

# PARTIKEL

## WELT

Aktuelle Fachbeiträge von QUANTACHROME

Ausgabe 14 • März 2012

**iSORB-HP** – neue 1- und 2-Stationen-Analysatoren zur Messung der Hochdruckadsorption bis 200 bar

**WAVE-Serie** – neue Geräteserie zur Bestimmung von Porosität, Porengröße und Poren-Zetapotenzial

**CILAS NANO DS** – dynamische und statische Lichtstreuung zur Partikelgrößenbestimmung

**QUANTACHROME-Weiterbildungsseminar**  
vom 6.-8. November 2012  
in Hotel Schloss Edesheim



Liebe Leserinnen und Leser,

mit neuen Messmethoden und Analysegeräten bietet QUANTACHROME auch 2012 zusätzliche Lösungsansätze bei der Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen:

- **NANO DS** – kombiniert die dynamische mit der statischen Lichtstreuung und überzeugt deshalb bei der Bestimmung von Partikelgrößen von ca. 1 nm bis zu 10 µm.
- **OCCHIO 500nano, FC200 und ZEPHYR** – die Partikelgrößen- und Partikelformanalyse von Dispersionen, Pulvern, Granulaten und Fasern durch vollautomatische Bildanalyse. Feine Partikel lassen sich nass und trocken vermessen, Größen- und Formverteilungen von Granulaten, Fasern und Grobgut sind vollautomatisch bestimmbar.
- **iSORB-HP** – Hochdruckadsorption bis 200 bar für die Charakterisierung von Adsorbentien komplettiert die QUANTACHROME-Messgeräteserie zur Gasadsorption.
- **WAVE 3805, 2305 und 1905** – Porenanalyse (mittlerer Porendurchmesser, Porosität und Poren-Zetapotenzial) ohne Quecksilber, Gasflaschen oder Vakuum mit den neuen Analysegeräten der WAVE-Serie.
- **DISPERSER QC** – die externe Dispergiereinheit kann mit Geräten der CILAS-, der DT- sowie der OCCHIO-Serie kombiniert werden, aber auch mit anderen externen Messgeräten, für die eine Dispergiereinheit sinnvoll ist.



Oder möchten Sie die Mikro-Rheologie viskoser Proben mit dem RHEOLASER, die Porenstruktur von Backwaren, die Faserstruktur von Pflanzenteilen mit dem OCCHIO SCAN600 per Bildanalyse oder die Durchgangsporen in Filtermaterialien mit dem POROMETER 3G untersuchen? Auf [www.quantachrome.de](http://www.quantachrome.de) finden Sie alle Messmethoden, Analysegeräte und Applikationsberichte aufgeführt und im LabSPA (Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse) stehen Ihnen die Analysengeräte für Test- und Auftragsmessungen sowie Methodenentwicklungen zur Verfügung.

Beiliegend zu dieser PARTIKELWELT finden Sie den Flyer für unser Weiterbildungsseminar 2012 zur Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen vom 6.-8. November im Hotel Schloss Edesheim an der Südlichen Weinstraße. Die Seminarraumgröße ist so gewählt, dass die Ausführungen zu Theorie, Anwendungsbeispielen und Datenauswertung mit direkten Messungen während des Seminars kombiniert werden – beachten Sie gerne auch den Frühbucherrabatt.

Mit Fachbeiträgen zur Porenanalyse, zur Bestimmung von Partikelgröße und Zetapotenzial von Nanopartikeln (auch zur neuen EU-Definition „Nanomaterial“) sowie zu Stabilitätsuntersuchungen von Dispersionen haben wir in dieser PARTIKELWELT weitere Erfahrungen aus unterschiedlichen Bereichen für Sie zusammengestellt.

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

Ihr Dr. Dietmar Klank

## Inhalt

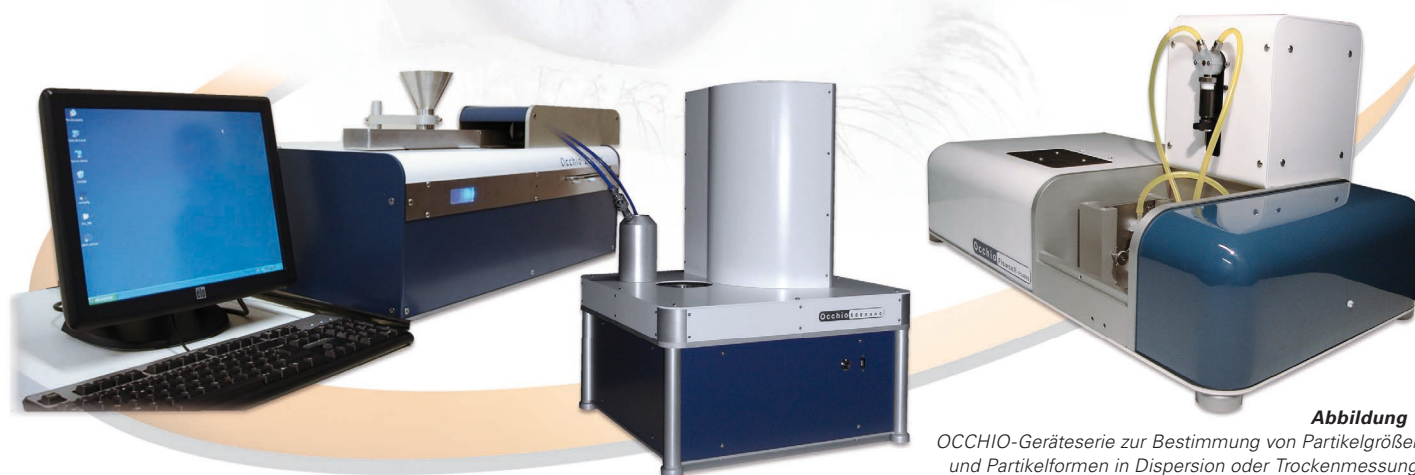
Automatische Bildanalyse zur Bestimmung von Partikelgrößen- und Partikelformverteilungen von 0,2 µm bis 3 cm .....	3
NANO DS – die Kombination von dynamischer und statischer Lichtstreuung für die exakte Partikelanalyse im Nano- und unteren Mikrometerbereich .....	6
Messen/Seminare.....	7
Bericht über einen Ringversuch zur Messung des Zetapotenzials und der Partikelgröße an Suspensionen submikroskaliger Pulver.....	8
Zum Einfluss der Zentrifugation auf Stabilitätsuntersuchungen von Dispersionen.....	12
Ein Beitrag zur aktuellen Definition „Nanomaterial“ der EU .....	14
Der DISPERSER QC – die Dispergiereinheit in Verbindung mit externen Analysegeräten .....	18
Hochdruckadsorption – das neue iSORB-HP von QUANTACHROME.....	20
Neue WAVE-Geräteserie zur Charakterisierung von porösen Materialien hinsichtlich Porosität, Porengröße und Zetapotenzial .....	21
Physisorptionsstudien mit unterschiedlichen Adsorptiven zur Charakterisierung von mikro- und mesoporösen Materialien – Zeolithe, MOFs und poröse Silica – Teil 2 .....	22

### 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,  
BAM, QUANTACHROME Instr., CILAS



**Abbildung 1**  
 OCCHIO-Geräteserie zur Bestimmung von Partikelgrößen und Partikelformen in Dispersion oder Trockenmessung:  
 ZEPHYR ESR (Trocken, optional Nassmessung, links) von 20  $\mu\text{m}$  – 3 cm, 500nano (Trockenmessung, Mitte) von 0,4 – 2000  $\mu\text{m}$ ,  
 FC200S+ (Nassmessung, rechts) von 0,4 – 1000  $\mu\text{m}$

## Automatische Bildanalyse zur Bestimmung von Partikelgrößen- und Partikelformenverteilungen von 0,2 $\mu\text{m}$ bis 3 cm

Die Kombination von Partikelgrößen- und Partikelformanalyse gewinnt für viele Aufgabenstellungen eine immer größere Bedeutung. QUANTACHROME bietet deshalb ergänzend zur Partikelanalyse mit Laserbeugung auch eine komplette Serie an Messgeräten zur automatischen Bildanalyse an (Abb. 1). Die Messgeräte der OCCHIO-Geräteserie erfassen dabei sowohl grobkörnige Objekte und ermöglichen die automatische Messung von Granulaten oder

anderen Schüttgütern mit Durchmessern bis zu 3 cm, als auch feinteilige Materialien in Flüssigdispersion bzw. als trockene Pulver. Mit dem ZEPHYR ESR (Abb. 1, links) können Pulver, Granulate und Schüttgüter mit Partikelgrößen bis zu 3 cm sehr komfortabel vermessen werden, Probenbeispiele sind in Abb. 2 dargestellt. In diesem Beitrag werden Messergebnisse von Trockenmessungen mit dem ZEPHYR ESR und mit dem Analysator OCCHIO 500nano (Abb. 1, Mitte) besprochen.



**Abbildung 2**  
 Pulver, Granulate und Schüttgüter als mögliche Proben zur Partikelcharakterisierung mit dem ZEPHYR ESR (von links nach rechts, von oben nach unten: geschredderter Kunststoff, feiner Schotter, Zucker, verschiedene Pellets, Kunststoffgranulat, Gewürze bzw. geschnittene Pflanzenteile)

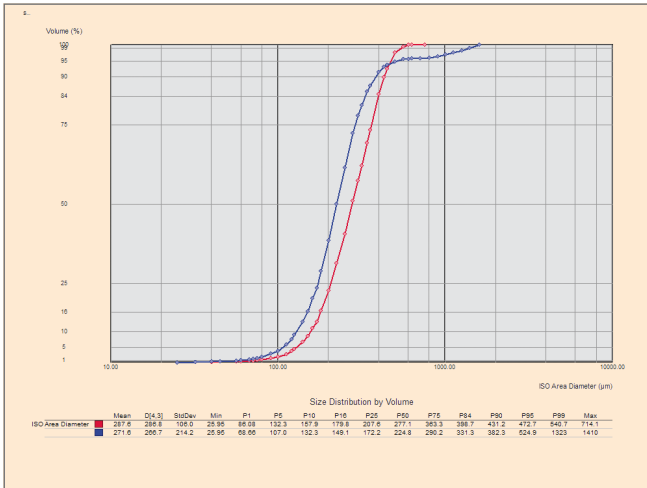


Abbildung 3 Partikelgrößenverteilung eines feinen Sandes (rot) im Vergleich mit einem Bausand (blau), gemessen mit ZEPHYR ESR

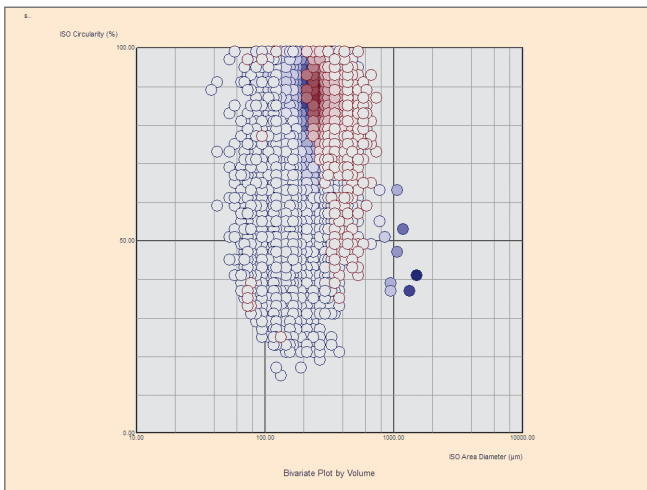


Abbildung 4 Zirkularität (Rundheit der Partikel) der beiden Sandproben aus Abb. 3, aufgetragen über dem flächenäquivalenten Partikeldurchmesser, Auswertung mit der Callisto-Software des ZEPHYR ESR

Die folgenden Messergebnisse sollen die Möglichkeiten der automatischen Bildauswertung hinsichtlich der Charakterisierung eher grobkörniger Partikel darstellen. In Abb. 3 sind die Partikelgrößenverteilungen zweier Sande zu sehen. Für den feinen Sand werden ausschließlich Partikelgrößen kleiner 800 µm gefunden, während der Bausand ca. 4 % Anteile zwischen 800 µm und 1,5 mm enthält. Die Abb. 4 verdeutlicht diese Ergebnisse hinsichtlich des Grobanteils der Bausand-Probe. Die einzelnen blauen Punkte rechts sind dem Grobgut im Bausand zuzuordnen. Auf der y-Achse ist die Zirkularität der Partikel aufgetragen, auf der x-Achse die Partikelgröße (flächenäquivalenter Durchmesser). Es lässt sich aus der Grafik ablesen, dass die groben Anteile des Bausandes eine eher geringe Zirkularität besitzen, also deutlich von kreisrunder Partikelform abweichen. Mit der Software Callisto ist neben den hier gezeigten Auswertungen die Darstellung jedes einzelnen Partikels möglich, um die Partikelform spezieller Partikel genauer zu untersuchen.

Die Abbildungen 5 a, b und c verdeutlichen für die Untersuchung einer Kohleprobe, wie die Ergebnisse von den gewählten Darstellungsparametern abhängen können. Genau dies ist ja der Vorteil der automatischen Bildanalyse, dass nicht wie bei der schnelleren Laserbeugungsmessung nur eine Verteilung kugeläquivalenter Durchmesser errechnet wird, sondern dass man verschiedene Partikeldimensionen erfassen und bewerten kann. Gemessen wurden verschiedene Einwaagen einer Kohleprobe mit dem ZEPHYR ESR. Man erkennt eine Verschiebung der Partikelgrößen von Abb. 5 a (oben) zu Abb. 5c (unten) in den Grobbereich, die allein

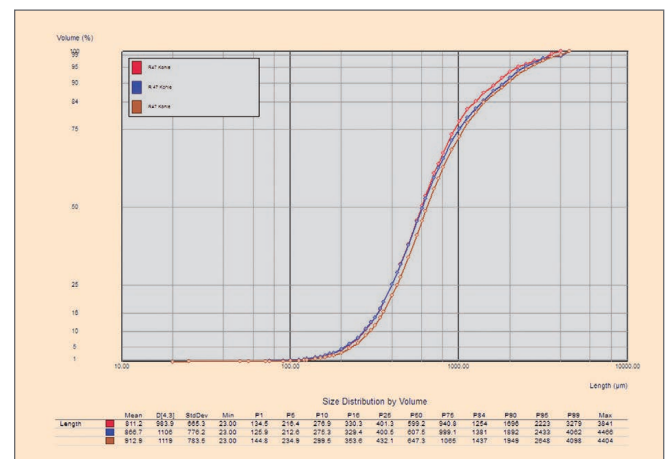
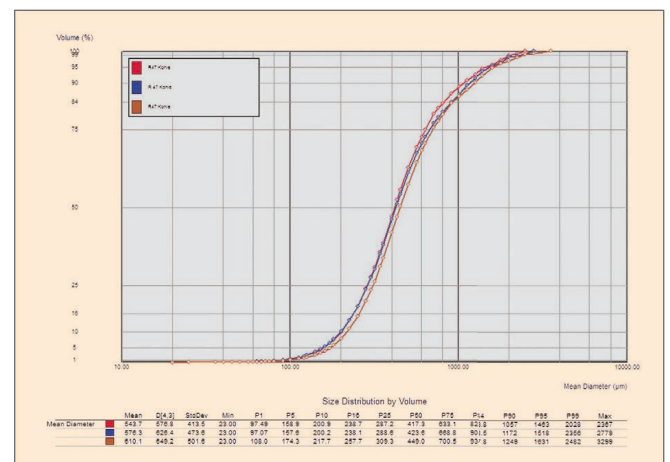
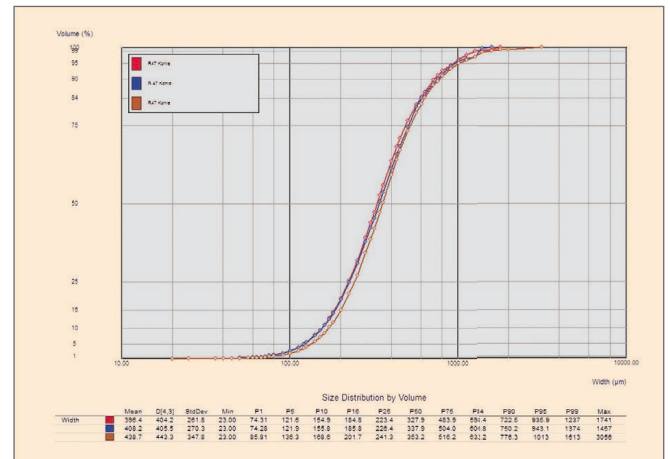


Abbildung 5 a-c Partikelgröße einer Kohleprobe, gemessen mit dem ZEPHYR ESR, dargestellt über der Partikelbreite (5a, oben), dem mittleren Partikeldurchmesser (5b, Mitte) und der Partikellänge (5c, unten)

aufgrund der unterschiedlichen Auswertung zustande kommt. In Abb. 5a (oben) wurde die Volumenverteilung über der Partikelbreite aufgetragen, der D50-Wert beträgt ca. 340 µm, der D90-Wert ca. 750 µm. Die mittlere Darstellung (Abb. 5b) zeigt die Volumenverteilung gegenüber dem mittleren Partikeldurchmesser, der D50-Wert verschiebt sich zu ca. 430 µm, der D90-Wert zu ca. 1200 µm. In der unteren Grafik (Abb. 5c) liegen der D50-Wert bei ca. 620 µm und der D90-Werte bei 1600 µm, da hier die Partikellängenverteilung dargestellt ist. Je weiter die Verteilungen der drei gewählten Längenmaße differieren, je stärker weicht die Partikelform von der Kugelform ab und entspricht z.B. eher ellipsenförmigen oder stäbchenförmigen Partikelabbildungen.

Der große Messbereich des ZEPHYR ESR wird in Abb. 6 deutlich. Hier sind die Partikelgrößenverteilungen der Mehrfachmessungen von Kaffeebohnen (rechts), Kaffeepulver (Mitte) und feinem Zucker (links) dargestellt. (Anmerkung für „wissenschaftliche Milchkaffeetrinker“: auch für die Bestimmung der Fetttropfengröße in Milch und die Haltbarkeit (Stabilität von Dispersionen) finden Sie bei QUANTACHROME entsprechende Messtechnik!)

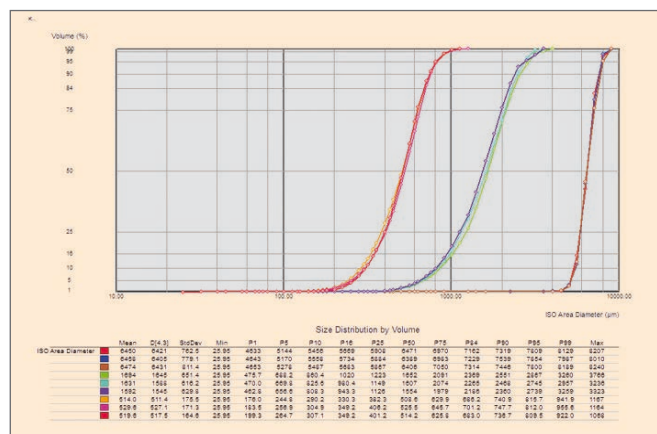


Abbildung 6 Partikelgrößenverteilung (flächenäquivalent) von Kaffeebohnen, Kaffeepulver und feinem Zucker, gemessen mit dem ZEPHYR ESR

Besonders interessant ist die Möglichkeit der Darstellung von speziellen Längendimensionen im Falle der Charakterisierung von Fasern, da erstens die Aufgabenstellungen hier sehr unterschiedlich sein können und zweitens andere Messmethoden oft nicht die gewünschten Ergebnisse zeigen. Untersucht wurden als Beispiel drei Proben von Zellulosefasern mit einer Dicke von ca. 15 µm. In Abb. 7a ist die Überlagerung der Größenverteilungen hinsichtlich der Faserdicke zu erkennen, die Unterschiede zwischen der Faserdicke der einzelnen Proben ist nicht signifikant. In Abb. 7b ist hingegen die Volumenverteilung über der maximalen Objektlänge dargestellt und man erkennt deutliche Unterschiede dahingehend, dass 1 % der Faserlängen bei den drei Proben kleiner 70 µm, 56 µm bzw. 29 µm ist und sich auch der D50-Wert von 412 µm über 349 µm zu 320 µm verschiebt. Mit Hilfe der Bildanalyse können so unterschiedliche Fasereigenschaften erkannt werden, die mit anderen Messmethoden entweder gar nicht detektierbar sind oder zumindest nicht zu den absoluten Werten, in diesem Fall die Größenverteilung der Faserlänge, führen. Die Bildanalyse hat bei der Fasercharakterisierung den zusätzlichen Vorteil, dass die Fasern nicht

gestreckt sein müssen, um die Faserlängen zu bestimmen, sondern die Fasern können auch gebogen oder gekräuselt vorliegen, da mit der Bildanalyse jeweils die größte, oder für die Bestimmung der Faserdicke die kleinste, Faserdimension aus der maximal zusammenhängenden Pixelanzahl der Partikelabbildung berechnet wird.

Mit den dargestellten Ergebnissen werden die vielfältigen Messmöglichkeiten der automatischen Bildanalyse bei der Untersuchung trockener Pulver und Granulate verdeutlicht. Es sei der Vollständigkeit halber darauf hingewiesen, dass insbesondere bei feinen Pulvern eine entsprechende Dispergierung (wie sie z.B. beim OCCHIO 500nano implementiert ist) Verwendung finden sollte. Außerdem bietet QUANTACHROME die Trockendispergierung und -messung natürlich auch im Rahmen der klassischen Laserbeugung zur Partikelgrößenbestimmung an.

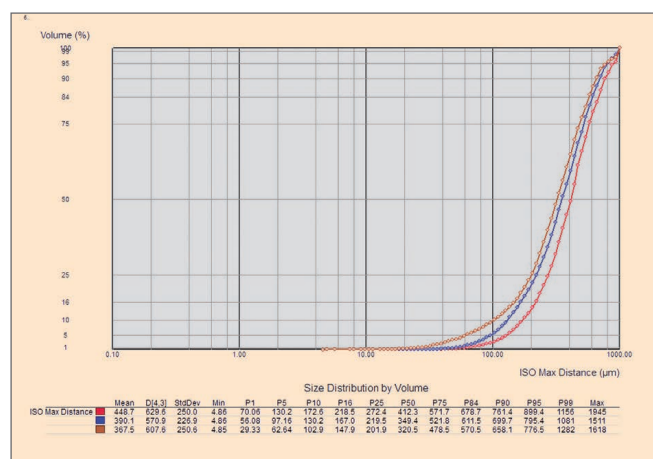
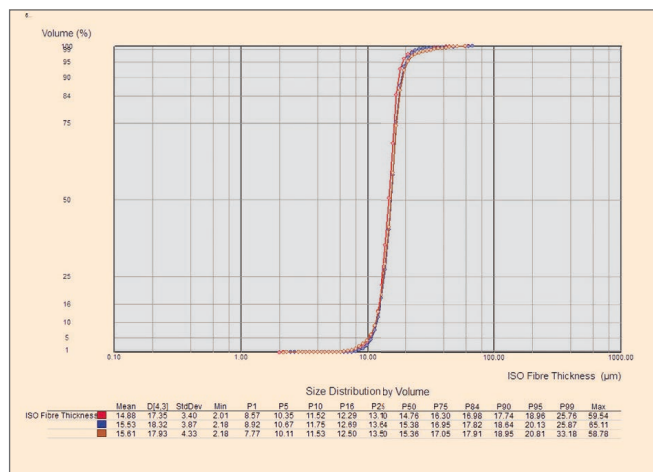
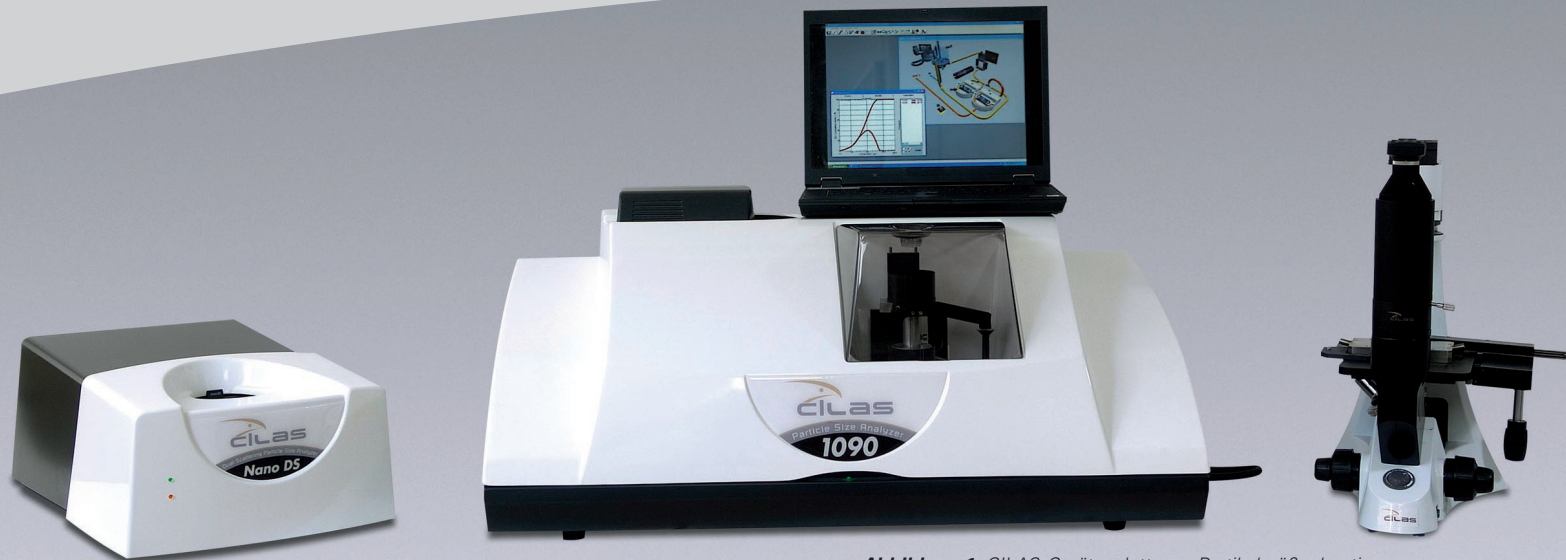


Abbildung 7a-b Größenverteilung von Zellulosefasern: Während die Faserbreiten (7a) nicht unterscheidbar sind, gibt es bei den Faserlängen signifikante Differenzen (7b), gemessen mit dem OCCHIO 500nano, berechnet mit Software Callisto

Im LabSPA (Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse) stehen Ihnen sowohl die Messgeräte mit Trocken- als auch mit Nassdispergierung zur Verfügung. Auf der Rückseite dieser Partikelwelt finden Sie die Messbereiche unserer Partikelgrößenmessgeräte grafisch dargestellt und auch auf unserer Homepage [www.quantachrome.de](http://www.quantachrome.de) finden Sie dazu entsprechende Informationen.



**Abbildung 1** CILAS-Gerätepalette zur Partikelgrößenbestimmung feiner Materialien, mit NANO DS (links) einem Messbereich von ca. 0,3 nm bis 10 µm, CILAS-Lasergranulometer 1090 (Mitte) bis 500 µm und EXPERT SHAPE-Option (rechts) für die Partikelformanalyse

## NANO DS – die Kombination von dynamischer und statischer Lichtstreuung für die exakte Partikelanalyse im Nano- und unteren Mikrometerbereich

Mit dem Partikelgrößenmessgerät **NANO DS** hat CILAS einen neuen Meilenstein in der Analyse sehr kleiner Partikel gesetzt. Während die dynamische Lichtstreuung (DLS, auch Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)) im Nanometerbereich ein Standardmessverfahren für viele verdünnte Dispersionen ist, werden für konzentrierte Dispersionen, z.B. für keramische Slurries, Zementsuspensionen, Pigmentdispersionen u. ä., häufig akustische Spektrometer (DT-1202) für die Charakterisierung von Partikelgrößenverteilung und Zetapotenzial verwendet, um in Originalkonzentration messen zu können. Die dynamische Lichtstreuung basiert auf der Brown'schen Molekularbewegung und erfordert die Abwesenheit von Sedimentationseffekten, da diese die Brown'sche Molekularbewegung stören und Messergebnisse stark verfälschen können.

Mit dem NANO DS hat CILAS die dynamische Lichtstreuung mit der statischen Lichtstreuung verbunden, D steht für dynamische (DLS), S steht für statische Lichtstreuung (SLS). Bei der statischen Lichtstreuung sind Sedimentationseffekte oder andere von der Brown'schen Molekularbewegung abweichende Partikelbewegung nicht störend. Das neue Messgerät NANO DS hat deshalb wesentliche Vorteile bei der Analyse von multimodalen und/oder auch agglomerierten Partikelgrößen und vermisst den Partikelgrößenbereich von ca. 0,3 nm bis 10 µm mit einem einzigen optischen System.

Die Spezifikationen des NANO DS sind für viele disperse Systeme das Optimum zur Lösung der Partikelgrößenmessung im Nano- und unteren Mikrometerbereich:

- Konzentration bis 20 Vol.-%
- Wiederholbarkeit < 1 %
- Statische **und** dynamische Mehrwinkel-Laserlichtstreuung (**SLS und DLS**) in einem Messgerät verhindern Fehler durch Störung der Brown'schen Molekularbewegung infolge Sedimentation oder anderer Effekte

- Streuwinkel 10° (Frontalstreuung) bis 150° (Rückstreuung) mit Winkelauflösung von 0,01°
- Laserdioden 635 nm, 25 mW
- Probenvolumen 3 ml

Die Analysensoftware NanoExpert ermöglicht die Datenreduktion bei nutzerspezifischen Winkeln, enthält spezielle Inversions- und Multi-Auflösungsalgorithmen zur Berechnung von multimodalen Verteilungen und zur Detektion von Agglomeraten, berechnet die Größenverteilungen und gestattet kinetische Untersuchungen von Aggregat- und Agglomeraten.



ratbildungen. Die NanoExpert-Software entspricht den Vorschriften von CFR 21 part 11 sowie den Festlegungen der ISO-Normen 13320 (Laserbeugung bzw. statische Lichtstreuung SLS) und 13321 (dynamische Lichtstreuung DLS).

Mit dem NANO DS von CILAS steht Ihnen ein neues Messsystem für die Partikelgrößenmessung im Nano- und unteren Mikrometerbereich zur Verfügung. Damit bietet QUANTACHROME die umfangreichste Palette an Partikelgrößenmesstechnik

- vom untersten Nanometerbereich (0,3 nm - 10 µm mit dem NANO DS)
- über den klassischen Mikrometerbereich (CILAS-Lasergranulometer und OCCHIO-Bildanalyse)
- bis weit in den Zentimeterbereich (ZEPHYR zur Schüttgutcharakterisierung bis 3 cm und OCCHIO SCAN600 zur Erfassung von Größen und Formen bis 20 cm mit anschließender Partikel- und/oder Porenformanalyse)
- zur Größenanalyse von Emulsionen, trockenen Pulvern oder Partikeln in Flüssigdispersionen, von Granulaten und von anderen Grob- und Schüttgütern.

Das LabSPA (Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse) untersucht Ihre Proben nicht nur nach einem Messverfahren, sondern optimiert die Messmethoden-Auswahl mit Ihnen zusammen anhand der relevanten Aufgabenstellungen und bei Bedarf auch anhand von Vergleichsmessungen mit verschiedenen Messmethoden. Auf diese Weise können Sie für Test- und Auftragsmessungen sowie Methodenentwicklungen eine umfangreiche Materialcharakterisierung erhalten, um mit diesen Kenntnissen und Erfahrungen die für Ihre Proben optimale Analysenmethode mit dem entsprechenden Messbereich auszuwählen.



## Messen



### 11. World Filtration Congress

Graz

16. bis 20. April 2012

Stand F7



### ANALYTICA

München

17. bis 20. April 2012

Halle A2, Stand 532



### ACHEMA

Frankfurt

18. bis 22. Juni 2012

Halle 4.2, Stand J50

## 3-tägiges Weiterbildungs- seminar 2012

### Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen

Hotel Schloss Edesheim

(Südliche Weinstraße)

6. bis 8. November 2012

(Teilnahme auch nur an einzelnen Tagen möglich)

**Abbildung 2** Das NANO DS kombiniert die dynamische (DLS) mit der statischen (SLS) Lichtstreuung, ist platzsparend und sehr einfach bedienbar

## **Bericht über einen Ringversuch zur Messung des Zetapotenzials und der Partikelgröße an Suspensionen submikroskaliger Pulver**

**Dr. Uwe Boetcher,**

QUANTACHROME GmbH & Co. KG, uwe.boetcher@quantachrome.de

**Dr. Gabriele Steinborn, Petra Kuchenbecker**

(BAM) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,  
Fachbereich 5.5 „Technische Keramik“, Berlin

**Sven Scheler,**

Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Keramische Werkstoffe

### **Ziel**

In diesem von der BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin) Ende 2009 initiierten und koordinierten Ringversuch zur Methodenbewertung ging es um die Fragestellung der Verlässlichkeit von aus der Akustik bzw. Elektroakustik gewonnenen Ergebnissen (Gesamtmittelwert und Gesamtpräzision) zur Teilchengrößenverteilung bzw. der Zetapotenziale konzentrierter Suspensionen. Zum Einsatz kamen dabei in den jeweiligen Laboratorien baugleiche Ultraschallspektrometer des Herstellers Dispersion Technology, USA.

### **Einführung in die Messtechnik**

Die Messtechnik soll hier nur sehr kurz beschrieben werden. Bei weiterem Interesse verweisen wir Sie auf [1].

Um das Zetapotenzial einer Dispersion zu messen, muss ein Teil der das Partikel umgebenden Doppelschicht abgeschert werden. Dies gelingt entweder durch Bewegungen des Partikels oder der umgebenden kontinuierlichen Phase. Bei der hier angewendeten Elektroakustik werden die Teilchen durch eine Ultraschallwelle bei 3 MHz bewegt. Die dadurch resultierenden Dipole können in ihrer Gesamtheit von 2 Elektroden gemessen werden. Aus diesem Signal wird letztlich das Zetapotenzial berechnet. Für die Partikelgrößenbestimmung werden ebenso Ultraschallwellen in die Dispersion eingekoppelt, hier in einem Frequenzband von 3 – 100 MHz. In linearer Anordnung zum Sender misst der Empfänger die Dämpfung der Ultraschallwelle, aus der mit dem Phasenkopplungsmodell von Dukhin und Goetz für mikroskalige Suspensionen die gewichtsbasierte Teilchengröße errechnet wird. Für dieses Verfahren gibt es eine Norm, die auch für diese Tests konsultiert wurde [2].

### **Nutzen von Zetapotenzialmessungen**

Das Zetapotenzial ist ein Maß für die Ladungsverhältnisse auf der Partikeloberfläche und somit für die Abstoßungskraft der Teilchen untereinander. Je stärker diese ist, desto weniger werden Effekte wie Flockung oder Aggregation auftreten, die gleichbedeutend mit einer instabilen Dispersion sind. Wenn anders herum betrachtet die Regionen der Instabilität, insbesondere bei Flockungsprozessen in der Abwasserbehandlung, ausfindig gemacht werden müssen, so ist der Einsatz

von pH- (oder additivmengen) abhängigen Zetapotenzialmessungen eine unverzichtbare Möglichkeit, da beispielsweise eine Überdosierung von Additiv eine in diesem Falle unerwünschte Dispersionsstabilität zur Folge haben kann. Es sei aber auch darauf hingewiesen, dass bei sterisch wirkenden Stabilisatoren das Zetapotenzial wenig aussagekräftig ist, d. h., seine Aussagekraft liegt bei elektrostatisch stabilisierten Dispersionen.

### **Ringversuch**

Nach IUPAC Regeln ist ein Ringversuch... „... eine Studie, bei der verschiedene Laboratorien eine Größe in einer oder mehreren identischen Portionen eines homogenen und stabilen Materials unter dokumentierten Bedingungen bestimmen und die Ergebnisse in einem gemeinsamen Bericht zusammengefasst werden.“

Bei der Durchführung eines Ringversuches sind demnach mehrere Kriterien vorab sorgfältig zu prüfen bzw. vorzubereiten. So ist eine Koordinierung wichtig, die sicherstellt, dass die von den Versuchsteilnehmern gemessenen Proben das gleiche Alter aufweisen, um zeitabhängige Prozesse wie Alterung ausschließen zu können. Des Weiteren ist auch bei gleichen Messgeräten eine detaillierte gleiche Vorgehensweise sicherzustellen inklusive der Kalibrierung (elektrische Leitfähigkeit, des pH-Wertes und des Zetapotenzials) vor Messbeginn. Schließlich erfolgt die statistische Auswertung nach genormten Kriterien (DIN ISO 5725-2) bevorzugt beim Initiator des Ringversuches selbst. Die Norm klärt beispielsweise auch, wie mit Ausreißern und Fastausreißern aus den statistischen Tests verfahren wird [3, 4]. Alle genannten Aspekte wurden hier seitens der BAM gewährleistet. Somit konnten aussagekräftige und verlässliche Ergebnisse erzielt werden. Am Ringversuch nahmen sechs (für die Partikelgröße) bzw. sieben (beim Zetapotenzial) Laboratorien teil.

### **Probenart und -herstellung**

Es wurden gemäß Tabelle 1 vier unterschiedliche wässrige Suspensionen analysiert, davon zwei kommerzielle Suspensionen und zwei Pulver, aus denen Dispersionen hergestellt wurden.



**Tabelle 1** Kenndaten der untersuchten Suspensionen

Probe Nr.	Wässrige Dispersion	Hersteller	Reindichte/ g cm <sup>-3</sup>	Mittlere Partikelgröße/nm	Spez. Oberfläche/ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Kristalline Phasen
1	10%iges Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TM-DAR	Taime Chemicals	3,99	~ 150	14,00	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	10%iges Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -A16	Alcoa	3,99	~ 400	9,68	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	40%iges SiO <sub>2</sub> „Köstrosol“	CWK Bad Köstritz	2,20	< 100	185,00	Amorph
4	30%iges SiO <sub>2</sub> „Levasil 200“	Akzo Nobel	2,20	< 100	200,00	Amorph

Die Siliziumoxidproben 3 und 4 wurden jeweils ohne Vorbehandlung gemessen. Für die Herstellung der Proben 1 und 2 wurde zunächst in Vorversuchen bei der BAM die optimale Menge des Dispergiermittels Dolapix CE 64 (Citronensäurederivat) bestimmt. Diese ergab sich für TM-DAR zu 1 % und für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A16 zu 0,6 % bezogen auf den Feststoffgehalt. Mit diesem Wissen wurden jeweils 5 Liter Ansätze der Aluminiumoxidsuspensionen in folgenden Schritten hergestellt:

- Nassdispergierung des Pulvers in einem 0,001 molaren KCl-Elektrolyt
- Zugabe von Dolapix CE 64
- 20 minütige Dispergierung per Ultraschall (Fa. Branson, Typ „Sonifier 450“, 50 % gepulst)
- Rühren
- Probenahme mit 100 ml Vollpipette.

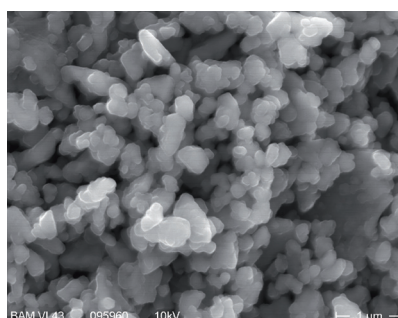
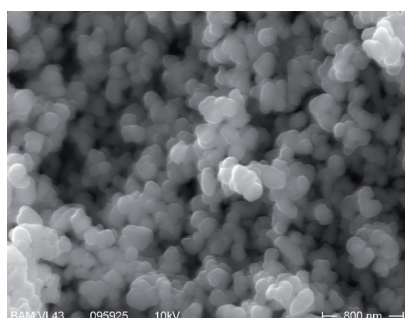
Auf einen klassischen Homogenitätstest mittels einfaktoriel-ler Varianzanalyse musste aus Zeitgründen (Alterung der Proben) verzichtet werden. Jedoch kann aufgrund der Ergeb-

nisse der Partikelgrößenverteilungen auf eine Homogenität der Ausgangsproben geschlossen werden. Am Tag der Herstellung wurden die Suspensionen an die Laboratorien in Deutschland geschickt und dort am nächsten Tag analysiert.

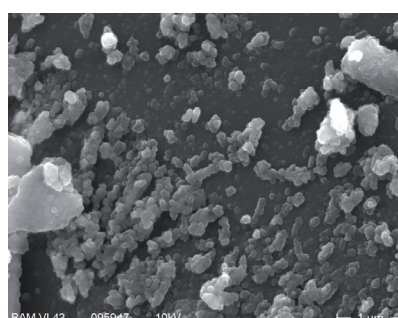
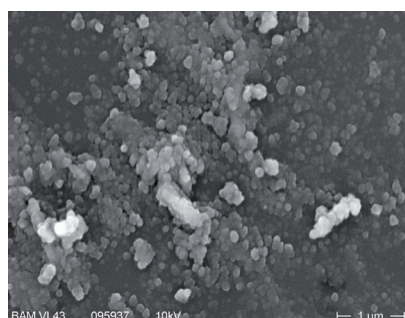
### Messergebnisse

Nach Erhalt wurden die Proben 1 und 2 jeweils zehn Minuten mit konstanter Geschwindigkeit gerührt und anschließend in die Messkammer des DT-1201 Ultraschallspektrometers überführt und dort ebenfalls unter Rühren gemessen. Bei den Proben 3 und 4 entfiel das vorherige Rühren.

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen aller 4 Proben sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt; die Skalierung findet sich jeweils rechts unten im Bild. TM-DAR ist ein Korundpulver mit fast kugelförmigen Partikeln. A16 ist ebenfalls Korundpulver allerdings mit unregelmäßiger Kornform. Die Sole in Abbildung 2 zeigen jeweils Agglomeratbildungen nach dem Gefriertrocknen der Suspension. Beide haben nanoskalige kugelförmige Primärpartikel.



**Abbildung 1**  
REM-Bilder von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TM-DAR (links) und A16-Aluminiumoxid (rechts)  
[Birgit Strauß, BAM, FB 6.8]



**Abbildung 2**  
REM-Bilder von Köstrosol (links) und Levasil (rechts)  
[Birgit Strauß, BAM, FB 6.8]

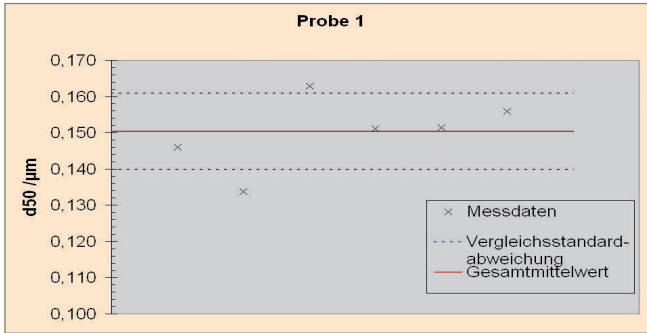


Abbildung 3 Mittlere Partikelgrößen  $d_{50}$  der Probe 1 der 6 Laboratorien

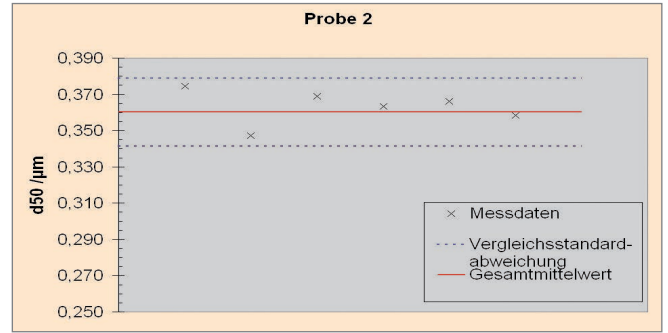


Abbildung 4 Mittlere Partikelgrößen  $d_{50}$  der Probe 2 der 6 Laboratorien

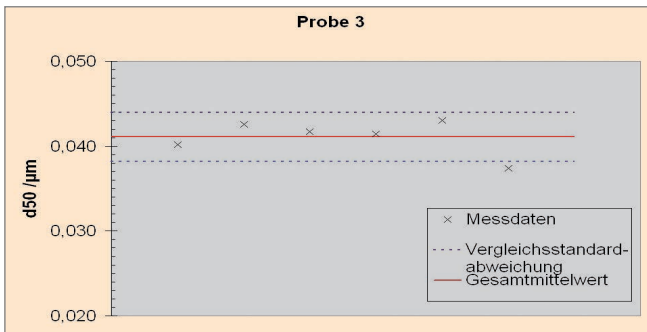


Abbildung 5 Mittlere Partikelgrößen  $d_{50}$  der Probe 3 der 6 Laboratorien

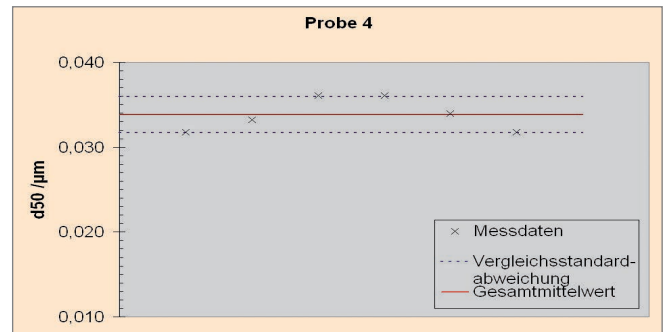


Abbildung 6 Mittlere Partikelgrößen  $d_{50}$  der Probe 4 der 6 Laboratorien

## Ergebnisse und Diskussion der Partikelgrößenverteilung

Die Ergebnisse der mittleren Teilchengröße  $d_{50}$  der Proben 1-4 sind in den Abbildungen 3-6 dargestellt.

Die Tabellen 2 und 3 stellen die Ergebnisse der Partikelgrößenmessung dar. Die dort aufgeführte **Wiederholstreuung** ist ein Maß für die Wiederholbarkeit der Messergebnisse innerhalb der Labore. Des Weiteren findet sich der Terminus **Vergleichsstreuung**. Diese ist der Schätzwert für die Streuung des Verfahrens insgesamt. Für die Klärung unbekannter Begriffe aus der Statistik sei hier das Buch „Chemometrik“ empfohlen [5]. Bei der Betrachtung der  $d_{50}$ -Werte zeigt sich, dass die relative Vergleichsstreuung derselben nie über ca. 7% liegt. Somit kann von einer guten Übereinstimmung über alle Labore gesprochen werden.

## Ergebnisse und Diskussion - Zetapotenzial

Tabelle 4 stellt die Ergebnisse der Zetapotenziale dar. Abbildungen 7-10 zeigen die gemittelten Zetapotenziale. Zwei Ausreißer wurden mittels Grubbs-Test

Tabelle 2 Übersicht der Partikelgrößenverteilungen und Präzisionsdaten der  $Al_2O_3$ -Proben

	Probe 1-TM-DAR			Probe 2-A16- $Al_2O_3$		
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
Mittelwert /nm	64	150	353	121	360	1082
Wiederholstreuung $s_r$ /nm	4	4	16	7	15	109
rel. $s_r$ /%	6,71	2,69	4,58	6,11	4,13	10,05
Vergleichsstreuung $s_R$ /nm	8	11	27	13	19	121
rel. $s_R$ /%	12,17	7,02	7,76	11,11	5,22	11,22

Tabelle 3 Übersicht der Partikelgrößenverteilungen und Präzisionsdaten der Siliziumoxid-Sole

	Probe 3-Köstrosol			Probe 4-Levasil		
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
Mittelwert /nm	29	41	59	25	34	47
Wiederholstreuung $s_r$ /nm	3	2	2	2	1	3
rel. $s_r$ /%	9,99	5,40	3,88	8,26	2,44	5,59
Vergleichsstreuung $s_R$ /nm	4	3	5	3	2	4
rel. $s_R$ /%	12,78	7,02	7,66	12,42	6,26	7,82

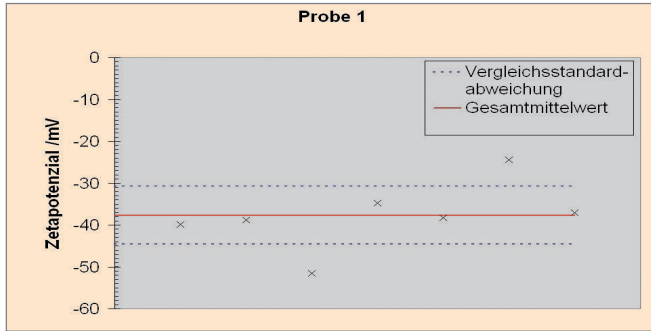


Abbildung 7 Mittlere Zetapotenziale von Probe 1 der jeweiligen Labore

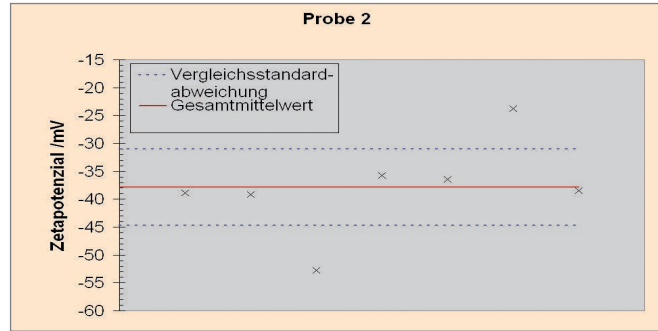


Abbildung 8 Mittlere Zetapotenziale von Probe 2 der jeweiligen Labore

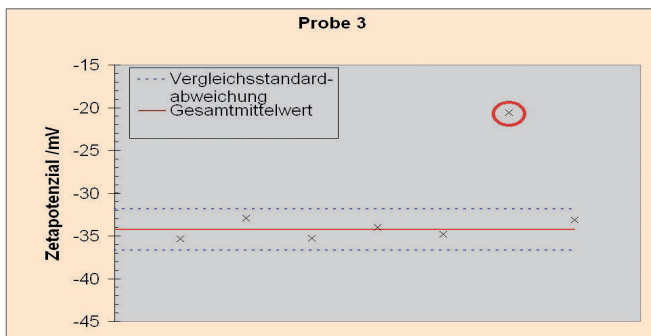


Abbildung 9 Mittlere Zetapotenziale von Probe 3 der jeweiligen Labore

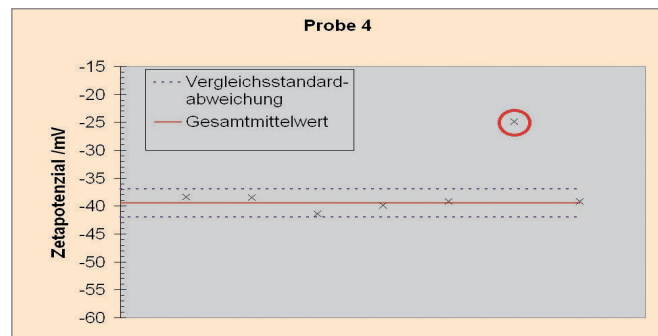


Abbildung 10 Mittlere Zetapotenziale von Probe 4 der jeweiligen Labore

Tabelle 4 Übersicht der Mittelwerte und Präzisionsdaten der Zetapotenziale der 4 Proben

	Probe 1 Zetapotenzial	Probe 2 Zetapotenzial	Probe 3 Zetapotenzial	Probe 4 Zetapotenzial
Mittelwert /mV	-37,80	-37,90	-34,30	-39,50
Wiederholstreuung $s_r$ /mV	1,00	0,80	0,20	0,30
rel. $s_r$ /%	2,68	2,14	0,61	0,70
Vergleichsstreuung $s_R$ /mV	6,90	6,90	2,40	2,60
Rel. $s_R$ /%	18,27	18,12	7,05	6,50

klassifiziert; sie sind jeweils in Abbildung 9 und 10 kenntlich gemacht und fließen nicht in die Resultate der Tabelle 4 ein.

Für die Proben 3 und 4 ergibt sich ebenso wie bei der Teilchengrößenbestimmung ein zufriedenstellendes Ergebnis von relativen Vergleichsstreuungen von ca. 7 %.

Auffällig sind jedoch die höheren relativen Vergleichsstreuungen von Probe 1 und 2. Abbildungen 7 und 8 zeigen, dass bei beiden Proben jeweils von einem Labor ein sehr niedriger Mittelwert und von einem anderen Labor ein sehr hoher Mittelwert erzielt wurde (innerhalb der sechsfachen Zetapotenzial-Messreihen dieser beiden Labore gab es jeweils nur geringe Abweichungen). Des Weiteren sind die genannten Ausreißer (Proben 3 und 4) ebenfalls von dem Labor, das die hohen Werte der Proben 1 und 2 gemessen hat. Somit könnte ein geräteseitiges Problem vorgelegen haben.

### Fazit

Da es sich bei den verwendeten Pulvern und Solen nicht um zertifizierte Referenzmaterialien handelt, sind die Messergebnisse nicht auf ihre Richtigkeit überprüfbar. Jedoch lieferten die Untersuchungen der gewichtsbasierten  $d_{50}$ -Teilchengröße gute Übereinstimmungen bei den Ultraschall-

spektrometern in den unterschiedlichen Laboren. Beim Zetapotenzial ergab sich für die beiden kommerziellen Sole eine gute Übereinstimmung an den verschiedenen Standorten.

Folgende Institutionen und Firmen nahmen am Ringversuch teil: Universität Bayreuth, TU Braunschweig (IPAT), TU Dresden, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg, FB Werkstofftechnik, Quantachrome GmbH & Co. KG und BAM.

Wir danken allen Teilnehmern des Ringversuches und im Besonderen der BAM für die Durchführung desselben sowie die zur Verfügung gestellten Ergebnisse! Ein Dank geht auch an Birgit Strauß, BAM, FB 6.8, für die Erstellung der REM-Aufnahmen.

### Literatur

- [1] PARTIKELWELT 8, QUANTACHROME, Dez. 2008
- [2] ISO 20998-1, „Measurement and characterization of particles by acoustic methods – Part 1: Concepts and procedures in ultrasonic attenuation spectroscopy“, Genf 2006
- [3] DIN ISO 5725-2, „Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens“ (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002), Beuth Verlag
- [4] Frank E. Grubbs, „Sample Criteria for Testing Outlying Observations“, The Annals of Mathematical Statistics. 21, Nr. 1, 1950, S. 27–58
- [5] Danzer, K. et al. „Chemometrik – Grundlagen und Anwendungen“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2001

## Zum Einfluss der Zentrifugation auf Stabilitätsuntersuchungen von Dispersionen

Matthias Lesti, [matthias.lesti@quantachrome.de](mailto:matthias.lesti@quantachrome.de)



**Abbildung 1**  
bottle tests von  
verschiedenen  
Suspensionen

Die Bestimmung der Haltbarkeitszeit ist einer der Schlüsselparameter auf dem Weg eines Produktes hin zur Markteinführung. Die große Herausforderung hierbei ist es, die Dauer von der Produktentwicklung bis zum endgültigen Eintritt in den Markt zu verkürzen. Das Ziel ist zum einen eine Kostenreduzierung und zum anderen das Erreichen eines Wettbewerbsvorteils. Die klassische Methode, um Haltbarkeitszeiten und Stabilitäten von einem Produkt zu bestimmen, ist der sogenannte bottle test. Die Qualität des Produkts wird visuell vom Anwender auf Stabilität untersucht. Diese Methode ist sehr zeitaufwendig und behaftet von der Subjektivität des jeweiligen Betrachters.

Das Ziel neuer Messgeräte für die Stabilitätsuntersuchungen ist das Erreichen von absoluter Objektivität und einer deutlichen Verkürzung der Messzeit. Ersteres wird meist durch optische Messmethoden sehr gut realisiert. Eine Möglichkeit zur Beschleunigung der Destabilisierung eines Produktes könnte das Aufbringen einer mechanischen Kraft, in diesem Falle die Zentrifugation, darstellen. Die folgenden Ergebnisse entstammen einer kürzlich veröffentlichten Studie [1] der Firma FORMULACTION und sollen den Einfluss der Zentrifugation auf die Vorhersage der Haltbarkeitszeit untersuchen. Hierzu wurden einige Produkte aus den verschiedensten Anwendungsfeldern (Kosmetik, Lebensmittel, Rohmaterialien, Farben, Haushalt) mit unterschiedlichen rheologischen Eigenschaften (viskoelastisch,

rein viskos) untersucht. Die Proben wurden bei Raumtemperatur gelagert und visuell beobachtet. Beim Erkennen einer Schicht von 1 mm im bottle test wurde der Versuch beendet und die bis dahin verstrichene Zeit als Haltbarkeitszeit notiert. Zusätzlich wurden die gleichen Proben mit einem im Handel erhältlichen Messgerät vermessen, dessen Messmethodik sich durch Zentrifu-

gation, kombiniert mit optischer Detektion über Transmission, auszeichnet. Zur Vorhersage der Haltbarkeitszeit wurde eine Extrapolation der erhaltenen Messpunkte bei verschiedenen Beschleunigungen auf die Erdbeschleunigung  $g=1$  durchgeführt. Tabelle 1 vergleicht die erhaltenen Ergebnisse des Messgerätes mit denen des bottle tests.

**Tabelle 1** Ergebnisse des bottle tests und der Zentrifugation

Probe	Haltbarkeitszeit aus bottle test (Tage)	Vorhergesagte Haltbarkeit (Tage)	Fehler
TiO <sub>2</sub> in Wasser (0,05 Gew.-%)	0,25	0,083	- 200 %
TiO <sub>2</sub> in Wasser (0,15 Gew.-%)	0,50	0,125	- 300 %
TiO <sub>2</sub> in Wasser (0,5 Gew.-%)	1,50	0,167	- 800 %
Palmölemulsion + Xanthan Gum (0,06 Gew.-%)	0,40	4,86	1100 %
Palmölemulsion + Xanthan Gum (0,1 Gew.-%)	1,00	2,28	130 %
Palmölemulsion + Xanthan Gum (0,12 Gew.-%)	2,70	2,6	- 4 %
Palmölemulsion + Xanthan Gum (0,15 Gew.-%)	7,10	1,73	- 310 %
Mayonnaise	9,50	193	1900 %
Yoghurt	30,00	3,5	- 760 %
Öl-in-Wasser Emulsion (Bromtetradecan)	> 365	5	- 7200 %
Farbe	> 365	20	- 1700 %
Schokoladenmilch	> 365	287	- 27 %

Es ist erkennbar, dass die meisten mit Zentrifugation erhaltenen Ergebnisse außerhalb eines 50 %-Fehler-Korridors (orange) liegen. Dabei ist kein Zusammenhang zwischen rheologischen Eigenschaften und Über- oder Unterschätzung der Haltbarkeitszeit der Produkte festzustellen.

Von den 12 untersuchten Dispersionen

- haben sieben eine kleinere vorhergesagte Stabilität als mit dem bottle test bestimmt (oberhalb der blauen Linie). Das Messgerät unterschätzt also Haltbarkeit, das heißt einem guten Produkt wird möglicherweise der Markteintritt verwehrt,
- stimmen zwei in der vorhergesagten mit der echten Haltbarkeit überein,
- haben drei eine höhere vorhergesagte Stabilität als sie mit dem bottle test bestimmt wurde (unterhalb der blauen Linie). Das Messgerät überschätzt die Haltbarkeit, d.h. ein schlechtes Produkt wird in den Markt eingeführt.

Im Folgenden werden mögliche Gründe für die Fehleinschätzungen der Haltbarkeitszeit bei einem Messverfahren zur Stabilitätsanalyse mittels Zentrifugation angeführt. Bei der Hälfte der Proben wurde die Stabilität schlechter eingeschätzt als bei einem bottle test. Eine Erklärung hierfür könnte eine Zerstörung der Struktur des Materials durch die hohen Zentrifugalkräfte sein. Dieser Effekt beschleunigt die Destabilisierung, jedoch fehlt dadurch jeglicher Bezug zur Realität. Bei drei Proben wurde mit dem Messgerät im Vergleich zum bottle test eine bessere Stabilität vorhergesagt. In Hinblick auf die Markteinführung eines Produktes ist dies der durchaus schlimmere Fehler. Physikalisch ist dies mit dem sogenannten Rückfluss der flüssigen Phase der Dispersion zu erklären (Abbildung 3). Dieser Effekt entsteht bei Sedimentation von Partikeln und führt zu einer Verlangsamung nachfolgender Partikel und somit zu einer scheinbar besseren Stabilität. Das Phänomen ist umso größer, je schneller die Partikel sedimentieren.

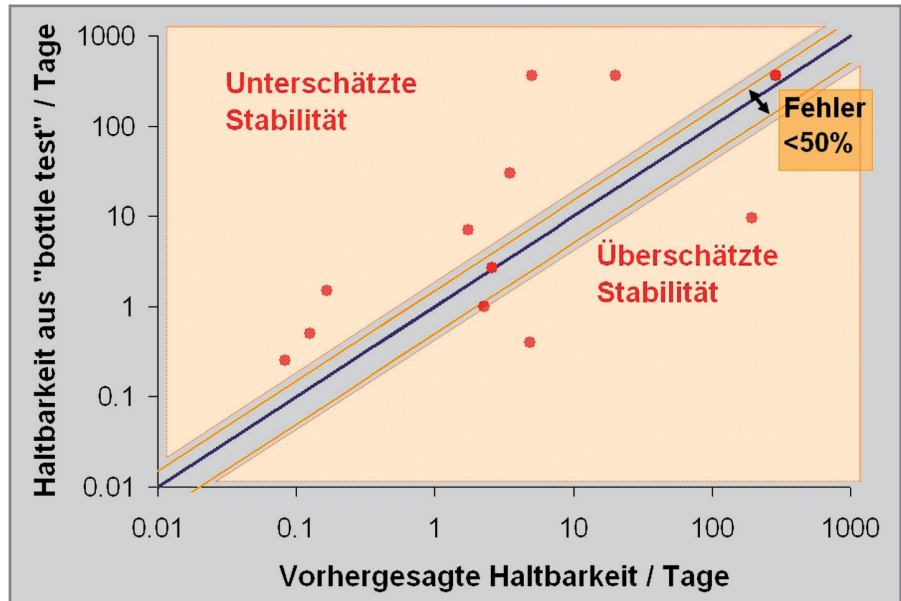


Abbildung 2 Graphische Darstellung der Ergebnisse aus beiden Messmethoden

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Zentrifugation keine universelle Methode zur Vorhersage von Haltbarkeitszeiten von Produkten darstellt. Diese Feststellung wurde in der Literatur bereits ausreichend behandelt [2]. Snabre und Pouligny kamen zum Schluss, dass es „fast unmöglich ist, das Verhalten von komplexen Formulierungen mittels Zentrifugation vorherzusagen. Alterungsversuche von sogenannten „weichen“ Materialien sind bei Verwendung von Zentrifugation nicht repräsentativ in Hinblick auf deren Haltbarkeitsstabilität zu charakterisieren.“

Bleibt die Frage: Wie kann man die Messzeit ohne Verfälschung des Ergebnisses dennoch verkürzen?

Die Turbiscan-Methode bietet hier zwei kombinierte Lösungsansätze: Zum einen kann durch eine Messung des

rückgestreuten Lichtes bereits eine Partikelmigration bzw. eine Agglomeration erkannt werden, weit bevor mit bloßem Auge eine 1 mm dicke Aufklärungsschicht erkennbar wird. Eine weitere Möglichkeit, um die Destabilisierung zu beschleunigen, ist thermodynamischer Natur. Im Vergleich zur Zentrifugation wird bei einer Temperaturerhöhung bis ca. 60 °C die Struktur der meisten Proben nicht zerstört. Somit ist eine solche Beschleunigung realitätsnah und bietet die Möglichkeit, die Haltbarkeitszeit von komplexen Produkten besser vorherzusagen.

### Literatur

- [1] <http://www.formulation.com/publication-stability.html> aufgerufen am 16.01.2012
- [2] Snabre, Pouligny: "Size segregation in a Fluid-like or Gel-like suspension settling under gravity or in a centrifuge", *Langmuir*, 2008, 13338-13347

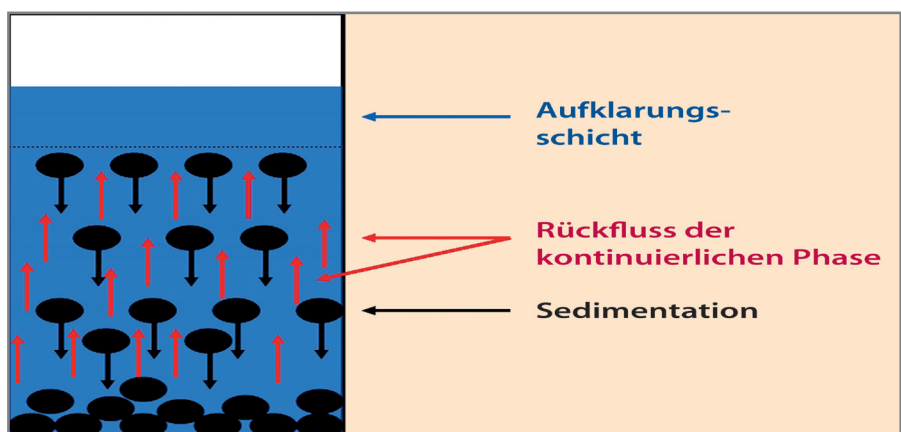


Abbildung 3 Rückflusseffekt bei der Sedimentation



## Ein Beitrag zur aktuellen Definition „Nanomaterial“ der EU

Dr. Uwe Boetcher, [uwe.boetcher@quantachrome.de](mailto:uwe.boetcher@quantachrome.de)  
Matthias Lesti, [matthias.lesti@quantachrome.de](mailto:matthias.lesti@quantachrome.de)

Das Thema Nanopartikel ist mittlerweile seit ca. 10 Jahren Gegenstand teils kontroverser Diskussion, die durch die jüngste Definition der EU neue Nahrung erhalten hat. Der wichtigste aktuelle Aspekt hierbei scheint die Frage zu sein, ob ein in den Handel gebrachter Stoff jeglicher Art ein Gesundheitsrisiko aufgrund von enthaltenen Nanopartikeln darstellt oder nicht. Weitere Themen in diesem Zusammenhang sind Sicherheits- und Umweltaspekte.

Nanopartikel für sich genommen sind aus vielerlei Gründen interessant. Zum Beispiel liegt der Schmelzpunkt von 10 nm Goldpartikeln nicht bei den typischerweise für Gold angegebenen 1064 °C, sondern bei rund 930 °C [1, 2]. Halbleiter wie CdSe haben als Nanopartikel über die Partikelgröße steuerbare optische und elektronische Eigenschaften. Beispielsweise lässt sich so in einer gewissen Bandbreite die Emissionsfarbe einer Dispersion über die Partikelgröße verändern, wie es bereits M. Faraday 1847 an kolloidalen Goldsuspensionen entdeckte. Auch in der Natur kommen Nanopartikel vor: Als Mikroorganismen sind kleinste Bakterien anzuführen, die im Bereich von 100 nm angesiedelt sind. Um die Bandbreite der Thematik nur kurz anzureißen: Nanopartikel sind bei Kristallisations- bzw. Auflösungsvorgängen von jedweden anorganischen Salzen beteiligt. Das Gros der auskristallisierten Partikel liegt zwar oft im mittleren Mikrometerbereich, doch sind diese ja aus kleinsten Baueinheiten hervorgegangen, eben Nanopartikeln. Ein alltägliches Beispiel ist hier sicherlich die Eiskristallisation.

Dieser Artikel soll Messmöglichkeiten für Dispersionen aufzeigen, um die Frage zu beantworten, ob es sich laut EU-Definition um ein Nanomaterial handelt. Zunächst einmal

ist es also notwendig, sich die seit 18. Oktober 2011 getroffene Definition seitens der Europäischen Kommission vor Augen zu führen. Hier die deutsche Fassung:

„Die heute angenommene Definition basiert auf einem Ansatz, bei dem die Größe der konstituierenden Partikel und nicht etwaige Gefahren oder Risiken berücksichtigt werden. Ein Nanomaterial wird beschrieben als „ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben.“ [3]

Vonseiten der Messtechnik ist hier, abgesehen von der Teilchengröße selbst, der Terminus **Anzahlgrößenverteilung** wichtig. Von den mannigfaltig auf dem Markt erhältlichen Messgeräten zur Partikelgrößenbestimmung liefern die meisten eine **volumen-** oder **gewichts-**basierte Verteilung. Die beiden genannten Verteilungen lassen sich nach dem Transformationsverfahren von Hatch und Choate mathematisch exakt ineinander umrechnen, jedoch ist dies auch umstritten [4]. Von der Definition her entsteht eine Anzahlverteilung bei Partikelzählmethoden. Alternativ gelangt man zu Anzahlverteilungen anhand von mikroskopischen Bildern, die, vorzugsweise softwaregesteuert, die Partikel zählen.

Die Formulierung „ein oder mehrere Außenmaße“ in der Definition bedeutet also zum Beispiel, dass eine Faser von 10 µm Länge bei einer Dicke von 50 nm zu den Nanomaterialien zählt. Somit ist nicht nur die Größe des Partikels, sondern auch die Form wichtig. Streng genommen kommen somit

nur Messmethoden in Frage, die diese beiden Informationen zugleich liefern: Mikroskopische Methoden wie zum Beispiel REM. Der Nachteil dieser jedoch ist die Frage der repräsentativen Probe: Aus einem 50 L Gebinde soll eine Probe genommen werden, die dann per Mikroskopie auf Nanopartikel untersucht wird. Abgesehen von der zeitaufwändigen Analyse ist solch eine Probe nicht repräsentativ. Somit ist man seitens der Messtechnik in der Zwickmühle, dass es zwar Methoden gibt, welche die beiden genannten Parameter liefern, diese aber in der Praxis meist zu aufwendig und teuer sein werden, um schnelle, repräsentative Ergebnisse zu liefern. Der Kompromiss sollte eine Messung sein, welche

- die Anwesenheit einer relevanten Menge von Nanopartikeln anzeigt oder
- auf die Anwesenheit von Nanopartikeln hindeutet (Ausschlussverfahren).

Der zweite Punkt sei kurz erläutert: die Laserbeugung ist ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung von Größen, die im Wesentlichen im Mikrometerbereich liegen. Im hier relevanten Bereich von < 100 nm wird sie unsensibel, auch wenn die angegebenen Untergrenzen des Messbereichs meist noch darunter liegen. Wenn nun aber eine Dispersion mit solch einem Laserbeugungsmessgerät gemessen wird und im Mikrometerbereich keine, unterhalb von 100 nm aber der Großteil der Partikelanzahl detektiert wird, wird es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um ein Nanomaterial nach der EU-Definition handeln.

## Messmethodik

### Laserbeugung

Die Granulometer der CILAS-Serie arbeiten nach der Norm ISO 13320-1. Bei der Analyse trifft Laserlicht auf die zu messenden Partikel. Durch Wechselwirkung zwischen dem Licht und den Teilchen entsteht in Lichtausbreitungsrichtung eine für die Probe charakteristische Lichtintensitätsverteilung, welche zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung herangezogen wird.

Gemäß der Norm ist in der Software die Auswertung der Rohdaten über zwei, je nach Messbereich anzuwendende, Theorien möglich: die Fraunhofer-Theorie, welche die Entstehung der charakteristischen Intensitätsverteilung auf der Basis des Huygenschen Prinzips und der geometrischen Optik über Lichtbeugung (Fernfeldnäherung) erklärt. Zum zweiten kann, vorzugsweise bei Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als die Lichtwellenlänge, die Auswertung mit

der Mie-Theorie über die Beschreibung der Streuung der elektromagnetischen Lichtwelle an den Teilchen erfolgen. In diesem Fall ist der komplexe Brechungsindex der Probe für die korrekte Auswertung erforderlich [5].

### Akustische Spektrometrie

Durch die akustische Spektrometrie erhält man Daten, die zur Bestimmung der Partikelgröße sowie rheologischer Eigenschaften konzentrierter, flüssiger Dispersionen verwendet werden. DT-1202 und DT-100 messen Schalldämpfung und -geschwindigkeit an flüssigen Dispersionen nach dem tone-burst-Verfahren. Es werden Schallimpulse durch die Probe geleitet. Die Dämpfung dieser Pulse wird über einen weiten Frequenzbereich (1-100 MHz) unter Verwendung variabler Spaltbreiten zwischen Ultraschallsender und Detektor gemessen. Die Partikelgröße wird aus den gemessenen Dämpfungsspektren auf der Grundlage modernster Theorien zur akustischen Abschwächung kolloidaler Teilchen ermittelt. Der weite Frequenzbereich ermöglicht die Messung sowohl sehr kleiner (<< 100 nm) als auch sehr großer Partikel (>> 5 µm). Aufgrund der variablen Spaltbreite bieten DT-Spektrometer größtmögliche Flexibilität bzgl. des Konzentrationsbereiches der Dispersionen. Stark verdünnte (> 1 Vol-%) und hochkonzentrierte Systeme (> 50 Vol-%) können charakterisiert werden und keine Kalibrierung ist erforderlich. Die Software berücksichtigt dabei verschiedene Mechanismen der Wechselwirkung zwischen Ultraschallwelle und kolloidalen Teilchen wie Streuung, viskose Verluste und thermodynamische Effekte [6].

### Messungen und Ergebnisse

Im Folgenden sollen Messungen und deren Ergebnisse beschrieben werden, aus denen die Möglichkeiten aber auch die Probleme bei einer vollständigen Charakterisierung eines Nanomaterials in Bezug auf dessen Partikelgröße hervorgehen.

### Materialien

Bei dem zu analysierenden Material handelt es sich um eine 10 gew.-%ige, wässrige Silica-Dispersion. Die disperse Phase besteht aus zwei Fraktionen zu je gleichen Teilen Silica 1 und Silica 2 (Tabelle 1). Aufgrund der 50/50 g/g – Mischung ist zu erwarten, dass sich das Gemisch deutlich als Nanomaterial nach oben genannter Definition beschreiben lässt, da in einer Anzahlverteilung die feineren Partikel einen deutlich größeren Anteil repräsentieren.

**Tabelle 1** Übersicht über die verwendeten Materialien

	<b>d<sub>50</sub> / nm</b>	<b>Dichte / g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Brechungsindex / –</b>
<b>Silica 1</b>	25	2,20	1,457 (bei 635 nm) [7]
<b>Silica 2</b>	110	2,17	1,457 (bei 635 nm) [7]

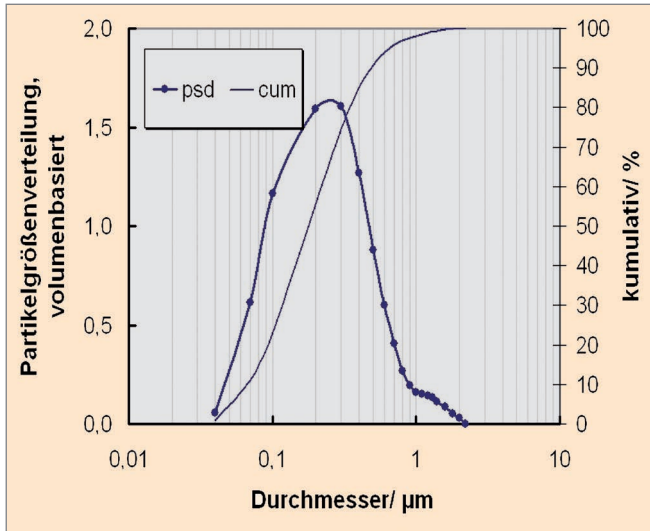


Abbildung 1 Partikelgrößenverteilung eines Gemisches aus Silica 1 und Silica 2 (50/50) gemessen mittels Laserbeugung (volumenbasiert)

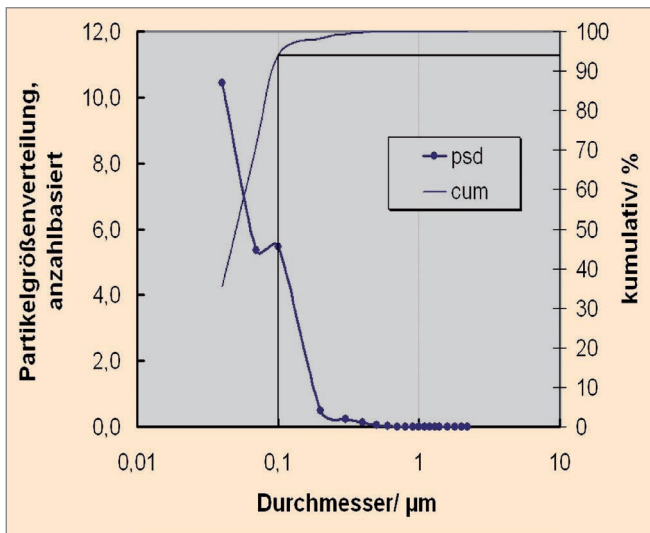


Abbildung 2 Partikelgrößenverteilung eines Gemisches aus Silica 1 und Silica 2 (50/50) gemessen mittels Laserbeugung (anzahlbasiert)

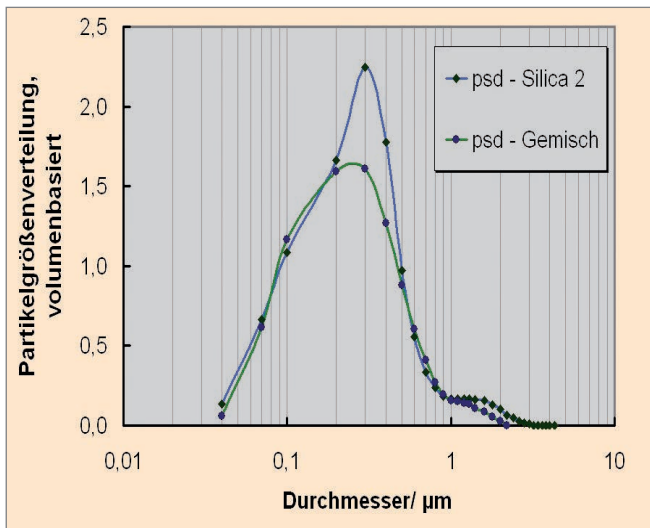


Abbildung 3 Vergleich der Partikelgrößenverteilungen des Gemisches mit der Probe Silica 2

## Laserbeugung

Die Messungen zur Laserbeugung wurden an einem CILAS 1090 L durchgeführt. Während der Messung wurde die Probe mit internem Ultraschall behandelt, um Agglomeration zu verhindern. Abb. 1 zeigt die anhand der Mie-Theorie berechnete, volumenbasierte Partikelgrößenverteilung.

In der volumenbasierten, unimodalen Partikelgrößenverteilung werden mittels Laserbeugung 23 % der Partikel als kleiner 100 nm detektiert. Dies lässt vermuten, dass die feinsten Partikel quantitativ nicht erfasst werden. Die errechnete Anzahlverteilung (Abb. 2) dieser Messung bringt jedoch die klare Aussage: Es handelt sich nach Definition um ein Nanomaterial. Auf Basis der Zählmethode findet die Laserbeugung deutlich mehr als 90 % Partikel mit einer Größe kleiner 100 nm.

Um der Aufgabenstellung auf den Grund zu gehen, ob die feinen Partikel einen Einfluss auf die mittels Laserbeugung ermittelte Partikelgrößenverteilung haben, wurde die Probe Silica 2 separat am CILAS 1090 L vermessen (Abb. 3).

Abb. 3 zeigt, insbesondere im Feinanteil (< 200 nm), kaum einen relevanten Unterschied zwischen beiden Messungen. Dieses Ergebnis untermauert den anfänglichen Verdacht, dass die feinen Partikel des Materials Silica 1 mittels der Laserbeugung nicht erfassbar sind. Zusammenfassend ist zu folgern, dass in den meisten Fällen das Laserbeugungsgerät CILAS 1090 L vollkommen ausreicht, um die Aussage „Nanomaterial oder nicht“ treffen zu können. Um jedoch eine vertrauenswürdige Information über die wahre Partikelgrößenverteilung eines Nanomaterials zu erhalten, muss zu anderen Messmethoden, wie zum Beispiel der akustischen Spektrometrie oder der dynamischen Lichtstreuung, gegriffen werden.

## Akustische Spektrometrie

Die akustische Spektrometrie bietet mit ihrer unteren Messgrenze von 5 nm eine vielversprechende Methode, um das vorliegende Partikelgemisch näher zu beschreiben. Die Messung wurde an einem DT 1202 durchgeführt. In Abb. 4 ist die volumenbasierte Partikelgrößenverteilung des Gemisches dargestellt.

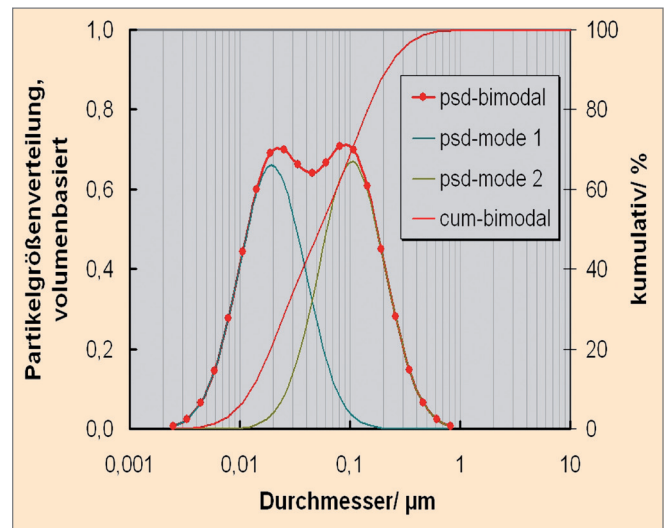
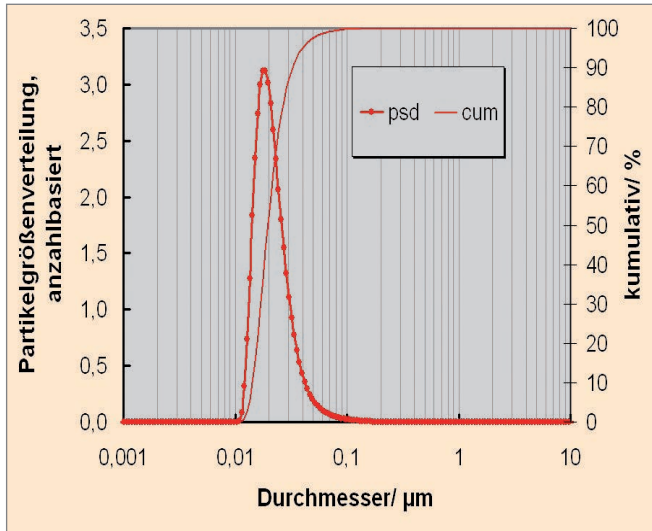


Abbildung 4 Partikelgrößenverteilung eines Gemisches aus Silica 1 und Silica 2 (50/50) gemessen mittels akustischer Spektrometrie (volumenbasiert)





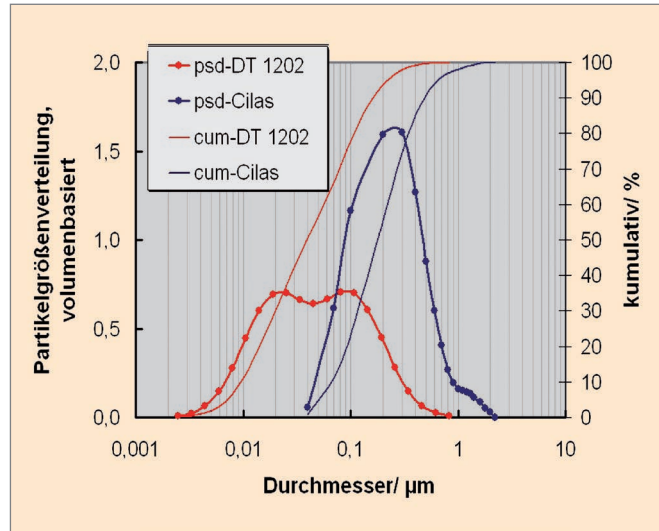
**Abbildung 5** Partikelgrößenverteilung eines Gemisches aus Silica 1 und Silica 2 (50/50) gemessen mittels akustischer Spektrometrie (anzahlbasiert)

Die Messung zeigt eine deutliche bimodale Partikelgrößenverteilung. Die Wiederfindung der eingesetzten Materialien ist sowohl in Hinblick auf die Partikelgrößen als auch auf die Mengen sehr gut. Die Partikelgrößenverteilungen der beiden Fraktionen sind gut voneinander trennbar, auch wenn sie sich naturgemäß in einem gewissen Größenbereich überlappen. Eine errechnete Anzahlverteilung (Abb. 5) zeigt, dass diese fast nur von den feinen Silica-Partikeln bestimmt wird. Die Bimodalität der Verteilung ist gerade noch an der leichten Asymmetrie der Verteilung zu erahnen.

Im Vergleich zur Laserbeugung ist klar zu erkennen, dass sich das Gros der Partikel (auf die Anzahl bezogen) unterhalb der Messgrenze der Laserbeugung befindet und von dieser nicht detektiert wurde. Abb. 6 zeigt zur Verdeutlichung eine Überlagerung der Ergebnisse beider Messmethoden.

### Fazit

QUANTACHROME bietet eine Vielzahl von Messgeräten basierend auf den verschiedensten Methoden, um Systeme unterschiedlichster Art zu charakterisieren. Gerade im niedrigen Nanometerbereich geraten einige Messmethoden an ihre Grenzen. Die Experimente in der vorliegenden Studie sollten zum einen Messgeräte vorstellen, die bei der Abgrenzung „Nanomaterial nach Definition“ behilflich sein können. Zusätzlich sollte jedoch ein Problem aufgezeigt werden: Bei Pulvergemischen mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern kann es zum Übersehen einer kompletten Partikelfraktion durch die Wahl der falschen Messmethode kommen. Im dargestellten Beispiel konnte die gesamte Fraktion der feinsten Silica-Partikel mittels Laserbeugung nicht detektiert werden, obwohl diese in der Anzahlverteilung des Systems über 95% der Partikel einnimmt. Dies könnte fälschlicherweise zu Fehlinterpretationen bei der Abgrenzung „Nanomaterial laut Definition“ führen. Nur eine Überprüfung mit einer für diesen Messbereich optimaleren Analysenmethode kann dies verhindern.

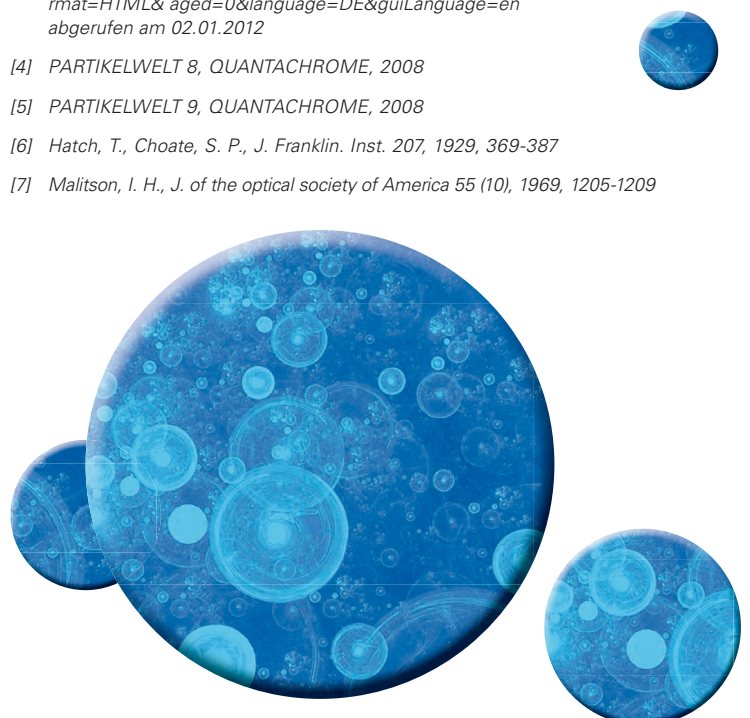


**Abbildung 6** Vergleich der Messmethoden Laserbeugung und akustische Spektrometrie am Beispiel eines Gemisches zweier Silica-Fraktionen (50/50) (volumenbasiert)

Des Weiteren sei an dieser Stelle erwähnt, dass für die Charakterisierung eines Nanomaterials noch weitere Parameter, die sich entscheidend auf die Eigenschaften des Materials auswirken, von Bedeutung sind. Hier sind vor allem das Zetapotenzial, das Informationen über die Agglomerationsneigung des Materials liefert und die Partikeloberfläche, die Schlüsse über die Form und Porenstruktur des Partikelmaterials zulässt, zu nennen.

### Literatur

- [1] Günter Schmid, Benedetto Corain: "Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities.", *European Journal of Inorganic Chemistry*. Nr. 17, 2003, S. 3081–3098
- [2] <http://www.scribd.com/doc/49647550/schmelzpunkt-gold> abgerufen am 02.01.2012
- [3] <http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=IP/11/1202&format=HTML&aged=0&language=DE&guiLanguage=en> abgerufen am 02.01.2012
- [4] PARTIKELWELT 8, QUANTACHROME, 2008
- [5] PARTIKELWELT 9, QUANTACHROME, 2008
- [6] Hatch, T., Choate, S. P., J. Franklin. *Inst.* 207, 1929, 369-387
- [7] Malitson, I. H., *J. of the optical society of America* 55 (10), 1969, 1205-1209



## **Der DISPERSER QC – die Dispergiereinheit in Verbindung mit externen Analysegeräten**

Probennahme, Probenteilung und Probenvorbereitung sind wesentliche Grundlagen für die späteren Messergebnisse und weitergehenden Interpretationen hinsichtlich Qualität eines Rohstoffs, Zwischen- oder Endprodukts. Nachdem eine Probe genommen wurde, steht oft, und insbesondere bei grobkörnigen Objekten oder Partikeln mit breiter Partikelgrößenverteilung, eine Probenteilung an. Bei notwendigen Probenmengen im Bereich von ca. 0,2 – 2 kg, z.B. für die Analyse von Schütt- und anderem Grobgut mit dem ZEPHYR-Analysesystem (Abb. 1), kann die vorherige Probenteilung mit einem QUANTACHROME SIEVING RIFFLER (Abb. 2, links) vorteilhaft sein, z.B. wenn die Probe aus einem großen Haufwerk entnommen werden muss. Da bei vielen anderen Analysemethoden die zu messenden Materialmengen aufgrund des Messverfahrens oder von Standardmesszellen deutlich niedriger im unteren Gramm- oder im Milligrammbereich liegen, empfiehlt sich für



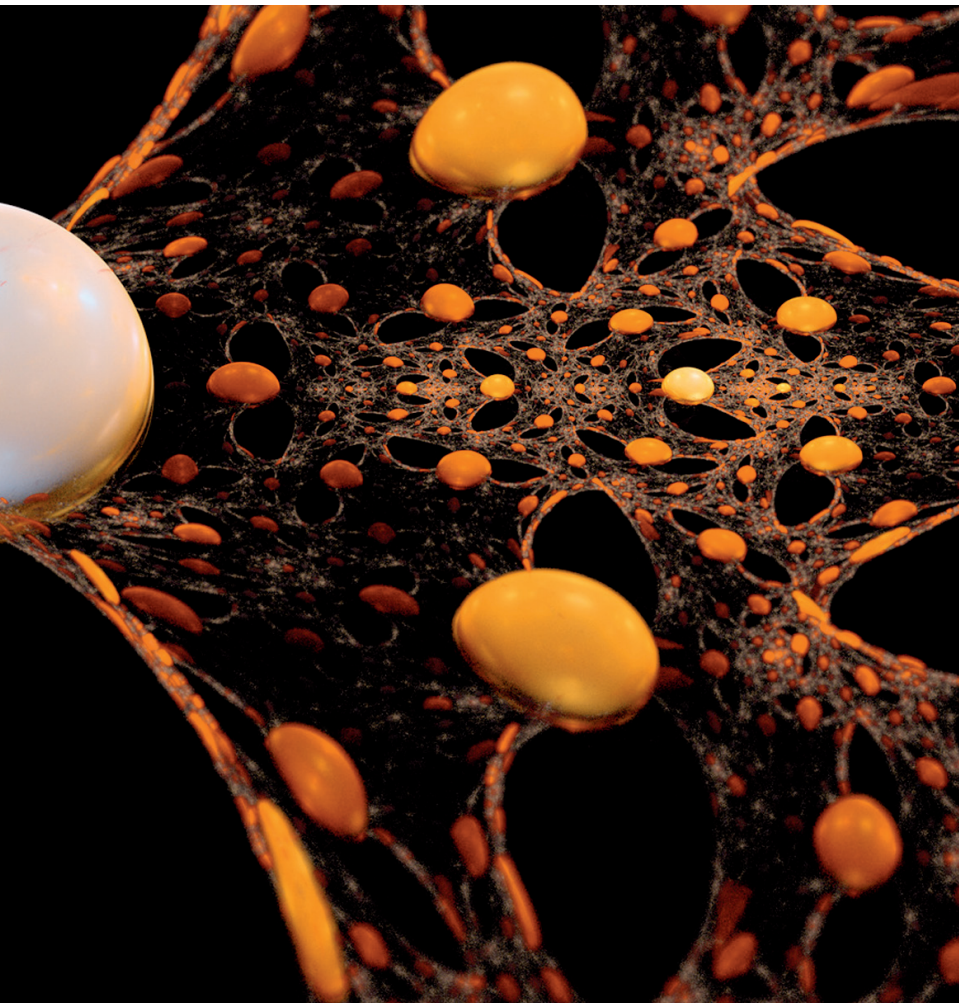
**Abbildung 1** ZEPHYR-Analysegerät zur Bestimmung von Partikelgrößen- und Partikelformverteilung von Schüttgütern (Granulate und Pulver) durch vollautomatische Bildanalyse



**Abbildung 2** QUANTACHROME-Probenteiler: SIEVING RIFFLER (links) und MICRO RIFFLER (rechts)

solche Aufgabenstellungen ein QUANTACHROME MICRO RIFFLER zur Probenteilung (Abb. 2, rechts), um eine kleine, aber repräsentative Probemenge zu erhalten.

Hat man eine repräsentative Probe gewonnen bzw. zur Verfügung, so zählen zur Probenvorbereitung im Falle von Nassmessungen (wenn die Weiterverarbeitung des Materials in Suspension erfolgt) das Verrühren von Partikeln und Dispergiemitteln, die Anwendung von Ultraschall zur Dispergierung der Partikel bzw. zur Redispergierung von Agglomeraten, die Zuführung von Flüssigdispersionen zur Messzelle eines Analysegerätes und die Rückführung der Dispersion von der Messzelle. Durch die Integration von optimierter Rührung,



persionen, mit der EXPERT SHAPE-Option von CILAS als stand-alone-Version zur Partikelformanalyse oder auch als Dispergieroption für die Messgeräte zur Partikelgrößen- und Zetapotenzialmessung von DISPERSION TECHNOLOGY sehr einfach möglich.



**Abbildung 3**  
DISPERSER QC2 – die externe Dispergiereinheit mit integriertem Rührer, Ultraschallbad und Umpumpsystem ist im Prinzip mit allen Messgeräten zur Analyse von Suspensionen kombinierbar, Vorderansicht (unten) mit Schlauchpumpe, Display und Bedienknöpfen sowie Draufsicht (oben) mit Ultraschallbad und Rühreinheit

Ultraschallbehandlung der Flüssigdispersion und der Zuleitungs- und Spülungssysteme zeichnet sich die exzellente Nassdispergierung der CILAS-Lasergranulometer aus und ist Basis für exakte Messergebnisse mit hervorragender Reproduzierbarkeit. Bei den CILAS-Lasergranulometern sind diese Systemkomponenten im Messgerät bereits integriert oder können nach Wunsch weiter optimiert werden, wie z.B. ein Ultraschallstab zum Einbringen größerer Dispergierenergien.

Bei anderen Analysegeräten sind Dispergiereinheiten nicht immer integriert, da sie für bestimmte Aufgabenstellungen gar nicht oder in abgewandelter Form sinnvoll sind. Aus diesem Grund hat QUANTACHROME nun eine eigene externe Dispergiereinheit entwickelt, die mit anderen Analysegeräten kombiniert werden kann. So ist die Verbindung des DISPERSER QC (Abb. 3) mit den OCCHIO-Geräten zur Partikelgrößen- und formanalyse von Flüssigdis-



## Hochdruckadsorption – das neue iSORB-HP von QUANTACHROME



Technologische Lösungen für Gasspeicher und Gas-trennanlagen unterschiedlicher Art werden immer wichtiger, um verschiedene Lösungsansätze für Zukunftsfragen zu untersuchen. Hierzu gehören sowohl Gasspeicher für zukunfts-trächtige Antriebe (H<sub>2</sub>-Speicher) als auch Möglichkeiten der unterirdischen CO<sub>2</sub>-Speicherung oder die Auftrennung unterschiedlicher Gasgemische. Bei diesen Prozessen wird in der Regel bei anderen Bedingungen gearbeitet, als sie zur Texturanalyse durch klassische N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K angewendet werden. Zur Bestimmung von Adsorptionskapazitäten unter realen Bedingungen liefert die Hochdruckadsorption wichtige Ergebnisse oder ergänzt Aussagen von Adsorptionsuntersuchungen bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Partial- bzw. Relativdrücken.

Das neue **iSORB-HP** zeichnet sich durch eine ganze Reihe speziell auf die Messung der Gasadsorption bei hohen Drücken optimierte Messmöglichkeiten und Spezifikationen aus. Hierzu gehört die Temperaturkontrolle des Manifolds (Dosiervolumens) mit einer Standardabweichung von weniger als 0,01 %, da bei Hochdruckmessungen bereits relative kleine Temperaturänderungen bis zu 5 % Messfehler verursachen könnten. Neben der Aufnahme von Gleichgewichtsisothermen ist mit dem iSORB-HP auch die Aufnahme kinetischer Kurven als Funktion von Druck und Temperatur mög-



lich. Mit einem speziellen Zusatzvolumen zur Erhöhung der Präzision können außerdem mit dem iSORB-HP spezielle Untersuchungen von Metallhydraten durchgeführt werden.

Verfügbar sind für das iSORB-HP zwei verschiedene Arten an Hochdruck-Messzellen, d.h. eine Messzelle zur Charakterisierung von Pulvern, granulierten Materialien und Fasern und eine weitere, monolithische Messzelle für größere Probenstücke. Als Messgase sind H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, CO oder andere nicht-korrosive Gase einsetzbar. Weitere Spezifikationen und Vorteile gegenüber anderen Messsystemen sind

- Druckbereich von 0,0005 bis 200 bar (20 MPa)
- großer Temperaturbereich von - 176 °C bis + 400 °C
- multiple Gaseingänge
- 2 Drucksensoren (1 bar und 200 bar) für iSORB-HP mit einer Messstation
- 6 Drucksensoren (3 x 1 bar und 3 x 200 bar) für iSorb-HP mit zwei Messstationen
- Genauigkeit der Drucksensoren < 0,05 % full scale (optional 0,01 % full scale)
- theoretische Basis mit Berechnungen nach Realgasgleichungen, wie van-der-Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson u. a.
- **optionale zweite Messstation!**
- Cryo-Option ab 20 K bzw. 77 K
- Vollautomatisches und softwaregesteuertes Zirkulationssystem zur Temperierung
- optionales Metallhydrat-Charakterisierungssystem ermöglicht das Kinetik-Studium von Bildungs- und Zerfallprozessen von Metallhydraten zur H<sub>2</sub>-Speicherung
- Turbopumpen-Option
- **Booster-Option:** ermöglicht Messungen bis 200 bar, solange die Gasflasche mindestens 55 bar liefert

Die Windows-Software des iSORB-HP übernimmt sowohl Gerätesteuerung als auch Datenerfassung und Auswertung. Sie enthält eine komplette Datenbasis sowohl mit Kompressibilitätsfaktoren realer Gase, die außerordentlich wichtig für die Genauigkeit von Hochdruck-Analysegeräten sind, als auch mit den kubischen Gleichungen, die als Beispiele oben unter den Spezifikationen aufgeführt sind.

Mit dem neuen iSORB-HP erschließt QUANTACHROME den gesamten Druckbereich für Gasadsorptionsstudien, sowohl zur Charakterisierung von Oberflächen und Porenstrukturen als auch zur Bestimmung druckabhängiger Sorptionsgleichgewichte unter hohen Drücken und Realgasbedingungen. Weitere Informationen erhalten Sie über [info@quantachrome.de](mailto:info@quantachrome.de) und zukünftig auch für die Hochdruckadsorption die gewünschten Test- und Auftragsmessungen vom LabSPA, dem Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse und Spezialisten auf dem Gebiet der Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen.

## Neue WAVE-Geräteserie zur Charakterisierung von porösen Materialien hinsichtlich Porosität, Porengröße und Zetapotenzial

Zur Lösung vieler Aufgabenstellungen ist die schnelle Bestimmung der Porosität und auch der mittleren Porengröße gewünscht. Dabei stehen die klassischen Verfahren der Gasadsorption und Quecksilberporosimetrie, sowie für durchgehende (Filter-) Poren die Kapillarfluss-Porosimetrie zur Verfügung. Mit den neuen Messgeräten der WAVE-Serie bietet QUANTACHROME Porenanalysegeräte an, welche auf den Gebrauch von Quecksilber, von Flüssigstickstoff sowie von Vakuumpumpen oder Hochdrucksystemen verzichten. Neben der Bestimmung der Porosität und der mittleren Porengröße ist auch die Ermittlung des Zetapotenzials poröser Strukturen mit den neuen WAVE-Analysegeräten möglich. Tabelle 1 verdeutlicht deren Messmöglichkeiten, in Tabelle 2 sind die Spezifikationen hinsichtlich der zu bestimmenden Parameter aufgeführt.

**Tabelle 1** Messmöglichkeiten der Analysegeräte WAVE 1905, WAVE 2305 und WAVE 3805

	Porosität [%]	mittlere Porengröße [nm]	Zetapotenzial poröser Materialien [mV]
WAVE 1905	ja	nein	nein
WAVE 2305	ja	nein	ja
WAVE 3805	ja	ja	ja

Die grundlegende Methode zur Bestimmung der mittleren Porengröße durch die elektroakustische Spektroskopie ist der sogenannte seismo-elektrische Effekt. Durch die Sättigung eines porösen Materials mit polarer Flüssigkeit bildet sich an den Porenwänden eine elektrochemische Doppelschicht aus. Eine induzierte Ultraschallwelle schert die diffuse Schicht in der Doppelschicht ab. An dieser Scherebene entsteht eine Potenzialdifferenz, die als oszillierender Strom detektierbar ist. Aus diesem Signal wird das Poren-Zetapotenzial bestimmt. Eine Sättigung mit unpolaren Lösungsmitteln hat eine Überlappung der Doppelschichten in den Poren zur Folge. In diesem Fall ist der seismo-elektrische Strom vom Porendurchmesser abhängig. Die Methode ist zum Patent angemeldet (A1 2011 0283800 „Method for determining porosity, pore size and zeta potential of porous bodies“).

Die Bestimmung der prozentualen Porosität basiert auf sehr hochfrequenten (MHz-Bereich) Leitfähigkeitsmessungen. Anders als bei normalen Leitfähigkeitsmessungen wird durch die hochfrequente Methode die Porosität aller Poren offengelegt, d.h. nicht nur von durchgehenden oder mit einander verbundenen Porenetzwerken, sondern auch von den sogenannten blinden Poren mit nur einem Porenzugang. Die Maxwell-Wagner-Theorie bringt das Verhältnis aus den Leitfähigkeiten des reinen Lösungsmittels und des gesättigten porösen Materials mit dessen Porosität in Verbindung. Auch diese Methode ist zum Patent angemeldet (A1 2011 0012627 „Method for determining porosity with high frequency conductivity measurement“).

**Tabelle 2** Spezifikation der WAVE-Serie hinsichtlich mittlerer Porengröße, Porosität und Poren-Zetapotenzial

Mittlere Porengröße	WAVE 3805
Messprinzip	Elektroakustische Spektroskopie (seismo-elektrischer Effekt)
Mittlere Porengröße	ca. 10 nm bis > 5 µm
Wiederholbarkeit	< 1 %
Porosität	WAVE 3805, 2305, 1905
Messprinzip	Leitfähigkeit (bei sehr hohen Frequenzen im MHz-Bereich)
Auflösung	0,5 %
Genauigkeit	< 10 %
Wiederholbarkeit	< 1 % absolut
Leitfähigkeit	0,001 – 10 S/m, ± 1 %
Poren-Zetapotenzial	WAVE 3805, 2305
Messprinzip	nichtisochorer Strömungsstrom (seismo-elektrischer Effekt)
Messbereich	± 0,5 % mV, keine obere + oder - Begrenzung
Auflösung	± (0,1 + 0,5 %) mV

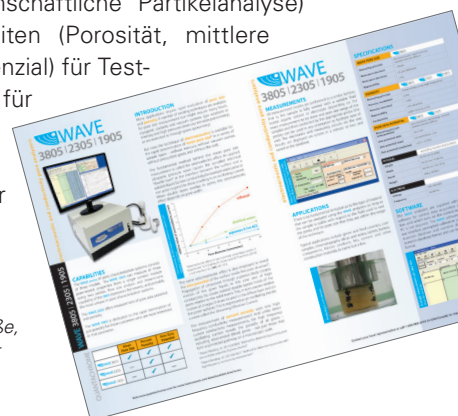
### Anwendungsgebiete

Prinzipiell gibt es keine fundamentalen Begrenzungen für die Anwendung der WAVE-Methoden und -Messgeräte, solange die Materialien unlöslich in den entsprechenden Flüssigkeiten sind und sich die zu bestimmenden Parameter innerhalb der Gerätespezifikationen (Tabelle 2) bewegen. Typische Anwendungen sind entsprechend verschiedene Keramiken, Bohrkerngeologische Proben oder Baumaterialien, Silica und andere hochporöse Materialien, Harze, Tabletten, Bremsbeläge, Batteriekomponenten und viele andere.

Durch den modularen Aufbau kann jeder Anwender das entsprechende WAVE-Messgerät gemäß seiner Aufgabenstellungen auswählen. Während das WAVE 3805 mit der Bestimmung von mittlerer Porengröße, Poren-Zetapotenzial und Porosität die Bestimmung von drei Parametern mit einem Messgerät ermöglicht, ist im WAVE 1905 nur die Messmethode für eine äußerst schnelle Ermittlung der Porosität (ohne Quecksilber!) implementiert.

Im LabSPA (Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse) sind alle drei Messmöglichkeiten (Porosität, mittlere Porengröße und Poren-Zetapotenzial) für Test- und Auftragsmessungen sowie für Methodenentwicklungen (z.B. Ermittlung der relevanten Parameter zur Ablösung anderer Messverfahren) verfügbar.

**Abbildung** Geräteprospekt zur neuen WAVE-Serie (3805, 2305 und 1905) für die Bestimmung der mittleren Porengröße, Porosität und des Zetapotenzials poröser Materialien



## Physisorptionsstudien mit unterschiedlichen Adsorptiven zur Charakterisierung von mikro- und mesoporösen Materialien – Zeolithe, MOFs und poröse Silica – Teil 2

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

Dr. Dietmar Klank, dietmar.klank@quantachrome.de

### Einleitung

In der Partikelwelt 13 behandelte Teil 1 im Wesentlichen die strukturellen und allgemein chemischen Eigenschaften der porösen Materialien und das daraus resultierende experimentelle Setup für die Physisorptionsmessung [1]. Im Focus standen dabei die Parameter verwendetes Adsorptiv, Mess-temperatur und Optimierung der Toleranz- (Tol) und Gleichgewichtswerte (Equ), die maßgeblich sind, um vollständig equilibrierte Sorptionsisothermen zu erhalten, die wiederum als Grundlage für eine valide Auswertung der Daten unerlässlich sind.

Im Rahmen dieses zweiten Teils werden zu jeder der im ersten Teil behandelten Materialklassen – Zeolithe, MOFs (**Metal-Organic Frameworks**) und poröse Silica – praktische Beispiele geliefert und dabei insbesondere ein Augenmerk auf die Anwendung von klassischen und modernen Auswertemethoden gelegt. In diesem Zusammenhang wird zum Beispiel die korrekte Anwendung der BET-Theorie auf Adsorptionsisothermen mikroporöser Materialien diskutiert, wie auch im Detail die NLDFT-Methode (**non-local density functional theory**) zur Berechnung von Porenweitenverteilungen mikro- und mesoporöser Materialien, Porenvolumina und Oberflächen. Die auf Basis der NLDFT-Methode von QUANTACHROME entwickelte Kr-87K-Option wird im Rahmen eines porösen Silicas in Form eines Dünnschichtpräparats vorgestellt.

In den folgenden Abschnitten folgen als Beispiel für ein zeolithisches Material ein Aluminiumphosphat mit hierarchischem Porensystem, welches parallel sowohl eine Mikroporosität, wie auch eine Mesoporosität aufweist. Die Sorptionsdaten der metall-organischen Gerüstverbindung UiO-66 (**U**niversitetet **i**Oslo-66) werden hier insbesondere bzgl. der Anwendungskriterien und -möglichkeiten der NLDFT-Methode besprochen. Abschließend wird ein praktisches Beispiel für die Sorption von Krypton bei 87 K an einem mesoporösen Silica-film mit sehr kleiner BET-Oberfläche und die Berechnung der Porenweitenverteilung mittels der Kr-87K-Option diskutiert.

### Exemplarische Physisorptionsdaten und deren Auswertung mittels klassischer und moderner Auswertemethoden

#### Zeolithische Materialien

Die Materialklasse der Zeolithe, kristalline und mikroporöse Alumosilicate der allgemeinen Zusammensetzung  $M^{x+}_{x/n}[Al_mSi_nO_{2(m+n)}] \cdot zH_2O$ , Zeosile (reines, mikroporöses  $SiO_2$ ) und Zeotype (zum Beispiel mikroporöses  $AlPO_4$  oder  $GaPO_4$ ) ist durch ihre strukturelle Vielfalt, wie aber auch durch die

physikochemischen Eigenschaften gekennzeichnet. Im Detail betrachtet existieren bis dato 202 unterschiedliche Netzwerktopologien mit 0-, 1-, 2- oder 3-Dimensionalität, die zylindrische oder sphärische Poren oder eine Kombination aus beiden Geometrien aufweisen können. Das Verhalten von Zeolithen und verwandten Materialien in Gassorptionsprozessen hängt neben der definierten Porosität (Porendurchmesser und -geometrie) auch von der chemische Zusammensetzung ab, da diese die Oberflächeneigenschaften maßgeblich mitbestimmt. Wohingegen Zeosile als reine  $SiO_2$ -Verbindung ungeladene Netzwerkstrukturen aufweisen und somit eine unpolare Oberflächencharakteristik besitzen, zeigen Zeolithe als Alumosilicate mit geladener Netzwerkstruktur in Abhängigkeit vom Silizium zu Aluminiumverhältnis (Si/Al-Verhältnis) eine mehr oder minder hohe Polarität.

Basierend auf dieser Tatsache leiten sich auch zahlreiche und wichtige Fakten ab, die bei der Charakterisierung von zeolithischen Materialien mittels Physisorption in Bezug auf die Durchführung der Sorptionsmessung und insbesondere auf die Auswertung der Daten eine wesentliche Rolle spielen. Als Messgas ist in jedem Fall Argon dem Stickstoff vorzuziehen, da Argon kein Quadrupolmoment besitzt ( $Q_{Ar} = 0$  esu·cm<sup>2</sup>,  $Q_{N_2} = 1,47 \cdot 10^{-26}$  esu·cm<sup>2</sup>) und somit keine spezifischen Wechselwirkungen mit der Oberfläche des Adsorbens eingehen kann [1]. Entscheidend ist dieser Aspekt für die Berechnung von Porenweitenverteilungen und den effektiven Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls auf der Oberfläche, der direkt in die Berechnung der BET-Oberfläche eingeht. Je stärker die Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche sind, desto größer sind die Abweichungen vom angenommenen Platzbedarf (bei  $N_2$  zum Beispiel 0,162 nm<sup>2</sup>). Ein weiterer wesentlicher Vorteil in der Verwendung von Argon bei 87 K liegt im kleinstmöglichen Durchmesser von Mikroporen, die noch erfasst werden können. Während mit Stickstoff bei 77 K Poren kleiner 0,50 nm nicht mehr effektiv vermessen werden können, liegt bei Argon die unterste Grenze bei 0,41 nm.

Auch das im Rahmen dieses Artikels vorgestellte zeotype Material, ein Aluminiumphosphat ( $AlPO_4$ ), welches parallel eine Mikro- und Mesoporosität aufweist, wurde mit Argon bei einer Messtemperatur von 87K vermessen (Abb. 1).

Aus der linearen Auftragung wird die Mikroporosität des Materials durch den Typ-I Charakter deutlich, d.h. mit einem hohen adsorbierten Volumen unterhalb des Relativdrucks 0,1. Ein zweites Sorptionsphänomen kann im weiteren Verlauf der Adsorptionsisotherme, verursacht durch Mesoporen des Aluminiumphosphats, im Relativdruckbereich zwischen 0,6 und 0,9 beobachtet werden. Wie auch im Fall der Mikroporen, ist nach der Füllung der Mesoporen ein Plateau zu beobachten, was die vollständige Füllung der jeweiligen Poren belegt. Der letzte Anstieg des adsorbierten Volumens

nahe dem Sättigungsdampfdruck wird durch interpartikuläre Zwischenräume, in diesem Fall handelt es sich um Freiräume zwischen aneinanderliegenden Kristalliten, verursacht. Die stark verzögerte Desorption aus den Mesoporen, erst bei einem Relativdruck von 0,43 verläuft die Desorption sprunghaft, lässt Rückschlüsse auf den Desorptionsmechanismus zu und gibt zudem eine Aussage über die Porenform. Nach der IUPAC-Klassifizierung kann diese Hysterese als Typ-H2 eingestuft werden, worauf später noch eingegangen wird. Zur detaillierten Betrachtung der Mikroporenfüllung ist die logarithmische Auftragung der linearen Auftragung vorzuziehen (Abb. 2).

Bereits bei einem Relativdruck von ungefähr  $3 \cdot 10^{-6}$  kann die beginnende Adsorption von Argon in den Mikroporen beobachtet werden. Ein deutlicher Anstieg ist weiterhin zwischen  $4 \cdot 10^{-5}$  bis hin zum Endrelativdruck für die Mikroporenfüllung bei 0,03 zu verzeichnen. Für die Auswertung der vorliegenden Isothermen stehen nun verschiedene klassische und moderne Auswertemethoden zur Verfügung. Zur Bestimmung der Oberfläche kann unter bestimmten Berücksichtigungen die BET-Methode angewendet werden. Der durch die Theorie vorgegebene Relativdruckbereich von 0,05 bis 0,3 ist bei mikroporösen Materialien allerdings nicht anwendbar und ist deutlich zu kleineren  $p/p_0$ -Werten verschoben. Zur Veranschaulichung wird im Folgenden die BET-Auswertung am mikro-mesoporösen Aluminiumphosphat in beiden Relativdruckbereichen vorgenommen. Die Berechnung der BET-Oberfläche im klassischen Auswertebereich von 0,05 bis 0,3 liefert einen Korrelationskoeffizienten von 0,9984 und eine negative C-Konstante von -217 (Abb. 3). Der Oberflächenwert errechnet sich in diesem Relativdruckbereich zu  $601 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Die Abweichungen von den geforderten Kriterien (positive C-Konstante und Korrelationskoeffizient von mindestens 0,999) für eine valide BET-Auswertung im klassischen Bereich begründet sich darin, dass der Mechanismus der Mikroporenfüllung nicht mit der in der BET-Theorie zugrundeliegenden diskontinuierlichen Multischichtenadsorption vergleichbar ist. Adsorptionsprozesse in Mikroporen verlaufen kontinuierlich und bei wesentlich niedrigeren Relativdrücken als dem vom BET-Modell vorgegebenem Bereich zwischen 0,05 und 0,3. Eine praktische Vorgehensweise zur Ermittlung des Relativdruckbereichs, in dem Daten der Adsorptionsisothermen zur Berechnung der BET-Oberfläche bei mikroporösen Materialien verwendet werden können, wurde in die ISO-Norm 9277 aufgenommen [3]. Dabei sind zwei Hauptkriterien zu erfüllen:

- die C-Konstante muss einen positiven Wert annehmen, jede Auswertung mit negativer C-Konstante liegt außerhalb des validen Bereichs,
- die Anwendung der BET-Theorie muss auf jene Adsorptionsdaten beschränkt sein, wo der Term  $V(1-(p/p_0))$  mit dem Wert für  $p/p_0$  kontinuierlich ansteigt.

Unter der Option „Micropore BET Assistent“ wurde diese mathematische Operation von QUANTACHROME in die aktuellen Software-Versionen implementiert, was eine schnelle und praktische Auswahl von validen Datenpunkten für die Berechnung der BET-Oberfläche von mikroporösen Mate-

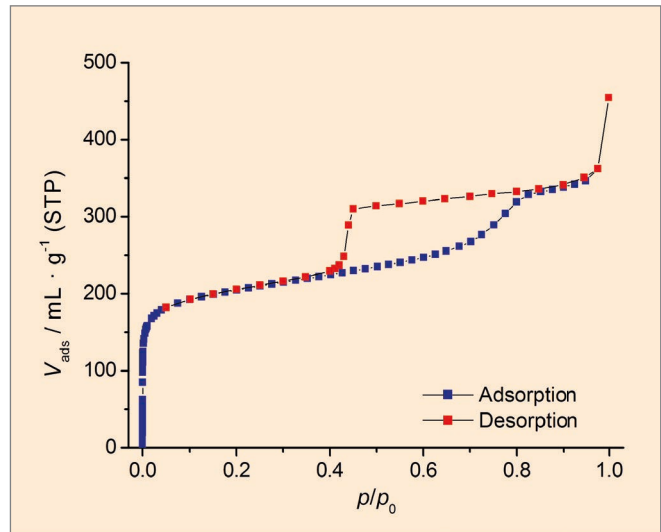


Abbildung 1 Lineare Auftragung der Argon 87 K Adsorptions- und Desorptionsisothermen des zeotypen Aluminiumphosphats mit Mikro- und Mesoposität, Probenvorbereitung 24 h bei 200 °C im Feinvakuum, aus [2]

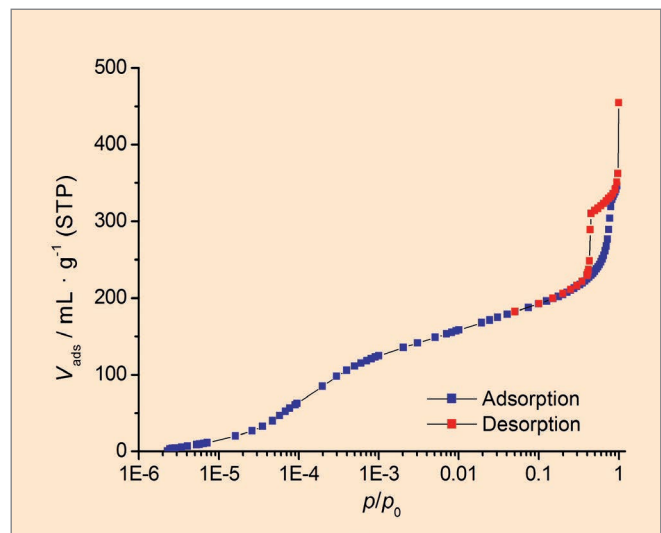


Abbildung 2 Logarithmische Auftragung der Argon 87 K Adsorptions- und Desorptionsisothermen des zeotypen Aluminiumphosphats mit Mikro- und Mesoposität, Probenvorbereitung 24 h bei 200 °C im Feinvakuum, aus [2]

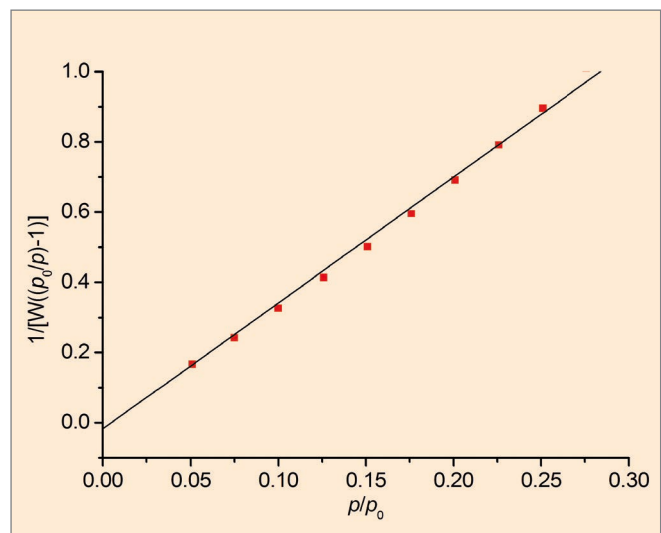
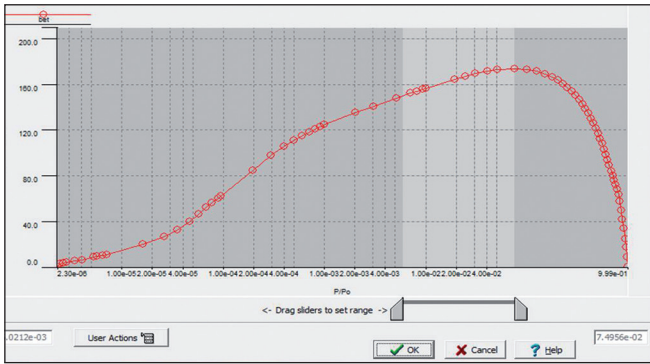


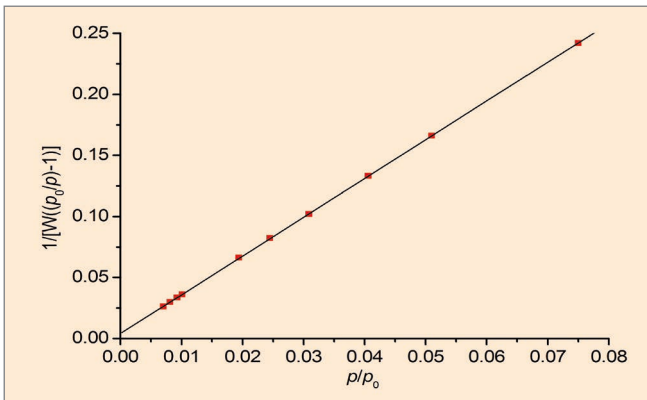
Abbildung 3 BET-Plot des mikro-mesoporösen Aluminiumphosphats im Relativdruckbereich von 0,05 bis 0,3 (rote Symbole) mit linearer Regressionsgrade (schwarz)



**Abbildung 4** Bildschirmausschnitt des "Micropore BET Assistent" aus QUANTACROME's AS-iQ-Win Software. Auftragung des Terms  $V(1-(p/p_0))$  gegen  $p/p_0$  auf der Basis der Adsorptionsisothermen des mikro-mesoporösen Aluminiumphosphats

rialien ermöglicht. Abb. 4 zeigt die Auftragung von  $V(1-(p/p_0))$  gegen  $p/p_0$  auf der Basis der Adsorptionsisothermen für das mikro-mesoporöse Aluminiumphosphat.

Der hellgraue Bereich zeigt die Vorauswahl bei Öffnen des Assistenten an. Als Maximalwert wird von der Software der Datenpunkt bei  $6 \cdot 10^{-2}$  für  $p/p_0$  erkannt, oberhalb dessen keine Punkte mehr ausgewählt werden können. Allerdings besteht die Möglichkeit, die Vorauswahl durch Verschieben der Regler für den Relativdruckbereich zu verändern und eine individuelle Bestimmung vorzunehmen. Basierend auf dieser Methode ergibt sich der BET-Plot aus Abb. 5.

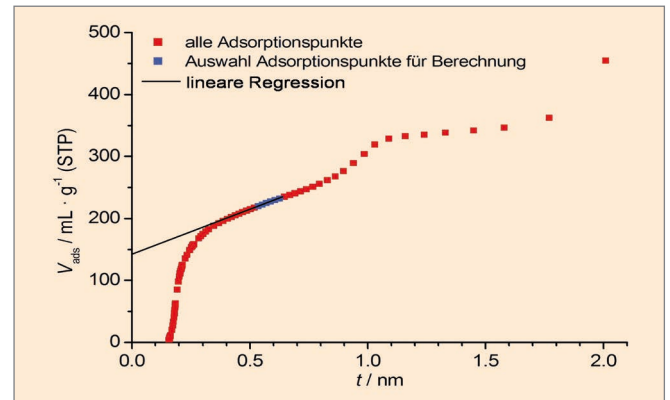


**Abbildung 5** BET-Plot des mikro-mesoporösen Aluminiumphosphats im Relativdruckbereich von 0,0071 bis 0,075 mit linearer Regressionsgrade

Die nun deutlich zu kleineren Relativdrücken verschobenen Datenpunkte im BET-Plot, von 0,0071 bis 0,075, liefern eine positive C-Konstante von 788 und einen Korrelationskoeffizienten von 0,999988. Im Gegensatz zum Oberflächenwert berechnet auf der Basis von Sorptionsdaten im klassischen BET-Bereich ( $601 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), liegt der Wert mit  $673 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  nun um ganze  $72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  höher. Die Auswahl von Sorptionsdaten im korrekten Relativdruckbereich ist für eine valide Bestimmung der BET-Oberfläche von mikroporöse Materialien somit unerlässlich.

Ein weiterer wichtiger Parameter für poröse Materialien stellt neben der Oberfläche das Porenvolumen dar. Dabei sind das Gesamtporenvolumen, das Mikroporenvolumen und das Mesoporenvolumen zu unterscheiden. Zur Bestimmung des Gesamtporenvolumens kann die Methode nach GURVICH angewendet werden. Dazu wird ein Adsorptionspunkt nahe

dem Relativdruck 1 ausgewählt. Anwendbar ist diese Methode jedoch nur, wenn der ausgewählte Adsorptionspunkt Teil eines Adsorptionsplateaus ist. Im Falle der hier diskutierten Isotherme des mikro-mesoporösen Aluminiumphosphats wird der Punkt somit nach der Mesoporenfüllung und vor der Füllung von interpartikulären Zwischenräumen bei einem Relativdruck von 0,9 ausgewählt. Damit ergibt sich das Gesamtporenvolumen zu  $0,43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Zur Berechnung des Mikroporenvolumens steht im Rahmen der klassischen Theorien die t-Methode zur Verfügung, mit dem Vorteil, dass keine Niederdruckmessung unterhalb von einem Relativdruck von 0,1 notwendig ist. Somit ist in technischer Hinsicht auch kein Extraaufwand in Bezug auf die Vakuumtechnik notwendig und eine Geräteausstattung mit zusätzlicher Turbomolekularpumpe ist zur Bestimmung des Mikroporenvolumens nicht erforderlich. Zur Anwendung der t-Methode wird eine Vorauswahl von Adsorptionspunkten im Relativdruckbereich von 0,2 bis 0,5 vorgenommen und im zweiten Schritt jene Punkte (mindestens jedoch vier) zur endgültigen Berechnung verwendet, die einen Korrelationskoeffizienten von mindestens 0,9975 und einen positiven y-Achsenabschnitt liefern. Dem entsprechenden zeigt ein negativer y-Achsenabschnitt, dass das Material keine Mikroporen besitzt. Angewendet auf die Adsorptionsisotherme in Abb. 1 liefert die Auswahl an Sorptionspunkten im Relativdruckbereich zwischen 0,35 und 0,48 im t-Plot einen Achsenabschnitt mit einem Wert von  $147 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  und einen Korrelationskoeffizienten von 0,999 (Abb. 6).



**Abbildung 6** t-Plot der vollständigen Adsorptionsisotherme des mikro-mesoporösen Aluminiumphosphats (rote Symbole). Als Berechnungsgrundlage wurden die Adsorptionspunkte im Relativdruckbereich von 0,35 bis 0,48 verwendet (blaue Symbole), lineare Regressionsgrade in schwarz

Für das Mikroporenvolumen des zeotypen Aluminiumphosphats errechnet sich somit ein Wert von  $0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Weiterhin ergibt sich aus der t-Methode die Mikroporenoberfläche zu  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , sowie die externe Oberfläche des Materials zu  $173 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . In Summation ergeben diese Werte wieder die BET-Oberfläche, weshalb vor Anwendung der t-Methode eine akkurate Bestimmung der BET-Oberfläche notwendig ist.

Die Berechnung des Mesoporenvolumens ist nun aus der Differenz des totalen Porenvolumens und dem Mikroporenvolumen möglich und ergibt sich zu  $0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . So ermöglicht in diesem Fall die Kombination aus der Methode nach GURVICH und der t-Methode die vollständige Ermittlung der Volumina aller vorliegenden Poren.



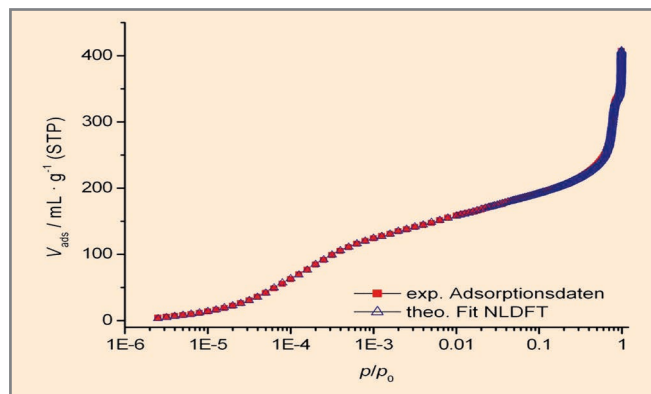
Neben BET-Oberfläche und Porenvolumina ist bei porösen Stoffen natürlich auch die Porenweitenverteilung von besonderem Interesse. Am vorliegenden Beispiel des mikro-mesoporösen zeotypen Aluminiumphosphats soll die aktuell modernste Auswertemethode, die NLDFT-Methode (non-local density functional theory), zur Berechnung der Mikroporen- und Mesoporenweitenverteilung angewendet und diskutiert werden. Der Vorteil der Methode im Vergleich zu den klassischen Modellen für die Ermittlung der Porenweitenverteilung von Mikro- und Mesoporen, wie zum Beispiel HK (HORVATH-KAWAZOE) und SF (SAITO-FOLEY) für Mikroporen und BJH (BARRETT- JOYNER-HALENDA) für Mesoporen, besteht in der Berücksichtigung von Adsorbat-Adsorbat- und Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen auf molekularer Ebene. Zur korrekten Anwendung der Theorie sollten möglichst viele Informationen über die Verbindung hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, erwarteter Porendurchmesser und mögliche Porengeometrie (schlitzförmig, zylindrisch oder kugelförmig) bekannt sein. Das hier als Beispielverbindung diskutierte mikro-mesoporöse Aluminiumphosphat besitzt eine zeolithische Gerüststruktur mit sphärischen Mikroporen mit einem effektiven Porendurchmesser im Bereich von 0,70 bis 1,30 nm. Die Mesoporen des Materials entstehen durch eine Zusammenlagerung von Nanokristalliten und stellen somit eine interpartikuläre Porosität (Texturporosität, bei den Mikroporen handelt es sich demzufolge um eine Strukturporosität) dar. Geometrisch betrachtet ziehen sie sich kanalartig durch die Kristalle des Aluminiumphosphats und können deshalb in erster Näherung als zylindrisch angenommen werden. Im nächsten Schritt muss ein passender NLDFT-Kernel (Kernel: Sammlung von theoretischen Modellisothermen für die Adsorption eines spezifischen Adsorptivs an einem Adsorbens mit bestimmter chemischer Zusammensetzung und definierter Porengeometrie, berechnet über einen festgelegten Bereich des Porendurchmessers) als Berechnungsgrundlage ausgewählt werden. Da die Isothermen des Aluminiumphosphats mit Argon bei 87 K gemessen wurden, die chemische Zusammensetzung, wie auch die Porengeometrie bekannt ist, wurde ein Kernel für die Adsorption von Argon bei 87 K an einem zeolithischen/silicatischen Material mit sphärischen Poren bis 5 nm und zylindrische Poren ab 5 nm verwendet (diese Form von Kernel wird aufgrund der unterschiedlichen Porengeometrien auch als Hybrid-Kernel bezeichnet). Als Gütekriterium für die Qualität der Berechnung mit der NLDFT-Methode steht der Vergleich von experimenteller mit der berechneten Isotherme. Diese „Fitting Comparison“-Option ermöglicht in aktuellen Versionen der QUANTACHROME AS-iQ- und QUADRASORB-Software eine schnelle und praktische Überprüfung dieses Kriteriums. Der Fit im Falle des Aluminiumphosphats ist in Abb. 7 dargestellt.

Über den gesamten Relativdruckbereich steht die experimentelle Adsorptionsisotherme in sehr guter Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Isotherme. Die Abweichung beträgt insgesamt nur 0,31 % und erlaubt somit eine genaue Berechnung der Porenweitenverteilung (Abb. 8). Im Mikroporenbereich ergibt sich eine scharfe Porenweitenverteilung im Bereich von 0,65 bis 1,25 nm die eindeutig den sphärischen Poren zuzuordnen ist und deutlich mit den

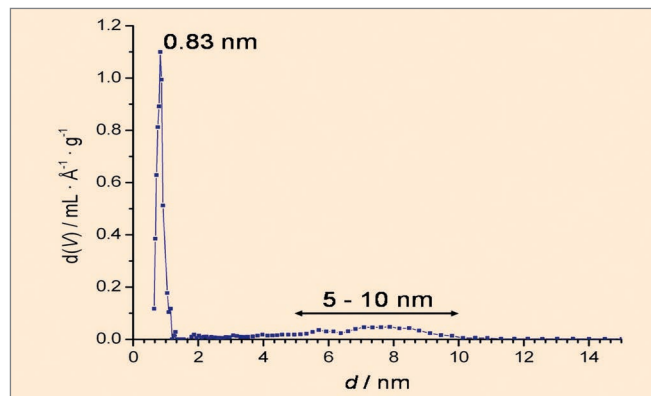
Werten aus der Kristallstrukturbestimmung (0,70 bis 1,30 nm) korreliert [2]. Die Verteilung der Mesoporen ist von 5 bis 10 nm zu beobachten, da die Füllung dieser Poren über einen großen Relativdruckbereich erfolgt (Abb. 1).

Es bestände für die gemessene Desorptionsisotherme im Prinzip auch die Möglichkeit, daraus die Porenweitenverteilung mittels der NLDFT-Methode zu berechnen. Aufgrund der H<sub>2</sub>-Hysterese, die eine tintenfassförmige Geometrie der Mesoporen belegt, dabei sind größere Porenkörper über zylindrische Porenhäule verbunden, kommt es jedoch zum Effekt der Kavitation, wie er bei der Desorptionsisotherme in Abbildung 1 im Bereich  $p/p_0$  ca. 0,45 erkennbar ist. Durch diesen Effekt (analog dem sogenannten N<sub>2</sub>-Artefakt hier als Ar-Artefakt bezeichnet) besteht keine direkte Korrelation mehr zwischen dem Desorptionsdruck der Mesoporen und dem Porendurchmesser und eine Berechnung der Weitenverteilung ist nicht möglich. Eine detaillierte Beschreibung dieser besonderen Desorptionseffekte ist in QUANTACHROMES Powder Tech Note 36 beschrieben [4].

Am Beispiel des zeotypen Aluminiumphosphats, welches parallel sowohl eine Mikroporosität wie auch eine Mesoporosität aufweist, konnte gezeigt werden, dass die NLDFT-Methode aktuell das genaueste Verfahren zur Berechnung der



**Abbildung 7** Theoretisch berechnete Adsorptionsisotherme nach NLDFT (blaue Symbole) im Vergleich mit den experimentellen Adsorptionsdaten der Argon-Sorption an dem mikro-mesoporösen Aluminiumphosphat (rote Symbole). Verwendet wurde ein Hybrid-Kernel für die Adsorption von Argon bei 87 K an einem zeolithischen/silicatischen Material mit sphärischen Poren bis 5 nm und zylindrische Poren ab 5 nm [2]



**Abbildung 8** Mittels NLDFT auf Basis der Argon-Adsorptionsisotherme des mikro-mesoporösen Aluminiumphosphats berechneten Porenweitenverteilung. Verwendet wurde ein Hybrid-Kernel für die Adsorption von Argon 87 K an einem zeolithischen/silicatischen Material mit sphärischen Poren bis 5 nm und zylindrische Poren ab 5 nm [2]

Porenweitenverteilung darstellt. Des Weiteren wurden von QUANTACHROME NLDFT-Kernel für die Adsorption von N<sub>2</sub> 77 K, Ar 87 K und Ar 77 K an porösen, strukturierten Silica-Materialien sowie Kohlenstoffmaterialien mit geordnetem und heterogenem Porensystem entwickelt und in aktuellen Softwareversionen implementiert. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, kann die NLDFT-Methode auch auf Materialien angewendet werden, die nicht von zeolithischer oder silicatischer Natur sind und auch nicht zur Klasse der Kohlenstoffadsorbentien gehören. Als Beispiel wird dazu die metallorganische Gerüstverbindung UiO-66 diskutiert.

### Metall-organische Gerüstverbindungen – MOFs

In der PARTIKELWELT 13 wurde die metallorganische Gerüstverbindung UiO-66 vorgestellt, deren Porenfenster häufig als Durchschnittswert von 0,6 nm angegeben werden [5]. Abb. 9 zeigt die Ad- und Desorptionsisotherme, aufgenommen an einem UiO 66 mit Argon bei 87 K in der logarithmischen Auftragung.

Wie 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) auch bei der Charakterisierung von MOFs als optimal erwiesen. Die Minimierung von spezifischen Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptiv und dem Feststoff sind für Physisorptionsstudien an MOFs vorteilhaft, da diese durch Metalle mit unterschiedlicher Ladung und durch die stark variierenden organischen Linkermoleküle sehr unterschiedliche Polaritäten aufweisen können.

Auch im Falle des MOFs wurde die BET-Oberfläche und mit der t-Methode die Mikroporenoberfläche und das Mikroporenvolumen ermittelt. Unter Anwendung des „Micropore BET Assistent“ wurde der optimale Relativdruckbereich des mikroporösen UiO-66 bestimmt. Es ergab sich die sehr große BET-Oberfläche von 1369 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Die über den t-Plot erhaltenen Werte für den y Achsenabschnitt und der Steigung der linearen Regressionsgraden liefern ein Mikroporenvolumen von 0,54 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Weiterhin ergibt sich aus der t-Methode die Mikroporenoberfläche zu 1357 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, sowie die externe Oberfläche des Materials zu 13 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.

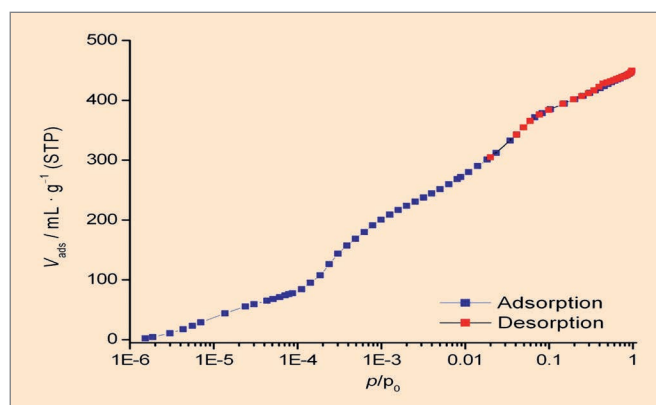


Abbildung 9 Logarithmische Auftragung der Argon 87 K Adsorptions- und Desorptionsisothermen der metallorganischen Gerüstverbindung UiO-66, Probenvorbereitung 24 h bei 200 °C im Feinvakuum

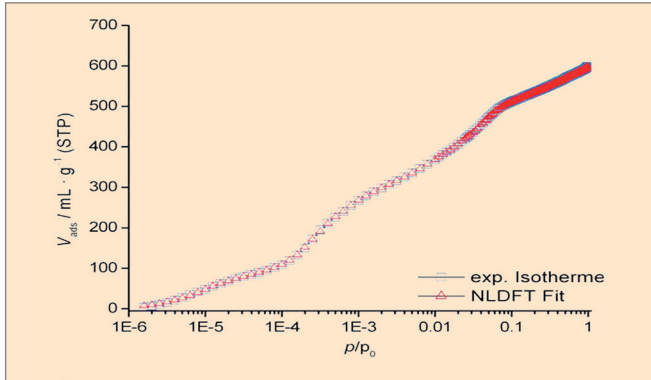
Betrachtet man die Argon-Adsorptionsisotherme im Detail, so ist die Füllung der verschiedenen Mikroporenarten (Tetraeder- und Oktaederlücken in der Gerüststruktur) deutlich zu unterscheiden. Im Relativdruckbereich von 1·10<sup>-6</sup> bis ca. 1·10<sup>-4</sup> ist die Adsorption von Argon in den durch Tetraederlücken gebildeten Poren zu beobachten. Die durch Oktaederlücken im Gerüst des UiO-66 verursachten Poren werden erwartungsgemäß bei höheren Relativdrücken im Bereich von 1·10<sup>-4</sup> bis ca. 3·10<sup>-2</sup> gefüllt. Zur Berechnung der Mikroporenverteilung soll auch hier die NLDFT-Methode angewendet werden. Zwar scheint es fast unmöglich, die spezifischen Wechselwirkungsparameter zwischen einem MOF-Material und einem Adsorbat in Form eines Kernels in eine Auswertebibliothek zu implementieren, es 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 auf MOFs und verwandte Materialien sollte das der Realität am besten entsprechende, verfügbare Porenmodell für die gewählten Messbedingungen (Adsorptiv und Messtemperatur) ausgewählt werden. Auch hier muss das Maß zur Bewertung der Güte der Berechnung durch die Darstellung der Übereinstimmung von experimenteller und berechneter Isotherme besonders berücksichtigt werden. Im Fall des vorliegenden MOFs UiO-66 erfüllte ein Kernel für die Adsorption von Argon bei 87 K an einem zeolithischen/silicatischen Material mit zylindrischer Porengeometrie im Bereich von 0,35 bis 100 nm dieses Kriterium optimal (Abb. 10). Die Abweichung der mittels NLDFT berechneten Adsorptionsisotherme liegt über den gesamten Relativdruckbereich im Vergleich zur experimentellen Isothermen bei nur 0,10 %. Für die Porenweiten ergibt sich eine bimodale Verteilung im Bereich von 0,5 bis 0,7 nm mit Peakmaxima bei 0,52 und 0,64 nm, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten steht (Abb. 11) [6].

Die berechnete Porenweitenverteilung spiegelt somit das schon in Abb. 9 gezeigte und diskutierte Adsorptionsverhalten des UiO-66 wieder. Mit steigendem Relativdruck werden zuerst die kleineren, durch Tetraederlücken gebildeten Poren, und nachfolgend die durch Oktaederlücken gebildeten Poren gefüllt. Unabhängig von der Größe der Poren erfolgt die Adsorption von Argon in beiden Porenarten durch die triangularen Porenfenster mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 0,7 nm. Die Porenweitenverteilung in Abb. 11 zeigt dem gemäß eine bimodale Verteilung für die Füllung der beiden unterschiedlichen Poren im Bereich des Porendurchmessers der Porenfenster.

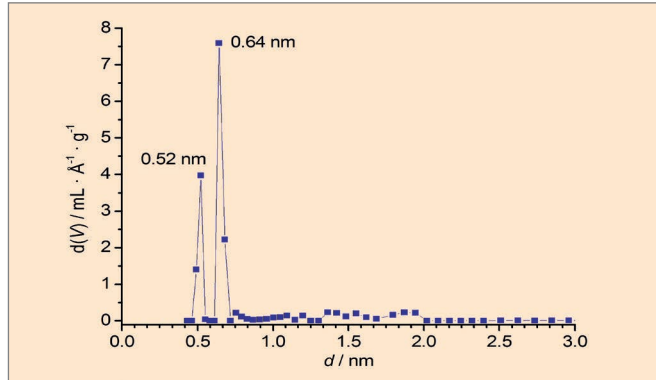
### Poröses Silica als Dünnschichtpräparat

Im Folgenden soll die Charakterisierung eines mesoporösen Silicafilms mittels Krypton als Adsorptiv bei 87 K als ein praktisches Beispiel für die Anwendung der von QUANTACHROME entwickelten Kr 87 K-Option geliefert werden.

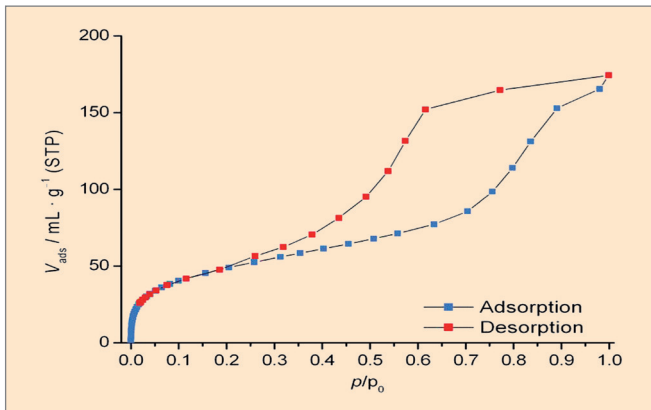
Allgemein hat sich die Verwendung von Krypton für die Charakterisierung von Materialien mit sehr geringer Oberfläche in den letzten Jahren fest etabliert. Durch den äußerst nied-



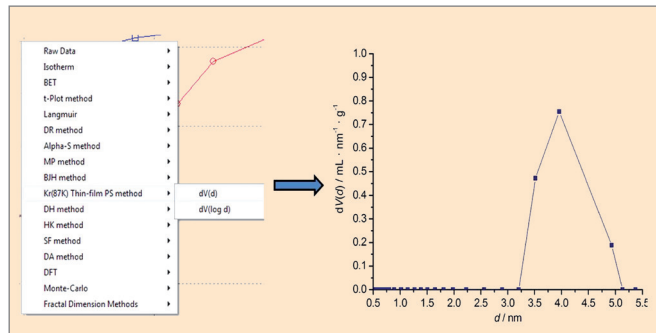
**Abbildung 10** Theoretisch berechnete Adsorptionsisotherme nach NLDFT (blaue Symbole) im Vergleich mit den experimentellen Adsorptionsdaten der Argon-Sorption an der metall-organischen Gerüstverbindung UiO-66 (rote Symbole). Verwendet wurde ein Kernel für die Adsorption von Argon bei 87 K an einem zeolithischen / silicatischen Material mit zylindrischen Poren im Bereich von 0,35 bis 100 nm



**Abbildung 11** Mittels NLDFT auf Basis der Argon-Adsorptionsisotherme der metall-organischen Gerüstverbindung UiO-66 berechneten Porenweitenverteilung. Verwendet wurde ein Kernel für die Adsorption von Argon bei 87 K an einem zeolithischen / silicatischen Material mit zylindrischen Poren im Bereich von 0,35 bis 100 nm



**Abbildung 12** Krypton 87 K Adsorptions- und Desorptionsisotherme des mesoporösen Silicafilms, Probenvorbereitung 24 h bei 200 °C im Feinvakuum [7]



**Abbildung 13** Bildschirmanschnitt aus der QUANTACHROME Software zur Anwendung der Kr 87 K-Option (links) mit Porenweitenverteilung des mesoporösen Silica-Films (rechts)

rigen Dampfdruck des Kryptons bei 77 K in der Messzelle, können auch kleinste Mengen an adsorbierten Gasvolumina detektiert werden. Da in den letzten Jahren auch enorm viele mesoporöse Materialien in Form von dünnen Filmen, besonders auf der Basis von Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), synthetisiert wurden und dieses Thema nach wie vor im Focus der aktuellen Forschung steht, wird auch die Sorption von Krypton bei der Temperatur des flüssigen Argons (87 K) angewendet. Der wesentliche Vorteil besteht darin, dass im Fall eines mesoporösen Materials über den gesamten Relativdruckbereich bei einer Messung mit Krypton bei 87 K in den Poren der Phasenübergang von der gasförmigen in die flüssige Phase erfolgt, wodurch eine direkte Korrelation zwischen der Porengröße und dem Porenfülldruck besteht. Zudem können im Gegensatz zur Verwendung von Krypton bei 77 K Poren bis zu einem Durchmesser von ungefähr 9 nm erfasst werden (bei Krypton 77K bis ungefähr 6 nm). Am Beispiel eines mesoporösen Silica-Dünnschichtpräparats, soll die Anwendung der Kr 87 K-Option vorgestellt werden. In Abb. 12 ist die bei 87 K aufgenommene Krypton Ad- und Desorptionsisotherme abgebildet. Der mesoporöse Charakter des vermessenen Silica-Films wird durch die Hysterese im Relativdruckbereich von 0,6 bis 0,95 deutlich. Zur Berechnung der Porenweitenverteilung wurden die Adsorptionpunkte im Bereich von 0,10 bis 0,98 ausgewählt.

Nach Auswahl der Kr 87 K-Option in der Software und Bestimmung der Auftragungsart (Abb. 13, links), erfolgt die automatische Berechnung der Porenweitenverteilung des mesoporösen Silica-Films (Abb. 13, rechts).

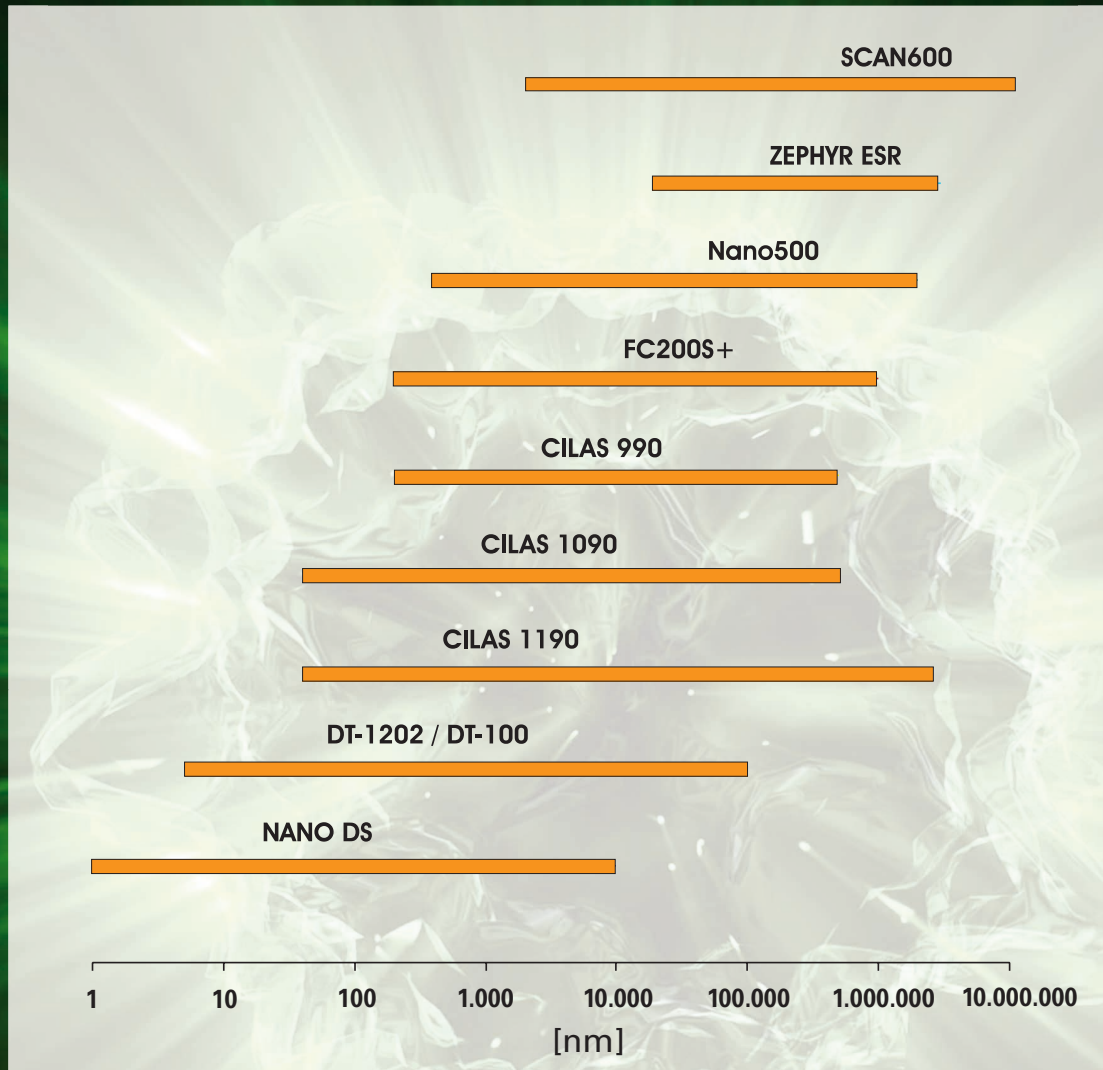
Da bei der Sorption von Krypton bei 87 K der Phasenübergang in den Poren von der gasförmigen in die flüssige Phase erfolgt, ist eine Berechnung der Porenvolumens nach der GURVICH-Regel möglich. Unter Auswahl des letzten Adsorptionspunkts der in Abb. 12 gezeigten Isotherme ergibt sich das spezifische Gesamtporenvolumen des porösen Silica-Films zu  $0,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . In Verbindung mit der Sorption von Krypton bei 77 K können dünne, poröse Filme umfassend untersucht und charakteristische Parameter wie BET-Oberfläche, Porenweitenverteilung und Porenvolumen ermittelt werden.

### Literatur

- [1] Partikelwelt 13, Quantachrome GmbH und Co. KG, 2008, 2012, S.13
- [2] S. J. Lohmeier, Synthese und Charakterisierung von in ionischen Flüssigkeiten hergestellten Aluminiumphosphaten, Dissertation 2011, Universität Hannover
- [3] ISO 9277, Anhang C, S. 19
- [4] M. Thommes, Powder Tech Note 36, Quantachrome Instruments USA
- [5] L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, Chemistry of Materials 2011, 23, 1700
- [6] P. S. Bärça, D. Guimarães, P. A.P. Mendes, J. A.C. Silva, V. Guillerm, H. Chevreau, C. Serre, A. E. Rodrigues, Microporous and Mesoporous Materials 2011, 139, 67
- [7] T. Lützenhop, Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, 2011, persönliche Mitteilung

# 1 nm bis 10 cm

Quantachrome bietet für nahezu jede Partikelgröße das ideale Analysegerät



[www.quantachrome.eu.com](http://www.quantachrome.eu.com)