaren Auswertemethoden anhand der Sorptionsisothermen besprochen.

Literatur

- [1] A. Huang, H. Bux, F. Steinbach, J. Caro, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 4958
- [2] J. Pérez-Ramírez, *The Catalyst Review* **2010**, *23*, 6
- [3] M. Vallet-Regi, F. Balas, D. Arcos, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 7548
- [4] S. Keskin, S. Kizilel, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 1799
- [5] N. Ehlert, M. Badar, A. Christel, S. J. Lohmeier, T. Luessenhop, M. Stieve, T. Lenarz, P. P. Mueller, P. Behrens, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 752.
- [6] W. F. Hölderich, J. Röseler, G. Heitmann, A. T. Liebens, *Catalysis Today* **1997**, *37*, 353
- [7] J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, S. Abelló, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 3972
- [8] D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 1062
- [9] L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 1700
- [10] M. Ogawa, *Langmuir* **1997**, *13*
- [11] T. Brezesinski, M. Groenewolt, A. Gibaud, N. Pinna, M. Antonietti, B. Smarsly, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2260
- [12] T. Lüßenhop, *Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie*, **2011**, persönliche Mitteilung
- [13] *Partikelwelt Nr. 5, Quantachrome GmbH und Co. KG* **2008**, 8
- [14] M. Thommes, *Powder Tech Note 39, Quantachrome Instruments USA*, 1

Dynamische Wasserdampfsorption mit dem AQUADYNE DVS

Die Bestimmung der Wasseraufnahme und -abgabe ist eine wichtige Charakterisierungsmethode für Oberflächenprozesse sehr unterschiedlicher Probenarten. Die Anwendungsbereiche erstrecken sich von pharmazeutischen Produkten, Lebensmitteln, Verpackungsmaterialien bis hin zu geologischen und Bodenproben sowie hydrophoben Adsorbentien und Baustoffen. Die dynamische Wasserdampfsorption mit dem AQUADYNE DVS ermöglicht die parallele Untersuchung zweier Proben mit der dualen Messanordnung zweier hochempfindlicher, elektronischer Mikrowaagen. In Abb. 1 sind die Messmöglichkeiten des AQUADYNE DVS anhand der Sorptionskurven von Kohlenstofffasern (blau, oben), Polymerschaumstoff (grün, unten) und einer Textilfaserprobe (rot, mitte) zu erkennen. Für die drei Proben wurden sowohl Adsorption und Desorption von Wasserdampf bei 30°C erfasst und mit der Software HYDROWin vergleichend dargestellt. Die beiden letzteren Proben wurden parallel gemessen und so der Vorteil der dualen Wägetechnik im AQUADYNE DVS ausgenutzt. Alternativ kann beim AQUADYNE DVS eine Doppelbestimmung einer Probencharge zu einer größeren Ergebnissicherheit und zu belegbaren Hinweisen zur Probenhomogenität führen. Alternativ kann eine Probe auch im direkten Vergleich gegenüber einer Referenzprobe vermessen werden.

In Abb. 2 sind die Adsorptions- und Desorptionszyklen der Wasserdampfsorption an einem frisch hergestellten Zementstein zu sehen. Die Messungen wurden kontinuierlich über 21 Tage durchgeführt und verdeutlichen, dass sich Baustoffe im Kontakt mit Wasser bzw. Luftfeuchte über lange Zeiträume verändern. Die durchgeführte Doppelbestimmung (Abb. 3) verdeutlichte die Langzeit-Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und die Eindeutigkeit der resultierenden Ergebnisinterpretationen aufgrund geringer Probenheterogenität.

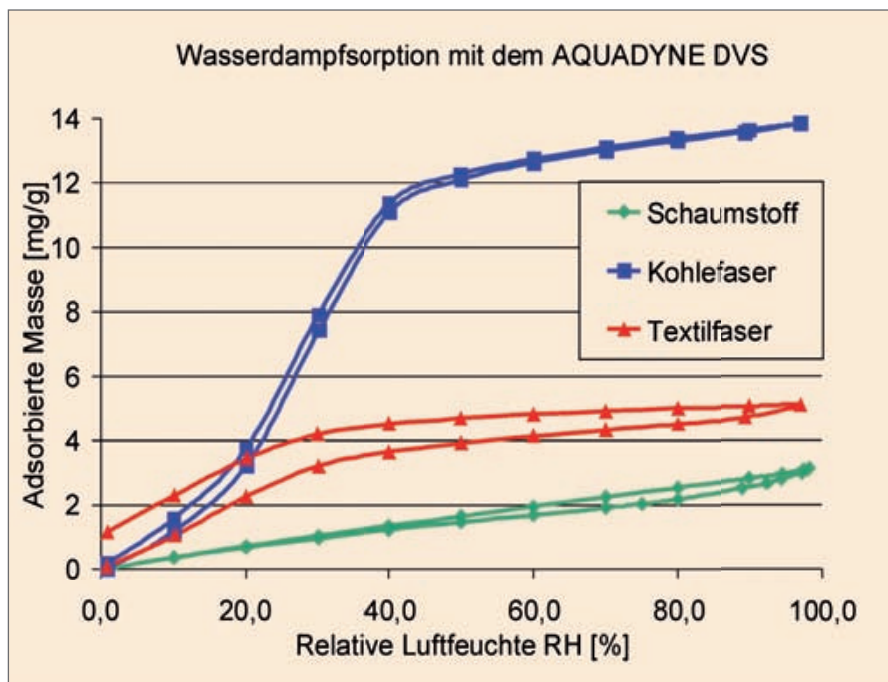


Abbildung 1 Wasseradsorptions- und -desorptionsisothermen einer Kohlenstofffaser, eines Polymerschaumes und einer Textilfaserprobe, gemessen mit dem AQUADYNE DVS bei jeweils 30°C

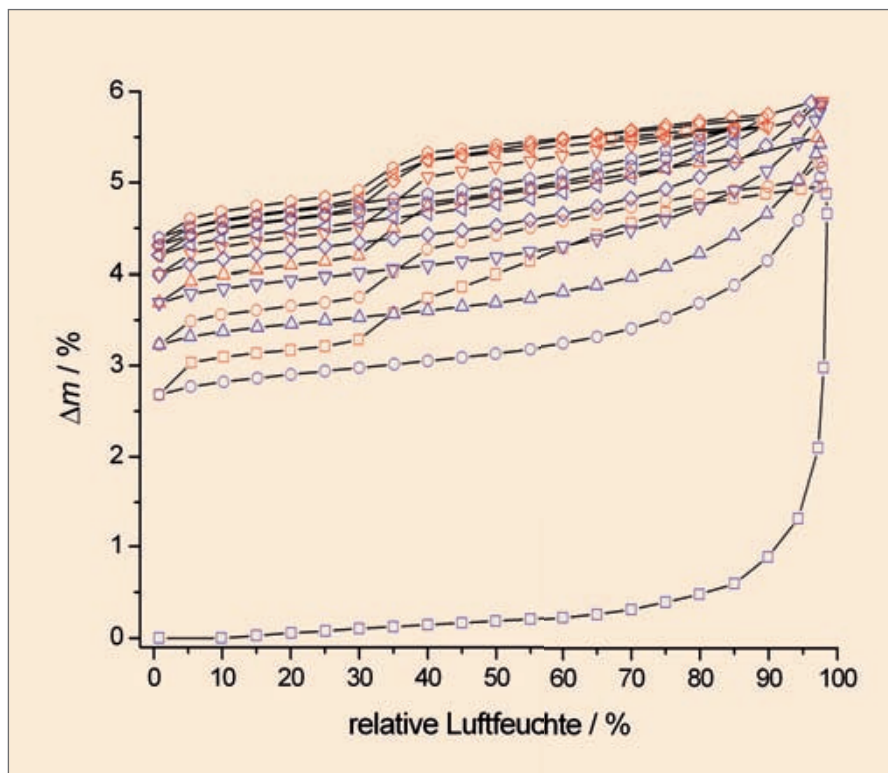


Abbildung 2 Adsorptions- und Desorptionszyklen eines frisch hergestellten Zementsteins, gemessen mit dem AQUADYNE DVS bei 25°C über einen Zeitraum von 21 Tagen

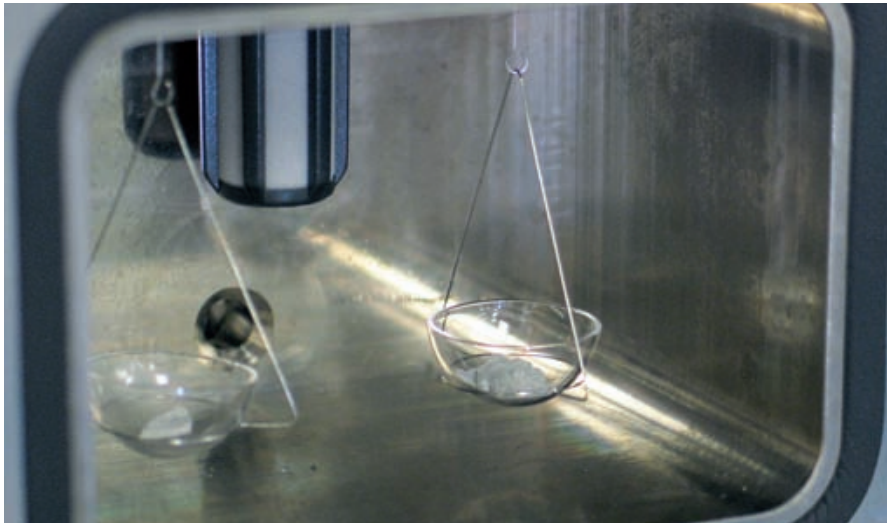


Abbildung 3 Duale Anordnung der beiden Wägeschälchen des AQUADYNE DVS nahe des Feuchtigkeitssensors (oben Mitte)

Step No.	RH (%)	Chamber T (°C)	Min Time (min)	Max Time (min)	Cut off A (%/min)	Cut off B (%/min)	Min Flow (cc/min)
1	0.0	22.0	60	240	0.0008	0.0008	30.0
2	10.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
3	20.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
4	30.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
5	40.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
6	50.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
7	60.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
8	70.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
9	80.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
10	90.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
11	80.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
12	70.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
13	60.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
14	50.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
15	40.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
16	30.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0
17	20.0	22.0	45	240	0.0008	0.0008	30.0

Abbildung 4 Eingabe der Parameter der Einzelmessschritte einer Wassersorptionsmessung mit dem AQUADYNE DVS

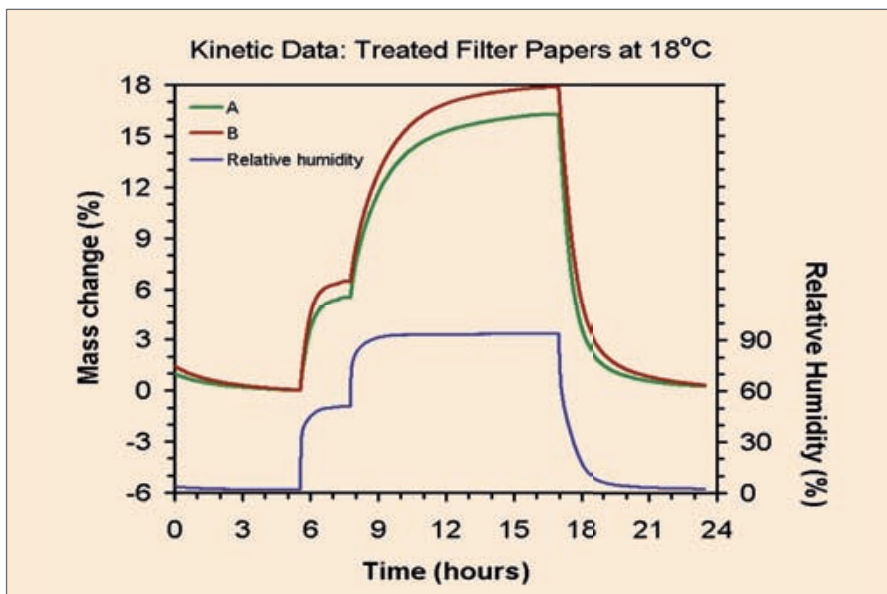


Abbildung 5 Wassersorptionsmessung zweier beschichteter Papiere mit kinetische Messkurven und dem Verlauf der relativen Luftfeuchte

Zu erkennen ist der sukzessive Anstieg der einzelnen Adsorptions- und Desorptionszyklen des frisch hergestellten Zementsteins, sowie die besonders ausgeprägte Hysterese beim ersten Messzyklus. Die Breite dieser Hysterese hängt sehr davon ab, wie stark der frische Zementstein vor der ersten Adsorptionsisotherme getrocknet wurde und entsprechend wie viel Wasser der vorgetrocknete Zementstein bei der ersten Adsorptionsmessung aufnimmt. Von jeder während eines Adsorptionszyklus aufgenommenen Wassermenge wird immer nur ein Teil während der folgenden Desorption abgegeben, während der andere Anteil adsorbierten Wassers beim weiter ablaufenden Abbindeprozess des Zements verbraucht wird.

Die Messdurchführung ist einfach durch die Definition der einzelnen Messschritte zu starten (Abb. 4). Die wesentlichen Vorgaben für jeden Einzelschritt einer Messung sind die einzustellende Luftfeuchte für die Messpunkte, die Mess-temperatur und die Gleichgewichtsbedingungen.

Mit der dynamischen Messmethode hat man neben den Gleichgewichtsdaten einer Wassersorptionsisotherme auch Zugriff auf kinetische Daten für jeden Messpunkt. Dies wird in Abb. 5 anhand der Messung zweier unterschiedlich behandelte Papiere gezeigt. Die Messkurven beider Papierproben beginnen mit einem Trocknungsschritt (Massen-änderung sinkt auf den Nullwert für die nachfolgende Messung), danach wurden die kinetischen Profile bei 50 %RH und 95 %RH sowie der anschließenden Trocknung aufgenommen und mit dem Verlauf der relativen Luftfeuchte (untere Kurve) während der Messung dargestellt.

Im LabSPA (Laboratory for Scientific Particle Analysis) stehen das AQUADYNE DVS und das HYDROSORB 1000 HT sowohl für relativ kurze als auch für sehr lange Wassersorptionsmessungen nach dem statisch-volumetrischen und dem dynamischen (DVS – dynamic vapor sorption) Messprinzip für Test- und Auftragsmessungen sowie Methodenentwicklungen zur Verfügung.

Geräte zur Dispersionsanalyse



Zetapotenzial durch
optische Elektrophorese



Stabilität von
Dispersionen



Mikro-Rheologie
von Dispersionen

Quantachrome
Your partner in
particle characterization

www.quantachrome.eu.com